

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский государственный университет геосистем и технологий»
(СГУГиТ)

Н. А. Вихарева, Г. В. Симонова

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ ТЕПЛОВЫХ ВЕЛИЧИН

Утверждено редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия для обучающихся по направлению подготовки
27.03.01 Стандартизация и метрология (уровень бакалавриата)

Новосибирск
СГУГиТ
2022

УДК 006
В549

Рецензенты: начальник сектора Западно-Сибирского филиала ФГУП
«ВНИИФТРИ» *В. С. Крылов*

кандидат технических наук, доцент, СГУГиТ *В. М. Тиссен*

Вихарева, Н. А.

В549 Метрологическое обеспечение теплотехнических измерений.
Методы и средства измерений тепловых величин : учебное пособие /
Н. А. Вихарева, Г. В. Симонова. – Новосибирск : СГУГиТ, 2022. –
40 с. – Текст : непосредственный.
ISBN 978-5-907513-33-4

Учебное пособие подготовлено кандидатами технических наук, доцентами
Н. А. Вихаревой, Г. В. Симоновой на кафедре специальных устройств, инноватики
и метрологии СГУГиТ.

В пособии рассматриваются теоретические положения и практические ме-
тоды организации метрологического обеспечения измерений теплотехнических
величин по дисциплине «Метрологическое обеспечение теплотехнических изме-
рений». Содержатся пояснения по функционированию средств измерений коли-
чества теплоты и теплоемкости, а также контрольные вопросы для проверки ка-
чества освоения материала обучающимися.

Учебное пособие по дисциплине «Метрологическое обеспечение теплотех-
нических измерений» предназначено для обучающихся по направлению подго-
товки 27.03.01 Стандартизация и метрология (уровень бакалавриата).

Рекомендовано к изданию кафедрой специальных устройств, инноватики
и метрологии, Ученым советом Института оптики и технологий информационной
безопасности СГУГиТ.

Печатается по решению редакционно-издательского совета СГУГиТ

УДК 006

ISBN 978-5-907513-33-4

© СГУГиТ, 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список используемых обозначений	4
Введение	5
1. Измерение количества теплоты и теплоемкости	6
2. Измерения энергии сгорания твердых веществ	8
3. Измерения энергии сгорания газов.....	13
4. Государственная поверочная схема для средств измерений энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания	19
5. Воспроизведение единицы количества теплоты растворения и реакций	23
6. Измерения удельной теплоемкости	27
Заключение.....	37
Библиографический список.....	38

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

c – удельная теплоемкость

W_X – энергия сгорания

C_0 – полная эффективная теплоемкость калориметрического сосуда (постоянная калориметра)

W_0 – энергия сгорания вещества с известным значением

w_0 – удельная энергия сгорания стандартного образца

H_{0M} – объемная теплота сгорания

C_{0M} – энергетический эквивалент

k – коэффициент для приведения объема газа к стандартным условиям

P_0 – мощность нагревателя

G – расход газа

H – объемная энергия сгорания

Q – количество теплоты

ВВЕДЕНИЕ

Все процессы, наблюдаемые в природе, связаны с выделением или поглощением тепла. Достоверная и объективная информация о значениях величин, характеризующих эти процессы, позволяет решать огромный круг задач в области термохимии, термодинамики, теплоэнергетики, химической технологии и во многих других направлениях развития науки и промышленности. Раздел измерительной техники, предназначенный для решения этих задач, называется калориметрией, а соответствующие средства измерений – калориметрами. Основной физической величиной, измеряемой калориметрами, является количество теплоты, выделившейся (или поглотившейся) в исследуемом физико-химическом процессе.

Информация, изложенная в данном пособии, направлена на изучение методов и средств измерений теплотехнических величин, способствует формированию у обучающихся целостного представления о современных достижениях в области теплотехники и компетенций, позволяющих эффективно использовать для профессиональной деятельности теоретические положения и практические навыки в области метрологического обеспечения теплотехнических измерений.

1. ИЗМЕРЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ТЕПЛОТЫ И ТЕПЛОЕМКОСТИ

Свое название калориметры получили от единицы измерений этой величины – калории (кал), ранее повсеместно используемой и до сих пор допущенной к применению в России наряду с джоулем (Дж) – единицей измерений всех энергетических величин, принятой в 1961 г. Международной системой единиц СИ ($1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж}$). Помимо количества теплоты к разновидностям теплоэнергетических величин система СИ относит внутреннюю энергию, энтальпию, теплоту фазового превращения, теплоту химической реакции, а также отнесенные к единицам массы (кг) или количества вещества (моль) соответствующие их удельные или молярные величины, например, удельная (Дж/кг) или молярная (Дж/моль) энтальпия. В зависимости от разновидности измеряемых теплоэнергетических величин, диапазона их значений и температуры, а также фазового состояния и специфических особенностей исследуемых веществ, существует множество различных методов и средств калориметрии. Например, калориметрия реакций окисления органических веществ и, в частности, калориметрия сжигания природного газа, имеет характерные отличия от калориметрии реакций неорганических веществ. Однако общим информативным параметром для большинства разновидностей калориметров является изменение температуры калориметрического блока, пропорциональное количеству выделившейся или поглощенной в нем теплоты, характеризующей исследуемый тепловой процесс [1].

Еще одной теплоэнергетической величиной, относящейся к калориметрии, является теплоемкость (Дж/К), значение которой определяет характер изменения температуры любых материальных объектов во времени при выделении или поглощении ими энергии. Значение теплоемкости объекта, отнесенное к его массе, называют удельной теплоемкостью объекта (или вещества). Удельная теплоемкость является индивидуальным свойством вещества, зависящим от температуры и давления. Единицей измерений удельной теплоемкости является джоуль на килограмм-кельвин (Дж/(кг · К)).

Вопросы для самоподготовки

1. Какие параметры характеризуют тепловой процесс?
2. Что такое теплоемкость?
3. Как определяется удельная теплоемкость?
4. Что характеризует изменение температуры калориметрического блока?
5. Как соотносятся калория и джоуль?
6. Что характеризует внутренняя энергия?

2. ИЗМЕРЕНИЯ ЭНЕРГИИ СГОРАНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Для определения энергии (теплоты) сгорания твердых органических веществ наиболее распространенным является классический метод измерений в бомбовом калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой. Такое название калориметры получили за счет того, что «сердцем» этих приборов является заполненный кислородом герметичный сосуд с исследуемым веществом, в котором при сгорании создается высокое давление, создающее опасность взрыва [2, 3].

С учетом этого калориметрическую бомбу *1* таких калориметров (рис. 1) выполняют из нержавеющей стали (иногда с покрытием внутренней поверхности платиновой фольгой) в виде герметичной толстостенной камеры сгорания объемом около 0,3 дм³, внутри которой находятся термо- и химически стойкий тигель *2* из платины, предназначенный для размещения навески исследуемого вещества, а также нить накала из платиновой проволоки, обеспечивающая поджигание навески.

Для сжигания вещества бомбу предварительно заполняют газообразным кислородом под давлением 0,3 МПа и размещают в средней части двухкамерного калориметрического сосуда *3*, заполненного водой, которая за счет перемешивания мешалкой *5* обеспечивает однородность ее температуры до и после сжигания вещества. Калориметрический сосуд окружен двухкамерной калориметрической оболочкой *4*, также заполненной водой. Однородность его температуры достигается за счет циркуляции воды, осуществляемой лопастями *6* и *7* мешалки, приводимой во вращение магнитным приводом *8*.

Для уменьшения теплообмена калориметрический сосуд и оболочка разделены небольшим воздушным зазором, практически исключаящим конвекцию, а поверхности их взаимного облучения отполированы и покрыты слоем металла с низким коэффициентом черноты, снижающим радиационный тепловой поток. Задание и поддержание постоянства температуры изотермической оболочки осуществляет регулятор температуры по показаниям термометра *10* путем управления мощностью нагревателя *9*.

Для измерений температуры в калориметрическом сосуде и в оболочке используют платиновые термометры *10* и *11*.

