ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СТАНДАРТОВ
СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР

СВЕРДЛОВСКИЙ ФИЛИАЛ ВСЕСОЮЗНОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ИНСТИТУТА
МЕТРОЛОГИИ ИМ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
(СФ ВНИИМ)

МЕТОДИКА

АТТЕСТАЦИИ УСТАНОВОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ И УДЕЛЬНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

МИ 130—77

МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
1978

gost.e-ecolog.ru

РАЗРАБОТАНА
Свердловским филиалом Всесоюзного ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательского института метрологии им. Д. И. Менделеева (СФ ВНИИМ)

Директор Н. Г. Семенко
Руководитель лаборатории СО тепловых свойств И. Е. Добровинский
Руководитель темы К. З. Гомельский
Исполнитель В. Ф. Лугинина

Харьковским ордена «Знак почета» государственным научно-исследовательским институтом метрологии (ХГНИИМ)

Начальник лаборатории теплофизики и руководитель темы Е. Н. Фомичев
Исполнитель А. Д. Криворотенко

ПОДГОТОВЛЕНА К УТВЕРЖДЕНИЮ СФ ВНИИМ

Руководитель лаборатории СО тепловых свойств И. Е. Добровинский
Исполнитель К. З. Гомельский

УТВЕРЖДЕНА Научно-техническим советом СФ ВНИИМ 25 мая 1977 г. (протокол № 13)

УДК 536.631.083.74/76

МЕТОДИКА

АТТЕСТАЦИИ УСТАНОВОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ И УДЕЛЬНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

МИ 130—77

Настоящая методика распространяется на следующие типы калориметрических установок:

калориметрические установки смешения с рабочим диапазоном температур 400—1800 К и с пределами допускаемой погрешности: 0,6% и более для удельной энтальпии, 2% и более для удельной теплоемкости;

калориметрические установки смешения с рабочим диапазоном температур 1200—2800 К и с пределами допускаемой погрешности: 1,5% и более для удельной энтальпии, 2,5% и более для удельной теплоемкости;

калориметрические установки непосредственного адиабатического нагрева с рабочим диапазоном температур 400—1100 К с пределом допускаемой погрешности 2 % и более,

— и устанавливает методы и средства первичной и периодической аттестации калориметрических установок.

Описание назначения, принципы действия калориметрических установок, основные формулы расчета удельной энтальпии и удельной теплоемкости даны в приложении 1 настоящей методики.

1. ОПЕРАЦИИ АТТЕСТАЦИИ

1.1. При проведении аттестации калориметрической установки должны выполняться следующие операции:

внешний осмотр;

определение метрологических характеристик установки:

определение теплового эквивалента установки смешения или теплового эквивалента и эффективного значения обратной величины производной по температуре информативного параметра термометра калориметра установки непосредственного адиабатического нагрева;

определение систематической и случайной составляющих погрешности установки.

© Издательство стандартов, 1978

2. СРЕДСТВА АТТЕСТАЦИИ

2.1. При проведении аттестации калориметрических установок должны применяться следующие средства аттестации:

стандартный образец термодинамических свойств СОТС-1 № 149—76 по Госреестру мер и измерительных приборов, аттестованный в качестве образцовой меры удельной энтальпии и удельной теплоемкости (нормативно-технический документ: свидетельство на СОТС-1);

стандартный образец термодинамических свойств СОТС-2 № 886—76 по Госреестру мер и измерительных приборов, аттестованный в качестве образцовой меры удельной энтальпии и удельной теплоемкости (нормативно-технический документ: свидетельство на СОТС-2);

стандартный образец термодинамических свойств СОТС-3 № 825—77 по Госреестру мер и измерительных приборов, аттестованный в качестве образцовой меры удельной энтальпии и удельной теплоемкости (нормативно-технический документ: свидетельство на СОТС-3).

2.2. При выборе стандартного образца для аттестации калориметрической установки следует руководствоваться ГОСТ 8.141—75, ГОСТ 8.176—76, ГОСТ 8.159—75 и сведениями о стандартных образцах, приведенными в приложениях 2—4 настоящей методики.

3. УСЛОВИЯ АТТЕСТАЦИИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

3.1. Условия измерений, выполняемых при аттестации, подготовительные операции (вывод на режим термостатов, выдержка стандартного образца при заданном режиме, выдержка приборов под током, проверка наличия различного рода помех: термоэлектрических, электрических и т. д.) и порядок проведения измерений на аттестуемой установке должны соответствовать требованиям, указанным в эксплуатационной документации на калориметрическую установку.

3.2. Условия применения стандартного образца термодинамических свойств (среда, форма, размеры, предварительная термическая обработка и т. д.) должны соответствовать требованиям, указанным в нормативно-технической документации на стандартный образец: свидетельстве и документе, устанавливающем порядок применения СОТС.

3.3. При выборе ампулы для стандартного образца, применяемого для аттестации калориметрической установки смешения, необходимо соблюдать следующие условия:

материал ампулы не должен взаимодействовать с материалом стандартного образца и с образцами из исследуемого вещества, должен быть стойким к окислению при работе на воздухе (при работе на воздухе рекомендуется применять платиновые и платинородиевые ампулы);

стандартный образец должен быть загружен в ампулу, аналогичную по материалу, форме, размерам и массе ампуле, применяемой для образца из исследуемого вещества (по возможности следует применять ту же самую ампулу).

