

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ МЕТОДОМ НЕПРЕРЫВНОГО НАГРЕВА В КВАЗИРЕГУЛЯРНОМ РЕЖИМЕ

В. А. Лавров, Е. П. Шелудяков

(Новосибирск)

Сущность метода состоит в сравнении кривых нагрева исследуемой и эталонной жидкостей во времени. Впервые метод был предложен Осмондом для исследования внутренних превращений в твердых телах [1]. В дальнейшем он был применен для исследования теплоемкости металлов Я. А. Туровским и Г. М. Бертеневым [2]. В установке Я. А. Туровского и Г. М. Бертенева два образца строго одинаковых размеров и формы из исследуемого и эталонного (с известной теплоемкостью) металлов с зачерненной поверхностью охлаждались в одинаковых условиях (на открытом воздухе). Снимались зависимости температуры обоих образцов от времени, и теплоемкость исследуемого образца  $C_1$  определялась по формуле

$$C_1 = C_2 \frac{G_2 (dt/d\tau)_2}{G_1 (dt/d\tau)_1} \quad (1)$$

Здесь  $C_2$ ,  $G_2$  — теплоемкость и вес эталонного материала,  $G_1$  — вес исследуемого образца,  $t$  — температура,  $\tau$  — время, а  $dt/d\tau$  — соответствующие скорости охлаждения.

В дальнейшем в ряде работ для исследования теплопроводности металлов был применен метод регулярного нагрева и охлаждения [3].

Установка для измерений сконструирована на исходя из следующих соображений. Анализ решения задачи для сферического изотропного образца, плотность, теплоемкость и теплопроводность которого не зависят от температуры, с постоянным тепловым потоком на его поверхности, направленным внутрь, позволяет оценить время, начиная с которого температурное поле внутри образца можно считать квазистационарным. Для этого времени число Фурье

$$F = \frac{a\tau_0}{R^2} \geq 0.5 \quad (2)$$

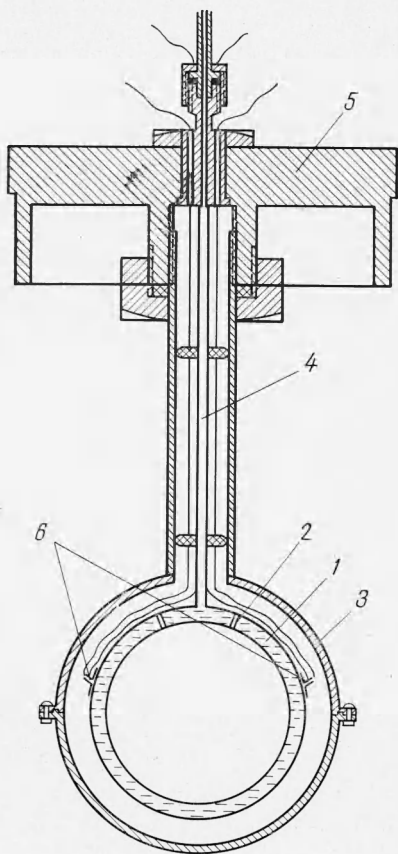
Максимальный перепад температур между центром сферы и ее поверхностью

$$\Delta t = \frac{R^2}{6a} \frac{dt}{d\tau} \quad (3)$$

Здесь  $a$  — коэффициент температуропроводности,  $R$  — радиус сферы.

Средняя по объему температура (температура отнесения)

$$\langle t \rangle = t - \frac{R^2}{10a} \frac{dt}{d\tau} \quad (4)$$



Фиг. 1

где  $t$  — температура на поверхности образца. Зададимся удовлетворительной скоростью нагрева порядка  $6 \div 10$  град/час и произведем необходимые оценки. Для сферы радиусом 30 мм, заполненной водой,  $\tau_0 \sim 0.9$  час,  $\Delta t \sim 1^\circ \text{C}$ . Температуропроводность фреонов в 3—4 раза меньше, чем у воды, и соответственно имеем  $\tau_0 \sim 3$  час,  $\Delta t \sim 3.5^\circ \text{C}$ .

Как видим, результаты оценок получаются неудовлетворительными. Хорошие результаты получаются для сферы радиуса 10 мм. Время  $\tau_0$  сокращается при этом до  $10 \div 20$  мин, а перепад температур  $\Delta t$  уменьшается до десятых долей градуса.

Но в этом случае резко ухудшается соотношение между теплоемкостью калориметра и теплоемкостью заполняющей его жидкости.

Однако тот же результат для  $\tau_0$  и  $\Delta t$  получается, если иметь не сферу, заполненную жидкостью, а шаровой слой, заключенный между двумя коаксиальными сферическими оболочками. При этом появляется возможность даже уменьшить толщину слоя жидкости до 5 мм, сохраняя благоприятное соотношение между теплоемкостями калориметра и исследуемого вещества.