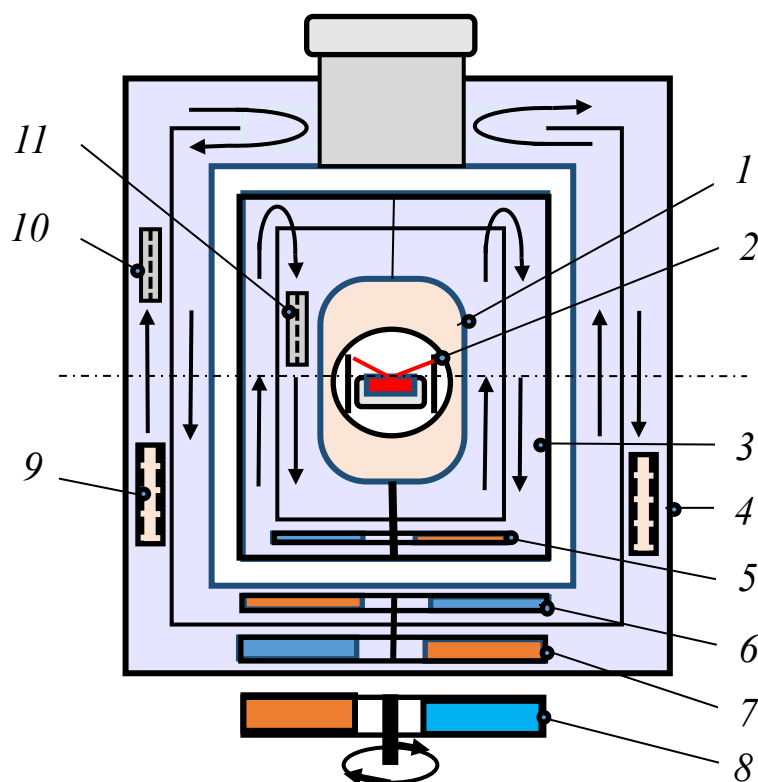


Рис. 1. Эталонный бомбовый калориметр
для измерений энергии сгорания:

1 – калориметрическая бомба; *2* – тигель с нитью накала и сжигаемым веществом; *3* – калориметрический сосуд; *4* – изотермическая оболочка; *5* – магнитные лопасти мешалки сосуда; *6*, *7* – магнитные лопасти мешалки оболочки; *8* – магнитный привод мешалки; *9* – нагреватель оболочки; *10* – термометр оболочки; *11* – термометр сосуда

Измерения энергии сгорания W_x в таком калориметре основаны на использовании соотношения

$$W_x = C_0 \Delta T_x, \quad (1)$$

где C_0 – полная эффективная теплоемкость калориметрического сосуда (постоянная калориметра, Дж/К); ΔT_x – подъем его температуры в результате сжигания вещества.

Для определения постоянной C_0 используют градуировку калориметра путем сжигания навески вещества с известным значением W_0 энергии сгорания. В этом случае из (1) следует

$$C_0 = \frac{W_0}{\Delta T_0} = \frac{m_0 w_0}{\Delta T_0}. \quad (2)$$

Здесь m_0 – масса используемой навески; ΔT_0 – подъем температуры при сжигании такого вещества, в качестве которого обычно используют бензойную кислоту марки К1, которая является стандартным образцом удельной энергии сгорания, значение которой w_0 установлено Международным соглашением для температуры 25 °С и равно $26\,434,4 \pm 0,6$ Дж/кг.

Полученное таким образом значение постоянной C_0 не учитывает два важных фактора. Во-первых, числитель в (2) в действительности больше, так как не учитывает теплоту, выделяемую мешалкой, а также нитью накала и измерительным током термометра. Во-вторых, знаменатель в (2) тоже требует коррекции, учитывающей влияние теплообмена между калориметрическим сосудом и оболочкой. Для учета этих факторов существуют методики расчетного и экспериментального определения соответствующих поправок [4].

Для введения поправки на теплообмен используют следующий прием: регистрируют характер изменения температуры калориметрического сосуда (рис. 2) до начала процесса горения (начальный период 1 калориметрического опыта), во время горения (главный период 2) и после него (конечный период 3). В главном периоде, в отличие от начального, происходит быстрое возрастание температуры. Его длительность зависит от скорости распределения выделенной при сгорании вещества теплоты. Конечный период начинается при наступлении медленного и равномерного изменения (хода) температуры калориметрического сосуда. Действительное значение ΔT_x , учитывающее поправку на теплообмен, соответствует разности значений $T_k - T_n$ температуры сосуда, полученных путем экстраполяции от момента времени τ_1 температурного хода в начальном периоде и от момента времени τ_2 в конечном периоде к середине главного периода, которой со-

ответствует момент времени $\tau_{\text{ср}}$. В приведенном примере поправка на теплообмен (отличие ΔT_x от ΔT) составляет около 5 %.

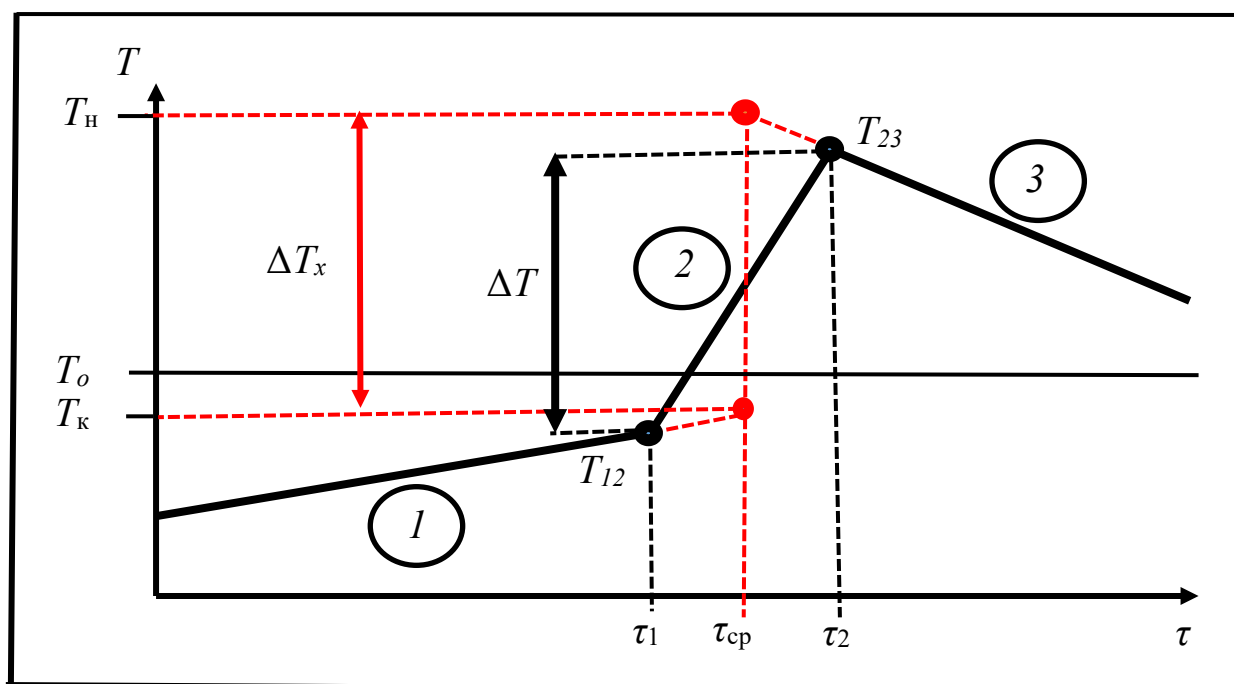


Рис 2. Определение подъема температуры ΔT_x калориметрического сосуда:

1 – начальный период температурного хода; 2 – главный период;
3 – конечный период

Такая методика учета поправки на теплообмен требует выполнения нескольких условий, способствующих ее минимизации:

- 1) разность температур между калориметрическим сосудом и оболочкой не должна быть менее 2–3 К;
- 2) для исключения конвекции воздушный зазор между ними не должен превышать 10 мм;
- 3) подъем температуры в главном периоде должен находиться в пределах 1–2 К;
- 4) термостатирование оболочки должно обеспечить нестабильность ее температуры T_0 не более ± 1 мК.

