

ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

44/x1-78

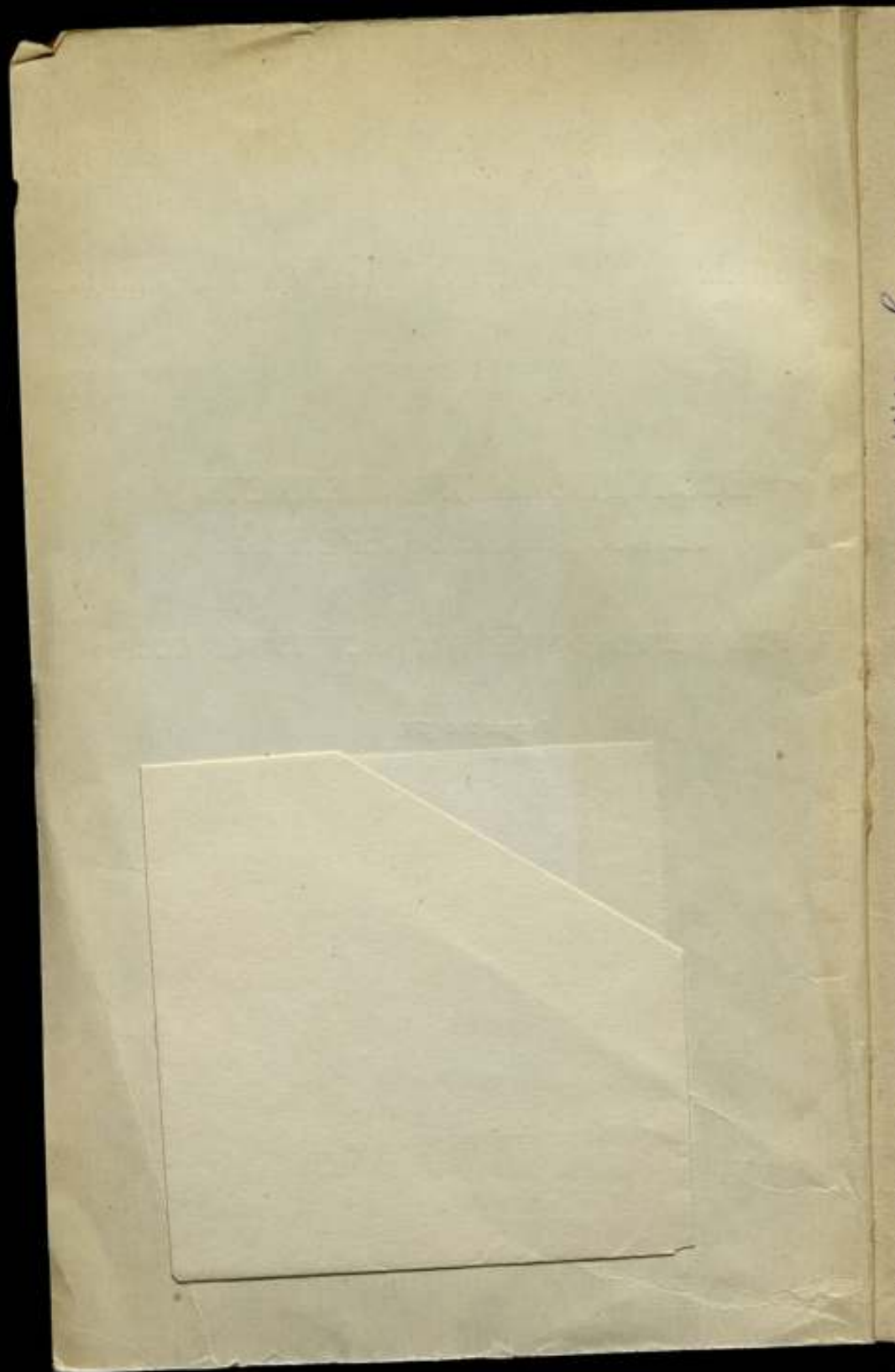
ISSN 0371-957X

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
ТЕПЛОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

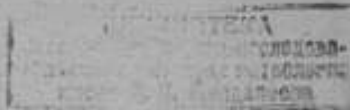
ТРУДЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИНСТИТУТОВ СССР

Выпуск 216 (276)





ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА



в
207/91/м
ж 16406

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕПЛОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

ТРУДЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИНСТИТУТОВ СССР

Выпуск 216 (276)

Под редакцией *Б. Н. Олейника* и *О. А. Сергеева*



Ленинград
«ЭНЕРГИЯ»
Ленинградское отделение
1978

Проблема повышения точности и обеспечения единства теплофизических измерений требует решения целого комплекса задач, таких как разработка и исследование методов прецизионных измерений, создание на основе этих методов эталонной и образцовой аппаратуры и исследование свойств ряда веществ с целью расширения номенклатуры образцовых мер теплофизических свойств. В настоящем сборнике освещаются отдельные вопросы, направленные на решения указанных задач. В статьях первого раздела описывается прецизионная аппаратура метрологического назначения, рассмотрены погрешности измерений.

Второй раздел сборника содержит результаты экспериментальных и теоретических исследований в области теплофизики. В работах экспериментального характера представлены исследования удельной теплоемкости корунда и кварцевого стекла, а также исследования теплофизических свойств ряда полупрозрачных веществ (поли- и монокристаллы). Теоретические работы этого раздела посвящены вопросам радиационно-кондуктивного теплообмена в полупрозрачных средах.

1. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 536.212.2

В. И. МИШУСТИН, А. Э. ЧЕЧЕЛЬНИЦКИЙ
ВНИИМ

ПРИБОР «КАППА» ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПЛОХИХ ПРОВОДНИКОВ ТЕПЛА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 173—673 К

Согласно общесоюзной поверочной схеме (ГОСТ 8.140—75), передача единицы теплопроводности от Государственного первичного эталона к рабочим приборам должна осуществляться с помощью образцового прибора. В настоящее время в качестве образцового прибора для передачи единицы теплопроводности при температуре 300 К в диапазоне теплопроводности 0,2—1,5 Вт/(м·К) применяется прибор «Ламбда» [1, 2].

На практике выявилась необходимость создания образцовых и рабочих приборов для измерений теплопроводности в широком диапазоне температур.

В настоящей работе описан прибор типа «Каппа» для измерений теплопроводности твердых тел в интервале температур 173—673 К в диапазоне теплопроводности 0,2—10,0 Вт/(м·К). Измерения теплопроводности на приборе «Каппа» проводились в условиях стационарного теплового режима. Принцип действия прибора заключается в следующем: постоянный тепловой поток, создаваемый центральным нагревателем, перераспределяется между тепловым сопротивлением образца и постоянным тепловым сопротивлением изоляции нагревателя. При постоянных геометрических размерах образцов это перераспределение зависит только от их теплопроводности. Каждому значению теплопроводности соответствует определенное значение ΔT (перепад температур на образце при установившемся стационарном режиме). Величина ΔT связана с теплопроводностью образца зависимостью, близкой к обратной пропорциональной. Сигнал с термопары, соответствующий разности температур ΔT , поступает на вход функционального преобразователя. Выходным параметром функционального преобразователя является значение компенсационного сопротивления, которое связано с разностью температур ΔT и, следовательно, с теплопроводностью образца.

Прибор предварительно градуируется по рабочим эталонам и образцовым мерам. В результате градуировки устанавливается зависимость между теплопроводностью и компенсационным сопротивлением функционального преобразователя.

На рис. 1 показана упрощенная конструктивная схема калориметрической части низкотемпературного блока. Калориметрическая часть содержит подвижное устройство 1, позволяющее сдвигать образец 6 между нагревателем и холодильником с постоянным усилием, обеспечивающим постоянный тепловой контакт между пластинами 5, 7 из красной меди и образцом. Перепад температур ΔT на образце измеряется в опыте дифференциальным медь-константановым термоэлектрическим термометром 8. Перепад ΔT создается центральным нагревателем 9, собранным в корпусе 4 из фторопласта, который включает в себя постоянное тепловое сопротивление 3 из того же материала. Заданный температурный уровень (173—273 К), контроль которого

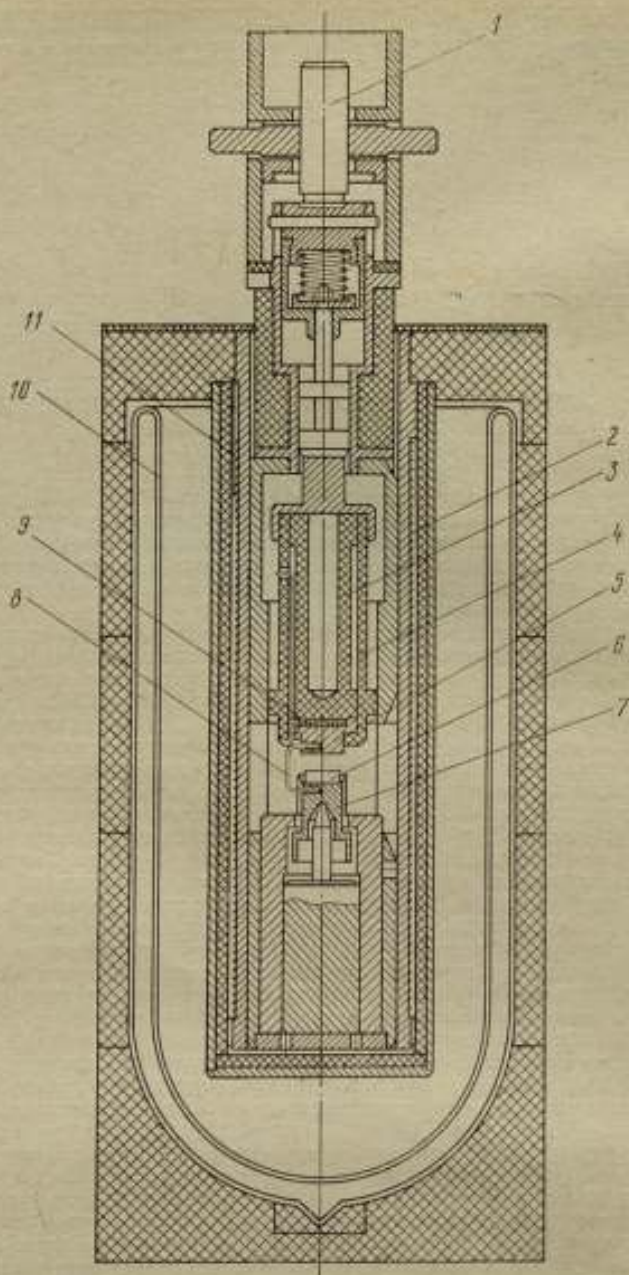


Рис. 1. Схема calorиметрической части низкотемпературного блока

осуществляется с помощью абсолютного медь-константанового термоэлектрического термометра 11, достигается применением фонового нагревателя 2 п. жидкого азота, заливаемого в сосуд Дьюара 10.

На рис. 2 представлена упрощенная конструктивная схема калориметрической части высокотемпературного блока. Она состоит из подвижного устройства 7, пластин 5, 8 из красной меди для выравнивания температурного поля, образца 9, центрального нагревателя 4, собранного в корпусе 1 из асбестоцемента, постоянного волюмового сопротивления 2 из того же материала. Перепад температур ΔT на образце измеряется дифференциальным хромель-алюмелевым термоэлектрическим термометром 10. Выход системы на заданный уровень (300—573 К), контроль которого осуществляется с помощью абсолютного хромель-алюмелевого термоэлектрического термометра 3, достигается применением фонового нагревателя 6.

В измерительном блоке прибора размещены элементы электронизмерительной схемы (рис. 3).

Измерительная схема состоит из дифференциальных термоэлектрических термометров $ТН1$, $ТН2$, потенциометров настройки $R2$ — $R9$, переключателей уровня температур $B2$, $B3$, гальванометра $V2$, сопротивлений $R1$, переключателей режима работы $B4$, $B5$, стабилизатора постоянного тока $V1$, блока компенсационных сопротивлений $V3$, в качестве которых использованы декады от магазина сопротивлений $R33$, их рукоятки вынесены на пульт прибора. Каждый переключатель имеет шкалу.

В схему электропитания и автоматического регулирования температуры входит выключатель $B1$, потенциометры регулировки мощности центрального нагревателя $R10$ — $R13$, переключатель режима работы $B5$, высокоточный регулятор температуры BPT с тиристорным усилителем $V4$, абсолютные термоэлектрические термометры $ТН3$, $ТН4$, центральные нагреватели $Э1$, $Э2$, фоновые нагреватели $Э3$, $Э4$.

Поскольку в приборе предусматривается попеременная работа высокотемпературного и низкотемпературного блоков, то измерительная, силовая схема

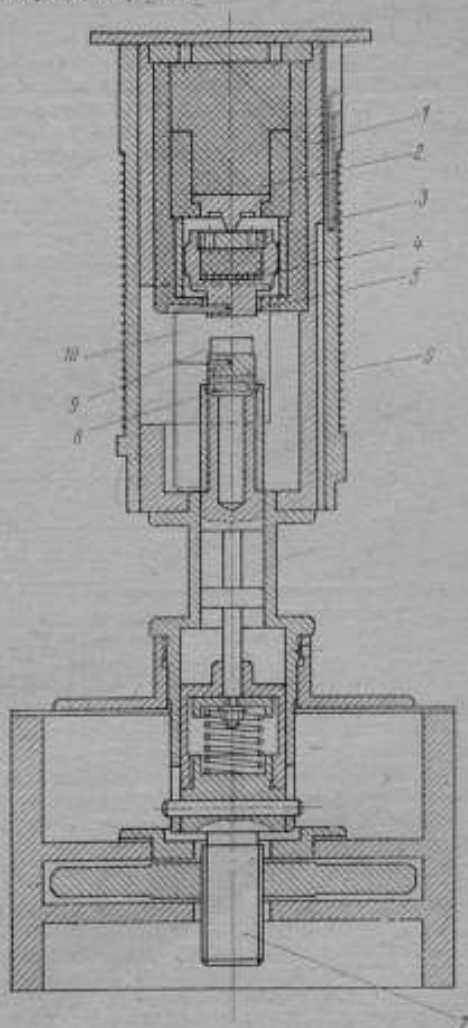


Рис. 2. Схема калориметрической части высокотемпературного блока

и система автоматического регулирования температуры подключаются к одному из этих блоков переключателями режима работы *B3, B5*.

Сигнал от дифференциального термоэлектрического термометра, соответствующий перепаду температур ΔT на образце, поступает на вход функционального преобразователя (рис. 3).

Измеряемая э. д. с., создаваемая дифференциальным термоэлектрическим термометром, включается навстречу компенсационному напряжению, которое представляет собой падение напряжения на сопротивлении *R1* при прохождении тока от стабилизатора *V1*. Отсутствие отклонения в указательном контуре *V2* достигается изменением сопротивлений декад блока *У3*. Очевидно это произойдет, если измеряемая э. д. с. и компенсационное напряжение будут равны.

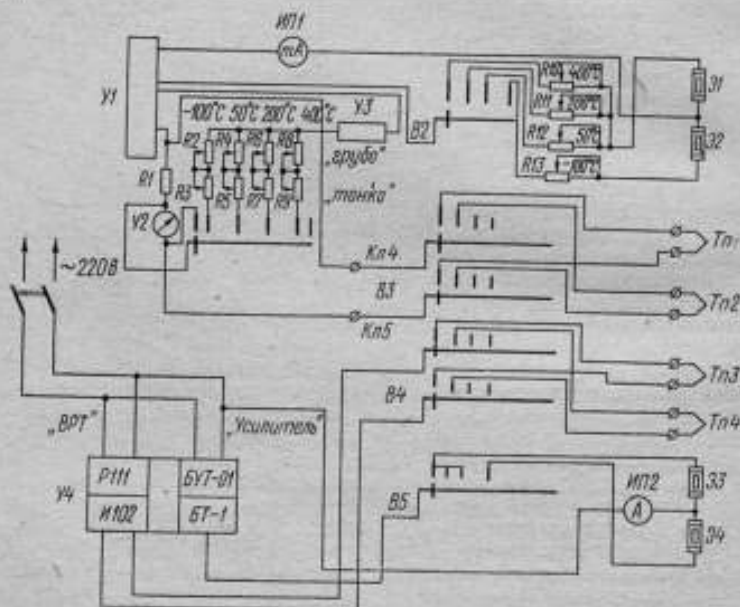


Рис. 3. Электрическая схема прибора „Каппа“

Измерение теплопроводности после установления стационарного режима осуществляется компенсацией э. д. с. термопары по гальванометру с помощью трехдекадного магазина сопротивлений и отсчетом его показаний *n*. Используя градуировочную кривую, по показаниям магазина сопротивлений *n* находят измеряемую теплопроводность образца. Градуировка и поверка прибора осуществляется с помощью рабочих эталонов в интервале температур 300—673 К для диапазона теплопроводности 0,2—1,5 Вт/(м·К) и образцовых мер теплопроводности в остальной части диапазона.

В качестве рабочих эталонов использовались органическое стекло, оптическое стекло марки ГФ1, оптическое кварцевое стекло марки КВ, а д качества образцовых мер — монокристаллический фтористый барий BaF₂ и нержавеющей сталь 12Х18Н10Т.

Градуировка прибора, анализ систематических погрешностей и исследование случайных погрешностей производились при четырех фиксированных значениях температуры в калориметрической ячейке — 173 К, 323 К, 473 К и 673 К.

Предельная погрешность измерений теплопроводности при доверительной вероятности 0,95 составляет 5% в интервале температур 300—673 К для диа-

диапазона теплопроводности 0,2—1,5 Вт/(м·К); в диапазонах 0,2—1,5 Вт/(м·К) при температурах меньших 300 К и 1,5—10 Вт/(м·К) при температурах 170—650 К предельная погрешность составляет 10%.

Прибор «Каппа» может быть рекомендован как образцовый для измерения теплопроводности плохих проводников тепла в диапазоне теплопроводности 0,2—1,5 Вт/(м·К) и интервале температур 300—673 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев О. А., Физатов Л. И., Френкель И. М. Прибор «Лямбда» с непосредственным отсчетом значений теплопроводности. — Измерительная техника, 1971, № 7.

2. Чистяков Ю. А., Строкова Р. М., Пупко Б. И. Теплопроводность стекол, применяемых в качестве стандартных образцов. — Труды метрологических институтов СССР, Л., Энергия, 1976, вып. 187 (247).

Поступила в редакцию 20/VI-1976 г.

УДК 681.325.66 : 53.088

Ю. А. ЧИСТЯКОВ, Л. П. ЛЕВИНА
ВНИИМ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИБОРА ТИПА «ЛАМБДА» ПРИ РАБОТЕ ЕГО В КАЧЕСТВЕ КОМПАРАТОРА

В соответствии с общесоюзной поверочной схемой для средств измерений теплопроводности (ГОСТ 8.140—75) аттестация образцовых мер теплопроводности производится путем сличения их при помощи компаратора с рабочими эталонами. В работе [1] прибор типа «Лямбда» был использован в качестве компаратора и произведен предварительный анализ возможностей его применения для аттестации образцовых мер теплопроводности. В настоящей работе представлены результаты изучения точности компарирования и сопоставлены значения теплопроводности различных партий органического стекла — материала, применяемого в качестве образцовых мер теплопроводности.

Как известно [1, 2], прибор типа «Лямбда» предназначен для измерений и теплопроводности теплоизоляционных материалов в стационарном тепловом режиме при комнатной температуре. Он предварительно градуируется по эталонным образцам из органического стекла, оптического кварцевого стекла марки КВ и оптического стекла марки ТФ1. Погрешность измерения теплопроводности составляет 5%. Конструкция прибора подробно описывается в работе [2]. Некоторые погрешности измерения на этом приборе анализируются в работе [4].

При аттестации образцовых мер на приборе типа «Лямбда» проводятся многократные последовательные измерения теплопроводности рабочего эталона и аттестуемой образцовой меры, т. е. проводятся измерения по методу замещения, который является одной из разновидностей метода сравнения с мерой. Полный цикл измерений включает в себя три измерения теплопроводности рабочего эталона и четыре измерения теплопроводности образцовой меры. Объем измерений определен с учетом возможности проведения полного цикла за одну рабочую смену (7—8 ч). Очевидно, что при измерениях по методу замещения можно существенно повысить точность по сравнению с той, которую обеспечивает прибор в обычном режиме измерений.

При аттестации на приборе типа «Лямбда» образцовых мер теплопроводности измерения проводятся в следующем порядке: рабочий эталон — образцовая мера — образцовая мера — рабочий эталон — образцовая мера — образцовая мера — рабочий эталон. Измерения на рабочем эталоне дают возможность проследить временной дрейф показаний прибора, а отклонения ре-

зультатов измерений на образцовой мере от значений, соответствующих рабочему эталону в тот же момент времени, позволяют оценить теплопроводности образцовой меры и рабочего эталона.

Согласно поверочной схеме для средств измерения теплопроводности твердых тел предельная погрешность аттестации образцовых мер не должна превышать 3%. Следовательно, можно определить предельную погрешность измерений по методу замещения на приборе типа «Лямбда», которую должен обеспечить прибор, чтобы удовлетворить требованиям поверочной схемы. Для погрешности аттестации образцовой меры используем соотношение

$$\delta = \sqrt{\delta_0^2 + \Delta_0^2} < 0,03, \quad (1)$$

где δ_0 — погрешность измерений по методу замещения; Δ_0 — погрешность аттестации рабочего эталона (1,4%).

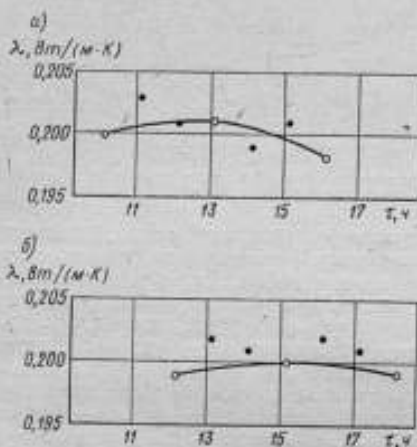


Рис. 1. Сравнение теплопроводности образцов из органического стекла с теплопроводностью рабочего эталона на приборе типа «Лямбда»:

а — образец № 1; б — образец № 2.
○ — рабочий эталон; ● — образцовые меры

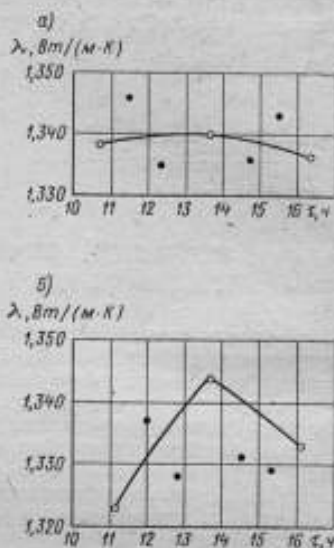


Рис. 2. Сравнение теплопроводности образцов из кварцевого стекла с теплопроводностью рабочего эталона на приборе типа «Лямбда»:

а — образец № 1; б — образец № 2

В этом случае все погрешности относятся к доверительной вероятности 0,95.

Из соотношения (1) находим $\delta_0 \leq 2,65\%$, т. е. погрешность измерений по методу замещения не должна превышать 2,65%.

Возможность работы прибора типа «Лямбда» в качестве компаратора исследовалась на образцах из кварцевого стекла и органического стекла. Было отобрано по три образца каждого материала из партий материала, аттестованных в качестве рабочих эталонов. При этом один образец выполнял функцию рабочего эталона, а два остальных условно — функции образцовых мер. Так как теплопроводность всех трех образцов каждого материала принципиально должна быть одинаковой, то погрешность, полученная в результате этих измерений, является погрешностью прибора типа «Лямбда» при работе в качестве компаратора.

