

АБСОЛЮТНЫЙ КАЛОРИМЕТР ДЛЯ ТЕПЛОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ В РЕЖИМЕ НАГРЕВА И ОХЛАЖДЕНИЯ

Е.Л.Кизирил, Е.Ю.Ройнишвили

При многих термодинамических измерениях бывает интересно, а иногда и необходимо изучить процессы, протекающие как при прогреве исследуемой системы, так и при постепенном охлаждении ее. Имеющиеся на сегодняшний день абсолютные калориметры не дают возможности проводить подобные эксперименты. Основная трудность заключается в точной регистрации количества тепла, отводимого от образца.

Нам казалось возможным решить эту задачу, используя два способа: либо теплообмен по калиброванному теплопроводнику, либо эффект Пельтье.

В первом случае в качестве теплопроводника можно использовать батарею термопар, соединяющую образец с тепловым экраном. При малой разности температур на противоположных спаях батареи ($\Delta T \ll T$), тепловой поток между экраном и образцом будет равен:

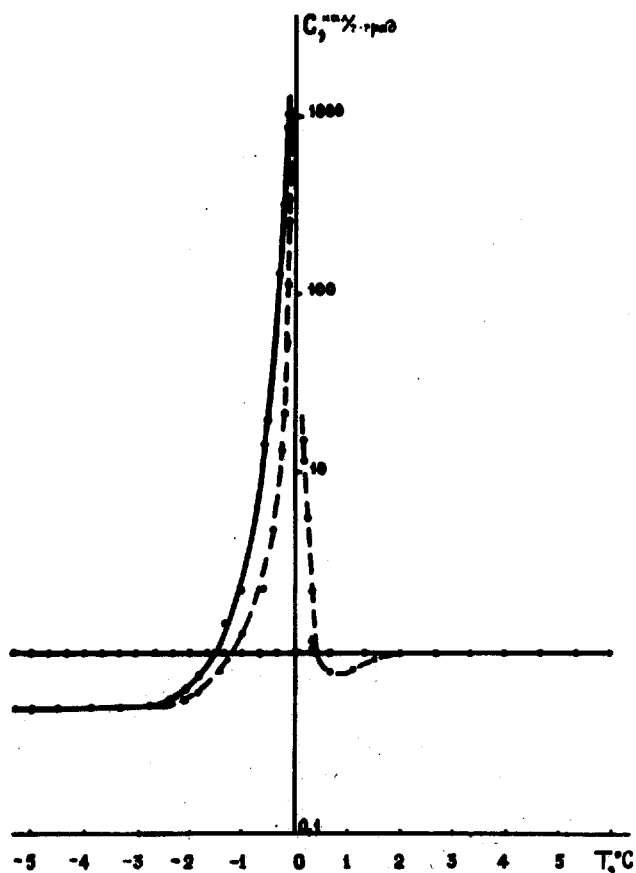
$$W = n\lambda\Delta T + \alpha\Delta T, \quad (1)$$

где n – число термопар в батарее, λ – теплопроводность одной термопары, α – коэффициент, зависящий от температуры, формы и качества поверхности экрана и ампулы, в которую помещен образец.

Первый член формулы (1) соответствует тепловому потоку по батарее термопар, второй – потоку, обусловленному излучением. Теплообмен за счет конвекции и теплопроводности воздуха исключается достаточно высоким вакуумом. Учитывая, что напряжение на выводах батареи термопар $U = n \epsilon \Delta T$ (ϵ – коэффициент Зеебека), для теплового потока (1) получим следующее выражение:

$$W = [(\lambda/\epsilon) + (a/n\epsilon)]U = kU .$$

Коэффициент k зависит от температуры и может быть определен при калибровке прибора. Для уменьшения ошибок, связанных с нестабильностью потока за счет теплоизлучения, необходимо выполнение условия $a \ll n\lambda$.



Наличие батареи термопар образцом и экраном дает и другую возможность отвода тепла – использование эффекта Пельтье. В этом случае

температура экрана с помощью следящей системы поддерживается равной температуре образца, и мощность W , отводимая термобатареей, равна [1] $W = -\pi I [1 - (I/I_0)]$, где π — коэффициент Пельтье, I — ток, пропускаемый через батарею.

Параметры π и I_0 также зависят от температуры и подлежат определению при калибровке прибора.

Таким образом, точность определения количества тепла, отводимого от образца, зависит от точности измерения напряжения U или тока I и стабильности параметров k , π , I_0 во времени.

Нами был построен калориметр, реализующий оба вышеописанных принципа. Для иллюстрации его работы была измерена теплоемкость воды при непрерывном охлаждении в области перехода вода — лед (рис. 1). Сплошная кривая соответствует охлаждению (переохлажденное состояние сохранялось до -8°C) пунктирная кривая соответствует обычному режиму нагрева.

Отвод тепла от теплового экрана производился трехкаскадной полупроводниковой термобатареей, на холодном спае которой может быть получена температура -80°C . Теплоемкость образца может быть определена по формуле $c = W[(dR/dT)/\Delta R]\Delta t$, dR/dT — температурный коэффициент термометра сопротивления, Δt — время, необходимое для изменения сопротивления термометра на величину ΔR . Относительная погрешность определения c порядка 0,3%. Полученная скрытая теплота плавления воды, приведенная к 0°C , составляет 79,6 кал/г, что хорошо совпадает с данными, приводимыми в литературе [2].

Авторы благодарят академика АН ГССР Э.Л.Андроникашвили за постановку задачи и стимулирование работы, доктора техн. наук Е.А.Коленко и М.Г.Эпштейна за предоставление полупроводниковой термобатареи.

Институт физики
Академии наук Грузинской ССР

Поступила в редакцию
30 июня 1969г.

Литература

- [1] Э.Кальве, А.Прат. Микрокалориметрия, М., ИИЛ, 1963.
- [2] E.Dorsey. Properties of Ordinary Water — Substance, N—Y, USA, 1940.