

Б.П. Волочанська

Методи вимірювання теплоємності кристалів (Огляд)

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: bvolochanska@i.ua

Представлено аналіз основних методів вимірювання теплоємності твердих тіл та наведено схеми конструкцій установок для впровадження цих методів. Подано загальні теоретичні та емпіричні формули, що дозволяють кількісно оцінити величину теплоємності, використовуючи дані методики. Оцінено точність вимірювання для описаних методів та проаналізовані причини виникнення похибок при вимірюванні.

Ключові слова: теплоємність, методи вимірювання, кристали.

Стаття постуила до редакції 07.02.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

ЗМІСТ

Вступ

I. Теорія теплоємності

1.1. Класична модель Дюлонга та Шті

1.2. Квантова теорія

1.2.1. Модель Ейнштейна

1.2.2. Модель Дебая

II. Абсолютні калориметричні методи

2.1. Вимірювання теплоємності при низьких температурах

2.2. Метод змішування

2.3. Метод контактного тепломіра

2.4. Універсальна теплофізична низькотемпературна установка (УУНТ)

2.5. Адіабатний кріостат анероїдного типу

2.6. Повністю автоматизована теплофізична установка БКТ-3

2.7. Вимірювання теплоємності за допомогою водяного калориметра

2.8. Вимірювання теплоємності за допомогою вакуумного ізольованого

калориметра

2.9. Визначення питомої теплоємності на рухомому плоскому джерелі

III. Порівняльні калориметричні методи

3.1. Метод охолодження

3.2. Метод термічного аналізу

3.3. Термоаналітичний комплекс для вивчення термодинамічних властивостей речовин

3.4. Диференціальний скануючий калориметр теплового потоку типу DSC204F1

3.5. Метод порівняння швидкостей охолодження зразків

3.6. Двокомірковий диференціальний скануючий калориметр

3.7. Трикомірковий диференціальний скануючий калориметр

Висновки

Література

Вступ

Для передбачення властивостей матеріалу необхідно володіти певним набором відомостей про його характеристики. Такі важливі співвідношення як термодинамічні функції, що несуть інформацію про термічні властивості системи, тісно пов'язані із теплоємністю. Теплоємність містить вичерпні відомості про калоричні властивості системи. Зміни монотонності графіка залежності теплоємності від температури свідчать про структурні зміни у твердому тілі. Оскільки структура кристалічної ґратки твердого тіла задає характер коливання її вузлів, то вона і визначає теплоємність кристала. Також дослідження температурної залежності теплоємності залишається унікальним методом ідентифікації фазового переходу другого роду, що не виявляє себе ні тепловим ефектом, ні зміною об'єму, а тільки стрибкоподібною зміною теплоємності біля точки переходу [1]. Особливої уваги заслуговує такий параметр як питома теплоємність. Питома теплоємність матеріалів визначає їх кінцеву функціональність. Від неї залежать такі важливі характеристики як теплопровідність та власне здатність утримувати надане тепло.

Вимірювання теплоємності стало надійним підґрунтям для сучасної квантової фізики, оскільки класична наука була не в змозі пояснити наявні експериментальні результати [2]. Проте, і тут науковці зіткнулись із певними труднощами. Головним завданням експериментаторів постало забезпечення точності вимірювань ΔT . Це зумовлено тим, що сама ця величина входить у формулу для визначення теплоємності ($c = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$).

Сучасні методи дозволяють вимірювати невелику різницю температур з точністю до $0,001^\circ$. При вимірюванні ΔQ досягнути точності важко внаслідок втрат або підведення не врахованого тепла. Видозмінюючи калориметричні методи вимірювання ΔQ , можна зменшувати похибку. Існує велике різноманіття калориметрів, які відрізняються за своєю будовою і принципом дії. Всі ці установки сконструйовані з метою мінімізувати теплообмін досліджуваних речовин із навколишнім середовищем.

Відомі абсолютні та порівняльні калориметричні методи для вимірювання теплоємності кристалів. У першому випадку для отримання результату знадобиться тільки досліджуваний зразок. Дослідження залежності зміни температури при нагріванні або охолодженні з часом дозволяє, з використанням математичних та графічних прийомів, знаходити значення теплоємності твердого тіла. При використанні порівняльних калориметричних методів виникає потреба проводити вимірювання для кристала, теплоємність якого необхідно знайти, та зразка з відомими характеристиками. Співставлення отриманих значень дає величину теплоємності для досліджуваного кристалу.

При використанні більшості методів отримують не готовий результат, а графік залежності температури від часу. Для отримання значення теплоємності необхідно застосовувати математичні прийоми. Така процедура складніша, що може стати причиною збільшення похибки експерименту. Перевагою даних методів є альтернативна можливість використання персонального комп'ютера. Це дещо прискорює процедуру і зменшує вплив людського фактору при обробці результатів. Повністю автоматизованими є універсальна теплофізична низькотемпературна установка (УУНТ), адіабатний кріостат анероїдного типу, теплофізична установка БКТ-3, автоматизований термоаналітичний комплекс АТКПТМ та диференціальний скануючий калориметр теплового потоку DSK204F1. Перевага їх в тому, що адіабатичність умов підтримується і контролюється за допомогою сучасної комп'ютерної техніки. Також важливим є факт, що похибка при таких вимірюваннях не перевищує 3%. На особливу увагу заслуговує автоматизований термоаналітичний комплекс АТКПТМ, програмне забезпечення якого передбачає виведення результатів вимірювань у вигляді графіків температурних залежностей чи поліномів. Також ця установка не обмежується вимірюванням тільки теплоємності, а дозволяє також проводити розрахунок ентальпій фізичних і хімічних перетворень.

I. Теорія теплоємності

1.1. Класична модель Дюлонга та Пті

З класичної точки зору внутрішня енергія твердого тіла визначається в основному коливанням атомів у вузлах кристалічної ґратки. За цією моделлю тверде тіло розглядається як сукупність гармонічних осциляторів. За теоремою про рівнорозподіл енергії по ступенях вільності на кожний осцилятор припадає енергія kT . В одному молі твердого тіла таких осциляторів $3 \cdot N_A$, тому що з кожним атомом (молекулою) твердого тіла можна зв'язати три незалежні осцилятори, які здійснюють коливання вздовж трьох взаємно перпендикулярних осей. Тому внутрішня енергія 1 молю твердого тіла

$$U_M = 3 \cdot N_A \cdot kT = 3 \cdot RT \quad (1)$$

звідси молярна теплоємність за сталого об'єму

$$C_V^M = \frac{dU_M}{dt} = 3 \cdot R \quad (2)$$

Таким чином, молярна теплоємність твердих тіл $C_V^M = 3 \cdot R$ й не залежить від температури.

Такий висновок, по-перше, суперечить третьому принципу термодинаміки (теоремі Нернста), по-друге не відповідає дослідним фактам. В дослідях виявлено, що за умови $T \rightarrow 0$ питома молярна теплоємність зменшується за законом $C_V^M : T^3$. [3]

Закон Дюлонга і Пті приблизно виконується для багатьох твердих тіл при близьких до кімнатної та

вищих температурах, проте зовсім не пояснює зменшення теплоємності при зниженні температури. Це пов'язано з тим, що в рамках класичної теорії здійснюється тільки загальний підрахунок числа ступенів вільності частинок, без диференціації їх відносно частоти коливань. [4]

1.2. Квантова теорія

Класична теорія теплоємності неспроможна пояснити її залежність від температури тіла, його природи та стану. Квантова механіка дає вичерпне обґрунтування. Основна ідея цієї теорії – квантування енергії атомів і молекул тіл. Вона ґрунтується на обчисленні статистичної суми системи ферміонів і бозонів (з урахуванням їх квантової статистики і закону дисперсії).

1.2.1. Модель Ейнштейна

При розрахунку $C_V^M(T)$ Ейнштейн вираховував квантову природу осциляторів. В цьому випадку середня енергія одного осцилятора становить

$$\langle e \rangle = e_0 + \frac{e}{e^{e/kT} - 1} \quad (3)$$

де $e_0 = \frac{hw}{2}$ – енергія квантового осцилятора за нескінченно низької температури, $e = hw$ – енергія кванту, що випромінюється чи поглинається внаслідок переходів між коливальними рівнями гармонічного осцилятора. Для молярної теплоємності в межах цієї моделі отримуємо:

$$C_V^M = \frac{3 \cdot R \left(\frac{e}{kT} \right)^2 e^{\frac{e}{kT}}}{\left(e^{\frac{e}{kT}} - 1 \right)^2} \quad (4)$$

За моделлю Ейнштейна $C_V^M \rightarrow 3R$, якщо $T \rightarrow \infty$; $C_V^M \rightarrow 0$, якщо $T \rightarrow 0$.

Але за низьких температур C_V^M не пропорційна T^3 . [3]

Отже модель Ейнштейна не описує всіх процесів, які відбуваються в твердих тілах. В реальному кристалі фонони можуть мати різні енергетичні стани, а отже і частоти. Результати, отримані за цією теорією, виявляються близькими до реальних значень для алмазу. Проте, модель Ейнштейна довела застосовність квантових представлень до процесів, які не могла пояснити класична теорія [5].

1.2.2. Модель Дебая

На базі теорії, розвинутої Ейнштейном, нідерландський вчений Петер Дебай запропонував власну модель для визначення теплоємності при низьких температурах. В її основу покладено умови існування стоячих хвиль в твердому тілі. При цьому було враховано квантову природу елементарних осциляторів й використано вираз (3). Тверде тіло представлено у вигляді ізотропного пружного середовища, що коливається у скінченному інтервалі

частот від нуля до $n_{\max} = \frac{k\Theta}{h}$. Для молярної теплоємності твердого тіла C_V^M Дебай отримав вираз:

$$C_V^M = 9R \cdot \Theta_D \frac{d}{dT} \left[\left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \cdot \int_0^{x_m} \frac{x^3 \cdot dx}{e^x - 1} \right]. \quad (5)$$

В цій формулі $\Theta_D = \frac{hw_{\max}}{k}$ – температура Дебая,

$x = \frac{hw}{kT}$; $x_m = \frac{hw_m}{kT}$, w_{\max} – максимальна частота елементарних Дебайських осциляторів.

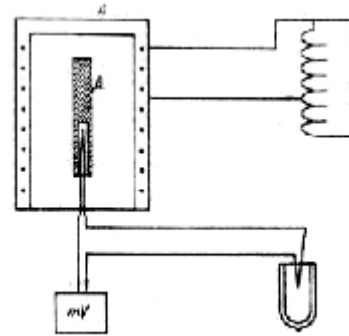


Рис. 1. Схема установки для реалізації вимірювань згідно моделі Дебая.

Схему установки подано на рис.1. Зразки мають форму циліндрів висотою 30 мм та діаметром 5 мм з висвердленим з одного торця каналом для термопар. Зразки насаджуються безпосередньо на термопару. Термоелектрорушійна сила (е.р.с.) вимірюється мілівольтметром. Нагрівач підключено до ЛАТР-у, за допомогою якого на нагрівач подається необхідна напруга. Після нагрівання зразка до $\sim 400^\circ\text{C}$ його виводять з нагрівача, опускаючи тримач з термомпарою. Нагрітий зразок охолоджується в нерухомому повітрі, температура якого T_0 , до температури $\sim 100^\circ\text{C}$. Через кожні 10-15 сек. вимірюють е.р.с. термопар. З графіка визначають відповідні температури досліджуваного зразка T . З отриманих в досліді даних будують залежності $\ln(T - T_0) = f(T)$. Одержані криві розбивають на прямолінійні відрізки. Для кожного з таких відрізків визначають tgj і знаходять значення теплоємності зразка при різних температурах за формулою

$$c_2 = \frac{c_1 \cdot m_1 \cdot tgj_1}{m_2 \cdot tgj_2},$$

матеріал еталонного зразка вибирають так, щоб теплоємність c_1 була відомою. При цьому слід мати на увазі, що значення c_1 та c_2 теплоємностей відповідають однаковим температурам [3].