Погрешность измерений по методу замещения рассчитывалась как погрешность результата измерений, т. е.

$$\delta = \frac{t_n}{\lambda_0} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\lambda_i - \lambda_{0i})^2}{n(n-1)}} \quad (2)$$

где n — число измерений ($n=4$); t_n — коэффициент Стьюдента ($t_n=3,18$ при $n=4$); λ_i — теплопроводность образцовой меры при i -м измерении; λ_0 — теплопроводность рабочего эталона (табличное значение); λ_{0i} — значение теплопроводности рабочего эталона, полученное по измерениям на приборе типа «Лямбда», исправленное с учетом реального дрейфа показаний прибора. Результаты измерений представлены на рис. 1 и 2. При расчете погрешностей измерений по формуле (2) были получены значения: 1,5 и 2,8% — для образцов № 1 и № 2 из органического стекла и 0,7% и 1,2% — для образцов № 1 и № 2 из кварцевого стекла. Эти погрешности измерений в основном оказались значительно ниже тех значений, которые определены поверочной схемой. Исключение составляют лишь измерения на образце № 2 из органического стекла, где $\delta_0=2,8\%$. Однако и в этом случае погрешность аттестации образцовой меры

$$\delta = \sqrt{\delta_0^2 + \Delta_0^2} = 3,1\%$$

что весьма близко к требованиям поверочной схемы.

Исследованием установлено, что прибор типа «Лямбда» может быть применен в качестве компаратора для аттестации образцовых мер теплопроводности. Этот прибор в качестве компаратора был использован для сопоставления нескольких партий органического стекла с рабочим эталоном с целью выяснения общности рекомендованных значений теплопроводности эталонных материалов [5]. Из каждой партии было изготовлено по два образца. Результаты измерений приведены в таблице.

Номер партии	Номер образца	Погрешность измерений на каждом образце, %	Погрешность измерений (средняя для партии), %
1	1	3,4	2,6
	2	1,8	
2	1	0,97	1,2
	2	1,4	
3	1	1,3	1,2
	2	1,07	
4	1	2,3	2,6
	2	3,0	
5	1	0,87	1,4
	2	1,9	

Как видно из данных таблицы, всем исследованным партиям следует приписать одни и те же значения теплопроводности, соответствующие теплопроводности рабочего эталона. При этом погрешность не превышает 3%, что соответствует требованиям, предъявляемым поверочной схемой к точности аттестации образцовых мер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев О. А. Компарирование при аттестации стандартных образцов теплофизических свойств веществ.—Труды метрологических институтов СССР, Л., Энергия, вып. 187(247), 1975.
2. Сергеев О. А., Филатов Л. И., Френкель И. М. Прибор «Лямбда» с непосредственным отчетом значений теплопроводности.—Измерительная техника, 1971, № 7.
3. Филатов Л. И. Погрешности измерений теплопроводности на приборе «Лямбда».—Труды метрологических институтов СССР, Л., Энергия, 1974, вып. 155(215).
4. Татарашвили Д. А., Сергеев О. А., Чистяков Ю. А. Государственный первичный эталон единицы теплопроводности твердых тел в интервале температур от 90 до 500 К.—Измерительная техника, 1975, № 4.

Поступила в редакцию 20/VII-1976 г.

УДК 644.616 : 548.737

Ю. И. АЛЕКСАНДРОВ, В. А. БОДИНОВ,
Г. А. НОВИКОВ, В. Ф. ЮШКЕВИЧ

ЛЕНИН

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ТОНКОЙ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время для большинства научных исследований и технологических расчетов необходимо измерение теплоты сгорания органических и элементарорганических соединений с погрешностью 0,01—0,02% [1—4]. В результате совершенствования аппаратуры и методики эксперимента за последние десятилетия удалось снизить погрешность измерений более, чем в два раза и приблизиться к этому уровню точности. Однако дальнейшее совершенствование методики и аппаратуры тормозится из-за отсутствия вторичных образцовых веществ.

Выпуск образцовых веществ предполагает решение нескольких самостоятельных задач. В данной статье рассматривается решение одной из них, посвященной разработке методов и аппаратуры для глубокой очистки органических соединений.

Анализ современного состояния калориметрии сжигания органических веществ [5] позволил выбрать в качестве вторичных образцовых веществ нитрильную, п-хлорбензойную, п-фторбензойную и глицероновую кислоты, а также триантрен. Основным требованием, предъявляемым к этим веществам, является высокая степень чистоты (не менее 99,95 моль%). Такой высокий уровень содержания основного компонента обусловлен необходимостью устранения влияния примесей на погрешность определения теплот сгорания в пределах достигнутой на современном уровне точности калориметрических измерений.

В результате проведенных исследований для получения образцовых веществ требуемой степени чистоты были выбраны следующие комбинации методов очистки (табл. 1).

Для реализации указанных методов очистки был спроектирован и изготовлен комплекс аппаратуры. Основное внимание при создании конструкции уделялось обработке отдельных узлов, способствующих обеспечению оптимальных условий проведения процесса. Подробно конструкции созданных установок и технологии очистки некоторых стандартных веществ описаны в работах [8—10].

В макете установки для сублимации (УГС-01) в основном исследовалась конструкция кристаллизатора. Для предотвращения механического уноса ве-

Таблица 1

Очищаемое вещество	Стадии очистки					Степень чистоты
	1	2	3	4	5	
Янтарная кислота	Перекристаллизация из воды	Перекристаллизация из воды	Перекристаллизация из воды	Перекристаллизация из воды	Вакуумная сублимация	$100,01 \pm 0,01\%$ *
п-хлорбензойная кислота	Перевод в натриевую соль обработкой NaOH	Выделение кислоты действием HCl	Перекристаллизация из этилового спирта	Вакуумная сублимация	Вакуумная сублимация	$99,97 \pm 0,01\%$ *
п-фторбензойная кислота	Вакуумная сублимация	Перекристаллизация из уксусной кислоты	Вакуумная сублимация	Зонная плавка	Зонная плавка	$99,995 \pm 0,001\%$ **
Гиппуриновая кислота	Перевод в калиевую соль обработкой KOH	Перекристаллизация из воды	Перекристаллизация из воды	Перекристаллизация из воды	Зонная сублимация	$99,98 \pm 0,01\%$ *
Тиаптрек	Перекристаллизация из бензола	Перекристаллизация из бензола с обработкой активированным углем	Вакуумная перегонка	Вакуумная перегонка	Зонная плавка	$99,9 \pm 0,05\%$ **

* Анализ проводится комбинированным методом весового и потенциометрического титрования [6];

** Анализ проводится криометрическим методом [7].

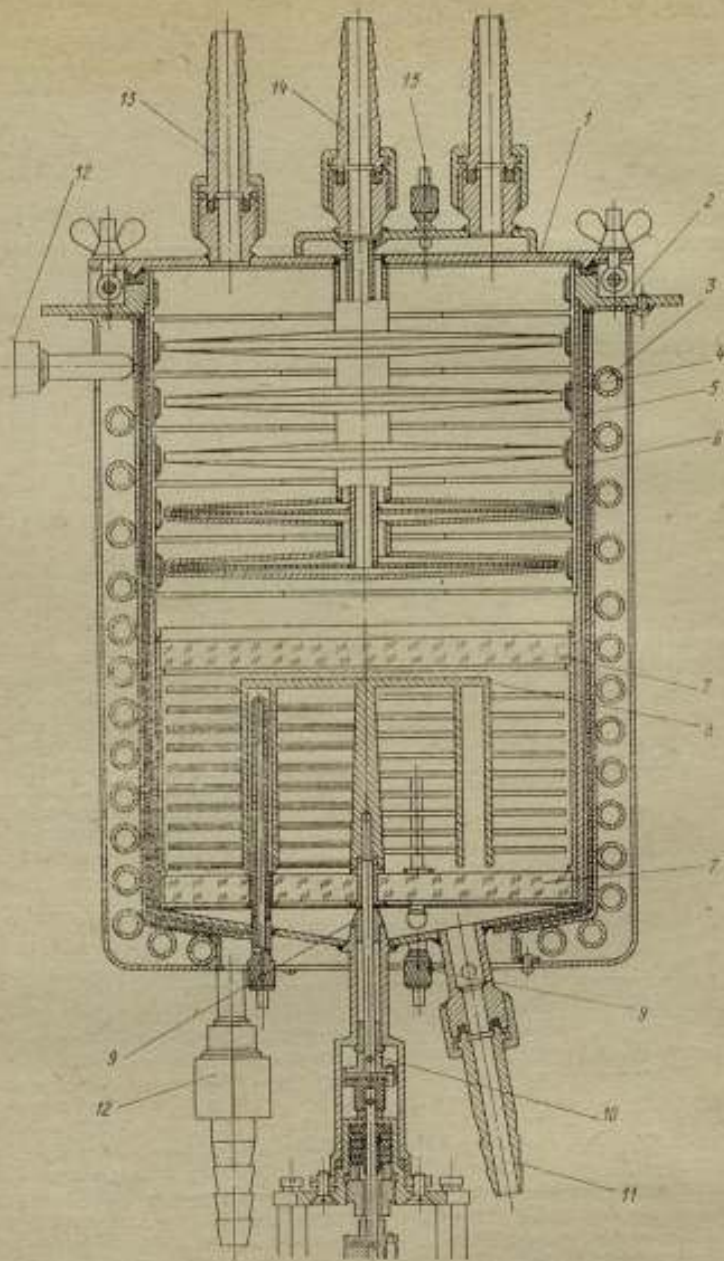


Рис. 1. Разрез контейнера установки УГС-01М

1—крышка контейнера; 2—контейнер; 3—холодильник; 4—конденсатор; 5—нагреватель; 6—высасыватель; 7—фильтр; 8—мешалка; 9—термопара; 10—привод мешалки; 11—трубопровод инертного газа; 12—трубопровод хладагента; 13—вакуумный отсос; 14—хладагент конденсатора; 15—термопара

щества из зоны испарения в зону кристаллизации на границе этих зон предусмотрен фильтр. Проведенные испытания металлокерамических фильтров, а также фильтров из капрона, лавсана, стеклоткани и стеклянных фильтров показали, что наиболее удобны в эксплуатации стеклянные шоттовские фильтры с величиной зерна «00». Результатом выполненной работы явилось создание модифицированной установки УТС-01М (рис. 1), технические характеристики которой даны в табл. 2.

Таблица 2

Технические характеристики	УЗПС-04		УТС-01М	Кристалл 01М
	зонная плавка	зонная сублимация		
Температурный диапазон, К	173—573	238—573	223—573	278—473
Точность поддержания температуры и зоне очистки, К	±0,5	±0,5	±0,5	±0,01
Объем очищаемого вещества, см ³	400	200	2000	1500
Диаметр контейнера, мм	35	35	1000	90
Скорость роста кристалла, мм/с	$(0,6-20) \cdot 10^{-3}$	$(0,6-20) \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Скорость вращения контейнера, об/с	600—1000	—	—	300
Степень вакуумирования, Па	—	0,7	0,7	—
Число зон	9	1	1	1
Проводимость бензойной кислоты, г/с	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,1	$3 \cdot 10^{-3}$

Остановимся на факторах, влияющих на эффективность очистки методом зонной плавки. На практике эффективность разделения методом кристаллизации из расплава определяется не равновесным коэффициентом распределения k_0 , а так называемым эффективным коэффициентом распределения $k_{эф}$. В зависимости от условий разделения $k_{эф}$ может изменяться от k_0 до 1, когда никакого разделения не удается достигнуть. Для максимального приближения $k_{эф}$ к k_0 необходимо предусмотреть возможность изменения параметров процесса. К таким параметрам относятся толщина диффузионного слоя, которая зависит от перемешивания и диаметра контейнера, а также скорость роста кристалла, определяемая перепадом температуры на границе кристалл — жидкость и скоростью движения контейнера.

Для реализации метода зонной плавки был создан ряд установок серии УЗПС. Так, на установке УЗПС-01 исследовалось влияние диаметра контейнера и материала контейнера на эффективность разделения. Были использованы контейнеры диаметром 10, 20, 30, 40 мм из нержавеющей стали, фторопласта и кварцевого стекла. Оказалось, что наиболее удобными являются контейнеры из кварцевого стекла с внутренним диаметром 30 мм. На установке УЗПС-03 была выбрана оптимальная конструкция холодильников и терморегулятора, позволяющего контролировать температуру непосредственно в зоне разделения, и отработано устройство для вращения контейнера с различными скоростями [8, 10]. Вращение контейнеров с реверсом через 20 с дало возможность перемешивать вещество в зоне плавления и привело к созданию

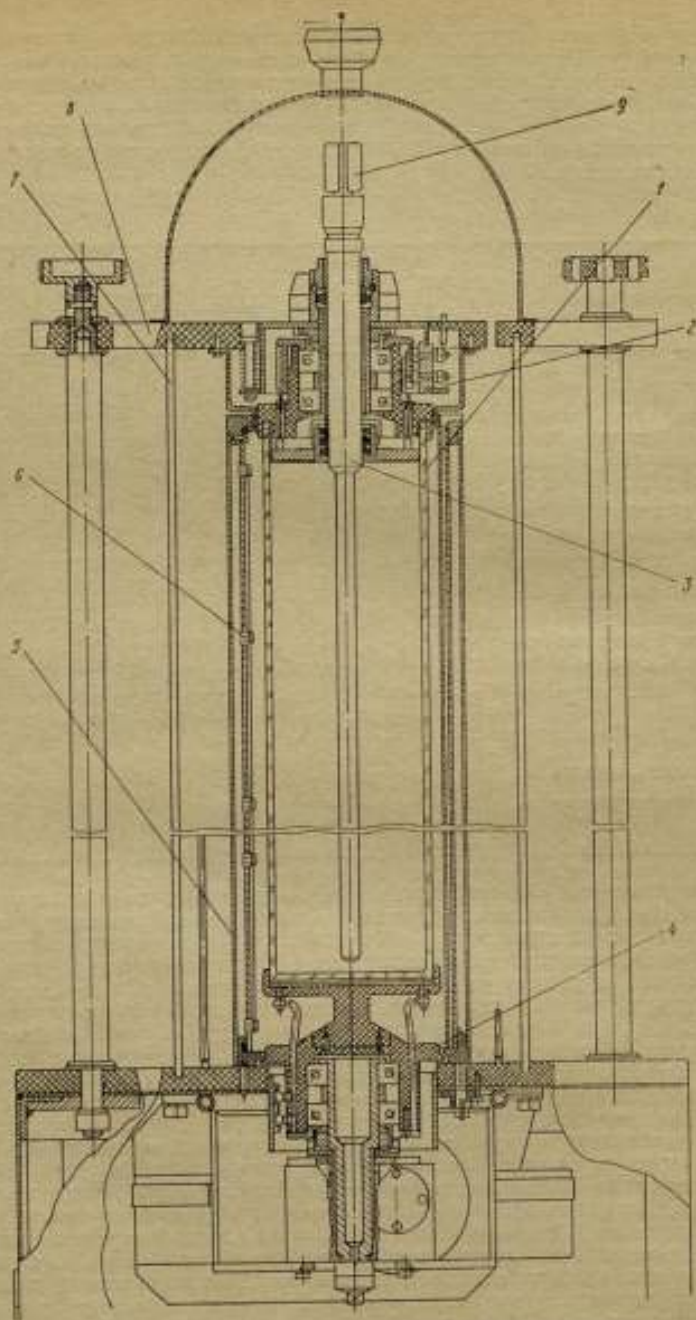


Рис. 2. Разрез ячейки установки „Кристалл-01“

1—контейнер; 2—узел герметизации; 3—термоблок; 4—воздушная опрессовка; 5—экран;
6—нагреватель; 7—экран; 8—панель; 9—коллектор

более узких и равномерных по высоте зон. После внесения этих изменений на установке УЗПС-03 была проведена очистка п-фторбензойной кислоты. Как показал анализ, содержание примесей уменьшилось после 70 зонных проходов с 99,7 до 99,99%. В дальнейшем опыт, накопленный при испытании установок УЗПС-01 и УЗПС-03, был использован при конструировании установки УЗПС-04, технические характеристики которой приведены в табл. 2.

Наиболее эффективно перемешивание осуществляется в установке для направленной кристаллизации, которые позволяют также производить очистку большего количества вещества, по сравнению с установками для зонной плавки. С целью увеличения производительности выпуска образцовых веществ создан макет установки для направленной кристаллизации «Кристалл-01М» (рис. 2). В табл. 2 приведены основные характеристики этой установки. Обогащенная примесью жидкая фракция (около 15% исходного объема) удаляется путем отсоса через центральную трубку.

При обычно используемых методах извлечение вещества сопровождается разрушением контейнеров, что связано с опасностью попадания осколков контейнера в очищенное вещество. Если при разгрузке очищенное вещество извлекают путем выплывания, то в этом случае необходимо учитывать возможность загрязнения продукта как в результате перегрева вещества, так и перемешивания основной массы продукта с остатками более грязных фракций.

Для устранения указанных источников загрязнений авторами был разработан метод высверливания с помощью специального бура, что обеспечивает одновременно с разгрузкой тонкое равномерное измельчение вещества. Весь процесс разгрузки производится в боксе в атмосфере очищенного и осушенного инертного газа.

Созданный комплекс аппаратуры, основные технические характеристики которой представлены в табл. 2, позволяет производить очистку термически стабильных и нестабильных жидких и твердых органических соединений. Возможность изменить основные параметры процесса разделения в широких пределах позволяет использовать в дальнейшем эти установки для изучения теории кристаллизационных методов разделения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рузиков Л. П., Веселая Г. Н. Об оценке ошибок при термодинамических расчетах. — Журнал физической химии, 1967, № 41.
2. McCullough J. P., Scott D. W. *Experimental Thermodynamics*. London, 1958, v. 1.
3. Cox J. D., Pilcher G. *Thermochemistry of organic and organometallic compounds*, 1970.
4. Стада Д., Вестрам Э., Зинке Г. *Химическая термодинамика органических соединений*. М. Мир, 1971.
5. Александров Ю. И., Юшкевич В. Ф. *Калориметрия сжигания органических веществ. Обзорная информация. Серия: «Метрология и измерительная техника в СССР»*, М., Изд-во ВНИИКИ, 1973.
6. Bates R., Wichers E. *Precise intercomparison of acids by differential potentiometric titration with hydrogen electrodes.* — *J. Res. NBS*, 1957, 591 № 1.
7. Александров Ю. И., Варганов В. П., Иванов А. К. Выбор метода расчета при определении чистоты органических веществ криометрическим методом. — Журнал аналитической химии, 1974, № 29, № 1.
8. Александров Ю. И., Новиков Г. А. Установка для очистки образцовых веществ методами зонной плавки и зонной сублимации. — Труды метрологических институтов СССР, 1974, вып. 155(215).
9. Александров Ю. И., Демидов В. П., Новиков Г. А. Установка для очистки органических веществ методом сублимации. — Труды метрологических институтов СССР, 1974, вып. 155(215).

10. Александров Ю. И. Методы получения и аттестации образцовых веществ для калориметрии сжигания. — Измерительная техника, 1974, № 5.

Поступила в редакцию 20/VI-1976 г.

УДК 543.8.088 : (548.737+678.043.5)

Ю. И. АЛЕКСАНДРОВ

ВНИИМ

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПРЕЦИЗИОННОГО АНАЛИЗА ЧИСТОТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯ

Аналитические методы подразделяют на сравнительные методы, требующие градуировки по образцовым веществам известного состава, и абсолютные, не требующие такой градуировки. Для аттестации этих образцовых веществ необходимо использовать абсолютные методы, к которым и относится криометрический, что обусловило его применение для решения метрологических задач [1—3]. К преимуществу криометрического метода относится также возможность определения содержания основного компонента в анализируемом образце без предварительных исследований по выяснению качественного и количественного состава присутствующих в нем примесей. Все это и предопределило выбор криометрического метода в качестве основного для аттестации образцовых веществ, разрабатываемых во ВНИИМ.

Результаты исследований теории криометрического метода, источников систематических и случайных погрешностей, и описание аппаратуры подробно изложены в работе [4].

С точки зрения термодинамики безразлично, какой процесс, плавление или кристаллизацию, используют для измерения температуры фазового перехода, связанной функционально с содержанием примесей. Вместе с тем многочисленными исследованиями доказано, что процесс перехода кристалла — расплав происходит настолько быстро, что перегрузку кристалла практически обнаружить не удается. В то же время процесс кристаллизации сопровождается значительными отклонениями от температуры термодинамического равновесия вследствие переохлаждения расплава [5, 6]. При этом глубина переохлаждения увеличивается по мере повышения степени чистоты вещества. Причиной таких значительных отклонений от температуры термодинамического равновесия является отличие кинетики кристаллизации от кинетики плавления. Как видно из сравнения относительных погрешностей измерений изменений температуры при кристаллизации и плавлении, в последнем случае эта погрешность будет по крайней мере в 10 раз меньше [4]. Поэтому для реализации криометрического метода была создана установка «Каскад-01», предназначенная для измерения температуры плавления вещества, размещенного в виде равномерного тонкого слоя вокруг термометра сопротивления [7]. В результате исследования этой установки, выполненного за последнее время, был внесен ряд изменений в ее конструкцию, а именно: был расширен рабочий интервал температур. Если в установке «Каскад-01» этот интервал был 50—250°C, то в модифицированной установке «Каскад-01М» рабочий интервал был расширен в область низких температур до 150°C. При этом объем анализируемого вещества уменьшен с 1,5 до 0,8 см³.

Проанализируем систематические и случайные погрешности, полученные на установке «Каскад-01М». Экспериментальные данные обрабатываются с помощью уравнения

$$\frac{N_2}{A} = \frac{T_1 - T_2}{1/f_2 - 1/f_1}, \quad (1)$$

где N_2 — суммарное содержание примесей; T_1 — температура, соответствующая фазовому равновесию для доли жидкой фазы f_1 ; T_2 — температура, соответствующая фазовому равновесию для доли жидкой фазы f_2 .

В этом случае предельная относительная случайная погрешность измерения содержания примесей рассчитывается по формуле

$$\frac{\delta N_2}{N_2} = \frac{\delta A}{A} + \frac{\delta(T_1 - T_2)}{T_1 - T_2} + \frac{\delta(1/f_2 - 1/f_1)}{1/f_2 - 1/f_1} \quad (2)$$

Погрешность, с которой известно значение криоскопической постоянной, следует рассматривать как систематическую для серии измерений. Погрешность измерения соотношения фаз в свою очередь определяется как

$$\frac{\delta(1/f_2 - 1/f_1)}{1/f_2 - 1/f_1} = \frac{2\delta Z}{Z_k - Z_0} + \frac{2\delta Z}{Z_{f_1} - Z_0} + \frac{2\delta Z}{Z_{f_2} - Z_0} + \frac{2\delta Z}{Z_{f_2} - Z_{f_1}} \quad (3)$$

где δZ — абсолютная погрешность измерения времени; Z_0 — время начала плавления; Z_k — время окончания плавления; Z_{f_1} , Z_{f_2} — время установления равновесия при f_1 и f_2 .

Рассчитаем предельную относительную случайную погрешность на примере анализа бензойной кислоты чистотой 99,98 мол.%. При скорости плавления $1,5 \cdot 10^{-4}$ г/с продолжительность плавления навески кислоты 0,9 г составит 6000 с. Погрешность измерения времени на установке «Каскад» не превышает 1 с, а чувствительность измерения температуры — $1 \cdot 10^{-3}$ К. При анализе более чистых веществ чувствительность может быть увеличена до $2 \cdot 10^{-4}$ К. Для расчета используем интервал доли жидкой фазы от 0,33 до 0,17. С учетом этих входных данных предельная относительная погрешность составляет 4,9%. Для серии из шести опытов экспериментальным путем найдено абсолютное среднее квадратическое отклонение $1 \cdot 10^{-3}$ мол.%, т. е. относительная погрешность 5%.

При использовании упрощенных уравнений для расчета содержания примесей вносится определенная систематическая погрешность. Округление правой части уравнения (1) до первой криоскопической постоянной приводит в нашем примере к относительной погрешности 0,01%, а ограничение степенного ряда при разложении левой части уравнения (1) только его первым членом дает относительную погрешность 0,1%.

Значительно больший вклад в суммарную систематическую погрешность вносят погрешности, с которой установлено значение криоскопической постоянной. Как правило, криоскопическая постоянная известна с погрешностью 5—10%. Для устранения этого источника систематической погрешности, а также для уменьшения систематической погрешности, обусловленной отклонением от термодинамического равновесия, необходимо использовать метод добавок [4].