На фиг. 1 изображена калориметрическая система установки. Внутренняя 2 и наружная 1 оболочки калориметра изготовлены из нержавеющей стали IX18H9T толщиной 0.3 мм и диаметром 50 и 60 мм соответственно. Наружная оболочка 3 изготовлена из меди и имеет толщину 4 мм. Воздушный зазор между калориметром и оболочкой равен 10 мм. Капилляр 4 из нержавеющей стали диаметром 1 мм соединяет калориметр с системой заполнения и вакуумным насосом. Постоянное давление поддерживается термокомпрессором. Вся калориметрическая система крепится к крышке термостата 5.

На оболочке 1 закреплены концы хромель-алюмелевых термопар 6, выполненных из проволоки диаметром 0.3 мм и запрессованных для надежности контакта с поверхностью сферы в тонкостенные гильзы ( $\delta = 0.2$  мм). Одна из них будет частью дифтермопары, второй конец которой вмонтирован в наружную оболочку 3. Другая термопара служит для измерения температуры на поверхности калориметра.

Оценки критерия Био  $B$  для термоприемника при различных режимах работы дают значения в пределах  $B \sim 0.003 \div 0.03$ . Это позволяет измерять температуру наружной оболочки в одном месте.

Температура отнесения определяется введением поправки по формуле (4).

Между наружной оболочкой 3 и оболочкой 2 калориметра создается при нагреве термостата разность температур, которая в дальнейшем поддерживается постоянной; контроль осуществляется при помощи потенциометра Р-306, а регулировка на данном этапе ручная, гальванометр играет роль нуля-прибора.

Уход от нуля при некотором навыке оператора не превышает  $0.05^\circ \text{C}$  при разности температур между оболочками  $6-12^\circ \text{C}$ .

Эксперимент заключается в снятии кривой нагрева пустого калориметра, калориметра, заполненного тарировочной жидкостью (водой) и исследуемой жидкостью. Нагрев жидкости производится непрерывно вплоть до линии насыщения. Расчетная формула для теплоемкости исследуемой жидкости  $C_2$  имеет вид

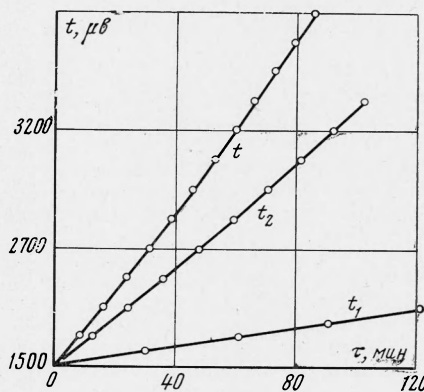
$$C_2 = C_1 \frac{v_2}{v_1} \frac{t' / t_2' - 1}{t' / t_1' - 1}, \quad C_2 = C_1 \frac{v_2}{v_1} \frac{\tau' - \tau'}{\tau_1' - \tau'} \quad (5)$$

Здесь  $C_1$  — теплоемкость тарировочной жидкости,  $v_2$  и  $v_1$  — удельные объемы исследуемой и тарировочной жидкостей,  $t'$  — скорость нагрева пустого калориметра,  $t_2$  и  $t_2'$  — скорости нагрева калориметра, заполненного тарировочной и исследуемой жидкостями,  $\tau_1'$  — величины, обратные скорости нагрева.

На фиг. 2 приведены экспериментальные кривые  $t(\tau)$ ,  $t_1(\tau)$  и  $t_2(\tau)$ , снятые при разности температур между калориметром и оболочкой порядка  $6^\circ \text{C}$ . Время измерялось при помощи ручного секундомера с точностью  $0.2 \div 0.3$  сек. Измерение э.д.с. термопары производилось потенциометром Р-306 в момент прохождения зайчика гальванометра через нуль.

Ввиду значительного различия в скоростях нагрева пустого калориметра и калориметра, заполненного жидкостью, при измерении температуры возникают динамические искажения. Они слабо влияют на точность определения теплоемкости лишь при соизмеримых скоростях нагрева пустого калориметра и калориметра, заполненного жидкостью. Грубая оценка постоянной тепловой инерции термоприемников позволяет установить верхний предел разности скоростей нагрева для обеспечения точности определения теплоемкости  $\pm 0.5\%$ . Этот предел ориентировочно равен  $60 \div 80$  град/час при введении соответствующих поправок.

Следует, однако, учесть, что при уменьшении теплоемкости калориметра значительно уменьшается относительная погрешность, вносимая им в результат, что следует из анализа расчетной формулы.



