

УДК 536.621.1, 53.082.63  
PACS 07.20.Fw, 65.40.Ba

## Лабораторный дифференциальный сканирующий калориметр для измерения теплоёмкости жидкостей

М. А. Косков<sup>†</sup>, В. С. Трушников, А. С. Иванов

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия

<sup>†</sup>koskov.m@icmm.ru

Предложена конструкция и изготовлен лабораторный дифференциальный калориметр, предназначенный для измерения температурной зависимости удельной теплоёмкости жидких, в том числе дисперсных, сред в диапазоне температур от 20 °C до 100 °C при нормальном атмосферном давлении. Прибор представляет собой измерительную ячейку с исследуемым образцом и эталонной жидкостью объёмом 0.6 мл каждый, помещённую в воздушный термостат объёмом 2 л с принудительной циркуляцией воздуха. Управление нагревателем воздушного термостата, измерение и запись текущих значений температуры (термограммы) осуществлены многоканальным программируемым регулятором и самописцем «Термодат-25Е6». Измерение температуры реализовано четырьмя медь-константановыми термопарами. Процесс накопления исходных данных (термограмм тестового и эталонного образцов) осуществляется контроллером автоматически по запрограммированному алгоритму. Работоспособность и погрешность прибора оценены в тестовых опытах по измерению теплоёмкости глицерина и двух образцов магнитной жидкости вида «магнетит – олеиновая кислота – керосин» с разной объёмной долей дисперсной фазы. В качестве эталонной жидкости использованы олеиновая кислота и химически чистый н-ундекан, соответственно. Показано, что погрешность измерений для жидких сред с теплоёмкостью порядка 1 кДж/(кг·К) не превышает 10 %.

**Ключевые слова:** дифференциальный калориметр; теплоёмкость; калориметрия; магнитная жидкость

*Поступила в редакцию 28.08.2024; после рецензии 27.01.2025; принята к опубликованию 28.01.2025*

## A laboratory differential scanning calorimeter for measuring heat capacity of liquids

М. А. Koskov<sup>†</sup>, V. S. Trushnikov, A. S. Ivanov

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia

<sup>†</sup>koskov.m@icmm.ru

A laboratory differential calorimeter was designed and manufactured, this intended to measure the temperature dependence of specific heat capacity of liquid media, including liquids with dispersed solid inclusions, in the temperature range from 20 °C to 100 °C at normal atmospheric pressure. The device consists of a measuring cell with a sample and a reference liquid of 0.6 ml each, placed in a 2-liter air thermostat with forced air circulation. Control of the air thermostat heater, measurement, and recording of the current temperature values (thermogram) were realized by a multichannel programmable controller and recorder “Termodat-25E6”. Temperature was measured by four copper-constantan thermocouples. The accumulation of initial data (thermograms of test and reference samples) is carried out by the controller automatically, according to the preprogrammed algorithm. The measurements and performance errors of the calorimeter were evaluated in test experiments on

measuring the heat capacity of glycerol and two samples of magnetic liquid of the type “magnetite–oleic acid–kerosene” with different volume fractions of the dispersed phase. Oleic acid and chemically pure n-undecane were used as reference liquids respectively. It is shown that measurement errors for liquid media with heat capacity of about 1 kJ/(kg·K) do not exceed 10 %.

**Keywords:** differential calorimeter; heat capacity; calorimetry; magnetic fluid

*Received 28 August 2024; revised 27 January 2025; accepted 28 January 2025*

doi: 10.17072/1994-3598-2025-1-05-12

## 1. Введение

Количественную информацию в теплофизическом эксперименте невозможно получить без измерительных приборов, важнейшим из которых является калориметр, предназначенный для измерения теплоты, выделяющейся или поглощающейся в ходе термодинамического процесса (цикл тепловой машины, энтальпия химической реакции и т.д.) [1, 2]. Калориметр используется не только для описания процессов, но и для измерения индивидуальных характеристик вещества, например, удельной теплоты парообразования и сгорания, температуры стеклования и т.д. Основной характеристикой жидких сред, используемых в качестве теплоносителя в холодильных установках и тепловых машинах, является удельная теплоёмкость  $c$ , определяемая как количество теплоты  $\delta Q$ , необходимое для изменения температуры  $T$  вещества единичной массы на один градус Кельвина. Для измерения температурной зависимости удельной теплоёмкости  $c(T)$  обычно пользуются дифференциальным сканирующим калориметром (ДСК), принцип работы которого основан на сравнительном анализе и определении искомой характеристики исследуемого (неизвестного) вещества по известной характеристике эталонного вещества [3]. Благодаря применению прецизионных электронных компонентов и криогенного оборудования возможности современных ДСК позволяют измерять  $c(T)$  веществ в диапазоне от  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+700\text{ }^{\circ}\text{C}$  с погрешностью 2–3 %.

