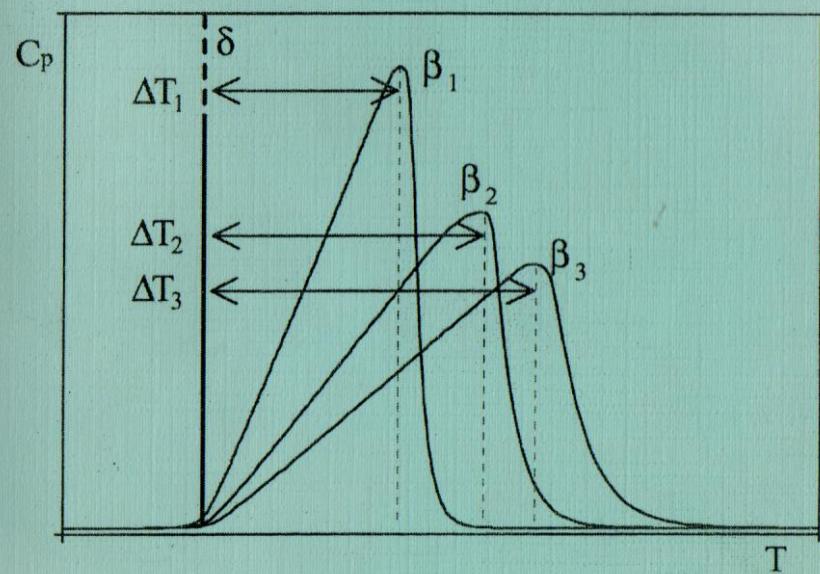


В. А. Дребущак, Г. Ю. Шведенков

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Учебное пособие



Новосибирск, 2003

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР
«МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН
И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

В. А. Дребущак, Г. Ю. Шведенков

Термический анализ

Учебное пособие

Новосибирск
2003

ББК Г531
УДК 54

Д 730 Дребицак В. А., Шведенков Г. Ю. Термический анализ: Учеб.
пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2003. 114 с.

Данное учебное пособие предназначено для студентов и аспирантов НОЦ “Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии”, обучающихся по программе практикума “Термический анализ”. Оно является кратким, но необходимым дополнением к практическим занятиям, проводимым на термоаналитическом комплексе, включающем дифференциальный сканирующий калориметр, термомеханический анализатор и термовесы.

В первой, теоретической части пособие содержит информацию о том, что измеряют приборы термического анализа (теплоёмкость, коэффициент термического расширения, теплоты фазовых превращений). Во второй — описаны экспериментальные методы измерений тепловых свойств, принципиальные схемы приборов термического анализа. В третьей части содержатся необходимые сведения о стандартных веществах для калибровки и тестирования термоаналитического оборудования.

Печатается по решению РИСО НГУ.

Пособие издано при поддержке гранта CRDF Научно-образовательный центр “Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии” REC-008 и ФЦП «Интеграция», проект Ч 0069/981.

Авторы выражают благодарность Н. И. Огородниковой и С. Д. Андреевой за помощь в подготовке учебного пособия к изданию.

© Новосибирский государственный университет, 2003

© Научно-образовательный центр
“Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии”, 2003

Оглавление

1. Термические свойства твёрдых тел	4
1.1. Теплоёмкость	5
1.1.1. Классическая модель.....	6
1.1.2. Квантовые осцилляторы.....	9
1.1.3. Упругий континуум.....	11
1.1.4. Колебательный спектр твёрдого тела.....	17
1.1.5. Закономерности в теплоёмкостях твёрдых тел.....	19
1.2. Термическое расширение твёрдых тел.....	24
1.2.1. Ангармонизм атомных колебаний.....	25
1.2.2. Термодинамический подход.....	28
1.2.3. Парный потенциал межатомного взаимодействия.....	34
1.2.4. Закономерности термического расширения твёрдых тел.....	37
1.3. Фазовые переходы.....	42
1.3.1. Термодинамические модели: фазовый переход первого рода.....	43
1.3.2. Термодинамические модели: фазовый переход второго рода.....	51
1.3.3. Механизмы фазовых переходов	57
2. Методы исследования термических свойств веществ.....	66
2.1. Калориметрия.....	66
2.1.1. Адиабатическая калориметрия.....	66
2.1.2. Соглашение об изобарической теплоёмкости.....	71
2.1.3. Калориметрия теплового потока.....	74
2.1.4. Сканирующие калориметры	83
2.1.5. Особенности калориметрических измерений при фазовых переходах.....	86
2.2. Термомеханический анализ.....	97
2.3. Термогравиметрия.....	99
3. Стандартные вещества для калибровки и тестирования термоаналитического оборудования.....	106

1. ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ ТЕЛ

Термодинамика оперирует четырьмя характеристическими функциями: внутренняя энергия (U), энталпия (H), энергия Гельмгольца (F) и энергия Гиббса (G). Все они, в свою очередь, зависят от четырёх термодинамических параметров: температуры (T), давления (P), объёма (V) и энтропии (S). Температура и давление — экстенсивные параметры, а энтропия и объём — интенсивные.

Для расчётов химических процессов и равновесий необходимо знать значения термодинамических функций и входящих в них параметров. Первые три параметра — T , P и V — могут быть непосредственно измерены. Энтропия не может быть измерена. Экспериментально можно определить только приращение

энтропии: $dS = \frac{C_V}{T} dT$ для изохорических и $dS = \frac{C_P}{T} dT$ для изобарических условий. При фазовых переходах первого рода (изотермических) приращение энтропии определяется соотношением $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$, где ΔH — энталпия перехода. Отсюда

видно, что измерения теплоёмкостей веществ и энталпий фазовых превращений принципиально важны для термодинамики, поскольку представляют необходимую экспериментальную информацию, которую нельзя получить иными способами.

Кроме изменения энтропии, химические реакции и фазовые переходы сопровождаются изменением объёма. При отсутствии фазовых переходов и химических реакций объём фазы является плавной функцией экстенсивных параметров P и T . Для описания такой зависимости используются коэффициент термического расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$ и коэффициент изотермического сжатия

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T.$$

В случае если химическое превращение сопровождается образованием газовой фазы, масса твёрдой фазы в системе уменьшается и ход реакции может быть изучен весовым методом.

Измерение температурной зависимости теплоёмкости, объёма (длины) и массы образца обеспечивает исследователя той экспериментальной информацией, которой обычно оказывается достаточно для решения большинства возникающих практических задач. В связи с этим калориметрия, дилатометрия и термогравиметрия представляют собой наиболее экономически оправданный комплект методов термического анализа для исследования свойств твёрдых и жидких материалов.

Если при нагревании твёрдого тела никаких фазовых превращений не происходит, то термодинамические функции, описывающие его свойства, меняются непрерывным образом. Калориметрические измерения в этих условиях позволяют определить теплоёмкость как функцию температуры, а дилатометрические измерения — коэффициент термического расширения. В температурной зависимости теплоёмкости твёрдых тел наблюдаются определённые закономерности, которые легли в основу нескольких описательных моделей. На основе модельной температурной зависимости теплоёмкости, в свою очередь, созданы модели термического расширения.

При фазовых переходах термодинамические функции твёрдых тел меняются нерегулярно. На интервале в 1–2 К теплоёмкость может меняться в сотни раз, а расширение смениться сжатием образца сразу на несколько процентов. Калориметрия и дилатометрия в этом случае имеют дело с аномалиями теплоёмкости и термического расширения. Для исходно однофазного образца примеры фазовых превращений весьма многообразны. Это плавление, сублимация, все магнитные и электрические переходы, упорядочение-разупорядочение, структурные перестройки с разрывом и без разрыва связей и т. д. Если же не вводить ограничений на количество фаз в исследуемой системе, то сюда же можно отнести распад твёрдых растворов, реакции разложения, окисления, синтеза и тому подобные процессы. Здесь уже наряду с калориметрией и дилатометрией необходима термогравиметрия.

1.1. Теплоёмкость

Если вещество получает из окружающей среды порцию тепла (ΔQ), то его температура повышается на величину ΔT .

Соотношение между количеством тепла и повышением температуры определяется как теплоемкость вещества:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}.$$

В термодинамике количество тепла, которым система обменивается с окружающей средой, выражается через изменение энтропии

$$dQ = TdS$$

и

$$C = \frac{dQ}{dT} = T \frac{dS}{dT}.$$

Поскольку приращение энтропии входит в выражение дифференциала для двух термодинамических потенциалов, внутренней энергии ($dU = TdS - PdV$) и энталпии ($dH = TdS + VdP$), то теплоемкость можно выразить через производные этих потенциалов. В одном случае это будет теплоёмкость при постоянном объеме

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v,$$

а в другом случае $C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$ – теплоёмкость при постоянном давлении.

1.1.1. Классическая модель

Впервые закономерность в теплоемкости твердых тел была эмпирически обнаружена П. Дюлонгом и А. Пти в 1819 г. Они установили, что теплоемкость всех простых тел не зависит от температуры и составляет 6 кал/моль/град. Закон Дюлонга и Пти был позднее обоснован методами статистической физики и в настоящее время известен как расчет теплоемкости твердых тел в рамках классической физики.

В соответствии с представлениями ньютоновской механики каждый из атомов в твердом теле колеблется около положения равновесия. В процессе колебания потенциальная и кинетическая

энергии атома периодически возрастают и уменьшаются, переходя одна в другую, но полная энергия атома остается постоянной:

$$E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 = E = \text{const.}$$

Здесь m – масса колеблющейся частицы, k – упругая постоянная. Угловая частота колебаний осциллятора

$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Средние по времени значения потенциальной и кинетической энергий равны между собой:

$$\langle E_{\text{кин}} \rangle = \langle E_{\text{пот}} \rangle = \frac{1}{2}E.$$

Эти соотношения приведены для колебаний атома вдоль оси x . Кроме этого, каждый атом одновременно и независимо участвует в движении вдоль осей y и z . Таким образом, полная энергия колеблющегося атома в твердом теле включает шесть слагаемых: три слагаемых потенциальной энергии и три слагаемых кинетической энергии. Эти слагаемые в статистической физике называются степенями свободы. Независимо от вида энергии величина каждого слагаемого равна $\frac{1}{2}k_B T$ (закон равномерного распределения по степеням свободы, k_B – постоянная Больцмана). Полная энергия атома выражается через температуру

$$E = 6 \cdot \frac{1}{2}k_B T = 3k_B T.$$

Для N_A (число Авогадро) атомов полная энергия составляет
 $U = 3N_A k_B T = 3RT$.

Теплоемкость вещества в твердом состоянии, содержащего один моль атомов, составляет

$$C_v = \frac{dU}{dT} = 3R.$$

Здесь следует отвлечься от конденсированного состояния вещества, жидкостей и твёрдых тел и заметить, что в идеальном газе отсутствует всякое взаимодействие между атомами. Поэтому слагаемые с потенциальной энергией для него отсутствуют и имеются только три степени свободы: кинетическая энергия поступательного движения в трёх независимых направлениях. В результате теплоёмкость идеального газа в два раза меньше, чем теплоемкость твердого тела в классическом приближении:

$$C_v = \frac{3}{2}R.$$

При выводе формулы для теплоёмкости твёрдого тела мы исходили из количества колеблющихся атомов и значение $3R$

Таблица 1.1

Теплоемкость некоторых веществ при 298,15 К

Вещество	Теплоемкость		dC/dT
	Дж/мольК	Дж/ср.г-ат.К	
Al	24.4	24.4	0.016
Al ₂ O ₃	79.0	15.8	0.047
AlCl ₃	91.1	22.8	0.022
Be	16.4	16.4	0.043
BeO	25.6	12.8	0.051
BeCl ₂	62.4	20.8	0.032
Ca	25.9	25.9	0.003
CaO	42.0	21.0	0.036
CaCl ₂	72.8	24.3	0.010
Li	24.9	24.9	0.011
Li ₂ O	54.1	18.0	0.047
LiCl	48.0	24.0	0.021
Mg	24.9	24.9	0.012
MgO	37.2	18.6	0.040
MgCl ₂	71.4	23.8	0.019
Pb	26.7	26.7	0.012
PbO	46.4	23.2	0.012
PbCl ₂	77.0	25.7	0.015
Sr	26.8	26.8	0.002
SrO	45.0	22.5	0.024
SrCl ₂	75.6	25.2	0.017

получено для N_A (одного моля) атомов. Если же мы имеем дело с молем вещества, молекула которого состоит из нескольких атомов, то и мольная теплоемкость такого вещества будет в соответствующее число раз больше. Моль вещества с двухатомной молекулой будет иметь вдвое большую теплоемкость, с трёхатомной – втрое и т. д. Во избежание недоразумений с

понятием мольной теплоемкости для твердых тел, в которых трудно определить молекулу, в калориметрии принято приводить удельную теплоемкость на средний грамм-атом, т. е. молекулярный вес, делённый на количество атомов в молекуле. Для молекулы с n атомами теплоемкость на средний грамм-атом составляет

$$C_v = \frac{3nR}{n} = 3R = 24,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}}$$

В табл. 1.1 приведены значения теплоёмкостей некоторых металлов, а также их оксидов и хлоридов при температуре 298,15 К. Видно, что для большинства чистых металлов значения теплоемкости действительно близки к $3R$. Примерно такое же значение имеют теплоёмкости хлоридов, а теплоёмкости оксидов в среднем ниже, чем простых веществ и хлоридов. Причина этого объясняется в п. 1.1.4 “Колебательный спектр твёрдого тела” и п. 1.1.5 “Закономерности в теплоёмкостях твёрдых тел”.

Приведенные в табл. 1.1 значения – теплоемкость при постоянном давлении, C_p . Различия между C_p и C_v для твердых тел обычно невелики (см. разделы “Термическое расширение твёрдых тел. Парный потенциал межатомного взаимодействия” и “Калориметрия. Соглашение об изобарической теплоёмкости”).

Согласно классической теории, теплоемкость – постоянная величина, от температуры не зависит. Из табл. 1.1 мы можем видеть, что различие между экспериментом и предсказанием классической теории может быть весьма значительное. Наибольшее различие в табл. 1.1 – у бериллия. Как правило, экспериментальное значение теплоёмкости вещества ниже величины $3R$, предсываемой классической теорией. При этом, опять же вопреки классической теории, теплоемкость увеличивается с ростом температуры. Чем ниже значение самой теплоемкости, тем больше значение производной $\frac{dC}{dT}$. Причина расхождения между теорией и экспериментом – влияние квантовых эффектов.

1.1.2. Квантовые осцилляторы

В отличие от классической модели осциллятора, энергия которого меняется непрерывно, энергия квантового осциллятора с частотой v может меняться только на дискретную величину

$\Delta E = \pm h\nu$. Возможные значения энергии осцилляторов – $E = (n + \frac{1}{2})h\nu$. Минимальное значение энергии $\frac{1}{2}h\nu$ называется энергией нулевых колебаний.

Средняя энергия квантового осциллятора при температуре T составляет не $k_B T$, как у классического, а

$$E = \frac{h\nu}{\exp(\frac{h\nu}{k_B T}) - 1}$$

Энергия системы из $3N_A$ осцилляторов (N_A осцилляторов с шестью степенями свободы каждый) составляет

$$U = 3N_A \cdot \frac{h\nu}{\exp(\frac{h\nu}{k_B T}) - 1}$$

Теплоемкость такой системы

$$C_v = \frac{dU}{dT} = 3R \frac{x^2 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2},$$

где $x = \frac{h\nu}{k_B T}$. Теплоемкость твердого тела во всем интервале температур его существования растёт и при высоких температурах ($k_B T \gg h\nu$ и $x \ll 1$) асимптотически стремится к предельному значению $C_v = 3R$, поскольку

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{x^2 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} = 1.$$

При низких температурах $k_B T \ll h\nu$ и $x \gg 1$. Теплоемкость твердого тела вблизи абсолютного нуля температур равна нулю, поскольку

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x^2 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} = 0.$$

и растет с увеличением температуры приблизительно по экспонциальному закону:

$$C_v = \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right).$$

Эта модель была исторически первым вариантом квантовомеханического решения задачи теплоемкости твердого тела (Эйнштейн, 1907). Она объяснила причину уменьшения теплоемкости при понижении температуры, но дала не совсем правильное количественное предсказание. При самых низких температурах теплоемкость растет не по экспонциальному, а по степенному закону с показателем степени, близким к 3.

1.1.3. Упругий континуум

Более адекватное решение было получено в результате применения квантового подхода к колебаниям упругой среды (Дебай, 1912).

В твердом теле реализуются колебания в широком диапазоне частот, от низкоэнергетических акустических до высокоэнергетических оптических. Для простейшего случая изотропного упругого тела число собственных колебаний с частотами $v \leq v_{\max}$ равно

$$n = v_{\max}^3 VF,$$

где V – объем тела, а F – функция упругих постоянных и плотности. В предположении, что все колебания в твердом теле акустические, а их полное количество равно количеству колебаний всех атомов в твердом теле с шестью степенями свободы для каждого, получаем условие нормировки для одного моля атомов:

$$3N_A = v_{\max}^3 VF.$$

Количество колебаний в интервале частот от v до $v + dv$ составляет

$$dn = 3VFv^2 dv = \frac{9N_A}{v_{\max}^3} v^2 dv.$$

Средняя энергия колебания с частотой v составляет, как мы уже знаем,

$$E = \frac{h\nu}{\exp(\frac{h\nu}{k_B T}) - 1},$$

и тогда полная колебательная энергия тела

$$U = \frac{9N_A}{v_{\max}^3} \int_0^{v_{\max}} \frac{\hbar v}{\exp(\frac{\hbar v}{k_B T}) - 1} v^2 dv.$$

Сделав замену переменных $x = \frac{\hbar v}{k_B T}$ и $\hbar v_{\max} = k_B \Theta$, получим

$$U = 9RT \frac{T^3}{\Theta^3} \int_0^{\Theta} \frac{x^3}{(\exp(x) - 1)} dx.$$

Полная колебательная энергия твердого тела зависит от комбинации температуры и характеристического параметра Θ , также имеющего размерность температуры и называемого температурой Дебая. Теплоемкость получается дифференцированием энергии по температуре:

$$C = 9R(4 \frac{T^3}{\Theta^3} \int_0^{\Theta} \frac{x^3}{(\exp(x) - 1)} dx - 1) \frac{\Theta}{T} (\exp(\frac{\Theta}{T}) - 1)^{-1}.$$

В это выражение оба параметра, T и Θ , входят только в виде отношения $\frac{\Theta}{T}$ или $\frac{T}{\Theta}$, и мы имеем дело с универсальной формулой, зависящей от безразмерного параметра. При низких температурах $\frac{\Theta}{T} \rightarrow \infty$. Подынтегральное выражение уменьшается как $\exp(-x)$ при $x \rightarrow \infty$ и интегрирование с конечным верхним пределом можно заменить на интегрирование в пределах от нуля до бесконечности:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{(\exp(x) - 1)} dx = \frac{\pi^4}{15}.$$

Второе слагаемое в формуле для теплоемкости обращается в ноль. Формула для теплоемкости при низких температурах приобретает вид

$$C = \frac{12\pi^4 R}{5} \frac{T^3}{\Theta^3}.$$

При высоких температурах $\frac{\Theta}{T} \ll 1$ и можно сделать замену

$\exp(\frac{\Theta}{T}) - 1 \approx \frac{\Theta}{T}$. В подынтегральном выражении также можно использовать $\exp(x) - 1 \approx x$. Формула для теплоемкости приобретает вид

$$C = 9R(4 \frac{T^3}{\Theta^3} \int_0^{\Theta} x^2 dx - 1) = 9R(\frac{4}{3} - 1) = 3R,$$

что соответствует закону Дюлонга и Пти.

Входящие в формулу теплоемкости слагаемые, интеграл и дробь с помощью формул интегрирования по частям приводятся к одному интегралу, более удобному для использования:

$$C = 9R \frac{T^3}{\Theta^3} \int_0^{\Theta} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx \text{ или } 3RD(\frac{T}{\Theta}).$$

Этот интеграл рассчитывают методом численного интегрирования и приводят в виде таблиц D(x) (табл. 1.2). Использовать табличные значения можно двумя способами:
1) рассчитать значение характеристической температуры Θ по экспериментально полученным значениям теплоёмкости или
2) по известному значению Θ рассчитать теплоёмкость при заданной температуре.

Предположим, мы измерили при комнатной температуре ($25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$) теплоёмкость соединения WO_2 и получили $C_p = 55,78 \text{ Дж/мольК}$. Теплоёмкость на средний грамм-атом составляет $18,593 \text{ Дж/ср.г-ат.К}$. Величина D(x) составляет $0,7455$ (делим теплоёмкость на $3R$). По таблице находим, что это значение лежит между $0,7461$ ($x = 0,40$) и $0,7355$ ($x = 0,39$). Интерполяцией получаем значение $x = 0,3994$. Характеристическая температура

Дебая $\Theta = \frac{T}{x}$, т. е. $\frac{298,15}{0,3994} = 746,4 \text{ K}$. Теперь на основании этого

значения характеристической температуры рассчитаем теплоёмкость WO_2 при температуре $300^\circ\text{C} = 573,15 \text{ K}$.

Таблица 1.2
Табулированные значения интеграла для расчета
теплоёмкости по модели Дебая. $D(x) = 77,93 x^3$ для $x < 0,060$.

x	$D(x)$	x	$D(x)$	x	$D(x)$
0,060	0,0168	0,122	0,1297	0,28	0,5693
0,062	0,0186	0,124	0,1353	0,29	0,5890
0,064	0,0204	0,126	0,1409	0,30	0,6076
0,066	0,0224	0,128	0,1466	0,31	0,6252
0,068	0,0245	0,130	0,1524	0,32	0,6419
0,070	0,0267	0,135	0,1670	0,33	0,6576
0,072	0,0291	0,140	0,1821	0,34	0,6725
0,074	0,0315	0,145	0,1974	0,35	0,6866
0,076	0,0341	0,150	0,2130	0,36	0,7000
0,078	0,0369	0,155	0,2287	0,37	0,7124
0,080	0,0398	0,160	0,2446	0,38	0,7243
0,082	0,0428	0,165	0,2606	0,39	0,7355
0,084	0,0459	0,170	0,2765	0,40	0,7461
0,086	0,0492	0,175	0,2924	0,45	0,7910
0,088	0,0526	0,180	0,3082	0,50	0,8255
0,090	0,0562	0,185	0,3238	0,55	0,8524
0,092	0,0599	0,190	0,3392	0,60	0,8736
0,094	0,0637	0,195	0,3542	0,65	0,8907
0,096	0,0676	0,200	0,3690	0,70	0,9047
0,098	0,0717	0,205	0,3843	0,75	0,9161
0,100	0,0759	0,210	0,3985	0,80	0,9257
0,102	0,0802	0,215	0,4125	0,90	0,9406
0,104	0,0846	0,220	0,4263	1,0	0,9515
0,106	0,0891	0,225	0,4398	1,2	0,9660
0,108	0,0938	0,230	0,4531	1,4	0,9749
0,110	0,0986	0,235	0,4661	1,6	0,9807
0,112	0,1035	0,240	0,4788	1,8	0,9848
0,114	0,1085	0,245	0,4912	2,0	0,9877
0,116	0,1136	0,25	0,5033	2,5	0,9921
0,118	0,1189	0,26	0,5265	4	0,9968
0,120	0,1242	0,27	0,5485	5	0,9979

$x = \frac{T}{\Theta} = 0,7679$. Ближайшие значения в табл. 1.2 – $x = 0,75$ ($D(0,75) = 0,9161$) и $x = 0,80$ ($D(0,80) = 0,9257$). Линейной интерполяцией находим $D(0,7679) = 0,9195$. Теперь из этого значения домножением на $3R$ получаем теплоёмкость на средний грамм-атом, а затем домножаем ещё на 3 и получаем теплоёмкость 68,81 Дж/мольК. Экспериментальное значение теплоёмкости WO_2 при температуре 573,15К, измеренное с большой точностью, составляет 69,96 Дж/мольК, от которого наше расчётное значение отличается на 1,6 %.

Следующий пример наглядно демонстрирует универсальность формулы для аппроксимации теплоёмкости. На рис. 1.1 показаны зависимости $C_p(T)$ для трёх веществ с одинаковой структурой: С (алмаз), Si и Ge. В области температур от 200 до 700 К, представляющих наибольший практический интерес, расхождения очень велики.

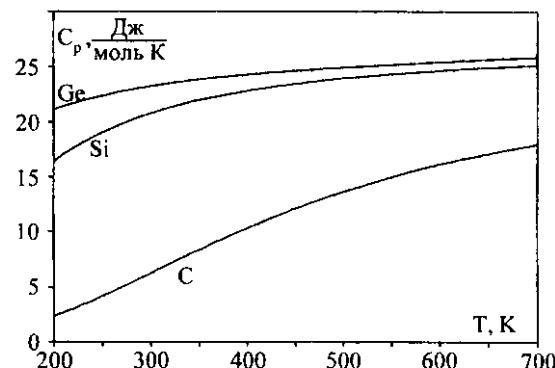


Рис. 1.1. Теплоёмкость алмаза, кремния
и германия в области температур 200–700 К

На рис. 1.2 эти же значения теплоёмкости показаны в виде зависимости от $x = \frac{T}{\Theta}$. Для сравнения на этом же рисунке приводится универсальная функция $3RD(x)$.