3.4. Массу стандартного образца m_{CO} для определения теплового эквивалента установки смешения для каждого выбранного значения температуры, при котором намечено проводить измерения, следует определить из соотношения

$$m[H(T)-H(T_к)]\approx m_{CO}[H_{CO}(T)-H_{CO}(T_к)], \qquad (3.1)$$

где m — предполагаемая масса образца из исследуемого вещества, кг;

$H(T)-H(T_к)$ — приблизительное значение изменения удельной энтальпии образца из исследуемого вещества, кДж/кг;

$T_к$ — конечная температура калориметра, К.

Достаточно, чтобы соотношение (3.1) выполнялось с точностью до 10%. Если предварительные данные об энтальпии и теплоемкости исследуемого образца отсутствуют, целесообразно для каждого намеченного значения температуры найти значение теплового эквивалента при разных значениях m_{CO} и построить кривые (изотермы) зависимости теплового эквивалента от вносимой в калориметр энергии.

Различное заполнение объема ампулы стандартным образцом и образцом из исследуемого материала не внесет заметной погрешности в результат измерения.

Если образец исследуют без ампулы, то стандартному образцу необходимо придать ту же форму, какую имеет исследуемый образец. Чтобы выполнялось соотношение (3.1), высота стандартного образца может быть несколько иной. При этом обязательно должен быть обеспечен хороший тепловой контакт образцов с калориметром. Проведением дополнительных опытов устанавливают наличие или отсутствие различий в тепловых потерях при определении теплового эквивалента установки и при исследовании образца.

3.5. Для установок смешения суммарная систематическая погрешность δT при нахождении температуры образца, обусловленная источниками, перечисленными в п. 1.1 приложения 1, должна быть одинаковой при определении теплового эквивалента установки с помощью СОТС и при исследовании образца. Допустимое значение δT следует оценивать из соотношения

$$\frac{\delta[H(T)-H(298,15)]}{H(T)-H(298,15)}=\delta T\left[\frac{C_p}{H(T)-H(298,15)}-\right.$$
$$\left.-\frac{C_{pCO}}{H_{CO}-H_{CO}(298,15)}\right], \qquad (3.2)$$

где $\frac{\delta[H(T)-H(298,15)]}{H(T)-H(298,15)}$ — допускаемая относительная погрешность определения удельной энтальпии;

δT — суммарная систематическая погрешность определения температуры образца;

$\frac{C_p}{H(T)-H(298,15)}$ — приблизительное значение отношения удельной теплоемкости к удельной энтальпии исследуемого образца;

$\frac{C_{pCO}}{H_{CO}(T)-H_{CO}(298,15)}$ — отношение удельной теплоемкости к удельной энтальпии стандартного образца.

Величина $\left[\frac{C_p}{H(T)-H(298,15)}-\frac{C_{pCO}}{H_{CO}(T)-H_{CO}(298,15)}\right]$ имеет значение порядка $1\cdot10^{-4}$.

3.6. При измерении температуры образца в высокотемпературном термостате установки смешения с помощью термоэлектрического термометра по ГОСТ 6616—74 индивидуальная градуировка термометра не требуется. Можно принять зависимость ТЭДС от температуры в соответствии с таблицей ГОСТ 3044—77. Во всех иных случаях градуировка необходима.

3.7. Для каждого значения температуры, при котором намечено определять удельную энтальпию исследуемого образца, следует подобрать режим работы высокотемпературного термостата установки смешения и при последующем использовании установки (в частности, при определении теплового эквивалента аттестуемой калориметрической установки) следует воспроизводить именно этот режим, т. е. воспроизводить температурное поле в рабочей зоне высокотемпературного термостата.

3.8. Необходимо придерживаться одного и того же способа учета теплообмена калориметра с внешней средой при определении теплового эквивалента, эффективного значения dT/dR и при исследовании образца, т. е. должны быть теми же интервалы между отсчетами и длительность главных периодов. Следует пользоваться одними и теми же формулами для расчета поправки на теплообмен.

3.9. При определении эффективного значения dT/dR и теплового эквивалента $A(T)$, а также удельной теплоемкости C_p исследуемого образца на установках непосредственного адиабатического нагрева необходимо, чтобы изменения показаний термометра, относящиеся к стандартному и исследуемому образцам, были близки.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АТТЕСТАЦИИ

4.1. Внешний осмотр.

4.1.1. При внешнем осмотре следует установить соответствие калориметрической установки следующим требованиям:

детали, влияющие на работу калориметрической установки, не должны быть повреждены;

калориметрическая установка должна быть укомплектована согласно эксплуатационной документации. Комплект эксплуатационно-технической документации должен содержать техническое описание установки, инструкцию по ее эксплуатации, свидетельства о поверке измерительных серийных приборов, входящих в состав установки, аттестат с результатами предыдущей аттестации (если ее проводили) и перечнем приборов, замена которых может изменить результаты аттестации.

4.2. Определение метрологических характеристик.

4.2.1. При определении теплового эквивалента калориметрической установки смешения — градуировании установки с помощью СОТС — следует применять метод косвенных измерений и использовать расчетную формулу (4.1) настоящей методики.

Градуировку калориметрической установки смешения проводят в комплекте со всеми измерительными приборами, используемыми в дальнейшей работе. Градуировка заключается в определении для каждого намеченного значения температуры теплового эквивалента $A(\hat{T})$ калориметрической установки — количества тепла, введение которого в калориметр при определенных условиях вызывает изменение показания термометра на единицу.

