

EUGENIUSZ MARGAS

MODELE DYNAMICZNE KALORYMETRÓW
NIE IZOTERMICZNO - NIEADIABATYCZNYCH

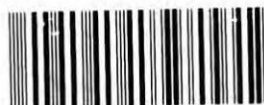
A-21-7
U-9-164

Praca wykonana w latach 1970 - 1973
w Zakładzie Kalorymetrii Instytutu
Chemii Fizycznej PAN pod kierunkiem
prof. dr Wojciecha ZIELENKIEWICZA

H. N. 122

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.107/73



70000000014679

W A R S Z A W A 1973

B 107/73

SPIS TREŚCI

1. Cel pracy	4
2. Konstruowanie i formalizacja modeli matematycznych kalorymetrów nieizotermiczno-nieadiabatycznych	10
2.1. Modele kalorymetrów konstruowane w oparciu o teorię wymiany ciepła	11
2.2. Modele kalorymetrów konstruowane w oparciu o teorię sterowania i automatycznej regulacji	23
3. Model wielu ciał	29
3.1. Równania dynamiki	37
3.2. Własności dynamiczne	43
3.3. Określanie własności dynamicznych	55
3.4. Identyfikacja mikrokalorymetru typu Calveta	62
3.5. Wyznaczanie przebiegu zmian temperatury	72
3.6. Określanie przebiegu efektów cieplnych	74
3.7. Metoda określania efektów cieplnych	79
4. Wybrane zagadnienia termostatowania	91
4.1. Termostat prosty	93
4.1.1. Regulacja dwupołożeniowa	94
4.1.2. Temperatura średnia termostatu	95
4.1.3. Zakłócenia w termostacie prostym	97
4.2. Zmiany temperatury kalorymetru spowodowane działaniem termostatu	102
4.2.1. Zmiany temperatury kalorymetru w układzie termostat-kalorymetr	102
4.2.2. Analiza przebiegu zmian temperatury w układzie termostat-osłona-kalorymetr	110

4.3. Zmiany temperatury kalorymetru spowodowane działaniem termostatu w przypadku wzajemnego oddziaływania cieplnego	118
4.3.1. Analiza przebiegu zmian temperatury w układzie termostat-kalorymetr	118
4.3.2. Analiza przebiegu zmian temperatury w układzie termostat-osłona-kalorymetr	126
4.3.3. Temperatura średnia układu	133
DODATEK	135
LITERATURA	153

1. Cel pracy

W ostatnich latach nastąpił znaczny rozwój metod analizy przebiegu efektów cieplnych w układach kalorymetrycznych. Większość wykonywanych w tym zakresie prac oparta jest na rozważaniach wynikających z teorii wymiany cieplnej. Daje się zaobserwować fakt, że rozważania te coraz częściej wzbogacane są o metody postępowania właściwe teorii regulacji procesów, w wyniku czego opracowywane są modele dynamiczne układów kalorymetrycznych określające na różnej drodze zależność pomiędzy przebiegiem wytworzonego w układzie kalorymetrycznym efektu cieplnego $Q(t)$ i spowodowanymi nim zmianami temperatury $\theta(t)$.

Wyróżnić należy dwa zasadnicze sposoby postępowania przy określaniu modeli dynamicznych. W pierwszym z nich rezygnuje się z rozpatrywania parametrów fizycznych układu, a poszukuje się zależności pomiędzy wytworzonym w układzie kalorymetrycznym efektem cieplnym $Q(t)$ i odpowiadających temu efektowi zmianom temperatury $\theta(t)$. Na podstawie znajomości $Q(t)$ i $\theta(t)$ wyznacza się transmitancję [28] układu kalorymetrycznego, która reprezentuje własności dynamiczne układu. Zakładając niezmienniczość transmitancji dla dowolnych przebiegów $\theta(t)$ można na podstawie otrzymanych doświadczalnie zmian temperatury $\theta(t)$ układu kalorymetrycznego wyznaczyć przebieg efektów cieplnych $Q(t)$. Klasycznym przykładem tego rodzaju postępowania jest metoda przedstawiona w pracy Brie, Guivarch, Petit [64] dotycząca wyznaczania krótkotrwałych efektów cieplnych w mikrokalorymetrze Calveta na podstawie otrzymanych doświadczalnie krzywych balistycznych oraz znajomości transmitancji układu.

Drugi sposób postępowania polega na wyznaczaniu zależności pomiędzy parametrami, które uważa się za istotne przy opisie stanu układu fizycznego. W przypadku, gdy zależności te wyrażają zmiany parametrów układu w czasie, określenie ich jest równoważne z opracowaniem modelu dynamicznego układu. Największa liczba prac dotyczących modeli dynamicznych kalorymetrów związana jest z układami kalorymetrycznymi, w których wytwarzany efekt cieplny zostaje w części zaakumulowany, w części zaś przekazany do otoczenia. W przypadku, gdy kalorymetr można traktować jako ciało jednorodne, izotropowe umieszczone w osłonie o stałej temperaturze, o parametrach λ , α , K niezależnych od temperatury i czasu (λ - współczynnik przewodnictwa cieplnego, α - współczynnik przejmowania ciepła, K - pojemność cieplna układu), zależności pomiędzy $Q(t)$ i $\theta(t)$ dla procesów długotrwałych wyrażane są prawem oziębień Newtona i równaniem Newtona. Wyżej wymienione założenia są spełnione w przybliżeniu w szeregu układach kalorymetrycznych, dla których metody postępowania przy określaniu zależności pomiędzy $Q(t)$ i $\theta(t)$ są powszechnie znane [1, 3, 5, 9, 10, 14, 20, 28, 37, 42 - 44, 49, 64, 88 - 92]. W szeregu pracach [7, 9, 10, 63, 93 - 97] zastosowano odpowiednie modyfikacje tych metod postępowania pozostawiając jako podstawę do rozważań równanie Newtona i prawo oziębień Newtona. We wszystkich omawianych powyżej pracach modele dynamiczne układów kalorymetrycznych oparte są o wyróżnienie parametrów skupionych układu.

Oddzielną grupę prac stanowią rozważania nad modelami dynamicznymi oparte na wyróżnieniu parametrów rozłożonych układu kalorymetrycznego. Przyjęta w tych pracach metoda postępo-

wania sprowadza się do rozwiązania cząstkowego równania różniczkowego Fouriera. Ten kierunek prac znalazł szerokie zastosowanie do analizy przebiegu procesów cieplnych w mikrokalorymetrach typu „conduction”. Opracowane przez Camię [16,23, 24, 98], Calveta i Camię [21], Laville'a [17, 18], Hattori, Tanakę i Amayę [12] modele dynamiczne dają podstawy teoretyczne określania krótkotrwałych efektów cieplnych w oparciu o uzyskane doświadczalnie krzywe balistyczne. Tanaka i Amaya [11] w oparciu o tę metodę postępowania opracowali model dynamiczny kalorymetru przewodzącego stosowanego do pomiarów długotrwałych efektów cieplnych.

Modele dynamiczne kalorymetrów oparte na założeniu, że układ kalorymetryczny można traktować jako jedno ciało nie zawsze odzwierciedlają w dostatecznym stopniu własności rzeczywistych układów kalorymetrycznych. Modele te są całkowicie nieprzydatne w przypadku rozpatrywania wzajemnych związków pomiędzy systemem ciał wchodzących w skład układu kalorymetrycznego (naczynie kalorymetryczne, osłona, badany obiekt itp). Nie wyjaśniają również w pełni wpływu zakłóceń zewnętrznych na badany układ kalorymetryczny. Z tego też względu wielu badaczy podjęło próbę stworzenia podstaw naukowych opracowywania modeli dynamicznych dla systemu ciał. Dla systemu dwóch ciał znajdujących się w otoczeniu o stałej temperaturze model dynamiczny opracowuje Kondratiew [9]. Podstawę do jego rozważań stanowi teoria uporządkowanej wymiany cieplnej. W roku 1941 King i Grover [49] rozpatrują system dwóch ciał jako model dynamiczny kalorymetru typu „isoperibol”. Rozwinięcie tego toku postępowania stanowią prace Jessupa

[50], Westa i Churney'a [4], Oettinga [59], Churney'a, Armstronga i Westa [37]. Na podstawie opracowanych modeli dynamicznych rozpatrzono między innymi zagadnienie wyznaczania równoważnika energetycznego układu kalorymetrycznego w zależności od pojemności cieplnych różnych części układu, rozmieszczenia źródeł ciepła, istniejących gradientów temperatury itp. Podobny model układu kalorymetrycznego był rozważany przez Olejnika [10] przy analizie przebiegu zmian temperatury kalorymetru „isoperibol”. Problem systemu dwóch ciał był także rozpatrywany w pracach Zielenkiewicza [71, 72], Zielenkiewicza i współpracowników [83, 84, 97].

Niniejsza praca stanowi rozwinięcie prac nad modelami dynamicznymi kalorymetrów nieizotermiczno--nieadiabatycznych. Prowadzone w tym zakresie badania w Zakładzie Kalorymetrii Instytutu Chemii Fizycznej PAN w latach 1963 - 1971 dotyczyły modeli dynamicznych takich kalorymetrów, w których każdy z wyróżnionych obiektów zachowuje swe własności dynamiczne niezależnie od innych obiektów inercyjnych układu kalorymetrycznego. Ten sposób rozpatrywania układów kalorymetrycznych pozwolił wprowadzić na wyjaśnienie wielu zagadnień kalorymetrycznych (jak np. zastosowanie i przydatność różnicowej metody pomiaru w kalorymetrach, wpływu zakłóceń temperatury termostatu na dokładność oznaczeń efektów cieplnych), lecz nie obejmował w pełni zjawisk zachodzących w kalorymetrach nieizotermiczno--nieadiabatycznych. Nie uwzględniał wzajemnego oddziaływania cieplnego systemu ciał, który stanowi naogół kalorymetr nieizotermiczno--nieadiabatyczny.

Pierwsze prace wykonane w tym zakresie pod kierunkiem W. Zielenkiewicza przez autora niniejszej pracy i A. Tabakę, do-

tyczyły określania modelu dynamicznego kalorymetrów stanowiących system dwóch lub trzech ciał wzajemnie oddziaływujących cieplnie na siebie. Zastosowanie w tych pracach metod opartych na teorii sterowania (wyprowadzenie uogólnionych równań dynamiki, rozpatrywanie własności dynamicznych poszczególnych obiektów układu kalorymetrycznego za pomocą schematów blokowych i transmitancji, zastosowanie rachunku operatorowego opartego na przekształceniu Laplace'a) doprowadziło do określenia zależności, które stanowiły podstawę do wyjaśnienia szeregu zjawisk (np. przyczyn występowania efektywnej pojemności cieplnej) oraz pozwoliły na nową interpretację faktów zaobserwowanych uprzednio. Heurystyczny charakter tych rozważań spowodował dalszy rozwój tych prac.

Poniżej podano zależności słuszne dla kalorymetrów nieizotermiczno--nieadiabatycznych stanowiących system wielu ciał z wzajemnym oddziaływaniem cieplnym. Dla tego rodzaju kalorymetrów wyprowadzono ogólne równania dynamiki (rozdz. 3) stanowiące zależności (w wymiarze temperatury) pomiędzy wytwarzanym efektem cieplnym lub efektami cieplnymi i zmianami temperatury kalorymetru lub jego części spowodowanymi tym efektem. Podano sposób wykorzystania tych zależności do analizy przebiegu efektów cieplnych wytwarzanych w rzeczywistych układach kalorymetrycznych. Na podstawie własności dynamicznych kalorymetrów [3.2] wykazano, że postać zależności pomiędzy wytwarzanym efektem cieplnym i zmianami w czasie temperatury wywołanymi tym efektem zależy od wzajemnego położenia źródeł ciepła i czujników temperatury. W celu określenia własności dynamicznych modeli podano ogólną metodę wyznaczania

parametrów modeli [3.3] dla przypadków: a/ gdy mierzone są zmiany w czasie temperatur wszystkich wyróżnionych ciał; b/ gdy mierzone są zmiany w czasie jednej z temperatur wyróżnionych ciał. Metodę tę (przypadek a) zilustrowano w 3.4 identyfikując model dynamiczny mikrokalorymetru Calveta. W tym celu wykorzystano pomiary wykonane przez inż. S. Kraszewskiego i dr A. Zielenkiewicz w Instytucie Mikrokalorymetrii CRNS w Marsylii. Prace nad wyprowadzeniem zależności mających na celu określanie efektów cieplnych [3.7] doprowadziły do sformułowania podstaw nowej metody obliczania efektów cieplnych. Metoda ta została zastosowana przez A. Zielenkiewicz [60] i E. Utzig [61] do oznaczeń efektów cieplnych wytwarzanych w kalorymetrach BMR i KRM. Wstępne badania doświadczalne stosowania tej metody wykazały, że koniecznym jest prowadzenie dalszych prac związanych z określaniem optymalnego wyboru okresu próbkowania, doboru optymalnej metody wyznaczania kolejnych pochodnych temperatury względem czasu. W pracy rozpatrzono również (rozd. 4) wybrane zagadnienia termostatowania kalorymetrów nieizotermiczno--nieadiabaticznych, zwracając szczególnie uwagę na wpływ zakłóceń temperatury kalorymetru na dokładność oznaczeń efektów cieplnych. Rozważania te dotyczą przypadku, gdy kalorymetr pracuje w systemie dwupołożeniowej regulacji temperatury.

W rozdz. 2 podano przegląd metod konstrukcji i formalizacji modeli matematycznych kalorymetrów nieizotermiczno--nieadiabaticznych stosowanych przez innych autorów.

2. Konstruowanie i formalizacja modeli matematycznych kalorymetrów nieizotermiczno-nieadiabatyicznych

Jak wiadomo [1 - 5] w kalorymetrach nieizotermiczno-nieadiabatyicznych, efekt cieplny $Q(t)$ badanej przemiany cieplnej w części zostaje zaakumulowany w kalorymetrze, w części zaś jest przekazany do otoczenia. Wydzielaniu efektu cieplnego $Q(t)$ towarzyszą zmiany w czasie t temperatury $\Theta(t)$ danego kalorymetru. Warunkiem koniecznym wyznaczania wytwarzanego efektu cieplnego $Q(t)$ jest pomiar zmian w czasie temperatury $\Theta(t)$ kalorymetru i określenie funkcjonalnej zależności pomiędzy tym efektem cieplnym $Q(t)$ i zmianami w czasie temperatury $\Theta(t)$. Podejście takie wiąże się z wyróżnieniem licznego zbioru parametrów i ustaleniem wzajemnych związków pomiędzy tymi parametrami. Prowadzi to do stanu, w którym nie zawsze rozwiązanie można uzyskać w formie zamkniętej. Możliwym wyjściem z tej sytuacji jest arbitralne ograniczenie zbioru parametrów do tych parametrów, które uważa się za istotne ze względu na interesującą nas zależność pomiędzy wytwarzanym efektem cieplnym $Q(t)$ i zmianami w czasie temperatury $\Theta(t)$ kalorymetru wywołanymi tym efektem. Określenie zależności pomiędzy wszystkimi parametrami uważanymi za istotne prowadzi do formalizacji matematycznej modelu kalorymetru. Jeżeli różnica pomiędzy przewidywaniami modelu i wynikami z pomiaru mieści się w granicach nieoznaczoności wynikającej z błędów związanych z pomiarem, to można przyjąć, że model jest adekwatny w stosunku do wymagań stawianych pomiarom. Jeżeli różnice pomiędzy przewidywaniami modelu i wynikami z pomiaru kalorymetrycznego przewyższają sumaryczny

błąd pomiaru, to należy konstruować nowy model, to znaczy należy dokonać ponownego wyboru zbioru istotnych parametrów jak i formalizacji, który w lepszym stopniu opisuje zachowanie się kalorymetru.

Jak wynika z powyższych rozważań, szukanie funkcjonalnej zależności pomiędzy wytwarzanym efektem cieplnym $Q(t)$ i zmianami w czasie temperatury $\Theta(t)$ kalorymetru wywołanymi tym efektem, prowadzi do konstruowania sformalizowanego modelu matematycznego kalorymetru, przy czym dokładność tej zależności związana jest ze stopniem adekwatności modelu względem wymagań pomiarowych.

Formalizacja modeli matematycznych kalorymetrów nieizotermiczno--nieadiabatycznych przeprowadzana jest w oparciu o teorię wymiany ciepła lub teorię sterowania i regulacji automatycznej. Poniżej zostaną omówione wyniki uzyskane przez zastosowanie obu tych teorii.