Из-за высокой стоимости приобретение и эксплуатация такого оборудования оправдана лишь при регулярных сертифицированных измерениях, например, в отделах технического контроля. Нередко за таким оборудованием закрепляется один лаборант, обслуживающий многочисленные рутинные запросы всей организации. Иным образом обстоят дела в лабораториях, занимающихся исследованием междисциплинарных тематик, для которых характерны регулярное обновление задач и ежегодное изменение требований к комплектации измерительной аппаратуры. Например, исследования конвекции в многофазных средах требуют реологических, температурных, гранулометрических и теплофизических измерений. Приобретение всего парка оборудования невозможно и неэкономично, что вынуждает самостоятельно предлагать

альтернативные технические решения. Одно из таких решений описано в предлагаемой работе, посвященной многообещающему направлению развития охлаждающих устройств, использующих магнитную жидкость в качестве теплоносителя.

Магнитная жидкость (МЖ) – это коллоидный раствор нанодисперсных (характерный размер частиц имеет порядок 10 нм) ферро- и ферритмагнитных материалов в немагнитной жидкости-носителе. Существование магнитных коллоидов возможно благодаря тепловому движению молекул жидкости-носителя и броуновскому движению частиц дисперсной фазы [4, 5]. Основным преимуществом МЖ перед традиционными носителями является сочетание общего для всех жидкостей свойства текучести с уникальным свойством намагничивания во внешнем магнитном поле. Намагничивание МЖ позволяет управлять её течением с помощью магнитной ponderomotive силы, которая (по модулю) может значительно превосходить силу тяжести и силу вязкого трения. В случае замкнутой конвективной петли теплоперенос прямо пропорционален теплоёмкости МЖ [6], которая, в свою очередь, влияет на распределение температуры. Таким образом, теплоёмкость МЖ является обязательным к измерению и ответственным параметром. При этом сегодня конвективные эксперименты с МЖ зачастую не обеспечиваются справочными данными [7], что приводит к невозможности однозначной и корректной численной обработки получаемых лабораторных данных.

Целью настоящей работы является разработка, изготовление и апробация лабораторного ДСК, измеряющего удельную теплоёмкость жидкостей, в том числе магнитных, в диапазоне от комнатных температур до  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  при нормальном атмосферном давлении, и себестоимостью примерно в 50 раз меньше рыночной стоимости коммерческих образцов.

## 2. Методика измерений и основные уравнения

Метод дифференциальной калориметрии подразумевает сравнение термограмм  $T(t)$  – временных зависимостей температуры у исследуемого и эталонного образцов. Сформулируем модельные представления, в рамках которых будут записаны основные уравнения, описывающие работу калориметра.

Исследуемый и эталонный образцы помещаются в воздушный термостат и обдуваются однородным по скорости потоком горячего (температура  $T_n$ ) воздуха. Предположим, что теплообмен между образцами и воздушным термостатом является конвективным. Также допустим, что неоднородности температур внутри объёмов эталонного  $T_{эт}$  и исследуемого  $T_{обр}$  образцов жидкостей и содержащих их контейнеров малы в сравнении с температурными напорами  $(T_n - T_{эт})$  и  $(T_n - T_{обр})$  соответственно. Согласно [8] это допущение справедливо при малом числе Био

$$Bi = \alpha D / \lambda \ll 1, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи,  $D$  – характерный размер контейнера,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности жидкости. В рамках данных модельных представлений уравнения теплового баланса в формулировке Ньютона-Рихмана имеют вид

$$\begin{cases} \alpha s T_n - T_{эт} dt = m_{эт} c_{эт} + H dT_{эт}, \\ \alpha s T_n - T_{обр} dt = m_{обр} c_{обр} + H dT_{обр}, \end{cases} \quad (2)$$

где  $s$  – площадь внешней поверхности контейнеров,  $m_{эт} c_{эт}$ ,  $m_{обр} c_{обр}$  и  $H = m_{гр} c_{гр}$  – абсолютная теплоёмкость эталонного и испытуемого образца и контейнера (границ), соответственно. Левая часть уравнений описывает количество теплоты, переданное образцу от воздушного термостата при соответствующем температурном режиме за короткий промежуток времени  $dt$ . Правая часть (2) равна количеству теплоты, поглощённой образцом жидкости в закрытом (металлическом) контейнере. Преобразуя (2), получим искомую удельную теплоёмкость

$$\begin{aligned} c_{обр} &= [k(m_{эт} c_{эт} + H) - H] / m_{обр}, \\ k &= (T_n - T_{обр}) dT_{эт} / (T_n - T_{эт}) dT_{обр}, \end{aligned} \quad (3)$$

где коэффициент  $k$  описывает отношение температурных откликов эталонного и исследуемого образцов к соответствующим температурным напорам. Чем быстрее изменяется температура исследуемого образца относительно эталонного (больше тангенс угла наклона на термограмме нагрева), тем меньше его теплоёмкость при прочих равных условиях. Поделив левые и правые части уравнений (2) друг на друга, получим физическую интерпретацию коэффициента  $k$  – это отношение количеств теплоты  $\delta Q$ , поглощённых исследуемым и эталонным образцами  $k = \delta Q_{обр} / \delta Q_{эт}$  за время  $dt$ .