С учетом поправок уравнение измерений энергии сгорания исследуемого вещества, как следует из (1) и (2) принимает вид

$$W_x = C_0 \Delta T_x = \frac{W_0 \Delta T_x}{\Delta T_0}. \quad (3)$$

При использовании рассмотренных калориметров в широком диапазоне температуры их градуировку проводят с помощью электрического нагревателя, которым снабжают калориметрический сосуд. Количество W_0 выделяемой им теплоты определяют по закону Джоуля – Ленца

$$W_0 = UI \Delta \tau, \quad (4)$$

где U , I – измеряемые значения постоянного напряжения и тока, которые подводят к нагревателю в течение интервала $\Delta \tau$ времени.

Вопросы для самоподготовки

1. Укажите основные элементы калориметра для измерений энергии сгорания.
2. Поясните понятие «градуировка».
3. Какое соотношение используется при градуировке калориметра с помощью электрического нагревателя?
4. Как определяется полная эффективная теплоемкость калориметрического сосуда (постоянная калориметра)?
5. Какими процессами обусловлена необходимость поправок при определении постоянной?
6. Какими периодами характеризуется изменение температуры калориметрического сосуда?

3. ИЗМЕРЕНИЯ ЭНЕРГИИ СГОРАНИЯ ГАЗОВ

Для измерений удельной объемной энергии сгорания газообразных веществ используют калориметры с газовой горелкой, которые по принципу действия и устройству близки к рассмотренному бомбовому (рис. 3). Основной частью калориметра также является калориметрический сосуд, содержащий жидкостный теплообменник, внутри которого размещена камера горения с газовой горелкой, подключенной к источнику газа. Калориметрический сосуд через тонкий воздушный зазор окружен жидкостной оболочкой, соединенной с внешним термостатом. С помощью источника формируют порцию исследуемого газа, который с необходимыми значениями давления и объема подают к горелке, обеспечивающей его сгорание [5, 6].

Калибровку калориметра осуществляют путем сжигания измеренного с высокой точностью объема высокочистого метана, являющегося эталонной мерой объемной энергии сгорания (содержание основного компонента не менее 99,95 %), значение объемной энергии (теплоты) сгорания которого при стандартных условиях принято в качестве константы и равно $37,10 \pm 0,05$ МДж/м³.



Рис. 3. Общий вид эталонного калориметра «В-06 АК»

Выделенное при этом количество теплоты эквивалентно произведению объемной теплоты сгорания H_{0M} метана на его объем V_{0M} , приведенный к установленным стандартным условиям измерений. Эта теплота приводит к повышению температуры жидкости, находящейся в калориметрическом сосуде. Энергетический эквивалент (постоянную) C_{0M} калориметра находят по формуле

$$C_{0M} = \frac{H_0 V_0}{\Delta T_{0M}}, \quad (5)$$

где ΔT_{0M} – исправленный с поправкой на теплообмен подъем температуры калориметрического сосуда, вызванный сгоранием метана.

С учетом этого объемную теплоту сгорания исследуемого газа определяют по формуле

$$H_{0x} = \frac{C_{0M} \Delta T_x}{V_x F} = \frac{H_0 V_0 \Delta T_x}{k V_x \Delta T_{0M}}, \quad (6)$$

где k – коэффициент для приведения объема газа к стандартным условиям, учитывающий отклонение объема исследуемого газа от стандартных значений давления и температуры; V_x – объем исследуемого газа; ΔT_x – исправленный на теплообмен подъем температуры калориметрического сосуда, вызванный сгоранием исследуемого газа.

Таким образом, в рассмотренном калориметре проводится сравнение теплоты сгорания двух процессов, разделенных во времени: теплоты сгорания чистого метана и теплоты сгорания исследуемого газа. Тем не менее этот калориметр можно отнести к компаратору, реализующему передачу единицы измерений методом сличения [7].

Для воспроизведения и передачи единицы объемной энергии (теплоты) сгорания газообразных топлив *абсолютным проточным методом* предназначен эталонный газовый калориметр «КАТЕТ» с тепловой трубой. Особенностью калориметра является конструкция измерительного теплообменника на основе тепловой трубы, обеспечивающей стационарный изотермический режим измерений и осуществляющей полный учет теплоты, выделяющейся при сгорании газа. Тепловая труба – это наиболее эффективное теплопередающее устройство, способное передавать большие тепловые потоки даже при малых градиентах темпера-

туры между ее торцами. Это обеспечивает высокую однородность и постоянство ее температурного поля. Конструкция трубы (рис. 4) представляет собой герметизированную цилиндрическую полость, частично заполненную жидким теплоносителем.



Рис. 4. Общий вид эталонного газового калориметра «КАТЕТ»

В зоне ее нагрева теплоноситель испаряется, поглощая теплоту и образуя пар, а в зоне охлаждения этот пар конденсируется с выделением теплоты. Движение пара от зоны испарения к зоне конденсации происходит за счет разности давлений насыщенного пара, определяемой разностью температур в зонах испарения и конденсации. Возвращение теплоносителя в зону испарения осуществляется за счет силы гравитации или под действием разности давлений в капиллярной структуре, расположенной внутри трубы на ее стенках. Эффективная теплопроводность тепловой трубы (отношение плотности аксиального теплового потока к падению температуры на единицу длины трубы) в десятки тысяч раз больше теплопроводности наиболее теплопроводных металлов (Au, Cu, Ag) и достигает 10^7 Вт/(м · К). Устройство и принцип действия газового калориметра на основе тепловой трубы поясняет рис. 5.

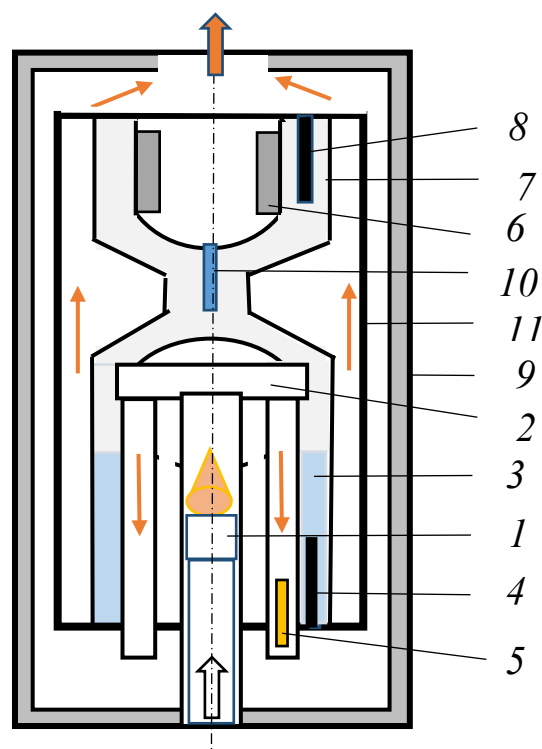


Рис. 5. Устройство теплового блока проточного калориметра:

1 – горелка; 2 – отводящие трубки; 3 – зона испарения; 4 – нижний термометр; 5 – нагреватель; 6 – элементы Пельтье; 7 – зона конденсации; 8 – термометр регулятора; 9 – термостатированный корпус; 10 – верхний термометр; 11 – оболочка

Тепловой блок калориметра содержит термостатированный корпус 9, внутри которого размещена тепловая труба, окруженная тепловым экраном (оболочкой) 11. В ее зоне испарения 3 установлены газовая горелка 1 и нагреватель 4 с регулируемой мощностью (показан на переднем плане перед одной из отводящих трубок 2). Температуру кипящего фреона измеряют термометром 5. Термоэлементы Пельтье 6, размещенные в верхней зоне 7 тепловой трубы, обеспечивают охлаждение паров фреона до температуры конденсации, измеряемой термометром 10. Для задания и поддержания постоянства этой температуры используют ее регулирование, которое осуществляют по показаниям термометра 8. Отвод образующихся продуктов сгорания осуществляется по трубкам 2. Газообразные продукты сгорания поднимаются вдоль наружной стенки тепловой трубы в зазоре между

ней и окружающей ее оболочкой 11, а затем отводятся наружу через ее верхнее отверстие.