2.1. Modele kalorymetrów konstruowane w oparciu o teorię wymiany ciepła

Z danych literaturowych [6 - 18] wynika, że model matematyczny kalorymetru oparty na teorii wymiany ciepła dotyczy kalorymetrów, w których przenoszenie ciepła występuje na drodze przewodzenia. W tym przypadku konstruowanie modelu sprowadza się do: a/ wyróżnienia powierzchni S rozgraniczającej obszar przestrzenny V od jego otoczenia; b/ przyjęcia, że w każdym punkcie P wyróżnionego obszaru V i w każdej chwili t określone jest skalarne pole temperatur $U = U(P, t)$ i skalarne pole gęstości mocy cieplnej $q_V = q_V(P, t)$; c/ wy-

różnienia zbioru parametrów: λ - współczynnika przewodnictwa cieplnego, c_p - ciepła właściwego, ρ - gęstości ośrodka izotropowego zajmującego obszar V ; d/ określenia warunków brzegowych $U = U(S, t)$ i początkowych $U = U(P, 0)$.

Przy powyższych założeniach, zależność pomiędzy polem gęstości mocy cieplnej $q_v(P, t)$ wynikającym z działania wewnętrznych źródeł ciepła i polem temperatur $U(P, t)$ wyraża się równaniem przewodnictwa cieplnego

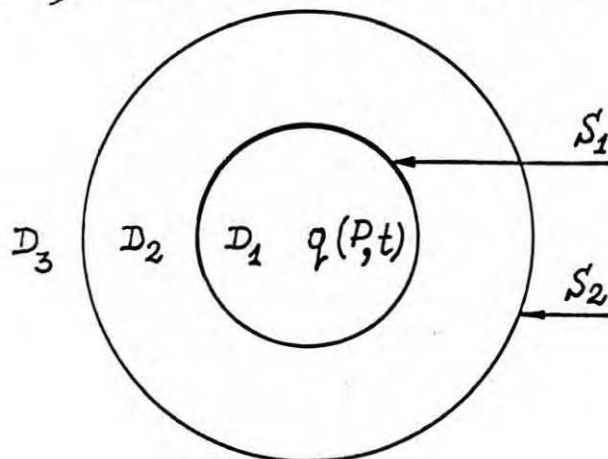
$$(2.1) \quad c_p \rho \frac{\partial U(P, t)}{\partial t} = \operatorname{div} [\lambda \operatorname{grad} U(P, t)] + q_v(P, t)$$

lub w innej postaci

$$(2.2) \quad \frac{1}{a} \frac{\partial U(P, t)}{\partial t} = \nabla^2 U(P, t) + \frac{1}{\lambda} q_v(P, t)$$

gdzie $a = \lambda / c_p \rho$ - współczynnik wyrównywania temperatur (dyfuzyjność cieplna), ∇^2 - operator Laplace'a.

Zależność tę stosują Tanaka i Amaya [11] do konstrukcji i formalizacji modelu. Rozważają oni model kalorymetru przewodzącego, w którym wymiana cieplna zachodzi na drodze przewodzenia. W rozpatrywanym modelu zakłada się istnienie trzech domen: D_1 , D_2 , D_3 o konfiguracji pokazanej na rys. 2-1. Do-



Rys. 2-1

mena D_1 , w której wydzielane jest bądź pochłaniane ciepło, jest otoczona przez domenę D_2 . Domena D_2 jest z kolei otoczona przez domenę D_3 o stałej i jednorodnej temperaturze. Powierzchniami rozgraniczającymi domeny D_1 i D_2 oraz domeny D_2 i D_3 są odpowiednio S_1 i S_2 . Poszczególne domeny reprezentują odpowiednio kalorymetr (domena D_1), obszar pomiędzy kalorymetrem i osłoną izotermiczną (domena D_2) oraz osłonę izotermiczną (domena D_3). Po wyróżnieniu zbioru parametrów: $\lambda_1, K_1, \varrho_1, q_v, \theta_1, \lambda_2, K_2, \varrho_2, \theta_2, \theta_3$ dokonano formalizacji modelu w oparciu o równanie przewodnictwa cieplnego

$$(2.3) \quad K_1 \varrho_1 \frac{\partial \theta_1(P, t)}{\partial t} = \lambda_1 \nabla^2 \theta_1(P, t) + q_v(P, t)$$

$$(2.4) \quad K_2 \varrho_2 \frac{\partial \theta_2(P, t)}{\partial t} = \lambda_2 \nabla^2 \theta_2(P, t)$$

$$(2.5) \quad \theta_3(P, t) = 0$$

z warunkami brzegowymi

$$(2.6) \quad \theta_1(S_1, t) = \theta_2(S_1, t)$$

$$(2.7) \quad \lambda_1 \frac{\partial \theta_1(S_1, t)}{\partial n_1} = \lambda_2$$

$$(2.8) \quad \theta_2(S_2, t) = \theta_3(S_2, t)$$

i warunkami początkowymi

$$(2.9) \quad \theta_1(P, t) = \theta_2(P, t) = \theta_3(P, t) \text{ dla } t \leq 0 \text{ oraz } t \rightarrow \infty$$

$$(2.10) \quad q_v(P, t) = 0 \text{ dla } t < 0 \text{ oraz } t \geq t_0$$

$$(2.11) \quad q_v(P, t) \neq 0 \text{ dla } 0 \leq t < t_0$$

gdzie $\theta_i = U_i - U_3$ ($i = 1, 2, 3$), θ_i - temperatura mierzona względem temperatury odniesienia U_3 .

Rozwiązując ten układ równań wykazano, że stosowana zależność

$$(2.12) \quad Q(t) \Big|_0^\infty = p \int_0^\infty \theta_1(t) dt$$

między wytwarzanym efektem cieplnym $Q(t)$ i zmianami w czasie temperatury $\theta_1(t)$ jest słuszna również wówczas, gdy przebieg zmian temperatury kalorymetru opisuje się sumą kilku członów wykładniczych.

Podobny sposób postępowania zastosował Olejnik [10] przy rozważaniu wpływu inercji czujnika temperatury na dokładność określania zmian temperatury bomby kalorymetrycznej, przy czym przyjął, że własności czujnika temperatury modelowane są za pomocą walca o promieniu R i dyfuzyjności cieplnej a oraz zanedbywalny jest wpływ powierzchni czołowych walca na wymianę ciepłą z otoczeniem. W chwili początkowej $t = 0$ w całej objętości walca temperatura $U(r, t)$ równa jest temperaturze początkowej osłony izotermicznej, a dla $t > 0$ temperatura $U(R, t)$ powierzchni zewnętrznej walca równa jest temperaturze $U_0(t)$ otoczenia. Przy tych założeniach formalizacja modelu sprowadza się do zastosowania równania przewodnictwa cieplnego dla geometrii walca nieskończonego

$$(2.13) \quad \frac{\partial U(r, t)}{\partial t} = a \left[\frac{\partial^2 U(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U(r, t)}{\partial r} \right]$$

z następującymi warunkami brzegowymi i początkowymi

$$(2.14) \quad \frac{\partial U(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad U(R, t) = U_0(t), \quad U(r, 0) = U_0(0)$$

Rozwiązanie równania (2.13) z warunkami (2.14) pozwoliło określić zależność pomiędzy temperaturą czujnika i tempera-

turą kalorymetru, a tym samym umożliwiło wyznaczenie przebiegu zmian w czasie temperatury bomby kalorymetrycznej na podstawie wskazań czujnika temperatury.

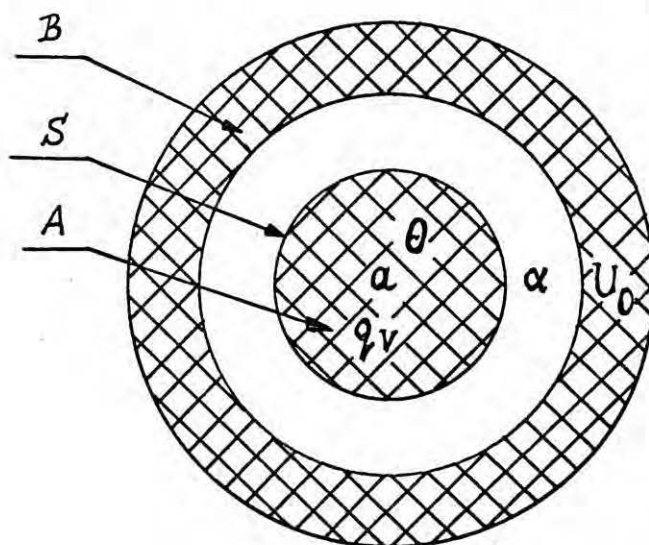
Do tej samej grupy prac należy zaliczyć prace [16 - 22] dotyczące konstrukcji modeli mikrokalorymetru Calveta. W wyniku tych prac określono funkcjonalne zależności pomiędzy wytwarzanym efektem cieplnym $Q(t)$ i zmianami w czasie temperatury $\theta(t)$ kalorymetru wywołanymi tym efektem. Zależności te stanowią podstawę metody określania efektów cieplnych znanej w literaturze jako „korekcja termogramów” [16, 20 - 25]. Istota tej metody polega na wyznaczaniu przebiegu efektu cieplnego $Q(t)$ na drodze korekcji graficznej lub numerycznej przebiegu zmian w czasie temperatury $\theta(t)$ kalorymetru. Charakterystyczną cechą wyżej owówionych prac jest operowanie pojęciem parametrów rozłożonych [26 - 31], gdyż przy konstrukcji i formalizacji modelu uwzględnia się zależność zmian temperatury θ od czasu t i położenia P . Bardzo często w celu uproszczenia analizy rozpatruje się zmiany temperatury θ jedynie jako funkcja czasu t , co jest równoważne operowaniu pojęciem parametrów skupionych [14, 27 - 32].

Różnice wynikające z operowania pojęciem parametrów rozłożonych bądź parametrów skupionych, można zilustrować na podstawie prac [33 - 35]. W pracach tych rozpatruje się następujący model kalorymetru (rys. 2-2). Kalorymetr stanowi ciało stałe o dowolnym kształcie i dyfuzyjności cieplnej $a = \lambda / c_p \rho$ otoczone przez osłonę B o stałej i jednorodnej temperaturze U_0 przyjętej jako temperatura odniesienia. W ciele A istnieje źródło ciepła scharakteryzowane przez gę-

stość objętościową $q_v(P, t)$. Przyjmuje się, że przenoszenie ciepła w całej objętości V ciała A zachodzi przez przewodzenie, a wymiana cieplna pomiędzy ciałem A i osłoną B zachodzi zgodnie z prawem oziębień Newtona

$$(2.15) \quad q_m(t) = \alpha [U_S t - U_0] = \alpha \theta_S(t)$$

na podstawie, którego strumień mocy cieplnej oddany przez zewnętrzną powierzchnię S ciała A jest wprost proporcjonalny do



Rys. 2-2

różnicy temperatur pomiędzy zewnętrzną powierzchnią ciała A i osłoną B , a współczynnikiem proporcjonalności jest współczynnik przejmowania ciepła α . Przyjmując ponadto, że temperatura ciała A jest funkcją czasu t i położenia P (parametry rozłożone), do formalizacji modelu można wykorzystać równanie przewodnictwa cieplnego

$$(2.16) \quad \frac{\partial \theta(P, t)}{\partial t} = a \nabla^2 \theta(P, t) + q_v(P, t)/c_p \rho$$

Całkując obie strony równania (2.16) względem objętości V , otrzymamy

$$(2.17) \quad \int_V \frac{\partial \theta(P, t)}{\partial t} dV = a \int_V \nabla^2 \theta(P, t) dV + (1/c_p \rho) \int_V q_V(P, t) dV$$

Całkę występującą w lewej stronie równania (2.17) można przekształcić do następującej postaci

$$(2.18) \quad \int_V \frac{\partial \theta(P, t)}{\partial t} dV = \frac{d}{dt} \int_V \theta(P, t) dV = V \frac{d\theta_V(t)}{dt}$$

gdzie

$$(2.19) \quad \theta_V(t) = (1/V) \int_V \theta(P, t) dV$$

jest temperaturą średnią ciała A w całej objętości V.

Pierwszą całkę występującą w prawej stronie zależności (2.17), na podstawie twierdzenia Gaussa dla wektora jakim jest $\text{grad}\theta$, można przekształcić jak następuje

$$(2.20) \quad \begin{aligned} a \int_V \nabla^2 \theta(P, t) dV &= a \int_V \text{div}[\text{grad}\theta(P, t)] dV \\ &= a \int_S \text{grad}\theta(P, t) dS \\ &= (-1/c_p \rho) \int_S [-\lambda \text{grad}\theta(P, t)] dS \end{aligned}$$

Korzystając z prawa fenomenologicznego Fouriera

$$(2.21) \quad q(P, t) = -\lambda \text{grad}\theta(P, t)$$

zależność (2.20) można zapisać w postaci

$$(2.22) \quad \begin{aligned} a \int_V \nabla^2 \theta(P, t) dV &= (-1/c_p \rho) \int_S q(P, t) dS \\ &= -(S/c_p \rho) q_m(t) \end{aligned}$$

gdzie

$$(2.23) \quad q_m(t) = (1/S) \int_S q(P, t) dS$$

oznacza strumień ciepły przechodzący przez zewnętrzną powie-

rzchnię S ciała A .

Drugą całkę występującą w prawej stronie zależności (2.17) można przekształcić jak następuje

$$(2.24) \quad \int_V [q_V(P, t)/c_p \rho] dV = (1/c_p \rho) \frac{dQ(t)}{dt}$$

gdzie

$$(2.25) \quad \frac{dQ(t)}{dt} = \int_V q_V(P, t) dV$$

oznacza efekt cieplny badanego procesu.

Uwzględniając zależności (2.15), (2.18), (2.22) i (2.24) oraz po pewnych przekształceniach, zależność (2.17) można zapisać w postaci

$$(2.26) \quad K \frac{d\theta_V(t)}{dt} = -G \theta_S(t) + \frac{dQ(t)}{dt}$$

gdzie $K = Vc_p \rho$ - całkowita pojemność cieplna ciała A , $G = S\alpha$ - współczynnik strat cieplnych. Jak wynika z równania (2.26), zarówno temperatura θ_S t jak i temperatura θ_V t zależą jedynie od czasu t , a tym samym otrzymuje się formalizację modelu o parametrach skupionych. Model ten znany jest w literaturze jako model jednego ciała [2, 4, 36, 37]. Temu modelowi poświęcona jest duża grupa prac [2, 4, 6, 36 - 47] przy uwzględnieniu warunku, że $\theta_V(t) = \theta_S(t) = \theta(t)$.

Należy podkreślić, że równanie (2.26) można stosować w tym przypadku, gdy w danym kalorymetrze temperatura średnia $\theta_V(t)$ w całej objętości kalorymetru równa jest w każdej chwili temperaturze średniej $\theta_S(t)$ jego zewnętrznej powierzchni. Jako warunek spełnienia powyższego założenia można przyjąć kryterium Kondratiewa [9]

$$(2.27) \quad Kn = Bi \Psi$$

gdzie

$$(2.28) \quad Kn = \frac{m}{a} \left(\frac{V}{S} \right)^2, \quad Bi = \frac{\alpha}{\lambda} \left(\frac{V}{S} \right), \quad \Psi(t) = \frac{\theta_S(t)}{\theta_V(t)}$$

przy czym m - stała szybkości oziębiania lub ogrzewania dla ustroju regularnego [9], Bi - liczba Biota, Ψ - współczynnik niejednorodności temperatur. Jak widać współczynnik niejednorodności temperatur Ψ , w ogólnym przypadku zależy zarówno od parametrów cieplnych ($a, c_p, \lambda, \alpha, m$) jak i geometrii (V, S) kalorymetru. Kondratiew w oparciu o teorię uporządkowanej wymiany ciepła wykazał, że dla geometrii kuli, walca i ściany płaskiej w granicach kilku procentowego błędu, można stosować zależność, której postać analityczną podał Jaryszew [48]

$$(2.29) \quad \Psi = Kn/Bi = 1/\sqrt{Bi^2 + 1.437Bi + 1}$$

Jak wynika z tej zależności, przy $Bi \rightarrow 0$ (praktycznie dla $Bi < 0.1$ [26, 27, 48]) $\Psi \rightarrow 1$, to znaczy spełniony jest warunek $\theta_V(t) = \theta_S(t)$. Ze względu na fakt, że teoria uporządkowanej wymiany ciepła stosuje się do ciał termicznie biernych, zagadnienie istnienia gradientu temperatury w kalorymetrze nieizotermiczno-nieadiabatycznym w okresie wydzielania się ciepła oraz wpływu tego gradientu na wyznaczanie efektu cieplnego pozostaje nadal problemem otwartym.