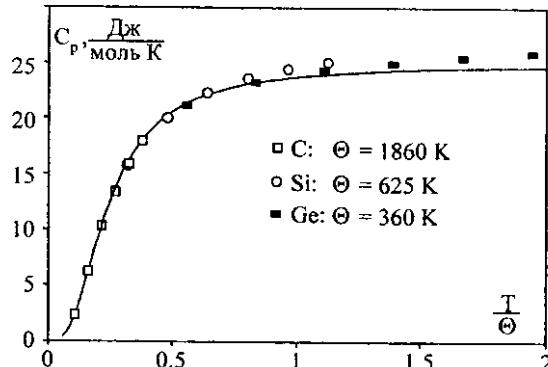


Рис. 1.2. Теплоёмкость алмаза, кремния и германия на температурном интервале от 200 до 700 К с шагом 100 К в приведённых координатах $x = \frac{T}{\Theta}$. Для сравнения показана аппроксимационная функция Дебая $3RD(x)$

Подход, развитый в модели Дебая, был настолько прост, а результаты модели оказались настолько эффективны, что на протяжении нескольких десятилетий существовала традиция в качестве результатов измерения низкотемпературной теплоёмкости наряду с экспериментальными данными $C_p(T)$, а иногда и вместо них, приводить зависимости $\Theta_D(T)$, рассчитанные по экспериментальным значениям теплоёмкости.

В числе достоинств модели Дебая – использование только одного характеристического параметра Θ_D и возможность предсказать всю зависимость $C_p(T)$, если измерен только один даже небольшой участок температурной зависимости теплоемкости. Недостатком модели оказалась невозможность адаптировать её к более сложным случаям. Если, например, в твердом теле имеется несколько типов связи между атомами (гетеродесмическое соединение), то его теплоемкость плохо аппроксимируется моделью Дебая: характеристический параметр уже не является постоянной величиной, меняется с температурой на десятки процентов.

Проблема решается с помощью учета конкретного колебательного спектра вещества.

1.1.4. Колебательный спектр твердого тела

В модели упругого континуума количество колебаний с частотой $v < v_{\max}$ в твёрдом теле составляет

$$n(v) = \frac{3N_A}{v_{\max}^3} v^3,$$

а на интервале частот от v до $v+dv$ количество колебаний составит

$$dn(v) = \frac{9N_A}{v_{\max}^3} v^2 dv = g(v)dv.$$

Функция $g(v)$ называется спектральной плотностью. Для реальных кристаллов $g(v)$ отличается от монотонной квадратичной функции, имеет пики акустических и оптических составляющих. Кроме того, колебательный спектр твердого тела зависит от многих факторов: структуры, типа атомов, типа химической связи между атомами. Для простейшего теоретического анализа спектра колебаний используется подход классической механики, рассматривающий одномерные цепочки с одинаковыми или неодинаковыми атомами. Количество типов атомов в цепочке обычно ограничивается одним или двумя. Точный анализ даже такой простой модели вызывает большие затруднения. При переходе к двухмерной, а тем более к трёхмерной системе колеблющихся атомов, анализ результатов расчётов становится настолько трудоёмким, что на практике не используется. Тем не менее из анализа колебаний простейшей одномерной цепочки удалось установить, что количество типов атомов играет очень важную роль. В решётке с двумя типами атомов оптические колебания имеют меньшую частоту, чем в решётке с одним типом атомов. По этой причине в спектре возрастает доля высокочастотных колебаний и увеличивается значение характеристической температуры Дебая.

Расчёты колебательного спектра были проведены для кристаллической решётки NaCl. Оказалось, что расхождение между модельным спектром, предложенным Дебаем, и рассчитанным спектром колебаний весьма значительно. Они показаны на рис. 1.3.

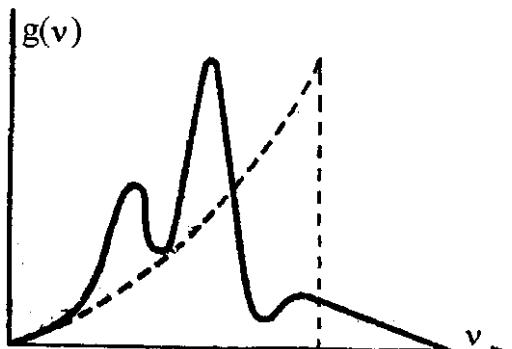


Рис. 13. Расчёты колебательный спектр кристаллической решётки NaCl. Для сравнения пунктиром показан модельный дебаевский спектр

Экспериментальные исследования фононного спектра, особенно его низкоэнергетической длинноволновой части, представляют большую проблему. Такие измерения были проведены методом рассеяния нейтронов на нескольких веществах (Ge, Al, W). Результаты измерений колебательного спектра алюминия показаны на рис. 1.4. Видно, что плотность фононных состояний $g(v)$ в спектре, полученном в результате эксперимента, отличается от предложенного Дебаем и имеет сходство с расчёты спектром для NaCl на рис. 1.3.

Реальный колебательный спектр кристалла используется затем для расчета решёточной теплоёмкости. В выражение для колебательной энергии надо вместо квадратичной функции спектральной плотности подставить измеренную или рассчитанную зависимость $g(v)$:

$$U = \int_0^{v_{\max}} \frac{hv}{(\exp(\frac{hv}{k_B T}) - 1)} g(v) dv$$

с учётом условия нормировки

$$3N_A = \int_0^{v_{\max}} g(v) dv.$$

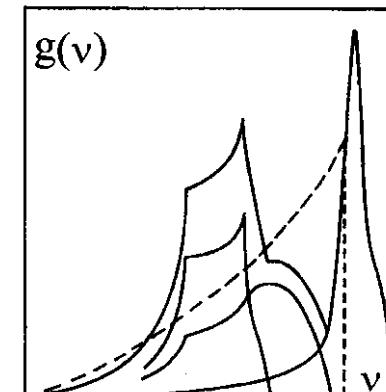


Рис. 14. Колебательный спектр атомов алюминия. Различные кривые показывают фононные плотности различных колебательных уровней энергии. Для сравнения пунктиром показан модельный дебаевский спектр

Очевидно, что для решения практических задач такая методика определения теплоёмкости веществ не используется, поскольку она требует проведения очень дорогостоящих исследований. Безусловно, стоимость измерения фононного спектра несопоставимо больше стоимости прямых калориметрических измерений.

По результатам расчётов и измерений колебательных спектров кристаллов было установлено, что согласие между расчётыми и экспериментальными значениями теплоёмкости находится на уровне точности, которую обеспечивает простая модель Дебая. Этот факт безусловно заслуживает внимания. Возможно, в этой "устойчивости" теплоёмкости к деталям колебательного спектра и заключается причина успеха модели Дебая в предсказании и аппроксимации теплоёмкости кристаллических твёрдых тел.

1.1.5. Закономерности в теплоёмкостях твёрдых тел

На основе модели Дебая и механических представлений о колебаниях атомов можно установить некоторые закономерности температурной зависимости $C_p(T)$. Из физического смысла характеристической температуры Θ как максимальной частоты колебаний атомов в структуре следует, что теплоёмкость зависит

от энергии связи между атомами и их массы. Действительно, формула для частоты колебаний атомов

$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Частота колебаний прямо пропорциональна корню квадратному из жёсткости связи между атомами, иными словами, энергии связи, и обратно пропорциональна корню квадратному из массы атома. Частота колебаний, в свою очередь, пропорциональна характеристической температуре Дебая. При замене одного атома в кристаллической решётке на другой меняется не только масса, но и энергия связи. Поэтому строгого соответствия между массой атома и дебаевской температурой кристалла ожидать не приходится, но закономерность в целом хорошо соблюдается.

Обычно в первую очередь обращают внимание на зависимость характеристической температуры от упругой константы k и на основании высокого значения Θ судят о жёсткости межатомных связей в кристалле.

Для примера рассмотрим теплоёмкость кристаллических твердых тел – элементов четвёртой группы (C, Si, Ge, Sn, Pb). Сводка данных для обсуждения приведена в табл. 1.3. Атомные массы этих элементов возрастают согласно атомному номеру, а характеристические дебаевские температуры образуемых ими кристаллов соответственно уменьшаются. Как следствие растёт теплоёмкость при любой заданной температуре.

Таблица 1.3

**Дебаевская температура и теплоёмкость при 298,15 К
элементов 4-й группы таблицы Менделеева**

Элемент	Массовое число	Θ , К	$C_p(298,15)$, Дж/мольК
C(графит)	12,01	1560	8,536
C(алмаз)	12,01	1860	6,109
Si	28,09	625	19,789
Ge	72,59	360	23,222
Sn	118,69	170	27,112
Pb	207,19	88	26,650

Как было указано выше, теплоёмкость твёрдого тела зависит от многих факторов, в том числе и структуры. Наиболее наглядно это проявляется на примере углерода. Элементарный углерод со структурой алмаза имеет самую высокую температуру Дебая и самую низкую теплоёмкость. Тот же самый углерод, но уже со структурой графита, имеет меньшую температуру Дебая и соответственно большую теплоёмкость. Различия в теплоёмкостях при комнатной температуре превышают 25 %. Это очень большое различие. Было бы не совсем правильно утверждать, что различия между теплоёмкостями графита и алмаза являются именно результатом различий в структуре. Конечно, различия в структуре играют свою роль. Пространственное расположение атомов определяет фононный спектр кристаллической решётки. Какие-то колебания в решётках с высокой симметрией вырождаются и график плотности фононных мод имеет отдельные интенсивные пики, что приводит к быстрому росту теплоёмкости на отдельных температурных интервалах и более медленному росту теплоёмкости на других интервалах. В структурах с низкой симметрией колебания атомов в разных направлениях имеют существенно разные частоты и суммарная кривая фононной плотности представляет собой растянутую по частотам кривую, нарастающую более полого, чем это предсказывается моделью Дебая

$$n(v) = \frac{3N_A}{v^3} v^3.$$

В этом случае температурная зависимость теплоёмкости будет отличаться от дебаевской модели тем, что она будет расти с температурой медленнее. Но, возвращаясь к алмазу и графиту, мы видим результат влияния другого фактора – энергии связи. Энергия взаимодействия между атомами углерода в структуре алмаза больше, чем в структуре графита. Иными словами, в формуле частоты колебаний

$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

значение k для алмаза больше, чем для графита. Из-за этого предельное значение энергии колебаний v_{max} в алмазе также превышает значение v_{max} в графите. Отсюда следует, что дебаевская температура $\hbar v_{max} = k_B \Theta$ в алмазе больше, чем в

графите. Таким образом, сведения о температурной зависимости теплоёмкости вещества позволяют получить косвенную информацию о его структуре и свойствах. В этом смысле пример алмаза и графита оказывается очень наглядным. Действительно, химическая связь в алмазе существует между атомами углерода с sp^3 гибридизацией, а в графите – sp^2 . В алмазе все атомы колеблются с одинаковой частотой, а в слоистой структуре графита атомы внутри слоёв связаны высокогенергетичным взаимодействием, а между слоями – низкоэнергетичным. Графит имеет совершенную спайность по направлению [001] и легко отслаивается в виде чешуек даже при трении о бумагу. Именно эти слабые межслоевые взаимодействия и обеспечивают графиту большую по сравнению с алмазом теплоёмкость при пониженных температурах. Алмаз имеет самую высокую дебаевскую температуру и это самое твёрдое вещество из всех известных на данный момент.

Из данных по теплоёмкости некоторых металлов, их оксидов и хлоридов при $T = 298,15$ К (см. табл. 1.1) было замечено, что теплоёмкость оксидов и хлоридов меньше, чем теплоёмкость самих металлов. Причина снижения заключается в том, что колебательные спектры решётки с одним типом атомов и с двумя типами атомов различаются. На это указывалось в п. 1.1.4 “Колебательный спектр твёрдого тела”. Дебаевская температура у оксидов и хлоридов металлов выше, чем у самих металлов. Но в случае кислорода с атомной массой 16 характеристическая температура больше, чем в случае хлора с атомной массой 35,5. Это уже действует фактор атомной массы m .

Теплоёмкость двух последних веществ (см. табл. 1.3) олова и свинца, превышает значение $3R = 24,9$ Дж/моль·К. До сих пор мы не рассматривали этого вопроса, а обсуждали только, почему значения теплоёмкости веществ ниже предельного значения $3R$. Существует несколько причин, по которым теплоёмкость вещества может превышать предельное значение. Во-первых, все рассмотренные ранее модели теплоёмкости (классическая, Эйнштейна, Дебая) относились к изохорической теплоёмкости C_v , а в эксперименте всегда измеряется изобарическая теплоёмкость C_p . Различия между ними обсуждаются в подразд. 2.1 “Калориметрия”, п. 2.1.2 “Соглашение об изобарической теплоёмкости” и подразд. 1.2 “Термическое расширение твёрдых тел”, п. 1.2.3 “Парный потенциал межатомного взаимодействия”. Во-вторых, кроме

решёточной теплоёмкости, обязанной своим существованием колебательной энергии атомов, которая и обсуждалась во всех рассмотренных нами моделях, существуют и другие вклады в энергию вещества в конденсированном состоянии, например теплоёмкость электронов в металлах, магнитная теплоёмкость в магнетиках, теплоёмкость сегнетоэлектрического состояния и т. д. Наконец, теплоёмкость вещества может очень сильно возрастать (на десятки и сотни процентов) вблизи фазовых переходов. Подробнее это обсуждается в подразд. 1.3 “Фазовые переходы”.

$$В \text{ формуле для частоты колебаний атомов } 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ роль}$$

массы атома m оказывается особенно значимой для случая водорода, поскольку его масса в десятки и сотни раз меньше атомной массы остальных элементов. Сам по себе водород как чистое вещество кристаллизуется в виде молекулярных кристаллов с молекулой H_2 , и значение константы упругости k для твёрдого водорода тоже очень мало. В результате дебаевская температура твёрдого водорода (110 К) оказывается сравнимой с тем, что имеется, с одной стороны, у щелочных металлов ($Li - 400$, $Na - 150$, $K - 100$, $Rb - 56$ К), а с другой – у одноатомных молекулярных кристаллов ($Ne - 63$, $Ar - 85$, $Kr - 73$, $Xe - 55$ К). Температура плавления водорода – 14 К, и это значит, что у кристаллического водорода реализуется довольно экзотическая ситуация. При температуре плавления его теплоёмкость в шесть раз меньше классического значения $3R$. Можно говорить о существенно квантовых тепловых свойствах твёрдого водорода. Известно, что квантовые эффекты проявляются именно при низких температурах. С этой точки зрения ничего удивительного в свойствах водорода нет. Удивительным оказывается то, что квантовый характер теплоёмкости проявляется на всех кристаллических твёрдых телах с большим содержанием водорода.

Для соединений, в которые водород входит на правах обычного атома-катиона, маленькая масса протона уже оказывается принципиально важным фактором. К примеру, теплоёмкость нитрата аммония NH_4NO_3 при комнатной температуре составляет 15,5 Дж/с.р.-ат.К. При этом структура нитрата аммония очень неустойчива. На интервале от 250 до 430 К он претерпевает четыре фазовых перехода, и все они сопровождаются

перекристаллизацией, т. е. разрывом межатомных связей. Плавится нитрат аммония при 442 К. Механическая прочность NH_4NO_3 также невысока. Таким образом, высокая дебаевская температура нитрата аммония никак не согласуется со слабыми межатомными связями.

Другой пример – аминоуксусная кислота или глицин – $(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$. Эта простейшая аминокислота в кристаллическом состоянии имеет теплоёмкость при комнатной температуре на уровне 10 Дж/ср.г.-ат.К, что соответствует $D(x) \approx 0,384$, $x \approx 0,205$ и $\Theta \approx 1450$ К. Это, конечно, меньше, чем у алмаза, но не намного. И уж заведомо больше, чем Θ у кремния и германия. При этом механическая прочность глицина не идёт ни в какое сравнение с прочностью алмаза или даже кремния и германия. При температуре выше 460 К глицин взорвается.

Таким образом, характеристическая температура Дебая определяет температурную зависимость теплоёмкости, но не может однозначно охарактеризовать энергию связи между атомами, как это обычно считается. Для того чтобы судить об энергии межатомных взаимодействий, необходимо знать, что это за атомы, какова их атомная масса. Органические соединения в кристаллической фазе, содержащие большое количество атомов водорода, проявляют существенно квантовое поведение в температурной зависимости теплоёмкости даже при комнатной температуре.

1.2. Термическое расширение твердых тел

При нагревании твёрдого тела происходит увеличение его объёма. Количественно соотношение между изменением температуры и изменением объёма выражается коэффициентом термического расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{d \ln V}{dT}.$$

Наряду с символом α для обозначения коэффициента объёмного термического расширения часто используется символ β . Обычно это происходит в том случае, когда наряду с объемным расширением рассматривается линейное расширение, для которого и резервируется символ α :

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \left(\frac{dl}{dT} \right)_p = \frac{d \ln l}{dT}.$$

Необходимость рассмотрения линейного термического расширения обусловлена анизотропией кристаллических твердых тел. За исключением веществ с кубической структурой, все остальные кристаллические вещества расширяются с ростом температуры анизотропно. Более того, при нагревании образец может расширяться в одном направлении и одновременно сжиматься в другом. Уже из этого видно, что теоретические модели термического расширения должны быть более сложными, чем модели теплоемкости, поскольку должны учитывать анизотропию.

1.2.1. Ангармонизм атомных колебаний

Основной причиной термического расширения кристаллических твердых тел считается ангармонизм колебаний атомов в кристаллической решётке. Потенциал межатомного взаимодействия схематично показан на рис. 1.5. При нулевой энергии колебательного движения, соответствующей нулевой температуре, положение атома соответствует минимуму на кривой $E(r)$, где r – расстояние между атомами. Повышение температуры увеличивает энергию атома, он начинает колебаться вокруг положения равновесия. При этом смещение атома в сторону увеличения межатомного расстояния $r_2 - r_0$, приводящее к расширению всей кристаллической решётки, по абсолютной величине больше смещения $r_1 - r_0$, приводящего к сжатию решётки. Атом начинает колебаться вокруг нового среднего положения, и новое увеличенное среднее расстояние между атомами обеспечивает расширение кристаллической решётки:

$$\langle r \rangle = \frac{r_1 + r_2}{2} > r_0.$$

Ангармонический вклад в потенциал взаимодействия между атомами меняет формулу для возвращающей силы:

$$F = -kx + bx^2.$$

Первое слагаемое в правой части представляет собой традиционное выражение для силы упругого взаимодействия (закон Гука), второе – ангармонический вклад. Среднее по времени значение силы, действующей на колеблющийся атом, равно нулю:

$$\langle F \rangle = -k\langle x \rangle + b\langle x^2 \rangle = 0.$$

Отсюда среднее смещение

$$\langle x \rangle = \frac{b\langle x^2 \rangle}{k}.$$

Из этой формулы видно, что для гармонических колебаний ($b = 0$) среднее смещение равно нулю, и тепловое расширение отсутствует.

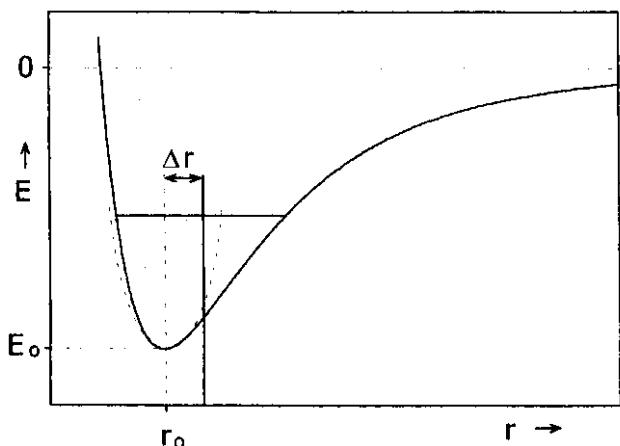


Рис. 1.5. Ангармонизм как причина термического расширения. Сплошной линией показана зависимость потенциальной энергии атома в твердом теле от межатомного расстояния. Пунктиром показан симметричный потенциал. Повышение энергии колебания увеличивает амплитуду смещения атома от положения равновесия, но среднее положение для симметричного потенциала остаётся при r_0 , а для асимметричного (ангармонического) смещается на величину Δr

Поскольку ангармонический вклад дает малую поправку в полную энергию колебания ($\left| \frac{2b\langle x^3 \rangle}{3k\langle x^2 \rangle} \right| \ll 1$), то средняя потенциальная энергия, приходящаяся на одну степень свободы, по-прежнему может быть записана как

$$\langle \frac{1}{2}kx^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T$$

Подставив

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{k} k_B T$$

в формулу для среднего смещения, получим

$$\langle x \rangle = \frac{b}{k^2} k_B T.$$

Для кубической решётки мольный объём при температуре T составляет

$$V = N_A r^3,$$

где

$$r = r_0 + \langle x \rangle$$

и

$$dV = 3 N_A r^2 d\langle x \rangle.$$

Коэффициент термического расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{3b}{rk^2} k_B.$$

Как и в случае классического расчёта значения теплоёмкости ($C_V = 3R$), классический расчёт коэффициента термического расширения даёт постоянное значение. Из четырёх входящих в формулу величин одна, k_B , является физической постоянной, значение которой заведомо известно, а межатомное расстояние r для интересующего нас вещества может быть определено экспериментально. Две другие величины, k и b —параметры потенциала межатомного взаимодействия, измерить невозможно. Это снижает ценность полученного результата. Чтобы применить формулу классического значения коэффициента термического расширения, необходимо каким-то образом оценить значения коэффициентов k и b . Такие оценки проводят на основе моделей межатомного взаимодействия

$$F = -f_a(r) + f_r(r).$$

Здесь $f_a(r)$ — сила притяжения между атомами, $f_r(r)$ — сила отталкивания. Для твёрдых тел с различным типом межатомного взаимодействия (металлы, ионные, молекулярные и ковалентные кристаллы) составляющие силы будут различаться. Обычно эти силы определяются через потенциальную энергию межатомного взаимодействия

$$F = -\frac{dU}{dr}.$$

Существует большое количество эмпирических потенциалов межатомного взаимодействия, например потенциал Леннарда-Джонса

$$U(r) = U_0 \left[-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right],$$

Морзе

$$U(r) = -2U_0 \left[e^{-\beta(r-r_0)} - \frac{1}{2} e^{-2\beta(r-r_0)} \right]$$

или потенциал связи в ионной решётке

$$U(r) = -\frac{(ne)^2}{r} + \frac{B}{r^m}.$$

Каждый из этих потенциалов представляет собой сумму двух слагаемых. После дифференцирования одно слагаемое получается со знаком “+”, другое – “-”. Одно описывает силы отталкивания, другое – притяжения. Разные модели дают, естественно, разные значения коэффициента термического расширения. Детальное обсуждение этих моделей и полученных с их помощью результатов здесь приводиться не будет, поскольку в любом случае результат является для нас неудовлетворительным: классический ангармонический подход предсказывает постоянство коэффициента термического расширения, а из экспериментов известно, что он растет с температурой приблизительно пропорционально теплоёмкости.

1.2.2. Термодинамический подход

Методы моделирования внутренней энергии твёрдого тела оказались очень эффективны для решения задач, связанных с теплоёмкостью. В случае термического расширения они оказались менее результативны. Поскольку термическое расширение важно не только само по себе, например для решения технологических задач, но и для решения более общей проблемы термодинамического описания фаз, был развит термодинамический

подход. Он заключается в установлении соотношений между термическим расширением и другими свойствами твёрдых тел.

Термодинамика не даёт возможности непосредственно рассчитать коэффициент термического расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p,$$

поскольку для этого необходимо знать уравнение состояния фазы. Его можно либо реконструировать по результатам экспериментальных исследований, либо предположить как модель на основе каких-нибудь соображений. Вместо того чтобы рассчитывать производную объёма по температуре, преобразуем это выражение так, чтобы получились другие производные.

Производная $\frac{dV}{dT}$ может быть получена из формулы для дифференциала энергии Гиббса:

$$dG = -SdT + VdP$$

или

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V.$$

Поскольку дифференциал потенциала G полный, должно выполняться соотношение

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T,$$

т. е.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

или

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T.$$

Дальнейшие математические преобразования приводят к соотношению

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Использовав

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

и

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T,$$

получим

$$\alpha = -\frac{C_v \beta}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\frac{C_v \beta}{V} \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V} \right)_S.$$

Принимая новое обозначение

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V} \right)_S,$$

приходим к выражению

$$\alpha = \gamma \frac{C_v \beta}{V}.$$

Коэффициент γ характеризует изменение температуры тела при адиабатическом изменении объёма. Его тоже нельзя рассчитать без использования моделей. В рамках модели Дебая для свободной энергии кристаллического тела на основе уравнения состояния, предложенного Г. Ми, Е. Грюнайзен пришёл к выводу, что γ представляет собой постоянный коэффициент, приблизительно равный единице. Таким образом, уравнение Грюнайзена предсказывает, что коэффициент объёмного расширения прямо пропорционален теплоёмкости, коэффициенту изотермической сжимаемости и обратно пропорционален мольному объёму. Проверка показывает, что уравнение даёт правильное по порядку величины значение коэффициента термического расширения, но для выполнения строгого равенства γ может отличаться от единицы в несколько раз. Если есть все необходимые экспериментальные данные, то анализ соотношения между коэффициентом термического расширения, теплоёмкостью, коэффициентом изотермической сжимаемости и мольным объёмом обычно проводят в форме расчёта температурной зависимости параметра Грюнайзена:

$$\gamma = \frac{Va}{C_v \beta}.$$

Изохорическая теплоёмкость твёрдых тел обычно не измеряется, но может быть без большой ошибки заменена на изобарическую теплоёмкость (см. подраз. 2.1 "Калориметрия", п. 2.1.2. "Соглашение об изобарической теплоёмкости"). Количественно разница между изохорической и изобарической теплоёмкостями будет обсуждаться чуть ниже в этом же разделе.

На рис. 1.6 показаны результаты расчётов параметра Грюнайзена для кристаллических Ne, Ar, Kr и Xe. Даже считая, что максимальное значение $\gamma \approx 5,9$ для ксенона могло быть вызвано ошибкой эксперимента при предельно низких температурах, всё равно приходится признать, что параметр Грюнайзена варьируется в пределах от 1,5 до 3 даже для простейших молекулярных кристаллов, наиболее удобных объектов моделирования.