Теорія Дебая якісно і кількісно передає хід залежності теплоємності від температури кристалів, а також встановлює зв'язок між тепловими і пружними властивостями твердих тіл. важливо також враховувати, що ця теорія враховує лише коливання у вузлах кристалічної ґратки, тобто дає лише

граткову теплоємність.

II. Абсолютні калориметричні методи

2.1. Вимірювання теплоємності при низьких температурах

Розглянемо схему одного з калориметрів, які часто використовуються при вимірюванні теплоємності (переважно при низьких температурах). Калориметр (рис. 2) – це зразок з досліджуваної речовини *A*, оточений оболонкою *B*, на який намотано електричний нагрівник *R*, що є водночас термометром опору, який контактує зі зразком. Роль оболонки зводиться до теплової ізоляції від навколишнього середовища шляхом розрідження до високого вакууму об'єму *C*. Підвішування зразка на металевих нитках *D*, які служать також струмовводами, не повинне порушувати цієї ізоляції.

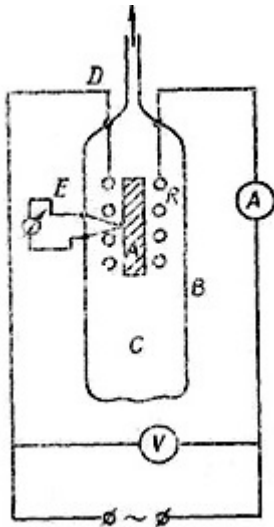


Рис. 2. Прилад для вимірювання теплоємності при низьких температурах.

У такому ідеальному калориметрі вимірювання зводиться до простих операцій. Не створюючи вакууму всередині калориметра, зразок поміщають у термостат (електрична піч, посудина з рідиною, яка має постійну температуру тощо), доводять до заданої температури і вакуумізують його. Потім через нагрівник протягом певного часу (точно виміряного) пропускають електричний струм, вимірюючи при цьому різницю потенціалів на його кінцях і силу струму в ньому. Визначивши підвищення температури, можна обчислити теплоємність зразка.

Оболонка не забезпечує повної теплової ізоляції калориметра, внаслідок чого відбувається теплообмін через підвідні провідники *D* і термопари *E*. У зв'язку з цим, при вимірюванні теплоємності ще до вмикання струму знімають криву залежності температури *T* калориметра від часу *t*.

На кривій (рис. 3) цьому етапу відповідає ділянка *AB*. У певний момент часу $t = t_0$ вмикають нагрівник, не припиняючи спостереження за зміною

температури *T* з часом *t*. Після цього температура калориметра змінюватиметься швидше. Цьому періоду відповідає ділянка *BC*. Через час *t* після вимкнення температура калориметра почне знижуватися (ділянка *CD*).

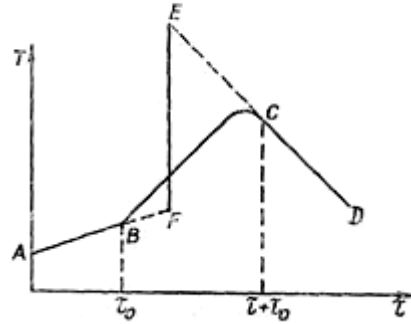


Рис. 3. Зміна температури в калориметрі нагрівника.

Користуючись даною кривою, можна обчислити дійсне значення зміни температури ΔT , спричинене підведенням тепла до калориметра. Для цього прямі *AB* і *CD* продовжують (рис. 3) штриховою лінією і з'єднують їх вертикальною прямою, що проходить через точку *BC*, яка відповідає половині виміряної різниці температур у період між умиканням і вимиканням нагрівника. Довжина цієї вертикальної прямої *EF* і є дійсним значенням ΔT .

Нарешті, можна включити диференціальну термопару, один контакт якої розміщений на зразку, другий – у зовнішньому середовищі. Покази її відповідатимуть різниці температур за умови якісного градування термопар.[6]

2.2. Метод змішування

Визначення питомої теплоємності речовини методом змішування ґрунтується на термодинамічному принципі, за яким тіла при контакті обмінюються теплом до моменту досягнення однакової температури.

Для визначення питомої теплоємності твердого тіла його нагрівають у спеціальному нагрівнику та занурюють у калориметр з холодною водою. Тоді питома теплоємність даного тіла може бути визначена з наступного співвідношення:

$$c = \frac{(m_1 c_1 + m_2 c_2 + 0,46V)(T - T_2)}{m(T_1 - T)}$$

де *m* – маса тіла; T_1 – початкова температура; *T* – його кінцева температура; m_1 – маса води в калориметрі; T_2 – її температура до експерименту; c_1 – її питома теплоємність; m_2 – маса калориметра з мішалкою; c_2 – питома теплоємність калориметра з мішалкою; 0,46 *V* – водяний еквівалент термометра (*V* – об'єм зануреного термометра).

Для визначення питомої теплоємності твердого

тіла методом змішування використовують прилад Реньо (рис. 4).

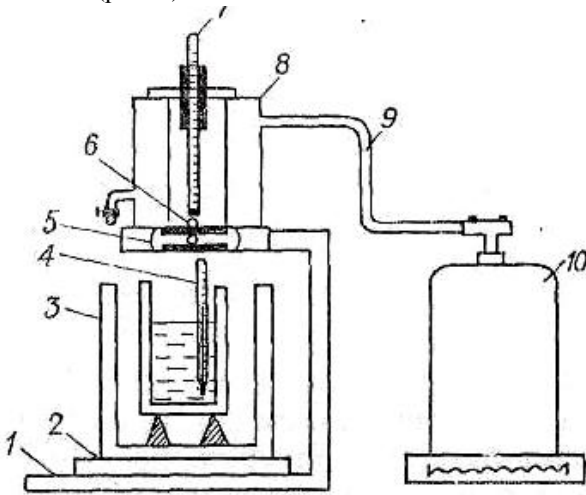


Рис. 4. Схематичне зображення приладу Реньо: 1 – кронштейн; 2 – підкладка; 3 – зовнішня посудина калориметра.

Для вимірювання наливають воду в пароутворювач і вмикають електроплитку 11. На технічних терезах зважують тіло з точністю до 0,1 г (якщо температуру можна виміряти з точністю до 0,03°, то й тіло зважують до 0,01 г), занурюють його в нагрівник і вставляють термометр 7. Після цього зважують пустий калориметр з мішалкою m_2 і з водою m_1 . При температурі в нагрівнику вище 80 С термометром 4 визначають початкову температуру води і калориметра T_2 , термометром 7 – початкову температуру нагрітого тіла T_1 . Зануривши тіло в калориметр, через певний час фіксують рівноважну температуру системи вода–тіло–калориметр T . [6]

2.3. Метод контактного тепломіра

Точне визначення питомої теплоємності викликає деякі труднощі внаслідок неминучого теплообміну досліджуваної речовини в калориметрі з навколишнім середовищем. Використання контактної тепломіра дозволяє уникнути цієї проблеми. Його схема подана на рис. 5. До складу установки входять: блок вимірювальний, блок живлення й регулювання, електровимірювальний прилад Ф136.

Зразок 3 розміщується усередині металевого стакана С і монотонно розігрівається разом із ним за рахунок тепла, що безперервно надходить до стакана через тепломір Т від основи О з нагрівачем Н. Під монотонним тепловим режимом розуміється розігрів або охолодження тіл у широкому інтервалі зміни температури, за умови, що в усіх точках системи температура за однаковий час змінюється на однакову величину.

Тепло повинно надходити до стакана С і зразка 3 тільки від основи О з нагрівачем Н через тепломір Т. Тому відкриті ділянки поверхні стакана С відділені від середовища адіабатною оболонкою (пристроєм

примусової компенсації теплових утрат). Адіабатна оболонка А являє собою металевий ковпак з електричним нагрівачем Н. Замкнута повітряна порожнина між оболонкою А і стаканом С має великий тепловий опір. Автоматичний позиційний регулятор за допомогою нагрівача Н і диференціальної термопари, що вимірює різницю температур оболонки А і стакана С, примусово підтримує нульовий перепад температури між оболонкою А і стаканом С і тим самим забезпечує відсутність теплового потоку на відкритих поверхнях склянки.

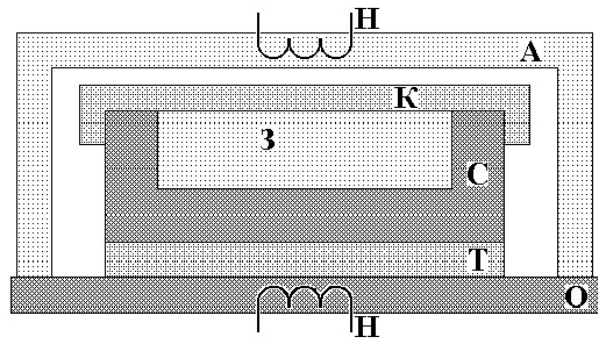


Рис. 5. Схема контактної тепломіра.

О – основа з нагрівачем Н; Т – тонка пластинка-тепломір; С – стакан металевий; 3 – зразок, питома теплоємність речовини якого вимірюється; К – кришка; А – адіабатна оболонка з нагрівачем-компенсатором Н.

Тепловий потік Q від основи О через тонку пластинку-тепломір Т надходить до стакана і зразка 3. Тепломір Т розігрівається в досліді разом із зразком і стаканом і має в порівнянні з ними нехтовно малу теплоємність. Різниця температур між нижньою і верхньою поверхнею тепломіра вимірюється термопарою.

Для вимірювання часу запізнювання t між не показаним на рис. 5 масивним металевим корпусом приладу і стаканом С, а також між корпусом і основою О монтуються дві строго однакові за характеристиками термопари, і в досліді безпосередньо реєструється час запізнювання показань термопари стакана відносно термопари основи.

Електровимірювальний прилад Ф136 використовується як нуль-гальванометр у потенціометрі. Потенціометр розрахований на певні значення термо-е.р.с., що відповідають фіксованим рівням температур від -125°C до 400°C через 25°C . [6]

2.4. Універсальна теплофізична низькотемпературна установка (УУНТ)

Прилад являє собою адіабатичний вакуумний калориметр з автоматичною системою підтримки адіабатичності умов вимірювань. Він складається з п'яти основних блоків: калориметричної установки, вакуумної системи підтримки адіабатичності умов

вимірювань, блоку електровимірювальних схем, системи заливки рідкого гелію та збору газоподібного гелію. Схема калориметричного пристрою представлена на рис. 6.

