

# 光学玻璃平均比热的测定

顾琢如 赵玲艳

## 摘 要

比热是物质最基本的热物理参数。对于测量物质比热的研究国内外已进行了许多工作。国外如西德Schott厂已将光学玻璃比热的数据列入了产品目录中，作为常规性质指标<sup>〔1〕</sup>。国内一些科研单位对固体、液体物质的比热测试也进行了多方面的研究。但到目前为止，对于我国光学玻璃比热测试还没有开展工作。在国内市场上没有定型装置可购用，为了填补光学玻璃平均比热测试方法的空白；为修订光学玻璃国家标准提供测试方法及数据；为研究光学玻璃热学性质提供手段；为此本工作建立了25—100℃温度范围内玻璃平均比热测定仪及测试方法。本仪器测试精度可达到±2%。

## 一、平均比热仪的测试原理

1. 比热的定义：单位质量的某物质温度升高一度所需要的热量，称为该物质的比热。而实验过程中，对热容量取某个温度范围内的平均值，则称为该物质的平均比热。单位为 cal/g℃。

2. 混合法的测试原理<sup>〔2〕〔3〕〔4〕〔5〕〔8〕</sup>本工作选择的方法为混合法。在混合法中采用了等温外壳铜块量热计。该方法的主要原理是将已知质量为m克的试样放在加热炉中加热，恒定在所需的实验温度 T<sub>1</sub>后，落入已知热当量值为H，温度为T<sub>0</sub>的铜块量热计中，使试样与量热计达到平衡温度T<sub>n</sub>。当量热计处于与外界无热交换损失的理想状态时，则试样放出的热量等于量热计吸收的热量。可用下式计算试样的平均比热。

$$m\bar{c}_p(T_1 - T_n) = H(T_n - T_0)$$

$$\text{即：}\bar{c}_p = \frac{H(T_n - T_0)}{m(T_1 - T_n)} \dots\dots\dots (1)$$

本方法由于采用了等温外壳量热计，因此与周围环境保持了一定的温度差，有热量的交换，存在热量的损失。我们可以用牛顿冷却定律推导出的下列公式进行温度修正，温度修正值为t<sub>δ</sub>。

$$t_\delta = \frac{V_n - V_0}{\theta_n - \theta_0} \left( \frac{T_n + T_0}{2} + \sum_1^{n-1} t + n\theta_n \right) + nv_0 \dots\dots\dots (2)$$

或

$$t_\delta = \frac{V_n - V_0}{\theta_n - \theta_0} \left( \frac{T_n + T_0}{2} + \sum_1^{n-1} t + n\theta_n \right) + nv_n \dots\dots\dots (3)$$

经过修正后的平均比热公式应为：

$$\bar{c}_p = \frac{H(T_n - T_0 + t_\delta)}{m(T_1 - T_n - t_\delta)} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$\overline{c_p}$ : 试样的平均比热 (cal/g°C)。