Измерение  $c(T)$  в широком диапазоне температур («сканирование» по температуре) обеспечивается программируемой автоматикой калориметра, реализующей линейную временную зависимость  $T_n(t)$  в соответствии с заданным алгоритмом. В промышленных ДСК скорость нагрева регулируется в широчайшем диапазоне от  $10^{-2}$  К/мин до  $10^2$  К/мин. В рамках принятых предположений поток тепла к образцу пропорционален разности окружающей

$T_n(t)$  и его собственной температуры. Так как внешняя температура  $T_n(t)$  линейно возрастает со временем, термограммы эталонного  $T_{эт}(t)$  и испытуемого  $T_{обр}(t)$  образцов также являются линейными функциями времени. Линейная зависимость термограмм позволяет перейти от дифференциального определения  $k$  к его интегральному представлению

$$k = [\Delta S_{обр} / \Delta T_{обр}] \cdot [\Delta T_{эт} / \Delta S_{эт}], \quad (3^*)$$

где  $\Delta S_{эт}$  и  $\Delta S_{обр}$  – площади, заключённые между термограммой нагрева воздуха  $T_n(t)$  и термограммами нагрева соответственно эталонного  $T_{эт}(t)$  и испытуемого  $T_{обр}(t)$  образцов,  $\Delta T_{обр}$  и  $\Delta T_{эт}$  – изменение температур образцов за время измерения. Переход к интегральному коэффициенту  $k$  позволяет одновременно сформулировать практический способ его вычисления и существенно повысить точность его измерения, так как интегрирование экспериментальных данных на порядок уменьшает погрешность конечного результата в сравнении с подходом дифференцирования мгновенных измеренных значений и их последующим осреднением.

Переход (3\*) от дифференциального определения  $k$  к интегральному требует дополнительного обоснования. В промышленных ДСК реализован дифференциальный подход (3). В основе их конструкции используются два датчика плотности теплового потока, формально измеряющие величину  $\delta Q$  за время дискретизации измерений  $dt$ . Конструктивно каждый из таких датчиков представляет собой совокупность последовательно спаянных термопар. Например, Mettler Toledo комплектует приборы DSC 3 двумя датчиками на выбор: «FRS 5+» с 56 и «HSS 8+» со 120 термопарами на общей керамической подложке. Сигнал с двух встречно включённых датчиков представляет собой разность их термо-ЭДС, пропорциональную разности  $(T_{обр}(t) - T_{эт}(t))$ . Большое количество термопар определяет высокую чувствительность датчика, позволяя исследовать малые количества анализируемых веществ (объёмом контейнеров варьируется от 20 мкл до 160 мкл). Однако чувствительность измерений всегда находится в фундаментальном противоречии с их точностью [9]: малые случайные тепловые флуктуации приводят к значительному разбросу мгновенных измеренных значений  $\delta Q$ . По этой причине исходные данные (raw data) самых современных ДСК представляют собой облако точек (дифференциальные данные), по которым методом скользящего среднего (численное интегрирование данных) строится линия тренда.

Из сказанного выше следует вывод, что для аппаратной реализации ДСК, работа которого описывается уравнениями (3), достаточно измерять термограммы образцов вместо их тепловых потоков. Этот вывод позволяет упростить конструкцию ДСК, заменив дорогие и сложные в изготовлении датчики плотности тепловых потоков на дешёвые и

простые одиночные термопары, компенсируя при этом снижение разрешающей способности чувствительного элемента кратным увеличением тепловой инертности образцов за счёт увеличения их объёмов (в нашем случае до 0.6 мл). Требование к объёму образца может быть критичным для химических лабораторий, занимающихся синтезом новых соединений, когда для подтверждения свойств нового вещества синтезируются очень малые (микрограммы) его количества. Однако в гидродинамических лабораториях это требование не существенно, так как измерение других свойств жидкости (например, вязкости) предполагает использование значительно больших объёмов (свыше 10 мл) образца.

В качестве исследуемых образцов мы использовали как однокомпонентные жидкости (глицерин, олеиновую кислоту, *n*-ундекан), так и многофазные жидкие среды – магнитные коллоиды вида «магнетит–олеиновая кислота–керосин». В этой связи интерес представляет задача теоретического предсказания удельной теплоёмкости многофазной среды. Выведем формулу для теплоёмкости МЖ исходя из свойства аддитивности объёмов жидкости-носителя (основы)  $V_b$ , твёрдой фазы (кристаллических наноразмерных частиц)  $V_s$  и оболочек стабилизатора (ПАВ)  $V_n$ , образующих вместе полный объём образца  $V$ . В дальнейшем используется стандартное упрощение о равенстве плотностей носителя и стабилизатора  $\rho_n \approx \rho_b$ , оправданное в нашем случае ( $\rho_n = 0.78 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_b = 0.89 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_s = 5.24 \text{ г/см}^3$ ) системой неравенств

$$(\rho_n - \rho_b) \ll \rho_b, \quad \rho_s \gg \rho_n, \quad \rho_s \gg \rho_b.$$

Обозначим объёмную долю феррочастиц (кристаллов магнетита)  $\varphi_s \equiv V_s/V$ , равную

$$\varphi_s = \rho - \rho_b / \rho_s - \rho_b,$$

где плотность МЖ  $\rho$  – экспериментально измеримая величина. Воспользуемся аддитивностью теплоёмкостей компонент системы

$$cm = c_b m_b + c_s m_s,$$

где  $c$ ,  $c_b$  и  $c_s$  – удельные теплоёмкости МЖ, носителя и материала частиц, а  $m$ ,  $m_b$  и  $m_s$  – их массы, равные произведению соответствующих плотностей и объёмов. После несложных преобразований получим выражение [4]

$$c = [c_b \rho_b (1 - \varphi_s) + c_s \rho_s \varphi_s] / \rho, \quad (4)$$

позволяющее предсказать теплоёмкость МЖ по измеренному значению плотности  $\rho$ .