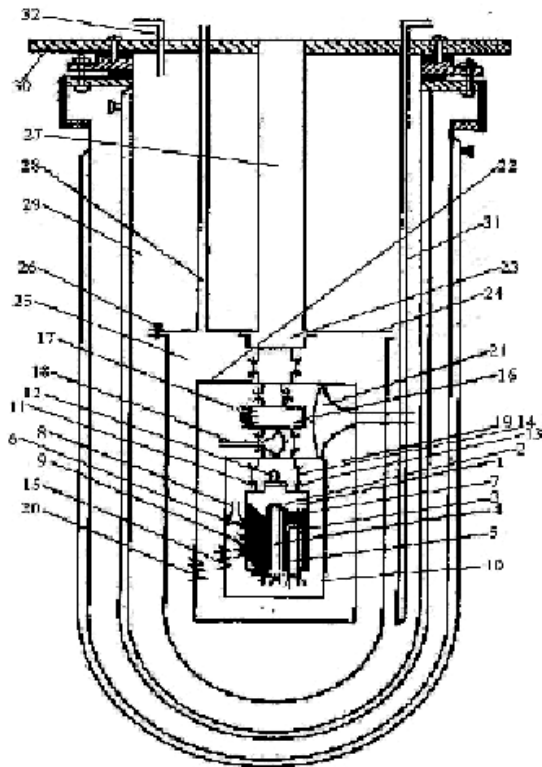


Рис. 6. Калориметричний пристрій установки УУНТ:

1 - платинова калориметрична ампула (внутрішній об'єм $8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$); 2 і 3 - капсули для розміщення термометрів опору; 4 - платиновий і 5 - германієві термометри опору; 6 - хрестовина з платинових пластин для поліпшення теплообміну в ампулі і закріплення капсул (2) і (3); 7 - кишеньки на кришці, дні і бічній поверхні ампули для розміщення в них спаїв мідь-константової термопара (8); 9 - нагрівач ампули; 10 - екран стеження; 11 - шийка ампули з підпаяною до нього кришкою з мідним капіляром (12); 13 - гачки; 14 - капронові нитки; 15 - нагрівач екрану стеження; 16 - кільце і 17 - нагрівач кільця стеження екрану; 18 - мідь - константова термопара; 19 - термостатуючий екран, 20 - нагрівач термостатуючого екрану; 21 - мідь - константова термопара; 22 - кришка термостатуючого екрану; 23 - "холодне кільце"; 24 - кришка і 25 - стакан вакуумної камери, з'єднані вакуумоплотном за допомогою тefлонової прокладки і затискних болтів (26); 27 і 28 - трубки для вакуумування камери і розміщення електропровідних проводів; 29 - кріостат з розподільною кришкою (30); 31 - сифон для заливання рідкого гелію і 32 - трубка для виходу газоподібного гелію.

Адіабатичність умов вимірювань забезпечувалася створенням у вакуумній камері калориметричного

пристрою вакууму від $7 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ Па і автоматичним підтриманням нульової або близької до нуля різниці температур між калориметричною ампулою і екраном стеження, екраном стеження і кільцем екрану стеження з похибкою $5 \cdot 10^{-5}$ і $5 \cdot 10^{-4}$ К відповідно, а також постійної різниці температур між екраном стеження і термостатуючим екранами з похибкою $5 \cdot 10^{-3}$ К.

Температуру вимірюють платиновим (типу ТСПН - 4В) і германієвим (типу ТГС - 2) термометрами опору, виготовленими і прокаліброваними у ВНИИФТРИ Комітету стандартів СМ СРСР. Опір термометрів, силу струму в ланцюзі нагрівача ампули і падіння напруги в ньому вимірюють потенціометричним методом приладами Р - 348 і Р - 345 класів точності 0,002 і 0,003 відповідно. Для розрахунку температури по опору платинового термометра використовують таблицю ССТ - 68 (МІТШ - 68), а по опору германієвого термометра - градувальну таблицю, наведену в паспорті термометра. Час вимірювали друкуючим хронографом типу 21-372 П з похибкою 0,002 с. В якості холодоагентів застосовують рідкі азот і гелій. Калориметр калібрують електричним струмом.

Автори [12] зазначили, що теплоємність калориметричної ампули, наповненої гелієм до тиску 5 кПа при температурі близько 300 К, плавно збільшується від 0,0280 до 4,420 Дж/К в області від 7 до 330 К. Середньоквадратичне відхилення експериментальних точок C_k від усереднюючої кривої $C_k = f(T)$ становить в інтервалі 10 - 30 К $\pm 0,55 \%$, 30-100 К - $\pm 0,07$, і 100-330 К - $\pm 0,02\%$. Для перевірки надійності роботи установки виміряна теплоємність зразка синтетичного корунду, приготованого в Свердловській філії ВНДІ Метрології ім. Д.І. Менделєєва, в області 10-330 К. Отримані значення узгоджуються з паспортними і літературними даними в межах 1% в інтервалі 7-30 К і 0,2% в інтервалі 30-330 К.[7]

2.5. Адіабатний кріостат анероїдного типу

Розглянемо кріостат, повністю виготовлений з металу (рис. 7). У зібраному вигляді він підвішений до кришки так, що за допомогою блоку його можна виймати з вакуумної сорочки для завантаження зразка. Основне призначення калориметричної системи полягає в тому, щоб забезпечувалася можливість підтримувати калориметричну посудину із зразком при будь-якій бажаній температурі від 4 до 350 К в умовах абсолютної теплової ізоляції і щоб енергія у формі теплоти (далі теплота) не витрачалася і не передавалася калориметричній посудині (за винятком теплоти, що виділяється калориметричним нагрівачем в ході експерименту).

Два хромовані мідні резервуари, заповнені рідким азотом і рідким гелієм, забезпечують низькотемпературний тепловий стік. Калориметр, тобто контейнер для зразка, підвішений до блоку на шовковому шнурку, а навколишня адіабатна оболонка підвішена до гелієвого резервуару на трьох

фіксуючих шовкових нитках. Блок використовується для приведення коаксіальних конусів калориметра, адіабатної оболонки і нижнього резервуара в прямий тепловий контакт, що створює можливість охолодження калориметра і оболонки. Після досягнення бажаної робочої температури тепловий контакт порушується при опусканні калориметра і адіабатної оболонки. У ході підготовки до вимірювань встановлюються адіабатичні умови.

Перенесення теплоти газом виключається шляхом підтримки високого вакууму (0,13 мПа). Хромовані мідні радіаційні екрани усередині простору, що оточує калориметр, служать не тільки для захисту охолоджувача від додаткового випаровування, але і для встановлення зон однорідних і поступово спадаючих температур.

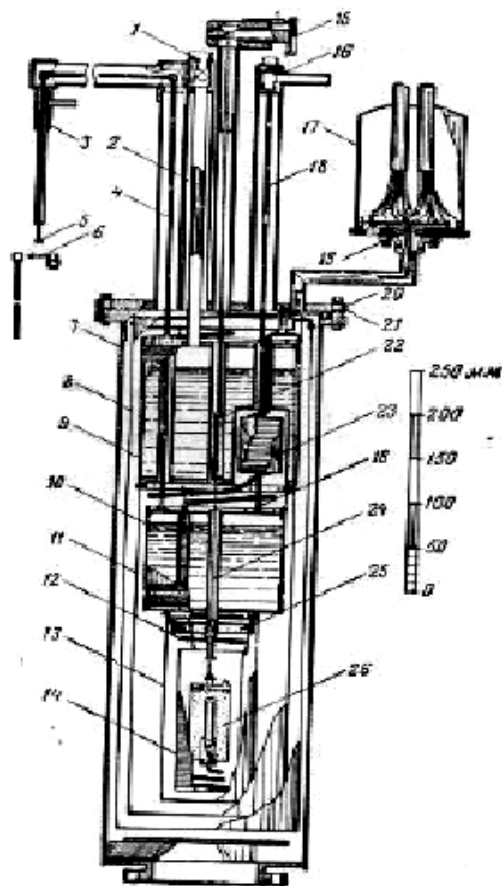


Рис. 7. Схема кріостата анероїдного типу для низькотемпературної адіабатичної калориметрії.

Підвісні з'єднання, виготовлені з матеріалів із низькою теплопровідністю (наприклад, дріт з нержавіючої сталі, що підтримує верхній резервуар, і шовковий шнур, що підтримує нижній резервуар, адіабатична оболонка і калориметр), також знижують теплоперетоки. У калориметрі цієї конструкції потрібно вжити особливі запобіжні заходи для зменшення теплопровідності вздовж підвідних проводів, які проходять в кріостат через

перфорований люцитовий диск, покритий мастикою ап'езон-В. Ці дроти знаходяться в тепловому контакті з резервуаром рідкого азоту і економайзером, який служить теплообмінником. У теплообміннику потік газоподібного гелію поглинає більшу частину теплоти, що поступає по дротах. Таким чином запобігають додатковому випаровуванню рідкого гелію. Потім дроти кріпляться до нижнього резервуару, звідки вони підводяться до "плаваючого" кільця, яке за допомогою електричного нагрівача може підтримуватися при тій же температурі, що і адіабатична оболонка з калориметром. У вакуумному просторі в проміжках між усіма перерахованими вище контактами для збільшення довжини провідників пучок проводів зроблений у вигляді петлі. Для остаточного термостатування дроти (перш ніж вони доходять до калориметра) поміщають в гвинтову проточку циліндричної частини адіабатичної оболонки, розташованої нижче спіралі нагрівача.

Після встановлення адіабатичних умов рівноважна температура зразка вимірюється платиновим термометром опору, що міститься в платиновій гільзі, поміщеній в калориметричну посудину. Потім до калориметра і зразка підводиться електрична енергія від нагрівача, розташованого в посудині. Калориметричну посудину (яку визначають як частину апаратури, в якій тепловідвід і відповідна температурна зміна ретельно вимірюються) і адіабатичну оболонку конструюють таким чином, щоб взаємні перетоки теплоти між ними були мінімальними. Це дозволяє зменшити як неоднорідність температури по поверхні оболонки, так і необхідну точність її контролю. Як і в інших частинах кріотата, коефіцієнт конвективної тепловіддачі в калориметричній системі знижується шляхом вакуумування. Різниця температур адіабатичної оболонки і калориметричної посудини визначаються за допомогою диференціальних термопар.

Основними перевагами калориметра такої конструкції є мала витрата рідкого гелію, простота і легкість заміни зразків. Єдиний очевидний недолік – висока вартість описаної вище конструкції. Точність вимірювань на цьому приладі складає 0,1-0,3% [7].

2.6. Повністю автоматизована теплофізична установка БКТ-3

Повністю автоматизована теплофізична установка для вивчення теплоємності, температур і ентальпій фізичних перетворень речовин у області 5–350 К сконструйована і виготовлена в АТЗТ "Терміс" (с. Менделєєве Московської області). Установка працює як адіабатичний вакуумний калориметр з дискретним нагріванням.

Установка складається з мінікріостата занурюючого типу (CR) з калориметричним пристроєм (CA), блоку аналогового регулювання та комп'ютерно-виміральної системи (КВС) "Аksamит АК-6". Схеми кріостата і

калориметричного пристрою наведено на рис. 8.

Калориметрична ампула являє собою тонкостінну циліндричну титанову посудину (об'єм 1,5 см³, маса ~ 1,8 г) з бронзовою кришкою, що загвинчується, з індієвим ущільненням для герметизації. Ампула з речовиною щільно вставляється в мідну гільзу, на бічну поверхню якої намотаний нагрівач. Калібрування калориметра проводять шляхом вимірювання теплоємності калориметричної системи з порожньою ампулою. Для перевірки надійності роботи калориметричної установки вимірюється теплоємність еталонного зразка міді марки "ОСЧ 11-4".