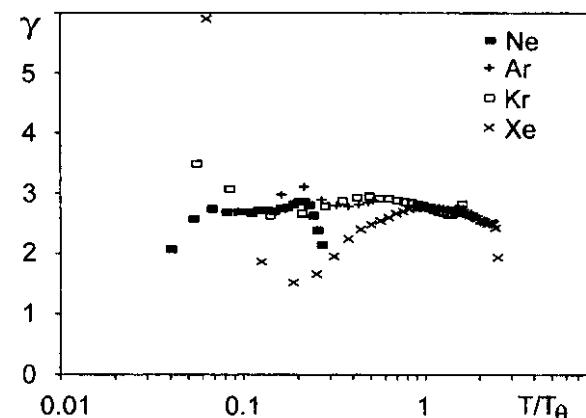


Рис. 1.6. Зависимость параметра Грюнайзена (γ) от приведённой температуры (делённой на характеристическую температуру Дебая) для кристаллических Ne, Ar, Kr и Xe

Другой вариант не использует никаких модельных представлений и ограничивается исключительно термодинамическими соотношениями. На основании формулы для приращения энтропии

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

вычисляем её производную:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Воспользовавшись определениями изобарической

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

и изохорической

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

теплоёмкостей, получаем

$$C_p = C_v + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Производная $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ может быть получена из формулы для дифференциала свободной энергии Гельмгольца:
 $dF = -SdT - PdV$

или

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S; \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P.$$

Поскольку дифференциал потенциала F полный, должно выполняться соотношение

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T,$$

т. е.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T.$$

Совершив замену, получим

$$C_p = C_v - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Воспользовавшись тождеством

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1$$

и сделав замену

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

получим

$$C_p = C_v - T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2.$$

Производные в этой формуле удобнее выразить через макроскопические параметры, измеряемые в эксперименте и характеризующие вещество: коэффициент изотермического сжатия

$$\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

и коэффициент термического расширения

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

Получается формула, связывающая изобарическую и изохорическую теплоёмкости с коэффициентом термического расширения:

$$C_p = C_v + \frac{TV\alpha^2}{\beta}.$$

Впервые это уравнение было получено Г. Льюисом в 1907 г. Вывод формулы более строгий, чем уравнения Грюнайзена. К сожалению, сама формула менее полезна в практическом плане. Действительно, в уравнении Грюнайзена изохорическая теплоёмкость связана с коэффициентом термического расширения через коэффициент γ , значение которого для интересующей нас фазы можно хотя бы приблизённо оценить и после этого получить оценку коэффициента термического расширения. В уравнении Льюиса коэффициент термического расширения связан с разницей

между изобарической и изохорической теплоёмкостями, а эта величина очень мала и в большинстве практических задач считается равной нулю. Кроме того, изобарическую теплоёмкость можно измерить, а изохорическую – только рассчитать. В результате уравнение Льюиса используется для оценки не коэффициента термического расширения, а изохорической теплоёмкости, если известны экспериментальные данные по термическому расширению.

Величину различий между изохорической и изобарической теплоёмкостями можно оценить скомбинировав уравнения Грюнайзена и Льюиса следующим образом. Выразим изохорическую теплоёмкость через термические коэффициенты уравнения Грюнайзена

$$C_v = \frac{1}{\gamma} \frac{V\alpha}{\beta}$$

и подставим её в уравнение Льюиса:

$$C_p = \frac{1}{\gamma} \frac{V\alpha}{\beta} + \frac{TV\alpha^2}{\beta} = \frac{V\alpha}{\beta} \left(\frac{1}{\gamma} + \alpha T \right).$$

Для нормальных условий ($T \approx 300$ К) значения коэффициента термического расширения большинства веществ находятся в пределах от $1 \cdot 10^{-5}$ до $7 \cdot 10^{-5}$ К $^{-1}$, и произведение αT , таким образом, лежит в пределах от $3 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2}$. Поскольку коэффициент Грюнайзена для большинства веществ варьируется от 1 до 3, то разница между C_p и C_v от долей процента составляет до 5 %.

1.2.3. Парный потенциал межатомного взаимодействия

Если существует зависимость потенциальной энергии

$$U = \phi(r)$$

как функция расстояния между атомами r , то существует и обратная зависимость расстояния между атомами как функция потенциальной энергии их взаимодействия:

$$r = f(U).$$

Коэффициент термического расширения изотропного твёрдого тела, содержащего N атомов, составляет

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{1}{Nr^3} \frac{d(Nr^3)}{dT} = \frac{3}{r} \frac{dr}{dT}.$$

Поскольку расстояние между атомами есть функция энергии, то по правилам дифференцирования сложной функции получим

$$\alpha = \frac{3}{r} \frac{dr(U)}{dT} = \frac{3}{r} \frac{dr(U)}{dU} \frac{dU}{dT}.$$

Производная $\frac{dU}{dT}$ – это изохорическая теплоёмкость. Таким образом, мы можем записать

$$\alpha = \frac{3}{r} \frac{dr(U)}{dU} C_v.$$

Для расчёта производной $\frac{dr(U)}{dU}$ требуется знать конкретный вид потенциала межатомного взаимодействия. Используем потенциал Леннарда–Джонса, по-иному его называют потенциалом “6-12” по степеням межатомного расстояния:

$$U(r) = U_0 \left[-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right].$$

Минимальное значение потенциала составляет $-U_0$ при $r = r_0$. На расстоянии r_0 друг от друга находятся атомы при нулевой колебательной энергии, которая реализуется при абсолютном нуле температур. При конечной температуре T средняя энергия колебания атомов (сумма колебательной и потенциальной) составляет ΔU , полная энергия – $U_0 + \Delta U$ и расстояние между атомами меняется в пределах от r_1 до r_2 , где r_1 и r_2 – корни уравнения

$$U(r) = U(r_0) + \Delta U = U_0 \left[-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right].$$

Это уравнение решается точно:

$$r_1 = \sqrt[6]{\frac{r_0}{1 + \sqrt{\frac{\Delta U}{U_0}}}},$$

$$r_2 = \frac{r_0}{\sqrt[6]{1 - \sqrt{\frac{\Delta U}{U_0}}}}.$$

Как видим, межатомное расстояние является функцией энергии, но, к сожалению, функция эта не однозначна (рис. 1.7). Для каждого значения энергии U существует два значения межатомного расстояния r . Будем считать среднее межатомное расстояние средним арифметическим минимального и максимального:

$$r(U) = \frac{r_1 + r_2}{2}.$$

При нагревании твёрдого тела его энергия растёт и отношение $\frac{\Delta U}{U_0}$ тоже увеличивается. Нас интересует случай, когда это отношение мало. Разложив r_1 и r_2 в ряд Тейлора и ограничившись двумя отличными от нуля членами в сумме $r_1 + r_2$, получим

$$r(U) = r_0 \left(1 + \frac{7}{6^2 \cdot 2!} \left(\frac{\Delta U}{U_0} \right) + \frac{7 \cdot 13 \cdot 19}{6^4 \cdot 4!} \left(\frac{\Delta U}{U_0} \right)^2 \right).$$

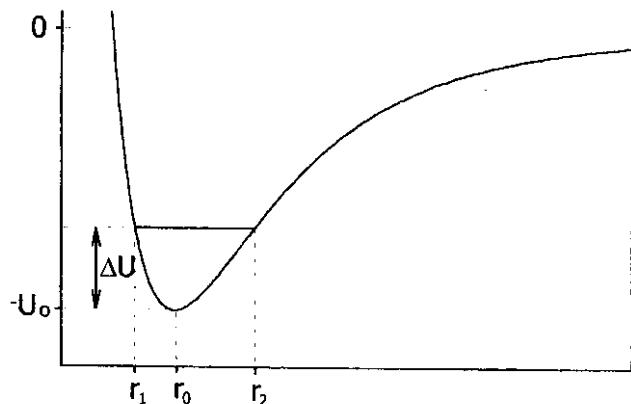


Рис. 1.7. Зависимость потенциальной энергии атома в твердом теле от межатомного расстояния – двухзначная функция. Энергии $U_0 + \Delta U$ соответствуют два значения межатомного расстояния: r_1 и r_2

Коэффициент термического расширения

$$\alpha = \frac{3}{r} \frac{dr(U)}{dU} C_V = \frac{21}{72} \frac{1 + \frac{13 \cdot 19}{12 \cdot 18} \frac{\Delta U}{U_0}}{1 + \frac{7}{72} \frac{\Delta U}{U_0}} \frac{C_V}{U_0}.$$

Оставлены только слагаемые с первой степенью по $\frac{\Delta U}{U_0}$, более высокие степени опущены. Для простоты анализа без внесения большой ошибки дробь может быть преобразована к виду

$$\alpha = \frac{21}{72} \left(1 + \frac{\Delta U}{U_0} \right) \frac{C_V}{U_0}.$$

Таким образом, рассчёт на основании парного потенциала межатомного взаимодействия предсказывает, как и модель Грюнайзена, что коэффициент термического расширения прямо пропорционален теплоёмкости. Уравнение содержит только тепловые (энергетические) параметры и не содержит упругих констант. Новыми здесь являются два момента. Во-первых, коэффициент термического расширения обратно пропорционален энергии связи между атомами. Иначе говоря, термическое расширение молекулярных кристаллов, для которых энергия связи между атомами очень мала, должно быть гораздо больше, чем термическое расширение кристаллов с металлической, ионной и ковалентной связями. Во-вторых, за счёт члена $(1 + \frac{\Delta U}{U_0})$ коэффициент термического расширения растёт с ростом энергии кристалла, т.е. ростом температуры, даже при постоянном значении теплоёмкости.

1.2.4. Закономерности термического расширения твёрдых тел

В термическом расширении анизотропных твёрдых тел можно выделить три проблемы. Во-первых, это низкотемпературный участок, на котором коэффициент растёт от значения $\alpha = 0$ при абсолютном нуле температур до слабо возрастающей, примерно линейной, зависимости при температурах выше комнатной. Во-вторых, это абсолютная величина коэффициента при повышенных температурах, которую достигает быстро растущая от низких

температур зависимость $\alpha(T)$. В-третьих, это ускоряющийся рост коэффициента термического расширения при приближении к точке плавления твёрдого тела.

Например, алюминий и ванадий имеют близкие значения характеристической температуры Дебая (394 и 390 К). Это важно для сравнения (рис. 1.8) температурных изменений, поскольку, как следует из моделей Грюнайзена и парного межатомного потенциала, коэффициент термического расширения пропорционален теплоёмкости, а та, в свою очередь, определяется характеристической температурой. Для сравнения на этом же рисунке показана температурная зависимость дебаевской теплоёмкости с характеристической температурой 392 К. Таким образом, проблема термического расширения при низких температурах сводится к проблеме температурной зависимости теплоёмкости.

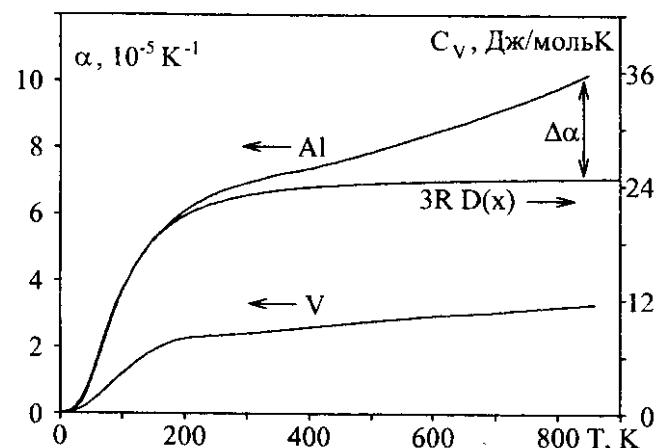


Рис. 1.8. Коэффициент термического расширения алюминия и ванадия. Для сравнения показана температурная зависимость теплоёмкости с той же характеристической температурой. При температуре 850 К стрелочками помечено расходжение в температурной зависимости коэффициента термического расширения и теплоёмкости. Увеличение $\Delta\alpha$ обеспечено температурным ростом энергии ΔU .

При повышенных температурах кривые $C_V(T)$ и $\alpha(T)$ расходятся за счёт сомножителя $1 + \frac{\Delta U}{U_0}$, поскольку температура плавления алюминия составляет 933 К. Для сравнения, температура плавления ванадия — 2163 К. Абсолютное значение коэффициента термического расширения у алюминия примерно в три раза больше, чем у ванадия. Причина заключается в различиях энергии связи атомов в кристаллических решётках этих двух металлов.

Наиболее наглядно фактор энергии межатомного взаимодействия проявляется при сравнении коэффициентов термического расширения кристаллов Ne, Ar, Kr и Xe. На рис. 1.9 значения $\alpha(T)$ для этих веществ показаны как функции приведённой температуры, т. е. температуры, делённой на характеристическую температуру Дебая. Здесь же показана зависимость $\alpha(T)$ для металлического кальция и алмаза, соединения

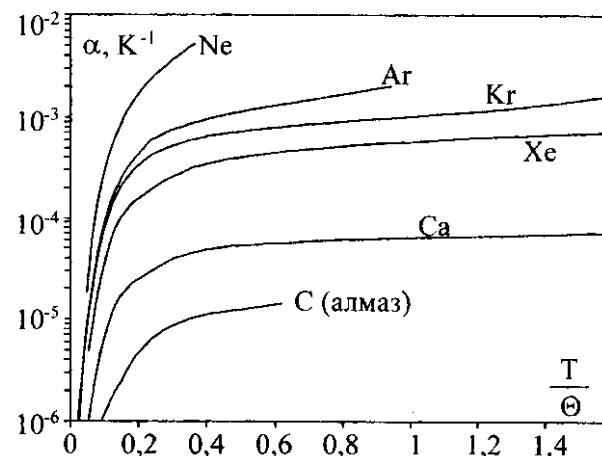


Рис. 1.9. Пределы изменения коэффициента термического расширения различных веществ

с самым сильным межатомным взаимодействием. В логарифмических координатах хорошо видно, что температурная зависимость коэффициента термического расширения состоит из

двух основных участков: 1) быстрый рост до $\frac{T}{\Theta} \approx 0,3$ и 2) дальнейший небольшой рост. Различия в значениях $\alpha(T)$ на втором участке уже не связаны с теплоёмкостью и моделью Дебая. Они определяются различиями в энергии связи между атомами. К примеру, при $x = 0,6$ для аргона $\alpha = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, а для алмаза $-1,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. При этом теплота сублимации при $T = 0$ для аргона составляет $7,72 \text{ кДж/моль}$, а для алмаза -709 кДж/моль . Те же самые два порядка. Абсолютное значение коэффициента термического расширения при $x = 0,6$, оцененное по упрощенной формуле

$$\alpha = \frac{21}{72} \frac{3R}{U_0},$$

составляет $0,94 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для аргона и $1,03 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для алмаза. Упрощения заключаются в том, что мы, во-первых, взяли значение $3R$ вместо теплоёмкости при $x = 0,6$ и, во-вторых, отбросили сомножитель $1 + \frac{\Delta U}{U_0}$. Тем не менее совпадение рассчётного

значения с экспериментальным очень хорошее, если принять во внимание простоту исходных положений и рассчётов теории.

Совместное влияние характеристической температуры и энергии межатомного взаимодействия на термическое расширение может приводить к нерегулярностям в зависимости $\alpha(T)$. Для примера рассмотрим термическое расширение меди, серебра и золота. Эти три металла сходны по своим физико-химическим свойствам, большинство из которых закономерно меняется в соответствии с атомным номером. В частности, характеристические температуры составляют 315 К для Cu, 215 К для Ag и 170 К для Au. Энергия связи между атомами составляет соответственно 337, 287 и 374 кДж/моль. Здесь закономерность нарушена. На рис.1.10 показана температурная зависимость коэффициентов термического расширения для этих трёх металлов. При самых низких температурах, где теплоёмкость быстро возрастает в несколько сотен раз, определяющим фактором является характеристическая температура Дебая. Самое большое значение Θ у меди, самое маленькое – у золота. Поэтому самый большой коэффициент термического расширения у золота, а самый

маленький – у меди. При высоких температурах, когда теплоёмкость всех трёх металлов приблизительно равна и близка к классическому значению $3R$, определяющим фактором становится энергия межатомного взаимодействия U_0 . Самое маленькое значение U_0 у серебра, самое большое – у золота. Поэтому теперь самый большой коэффициент термического расширения у серебра, а самый маленький – у золота.

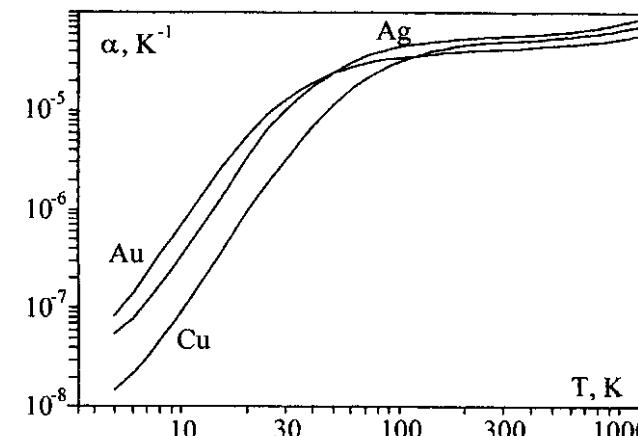


Рис. 1.10. Термическое расширение меди, серебра и золота. При низких температурах определяющую роль играет характеристическая дебаевская температура, а при высоких – энергия межатомного взаимодействия

Обсуждаемые в этом разделе закономерности относятся только к изотропному расширению твёрдых тел, вызванному ангармонизмом атомных колебаний. Такой “решёточный” механизм расширения является основным для веществ с кубической структурой и неориентированными связями между атомами. К ним относятся металлы, ионные кристаллы, простейшие молекулярные кристаллы. Кроме этого, существуют и другие механизмы изменения межатомного расстояния с изменением температуры: электронный, магнитный, упорядочение-разупорядочение. Однако самый сложный механизм расширения – анизотропное изменение межатомных расстояний в ковалентных кристаллах и молекулярных кристаллах с водородными связями. Общей теории

тут не существует. К решению задач термического расширения таких веществ следует подходить индивидуально в каждом конкретном случае.

1.3. Фазовые переходы

Теплоёмкость и термическое расширение твёрдых тел во всех рассмотренных нами до сих пор моделях представляли собой аналитические функции от температуры. Это значит, что для $C(T)$ и $\alpha(T)$ существуют производные любого порядка n по температуре:

$\frac{d^n C}{dT^n}$ и $\frac{d^n \alpha}{dT^n}$. Поскольку теплоёмкость и коэффициент термического расширения сами являются производными термодинамических потенциалов ($C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$, $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, $\alpha = \frac{d \ln V}{dT} = \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$), то это значит, что мы до сих пор рассматривали

случай, когда термодинамические функции вещества (H, G, U, F) в твёрдом состоянии представляют собой аналитические функции от температуры. Существует, однако, очень мало объектов, термодинамические функции которых на практике соответствуют этому требованию. К ним можно отнести некоторые тугоплавкие вещества. Конечно, и они имеют свои температуры плавления и кипения или температуру сублимации, но для практических задач термического анализа эти температуры слишком велики. Объём, энтропия и термодинамические функции таких веществ плавно и монотонно меняются при возрастании от самых низких температур до верхнего температурного предела измерений. Для подавляющего большинства веществ, однако, наблюдается картина, когда термодинамические функции имеют особенности. Температурные зависимости теплоёмкости и коэффициента термического расширения в этом случае имеют немонотонную зависимость, причем значения теплоёмкости и коэффициента термического расширения на небольших температурных интервалах меняются в десятки раз.

Нерегулярности в температурной зависимости теплоёмкости веществ рассматриваются как фазовые переходы. Иногда эти

переходы связаны с изменением физико-химических свойств, представляющих практический интерес (магнитные, диэлектрические, структурные, обусловленные подвижностью катионов и т. п.). Иногда не удается обнаружить достоверных изменений в свойствах, и тогда единственным свидетельством существования фазового перехода является аномалия теплоёмкости. Возможны и варианты, когда на небольшом температурном интервале свойства исследуемого материала меняются значительно и достоверно, но аномалии теплоёмкости зарегистрировать не удается. В этом случае говорить о фазовом превращении в веществе будет неправомерно.

1.3.1. Термодинамические модели: фазовый переход первого рода

Наиболее сложная для математического описания ситуация – фазовый переход, при котором одна термодинамическая функция заменяется на другую, никак не связанную с первой. Исторически этот тип фазового превращения стал известен раньше других, поскольку к нему относятся плавление и кипение. Существует традиция называть его переходом первого рода в противоположность переходам второго рода. В литературе встречаются и другие варианты классификации фазовых переходов, например разделение их на прерывные и непрерывные. Здесь мы не будем обсуждать вопросы корректности определений и ограничимся лишь рассмотрением связи между термодинамическим описанием фазового перехода и измеряемыми в термическом анализе величинами. В связи с этим обсудим только один вопрос, связанный с определением “рода” фазового перехода через производные от потенциала Гиббса. П. Эренфест в 1933 г. предложил называть процесс, при котором имеется разрыв (скачок) первых производных потенциала Гиббса, фазовым переходом первого рода, а вторых производных потенциала Гиббса – фазовым переходом второго рода. Первыми производными являются объём и энтропия:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \text{ и } S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P,$$

вторыми – теплоёмкость

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P,$$

коэффициент изотермической сжимаемости

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T$$

и коэффициент термического расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right).$$

В точке фазового перехода первого рода в условиях равновесия значения свободной энергии Гиббса высокотемпературной и низкотемпературной фаз равны. На рис. 1.11 показана температурная зависимость $G(T)$ для двух фаз.

Из двух возможных фаз термодинамически стабильной при заданных температуре и давлении будет та, у которой меньше значение энергии Гиббса. На рис. 1.11 ниже температуры фазового перехода ($T_{\phi n}$) условиям термодинамической стабильности отвечает нижняя кривая G_{HT} . Кривая G_{BT} соответствует нестабильной (метастабильной, если она существует) фазе. При температуре $T_{\phi n}$ две кривые пересекаются. При более высоких температурах внизу оказывается кривая G_{BT} , а вверху - G_{HT} . Теперь уже термодинамически стабильной оказывается высокотемпературная фаза и равновесные значения свободной энергии Гиббса для этого вещества соответствуют кривой G_{BT} . Переход с одной линии на другую произошёл в точке $T_{\phi n}$. При этом скачком изменился наклон равновесной линии $G(T)$. А наклон линии на графике $G-T$ – это производная

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S.$$

Таким образом, скачкообразное изменение энтропии в точке фазового перехода первого рода обязательно существует, причем поскольку после пересечения линий G_{HT} и G_{BT} в точке $T_{\phi n}$ на рис. 1.11 ниже оказывается линия с большим наклоном (т. е. с большей энтропией), то энтропия вещества при равновесном фазовом переходе первого рода всегда возрастает.

Иначе обстоит дело со скачком объёма. Изменение объёма при фазовом переходе первого рода может быть как со знаком “плюс” (расширение), так и со знаком “минус” (сжатие). Например,

большинство веществ при плавлении расширяется и плотность жидкой фазы оказывается меньше плотности твёрдой фазы. Для случая плавления льда ситуация прямо противоположная: плотность воды больше плотности льда. Другими словами, в общем случае нет закономерности в соотношении объёмов низкотемпературной и высокотемпературной фаз. Поэтому не следует принимать утверждение об обязательном скачке объёма при фазовом переходе первого рода как термодинамический закон. Скорее верно обратное утверждение, что если фазовое превращение при нагревании вещества сопровождается скачком его объёма, то это фазовый переход первого рода.

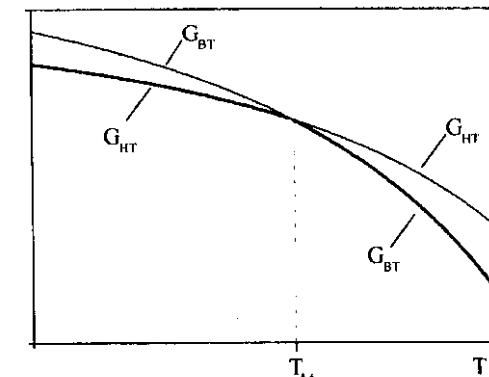


Рис. 1.11. Температурная зависимость энергии Гиббса в окрестностях фазового перехода первого рода. Функции $G(T)$ пересекаются в точке $T_{\phi n}$. Термодинамически стабильной является фаза с минимальной энергией Гиббса. Жирной линией показана равновесная зависимость $G(T)$

Из условия равновесия при фазовом переходе первого рода при температуре $T_{\phi n}$

$$G_{HT}(T_{\phi n}) = H_{HT}(T_{\phi n}) - T_{\phi n} \cdot S_{HT}(T_{\phi n}) = G_{BT}(T_{\phi n}) = H_{BT}(T_{\phi n}) - T_{\phi n} \cdot S_{BT}(T_{\phi n})$$

следует, что

$$H_{BT}(T_{\phi n}) - H_{HT}(T_{\phi n}) = T_{\phi n} (S_{BT}(T_{\phi n}) - S_{HT}(T_{\phi n})).$$

Поскольку энтропия меняется скачком, то и энтальпия также меняется скачком. На рис. 1.12 показана температурная зависимость энтальпии при фазовом переходе первого рода.

Низкотемпературная фаза вещества нагревается, и её энталпия растёт с температурой, что показано на рисунке как линия $H_{HT}(T)$. При некоторой температуре $T_{\phi n}$ фаза прекращает своё существование, а вместо неё возникает другая фаза того же состава, но с иными свойствами. При увеличении температуры энталпия новой высокотемпературной фазы, обозначенной на рисунке линией $H_{BT}(T)$, возрастает обычным порядком. Переход от линии $H_{HT}(T)$ к линии $H_{BT}(T)$ и составляет, по сути, фазовый переход из низкотемпературной в высокотемпературную фазу. При охлаждении образца ситуация воспроизводится в обратном порядке: снижение температуры уменьшает энталпию высокотемпературной фазы вдоль линии $H_{BT}(T)$, а при температуре $T_{\phi n}$ она исчезает, но появляется низкотемпературная фаза. При дальнейшем снижении температуры энталпия образовавшейся низкотемпературной фазы уменьшается по линии $H_{HT}(T)$.