$H$ : 量热计的热当量值 (cal/°C)。

$T_0$ : 落样时, 量热计的温度 (°C)。

$T_n$ : 落样后, 量热计的最高温度 (°C)。

$T_1$ : 试样被加热的温度 (°C)。

$t_s$ : 温度修正值 (°C)。

$m$ : 试样的质量 (g)。

$v_0, v_n$ : 分别表示量热计在第一和第三阶段的温度变化速率。

$\theta_0, \theta_n$ : 分别表示量热计第一和第三阶段的温度平均值。

$n$ : 为量热计第二阶段温度记录次数。

## 二、平均比热仪的实验装置及测量用的主要仪器设备

本实验装置见图(1), 图(2), 其结构原理图见图(3), 试样及样品盒见图(4), 量热计见图(5)。

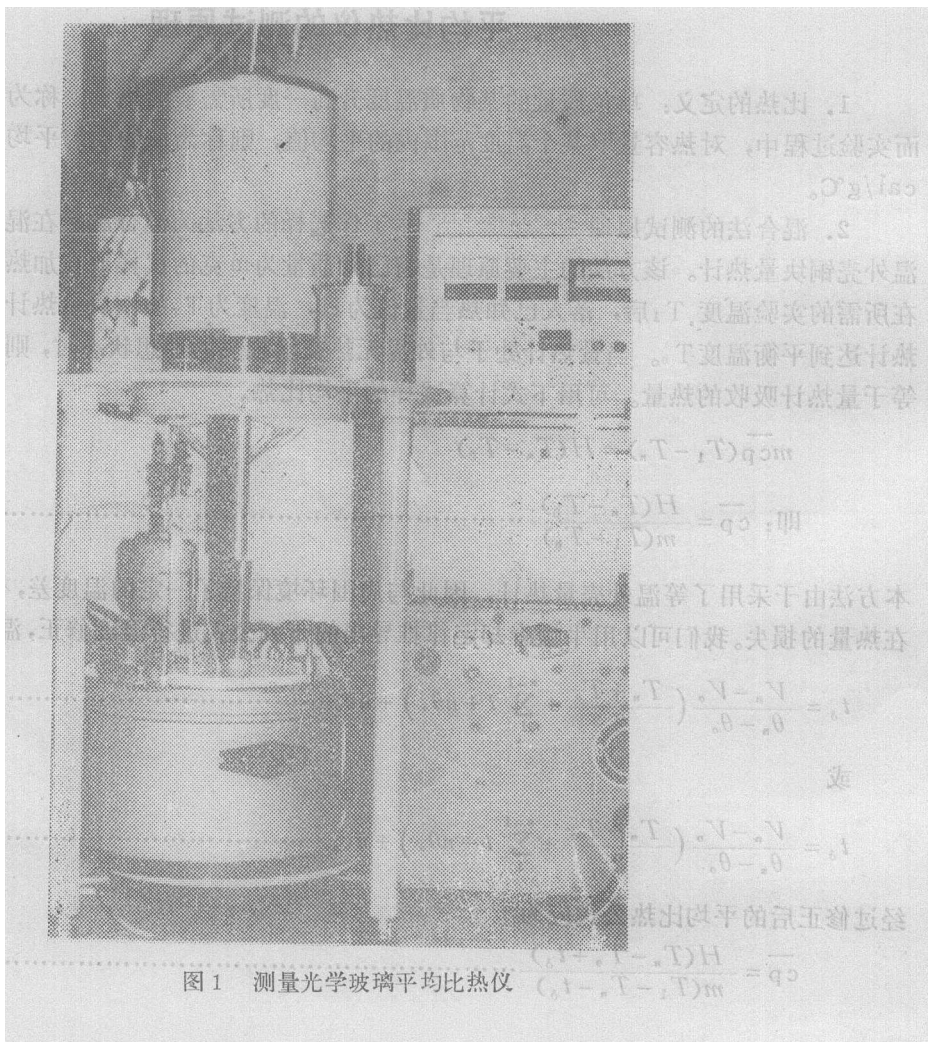


图1 测量光学玻璃平均比热仪

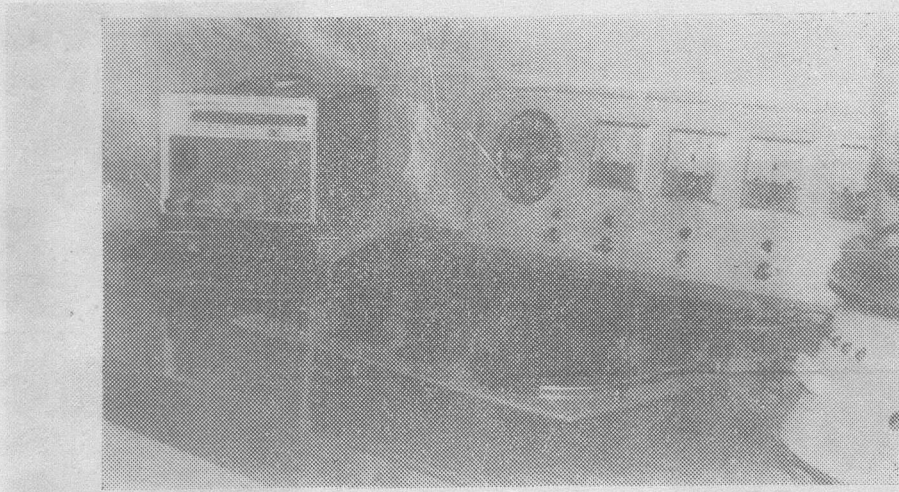


图2 比热仪温度测量仪器

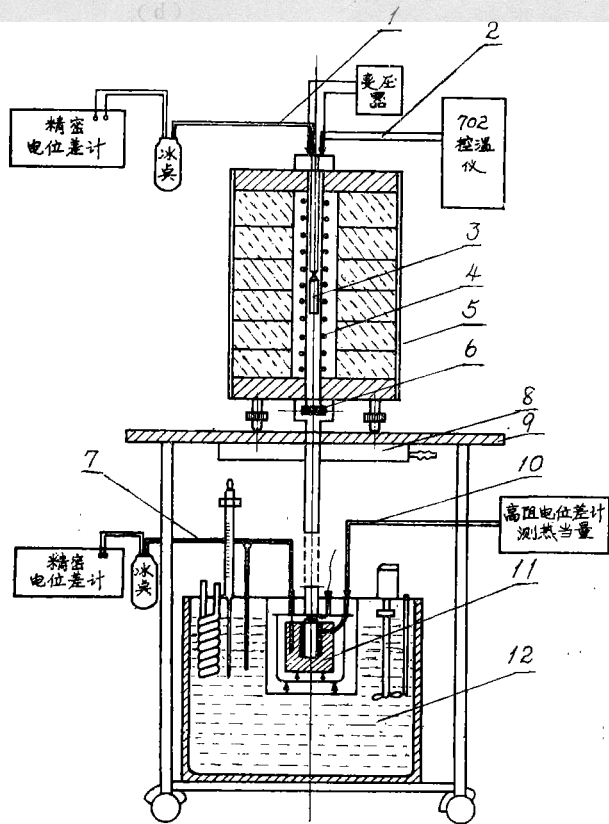


图3 量热计结构图

- (1) 铜-康铜热电偶、测量试样温度；
- (2) 控温热电偶(镍铬-镍铝热电偶)；
- (3) 试样和盒；
- (4) 炉子加热线圈；
- (5) 炉外壳；
- (6) 炉门；
- (7) 测量量热计温度, 铜-康铜热电偶；
- (8) 冷却水套；
- (9) 工作台；
- (10) 量热计内加热线圈；
- (11) 铜块量热计；
- (12) 恒温水浴。