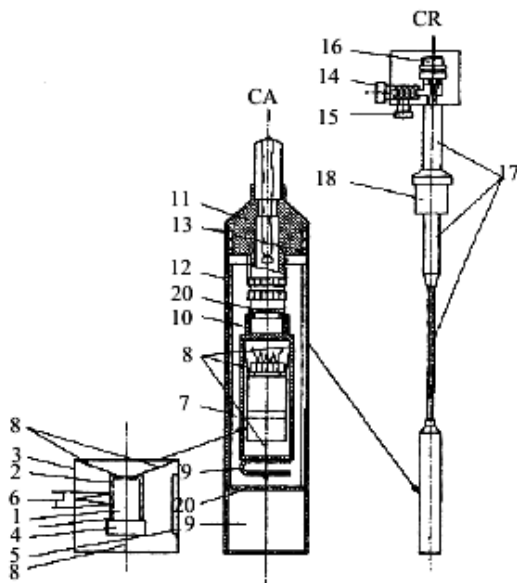


Рис. 8. Калориметрична установка (СА) і кріостат (CR) БКТ-3:

Калориметричний пристрій занурюється в посудину з рідким гелієм для вивчення термодинамічних властивостей речовин починаючи від температур 5-6 К, або в посудину з рідким азотом для вивчення властивостей від температур ~ 80 К. Верхня частина кріостата – металева коробка, в якій розміщені вентиль 14, системи попереднього вакуумування кріостата 15 і герметичний роз'єм – колодка сполучних проводів 16. Нижня і верхня частини кріостата герметично з'єднані між собою тонкостінною трубкою 17 з нержавіючої сталі. Для закріплення кріостата в горловині посудини Дьюара з холодоагентом на трубку 17 надіта гайка 18 і текстолітовий патрубок з гумовими ущільнюючими прокладками. Адіабатичний екран 3 і калориметрична ампула 1 з кришкою 4 підвішені усередині адіабатичного екрану 7 на текстолітовій трубці 10. Нижній кінець трубки 10 приклеєний до екрану 3, а верхній закріплений на втулці 11. Вакуумне ущільнення склянки 12 з втулкою 11 здійснюється спеціальною пастою марки "КПТ-8", якою заповнюються кільцеві канавки на втулці 13. Форвакуум в кріостаті створюється форвакуумним насосом, високий вакуум створюється і

підтримується вугільним адсорбером марки "БАУ" 19. Ступінь розрідження під час вимірювань контролюється за величиною струму в нагрівачі екрану 3. Всі проводи струмових і потенціометричних електричних ланцюгів приклеєні до стінок втулки 11 ще до підпайки їх до контактних кілець для того, щоб вони мали температуру холодогента. Провід й втулка утворюють теплової шунт із заданим опором, що забезпечує охолодження калориметра. При вимірах теплообмін випромінюванням між калориметричною ампулою 1, адіабатичним екраном 3 і дисками 20 зводиться до мінімуму. Як датчик різниці температур між калориметричною ампулою 1 і адіабатичним екраном 3 використовується чотириспайне залізо-мідна термопара 6.

Температура вимірюється залізо-родієвим термометром опору типу ТСЖРН - 3 ($R_0 \approx 100$ Ом) 5. Він розміщений на внутрішній поверхні адіабатичного екрану 3. Це зроблено для зменшення теплоємності порожньої калориметричної ампули. Чутливість термометричної схеми $1 \cdot 10^{-3}$ К, абсолютна похибка вимірювань температури $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ К відповідно до МТШ-90. Блок аналогового регулювання призначений для прецизійної підтримки заданої різниці температур між адіабатичним екраном 3 і калориметричною ампулою 1. "Аксамит АК-6" представляє собою комплекс апаратних і програмних засобів, розроблених на базі персонального комп'ютера, аналого-цифрового (АЦП) і цифро-аналогового (ЦАП) перетворювачів, комутаторів напруг і призначений для управління процесом вимірювання аналогових сигналів, що надходять з первинних перетворювачів фізичних величин, а також математичної обробки результатів вимірювань. За допомогою КВС вимірюються потужність нагрівача калориметра, час протікання струму через нагрівач і температура калориметричної ампули. Чутливість АЦП 0,1 мкВ, похибка вимірювань електричної енергії, введеної в нагрівач, 0,03 %, швидкодія – 10 вимірювань в секунду. Володіючи цими даними можна знайти молярну теплоємність досліджуваної речовини за допомогою виразу

$$C_p = \left\{ \left[\int_0^t U I dt / (T_2 - T_1) \right] - C_k \right\} gM / m,$$

де C_k – теплоємність порожнього калориметра, $\int_0^t U I dt$ – підведена енергія, U – спад напруги на нагрівачі, I – сила струму, t – час проходження струму через нагрівач, T_1 і T_2 – температури калориметра до і після його нагрівання відповідно, m і M – маса досліджуваного зразка і його молекулярна маса відповідно.

Програмні засоби є складовою частиною КВС, вони обробляють інформацію і представляють її у вигляді, придатному для подальшого використання в робочих керуючих програмах. Введення інформації здійснюється з клавіатури дисплея або з

накопичувача на гнучких магнітних дисках. Виведення інформації здійснюється на дисплей або накопичувач на гнучких магнітних дисках.

Дана калориметрична установка і методика вимірювань дозволяють отримати C_p речовин з похибкою близько $\pm 1,5\%$ в інтервалі 5-40 К і $\pm(0,5-0,2)\%$ в області 40-350 К.

Калориметричні досліди з вимірювання теплоємності виконувалися автоматично за програмою, закладеною в ПК. Програма реалізує методику адіабатичного вакуумного калориметра з дискретним введенням енергії для нагрівання калориметра з речовиною.[7]

2.7. Вимірювання теплоємності за допомогою водяного калориметра

Досить простим у використанні є водяний калориметр (рис. 9), що складається з двох мідних циліндрів, відокремлених один від одного повітряним зазором і встановлених на підставках з теплоізоляційного матеріалу (ебоніт, фторопласт тощо). Внутрішній циліндр 6 — власне калориметр, зовнішній — калориметрична оболонка. Циліндри встановлені в термостатну посудину 8, закриту знімною ебонітовою кришкою 5, в якій є отвори для мішалки 7, нагрівача 1, калориметричного термометра 2 і отвір для занурення в калориметр нагрітих у нагрівачі-кип'ятильнику досліджуваного металів. Така система повинна забезпечити достатню малість зовнішнього теплообміну, що перевіряється на стандартних речовинах. До комплексу калориметричної установки входить нагрівач-кип'ятильник 4, який може повертатись на штативі на 180° , 3 — теплозахисний екран.

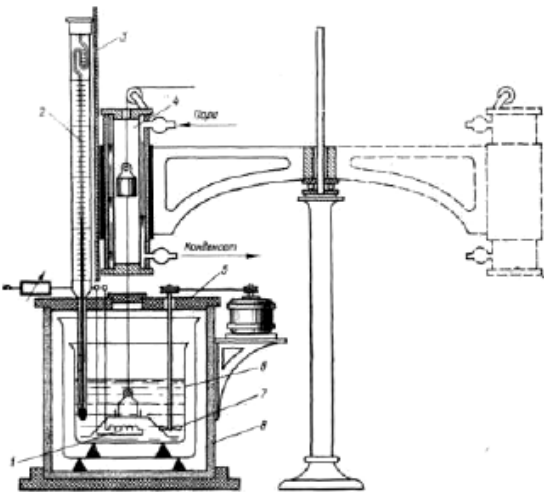


Рис. 9. Схема водяного калориметра.

Зразок поміщають у нагрівач-кип'ятильник. Температуру тіла приймають рівною температурі кипіння води при даному атмосферному тиску. Нагріте тіло кладуть у калориметр, а нагрівач-кип'ятильник повертають на 180° . Фіксують зміну температури в калориметрі з часом і будують калориметричну криву, встановивши температури

початку і кінця головного періоду калориметричної кривої. Під час вимірювання температури дистильовану воду в калориметрі перемішують мішалкою.

Для обчислення питомої теплоємності використовують наступне співвідношення:

$$c_x = \frac{(c_B m_B + K)(T_k - T)}{m(T_1 - T)},$$

де m і m_B , c_x і c_B — відповідно маси і питомі теплоємності досліджуваного тіла і води в калориметрі; T_1 — температура досліджуваного тіла в нагрівачі-кип'ятильнику; T_k і T — температури кінця і початку головного періоду калориметричного досліду; K — тепловий еквівалент (повна теплоємність калориметричної системи — кількість теплоти, потрібної для зміни температури системи на 1 К). Тепловий еквівалент визначають дослідним шляхом: а) електричним способом шляхом вимірювання сили струму, напруги в нагрівачі і часу нагрівання

($Q = IUt$; тоді $K = \frac{Q}{\Delta T}$, де ΔT — підвищення температури калориметричної системи); б) використанням атестованих зразкових калориметричних речовин (бензойна кислота, мідь, оксид алюмінію). Якщо калориметрична система наповнена рідиною з відповідними c і m , то

$$K = \frac{IUt}{\Delta T} - cm. [6]$$

2.8. Вимірювання теплоємності за допомогою вакуумного ізольованого калориметра

У вакуумному ізольованому калориметрі під масивним ковпаком підтримується постійна температура на протязі всього процесу вимірювань теплоємності. Калориметр являє собою мідну циліндричну посудину з товщиною стінок $2,5 \cdot 10^{-4}$ м. Він використовується для вимірювання теплоємності кристалів бензойної кислоти, амінокислот і білків. Об'єм нагрівача $145 \cdot 10^{-6}$ м³. Зовнішня поверхня всіх калориметрів повинна бути покрита $5 \cdot 10^{-6}$ м плівкою тьмяного золота.

Термометр опору нагрівача являє собою дріт $7 \cdot 10^{-5}$ м в діаметрі, виготовлений з чистої платини. Термометр намотують на хрест зі слюди, поміщають у герметичний резервуар з гелієм при тиску 101,325 кПа. Посудина з термометром припаяна в порожнині калориметра індієвим припоєм. Маса термометра і посудини 11,39 г.

У калориметр, наповнений газом гелію при тиску 101,325 кПа, поміщають зразок і герметизують. Точність рахунку гарантується збереженням маси зразків під час заповнення калориметра. Знаємо точну масу зразка, кількість припою і гелію в заповненому калориметрі. Теплоємність порожнього калориметра визначається в окремій серії експериментів. Калориметр підвищено у верхній частині блоку. Через два платинові дроти термометра-нагрівача діаметром $6,6 \cdot 10^{-4}$ м і мідні

дроти № 16, підведені до верхньої частини блоку, пропускають струм. Потенційні споживачі виготовлені з чотирьох платинових дротів довжиною близько $2,6 \cdot 10^{-2}$ м. Два струмоводи мають діаметр 10^{-4} м, а діаметр двох потенційних споживачів – $7 \cdot 10^{-5}$ м. Довжина цих проводів дозволяє забезпечити визначення енергії, накопиченої в них протягом періодів нагріву. Тоді збирають кріостат і ізолюючий вакуум викачується протягом декількох днів при кімнатній температурі. Тиск, визначений за показами датчика іонізації з рідким N_2 відділювачем, менше 10^{-9} м.

Калориметр охолоджують, напускаючи рідкий N_2 до дьюара. Таким чином температура калориметра може бути знижена до температури 50 К. Вміст дьюара відкачують і серії вимірювань теплоємності можуть бути запущені знову. Якщо вимірювання повинні здійснюватись при температурі рідкого водню, калориметр охолоджується, як зазначено вище, до 50 К і викачується ізолюючий вакуум. Тиск у дьюарі потім піднімають до однієї атмосфери N_2 , а після витримують протягом ночі. Твердий N_2 в посудині Дьюара буде розплавлений і рідкий N_2 відкачують через витяжну трубку. Калориметр і блок, захищені ізолюючим вакуумом, за цей період не нагріваються більш ніж на градус. Після викачування рідкого азоту з посудини Дьюара і промивки Дьюара газоподібним воднем, у неї наливають рідкий водень. Невеликий тиск газоподібного гелію знову напускають в ізоляційний вакуумний простір і нагнітанням водню температуру калориметра можна знизити в межах від 10 до 11 К. Ізолюючий вакуум потім відкачують і починають серії вимірювань.