Помимо теплового блока калориметр содержит блоки задания постоянного расхода газов, их термостатирования при входе в горелку, а также блок регулирования и измерений, которым задают и поддерживают постоянство и измерение параметров теплового режима калориметра.

Система автоматического регулирования мощности нагревателя до и во время процесса горения газа поддерживает постоянную температуру в зоне конденсации фреона, который используют в качестве теплоносителя, заполняющего тепловую трубу. Температуру корпуса теплового блока, подаваемого к нему исследуемого газа и горячих спаев термоэлементов Пельтье поддерживают постоянной с внешнего жидкостного термостата.

Перед сжиганием газа устанавливают значение P_0 мощности нагревателя 4, превышающее ожидаемое значение мощности, выделяющейся при сгорании газа. В процессе сжигания газа подбирают такое значение P_1 мощности нагревателя, при котором температурный режим теплового блока остается таким же, как и до поджигания газа. В течение всего времени измерений это значение поддерживают постоянным. В этом случае объемную энергию сгорания H (Дж/м³) газа рассчитывают по формуле

$$H = \frac{(P_0 - P_1)}{G} = \frac{P_x}{G}, \quad (7)$$

где разность $P_x = (P_0 - P_1)$ – тепловая мощность, выделяемая сжигаемым газом; G – расход газа, подаваемого в горелку.

Таким образом, калориметр «КАТЕТ», в отличие от традиционных газовых калориметров, не использует процедуру калибровки по стандартным образцам, являющуюся источником дополнительной неопределенности. Благодаря этому в целом повышается точность воспроизведения и передачи единицы объемной теплоты сгорания газов – одной из важнейших теплоэнергетических величин.

Вопросы для самоподготовки

1. Что такое тепловая труба?
2. Укажите особенности калибровки калориметра для оценки теплоты сгорания газов.
3. Поясните устройство теплового блока проточного калориметра.
4. Как определить объемную энергию сгорания газа?
5. Что такое стандартные образцы?
6. Для чего предназначен эталонный газовый калориметр?

4. ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПОВЕРОЧНАЯ СХЕМА ДЛЯ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ ЭНЕРГИИ СГОРАНИЯ, УДЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ СГОРАНИЯ И ОБЪЕМНОЙ ЭНЕРГИИ СГОРАНИЯ

Государственные поверочные схемы предназначены для обеспечения передачи размера данной физической величины и отображаются в соответствующих нормативных документах.

Стандарт ГОСТ Р 8.667–2009 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания (калориметров сжигания)» устанавливает порядок передачи единиц энергии сгорания (килоджоуля, кДж) и удельной энергии сгорания (килоджоуля на килограмм, кДж/кг) для твердого и жидкого топлива, а также объемной энергии сгорания (мегаджоуля на кубический метр, МДж/м³) для газообразного топлива от первичного эталона ГЭТ 16–2010 этим единицам средствам измерений с помощью рабочих эталонов [8].

Государственный первичный эталон ГЭТ 16–2010 представляет собой комплекс средств измерений, в который входят: мера удельной энергии сгорания (бензойная кислота марки К-1) и калориметр со статической бомбой (компаратор); мера объемной энергии сгорания (высокоочищенный метан), калориметр с газовой горелкой (компаратор) и газовый калориметр «КАТЕТ» на основе тепловой трубы.

Диапазоны значений, в котором воспроизводятся единицы, составляют: для энергии сгорания твердого и жидкого топлива – от 5 до 50 кДж, для объемной энергии (теплота) сгорания газообразного топлива – от 10 до 50 МДж/м³.

Значение удельной энергии сгорания бензойной кислоты марки К-1 с молярной долей основного компонента $(99,995 \pm 0,001) \%$ установлено в стандартных термодинамических условиях в калориметрической бомбе и составляет при приведении массы бензойной кислоты к условиям взвешивания в вакууме $(26434,4 \pm 0,6)$ кДж/кг.

Государственный первичный эталон обеспечивает воспроизведение единиц энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания со следующими характеристиками: единица энергии сгорания – килоджоуль – воспроизводится со средним квадратическим отклонением результата, не превышающим $4 \cdot 10^{-5}$ кДж при семи независимых измерениях и с неисключенной систематической погрешностью не превышающей $5 \cdot 10^{-5}$ кДж. Неопределенность по типу *A* не превышает при этом $4 \cdot 10^{-5}$ кДж при семи независимых измерениях, а неопределенность по типу *B* – $2,3 \cdot 10^{-5}$ кДж.

Единица объемной энергии сгорания – мегаджоуль на кубический метр – воспроизводится со средним квадратическим отклонением результата, не превышающим $5 \cdot 10^{-4}$ МДж/м³ при семи независимых измерениях и с неисключенной систематической погрешностью, не превышающей $7 \cdot 10^{-4}$ МДж/м³. Неопределенность по типу *A* не превышает $5 \cdot 10^{-4}$ МДж/м³ при семи независимых измерениях, а неопределенность по типу *B* – $4 \cdot 10^{-4}$ МДж/м³. Нестабильность эталона за один год не превышает $2 \cdot 10^{-5}$ МДж/м³.

Государственный первичный эталон применяют для передачи единиц энергии сгорания и удельной энергии сгорания рабочим эталонам первого разряда сличением с помощью компаратора, а также для передачи единицы объемной энергии сгорания методом прямых измерений рабочим эталонам второго разряда сличением с помощью компаратора.

В качестве рабочих эталонов первого разряда используют эталонные меры удельной энергии сгорания (бензойную кислоту и другие твердые или жидкие вещества) в диапазоне от 1,2 до 5,0 МДж/кг, а также эталонные меры объемной энергии сгорания (на основе газообразных веществ) в диапазоне значений от 10 до 50 МДж/м³.

Доверительные границы относительных погрешностей δ_0 при доверительной вероятности 0,95 рабочих эталонов первого разряда не должны быть более указанных в таблице.

Рабочие эталоны первого разряда применяют для поверки бомбовых калориметров методом косвенных измерений и газовых калориметров – методом прямых измерений.

Метрологические характеристики рабочих эталонов

Диапазон измерений или номинальное значение	Доверительная относительная погрешность δ_0 , %	
	рабочие эталоны первого разряда	рабочие эталоны второго разряда
26 434 кДж/кг	0,02	—
12 000 ... 50 000 кДж/кг	0,02 ... 0,06	—
10 ... 50 МДж/м ³	0,10 ... 0,30	—
2,9 ... 20 МДж/м ³	—	0,3 ... 0,6

В качестве эталонов сравнения, исследуемых для передачи единицы объемной энергии сгорания газов рабочим эталонам второго разряда методом косвенных измерений, применяют чистые газы и газовые смеси по государственной поверочной схеме для средств измерений содержания компонентов в газовых средах (ГОСТ 8.578). В качестве рабочих эталонов второго разряда используют меры объемной энергии сгорания на основе чистых газов и газовых смесей в диапазоне значений от 2,9 до 20 МДж/м³. Рабочие эталоны второго разряда применяют для поверки средств измерений – газовых калориметров для низкокалорийных топлив методом прямых измерений [9].

В качестве средств измерений используют прецизионные калориметры с бомбой в диапазоне измерений энергии сгорания от 2 до 40 кДж с пределом допускаемой погрешности менее 0,01 %, калориметры с бомбой в диапазоне измерений энергии сгорания от 5 до 40 кДж с пределами допускаемой погрешности 0,05–0,6 %, газовые калориметры в диапазоне измерений объемной энергии сгорания от 20 до 50 МДж/м³ с пределами допускаемой погрешности 0,3–1,0 % и газовые калориметры для низкокалорийных топлив в диапазоне измерений объемной энергии сгорания от 2,9 до 20 МДж/м³ с пределами допускаемой погрешности менее 1,0–1,5 %. Соотношение пределов допускаемых погрешностей рабочих эталонов и средств измерений должно быть не более 1/3.

