

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. СИНЕЛЬНИКОВ

**ВАКУУМНЫЙ АДИАБАТИЧЕСКИЙ КАЛОРИМЕТР И НЕКОТОРЫЕ
НОВЫЕ ДАННЫЕ О $\beta = \alpha$ -ПРЕВРАЩЕНИИ КВАРЦА**

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 24 VI 1953)

Так как температурная зависимость теплоемкости является основным термодинамическим соотношением, в котором отражается изменение тонкой структуры вещества, то метод определения теплоемкостей может быть успешно применен для изучения явлений полиморфизма — широко распространенного в ряде естественных и искусственных силикатов. Ниже дается краткое описание нового вакуумного адиабатического калориметра для исследования температурных зависимостей истинных теплоемкостей в интервале температур от 30 до 700°* и некоторые новые данные о $\beta = \alpha$ -превращении кварца.

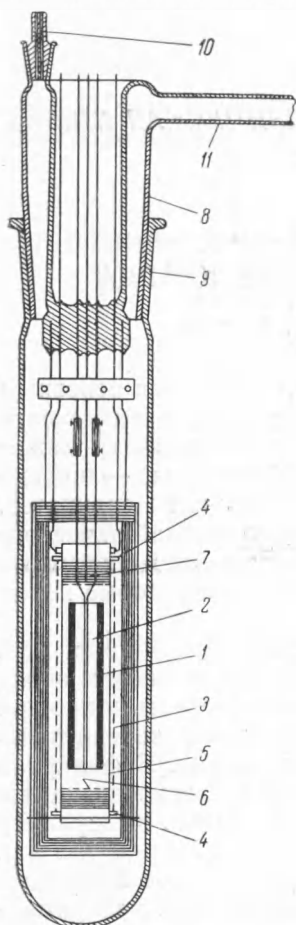
Собственно калориметром служит пустотелый цилиндр 1 (рис. 1) с двойной стенкой, наружным диаметром около 20 мм и внутренним около 14 мм, выполненный из никелевой фольги. Кольцевая полость цилиндра засыпается испытуемым материалом. Калориметр окружен концентрически расположенным нагревателем 3 из никелевой ленты. Бифилярная обмотка нагревателя натянута между двумя кольцами 4, закрепленными на никелевом цилиндре 5 диаметром 30 мм и длиной 170 мм. Калориметр помещается внутри нагревателя, причем сверху и снизу калориметра для уничтожения торцевых эффектов установлены дополнительные нагреватели 6 и пакеты пластинчатых экранов 7. Кроме этих экранов, калориметр и нагреватель в целом окружены со всех сторон многослойными экранами. Пять токоведущих проводников влияния и выведены наружу через «головку» прибора; они являются одновременно устройством для крепления и подвешивания отдельных его деталей. Собственно калориметр подвешен на внутреннем нагревателе 2, выполненном из молибденовой нити диаметром 0,15 мм. Головка прибора имеет большой конус 8, диаметром около 80 мм, пришлифованный к горлу стеклянного баллона 9, а также два небольших конуса с пришлифованными фасонными пробками 10, через которые выводятся наружу термопары. Отводом 11 головка прибора соединена с вакуумной системой. Последняя состоит из последовательно соединенных форвакуумного насоса, форбаллона, ртутного и паро-масляного диффузионных насосов. Во время работы вакуум в системе всегда был выше чем $1 \cdot 10^{-4}$ мм ртутного столба.

Напряжение источника тока, питающего внутренний нагреватель, и соответствующее внешнее сопротивление подбирались так, чтобы падение напряжения на концах нагревателя было в 2 раза меньше, чем напряжение источника тока. В этом случае подсчет мощности может быть осуществлен по измерению лишь конечных показаний амперметра и вольтметра, так как во время нагрева мощность нагревателя практически не меняется (1). Это было проверено включением в цепь кулономет-

* В работе по конструированию калориметра принимал участие А. Г. Боганов.

ра; неоднократные измерения показали практически полное совпадение (отклонения $\pm 0,5\%$) результатов подсчета работы тока.

Включение и выключение нагревателя производилось автоматически при помощи электрического метронома и реле. Температура измерялась



при помощи хромель-копелевых термопар диаметром 0,12 мм. Термопары были изолированы тонкими капиллярами из кварца. Одновременно измерялась температура наружной поверхности собственно калориметра и разность температур между калориметром и оболочкой нагревателя. Горячие спай термопар закладывались в небольшие кармашки, приваренные к поверхности цилиндров. Вся проводка термопарных проводов заэкранирована. Отсутствие наводок проверялось инверсионным переключателем. Термо-эдс. термопары измерялись потенциометром с точностью до 2 мв; таким образом, точность измерения температур составляла около $0,02^\circ$. Дифференциальная термопара подключалась непосредственно к зеркальному гальванометру, что давало возможность заметить отклонения температуры оболочки от температуры образца порядка $0,01^\circ$. Неоднородность дифференциальной термопары (при температуре около 600° — порядка $0,4^\circ$) учитывалась во всем интервале температур.