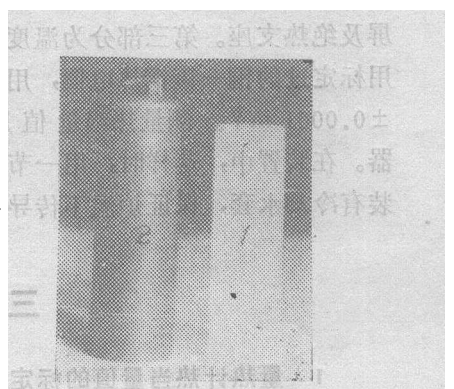


图4 试样及试样盒

- (1) 玻璃试样；
- (2) 试样盒。

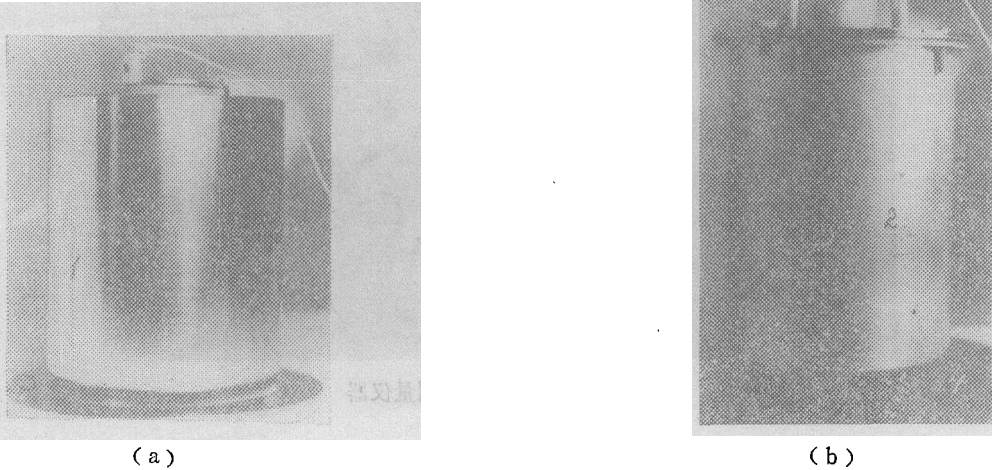


图5 量热计及铝盒外壳  
 (1)量热计; (2)量热计铝盒外壳; (3), (4)反射屏; (5)绝缘座。

本实验装置共分为三个部分,第一部分为试样加热系统,主要有加热炉,温度控制仪及降落试样架。要求加热炉恒温区超过试样的长度,沿试样长度方向的温差不超过 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。试样悬挂在架的金属丝上,用熔断法使试样落入量热计中。用镍铬—镍铝热电偶作控温热电偶,连接DWK-702精密温度控制仪,使炉温在恒温时,温度波动 $\leq 0.1\sim 0.2^{\circ}\text{C}$ 。第二部分为等温外壳铜块量热计系统,由超级恒温水浴及铜块量热计组成,超级恒温水浴控温精度达 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。铜块量热计由紫铜块制成,量热计中心制成一井,井外绕有电阻丝,作为标定量热计的热当量值,井上部有反射盖,量热计上钻有装测温热电偶孔。整个量热计放在带有反射屏的铝盒中,并用绝热支座支撑。再将铝盒放在超级恒温水浴的不锈钢桶内,不锈钢桶内也配有反射屏及绝热支座。第三部分为温度测量系统及热当量值标定仪器。测量量热计温度及炉温,采用标定过的铜—康铜热电偶,用 $U_{J1}$ 或 $U_{J35}$ 型精密电位差计系统测量电偶的热电势。精度达 $\pm 0.0001\text{ mV}$ 。测量热当量值用 $U_{J7}$ 型高阻电位差计、直流电源、标准电阻及检流计等仪器。在装置中,落样时,用一节可卸活动管连接加热炉与量热计,落样后取下,工作台下端装有冷却水套,保证炉温不传导给量热计。

### 三、测试方法及操作步骤

#### 1 量热计热当量值的标定

量热计温度升高一度所需要的热量,称热当量值。可以用电热法进行测量。测量量热计电能的线路见图(6)。电能计算公式如下:

$$Q_e = 0.239 IU\tau \dots\dots\dots (5)$$

- 式中  $Q_e$ : 电能 (cal);  
 $I$ : 通过加热器电流 (A);  
 $U$ : 加热器两端的电压 (V);

$\tau$ : 通电流的时间 (s)。

根据本实验测量线路, 可推导得出以下电能公式:

$$Q_e = 0.239 \left( \frac{EN_1}{RN_1} - \frac{EN_3}{RN_3} \right) \left( \frac{RN_2 + RN_3}{RN_3} \right) \cdot EN_3 \cdot \tau \dots\dots\dots (6)$$

其中  $RN_1 = 0.1\Omega$ ;  $RN_2 = 1000\Omega$ ;  $RN_3 = 10\Omega$ 。

代入上式得:

$$Q_e = 24.14 \left( \frac{EN_1}{0.1} - \frac{EN_3}{10} \right) EN_3 \cdot \tau \dots\dots\dots (7)$$

当测量出量热计的温度升高  $\Delta t$  度后, 其热当量值用下式求出。

$$H = \frac{Q_e}{\Delta t} \dots\dots\dots (8)$$

### 2. 试样盒热容量的测定

由于玻璃是一个脆性体, 不易加工成直接悬挂的试样, 需装在试样盒中进行测量, 因此在测量试样以前, 首先测量试样盒的热容量, 称空白实验。

### 3. 标准试样的测定

我们选择了  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  作为标准试样, 氧化铝纯度 99%, 经过 1780℃ 烧结。用本仪器测量了 20—100℃ 的平均比热, 来验证本仪器的精度, 测量结果与文献值相比较, 精度在 2% 以内, 证明本仪器是可用的。

### 4. 玻璃试样的测量步骤

1. 用感量为 1mg 的天平称  $\phi 15 \times 45.5\text{mm}$  玻璃试样的重量;

2. 将试样装入盒内, 悬挂在试样架的金属丝上, 放置在炉温均匀带中, 将热电偶端点接触试样, 控温偶靠近炉壁;

3. 接通控温仪电源, 使炉温控制在 95—105℃ 某一温度, 保持恒温 40 分钟, 使温度变化不超过  $\pm 0.1 \sim 0.2^\circ\text{C}$ ;

4. 将量热计放置在恒温水浴中, 接通电源, 使水浴温度比量热计初温高 1—1.5℃ (由试样在量热计中温度升高  $\Delta t$  而定, 一般以  $\Delta t/2$  为宜);

5. 测量量热计的温度变化, 每隔一分钟读一次数。量热计的温度变化可分为三个阶段。

第一阶段: 测量量热计落样前的温度变化, 当量热计温度变化均匀时, 开始读数, 记录 20 分钟, 第 20 分钟时准时落样, 落样后盖好盖子, 移去可卸连接管, 继续每隔一分钟记录一次温度。