Справочные данные и теоретические оценки, характеризующие тестовые образцы МЖ, приведены в табл. 1. Плотность МЖ измерялась пикнометром с помощью аналитических весов «Веста АВ120М-01А».

**Табл. 1.** Физические свойства компонент и образцов МЖ при комнатной температуре

Справочные данные [10–14]			
Вещество	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\beta \cdot 10^3$ , К <sup>-1</sup>	$c$ , кДж/(кг·°С)
Керосин	0.78	0.95	2.00
Магнетит	5.24	0.03	0.59
Олеиновая к-та	0.89	0.72	2.01
Эксперимент		Расчёт	
Образец МЖ	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\beta \cdot 10^3$ , К <sup>-1</sup>	$c$ , кДж/(кг·°С)
№ 1	1.325	0.83	1.32
№ 2	1.105	0.88	1.51

### 3. Описание экспериментальной установки

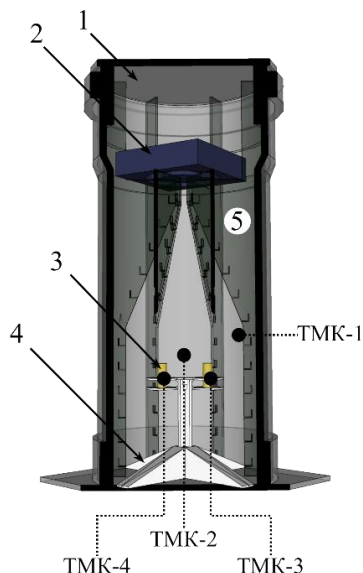
Для измерения теплоёмкости жидкостей сконструирован и изготовлен ДСК, показанный на рис. 1. Прибор представляет собой измерительную ячейку из двух кювет (контейнеров), соосно помещённых внутри цилиндрического воздушного термостата высотой 250 мм и диаметром 104 мм. Цилиндрические кюветы для жидкостей изготовлены из латунной трубки с припаянным дном из медной фольги. Однородное поле температуры вокруг кювет создаётся путём их принудительного аксиального обдува посредством электрического вентилятора. Размеры ДСК (табл. 2) подбирались так, чтобы удовлетворить условию (1), позволяющему считать температуру в объёме образцов однородной. Входящий в (1) коэффициент теплопередачи оценивался согласно [8]

$$\alpha = 3\lambda_n / (2\sigma \cdot \text{Pr}^{-1/3}),$$

где  $\lambda_n \sim 10^{-2} \text{ Вт/(м·К)}$  – коэффициент теплопроводности воздуха [15],  $\text{Pr} \approx 0.7$  – число Прандтля для воздуха,  $\sigma$  – толщина гидродинамического пограничного слоя. Согласно теории пограничного слоя, по порядку величины  $\sigma/D \sim O(\text{Re}^{-1/2})$ . Число Рейнольдса  $\text{Re} = uD/\nu$  определяется кинематической вязкостью воздуха  $\nu \sim 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ , скоростью его потока  $u \sim 10^{-1} \text{ м/с}$  и размером образца  $D \sim 10^{-3} \text{ м}$ . Следовательно,  $\text{Re} \sim 10$  и  $\alpha \sim 10 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ , что является типовым значением в аналогичных задачах [15, 16]. Поскольку у исследованных жидкостей  $\lambda_{\text{ж}} \approx \lambda_{\text{обр}} \sim 0.1 \text{ Вт/(м·К)}$ , то  $\text{Bi} \sim 0.1$  и неравенство (1), являющееся обоснованием применимости закона Ньютона–Рихмана (2), выполняется.

Температурный режим калориметра обеспечивается нагревателем, выполненным из нихромовой проволоки, намотанной на пространственный каркас в виде конусовидной тепловой линзы [2], [17]. Питание нагревателя осуществлялось от промышленной электросети 50 Гц через управляющий силовой триодный тиристор с симметричной вольт-амперной характеристикой. Требуемая температура воздуха воздушного термостата (от  $\sim 20^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ ) регулировалась автоматически

контроллером «Термодат-25Е6» с PID-регулятором (пропорционально-интегрально-дифференциальный закон регулирования) [18]. Температура измерялась четырьмя дифференциальными медь-константановыми термопарами (на рис. 1 обозначены как ТМК), показания которых записывались во внутреннюю память контроллера. Холодные спаи термопар ТМК-1-4 помещались в сосуд Дьюара с таящим льдом.