В окремому вимірі температура блоку витримується на рівні середньої точки між очікуваними початковою і кінцевою температурами калориметра. Серія вимірювань опору термометра проводиться на початку етапу вимірювань, електрична енергія підводиться під час нагрівання, а опір знову вимірюється під час та після етапу нагрівання. Нагрівання триває від п'яти до п'ятнадцяти хвилин (як правило, 7-10 хвилин). Загальний час для окремого вимірювання варіюється від 30 хвилин до години. Крім вимірювання електричного опору в періоди вимірювання, струму і потенціалу на етапі нагрівання, також можна знімати покази термопар для визначення температури у верхній і нижній частині блоку і верхньої і нижньої частин вакуумного резервуару. Під час серії вимірювань температура балона (резервуара) регулюється таким чином, щоб звести до мінімуму температурний дрейф блоку [8].

$$\text{Середня теплоємність} \quad \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{E}{T_0'' - T_0'} \frac{\sinh at}{at}$$

Апроксимація $\frac{\sinh at}{at} = 1 + \frac{(at)^2}{6}$ справедлива до

0,01% для $at < \frac{1}{3}$ і застосовна до всіх вимірювань крім низькотемпературних, α^{-1} – час теплової релаксації між калориметром і блоком,

T – температура калориметра, T' і T'' – температура на початку і в кінці вимірювань відповідно.

Для знаходження питомої теплоємності зразка визначають теплоємність порожнього калориметра і теплоємність при зміні маси припою і гелію у заповненому калориметрі. Різниця цих теплоємностей і дає теплоємність зразка. Теплоємність порожнього калориметра вимірюється у всьому діапазоні температур.[8]

2.9. Визначення питомої теплоємності на рухомому плоскому джерелі

Еталон РПД дає змогу вимірювати теплопровідність і температуропровідність ізотропного матеріалу, що, в свою чергу, дозволяє визначити теплоємність. Якщо відома теплоємність, можна визначити термічні властивості анізотропного матеріалу. Відомий спосіб вимірювання теплоємності в якому датчик РПД прикріплений до ізолюваного контейнера для зразка. Він заснований на припущенні про незначні втрати тепла, що призводить до невизначеності в результатах. Виникає потреба у моделюванні теплових втрат при вимірюванні теплоємності з допомогою РПД. Вводиться нова установка, де датчик з контейнером вільно висить в сталевій трубці, щоб отримати більш передбачувані втрати тепла.

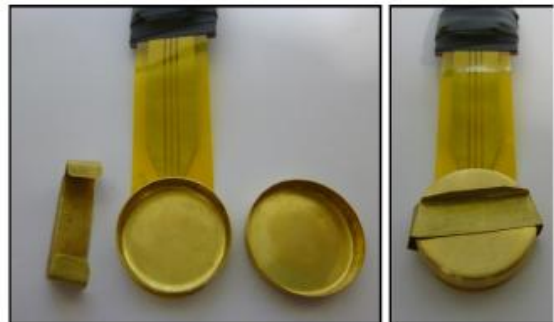


Рис. 10. Золотий контейнер датчика РПД для вимірювання теплоємності.

Щоб уникнути дещо заниженого значення теплоємності, вимірюваної з використанням даної моделі, трубку в установці можна вакуумувати. Це може бути наслідком впливу на провідності температурних ефектів від конвекції.

Визначення питомої теплоємності може бути виконане згідно процедури, описаної в інструкції Hot Disk (2001) [9]. У пристрої для вимірювання теплоємності датчик РПД прикріплений до нижньої сторони золотого контейнера (тримача зразка), показаної на рис. 10. Розмір зразка обмежується розмірами контейнера, який в цьому випадку представляє собою циліндр діаметром 20 мм і висотою 5 мм.

Процес вимірювання базується на двох окремих вимірюваннях; базове вимірювання (порожній контейнер) і вимірювання зразка (контейнер зі зразком). Щоб звести до мінімуму втрати тепла в навколишнє середовище, в обох вимірах датчик,

тримач та зразок вкрито в контейнер з малопродовідного матеріалу.

Метод базується на припущенні про лінійне підвищення температури, що означає, що втрати тепла в навколишнє середовище незначні для даного часу вимірювання. Теплоємність, як і для адіабатичної калориметрії, буде розраховуватися за

$$\text{формулою } mc_p = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} P dt}{\Delta T}, \text{ де } m \text{ – маса зразка,}$$

c_p – питома теплоємність, E – енергія, що йде на нагрівання, ΔT – зміна температури, P – підведена потужність, t – час.

Щоб знайти правильний часовий інтервал для аналізу, можуть бути проаналізовані дані вимірювань різних часових вікон. Результати дають криву з максимумом, який близький до теплоємності аналізованого матеріалу. Результати показано на рис. 11.

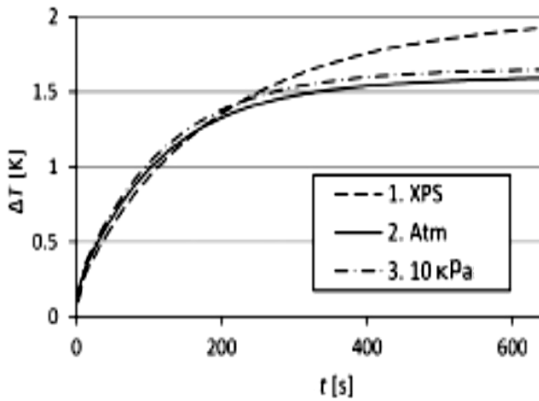


Рис. 11. Криві підвищення температури для стандартних замірів трьох різних систем.

Спосіб забирає багато часу, і немає певності щодо достовірності результатів. Якщо пізніший спад кривої спричинений втратами, які починають впливати на вимірювання, завжди буде небезпека, що втрати починають впливати ще до плато, що свідчить про заниження значення теплоємності в даній моделі. Також буде важко вибрати адекватний інтервал часу для аналізу.

Щоб перевірити вплив втрат, і поєднати їх із механізмами теплопереносу, розроблено три способи монтажу золотого контейнера які були протестовані для вимірювання теплоємності з РПД [9]: 1. установка, де контейнер зразка і датчик розміщують в отворі між двома блоками XPS ізоляції; 2. контейнер зразка підвішують всередині сталевій трубки при атмосферному тиску; 3. контейнер розміщують всередині сталевій труби при тиску 10 кПа.

Пристрої для різних наборів наведено на рис. 12, де сталеві труби використовуються як для набору 2 так і 3. Вентилятор використаний для вакуумування трубки системи 3 до тиску 10 кПа. Датчик поміщено в ізоляції або вільно підвішено на його дротах на

кришці трубки.

Для порівняння різних наборів, і вибору одного з них для подальшого вивчення, вимірювання проводилися у порожньому контейнері. На малюнку 5 показана відповідна крива температури для трьох різних систем. Для всіх трьох вимірів, потужність 10 мВт надана на протязі 640 с. Температура збільшується асимптотично до стабільної температури, при якій втрати тепла будуть збалансовувати споживану потужність. Криві стабілізувалися при різних температурах, тобто втрати варіюються для різних систем. У системі 1 з XPS значно менша кількість втрат у той час як зміни в умовах тиску мають досить невеликий вплив.

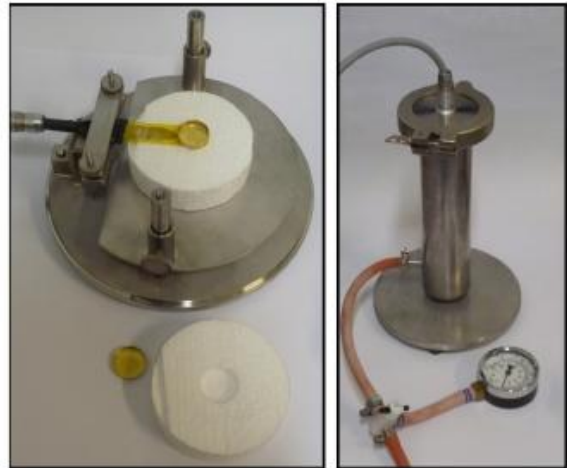


Рис. 12. Пристрої, використаний в установці 1 (а) та 2 і 3 (б).

З рис. 12 очевидно, що відхиленнями між системами 2 і 3 можна знехтувати, при цьому немає необхідності забирати трубку. Зниження тиску вплине на конвекцію, оскільки випромінювання не залежить від тиску, а тиск у 10 кПа значно вищий, щоб впливати на провідність в значній мірі. Це передбачає, що конвекція грає незначну роль в механізмі теплових втрат. Це дає кращі можливості для розвитку математичної моделі підвищення температури, оскільки можна вважати, що обидва потоки – випромінювання і провідності, лінійно залежать від температури у цих температурних інтервалах, в той час як провідність повинна залежати від більш високих ступенів різниці температур.

Для випадку ізолюваного датчика можуть проявитися деяка перехідна поведінка поширення хвилі тепла через матеріал ізоляції і, після певного часу вимірювання, ефекти від країв (границь) ізоляції.

Для випадку сталевій труби, велика внутрішня площа, висока теплоємність і висока провідність призводить до незначного підвищення температури в трубці для величини потужності і часу. Таким чином, хорошим наближенням є припущення про сталість температури як гранична умова. Це буде хоча б обмеження часу, протягом якого модель буде дійсна для цієї установки. [10]

III. Порівняльні калориметричні методи

3.1. Метод охолодження

Метод ґрунтується на залежності швидкості охолодження тіла від різниці температур тіла та зовнішнього середовища, а також, його питомої теплоємності. Порівнюючи криві охолодження двох зразків, один з яких служить еталоном, можна визначити питому теплоємність іншого зразка.

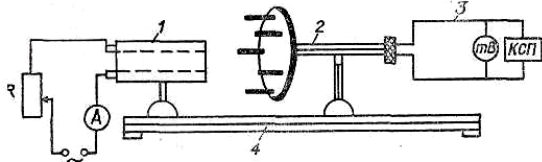


Рис. 13. Установка для визначення теплоємності твердих тіл методом охолодження: 1 – піч; 2 – зразки; 3 – вимірювальна схема; 4 – оптична лавка.

Схема установки для визначення теплоємності твердих тіл методом охолодження зображена на рис. 13. Досліджувані зразки розміщені на оптичній лавці 4, якою забезпечується вхід у нагрівну піч 1 і вихід з неї. Зразки нагрівають до 500–600°C і виймають з печі. Кінетику їх охолодження реєструють трьохточковим потенціометром КСП-2 до $T=100^\circ\text{C}$. Одержані при вимірюванні криві

$T = f(t)$ переводять у криві $\frac{\partial T}{\partial t} = f(t)$. Швидкість

$\frac{\partial T}{\partial t}$ – визначають методом графічного диференціювання, будуючи дотичні до кривих $T=f(x)$ у точках, що відповідають інтервалам часу 20 – 30 с. Доцільнішим є використання ЕОМ.[6]

3.2. Метод термічного аналізу

Суть методу полягає в одночасному вимірюванні зміни температури та градієнта температур за допомогою інтегральної та диференціальної термопар.

У вимірювальній комірці (рис. 14) зразок 1 і еталон 2 розміщені на осьовій лінії печі 6, що забезпечує ідентичний тепловий режим.

Подвійний диференціальний запис термопар 3 і 7 завдяки малій масі речовини (до 3 г) дає змогу отримати чіткі екстремальні криві на термограмі (рис. 15).

Теплоізоляція торців печі забезпечує відсутність позовжнього градієнта температури, що є необхідною умовою використання кутової залежності лінійних ділянок термограми для розрахунку теплоємності зразка.

