

# 冰量热计的建立及高温热焓的测定

周立幸 郑全勤 沈云飞<sup>1)</sup>

(中国科学院大连化学物理研究所)

比热是一个重要的物理参数。准确测定高温下热焓及比热值,对有关学科的研究及工程设计都是很有意义的。

在高温热焓测定中,最常用的方法是落入法。它的优点是除样品及样品容器要求承受高温外,其它量热设备均在常温下工作,这就大大简化了仪器设备,方便了操作。同时,测量的温度范围可以很高。据报道,有些 3000°C 左右的热焓数据就是用落入法进行测量而获得的<sup>[1,2]</sup>。

我们建立了一套基于落入法原理的冰量热计,用它可以测定 2000°C 以下的热焓和平均比热,并计算其真实比热。

## 一、原 理

将已恒定在某温度  $T$  的试样落入已恒定在另一温度  $T_0$  的量热计中,测出试样由  $T$  冷却至  $T_0$  时所放出的热量后,即可求出平均热焓、平均比热,并计算出真实比热。

冰量热计是利用在单位重量的冰融化成水时,其体积发生定量的变化这一关系来量热的。当试样落入量热计而使冰融化时,与量热计相连的水银杯的重量发生变化。准确称出试样落入前、后水银的重量,便可求出试样从温度  $T$  冷却至 0°C 时所放出的热量,计算公式为

$$\Delta \bar{H} = \frac{K \Delta W_{\text{Hg}}}{m}, \quad (1)$$

式中  $\Delta W_{\text{Hg}}$  为试样落入前、后水银杯的重量变化;  $m$  为试样的重量;  $K$  为冰量热计的转化因子,是单位重量的水银变化所相当的热量,当忽略冰的密度随压力的变化时,  $K$  可视为恒量,其值为 64.631 cal/g<sup>[3]</sup>。

在求出  $\Delta \bar{H}$  后,便可用下式求出在 0— $T$ °C

范围内的平均比热,即

$$\bar{c}_p = \frac{\Delta \bar{H}}{\Delta T} \quad (2)$$

试样的真实比热为

$$c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad (3)$$

再用平均热焓对温度作图,即可由中心差分法计算出各点的真实比热。

## 二、实 验 装 置

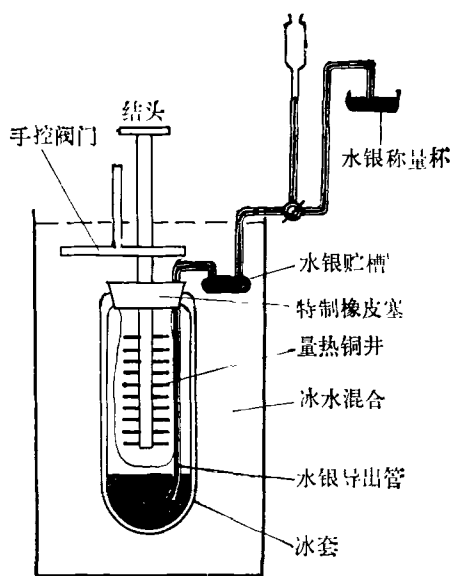
整个装置由两大部分组成:高温炉和量热计。高温炉是一碳管电炉,最高温度为 2500°C。炉内均温区为 10cm 左右。量热计由量热容器、量热铜井、手控阀门、电磁阀门及水银计量系统等组成(见图 1)。

量热容器为一 20 磅的保温瓶,其夹层内壁的涂银被洗去且抽空,故呈透明状,以便在实验过程中观察冰套的形成或熔化情况。

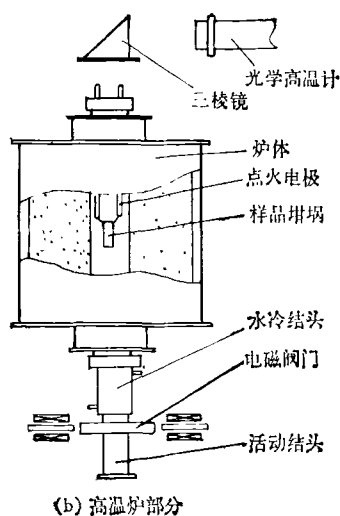
量热铜井由紫铜做成,底部内径为 15mm,上部为小锥度的喇叭口,以保证样品顺利滑落到铜井底部。铜井外有若干散热片,这既可保证样品坍塌的热量迅速传给冰套,减少测量时的热损失,又可以起到固定冰套的作用。在铜井和手控阀门之间用一根胶木管相联,以减少量热体系的热损失。铜井固定在一特制的大橡皮塞上,它既不漏水、漏气,又能保证体积的恒定和隔热。整个量热体系浸没在冰水浴中。

在铜井上有手控阀门和电磁阀门,阀门内的防辐射片的两面均经过镀铬抛光,以防止从加热炉来的热辐射和样品落入后的辐射热损

1) 现在上海石油化工总厂工作。



(a) 量热器部分



(b) 高温炉部分

图 1

失。

水银计量系统为玻璃装置。由水银溢出管、测速管、水银储槽及称量杯组成。水银储槽的容积为 32ml, 这可保证在每次测量中被吸入量热体系的水银均处于 0℃ 状态, 从而避免了误差。测速管的作用是测量水银下落速度, 用以判断量热体系是否处于稳定状态。水银的称量在分析天平上进行。