Расчет теплового эквивалента в условных единицах: джоуль на единицу температуры или единицу информативного параметра термометра калориметра — выполняется по формуле

$$A(\hat{T})=m_{\text{со}}\frac{H_{\text{со}}(\hat{T})-H_{\text{со}}(T_{\text{к}})}{\Delta R_{\text{со}}}+$$

$$+m_{\text{а}}\frac{H_{\text{а}}(\hat{T})-H_{\text{а}}(T_{\text{к}})}{\Delta R_{\text{со}}}, \qquad (4.1)$$

где $\hat{T}$ — значение температуры образца в высокотемпературном термостате, вычисленное по показаниям термометра, без внесения поправок, указанных в п. 1.1 приложения 1, К;

$m_{\text{со}}$ — масса стандартного образца, кг;

$H_{\text{со}}(\hat{T})-H_{\text{со}}(T_{\text{к}})$ — изменение удельной энтальпии стандартного образца при изменении его температуры от $\hat{T}$ до $T_{\text{к}}$, кДж/кг;

$\Delta R_{\text{со}}$ — исправленное на теплообмен приращение показаний термометра калориметра в единицах температуры или информативного параметра термометра калориметра;

$m_{\text{а}}$ — масса ампулы, кг,

$H_а(\hat{T})-H_а(T_к)$ — приблизительное значение изменения удельной энтальпии материала ампулы, в которую загружают стандартный образец, при изменении его температуры от $\hat{T}$ до $T_к$, кДж/кг.

Значение $H_{со}(\hat{T})-H_{со}(T_к)$ необходимо определять из соотношения

$$H_{со}(\hat{T})-H_{со}(T_к)=[H(T)-H(298,15)]-C_p(298,15)[T_к-298,15], \quad (4.2)$$

где значения $H(T)-H(298,15)$ и $C_p(298,15)$ берут из свидетельства на СОТС, причем значение $H(T)-H(298,15)$ берут при температуре $T=\hat{T}$; если оно отнесено к МПТШ-48, то следует сделать перевод его к МПТШ-68, применив формулу (п. 5.1) и таблицу приложения 5.

Приблизительное значение изменения удельной энтальпии материала ампулы определяют по любым справочным данным.

4.2.2. При определении теплового эквивалента $A(\hat{T})$ установки непосредственного адиабатического нагрева и эффективного значения обратной величины информативного параметра dT/dR термометра калориметра этой установки — градуировании установки с помощью СОТС — следует применять метод косвенных измерений и использовать для расчета систему уравнений (4.3).

4.2.3. В широко применяемых калориметрических установках непосредственного адиабатического нагрева со ступенчатым вводом тепловой энергии эффективное значение dT/dR и тепловой эквивалент калориметрической установки $A(T)$ рекомендуется определять при двух загрузках калориметрического сосуда стандартным образцом разной массы $m_{со}$ и $m'_{со}$, причем одна из навесок должна соответствовать полной загрузке калориметрического сосуда. Определения следует проводить при нескольких значениях температуры в пределах ее рабочего диапазона температур и для вычислений использовать систему уравнений:

$$\left.\begin{aligned}\kappa(T)&=[Q_{со}/\Delta R_{со}-A(T)]/m_{со}C_{pсо}\\ \kappa(T)&=[Q'_{со}/\Delta R'_{со}-A(T)]/m'_{со}C_{pсо}\end{aligned}\right\}, \quad (4.3)$$

где $\kappa(T)$ — эффективное значение dT/dR, выраженное в единицах температуры на единицу информативного параметра термометра калориметра;

$Q_{со}$, $Q'_{со}$ — энергия, сообщенная калориметрическому сосуду, наполненному стандартным образцом массой $m_{со}$ и $m'_{со}$ соответственно, при температуре, отвечающей показанию термометра R и

R' соответственно, кДж;

$\Delta R_{со}$, $\Delta R'_{со}$ — изменение показания термометра калориметра, вызванное сообщенной энергией $Q_{со}$ и $Q'_{со}$ соответственно, исправленное с учетом теплопотерь и выраженное в единицах температуры или единицах информативного параметра термометра калориметра;

$C_{pсо}$ — значение удельной теплоемкости стандартного образца, взятое из свидетельства при температуре, определенной по показаниям термометра калориметра, кДж/(кг·К).

Примечание. Если значение $C_{pсо}$ в свидетельстве отнесено к МПТШ-48, то следует предварительно сделать перевод этого значения к МПТШ-68 по формуле (п. 5.2) и таблице приложения 5.

4.2.4. В калориметрических установках непосредственного адиабатического нагрева с непрерывным вводом тепла рекомендуется определять эффективное значение dT/dR аналогичным способом с помощью стандартных образцов термодинамических свойств, но в соответствующих уравнениях тепловых балансов в качестве исходных данных следует использовать значения мощности и скорости изменения температуры.

4.2.5. При оценке погрешности $\tilde{\Delta}$ аттестуемой калориметрической установки следует учитывать систематическую составляющую погрешности $\tilde{\Delta}_c$ и случайную составляющую погрешности $\mathring{\Delta}$.