Вопросы для самоподготовки

1. Что такое поверочная схема?
2. Как формируется государственный первичный эталон?
3. Что такое рабочий эталон?
4. Чем отличаются рабочие эталоны первого и второго разрядов?
5. Как определяются доверительные границы относительных погрешностей?
6. Как определяется неисключенная систематическая погрешность?

5. ВОСПРОИЗВЕДЕНИЕ ЕДИНИЦЫ КОЛИЧЕСТВА ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ И РЕАКЦИЙ

Калориметрия растворения и реакций решает задачи определения и изучения тепловых эффектов реакций, а также установления их взаимосвязей с различными физико-химическими параметрами исследуемых процессов. При этом проводится изучение процессов растворения, смешения, а также непосредственное измерение тепловых эффектов химических реакций, что находит применение практически во всех областях науки и промышленности.

Основой метрологического обеспечения является первичный специальный эталон растворения и реакций в виде эталонного калориметра КР-1 с изотермической оболочкой, по устройству и принципу действия аналогичный уже рассмотренному бомбовому калориметру. Его особенностью является горизонтальное положение теплового блока. В калориметре воспроизводится единица количества теплоты – джоуль – и осуществляется ее передача эталонным мерам. На рис. 6 показано устройство теплового блока калориметра.

Тепловой блок состоит из заполненного жидким растворителем калориметрического сосуда 1 и изотермической оболочки 4, заполненной термостатирующей жидкостью. В качестве калориметрического сосуда используется герметичный металлический сосуд, снабженный калибровочным нагревателем 2, основным термометром 14, а также устройством для крепления ампул 13 с реагентом и сильфоном 12, который обеспечивает герметичность калориметрического сосуда при разбивании ампул штоком 8. Перемешивание реагентов внутри калориметрического сосуда осуществляется путем его периодического качания на 180° , осуществляемого двигателем 7 с помощью кривошипно-шатунного механизма. Крышка 16 с упором 15 обеспечивают установку, демонтаж и центровку калориметрического сосуда, а также герметичность изотермической оболочки 4.

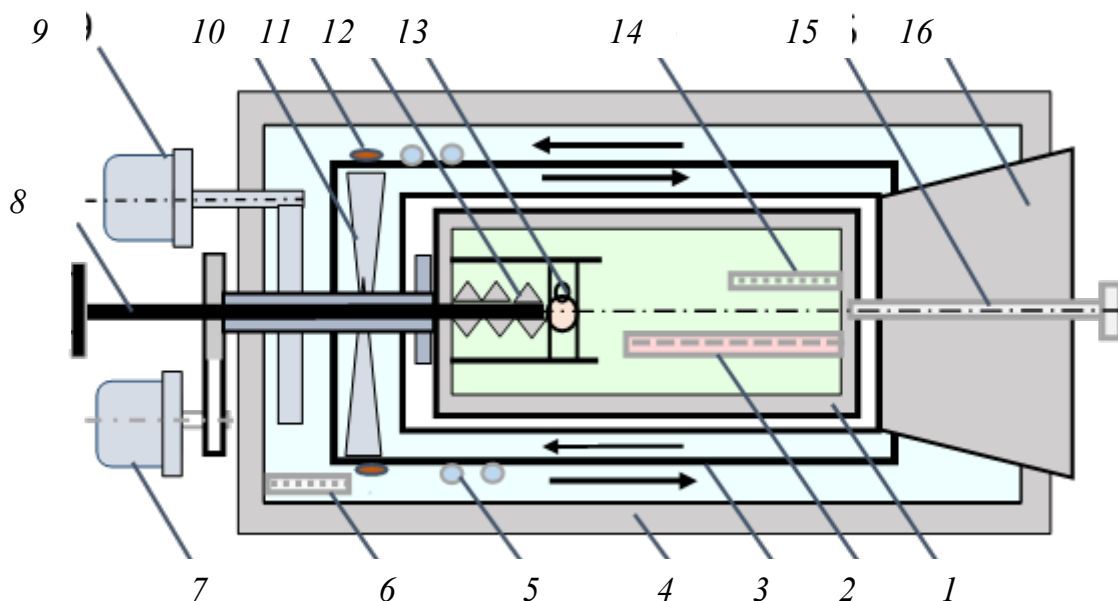


Рис. 6. Схема теплового блока эталонного калориметра
растворения и реакций:

1 – калориметрический сосуд; 2 – калибровочный нагреватель; 3 – делитель потока; 4 – корпус изотермической оболочки; 5 – змеевик охлаждения; 6 – контрольный термометр; 7 – двигатель кривошипно-шатунного механизма; 8 – шток; 9 – двигатель мешалки; 10 – мешалка; 11 – нагреватель оболочки; 12 – сильфон; 13 – ампула с устройством крепления; 14 – основной термометр; 15 – упор; 16 – крышка

Внутри изотермической оболочки 4 находятся змеевик системы охлаждения 5 и нагреватель 11. С помощью внешнего регулятора, управляемого контрольным термометром 6, они обеспечивают постоянство и измерение температуры термостатирующей жидкости. Мешалка 10, приводимая во вращение двигателем 9, перемешивает и создает циркуляцию жидкости вокруг делителя потока 3. Этим достигается высокая однородность температуры изотермической оболочки.

При воспроизведении единицы сначала находят постоянную калориметра. Для этого используют калибровочный нагреватель, расположенный в калориметрическом сосуде. Значение электрической мощности нагревателя подбирают близким к ожидаемому количеству теплоты реакции растворения, в частности, хлористого калия, применяемого в качестве эталонной меры единицы этой тепловой величины.

Энергию W_0 , выделяемую калибровочным нагревателем за время $\Delta\tau_0$, определяют путем измерений его мощности P_0 . Тепловыделение W_0 передается жидкости, находящейся внутри калориметрического сосуда. В результате этого повышается ее температура и, как следствие, температура всего калориметрического сосуда. Постоянную (тепловой эквивалент) калориметра C_0 вычисляют по формуле

$$C_0 = \frac{W_0}{\Delta T_0} = \frac{P_0 \Delta\tau_0}{\Delta T_0}, \quad (8)$$

где ΔT_0 – исправленный на теплообмен с изотермической оболочкой подъем температуры калориметрического сосуда, измеряемый основным термометром (по методике, рассмотренной выше).

Для аттестации хлористого калия в качестве эталонной меры его помещают в тонкостенную стеклянную ампулу. После ее разбивания происходит процесс растворения хлористого калия. Количество теплоты $Q_{\text{ХК}}$ растворения рассчитывают по формуле

$$Q_{\text{ХК}} = C_0 \cdot \Delta T_{\text{ХК}} = \frac{P_0 \cdot \Delta\tau_0 \cdot \Delta T_{\text{ХК}}}{\Delta T_0}, \quad (9)$$

где $\Delta T_{\text{ХК}}$ – исправленное на теплообмен изменение температуры калориметрического сосуда.

Калориметр «КР-1» является основой Государственного первичного специального эталона ГЭТ 133–2012, возглавляющего поверочную схему ГОСТ Р 8.858–2013 для средств измерений количества теплоты растворения и реакций [10]. Эталон воспроизводит единицу в диапазоне от 5 до 1 200 Дж и имеет следующие показатели точности: среднее квадратическое отклонение результата составляет $(1,0 \dots 3,0) \cdot 10^{-4}$ Дж при десяти независимых измерениях, неисключенная систематическая погрешность – $(1,5 \dots 3,0) \cdot 10^{-4}$ Дж, неопределенность по типу *A* – $(1,0 \dots 3,0) \cdot 10^{-4}$ Дж при десяти независимых измерениях, а неопределенность по типу *B* – $(0,6 \dots 1,2) \cdot 10^{-4}$ Дж.