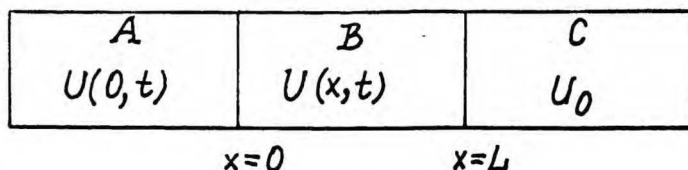
Na podstawie literatury [2, 4, 10, 37, 49 - 55] można wyodrębnić grupę prac, w których przy konstrukcji i formalizacji modeli uwzględniano istnienie niejednorodnego rozkładu temperatury. Cechą charakterystyczną tych prac jest operowanie pojęciem ciała o parametrach skupionych takich jak: K - pojem-

ność cieplna, G - współczynnik strat ciepłych pomiędzy ciałem i otoczeniem (lub innym ciałem), $Q(t)$ - przebieg zmian w czasie efektu cieplnego, $\theta(t)$ - przebieg zmian w czasie temperatury ciała. Każde ciało o takich parametrach charakteryzuje się własnościami inercyjnymi rzędu pierwszego [1, 28, 51, 56 - 58]. Przy formalizacji modelu takiego ciała korzysta się z zasady bilansu cieplnego i w efekcie otrzymuje się równanie dynamiki dla tego ciała. Szereg prac [4, 37, 49, 50, 59], w których zastosowano opisany wyżej sposób analizy kalorymetrów, dotyczy modeli kalorymetrów typu „isoperibol”. West i Churney [4] wykazali, że w przypadku stosowania się modelu dwóch ciał, równoważnik energetyczny (efektywna pojemność cieplna) kalorymetru typu „isoperibol” zależy od wzajemnego położenia źródeł ciepła i czujników temperatury. Podali oni również nową postać zależności wiążącej wytwarzany efekt cieplny $Q(t)$ z przebiegiem zmian w czasie temperatury $\theta(t)$ kalorymetru wywołanym tym efektem. Zależność ta została potwierdzona doświadczalnie przez Oettinga [59]. Churney, Armstrong i West [37] wykazali, że uwzględnienie testu na równoważnik źródeł ciepła w metodyce pomiaru stosowanej dla kalorymetrów typu „isoperibol”, pozwala uniknąć systematycznych błędów związanych z istnieniem gradientu temperatury w kalorymetrze przy wyznaczaniu efektu cieplnego.

Margas, Tabaka i Zielenkiewicz w pracy [51] przedstawili ogólny model kalorymetru nieizotermiczno-nieadiabaticznego, który można traktować jako system dwóch lub trzech wzajemnie oddziaływujących cieplnie ciał o konfiguracji typu koncentrycznego. W oparciu o własności dynamiczne modeli kalorymetrów

tego typu [52, 53] wyprowadzono zależności [54, 55] potwierdzone doświadczalnie [60, 61], wiążące zarówno wytwarzany efekt cieplny $Q(t)$ jak i przebieg zmian w czasie $dQ(t)/dt$ z przebiegiem w czasie temperatury $\Theta(t)$ kalorymetru wywołanym tym efektem. Rozpatrzono także problem efektywnej pojemności cieplnej [62] i wykazano, że pojęcie to poza metodyką „isoperibol” traci swą użyteczność w przypadku kalorymetrów nieizotermiczno--nieadiabatycznych stosujących się do modelu dwóch lub trzech wzajemnie oddziaływujących cieplnie ciał.

Oprócz omówionych wyżej prac wykorzystujących przy formalizacji modeli bądź pojęcie parametrów rozłożonych bądź pojęcie parametrów skupionych, są prace [10, 12, 63] wykorzystujące oba pojęcia. Np. autorzy pracy [12] rozpatrują model kalorymetru przewodzącego o przepływie ciepła tylko w jednym kierunku. Wyróżniają oni trzy obszary A, B, C (rys. 2-3). Obszar A i C mo-



Rys. 2-3

delują własności kalorymetru właściwego (naczynia kalorymetrycznego) i otoczenia i są scharakteryzowane przez parametry skupione, natomiast obszar B o parametrach rozłożonych reprezentuje własności wielospoinowego termostosu. Dla prostoty rozważań zakłada się, że w obszarach A, B, C przenoszenie ciepła zachodzi jedynie przez przewodzenie. Założenie to jest uzasadnione, ponieważ dla kalorymetru przewodzącego ten rodzaj przenoszenia ciepła dominuje nad wymianą konwekcyjną i promieniowaniem. Przyjmuje się oprócz tego, że obszar A o pojemności

cieplnej K i jednorodnej w całej objętości temperaturze $U_A(t)$ zawiera źródło ciepła scharakteryzowane funkcją $w(t) = dQ(t)/dt$ oraz znajduje się w doskonałym kontakcie cieplnym z prętem o przekroju poprzecznym S i długości L (obszar B). Pręt jest doskonale izolowany cieplnie na powierzchni bocznej, a jego drugi koniec znajduje się w doskonałym kontakcie cieplnym z obszarem C o stałej i jednorodnej w całej objętości temperaturze U_0 . Końcom pręta przyporządkowuje się współrzędne $x = 0$ i $x = L$. Wielkość $U(x, t)$ określa temperaturę pręta w dowolnym punkcie x i dowolnej chwili czasu t . Ponadto pręt charakteryzuje się niezależną od zakresu zmian temperatury wartością współczynnika przewodnictwa cieplnego λ i współczynnika wyrównywania temperatur a . W chwili początkowej $t = 0$ wszystkie obszary znajdują się w temperaturze U_0 . Zgodnie z przyjętymi założeniami, otrzymuje się następujący układ równań

$$(2.30) \quad \frac{\partial U(x, t)}{\partial t} = a \frac{\partial^2 U(x, t)}{\partial x^2}, \quad 0 < x < L, \quad t > 0$$

$$(2.31) \quad w(t) = K \left. \frac{\partial U(x, t)}{\partial t} \right|_{x=0} - \lambda S \left. \frac{\partial U(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0}$$

$$(2.32) \quad U(L, t) = U_0$$

$$(2.33) \quad U(x, t) = U_0 \quad \text{dla } t \leq 0$$

którego rozwiązanie zostało wykorzystane do udowodnienia proporcjonalności pomiędzy wydzieloną ilością ciepła Q w naczyniu kalorymetrycznym i polem powierzchni zawartej pomiędzy przebiegiem zmian w czasie temperatury $U(x, t)$ pręta (obszaru B) i osią czasu t

$$(2.34) \quad Q(t) \Big|_0^\infty = p \int_0^\infty \theta(x, t) dt$$

gdzie współczynnik proporcjonalności p wynosi

$$(2.35) \quad p = \frac{Ka(1 - \alpha)}{L \lambda S}$$

Podobnie Olejnik [10] konstruując model bomby kalorymetrycznej wyróżnia dwa obszary: wewnętrzny A o parametrach rozłożonych reprezentujący bombę kalorymetryczną i zewnętrzny B o parametrach skupionych reprezentujący kalorymetr wodny. Dla prostoty rozważań zakłada, że ciało A ma geometrię kuli bądź geometrię walca nieograniczonego. Model ten został wykorzystany między innymi do oceny okresu czasu p_0 , którym w bombie kalorymetrycznej następuje uporządkowana wymiana cieplna, co z kolei pozwoliło oszacować czas trwania okresu początkowego i końcowego pomiaru temperatury dla tego kalorymetru.

2.2. Modele kalorymetrów konstruowane w oparciu o teorię sterowania i automatycznej regulacji

Inną metodą konstrukcji i formalizacji modeli matematycznych kalorymetrów nieizotermiczno-nieadiabatywnych jest metoda oparta na teorii sterowania i automatycznej regulacji [1, 25, 35, 64 - 73]. Przy konstrukcji modelu nie uwzględnia się wewnętrznej struktury układu kalorymetrycznego i mechanizmu wymiany ciepła, a jedynie ogranicza się do poszukiwania matematycznej zależności pomiędzy wytwarzanym efektem cieplnym i zmianami w czasie temperatury kalorymetru wywołanymi tym efektem, zakładając przy tym rząd układu [28, 64].

Przyjmuje się, że zależność pomiędzy wytwarzanym efektem cieplnym $dQ(t)/dt = f(t)$ i zmianami w czasie temperatury $\Theta(t)$ kalorymetru wywołanymi tym efektem opisuje się następującym

równaniem różniczkowym

$$(2.36) \quad \sum_{i=0}^n a_i \frac{d^{(i)} \theta(t)}{dt^i} = \sum_{j=0}^m b_j \frac{d^{(j)} f(t)}{dt^j}, \quad m < n$$

z warunkami początkowymi

$$(2.37) \quad \left. \frac{d^{(i)} \theta(t)}{dt^i} \right|_{t=0} = \theta_0^{(i)}, \quad i = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

gdzie $a_i = \text{const}$ i $b_j = \text{const}$. Równanie (2.36) jest liniowym równaniem różniczkowym rzędu n -tego. Równanie to opisuje model dynamiczny kalorymetru nieizotermiczno-nieadiabatyicznego. Postać tego równania wyraźnie wskazuje, że przebieg wytwarzanego efektu cieplnego wyraża się zarówno w przebiegu zmian w czasie temperatury kalorymetru jak i zmian w czasie pochodnych tej temperatury. Główną cechą tego rodzaju układów kalorymetrycznych jest spełnianie zasady superpozycji. Jako ogólną metodę rozwiązywania równań różniczkowych o postaci (2.36) stosuje się rachunek operatorowy oparty na przekształceniu Laplace'a [29, 74 - 77].

Stosując przekształcenie Laplace'a do równania (2.36) i uwzględniając warunki początkowe (2.37), otrzymamy

$$(2.38) \quad \Theta(s) = H(s)f(s) + P(s)$$

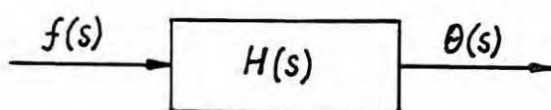
gdzie $\Theta(s)$ - transformata Laplace'a funkcji $\theta(t)$, $f(s)$ - transformata Laplace'a funkcji $f(t)$, $H(s)$ - transmitancja, $P(s)$ - wyrażenie związane z warunkami początkowymi. W przypadku, gdy warunki początkowe $\theta_0^{(i)} = 0$ ($i = 0, 1, \dots, n-1$), wyrażenie $P(s) \equiv 0$ i wtedy zależność (2.38) można zapisać w postaci

$$(2.39) \quad \Theta(s) = H(s)f(s)$$

Jak wynika z zależności (2.39), transmitancja $H(s)$ jest ilorazem transformat $\theta(s)$ i $f(s)$ przy zerowych warunkach początkowych. Funkcja ta dla rozpatrywanego układu, zgodnie z równaniem (2.36) ma postać

$$(2.40) \quad H(s) = \frac{\sum_{i=0}^n a_i s^i}{\sum_{j=0}^m b_j s^j}$$

Zależność (2.39) można przedstawić graficznie za pomocą schematu blokowego pokazanego na rys. 2-4, który charakteryzuje własności dynamiczne kalorymetrów nieizotermiczno--nieadiabatycznych jako układów inercyjnych rzędu n -tego. Prostokąt symbolizuje kalorymetr; transmitancja $H(s)$ - jego własności



Rys. 2-4

dynamiczne, które powodują, że przebieg wytwarzanego efektu cieplnego $f(t)$ nie powoduje zmian w czasie temperatury $\theta(t)$ kalorymetru o identycznym przebiegu czasowym, lecz w określony sposób przekształca go w stosunku do tego efektu. Przekształcenie to w dziedzinie zmiennej zespolonej s określa transmitancja $H(s)$, która jak wynika z zależności (2.39) jest współczynnikiem proporcjonalności pomiędzy transformatą Laplace'a $\theta(s)$ temperatury $\theta(t)$ i transformatą Laplace'a $f(s)$ wytwarzanego efektu cieplnego $f(t)$.

Stosując odwrotne przekształcenie Laplace'a do zależności (2.39), w dziedzinie czasowej otrzymamy następującą relację [29, 74]

$$(2.41) \quad \theta(t) = \int_0^t h(\tau) f(t - \tau) d\tau = \int_0^t h(t - \tau) f(\tau) d\tau$$

gdzie $h(t)$ - odwrotna transformata Laplace'a transmitancji $H(s)$ zwana odpowiedzią impulsową. Z zależności (2.41) wynika, że odpowiedź impulsową $h(t)$ można wyznaczyć na podstawie znajomości przebiegu efektu cieplnego $f(t)$ i zmian w czasie temperatury $\theta(t)$ kalorymetru wywołanych tym efektem. Istnieje wiele metod określania odpowiedzi impulsowej $h(t)$ (lub transmitancji $H(s)$), lecz brak jest algorytmów wyznaczania przebiegu nieznanego efektu cieplnego $f(t)$ na podstawie znajomości odpowiedzi impulsowej $h(t)$ i przebiegu zmian w czasie temperatury $\theta(t)$ otrzymanego doświadczalnie, co w kalorymetrii jest bardzo istotnym zagadnieniem. Związane to jest z trudnościami występującymi przy obliczaniu całki splotu (2.41). Możliwe jest jednak otrzymanie przybliżonych algorytmów, które można realizować na maszynie cyfrowej w oparciu o teorię zmiennych stanu [31, 78] i analizę harmoniczną [77, 79].

Przykładem zastosowania teorii sterowania do określania przebiegu zmian w czasie temperatury kalorymetrów nieizotermiczno--nieadiabatycznych są modele dynamiczne kalorymetrów przedstawione w pracach [1, 35, 71 - 73]. W kalorymetrze wyróżnia się takie obiekty jak np. naczynia kalorymetryczne, osłony, termostat, których własności dynamiczne charakteryzuje się stałą czasową. Kalorymetr traktuje się jako układ liniowy złożony z obiektów inercyjnych rzędu pierwszego połączonych szeregowo. Modele te posłużyły do określenia warunków termostatowania w tych kalorymetrach [80 - 85]. W wyniku przeprowadzonej analizy określono wpływ inercji poszczególnych obiektów na wahania temperatury wewnętrznej części kalorymetru wywołane wahaniami temperatury termostatu oraz określono wpływ parametrów termostatu i zakłóceń na wartość temperatury średniej

kalorymetru.

Przykładem zastosowania teorii zmiennych stanu do wyznaczania przebiegu efektów cieplnych są prace [64 - 67]. Przyjmuje się [64], że kalorymetr jest liniowym układem inercyjnym rzędu drugiego lub trzeciego, a jego transmitancja lub odpowiedź impulsowa jest wyznaczana na podstawie odpowiedzi na skok jednostkowy [28, 56 - 58, 74, 86, 87], to znaczy przebiegu zmian w czasie temperatury wywołanego wydzielaniem stałego w czasie efektu Joule'a. Ze względu na prowadzenie obliczeń na maszynie cyfrowej, koniecznym jest oprócz wyznaczenia transmitancji, wyznaczenie optymalnych parametrów korektora cyfrowego, który daje możliwie najlepsze dopasowanie względem siebie obliczonego i zadanego przebiegu efektu cieplnego. Zakładając niezmienniczość parametrów optymalnego korektora cyfrowego, wyznaczenie przebiegu efektu cieplnego sprowadza się do numerycznej korekcji przebiegu zmian w czasie temperatury wywołanego tym efektem. Metoda ta została wykorzystana do wyznaczania przebiegu efektu cieplnego związanego z adsorpcją w 200°C tlenku azotu na sproszkowanym katalizatorze niklowym [66]. Metodę tę można stosować jeżeli jest spełnione założenie, że transmitancja wyznaczona na podstawie wzorcowania efektem Joule'a jest niezmiennicza względem transmitancji odpowiadającej nieznanemu efektowi cieplnemu.

Przykładem zastosowania analizy harmonicznej do wyznaczania przebiegu efektów cieplnych wytwarzanych w kalorymetrach są prace [68, 69]. W pracy [68] rozpatrzono zagadnienie liniowości mikrokalorymetru Tiana-Calveta [20] względem całkowitego efektu cieplnego. Jeżeli jest zachowana liniowość kalorymetru, to można wyznaczyć przebieg efektu cieplnego na podstawie

zmierzonego przebiegu zmian temperatury. Przeprowadzono badania dla różnych wypełnień naczynia kalorymetrycznego (ciała stałe: siarka, bizmut, miedź; ciecze: woda, alkohol etylowy). Wykazano, że dla czasu trwania od 1 sek do 60 sek efektu Joule'a typu impulsów prostokątnych i mocy z przedziału od 0.01W do 0.20W, kalorymetr można uważać za układ liniowy z dokładnością 0.2%. Zasada superpozycji będąca konsekwencją liniowości układu, została potwierdzona doświadczalnie. Ponadto stwierdzono doświadczalnie wpływ pojemności cieplnej na kształt odpowiedzi impulsowej. W pracy [69] w oparciu o analizę harmoniczną określono odpowiedź impulsową mikrokalorymetru typu Tiana-Calveta dla różnych wypełnień naczynia kalorymetrycznego i porównano wydzielane w kalorymetrze efekty Joule'a z obliczonymi na podstawie znajomości odpowiedzi impulsowej i przebiegu zmian w czasie temperatury. Dla miedzi, bizmutu, siarki, wody różnica pomiędzy wydzielonym i obliczonym całkowitym efektem cieplnym o okresie trwania od 5 sek do 60 sek jest mniejsza niż 0.5%. Ponadto dla efektów Joule'a rzędu 0.24 cal i czasie trwania powyżej 10 sek możliwe jest określenie przebiegu zmian w czasie tego efektu z dokładnością do 1%.