4.2.6. Для оценки систематической составляющей погрешности аттестуемой калориметрической установки (смешения или непосредственного адиабатического нагрева) измеряют удельную энтальпию СОТС на установке смешения или удельную теплоемкость СОТС на установке непосредственного адиабатического нагрева при нескольких значениях температуры. Число температурных точек должно быть не менее трех, наибольший интервал между выбранными температурами не должен превышать 200 К. За оценку систематической составляющей погрешности аттестуемой калориметрической установки (смешения или непосредственного адиабатического нагрева) при данной температуре T_0 следует принимать относительное значение величины $\tilde{\Delta}_c$, определяемое по формулам:

$$\tilde{\Delta}_c = \frac{1}{nX_0} \sum_{i=1}^{n} \Delta_i, \qquad (4.4)$$

$$\Delta_i = X_i - X_{0i}, \qquad (4.5)$$

где n — число измерений в серии;

X_{0i}, X_0 — значения удельной энтальпии или теплоемкости СОТС, приведенные в свидетельстве при T_{0i} и T_0 соответственно;

X_t — значение удельной энтальпии или удельной теплоемкости СОТС, измеренное на аттестуемой калориметрической установке (смешения или непосредственного адиабатического нагрева).

При каждом значении температуры выполняют не менее пяти измерений.

При высоких температурах, когда воспроизведение одной и той же температуры с отклонениями в пределах 10 К затруднительно, проводят по одному измерению при каждом значении температуры с интервалом не более 40—50 К. Для полученной серии значений удельной энтальпии или удельной теплоемкости следует вывести уравнение регрессии в виде полинома степени $m-1$, а коэффициенты уравнения определить методом наименьших квадратов. В приложении 6 приведен перечень литературы, которой следует руководствоваться при выводе уравнений регрессии методом наименьших квадратов. За оценку систематической составляющей погрешности аттестуемой калориметрической установки при T_t принимают значение $\tilde{\Delta}_c$, определяемое по формуле

$$\tilde{\Delta}_c = \frac{X_{ур} - X_0}{X_0}, \qquad (4.6)$$

где $X_{ур}$ — значение удельной энтальпии или удельной теплоемкости СОТС, вычисленное для определенной температуры T_t из выведенного уравнения регрессии;

X_0 — значение удельной энтальпии или удельной теплоемкости СОТС, приведенное в свидетельстве для соответствующей температуры.

Число измерений n должно удовлетворять условию $n>3m$; $(m-1)\leqslant 3$.

4.2.7. При измерении удельной энтальпии или удельной теплоемкости исследуемого вещества систематическую составляющую погрешности следует исключить введением соответствующих поправок в результат измерений или учитывать при оценке погрешности результата измерений.

4.2.8. Оценку случайной составляющей погрешности аттестуемой калориметрической установки (смешения или непосредственного адиабатического нагрева) в виде относительного значения среднего квадратического отклонения $\tilde{\sigma}(\tilde{\Delta})$ при данной температуре следует определять по формуле

$$\tilde{\sigma}(\tilde{\Delta}) = \frac{1}{X_0}\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(\Delta_i - \tilde{\Delta}_c)^2}{n-1}}, \qquad (4.7)$$

где n — число измерений удельной энтальпии (или удельной теплоемкости) СОТС в серии.

Если измерения проводятся без повторений при одной температуре (см. п. 4.2.6), оценку случайной составляющей погрешности аттестуемой калориметрической установки в виде относительного

значения среднего квадратического отклонения $\tilde{\sigma}(\mathring{\Delta})$ определяют для всего температурного интервала по формуле

$$\tilde{\sigma}(\mathring{\Delta}) = \frac{1}{X}\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i - X_{\text{ур}})}{n-m}}, \qquad (4.8)$$

где m — число коэффициентов в уравнении регрессии, выведенном для измереиных значений удельной энтальпии (или удельной теплоемкости) СОТС;

X — значение удельной энтальпии или удельной теплоемкости СОТС при температуре, соответствующей середине интервала.

4.2.9. При определении случайной составляющей $\tilde{\mathring{\Delta}}$ погрешности аттестуемой калориметрической установки на основе среднего квадратического отклонения $\tilde{\sigma}(\mathring{\Delta})$, определенного по формуле (4.7) илн (4.8), следует руководствоваться ГОСТ 8.009—72, ГОСТ 8.011—72, ГОСТ 8.207—76, ГОСТ 11.004—74.

4.2.10. При оценке погрешности результата измерения удельной энтальпии или удельной теплоемкости исследуемого вещества на аттестованной калориметрической установке следует учитывать наряду с погрешностью установки и погрешность образцовой меры, используемой для аттестации установки.

5. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АТТЕСТАЦИИ

5.1. По результатам аттестации калориметрической установки составляют аттестат и перечень измерительных и регулирующих приборов, входящих в комплект установки, с указанием типа и заводского номера прибора, замена которых может вызвать изменение теплового эквивалента, эффективного значения dT/dR или погрешности аттестуемой калориметрической установки. Перечень приборов оформляют в виде приложения к аттестату.

5.2. Аттестат на калориметрическую установку должен содержать:

наименование установки и назначение (тип вещества или материала, для работы с которыми предназначена установка);

диапазон измерений по температуре, энтальпии и теплоемкости;

градуировочные характеристики $[A(\hat{T}); dT/dR]$;

оценки случайной и систематической составляющих погрешности аттестуемой калориметрической установки;

тип используемого при аттестации стандартного образца с указанием его погрешности.

5.3. Аттестат подписывают лица, проводившие аттестацию; его утверждает руководитель предприятия.