**Рис. 1.** Схема ДСК: 1 – корпус термостата; 2 – вентилятор; 3 – кюветы на держателе; 4; 5 – каркас нагревателя. ТМК-1-4 – горячие спаи медь-константановых термопар

**Табл. 2.** Линейные размеры и некоторые другие характеристики деталей калориметра

	Латунные колбы для образцов	Нихромовая проволока	Корпус камеры
$D_{\text{внеш}}, \text{мм}$	6	0.4	110
$D_{\text{внутр}}, \text{мм}$	0.4	–	104
$L, \text{мм}$	30	$22 \cdot 10^3$	250
$V, \text{см}^3$	0	$110^*$	$2.1 \cdot 10^3$
$m, \text{г}$	1.7	–	–
$c, \text{кДж/(кг} \cdot ^\circ\text{C)}$	390–410	448	–

\* – для нихромовой проволоки приведён расчётный объём, занимаемый проволокой, скрученной в форме катушки с диаметром намотки 6 мм

В ходе поверочных испытаний подтвердилось известное экспериментальное неудобство – жидкие углеводороды и магнитные жидкости на их основе (например, ундекан и керосин) заметно расширяются (см. коэффициент теплового расширения  $\beta$  в табл. 1) и испаряются в измерительных ячейках. Поэтому контейнеры были снабжены маленькими фторопластовыми крышками, предотвращающими испарение жидкости-носителя, а сами контейнеры заполнялись не под пробку. Последнее было допустимо потому, что наличие небольшого объема воздуха в контейнере несущественно при измерении

теплоёмкости (в отличие, например, от измерений кривой намагничивания, когда даже маленький пузырь воздуха под пробкой значительно меняет намагничивающий фактор тестового образца).

Основная программа работы калориметра заключалась в обеспечении линейного нагрева воздуха в термостате от комнатной температуры до  $100^\circ\text{C}$ . Обратная связь между термостатом и контроллером (контроль текущей температуры) осуществлялась термопарой ТМК-2. Скорость нагрева варьировалась в зависимости от измеряемых веществ. Нижний порог скорости определялся наблюдаемой разностью температур эталона и образца. Шаг дискретизации самописца (5 с) и предельная рассеиваемая мощность элементов печи, определяют верхний предел скорости нагрева.

Оценка ошибки измерений теплоёмкости базируется на том, что класс точности прибора «Термодат-25Е6» – 0.25, что соответствует абсолютной погрешности температурных измерений  $\delta_T = 1^\circ\text{C}$ . Наблюдаемый на рис. 2 и 3 «дребезг» термопарных показаний, обусловленный разрешением прибора  $0.1^\circ\text{C}$ , укладывается в этот доверительный интервал. Абсолютная погрешность измерения площадей  $\Delta S_{\text{обр}}, \Delta S_{\text{эт}}$  в формуле (3\*) может быть оценена как

$$\delta_s = \sqrt{2} \delta_T t / \sqrt{N},$$

где  $t$  – время измерений. При темпе нагрева  $720^\circ\text{C/ч}$  эталонный и исследуемый образцы нагреваются на  $\Delta T_{\text{обр}} \approx \Delta T_{\text{эт}} \approx 10^\circ\text{C}$  за  $t \approx 50$  с, что соответствует  $N = 10$  записям в память контроллера. В результате  $\delta_s \approx 20^\circ\text{C} \cdot \text{с}$ , что составляет около 4 % величины площади  $\Delta S_{\text{обр}} \approx (T_{\text{п}} - T_{\text{обр}}) \cdot t \approx 10^\circ\text{C} \cdot 50$  с. Значительно большей оказывается ошибка измерения разностей температур  $\Delta T_{\text{обр}}, \Delta T_{\text{эт}} - \delta_T / 2$ , которая составляет уже около 10 %, что и было принято нами за оценку относительной погрешности определения теплоёмкости. Так же отметим, что ошибки в измерениях массы контейнеров для жидкостей и самих жидкостей пренебрежимо малы ( $\approx 1\%$ ) ввиду высокой точности аналитических весов.

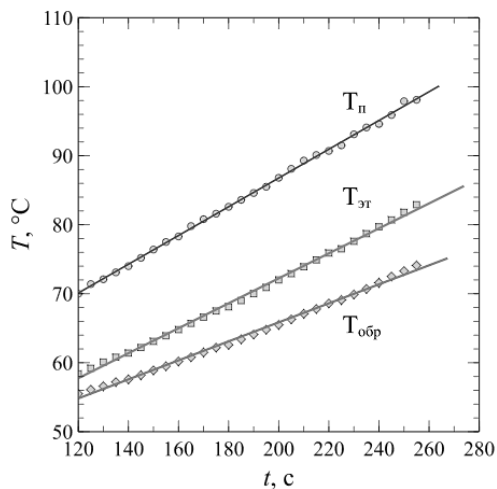
#### 4. Результаты экспериментов

Для экспериментальной оценки точности получаемых величин теплоёмкостей проводились поверочные испытания с плохо испаряющимися жидкостями с известной температурной зависимостью теплоёмкости: олеиновая кислота и глицерин. Заданная скорость нагрева  $720^\circ\text{C/ч}$ .