Нагрев образца осуществлялся на величину от 2 до 5° . Термостатирование калориметра по высоте достигалось при помощи дополнительных торцевых нагревателей (без них разность температур по высоте калориметра при температурах порядка 500° составляла около 6°). Перед каждым замером сила тока в торцевых нагревателях устанавливалась такой, чтобы при нулевом показании дифференциальной термопары температура образца в течение длительного времени колебалась лишь в пределах $\pm 0,02^\circ$, что подтверждало отсутствие градиента температуры по высоте калориметра. Термостатирование во времени достигалось питанием

Рис. 1. Схема калориметра

нагревателей от аккумуляторов с постоянной подзарядкой их от газотронного выпрямителя с наличием в системе реостатов с тонкой регулировкой сопротивления — порядка нескольких сотых ома. Работа адиабатической оболочки калориметра оказалась весьма эффективной по своему действию. После некоторой тренировки оказалось возможным добиться такого положения, когда во все время опыта температура оболочки незначительно отличалась от температуры образца и показания дифференциальной термопары колебались около нуля в пределах $\pm 0,1^\circ$. В этом случае потери тепла образцом составляют величину, даже при высоких температурах, меньше 1%, что исключает необходимость внесения поправки на потери тепла образцом.

Эксперимент по определению истинной теплоемкости состоит в предварительном термостатировании образца, подводе к нему некоторого количества тепла и измерении подъема температуры образца после вновь наступившего термического равновесия. Потери тепла образцом исключались созданием вакуума, созданием вокруг образца термически малоинерционной оболочки и приданием образцу формы, при которой величина его торцевой поверхности была бы достаточно мала по срав-

нению с боковой поверхностью. В тепловом отношении конструкция калориметра строго симметрична, что исключает местные перегревы, а следовательно и неучтенные потери. Отток тепла по проводам во время включения внутреннего нагревателя все же имел существенное значение. Величина его определялась экспериментально. Окончательная тарировка прибора производилась по кристаллическому кварцу (горный хрусталь). Эталонными данными по теплоемкости кварца принимались значения, приведенные в книге Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинского (2).

Кривая поправочных коэффициентов к нашему прибору представлена на рис. 2. Как видно, кривая имеет максимум около 350°, т. е. около температуры, при которой наблюдается превращение у никеля. Оче-

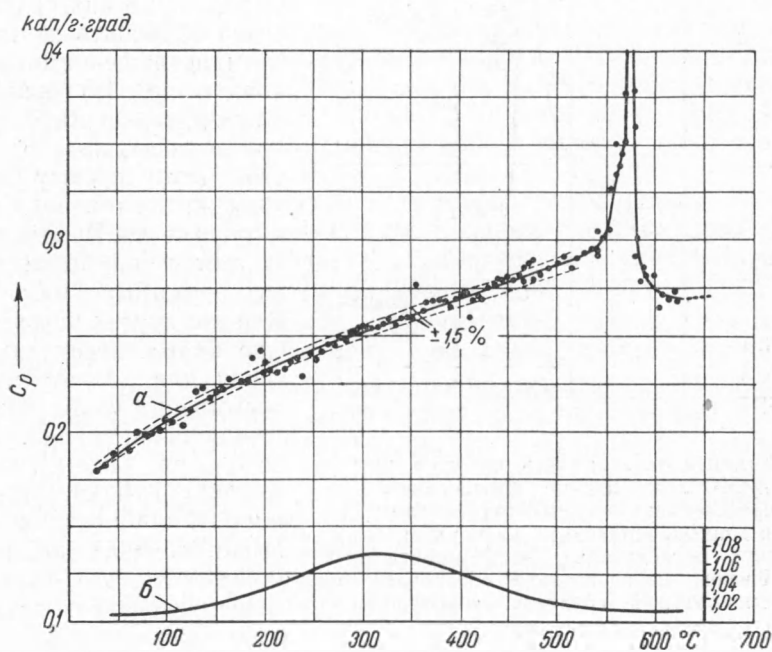


Рис. 2. *a* — истинная теплоемкость кварца в зависимости от температуры; *b* — величина поправочного коэффициента

видно, использованные нами табличные данные по теплоемкости никеля (2), необходимые для определения количества тепла, затраченного на нагрев собственно калориметра, являются заниженными для конкретного никеля, примененного в нашем приборе. Из литературы известно, что теплоемкость никеля в различных его образцах может изменяться от ряда причин. Если вместо взятых нами значений принять данные по теплоемкости никеля, замеренной Клинкгардом (3), то максимальная величина поправочного коэффициента упадет с 1,07 до 1,04.