Фиг. 2

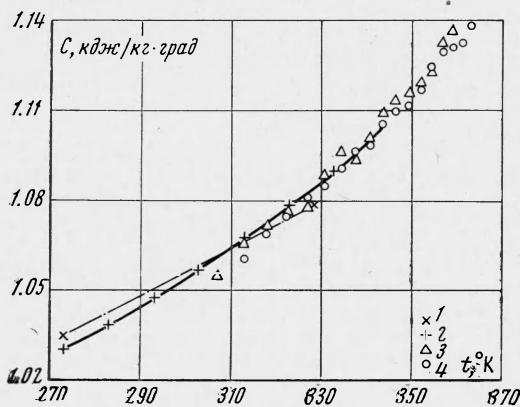
Относительные погрешности скоростей нагрева вычисляются по формулам

$$\delta t' = \frac{t_2' - t_1'}{(t' - t_1')(t' - t_2')} \Delta t', \quad \delta t_1' = \frac{t'}{t_1'(t' - t_1')} \Delta t_1', \quad \delta t_2' = \frac{t'}{t_2'(t' - t_2')} \Delta t_2' \quad (6)$$

При определении температуры отнесения без введения поправки по формуле (4) максимально возможная ошибка составляет менее 0.1% ввиду слабой зависимости от температуры. С другой стороны, при наличии двух тарировочных жидкостей можно вообще исключить из расчетной формулы теплоемкость калориметра. Отпадает надобность снимать кривую нагрева пустого калориметра. Расчет производится в этом случае по формуле

$$C_3 = \frac{v_3}{\tau_1' - \tau_2'} \left[ \frac{C_1}{v_1} (\tau_3' - \tau_2') - \frac{C_2}{v_2} (\tau_3' - \tau_1') \right] \quad (7)$$

Здесь  $\tau_i'$  — величины, обратные скоростям нагрева; индексы 1 и 2 относятся к двум тарировочным жидкостям, индекс 3 — к исследуемой жидкости.



Фиг. 3

На описанной выше установке были произведены измерения теплоемкости фреона-21 на линии насыщения до давления 11 бар. Измерения проводились при двух различных разностях температур между оболочкой и калориметром: ~6 и 12 °C. Скорости нагрева определялись непосредственно в  $\mu\text{e}/\text{сек}$ . Использовались данные по плотности фреона-21 на линии насыщения, приводимые в [4]. Результаты измерений приведены на фиг. 3, где 3 — серия точек, полученных при температурном перепаде ~12 °C, 4 — при перепаде температур ~6 °C. Здесь же приведены экспериментальные результаты, полученные Беннингом в интервале температур от -12.1 до 55.2 °C и ЛТИХП в интервале температур от -64 до 59 °C. Точность результатов ЛТИХП оценена авторами в  $\pm 1\%$ .

Как видно из фиг. 3, наблюдается удовлетворительное совпадение полученных результатов с известными ранее. Максимальное отклонение от усредненных кривых Беннинга и ЛТИХП в области перекрытия не превышает 0.6%. После обработки результатов было получено эмпирическое выражение для теплоемкости (в  $\text{kcal}/\text{kg}\cdot\text{град}$ ) на линии насыщения в зависимости от температуры (°C), имеющее следующий вид:

$$C_p = 1.0342 + 3.419 \cdot 10^{-4} t + 9.578 \cdot 10^{-6} t^2 \quad (8)$$

для интервала температур 34 ÷ 90 °C.

При этом максимальное отклонение от кривой составило 0.7%, среднее квадратичное отклонение 0.28%.

Погрешность полученных результатов с учетом погрешности тарировки и возможных систематических погрешностей не превышает  $\pm 0.5\%$ . Основной вклад в величину погрешности вносится при дифференцировании зависимостей температуры от времени при нагреве. Следует, однако, учитывать, что эти кривые являются достаточно гладкими (разброс точек не превышает 0.01 ÷ 0.02%) и очень хорошо воспроизводимыми. Так, при четырех повторных измерениях теплоемкости фреона-21 снималась одна и та же зависимость  $t_2$  ( $\tau$ ). Максимальное расхождение времени нагрева на одну и ту же разность температур порядка 30 °C составило менее  $\pm 0.05\%$  без введения поправок.

Таким образом, метод отличается простотой конструкции установки и методики проведения эксперимента, а также значительной скоростью его проведения и большой точностью полученных результатов.

Поступила 30 V 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л и в ш и ц Б. Г. Физические свойства металлов и сплавов. М., Машгиз, 1959.
2. Т у р о в с к и й А. Я., Б а р т е н е в Г. М. Определение теплоемкости металлов методом охлаждения. Ж. техн. физ., 1940, т. 10, вып. 6.
3. Исследования в области тепловых измерений и приборов. Тр. Ленингр. ин-та точной механики и оптики, 1957, вып. 21.
4. К а л а ф а т и Д. Д., П е т р о в Е. К., Р а с с к а з о в Д. С., К а е к и н В. С. Экспериментальное исследование  $p - v - t$  зависимости фреона-21. Теплоэнергетика, 1968, № 11.