Стабільність роботи термопар зумовлена відсутністю безпосереднього контакту з розплавом; захисні ковпачки 5 товщиною 0,2 мм для зразка й еталона не вносять суттєвого спотворення в температурне поле.

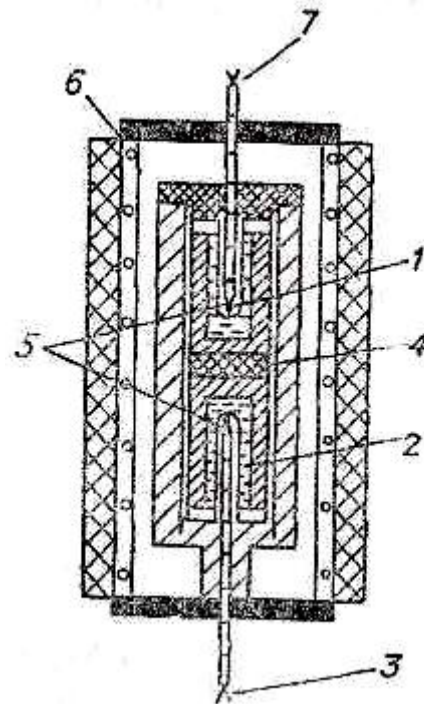


Рис. 14. Комірка термічного аналізу: 1 – зразок; 2 – еталон; 3, 7 – термопар; 4 – теплоізоляційний матеріал; 5 – захисні ковпачки; 6 – нагрівна піч.

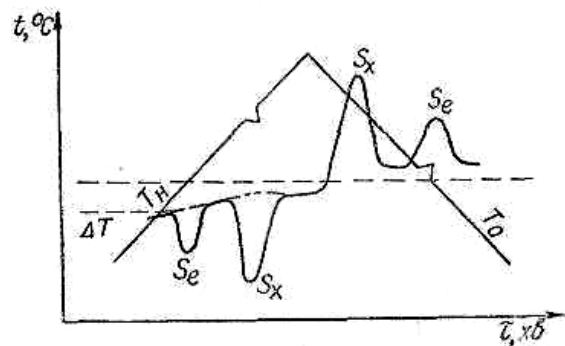


Рис. 15. Термограма.

Комірки розділені теплоізоляційним матеріалом 4. Лінійний хід температури забезпечується автоматичною системою регулювання, що задає певну швидкість нагріву та охолодження.[6]

3.3. Термоаналітичний комплекс для вивчення термодинамічних властивостей речовин

Для вивчення температурної залежності теплоємності, температур і ентальпій фізичних і хімічних перетворень досліджуваних речовин у твердому і рідкому станах в області середніх і підвищених температур (300–670 К) використовують автоматизований термоаналітичний комплекс (АТКПТМ), що працює за принципом потрійного

теплового моста – диференційний скануючий калориметр. Він являє собою сукупність чотирьох взаємодіючих систем: вимірювального блоку, пристрою для відкачування та заповнення вакуумної камери інертним газом (аргоном), автоматизованої системи управління, пристрою для реєстрації та обробки експериментальних даних, що базується на ПК, аналогового перетворювача на основі цифрового вольтметра марки "В2-36", відповідного програмного

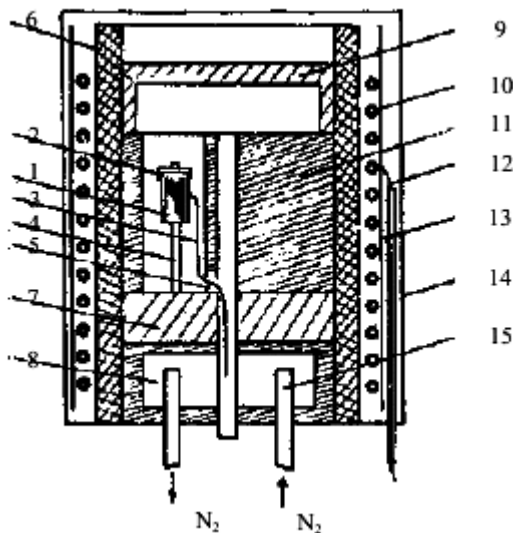


Рис. 16. Схема вимірювального блоку калориметра АТКІТМ:

забезпечення.

Вимірювальний блок (ВБ) (рис. 16) поміщається у вакуумну камеру з кришкою і підставкою, виготовлені з нержавіючої сталі. Ущільнення камери здійснюється за допомогою гумової прокладки. На основу камери кріпляться і виводяться системи електропостачання, охолодження, виведення сигналів від термопар, датчика тиску, вакуумних кранів. ВБ, в свою чергу, кріпиться на спеціальній стійці, ізолюваній від основи тефлоновою прокладкою. Він складається з блоку-комірки, масивних екрана 11, теплових екранів, порожнини для заливання рідкого азоту 8. Блок-комірка складається з масивної мідної частини 7, до якої строго перпендикулярно і під кутом 120° між собою приварені копелеві стрижні 4, на верхніх кінцях яких приварені мідні чашки – тримачі 2 об'ємом 2 см^3 , в які вставляються мідні або сталеві стаканчики, один з яких порожній, два інших – з досліджуваною і еталонною речовиною 1. До бічних поверхонь чашок приварені дві мідні і одна константанова дротина 3. Екран 11, в якому є три прорізи 5 для чашок 2, за допомогою гвинтів щільно укріплений на нижній частині блоку-комірки. Блок-комірка щільно вставляється в мідний стакан 6, який зверху закривається мідною кришкою 9. На мідний стакан біфілярно намотаний ніхромовий нагрівач 10 опором 30 Ом. Зовні нагрівач ізолюваний шамотною глиною і обмотаний кварцовим скловолокном 13. Мідна склянка з нагрівачем оточена тепловим

екраном з нержавіючої сталі 14. Поруч з нагрівачем розміщена регулююча термопара 12. У нижній частині блоку знаходиться порожнина, в яку через трубку 15 заливається рідкий азот.

Температура чашки з досліджуваною речовиною вимірюється мідь-константановою термопарою, спай якої приварений до бічної поверхні чашок 2. Допоміжний спай термопари термостатується при 310 К. Похибка вимірювань температури $\sim 0,3 \text{ К}$. Різниці температур між чашкою з досліджуваною речовиною і порожньою чашкою, а також між чашкою з еталонною речовиною і порожньою чашкою, ΔT_1 і ΔT_2 відповідно, контролюються диференціальними термопарами мідь-копаль-мідь. Сигнали всіх термопар через електронний комутатор надходять в цифровий вольтметр В2-36.

Для усунення конденсації вологи на вимірювальній комірці при низьких температурах, запобігання окислення поверхонь чашок і термопарних проводів при підвищених температурах досліди проводять в атмосфері аргону. Вакуумування всієї системи здійснюється форвакуумним насосом. Потім система заповнюється при кімнатній температурі аргонем до робочого тиску $\sim 40 \text{ кПа}$. Індикатором тиску в камері служить спеціальний електричний датчик тиску з відкаліброваною шкалою тиску і електронним перетворювачем. Програмований блок управління нагрівом призначений для управління нагрівачем автоматичного диференціального скануючого калориметра. Він забезпечує лінійний закон зміни температури в часі як при нагріванні, так і при охолодженні його зі швидкістю нагріву від $3,3 \cdot 10^{-3}$ до $0,167 \text{ К/с}$ в області температури від 300 до 670 К.

Якщо виконуються допущення про ньютонівський характер теплообміну, про відсутність градієнтів температури усередині кожного з тримачів і в їх оточенні і припущення про лінійний закон зміни температури тримачів, то розв'язання системи рівнянь теплообміну в вимірювальній комірці дає просту залежність для розрахунку теплоємності досліджуваного зразка

$$C_x = C_1 \cdot (Q_x / Q_1),$$

де C_1 – теплоємність еталонного зразка, $Q_x = T_2 - T_x$; $Q_1 = T_2 - T_1$; x – досліджуваний зразок, 1 – еталон, 2 — тримач.

Метод потрійного теплового містка [7] є одним з модифікованих варіантів диференційного термічного аналізу (ДТА). В основі методу – використання крім чаші з досліджуваним зразком, чаші з еталоном, роль якого виконує речовина з гарно відтвореною температурною залежністю теплоємності (мідь) та порожньої чаші, завдяки якій відбувається порівняння різниці температур між зразком і еталоном. Таким чином, калібрування відбувається під час кожного окремого експерименту. Поряд із статистичною обробкою результатів експерименту, це дозволяє суттєво покращити чутливість (вона становить $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/К}$), майже повністю виключити невизначеності, пов'язані із особливостями конструкцій і матеріалами деталей

калориметричної частини, і, отже, зменшити похибку калориметричних вимірювань теплоємності до 1-2,5%.

Автоматичне управління вимірюванням вихідних напруг нагрівача калориметра проводиться за допомогою цифрового вольтметра постійного струму В2-36, реєстрація і передача величин напруги в цифровому вигляді в ПК здійснюється через комплект опорів. Пакет програм системи обробки експериментальних результатів використовується для обслуговування процесу термоаналітичних вимірювань, тобто задання вихідних даних, обслуговування блоку лінійного нагрівання, обробки результатів вимірювань, виведення результатів на магнітний диск, екран і принтер. Крім того, програмне забезпечення дозволяє переглянути і вивести на друк результати вимірювань в потрібному діапазоні температур, представити температурну залежність у вигляді полінома, розрахувати статистичну помилку вимірювання, провести розрахунок ентальпій фізичних і хімічних перетворень, побудувати відповідні графіки. Користувач взаємодіє з програмою в діалоговому режимі.

3.4. Диференціальний скануючий калориметр теплового потоку типу DSC204F1

Принципова схема вимірювальної комірки диференціального скануючого калориметра типу DSC204F1 (виробництво фірми Netzsch Geratebau, Німеччина) представлена на рис. 17. Даний прилад дозволяє проводити класичні ДСК-вимірювання, а також вимірювання питомої теплоємності конденсованих речовин в інтервалі температур від - 180 до +700° С з похибкою в середньому ± 3%.

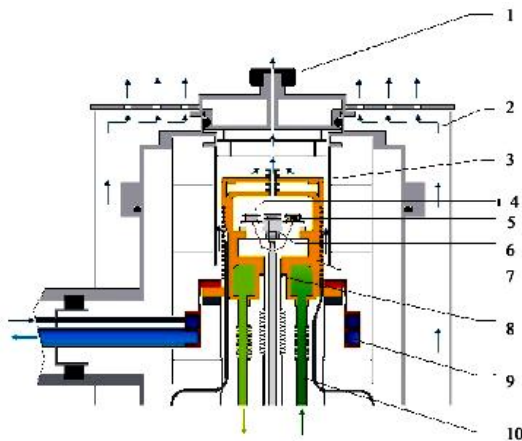


Рис. 17. Розріз вимірювальної комірки калориметра DSC204F1: 1 - вихідний отвір для газу; 2 - повітряне охолодження; 3 - захисний газ; 4 - еталон; 5 - зразок; 6 - сенсор постійного теплового потоку; 7 - пічний блок; 8 - продувочний газ; 9 - циркулююче охолодження; 10 - LN2-/GN2 – охолодження.

Прилад повністю автоматизований і, що

особливо хотілося б відзначити, для калориметричного експерименту досить кілька мг речовини. Остання обставина дозволяє дослідити фізико-хімічні властивості нових сполук, синтез яких у грамових кількостях досить проблематичний.

DSC204F1 може працювати з різними системами охолодження: охолодження азотом (газоподібним або рідким); повітряне охолодження: повітряним компресором або через електроклапан (повітря під тиском); механічне або компресорне охолодження (внутрішнє охолодження).