试样在电炉中加热时, 用显微光学高温计测温。各档精度分别为  $(1000 \pm 1.6)^\circ\text{C}$  和  $(2000 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。整个测温系统(包括显微镜头、反射棱镜和石英观测片等)均经计量部门检定和校准。

在 1000℃ 以下是用标准热电偶来测温的。此热电偶亦经计量部门检定。

试样置于特制的样品容器中。1000℃ 以下的样品容器用不锈钢制成, 1000—2000℃ 的容器用钼制成。盖上有供光学高温计测量用的小孔。容器用直径为 0.2mm 的钨丝悬吊。当通电熔融钨丝时, 样品容器即可自由落下。

### 三、实验及结果

量热容器内注满经过煮沸的蒸馏水, 不允

许有任何气泡。然后引入经处理过的洁净水银。往铜井内加入干冰, 进行冷却, 以形成冰套。冷冻后, 将铜井擦净、吹干、密封, 平衡后, 样品容器即可自由落下。

整个量热计是安放在一活动推车上, 当试样在炉中恒温时, 冰量热计和高温炉是分离的。当要落入试样时, 将冰量热计推至高温炉下, 连结妥当后立即落样, 随后又立刻将冰量热计推开。这样, 可大大减小高温炉对冰量热计的影响, 提高了测量的准确度。

测量时, 可先测定空样品容器在各温度点上的空白值, 这样可以抵消试样落入时产生的系统误差。又由于空白测定和试样测定的温度很难严格一致, 同时坩埚本身的重量也由于跌落而有轻微变化, 故空白值用二次插值法进行

表 1  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的平均热焓和平均比热\*

温度(℃)	504	1048	1261	1514	1776	1875
平均热焓 (cal/g)	128.38	279.23	342.26	435.92	515.83	560.77
平均比热 (cal/g℃)	0.254	0.266	0.271	0.286	0.288	0.299

\* 表中平均比热的有效数字准确到小数点后的第二位。

校正。

为验证本方法的可靠性,我们测定了比热的标准物质—— $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  在 500—2000℃ 内的热焓值及比热。所用的样品为分析纯试剂在 1300℃ 下灼烧两小时而成,经 X 光衍射分析确认为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 所得数据列于表 1。

表 1 中各组数据均为三次平行测定的算术平均值,它的标准偏差按下式计算<sup>[4]</sup>,即

$$S = \sqrt{(\sum|\Delta|^2)/[n(n-1)]},$$

由此得标准偏差为  $\pm 0.01$ , 精密度在 4% 以内。

将平均热焓对温度作图,利用公式(3)即可求出各点的真实比热(见表 2)。

表 2  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的真实比热

温度(°C)	500	750	1000	1250	1500	1750	2000
比热 (cal/g°C)	0.28	0.29	0.31	0.31	0.32	0.32	0.33

将我们的结果和文献 [5] 的相比较,可知这样的装置是比较可靠的。

## 四、讨 论

1. 本量热计可测 2000℃ 以下物质的比热及热焓,所得数据经标准物质检定,精密密度为 4%。在此基础上,我们测定了一系列高温材料在 2000℃ 以下的比热及热焓。

2. 水银的密度及表面张力均很大,这对测量的精密度有一定影响。此外,水银毒性的防护问题也值得注意。

## 参 考 文 献

- [1] M. Hoeh, H. L. Johaston, *J. Phys. Chem.*, **65** (1961), 855.
- [2] Н. Б. Варгафлик, О. Н. Олещук, *Теплоэнергетика*, **8**(1955), 13.
- [3] D. C. Ginnings, *Precision Measurement and Calibration Heat*, NBS Special Publication 300, **6** (1970).
- [4] 张启人,测定值计算方法,科学出版社,(1965).
- [5] Y. S. Touloukian, E. H. Buyco, *Thermophysical Properties of Matter, The TPRC Data Ser., Specific Heat*, IFI/Plenum New York-Washington, **5**, (1970), 25.

(上接 682 页)

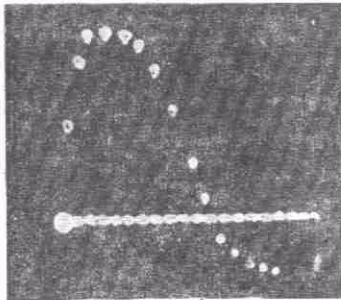


图 3 输出脉冲波形  
每个点是 1ns

比起电容器工作电压 30kV 小很多。可见激光器的输出能量及效率的潜力还很大。显然,这种简单的放电装置也可以应用于准分子激光器和 CO<sub>2</sub> 激光器。

## 参 考 文 献

- [1] A. J. Schwab and F. W. Hollinger, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-12**(1976), 183.
- [2] I. Nagata and Y. Kimura, *J. Phys. E*, **6**(1973), 1193.
- [3] C. L. Sam, *Appl. Phys. Lett.*, **29**(1976), 505.

(上接 704 页)

- [3] L. D. Schmidt, *Interactions on Metal Surfaces*, Ed: R. Gomer, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1975), 63.
- [4] J. T. Yates, Jr., K. Klein, T. E. Madey, *Surface Sci.*, **58**(1976), 469.

- [5] J. L. Taylor, W. H. Weinberg, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(1978), 1033.
- [6] D. J. Castner, G. A. Somorjai, *Chem. Rev.*, **79** (1979), 233.
- [7] J. E. Demuth, D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.*, **32**(1974), 1123.