Teoria sterowania i automatycznej regulacji znalazła zastosowanie do zagadnień termostatowania układów kalorymetrycznych. W pracy [70] wykazano ścisły związek pomiędzy dynamiką termostatu i parametrami regulatora. Podano metody badania termostatów i określania ich transmitancji wiążących zmiany temperatury termostatu z ciepłem wydzielanym w grzejniku. Przeprowadzono syntezę układu regulacji dla termostatów, które opisują się modelem dynamicznym rzędu pierwszego lub drugiego.

3. Model wielu ciał

Przy określaniu modelu dynamicznego jednego ciała [2, 4, 6, 36 - 47] przyjęto, że zależność pomiędzy przebiegiem wytwarzanego efektu cieplnego $Q(t)$ i spowodowanymi nim zmianami temperatury $\theta(t)$ scharakteryzowana jest równaniem

$$(3.1) \quad K \frac{d\theta(t)}{dt} + S \alpha \theta(t) = \frac{dQ(t)}{dt}$$

lub w innej postaci

$$(3.2) \quad K d\theta(t) + S \alpha \theta(t) dt = dQ(t)$$

przy czym wielkości K i α są stałe, niezależne od czasu i rozpatrywanego zakresu zmian temperatury. Wyrażenie $K d\theta(t)$ odpowiada ilości ciepła $dQ'(t)$ akumulowanego w kalorymetrze w czasie dt , wyrażenie $S \alpha \theta(t) dt$ przedstawia ilość ciepła $dQ''(t)$ wymienionego pomiędzy naczyniem kalorymetrycznym i osłoną izotermiczną w czasie dt . Warunkiem koniecznym stosowalności równania (3.1) do opisu przebiegu zmian w czasie temperatury układu kalorymetrycznego jest przyjęcie m. in. założenia, że temperatura w całej objętości naczynia kalorymetrycznego jest jednorodna i równa temperaturze powierzchni zewnętrznej tego naczynia.

Rozpatrzmy teraz, wykorzystując równanie bilansu cieplnego, model układu kalorymetrycznego, w którym powyższy warunek nie jest spełniony. Zastosujemy następujący sposób postępowania. Przyjmuje się, że w kalorymetrze można wyróżnić n ciał, z których każde charakteryzuje się stałą pojemnością cieplną K_j ($j = 1, 2, \dots, n$) oraz temperaturą U_j ($j = 1, 2, \dots, n$). Temperatury te w całej objętości wyróżnionych ciał są jedynie funkcjami czasu t . System tych ciał umieszczony jest w oto-

czeniu o temperaturze U_0 , która jest stała. W celu uwzględnienia występujących w kalorymetrze gradientów temperatury przyjmuje się, że występują one w ośrodkach rozgraniczających wyróżnione ciała i otoczenie, których pojemność cieplna jest pomijalna. Przyjmuje się tym samym, że pomiędzy ciałami i otoczeniem może zachodzić wymiana cieplna poprzez ośrodki je rozgraniczające. Ilość ciepła $dQ_{ij}(t)$ wymieniona pomiędzy ciałem i i ciałem j w czasie dt jest proporcjonalna do różnicy temperatur tych ciał, a współczynnikiem proporcjonalności jest współczynnik strat cieplnych G_{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, n$; $i \neq j$). Przyjmuje się, że wymiana cieplna pomiędzy ciałem i i ciałem j jest taka sama jak pomiędzy ciałem j i ciałem i , a tym samym współczynniki strat cieplnych G_{ij} spełniają warunek $G_{ij} = G_{ji}$. Dla ogólności rozważań przyjmijmy także, że pomiędzy każdym z wyróżnionych ciał i otoczeniem może zachodzić wymiana cieplna, która scharakteryzowana jest przez współczynnik strat cieplnych G_{0j} ($j = 1, 2, \dots, n$). Ponadto przyjmijmy, że w każdym z wyróżnionych ciał może występować źródło ciepła scharakteryzowane funkcją $Q_j(t)$ ($j = 1, 2, \dots, n$). Zmiany w czasie temperatur $U_j(t)$ wyróżnionych ciał rozpatrywać będziemy względem temperatury U_0 otoczenia, przyjmując tę temperaturę jako temperaturę odniesienia $\theta_j(t) = U_j(t) - U_0$ ($j = 1, 2, \dots, n$).

Zgodnie z przyjętymi powyżej założeniami ilość ciepła $dQ'_j(t)$ akumulowanego w ciele j w czasie dt wynosi

$$(3.3) \quad dQ'_j(t) = K_j d\theta_j(t)$$

zaś ilość ciepła wymienionego $dQ''_j(t)$ składa się z ciepła wy-

mienionego $dQ_{ij}(t)$ pomiędzy ciałem j i ciałem i ($i = 1, 2, \dots, n$; $i \neq j$) oraz ciepła wymienionego $dQ_{0j}(t)$ pomiędzy ciałem j i otoczeniem. A zatem ilość ciepła wymienionego $dQ_j''(t)$ pomiędzy ciałem j i pozostałymi ciałami i otoczeniem wynosi

$$(3.4) \quad dQ_j''(t) = \sum_{\substack{i=0 \\ i \neq j}}^n dQ_{ij}(t)$$

Jak już wspomniano wyżej, ciepło wymienione $dQ_{ij}(t)$ pomiędzy ciałem j i ciałem i w czasie dt wynosi

$$(3.5) \quad dQ_{ij}(t) = G_{ij} [\theta_j(t) - \theta_i(t)] dt$$

natomiast ilość ciepła wymienionego $dQ_{0j}(t)$ pomiędzy ciałem j i otoczeniem w czasie dt wynosi

$$(3.6) \quad dQ_{0j}(t) = G_{0j} \theta_j(t) dt$$

Ilość ciepła $dQ_j(t)$ wydzielonego w ciele j w czasie dt równa jest sumie ciepła akumulowanego $dQ_j'(t)$ w tym ciele i ciepła wymienionego $dQ_j''(t)$ przez to ciało z pozostałymi ciałami i otoczeniem. A zatem

$$(3.7) \quad dQ_j'(t) + dQ_j''(t) = dQ_j(t)$$

Uwzględniając teraz zależności (3.3) - (3.7), otrzymamy

$$(3.8) \quad K_j d\theta_j(t) + \left\{ G_{0j} \theta_j(t) + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n G_{ij} [\theta_j(t) + \right. \\ \left. - \theta_i(t)] \right\} dt = dQ_j(t); \quad j = 1, 2, \dots, n$$

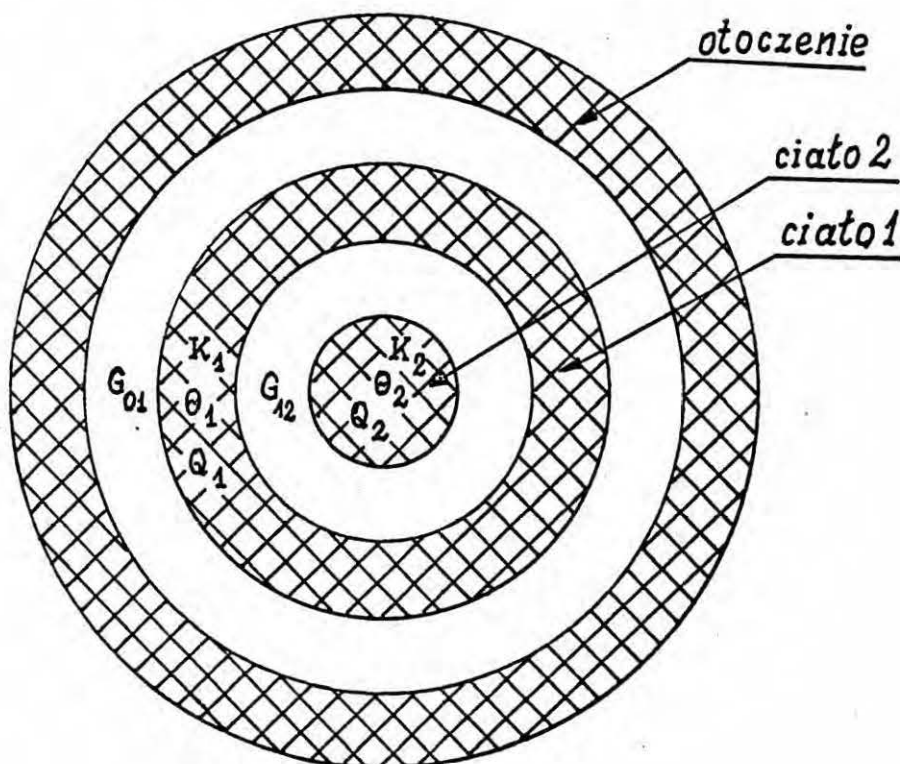
lub dzieląc obie strony równań (3.8) przez dt można napisać

$$(3.9) \quad K_j \dot{\theta}_j(t) + G_{0j} \theta_j(t) + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n G_{ij} [\theta_j(t) - \theta_i(t)] = \dot{Q}_j(t) \\ j = 1, 2, \dots, n$$

gdzie

$$(3.10) \quad \dot{\theta}_j(t) = d\theta_j(t)/dt; \quad \dot{Q}_j(t) = dQ_j(t)/dt$$

Jak wynika z przeprowadzonych rozważań i postaci równań różniczkowych (3.9), w odróżnieniu od modelu jednego ciała, w rozpatrywanym układzie kalorymetrycznym każde z wyróżnionych ciał opisywane jest za pomocą równania bilansu cieplnego (3.7), przy czym w ilości ciepła wymienionego wyróżnia się pewną liczbę współczynników strat cieplnych, a tym samym członów charakteryzujących wymianę cieplną w zależności od liczby występujących ciał w rozpatrywanym systemie oraz ich



Rys. 3-1

wzajemnej konfiguracji. Np. autorzy prac [4, 10, 37, 49, 50] w celu uzyskania opisu przebiegu zmian w czasie temperatury bomby kalorymetrycznej, traktują ją jako system dwóch ciał o

konfiguracji pokazanej na rys. 3-1. Wyróżniają oni dwa ciała: ciało 1 (zewnątrzne) i ciało 2 (wewnętrzne). Każde z ciał scharakteryzowane jest odpowiednio przez pojemność cieplną K_1 i K_2 i przebieg zmian w czasie temperatur $\theta_1(t)$ i $\theta_2(t)$. Ciało 2 i ciało 1 jak i ciało 1 i otoczenie rozgraniczone są ośrodkami, których pojemności cieplne są zanedbywalne. Wymiana cieplna pomiędzy ciałem 2 i ciałem 1 scharakteryzowana jest przez współczynnik strat cieplnych G_{12} , natomiast wymiana cieplna pomiędzy ciałem 1 i otoczeniem scharakteryzowana jest przez współczynnik strat cieplnych G_{01} . Ponadto w każdym z wyróżnionych ciał mogą występować źródła ciepła scharakteryzowane odpowiednio funkcjami $Q_1(t)$ i $Q_2(t)$. Dla takiego systemu dwóch ciał zmiany w czasie temperatur $\theta_1(t)$ i $\theta_2(t)$ odpowiednio ciał 1 i 2 wywołane wytwarzanymi efektami cieplnymi $Q_1(t)$ i $Q_2(t)$ opisują się następującym układem równań różniczkowych

$$(3.11) \quad K_1 \dot{\theta}_1(t) + G_{01} \theta_1(t) + G_{12} [\theta_1(t) - \theta_2(t)] = \dot{Q}_1(t)$$

$$(3.12) \quad K_2 \dot{\theta}_2(t) + G_{12} [\theta_2(t) - \theta_1(t)] = \dot{Q}_2(t)$$

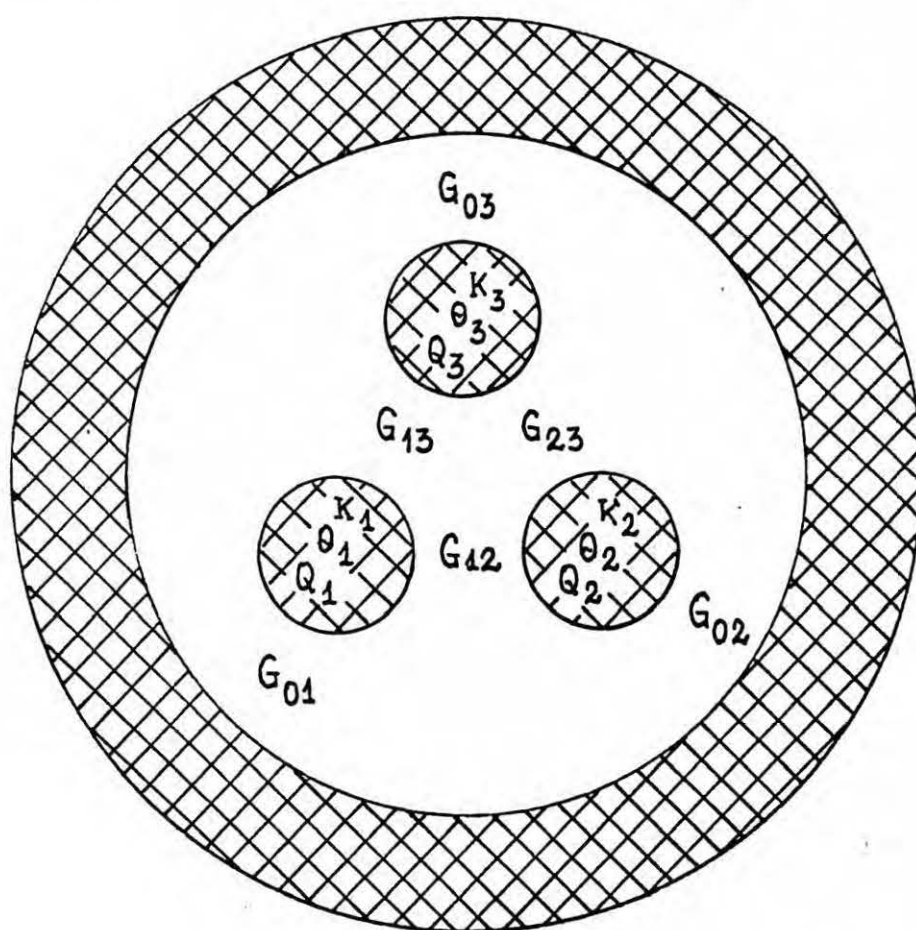
Przyjmijmy teraz, że w układzie kalorymetrycznym można wyróżnić trzy ciała o konfiguracji pokazanej na rys. 3-2. Dla takiego systemu ciał zmiany w czasie temperatur $\theta_1(t)$, $\theta_2(t)$, $\theta_3(t)$ odpowiednio ciał 1, 2, 3 wywołane wytwarzanymi efektami cieplnymi, które są scharakteryzowane funkcjami $Q_1(t)$, $Q_2(t)$, $Q_3(t)$ opisują się następującym układem równań różniczkowych

$$(3.13) \quad K_1 \dot{\theta}_1(t) + G_{01} \theta_1(t) + G_{12} [\theta_1(t) - \theta_2(t)] + \\ + G_{13} [\theta_1(t) - \theta_3(t)] = \dot{Q}_1(t)$$

$$(3.14) \quad K_2 \dot{\theta}_2(t) + G_{02} \theta_2(t) + G_{12} [\theta_2(t) - \theta_1(t)] + \\ + G_{23} [\theta_2(t) - \theta_3(t)] = \dot{Q}_2(t)$$

$$(3.15) \quad K_3 \dot{\theta}_3(t) + G_{03} \theta_3(t) + G_{13} [\theta_3(t) - \theta_1(t)] + \\ + G_{23} [\theta_3(t) - \theta_2(t)] = \dot{Q}_3(t)$$