Для окрестностей фазового перехода по варианту 3, показанному на рис. 1.12, температурная зависимость теплоёмкости показана на рис. 1.13. Теплоёмкости низкотемпературной и высокотемпературной фаз, т. е. до и после фазового перехода, никак не связаны. Непосредственно в точке фазового перехода теплоёмкость обращается в бесконечность, поскольку увеличение энталпии происходит изотермически при температуре $T_{\phi n}$:

$$C_p(T_{\phi n}) = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p = \frac{\Delta H}{0} = \infty.$$

До и после фазового перехода первого рода коэффициент термического расширения ведёт себя примерно так же, как и теплоёмкость, т. е. имеются две никак не связанные между собой зависимости $\alpha_{HT}(T)$ для $T < T_{\phi n}$ и $\alpha_{BT}(T)$ для $T > T_{\phi n}$.

Термодинамические свойства вещества в окрестностях фазового перехода описываются традиционным способом, но накладываются ограничения на температурный интервал, на котором эти функции применимы. К примеру, 1-адамантанол имеет фазовый переход в твёрдом состоянии при температуре 357,1 К и плавится при температуре 559,2 К. Теплоёмкость аппроксимируется полиномом

$$C_p = A + BT \text{ (Дж/мольК)}$$

с коэффициентами

$$\text{Кр.II} \quad A = -51,01; \quad B = 0,831 \quad 310 < T < 357,1 \text{ К};$$

$$\text{Кр.I} \quad A = 215,4; \quad B = 0,310 \quad 357,1 < T < 559,2 \text{ К};$$

Жидк. $A = 155,1; \quad B = 0,437 \quad 559,2 < T < 610 \text{ К.}$

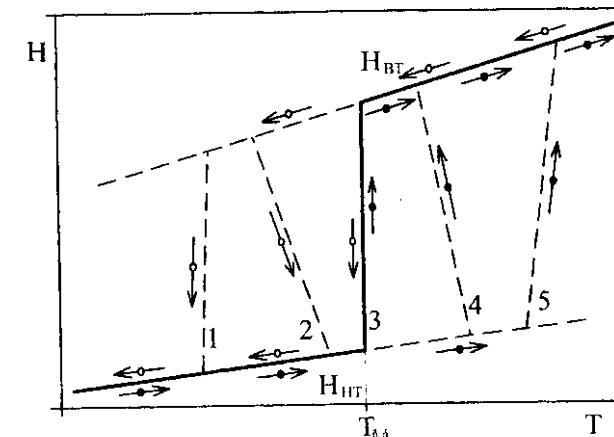


Рис. 1.12. Температурная зависимость энталпии при фазовом переходе первого рода. H_{BT} – энталпия высокотемпературной фазы, H_{HT} – низкотемпературной. Стрелочки с пустыми кружками показывают изменения энталпии при охлаждении, закрашенными – при нагревании. Сплошная линия показывает изменение энталпии в равновесных условиях, пунктирные линии – варианты фазовых переходов в неравновесных условиях (помечены цифрами, обсуждаются в тексте)

Приращения энтропии и энталпии при нагревании рассчитываются из температурной зависимости теплоёмкости $C_p(T)$ по формулам

$$H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

и

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

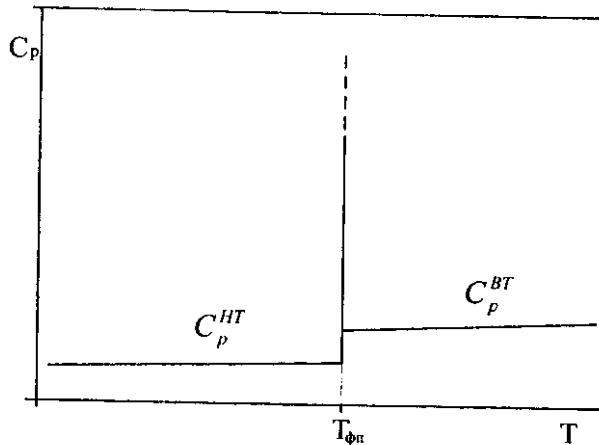


Рис. 1.13. Температурная зависимость теплоёмкости при фазовом переходе первого рода. Теплоёмкость непосредственно в точке перехода при $T_{\phi n}$ обращается в бесконечность

отдельно для низкотемпературной фазы ($T_2 < T_{\phi n}$) и высокотемпературной фазы ($T_1 > T_{\phi n}$). При достижении низкотемпературной фазой точки перехода при $T_{\phi n}$ нагревание прекращается и начинается фазовый переход. Он происходит постепенно, по мере поступления тепла извне. Если обозначить долю высокотемпературной фазы через x , то изменение энталпии в процессе фазового перехода можно представить в виде

$$H(T_{\phi n}) = xH_{BT}(T_{\phi n}) + (1-x)H_{HT}(T_{\phi n}).$$

Величина

$$\Delta_{tr}H = H_{BT}(T_{tr}) - H_{HT}(T_{tr})$$

называется энталпией перехода, а

$$\Delta_{tr}S = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr}}$$

— энтропией перехода. Здесь мы заменили кириллические подстрочные символы на латинские ($T_{\phi n}$ на T_{tr}), поскольку в специализированной отечественной литературе для термодинамических рассчётов принято использовать латинские обозначения.

Мы рассмотрели особенности термодинамических функций при равновесном фазовом переходе первого рода. Но равновесный переход при температуре $T_{\phi n}$ — лишь один из возможных вариантов. На рис. 1.12 он обозначен цифрой 3. Возможны и другие варианты. Причиной этому является механизм появления новой фазы. Когда температура вещества достигла значения $T_{\phi n}$, должно начаться образование новой фазы. Механизм образования может быть разным. Если это плавление или кипение, то в образующихся фазах нет ближнего порядка. Молекулы и атомы поодиночке отрываются от кристалла или поверхности жидкости, и увеличение количества новой фазы на атомном уровне происходит «поштучно», начиная с одной молекулы. При этом вся подводимая к веществу энергия расходуется на увеличение энергии каждой из молекул или атомов. Схематично это показано на рис. 1.14.

Различия между газом и жидкостью носят количественный, а не качественный характер. Молекулы в жидкости отличаются от молекул в газе величиной средней энергии. Поскольку теплоёмкость газа ниже теплоёмкости жидкости, это количественное различие может быть уменьшено нагреванием смеси газа и жидкости до какого угодно малого значения, и тогда различия между жидкостью и газом исчезают. Именно это явление происходит в критической точке линии равновесия жидкость-пар.

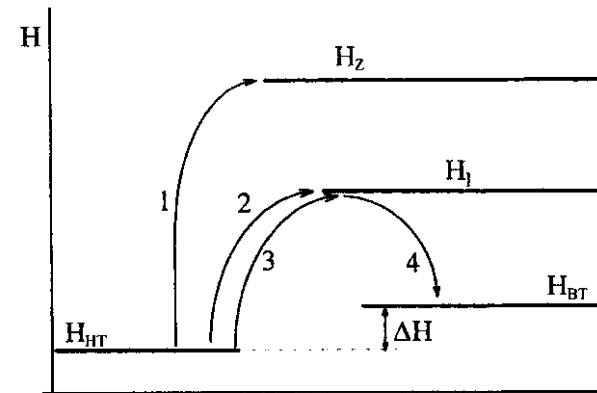


Рис. 1.14. Схема изменения средней энергии молекулы при фазовом переходе твёрдо-газообразное (1), твёрдо-жидкое (2) и твёрдо-твёрдое (3+4)

При фазовом переходе из низкотемпературной фазы твёрдого тела в высокотемпературную, но тоже твёрдую, молекула преодолевает энергетический порог. Ей нужно оторваться от ближайшего окружения в кристаллической структуре низкотемпературной фазы и затем образовать новые связи с кристаллическим окружением в структуре высокотемпературной фазы. Разница в энергиях связей начальной и конечной фаз - $\Delta_{tr}H$, но для первоначального отрыва молекулы требуется энергия, сравнимая с теплотой плавления. В результате в твёрдом теле при фазовом переходе первого рода возникают явления перегрева и переохлаждения. Пока не образовались зародыши новой фазы, продолжается нагревание низкотемпературной фазы. Когда наконец зародыш появляется, начинается непосредственно процесс фазового превращения со скоростью $\frac{dx}{dT}$. При этом образец

поглощает энергию $\Delta_{tr}H \frac{dx}{dT}$. В условиях непрерывного нагревания

к образцу извне подводится мощность W . Если $W > \Delta_{tr}H \frac{dx}{dT}$, то фазовый переход в образце будет происходить одновременно с ростом температуры. Эта ситуация показана на рис. 1.12 как вариант 5. Если $W < \Delta_{tr}H \frac{dx}{dT}$, то образец начнёт охлаждаться, но не

ниже температуры $T_{\phi n}$. На рис. 1.12 этому соответствует вариант 4.

При охлаждении ситуация повторяется: переход из высокотемпературной фазы в низкотемпературную сопровождается переохлаждением высокотемпературной фазы ниже точки фазового перехода $T_{\phi n}$. Причём переохлаждение наблюдается в том числе для газов и жидкостей. Это объясняется тем, что зародыш кристаллической фазы должен состоять из нескольких атомов и обладать всеми элементами симметрии структуры большого кристалла. Иначе образуется аморфное твёрдое тело или стекло, в которых атомы имеют среднюю энергию, близкую к энергии атомов в кристаллическом состоянии, но дальний порядок отсутствует. Для фазовых переходов при охлаждении также возможны различные варианты изменения температуры в процессе охлаждения. Они схематично показаны на рис. 1.12 как

линии 1 и 2. Различаются эти линии, как и в случае нагревания, по соотношению скорости выделения тепла при обратном превращении из высоко- в низкотемпературную фазу ($\Delta_{tr}H \frac{dx}{dT}$) и скоростью отвода тепла в окружающую среду при охлаждении (W).

Заканчивая обсуждение термодинамического описания фазового перехода первого рода, можно выделить его главные особенности.

Равновесный фазовый переход первого рода происходит изотермически при фиксированной температуре, называемой точкой перехода (примеры: точка кипения, точка плавления, точка затвердевания, тройная точка).

Фазовый переход первого рода характеризуется температурой перехода (T_{tr}), энталпией перехода ($\Delta_{tr}H$), энтропией перехода ($\Delta_{tr}S$), дополнительно может присутствовать информация о скачке объёма (плотности).

Измеренные в неравновесных условиях (нагревание и охлаждение), температуры прямого и обратного переходов не совпадают, обязательно имеет место температурный гистерезис.

Значения теплоёмкостей и коэффициентов термического расширения для высоко- и низкотемпературной фаз независимы: функции $C_p(T)$ и $\alpha(T)$ для $T < T_{\phi n}$ никак не связаны с функциями для $T > T_{\phi n}$.

Непосредственно в точке перехода равновесное значение теплоёмкости обращается в бесконечность: $C_p(T_{tr})=\infty$.

1.3.2. Термодинамические модели: фазовый переход второго рода

Энталпия вещества как функция температуры, даже оставаясь непрерывной, может иметь различные особенности. Теплоёмкость, как производная энталпии по температуре, также будет иметь особенности. В окрестностях особой точки, т. е. в окрестностях точки фазового перехода, она возрастает на десятки и сотни процентов от регулярного значения, которое соответствует моделям решёточной теплоёмкости, обсуждавшимся в подразд. 1.1 “Теплоёмкость”. Такое поведение теплоёмкости, если оно обнаружено экспериментально, однозначно интерпретируется как проявление фазового перехода второго рода. Для непрерывной функции энталпии с нерегулярным поведением

два характерных примера таких особенностей энталпии и теплоёмкости, встречающихся при экспериментальных исследованиях, показаны на рис. 1.15.

В первом случае при приближении к температуре перехода теплоёмкость нарастает до очень больших значений, а после завершения перехода спадает до значений регулярной зависимости. За температуру перехода принимается температура максимума теплоёмкости. С обеих сторон от точки перехода теплоёмкость непрерывно спадает, скачка теплоёмкости нет. По внешнему сходству кривой $C_p(T)$ с греческой буквой "лямбда" (λ) такие фазовые переходы называются "лямбда-переходы".

Во втором случае теплоёмкость возрастает при нагревании до некоторой температуры, а затем скачком возвращается к регулярному значению, соответствующему модели решёточной теплоёмкости. В этом случае имеется разрыв в температурной зависимости теплоёмкости. За температуру фазового перехода принимается температура максимума теплоёмкости, она же температура, при которой теплоёмкость меняется скачком.

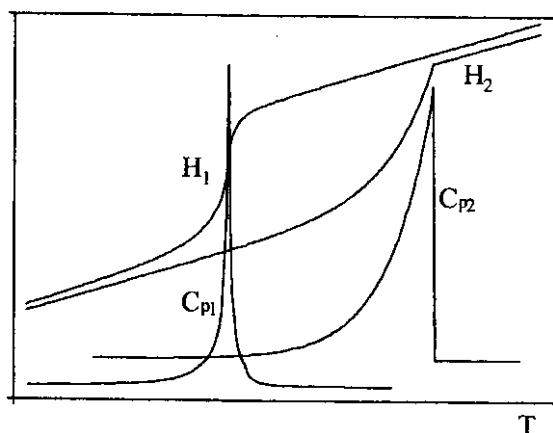


Рис. 1.15. Особенности функции $H(T)$ и $C_p(T)$ при фазовых переходах второго рода. Показаны два случая особенностей функции $C_p(T)$: 1) отсутствие скачка теплоёмкости ("лямбда-переход") и 2) скачок теплоёмкости при переходе

Классификация фазовых переходов по производным энергии Гиббса, предложенная Эренфестом, стимулировала работы по теории фазовых переходов второго рода. Чисто термодинамический подход (П. Эренфест, А. Пиппард, Л. Тисса) заключается в рассчёте аномалий температурной зависимости теплоёмкости на основании исключительно термодинамических преобразований. Такой подход не даёт однозначного описания поведения теплоёмкости, но предоставляет большое количество вариантов функциональной зависимости $C_p(T)$. На основе набора вариантов, различающихся соотношением теплоёмкостей до и после перехода, величиной теплоёмкости в точке перехода и т. д., строится классификация (варианты 1, 2, 2a, 2b, 3, 3a, 3b, 3c). Затем для конкретного вещества на основании экспериментальной зависимости подбирается вариант из классификации, наилучшим образом соответствующий экспериментальным данным.

Иной подход был использован в 1937 г. Л. Ландау. Приняв постулат Эренфеста о том, что при фазовом переходе второго рода теплоёмкость имеет скачок, Ландау разработал феноменологическую теорию. В основе теории лежит понятие о параметре порядка. Это некая величина, характеризующая состояние вещества и вносящая вклад в энергию Гиббса. Например, в структуре бинарного соединения имеются позиции, которые с равной вероятностью могут занимать атомы обоих сортов. Если при изменении температуры вероятность заселения позиции одним из атомов становится больше, чем вероятность заселения другим атомом, то энергия кристалла меняется. Параметром порядка в данном случае является разность вероятностей нахождения атомов двух сортов в этой позиции. Для магнитных фазовых переходов параметром порядка является разница в количестве атомных магнитных моментов, ориентированных по направлению магнитного поля и против направления магнитного поля. В сегнетоэлектрических материалах параметром порядка может быть величина дипольного момента элементарной ячейки.

Если обозначить параметр порядка через η , то энергия Гиббса может быть представлена в виде разложения по степеням параметра порядка:

$$G(P, T, \eta) = G_0 + a_1 \eta + a_2 \eta^2 + a_3 \eta^3 + a_4 \eta^4 + \dots$$

Такое разложение всегда возможно, если потенциал Гиббса является аналитической функцией. Идея использования параметра

порядка заключается в том, что он отличен от нуля в низкотемпературной фазе, но в точке фазового перехода обращается в ноль. Если симметрия высокотемпературной фазы отличается от симметрии низкотемпературной фазы, то коэффициенты при слагаемых с нечетной степенью по η в формуле разложения обращаются ноль. В свою очередь, коэффициенты в разложении также зависят от температуры и давления:

$$G(P, T, \eta) = G_0 + A(P, T)\eta^2 + B(P, T)\eta^4 + \dots$$

Для простоты анализа зависимость коэффициента $A(P, T)$ от температуры считается линейной:

$$A(P, T) = a(P)(T - T_{\phi n}),$$

а коэффициент $B(P, T)$ вообще считается не зависящим от температуры и положительным. Теперь разложение энергии Гиббса принимает вид

$$G(P, T, \eta) = G_0 + a(P)(T - T_{\phi n})\eta^2 + B(P)\eta^4 + \dots$$

Температурная зависимость параметра порядка вблизи точки перехода определяется из условия минимальности энергии Гиббса:

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0 = 2a(P)(T - T_{\phi n})\eta + 4B(P)\eta^3,$$

$$\eta^2 = \frac{a}{2B}(T_{\phi n} - T).$$

Этот результат представляет большой интерес для исследований температурной зависимости свойств твёрдых тел при фазовых переходах, поскольку параметр порядка зачастую связан с практически важными характеристиками исследуемых объектов. Для магнитных и сегнетоэлектрических фазовых переходов параметром порядка является намагниченность M и дипольный момент элементарной ячейки.

Энтропия вблизи точки фазового перехода такова:

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} = S_0 - \frac{a^2}{2B}(T_{\phi n} - T).$$

Воспользовавшись формулой для теплоёмкости

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p,$$

получим для низкотемпературной фазы

$$C_p = C_{p0} + \frac{a^2}{2B} T.$$

Для высокотемпературной фазы теплоёмкость не содержит второго слагаемого, пропорционального температуре, поскольку в высокотемпературной фазе параметр порядка равен нулю. Таким образом, при фазовом переходе второго рода скачок теплоёмкости в точке перехода составляет

$$\Delta C_p = \frac{a^2}{2B} T_{\phi n}.$$

Результаты феноменологической теории фазовых переходов второго рода, разработанной Ландау, широко используются в настоящее время и послужили основой для дальнейших работ в этой области, в частности для разработки флюктуационной теории фазовых переходов. Тем не менее для большинства исследованных фазовых переходов температурные зависимости измеряемых параметров плохо согласуются с предсказаниями теории Ландау.

В качестве примера можно привести упорядочение-разупорядочение атомов меди и цинка в латуни состава CuZn. Именно этот пример использовали Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц в 5-м томе ("Статистическая физика") многотомного курса теоретической физики для иллюстрации феноменологической теории фазовых переходов второго рода. Латунь CuZn при низких температурах имеет кубическую решётку с атомами одного сорта (для определённости примем Zn) в вершинах и другого сорта (Cu) в центрах кубических ячеек (решётка Бравэ – простая кубическая). Эта форма латуни полностью упорядочена. С ростом температуры начинается частичное разупорядочение. В позициях атомов меди могут оказаться атомы цинка и наоборот. Параметр порядка определяется формулой

$$\eta = \frac{w_{Cu} - w_{Zn}}{w_{Cu} + w_{Zn}},$$

где w_{Cu} и w_{Zn} – вероятность нахождения в каком-либо узле атома меди или цинка. Параметр порядка уменьшается от 1 до 0 при нагревании, и при температуре около 741 К вероятность нахождения атомов меди и цинка во всех позициях становится одинаковой. Симметрия кристаллической структуры при этом меняется с простой кубической на объёмно центрированную кубическую. Изменение происходит в момент, когда параметр порядка точно становится равным нулю. Теория предсказывает

линейный рост теплоёмкости при приближении к $T = 741$ К и постоянство теплоёмкости сразу после перехода ($T > 741$ К).

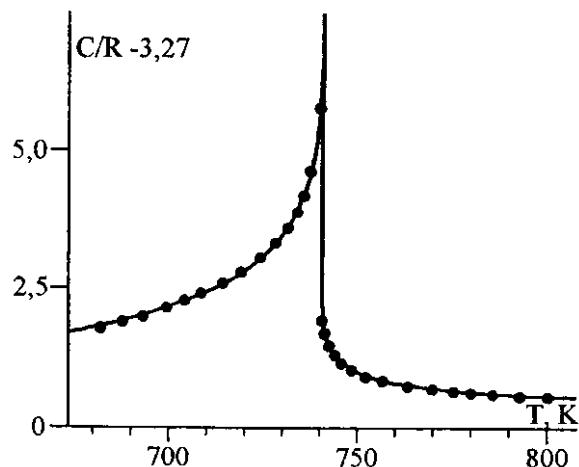


Рис. 1.16. Температурная зависимость теплоёмкости при фазовом переходе в латуни CuZn

Тщательные калориметрические исследования показали, что температурная зависимость теплоёмкости выглядит иначе. На рис. 1.16 показаны результаты измерения теплоёмкости латуни CuZn. Видно, что форма пика слабо похожа на треугольную. Теплоёмкость после перехода не обращается в нуль, а спадает постепенно, хотя и достаточно быстро, на интервале температур порядка 30–40 К. Имеется достаточно оснований утверждать, что фазовый переход упорядочения-разупорядочения в латуни CuZn больше похож на лямбда-переход. Следует обратить внимание на то, что теплоёмкость латуни до фазового перехода существенно превышает классическое значение теплоёмкости $3R$ примерно на $2R$, т. е. на 60 %. Эта величина достаточно большая и вносит в термодинамические функции латуни существенный вклад, поскольку термодинамические функции получаются интегрированием теплоёмкости, а в данном случае температурный интервал интегрирования добавочного вклада в теплоёмкость достигает сотни градусов. Непосредственно в максимуме теплоёмкости аномальный вклад достигает значения $6R$, т. е.

полная измеряемая в эксперименте теплоёмкость в точке перехода в 3 раза превышает регулярное значение.

После разработки теории Ландау дальнейшее развитие теории фазовых переходов второго рода продолжалось по пути уточнения температурной зависимости теплоёмкости в ближайших окрестностях точки перехода. Было обнаружено, что для фазовых переходов с различными механизмами превращений в разных веществах теплоёмкость возрастает примерно одинаково по степенному закону

$$C_p \sim \frac{1}{(T - T_{dd})^\alpha}$$

с очень близкими значениями показателя степени $\alpha \approx 0,1$. Точное значение показателя очень важно для проверки теоретических моделей, но для расчёта термодинамических функций оно не так важно, поскольку степенной закон возрастания теплоёмкости справедлив лишь на очень небольшом температурном интервале в ближайших окрестностях точки фазового перехода и интегральный вклад этого участка теплоёмкости в термодинамические функции несуществен.

Заканчивая обсуждение термодинамического описания фазового перехода второго рода, можно выделить его главные особенности.

Равновесный фазовый переход второго рода имеет максимум теплоёмкости при некоторой температуре, принимаемой за температуру перехода.

Фазовый переход второго рода характеризуется температурой перехода (T_{tr}) и температурной зависимостью $C_p(T)$, иногда сообщается амплитуда пика теплоёмкости (скакок теплоёмкости), обозначаемая как $\Delta C_p(T)$.

Температурный гистерезис отсутствует.

1.3.3. Механизмы фазовых переходов

Температурная зависимость теплоёмкости при фазовом переходе в твёрдом теле зависит от того, из какой фазы в какую происходит этот самый переход. Начальное и конечное состояния вещества при фазовом переходе различаются по величине полной энергии. Когда мы рассматривали колебательную энергию атомов в твёрдом теле, то определяли его теплоёмкость как производную энергии по температуре. Колебательная энергия атомов, как проявление

упрого взаимодействия между ними, присуща всем без исключения твёрдым телам и поэтому решёточный вклад в теплоёмкость есть у всех без исключения твёрдых тел. Поэтому он и важен, поэтому мы и рассматривали его в первую очередь. Но кроме колебательной энергии в твёрдом теле существуют и другие виды энергии, способные меняться с температурой: электронная конфигурация невзаимодействующего атома; положение атома в кристаллической структуре; магнитное взаимодействие между атомами; электрическое взаимодействие между ионами; распределение электронов проводимости по энергиям и т. п. Каждый из этих вкладов в полную энергию твёрдого тела даст свой вклад в теплоёмкость. Мы не будем обсуждать здесь все механизмы дополнительных вкладов в теплоёмкость. Ограничимся лишь общими закономерностями.

Условно можно разделить вклады в энергию на кооперативные и некооперативные. Различия между ними можно проиллюстрировать на примере двух моделей колебаний атомов в твёрдом теле. В модели Дебая все атомы колеблются согласованно. При замене части атомов на более тяжелые или более лёгкие меняется весь колебательный спектр. Предметом изучения является именно спектр. Особенности спектра колебаний приводят к особенностям теплоёмкости. В модели Эйнштейна каждый атом колеблется индивидуально. Частота его колебаний никак не зависит от того, что атомы упорядочены в трёхмерную изотропную систему, слоистую или цепочечную структуру. Для расчёта энергии колебаний всего твёрдого тела достаточно определить энергию колебаний отдельного атома и умножить её на количество атомов в веществе. Это пример энергетического вклада некооперативного характера.