第二阶段: 量热计升温阶段, 试样落入量热计后进行热交换, 量热计温度上升, 每隔一分钟记录一次温度, 直至达到最高值。

第三阶段: 量热计降温阶段, 连接第二阶段, 继续每隔一分钟记录一次温度。共记录 20 分钟。

6. 实验结束后, 关闭各仪器电源及冷却水, 钩起试样盒。

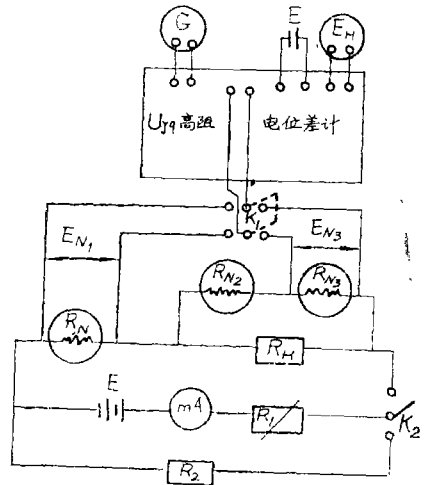


图 6 电能测量线路

$RN_1$ : 0.1Ω;  $RN_2$ : 1000Ω;  $RN_3$ : 10Ω;  $RH$ : 量热计加热丝电阻;  $EH$  标准电池;  $G$ : 检流计;  $E$ : 直流电源;  $K_1, K_2$  开关;  $mA$ : 0—1 A;  $R_1$ : 调节电阻;  $R_2$ : 放电电阻。

7. 进行数据处理, 计算试样的平均比热。每块试样测量三次, 求平均值。以测定 BaK<sub>7</sub> 试样为例, 量热计中温度与时间变化曲线见图(7)。

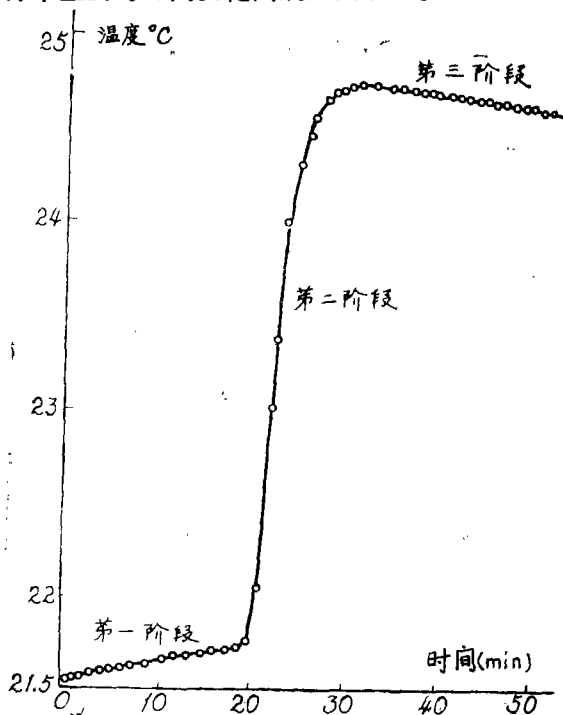


图7 量热计温度与时间变化曲线(BaK<sub>7</sub> 玻璃试样)

#### 四、实验结果及精度

1. 热当量值的测定, 其测量结果见表 1, 测量温度范围 18—25°C。

表 1 量热计热当量值的测量数据

测量次数	热当量值 $H$ cal/°C	平均热当量值 cal/°C	测量值与平均 值差 cal/°C	均方根误差 cal/°C	平均相对误差 %
1	179.84	179.59	-0.25	±0.27	0.1
2	179.74		-0.15		
3	179.12		+0.47	±0.27	
4	179.53		+0.06		
5	179.70		-0.11		
6	179.43		+0.16		
7	179.80		-0.21		
8	179.56		+0.03		