При анализе высококичтых органических веществ вследствие образования твердых растворов систематическая погрешность может достигать 100%. Образование твердых растворов может быть выявлено, если провести две серии опытов, отличающихся скоростью кристаллизации анализируемого образца перед снятием кривой плавления. Обычно скорость кристаллизации бензойной кислоты устанавливается равной $1,5 \cdot 10^{-3}$ г/с. Поэтому во второй серии опытов скорость кристаллизации уменьшается в десять раз. Содержание примесей в образце после первой серии опытов было установлено равным $1,8 \cdot 10^{-2} \pm \pm 0,2 \cdot 10^{-2}$ мол.%, а для второй серии опытов — $1,6 \cdot 10^{-2} \pm \pm 0,2 \cdot 10^{-2}$ мол.%. Проверка статистической подконтрольности не обнаружила в данном случае систематического расхождения, обусловленного образованием твердых растворов.

Образование твердых растворов является основным ограничением применения криометрического метода для анализа высококичтых веществ. Перспективным направлением проведения анализа таких систем является получение однородных твердых растворов в результате мгновенной кристаллизации анализируемого вещества. Кривая плавления такого образца дает площадку, температура которой определяется суммой всех примесей, находящихся в анализируемом образце. Для определения их содержания уже нельзя использовать зависимость $T = \varphi(1/f)$ и, следовательно, необходимо вернуться к аб-

солотным измерениям температуры или для сохранения преимуществ относительных измерений использовать метод добавок.

В настоящее время перспективным является использование ЭВМ для обработки экспериментальных данных и оценки их достоверности [8—10]. Использование для расчетов уравнения гиперболы применительно к опытам плавления не дало ожидаемых результатов [9]. Отклонение зависимости $T = \varphi(1/f)$ от прямой приводит к погрешности при обработке данных по программе, предложенной в работе [10]. Все это было учтено авторами при выборе способов расчета и составлении программ для ЭВМ. Расчет производится с помощью зависимости $T = \varphi(T')$, построенной с учетом экспериментальной зависимости $T = \varphi(1/f)$ [11].

Для уменьшения систематической погрешности результатов анализа определялась чистота с использованием измерений диэлектрических свойств веществ при фазовом переходе [12], что позволяет контролировать постоянство скорости плавления вещества.

Выполненные исследования показали, что установка «Каскад-01М» позволяет анализировать бензойную кислоту, применяемую в качестве рабочих эталонов, с содержанием основного компонента $99,997 \pm 0,001$ мол.%, и п-фторбензойную кислоту — с содержанием $99,995 \pm 0,001$ мол.%

На основании теоретических и экспериментальных исследований криометрический метод рекомендован СЭВ (РС СЭВ 3624—72) как метод аттестации бензойной кислоты — первичного термометрического образцового вещества.

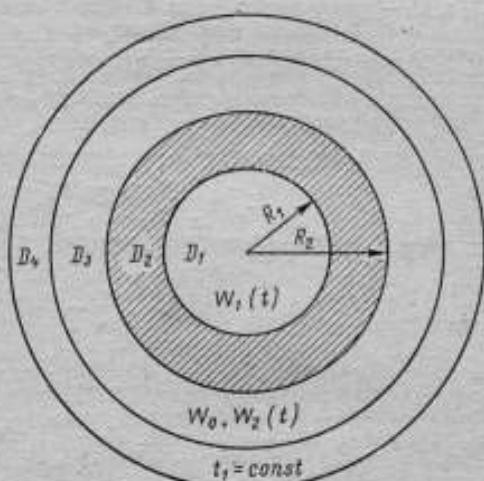
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cox J. D. Determination of the purity of high-purity organic materials: "Methods of determining purity in use in the Chemical Standards Division of N. P. L.—Proc. Soc. Anal. Chem., 1966, 3, № 4.
2. The Availability of standards reference materials.—Anal. Chem., 1964, 36, № 12.
3. Streiff A. J. Calorimetry as an analytical tool. Ann. № 6 Acad. Sci., 1966, 137, № 1.
4. Александров Ю. И. Точная криометрия органических веществ. Л., Химия, 1975.
5. Уббелодде А. Р. Плавление и кристаллическая структура. М., Мир, 1969.
6. Стрикленд-Констабл Р. Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. Л., Недра, 1971.
7. Александров Ю. И., Варганов В. П., Егоров И. И. и др. Определение чистоты органических веществ по кривым плавления. — Журнал аналитической химии, 1972, 27, № 3.
8. Chavret M., Clechet P., Merlin J.—C., Mise au point d'une nouvelle methode d'analyse thermometrique.—Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, № 10.
9. Loiseleur B., Clechet P., Merlin J.—C., Utilisation des calculatrices electroniques pour l'exploitation des donnees experimentales fournies par les methodes thermometriques de haute precision.—Bull. Soc. Chim. Fr., 1967, № 3.
10. Cisse Z., Loiseleur B., Clechet P. Analyse thermometrique: exploitation automatique de la methode de Skau.—Bull. Soc. Chim. Fr., 1971, № 1.
11. Александров Ю. И., Варганов В. П., Иванов А. К. Выбор методов расчета при определении чистоты органических веществ криометрическим методом. — Журнал аналитической химии, 1974, 29, № 1.
12. Александров Ю. И., Варганов В. П., Иванов А. К. О возможности использования диэлектрических свойств для определения чистоты органических веществ криометрическим методом. — Журнал аналитической химии, 1975, 30, № 5.

Поступила в редакцию 20VII-1976 г.

ОБ ОДНОЙ СИСТЕМАТИЧЕСКОЙ ПОГРЕШНОСТИ АБСОЛЮТНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ

При абсолютных определениях теплоты сгорания веществ пространственно-временное поле калориметра при градуировке отличается от поля в опыте по сжиганию вещества, что приводит к появлению систематической погрешности определения величины теплоты сгорания [1]. Цель данной статьи — получить оценку величины этой систематической погрешности, исходя из аналитических выражений для температурного поля калориметра с изотермической оболочкой. Причиной отличия температурного поля в калориметре при градуировке от температурного поля при сжигании является то, что при градуировке источник тепловой энергии (электронагреватель) находится в воде, а при сжигании тепло выделяется внутри бомбы. Кроме того, длительности процессов выделения тепла и зависимость мощности тепловыделения от времени различны в двух опытах. Влияние первого фактора можно учесть, дополнив предложенную в [2] модель (см. рисунок) источником мощности $w_2(t)$, моделирующим электронагреватель, и источником $w_1(t)$, моделирующим тепловыделение при сжигании. Различие зависимостей мощности тепловыделения от времени в этих двух случаях можно учесть путем моделирования этих зависимостей импульсами, имеющими форму равнобоковых трапеций различной амплитуды и длительности. Аналитические выражения для температурных полей при градуировке и сжигании имеют следующий вид:



Модель калориметра

$$\begin{aligned}
 \theta_2(r, t) = & t_1 + \frac{w_0}{\alpha S_2} + t_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n(r) R_2}{r b_n} (w_0 + w_3) \exp\left(-\frac{\mu_n^2 a t}{R_2^2}\right) + \\
 & + t_0 \int_0^{\frac{a t}{R_2^2}} \frac{\partial w_3}{\partial \tau} \left[\frac{1}{\omega} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n(r) R_2}{r b_n} \exp\left(-\mu_n^2 \frac{a t}{R_2^2} - \tau\right) \right] d\tau, \quad (1)
 \end{aligned}$$

$$\theta_1(r, t) = t_1 + \frac{w_0}{\alpha S_2} + t_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n(r) R_2}{r b_n} (w_0 + w_0^2) \exp\left(\frac{\mu_n^2 a t}{R_2^2}\right) + \\ + t_0 \int_0^{\frac{at}{R_2^2}} \frac{dw_1}{dw} \left[\frac{1}{w} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n(r)}{r b_n} R_2 \exp\left(-\mu_n^2 \frac{at}{R_2^2} - \tau\right) \right] d\tau; \quad (2)$$

где r — радиальная координата; t — время; t_1 — температура изотермической оболочки; t_0 — начальная температура бомбы; w_0 — постоянная мощность теплового выделения (мешалка); α и λ — температуропроводность и теплопроводность материала, из которого изготовлена бомба;

$$r_1 = \frac{R_1}{R_2}; \quad h_1 = \frac{R_2 \lambda S_1}{\alpha C_1}; \quad h_2 = \frac{R_2 \lambda S_2}{\alpha C_2}; \quad \beta = \frac{t_1 - t_0}{t_0}; \quad w = \frac{\alpha S_2 R_2^2}{\alpha C_2};$$

C_1 , C_2 и C_3 — теплоемкость воды, бомбы и содержимого внутренней полости бомбы; α — коэффициент теплообмена между оболочкой и поверхностью калориметра; S_2 — площадь поверхности калориметра; S_1 и S_2 — площади внутренней и внешней поверхности бомбы; R_1 и R_2 — радиальные координаты внутренней и внешней поверхности бомбы; μ_n — положительные корни характеристического уравнения:

$$\sin \mu (r-1) [\mu^4 r_1 + \mu^2 (h_1 h_2 r_1 - h_1 - r_1 w - h_2 r_1) + h_1 w + h_1 h_2] + \\ + \cos \mu (r_1 - 1) [\mu^2 (h_1 r_1 - h_2 r_1) - \mu (h_1 h_2 r_1 + h_1 r_1 w) + h_1 h_2] = 0;$$

$$a_n(r) = \sin \mu_n \left(r_1 - \frac{r}{R_2} \right) \left(\frac{h_1}{r_1^2} - \frac{\mu_n^2}{r_1} \right) - \frac{h_1}{r_1} \cos \mu_n \left(r_1 - \frac{r}{R_2} \right) \mu_n;$$

$$b_n = \frac{1}{\mu_n^2} \left\{ \left[\left(1 - \frac{h_2}{2} \right) \cos \mu_n + \sin \mu_n \left(\frac{w}{2\mu_n} - \frac{\mu_n}{2} \right) \right] \left[\sin \mu_n r_1 \left(\frac{\mu_n^2}{r_1} - \frac{h_1}{r_1^2} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{h_1}{r_1} \mu_n \cos \mu_n r_1 \right] - \left[\frac{\mu_n}{2} \cos \mu_n r_1 + \sin \mu_n r_1 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{h_1}{2} \right) \right] \right\} \times \\ \times [h_2 \mu_n \sin \mu_n + \mu_n \cos \mu_n (w + h_2 - \mu_n^2)] + \left[\left(\frac{h_1}{r_1^2} - \frac{\mu_n^2}{r_1} \right) \cos \mu_n r_1 + \right. \\ \left. + \frac{h_1}{r_1} \mu_n \sin \mu_n r_1 \right] \left[\left(1 - \frac{h_2}{2} \right) \sin \mu_n + \cos \mu_n \left(\frac{\mu_n}{2} - \frac{w}{2\mu_n} \right) \right] + \\ + \left[\frac{1}{r_1} \cos \mu_n r_1 - \sin \mu_n r_1 \left(\frac{h_1}{r_1} + \frac{\mu_n}{2} \right) \right] [\mu_n h_2 \sin \mu_n + \cos \mu_n (w + h_2 - \mu_n^2)]; \\ c_n(r) = (w + h_2 - \mu_n^2) \sin \mu_n \left(\frac{r}{R_2} - 1 \right) - \mu_n h_2 \cos \mu_n \left(\frac{r}{R_2} - 1 \right).$$

Аналитические выражения (1) и (2) отражают тот факт, что в калориметре всегда существуют неравномерные температурные поля, различные при градуировке и опыте сжигания. Тем не менее методика расчета неизвестного количества теплоты с помощью теплового эквивалента калориметра основана на том, что свойства калориметра подобны свойствам однородного и изотермического тела с постоянной теплоемкостью, в котором отсутствуют градиенты температуры. Тепловой эквивалент рассчитывается по результатам градуировки по формуле

$$H = \frac{Q_{изв}}{\Delta T_1}, \quad (3)$$

где $Q_{изв}$ — известное количество теплоты, введенное в калориметр при градуировке; ΔT_1 — подъем температуры за время главного периода.

Для однородного изотропного тела $H \equiv C$ для реального калориметра в силу неравномерности температурного поля, H становится функцией теплового процесса, протекающего при градуировке.

Неизвестное количество теплоты, введенное в калориметр при сжигании, рассчитывается по формуле

$$Q_{\text{введен}} = H \Delta T_2 + Q_3, \quad (4)$$

где ΔT_2 — подъем температуры при сжигании, Q_3 — тепловой эффект, обусловленный побочными процессами (теплообменом с окружающей средой и тепловыделением мешалки) и определяемый расчетным путем.

Для однородного изотропного тела, когда $H \equiv C$, формула (4) отражает закон сохранения энергии; применение этой формулы для расчета неизвестного количества теплоты, введенного в реальный калориметр, в котором всегда существуют градиенты температуры обуславливает появление систематической погрешности. Получим выражение для этой систематической погрешности. Пусть при градуировке калориметра источником мощностью $w_2(t)$ выделено за время работы нагревателя t_2 количество теплоты $Q_2 = \int_0^{t_2} w_2(t) dt$;

при этом температурное поле системы $\theta_2(r, t)$ описывается выражением (1). В соответствии с соотношением (3) тепловой эквивалент

$$H = \frac{\int_0^{t_2} w_2(t) dt - \alpha S_2 \int_0^{t_2} [\theta_2(1, t) - t_\infty] dt}{\theta_2(1, t) - \theta_2(1, 0)}, \quad (5)$$

где t_2 — время окончания главного периода при градуировке; $\theta_2(1, t)$ — температура воды; $t_\infty = t_1 + \frac{w_0}{\alpha S_2}$.

Поскольку при всех $t > t_2$ имеет место баланс энергии

$$\int_0^{t_2} w_2(t) dt = C_3 [\theta_2(1, t) - \theta_2(1, 0)] + C_2 [\bar{\theta}_2(t) - \bar{\theta}_2(0)] + C_1 [\theta_2(r_1, t) - \theta_2(r_1, 0)] + \alpha S_2 \int_0^t [\theta_2(1, t) - t_\infty] dt, \quad (6)$$

где $\theta_2(r_1, t)$ — температура внутренней полости бомбы; $\bar{\theta}_2(t)$ и $\bar{\theta}_2(0)$ — средние по объему температуры бомбы в моменты времени t и $t=0$, то

$$H = C_3 + C_2 \frac{[\bar{\theta}_2(t) - \bar{\theta}_2(0)]}{[\theta_2(1, t_2) - \theta_2(1, 0)]} + C_1 \frac{[\theta_2(r_1, t_2) - \theta_2(r_1, 0)]}{[\theta_2(1, t_2) - \theta_2(1, 0)]}, \quad (7)$$

т. е. H не есть сумма теплоемкостей C_1 , C_2 и C_3 ; она зависит от всех параметров, влияющих на $\theta_2(r, t)$ и в частности, является функцией длительности главного периода.

Пусть источник мощностью $w_1(t)$ за время t_1 (время сгорания вещества) выделил количество теплоты $Q_1 = \int_0^{t_1} w_1(t) dt$; при этом температурное поле системы $\theta_1(r, t)$ описывается выражением (2).

Согласно (4) теплоту сгорания вещества Q_1 следует считать равной

$$Q_1' = H [\theta_1(1, t_1) - \theta_1(1, 0)] + \alpha S_2 \int_0^{t_1} [\theta_1(1, t) - t_\infty] dt, \quad (8)$$

где t_1 — длительность главного периода при сжигании.

Очевидно, что разница между Q_1 и Q_1' и есть искомая систематическая погрешность

$$\Delta Q_{\text{сист}} = Q_1 - Q_1' = \int_0^{t_2} w_1 dt - \left\{ C_3 + C_2 \frac{[\bar{\theta}_2(t_2) - \bar{\theta}_2(0)]}{[\theta_2(1, t_2) - \theta_2(1, 0)]} + \right. \\ \left. + C_1 \frac{[\theta_2(r_1, t_2) - \theta_2(r_1, 0)]}{[\theta_2(1, t_2) - \theta_2(1, 0)]} \right\} [\bar{\theta}_1(1, t_1) - \bar{\theta}_1(1, 0)] + \alpha S_3 \int_0^{t_2} [\theta_1(1, t) - t_m] dt. \quad (9)$$

Поскольку при всех $t > t_1$ для опыта сжигания баланс энергии

$$\int_0^{t_2} w_1(t) dt = C_2 [\bar{\theta}_1(1, t) - \bar{\theta}_1(1, 0)] + C_2 [\bar{\theta}_1(t) - \bar{\theta}_1(0)] + \\ + C_1 [\theta_1(r_1, t) - \theta_1(r_1, 0)] + \alpha S_3 \int_0^t [\theta_1(1, t) - t_m] dt. \quad (10)$$

то на основании (9) и (10) следует, что $Q_1 = Q_1'$ и $\Delta Q_{\text{сист}} = 0$ только в том случае, когда выполняются следующие равенства:

$$\bar{\theta}_1(t_1) = \theta_1(1, t_1); \quad \theta_2(r_1, t_2) = \theta_2(1, t_2); \quad \bar{\theta}_2(t_2) = \theta_2(1, t_2); \\ \bar{\theta}_1(0) = \theta_1(1, 0); \quad \theta_2(r_1, 0) = \theta_2(1, 0); \\ \bar{\theta}_2(0) = \theta_2(1, 0); \quad \theta_1(1, 0) = \theta_1(r_1, 0).$$

т. е. нет градиентов температуры.

Оценим величину погрешности $\Delta Q_{\text{сист}}$ численно. Для этого воспользуемся аналитическими выражениями (1) и (2), в которых все коэффициенты рассчитаны, исходя из конкретных параметров эталонного калориметра. Подставив эти выражения в формулу (9), получим $\Delta Q_{\text{сист}}$ для заданных значений длительностей главных периодов t_1 и t_2 . В таблице приведена погрешность $\Delta Q_{\text{сист}}$ в зависимости от длительности главных периодов градуировки сжигания. Как видно, $\Delta Q_{\text{сист}}$ убывает с ростом длительности главных периодов и становится меньше 0,001% от значения $Q_1 = 26432$ Дж при $t_1 = t_2 = 980$ с.

Длительность главного периода, с	$\Delta Q_{\text{сист}}$, Дж	$\frac{\Delta Q_{\text{сист}}}{Q_1}$, %
$t_1 = t_2 = 200$	1,27	0,004
$t_1 = t_2 = 720$	0,63	0,002
$t_1 = t_2 = 980$	0,31	0,001

Таким образом, с помощью аналитических выражений для температурных полей модели калориметра, позволяющей учитывать различие температурных полей при градуировке и сжигании, удалось получить количественную оценку систематической погрешности, обусловленной этим различием полей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Олейник Б. Н. Точная калориметрия. М., Изд-во стандартов, 1973.
2. Satohiro T. Theory of Heat-Flow Calorimeter.—Analytical Chemistry 1973, v. 46.

Поступила в редакцию 26/VII-1979 г.

О ПОПРАВКЕ, ОБУСЛОВЛЕННОЙ ПРИМЕСЯМИ К ТЕРМОМЕТРИЧЕСКОМУ ГАЗУ

Термодинамическая температура по шкале Кельвина в диапазоне 4—1400 К определяется наиболее точно с помощью газового термометра. При этом к его показаниям необходимо вводить поправку, учитывающую отклонение рабочего газа от идеального. Эта поправка находится с помощью известного вириального уравнения состояния реального газа, в котором его отклонение от идеальности выражено рядом убывающих по величине поправочных членов, содержащих второй (B_μ), третий (C_μ) и т. д. коэффициенты, называемые вириальными. Точность знания поправки зависит от погрешности определения этих вириальных коэффициентов, причем чаще всего требуется учитывать второй вириальный коэффициент и реже — третий (в основном при температурах ниже 273,15 К).

Виральные коэффициенты зависят только от рода молекул и от температуры газа и связаны с характером межмолекулярного взаимодействия: второй вириальный коэффициент выражает парные, третий — тройные и т. д. столкновения молекул. Поэтому значение вириальных коэффициентов может изменяться при данной температуре в зависимости от того, сталкиваются ли молекулы одинакового или разного рода. Если не принимать это во внимание, то можно допустить ощутимую погрешность в определении поправки на неидеальность газа при наличии в нем примесей.

Если в данном газе (назовем его чистым) присутствуют другие компоненты, то виральные коэффициенты смеси будут по своим значениям отличаться от коэффициентов для чистого газа в зависимости от степени концентрации и характера компонент смеси. В связи с этим необходимо оценить степень искажения вириальных коэффициентов (прежде всего, второго), обусловленного наличием в чистом газе малых примесей, и определить поправку к температуре, связанную с этим эффектом, а также сформулировать требования к степени очистки рабочего газа от примесей с тем, чтобы учет неидеальности газа проводился достаточно точно.

Виральное уравнение состояния смеси газов может быть получено методом статистической суммы. Как показал Майер [1], уравнение смеси газов из ν компонент можно (подобно чистому газу) представить в виде

$$\frac{PV_\mu}{RT} = 1 + \frac{B_\mu^{cm}(T)}{V_\mu} + \frac{C_\mu^{cm}(T)}{V_\mu^2} + \dots \quad (1)$$

где виральные коэффициенты $B_\mu^{cm}(T)$, $C_\mu^{cm}(T)$... определяются соотношениями:

$$B_\mu^{cm}(T) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} x_\alpha x_\beta B_{\alpha\beta}(T); \quad (2)$$

$$C_\mu^{cm}(T) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \sum_{\gamma=1}^{\nu} x_\alpha x_\beta x_\gamma C_{\alpha\beta\gamma}(T). \quad (3)$$

Здесь $x_j = \frac{N_j}{N_c}$ — молярная доля j -й компоненты в газовой смеси или

$$x_j = \frac{N_j/N_{Av}}{N_c/N_{Av}} = \frac{n_j}{n_c}.$$

Полное число молекул в смеси $N_c = \sum_{j=1}^v N_j$, так что число молей в смеси

$$n_c = \frac{N_c}{N_{Av}} = \sum_{j=1}^v \frac{N_j}{N_{Av}} = \sum_{j=1}^v n_j$$

$$\sum_{j=1}^v x_j = 1. \quad (4)$$

Следует подчеркнуть, что газы в смеси ведут себя таким образом, что, например, коэффициент $B_{\alpha\alpha}(T)$, входящий под знак суммы (2), выражает собой второй вириальный коэффициент для чистой α -компоненты, $B_{\alpha\beta}(T)$ — второй вириальный коэффициент, вычисленный для потенциала $\Phi_{\alpha\beta}(r_{12})$ взаимодействия между молекулами компонент α и β

$$B_{\alpha\beta}(T) = -\frac{N_{Av}}{2V} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} f_{12}^{\alpha\beta} dr_1 dr_2,$$

где N_{Av} — число Авогадро.

При этом функция

$$f_{ij}^{\alpha\beta} = \exp\left(-\frac{\Phi_{ij}^{\alpha\beta}}{kT}\right) - 1.$$

(Индексы α и β указывают на принадлежность молекул i и j химическим компонентам α и β).

Аналогичным образом можно записать третий вириальный коэффициент

$$C_{\alpha\beta\gamma}(T) = -\frac{N_{Av}^3}{3V} \iiint f_{12}^{\alpha\beta} f_{13}^{\alpha\gamma} f_{23}^{\beta\gamma} dr_1 dr_2 dr_3.$$

Здесь $B_{\alpha\beta}(T)$ и $C_{\alpha\beta\gamma}(T)$ — остаются неизменными для любых перестановок индексов; пределы интегрирования соответствуют физическим размерам резервуара объемом V , внутри которого могут находиться молекулы газа, и $C_{\alpha\alpha\alpha}$ — третий вириальный коэффициент для чистой компоненты α .