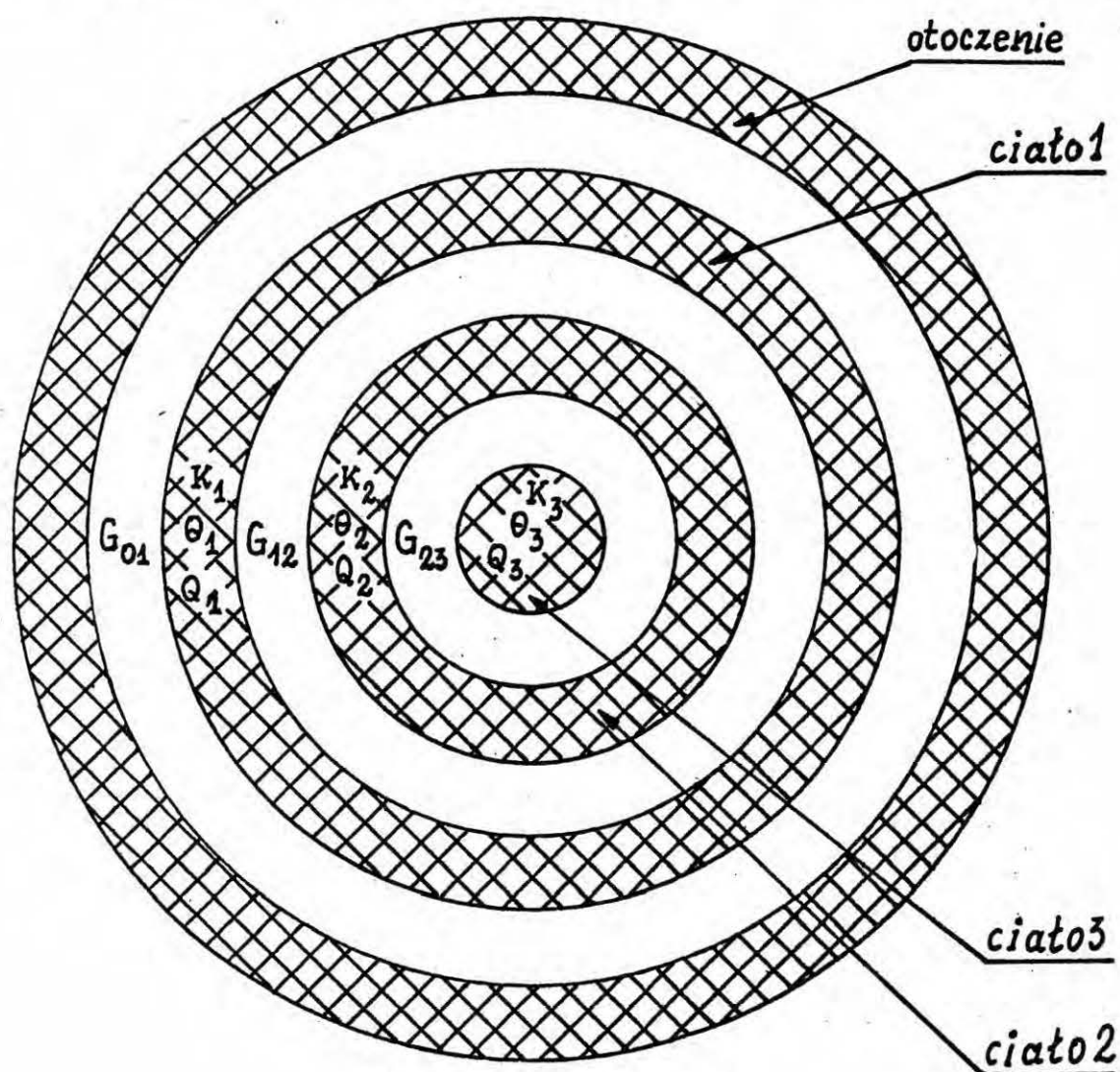
System trzech ciał o konfiguracji pokazanej na rys. 3-2 może np. reprezentować naczynie kalorymetryczne umieszczone w



Rys. 3-2

osłonie izotermicznej (otoczeniu), w którym ze względu na występujące gradienty temperatury, należy wyróżnić trzy domeny w celu uzyskania adekwatnego opisu zmian w czasie temperatury tego naczynia.

Dla systemu trzech ciał o konfiguracji pokazanej na rys. 3-3 zmiany w czasie temperatur $\theta_1(t)$, $\theta_2(t)$, $\theta_3(t)$ odpowiednio wyróżnionych ciał 1, 2, 3 wywołane wytwarzanymi efektami



Rys. 3-3

cieplnymi scharakteryzowanymi funkcjami $Q_1(t)$, $Q_2(t)$, $Q_3(t)$ opisują się następującym układem równań różniczkowych

$$(3.16) \quad K_1 \dot{\theta}_1(t) + G_{01} \theta_1(t) + G_{12} [\theta_1(t) - \theta_2(t)] = \dot{Q}_1(t)$$

$$(3.17) \quad K_2 \dot{\theta}_2(t) + G_{12} [\theta_2(t) - \theta_1(t)] + \\ + G_{23} [\theta_2(t) - \theta_3(t)] = \dot{Q}_2(t)$$

$$(3.18) \quad K_3 \dot{\theta}_3(t) + G_{23} [\theta_3(t) - \theta_2(t)] = \dot{Q}_3(t)$$

System trzech ciał o konfiguracji pokazanej na rys. 3-3 może np. reprezentować mikrokalorymetr typu Calveta, w którym wyróżniono naczynie kalorymetryczne (ciało 3) umieszczone w dwóch osłonach wewnętrznych (ciało 2 i ciało 1) i osłonie izotermicznej (otoczenie).

Dla systemu wielu ciał oprócz pojęcia współczynnika strat cieplnych G , wprowadźmy pojęcie sumarycznego współczynnika strat cieplnych G_j dla każdego wyróżnionego ciała j . Określmy go następująco

$$(3.19) \quad G_j = \sum_{\substack{i=0 \\ i \neq j}}^n G_{ij}$$

Sumaryczny współczynnik strat cieplnych G_j uwzględnia nie tylko wymianę cieplną pomiędzy ciałem j i otoczeniem, ale uwzględnia też wymianę cieplną pomiędzy ciałem j i pozostałymi ciałami. Charakteryzuje on wpływ systemu ciał na ciało j , w którym ono się znajduje.

Stałą czasową T_j ciała j w systemie n ciał określmy następująco

$$(3.20) \quad T_j = K_j / G_j$$

Jak widać zależy ona od pojemności cieplnej K_j danego ciała i sumarycznego współczynnika strat cieplnych G_j . Stała czasowa T_j jest liczbą dodatnią i określa bezwładność cieplną ciała j . Wartość stałej czasowej T_j jest miarą reakcji wyróżnionego ciała na zdolność oziębiania lub ogrzewania systemu ciał, w którym się ono znajduje.

Wprowadźmy do naszych rozważań również pojęcie współczynnika interakcji określając go następująco

$$(3.21) \quad k_{ij} = G_{ij}/G_j$$

Współczynnik interakcji jest miarą oddziaływania ciała j na ciało i względem oddziaływania ciała j z pozostałymi ciałami i otoczeniem. Jeżeli wartość tego współczynnika jest pomijalnie mała, to można przyjąć, że pomiędzy ciałem j i ciałem i nie ma wzajemnego oddziaływania lub bardziej dokładnie wzajemne oddziaływanie pomiędzy ciałem j i ciałem i jest zaniedbywalne względem oddziaływania ciała j z pozostałymi ciałami i otoczeniem. Wartości współczynników interakcji k_{ij} mają istotny wpływ na bezwładność cieplną układu kalorymetrycznego jak i pozwalają ustalić strukturę modelu dynamicznego tego układu.

3.1. Równania dynamiki

Równania różniczkowe (3.9) wiążą jednoznacznie pomiędzy sobą funkcje $Q_1(t), Q_2(t), \dots, Q_n(t)$ charakteryzujące przebiegi dowolnych efektów cieplnych w kalorymetrze z funkcjami $\theta_1(t), \theta_2(t), \dots, \theta_n(t)$ charakteryzującymi zmiany temperatur wyróżnionych ciał w czasie wytwarzanych w nim efektów cieplnych. Równania te określają model dynamiczny rozpatrywanego kalorymetru. Z równań tych wynika, że przebieg efektu cieplnego $Q_j(t)$ wytwarzanego w ciele j wyraża się zarówno w przebiegu zmian w czasie temperatur $\theta_1(t), \theta_2(t), \dots, \theta_n(t)$ jak i zmian w czasie pochodnej temperatury $\theta_j(t)$.

Własności dynamiczne kalorymetrów nieizotermiczno-nieadiabacyjnych stanowiących system n ciał zostaną rozpatrzone na podstawie równań dynamiki, gdzie funkcje wejściowe i wyjściowe zostaną określone w wymiarze temperatury. Zastosowanie tej

metody postępowania ułatwia stosowanie teorii procesów do analizy przebiegu efektów cieplnych w kalorymetrach nieizotermiczno--nieadiabatycznych. Przy wyprowadzaniu równań dynamiki zostanie wykorzystane pojęcie stałych czasowych T_j wyróżnionych ciał określonych zależnością (3.20) oraz pojęcie współczynników interakcji k_{ij} określonych zależnością (3.21). W tym celu dzieląc obie strony równań różniczkowych (3.9) przez sumaryczny współczynnik strat cieplnych G_j , otrzymamy

$$(3.22) \quad T_j \dot{\theta}_j(t) + \theta_j(t) = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n k_{ij} \theta_i(t) + \lambda_j f_j(t) \quad j = 1, 2, \dots, n$$

gdzie

$$(3.23) \quad W = \begin{vmatrix} 1 & -k_{21} & -k_{31} & \dots & -k_{n1} \\ -k_{12} & 1 & -k_{32} & \dots & -k_{n2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -k_{1n} & -k_{2n} & -k_{3n} & \dots & 1 \end{vmatrix}$$

$$(3.24) \quad f_j(t) = \dot{Q}_j(t) / \lambda_j G_j, \quad j = 1, 2, \dots, n$$

$$(3.25) \quad \lambda_j = W/W_j, \quad j = 1, 2, \dots, n$$

oraz W_j - minor wyznacznika W , który otrzymujemy przez skreślenie j -tego wiersza i j -tej kolumny wyznacznika W . Jak wynika z zależności (3.24) przebieg wytwarzanego w czasie efektu cieplnego $Q_j(t)$ w ciele j jest wprost proporcjonalny do funkcji wymuszającej $f_j(t)$, która ma wymiar temperatury. Współczynniki λ_j są tak dobrane by przyrost temperatury $\theta_j(t)$ w stanie ustalonym równy był przyrostowi funkcji wymuszającej $f_j(t)$. Wprowadzenie tak określonych współczynników λ_j jest szczególnie użyteczne przy korzystaniu z zasady superpozycji

dla rozpatrywanego systemu n ciał. Uwzględniając współczynniki λ_j i korzystając z zasady superpozycji, przebieg zmian w czasie temperatury $\theta_j(t)$ ciała j spowodowany jednoczesnym działaniem źródeł ciepła scharakteryzowanych funkcjami $Q_1(t)$, $Q_2(t), \dots, Q_n(t)$, można rozpatrywać jako sumę algebraiczną przebiegów zmian w czasie temperatur $\theta_{j1}(t), \theta_{j2}(t), \dots, \theta_{jn}(t)$ związanych z działaniem odpowiednich źródeł ciepła. A zatem

$$(3.26) \quad \theta_j(t) = \sum_{i=1}^n \theta_{ji}(t)$$

Równania różniczkowe (3.22) nazwałem równaniami dynamiki układu kalorymetrycznego traktowanego jako system n ciał. Równania te wyrażają dynamiczne przebiegi zmian w czasie temperatur $\theta_1(t), \theta_2(t), \dots, \theta_n(t)$. Jak wynika z postaci równań różniczkowych (3.22) są to liniowe równania różniczkowe rzędu pierwszego. Układy kalorymetryczne, których przebieg zmian w czasie temperatury można opisać za pomocą tych równań nazywa się układami inercyjnymi rzędu n -tego.

Równania różniczkowe (3.22) mogą stanowić podstawę analizy przebiegu efektów cieplnych określonych, rzeczywistych układów kalorymetrycznych. W tym celu należy przede wszystkim na podstawie równań (3.22) przedstawić ogólne zależności dla danego systemu ciał i tak np. są one następujące

a. dla systemu dwóch ciał

$$(3.27) \quad T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = k_{21} \theta_2(t) + \lambda_1 f_1(t)$$

$$T_2 \dot{\theta}_2(t) + \theta_2(t) = k_{12} \theta_1(t) + \lambda_2 f_2(t)$$

$$(3.29) \quad T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = k_{21}\theta_2(t) + k_{31}\theta_3(t) + \lambda_1 f_1(t)$$

$$(3.30) \quad T_2 \dot{\theta}_2(t) + \theta_2(t) = k_{12}\theta_1(t) + k_{32}\theta_3(t) + \lambda_2 f_2(t)$$

$$(3.31) \quad T_3 \dot{\theta}_3(t) + \theta_3(t) = k_{13}\theta_1(t) + k_{23}\theta_2(t) + \lambda_3 f_3(t)$$

a następnie dla rozpatrywanego układu kalorymetrycznego należy uwzględnić wzajemną konfigurację wyróżnionych ciał oraz uwzględnić w równaniach parametry charakteryzujące własności cieplne tych ciał.

Rozpatrzmy przykładowo równania dynamiki (3.27) i (3.28) dla układu kalorymetrycznego o konfiguracji pokazanej na rys. 3-1 i opisującego się równaniami bilansu cieplnego (3.11) i (3.12). Dla tego układu kalorymetrycznego przyjęto, że wymiana cieplna scharakteryzowana jest przez współczynniki strat cieplnych G_{01} i G_{12} , natomiast współczynnik strat cieplnych $G_{02} = 0$. A zatem uwzględniając zależność (3.19), sumaryczne współczynniki strat cieplnych G_1 i G_2 odpowiednio dla ciał 1 i 2 wynoszą

$$(3.32) \quad G_1 = G_{01} + G_{12}, \quad G_2 = G_{12}$$

Natomiast na podstawie zależności (3.20) stałe czasowe T_1 i T_2 wyróżnionych ciał 1 i 2 mają następującą postać

$$(3.33) \quad T_1 = K_1/G_1 = K_1/(G_{01} + G_{12})$$

$$(3.34) \quad T_2 = K_2/G_2 = K_2/G_{12}$$

Jak widać z powyższych zależności, stała czasowa T_1 ciała 1 zależy od pojemności cieplnej K_1 ciała 1 i współczynnika strat cieplnych G_{01} pomiędzy ciałem 1 i otoczeniem oraz od współczynnika strat cieplnych G_{12} pomiędzy ciałem 1 i ciałem 2. Natomiast stała czasowa T_2 ciała 2 zależy od pojemności

cieplnej K_2 tego ciała i współczynnika strat ciepłych G_{12} pomiędzy ciałem $\underline{2}$ i ciałem $\underline{1}$.

Zgodnie z zależnościami (3.21) i (3.32) współczynniki interakcji k_{ij} odpowiednio wynoszą

$$(3.35) \quad \begin{aligned} k_{01} &= G_{01}/(G_{01} + G_{12}), & k_{12} &= 1 \\ k_{02} &= 0, & k_{21} &= G_{12}/(G_{01} + G_{12}) \end{aligned}$$

lub wprowadzając oznaczenie $k_{01} = k$, można napisać

$$(3.36) \quad \begin{aligned} k_{01} &= k, & k_{12} &= 1 \\ k_{02} &= 0, & k_{21} &= 1 - k \end{aligned}$$

W celu określenia współczynników λ_1 i λ_2 , obliczymy wartość wyznacznika W na podstawie zależności (3.23) i (3.36). Stąd

$$(3.37) \quad W = k, \quad W_1 = 1, \quad W_2 = 1$$

Uwzględniając teraz zależności (3.25), otrzymamy

$$(3.38) \quad \lambda_1 = k, \quad \lambda_2 = k$$

Wykorzystując zależności (3.33) - (3.38), równania dynamiki (3.27) i (3.28) opisujące model dwóch ciał o konfiguracji pokazanej na rys. 3-1 przyjmują postać

$$(3.39) \quad T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = (1 - k)\theta_2(t) + kf_1(t)$$

$$(3.40) \quad T_2 \dot{\theta}_2(t) + \theta_2(t) = \theta_1(t) + kf_2(t)$$

Model dynamiczny kalorymetru jako system dwóch ciał opisujący się równaniami różniczkowymi (3.39) i (3.40) był rozważany w pracach [51, 52]. Posłużył on następnie do wyprowadzenia zależności pomiędzy wytwarzanymi efektami cieplnymi w kalorymetrze i zmianami temperatury kalorymetru spowodowanymi

tymi efektami [54], a także był wykorzystany do wyprowadzenia zależności pomiędzy efektywną pojemnością cieplną (równowaznikiem energetycznym) układu kalorymetrycznego i jego parametrami [62].

Dla układu kalorymetrycznego o konfiguracji pokazanej na rys. 3-3 i opisanego się równaniami bilansu cieplnego (3.16) - (3.18), postępując w podobny sposób jak powyżej, równania dynamiki (3.29) - (3.31) można zapisać w postaci

$$(3.41) \quad T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = (1 - k_1) \theta_2(t) + k_1 f_1(t)$$

$$(3.42) \quad T_2 \dot{\theta}_2(t) + \theta_2(t) = (1 - k_2) \theta_1(t) + k_2 \theta_3(t) + k_1 k_2 f_2(t)$$

$$(3.43) \quad T_3 \dot{\theta}_3(t) + \theta_3(t) = \theta_2(t) + k f_3(t)$$

gdzie

$$(3.44) \quad T_1 = K_1 / (G_{01} + G_{12})$$

$$(3.45) \quad T_2 = K_2 / (G_{12} + G_{23})$$

$$(3.46) \quad T_3 = K_3 / G_{23}$$

$$(3.47) \quad k_1 = G_{01} / (G_{01} + G_{12})$$

$$(3.48) \quad k_2 = G_{12} / (G_{12} + G_{23})$$

$$(3.49) \quad k = k_1 k_2 / (1 - k_2 + k_1 k_2)$$

Model dynamiczny kalorymetru jako systemu trzech ciał opisywany się równaniami różniczkowymi (3.41) - (3.43) posłużył do wyprowadzenia zależności pomiędzy wytwarzanymi efektami cieplnymi w kalorymetrze i zmianami w czasie temperatury tego kalorymetru spowodowanymi tymi efektami [55], a także był wykorzystany do wyprowadzenia zależności pomiędzy efektywną po-

jemnością cieplną układu kalorymetrycznego i jego parametrami [62]. Ponadto model ten był rozważany w pracach [51, 53], przy czym uwzględniano tylko występowanie źródeł ciepła scharakteryzowanych funkcjami $f_1(t)$ i $f_2(t)$.