Рассмотрим случай, когда у атома имеется два электронных состояния, E_1 и E_2 , различающихся по энергиям на величину ΔE :

$$E_2 = E_1 + \Delta E.$$

Вероятность найти атом в состоянии с энергией E_1 обозначим через w_1 , а в состоянии с энергией E_2 – через w_2 . Отношение этих вероятностей при температуре T определяется в статистической термодинамике как

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{\exp(-\frac{E_2}{kT})}{\exp(-\frac{E_1}{kT})} = \exp(-\frac{\Delta E}{kT}).$$

Вклад в среднюю энергию атомов дополнительно к колебательной составляет

$$\langle E \rangle = \frac{E_1 w_1 + E_2 w_2}{w_1 + w_2} = \frac{E_1 w_1 + E_1 w_2 + \Delta E w_2}{w_1 + w_2} = E_1 + \Delta E \frac{\exp(-\frac{\Delta E}{kT})}{1 + \exp(-\frac{\Delta E}{kT})}.$$

При низких температурах, когда $kT \ll \Delta E$, значение $\exp(-\frac{\Delta E}{kT})$ близко к нулю и средняя энергия атомов близка к E_1 . При высоких температурах значение $\exp(-\frac{\Delta E}{kT})$ стремится к единице и средняя энергия атомов стремится к $\frac{1}{2}(E_1 + E_2)$. Вклад в теплоёмкость от этого дополнительного механизма составит

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = N_A \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = R \left(\frac{\Delta E}{kT} \right)^2 \frac{1}{\left(1 + \exp(\frac{\Delta E}{kT}) \right)^2}.$$

График зависимости энергии и теплоёмкости от температуры в приведённых координатах показан на рис. 1.17. Такие зависимости $C_p(T)$ называются аномалиями Шоттки. Вообще говоря, фазовым переходом это явление называть не принято, но для экспериментальных калориметрических исследований, когда зачастую не известны процессы, вызывающие аномалии теплоёмкости, следует иметь в виду возможность такого механизма, дающего вклад в энергию исследуемого объекта.

Некооперативный характер носят изменения электронной конфигурации отдельных атомов. Например, соединения редкоземельных элементов без магнитного упорядочения обладают способностью к перестройке внутренних электронных орбиталей. При калориметрических измерениях это проявляется как аномалия Шоттки. Аналогичное явление имеет место в соединениях со структурой шпинели $M^{2+}M^{3+}_2O_4$. Двух- и трёхвалентные катионы распределены по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям. Поскольку распределение меняется с ростом температуры, в теплоёмкости шпинелей тоже присутствует дополнительный вклад, соответствующий аномалии Шоттки. Схожий механизм имеют процессы перераспределения атомов по нескольким позициям, например в цеолитах, каркасных гидратированных алюмосиликатах. Их состав можно представить в общем виде как

$(M^+)_x(M^{2+})_y[Al_{x+2y}Si_mO_{2x+4y+2m}] \cdot nH_2O$. M^+ и M^{2+} – соответственно одно- и двухвалентные катионы. В структуре цеолита они могут быть распределены по нескольким позициям, энергетически неэквивалентным. С ростом температуры происходит перераспределение катионов, что должно сопровождаться аномалией Шоттки. В случае цеолитов, однако, это будет не один вклад (от одного типа атомов), а одновременно несколько вкладов с разными энергиями и разным количеством атомов. Поэтому

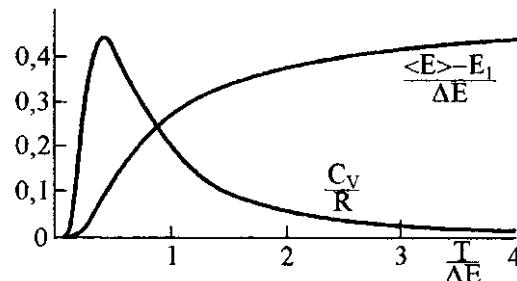


Рис. 1.17. Температурная зависимость теплоёмкости и энергии двухуровневой системы, известная как «аномалия Шоттки»

обнаружить такой эффект в чистом виде в температурной зависимости теплоёмкости будет гораздо сложнее. Тем не менее дополнительный вклад в теплоёмкость он даёт.

Кооперативные механизмы аномалии теплоёмкости, проявляющиеся как фазовые переходы второго рода, гораздо разнообразнее, а математическое описание температурной зависимости их сложнее. Суть проблемы можно проиллюстрировать на примере системы магнитных диполей. Каждый из диполей имеет собственный магнитный момент μ и во внешнем магнитном поле H может быть ориентирован по направлению магнитного поля или против направления магнитного поля. В первом случае энергия диполя будет $-\mu H$, во втором $+\mu H$. Таким образом, мы имеем систему с двумя уровнями энергии, как и в случае некооперативных механизмов, приводящих к аномалии Шоттки в теплоёмкости. Принципиальное отличие кооперативного механизма возникновения энергетического вклада в полную энергию вещества, и магнитного взаимодействия в

частности, заключается в том, что перераспределение атомов по энергетическим уровням приводит к изменению разницы в энергии между уровнями. Действительно, если вдоль поля ориентирована некоторая часть диполей $1-x$, а против поля – оставшаяся часть x , то система диполей создаёт дополнительный вклад в магнитное поле, поскольку суммарный магнитный момент M системы из N диполей отличен от нуля:

$$M = N[(1-x)\mu - x\mu] = (1-2x)N\mu.$$

В нулевом внешнем поле ферромагнитные вещества имеют остаточную намагниченность J и как следствие вклад магнитной энергии в полную энергию вещества. При нагревании соотношение диполей с ориентировкой по полю и против поля меняется, одновременно меняется и величина остаточной намагниченности, уменьшая разницу в энергиях между противоположно ориентированными диполями. Количественное описание этого процесса затруднено многими факторами, в том числе и доменной структурой ферромагнетиков. Самопроизвольная намагниченность ферромагнетиков меняется с температурой по закону Блоха:

$$J = J_0(1-\alpha T^{\frac{1}{2}}),$$

где J_0 – намагниченность при абсолютном нуле температур. Магнитный вклад в теплоёмкость также возрастает пропорционально $T^{\frac{1}{2}}$. При температуре фазового перехода остаточная намагниченность ферромагнетика становится равной нулю, вещество становится парамагнитным. Тем не менее локальные флуктуации магнитного момента по-прежнему вносят заметный вклад в полную энергию вещества, поскольку магнитная восприимчивость χ вблизи точки перехода имеет максимальное значение а для локального значения флуктуации магнитного поля δH оценка энергии магнитного вклада составляет величину порядка $\chi \delta H^2$. При дальнейшем росте температуры магнитная восприимчивость уменьшается по закону Кюри–Вейса:

$$\chi = \frac{C}{T - \Delta},$$

где C и Δ – константы вещества.

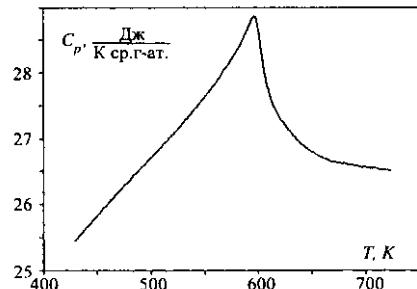


Рис. 1.18. Температурная зависимость теплоёмкости в области фазового перехода антиферромагнетик–парамагнетик в MgFe_2O_4

Теплоёмкость вещества в области магнитного фазового перехода показана на рис. 1.18. Это переход в MgFe_2O_4 , веществе со структурой шпинели. При температуре 693 К он переходит из антиферромагнитного в парамагнитное состояние. Превышение теплоёмкости в максимуме над классическим значением $3R$ составляет около 20 %.

Схожая картина наблюдается при переходе из ферримагнитного в парамагнитное состояние. В качестве примера на рис. 1.19 показана температурная зависимость теплоёмкости магнетита Fe_3O_4 тоже со структурой шпинели. Здесь превышение уже больше – около 100 %.

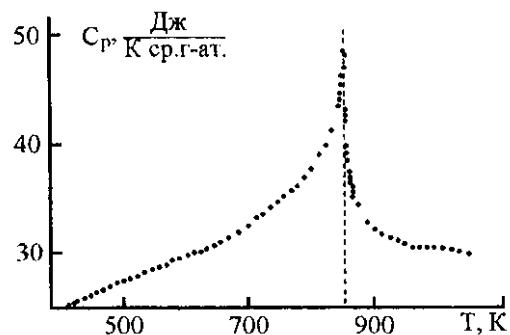


Рис. 1.19. Температурная зависимость теплоёмкости в области фазового перехода ферримагнетик–парамагнетик в Fe_3O_4 . Пунктирная линия показывает температуру перехода 848 К

Аномальный вклад в теплоёмкость выделяют с помощью температурной зависимости веществ-аналогов. Для этого необходимо найти изоструктурное вещество с близким составом, в котором фазовый переход отсутствует. Затем, измерив теплоёмкость вещества-аналога, нужно вычесть её из теплоёмкости интересующего нас вещества с фазовым переходом. Тут тоже возникают проблемы. Изоструктурное вещество с отличающимся (пусть даже слабо) составом может и наверняка будет иметь несколько иное значение характеристической температуры Дебая. А теплоёмкости веществ-аналогов совпадают только в приведённых координатах $\frac{T}{\Theta}$ (см. подразд. 1.1 “Теплоёмкость”, п. 1.1.3 “Упругий континуум”). Если для вещества без фазового перехода определить характеристическую дебаевскую температуру проблемы не составит, то для вещества с фазовым переходом определить значение Θ можно только выделив решёточную теплоёмкость из общей измеренной, включающей аномальный вклад. Но именно для выделения аномального вклада нам и нужно определить дебаевскую температуру. Таким образом, выделение аномальной части теплоёмкости, связанной с фазовым переходом, представляет серьёзную проблему. В сложных случаях трудно оценить, какова ошибка при выделении аномальной теплоёмкости.

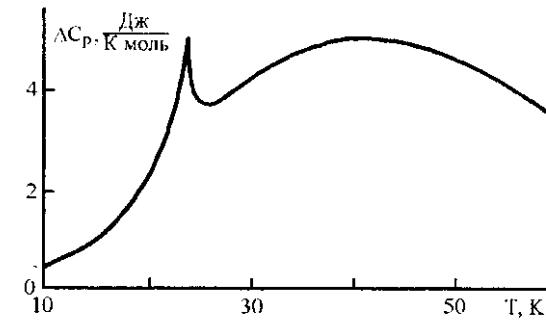


Рис. 1.20. Температурная зависимость магнитного вклада в теплоёмкость MnCl_2 , полученная вычитанием теплоёмкости CuCl_2 из теплоёмкости MnCl_2

На рис. 1.20 показан пример выделения аномального вклада в теплоёмкость при низкотемпературном магнитном фазовом переходе в дихлориде марганца $MnCl_2$. В качестве вещества-аналога выбран дихлорид меди $CuCl_2$, не имеющий магнитных фазовых переходов. Магнитный вклад выглядит очень странно: пик фазового перехода при температуре 24 К составляет лишь малую часть от всего теплового эффекта, а продолжается он после пика ещё на несколько десятков градусов. Трудно сказать, насколько такой способ выделения аномальной теплоёмкости корректен. Следует только обратить внимание на то, что исследуемый эффект происходит при очень низкой температуре, где решёточная теплоёмкость возрастает в десятки раз и ошибка в определении характеристической дебаевской температуры приводит к ошибке в решёточной теплоёмкости на десятки процентов. При высоких температурах эта проблема стоит не так остро: решёточная теплоёмкость близка к значению $3R$, что исключает большую ошибку.

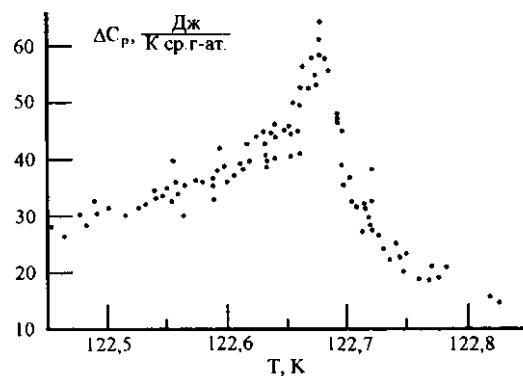


Рис. 1.21. Температурная зависимость аномального вклада в теплоёмкость KH_2PO_4 в ближайших окрестностях перехода сегнетоэлектрик-паразелектрик. Решёточная теплоёмкость вычтена

Мы уделили очень большое внимание магнитным фазовым переходам, поскольку все закономерности в температурной зависимости теплоёмкости при этих переходах воспроизводятся при фазовых переходах электрической природы и некоторых

других механизмах. Для примера на рис. 1.21 показана аномальная часть теплоёмкости дигидрофосфата калия KH_2PO_4 в окрестностях перехода сегнетоэлектрик – паразелектрик. Из экспериментальных данных по теплоёмкости был вычен решёточный вклад. Значения теплоёмкости в максимуме пика в два с половиной раза превышают классическое значение $3R$. Форма пика соответствует «лямбда-переходу». Разброс точек вызван тем, что измерения проводились с малым приращением температуры: от 0,014 до 0,05 К. В работе ставилась цель – выяснить детали температурной зависимости теплоёмкости в самых ближайших окрестностях точки фазового перехода.

На рис. 1.20 и 1.21 показаны аномальные вклады при фазовых переходах, т. е. экспериментальная теплоёмкость за вычетом регулярного вклада. Для того чтобы не спутать вклад в теплоёмкость с полной теплоёмкостью, используется греческий символ Δ . На графиках по оси ординат указаны ΔC_p , а не C_p .

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

В предыдущем разделе дана информация о теплоёмкости и коэффициенте термического расширения твёрдых тел, т. е. о тех результатах, которые дают термоаналитические измерения. В этом разделе описываются экспериментальные методики для получения данных по теплоёмкости, коэффициенту термического расширения и потере массы.

Измерение температурной зависимости теплоемкости, объема (длины) и массы образца обеспечивает исследователя той экспериментальной информацией, которой обычно оказывается достаточно для решения большинства возникающих практических задач. В связи с этим калориметрия, дилатометрия и термогравиметрия представляют собой наиболее экономически оправданный комплект методов термического анализа для исследования свойств твердых и жидкых материалов.

Два международных журнала – “Journal of Thermal Analysis and Calorimetry” и “Thermochimica Acta”, специализирующиеся на термохимии, публикуют статьи по теории и практике термического анализа. Работы, посвященные методам калориметрии, дилатометрии и термогравиметрии, составляют более половины всех статей, публикуемых в этих журналах.

2.1. Калориметрия

2.1.1. Адиабатическая калориметрия

Простейший алгоритм измерения теплоемкости таков: в систему, находящуюся в равновесии при постоянной температуре $T_{\text{нач}}$, подается некоторое количество энергии ΔQ . После достижения в системе равновесия измеряется новое установившееся значение температуры $T_{\text{кон}}$. Средняя теплоемкость системы на интервале температур от $T_{\text{нач}}$ до $T_{\text{кон}}$ принимается равной $\bar{C}(T_{\text{ср}}) = \frac{\Delta Q}{T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}}$.

Здесь $T_{\text{ср}} = (T_{\text{кон}} + T_{\text{нач}})/2$.

Этот алгоритм измерений реализуется в адиабатическом калориметре, схематично показанном на рис. 2.1.

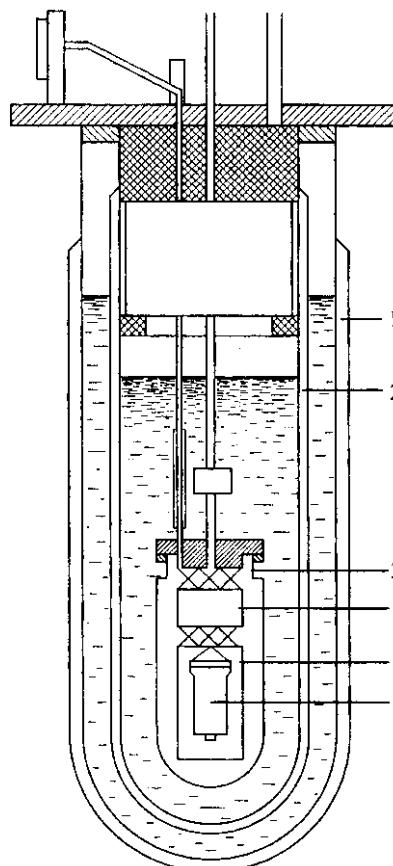


Рис.2.1. Низкотемпературный адиабатический вакуумный калориметр: 1 – сосуд Дьюара с жидким азотом; 2 – сосуд Дьюара с жидким гелием; 3 – вакуумная камера; 4 – тепловая развязка для подводящих проводов; 5 – изолирующие ширмы; 6 – калориметрическая ампула с образцом, нагревателем и термометром.

Основные функциональные элементы калориметра – контейнер для образца, нагреватель, термометр и средства адиабатизации.

Контейнер для образца иначе называют калориметрической ампулой, в зарубежной литературе для него принято название калориметр, поскольку именно в контейнере монтируются и нагреватель, и термометр. Калориметрическая ампула изготавливается из металла (никель, посеребренная медь). Это обеспечивает высокую теплопроводность и исключает градиенты температур по поверхности ампулы при низких температурах, позволяет сократить время перехода системы к равновесию после введения очередной порции тепла ΔQ . Конструкционные материалы, используемые при изготовлении калориметра, не должны иметь фазовых переходов и других тепловых аномалий в температурном интервале предполагаемых измерений.

Перед началом эксплуатации калориметрической ампулы проводятся тщательные измерения ее собственной теплоемкости. По результатам измерений рассчитывается температурная зависимость теплоемкости пустой

калориметрической ампулы $C_n(T)$. При всех последующих измерениях удельная теплоемкость (c) исследуемого вещества массой m определяется как разность между теплоемкостью контейнера с веществом и теплоемкостью пустого контейнера согласно уравнению теплового баланса:

$$\Delta Q = C(T_{cp})(T_{кон} - T_{нач}) = m c (T_{cp})(T_{кон} - T_{нач}) + C_n(T_{cp}) (T_{кон} - T_{нач}).$$

Порция энергии ΔQ вводится в систему контейнер – измеряемое вещество через нагреватель. В течение заданного интервала времени Δt на него подается электрическое напряжение. Измеряются значения напряжения U и тока I в цепи, и по ним рассчитывается величина выделившегося тепла:

$$\Delta Q = \Delta t \cdot U \cdot I.$$

Для измерения температуры используются термометры сопротивления: платиновый термометр для температур выше 13 К и полупроводниковые для температур ниже 20 К.

Адиабатические условия в эксперименте достигаются за счет вакуумной рубашки и изолирующих ширм. Откачка воздуха исключает теплообмен за счет переноса энергии молекулами газа. Температура изолирующих ширм поддерживается равной температуре калориметрической ампулы. Это исключает теплообмен за счет излучения. Сочетание вакуума и низких температур создает наилучшие условия для исключения неконтролируемого обмена теплом между системой и окружающей средой. Поэтому адиабатическая вакуумная калориметрия является основным источником экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости твердых и жидких фаз.

В результате проведения калориметрического измерения мы получаем полный набор экспериментальных значений, позволяющих определить теплоемкость вещества по формуле

$$c(T_{cp}) = 1/m \left(\frac{\Delta t \cdot U \cdot I}{T_{кон} - T_{нач}} - C_n(T_{cp}) \right)$$

Точность измерения теплоемкости тем выше, чем выше само значение теплоемкости. При оценке ожидаемой точности эксперимента следует исходить из соотношения полной теплоемкости измеряемого вещества и теплоемкости пустой калориметрической ампулы. Электрические параметры в эксперименте измеряются с очень высокой точностью: погрешность

измерений напряжения и тока составляет около 0,001 %. Точность измерений приращения температуры тоже достаточно высока – около 0,0001 К. Приращение температуры ($T_{кон} - T_{нач}$) в отдельном измерении составляет примерно 1 К при самых низких температурах и возрастает до 10 К при умеренных и высоких температурах (выше 100 К). В результате случайная ошибка калориметрических измерений оказывается на уровне 0,05 % при температурах выше 200 К. Для более низких температур эта величина больше. При самых низких температурах (ниже 5 К) случайная ошибка калориметрических измерений достигает 5 %. О случайной ошибке калориметрических измерений судят по разбросу теплоемкости пустого калориметра относительно сглаженной кривой. На рис. 2.2 показан пример такого разброса.

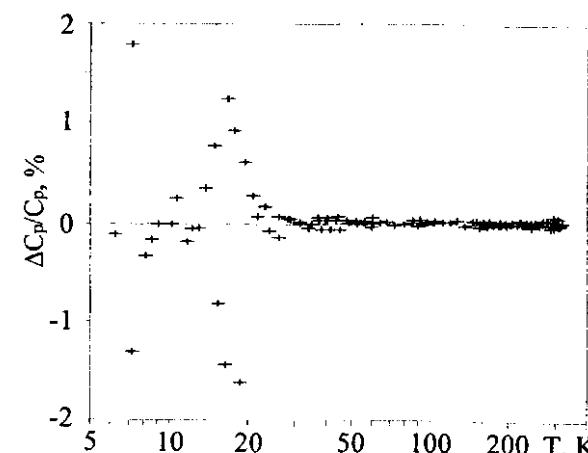


Рис. 2.2 Случайная ошибка измерений теплоемкости на адиабатическом вакуумном калориметре

Систематическая ошибка измерений на адиабатических калориметрах возникает вследствие нарушений условий адиабатичности. Кроме того, источником систематической ошибки может стать нестехиометричность образца. Если, к примеру, при изменении влажности атмосферы меняется содержание воды в образце, то измерение одного и того же образца различными авторами может дать результаты, различающиеся на проценты. Сама масса исследуемого образца определяется взвешиванием с точностью не хуже 0,005 %. Для проверки качества адиабатических условий на

калориметре используется процедура измерения стандартных веществ. К таким веществам относятся стабильные стехиометрические фазы с высокой степенью чистоты состава: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), медь, бензойная кислота. Эти вещества приняты в качестве носителей эталонных термодинамических свойств метрологическими службами отдельных стран и международными научными организациями. Теплоемкость эталонных веществ многократно измерялась в различных лабораториях на различных калориметрических установках, и метрологический анализ этих результатов проводился на самом высоком уровне. Сами вещества с соответствующими сертификатами распространяются на коммерческой основе специализированными учреждениями.

Проведя измерения эталонного вещества на калориметре, следует сравнить полученные значения теплоемкости с рекомендованными и таким образом определить качество калориметра. К примеру, на рис. 2.3 показаны отличия результатов измерений высокочистой меди на адиабатическом вакуумном калориметре от литературных данных. Отличия составляют около 0,15 % вблизи комнатной температуры и возрастают до 1 % при самых низких температурах. При этом отклонения не носят систематического характера. Такие расхождения соответствуют уровню расхождений между результатами различных метрологических лабораторий.

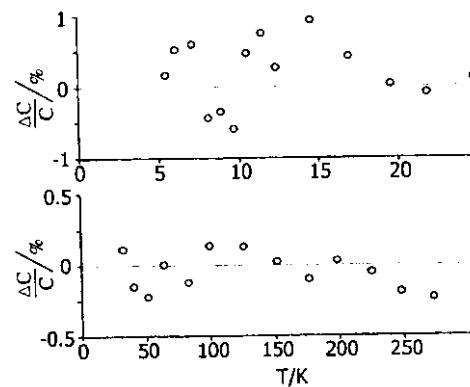


Рис. 2.3. Отличие значений теплоемкости высокочистой меди, измеренных на адиабатическом калориметре, от литературных данных

2.1.2. Соглашение об изобарической теплоёмкости

Адиабатические калориметры позволяют нам с большой точностью измерить приращение температуры вещества при передаче ему порции тепла и на этом основании рассчитать теплоёмкость. Но что это за теплоёмкость? В термодинамике существуют два вида теплоёмкости, изобарическая C_p и изохорическая C_v . Какой процесс имеет место в калориметрическом эксперименте?

Очевидно, что это не C_v . Для калориметрических измерений вещества в конденсированном состоянии используется ампула, в которую помещается образец: насыпается порошок, укладываются монокристаллы или поликристаллы или их части, наливается жидкость и т. д. Образец размещается в ампуле свободно, и его объём никак не контролируется и тем более не фиксируется. В процессе измерений образец может претерпевать фазовые превращения с изменением объёма, или его объём может значительно меняться за счёт большого коэффициента термического расширения. В качестве примера можно рассмотреть измерения теплоёмкости простейших молекулярных кристаллов – элементов VIII группы: Ne, Ar, Kr и Xe. Они имеют самый большой коэффициент термического расширения: вблизи температуры сублимации неона $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, а вблизи температуры плавления аргона, криптона и ксенона значения коэффициента термического расширения составляют соответственно $2 \cdot 10^{-3}$, $1,6 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. На интервале температур от 0 К до точки плавления (83,8 К для Ar, 115,8 К для Kr и 161,3 К для Xe) или тройной точки (25,4 К для Ne) мольный объём этих веществ в твёрдой фазе возрастает на 4,4, 8,4, 10,4 и 10,5 %. В тех же самых экспериментах при дальнейшем подъёме температуры измеряется теплота плавления (причём плавление сопровождается изменением объёма), а затем и теплоёмкость жидкой фазы. Мольный объём при плавлении возрастает на 10, 7,5 и 10 % соответственно для Ar, Kr и Xe. Очевидно, что об измерении изохорической теплоёмкости здесь и речи быть не может. Другой пример – H_2O . При плавлении льда объём вещества изотермически уменьшается примерно на 9 %. Плотность жидкой воды также не остается постоянной. Сразу после плавления (273,15 К) мольный объем продолжает уменьшаться, достигая минимума вблизи 277 К, а затем начинает увеличиваться. Точные измерения теплоёмкости воды на протяжении очень длительного времени представляли

исключительно важную задачу, поскольку через теплоёмкость воды определялась единица тепловой энергии – калория. По определению, для нагревания 1 г воды на 1° требуется 1 кал тепла. Теплоёмкость воды, однако, сама меняется с температурой. Она, так же как и мольный объём, уменьшается от точки плавления до приблизительно 313 К и затем растёт при нагревании. Многочисленные тщательные измерения проводились вблизи комнатной температуры и при почти постоянном давлении порядка одной атмосферы, поскольку этот вариант измерений легче всего реализовать на практике. Результатом таких измерений является изобарическая теплоёмкость $C_p(T)$ при $P \approx 1$ атм $\approx 10^5$ Па.