Из уравнения (1) определим температуру

$$T = \frac{PV_{\mu}}{R} \left[1 + \frac{B_{\mu}^{CM}(T)}{V_{\mu}} + \frac{C_{\mu}^{CM}(T)}{V_{\mu}^2} + \dots \right]^{-1} = L(T). \quad (5)$$

Особенность этого равенства состоит в том, что оно не полностью решено относительно неизвестной T . Однако это не мешает найти значение T , если ряд в квадратных скобках сходится. В этом случае члены ряда, содержащие неизвестную T , являются убывающими по величине поправками и потому решение (5) может быть получено с требуемой точностью путем выполнения необходимого числа итераций.

Как известно, хорошая сходимость ряда (5) обеспечивается при низких и умеренных плотностях газа, с которыми сталкиваются в прецизионной термометрии.

Следовательно, прибегая к методу последовательных приближений, найдем:

$$\text{для 1-го приближения } T_1 = \frac{PV_{\mu}}{R},$$

$$\text{» 2-го » } T_2 = L(T_1),$$

.....

для $(r+1)$ -го приближения $T_{r+1} = L(T_r)$.

Примем, что это приближение выражает с допустимой погрешностью искомую температуру T_d смеси, т. е. пусть

$$|T_d - T_{r+1}| \leq (\Delta T)_{\text{доп}} \quad (6)$$

Тогда можно считать, что

$$T_d \approx \frac{PV_\mu}{R} \left[1 + \frac{B_\mu^{\text{CM}}(T_r)}{V_\mu} + \frac{C_\mu^{\text{CM}}(T_r)}{V_\mu^2} + \dots \right] = L_A(T_r) \quad (7)$$

Если вместо смеси в том же количестве взять однородный газ вида $S(x_1=1, x_2=x_3=\dots, x_{i-1}=x_{i+1}=x_i=0)$, то после аналогичных итераций для чистого газа получим

$$T_A \approx \frac{PV_\mu}{R} \left[1 + \frac{B_{SS}(T_r)}{V_\mu} + \frac{C_{SSS}(T_r)}{V_\mu^2} + \dots \right]^{-1} = L_S(T_r) \quad (8)$$

Пусть T_d есть численное значение искомой температуры T_A , созданной в термостате, найденное посредством определения по уравнению (7) температуры данной газовой смеси, находящейся в тепловом равновесии с термостатом, имеющей параметры $n_c, P, V_\mu, B_\mu^{\text{CM}}, C_\mu^{\text{CM}}, \dots$

Однако, если при таком определении применить уравнение (8) (хотя фактически измерения проводились со смесью), то будет получена искаженная по сравнению с T_d оценка значения искомой температуры T_A , поскольку в этом случае не будет принято во внимание то, что наряду с основной компонентой S в смеси присутствуют еще и другие $v-1$ компоненты.

Обозначим искаженное значение температуры T_A через T_H . Тогда

$$T_H \approx \frac{PV_\mu}{R} \left[1 + \frac{B_{SS}(T_r)}{V_\mu} + \frac{C_{SSS}(T_r)}{V_\mu^2} + \dots \right]^{-1} = L_H(T_r) \quad (9)$$

Вклад (влияние) $v-1$ компонент в T_d учтем введением поправки ΔT_c :

$$T_d = T_H + \Delta T_c \quad (10)$$

В дальнейшем будем считать, что

$$x_2 \gg x_1, x_3 \dots x_n \dots x_{\beta} \dots x_{\alpha-1}, x_{\alpha+1} \dots x_t \dots x_v \quad (11)$$

В соответствии с равенствами (7), (9) и (10) получим

$$\begin{aligned} \Delta T_c \approx T_d - T_H &= \frac{PV_\mu}{R} \left\{ \left[1 + \frac{B_\mu^{\text{CM}}(T_r)}{V_\mu} + \frac{C_\mu^{\text{CM}}(T_r)}{V_\mu^2} + \dots \right]^{-1} - \right. \\ &\quad \left. - \left[1 + \frac{B_{SS}(T_r)}{V_\mu} + \frac{C_{SSS}(T_r)}{V_\mu^2} + \dots \right]^{-1} \right\} = \\ &= \frac{PV_\mu}{R} \left\{ \left[1 + \frac{\sum_{\alpha=1}^v \sum_{\beta=1}^v B_{\alpha\beta}(T_r) x_\alpha x_\beta}{V_\mu} + \frac{\sum_{\alpha=1}^v \sum_{\beta=1}^v \sum_{\gamma=1}^v C_{\alpha\beta\gamma}(T_r) x_\alpha x_\beta x_\gamma}{V_\mu^2} + \dots \right]^{-1} - \right. \\ &\quad \left. - \left[1 + \frac{B_{SS}(T_r)}{V_\mu} + \frac{C_{SSS}(T_r)}{V_\mu^2} + \dots \right]^{-1} \right\}. \quad (12) \end{aligned}$$

Используя сокращенные обозначения

$$\frac{\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} B_{\alpha\beta}(T_r) x_{\alpha} x_{\beta}}{V_{\mu}} + \frac{\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \sum_{\gamma=1}^{\nu} C_{\alpha\beta\gamma}(T_r) x_{\alpha} x_{\beta} x_{\gamma}}{V_{\mu}^2} + \dots = \epsilon_{cm} < 1 \quad (13)$$

и

$$\frac{B_{ss}(T_r)}{V_{\mu}} + \frac{C_{sss}(T_r)}{V_{\mu}^2} + \dots = \epsilon_s < 1, \quad (14)$$

получим

$$T_A = \frac{PV_{\mu}}{R} (1 + \epsilon_{cm})^{-1}; \quad T_H = \frac{PV_{\mu}}{R} (1 + \epsilon_s)^{-1}; \quad (15)$$

$$\Delta T_c = T_A - T_H = \frac{PV_{\mu}}{R} [(1 + \epsilon_{cm})^{-1} - (1 + \epsilon_s)^{-1}]. \quad (16)$$

или

$$\Delta T_c = \frac{PV_{\mu}}{R} (\epsilon_s - \epsilon_{cm}) [1 - (\epsilon_s + \epsilon_{cm}) + (\epsilon_s^2 + \epsilon_s \epsilon_{cm} + \epsilon_{cm}^2) - \dots]. \quad (17)$$

Если эту же смесь привести в тепловое равновесие с другим термостатом, имеющим некоторую опорную температуру с приписанным ей значением T_0 , то

$$\begin{aligned} T_0 &= \frac{P_0 V_{\mu 0}}{R} \left[1 + \frac{B_{\mu}^{cm}(T_{0r})}{V_{\mu 0}} + \frac{C_{\mu}^{cm}(T_{0r})}{V_{\mu 0}^2} + \dots \right]^{-1} = \\ &= \frac{P_0 V_{\mu 0}}{R} \left[1 + \frac{\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} B_{\alpha\beta}(T_{0r}) x_{\alpha} x_{\beta}}{V_{\mu 0}} + \frac{\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \sum_{\gamma=1}^{\nu} C_{\alpha\beta\gamma}(T_{0r}) x_{\alpha} x_{\beta} x_{\gamma}}{V_{\mu 0}^2} + \dots \right]^{-1} = \\ &= L_0(T_{0r}). \end{aligned} \quad (18)$$

Обозначив

$$\frac{\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} B_{\alpha\beta}(T_{0r}) x_{\alpha} x_{\beta}}{V_{\mu 0}} + \frac{\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \sum_{\gamma=1}^{\nu} C_{\alpha\beta\gamma}(T_{0r}) x_{\alpha} x_{\beta} x_{\gamma}}{V_{\mu 0}^2} + \dots = \epsilon_{cm}^0 \quad (19)$$

найдем

$$T_0 \approx \frac{P_0 V_{\mu 0}}{R} (1 + \epsilon_{cm}^0)^{-1} = \frac{P_0 V_{\mu 0}}{R} [1 - \epsilon_{cm}^0 + (\epsilon_{cm}^0)^2 - (\epsilon_{cm}^0)^3 + \dots] = L_0(T_{0r}). \quad (20)$$

Значение постоянной

$$R = \frac{P_0 V_{\mu 0}}{T_0} (1 + \epsilon_{cm}^0)^{-1} = \frac{PV_{\mu 0}}{T_0} [1 - \epsilon_{cm}^0 + (\epsilon_{cm}^0)^2 - \dots] \quad (21)$$

подставим в формулу для поправки

$$\begin{aligned} \Delta T_c = T_A - T_H &= T_0 \frac{PV_{\mu}}{P_0 V_{\mu 0}} (1 + \epsilon_{cm}^0) (\epsilon_s - \epsilon_{cm}) [1 - (\epsilon_s + \epsilon_{cm}) + \\ &+ (\epsilon_s^2 + \epsilon_s \epsilon_{cm} + \epsilon_{cm}^2) - \dots]. \end{aligned} \quad (22)$$

Будем считать, что данная смесь газов находится при T_d и T_0 в сосуде, обладающем достаточно хорошо фиксированным объемом V_c . Тогда $V_c = n_c V_{\mu} \approx n_{c0} V_{\mu 0}$ что при $n_c = n_{c0}$ дает

$$V_{\mu} \approx V_{\mu 0} = \frac{V_c}{n_c} \quad (23)$$

если учтено влияние различных источников деформации объема V_c . На этом основании вместо (17) и (22) получим два варианта общего вида формулы для поправки:

$$\begin{aligned} \Delta T_c &= T_d - T_n = \frac{PV_c}{n_c R} (\varepsilon_s - \varepsilon_{cm}) [1 - (\varepsilon_s + \varepsilon_{cm}) + (\varepsilon_s^2 + \varepsilon_s \varepsilon_{cm} + \varepsilon_{cm}^2) - \dots] = \\ &= T_n (\varepsilon_s - \varepsilon_{cm}) (1 + \varepsilon_s) [1 - (\varepsilon_s + \varepsilon_{cm}) + (\varepsilon_s^2 + \varepsilon_s \varepsilon_{cm} + \varepsilon_{cm}^2) - \dots] = \\ &= T_d (\varepsilon_s - \varepsilon_{cm}) (1 + \varepsilon_{cm}) [1 + (\varepsilon_s + \varepsilon_{cm}) + (\varepsilon_s^2 + \varepsilon_s \varepsilon_{cm} + \varepsilon_{cm}^2) - \dots] \quad (24) \end{aligned}$$

$$\Delta T_c = T_d - T_n = T_0 \frac{P}{P_0} (1 + \varepsilon_{cm}^0) (\varepsilon_s - \varepsilon_{cm}) [1 - (\varepsilon_s + \varepsilon_{cm}) + (\varepsilon_s^2 + \varepsilon_s \varepsilon_{cm} + \varepsilon_{cm}^2) - \dots] \quad (25)$$

поскольку

$$T_n \approx \frac{PV_c}{n_c R} (1 + \varepsilon_s)^{-1}, \quad T_d \approx \frac{PV_c}{n_c R} (1 + \varepsilon_{cm})^{-1}, \quad T_0 \approx \frac{P_0 V_c}{n_c R} (1 + \varepsilon_{cm}^0) \quad (26)$$

Формулы (24) и (25) идентичны, если учесть, что согласно (26)

$$\frac{T_n}{T_0} = \frac{P}{P_0} \frac{(1 + \varepsilon_{cm}^0)}{(1 + \varepsilon_s)} \quad \text{и} \quad \frac{T_d}{T_0} = \frac{P}{P_0} \frac{(1 + \varepsilon_{cm}^0)}{(1 + \varepsilon_{cm})} \quad (27)$$

На основании равенств (13) и (14) можно написать

$$\begin{aligned} \varepsilon_s - \varepsilon_{cm} &= \frac{1}{V_{\mu}} \left[B_{ss} (T_f) - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} x_{\alpha} x_{\beta} B_{\alpha\beta} (T_f) \right] + \\ &+ \frac{1}{V_{\mu}^2} \left[C_{sss} (T_f) - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \sum_{\gamma=1}^{\nu} x_{\alpha} x_{\beta} x_{\gamma} C_{\alpha\beta\gamma} (T_f) \right] + \dots \quad (28) \end{aligned}$$

Выделим из-под знака суммы члены, относящиеся только к чистой компоненте рода S , т. е.

$$\begin{aligned} \varepsilon_s - \varepsilon_{cm} &= \frac{1}{V_{\mu}} \left[(1 - x_s^2) B_{ss} (T_f) - \left(\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} x_{\alpha} x_{\beta} B_{\alpha\beta} (T_f) \right)_{\alpha=\beta \neq s} \right] + \\ &+ \frac{1}{V_{\mu}^2} \left[(1 - x_s^3) C_{sss} (T_f) - \left(\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \sum_{\gamma=1}^{\nu} x_{\alpha} x_{\beta} x_{\gamma} C_{\alpha\beta\gamma} (T_f) \right)_{\alpha=\beta=\gamma \neq s} \right] + \dots \end{aligned}$$

где индексы $\alpha=\beta \neq s$ и $\alpha=\beta=\gamma \neq s$ указывают на то, что при разворачивании суммы следует отбросить члены, содержащие B_{ss} , C_{sss} ... (они вошли в состав слагаемых, стоящих перед суммами в каждой из квадратных скобок).

Поскольку $\sum_{j=1}^{\nu} x_j = 1$, то $x_s = 1 - \sum_{j=1}^{\nu} x_{j \neq s}$. Отметим, что индексы j, α, β, γ могут принимать все значения от 1 до ν (1, 2, ..., α , ..., s , ..., β , ..., t , ..., ν). Следовательно,

$$1 - x_s^2 = 1 - \left(1 - \sum_{j=1}^{\nu} x_{j \neq s}\right)^2 = 2 \sum_{j=1}^{\nu} x_{j \neq s} - \left(\sum_{j=1}^{\nu} x_{j \neq s}\right)^2;$$

$$1 - x_s^3 = 1 - \left(1 - \sum_{j=1}^{\nu} x_{j \neq s}\right)^3 = 3 \left(\sum_{j=1}^{\nu} x_{j \neq s}\right) - 3 \left(\sum_{j=1}^{\nu} x_{j \neq s}\right)^2 + \left(\sum_{j=1}^{\nu} x_{j \neq s}\right)^3,$$

и поэтому

$$\begin{aligned} \varepsilon_s - \varepsilon_{\text{см}} = & \frac{1}{V_{\nu}} \left\{ 2B_{ss}(T_r) \sum_{j=1}^{\nu} x_{j \neq s} - \left[\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} x_{\alpha} x_{\beta} B_{\alpha\beta}(T_r) \right]_{\alpha=\beta \neq s} - \right. \\ & \left. - \left(\sum_{j=1}^{\nu} x_{j \neq s}\right)^2 B_{ss}(T_r) \right\} + \frac{1}{V_{\nu}^2} \left\{ 3C_{sss}(T_r) \sum_{j=1}^{\nu} x_{j \neq s} - \right. \\ & \left. - \left[\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \sum_{\gamma=1}^{\nu} x_{\alpha} x_{\beta} x_{\gamma} C_{\alpha\beta\gamma}(T_r) \right] - \left[\left(3 \sum_{j=1}^{\nu} x_{j \neq s}\right)^2 - \right. \right. \\ & \left. \left. - \left(\sum_{j=1}^{\nu} x_{j \neq s}\right)^3 \right] C_{sss}(T_r) \right\} + \dots \quad (29) \end{aligned}$$

Таким образом, искомая поправка в общем виде определяется равенствами (24) или (25) и (29).

Найдем приближенное выражение для поправки. Для этого:

1) будем учитывать только вторые вириальные коэффициенты. Тогда

$$\varepsilon_{\text{см}} \approx \frac{\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} B_{\alpha\beta}(T_r) x_{\alpha} x_{\beta}}{V_{\mu}}; \quad \varepsilon_s \approx \frac{B_{ss}(T_r)}{V_{\mu}};$$

$$\varepsilon_{\text{см}}^0 \approx \frac{\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} B_{\alpha\beta}(T_{0r}) x_{\alpha} x_{\beta}}{V_{\mu 0}} \quad \text{и}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_s - \varepsilon_{\text{см}} \approx & \frac{1}{V_{\mu}} \left\{ 2B_{ss}(T_r) \sum_{j=1}^{\nu} x_{j \neq s} - \left[\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} x_{\alpha} x_{\beta} B_{\alpha\beta}(T_r) \right]_{\alpha=\beta \neq s} - \right. \\ & \left. - \left(\sum_{j=1}^{\nu} x_{j \neq s}\right)^2 B_{ss}(T_r) \right\}; \quad (30) \end{aligned}$$

2) сохраним в равенстве (24) только первые степени для поправочных членов вида ε_j . В этом случае оно примет вид

$$\begin{aligned} \Delta T_c \approx T_A - T_H \approx T_H (\varepsilon_s - \varepsilon_{\text{см}}) \approx T_H \frac{1}{V_{\mu}} \left\{ 2B_{ss}(T_r) \sum_{j=1}^{\nu} x_{j \neq s} - \right. \\ \left. - \left[\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} x_{\alpha} x_{\beta} B_{\alpha\beta}(T_r) \right]_{\alpha=\beta \neq s} - \left(\sum_{j=1}^{\nu} x_{j \neq s}\right)^2 B_{ss}(T_r) \right\}; \quad (31) \end{aligned}$$

где $V_{\mu} = \frac{V_c}{n_c}$, V_c — объем сосуда, в котором содержится n_c молей смеси

газов из ν компонент $\left(n_j = \frac{N_j}{N_{\Lambda s}}, n_c = \sum_{j=1}^{\nu} n_j = \frac{N_c}{N_{\Lambda s}} \right)$;

3) отбросим в выражении (30) последний член, учитывая в соответствии с неравенством (11) малую долю примесей в чистом S -газе. Тогда получим

$$\Delta T_c = T_a - T_n \approx T_n (\varepsilon_s - \varepsilon_{cm}) \approx \frac{T_n}{V_\mu} \left\{ 2B_{ss}(T_r) \sum_{j=1}^s x_{j+s} - \left[\sum_{\alpha=1}^s \sum_{\beta=1}^s x_\alpha x_\beta B_{\alpha\beta}(T_r) \right]_{\alpha=\beta+s} \right\}, \quad (32)$$

где при необходимости T_n может быть заменено на T_a .

Пусть $(\Delta T)_{доп}$ является допустимой погрешностью определения значения T_n или T_a . Критерием допустимой чистоты S -газа можно считать условие

$$\Delta T_c < (\Delta T)_{доп}, \quad (33)$$

так как при этом расчет температуры смеси (принимая ее за чистый S -газ) не приведет к разности $|T_a - T_n|$ (между искаженной оценкой температуры и действительным ее значением), превышающей допустимую погрешность определения T_n (или T_a).

Исходя из этого, можно также сформулировать требования, к степени очистки газа S от входящих в него $v-1$ компонент с тем, чтобы полученную (после такой ректификации) смесь можно было бы с необходимой точностью считать достаточно чистым S -газом, а именно: степень чистоты газа S можно считать достигнутой, если концентрации всех примесей удовлетворят условию

$$\left\{ 2B_{ss}(T_r) \sum_{j=1}^s x_{j+s} - \left[\sum_{\alpha=1}^s \sum_{\beta=1}^s x_\alpha x_\beta B_{\alpha\beta}(T_r) \right]_{\alpha=\beta+s} \right\} < V_\mu \frac{(\Delta T)_{доп}}{T_n}, \quad (34)$$

где $\sum_{j=1}^s x_j = 1$, а $j = 1, 2, \dots, \alpha, \dots, \delta, \dots, \beta, \dots, t, \dots, v$.

В качестве примера рассмотрим двухкомпонентную смесь ($v=2$), состоящую из основного S -газа и небольшой примеси t -газа, которая в смеси v компонент по величине концентрации x_t занимала бы второе место после концентрации x_s основного газа. В этом случае выражение (34) примет вид

$$\{ 2B_{ss}(T_r) x_s - 2x_t x_s B_{ts}(T_r) \} < V_\mu \frac{(\Delta T)_{доп}}{T_n}, \quad (35)$$

где $x_s = 1 - x_t$.

Пренебрегая x_t^2 , находим

$$2x_t (B_{ss}(T_r) - B_{ts}(T_r)) < V_\mu \frac{(\Delta T)_{доп}}{T_n},$$

что приводит к искомому условию для компоненты t

$$x_t < \left(\frac{\Delta T}{T_n} \right)_{доп} \frac{V_\mu}{2 |B_{ss}(T_r) - B_{ts}(T_r)|} \quad (36)$$

Для расчета x_t требуется знать $B_{ss}(T_r)$ и $B_{ts}(T_r)$, т. е. вторые вириальные коэффициенты, характеризующие парные столкновения не только молекул, относящихся к чистой компоненте S , но и молекул компоненты S с молекулами компоненты t .

Заметим, что искомая поправка в строгом виде представлена равенством (25), а то время как приближенное ее выражение (32) связано с учетом лишь вторых вириальных коэффициентов. Поэтому при использовании выводов, полученных с помощью (32) (в частности, соотношение (36)), следует проверить допустимость приближения и законность отбрасывания старших вириальных коэффициентов. Несмотря на незначительное влияние в исходном

уравнения (1) третьих вириальных коэффициентов по сравнению со вторыми, роль последних для поправки (32) и вытекающих из нее следствий может оказаться не существенной. Например, в случае, когда в приближенных формулах вторые вириальные коэффициенты будут входить как очень малая разность.

Как следует из (2) и (3), для расчета вириальных коэффициентов смеси газов необходимы вириальные коэффициенты чистых компонент и вириальные коэффициенты, обусловленные взаимодействием молекул разного рода. Они могут быть вычислены по потенциальным параметрам σ_{α} и ϵ_{α} функции взаимодействия однородных молекул (σ_{α} — диаметр и ϵ_{α} — глубина потенциальной ямы для молекулы компонента рода α) и потенциальным параметрам функции взаимодействия разнородных молекул (для парного столкновения это будут параметры типа $\sigma_{\alpha\beta}$ — приведенный диаметр и $\epsilon_{\alpha\beta}$ — приведенная глубина потенциальной ямы). Последние, в случае парного взаимодействия молекул, принадлежащих компонентам α и β , вычисляются по следующему эмпирическому (получившим частичное теоретическое обоснование) правилу комбинирования [2]:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}) \quad \text{и} \quad \epsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\epsilon_{\alpha}\epsilon_{\beta}}. \quad (37)$$

При расчете старших вириальных коэффициентов для взаимодействий молекул разных компонентов, например $C_{\alpha, \beta, \gamma}$ и т. д. возникают большие трудности. Пути их частичного преодоления указаны в работе [3].

Более подробно остановимся на вычислении вторых вириальных коэффициентов для чистых газов $B_{\alpha\alpha}$ (или $B_{\beta\beta}$) и вторых вириальных коэффициентов типа $B_{\alpha\beta}$ для которых правила (37) приводят к результатам, часто согласующимся с экспериментом.

Для всех газов, молекулы которых взаимодействуют в соответствии с потенциальной функцией Леннарда—Джонса, т. е. по закону

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (38)$$

рассчитаны и табулированы [2] (см. табл. II, стр. 854) значения единичных, характеризующих гипотетический газ, безразмерных вириальных коэффициентов $B^*(T^*)$ и $C^*(T^*)$. При этом охвачен широкий диапазон безразмерных приведенных температур T^* , вычисленных по формулам

$$T_{\alpha}^* = \frac{kT}{\epsilon_{\alpha}} \quad \text{и} \quad T_{\alpha\beta}^* = \frac{kT}{\epsilon_{\alpha\beta}}, \quad (39)$$

где k — постоянная Больцмана, а абсолютная температура T и ϵ/k берутся в кельвинах. Указанные безразмерные коэффициенты связаны с искомыми вириальными коэффициентами $B_{\alpha\alpha}(T)$ и т. д. и $B_{\alpha\beta}(T)$, также $C_{\alpha\alpha\alpha}(T)$ при помощи равенств

$$B_{\alpha\alpha}(T) = (b_0)_{\alpha} B^*(T_{\alpha}^*); \quad B_{\alpha\beta}(T) = (b_0)_{\alpha\beta} B^*(T_{\alpha\beta}^*); \quad C_{\alpha\alpha\alpha}(T) = (b_0)_{\alpha}^3 C^*(T_{\alpha}^*). \quad (40)$$

Здесь

$$(b_0)_{\alpha} = \frac{2}{3} \pi N_{\text{Ав}} \sigma_{\alpha}^3 \quad \text{и} \quad (b_0)_{\alpha\beta} = \frac{2}{3} \pi N_{\text{Ав}} \sigma_{\alpha\beta}^3 \quad (41)$$

выражены в см³/моль.