3.2. Własności dynamiczne

Równania bilansu cieplnego jak i równania dynamiki wyrażają jednoznaczny związek pomiędzy wytwarzanym efektem cieplnym w kalorymetrze i zmianami jego temperatury w czasie. Wielkościami wiążącymi jednoznacznie te dwie funkcje jest zbiór parametrów występujących w równaniach dynamiki. Znajomość tych parametrów i ich wzajemnych związków umożliwia określenie własności dynamicznych kalorymetru. Są one zawsze niezbędne w przypadku, gdy na podstawie funkcji wejściowej $f(t)$ należy określić przewidywany przebieg temperatury $\theta(t)$ lub odwrotnie na podstawie znanego przebiegu temperatury $\theta(t)$ należy określić przebieg funkcji $f(t)$, a tym samym $Q(t)$.

Transmitancja (funkcja przejścia) charakteryzuje własności dynamiczne kalorymetru. Zostanie przedstawiona szczegółowa metoda uzyskiwania tej funkcji dla modelu dynamicznego kalorymetru o konfiguracji podanej na rys. 3-1.

Stosując przekształcenie Laplace'a do równań różniczkowych (3.39) i (3.40), można napisać

$$(3.50) \quad T_1 [s\theta_1(s) - \theta_{10}] + \theta_1(s) = (1 - k)\theta_2(s) + kf_1(s)$$

$$(3.51) \quad T_2 [s\theta_2(s) - \theta_{20}] + \theta_2(s) = \theta_1(s) + kf_2(s)$$

gdzie θ_{10} , θ_{20} - różnica odpowiednio pomiędzy temperaturą ciała 1, ciała 2 i temperaturą otoczenia w chwili początkowej

$t = 0$; $\theta_1(s)$, $\theta_2(s)$ - transformaty Laplace'a odpowiednio temperatur $\theta_1(t)$, $\theta_2(t)$; $f_1(s)$, $f_2(s)$ - transformaty Laplace'a funkcji wymuszających $f_1(t)$ i $f_2(t)$.

W przypadku, gdy $\theta_{10} = \theta_{20} = 0$, otrzymamy

$$(3.52) \quad T_1 s \theta_1(s) + \theta_1(s) = (1 - k) \theta_2(s) + k f_1(s)$$

$$(3.53) \quad T_2 s \theta_2(s) + \theta_2(s) = \theta_1(s) + k f_2(s)$$

Wyznaczając z równania (3.52) transformatę $\theta_1(s)$, a z równania (3.53) - transformatę $\theta_2(s)$, otrzymamy

$$(3.54) \quad \theta_1(s) = H_1(s) [(1 - k) \theta_2(s) + k f_1(s)]$$

$$(3.55) \quad \theta_2(s) = H_2(s) [\theta_1(s) + k f_2(s)]$$

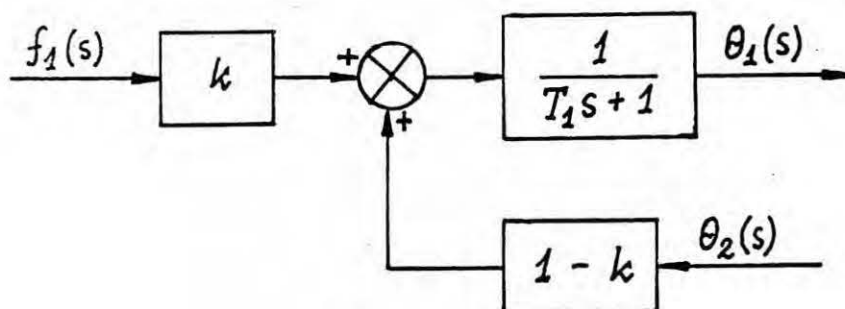
gdzie

$$(3.56) \quad H_1(s) = \frac{1}{T_1 s + 1}$$

$$(3.57) \quad H_2(s) = \frac{1}{T_2 s + 1}$$

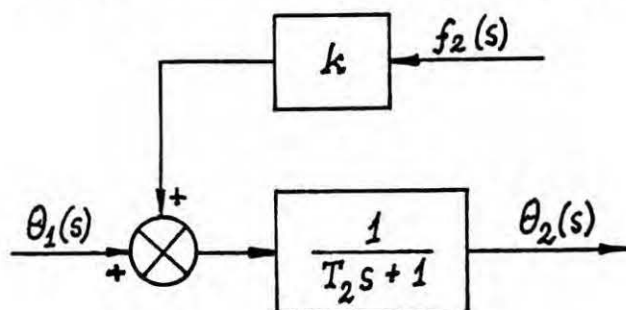
Funkcje $H_1(s)$ i $H_2(s)$ są transmitancjami odpowiednio ciał 1 i 2. Funkcje te jednoznacznie charakteryzują własności dynamiczne wyróżnionych ciał w rozpatrywanym układzie kalorymetrycznym. Łatwo daje się zauważyć, że transmitancje $H_1(s)$ i $H_2(s)$ mają taką samą postać jak transmitancja układu inercyjnego rzędu pierwszego. Natomiast transmitancja (transmitancje) układu kalorymetrycznego zależy zgodnie z równaniami (3.54) i (3.55) nie tylko od transmitancji $H_1(s)$ i $H_2(s)$, ale również od współczynników k i $1 - k$.

Rozpatrzmy to na przykładzie. Równaniu (3.54), jak wiadomo [56 - 58], można przypisać schemat blokowy przedstawiony na rys. 3-4, zaś równaniu (3.55) - schemat blokowy pokazany



Rys. 3-4

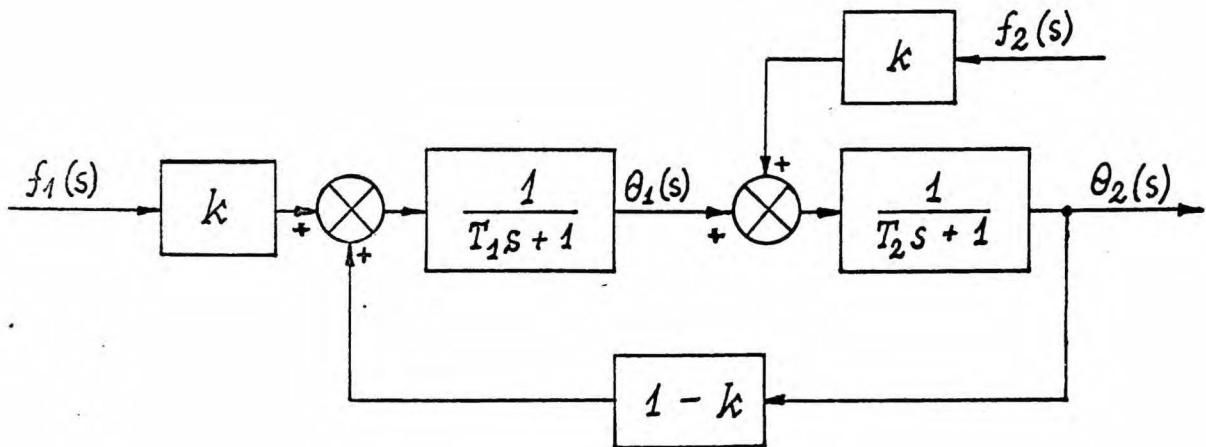
na rys. 3-5. Te dwa schematy blokowe dla graficznego przedstawienia układu równań (3.54) i (3.55) mogą zostać połączone i wyrażone przez schemat blokowy pokazany na rys. 3-6.



Rys. 3-5

W tym przypadku przebieg efektu cieplnego $f_1(s)$ można scharakteryzować następująco. Efekt cieplny wytworzony w ciele 1 scharakteryzowany funkcją $f_1(s)$ i odpowiadający liczbowo $kf_1(s)$ powoduje zmianę temperatury ciała 1 wyrażoną funkcją $\theta_1(s)$. Temperaturą ta w przypadku działania wyłącznie źródła ciepła w ciele 1 odpowiada efektowi cieplnemu wytworzonemu w ciele 2. Spowodowana tym efektem zmiana temperatury ciała 2 nie zależy jedynie od własności inercyjnych tego ciała lecz

również od stosunku współczynników strat ciepłych G_{01} i G_{12} , co wyraża człon $1 - k$; efekt $\theta_1(s)$ wprost proporcjonalnie do wartości liczbowej tego członu powoduje zmianę temperatury ciała $\underline{2}$ wyrażoną przez funkcję $\theta_2(s)$, która z kolei powoduje



Rys. 3-6

zmianę temperatury ciała $\underline{1}$. Działanie źródła ciepła w ciele $\underline{2}$ wyrażone funkcją $f_2(s)$ na zasadzie superpozycji zwiększy jedynie o $kf_2(s)$ wartość $\theta_1(s)$. W podobny sposób można rozpatrywać wzajemne związki pomiędzy efektem $f_2(s)$ i temperaturami $\theta_1(s)$ i $\theta_2(s)$. W tym przypadku przyjęty sposób rozpatrywania jest właściwy dla układów, które w teorii sterowania określa się jako układy ze sprzężeniem zwrotnym [56 - 58].

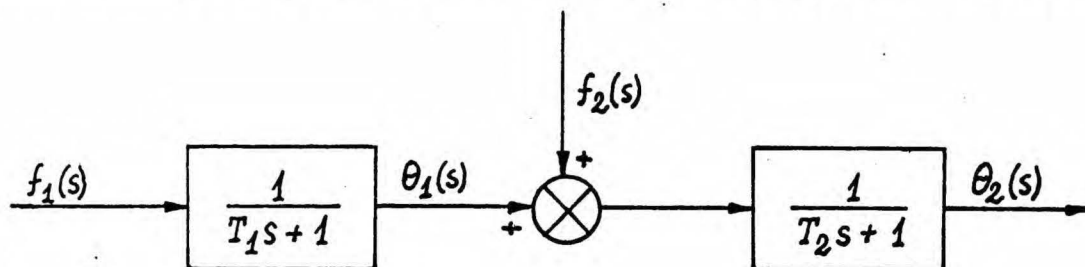
W przypadku, gdy współczynniki interakcji nie mają istotnego znaczenia, wówczas wzajemne związki pomiędzy parametrami układu kalorymetrycznego będą się istotnie różnić od omówionych powyżej. W przypadku, gdy wartość współczynnika $k_{01} = k$ pomiędzy ciałem $\underline{1}$ i otoczeniem jest bardzo bliska jedności, to wartość współczynnika interakcji $k_{21} = 1 - k$ pomiędzy ciałem $\underline{1}$ i ciałem $\underline{2}$ jest bardzo bliska zeru. W tym przypadku można przyjąć, że wzajemne oddziaływanie pomiędzy

ciałem 1 i ciałem 2 jest zanedbywalne względem oddziaływania ciała 1 z otoczeniem i ciałem 2. Wtedy zależności (3.54) i (3.55) przyjmują postać

$$(3.58) \quad \theta_1(s) = H_1(s)f_1(s)$$

$$(3.59) \quad \theta_2(s) = H_2(s) [\theta_1(s) + f_2(s)]$$

Zależnościom (3.58) i (3.59) można przyporządkować schemat blokowy pokazany na rys. 3-7. Jak wynika ze schematu 3-7, funkcja $f_1(s)$ jest funkcją wejściową dla ciała 1, którego funkcją wyjściową jest $\theta_1(s)$, która w przypadku, gdy $f_2(s) = 0$ jest funkcją wejściową dla ciała 2, którego funkcją wyjściową



Rys. 3-7

jest funkcja $\theta_2(s)$. Tym samym tego rodzaju układ kalorymetryczny można rozpatrywać jako układ dwóch niezależnych od siebie ciał jedynie połączonych szeregowo ze sobą. Układy tego rodzaju nazywa się układami otwartymi. Były one szeroko wykorzystane do analizy przebiegu efektów cieplnych w układach kalorymetrycznych.

Jak wynika z przedstawionych schematów blokowych, jedynie w ostatnim przypadku transmitancja układu kalorymetrycznego równa jest iloczynowi transmitancji wyróżnionych ciał. Natomiast w przypadku układu, w którym $k \neq 0$ transmitancja przyjmuje postać bardziej złożoną. Postać transmitancji zależy

także od rozmieszczenia źródeł ciepła i czujników temperatury. A zatem uwzględniając równania (3.54) i (3.55) należy rozpatrzyć następujące przypadki:

1° Jeżeli wytwarzany jest efekt cieplny scharakteryzowany funkcją $f_1(t)$ i mierzone są zmiany w czasie temperatury $\theta_1(t)$ ciała 1, to

$$(3.60) \quad \theta_1(s) = \theta_{11}(s) = H_{11}(s)f_1(s)$$

i transmitancja $H_{11}(s)$ ma postać

$$(3.61) \quad H_{11}(s) = \frac{kH_1(s)}{1 - (1 - k)H_2(s)}$$

2° Jeżeli wytwarzany jest efekt cieplny scharakteryzowany funkcją $f_1(t)$ i mierzone są zmiany w czasie temperatury $\theta_2(t)$ ciała 2, to

$$(3.62) \quad \theta_2(s) = \theta_{21}(s) = H_{21}(s)f_1(s)$$

i transmitancja $H_{21}(s)$ ma postać

$$(3.63) \quad H_{21}(s) = \frac{kH_1(s)H_2(s)}{1 - (1 - k)H_2(s)}$$

3° Jeżeli wytwarzany jest efekt cieplny scharakteryzowany funkcją $f_2(t)$ i mierzone są zmiany w czasie temperatury $\theta_1(t)$ ciała 1, to

$$(3.64) \quad \theta_1(s) = \theta_{12}(s) = H_{12}(s)f_2(s)$$

i transmitancja $H_{12}(s)$ ma postać

$$(3.65) \quad H_{12}(s) = \frac{(1 - k)H_1(s)H_2(s)}{1 - (1 - k)H_1(s)}$$

4° Jeżeli wytwarzany jest efekt cieplny scharakteryzowany

funkcją $f_2(t)$ i mierzone są zmiany w czasie temperatury $\theta_2(t)$ ciała $\underline{2}$, to

$$(3.66) \quad \theta_2(s) = \theta_{22}(s) = H_{22}(s)f_2(s)$$

i transmitancja $H_{22}(s)$ ma postać

$$(3.67) \quad H_{22}(s) = \frac{kH_2(s)}{1 - (1 - k)H_1(s)}$$

Podobnie w zależności od współczynników interakcji i rozmieszczenia źródeł ciepła i czujników temperatury oraz konfiguracji ciał zmieniają się własności dynamiczne kalorymetrów n-n traktowanych jako system trzech ciał. Wykażemy to na podstawie równań dynamiki (3.41) - (3.43) dla układu o konfiguracji pokazanej na rys. 3-3.

Stosując do równań (3.41) - (3.43) podobnie jak poprzednio przekształcenie Laplace'a, otrzymamy

$$(3.68) \quad T_1[s\theta_1(s) - \theta_{10}] + \theta_1(s) = (1 - k_1)\theta_2(s) + k_1f_1(s)$$

$$(3.69) \quad T_2[s\theta_2(s) - \theta_{20}] + \theta_2(s) = (1 - k_2)\theta_3(s) + \\ + k_2\theta_1(s) + k_1k_2f_2(s)$$

$$(3.70) \quad T_3[s\theta_3(s) - \theta_{30}] + \theta_3(s) = \theta_2(s) + kf_3(s)$$

gdzie θ_{10} , θ_{20} , θ_{30} - różnica odpowiednio pomiędzy temperaturą ciała $\underline{1}$, ciała $\underline{2}$, ciała $\underline{3}$ i temperaturą otoczenia w chwili początkowej $t = 0$; $\theta_1(s)$, $\theta_2(s)$, $\theta_3(s)$ - transformaty Laplace'a odpowiednio temperatur $\theta_1(t)$, $\theta_2(t)$, $\theta_3(t)$; $f_1(s)$, $f_2(s)$, $f_3(s)$ - transformaty Laplace'a odpowiednio funkcji wymuszających $f_1(t)$, $f_2(t)$, $f_3(t)$.