Для розрахунку питомої теплоємності потрібні величини з трьох різних кривих: базова лінія, стандарт, зразок. Під час цієї послідовності вимірювань наступні параметри дослідів повинні залишатися ідентичними: атмосфера в вимірювальній комірці; витрата для роботи з динамічним газом; початкова температура; швидкість нагрівання і швидкість сканування (інтервал зчитування даних); маса тигля і кришки; положення тигля в комірці.

Детальна характеристика даного приладу та основні принципи роботи з ним подані у [7].

3.5. Метод порівняння швидкостей охолодження зразків

Якщо зразок, попередньо нагрітий до температури T_0 , помістити в повітряне середовище з температурою $T_{\text{кім}} < T_0$, то він буде остигати зі швидкістю, яка залежить від його теплоємності і величини тепловіддачі з поверхні. Якщо паралельно з цим зразком у тому ж середовищі охолоджується такий же за формою еталонний (з відомою теплоємністю) зразок, то швидкості охолодження зразків будуть обернено пропорційні їх повним теплоємностям mC_p . Таким чином, якщо в експерименті виміряти швидкості охолодження досліджуваного і еталонного зразків, то відношення цих швидкостей буде дорівнювати відношенню їх теплоємностей.

Зразки поміщають в піч, нагрівають до 1000 К, витримують при цій температурі 0,5 год. Витягають зразки з печі, в отвори швидко поміщають попередньо розігріті до 900 К термометри, записують температури і часи охолодження. Відлік часу остигання починають з 900 К з інтервалом 50 К. Будують графіки остигання зразків $T = f(\tau)$, проводять графічне диференціювання, визначають швидкості охолодження зразків. Використовуючи

формулу $c_p = c_p^{em} \frac{m^{em}}{m} \left(\left(\frac{dT}{dt} \right)^{em} / \left(\frac{dT}{dt} \right) \right)$ і попередньо

отримані дані, можна розрахувати теплоємності досліджуваних металів при різних температурах.

Припускають, що температурне поле всередині зразка однорідне, тобто не залежить від координат. Виконання такої умови необхідно з двох основних причин. По-перше, якщо температура в різних точках зразка різна, то різною буде і теплоємність в різних точках, тому що теплоємність залежить від температури. По-друге, в експерименті температура вимірюється в центрі зразка і, якщо її виміряне

значення буде значно відрізнятися від фактичної температури поверхні, то зіставляти теплові потоки з поверхні різних зразків буде неможливо без додаткових вимірів.

Вважаючи $C_p = \text{const}$, ми допускаємо похибку близько 1-2 %. Радіаційний тепловий потік пропорційний 4-му степеню температури. Тому якщо вважати, що температура поверхні титанового зразка дорівнює температурі в його центральній частині, похибка складе не більше 18 %, а для заліза (сталі3) – не більше 8%. При $T_0 \leq 800\text{K}$ радіаційний потік істотно зменшується і стає меншим ніж конвективний. Відповідно зменшується швидкість охолодження і перепади температури у зразках і похибка зробленого припущення стає $< 10\%$ для всіх зразків. Таким чином, в межах оцінених похибок можна вважати температурне поле однорідним [11].

3.6. Двокомірковий диференціальний скануючий калориметр

Експериментальна оцінка процедур, придатних для вимірювань теплоємності, що використовують диференціальну скануючу калориметрію (ДСК) була проведена на дослідних зразках нікелю і сапфіру [12]. Був обраний абсолютний двокроковий метод (absolute dual step method) завдяки своїй простоті і мінімальній кількості необхідних вимірювань. Для належної температури і калібрування теплового потоку використовують індій як еталонний (дані про який містяться у літературі) матеріал, можна отримати коефіцієнт калібрування, незалежний від температури. Вимірювання теплоємності з використанням ДСК – раціональний, точний і акуратний метод. Одна з переваг цього методу є усунення похибки калібрування використовуючи еталонні матеріали відомої теплоємності.

Диференціальна скануюча калориметрія (ДСК) відома в якості потенційного способу вимірювання термічних та термодинамічних властивостей матеріалів. Він полягає в тому, що швидкість потоку тепла до зразка контролюється в залежності від часу або температури, а температура зразка програмується у зазначеному середовищі. Вимірювання диференціального сигналу і динамічний режим роботи – дві важливі характерні риси ДСК. У зв'язку з цим, такі збурення як зміна температури у середовищі вимірювальної системи, тепловий контакт між зразком, підставкою для зразка і нагрівальним блоком і т.д. впливають на дві вимірювальні системи і компенсуються коли стабілізується різниця між сигналами. Оскільки вимірюваний сигнал пропорційний витраті тепла, можна спостерігати часові залежності переходу. Експериментальні дані, отримані за допомогою ДСК дозволяють вимірювати теплоємність, теплоту переходу, кінетичні дані і чистоту використовуючи тільки мг речовини зразка. Час, необхідний для вимірювання теплоємності (C_p) в широкому діапазоні температур, також короткий порівняно із звичайними калориметричними вимірами. Однак, для

цього методу характерним є дуже динамічний характер роботи приладу, в якому швидкість зміни температури безперервно контролюється і корелює з витратою тепла, що викликає певні сумніви щодо застосовності техніки ДСК для зразка та досягнення повної теплової рівноваги з нагрівальним середовищем для повноцінного вимірювання C_p .

Залежність теплоємності матеріалу від температури є основою для визначення будь-яких термодинамічних величин. Теплоємності при постійному тиску C_p завжди отримують використовуючи нормальні, негерметичні ДСК тиглі. Зміна тиску в герметичних тиглях, як правило, невелика і виміряна теплоємність майже така ж, як при нормальному тиску.

Автори [12] використовують гібрид абсолютного двокрокового методу і модифіковану дискретну процедуру. Одне з важливих припущень, яке необхідно зробити: калібрувальний коефіцієнт $K_f(T)$ вважається постійним з часом (і температурою). Тоді точні калібрування теплового потоку в інтервалі температур проводять тільки один раз. Питому теплоємність зразка C_s (Дж/г·К) розраховують, використовуючи наступне рівняння

$$C_s = \frac{K_f(T)(\Phi_s - \Phi_b)}{b m_s}, \text{ де } (\Phi_s - \Phi_b) - \text{довільно}$$

уточнений коефіцієнт теплового потоку у Вт у зразку, β – швидкість нагріву (Т/Δt), і m_s маса (г) зразка. Калібрувальний коефіцієнт $K_f(T)$ складається з двох температур в якості теплового калібрування і визначається окремо відносно індію високої чистоти. Програмне забезпечення, яке надається разом з приладом, використовує коефіцієнт $K_f(T)$ та масу зразка в якості вхідних даних. Площу на графіку залежності теплового потоку від часу визначають щоб прямо табулювати тепловий потік у Дж/г при різних температурах.

Етапи використовуваної процедури: (I) визначення швидкості теплового потоку нульової лінії, використовуючи порожні алюмінієві тиглі однакової маси і еталонних розмірів. Ця нульова лінія відображає асиметрію приладу. І (II) Al_2O_3 відомої маси в Al тиглі знаходиться на поверхні зразка та експеримент повторюється в однакових умовах які використовуються в холостому досліді (з порожніми тиглями). З графіку залежності теплового потоку від температури (з інтервалом 1 К), кількість теплового потоку в зразку при різних температурах розраховується і коригується відносно нульового значення, отриманого таким самим чином. Це дає C_p одразу в Дж/г·К. Ряд параметрів, залежних від операторів, зразків і приладів мають бути ретельно оптимізовані, щоб забезпечити високу точність вимірювань теплоємності.

Використаний теплообмінний калориметр теплового потоку має дископодібну вимірювальну систему з твердим носієм зразка. Основний потік тепла з печі до зразків проходить симетрично через нерухомий диск. Зразки, поміщені в алюмінієві лотки

високої чистоти, розташовані на симетричному диску. Окремі датчики температури (chromal–alumel thermocouples) вимірюють температуру досліджуваного та зразка з відомими характеристиками. Калібрування температури, як і теплового потоку, проводять відносно зразка індію високої чистоти.

У всіх експериментах використовують Al чаші рівної маси. Зразок поміщають в Al чашу і затискають Al кришками (порожня Al чаша з Al кришкою). Після розміщення досліджуваного та зразка з відомими характеристиками на їх відповідних місцях на ДСК комірках, починають нагрівання, що включає в себе нагрів до 323 K, витримування при температурі 323 K протягом 30 хв, нагрівання до 773 K при попередньо вибраному режимі (2, 5 або 10 K/хв) і витримування при 773 K протягом 30 хв. Для кожного зразка проводяться мінімум чотири незалежних експерименти. Також здійснюється окремий «нульовий» експеримент без зразка. У всіх випадках режим нагрівання залишається однаковим. Всі експерименти проводяться в атмосфері аргону. Обробка даних для корекції базової лінії проводиться з використанням програмного забезпечення, яке надається разом з приладом. Похибка вимірювань при використанні даного методу становить близько 1% [12].

3.7. Трикомірковий диференціальний скануючий калориметр

Диференціальна скануюча калориметрія (ДСК) використовується для вивчення теплового режиму матеріалів і визначення їх теплоємності. Температурний діапазон вимірювань теплоємності, зазвичай не перевищує 1000 K.

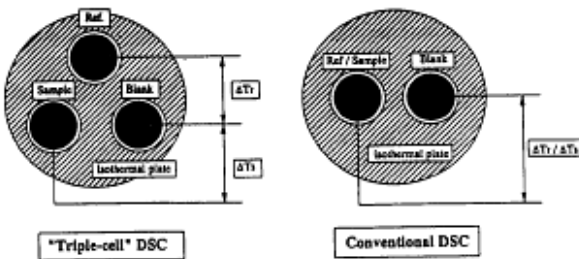


Рис. 18. Концептуальна схема порівняння двокоміркової і трикоміркової установок ДСК.

Принцип трикоміркового ДСК показаний на рис. 18 порівняно зі звичайною установкою. Секція для вимірювань складається з трьох ідентичних відділень для зразків: комірки з досліджуваним зразком, комірки для матеріалу із відомими характеристиками і порожньої комірки. Різниця температур між зразком і порожньою коміркою (ΔT_s), а також між зразком з відомими характеристиками і порожньою коміркою (ΔT_r) вимірюється термопарою R-типу при постійній швидкості нагріву.

Теплоємність зразка розраховується шляхом

порівняння цих двох сигналів. Ця вимірювальна система виключає необхідність трьох окремих вимірювань, необхідних в традиційній двокомірковій системі. Після того як константа калібрування визначається як різниця між чутливістю сторони досліджуваного зразка та еталонного зразка (з відомими параметрами).

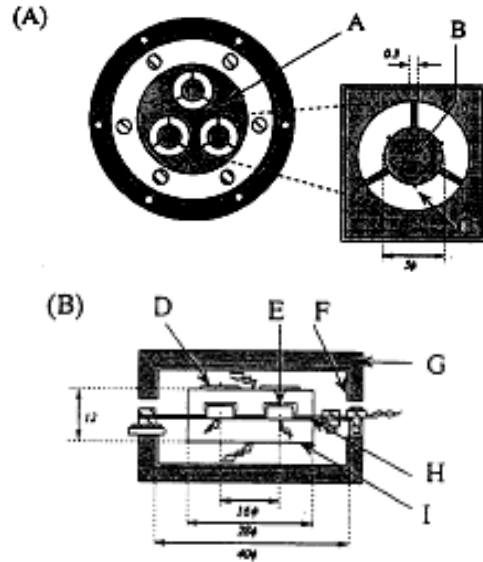


Рис. 19. Схеми установки в розрізі: А - ізотермічна пластина; В - тримач зразка; С - штифт для утримання комірки зразка; D - кришка; Е - комірка зразка; F - платинова фольга; G - адіабатична стінка; H - ізотермічна пластина; І - ізотермічний контейнер.