В соответствии с (37)—(41)

$$(b_0)_{\alpha\beta} = \frac{1}{8} [(b_0)_{\alpha}^{1/3} + (b_0)_{\beta}^{1/3}]^3; \quad \frac{\epsilon_{\alpha\beta}}{k} = \sqrt{\frac{\epsilon_{\alpha}}{k} \cdot \frac{\epsilon_{\beta}}{k}}; \quad (42)$$

$$T_{\alpha\beta}^* = \sqrt{T_{\alpha}^* T_{\beta}^*}.$$

Данные для $(b_0)_\alpha$ и ϵ_α ряда чистых газовых компонент можно найти в работе [2] (табл. 1, стр. 851).

Следовательно, если задана, например, бинарная смесь из чистых газов α и β с мольными долями x_α и x_β при температуре T_j , то коэффициенты $B_\alpha(T_j)$, $B_\beta(T_j)$, $N_{\alpha\beta}(T_j)$ и $B^{cm}(T_j)$ могут быть вычислены следующим образом. Из табл. 1 для газов α и β берем соответствующие значения $(b_0)_\alpha$, ϵ_α/k , $(b_0)_\beta$ и ϵ_β/k .

По формулам (39) и (42) определяем T_{α^*} , T_{β^*} , $(b_0)_{\alpha\beta}$ и $\epsilon_{\alpha\beta}/k$. Используя T_{α^*} , T_{β^*} и $T_{\alpha\beta^*}$ из табл. II находим соответствующие значения безразмерных вириальных коэффициентов $B^*(T_{\alpha^*})$, $B^*(T_{\beta^*})$, $B^*(T_{\alpha\beta^*})$, а по формулам (40) рассчитываем значения действительных вириальных коэффициентов $B_{\alpha\alpha}(T_j)$, $B_{\beta\beta}(T_j)$ и $B_{\alpha\beta}(T_j)$. Затем, пользуясь формулой (2) и данными о мольных долях, вычисляем $B^{cm}(T_j)$.

Таким же путем можно вычислить $B_{\alpha\alpha}(T_i)$ и $B_{\beta\beta}(T_i)$ для соотношения (36) и в соответствии с этим оценить поправку (32) и сформулировать требование для x_i . Вопрос о степени согласованности подобных расчетов с экспериментом при описании термодинамических свойств в широком интервале температур рассмотрен в работе [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mayer J. E. Statistical Mechanics of condensing systems. — Journ. Phys. Chem., 1939, 43.
2. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., Изд. иностран. лит., 1961.
3. Кессельман П. М., Бланк Ю. И., Могилевский В. И., Погонцев В. Г. Об одном методе расчета термодинамических свойств газовых смесей при высоких плотностях. В сб. «Термофизические свойства газов», М., Наука, 1970.
4. Рабинович В. А., Векслер Л. С., Слободяник П. Т. Термодинамические свойства Ne, Ar, Kr, Xe в однофазной области. — В сб.: Термофизические свойства газов. М., Наука, 1970.

Поступила в редакцию 20/VII-1976 г.

II. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 536.63 : (549.517.1 + 666.122.2)

И. М. ФРЕНКЕЛЬ, О. А. СЕРГЕЕВ, А. А. БОЙЦОВ

ВНИИМ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ КОРУНДА И КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА НА ГОСУДАРСТВЕННОМ ПЕРВИЧНОМ ЭТАЛОНЕ

В связи с широким применением корунда и кварцевого стекла при термометрических и теплофизических исследованиях в качестве рабочих эталонов и образцовых веществ [1] исследования температурной зависимости их теплоемкости имеют существенное значение для метрологической практики (см. ГОСТ 8.140—75 и ГОСТ 8.141—75). Между тем, известны лишь две работы [2, 3], где с высокой точностью непосредственно измерена теплоемкость корунда. В остальных работах непосредственно измерялась энтальпия, а теплоемкость корунда получена путем дифференцирования по температуре точных данных об энтальпии.* Так как связь энтальпии с температурой аппроксимируется эмпирическим уравнением, то результат вычислений теплоемкости зависит от принятого вида этого уравнения, а возникающая при этом погрешность неопределенна. Поэтому надежность данных о теплоемкости, вычисленных из значений энтальпии, оказывается ниже, по сравнению с данными непосредственных измерений. По теплоемкости же кварцевого стекла отсутствуют данные, уровень точности которых соответствовал бы [2]. Данные о теплоемкости кварцевого стекла обобщены Келли [6]. По его мнению, полученное им уравнение позволяет вычислять теплоемкость кварцевого стекла с погрешностью не выше 0,4%.

В настоящей работе приведены новые данные о теплоемкости корунда и кварцевого стекла, полученные в 1974—1975 гг. с помощью государственного первичного эталона единицы удельной теплоемкости твердых тел [7]. Конструкция эталона и результаты его исследования подробно описаны в работах [7, 8].

Исследованные на первичном эталоне образцы веществ состояли из частиц (гранул) размером от 2 до 5 мм, которые получались путем дробления или же нарезания алмазной пилой. Гранулы промывались соляной кислотой для удаления частиц металла, которые могли загрязнить поверхность гранул во время дробления или нарезки исследуемого вещества. Далее гранулы длительно промывались дистиллированной водой, а затем высушивались в вакуумной печи при температуре 200°C. Масса вещества, помещаемого в контейнер калориметра, составила 784,56 г — для корунда и 344,79 г — для кварцевого стекла.

Корунд (α -модификация Al_2O_3), лейкосапфир высшего сорта согласно ГОСТ 9618—61 был приготовлен Кировокамским химическим комбинатом в виде полубуль и нарезан алмазной пилой. Несмотря на то, что чистота корунда (99,98 вес.%) гарантируется технологией производства, а также тщательным анализом исходного сырья и материалов до и в процессе производства (в соответствии с МРТУ 6—09—552—63), был выполнен специальный анализ исследуемых образцов. Оценка концентрации примесных элементов в образцах производилась в Институте химии силикатов им. И. В. Гребеншак-

* Подробная библиография по экспериментальным исследованиям корунда приведена, например, в обобщающих работах [6, 7].

ва АН СССР путем полуколичественного спектрального анализа. С этой целью образцы измельчались и смешивались с угольным порошком особой чистоты (в весовом отношении 2:1) в специальной корундовой ступке из окиси алюминия особой чистоты. Спектры получали от дуги постоянного тока 10 А на спектрографе ДФС-8. Пробы полностью сжигались в канале тонкостенного угольного анода. Верхний электрод (катод) заточен на конус. Электроды изготовлялись из спектральных углей особой чистоты. Для дополнительной очистки они предварительно обжигались в теснине 15—20 с в дуге постоянного тока при 30—35 А. На фотопластинку снимали по два спектра исследуемых, а также стандартных образцов («эталонов») на основе Al_2O_3 особой чистоты с концентрациями 0,001% и 0,005% искоемых элементов. Анализ Mg, Ti, Cu, Sn, Ga, V, Cr проводился по аналитическим линиям, приведенным в работе [11], и кроме того, по таким линиям как Fe — 30206; Si — 288,10; Zn — 330,25, 334,50; Ca — 422,67. С помощью анализа установлено, что содержание исследованных примесей в образцах не выше 0,04 вес. %.

Кварцевое стекло марки KB, соответствующее требованиям ГОСТ 15130—69, было изготовлено в Государственном научно-исследовательском институте кварцевого стекла. Стекло нарезалось на большие куски алмазной пилой, а затем дробилось и просеивалось с тем, чтобы обеспечить нужный размер граула (2—4 мм). По данным предприятия — изготовителя содержание основного компонента (аморфного кремнезема) в веществе не должно быть ниже 99,99 вес. %.

Удельная теплоемкость измерялась в такой последовательности: сначала измерялась эффективная теплоемкость, когда контейнер был пуст, и далее методом наименьших квадратов строилась температурная зависимость эффективной теплоемкости пустого контейнера. Затем при различных температурах измерялась эффективная теплоемкость контейнера, заполненного веществом, и из нее вычиталась эффективная теплоемкость пустого контейнера, вычисленная при тех же значениях температуры. После этого разность эффективных теплоемкостей делалась на массу исследуемого вещества. Значения температуры T и соответствующие им значения удельной теплоемкости $C_p(T)$ обрабатывались методом наименьших квадратов, вычислялась вторая производная от C_p по T и определялась поправка на кривизну зависимости $C_p(T)$, возникающая при реальных подъемах температуры в процессе калориметрического опыта [9]. Эта поправка, а также поправка на тепловыделение в выводах основного нагревателя калориметрической системы, определенная способом, описанным в [8], вносились в полученные экспериментальные данные. Окончательные результаты измерений представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты измерения
удельной теплоемкости корунда

T, K	$C_p, Дж/(кг·K)$	T, K	$C_p, Дж/(кг·K)$
273,44	718,44	486,05	1031,18
295,68	770,29	501,70	1044,01
325,16	829,76	506,53	1047,69
339,48	856,54	523,88	1060,34
353,60	879,79	526,87	1062,46
367,49	901,06	547,86	1074,80
382,17	919,71	569,44	1088,09
397,65	939,83	571,67	1092,54
412,92	958,62	595,30	1105,51
427,99	975,58	618,77	1114,00
442,87	992,34	642,04	1125,61
444,52	993,55	665,18	1133,74
460,69	1008,83	687,06	1143,19
465,37	1012,68	707,70	1149,68
481,33	1027,10	728,24	1154,45

Таблица 2

Результаты измерений удельной теплоемкости кварцевого стекла

T, K	$C_p, Дж/(кг \cdot K)$	T, K	$C_p, Дж/(кг \cdot K)$
268,88	689,82	466,25	941,93
314,05	757,84	486,12	960,37
333,42	785,53	536,14	1000,79
352,03	808,73	563,42	1021,41
370,39	836,99	589,67	1037,52
370,52	836,14	615,75	1049,26
388,83	857,75	641,72	1062,18
406,84	879,59	667,51	1074,20
425,92	901,32	693,11	1082,59
446,18	923,10	743,91	1103,35

Данные табл. 1 и 2 обрабатывались методом наименьших квадратов. Температурная зависимость удельной теплоемкости имеет вид: $C_p = 1210,115 + 0,486699 T - 3,59688 \cdot 10^{-4} T^2 - 1568,932 \cdot 10^6 T^{-1} - 182,982 \cdot 10^6 T^{-2}$, Дж/(кг · К) для корунда и $C_p = 442,308 + 1,793640 T - 11,11047 \cdot 10^{-4} T^2 - 485,960 \cdot 10^6 T^{-1} - 178,279 \cdot 10^6 T^{-2}$, Дж/(кг · К) для кварцевого стекла.

Результаты исследования позволяют оценить точность измерений удельной теплоемкости корунда и кварцевого стекла на государственном первичном эталоне, а также сравнить полученные данные с имеющимися в литературе.

Частные неисключенные систематические погрешности измерения удельной теплоемкости вещества на эталоне и их оценки даны в табл. 3.

Таблица 3

Источник погрешности	Погрешность $\times 10^2$, %
Измерение массы вещества	0,05
Влияние теплоемкости теплообменного газа	0,02
Влияние изменений поддона температурных полей в опытах с пустым и полным контейнером	1,0
Влияние теплофизических свойств исследуемого вещества	0,01
Измерение количества теплоты	0,4
* подъема температуры	1,0
* поправки на температурный ход	0,3
* поправки на тепловыделение во внешних участках токовых проводов нагревателя	0,5
Оценка поправки на изменение разности температур между контейнером и оболочкой в главном периоде	0,2
Оценка поправки на кривизну температурной зависимости теплоемкости	0,02
Оценка поправки на погрешность термометра	0,01

На основании результатов исследования частных погрешностей оценка относительного среднего квадратического значения $\theta_0(C_p)$ неслучайной систематической погрешности измерений C_p рассчитывалась по формулам, приведенным в работе [11], причем масштабный коэффициент A^2 влияния частных погрешностей при 273 К и 700 К оказался в наших опытах равным соответственно 2,9 и 2,2 — для корунда; 7,5 и 4,4 — для кварцевого стекла. Расчет показал, что $\theta_0(C_p)$ практически не зависит от температуры и составляет 0,02% для корунда и 0,03% для кварцевого стекла.

О случайных погрешностях измерения удельной теплоемкости можно судить по разбросу экспериментальных значений C_p около сглаженной кривой (рис. 1 и 2) с учетом разброса экспериментальных данных эффективной теплоемкости \bar{W} в опытах с пустым контейнером [11]. При измерении \bar{W} среднее (для температурного интервала) значение оценки относительно среднего квадратического отклонения результата $S_0(\bar{W})$ равно 0,012%. При измерении теплоемкости корунда эта величина $S_0(\bar{C}_p) = 0,016\%$, а при измерении теплоемкости кварцевого стекла $S_0(\bar{C}_p) = 0,016\%$.

Общая погрешность, полученная при сложении случайных и неслучайных систематических погрешностей [11, 12], составляет для корунда 0,026%, а для кварцевого стекла 0,038%.

На рис. 3 показаны отклонения результатов наиболее точных экспериментальных и обобщающих работ по исследованию теплоемкости корунда от результатов, полученных на государственном первичном эталоне единицы удельной теплоемкости твердых тел. Авторы уравнений, построенных на основе имеющихся в литературе данных, оценивают свои результаты погрешностью 0,2% и 0,5% [5]. В наиболее точном экспериментальном исследовании Веста и Гиннинга оценили свои измерения погрешностью 0,1—0,2%. Аналогичную точность приписали своим данным Мартин и Своуден [3].

Следует подчеркнуть, что при исследовании теплоемкости с помощью корунда в данной работе впервые при оценке общей случайной неслучайной систематической и общей погрешности использована методика [11]. В предшествующих данной работе публикациях отсутствует столь полный и всесторонний анализ погрешностей. Так, в работе Мартина и Своудена [3] нет сведений об исследовании основных погрешностей измерений, а в работе Веста и Гиннинга, по-видимому, получена оценка только неслучайной систематической погрешности, так как не было выполнено сглаживание экспериментальных данных.

Значительное число источников погрешностей, исследованных на государственном первичном эталоне, ранее не учитывалось при вычислении результатов измерения удельной теплоемкости. В частности, например, если предположить, что влияние тепловыделения токоподводов в установке Веста и Гин-

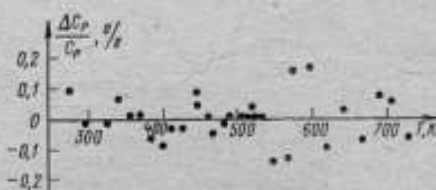


Рис. 1. Отклонения результатов отдельных измерений удельной теплоемкости C_p корунда от сглаженной кривой температурной зависимости C_p

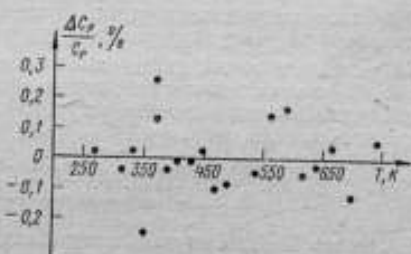


Рис. 2. Отклонения результатов отдельных измерений удельной теплоемкости C_p кварцевого стекла от сглаженной кривой температурной зависимости C_p

нища [2] аналогично наблюдаемому в нашем случае [8], то погрешность, приписываемую авторами своим результатам, следует увеличить в 1,5 раза.

Сравнение наших данных с результатами, вычисленными в [13] путем дифференцирования полученных ими данных по энтальпии корунда, затрудняется из-за отсутствия анализа погрешностей в работе.

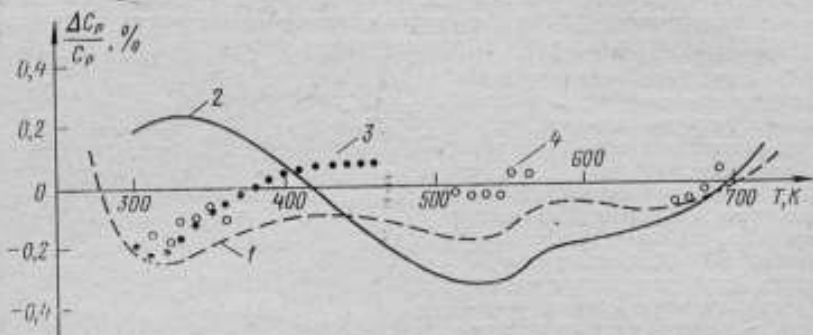


Рис. 3. Отклонение результатов, полученных различными авторами, от данных настоящей работы (ось абсцисс)
1—[29]; 2—[4, 5]; 3—[13]; 4—[12].

Сравнение данных о кварцевом стекле с рекомендуемыми в [8] показало, что они совпадают в пределах точности выполненных в [6] оценок.

На основании изложенного выше и с учетом полученных значений погрешностей можно считать приведенные в настоящей работе результаты исследований удельной теплоемкости корунда и кварцевого стекла наиболее точными в интервале температур 273—730 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев О. А. Метрологические основы теплофизических измерений. М., Изд-во стандартов, 1972.
2. West E. D., Ginnings D. C. Adiabatic Calorimeter for the Range 30° to 500°C.—Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1958, v. 60, No. 4.
3. Мартин, Сноуден. Автоматическая система для калориметрических измерений: удельная теплоемкость α - Al_2O_3 при температурах от 300 до 470 К.— Приборы для научных исследований, 1970, № 12.
4. Чеховской В. Я. Термодинамические свойства корунда — образцового вещества в калориметрии.— Теплофизика высоких температур, 1964, № 2.
5. Чеховской В. Я., Пучкова Г. А. Уравнение энтальпии и теплоемкости корунда для 300—2000 К. В кн.: Всесоюзная конференция по калориметрии, 21—25 июня 1971. Изд. МГУ, 1971.
6. Kelley K. K. High-Temperature, Heat Content, Heat Capacity and Entropy Data for Inorganic Compounds.— U. S. Bur. of Mines Bull. 584, Washington, 1960.
7. Френкель И. М., Сергеев О. А. Государственный первичный эталон единицы удельной теплоемкости твердых тел.— Измерительная техника, 1975, № 4.
8. Френкель И. М. Исследование государственного первичного эталона единицы удельной теплоемкости твердых тел.— «Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 187(247), Л., Энергия, 1976.

9. Никитина О. Н., Зильберштейн Х. И. К вопросу о повышении чувствительности прямого спектрального определения примесей в чистой окиси алюминия. — Труды по химии и химической технологии, 1969, вып. 3(24). Изд. Горьковского гос. университета, Горький.

10. Кигурадзе О. Д. Разработка и исследование образцовых средств измерения теплоемкости теплоизоляционных твердых материалов в интервале температур 80—273 К. Автореф. дис. ВНИИМ, 1971.

11. Сергеев О. А. О точности абсолютных измерений теплофизических свойств вещества. — Исследования в области тепловых измерений. Труды метрологических институтов СССР, вып. 187(247). Л., Энергия, 1976.

12. Кудряшова Ж. Ф., Рабинович С. Г. Методы обработки результатов наблюдений при косвенных измерениях. — В сб.: Методы обработки результатов наблюдений при измерениях. Труды метрологических институтов СССР, 1975, вып. 172(232). Л., Энергия.

13. Ditmars D. A., Douglas T. B. Measurement of the Relative Enthalpy of Pure α - Al_2O_3 (NBS Heat Capacity and Enthalpy Standard Reference Material No. 720) from 273 to 1173. — J. Res. NBSA, 1971, v. 25, No. 5.

Поступила в редакцию 20/VII-1976 г.

УДК 536.2:535

О. А. СЕРГЕЕВ, А. Э. ЧЕЧЕЛЬНИЦКИЙ, Ф. К. ВОЛЫНЕЦ,
В. А. СОКОЛОВ, Е. А. СИМУН, Л. В. УДАЛОВА,
С. И. ТОРОПИН, В. И. КУЛАГИН

ВНИИМ

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОПТИЧЕСКИХ СРЕД

Во ВНИИМ выполнено исследование температурной зависимости теплофизических свойств ряда полупрозрачных оптических сред, а именно: монокристаллов LiF, BaF₂, CaF₂, ZnSe и поликристаллических MgF₂ и MgO. Особенности измерительного процесса, возникающие в связи с частичным пропусканием собственного теплового излучения вещества, подробно рассмотрены в ряде работ. Так, в [1, 2] приведена методика определения температурной зависимости коэффициента поглощения вещества, в работах [3, 4] — методика измерений эффективной теплопроводности; основные идеи и формулы расчетно-экспериментального метода определения степеня черноты полупрозрачных веществ представлены в [2, 6—8].

Температурная зависимость спектрального коэффициента поглощения k монокристаллов LiF и ZnSe, а также поликристаллического MgF₂ приведены в [9—11].

Коэффициенты поглощения CaF₂, BaF₂ и MgO измерялись при температурах от 20 до 800°C в диапазоне длин волн 4—15 мкм. Исследовались образцы толщиной 1—10 мм. Как видно из результатов измерений (рис. 1—3), у этих веществ с увеличением температуры наблюдается рост k , и расширяется полоса поглощения, приводящее к сдвигу края полос в сторону больших волновых чисел ν . Для сравнения на кривых отмечены различные литературные данные о k , CaF₂ [12] и BaF₂ [13] при комнатной температуре.

Температурная зависимость теплопроводности λ монокристаллов LiF и ZnSe, а также поликристаллического MgF₂ приведена в работах [4, 9—11].

По результатам измерений теплопроводности BaF₂, CaF₂ и MgO, приведенным на рис. 4, 5, видно, что отклонения эффективных значений $\lambda_{\text{эф}}$ теп-

теплопроводности BaF_2 от сглаженной кривой не превышает 2%. Сопоставление с данными других работ [14—16] затруднено, так как результаты работ [15, 16] расходятся до 100%, а температурный интервал в [14] лежит ниже 300 К. Экстраполяция данных настоящей работы до 300 К дает значение $\lambda_{\text{эфф}} = 8,5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, отличающееся от значения в [14] на 20%. Радиационная составляющая теплопроводности в BaF_2 становится существенной при $T > 500 \text{ К}$ и уже при 1100 К достигает величины, равной 50% от истинной теплопроводности. Это объясняется влиянием двух причин — большим лучистым пропусканием и малым значением истинной теплопроводности BaF_2 .

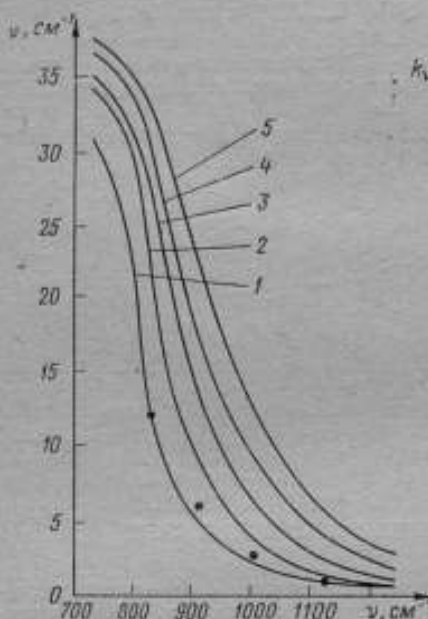


Рис. 1. Спектральный коэффициент поглощения CaF_2 .

1—при 20°C; 2—200°C; 3—400°C; 4—600°C; 5—800°C; ●—данные при 20°C [12]

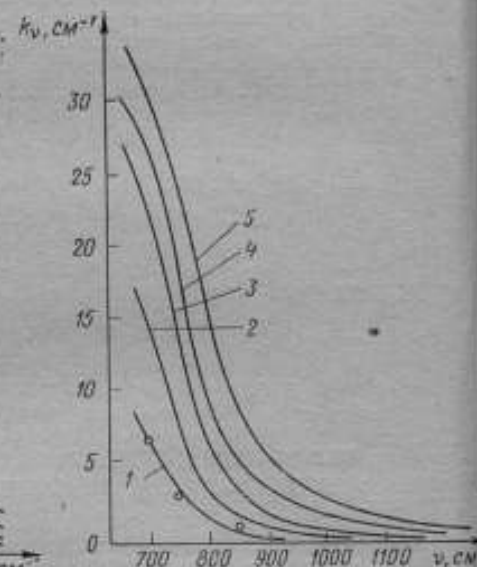


Рис. 2. Спектральный коэффициент поглощения BaF_2 .