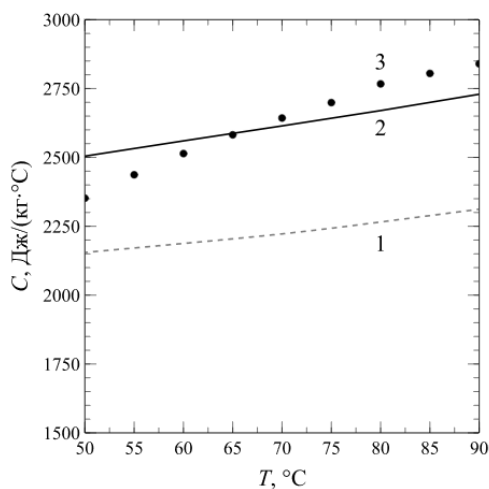
По термограмме на рис. 2, а наблюдается соблюдение прибором скорости нагрева с относительным отклонением в 2 % от заданной, а температура объектов изменяется линейно. Согласно рис. 2, б экспериментальную теплоёмкость удалось определить с расхождением от справочных данных около 10 %.

Дальнейшие опыты проводились последовательно с образцами магнитной жидкости № 1, 2 и эталоном-ундеканом. Установленная скорость

нагрева  $900\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$  увеличивает разрешающую способность дифференциального калориметра и уменьшает потери вещества из кювет при нагреве.



(a)

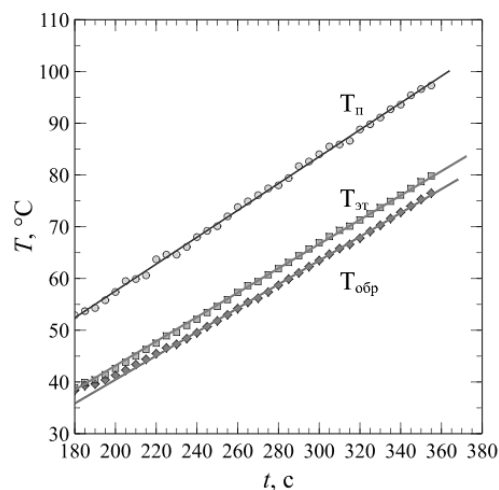


(б)

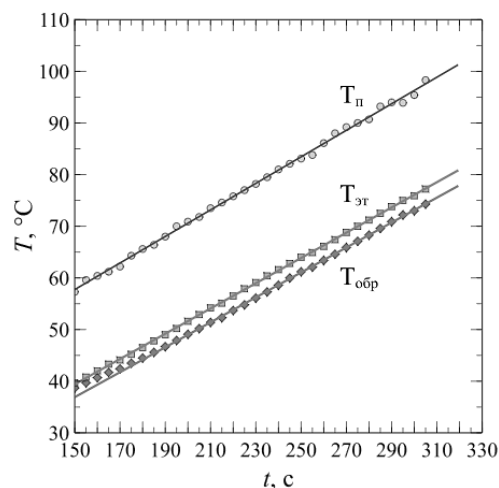
**Рис. 2.** (а) Термограммы линейного нагрева камеры калориметра  $T_n$  с образцом-глицерином  $T_{обр}$  и эталоном – олеиновой кислотой  $T_{эт}$ . Сплошными линиями отображена линейная аппроксимация МНК. (б) Удельная теплоёмкость в зависимости от температуры. Штриховой линией 1 показана справочная зависимость для олеиновой кислоты [13], сплошной линией 2 – глицерина [11] и точки 3 – экспериментальные значения для глицерина

Термограммы на рис. 3 также демонстрируют линейность нагрева контролируемых объектов, как видно по линейным аппроксимациям. Заметно отклонение заданной программы по скорости нагрева от реальной (ниже на 6 %) что объясняется неполным устранением влияния тепловой инертности установки ПИД-законом регуляции. По завершению каждого из опыта измерительная ячейка для

магнитной жидкости промывалась керосином и высушивалась.



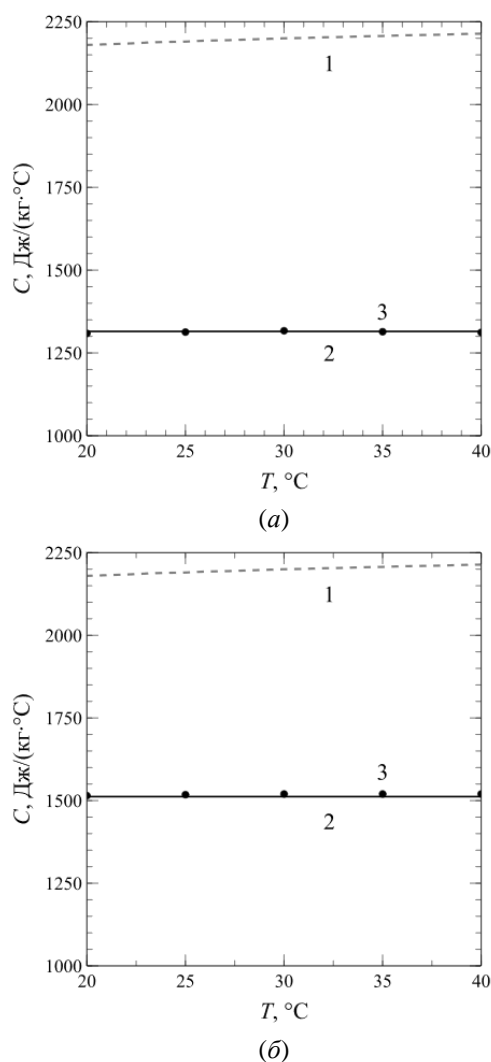
(a)