НАЗНАЧЕНИЕ И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

1. Калориметрические установки смешения

1.1. Калориметрические установки смешения применяют для определения удельной энтальпии и удельной теплоемкости веществ и материалов. Удельную энтальпию вещества рассчитывают по формуле

$$H(\hat{T})-H(298,15)=\{A(\hat{T})\Delta R-m'_{\text{а}}[H_{\text{а}}(\hat{T})-H_{\text{а}}(T_{\text{к}})]\}/m+C_p(298,15)(T_{\text{к}}-298,15), \quad (\text{П1.1})$$

где $\hat{T}$ — значение температуры, K, образца в высокотемпературном термостате, вычисленное по показаниям термометра без внесения поправок, указанных ниже, и не отличающееся от $\hat{T}$ более чем на 10 К;

$H(\hat{T})-H(298,15)$ — изменение удельной энтальпии исследуемого образца, кДж/кг;

ΔR — исправленное на теплообмен приращение показаний термометра калориметра в опыте с исследуемым образцом в единицах информативного параметра термометра калориметра;

$m'_{\text{а}}$ — масса ампулы для исследуемого образца, кг;

$H_{\text{а}}(\hat{T})-H_{\text{а}}(T_{\text{к}})$ — значение изменения удельной энтальпии материала ампулы для исследуемого образца, рассчитанное по той же формуле, по которой определяли $H_{\text{а}}(\hat{T})-H_{\text{а}}(T_{\text{к}})$ ампулы, применяемой в эксперименте по определению теплового эквивалента, кДж/кг;

$C_p(298,15)$ — значение теплоемкости, кДж/(кг·К), исследуемого образца, заимствованное из литературы или полученное при предварительных измерениях на установке непосредственного нагрева с рабочим диапазоном температуры, включающим 298,15 К.

Калориметрические установки смешения состоят из трех основных частей: калориметра, высокотемпературного термостата, комплекса регулирующих и измерительных устройств.

На практике используют калориметры двух типов:

калориметры переменной температуры — приборы с термостатированной изотермической оболочкой или с адиабатическими ширмами;

калориметры постоянной температуры, например, ледяной.

В калориметрах переменной температуры приемником тепла служит металлический блок, и о введенной энергии судят по повышению его температуры.

В калориметрах постоянной температуры наблюдают изменение соотношения твердой и жидкой фаз, вызывающее изменение объема тепловоспринимающей системы.

Во всех случаях имеется измерительный преобразователь теплового состояния калориметра (термометр, резервуар ртути и т. д.).

Высокотемпературный термостат представляет собой печь сопротивления. Обычно нагреватель секционный, в рабочем пространстве предусмотрено приспособление для получения изотермической зоны необходимой протяженности. В печи

помещают термометры и измерительные преобразователи терморегуляторов для регулирования режима работы термостата. Температуру образца измеряют либо с помощью контактных термометров (термоэлектрического термометра, термометра сопротивления), либо оптическими пирометрами (визуальными или фотоэлектрическими).

В комплекс измерительных и регулировочных средств входят измерительная электро- и радиоаппаратура, источники электропитания, терморегуляторы и т. д.

Принцип работы калориметрических установок смешения заключается в следующем. Образец из исследуемого вещества или материала выдерживают в высокотемпературном термостате до установления стационарного состояния, определяют температуру образца в этом состоянии и затем сбрасывают его в калориметр. Затем измеряют энергию, внесенную образцом в калориметр, и рассчитывают удельную энтальпию, соответствующую температуре стационарного состояния. Удельную теплоемкость рассчитывают по экспериментальным данным об удельной энтальпии.

В общем случае при расчетах нужно учитывать (в той или иной форме) следующие факторы:

неоднородность температурного поля печи и образца;

наличие искажений в показаниях измерителя температуры образца (вызванных перепадом температуры между термометром и образцом, нечерностью визируемых поверхностей, наличием окон и призм на оптическом пути и т. д.);

теплопотери образца за время падения в калориметр;

влияние теплообмена калориметра с внешней средой;

инструментальные погрешности аппаратуры, входящей в комплект термометра калориметра переменной температуры, а также в схеме термометра образца в высокотемпературном термостате.

Расчет удельной энтальпии исследуемого образца по формуле (П1.1) позволяет не выполнять ряда трудоемких операций по определению поправок на перечисленные факторы, погрешности из-за этих факторов в основном исключаются благодаря введению в расчеты теплового эквивалента $A(T)$ всей калориметрической установки в целом.

2. Калориметрические установки непосредственного адиабатического нагрева

2.1. Калориметрические установки непосредственного адиабатического нагрева предназначены для определения удельной теплоемкости и удельной энтальпии веществ и материалов. Наибольшее распространение получили калориметрические установки непосредственного нагрева с прерывным вводом тепловой энергии. Удельную теплоемкость образца из исследуемого вещества или материала при температуре T определяют по формуле

$$C_p(T)=\frac{Q-A(T)\Delta R}{m\kappa(T)\Delta R}\,, \qquad (П1.2)$$

где Q — вводимая энергия, кДж;

ΔR — изменение показания термометра, исправленное на теплообмен, при вводе энергии Q, выраженное в кельвинах или единицах информативного параметра термометра калориметрического сосуда;

m — масса исследуемого образца, кг.

Удельную энтальпию определяют, используя измеренные значения $C_p(T)$.

Калориметрическая установка состоит из двух основных частей:

калориметрического сосуда для образца, окруженного адиабатическими экранами и помещенного в нагревательную печь. Калориметрический сосуд снабжен термометром. Предусматривается возможность контроля и изменения температуры экранов;

комплекса измерительной и регулировочной аппаратуры для измерения мощности источника тепла, для измерения интервалов времени, источников электропитания, вторичных приборов в схемах термометров и терморегуляторов.