1—20°C; 2—200°C; 3—400°C; 4—600°C; 5—800°C; □—данные при 20°C [13]

Сравнение данных эффективной (рис. 4, кривая 3) и истинной (кривая 4) теплопроводности CaF_2 показывает, что для CaF_2 значение радиационной составляющей меньше, чем у BaF_2 . Ее значение при 1100 К составляет 22% от истинной теплопроводности. В литературе имеется большое число работ, посвященных исследованию теплопроводности CaF_2 , но измерения преимущественно проводились в интервале до 300 К [14, 15, 17—20]. Экстраполяция кривой 3 до температуры 300 К дает значение $\lambda = 8,8 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. Это значение согласуется с данными [14, 15, 17, 20] в пределах до 5%. В [18] исследовалась теплопроводность монокристаллического и поликристаллического CaF_2 , полученного горячим прессованием. Путем сопоставления результатов этих измерений авторы делали попытку вычислить лучистую составляющую. Пористости подученного поликристалла составляла соответственно 8,17% и 10,9%. Кривые 5 и 6 (см. рис. 4) построены по результатам измерений теплопроводности моно- и поликристалла соответственно. Данные о теплопроводности поликристалла приведены к нулевой пористости. Хорошо согласуясь с результатами настоящей работы при $T = 900 \text{ К}$, кривые существенно расходятся с ними в области умеренных температур. Значительное отклонение результатов [18]

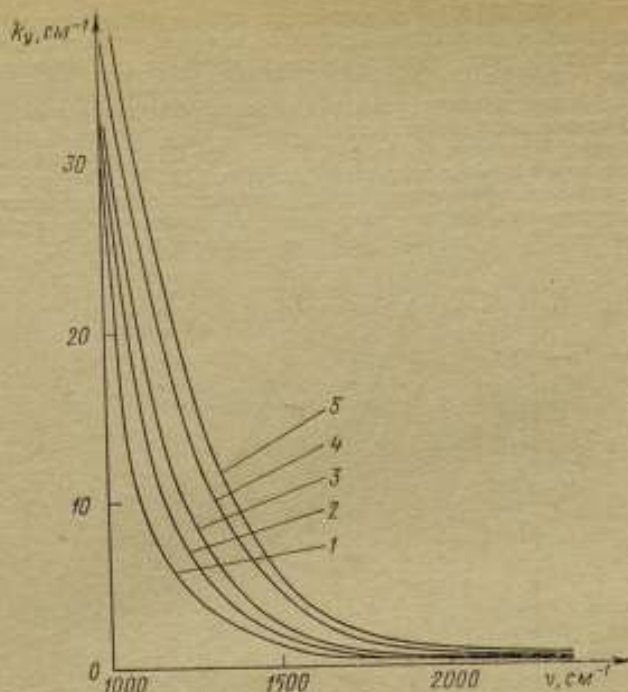


Рис. 3. Спектральный коэффициент поглощения поликристаллических образцов MgO.

1—при 20°C; 2—200°C; 3—400°C; 4—600°C; 5—850°C

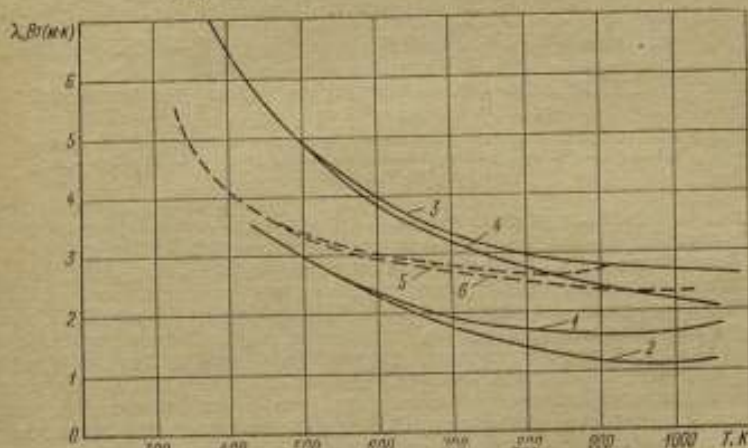


Рис. 4. Зависимость теплопроводности монокристаллов BaF_2 (3, 4) и CaF_2 (1, 2, 5, 6).

1—эффективные значения; 2—истинные значения; 3—эффективные значения; 4—истинные значения; 5—по данным [18], монокристаллический образец; 6—по данным [18], поликристаллический образец

также и от [14, 15, 17, 20] убеждает в том, что в работе имелась систематическая погрешность, возможным источником которой могла являться ошибка в аттестации стандартного образца и используемом методе сравнительных измерений [21].

На рис. 5 представлена зависимость теплопроводности поликристаллической MgO от температуры как по данным ВНИИМ (кривые 3 и 4), так и по литературным [18] данным (кривые 1, 2 и 5). Во ВНИИМ измерялась теплопроводность двух образцов толщиной 9,60 мм и 14,96 мм. В пределах точности измерений значения эффективной теплопроводности образцов совпали. Температурная зависимость эффективной теплопроводности обоих образцов представлена на рис. 5 (кривая 4). Истинные значения (кривая 3, рис. 5) от эф-

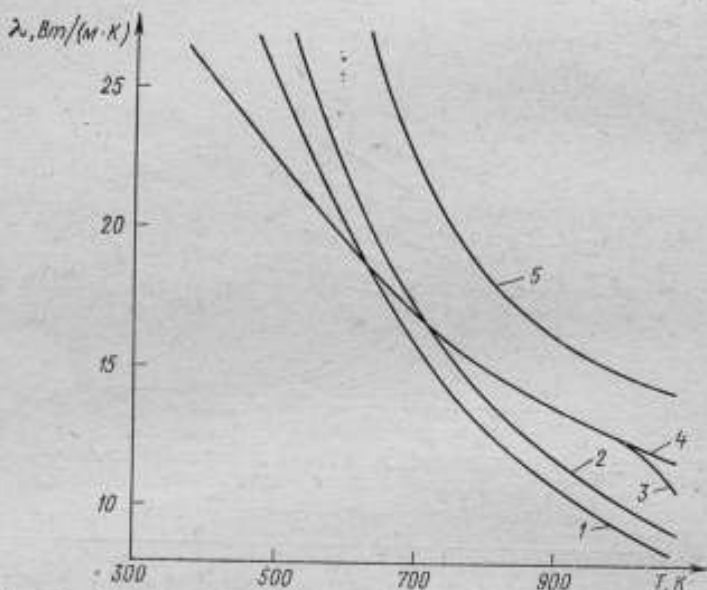


Рис. 5. Зависимость теплопроводности поликристаллической окиси магния от температуры.

1 и 2—данные [18] для поликристаллических образцов с размером кристаллов 8 и 12 мкм; 3—истинные значения теплопроводности, данные ВНИИМ; 4—данные [18] для монокристаллов

фективных отличаются незначительно. Так, истинная теплопроводность при 1023 К равна 12,13 Вт/(м·К), в то время как $\lambda_{эфф} = 12,18$ Вт/(м·К), а при 1073 К составляет 10,69 Вт/(м·К) против 11,55 Вт/(м·К). Отметим, что вычисленные значения истинной теплопроводности для каждого из образцов отклоняются от среднего значения при $T = 1073$ К не более, чем на 2%. На этом же рисунке 5 представлены данные, полученные в [18]. Как и для CaF_2 , они существенно расходятся с данными авторов настоящей работы, особенно в области сравнительно низких температур. Но в отличие от CaF_2 результаты [18] в этой области лежат несколько выше, чем наши данные. Это можно объяснить несколькими причинами. Основными, по-видимому, являются неточность знания теплопроводности «эталонных» образцов при методе сравнительных измерений и различие структуры образцов.

Температурная зависимость плотности определялась по формуле

$$\rho = \rho_d [1 + 3\alpha(t - t_0)],$$

где температура t принималась равной 20°C. Значения температурного ко-

коэффициента линейного расширения α для моно- и поликристаллических оптических сред были взяты из [13, 22–26]. Плотность ρ_0 этих сред при температуре 20°C измерена в лаборатории мер массы ВНИИМ (см. табл. 1). Здесь же для сравнения даны значения из литературных источников [13, 22].

Таблица 1

Плотность моно- и поликристаллических оптических сред

Материал	Структура	Плотность $\rho_0 \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	
		Данные ВНИИМ	Справочные данные
LiF BaF ₂ CaF ₂	Монокристаллическая	2,646	2,601 [13]
		4,883	4,83 [13]
		3,180	3,18 [13]
		5,262	5,267 [22]
MgF ₂ MgO	Поликристаллическая	3,173	3,18 [13]
		3,578	—

Как видно, в основном справочные данные совпадают с результатами ВНИИМ. Исключения составляют данные о плотности LiF и BaF₂, где расхождение существенно. Обращает на себя внимание совпадение значений ρ_0 для монокристалла MgO ($3,58 \cdot 10^3$ кг/м³) со значением, полученным для исследуемых поликристаллических образцов MgO. Это совпадение свидетельствует о практическом отсутствии пор в поликристаллических образцах.

Температурная зависимость удельной теплоемкости ZnSe и MgO изучалась на сканирующем калориметре типа С-21 [27] с предельной погрешностью 5%. Значения теплоемкости LiF, BaF₂ и CaF₂ взяты из работ [28–31], а значения теплоемкости поликристаллических MgF₂ и MgO — из [31] для монокристаллов. Правомерность такого подхода подтверждается совпадением данных о теплоемкости поликристаллической и монокристаллической окиси магния в пределах погрешности измерений, выполненных на калориметре С-21. Значения удельной теплоемкости представлены в табл. 2.

Таблица 2

Удельная теплоемкость c_p в Дж/(кг·К) оптических сред

T, К	LiF [31]	BaF ₂ [29, 30]	CaF ₂ [28]	ZnSe (ВНИИМ)	MgF ₂ [31]	MgO [31]
300	1602	422	911	295	1021	937
400	1615	429	938	315	1045	1033
500	1796	441	971	334	1162	1086
600	1907	451	1007	359	1197	1122
700	1989	465	1044	—	1225	1152
800	2059	484	1082	—	1249	1177
900	2128	506	1120	—	1271	1200
1000	2205	539	1159	—	1291	1222
1100	2405	594	1197	—	1310	1242

Температурная зависимость температуропроводности определялась по данным о теплопроводности, плотности и удельной теплоемкости по формуле $a = \lambda / (\rho \gamma)$. Полученные зависимости для оптических сред приведены на рис. 6. В литературе сведения о температурной зависимости температуропроводности исследованных веществ отсутствуют.

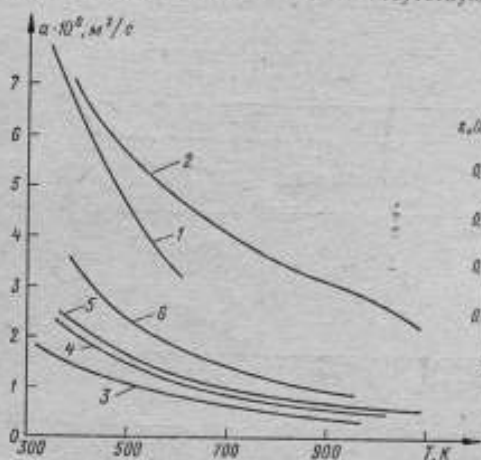


Рис. 6. Температурная зависимость температуропроводности исследованных оптических сред.

1—ZnSe; 2—MgO; 3—BaF₂; 4—LiF; 5—CaF₂; 6—MgF₂.

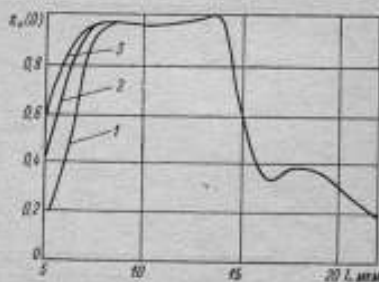


Рис. 7. Спектральная нормальная степень черноты пластины фтористого лития толщиной 1 см при различных температурах;

1—при 300 К; 2—700 К; 3—1100 К

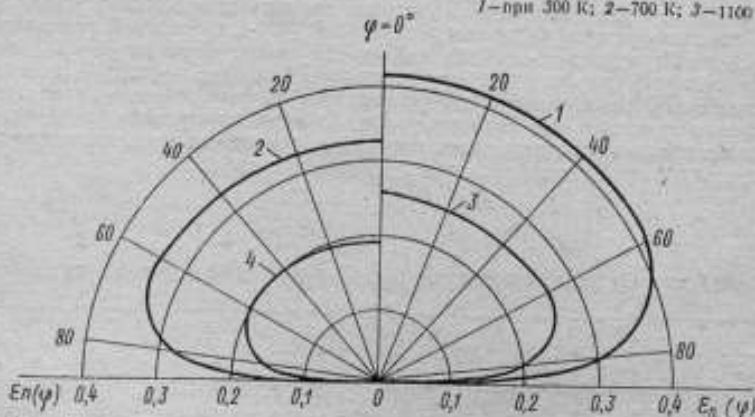


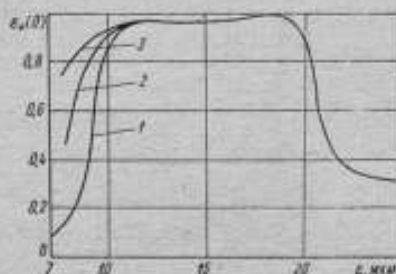
Рис. 8. Интегральная направленная степень черноты пластины фтористого лития и фтористого кальция толщиной 1 см при различных температурах;

для LiF 1—при 500 К; 2—1100 К; для CaF₂: 3—при 900 К; 4—1100 К

Степень черноты фтористого лития исследовалась в работе [32]. Здесь приводятся только данные о микрокристаллах LiF и CaF₂. Закладываемые в расчет температурные зависимости $k_n(T)$ в области полупрозрачности были взяты такими, как они показаны в [9] и на рис. 1, и аппроксимированы кусочно-непрерывными функциями — отрезками прямых и парабол. Аппроксимация

спектрального показателя преломления (данные приведены в [13]) выполнялась линейными функциями $n=1,4004-0,01286 l$ (LiF) и $n=1,44352-0,01352 l$ (CaF₂), где l — длина волны. Для зоны непрозрачности значения $\epsilon_n(\lambda)$ вычислялись по литературным данным о k . Эти сведения, которые, к сожалению, относятся только к комнатной температуре, были получены для LiF в интервале 14,5—36 мкм [33], для CaF₂ — в интервале 12—80 мкм [34] (см. справочное издание [22]).

Рис. 9. Спектральная нормальная степень черноты пластины фтористого кальция толщиной 1 см при различных температурах:
1—при 300 К; 2—700 К; 3—1100 К



Результаты расчетов показаны для LiF — на рис. 7, 8 (LiF), на рис. 8, 9 — для (CaF₂), на рис. 7 и 9 графически изображена спектральная нормальная степень черноты пластины толщиной 1 см. Рис. 8 иллюстрирует поведение интегральной направленной степени черноты. В целом значения $\epsilon_n(\varphi)$ низки; это объясняется высокой прозрачностью LiF и CaF₂ в широкой спектральной области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев О. А., Сеттарова З. С. Исследование температурной зависимости коэффициента поглощения некоторых полупрозрачных материалов. — Исследования в области тепловых измерений. Труды метрологических институтов СССР, вып. 129(189). Изд-во стандартов, М.—Л., 1971.
2. Сеттарова З. С. Исследование температурной зависимости степени черноты и коэффициента поглощения некоторых стекол. Автореф. канд. дис. Институт электроники УзССР, Ташкент, 1973.
3. Чечельницкий А. З. О теплопроводности плавленого кварца в интервале температур 350—1100 К. — Теплофизика высоких температур, 1972, № 2.
4. Чечельницкий А. З. Экспериментальное исследование теплопроводности твердых полупрозрачных материалов. Автореф. дис., Ленинградский институт точной механики и оптики, 1975.
5. Мень А. А. Теоретические аспекты определения теплопроводности полупрозрачных веществ. — Теплофизика высоких температур, 1973, т. 11, № 4.
6. Gardon R. The Emissivity of Transparent Materials. — Journal of American Ceramic Society, 1956, v. 39, № 8.
7. Мень А. А., Сергеев О. А., Сеттарова З. С. Излучение полупрозрачных сред — «Исследования в области тепловых измерений. Труды метрологических институтов СССР, вып. 129(189), Изд-во стандартов, М.—Л., 1971.
8. Мень И. В., Сергеев О. А. О расчете степени черноты полупрозрачных материалов. — Инженерно-физический журнал, 1972, т. XXII, № 3.
9. Мень А. А., Сизун Е. Н., Соколов В. А., Чечельницкий А. З. Теплопроводность фтористого лития в интервале температур 300—1100 К. — Физика твердого тела, 1973, т. 15.
10. Мень А. А., Чечельницкий А. З., Соколов В. А., Холодова Л. А. Теплопроводность и коэффициент поглощения селенида цинка в интервале температур 300—580 К. — Неорганические материалы, 1974, т. X, № 3.

11. Мень А. А., Чечельницкий А. Э., Волюнец Ф. К., Смирная Е. П. Теплопроводность и натуральный показатель поглощения поликристаллического фтористого магния. — *Оптико-механическая промышленность*, 1974, № 1.
12. Дианов Е. М., Ирисова Н. А., Прохоров А. М. Инфракрасное поглощение некоторых кристаллов фторидов. — *Журнал прикладной спектроскопии*, 1964, № 1, в. 2.
13. Воронкова Е. М., Гречушников Б. Н., Дистлер Г. И., Петров И. П. Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965, 335.
14. Ballard S. S., McCarthy K. A., Davis W. C. A method for measuring the thermal conductivity of small samples of poor conducting materials such as optical crystals. — *Review of Scientific Instruments*, 1950, v. 21, No. 11.
15. McCarthy K. A., Ballard S. S. Thermal conductivity of eight halide crystals in the temperature range 220°K to 390°K. — *Journal of Applied Physics*, 1960, v. 31, No. 8.
16. McCarthy K. A., Ballard S. S. New data on the thermal conductivity of Optical crystals. — *Journal of the Optical American Society*, 1951, v. 41, No. 12.
17. Eucken A. Über die temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit fester Nichtmetalle. — *Annalen der Physik*, 1911, H. 34, N 2.
18. Charvat F. R., Kingery W. D. Thermal conductivity: XIII. Effect of microstructure on conductivity of single-phase ceramics. — *Journal of American Ceramic Society*, 1957, v. 40, No. 9.
19. Slack G. A. Thermal conductivity of CaF_2 , MgF_2 , CoF_2 and ZnF_2 crystals. — *Physical Review*, 1961, v. 122, No. 5.
20. Парфеньева Л. С., Смирнов И. А., Тихонов В. В. Теплопроводность фторидов Ca, Ba и Sr. — *Физика твердого тела*, 1971, т. 13, № 5.
21. Kingery W. D. Metal-Ceramic Interactions IV. Absolute Measurement of Metal-Ceramic Interfacial Energy and Interfacial Adsorption of Silicon from Iron-Silicon Alloys. — *Journal of the American Ceramic Society*, 1954 v. 37, No. 2.
22. *Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials*, v. 4, 5, 6. The Macmillan Company, N. Y., Collier-Macmillan Limited, London, 1967.
23. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел. М., Наука, 1974.
24. Селезнева А. М. Термооптические свойства кристаллов фтористого лития, фтористого бария и лейкосапфира. — *Оптико-механическая промышленность*, 1969, № 11.
25. Артюх Е. П., Волюнец Ф. К., Смирная Е. П. Коэффициент линейного расширения оптической керамики КО-1. — *Оптико-механическая промышленность*, 1974, № 8.
26. Артюх Е. П., Бочкарева Л. Г., Волюнец Ф. К. Коэффициент линейного расширения оптической керамики КО-2. — *Оптико-механическая промышленность*, 1975, № 1.
27. Сергеев О. А., Френкель И. М., Кулагин В. И. Прецизионные установки ВНИИМ для измерения теплоемкости твердых тел. — *Измерительная техника*, 1974, № 5.
28. Naylor V. F. Heat Contents at High Temperatures of Magnesium and Calcium Fluorides. — *Journal of the American Chemical Society*, 1945, v. 67, № 1.
29. Ефремова Р. И., Матизен Э. В. Энтальпия BaF_2 , SrCl_2 и SrF_2 при высоких температурах. — *Изв. Сибирского отделения АН СССР. Сер. хим. наук*, 1970, № 2, вып. 1.
30. Ефремова Р. И. Энтальпия некоторых галогенов щелочно-земельных металлов в фазовый переход и решетке типа флюорита. Автореф. дис. СО АН СССР, Новосибирск, 1973.
31. Глушко В. П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. 1, 2, изд. АН СССР, М., 1962.

32. Мень И. В., Волюнец Ф. К., Смирная Е. П. Излучательная способность оптической керамики КО-1. — Оптико-механическая промышленность, 1974, № 2.

33. Gottlieb M. Reflectivity of Li^+F and Li^+F . — Journal of the Optical Society of America, 1960, v. 50, № 4.

34. Kaiser W., Spitzer W. G., Keiser R. H., Howarth I. E. Infrared Properties of CaF_2 , SrF_2 and BaF_2 . — Physical Review, 1962, v. 127, № 5.

Поступила в редакцию 20/VII-1976 г.

УДК 536.5:537.212

Г. Я. ЗЕЛИГЕР

ВНИИМ

О РЕКОНСТРУКЦИИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ ПО ТЕПЛОВому ИЗЛУЧЕНИЮ

При решении многих теоретических и практических задач теплофизики возникает ситуация, когда температурное поле в изучаемом образце не может быть измерено непосредственно, а должно быть реконструировано на основе тех или иных внешних проявлений. Наиболее интересен случай реконструкции температурного поля по тепловому излучению, испускаемому образцом, при условии, что вещество образца частично прозрачно для собственного излучения. Так как связь между температурным полем и интенсивностью теплового излучения образца может быть установлена аналитически, то данный случай сводится к решению обратной задачи для некоторого интегрального уравнения.

С метрологической точки зрения значительный интерес представляют исследования возникающих при реконструкции погрешностей и методы борьбы с ними. Погрешности реконструированного поля обусловлены погрешностями измерения выходящего излучения и погрешностями, связанными с численной реализацией алгоритма решения обратной задачи. В силу того, что обратные задачи, как правило, некорректны, наличие как тех, так и других погрешностей может привести к тому, что рассчитанное температурное поле оказывается не только не имеющим ничего общего с истинным, но даже не имеющим физического смысла. Исследованию аппаратных погрешностей, возникающих при измерении теплового излучения, и методам обработки этих измерений посвящена обширная литература. Рассмотрим некоторые вопросы, связанные с вычислительными погрешностями.

Рассмотрим излучение плоского полупрозрачного слоя, лежащего на абсолютно отражающей нагреваемой подложке. Связь между температурным распределением по координате, перпендикулярной поверхности слоя, и интенсивностью теплового излучения частоты описывается уравнением

$$I_{\nu}(\mu) = (1 - R(\mu)) \beta(\mu) \mu^{-1} \int_0^1 \tau(z) (\exp(-\tau\mu^{-1}(1-z)) + \exp(-\tau\mu^{-1}(1+z))) dz, \quad (1)$$

где $\beta(\mu) = (1 - R(\mu) \exp(-2\tau/\mu))^{-1}$; τ — оптическая толщина слоя; μ — косинус угла между направлением распространения луча и осью координат (так как нас интересуют лишь те лучи, которые выходят из образца и могут быть зарегистрированы, то μ меняется от 1 до некоторого μ_0 , обусловленного углом полного внутреннего отражения); z — координата вдоль толщины слоя, которую, не умаляя общности, можно считать лежащей в пределах от 0 до 1, причем подложке отвечает $z=0$; $I_{\nu}(\mu)$ — интенсивность теплового излучения в зависимости от направления; $R(\mu)$ — коэффициент отражения на свободной поверхности образца в зависимости от направления.