В отношении измерений теплоёмкости на других температурных интервалах такое заключение в общем случае будет неверным. Точные калориметрические измерения проводятся, как правило, на изолированных от внешней среды образцах. Ампула с образцом герметически закрывается, чтобы избежать изменения массы её содержимого. Если измерения проводятся при очень низкой температуре, то воздух из ампулы откачивается, поскольку при низких температурах он переходит из газообразного в жидкое и даже твёрдое состояние, а тепловые эффекты изменения агрегатного состояния воздуха могут внести большие ошибки в теплоёмкость измеряемого вещества. При низких температурах теплопроводность за счёт излучения становится пренебрежимо мала, и чтобы ускорить достижение теплового равновесия после ввода очередной порции тепла, в ампулу перед герметизацией добавляется газообразный гелий. В соответствии с уравнением состояния

$$PV = RT$$

давление гелия при низких температурах (порядка 10 К) составляет несколько процентов от исходного значения. При введении порции тепла растёт температура калориметрической ампулы вместе с содержимым, а вместе с температурой растёт давление. Если калориметрическая ампула герметизируется перед экспериментом, то эта ситуация повторяется во время измерений при повышенных температурах.

Вернёмся вновь к молекулярным кристаллам Ne, Ar, Kr и Xe. Все они в твёрдом состоянии существуют с газовой фазой того же состава. При нулевой температуре давление газовой фазы равно нулю, но при нагревании оно растёт. Чем выше температура, тем выше давление газовой фазы. Особенность молекулярных кристаллов Ne, Ar, Kr и Xe в том, что температурный интервал существования

кристаллической фазы очень мал и на этом интервале температур давление должно вырасти от нуля до атмосферного. Давление возрастает в 1000 раз на интервале температур 12 К для Ne, 24 К для Ar, 42 К для Kr и 57 К для Xe. Очевидно, что теплоёмкость, измеренная при таких условиях, совсем не изобарическая. Тем не менее результаты калориметрических измерений принимаются как C_p .

Определим, насколько обосновано это соглашение и какова величина возможной ошибки при использовании C_p . Различия между C_p и C_V заключаются в том, что при изохорическом процессе всё получаемое системой тепло идёт на увеличение внутренней энергии, а при изобарическом часть тепла расходуется на совершение работы. Тепло, переданное системе, идёт на увеличение энтропии, температуры, объёма и давления. Все термодинамические потенциалы связаны между собой соотношениями

$$F = U - TS,$$

$$G = H - TS,$$

$$H = U + PV,$$

$$G = F + PV.$$

Приращения термодинамических потенциалов связаны друг с другом через приращения произведений $d(TS)$ и $d(PV)$, имеющих размерность энергии. Дифференциал $d(TS)$ соответствует приращению тепловой энергии, а $d(PV)$ – “механической”. Посмотрим, как меняются эти слагаемые при нагревании твёрдых тел от температуры абсолютного нуля до температуры плавления T_{nn} . Для оценки изменений воспользуемся соотношением

$$\int_{x_1}^{x_2} dF(x) = F(x_2) - F(x_1) = \Delta F.$$

При абсолютном нуле температур $TS = 0$ и

$$\Delta(TS) = T_{nn}S(T_{nn}).$$

Значения $T_{nn}S(T_{nn})$ составляют для Ne, Ar, Kr и Xe соответственно 310, 3200, 6300 и 10500 Дж/моль. Приращение “механического” вклада равно

$$P(T_{nn})V(T_{nn}) - P(T=0)V(T=0).$$

Принимая $P(T=0) = 0$, получаем оценку приращения “механического” вклада:

$$\Delta(PV) = P(T_{nn})V(T_{nn}).$$

Для Ne, Ar, Kr и Xe это приращение составляет 1,4, 2,5, 3,0 и 3,8 Дж/моль. Сравнивая $\Delta(TS)$ и $\Delta(PV)$, видим, что

“механическая” составляющая приращения термодинамических потенциалов пренебрежимо мала по сравнению с тепловой составляющей. Различия между C_p и C_v для твёрдых тел очень малы и при использовании C_p вместо C_v , или, наоборот, ошибка не превышает десятых долей процента. Эта оценка завышена, поскольку получена на примере молекулярных кристаллов, температурный интервал существования которых очень мал, температуры кипения и плавления низки и как следствие произведение $T_{\text{пп}}S(T_{\text{пп}})$ очень мало по сравнению с другими веществами.

Более детально соотношение между C_p и C_v обсуждается в подразд. 1.2 “Термическое расширение твёрдых тел”, п. 1.2.2 “Термодинамический подход”.

2.1.3. Калориметрия теплового потока

Если вещество, имеющее температуру $T_{\text{нач}}$, поместить в окружение с температурой $T_{\text{кон}}$, то вещество начнет обмениваться теплом с окружающей средой и его температура начнет изменяться, стремясь к значению $T_{\text{кон}}$. Калориметрия Тиана–Кальве, или, иначе, калориметрия теплового потока, основана на измерении количества теплоты, поглощаемой или выделяемой телом при изменении температуры окружающей среды. Формула для расчета теплоемкости в этом случае полностью соответствует формуле, используемой в адиабатической калориметрии: $\bar{C}(T_{\text{ср}}) = \frac{\Delta Q}{T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}}$. Принципиальное

различие между этими двумя методами заключается в том, что в адиабатической калориметрии система получает строго заданное количество тепла и затем измеряется изменение ее температуры, а в калориметрии теплового потока изменяется температура и затем измеряется количество тепла, которым вещество обменялось с окружающей средой.

Основные функциональные элементы калориметра теплового потока: контейнер для образца, печь для нагревания, термометр, система регистрации теплового потока и система контроля температур. В отличие от адиабатической калориметрии, контейнер для образца представляет собой тонкостенный тигель, единственная задача которого – быть вместилищем образца. Никаких других функций он не несет, поскольку оснащение контейнера любыми дополнительными приспособлениями увеличивает его массу и

теплоемкость. При изменении температуры тепловой поток к тиглю будет идти на нагревание и вещества, и всех дополнительных элементов, снижая точность измерений. Кроме того, температура образца в равновесии равняется температуре окружающей среды и нет необходимости размещать термометр внутри контейнера с веществом, достаточно измерить температуру окружения. Печь нагревает одновременно и тигель с образцом, и окружающие элементы калориметра. Принципиально важным компонентом калориметров теплового потока становится блок контроля температуры, поскольку от точности задания и стабильности поддерживания температуры напрямую зависит точность измерений. Измеритель теплового потока представляет собой термопару или блок термопар, измеряющих разность температур между тиглем с веществом и окружающей средой.

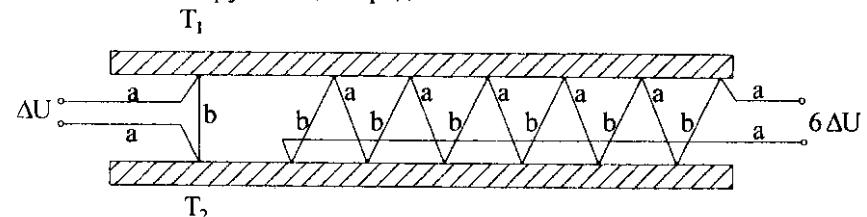


Рис. 2.4. Регистрация теплового потока с помощью термопар. Температуры верхней (T_1) и нижней (T_2) пластин различаются. Слева показана термопара из двух разных материалов, обозначенных буквами а и б. Справа – батарея из шести таких же термопар

На рис. 2.4 показан принцип регистрации теплового потока с помощью термопар. Две плоскости имеют разную температуру: верхняя – T_1 , нижняя – T_2 . Для определенности примем $T_2 > T_1$. Слева показана термопара из двух разных материалов, обозначенных буквами а и б. Справа – батарея из шести таких же термопар

$$\Delta U = \alpha (T_1 - T_2).$$

Знак напряжения (“+” или “-”) зависит от материала, из которого изготовлена термопара. Справа показана батарея из шести термопар, включенных последовательно. На концах такой батареи напряжение в 6 раз больше, чем на одинарной термопаре. Коэффициент термоэдс α имеет размерность вольт / кельвин. Абсолютное значение α зависит от материала термопары и температуры. В принципе, все

проводники обладают способностью создавать напряжение при различии температур в местах контакта с другими проводниками. Выбор конкретных материалов обусловлен их техническими характеристиками: пластичность, прочность, устойчивость к химическому и тепловому воздействию, стабильность параметров. Наиболее удобными материалами считаются медь, железо, платина, вольфрам и некоторые сплавы: константан, хромель, алюмель. В таблице 2.1 приведены значения эдс двух термопар хромель-константан (тип Е) и хромель-алюмель (тип К). Буквенное обозначение типа термопары было введено для краткости описания термопар Американским национальным институтом стандартов (ANSI) и в настоящее время широко используется во всех странах. Согласно этим обозначениям термопара типа Т изготавливается из пары медь-константан, J – железо-константан, S – платина-платина+10%родия.

Значения в таблице на с. 77 указаны для термопары, один из спаев которой (опорный) находится при температуре 0 °C, а другой (измерительный или рабочий) – при заданной температуре. В этом случае на концах термопары создается напряжение, указанное в таблице для соответствующего значения температуры. Спай термопары совершенно равноправны, и, если поменять их местами, эдс останется неизменной по абсолютному значению, но изменит знак на противоположный. С помощью термопары измеряют значение эдс а из него с помощью таблицы определяют температуру. Так работает, к примеру, термометр для определения абсолютного значения температуры. Термопара как датчик теплового потока работает несколько иначе. Она измеряет разность температур.

На рис. 2.5, а показано, как можно измерить разность температур T_1 и T_2 с помощью двух термопар. Опорный спай обеих термопар находится при температуре $T_0 = 0$ °C, а рабочий – при T_1 у одной и T_2 у другой. По эдс на концах каждой из термопар (ΔU_1 и ΔU_2) можно определить значения T_1 и T_2 , а затем и их разницу $T_1 - T_2$. Если включить термопары навстречу друг другу, как это показано на рис. 2.5, б, то на концах всей цепи можно сразу измерить разность напряжений $\Delta U_1 - \Delta U_2$. Схемы, представленные на 2.5, б и 2.5, в, эквивалентны, поскольку участок электрической цепи, состоящий только из проводника a , не создает эдс. Участок цепи 2.5, в с контактами $b/a/b$ при температуре T_0 тоже не создает эдс. Здесь оба спая находятся при одной и той же температуре. При составлении эквивалентной схемы 2.5 г он может быть опущен. Таким образом,

T, °C	E, мВ		T, °C	E, мВ		T, °C	E, мВ	
	"К"	"Е"		"К"	"Е"		"К"	"Е"
-150	-4.914	-7.279	140	5.733	9.078	430	17.664	31.350
-140	-4.670	-6.907	150	6.137	9.787	440	18.088	32.155
-130	-4.410	-6.516	160	6.539	10.501	450	18.513	32.960
-120	-4.138	-6.107	170	6.939	11.222	460	18.938	33.767
-110	-3.852	-5.680	180	7.338	11.949	470	19.363	34.574
-100	-3.553	-5.237	190	7.737	12.681	480	19.788	35.382
-90	-3.242	-4.777	200	8.137	13.419	490	20.214	36.190
-80	-2.920	-4.301	210	8.537	14.161	500	20.640	36.999
-70	-2.586	-3.811	220	8.938	14.909	510	21.066	37.808
-60	-2.243	-3.306	230	9.341	15.661	520	21.493	38.617
-50	-1.889	-2.787	240	9.745	16.417	530	21.919	39.426
-40	-1.527	-2.254	250	10.151	17.178	540	22.346	40.236
-30	-1.157	-1.709	260	10.560	17.942	550	22.772	41.045
-20	-0.777	-1.151	270	10.969	18.710	560	23.198	41.853
-10	-0.392	-0.581	280	11.381	19.481	570	23.624	42.662
0	0.000	0.000	290	11.793	20.256	580	24.050	43.470
10	0.397	0.591	300	12.207	21.033	590	24.476	44.278
20	0.798	1.192	310	12.623	21.814	600	24.902	45.085
30	1.203	1.801	320	13.039	22.597	610	25.327	45.891
40	1.611	2.419	330	13.456	23.383	620	25.751	46.697
50	2.022	3.047	340	13.874	24.171	630	26.176	47.502
60	2.436	3.683	350	14.292	24.961	640	26.599	48.306
70	2.850	4.329	360	14.712	25.754	650	27.022	49.109
80	3.266	4.983	370	15.132	26.549	660	27.445	49.911
90	3.681	5.646	380	15.552	27.345	670	27.867	50.713
100	4.095	6.317	390	15.974	28.143	680	28.288	51.513
110	4.508	6.996	400	16.395	28.943	690	28.709	52.312
120	4.919	7.683	410	16.818	29.744	700	29.128	53.110
130	5.327	8.377	420	17.241	30.546			

если у нас имеется термопара, один спай которой имеет температуру T_1 , а другой T_2 , то на концах такой термопары создается напряжение,

равное $\Delta U(T_1) - \Delta U(T_2)$. К примеру, если $T_1 = 500^\circ\text{C}$, а $T_2 = 510^\circ\text{C}$, то для термопары типа К эдс составит 0,426 мВ, а для термопары типа Е – 0,809 мВ. Для температур $T_1 = -100^\circ\text{C}$ и $T_2 = -90^\circ\text{C}$ значения будут другие: 0,311 мВ и 0,460 мВ. Величина

$$\alpha = \frac{dU}{dT}$$

иначе называется чувствительностью термопары. Для низких температур (ниже 300 К) наиболее употребительны термопары медь-константан, железо-константан, хромель-константан и хромель-алюминий. Их чувствительность растет с температурой от примерно 10 мкВ/К при 40 К до 40–60 мкВ/К при 300 К. Для более высоких температур и в условиях окислительной атмосферы используются термопары на основе сплавов палладия и иридия с другими благородными металлами и тугоплавких металлов (вольфрам, молибден, рений). Их чувствительность составляет около 10 мкВ/К.

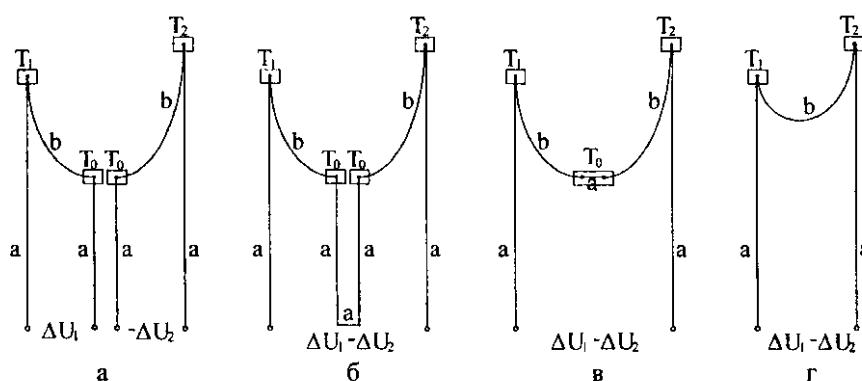


Рис. 25. Эквивалентность схемы двух термопар, измеряющих температуры T_1 и T_2 с одинаковой температурой опорного спая T_0 (а) и одной дифференциальной термопары со спаями при температурах T_1 и T_2 (г). Промежуточные схемы (б) и (в) показывают этапы упрощений электрической схемы.
Пояснения даны в тексте

Вернемся к рис. 2.4. Тепло от плоскости с температурой T_2 передается плоскости с температурой T_1 согласно уравнению теплопроводности

$$q = -\lambda \operatorname{grad}T$$

или

$$\frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} = \frac{\lambda}{l} (T_1 - T_2).$$

Здесь q – плотность теплового потока, l – расстояние между плоскостями, λ – коэффициент теплопроводности. Сравнив это уравнение с уравнением для эдс термопары и сократив ($T_1 - T_2$), получим

$$\Delta U dt = \frac{\alpha}{\lambda S} l dQ.$$

Таким образом, в калориметре теплового потока теплота (Q), расходуемая на нагревание контейнера с веществом, измеряется через эдс термопары. Значения l и S постоянны, но из-за сложности геометрии измерительной ячейки реального калориметра не рассчитываются. Вместо этого произведение $\frac{\alpha}{\lambda S} l$ заменяется коэффициентом k , значение которого определяется посредством калибровки. Другое название коэффициента k – чувствительность калориметра. Предыдущее уравнение может быть переписано в виде

$$\Delta U = k \frac{dQ}{dt}.$$

Отсюда видно, что размерность коэффициента калибровки – вольт/ватт. В литературе чаще употребляется несколько иное выражение для коэффициента калибровки:

$$k = \frac{\Delta U}{W},$$

где W – поток тепла к образцу, то же самое, что $\frac{dQ}{dt}$. Поскольку значения коэффициентов термоэдс α и теплопроводности λ зависят от температуры, коэффициент калибровки тоже зависит от температуры:

$$k(T) = \frac{\alpha(T)}{\lambda(T)} \frac{l}{S}.$$

Чувствительность термопары, как видно из таблицы на с. 77, сначала растет с температурой, а затем, выше 200°C, остается примерно постоянной. Теплоемкость вещества растет с температурой, а вместе с ней растут тепловые потоки. При низких температурах использование калориметров теплового потока оказывается неэффективным: слабый тепловой поток измеряется малочувствительным датчиком. Обычно нижний предел серийно выпускаемых калориметров указывается по температуре, которая может быть достигнута его системой охлаждения. Поскольку самым распространенным и технологичным хладоагентом является жидкий азот с температурой кипения 77 К, нижняя температурная граница работы большинства калориметров составляет 100–120 К. Точность измерений при таких температурах, однако, очень низкая. Оправданы только измерения фазовых превращений с большой энталпийей перехода.

Можно было бы ожидать, что калориметры теплового потока будут особенно эффективны при высоких температурах, где чувствительность термопары максимальна. Однако это не так. Вывод коэффициента калибровки калориметра проведен для теплообмена по механизму теплопроводности. Если учесть теплообмен излучением, то формула для потока тепла будет содержать дополнительный нелинейный вклад по температуре

$$\frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} = \frac{\lambda}{l} (T_1 - T_2) + \sigma (T_1^4 - T_2^4).$$

Принимая разность температур $T_1 - T_2$ малой по сравнению со значениями T_1 и T_2 , получаем выражение для калибровочного коэффициента:

$$k(T) = \frac{\alpha(T)}{\lambda(T) + 8\sigma T^3} \frac{l}{S}.$$

При низких температурах слагаемое $8\sigma T^3$ в знаменателе пренебрежимо мало и формула для коэффициента калибровки совпадает с приведенным выше выражением. При высоких температурах это слагаемое растет быстрее, чем коэффициент термоэдс α , и коэффициент калибровки уменьшается: чувствительность калориметра падает. Температура максимальной чувствительности калориметра зависит от конструкции измерительной ячейки и материала термопары.

Измерение теплоемкости вещества в адиабатической калориметрии происходит в два этапа. Сначала измеряется пустая

калориметрическая ампула, а затем – ампула с веществом. Необходимый нам результат – разница этих двух измерений. В калориметрии теплового потока такую разницу можно получить за одно измерение по дифференциальной схеме. Для этого изготавливаются две одинаковые ячейки и вместе помещаются внутрь нагревательной печи.

Если включить батареи термопар навстречу друг другу, как это показано на рис. 2.6, то эдс от тепловых потоков, идущих на нагревание ячеек, будут вычитаться друг из друга. В результате измеряемая эдс термопар оказывается результатом только теплового потока, нагревающего образец.

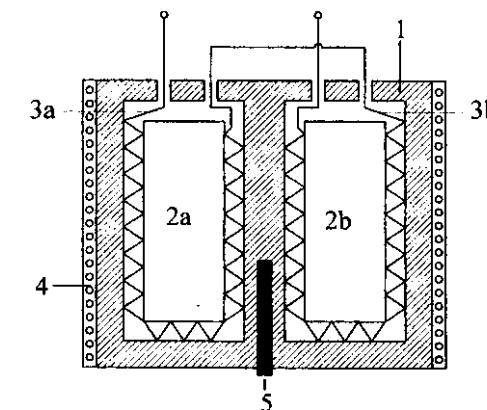


Рис. 2.6. Схема дифференциального калориметра теплового потока:
1 – корпус калориметра; 2 (а и б) – одинаковые контейнеры для образца; 3 (а и б) – одинаковые блоки термопар, включенные навстречу друг другу; 4 – нагревательная печь; 5 – термометр

На рис. 2.7 показаны результаты измерений средней теплоемкости образца на интервале температур от T_1 до T_2 . В исходном состоянии температура печи, тиглей и образца одинакова – T_1 ; эдс на термопаре отсутствует. В момент времени t_1 включается нагревательная печь. Температура печи растет, появляется постоянный поток тепла от печи к образцу, образец тоже начинает нагреваться. На термопаре появляется эдс. К моменту времени t_2 устанавливается стационарный режим: скорость нагревания печи оказывается равной скорости нагревания образца. Стационарный поток тепла от печи к образцу обеспечивается постоянной разностью

температур, при этом эдс термопары тоже постоянна. В момент времени t_3 температура печи достигла значения T_2 и нагрев прекратился. Поток тепла к образцу продолжается, обеспечивая дальнейшее нагревание образца. Разность температур между печью и образцом уменьшается, а с ней уменьшаются поток тепла и эдс термопары. К моменту времени t_4 весь процесс завершен: температура печи, тигля и образца установилась на значении T_2 , градиенты температуры и потоки тепла отсутствуют; эдс на термопаре отсутствует.

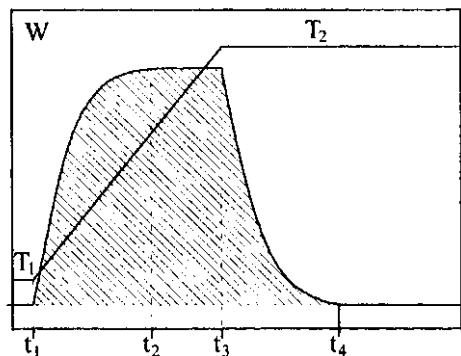


Рис. 2.7. Изменение температуры (а) и эдс термопары (б) при нагревании образца от T_1 до T_2 в калориметре теплового потока: t_1 – момент включения нагревания; t_2 – выход на режим стационарного теплового потока; t_3 – нагревание прекращается; t_4 – установление теплового равновесия при температуре T_2

Поскольку эдс термопары пропорциональна тепловому потоку, интегрируя значения ΔU по времени, получаем

$$\int_{t_1}^{t_4} \Delta U dt = k \Delta Q.$$

Поместив в тигель вещество массы m_1 с известной теплоемкостью, имеем

$$\Delta Q_1 = \bar{c}_1 m_1 (T_2 - T_1).$$

Если после этого проделать аналогичные измерения на другом веществе массы m_2 , то можно определить его теплоемкость как

$$\bar{c}_2 = \bar{c}_1 \frac{m_1}{m_2} \frac{\int_{t_1}^{t_4} \Delta U_2 dt}{\int_{t_1}^{t_4} \Delta U_1 dt}.$$

В качестве веществ с известной теплоемкостью используются уже знакомые нам по адиабатической калориметрии стандартные образцы термодинамических свойств: корунд, медь, бензойная кислота.

Вопрос о точности измерений теплоемкости на калориметрах теплового потока решается несколько иначе, чем на адиабатических калориметрах. Здесь единого подхода нет. Во-первых, калориметры теплового потока серийно производятся различными фирмами для разных задач (сканирующие и изотермические калориметры для измерений теплоемкости, теплот сорбции и растворения, измерения энталпии методом сбрасывания и т.д.), различных образцов (объем контейнера от десятка микролитров до кубических сантиметров) и различных температур (от 100 К до 2500 К). Во-вторых, сами экспериментаторы зачастую не уделяют достаточного внимания метрологическим аспектам измерений на калориметре теплового потока. Поскольку современные приборы автоматизированы и просты в обращении, возникает искушение включить калориметр и тут же провести измерения. Последствия такого отношения к калориметрии весьма плачевны: для большинства публикуемых результатов точность не превышает 5 %, хотя сами авторы публикаций заявляют о точности порядка 1 %. И действительно, при соблюдении всех правил, регламентирующих процедуру калориметрических измерений, при комнатных температурах достижима точность значений теплоемкости на уровне 0,5 %. Правила работы с калориметрами теплового потока, процедуры его калибровки по температуре и чувствительности, методика проведения калориметрических измерений описаны в рекомендациях ASTM, ISO, DIN и т.д.

2.1.4. Сканирующие калориметры

При нагревании контейнера с веществом с постоянной скоростью температура образца не соответствует температуре окружения. Она несколько ниже, но тоже меняется с постоянной скоростью. Примерно постоянная разница в температурах между образцом и окружением обеспечивает постоянный поток тепла (W) к образцу для

нагревания. Поглощая тепло, образец массы m и теплоемкости c нагревается согласно

$$dQ = c m dT.$$

Дифференцируя это выражение по времени, получаем

$$W = \frac{dQ}{dt} = c m \frac{dT}{dt}.$$

Скорость нагревания $\frac{dT}{dt}$ принято обозначать буквой β . Если известна чувствительность калориметра (k), то теплоемкость вещества можно определить, измеряя эдс на термопаре (ΔU) при нагревании с постоянной скоростью:

$$c = \frac{1}{m k \beta} = \frac{1}{m \beta} W$$

Такой способ измерений теплоемкости выгодно отличается от методик калориметрических измерений, описанных в предыдущих разделах. Здесь отсутствует процедура установления теплового равновесия до и после нагревания образца. Время эксперимента сокращается. Теплоемкость измеряется не отдельными шагами по температуре, а непрерывным образом, как бы сканированием по температуре. Процесс измерения становится более технологичным. Калориметры, работающие по такому принципу, называются сканирующими.