Передачу единицы средствам измерений – калориметрическим установкам, работающим в диапазоне от 5 до 1 200 Дж и имеющим пределы допускаемой погрешности от 0,15 до 1,0 %, осуществляют при помощи эталонов первого разряда (аттестованных мер), имеющих доверительные границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95 от 0,05 до 0,3 %. В качестве основной меры количества теплоты в калориметрии растворения и реакций используется высокочистый хлористый калий (содержание основного компонента не менее 99,99 %). При этом допускается применение других веществ, предназначенных в качестве мер количества теплоты и аттестованных в установленном порядке.

Вопросы для самоподготовки

1. Как определяется постоянная калориметра?
2. Что такое аттестованная мера?
3. Что такое неопределенность по типу А?
4. Укажите основные элементы теплового блока эталонного калориметра растворения и реакций.
5. Почему в калориметре необходима изотермическая оболочка?
6. Какое вещество применяется в качестве основной меры количества теплоты в калориметрии растворения и реакций?

6. ИЗМЕРЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Температура тела постоянна, если соблюдается равенство (баланс) между подводимым к нему и теряемым им количеством теплоты. При нарушении баланса в сторону преобладания подводимого к телу количества теплоты Q его температура возрастает на некоторое значение ΔT . Этот подъем температуры зависит от значения энергии, а также от массы m и так называемой удельной теплоемкости c тела. Эта зависимость для хорошо теплоизолированного тела имеет вид

$$\Delta T = \frac{W}{c \cdot m}. \quad (10)$$

Отсюда следует формула для определения удельной теплоемкости тела

$$c = \frac{W}{m \cdot \Delta T}, \quad (11)$$

которая является его индивидуальной характеристикой, зависящей от особенностей его внутренней структуры. Поэтому измерения этой физической величины, особенно в широком диапазоне значений температуры, важны, например, при исследованиях в области физики твердого тела, а также в материаловедении при решении задач получения новых веществ и материалов с заданными свойствами.

Существуют два основных, наиболее точных метода измерений этой физической величины: метод смешения и метод адиабатического калориметра. Метод смешения основан на измерениях количества теплоты, которую выделяет предварительно нагретый образец исследуемого материала при охлаждении. Для этого образец 1 (рис. 7, а) сначала нагревают до температуры T_1 в печи 2, а затем сбрасывают в расположенный под печью измерительный блок 3 калориметра, в котором он охлаждается до температуры T_0 рабочей камеры 4.

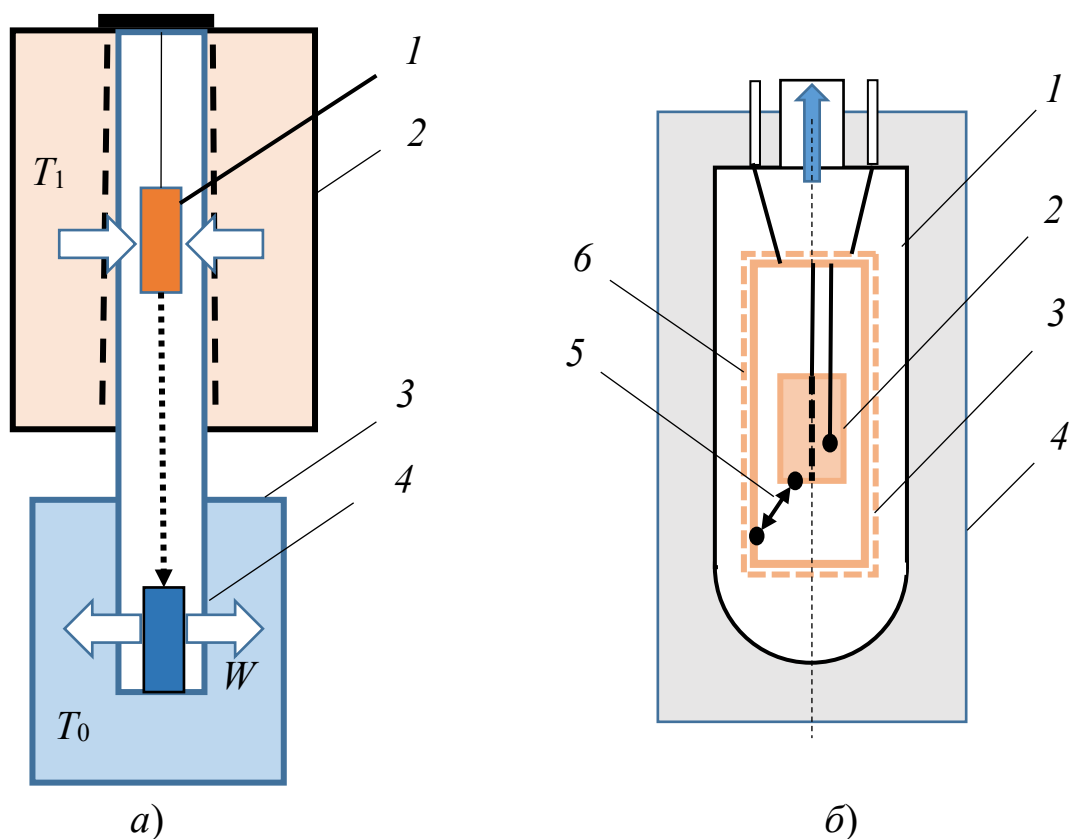


Рис. 7. Принцип действия калориметров:

а) калориметр смешения: 1 – образец; 2 – печь-термостат; 3 – измерительный блок; 4 – теплообменник; *б)* адиабатический калориметр: 1 – вакуумная камера, 2 – образец (калориметрический сосуд); 3 – адиабатический экран; 4 – сосуд Дьюара; 5 – термопара; 6 – нагреватель экрана

При этом температура рабочей камеры повышается на некоторое значение ΔT , которое пропорционально количеству теплоты ΔH , выделяемой образцом. Это количество теплоты, называемое теплосодержанием, или энтальпией, определяют по формуле $\Delta H = A \Delta T$, где A – постоянная измерительного блока калориметра. Значение A находят предварительной градуировкой, при которой устанавливают зависимость ΔT от количества теплоты, выделяемой в рабочей камере электрическим нагревателем с измеряемой мощностью.

В этом случае среднее значение c удельной теплоемкости образца в диапазоне температур от T_1 до T_0 находят из уравнения измерений

$$c = \frac{\Delta H}{m(T_1 - T_0)} = \frac{A \cdot \Delta T}{m(T_1 - T_0)}, \quad (12)$$

где m – масса образца.

Изменяя температуру печи в исследуемом диапазоне, можно установить температурную зависимость искомых значений теплоемкости. Особенностью и преимуществом метода смешения является возможность его применения в области самых высоких температур (до 2 000 К). Действительно, при этих температурах необходимо измерить лишь температуру образца, например, с помощью термоэлектрического термометра или пирометра. Измерения других величин, входящих в (12), выполняют уже в благоприятных для этого условиях при температурах, близких к комнатным. В связи с этим именно калориметры смешения обычно составляют основу первичных эталонов единицы удельной теплоемкости твердых тел при высоких температурах. Недостатком метода является низкая чувствительность к изменению температурной зависимости теплоемкости, например, при фазовых переходах второго рода.

В области умеренных (ниже 700 К) и низких температур (ниже 300 К) в качестве первичных эталонов и прецизионных средств измерений теплоемкости применяют калориметры, использующие метод непосредственного нагрева вещества в замкнутой адиабатической оболочке. Конструкция калориметра, использующего этот метод, приведена на рис.7, б. Исследуемый образец 2 (или калориметрический сосуд с исследуемым веществом), окруженный экраном 3, помещают в вакуумную камеру 1, находящуюся в сосуде Дьюара 4 с циркулирующей в нем термостатирующей жидкостью. Внутри образца (калориметрического сосуда) размещают нагреватель и датчик температуры. На поверхности образца также закрепляют спай дифференциальной термопары 5, предназначенной для контроля адиабатического режима, при котором температура экрана поддерживается равной температуре образца. Для этого другой спай дифференциальной термопары закрепляют на внутренней поверхности экрана. На внешней поверхности экрана размещают провода его нагревателя 6 а также провода, идущие от образца (провода основного нагревателя, датчика температуры и дифференциальной термопары). Равенство температур экрана и образца позволяет исключить влияние теплообмена по проводам, идущим от образца, и тем самым обеспечить поддержание адиабатического режима путем автоматического регулирования мощности нагревателя экрана.