Результаты наших измерений теплоемкости кварца представлены на рис. 2 и 3. В увеличенном масштабе интервал температур между 550—590° выделен на рис. 3. Сплошная линия, проведенная до температуры 520°, построена по данным, указанным выше (2). На рисунках представлены все снятые экспериментальные точки. Как видно, около 80% точек ложатся в пределах $\pm 1,5\%$ от эталонной кривой. Результаты повторных измерений, проведенных во всем диапазоне температур, ложатся в тех же пределах

Интегрирование нашей кривой $c_p = f(t)$ в пределах 550—600° дает величину 16,60 кал/г, что совпадает с точностью до 1% с экспериментальными данными по определению теплосодержания в калориметре смешения для тех же пределов температур, приведенными Мозером —

16,8 кал/г⁽¹⁾ и с данными Уайта — 16,5—16,9 кал/г (два определения на разных установках)⁽⁴⁾. Данные же Мозера по интегрированию полученной им кривой $c_p = f(t)$ дают величину всего лишь 15,0 кал/г.

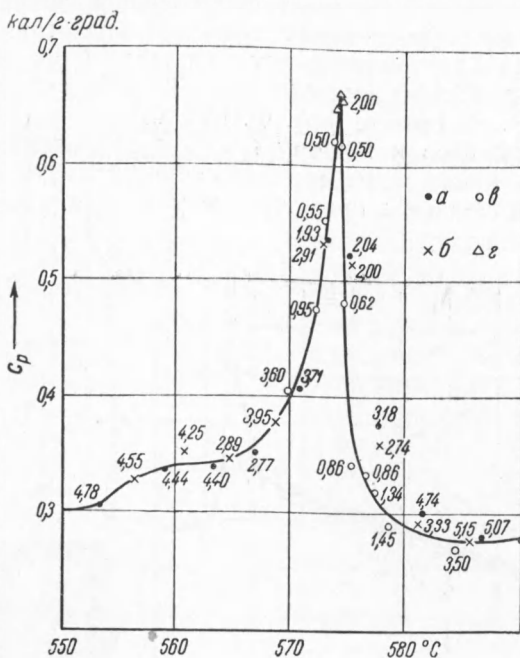


Рис. 3. Истинная теплоемкость кварца в интервале 550—590°. *a* — первое определение; *b* — второе определение; *в* — третье определение; *г* — расчетные данные, основанные на двух предыдущих и двух последующих экспериментальных точках. Цифры перед точками обозначают интервал температур в градусах, в котором определялась величина c_p

Недостаточная точность эксперимента не позволила ему учесть площадь кривой выше $c_p = 0,37$ кал/г·град, чем и объясняется заниженное значение теплосодержания, полученного интегрированием. Это расхождение (16,8—15,0 = 1,8 кал/г) он попытался объяснить изотермическим поглощением тепла в количестве 1,8 кал/г при $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -превращении кварца, предполагая, правда также, что эту невязку можно объяснить и неточностью эксперимента. Работа Мозера считается наиболее точной из известных нам работ. Данные других авторов дают еще более завышенные значения для изотермического поглощения тепла при $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -превращении кварца. Однако, используя наши данные, можно с точностью не менее чем 0,04 кал/г (площадь пика выше $c_p = 0,6$ кал/г·град) утверждать, что изотермическое поглощение тепла при $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -превращении кварца не существует и $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -превращение

кварца является фазовым переходом второго рода.

Более точная обрисовка пика кривой была получена лишь после сокращения подъема температуры образца во время единичного опыта до величины порядка $\Delta t = 0,5^\circ$, при точности измерения температур порядка $\pm 0,01^\circ$. Стремительное спадание c_p после прохождения максимума дало некоторый разброс точек; эта часть кривой проведена только по точкам, полученным при наименьших Δt , как, очевидно, более достоверным. Полученные максимальные значения c_p порядка 0,66 кал/г·град являются расчетными данными, основанными на двух предыдущих и двух последующих экспериментальных точках.

Данные, приведенные на рис. 3, указывают, что аномальный рост теплоемкости, связанный с $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -превращением кварца, начинается около 553° и заканчивается при температуре около 577° , с максимальным значением c_p при температуре $574,1^\circ$. Таким образом, если говорить о теплоте, затрачиваемой на превращение кварца, то всегда следует указывать рассматриваемый интервал температур. Эта величина для указанного интервала температур $553\text{—}577^\circ$ составляет 9,2 кал/г.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
24 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. Moser, Phys. Z., 37, 737 (1936). ² Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, 1949. ³ H. Klinkhardt, Ann. d. Phys., 84, 167 (1927). ⁴ W. White, Am. J. of Sci., 47, 1 (1919).