Кроме калориметров теплового потока к сканирующим калориметрам относятся калориметры компенсации теплового потока. Разница между ними заключается в способе регистрации тепла, поглощаемого образцом при изменении температуры. В калориметре теплового потока формируется градиент температуры, обеспечивающий поток тепла. Измеряется разность температур, а через нее с учетом температурной зависимости коэффициента калибровки рассчитывается поглощаемое образцом тепло. В калориметре с компенсацией теплового потока ячейка с образцом имеет очень сложную конструкцию, перед которой поставлена задача не допускать возникновения градиентов температур. Как только образец начинает поглощать тепло из окружающей среды и возникает градиент температуры, автоматически включается электрический подогрев ячейки с образцом, компенсирующий тепловой поток извне и разогревающий образец. При этом электрическую мощность на нагревателе ячейки с образцом можно

непосредственно измерить и не прибегать к помощи калибровочного коэффициента, меняющегося с температурой. Таким образом, в калориметре с компенсацией теплового потока совмещены элементы адиабатического калориметра (нагревание образца с измерением электрической мощности) и калориметра теплового потока (электрическая мощность контролируется, т. е. включается нагреватель, только если возникает разность температур между сравнительной и измерительной ячейками). С точки зрения экспериментатора принципиальной разницы в технических характеристиках этих двух сканирующих калориметров нет.

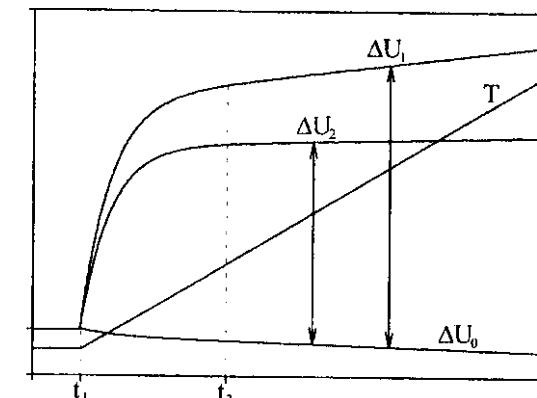


Рис. 2.8. Результаты измерений на сканирующем калориметре пустого тигля (ΔU_0) и двух образцов (ΔU_1 и ΔU_2). Нагревание начинается в момент времени t_1 . Стационарное нагревание устанавливается после t_2 . Отдельной линией показана температура. Теплоемкость рассчитывается по мгновенным значениям эдс термопары, отсчитываемым от нулевой линии (ΔU_0)

На рис. 2.8 показаны результаты измерений на сканирующем калориметре. Как и в случае ступенчатого нагревания (см. рис. 2.7), исходное состояние калориметра – стационарное температурное равновесие. В момент времени t_1 включается нагревание. Через некоторое время, примерно после момента t_2 , переходные процессы завершаются и достигается стационарное состояние с постоянной скоростью нагревания. После этого значения W могут быть использованы для расчета теплоемкости вещества. Программатор температуры должен с высокой точностью обеспечить линейность

изменения температуры, поскольку в соответствии с приведенной выше формулой для расчета теплоемкости относительная ошибка измерения теплоемкости ($\Delta c/c$) возрастает на величину, равную относительной ошибке скорости нагревания ($\Delta\beta/\beta$).

В отличие от ступенчатого нагревания, в методе сканирования не требуется останавливать нагревание и интегрировать тепловой поток. Для расчета теплоемкости достаточно воспользоваться мгновенным значением теплового потока W . Для точного измерения значения теплового потока на серийных сканирующих калориметрах рекомендована специальная процедура измерения нулевой линии U_0 .

Необходимость этого обусловлена тем, что вместо трудоемкой и не всегда оправданной процедуры подгонки характеристик сравнивательной и измерительной ячеек в дифференциальной схеме можно провести два измерения вместо одного: сначала пустого тигля, затем тигля с веществом. При вычитании результатов первой серии из результатов второй мы исключаем вклад от неодинаковости ячеек и получаем в чистом виде мощность, расходуемую только на нагревание образца. Из-за экспрессности измерений на сканирующем калориметре процедура дублированных (пустой, затем с веществом) измерений все равно оказывается менее трудоемкой, чем пошаговые измерения средней теплоемкости, и позволяет использовать одноразовые тигли.

Если в одном и том же тигле измерить сначала вещество массы m_1 с известной удельной теплоемкостью $C_1(T)$, а затем вещество массы m_2 с неизвестной теплоемкостью C_2 , то при любом значении температуры

$$C_2 = C_1 \frac{m_1 \Delta U_2 - \Delta U_0}{m_2 \Delta U_1 - \Delta U_0}.$$

Таким образом, как и в случае ступенчатого нагревания, теплоемкость в режиме сканирования может быть определена методом сравнения.

2.1.5. Особенности калориметрических измерений при фазовых переходах

Принципы работы калориметров (адиабатических и теплового потока) описаны для случая измерения средней теплоемкости. Различие между средней теплоемкостью как отношением

приращения энталпии к приращению температуры ($\bar{c} = \frac{\Delta H}{\Delta T}$) и истинной теплоемкостью как производной энталпии по температуре ($\bar{c} = \frac{dH}{dT}$) несущественно при измерениях «регулярной» теплоемкости. Так называют теплоемкость вещества в области температур, где отсутствуют фазовые переходы. Для калориметрических измерений вблизи фазового перехода различие между средней и истинной теплоемкостями становится источником больших ошибок. Рассмотрим два аспекта калориметрических измерений вещества, претерпевающего фазовый переход: 1) соотношение истинной (C_p) и средней (\bar{c}_p) теплоемкости при фазовом переходе и 2) соотношение значений регулярной теплоемкости до и после фазового перехода.

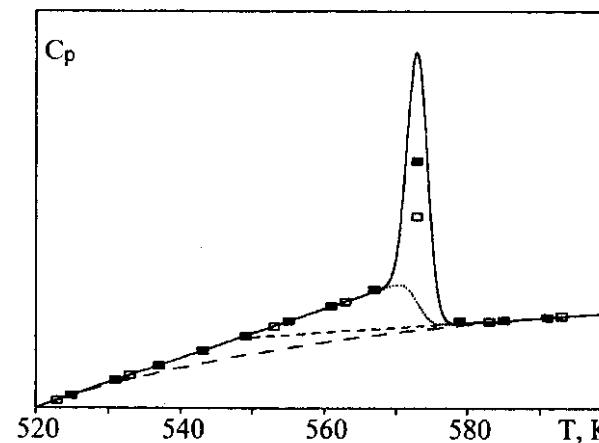


Рис. 2.9. Теплоемкость кварца в окрестностях фазового перехода. Значками показаны значения средней теплоемкости, измеренные с различным шагом по температуре. Сплошная линия — истинная теплоемкость. Пунктиром показаны варианты выделения регулярной теплоемкости

На рис. 2.9 показана температурная зависимость теплоемкости кварца, одной из кристаллических модификаций SiO_2 , в области фазового перехода, обусловленного изменением структуры. Ниже

температуры перехода (примерно 573 °С) кварц имеет тригональную симметрию (тройная винтовая ось), выше – гексагональную (шестерная винтовая ось). Калориметрические измерения кварца представляют большой интерес с методической точки зрения. Во-первых, кварц используется в качестве эталона при температурной калибровке приборов термического анализа. Во-вторых, история калориметрических исследований кварца дает много поучительных примеров того, что точность термодинамических данных определяется не экспериментальной погрешностью, а исходно заданной термодинамической моделью.

В области фазового перехода на рис. 2.9 отдельными символами показаны результаты двух серий измерений средней теплоемкости. Сплошной линией показана истинная теплоемкость. Различия очевидны не только между средней и истинной теплоемкостью, но и между средними теплоемкостями, измеренными с разными приращениями энталпии (ΔH) в случае адиабатической калориметрии или разными приращениями температуры (ΔT), если это результаты калориметрии теплового потока. Таким образом, выбор экспериментальной техники (адиабатической или теплового потока) не имеет решающего значения: величина средней теплоемкости вблизи фазового перехода может воспроизводиться с ошибкой в десятки и даже сотни процентов. При уменьшении ΔH или ΔT средняя теплоемкость стремится к значению истинной теплоемкости в соответствии с математическим определением производной:

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} C(T_{cp}) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{dH}{dT} = C(T_{cp}).$$

По этой причине калориметрические измерения веществ, претерпевающих фазовые переходы, проводятся в разных режимах для интервала температур вблизи фазового перехода и для регулярной теплоемкости вне этого интервала. Это различие проявляется в явном виде уже при опубликовании экспериментальных данных: результаты измерений регулярной теплоемкости и теплоемкости вблизи фазового перехода приводятся в разных таблицах.

Для термодинамического описания фазового перехода используются такие параметры, как температура $T_{\phi n}$, приращение энталпии при фазовом переходе ΔH (или просто энталпия фазового

перехода), приращение энтропии $\Delta S = \frac{\Delta H}{T_n}$ (подробнее см. подразд. 1.3 “Фазовые переходы”, п. 1.3.1 “Термодинамические модели: фазовый переход первого рода”). Если понятие температуры фазового перехода не представляет принципиальной трудности (за нее обычно принимают температуру максимума пика истинной теплоемкости), то для энталпии и как следствие энтропии фазового перехода все не так просто. Энталпия перехода определяется интегрированием “аномального” (в противоположность “регулярному”) вклада в теплоемкость:

$$\Delta H = \int \Delta C_p dT.$$

На рис. 2.9 регулярная теплоемкость показана пунктирными линиями (именно линиями, а не линией). Не существует единого объективного способа выделения “регулярного” вклада в теплоемкость в окрестностях фазового перехода. Поэтому различные авторы оригинальных работ по теплоемкости кварца выбирают собственные варианты регулярной теплоемкости и получают разные значения энталпии и энтропии фазового перехода в кварце. Эти значения по разным источникам составляют 390, 410, 581, 590, 810 Дж/моль и т. д. Абсолютный рекорд принадлежит Большой Советской Энциклопедии: в статье “Кварц” приведено значение 10450 Дж/моль. Это не опечатка. Источник, из которого взято данное значение – монография А. В. Шубникова “Кварц и его применение” (М.; Л., 1940). Причина экстраординарного отличия теплоты перехода от данных других авторов – оригинальный выбор базовой линии. Шубников предположил, что аномальный вклад в теплоемкость начинается чуть ли не от комнатной температуры и продолжается до 573 °С. Такой подход к разделению теплоемкости на регулярный и аномальный вклады следует признать некорректным, поскольку каждая из фаз (высоко- и низкотемпературная) имеет собственные температурные зависимости термодинамических функций, никак не связанные друг с другом. В точке фазового перехода функции низко- и высокотемпературной фаз должны быть каким-то образом сстыкованы, но ни в коем случае функции одной из фаз не должны экстраполироваться в область существования другой. Обсуждение способа стыковки функций выходит за рамки данного пособия. Проблема до сих пор не решена. Предлагая кварц в качестве эталона для калибровки по температуре, метрологические организации не

организации не рекомендуют использовать энталпию фазового превращения в кварце для калибровки чувствительности калориметров.

При измерении фазовых переходов на сканирующем калориметре ситуация еще более усложняется за счет температурной неравновесности. Рассмотрим простейший пример фазового перехода первого рода – плавление металла. На рис. 2.10 показана зависимость температуры от времени для трех разных скоростей нагревания: $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3$. Пунктиром показана температура сравнительного тигля. Она растет линейно со временем. Вплоть до температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) разница между температурами сравнительного и измерительного тиглей пренебрежимо мала. При достижении $T_{\text{пл}}$ металл в измерительном тигле начинает плавиться. Это изотермический процесс, и пока весь образец не расплавится, температура остается постоянной. Разница температур между сравнительным и измерительным тиглем линейно растет до завершения плавления. Затем расплав быстро нагревается, догоняя по температуре сравнительный тигель, и дальнейшее нагревание происходит так же, как и до начала плавления.

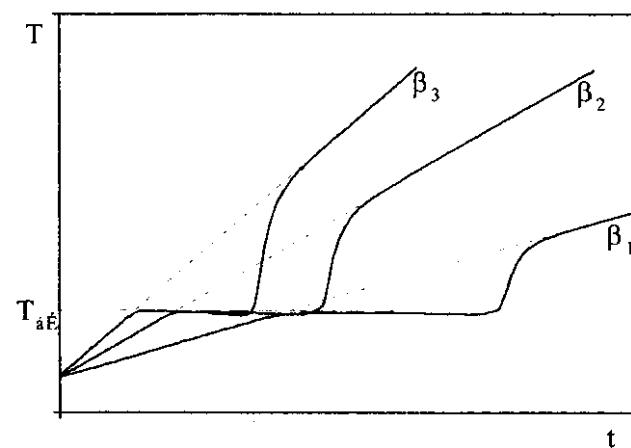


Рис. 2.10. Изменение во времени температуры сравнительного (пунктир) и измерительного (сплошная линия) тиглей для трех скоростей нагревания (β_1 , β_2 и β_3). При температуре $T_{\text{пл}}$ образец в измерительном тигле плавится

Различия в температуре тиглей измеряются термопарой как эдс и пересчитываются в тепловой поток. На рис. 2.11 показаны зависимости $W(t)$ для трех скоростей нагревания, соответствующих результатам, представленным на рис. 2.10.

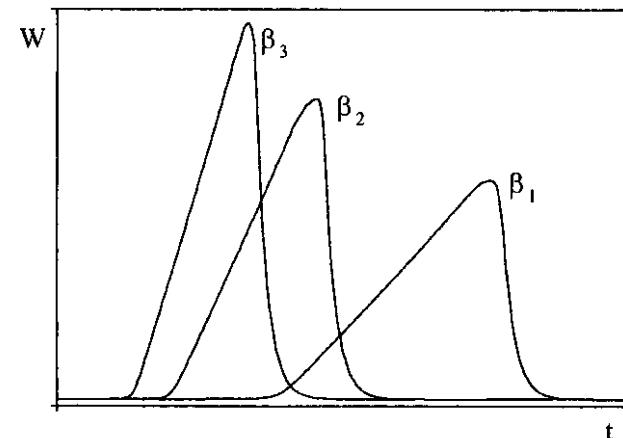


Рис. 2.11. Тепловой поток при измерении плавления металла на сканирующем калориметре для трех скоростей нагревания (β_1 , β_2 и β_3). Условия измерений соответствуют условиям предыдущего рисунка

С уменьшением скорости нагревания сигнал уменьшается по амплитуде, но становится продолжительнее по времени. Дополнительное тепло, идущее на плавление образца, передается из окружающей среды согласно уравнению теплопроводности

$$dQ = \frac{S\lambda}{l} (T - T_{\text{aE}}) dt.$$

Здесь T – текущее значение температуры сравнительного тигля, линейно растущее со временем

$$T = \beta(t - t_0) + T_{\text{пл}},$$

а t_0 – момент времени, когда температура достигла значения $T_{\text{пл}}$. Сделав замену переменных

$$\tau = t - t_0,$$

получим

$$dQ = \frac{S\lambda}{l} \beta t dt.$$

При любых скоростях нагревания интегральная теплота, поглощаемая образцом при плавлении (ΔQ), остается постоянной, поэтому

$$\beta \tau_c^2 = 2 \frac{\Delta Q l}{S\lambda}.$$

Здесь τ_c – продолжительность плавления, время от начала пика на рис. 2.11 до его максимума. Мощность, регистрируемая калориметром при плавлении, составляет

$$W = \frac{S\lambda}{l} \beta t.$$

Значение W в максимуме пика

$$W_{max} = \sqrt{\frac{2\Delta Q S\lambda \beta}{l}}.$$

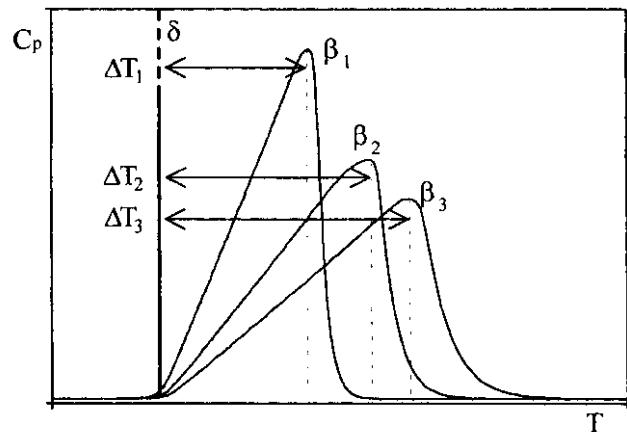


Рис. 2.12. Теплоемкость вещества при фазовом переходе первого рода, измеренная на сканирующем калориметре при трех скоростях нагревания (β_1 , β_2 и β_3). δ -Функция соответствует равновесному значению истинной теплоемкости в точке фазового перехода для $\beta = 0$. Смещение пика теплоемкости от точки плавления – ΔT_i .

Величины S , λ и l в этих выражениях имеют постоянное значение для заданной модели калориметра. Переменными являются скорость нагревания (β) и теплота плавления образца (ΔQ). Последняя пропорциональна массе образца

$$\Delta Q = q m,$$

где q – удельная теплота плавления. Таким образом, амплитуда пика мощности при фазовом переходе первого рода пропорциональна корню квадратному из скорости нагревания и массы. Формула для расчета теплоемкости в сканирующем режиме такова:

$$c = \frac{l}{m \beta} W.$$

Амплитуда пика теплоемкости фазового перехода первого рода обратно пропорциональна корню квадратному из массы образца и скорости нагревания. Результаты измерений плавления металла при трех скоростях нагревания показаны на рис. 2.12 в координатах температура–теплоемкость. Соотношение пиков по сравнению с координатами времени–тепловой поток (см. рис. 2.11) принципиально поменялось. Если в координатах $t-W$ самым узким и интенсивным был пик, измеренный на максимальной скорости нагревания, то в координатах $T-C_p$ он оказался самым низким и растянутым по температуре. Пик теплоемкости смещается по температуре от точки плавления на величину

$$\Delta T = \beta \tau_c.$$

Равновесное значение истинной теплоемкости в точке изотермического фазового перехода – бесконечность, поскольку малое приращение энталпии образца не меняет его температуру, а меняет соотношение долей вещества, претерпевших и не претерпевших фазовый переход:

$$C(T_{nn}) = \frac{dH}{dT} = \infty.$$

Для конечной скорости нагревания

$$\tau_c = \sqrt{\frac{2\Delta Q l}{S\lambda\beta}}$$

и

$$\Delta T = \sqrt{\frac{2q l m \beta}{S\lambda}}.$$

Таким образом, пик теплоемкости при фазовом переходе первого рода, измеренного в сканирующем режиме, смещается в сторону высоких температур на величину, пропорциональную корню квадратному из массы образца и скорости нагревания. Рассмотренный здесь пример плавления металла наиболее прост с точки зрения математического анализа функциональных зависимостей. Для фазовых переходов второго рода, где теплоемкость имеет конечный пик при $\beta = 0$, математический анализ соотношений более сложен, но все выводы о зависимости амплитуды пика и его смещения по температуре от массы образца и скорости нагревания остаются справедливы.

Поскольку температура максимума пика теплоемкости не соответствует температуре изотермического фазового перехода, для определения последнего принятая специальная процедура определения начала пика (в англоязычной литературе – точка "onset"). Принципиальная основа такой процедуры становится понятна из рис. 2.12. Все пики плавления на этом рисунке начинаются из одной точки, в которой прекратился рост температуры измерительного тигля. Это и есть точка изотермического плавления. На рис. 2.13 показан алгоритм расчета температуры, при которой начинается плавление, для одиночного измерения фазового перехода.

При проведении таких расчетов важно убедиться в том, что горизонтальный участок регулярной теплоемкости, предшествующий

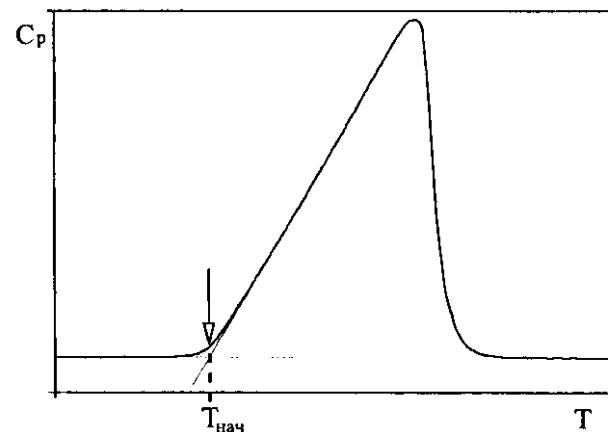


Рис. 2.13. Алгоритм определения температуры изотермического фазового перехода по началу пика теплоемкости

плавлению, и наклонный участок пика сразу после начала плавления хорошо аппроксимируются отрезками прямых линий. Если это условие выполнено, то точка пересечения прямых линий соответствует температуре изотермического фазового перехода.

Для измерения тепловых эффектов при фазовых превращениях в веществе методом сканирования по температуре специально предназначены приборы дифференциального термического анализа (ДТА). По сути, они представляют собой упрощенный вариант дифференциального сканирующего калориметра. Упрощение заключается в том, что приборы ДТА не предназначены для количественных измерений теплового потока. В них не предусмотрена процедура калибровки чувствительности дифференциальной термопары и допускается нелинейность скорости нагревания. Как следствие этого даже при отсутствии фазовых превращений в веществе сигнал от дифференциальной термопары меняется во времени немонотонно. Результаты измерений пустого тигля представляют собой линию с плавными "горбами" и "провалами". Результаты выдаются в виде эдс дифференциальной термопары, и для усиления сигнала используются большие навески и большие скорости нагревания. На рис. 2.14 показаны результаты ДТА измерений двух веществ (фталевый ангидрид [$C_8H_4O_4$] и сульфатиазол [$C_9H_9N_3S_2O_2$]). Образцы были измерены один за другим на одном и том же приборе в один и тот же день. Скорость нагревания – 5 °С/мин. Масса образцов – 170 мг (фталевый ангидрид) и 120 мг (сульфатиазол).

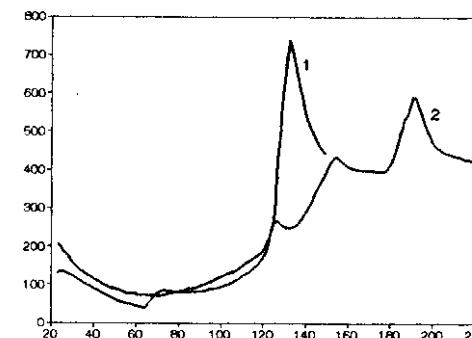


Рис. 2.14. Результаты ДТА-измерений фталевого ангидрида (1) и сульфатиазола (2)

Сразу после начала нагревания сигнал термопары плавно уменьшается, а затем увеличивается. Оба исследуемых вещества ведут себя одинаково. На этом основании широкая "яма" от 20 до 120 °С скорее всего представляет собой приборный эффект. При обсуждении результатов ДТА измерений в расчет следует принимать только однозначно фиксируемые пики, не воспроизводящиеся при измерениях пустого тигля. В данном случае измерения пустого тигля не проводились и обо всех пиках на кривой термоэдс мы можем судить лишь с какой-то долей уверенности. Это пик при 132 °С у фталевого ангидрида и пики 125, 155 и 190 °С у сульфатиазола.

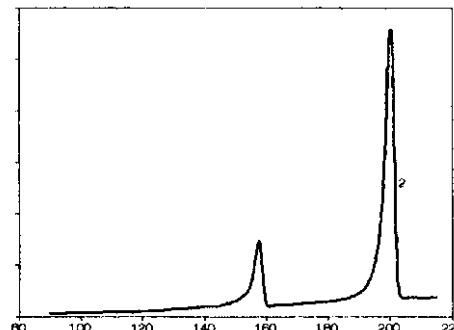


Рис. 2.15. Результаты ДСК измерений сульфатиазола

На рис. 2.15 приведены результаты измерений образца сульфатиазола на ДСК. Масса измеряемого образца составила уже 2,97 мг. Скорость нагревания – 3 °С/мин. Отличие результатов ДТА от ДСК очевидно. На ровной линии регулярной теплоемкости наблюдаются отдельные пики фазовых превращений. Их всего два: переход из одной кристаллической модификации в другую при 158 °С и плавление при 200 °С. Если не пересчитывать результаты ДСК измерений в теплоемкость и не определять площадь пиков (энтальпию фазовых превращений), то ДСК можно рассматривать как прибор ДТА с хорошими техническими характеристиками: ровная базовая линия, высокая чувствительность, линейный программатор температур. Если, наоборот, попытаться использовать серийный или самодельный прибор ДТА в качестве сканирующего калориметра, то скорее всего в результате получится ДСК с низкими техническими параметрами. Теплоемкость и

энтальпии переходов будут измеряться на нем с очень большой ошибкой.

2.2. Термомеханический анализ

Термомеханический анализ (ТМА) измеряет изменение размеров исследуемого образца при изменении его температуры. Принцип действия термомеханического анализатора показан на рис. 2.16. Это так называемая горизонтальная схема. Прибор с таким расположением образца и датчика перемещений может измерять только образцы в виде блоков и пленок, но не может измерять порошки.

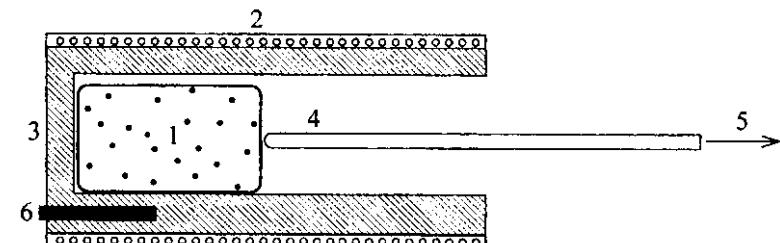


Рис. 2.16. Термомеханический анализатор: 1 – образец; 2 – печь; 3 – фиксатор (упор) для образца; 4 – измерительный зонд; 5 – датчик механического перемещения; 6 – термометр

Образец находится в печи, и его температура измеряется термометром. Температура печи задается программатором. Образец одним концом упирается в неподвижную опору, с противоположной стороны его подпирает измерительный зонд. Если при изменении температуры размеры образца изменяются, то правый конец его смещается, а вместе с ним и зонд. Изменение положения зонда регистрируется высокочувствительным датчиком механических перемещений. При отсутствии фазовых превращений рост температуры приводит к регулярному расширению образца. Это явление называется термическим расширением и характеризуется параметром

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT},$$

который называется линейным коэффициентом термического расширения и имеет размерность обратной температуры (K^{-1}).