При измерениях удельной теплоемкости выполняют следующие операции: задают необходимое значение термостатирующей жидкости, дожидаются установления температуры образца, включают нагреватель b на период времени $\Delta\tau$, достаточный для повышения температуры образца на 1–2 К, после отключения нагревателя дожидаются стабилизации температуры и фиксируют ее новое значение.

Удельную теплоемкость c исследуемого вещества рассчитывают по формуле

$$c = \frac{(P \cdot \Delta\tau / \Delta T - A^*)}{m}, \quad (13)$$

где ΔT – подъем температуры образца, вызванный нагревателем, имеющим мощность P ; A^* – постоянная калориметра, предварительно определяемая путем измерений теплоемкости стандартного образца (или калориметрического сосуда, заполненного стандартным веществом) с известным значением теплоемкости. При определении подъема температуры ΔT используют рассмотренную выше методику (см. рис. 2). Переходя таким образом к другим значениям температуры образца, определяют характер температурной зависимости его удельной теплоемкости.

Для измерений теплоемкости в области высоких температур используют метод непрерывного нагрева образца во всем исследуемом диапазоне температуры. Это существенно упрощает процесс измерений и сокращает время пребывания образца и элементов конструкции теплового блока калориметра при высоких температурах. Формула для расчета удельной теплоемкости образца при этом имеет вид

$$c = \frac{[P(T)/v(T) - A^*(T)]}{m}, \quad (14)$$

где $P(T)$, $v(T)$ – мощность нагревателя и скорость нагревания образца при температуре T ; $A^*(T)$ – постоянная калориметра при этой же температуре; m – масса образца.

В качестве источника мощности для обычных цилиндрических образцов высотой до 10 см и диаметром 2,5–3 см используют электрические

нагреватели, обеспечивающие скорость нагрева до 5–10 К/мин. Для исключения тепловых потерь с поверхности образца его окружают адиабатическим экраном, температуру которого поддерживают равной температуре образца по нулевому сигналу дифференциальной термопары.

Однако такой метод создания адиабатических условий при температурах выше 1 500 °С трудно осуществим из-за проблем, связанных с поддержанием равенства температур образца и экрана с помощью контактных датчиков. Поэтому при более высоких температурах для измерений теплоемкости электропроводных образцов в виде проволоки, тонкостенной трубки или фольги используют импульсный метод. В этом методе адиабатические условия обеспечивают за счет пропускания по образцу мощного импульса электрического тока. Значение подводимой к образцу электрической мощности устанавливают таким, чтобы оно намного превышало значение теплового потока с поверхности образца. В этом случае влиянием тепловых потерь на результаты измерений можно пренебречь. Однако при реализации такого метода, позволяющего нагреть исследуемый образец за доли секунды до 3 000 °С, возникает проблема высокоскоростных измерений температуры, которые можно обеспечить только уникальными средствами радиационной термометрии.

Альтернативным импульсному является модуляционный метод измерений теплоемкости проводников, основанный на задании быстрых колебаний температуры образца около среднего значения путем пропускания по нему переменного электрического тока, модулированного по амплитуде. Частотой модуляции устанавливают настолько быстрые колебания температуры образца, что влиянием его теплообмена с внешней средой можно пренебречь. При выполнении этого условия расчет удельной теплоемкости c проводят по формуле

$$c = \frac{p}{m\omega\theta},$$

где p – амплитуда колебаний подводимой к образцу электрической мощности; m – масса образца; ω , θ – частота и амплитуда колебаний температуры.

Такой метод позволяет задавать и стабилизировать любую среднюю температуру образца, в том числе при ее самых высоких значениях. Это дает воз-

возможность детально исследовать характер зависимости теплоемкости металлов и сплавов в заданной области значений температуры, например, вблизи фазовых переходов второго рода. К недостатку метода следует отнести трудности точных измерений амплитуды колебаний температуры образцов, а также необходимость использования их в виде тонкой проволоки или фольги.

В настоящее время большое распространение в качестве средств измерений теплоемкости в широком диапазоне температур получили дифференциальные сканирующие калориметры (ДСК). Также они могут быть использованы для исследований самых различных физико-химических процессов, сопровождающихся выделением или поглощением тепла. Принцип действия таких калориметров основан на одновременном нагревании в его тепловом блоке исследуемого и эталонного (стандартного) образцов. В ходе нагревания измеряют и регистрируют разность температур этих образцов, которая зависит от различия значений их теплоемкости. Теплоту фазового перехода или химической реакции определяют по площади пика на кривой зависимости разности температур (дифференциальной кривой) от температуры исследуемого образца. Спаренные термопары, используемых для этих целей, монтируют на специальных площадках, на которых размещают капсулы с образцами. Тепловой блок калориметров обычно изготавливают из коррозионностойких материалов, малочувствительных к загрязнениям. Это позволяет, в частности, использовать такие калориметры для исследований самых различных, в том числе органических и полимерных материалов.

На рис. 8 представлен внешний вид универсального сканирующего калориметра «ДСК-500», обеспечивающего измерения теплоемкости и других калорических свойств веществ в диапазоне от -150 до 500 °С при скорости изменения температуры до 50 °С/мин.

В настоящее время метрологически обеспечены измерения теплоемкости только твердых тел. Поверочные схемы для средств этих измерений предусматривают в качестве средств воспроизведения единицы использование адиабатических калориметров (при температуре ниже 700 К) и калориметров смешения (при более высокой температуре).

В качестве средств передачи единицы удельной теплоемкости предусмотрено использование эталонных мер, изготовленных из материалов с хорошо изученной и стабильной зависимостью теплоемкости от темпера-

туры и утвержденных в качестве стандартных образцов термодинамических свойств.



Рис. 8. Сканирующий калориметр «ДСК-500»

Государственный первичный эталон единицы удельной теплоемкости твердых тел (ГЭТ 60-74, ВНИИМ) воспроизводит единицу удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне от 50 до 2 000 Дж/(кг · К) в интервале температуры от 273,15 до 700 К со случайной средней квадратической погрешностью не более $3 \cdot 10^{-4}$ Дж/(кг · К) и с неисключенной систематической погрешностью не более $5 \cdot 10^{-4}$ Дж/(кг · К). Основой эталона является адиабатический калориметр, принцип действия которого рассмотрен выше.

В соответствии с поверочной схемой по ГОСТ 8.141–75 передачу единицы от первичного эталона вторичным эталонам, эталонам первого разряда и средствам измерений осуществляют с помощью эталонных мер теплоемкости, изготовленных из таких материалов, как корунд, кварц и нержавеющая сталь [11]. В качестве средств измерений используют калориметры различных типов, предназначенные для измерений удельной теплоемкости с пределами основной допускаемой погрешности от 0,3 до 10 %.

Для метрологического обеспечения удельной теплоемкости твердых тел в области низких температур существуют менее востребованные пер-

вичные специальные эталоны ГЭТ: 79-75 (ВНИИФТРИ), воспроизводящий единицу в диапазоне от 4,2 до 90 К и возглавляющий поверочную схему по МИ 1735-87, и ГЭТ 70-85 (Дальневосточный филиал ВНИИФТРИ), воспроизводящий единицу в диапазоне от 90 до 273,15 К, возглавляющий поверочную схему по ГОСТ 8.178–85 [12, 13]. Основой этих эталонов являются адиабатические калориметры с периодическим вводом тепла.

Для обеспечения единства измерений удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 700 до 1 800 К в УНИИМ создан первичный специальный эталон ГЭТ 67-2013 и разработана государственная поверочная схема (ГОСТ 8.872–2014) [14]. Стандарт устанавливает порядок передачи единиц этих величин (джоуль на килограмм и джоуль на килограмм-кельвин) от первичного эталона с помощью рабочих эталонов средствам измерений с указанием погрешностей и основных методов поверки.