Функция $\varphi(z)$ через посредство функции Планка связана с температурным полем $T(z)$: $\varphi(z) = I_0(\nu, T(z))$. Значения $I_0(\nu)$ считаются известными из эксперимента; требуется определить $T(z)$. Достаточно найти функцию $\varphi(z)$, так как аналитическое выражение $I_0(\nu, T)$ хорошо известно.

Заменим интеграл в (1) квадратурной формулой наивысшей алгебраической степени точности с заданными узлами на концах промежутка интегрирования [1]. Введя в рассмотрение узлы квадратуры z_i ($i=1, 2, \dots, n$), точки измерения интенсивности μ_j ($j=1, 2, \dots, m$), и обозначая ядро уравнения (1) через $K(\mu, z)$, сведем (1) к системе m линейных уравнений с n неизвестными $\varphi_i = \varphi(z_i)$:

$$\sum_{i=1}^n A_{ij} K(\mu_j, z_i) \varphi_i = f(\mu_j), \quad (2)$$

где A_{ij} — веса квадратурной формулы:

$$f(\mu) = \mu I_0(\mu) / \{1 - R(\mu) \beta(\mu) \tau\}.$$

Вектор $\{\varphi_i\} = \varphi$ будем рассматривать как аппроксимацию функции $\varphi(z)$. Определение функции $\varphi(z)$ из уравнения (1) представляет собой обратную задачу для интегрального уравнения Фредгольма 1-го рода. Как известно [2], эта задача, как и аппроксимирующая ее задача нахождения вектора φ из системы (2), является некорректной. Это означает практически, что наличие весьма малых погрешностей в правых частях (2) или возникновение их в процессе численного решения ведет к появлению очень больших погрешностей в значениях φ_i . Численные эксперименты показали, что абсолютные значения φ_i имеют порядок $10^8 - 10^{10}$, а знаки φ_i беспорядочно чередуются. Между тем для всех i должно быть $\varphi_i \geq 0$ в силу связи $\varphi(z)$ с $T(z)$. Важно, что этот эффект имеет место даже при точно известных правых частях, так как вычисление проводится с ограниченной точностью. В работе [3] показано, что вычислительные погрешности в некотором смысле эквивалентны погрешностям в задании правых частей, а также приведены некоторые оценки отклонения приближенного решения от истинного, связанные с этими погрешностями. К сожалению, указанные оценки могут быть получены лишь в процессе решения системы и не выписываются явно через ее расширенную матрицу. Поэтому приходится принимать специальные меры для подавления «разбалтывания» компонент решения.

Наиболее эффективным методом подавления погрешностей решения является метод регуляризации [2], сводящий решение обратной задачи для операторного уравнения $Ax = y$ к минимизации функционала $\Phi(x) = \|Ax - y\| + \alpha \Omega(x)$, где $\|\cdot\|$ — какая-либо норма в пространстве правых частей, $\Omega(x)$ — регуляризирующий функционал, содержащий дополнительную априорную информацию об искомом решении (обычно черпаемую из физического смысла задачи); α — регуляризирующий параметр, подбираемый таким образом, чтобы обеспечить близость регуляризованного решения к истинному.

Выбор значения α весьма сложен. Если имеется ясная информация о погрешностях правых частей (например, известно, что норма этих погрешностей не превосходит δ), то α подбирают таким образом, чтобы для элемента x^* , на котором $\Phi(x)$ достигает минимума, выполнялось равенство $\|Ax^* - y\| = \delta$. Так как в данном случае не известно явное выражение или хотя бы априорная оценка для погрешностей правых частей, которые были бы эквивалентны возникающим в процессе решения [2] вычислительным погрешностям, этот способ не применим.

Нами были рассмотрены с помощью численного эксперимента следующие задачи. Во-первых, найти при заданном виде регуляризирующего функционала $\Omega(x)$ значение α , обеспечивающее максимальную близость расчетного решения к истинному и тем самым оценивать погрешность, в принципе свойственную методу. Во-вторых, используя какую-либо дополнительную информацию о решении (в виде $\Omega(x)$) определить оптимальное, т.е. обеспечивающее наилучшее согласно расчетного решения с этой информацией, значение α и сравнить погрешность приближенного решения с наименьшей возможной.

С этой целью, задавшись видом функции φ , типичным для температурных полей в плоском полупрозрачном слое, и конкретными значениями t , n , (показатель преломления образца), $R(\mu)$, из (2) находим значения правой части, которые, таким образом, определяются практически точно. При этом набор значений $\varphi_i = \varphi(z_i)$ считался точным решением.

Для решения обратной задачи регуляризирующий функционал брался в виде

$$\Omega(\varphi) = \sum_{i=2}^n (\varphi_i - \varphi_{i-1})^2,$$

т. е. отыскивалось возможно более гладкое решение системы (2). В качестве нормы использовалась евклидова норма в пространстве R^n n -мерных векторов.

В результате дифференцирования построенного таким образом функционала $\Phi(\varphi)$ по φ_i и приравнивания частных производных нулю получим регуляризованную линейную систему n -го порядка относительно неизвестных φ_i . Заметим, что матрица этой системы представляет собой сумму двух матриц: одна получается применением стандартного метода наименьших квадратов (2) и связана с дифференцированием $\|Ax - y\|$, другая — трехдиагональная, возникает из дифференцирования слагаемого $\alpha \sum_{i=2}^n (\varphi_i - \varphi_{i-1})^2$ и содержит в качестве параметра множитель α .

Значение α подбиралось так, чтобы минимизировать: 1) евклидову норму отклонения расчетного решения от истинного; 2) сумму модулей отклонений компонент расчетного решения от истинного и 3) модуль отклонения расчетного значения $\varphi(0)$ от истинного, т. е. расчетной температуры подложки от истинной, используемой в качестве дополнительной информации. Для минимизации использовалась процедура Localmin [4]. Данные этих расчетов приведены в таблице.

I	II	III	IV	V*
0,00	1,2970	1,0948	1,0875	1,2970
0,03	1,2000	1,0932	1,0860	1,2934
0,11	1,1170	1,0820	1,0753	1,2685
0,22	1,0470	1,0550	1,0495	1,2081
0,35	0,9883	1,0092	1,0057	1,1059
0,50	0,9399	1,9473	0,9466	0,9677
0,65	0,9014	0,8774	0,8808	0,8139
0,78	0,8720	0,8157	0,78208	0,6738
0,89	0,8516	0,7712	0,7783	0,5745
0,96	0,8394	0,7500	0,7581	0,5271
1,00	0,8354	0,7467	0,7549	0,5197

Обозначения: I — приближенные значения узлов z_i ; II — значения истинного решения; III — значения решения, полученного при минимизации по α евклидовой нормы отклонения от истинного решения; IV — значения решения при минимизации суммы модулей отклонения; V — значения решения, полученного при минимизации отклонения от температуры подложки.

* В столбцах II—V опущен множитель 0,01.

Сравнение данных, содержащихся в столбцах III и IV, показывает, что методы, которыми они были получены, дают практически одинаковый результат. При этом минимальное отношение расчетной компоненты к истинной составило 0,84, максимальное — 1,01, среднее — 0,94. Это характеризует принципиально возможную точность при использовании регуляризации с $\Omega(x)$ рассмотренного вида, так как α подбиралось так, чтобы обеспечить максимальную близость к истинному температурному полю, считавшемуся известным. Данные столбца V использовали лишь значение $\varphi(0)$, и поэтому соответствующее решение значительно больше отклоняется от истинного: минимум отношения расчетной компоненты к истинной равен 0,62 (при $z=1$), максимум — 1,15 (при $z=0,22$). Но и в этом случае среднее отношение будет 0,92.

Таким образом, метод регуляризации позволяет реконструировать температурное поле с приемлемой точностью. Изложенная в статье методика может быть применена для исследования иных типов регуляризирующих функционалов, что даст возможность при широком численном эксперименте выбрать наилучший из них.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов В. И., Шульгина Т. И. Справочная книга по численному интегрированию. М., Наука, 1966.
2. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М., Наука, 1974.
3. Форсайт Дж., Молер К. Численное решение систем линейных алгебраических уравнений. М., Мир, 1969.
4. Brent R. P. Algorithms for minimization without derivatives. N.—J., 1973.

Поступила в редакцию 20/VII-1976 г.

УДК 536.3

Б. И. ПУПКО
ВНИИМ

О РАССЕЯНИИ ТЕПЛОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЧАСТИЦАМИ СФЕРОИДАЛЬНОЙ ФОРМЫ

В неоднородных материалах при высоких температурах большое значение приобретает рассеяние теплового излучения. Рассеяние происходит на оптических неоднородностях — частицах различной формы, оптические свойства которых отличаются от свойств самого материала, а размеры сравнимы с длиной волны, соответствующей инфракрасной области спектра.

В настоящее время достаточно подробно изучено влияние размера и оптических свойств на характеристики рассеяния (индикатрису и коэффициент рассеяния) отдельных частиц на примере сферы и бесконечного цилиндра [1—3]. Вопрос о влиянии формы рассмотрен значительно менее подробно в основном из-за математических трудностей, возникающих при решении строгих задач рассеяния для частиц сложной формы.

Данная работа посвящена исследованию влияния формы частицы на характеристики рассеяния ею теплового излучения. В качестве рассеивающей частицы выбран эллипсоид вращения (сфероид), как геометрическая фигура, обладающая наиболее «гибкой» формой. Действительно, изменяя соотношение его осей можно получить вытянутый и сплюснутый сфероид, диск, палочку, сферу. Задача рассеяния на сфероиде решается в приближении Рэлея—Ганса, которое удобно использовать для описания рассеяния на частицах сложной

формы. Условие применимости приближения Рэлея—Ганса записывается в виде [1]:

$$\delta = 2ka |m - 1| < 1, \quad (1)$$

где $k = \frac{2\pi}{\lambda} m_0$ — модуль волнового вектора (волновое число) в среде с показателем преломления m_0 ; a — характерный размер частицы; $m = \frac{m_1}{m_0}$ — относительный показатель преломления частицы, который может быть комплексным.

Условие (1) предполагает такое соотношение между λ , a и m , чтобы поле, действующее на каждый элемент объема частицы, можно было считать равным падающему полю. При этом каждый элемент объема рассеивает как очень мелкая частица (райтовское рассеяние), независимо от других элементов объема, а фазовый сдвиг рассеянных волн, вызванный различным положением этих элементов внутри объема, мал.

Рассеяние излучения на частицах эллипсоидальной формы в приближении Рэлея—Ганса рассмотрено в работах [2—6]. Однако в монографии [3] и статьях [4—6] получены индикатрисы рассеяния, осредненные по всем возможным ориентациям частицы относительно направления падающей радиации. Поскольку индикатриса и коэффициент рассеяния несферических частиц являются функциями направления падения излучения, осредненные характеристики рассеяния не дают полной информации об их рассеивающих свойствах. Кроме того, для решения практических задач необходимо знать индикатрису и коэффициент рассеяния не отдельной частицы, а макрообъема, представляющего облако частиц. Вследствие технологии изготовления или условий «работы» оптические неоднородности в большинстве твердых рассеивающих материалов занимают фиксированное положение и не могут считаться хаотически ориентированными относительно направления падающей радиации. Следовательно, использование осредненных характеристик недостаточно для точного определения рассеивающих свойств макрообъема, а значит и для описания рассеяния теплового излучения в подобных материалах.

Постановка задачи в работе [2] давала возможность учесть зависимость характеристик рассеяния от направления падающего излучения. Однако в выкладках автором была допущена ошибка. Таким образом, возникает необходимость в решении задачи рассеяния при произвольном направлении падения излучения. Ошибка в [2] будет обсуждена в процессе решения задачи.

ПОСТАНОВКА И РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Пусть на частицу объема V в положительном направлении оси z правой декартовой системы координат падает излучение интенсивностью J_0 . Тогда интенсивность излучения, рассеянного на частице любой формы, с учетом условия (1), может быть записана в таком виде [1]:

$$J = \frac{k^4 V^2}{8\pi^2 r^2} |m - 1|^2 (1 + \cos^2 \beta) |R(\beta, \varphi)|^2 J_0, \quad (2)$$

где

$$R(\beta, \varphi) = \frac{1}{V} \int_V \exp [ik\rho(\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_l)] dV. \quad (3)$$

Здесь r — расстояние от центра частицы до точки наблюдения; β — угол рассеяния; φ — азимутальный угол в плоскости поляризации; ρ — радиус-вектор произвольной точки частицы; \mathbf{e}_s — орт волнового вектора рассеянного излучения; \mathbf{e}_l — орт волнового вектора падающего излучения.

Интенсивность рассеянного излучения в волновой зоне определяется общей формулой [1].

$$J = \frac{J_0}{k^2 r^2} F(\beta, \varphi), \quad (4)$$

где $F(\beta, \varphi)$ — индикатриса рассеяния.

Углы β , φ и вводимый далее в рассмотрение угол падения-излучения γ отсчитываются в сферической системе координат, связанной с центром частицы.

Сравнивая (2) и (4) и учитывая зависимость подкатриссы рассеяния от угла падения-излучения γ , запишем ее явное выражение

$$F(\beta, \varphi, \gamma) = \frac{k^2 V^2}{8\pi^2} |m - 1|^2 (1 + \cos^2 \beta) |R(\beta, \varphi, \gamma)|^2, \quad (5)$$

Рассмотрим частицы, имеющие форму эллипсоида вращения вокруг оси z' правой декартовой системы координат. Выберем оси исходной системы координат так, чтобы они совпадали с главными осями эллипсоида. Пусть вектор e_i составляет угол γ с осью z' и лежит в плоскости $z'Oy'$, как показано на рис. 1. Уравнение эллипсоида в исходной системе координат $x'y'z'$ будет

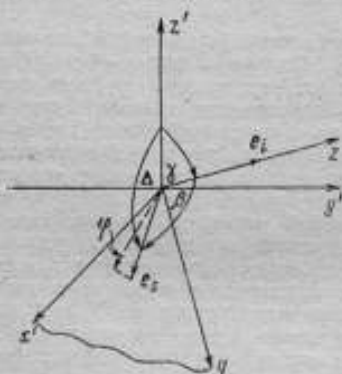


Рис. 1. Расположение осей исходной системы координат $x'y'z'$ и системы xzy . Угол φ отсчитывается от оси $x(x')$ до проекции e_i на плоскость поляризации (xOy).

$$\beta = (\hat{e}_i, \hat{e}_z); \quad \gamma = (z', \hat{e}_i); \quad \Delta = (z', \hat{e}_x).$$

$$\frac{x'^2 + y'^2}{a^2} + \frac{z'^2}{c^2} = 1; \quad (6)$$

приведя его к безразмерному виду, получим

$$\bar{r}^2 + \bar{z}^2 = 1, \quad (7)$$

где $\bar{x} = \frac{x'}{a}$, $\bar{z} = \frac{z'}{c}$; $\bar{r}^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2$;

$$\bar{x} = \frac{x'}{a}; \quad \bar{y} = \frac{y'}{a}; \quad \bar{z} = \frac{z'}{a}.$$

Повернув плоскость $z'Oy'$ вокруг оси x' так, чтобы волновой вектор падающего излучения был направлен вдоль новой оси z , запишем уравнение эллипсоида в новой системе координат:

$$r^2 + \varepsilon y^2 \sin^2 \gamma + \varepsilon z^2 \cos^2 \gamma + 2\varepsilon yz \sin \gamma \cos \gamma = 1. \quad (8)$$

(Здесь r , z , y — безразмерные величины). Далее запишем вектора e_i и e_s в системе координат xzy :

$$e_i = e_z; \quad (9)$$

$$e_s = \sin \beta \cos \varphi e_x + \sin \beta \sin \varphi e_y + \cos \beta e_z. \quad (10)$$

Осуществим второе преобразование координат, при котором e_i и e_s в новой системе $x_1 y_1 z_1$ будут иметь вид:

$$e_i = -\sin \frac{\beta}{2} e_{y_1} + \cos \frac{\beta}{2} e_{z_1}; \quad (11)$$

$$e_x = \sin \frac{\beta}{2} e_{y_1} + \cos \frac{\beta}{2} e_{z_1}. \quad (12)$$

Как известно, преобразование системы координат описывается матрицей, характерной тем, что координаты любой точки в старой системе (x_i) и новой (x_{1j}) связаны соотношением

$$x_{1j} = a_{ji} x_i. \quad (13)$$

Поскольку матричные элементы a_{ji} являются одновременно направляющими косинусами, они удовлетворяют условию

$$a_{j1}^2 + a_{j2}^2 + a_{j3}^2 = 1. \quad (14)$$

Сравнивая (9) с (11), (10) с (12) и учитывая (13) и (14), можно получить систему из девяти уравнений с девятью неизвестными относительно матричных элементов. Решая указанную систему уравнений, получим

$$\begin{pmatrix} a_{11} = \sin \varphi & a_{12} = \cos \frac{\beta}{2} \cos \varphi & a_{13} = \sin \frac{\beta}{2} \cos \varphi \\ a_{21} = \cos \varphi & a_{22} = \cos \frac{\beta}{2} \sin \varphi & a_{23} = \sin \frac{\beta}{2} \sin \varphi \\ a_{31} = 0 & a_{32} = -\sin \frac{\beta}{2} & a_{33} = \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Заметим, что a_{11} и a_{21} определены с точностью до знака. Однако в окончательные формулы входит a_{21}^2 , так что выбор знака роли не играет.

Используя матрицу преобразования (15), запишем уравнение эллипсоида в системе координат $x_1 y_1 z_1$:

$$b_{11} x_1^2 + b_{22} y_1^2 + b_{33} z_1^2 + 2b_{12} x_1 y_1 + 2b_{13} x_1 z_1 + 2b_{23} y_1 z_1 = 1, \quad (16)$$

где $b_{jj} = 1 + \epsilon d_j^2$; $b_{jl} = \epsilon d_j d_l$; $j, l = 1, 2, 3$;

$$d_1 = a_{21} \sin \gamma; \quad d_2 = a_{22} \sin \gamma - a_{32} \cos \gamma; \quad d_3 = a_{23} \sin \gamma - a_{33} \cos \gamma.$$

Аргумент подынтегральной функции (3) в системе $x_1 y_1 z_1$

$$ik\varphi(e_x - e_i) = 2ikay_1 \sin \frac{\beta}{2}. \quad (17)$$

Тогда трехкратный интеграл (3) можно переписать в виде однократного в системе $x_1 y_1 z_1$:

$$R(\beta, \varphi, \gamma) = \frac{a^3}{V} \int_{y_1 \min}^{y_1 \max} S(y_1) \exp\left(2ikay_1 \sin \frac{\beta}{2}\right) dy_1, \quad (18)$$

где $S(y_1)$ — площадь эллипса, полученного сечением эллипсоида плоскостью, перпендикулярной оси y_1 в точке с координатой $y_1 = \text{const}$.

Для вычисления интегралов (18) необходимо определить $y_1 \max$, $y_1 \min$ и площадь эллипса $S(y_1)$. Из выражения (16), полагая $y_1 = \text{const}$, получим уравнение эллипса, площадь которого входит в (18):

$$b_{11} x_1^2 + b_{22} z_1^2 + 2b_{12} x_1 z_1 + 2b_{13} y_1 x_1 + 2b_{23} y_1 z_1 = 1 - b_{22} y_1^2. \quad (19)$$

Приведем уравнение эллипса (19) к канонической форме, найдем длины его полуосей, после чего вычислим искомую площадь:

$$S(y_1) = \frac{\pi(\lambda_1 - \epsilon y_1^2)}{\lambda_1 \sqrt{\lambda_1}}, \quad (20)$$

где $\lambda_1 = 1 + \epsilon(d_1^2 + d_3^2)$.

Интегрирование в (18) ведется от минимального до максимального значения y_1 , удовлетворяющего уравнению эллипсоида (16). Пределы интегрирования определяются как координаты $y_{1\max}$, $y_{1\min}$ точек пересечения оси y_1 с плоскостями $y_1 = \pm f = \text{const}$, касательными к эллипсоиду так, что $y_{1\max} = f$, а $y_{1\min} = -f$. Используя уравнение эллипсоида (16) и факт касания плоскостей к нему можно найти в общем случае выражение для f . Однако, если известно явное выражение для $S(y_1)$, то условие касания плоскостей $y_1 = \text{const}$ к эллипсоиду отражается в равенстве $S(y_1)$ нулю. Следовательно, приравняв (20) нулю, найдем пределы интегрирования $f = \sqrt{\frac{\lambda_1}{\alpha}}$.

Вернемся к ошибке в работе [2]. В ней пределы интегрирования определялись как точки пересечения оси, вдоль которой проводится интегрирование, с поверхностью эллипсоида. Так как для произвольных β , φ , γ ось системы $x_1 y_1 z_1$ не совпадают с главными осями эллипсоида, координаты точек пересечения оси y_1 с поверхностью эллипсоида

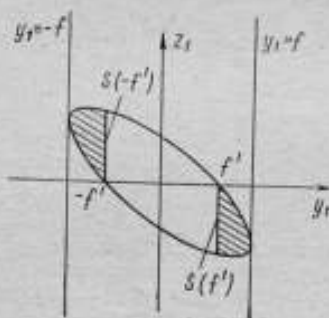


Рис. 2. Сравнение способов определения пределов интегрирования

$$S(f) = S(-f) = 0; \quad S(f) = S(-f) \neq 0$$

$y_{1\max} = f$, $y_{1\min} = -f$ не является максимальным и минимальным значением y_1 , удовлетворяющим уравнению (16). В качестве примера рассмотрим частный случай $\gamma = 0$. В этом случае из (16) следует, что главная ось эллипсоида x_1 совпадает с осью x_1 новой системы. Тогда пределами интегрирования будут координаты $y_{1\max} = y$, $y_{1\min} = -f$ точек касания прямых $y_1 = \pm f$ к эллипсу, полученному сечением (16) плоскостью $x_1 = 0$. Это сечение изображено на рис. 2, где штриховкой отмечены области, не входящие в интеграл (18) при использовании $y_{1\max}$, $y_{1\min}$ в качестве пределов. Заметим, что способ определения пределов интегрирования, используемый в [2], применим только для сферы.

Подставив (20) в (18), запишем функцию:

$$R(\beta, \varphi, \gamma) = \frac{\pi a^3}{V \lambda_2 \sqrt{\lambda_1}} \int_{-f}^f (\lambda_1 - x_{y_1}^2) \exp(2ikay_1 \sin \frac{\beta}{2}) dy_1. \quad (21)$$

Произведя замену переменной в интеграле и введя обозначения

$$y_1 = ft; \quad u = ka; \quad v = 2ka \sin \frac{\beta}{2},$$

получим

$$R(\beta, \varphi, \gamma) = \frac{\pi a^2 c}{V} \int_{-1}^1 (1-t^2) \exp(itvt) dt. \quad (22)$$

Нетрудно видеть, что мнимая часть $R(\beta, \varphi, \gamma) = 0$, а действительная часть

$$R(\beta, \varphi, \gamma) = \frac{3}{\mu^3} (\sin \mu - \mu \cos \mu), \quad (23)$$

где $\mu = v$.

Осуществляя в (27) предельный переход при $v \rightarrow 0$ ($\mu \rightarrow 1$), можно получить известный результат для сферы [1], [2], [3].

Отметим, что в работе [2] углы, определяющие индикатрису рассеяния, выбраны не вполне удачно. В этой работе производилось преобразование координат непосредственно от системы $x'y'z'$ к $x_1y_1z_1$ (в принятых здесь обозначениях), поэтому матричные элементы a_{ij} , а следовательно, и индикатриса определяются углами Δ , β , γ (см. рис. 1). Угол Δ оказывается связанным неравенствами с β и γ , что усложняет анализ получаемых результатов. Кроме того, при вычислении коэффициента рассеяния оказывается необходимым вводить в рассмотрение угол φ и использовать тригонометрические соотношения между ними и углами Δ , β , γ .