Теплоємність визначається тільки з двох окремих вимірювань, включаючи вимірювання при відсутності зразків у всіх трьох комірках. Таким чином, теплоємність зразка, C_s отримують з виразу:

$$C_s = C_r \frac{R_r \Delta T_s - (\Delta T_s)_0}{R_s \Delta T_r - (\Delta T_r)_0}$$

де C_r – теплоємність еталонного матеріалу, R_r і R_s – тепловий опір сторони зразка, і відповідно (R_r/R_s) – калібрувальна постійна k .

Принципові схеми установки показані на рис. 19. Показаний вид зверху та розташування комірок для зразків. Кожна комірка має тримач зразка, виготовлений з Pt-13%Rh плоских пластин товщиною 0,3 мм, який сполучений трьома містками (шириною 0,3 мм) з ізотермічною пластиною щоб уникнути впливу перетоку між комірками і для забезпечення адекватного теплового опору. Ізотермічна плита виготовлена з Pt-13% Rh сплаву, і встановлюється в ізотермічному контейнері з Pt-10%Rh сплаву.

Для вимірів теплоємності використовують два різних методи: метод сканування та ентальпії. «Метод сканування» відноситься до методів вимірювання теплоємності в яких вихідні сигнали безперервно перетворюються у графік залежності величини теплоємності від діапазону температури.

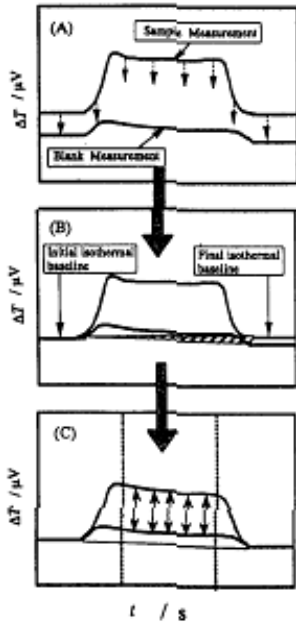


Рис. 20. Схематичне зображення процедури здійснення скануючого методу.

Процедура схематично показана на рис. 20. З іншого боку, в «ентальпійному методі», всі вихідні сигнали під час температурного сканування інтегруються і дають загальну зміну ентальпії (ΔH) для даного інтервалу температури (ΔT). Величина $\Delta H/\Delta T$ береться як значення теплоємності в середній точці температурного інтервалу. Послідовність ентальпійного методу схематично показана на рис. 21.

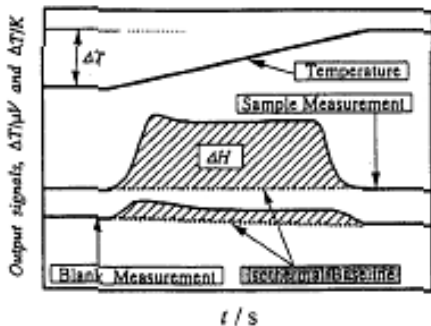


Рис. 21. Схематичне зображення процедури здійснення ентальпійного методу.

Автори [9] визначали теплоємність C_p , використовуючи метод ентальпії у інтервалі 300 – 1500 К. Результати представлені на рис. 22, разом з літературними даними. Дві серії експериментальних результатів узгоджуються в межах розрахункової експериментальної похибки близько 1%.

Відтворюваність даних вважається $\pm 2-3\%$ в інтервалі вимірюваних температур. Теплоємність C_p визначена [9] при температурі 300 – 1500 К також узгоджується з літературними даними в межах розрахункової експериментальної похибки, що вказує на високу надійність нового апарату DSC.

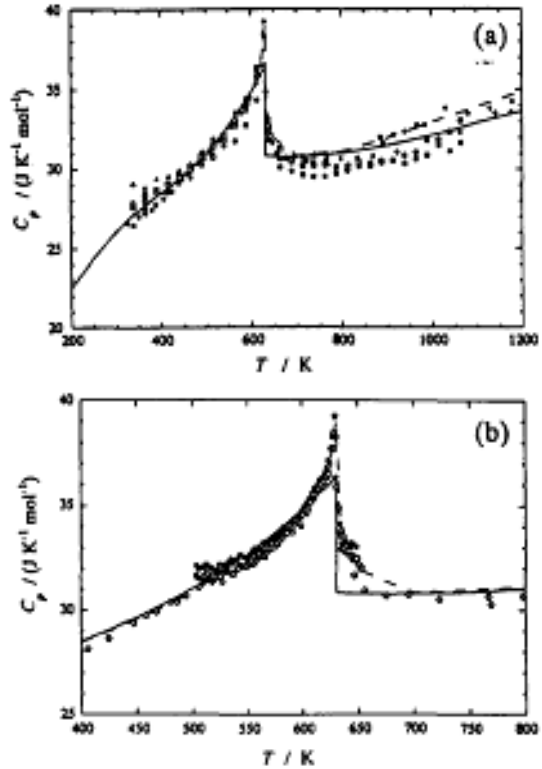


Рис. 22. Теплоємність Ni, виміряна ентальпійним (а) та скануючим (б) методами.

Вимірювання теплоємності були проведені [9] також на Ni та Ti, які являють собою матеріали, що володіють тепловими аномаліями. Особливість теплоємності нікелю полягає в аномалії магнітного переходу при 631 К. Результати, отримані для нікелю ентальпійним методом, показані на рис. 22 (а). Вимірювання проводились чотири рази для декількох зразків різної товщини, чотири серії даних узгоджуються одна з одною в межах $\pm 3\%$, а також добре узгоджуються з літературними даними, хоча значення вихідних даних дещо нижчі. Таким чином, за допомогою цієї установки DSC, навіть за наявності теплової аномалії, теплоємність може бути визначена з точністю до $\pm 3\%$.

Вимірювання теплоємності були проведені [9] також за допомогою скануючого методу способом довгого сканування в інтервалі температур 473-673 К. Результати показані на рис. 22 (б). Спосіб сканування при визначенні температури переходу виявився точнішим, ніж метод ентальпії. Температура переходу, спостережувана в цьому дослідженні, була 629 К

Висновки

1. Розглянуто класичні та сучасні методи визначення теплоємності кристалів. Проаналізовано теоретичні основи методів.
2. Особливу увагу зосереджено на описі принципів схем установок та оцінці точності даних методів.
3. Наведено основні аналітичні вирази для знаходження кількісної характеристики теплоємності матеріалів.

Наведено як методи, що отримали широке застосування у ВНЗ при вивченні теплових властивостей матеріалів (низькотемпературна калориметрія, методи змішування, охолодження, термічного аналізу, порівняння швидкостей охолодження зразків, контактного тепломіра, водяного калориметра та вакуумного ізольованого калориметра) так і установки, які використовуються науковцями при проведенні досліджень (УУНТ, адіабатний кріостат анероїдного типу, БКТ-3 та диференціальні скануючі калориметри).

Перевагами описаних методів є висока точність вимірювань, можливість цифрової обробки результатів експерименту, що зменшує похибку вимірювань і прискорює процедуру їх виконання. Установки БКТ – 3, АТКПТМ та DSK204F1 є повністю автоматизованими і контроль за дотриманням адіабатичності умов виконання вимірювань здійснюється за допомогою персонального комп'ютера. Для вимірювань приладами для диференціальної скануючої калориметрії та DSC204F1 достатньо кілька міліграм досліджуваної речовини. Ще однією істотною перевагою є те, що установки БКТ – 3, АТКПТМ та

прилад для диференціальної скануючої калориметрії [12] не обмежуються тільки вимірюванням теплоємності, а дають можливість знаходити інші термодинамічні величини. Автоматизовані установки також забезпечуються програмним забезпеченням, що спрощує проведення розрахунків і зводить їх до виконання простих операцій.

Проте, існує ряд недоліків. Серед них – необхідність математичної обробки результатів експерименту, ускладнених введенням уточнюючих коефіцієнтів (теплого еквівалента термометра для водяного калориметра та водяного еквівалента термометра у методі змішування). Висока вартість конструкції може бути виправдана досягненням високої точності вимірювань (похибка не перевищує 3%). Також важливо зазначити, що автори [9] висловлюють сумнів щодо достовірності результатів, отриманих за допомогою РПД і визнають, що даний прилад потребує подальшого дослідження і удосконалення.

Автор висловлює вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі досліджень та обговорення їх результатів.

Робота виконана згідно наукових проектів МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185) та ДФФД України (державний реєстраційний номер 0113U003689).

Волочанська Б.П. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла..

- [1] B.N. Bushmanov, Ju.A. Hromov, Fizika tverdogo tela. Uchebn. Posobie dlja vtuzov (Vysshaja shkola, Moskva, 1971).
- [2] L. Zhirifal'ko, Statisticheskaja fizika tverdogo tela (Mir, Moskva, 1975).
- [3] V.C. Pogorelov, O.V. Slobodjanjuk, O.A. Eshhenko, O.I. Kondilenko, B.M. Shutov, Fizichnij praktikum. Chastina II. Molekuljarna fizika (KNU, Kii, 2004).
- [4] M.O. Galushhak, G.I. Antoshhuk, G.S. Podval'nih, D.M. Freik, Kurs fiziki. Osnovi molekuljarnoi fiziki i termodinamiki: Navch. posibnik (ISDOU, Kii, 1993).
- [5] V.I. Zinenko, B.P. Sorokin, P.P. Turchin, Osnovy fiziki tverdogo tela (Izdatel'stvo Fiziko-matematicheskoy literatury, Moskva, 2001).
- [6] Zagal'na fizika: Laboratornij praktikum: Navch. posibnik dlja ped. in-tiv. Za zag. red. I.T. Gorbachuka (Vishha shkola, Kii, 1992).
- [7] N.N. Smirnova, A.V. Markin, Precizionnye kalorimetricheskie izmerenija: apparatura, metodiki. Uchebno-metodicheskij material po programme povyshenija kvalifikacii «Novye materialy jelektroniki i optojelektroniki dlja informacionno-telekommunikacionnyh sistem» (Nizhnij Novgorod, 2006).
- [8] A.G. Cole, J.O. Hutchensr, A. Robie, J.W. Stou. Journal of the American Chemical Society, 82(18), 4807 (1960).
- [9] Y. Takahashi. High-temperature heat-capacity measurement up to 1500 K by the triple-cell DSC. Pure & Appl. Chem., 69(11) 2263 (1997).
- [10] A. Berge, B. Adl-Zarrabi, C.-E. Hagentoft, Frontiers of Architectural Research, 2, 476 (2013).
- [11] S.V. Matrenin, Opredelenie teploemkosti metallov: Metodicheskoe ukazanie po vypolneniju laboratornyh rabot po kursu «Mehanicheckie i fizicheckie svojstva materialov» dlja studentov napravlenija 150600 – Materialovedenie i tehnologii novyh materialov (Izd. TPU, Tomsk:, 2006).
- [12] K.L. Ramakumar, M.K. Saxena, S.B. Deb, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 66, 387 (2001).

Б.П. Волочанська

B.P. Volochanska

Methods of Heat Capacity Measurements of Crystal (*Review*)

SHEE "Vasyl Stefanik Precarpathian National University"

57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: bvolochanska@i.ua

The analysis of the basic methods of heat capacity measurements of solids and construction schemes of devices for implementation these techniques have been shown. The general theoretical and empirical formulas allow to quantify the magnitude of the heat capacity using these techniques. Reviewed measurement accuracy for the methods have been described and the causes of the errors of measurement have been analyzed.

Keywords: heat capacity, measurement methods, crystals.