(б)

**Рис. 3.** Термограммы линейного нагрева камеры калориметра (а) с №1 и (б) с №2 образцами магнитной жидкости и эталоном-ундеканом.  $T_n$ ,  $T_{эт}$  и  $T_{обр}$  соответствующие температуры. Сплошные линии – линейная аппроксимация МНК

Результирующие графики зависимости удельной теплоёмкости от температуры исследуемых образцов магнитных жидкостей на рис. 4 были получены по формуле (2) за счёт введённого интегрального коэффициента (3\*). Для наглядности теоретические значения и экспериментальные термограммы нагрева объектов экстраполировались до комнатных температур. Из рис. 4 видно, что экспериментальные точки ложатся на сплошную линию, соответствующую расчёту по формуле (4) с ошибкой менее 5 %. Столь хорошее совпадение результатов измерений с теоретической оценкой можно объяснить использованием н-ундекана в качестве теплового эквивалента. Теплоёмкости эталонного и исследуемого образцов отличались незначительно, как следствие, незначительными были и отличия в условиях теплообмена



**Рис. 4.** Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для №1 (а) и для №2 (б) образцов магнитной жидкости. Линия 1 соответствует справочным данным для ундекана, сплошная линия 2 – теоретические значения теплоёмкости МЖ и точки 3 – экспериментальные значения

## 5. Заключение

По итогу работы был спроектирован дифференциальный калориметр, позволяющий получать температурные зависимости теплоёмкости жидких сред до 100 °С. При изготовлении калориметра использовались доступные, относительно стоимости промышленных приборов, элементы. Конструкция калориметра даёт возможность при записи уравнений теплового баланса пренебречь подводом тепла к исследуемым образцам жидкостей за счёт лучистого теплообмена и термомагнитных явлений, ограничиваясь лишь конвективным теплообменом. Это позволяет ввести интегральный способ сравнения тепловых реакций образцов жидкости и, следовательно, уменьшить погрешность измерений. Экспериментальные значения удельных теплоёмко-

стей тестовой жидкости (глицерина) отличались от справочных данных не более чем на 10 %. В свою очередь, экспериментальные зависимости теплоёмкости магнитных жидкостей от температуры отличались от теоретических в пределах 5%, что укладывается в доверительный интервал поверочных испытаний. Результаты эксперимента подтверждают теоретический способ определения теплоёмкости магнитной жидкости при отсутствии сильного магнитного взаимодействия.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы № АААА-А20-120020690030-5.

## Список литературы

1. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. М.: Физматлит, 2005. 544 с.
2. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия: Применение в физической химии и биологии: пер. с фр. М.: изд-во иностранной литературы, 1963. 477 с.
3. International Organization for Standardization, Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC). ISO 11357-1:2009(E). Geneva, Switzerland, 2009. 30 p.
4. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 240 с.
5. Шлюмис М.И. Магнитные жидкости // УФН. 1974. Т. 112. № 3. С. 427 – 458. DOI: 10.3367/UFNr.0112.197403b.0427
6. Косков М. А., Пшеничников А. Ф. Конвекция магнитной жидкости в замкнутом гидродинамическом контуре // Вестник Пермского университета. Физика. 2021. № 2. С. 14–22. DOI:10.17072/1994-3598-2021-2-14-22
7. Sidorov A. S. The influence of an oblique magnetic field on convection in a vertical layer of magnetic fluid // Magnetohydrodynamics. 2016. Vol. 52. N. 1/2. P. 223–234. DOI:10.22364/mhd.52.1-2.25
8. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. М.: Энергия, 1975. 487 с.
9. Бендриков Г. А., Иванов И. В., Карасев М. Д. Теория колебаний. М.: изд-во МГУ, 1983. 327 с.
10. Дортман Н. Б. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика). М.: Недра, 1984. 455 с.
11. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 420 с.
12. Енохович А.С. Справочник по физике. М.: Просвещение, 1978. 416 с.
13. Шамсетдинов Ф. Н., Булаев С. А., Мухамедзянов Г. Х., Зарипов З. И. Термодинамические и калорические свойства олеиновой кислоты в широком диапазоне давлений // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 3. С. 44–50.
14. Hancock Y., Finlayson T. R. Thermal expansion of magnetite (4.2–300 K) // Philosophical Magazine. 2009. Vol. 89. Iss. 22–24. P. 1913 – 1921. DOI: 10.1080/14786430802647057