Передача единицы осуществляется при аттестации рабочих эталонов, при поверке, калибровке и испытаниях средств измерений, а также при аттестации методик (методов) измерений. Основой ГПЭ является калориметрическая установка, осуществляющая рассмотренный выше метод смешения и включающая в себя диатермический калориметр с изотермической оболочкой, высокотемпературный термостат, а также средства измерений и регулирования температуры.

Кроме этого, в состав первичного эталона входят эталоны сравнения, предназначенные для подтверждения его стабильности и передачи воспроизводимых им единиц.

Эталон обеспечивает воспроизведение единицы удельной энтальпии в диапазоне от 50 до 2 000 кДж/кг со средним квадратическим отклонением результата и неопределенностью по типу *A* от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-4}$ кДж/кг при тридцати независимых измерениях. Неисключенная систематическая погрешность находится в диапазоне от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-4}$ кДж/кг, а неопределенность по типу *B* – в диапазоне от $0,6 \cdot 10^{-4}$ до $3,0 \cdot 10^{-4}$ кДж/кг.

Воспроизведение единицы удельной теплоемкости эталон обеспечивает в диапазоне от 50 до 2 000 Дж/кг·К со средним квадратическим отклонением результата и неопределенностью по типу *A* от $2,0 \cdot 10^{-4}$ до $6,0 \cdot 10^{-4}$ Дж/кг·К при тридцати независимых измерениях. Неисключенная систематическая по-

грешность находится в диапазоне от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-4}$ Дж/кг·К, а неопределенность по типу *B* – в диапазоне от $0,6 \cdot 10^{-4}$ до $3,0 \cdot 10^{-4}$ Дж/кг·К.

В качестве эталонов сравнения используют чистые вещества и материалы, имеющие значения удельной энтальпии в диапазоне от 100 до 2 000 кДж/кг с доверительными границами погрешности $\pm(0,05-0,15)$ % и значения удельной теплоемкости от 200 до 2 000 Дж/(кг·К) с доверительными границами погрешности $\pm(0,1-1,0)$ % при доверительной вероятности 0,95.

В качестве рабочих эталонов используют стандартные образцы удельной энтальпии и удельной теплоемкости и твердых тел, соответственно, в диапазонах от 50 до 2 000 кДж/кг и от 50 до 2 000 Дж/(кг·К). Доверительные границы погрешности рабочих эталонов при доверительной вероятности 0,95 составляют $\pm(0,1-3,0)$ %. Рабочие эталоны применяют для передачи единиц удельной энтальпии и удельной теплоемкости средствам измерений методом прямых измерений.

В качестве средств измерений применяют калориметрические установки, дифференциальные сканирующие калориметры и установки для термографического анализа с допускаемой погрешностью $\pm(0,3-10)$ % при измерениях удельной энтальпии и $\pm(1,0-10)$ % при измерениях удельной теплоемкости.

Измерения удельной теплоемкости *c* жидкостей в адиабатических калориметрах имеют свои особенности. Их снабжают специальной системой заполнения, которую соединяют с калориметрическим сосудом тонким капилляром. Во избежание разгерметизации сосуда при нагревании, которое сопровождается повышением давления, его не заполняют полностью. При этом вторая фаза в виде насыщенного пара над поверхностью исследуемой жидкости обеспечивает возможность ее расширения. Поэтому при измерениях теплоемкости системы «жидкость – пар» возможна значительная неоднородность температурного поля поверхности калориметрического сосуда, так как теплоемкость заполняющих его жидкой и паровой фаз вещества резко отличаются друг от друга. Это обстоятельство является одной из главных причин нарушения в калориметре адиабатических условий. Анализ источников погрешностей, выполненный на основе расчета и экспериментальных исследований, показывает, что самые тщательные измерения *c_v* жидко-

стей в широком диапазоне температур не позволяют получить значения погрешности менее 0,2–0,5 %. Возможно, это является причиной незавершенных попыток создания государственного первичного эталона удельной теплоемкости c_V жидкостей и, прежде всего, воды, широко используемой в качестве теплоносителя. В этой ситуации при учете тепла в системах теплоснабжения используют усредненные данные по теплоемкости (энтальпии) чистой дистиллированной воды, принятые на основе международных соглашений.

Вопросы для самоподготовки

1. Какие величины входят в соотношение для определения удельной теплоемкости?
2. Как применяется метод смешения?
3. Как применяется метод адиабатического калориметра?
4. Что такое эталон сравнения?
5. Каковы особенности измерений удельной теплоемкости c жидкостей?
6. Поясните принцип работы калориметра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структура данного пособия помимо теоретических сведений включает в себя и примеры используемых средств измерений и методов получения результата. В настоящем учебном пособии рассмотрены лишь некоторые вопросы количественного описания и определения параметров тепловых процессов и связанных с ними прикладных задач. Поэтому данное пособие не может являться заменой учебников по метрологическому обеспечению процесса тепловых измерений. Получить более подробную информацию можно из литературных источников, приведенных в библиографическом списке или иной литературе, касающейся информации по рассмотренным вопросам.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Попов М. М. Термометрия и калориметрия. – М. : изд.-во МГУ, 1954. – 581 с.
2. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е. Исследования термодинамических свойств веществ. – М.-Л. : Госэнергоиздат, 1963. – 560 с.
3. Гаджиев С. Н. Бомбовая калориметрия. – М. : Химия, 1988. – 187 с.
4. Филиппов Л. П. Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах. – М. : изд.-во МГУ, 1967. – 325 с.
5. Низкотемпературная калориметрия / Пер. с англ. под ред. С. А. Улыбина. – М. : Мир, 1971. – 264 с.
6. Олейник Б. Н. Точная калориметрия. – М. : Изд-во стандартов, 1973. – 208 с.
7. Химмингер В., Хене Г. Калориметрия. – М. : Химия, 1989. – 175 с.
8. ГОСТ Р 8.667–2009. ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания (калориметров сжигания). – Введ. 15.12.2009. – М. : Стандартиформ, 2010. – 12 с.
9. ГОСТ 8.578–2014. ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах. – Введ. 23.09.2014. – М. : Стандартиформ, 2019. – 16 с.
10. ГОСТ Р 8.858–2013. ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений количества теплоты растворения и реакций. – Введ. 22.11.2013. – М. : Стандартиформ, 2019. – 8 с.
11. ГОСТ 8.141–75. ГСИ. Государственный первичный эталон и общесоюзная поверочная схема для средств измерений удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур от 273,15 до 700 К. – Введ. 10.01.1975. – М. : Изд-во стандартов, 1975. – 7 с.
12. МИ 1735–87. ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур 4,2–90 К. – Введ. 01.01.1988. – М. : Изд-во стандартов, 1987. – 6 с.

13. ГОСТ 8.178–85. ГСИ. Государственный специальный эталон и государственная поверочная схема для средств измерений удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур от 90 до 273,15 К. – Введ. 26.09.1985. – М. : Изд-во стандартов, 1985. – 8 с.

14. ГОСТ Р 8.872–2014. ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 700 до 1 800 К. – Введ. 11.06.2014. – М. : Стандартиформ, 2014. – 12 с.

Учебное издание

Вихарева Надежда Анатольевна

Симонова Галина Вячеславна

**МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ
ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ.
МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ
ТЕПЛОВЫХ ВЕЛИЧИН**

Редактор *О. В. Георгиевская*

Компьютерная верстка *О. И. Голиков*

Изд. лиц. ЛР № 020461 от 04.03.1997.

Подписано в печать 22.02.2022. Формат 60 × 84 1/16.

Усл. печ. л. 2,32. Тираж 55 экз. Заказ 21.

Гигиеническое заключение

№ 54.НК.05.953.П.000147.12.02. от 10.12.2002.

Редакционно-издательский отдел СГУГиТ

630108, Новосибирск, ул. Плахотного, 10.

Отпечатано в картопечатной лаборатории СГУГиТ

630108, Новосибирск, ул. Плахотного, 8.