W przypadku, gdy $\theta_{10} = \theta_{20} = \theta_{30} = 0$, otrzymamy

$$(3.71) \quad T_1 s \theta_1(s) + \theta_1(s) = (1 - k_1) \theta_2(s) + k_1 f_1(s)$$

$$(3.72) \quad T_2 s \theta_2(s) + \theta_2(s) = (1 - k_2) \theta_3(s) + \\ + k_2 \theta_1(s) + k_1 k_2 f_2(s)$$

$$(3.73) \quad T_3 s \theta_3(s) + \theta_3(s) = \theta_2(s) + k f_3(s)$$

Wyznaczając transformaty $\theta_1(s)$, $\theta_2(s)$, $\theta_3(s)$ odpowiednio z równań (3.71) - (3.73), otrzymamy

$$(3.74) \quad \theta_1(s) = H_1(s) [(1 - k_1) \theta_2(s) + k_1 f_1(s)]$$

$$(3.75) \quad \theta_2(s) = H_2(s) [(1 - k_2) \theta_3(s) + k_2 \theta_1(s) + k_1 k_2 f_2(s)]$$

$$(3.76) \quad \theta_3(s) = H_3(s) [\theta_2(s) + k f_3(s)]$$

gdzie

$$(3.77) \quad H_1(s) = \frac{1}{T_1 s + 1}$$

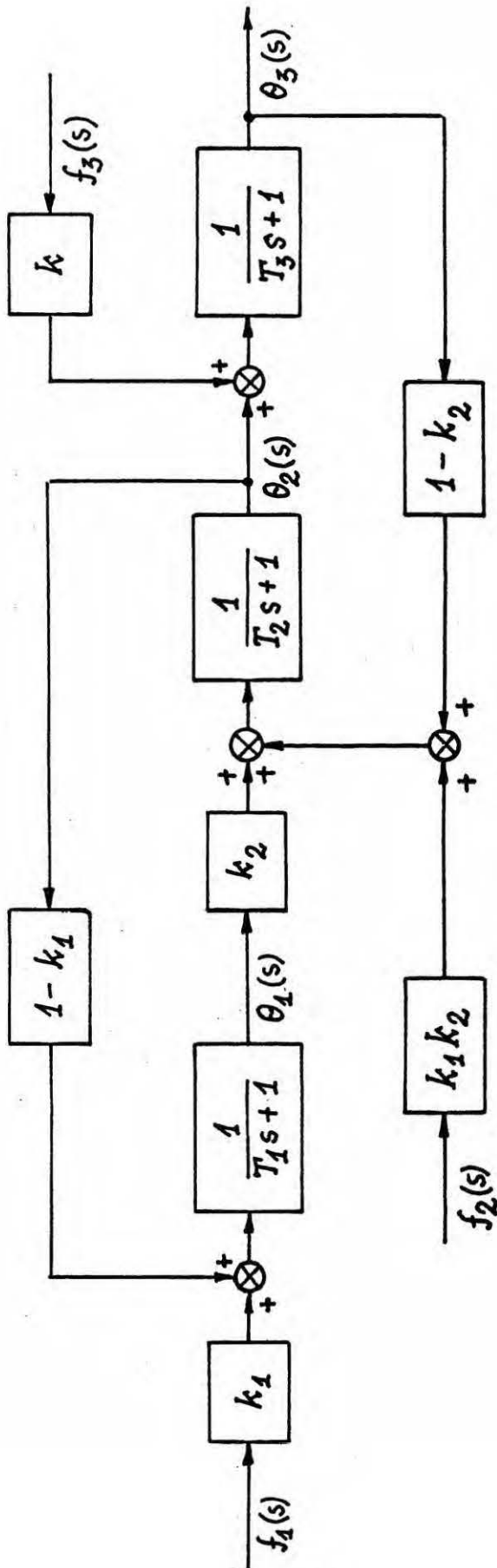
$$(3.78) \quad H_2(s) = \frac{1}{T_2 s + 1}$$

$$(3.79) \quad H_3(s) = \frac{1}{T_3 s + 1}$$

Funkcje $H_1(s)$, $H_2(s)$, $H_3(s)$ podobnie jak poprzednio będziemy nazywali transmitancjami odpowiednio ciał 1, 2, 3. Zależnościom (3.74) - (3.76) można przyporządkować schemat blokowy pokazany na rys. 3-8.

Jeżeli wartości współczynników interakcji $k_{01} = k_1$ i $k_{12} = k_2$ są bliskie jedności, to zgodnie z wcześniejszymi uwagami zależności (3.74) - (3.76) upraszczają się do postaci

$$(3.80) \quad \theta_1(s) = H_1(s) f_1(s)$$

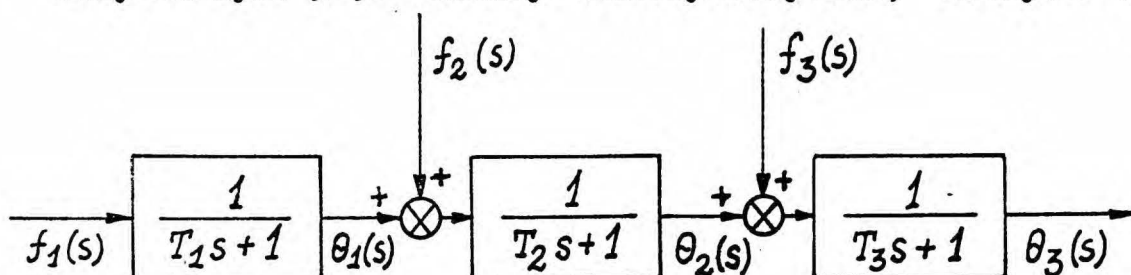


Rys. 3-8

$$(3.81) \quad \theta_2(s) = H_2(s) [\theta_1(s) + f_2(s)]$$

$$(3.82) \quad \theta_3(s) = H_3(s) [\theta_2(s) + f_3(s)]$$

Zależnościom tym można przyporządkować schemat blokowy pokazany na rys. 3-9. Układy kalorymetryczne, których schemat



Rys. 3-9

blokowy pokazano na rys. 3-9 były rozpatrywane w pracach [1, 35, 72]. Były one wykorzystane do wyznaczania przebiegów zmian w czasie temperatury kalorymetru wywołanych efektami cieplnymi wytwarzanymi w tych kalorymetrach.

Dla systemu ciał opisującego się równaniami (3.74) - (3.76) transmitancje podano w tab. 3-1, natomiast zależności pomiędzy przebiegiem zmian temperatury i przebiegiem zmian funkcji wymuszającej w tab. 3-2. Transmitancje i zależności zostały podane dla przypadków, gdy efekt cieplny wytwarzany jest w jednym z ciał i mierzona jest jedynie jedna z temperatur układu kalorymetrycznego. Wystarczy to dla wykazania, że transmitancje i zależności są różne w zależności od położenia źródła ciepła i czujnika temperatury.

Jak wynika z tab. 3-1 w celu wyznaczenia własności dynamicznych kalorymetru konieczna jest znajomość wielu parametrów układu. Dążenie do zmniejszenia liczby parametrów jest oczywiście ze wszech miar uzasadnione. Krańcowym przypadkiem tego

Tablica 3-1

Nr	Transmitancje
1	$H_{11}(s) = \frac{[T_2 T_3 s^2 + (T_2 + T_3)s + k_2] k_1}{T_1 T_2 T_3 s^3 + (T_1 T_2 + T_1 T_3 + T_2 T_3) s^2 + [k_2 T_1 + T_2 + (1 - k_2 + k_1 k_2) T_3] s + k_1 k_2}$
2	$H_{21}(s) = \frac{(T_3 s + 1) k_1 k_2}{T_1 T_2 T_3 s^3 + (T_1 T_2 + T_1 T_3 + T_2 T_3) s^2 + [k_2 T_1 + T_2 + (1 - k_2 + k_1 k_2) T_3] s + k_1 k_2}$
3	$H_{31}(s) = \frac{k_1 k_2}{T_1 T_2 T_3 s^3 + (T_1 T_2 + T_1 T_3 + T_2 T_3) s^2 + [k_2 T_1 + T_2 + (1 - k_2 + k_1 k_2) T_3] s + k_1 k_2}$
4	$H_{12}(s) = \frac{(T_3 s + 1) (1 - k_1) k_1 k_2}{T_1 T_2 T_3 s^3 + (T_1 T_2 + T_1 T_3 + T_2 T_3) s^2 + [k_2 T_1 + T_2 + (1 - k_2 + k_1 k_2) T_3] s + k_1 k_2}$
5	$H_{22}(s) = \frac{[T_1 T_3 s^2 + (T_1 + T_3) s + 1] k_1 k_2}{T_1 T_2 T_3 s^3 + (T_1 T_2 + T_1 T_3 + T_2 T_3) s^2 + [k_2 T_1 + T_2 + (1 - k_2 + k_1 k_2) T_3] s + k_1 k_2}$
6	$H_{32}(s) = \frac{(T_1 s + 1) k_1 k_2}{T_1 T_2 T_3 s^3 + (T_1 T_2 + T_1 T_3 + T_2 T_3) s^2 + [k_2 T_1 + T_2 + (1 - k + k_1 k_2) T_3] s + k_1 k_2}$

Tablica 3-1 (c. d)

Nr	Transmitancje
7	$H_{13}(s) = \frac{(1 - k_1)(1 - k_2)k}{T_1 T_2 T_3 s^3 + (T_1 T_2 + T_1 T_3 + T_2 T_3) s^2 + [k_2 T_1 + T_2 + (1 - k_2 + k_1 k_2) T_3] s + k_1 k_2}$
8	$H_{23}(s) = \frac{(1 - k_2)(T_1 s + 1)k}{T_1 T_2 T_3 s^3 + (T_1 T_2 + T_1 T_3 + T_2 T_3) s^2 + [k_2 T_1 + T_2 + (1 - k_2 + k_1 k_2) T_3] s + k_1 k_2}$
9	$H_{33}(s) = \frac{[T_1 T_2 s^2 + (T_1 + T_2) s + 1 - k_2 + k_1 k_2] k}{T_1 T_2 T_3 s^3 + (T_1 T_2 + T_1 T_3 + T_2 T_3) s^2 + [k_2 T_1 + T_2 + (1 - k_2 + k_1 k_2) T_3] s + k_1 k_2}$

Tablica 3-2

	Q_1	Q_2	Q_3
Θ_1	$\Theta_{11}(s) = H_{11}(s) f_1(s)$	$\Theta_{12}(s) = H_{12}(s) f_2(s)$	$\Theta_{13}(s) = H_{13}(s) f_3(s)$
Θ_2	$\Theta_{21}(s) = H_{21}(s) f_1(s)$	$\Theta_{22}(s) = H_{22}(s) f_2(s)$	$\Theta_{23}(s) = H_{23}(s) f_3(s)$
Θ_3	$\Theta_{31}(s) = H_{31}(s) f_1(s)$	$\Theta_{32}(s) = H_{32}(s) f_2(s)$	$\Theta_{33}(s) = H_{33}(s) f_3(s)$

dażenia jest wyeliminowanie wszystkich parametrów fizycznych układu kalorymetrycznego. Traktuje się wtedy układ kalorymetryczny jako „czarną puszkę” i poszukuje się na drodze matematycznej zależności pomiędzy wytwarzanym efektem cieplnym i zmianami temperatury kalorymetru wywołanymi tym efektem, zakładając jedynie rząd układu. Taką metodę stosują autorzy prac [64 - 69] przyjmując, że kalorymetr stanowi układ inercyjny rzędu drugiego lub trzeciego. Metoda ta jest w pełni przydatna jedynie wówczas, gdy na innej drodze znana jest struktura wewnętrzna układu kalorymetrycznego, co sprowadza się z kolei do wyznaczenia transmitancji na podstawie parametrów fizycznych układu kalorymetrycznego.

3.3. Określanie własności dynamicznych

Jednym z ważnych zagadnień w kalorymetrii jest określanie nieznanymi efektów cieplnych na podstawie znajomości parametrów danego kalorymetru i zmierzonych wartości jego temperatury. Ponieważ rozpatruje się klasę kalorymetrów, których parametry nie zależą od wytwarzanych efektów cieplnych, to rozważania dotyczące wyznaczania parametrów modelu dynamicznego kalorymetru, nie zmniejszając ogólności rozważań, można ograniczyć do przypadku, gdy w kalorymetrze nie występują źródła ciepła, a jedynie mamy do czynienia z wyróżnionymi ciałami, które są obiektami termicznie biernymi. W tym przypadku równania dynamiki (3.22) kalorymetru przyjmują następującą postać

$$(3.83) \quad T_j \dot{\theta}_j(t) + \theta_j(t) = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n k_{ij} \theta_i(t), \quad j = 1, 2, \dots, n$$

Zagadnienie określania parametrów modeli dynamicznych kalory-

metrów ograniczymy do dwóch przypadków:

1° gdy mierzone są zmiany w czasie temperatur wszystkich wyróżnionych ciał;

2° gdy mierzone są zmiany w czasie jednej z temperatur wyróżnionych ciał.

Rozpatrzmy zagadnienie określania parametrów modelu dynamicznego kalorymetru, gdy mierzone są zmiany w czasie temperatur $\theta_1(t), \theta_2(t), \dots, \theta_n(t)$ wszystkich wyróżnionych ciał. W tym przypadku zostaną określone stałe czasowe T_j wyróżnionych ciał i współczynniki interakcji k_{ij} . Metoda wyznaczania parametrów charakteryzujących własności dynamiczne modelu danego kalorymetru zostanie przykładowo rozpatrzona dla ciała j .

Aby wyznaczyć stałą czasową T_j ciała j i współczynniki interakcji k_{ij} , obie strony równania (3.83) podzielmy przez T_j

$$(3.84) \quad \dot{\theta}_j(t) + \sum_{i=1}^n x_{ij} \theta_i(t) = 0$$

gdzie

$$(3.85) \quad x_{ij} = k_{ij}/T_j; \quad i = 1, 2, \dots, n; i \neq j$$

$$(3.86) \quad x_{jj} = 1/T_j$$

Ponieważ równanie (3.84) nie jest dokładnie spełnione przez zmierzone wartości temperatur $\theta_1(t), \theta_2(t), \dots, \theta_n(t)$, a to chociażby ze względu na błędy związane z pomiarem temperatur, to po prawej stronie tego równania otrzymuje się funkcję błędu $e_j(t)$. A zatem dla zmierzonych wartości temperatur $\theta_1(t), \theta_2(t), \dots, \theta_n(t)$ równanie różniczkowe (3.84) można zapisać w postaci

$$(3.87) \quad \dot{\theta}_j(t) + \sum_{i=1}^n x_{ij} \theta_i(t) = e_j(t)$$

Jako kryterium doboru parametrów x_{ij} występujących w równaniu (3.87) w rozpatrywanym przedziale czasu $(0, u)$ zmian temperatur $\theta_1(t), \theta_2(t), \dots, \theta_n(t)$, przyjmijmy minimum całki kwadratu funkcji błędu $e_j(t)$

$$(3.88) \quad \varphi(x_{1j}, x_{2j}, \dots, x_{nj}) = \int_0^u e^2(t) dt$$

Uwzględniając zależność 3.88 i równanie 3.87, otrzymamy

$$(3.89) \quad \varphi = \int_0^u \left[\dot{\theta}_j(t) + \sum_{i=1}^n x_{ij} \theta_i(t) \right]^2 dt$$

Z warunku koniecznego minimalizacji funkcji (3.89) względem wielkości x_{mj} ($m = 1, 2, \dots, n$), mamy

$$(3.90) \quad \int_0^u \dot{\theta}_j(t) \theta_m(t) dt + \sum_{i=1}^n x_{ij} \int_0^u \theta_i(t) \theta_m(t) dt = 0$$

$$m = 1, 2, \dots, n$$

Wprowadzając oznaczenia

$$(3.91) \quad w_{mi,j} = \int_0^u \theta_i(t) \theta_m(t) dt$$

$$(3.92) \quad w_{m0,j} = - \int_0^u \dot{\theta}_j(t) \theta_m(t) dt$$

Układ równań (3.90) można zapisać w postaci

$$(3.93) \quad \sum_{i=1}^n w_{mi,j} x_{ij} = w_{m0,j}$$

$$m = 1, 2, \dots, n$$

Przy określaniu wartości stałych czasowych i współczynników interakcji korzysta się z dyskretnych wartości zmierzonych temperatur. Dla prostoty rozważań przyjmijmy, że okres próbkowania (okres czasu pomiędzy kolejnymi odczytami temperatur) wynosi Δt . A zatem okres czasu u , w którym obserwowane są zmiany

w czasie temperatur $\theta_1(t), \theta_2(t), \dots, \theta_n(t)$ podzielmy na N równych części

$$(3.94) \quad u = N \Delta t$$

Uwzględniając przyjęty okres próbkowania Δt oraz wykorzystując metodę trapezów przy obliczaniu wartości całek, wartości współczynników (3.91) i (3.92) można aproksymować następującymi wyrażeniami

$$(3.95) \quad w_{mi,j} = \Delta t \left\{ \sum_{l=0}^N \theta_i(l \Delta t) \theta_m(l \Delta t) + \right. \\ \left. - 0.5 [\theta_i(0) \theta_m(0) + \theta_i(N \Delta t) \theta_m(N \Delta t)] \right\}$$

$$(3.96) \quad w_{m0,j} = \Delta t \left\{ 0.5 [\dot{\theta}_j(0) \theta_m(0) + \dot{\theta}_j(N \Delta t) \theta_m(N \Delta t)] + \right. \\ \left. - \sum_{l=0}^N \dot{\theta}_j(l \Delta t) \theta_m(l \Delta t) \right\}$$

Błąd aproksymacji zależy w znacznej mierze od wybranego okresu próbkowania Δt . Np. jeżeli okres próbkowania dąży do zera, to wyrażenie aproksymujące jest dokładnie takie same jak przed aproksymacją. Z drugiej strony dla dużych wartości okresu próbkowania błąd związany z aproksymacją rośnie, chociaż liczba obliczeń jest znacznie mniejsza niż dla małego okresu próbkowania. Ponadto jeśli stosuje się do obliczeń maszynę cyfrową, to ze wzrostem liczby operacji wzrasta błąd zaokrągleń. A zatem okres próbkowania t należy wybierać kompromisowo pomiędzy błędem aproksymacji i liczbą wymaganych obliczeń.