Коэффициент рассеяния запишем в виде [1]

$$k_s = \frac{1}{k^2 S_1} \int_{4\pi} F(\beta, \varphi, \gamma) d\omega, \quad (24)$$

где S_1 — площадь сечения эллипсоида плоскостью, перпендикулярной e_1 , $d\omega = \sin \beta d\beta d\varphi$ — элемент телесного угла. Поскольку $S_1 = \frac{\pi a^2}{\sqrt{1 + \epsilon \sin^2 \gamma}}$, то с помощью (5), (23) и (24) нетрудно получить выражение для коэффициента рассеяния в окончательном виде

$$v_s = \frac{2u^4 |m - 1|^2 \sqrt{1 + \epsilon \sin^2 \gamma}}{9\pi x} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi R^2(\beta, \varphi, \gamma) (1 + \cos^2 \beta) \sin \beta d\beta. \quad (25)$$

Будем рассматривать нормированную индикатрису рассеяния, удовлетворяющую условию

$$\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} I(\beta, \varphi, \gamma) = 1, \quad (26)$$

при фиксированном значении угла γ . Используя (5), (23), (25), можно получить ее явное выражение

$$I(\beta, \varphi, \gamma) = \frac{4\pi R^2(\beta, \varphi, \gamma)(1 + \cos^2 \beta)}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi R^2(\beta, \varphi, \gamma)(1 + \cos^2 \beta) \sin \beta d\beta}. \quad (27)$$

Конкретные виды индикатрисы и численные значения коэффициентов рассеяния были рассчитаны на ЭВМ М-222. При расчетах интегралы заменялись квадратурными формулами Маркова, узлы и коэффициенты которых приведены в [7].

Из решения задачи следует, что для получения конкретных значений коэффициента рассеяния и вида индикатрисы как функции β и φ необходимо задать параметрами ka , a/c , γ , m_1 и m_0 . Поскольку целью данной работы было исследование влияния формы на характеристики рассеяния, при расчетах варьировались лишь a/λ , a/c и γ , а показатели преломления оставались неизменными ($m_1 = 1.6$; $m_0 = 1.5$).

Анализ полученных результатов начнем с рассмотрения общих свойств индикатрисы рассеяния сферической частицы для фиксированных значений указанных выше параметров.

В волновой зоне индикатриса рассеяния любой частицы для фиксированного направления падающего излучения представляет собой функцию двух переменных: угла рассеяния β и азимутального угла φ . В системе координат, связанной с центром частицы, индикатрису, как всякую функцию двух переменных, геометрически можно представить в виде поверхности, окружающей частицу. Если частица имеет ось вращения и волновой вектор падающей радиации направлен по этой оси, индикатриса становится поверхностью вращения, причем ее ось совпадает с осью вращения самой частицы. В данной работе этот случай имеет место, когда угол падения $\gamma = 0$. Тогда для любого угла $\gamma \neq 0$ кривые в сечениях этой поверхности, соответствующих различным

значениям φ , отличаются друг от друга (см. рис. 3). Индикатриса сферической частицы как функция двух переменных, в зависимости от конкретных значений угла падения γ , обладает следующими свойствами:

- 1) $I(\beta, 0) = I(\beta, \pi) = I(\beta, 2\pi)$ — для любого γ ;
- 2) $I = I(\beta)$ для $\gamma = 0$, т. е. не зависит от φ и является функцией одной переменной β ;
- 3) $I(\beta, \varphi) = I(\beta, \varphi + \pi)$ для $\gamma = \pi/2$, т. е. представляет собой периодическую функцию φ с периодом π .

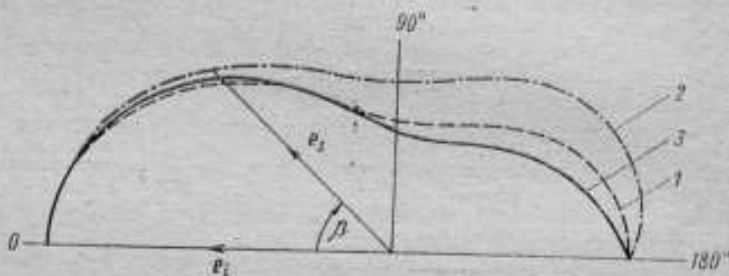


Рис. 3. Индикатрисы рассеяния на диске для $\gamma = 45^\circ$ и $kl = 0,0266$.
1 — $\gamma = 0^\circ$; 2 — $\gamma = 82,6^\circ$; 3 — $\gamma = 277,4^\circ$

Однако исследовать влияние ka , a/c и γ на индикатрису как функцию двух переменных неудобно и поэтому в дальнейшем будем рассматривать индикатрису, как функцию одной переменной β , фиксируя значения не только угла падения γ , но и азимутального угла φ . Это объясняется тем, что зависимость $I = I(\beta)$ наиболее явно отражает влияние интересующих нас параметров.

Далее рассмотрим влияние характерного размера. В (1) характерным размером сферической частицы безусловно является ее радиус. Анализ полученных результатов позволил уточнить это понятие применительно к несферическим частицам. Для иллюстрации предложения о том, что следует считать характерным размером (l) несферической частицы, рассмотрим индикатрисы рассеяния на диске (сплюсненном сфероиде $a/c = 50$) для двух различных углов падения $\gamma = 0$ и $\gamma = \pi/2$ (рис. 4). Поскольку при $\gamma = \pi/2$ индикатрисы раз-

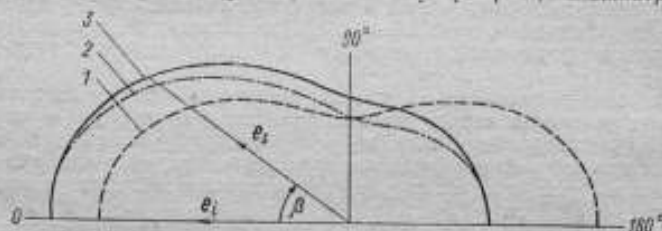


Рис. 4. Индикатрисы рассеяния на диске для двух различных углов падения

1 — $\gamma = 0^\circ$, $kl = 0,0188$; 2 — $\gamma = 90^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $kl = 0,942$; 3 — $\gamma = 90^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $kl = 0,942$.

личны для разных φ , на рис. 4 приведены две индикатрисы 2, 3, наиболее сильно отличающиеся друг от друга. Индикатриса 1 является практически рэлеевской, описывающей рассеяние на очень мелких частицах ($kl \ll 1$). Это выражается, в частности в ее симметрии относительно $\beta = \pi/2$, т. е. $I(\beta) = I(\pi - \beta)$. Индикатрисы 2 и 3 отнюдь не похожи на рэлеевские и обладают сильной асимметрией, выражающейся в преобладании рассеяния вперед. Такая форма индикатрис характерна для частиц с $kl \ll 1$. Таким образом, полученные индикатрисы для одной и той же частицы, как бы описывают рассея-

ние на частотах различного характерного размера. Отсюда можно сделать вывод, что характерный размер несферической частицы не является ее наибольшим размером, а представляет собой величину, зависящую от угла падения γ . В качестве такой величины целесообразно выбрать половину ее наибольшего размера в направлении волнового вектора падающего излучения. Тогда условие (1) для эллипсоида вращения, описываемого уравнением (6), примет вид

$$\delta = 2kl|m-1| \ll 1, \quad (28)$$

где $l = \frac{a}{\sqrt{1 + \varepsilon \cos^2 \gamma}}$ — характерный размер.

Использование же в качестве l наибольшего размера, как рекомендуется в [3], существенно сужает, и притом физически неоправданно, область применимости приближения Рэлея—Ганса для несферических частиц. Из выражения (28) следует, что l не является параметром, характеризующим лишь размер, а включает в себя и угол γ и формфактор a/c . Тем не менее при анализе влияния формы на вид индикатрисы удобнее пользоваться именно параметром l . Рассмотрим индикатрисы 1 и 2 (рис. 5) для сферы и палочки (вытянутый сфе-

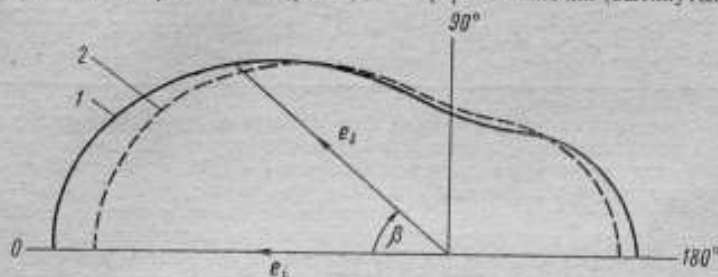


Рис. 5. Индикатрисы рассеяния сферы и палочки.
1—сфера; $kl=0,942$; $ka=0,942$; 2—палочка, $\gamma=0^\circ$, $kl=0,042$, $ka=0,0188$.

роид $a/c=0,02$). Для указанных значений ka , a/c и угла γ , из (28) следует, что $kl_1=kl_2$, т. е. различие индикатрис 1 и 2 вызвано исключительно формой частиц.

Влияние характерного размера и формы частицы более наглядно проявляется при рассмотрении ее коэффициента рассеяния, поскольку для данного значения kl и a/c (или ka , a/c и угла γ) коэффициент рассеяния частицы является числом.

Данные табл. 1 иллюстрируют влияние формы частицы на ее коэффициент рассеяния при одном и том же kl .

Таблица 1

kl	Форма частицы	k_s
0,942	Сфера ($a/c = 1$)	$0,295 \cdot 10^{-2}$
0,942	Диск ($a/c = 50$)	$0,625 \cdot 10^{-4}$
0,942	Палочка ($a/c = 0,02$)	$0,132 \cdot 10^{-5}$

Таким образом, при одинаковых характерных размерах сфера имеет максимальный коэффициент рассеяния.

Зависимость коэффициента рассеяния от kl (или угла γ), при заданных ka и a/c показана в табл. 2, в которой приведены значения k_s для палочки и слабо вытянутого сфероида $a/c=0,9$.

Данные табл. 2 позволяют утверждать, что угловая зависимость коэффициента рассеяния проявляется тем сильнее, чем больше отличается форма частицы от сферической. Тенденция к уменьшению k , палочки и вытянутого сфероида с ростом γ легко объяснима: с ростом γ при фиксированном ka и a/c уменьшается S_1 и характерный размер частицы при неизменной длине волны.

Таблица 2

γ , град	$a/c=0,91$	$ka=0,858$	$a/c=0,02$	$ka=0,0188$
	k_1	k_2	k_1	k_2
0	0,942	$0,249 \cdot 10^{-2}$	0,942	$0,132 \cdot 10^{-5}$
30	0,919	$0,245 \cdot 10^{-2}$	0,0377	$0,120 \cdot 10^{-5}$
45	0,897	$0,241 \cdot 10^{-2}$	0,0267	$0,102 \cdot 10^{-5}$
60	0,876	$0,237 \cdot 10^{-2}$	0,0218	$0,754 \cdot 10^{-6}$
90	0,858	$0,231 \cdot 10^{-2}$	0,0188	$0,315 \cdot 10^{-7}$

Погрешность полученных результатов проверялась путем сравнения с расчетами коэффициентов рассеяния по точным формулам для сферических частиц. Для максимального значения критерия $\delta=0,126$, когда в (28) вместо l подставлялся наибольший размер частицы, она составила 1,8%.

Таким образом, при расчетах рассеяния теплового излучения необходимо учитывать форму оптических неоднородностей в исследуемых материалах, ибо в противном случае, как следует из табл. 1, ошибки в значениях коэффициента рассеяния могут достигать 2—3 порядков. Кроме того, нужно учитывать угловую зависимость характеристик рассеяния, так как использование осредненных индикатрис и коэффициентов рассеяния также может приводить к существенным ошибкам. Оба эти фактора могут быть утены в приближении Рэлея—Ганса, поскольку, как было указано выше, уточнение понятия характерного размера позволяет значительно расширить область применения этого приближения для описания рассеяния излучения на частицах сложной формы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. М., Изд-во иностран. лит., 1961.
2. Шифрин К. С. Рассеяние света в мутной среде. М.—Л., ГИТТЛ, 1951.
3. Kerker M. The scattering of light and other electromagnetic radiation. New York—London, Academic Press, 1969.
4. Beattie W. H., Tisinger R. M. Light-scattering functions and particle-scattering factors for ellipsoids of revolution.—Journal of the Optical Society of America, 1969, v. 59, № 7.
5. Finnigan J. A., Jacobs D. J. Light-scattering by ellipsoidal particles in solution.—Journal of Physics D: Applied Physics, 1971, v. 4, № 1.
6. Saito N., Ikeda Y. The light-scattering by nonchiral particles in solution.—Journal of the Physical Society of Japan, 1951, v. 6, № 5.
7. Крылов В. И., Шульгина Л. Т. Справочная книга по численному интегрированию. М., Наука, 1966.

Поступила в редакцию 20/VII-1976 г.

СОДЕРЖАНИЕ

I. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

- В. И. Мишустин, А. З. Чечельницкий.* Прибор «Каппа» для измерения теплопроводности плохих проводников тепла в интервале температур 173—673 К 3
- Ю. А. Чистяков, Л. П. Левина.* Исследование прибора типа «Ламбда» при работе его в качестве компаратора 7
- Ю. И. Александров, В. А. Бодinov, Г. А. Новиков, В. Ф. Юшкевич.* Разработка методов точкой очистки органических и элементаргазических соединений 10
- Ю. И. Александров.* Разработка методов прецизионного анализа чистоты органических элементорганических соединений 16
- А. А. Раскин.* Об одной систематической погрешности абсолютных определений теплоты сгорания 19
- К. С. Назаров.* О поправке, обусловленной примесями к термометрическому газу 23

II. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

- И. М. Френкель, О. А. Сергеев, А. А. Бойцов.* Исследование теплоемкости корунда и кварцевого стекла на государственном первичном эталоне 32
- О. А. Сергеев, А. З. Чечельницкий, Ф. К. Волинец, В. А. Соколов, Е. А. Симун, Л. В. Удалова, С. Н. Горюпин, В. И. Кулагин.* Теплофизические свойства некоторых моно- и поликристаллических оптических сред 37
- Г. Я. Зеллигер.* О реконструкции температурных полей по тепловому излучению 45
- Б. Н. Пупко.* О рассеянии теплового излучения частицами сферической формы 48
- Рефераты публикуемых статей 58

РЕФЕРАТЫ ПУБЛИКУЕМЫХ СТАТЕЙ

УДК 536.212.2

Прибор «Каппа» для измерения теплопроводности плоских проводников тепла в интервале температур 173–673К. Мышустин В. И., Чечельницкий А. З. — «Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 216(276), 1978, с. 3–7.

Описывается новый прибор для измерения теплопроводности твердых теплопроводящих материалов в широком диапазоне. Измерения теплопроводности в диапазоне 0,2–10 Вт/(м·К) ведутся на четырех фиксированных температурных уровнях. Ил. 3. Библ. 3.

УДК 681.325.66:53.088

Исследование прибора типа «Лямбда» при работе его в качестве компаратора. Чистяков Ю. А., Левина Л. П. — «Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 216(276), 1978, с. 7–10.

Исследованы погрешности прибора типа «Лямбда» при использовании его в качестве компаратора для аттестации образцовых мер теплопроводности. Показано, что прибор типа «Лямбда» как компаратор удовлетворяет по точности требованиям общесоюзной поверочной схемы для средств измерений теплопроводности твердых тел.

Приведены результаты сопоставления теплопроводности различных партий органического стекла — материала, применяемого в качестве образцовых мер. Ил. 2. Библ. 5.

УДК 644.616:548.737

Разработка методов тонкой очистки органических и элементарноорганических соединений. Александров Ю. Н., Бодиков В. А., Новиков Г. А., Юшкевич В. Ф. — «Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 216(276), 1978, с. 10–16.

Рассмотрены конструкции установок для получения образцовых веществ в калориметри сжигании (янтарная, п-хлорбензойная, п-фторбензойная, гиппуровая кислоты и тиантрин). Приводятся характеристики установки для сублимации в вакууме и потоке инертного газа, установки для зонной плавки и зонной сублимации и установки для направленной кристаллизации. Табл. 2. Ил. 2. Библ. 10.

УДК 543.8.088:(548.737+678.043.5)

Разработка методов прецизионного анализа чистоты органических и элементарноорганических соединений. Александров Ю. Н. — «Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 216(276), 1978, с. 16–18.

Дана оценка случайных и систематических погрешностей при анализе чистоты криометрическим методом на установке «Каскад-01М». Рассмотрены способы повышения правильности определения чистоты этим методом. Библ. 13.

УДК 536.626.088

Об одной систематической погрешности абсолютных определений теплоты сгорания. Ракский А. А. — «Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 216(276), 1978, с. 19–22.

Аналитические выражения для температурного поля обобщенной модели калориметра с изотермической оболочкой использованы для получения оценки систематической погрешности, возникающей в результате неучета различия градиентов температуры в опытах градуировки и сжигания. Табл. 1. Ил. 1. Библ. 2.

УДК 536.74.088:536.511

О поправке, обусловленной примесями в термометрическому газу. Израйлов К. С. — «Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 216(276), 1978, с. 23—31.

Рассматривается вопрос, связанный с оценкой погрешности определения термодинамических температур с помощью газового термометра, обусловленной примесями в термометрическому газу. Применительно к этому случаю выведена формула поправки к температуре и сформулировано условие, при котором концентрация примесей оказывается допустимой. Библи. 4.

УДК 536.63:(549.517.14+606.122.2)

Исследование теплоемкости корунда и кварцевого стекла на государственном первичном эталоне. Френкель Н. М., Сергеев О. А., Бойцов А. А. — «Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 216(276), 1978, с. 32—37.

Приведены результаты новой серии измерений удельной теплоемкости корунда и кварцевого стекла на государственном первичном эталоне в интервале температур 273—730К. Метрологический анализ позволяет считать полученные данные наиболее точными среди имеющихся в настоящее время. Табл. 3. Ил. 3. Библи. 15.

УДК 536.2:535

Теплофизические свойства некоторых моно- и поликристаллических оптических сред. Сергеев О. А., Чечельников А. Э., Волинец Ф. К., Соколов В. А., Симул Е. А., Удалова Л. Н., Торонин С. И., Кудачин В. И. — «Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 216(276), 1978, с. 37—45.

Приводятся результаты исследования температурной зависимости теплопроводности, теплоемкости, температуропроводности, плотности и степени черноты монокристаллических LiF , BaF_2 , CaF_2 , ZnSe и поликристаллических MgF_2 и MgO . Табл. 2. Ил. 9. Библи. 34.

УДК 536.5:537.212

О реконструкции температурных полей по тепловому излучению. Зедигер Г. Я. — «Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 216(276), 1978, с. 45—48.

Рассматриваются погрешности, возникающие при решении задач восстановления температурного поля в плоском полупрозрачном слое по измеренным значениям испускаемого образом тепловое излучения. Обсуждаются вопросы применения метода регуляризации. Табл. 1. Библи. 4.

УДК 536.3

О рассеянии теплового излучения частицами сферической формы. Пулко Б. И. — «Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 216(276), 1978, с. 48—56.

В приближении Рэлея—Ганса решена задача рассеяния на эллипсоиде вращения при произвольном направлении падающего излучения относительно системы координат, связанной с его центром. Получены формулы для расчета нормированной индикатрисы и коэффициента рассеяния. Уточнено понятие характерного размера неферрической частицы, входящее в условие применимости приближения Рэлея—Ганса. Путем варьирования соотношения осей сфероида рассмотрено влияние формы частицы на индикатрисы и коэффициент рассеяния. Ил. 5. Табл. 2. Библи. 7.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
ТЕПЛОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Труды метрологических институтов СССР

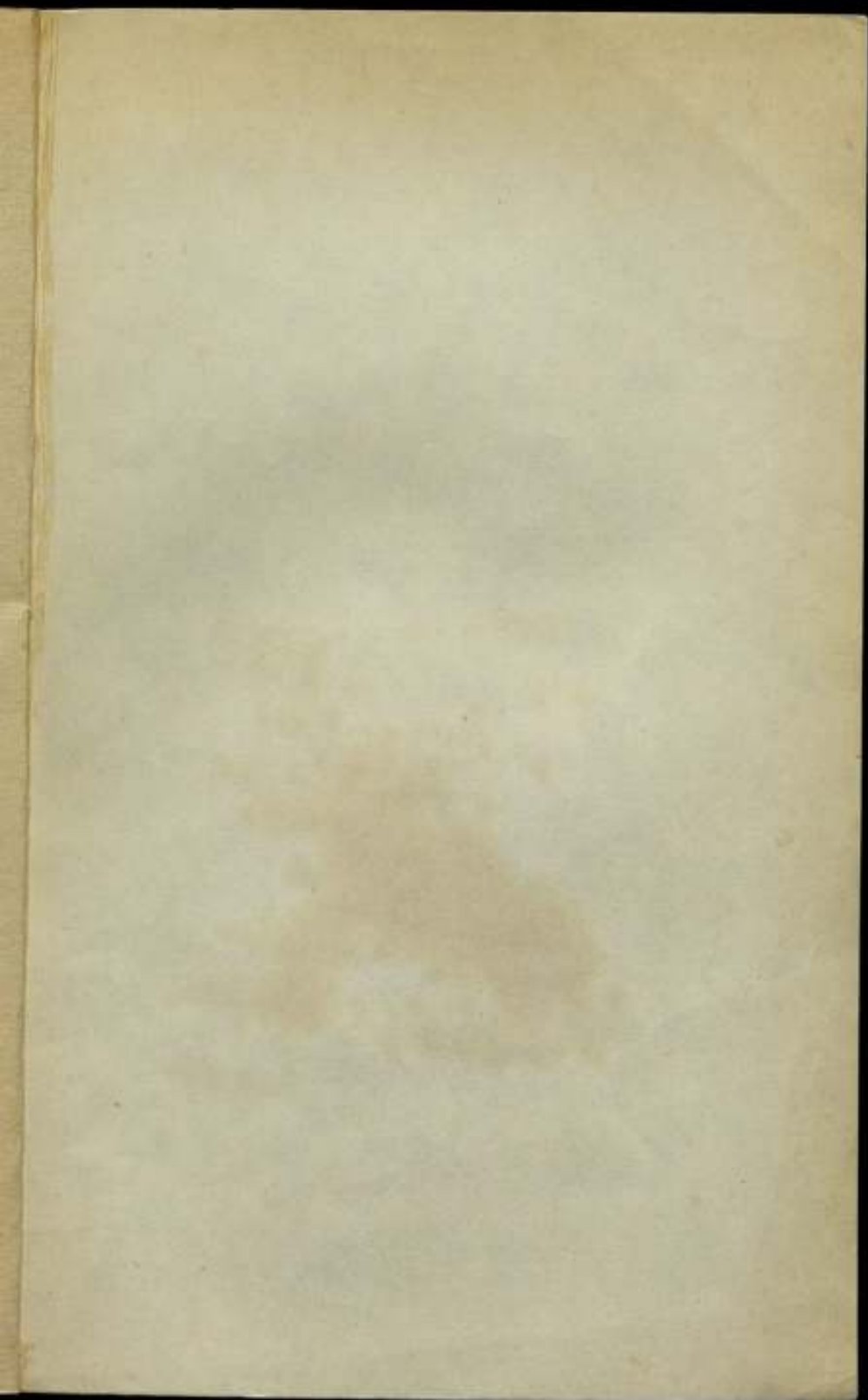
Выпуск 216(276)

Редактор *Н. А. Шайкевич*
Технический редактор *А. Г. Рыбкина*
Корректор *И. Л. Перескокова*

Сдано в набор 26.08.78. Подписано к печати 11.08.78.
М-14879. Формат 90×90 1/16. Бумага типографская № 2.
Литературная гарнитура. Высокая печать. Печ. з. 3,75.
Уч. изд. л. 4,63. Тираж 1000 экз. Заказ № 230. Цена 45 коп.

Ленинградское отделение издательства «Энергия»
192061, Ленинград, Марсово поле, 1.

Типография Всесоюзного ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательского института гидротехники
им. Б. Е. Веденеева
195220, Ленинград, Гжатская ул., 21.



45 коп.