15. Lienhard J. H. A Heat Transfer Textbook. Cambridge: Phlogiston Press, 2019. 762 p.
16. Koskov M. A. Technical framework for studying thermomagnetic convection in an extended closed loop // *Magnetohydrodynamics*. 2022. Vol. 58. N. 3. P. 267–274. DOI: 10.22364/mhd.58.3.3
17. Веселовский В. С., Шманенков И. В. Нагревательные приборы в лабораторной практике. М.: Госхимиздат, 1947. 183 с.
18. Ziegler J. G., Nichols N. B. Optimum settings for automatic controllers // *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control*. 1993. Vol. 115. No. 2B. P. 220–222. DOI: 10.1115/1.2899060.
19. Bendrikov G. A., Ivanov I. V., Karasev M. D. *Teoriya kolebaniy* [Theory of Oscillations]. Moscow: Moscow University Press, 1983. 327 p. (In Russian).
20. Dortman N. B. *Fizicheskie svoystva gornykh porod i poleznykh iskopaemykh (petrofizika)* [Physical Properties of Rocks and Mineral Resources]. Moscow: Nedra, 1984. 455 p. (In Russian).
21. Vargaftic N. B., Vinogradov Y. K., Yargin V. S. *Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases*. New York: Begell House, 1996. 1359 p.
22. Enokhov A. S. *Spravochnik po fizike* [Handbook of Physics]. Moscow: Prosveshchenie, 1978. 416 p. (In Russian).
23. Shamsetdinov F. N., Bulaev S. A., Mukhamedzyanov G. H., Zaripov Z. I. Thermodynamic and calorific properties of oleic acid in a wide range of pressures. *Bulletin of Kazan Technological University*, 2011, no. 2, pp. 44–50. (In Russian).
24. Hancock Y., Finlayson T. R. Thermal expansion of magnetite (4.2 – 300 K). *Philosophical Magazine*, 2009, vol. 89, iss. 22–24, pp. 1913–1921.
25. Lienhard J. H. A Heat Transfer Textbook. Cambridge: Phlogiston Press, 2019. 762 p.
26. Koskov M. A. Technical framework for studying thermomagnetic convection in an extended closed loop. *Magnetohydrodynamics*, 2022, vol. 58, no. 3, pp. 267 – 274.
27. Veselovskii V. S., Shmanenkov I. V. *Nagrevatel'nye pribory v laboratornoi praktike* [Heating devices in laboratory practice]. Moscow: Goskhimizdat, 1947. 183 p. (In Russian).
28. Ziegler J. G., Nichols N. B. Optimum settings for automatic controllers. *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control*, 1993, vol. 115, no. 2B, pp. 220–222.

## References

1. Sivukhin D. V. *Obshchii Kurs Fiziki* [The General Course of Physics]. Vol. 2. Moscow, Russia: Fizmatlit, 2005. 544 p. (In Russian).
2. Calvet E., Prat H. *Microcalorimetry. Physicochemical and Biological Applications*. Paris, France: Masson et Cie, 1956. 395 p.
3. International Organization for Standardization, *Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC)*. ISO 11357-1:2009(E). Geneva, Switzerland, 2009. 30 p.
4. Berkovsky B. M., Medvedev V. F., Krakov M. S. *Magnetic Fluids*. Oxford: Oxford University Press, 1993. 243 p.
5. Shliomis M. I. Magnetic Fluids. *Sov. Phys. Usp.*, 1974, vol. 17, pp. 153–169.
6. Koskov M. A., Pshenichnikov A. F. Convection of magnetic fluid in a closed hydrodynamic loop. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2021, no. 2, pp. 14–22 (In Russian).
7. Sidorov A. S. The influence of an oblique magnetic field on convection in a vertical layer of magnetic fluid. *Magnetohydrodynamics*, 2016, vol. 52, no. 1/2, pp. 223–234.
8. Isachenko V. P., Osipova V. A., Sukomel A. S.

## Просьба сослаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Косков М. А., Трушников В. С., Иванов А. С. Лабораторный дифференциальный сканирующий калориметр для измерения теплоёмкости жидкостей // Вестник Пермского университета. Физика. 2025. № 1. С. 5–12. doi: 10.17072/1994-3598-2025-1-05-12

## Please cite this article in English as:

Koskov M. A., Trushnikov V. S., Ivanov A. S. A laboratory differential scanning calorimeter for measuring heat capacity of liquids. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2025, no. 1, pp. 05–12. doi: 10.17072/1994-3598-2025-1-05-12

## Сведения об авторах

1. Михаил Андреевич Косков, младший научный сотрудник лаборатории динамики дисперсных систем, Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Ак. Королёва, 1, Пермь, 614013.
2. Виктор Сергеевич Трушников, инженер лаборатории динамики дисперсных систем, Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Ак. Королёва, 1, Пермь, 614013.
3. Алексей Сергеевич Иванов, доктор. физ.-мат. наук, доцент, зав. лаб. динамики дисперсных систем, Института механики сплошных сред УрО РАН, ул. Ак. Королёва, 1, Пермь, 614013.

## Author information

1. Mikhail A. Koskov, Junior Researcher, Laboratory of Dynamics of Dispersed Systems, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS; 1, Akademika Koroleva st., Perm, 614013, Russia.
2. Victor S. Trushnikov, Engineer, Laboratory of Dynamics of Dispersed Systems, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS; 1, Akademika Koroleva st., Perm, 614013, Russia.
3. Aleksey S. Ivanov, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Laboratory of Dynamics of Dispersed Systems, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS; 1, Akademika Koroleva st., Perm, 614013, Russia.