Принцип работы установки заключается в следующем: навеску образца из исследуемого вещества загружают в калориметрический сосуд и определяют из-

менение температуры образца при однократном включении источников тепла либо определяют установившуюся скорость изменения температуры при непрерывном вводе тепла. В продолжении всего опыта стремятся поддерживать температуру экранов и калориметрического сосуда такой, чтобы тепловые потери образца были минимальными.

Для расчета теплоемкости необходимо знать зависимость dT/dR от температуры, определяемой по термометру калориметрического сосуда, причем $R(T)$ — информативный параметр термометра калориметрического сосуда.

В общем случае при расчете $C_p(T)$ нужно учитывать (в той или иной форме) следующие факторы:

неоднородность температуры в калориметрическом сосуде и образце;

наличие искажений температурных полей на поверхностях калориметрического сосуда и экранов, причем этот фактор может зависеть от конструктивных особенностей калориметрического сосуда и от свойств образца;

остаточный теплообмен между калориметрическим сосудом и внешней средой;

инструментальные погрешности аппаратуры, входящей в комплект термометра калориметрического сосуда, а также погрешности приборов для измерения мощности и времени.

Расчет удельной теплоемкости $C_p(T)$ по формуле (П1.2) позволяет не выполнять ряда дополнительных экспериментов по определению поправок на перечисленные факторы, в основном все погрешности из-за этих факторов исключаются благодаря использованию в расчетах эффективного значения dT/dR и $A(T)$.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Справочное

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

стандартного образца термодинамических свойств СОТС-1 на базе синтетического лейкосапфира (α-Al_2O_3); № 149—76 по Государственному реестру мер и измерительных приборов СССР (раздел «Стандартные образцы»)

Рабочий диапазон температур	От 90 до 2300 К
Аттестованные характеристики . . .	Удельная теплоемкость $C_p(T)$; удельная энтальпия $H(T)-H(296{,}15)$
Диапазон значений удельной энтальпии .	От 9805 до 252140 Дж/моль
При вероятности 0,95 погрешность значений, указанных в свидетельстве на СОТС-1, не превышает, %:	
удельной энтальпии и удельной теплоемкости при T = 90—120 К	0,4
удельной энтальпии и удельной теплоемкости при T = 120—140 К	0,2
удельной энтальпии при T = 400—1800 К	0,3
удельной теплоемкости при T = 400—1800 К	1
удельной энтальпии при T = 1800—2300 К	0,5
удельной теплоемкости при T = 1800—2300 К	1,5

Дополнительные сведения:

а) материал СОТС-1 по ГОСТ 9618—61;

б) аттестация СОТС-1 проведена в СФ ВНИИМ, ВНИИМ, ХГНИИМ и Хабаровском филиале ВНИИФТРИ;

в) срок годности не ограничен;

г) стандартные образцы СОТС-1 выпускает СФ ВНИИМ навесками по 20 г и высылает в комплекте со свидетельством и документом, определяющим порядок применения СОТС-1.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3
Справочное

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

стандартного образца термодинамических свойств СОТС-2 на базе нержавеющих сталей марок 12Х18Н9Т и 12Х18Н10Т; № 886—76 по Государственному реестру мер и измерительных приборов СССР (раздел «Стандартные образцы»)

Рабочий диапазон температур	От 400 до 1380 К
Аттестованные характеристики	Удельная теплоемкость $C_p(T)$; удельная энтальпия $H(T)-H(298{,}15)$
Диапазон значений удельной энтальпии .	От 51,60 до 629,4 кДж/кг
Диапазон значений удельной теплоемкости	От 0,4911 до 0,6482 кДж/(кг·К)
При вероятности 0,95 во всем рабочем диапазоне температур погрешность значений, приведенных в свидетельстве на СОТС-2, не превышает, %:	
удельной энтальпии	1
удельной теплоемкости	1,5

Дополнительные сведения:

а) материалом стандартного образца является сталь аустенитного класса марок 12Х18Н9Т и 12Х18Н10Т по ГОСТ 5632—72, ГОСТ 2590—71, ГОСТ 2591—71;

б) стандартный образец следует применять в нейтральной атмосфере или вакууме;

в) аттестация СОТС-2 выполнена в СФ ВНИИМ;

г) срок годности 10 циклов: нагрев до 1380 К, охлаждение до комнатной температуры;

д) стандартные образцы СОТС-2 выпускает СФ ВНИИМ в виде заготовок, из которых может быть изготовлен образец требуемой формы и размеров.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4
Справочное

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

стандартного образца термодинамических свойств СОТС-3 на основе молибдена

Рабочий диапазон температур	От 1200 до 2700 К
Аттестованные характеристики	Удельная теплоемкость $C_p(T)$; удельная энтальпия $H(T)-H(298{,}15)$

Диапазон значений удельной энтальпии	От 254,7 до 818,4 кДж/кг
Диапазон значений удельной теплоемкости	От 0,3072 до 0,4097 кДж/(кг·К)
При вероятности 0,95 во всем рабочем диапазоне температур погрешность значений, приведенных в свидетельстве на СОТС-3, не превышает, %:	
удельной энтальпии	0,8
удельной теплоемкости	2,5

Дополнительные сведения:

а) стандартный образец следует применять в нейтральной атмосфере;
б) аттестация СОТС-3 выполнена в ХГНИИМ;
в) стандартные образцы выпускает ХГНИИМ.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5
Справочное

ПЕРЕСЧЕТ ЗНАЧЕНИЙ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ И УДЕЛЬНОЙ ЭНТАЛЬПИИ К ТЕМПЕРАТУРЕ ПО МЕЖДУНАРОДНОЙ ПРАКТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ШКАЛЕ 1968 г.