Термомеханический анализ представляет собой весьма информативный метод исследования, более информативный, чем калориметрия, поскольку представляет информацию не только и не столько о “валовом” параметре, каким можно назвать теплопёмкость, но и об особенностях анизотропии термического расширения кристаллических твёрдых тел.

По сравнению с калориметрией термомеханический анализ имеет две особенности, существенно осложняющие широкое использование его в поисковых исследованиях. Во-первых, термомеханический анализ предъявляет более высокие требования к качеству образца. Это должен быть фрагмент монокристалла, ориентированный по кристаллографическим направлениям. При использовании поликристалла измеряться будут не эффекты изменения элементарной ячейки, а результат межзерновых смещений. При использовании неориентированного образца, если симметрия кристаллической структуры ниже кубической, обязательно будет наблюдаться невоспроизводимость результатов. Во-вторых, интерпретация результатов термомеханических измерений представляет повышенную сложность по сравнению с результатами калориметрических измерений. Если на температурной зависимости коэффициента термического расширения обнаруживается некая аномалия, то сразу возникает вопрос: «Что это? Фазовый переход?» Для проверки гипотезы о фазовом переходе необходимо привлекать калориметрию, поскольку именно наличие или отсутствие аномальных тепловых эффектов позволяет однозначно решить вопрос о том, есть фазовый переход в исследуемом образце или его нет. Термомеханический анализ в исследовательских работах используется только совместно с калориметрией или опирается на уже известные калориметрические данные. На практике это оборачивается тем, что использование калориметрии оказывается достаточным для решения поставленных задач. Поэтому термомеханический анализ не получил широкого распространения в научных исследованиях.

Термомеханический анализ используется как рутинный анализ при определении технических параметров материалов. Например, коэффициент термического расширения различных образцов керамики позволяет определить механическую стойкость изделий из неё при циклических нагреваниях. Другой пример – измерения пластиков и полимеров при меняющейся нагрузке на измерительный зонд. Это позволяет определить температурные границы области

упругих деформаций, в которых полимер может использоваться как конструкционный материал. Правила проведения таких анализов регламентируются техническими условиями конкретных производств.

2.3. Термогравиметрия

Термогравиметрия (ТГ), или, иначе, термогравиметрический анализ (ТГА), измеряет вес исследуемого образца при изменении его температуры. Приборы ТГА представляют собой комбинацию обычных весов и печи с регулировкой температуры. Соответственно чувствительность прибора и рабочий диапазон измерения массы определяются техническими параметрами весов, а температурный диапазон измерений и скорости нагревания – программатором температуры и печью.

В принципе, термогравиметрия имеет дело с весом образца (об этом говорит и название измерительного прибора – *термовесы*), но Международным комитетом по номенклатуре для описания и обсуждения результатов термогравиметрических измерений рекомендовано использовать термин “*масса*”. Связано это с тем, что вес P является силой взаимного притяжения между Землёй и образцом. Он связан с массой m соотношением

$$P = mg,$$

где g – ускорение свободного падения. В системе единиц СИ вес измеряется в ньютонах. На разных широтах ускорение свободного падения различное, и значения веса одного и того же образца в разных местах Земли будут различаться. Вместо этого весы используются для сравнения массы исследуемого образца с эталоном массы. Современные электронные весы должны регулярно калиброваться по эталонной гирьке, внешней или встроенной. Вес измеряемого образца $P_{обр}$ сравнивается с весом эталонной гирьки $P_{эт}$, и из пропорции определяется масса образца $m_{обр}$ через массу эталонной гирьки $m_{эт}$:

$$m_{обр} = m_{эт} \frac{P_{обр}}{P_{эт}}.$$

Основные функциональные элементы термовесов: весы с держателем образца, печь для нагревания, термометр и система

контроля температур. Назначение и использование последних трёх элементов, непосредственно термоаналитического блока, основаны на тех же принципах, что и в других приборах термического анализа. Особенности имеются в конструкции совмещения весов и термоаналитического блока. На рис. 2.17 показано два существенно различающихся варианта конструкции термовесов. Вариант “а” представляет собой обычные чашечные весы, вариант “б” – специально сконструированные для проведения термоаналитических измерений.

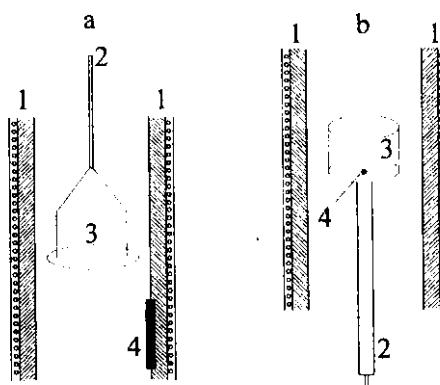


Рис. 2.17. Два варианта конструкции термовесов: 1 – печь; 2 – держатель образца; 3 – образец; 4 – термометр

В варианте “а” при проведении измерений чашка с образцом помещается в печь. Температурная программа эксперимента контролируется датчиком температуры, смонтированным в печи. Это может быть термопара, термометр сопротивления или даже пирометр для очень высоких температур. Такая конструкция термовесов позволяет совместить самые лучшие параметры весовой части с самыми лучшими параметрами нагревательного блока, поскольку они независимы. Проблемы возникают в соотнесении результатов измерения веса с температурной программой. С большой точностью определяются зависимость массы образца от времени, прошедшего с начала эксперимента $m(t)$, и зависимость температуры печи $T_n(t)$ от этого же времени. Таким образом мы можем установить зависимость $m(T_n)$. Поскольку измеряется температура печи T_n , а не образца $T_{обр}$, то мы, к сожалению, не можем с достаточной точностью знать, к какой именно температуре относится потеря массы в данный момент

времени. Для установления связи между T_n и $T_{обр}$ проводится специальная температурная калибровка. Обычные вещества, исследуемые методом термогравиметрии, для такой калибровки не годятся. Все реакции, сопровождающиеся изменением массы при изменении температуры (разложение, дегидратация, окисление и т. д.), связаны с массопереносом и образованием новой фазы. В подразд. 1.3 “Фазовые переходы”, п. 1.3.1 “Термодинамические модели: фазовый переход первого рода” обсуждались проблемы измерений температуры начала в случае превращений с образованием новой кристаллической фазы. Такие превращения не имеют фиксированной температуры, для них характерно наличие индукционного периода и плавного нарастания скорости реакции.

Для температурной калибровки термовесов используются специальные магнитные сплавы, их список даётся в разд. 3 “Стандартные вещества для калибровки и тестирования термоаналитического оборудования”. Суть метода калибровки в следующем. Если поместить образец из специального магнитного сплава на чашке весов в магнитное поле, то весы измерят не только массу образца, но и силу взаимодействия образца с магнитным полем. При нагревании намагниченность образца будет уменьшаться и в точке фазового перехода в парамагнитное состояние обратится в нуль. При этом сила взаимодействия образца с магнитным полем тоже обратится в ноль. Таким образом, точка магнитного фазового перехода может быть зарегистрирована по результатам весовых измерений. Примеры магнитных фазовых переходов приведены в подразд. 1.3 “Фазовые переходы”, п. 1.3.3 “Механизмы фазовых переходов”. На рис. 2.18 показаны результаты термогравиметрических измерений магнитных материалов, используемых для калибровки термовесов.

Поскольку между датчиком температуры, смонтированным на печи, и образцом на держателе весов имеется некоторое расстояние, при нагревании в динамическом режиме между ними должна существовать разница по температуре. Нагревание образца идет за счёт теплового потока от печи и градиент температуры пропорционален скорости нагревания. Это значит, что при разных скоростях нагревания перепад температуры печи и образца будет не совпадать. Надо калибровать датчик температуры не только для различных температурных интервалов, но и для различных скоростей нагревания. Кроме того, градиент температур в печи будет зависеть от массы исследуемого образца, как это объяснялось для

сканирующего калориметра. Таким образом, точная температурная калибровка термовесов кроме стандартной калибровки для уточнения коэффициентов полинома термопары или термометра сопротивления должна включать поправки на скорость нагревания и массу измеряемого образца (+ массу тигля, если она различна для разных опытов).

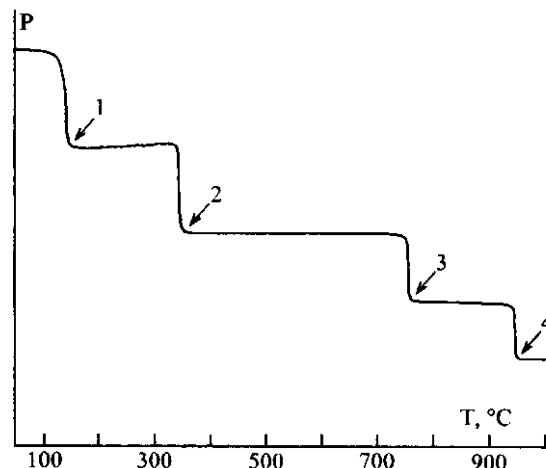


Рис. 2.18. Калибровка температурного датчика по магнитным фазовым переходам. По оси ординат – показания весов. Калибровочные вещества: 1 – алюминий, 2 – никель, 3 – железо, 4 – сплав “Hisat 50”

В отличие от варианта “а” на рис. 2.17, конструкция термовесов по варианту “б” позволяет измерять непосредственно температуру образца как в ДТА и ДСК. В этом случае тоже требуется калибровка датчика по температуре, но процедура калибровки полностью соответствует процедуре температурной калибровки ДТА и ДСК. Измеряемый при этом сигнал от весов не имеет никакого значения. Можно, например, измерять плавление металлов, не теряющих массу при плавлении.

Термогравиметрические измерения проводятся в двух температурных режимах: изотермическом и динамическом. При детальном исследовании термостимулированных превращений в веществе эти два режима комбинируются. Первые обзорные данные о

реакциях разложения исследуемого образца получают из динамических данных в широком температурном диапазоне. Преимущества определения кинетических параметров неизотермическими методами по сравнению с обычными изотермическими состоят в следующем: а) кинетические параметры могут рассчитываться непрерывно для всего интервала температур; б) требуется только один образец.

На рис. 2.19 показан пример результатов термогравиметрических измерений в динамическом режиме и способ их обработки. При нагревании образец теряет массу в два этапа. Первый этап потери массы примерно соответствует диапазону температур от 110 до 260 °C. Потеря массы на этом этапе составляет 3,3 %. Второй этап находится в диапазоне от 450 до 650 °C, и потеря массы здесь составляет 4,9 %. Таким образом, полная потеря массы составляет 8,2 %.

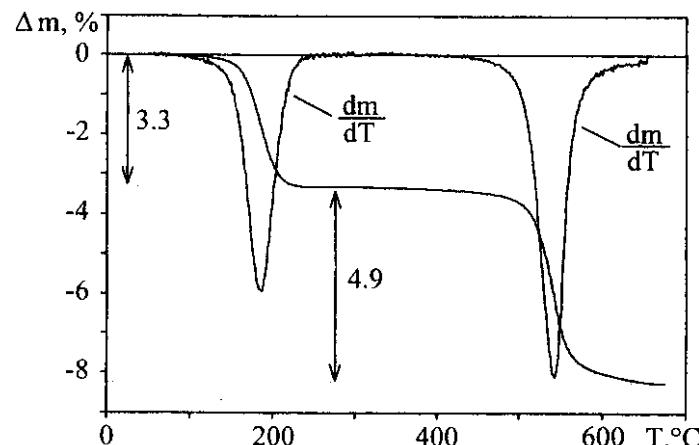


Рис. 2.19. Пример результатов термогравиметрических измерений. Исследуемый образец теряет массу в два этапа – 3,3 и 4,9 %. Показаны две линии: зависимость массы от температуры $\Delta m(T)$ и производная массы по температуре $\frac{dm}{dT}$

Для наглядности результаты термогравиметрических измерений представляют одновременно в виде двух кривых: $\Delta m(T)$ и

производная от этой функции $\frac{dm}{dT}$. Иногда производную от массы называют ДТГ или ДТГА — дифференциальный термогравиметрический анализ. Такое использование термина не всегда правильно, поскольку термин ДТГА возник из-за применения специальных приборов, конструкция которых позволяла непосредственно регистрировать сигнал, пропорциональный скорости потери массы. В настоящее время такие приборы не производятся.

Потеря массы при прокаливании используется в химическом анализе для определения содержания в образце таких компонентов, как H_2O , OH^- , CO , CO_2 , NH_3 и т. д. Наиболее эффективным оказывается использование термогравиметрии при синтезе новых соединений и определении интервалов их термической стабильности, исследовании поведения материалов в атмосферах различных газов, систематическом исследовании свойств материалов в зависимости от методов их изготовления, выяснения условий сушки и прокаливания осадка, исследования возгонки различных веществ.

После определения температурных интервалов, где непосредственно и происходит изменение массы, проводят серию изотермических экспериментов. Результаты этих измерений используются для расчета кинетических параметров реакций разложения. Расчеты кинетических параметров по ТГ-кривой основаны на формальном кинетическом уравнении

$$-\frac{dx}{dt} = kx^n,$$

где x — доля непрореагированного образца; n — порядок реакции; k — удельная константа скорости реакции. Зависимость удельной константы скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где A — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная. Это уравнение обычно применяется только для узкого интервала температур.

В 60—70-х гг. прошлого столетия большое распространение получил кинетический подход к решению вопроса о механизме реакций, регистрируемых термоаналитическими методами. В основу были положены представления о том, что при динамическом

нагревании в бесконечно малый промежуток времени неизотермическую реакцию можно описать выражением

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha),$$

где α — степень превращения, $f(\alpha)$ — функция, зависящая от механизма реакции. Подробное обсуждение этого подхода и результатов его применения относится не столько к термическому анализу, сколько к кинетике реакций.

3. СТАНДАРТНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ КАЛИБРОВКИ И ТЕСТИРОВАНИЯ ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Термоаналитические измерения по своей природе являются динамическими и для них возможна оптимизация температурного интервала работы и режимов изменения температуры. Какого-то единого стандарта на устройство термоаналитических приборов или оптимального варианта проведения эксперимента не существует. Точность результатов измерений зависит от условий проведения экспериментов, и поэтому для каждого варианта эксперимента требуется своя собственная калибровка, осуществляемая с помощью стандартов. Основные принципы использования стандартов таковы:

- обеспечить единую основу калибровки для различных методов термического анализа;
- дать возможность проводить сравнение калибровки и точности результатов различных приборов вне зависимости от особенностей их конструкции;
- дать возможность сравнить результаты термоаналитических измерений с физико-химическими свойствами исследуемого вещества, полученными традиционными равновесными методиками.

При любых условиях проведения эксперимента всегда должна существовать возможность использования стандартного вещества для калибровки или проверки результатов эксперимента. В противном случае результаты таких измерений будут рассматриваться как невоспроизводимые и не смогут использоваться в качестве составной части фактических данных о веществе. На основании сравнения результатов термоаналитического эксперимента с результатами других методик можно судить о достоинствах или недостатках (точность, экспрессность, ограничения на образец и т. д.) термоаналитической методики по сравнению с другими, использованными и опубликованными ранее.

В соответствии с изложенными выше принципами Международное научное сообщество координирует деятельность по разработке стандартных материалов для проведения тестирования и калибровки аналитической аппаратуры. Эта глобальная межгосударственная программа включает в себя параллельные и независимые измерения одних и тех же образцов в различных лабораториях нескольких стран на различном оборудовании. Результатом работы является набор

стандартных образцов из различных материалов для тестирования и калибровки. Эти наборы можно приобрести в национальных органах стандартизации и метрологии. В частности, реализацией таких наборов занимается Национальный Институт стандартов и технологий США, бывшее Национальное бюро стандартов (the U. S. National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, Maryland 20899, U. S. A). Там же можно получить список стандартных образцов (Standard Reference Materials, SRM) и цены на них. Каждый стандартный образец снабжается соответствующим сертификатом.

По назначению стандартные образцы предназначены для калибровки:

- температурного датчика ДТА;
- температурного датчика ТМА;
- температурного датчика ДСК;
- датчика теплового потока ДСК;
- температурного датчика термовесов.

Кроме того, существуют стандартные образцы для проверки точности методики определения чистоты образца по снижению температуры плавления.

Калибровка температурных датчиков заключается в следующем:

- измерении температуры процесса (плавление, фазовый переход) на стандартном образце;
- сравнении результатов измерений с табличными данными;
- внесении поправок в градуировочную кривую (полином) температурного датчика.

В настоящее время практическая реализация термодинамической температурной шкалы (Международная температурная шкала МТШ-90, ITS-90) выше температуры кипения азота задаётся реперными точками, указанными в табл. 3.1.

Список реперных точек МТШ-90 невелик. Он содержит небольшое количество веществ с очень точно определёнными температурами. Для практических задач термического анализа такая точность не нужна, зато требуется большее количество веществ, по которым можно сверять температурные показания датчика. Эта потребность экспериментальных исследований как раз и решается с помощью введения стандартных образцов. Международной конфедерацией по термическому анализу и калориметрии (ICTAC) для калибровки приборов дифференциального термического анализа рекомендован следующий набор стандартов (табл. 3.2).

Таблица 3.1

Реперные точки МТШ-90 выше температуры кипения азота

T, K	Вещество	Регистрируемое событие
83,8058	Ag	Тройная точка
234,3156	Hg	»
273,16	H ₂ O	»
302,9146	Ga	Точка плавления
429,7485	In	точка затвердевания
505,078	Sn	» затвердевания
692,677	Zn	» затвердевания
933,473	Al	» затвердевания
1234,93	Ag	» затвердевания

Наборы стандартов по этому списку можно приобрести либо вместе с прибором термического анализа, либо у метрологических организаций. Температура регистрируемого события указывается в целых градусах, без десятых и сотых долей. Это считается достаточным для калибровки приборов ДТА. В подразд. 2 "Методы исследования термических свойств веществ", п. 2.1.5 "Особенности калориметрических измерений при фазовых переходах" дано объяснение: по сравнению с ДСК, приборы ДТА проще и менее точны. Следует обратить внимание на то, что не всякий реактив пригоден для использования в качестве стандартного вещества. Он должен быть высокой степени чистоты, хорошо храниться без изменения свойств и состава, а температура теплового события должна хорошо воспроизводиться. Отдельный вопрос – использование воды для температурной калибровки. Она отсутствует в списке рекомендованных стандартных веществ, хотя тройная точка воды используется в качестве реперной точки в МТШ-90. Причина в том, что коммерческий образец, рекомендуемый к использованию в качестве стандарта для калибровки, должен быть охарактеризован метрологическим органом. С одной стороны, вода при длительном хранении поглощает из воздуха газы и реагирует с материалом, из которого сделан контейнер для хранения. Загрязнение стандарта примесями снижает точность результатов его измерений. С другой стороны, дистиллированная вода достаточно высокой степени чистоты может быть приготовлена в химической лаборатории без особых проблем и никто не станет приобретать её у метрологической

организации. По этой причине воду не включают в "официальный" список стандартных образцов, но она, безусловно, может быть использована для температурной калибровки.

Таблица 3.2

Дополнительные температурные точки, рекомендованные ИСТАС для калибровки приборов дифференциального термического анализа

Вещество	Регистрируемое событие	Температура, °C
Циклогексан	Фазовый переход	-83
1,2-дихлорэтан	Точка плавления	-32
Циклогексан	»	7
Фениловый эфир	»	30
о-терфенил	»	58
Полистирол	» стеклования	105
Нитрат калия	Фазовый переход	128
Индий	Точка плавления	157
Олово	»	232
Перхлорат калия	Фазовый переход	300
Сульфат серебра	»	430
Кварц	»	573
Сульфат калия	»	583
Хромат калия	»	665
Карбонат бария	»	810
Карбонат стронция	»	925

Для температурной калибровки датчика ТМА можно применять те же самые стандартные вещества с точками плавления, что и для калибровки ДТА (табл. 3.3).

К этому списку можно добавить висмут (271,5 °C), кадмий (321 °C), цинк (420 °C), сурьму (631 °C) и алюминий (660 °C).

Для калибровки температурного датчика ДСК можно использовать все стандартные вещества, рекомендованные для калибровки ДТА и ТМА. Единственное отличие – заявленная точность калибровочных точек должна быть выше. При этом табличное значение температуры указывается не до целых градусов, а до десятых долей. Обычно сами фирмы-производители

калориметров снабжают пользователей калориметров наборами эталонов для калибровки по температуре и тепловому потоку. Поскольку для калибровки датчиков теплового потока ДСК можно использовать те же вещества, что и для калибровки датчика температуры, поставляемые в комплекте прибора наборы стандартных образцов совмещают функции стандартов температуры и теплового потока. В этом случае к набору стандартных веществ прилагается единый сертификат, содержащий информацию о чистоте вещества, температуре и энталпии фазового превращения (табл. 3.4).

Таблица 3.3

**Дополнительные температурные точки
для калибровки приборов ТМА**

Вещество	Температура, °C
1,2-Дихлорэтан	-32
Циклогексан	7
Фениловый эфир	30
o-Терфенил	58
Индий	157
Олово	232

Таблица 3.4

**Эталонные вещества для калибровки датчиков
температуры и теплового потока ДСК по точкам плавления**

Вещество	T, °C	Чистота	Энталпия, Дж/г
Hg	-38,8	99,99+	11,4
Ga	29,8	99,999	80,0
In	156,6	99,99+	28,6
Sn	231,9	99,99	60,4
Bi	271,4	99,9995	53,3
Zn	419,6	99,999	108,1
Al	660,3	99,999	400,0

Для калибровки ДСК, кроме плавления металлов, некоторые фирмы-изготовители термоаналитического оборудования предоставляют наборы соединений, претерпевающих твёрдофазные переходы. Список таких веществ, предоставляемых фирмой NETZSCH, показан в табл. 3.5.

Таблица 3.5
**Дополнительный список эталонных веществ для калибровки
датчиков температуры и теплового потока ДСК по точкам фазовых
переходов твёрдое–твёрдое, предоставляемый фирмой NETZSCH**

Вещество	T, °C	Чистота, %	Энталпия, Дж/г
C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	69,2	99	120,4
C ₆ H ₅ COOH	122,3	>99,9	147,3
RbNO ₃	164,2	99,99	26,6
RbNO ₃	285,0	99,99	8,75
KClO ₄	300,8	>99	104,9
Ag ₂ SO ₄	426,4	99,999	51,7
CsCl	476,0	>99,999	17,2
K ₂ CrO ₄	668	99,5	38,9
BaCO ₃	808	99,98	94,9

Строго говоря, такие эталоны для калибровки не годятся. Если регистрируемое событие является фазовым переходом первого рода (т. е. с перекристаллизацией), то его точка перехода воспроизводится недостаточно хорошо и эталон годится для калибровки только датчика теплового потока, но не датчика температуры. Если фазовый переход происходит без перекристаллизации, то его нельзя использовать для калибровки датчика теплового потока, поскольку измерение энталпии перехода в данном случае невозможно. Однако этот эталон может оказаться полезен для калибровки датчика температуры. Более подробно этот вопрос рассмотрен в подразд. 1.3 “Фазовые переходы”, п.1.3 “Механизмы фазовых переходов” и разд. 2 “Методы исследования термических свойств веществ”, п. 2.1.5 “Особенности калориметрических измерений при фазовых переходах”. Проблема калибровки датчика теплового потока для любого температурного интервала решается несколько иначе – с помощью эталонов теплоёмкости.

Таблица 3.8

Теплоёмкость корунда.

Единицы измерений: T – К, C_p и S° – Дж/(моль К), H° – Дж/моль

T	C_p	S°	$H^\circ - H^\circ_{298,15}$
298	80,46	53,37	-0,05
300	80,99	53,91	0,12
400	98,96	79,99	9,22
500	108,5	103,2	19,64
600	114,7	123,6	30,82
700	119,1	141,6	42,51
800	122,5	157,7	54,60
900	125,3	172,3	66,99
1000	127,6	185,6	79,63

Таблица 3.6

Эталонные вещества для калибровки
датчиков температуры термовесов по точкам магнитных
фазовых переходов

Вещество	Температура, °С
Permanorm 3	259
Никель	353
Mumetal	381
Permanorm 5	454
Trapoferm	750

Таблица 3.7

Теплоёмкость бензойной кислоты.
Единицы измерений: T – К, C_p , – Дж/(моль К)

T	C_p	T	C_p
10	2,0962	200	102,81
20	10,954	225	113,57
30	21,970	250	124,68
40	31,665	275	136,06
50	39,539	300	147,59
75	53,438	310	152,21
100	63,873	320	156,83
125	73,299	330	161,45
150	82,722	340	166,07
175	92,504		
273,15	135,21	298,15	146,73

Для калибровки датчика теплового потока ДСК используются стандартные образцы термодинамических свойств. Это хорошо охарактеризованные чистые вещества, теплоёмкость которых воспроизводится с большой точностью при измерениях на различных калориметрах. В табл. 3.7 приведены значения теплоёмкости бензойной кислоты. Это эталонное вещество для калориметрических измерений при низких температурах.

При более высоких температурах с этой же целью используется корунд, α -модификация Al_2O_3 . Его теплоёмкость приведена в табл. 3.8.

*Дребущак Валерий Анатольевич,
Шведенков Геннадий Юрьевич*

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Учебное пособие

Редактор С. Д. Андреева
Оригинал-макет Н. И. Огородниковой

Подписано в печать 17.06.2003.
Формат 60x84 1/16. Офсетная печать.
Уч.-изд. л. 7,13. Тираж 100 экз.
Заказ № 351

Лицензия ЛР № 021285 от 6 мая 1998 г.
Редакционно-издательский центр НГУ
630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2