2. 试样盒热容量的测定。

测量八次空白实验, 试样盒热容量平均值为 $3.557 \text{ cal}/^\circ\text{C}$ 。

3.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及石英玻璃测定结果, 见表2。

表2  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与石英玻璃测定结果及比较

试样名称	本装置测定值 $\overline{cp}_{20-100} \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{cal}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$	平均值 $\overline{cp} \text{ cal}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$	文献值 $\overline{cp} \text{ cal}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$	相对误差
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.203	0.201	0.2076 <sup>[5]</sup>	3.2%
	0.202		0.2060 <sup>[6]</sup>	2.4%
	0.204		0.20002 <sup>[7,8]</sup>	0.5%
	0.195			
石英玻璃	0.188	0.189	0.1913 <sup>[5]</sup>	0.5%
	0.187		0.187 <sup>[9]</sup>	1%
	0.191		0.1845 <sup>[10]</sup>	2.4%

4. 几种典型牌号光学玻璃测量结果见表3。

表3 几种光学玻璃平均比热值测定

玻璃牌号	本装置测定值 $\overline{cp}_{20-100} \text{ }^\circ\text{C}$	平均值 $\overline{cp}_{20-100} \text{ cal}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$	西德Schott同类牌号玻璃 $\overline{cp} \text{ cal}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$
$K_9$	0.189	0.193	0.205
	0.197		
	0.192		
$ZK_9$	0.135	0.138	0.138
	0.141		
$BaK_7$	0.152	0.150	0.167
	0.149		
	0.150		
$ZK_1$	0.126	0.123	0.119
	0.123		
	0.121		

以上测定数据与Schott厂数据有一个差值, 是因为配方不同所造成。但变化趋势是一致的。

5. 实测试样的重复性, 见表4

表4 实测试样的重复性误差

玻璃种类	重复性相对误差%	玻璃种类	重复性相对误差%
$K_9$	1.6	$ZF_1$	1.0
$ZK_9$	2.1	石英玻璃	0.8
$BaK_7$	0.7	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.5

以上测量结果，其相对误差在 2 % 以内。

## 五、误差分析及讨论

将公式 (4) 进行微分得

$$\frac{d\bar{c}_p}{\bar{c}_p} = \frac{dH}{H} + \frac{d(\Delta t_1)}{\Delta t_1} + \frac{dm}{m} + \frac{d(\Delta t_2)}{\Delta t_2}$$

$$\text{又 } \frac{dH}{H} = \frac{dI}{I} + \frac{dU}{U} + \frac{d\tau}{\tau}$$

玻璃平均比热的测定误差取决于量热计热当量值的测量，试样及量热计温度的测量，试样重量的测量所带来的误差，根据本装置使用各仪器的精度计算得：

$$\frac{dH}{H} = 0.21\% ; \quad \frac{d(\Delta t_1)}{\Delta t_1} = 0.2\% ; \quad \frac{d(\Delta t_2)}{\Delta t_2} = 0.5\% ;$$

$$\frac{dm}{m} = 0.01\% ; \quad \text{总的误差为 } \frac{d\bar{c}_p}{\bar{c}_p} = 0.91\% .$$

由仪器精度引进误差 0.91%。但在操作过程中常引进偶然误差，如炉门及量热计并盖关闭不及时，试样降落过程中的热量损失等。

要提高平均比热测量精度，除提高仪器的测量精度外，要尽量减少落样时热量损失，精确测量试样与量热计温度，严格操作步骤，或采用绝热法测量等。

## 六、结 论

本工作设计和加工的量热计及加热炉，结构简单，体积小，易加工。大部分测量仪器设备可在市场上购置，玻璃试样尺寸小 ( $\phi 15 \times 45$  mm)。测量温度可以直接采用铜-康铜热电偶，不需用精度高计算繁琐的铂电阻温度计，仪器测量精度可达到  $\pm 2\%$ 。满足了光学玻璃平均比热的常规测试要求。本方法及装置便于推广及使用。

### 参 考 文 献

- [1] 西德Schott光学玻璃目录 1976
- [2] W·埃特尔著，沈嘉祺译，《硅酸盐热化学》中国工业出版社 1963
- [3] Annual Book of ASTM Standards 18 C351-61 1976
- [4] H.M巴甫鲁什金著，张后尘译，《玻璃工艺学实验》中国工业出版社 1963
- [5] K.C.叶夫斯特罗比耶夫等著，江仲钧译，《硅化学与硅酸盐物理化学》高等教育出版社 1957
- [6] 高级耐火氧化物材料 中国工业出版社 1964
- [7] Defoe C, Ginnings and George T Furukawa., Journal of the American Chemical Society Vol 75 Eeb 5 1953, 523
- [8] Defoe C. Ginnings and Robert J. Corruccini., Journal of Research of the National Bureau of Standards, 38 593(1947)RP 1797