Основные соотношения:

$$H(T_{68})-H(298,15)=H(T_{48})-H(298,15)-C_p^{48}(T_{68}-T_{48}), \qquad (П5.1)$$

$$C_p^{68}=C_p^{48}-C_p^{48}\frac{d(T_{68}-T_{48})}{dT_{68}}-(T_{68}-T_{68})\cdot\frac{dC_p^{48}}{dT_{48}}. \qquad (П5.2)$$

Значения $(T_{68}-T_{48})$ и $\frac{d(T_{68}-T_{48})}{dT_{68}}$ приведены в таблице.

Разница значений температуры по МПТШ-68 и МПТШ-48 и ее производная по температуре

T_{68}	$T_{68}-T_{48}$	$d(T_{68}-T_{48})/dT_{68}$	T_{68}	$T_{68}-T_{48}$	$d(T_{68}-T_{48})/dT_{68}$
90	0,0076	0,0022	110	−0,0013	−0,00125
90,188	0,0080	0,0021	112	−0,0038	−0,00116
91	0,0095	0,0017	114	−0,0060	−0,00106
92	0,0110	0,0013	116	−0,0080	−0,00092
93	0,0121	0,0008	118	−0,0097	−0,00078
94	0,0127	0,0005	120	−0,0111	−0,00063
95	0,0130	0,0002	122	−0,0122	−0,00046
96	0,0130	−0,0001	124	−0,0129	−0,00030
97	0,0128	−0,0004	126	−0,0134	−0,00015
98	0,0123	−0,0006	128	−0,0135	0,00000
99	0,0116	−0,0008	130	−0,0134	0,00015
100	0,0108	−0,00089	132	−0,0129	0,00028
102	0,0088	−0,00112	134	−0,0122	0,00041
104	0,0064	−0,00124	136	−0,0113	0,00052
106	0,0038	−0,00130	138	−0,0102	0,00062
108	0,0012	−0,00130	140	−0,0088	0,00071

Продолжение

T_{68}	$T_{68}-T_{48}$	$d(T_{68}-T_{48})/dT_{68}$	T_{68}	$T_{68}-T_{48}$	$d(T_{68}-T_{48})/dT_{68}$
142	—0,0073	0,00079	373,15	0,0000	0,00034
144	—0,0057	0,00086	375	0,0006	0,00035
146	—0,0039	0,00092	380	0,0024	0,00036
148	—0,0020	0,00096	385	0,0043	0,00038
150	0,0000	0,00100	390	0,0062	0,00039
155	0,0050	0,00103	395	0,0082	0,00041
160	0,0102	0,00102	400	0,0103	0,00042
165	0,0152	0,00096	410	0,0146	0,00044
170	0,0197	0,00087	420	0,0190	0,00045
175	0,0238	0,00075	430	0,0235	0,00045
180	0,0272	0,00061	440	0,0280	0,00045
185	0,0299	0,00047	450	0,0325	0,00045
190	0,0318	0,00032	460	0,0369	0,00044
195	0,0331	0,00017	470	0,0413	0,00043
200	0,0336	0,00005	480	0,0454	0,00041
205	0,0335	—0,00009	490	0,0494	0,00039
210	0,0328	—0,00020	500	0,0532	0,00037
215	0,0316	—0,00029	510	0,057	0,0003
220	0,0299	—0,00038	520	0,060	0,0003
225	0,0278	—0,00045	530	0,063	0,0003
230	0,0254	—0,00051	540	0,066	0,0003
235	0,0227	—0,00056	550	0,068	0,0002
240	0,0198	—0,00059	560	0,070	0,0002
245	0,0168	—0,00061	570	0,072	0,0002
250	0,0137	—0,00062	580	0,074	0,0001
255	0,0105	—0,00062	590	0,075	0,0001
260	0,0074	—0,00061	600	0,076	0,0001
265	0,0044	—0,00058	610	0,076	0,0001
270	0,0016	—0,00054	620	0,077	0,0000
273,15	0,0000	—0,00050	630	0,077	0,0000
275	—0,0009	—0,00047	640	0,077	0,0000
280	—0,0031	—0,00041	650	0,077	0,0000
285	—0,0050	—0,00035	660	0,076	0,0000
290	—0,0066	—0,00029	670	0,076	0,0000
295	—0,0079	—0,00023	680	0,076	0,0000
298,15	—0,0085	—0,00020	690	0,075	0,0000
300	—0,0089	—0.00018	692,73	0,075	0,0000
305	—0,0096	—0,00013	700	0,075	0,0000
310	—0,0101	—0,00003	710	0,074	0,0000
315	—0,0104	—0,00003	720	0,074	0,0000
320	—0,0105	0,00001	730	0,074	0,0000
325	—0,0103	0,00006	740	0,075	0,0001
330	—0,0099	0,00009	750	0,076	0,0001
335	—0,0093	0,00013	760	0,077	0,0001
340	—0,0086	0,00016	770	0,079	0,0002
345	—0,0077	0,00020	780	0,081	0,0003
350	—0,0066	0,00023	790	0,084	0,0003
355	—0,0054	0,00026	800	0,088	0,0004
360	—0,0041	0,00028	810	0,093	0,0005
365	—0,0026	0,00030	820	0,098	0,0006
370	—0,0010	0,00033	830	0,105	0,0007

Продолжение

T_{68}	$T_{68}-T_{48}$	$d(T_{68}-T_{48})/dT_{68}$	T_{68}	$T_{68}-T_{48}$	$d(T_{68}-T_{48})/dT_{68}$
840	0,113	0,0009	1775	2,20	0,0019
850	0,123	0,0010	1800	2,24	0,0019
860	0,134	0,0012	1825	2,29	0,0020
870	0,146	0,0013	1850	2,34	0,0020
880	0,160	0,0015	1875	2,39	0,0020
890	0,176	0,0017	1900	2,44	0,0020
900	0,194	0,0019	1925	2,49	0,0020
903,89	0,202	0,0020	1950	2,54	0,0021
		0,0027	1975	2,60	0,0021
910	0,218	0,0027	2000	2,65	0,0021
920	0,245	0,0027	2050	2,75	0,0021
940	0,300	0,0027	2100	2,86	0,0022
960	0,354	0,0027	2150	2,97	0,0022
980	0,409	0,0027	2200	3,08	0,0022
1000	0,464	0,0028	2250	3,19	0,0023
1020	0,519	0,0028	2300	3,31	0,0023
1040	0,575	0,0028	2350	3,43	0,0024
1060	0,631	0,0028	2400	3,55	0,0024
1080	0,687	0,0028	2450	3,67	0,0024
1100	0,743	0,0028	2500	3,79	0,0025
1120	0,800	0,0028	2600	4,00	0,0030
1140	0,857	0,0026	2700	4,3	0,003
1160	0,914	0,0029	2800	4,6	0,003
1180	0,971	0,0029	2900	4,8	0,003
1200	1,029	0,0029	3000	5,1	0,003
1220	1,086	0,0029	3100	5,4	0,003
1235,08	1,130	0,0029	3200	5,7	0,003
1240	1,144	0,0029	3300	6,0	0,003
1260	1,202	0,0029	3400	6,3	0,003
1280	1,261	0,0029	3500	6,6	0,003
1300	1,319	0,0029	3600	7,0	0,003
1320	1,378	0,0029	3700	7,3	0,003
1337,58	1,430	0,0030	3800	7,6	0,004
		0,0016	3900	8,0	0,004
1350	1,45	0,0016	4000	8,3	0,004
1375	1,49	0,0016	4100	8,7	0,004
1400	1,53	0,0016	4200	9,1	0,004
1425	1,57	0,0017	4300	9,4	0,004
1450	1,61	0,0017	4400	9,8	0,004
1475	1,66	0,0017	4500	10,2	0,004
1500	1,70	0,0017	4600	10,6	0,004
1525	1,74	0,0017	4700	11,0	0,004
1550	1,78	0,0017	4800	11,4	0,004
1575	1,83	0,0018	4900	11,8	0,004
1600	1,87	0,0018	5000	12,3	0,004
1625	1,92	0,0018	5500	14,0	0,005
1650	1,96	0,0018			
1675	2,01	0,0018	6000	17,0	0,005
1700	2,05	0,0019	6500	19,0	0,005
1725	2,10	0,0019			
1750	2,15	0,0019	7000	22,0	0,005

Продолжение

T_{68}	$T_{68}-T_{48}$	$d(T_{68}-T_{48})/dT_{68}$	T_{68}	$T_{68}-T_{48}$	$d(T_{68}-T_{48})/dT_{68}$
7500	25,0	0,006	9000	33,0	0,006
8000	27,0	0,006	9500	37,0	0,006
8500	30,0	0,006	10000	40,0	0,006

Примечание. Производная $d(T_{68}-T_{48})/dT_{68}$ имеет разрыв на границах основных температурных интервалов МПТШ. При температурах, соответствующих этим точкам, даны два значения производной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клепиков Н. П., Соколов С. И. Анализ и планирование экспериментов методом максимума правдоподобия. М., «Наука», 1964, 184 с.
2. Гутер Р. С., Овчинский Б. В. Элементы численного анализа и математической обработки результатов опыта. М., «Наука», 1970, 432 с.
3. Поляк И. И. Численные методы анализа наблюдений. Л., Гидрометеоиздат, 1975, 211 с.
4. Линник Ю. В. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. М., Физматгиз, 1958, 272 с.
5. Уорсинг А., Геффнер Д. Методы обработки экспериментальных данных. М., ИИЛ, 1953, 263 с.
6. Долинский Е. Ф. Обработка результатов измерений. М., Изд-во стандартов, 1973, 191 с.

МЕТОДИКА

аттестации установок для определения удельной теплоемкости и удельной энтальпии твердых веществ и материалов

МИ 130—77

Редактор *С. Я. Рыско*
Технический редактор *О. Н. Никитина*
Корректор *В. М. Смирнова*

Сдано в наб. 24.10.77 Подп. в печ. 24.02.78 Т—03491 Формат издания 60×90¹/₁₆ Бумага типографская № 2 Гарнитура литературная. Печать высокая 1,25 усл. печ. л. 1,27 уч-изд. л. Тираж 3000 Зак. 2712 Изд. № 5315/4 Цена 5 коп.

gost.e-ecolog.ru

Ордена «Знак почета» Издательство стандартов. Москва, Д-557, Новопресненский пер., 3
Калужская типография стандартов. ул. Московская, 256