Innym ważnym zagadnieniem jest wybór odpowiedniego wzoru aproksymującego wartości pierwszej pochodnej względem czasu temperatur $\theta_1(t), \theta_2(t), \dots, \theta_n(t)$ wyróżnionych ciał, ponieważ

dysponuje się w zasadzie zmierzonymi wartościami tych temperatur. Jako wyrażenie aproksymujące pochodne $\dot{\theta}_1(t)$, $\dot{\theta}_2(t)$, ..., $\dot{\theta}_n(t)$ temperatur $\theta_1(t)$, $\theta_2(t)$, ..., $\theta_n(t)$ wyróżnionych ciał przyjęto

$$(3.97) \quad \dot{\theta}_j(1 \Delta t) = [\theta_j(1 \Delta t + \Delta t) - \theta_j(1 \Delta t - \Delta t)] / 2 \Delta t$$

$$l = 1, 2, \dots, N; \quad j = 1, 2, \dots, n$$

$$\dot{\theta}_j(0) = [\theta_j(\Delta t) - \theta_j(0)] / \Delta t$$

a następnie zastosowano metodę wygładzeń graficznych. Dla małych wartości okresu próbkowania t stosuje się także następujące wyrażenie aproksymujące pochodną $\dot{\theta}_j(t)$

$$(3.98) \quad \dot{\theta}_j(1 \Delta t) = [\theta_j(1 \Delta t + \Delta t) - \theta_j(1 \Delta t)] / \Delta t$$

$$l = 0, 1, \dots, N; \quad j = 1, 2, \dots, n$$

Mając obliczone wartości współczynników (3.95) i (3.96) z układu równań (3.93) można wyznaczyć wartości x_{ij} , a następnie na podstawie wzoru (3.86) wartość stałej czasowej T_j ciała j

$$(3.99) \quad T_j = 1/x_{jj}$$

i na podstawie wzoru (3.85) wartość współczynników interakcji k_{ij}

$$(3.100) \quad k_{ij} = x_{ij}/x_{jj}$$

W ten sposób została wyznaczona wartość stałej czasowej T_j ciała j i wartości współczynników interakcji k_{ij} , które charakteryzują własności dynamiczne ciała j . Postępując podobnie jak dla ciała j , można wyznaczyć wartości parametrów, które charakteryzują własności dynamiczne pozostałych ciał, a tym samym zostaną określone własności dynamiczne kalorymetru. W zależności od liczby wyróżnionych ciał jak i ich konfiguracji

układ równań (3.93) jak i wartości współczynników (3.91) i (3.92) mogą przyjmować różną postać.

Powyżej została przedstawiona metoda określania wartości parametrów, które jednoznacznie charakteryzują własności dynamiczne wyróżnionych ciał, a tym samym własności dynamiczne kalorymetru. W przypadku, gdy mierzone są zmiany w czasie tylko jednej z temperatur wyróżnionych ciał, można określić wartości parametrów, które charakteryzują własności dynamiczne kalorymetru, lecz nie można jednoznacznie określić wartości parametrów charakteryzujących własności dynamiczne wyróżnionych ciał. Pomimo to, w niektórych przypadkach określenie tylko własności dynamicznych kalorymetru, wystarcza do wyznaczenia nieznanego efektu cieplnego wytwarzanego w tym kalorymetrze.

Poniżej zostanie rozpatrzone zagadnienie wyznaczania wartości parametrów, które charakteryzują własności dynamiczne kalorymetru. Przyjmijmy, że mierzone są np. tylko zmiany w czasie temperatury $\theta_j(t)$ ciała j . W tym celu z równań (3.83) należy wyrugować temperatury $\theta_1(t), \theta_2(t), \dots, \theta_{j-1}(t), \theta_{j+1}(t), \dots, \theta_n(t)$. Ruggedając te temperatury z równań (3.83), otrzymamy następujące równanie różniczkowe rzędu n -tego

$$(3.101) \quad \dot{\theta}_j^{(n)}(t) + \sum_{i=0}^{n-1} y_{ij} \theta_j^{(i)}(t) = 0$$

gdzie $\theta_j^{(i)}(t) = d^i \theta_j(t) / dt^i$. Współczynniki y_{ij} są funkcjami stałych czasowych wyróżnionych ciał jak i współczynników interakcji, a tym samym stałych czasowych kalorymetru.

Równanie (3.101) jest spełnione przez zmierzone wartości temperatury $\theta_j(t)$ z dokładnością do funkcji błędu $E_j(t)$. A zatem dla zmierzonych wartości temperatury $\theta_j(t)$ równanie różniczkowe (3.101) można zapisać w postaci

$$(3.102) \quad \theta_j^{(n)}(t) + \sum_{i=0}^{n-1} y_{ij} \theta_j^{(i)}(t) = E_j(t)$$

Przyjmijmy podobnie jak poprzednio, jako kryterium doboru parametrów y_{ij} występujących w równaniu (3.102) minimum całki kwadratu błędu $E_j(t)$

$$(3.103) \quad \psi_j(y_{0j}, y_{1j}, \dots, y_{n-1,j}) = \int_0^u E_j^2(t) dt$$

Uwzględniając zależność (3.103) i równanie (3.102), otrzymamy

$$(3.104) \quad \psi_j = \int_0^u \left[\theta_j^{(n)}(t) + \sum_{i=0}^{n-1} y_{ij} \theta_j^{(i)}(t) \right]^2 dt$$

Z warunku koniecznego minimalizacji funkcji (3.104) względem wielkości y_{mj} ($m = 0, 1, 2, \dots, n-1$), mamy

$$(3.105) \quad \int_0^u \theta_j^{(n)}(t) \theta_j^{(m)}(t) dt + \sum_{i=0}^{n-1} y_{ij} \int_0^u \theta_j^{(i)}(t) \theta_j^{(m)}(t) dt = 0$$

$$m = 0, 1, \dots, n-1$$

Wprowadzając oznaczenia

$$(3.106) \quad W_{mi,j} = \int_0^u \theta_j^{(i)}(t) \theta_j^{(m)}(t) dt$$

$$(3.107) \quad W_{m0,j} = - \int_0^u \theta_j^{(n)}(t) \theta_j^{(m)}(t) dt$$

układ równań 3.105 można zapisać w postaci

$$(3.108) \quad \sum_{i=0}^{n-1} W_{mi,j} y_{ij} = W_{m0,j}$$

$$m = 0, 1, \dots, n-1$$

Przyjmując okres próbkowania Δt oraz wykorzystując metodę trapezów przy obliczaniu wartości całek, wartości współczynników (3.106) i (3.107) można aproksymować następującymi wyrażeniami

$$(3.109) \quad W_{mi,j} = \Delta t \left\{ \sum_{l=0}^N \theta_j^{(i)}(l \Delta t) \theta_j^{(m)}(l \Delta t) + \right. \\ \left. -0.5 [\theta_j^{(i)}(0) \theta_j^{(m)}(0) + \theta_j^{(i)}(N \Delta t) \theta_j^{(m)}(N \Delta t)] \right\}$$

$$(3.110) \quad W_{m0,j} = \Delta t \{ 0.5 [\theta_j^{(n)}(0) \theta_j^{(m)}(0) + \theta_j^{(n)}(N \Delta t) \theta_j^{(m)}(N \Delta t)] + \sum_{l=0}^N \theta_j^{(n)}(l \Delta t) \theta_j^{(m)}(l \Delta t) \}$$

Jako wyrażenie aproksymujące kolejne pochodne zmian temperatury $\theta_j(t)$, przyjmuje się następującą zależność rekurencyjną

$$(3.111) \quad \theta_j^{(i+1)}(l \Delta t) = [\theta_j^{(i)}(l \Delta t) + \Delta t] - \theta_j^{(i)}(l \Delta t - \Delta t) / 2\Delta t$$

$$l = 1, 2, \dots, N; \quad i = 0, 1, \dots, n-1$$

$$\theta_j^{(i+1)}(0) = [\theta_j^{(i)}(\Delta t) - \theta_j^{(i)}(0)] / \Delta t$$

a następnie stosuje się metodę wygładzeń graficznych.

Mając obliczone wartości współczynników (3.109) i (3.110), na podstawie układu równań (3.108) można wyznaczyć wartości y_{ij} , a następnie na podstawie równania

$$(3.112) \quad \sum_{i=0}^{n-1} (-1)^{i+1} y_{ij} M^{i+1} + 1 = 0$$

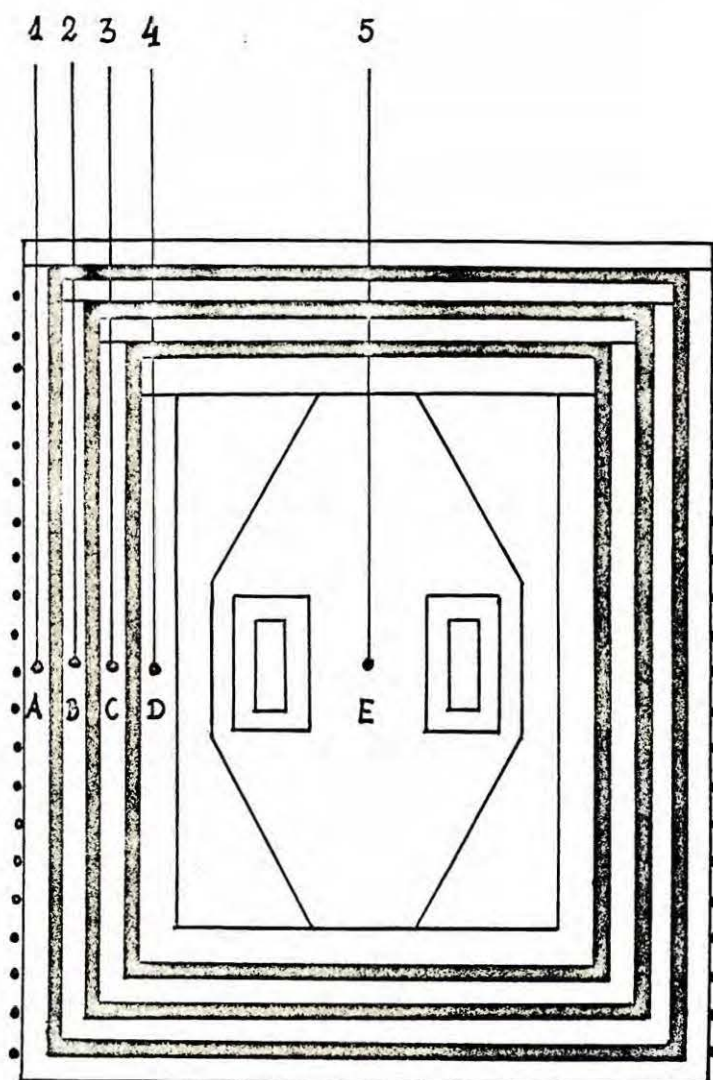
wartości stałych czasowych M_1, M_2, \dots, M_n kalorymetru. Powyżej została przedstawiona metoda określania wartości parametrów, które charakteryzują własności dynamiczne kalorymetru.

3.4. Identyfikacja mikrokalorymetru typu Calveta

W 3.3 zostały podane podstawowe założenia określające metodę postępowania przy identyfikacji parametrów, istotnych dla określania własności dynamicznych układu kalorymetrycznego w przypadku, gdy: 1/ mierzone są zmiany w czasie temperatur wszystkich wyróżnionych ciał; 2/ mierzone są zmiany w czasie jednej z temperatur wyróżnionych ciał. Pierwsza z omówionych metod znalazła praktyczne zastosowanie przy określaniu modelu dynamicznego mikrokalorymetru Calveta. W wyniku

pomiarów i modyfikacji przeprowadzonych w Instytucie Mikrokalorymetrii CRNS przez inż. S. Kraszewskiego oraz pomiarów uzupełniających przez dr A. Zielenkiewicz uzyskano następujące rezultaty.

Na powierzchniach osłon A-D mikrokalorymetru oraz w naczyniu kalorymetrycznym E (rys. 3-10) zainstalowano czujniki temperatury (termopary). Czujniki te połączone z rejestrato-



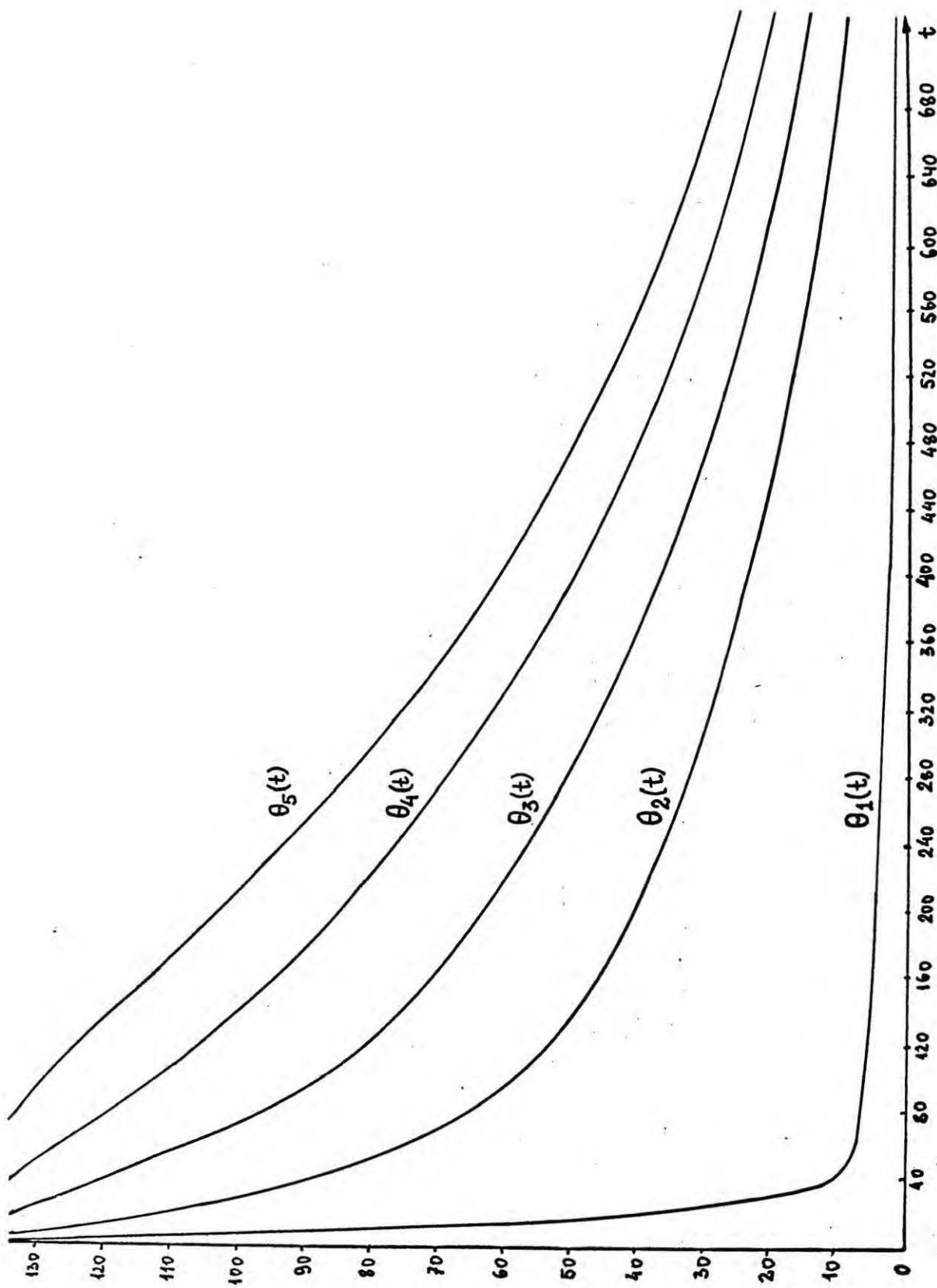
Rys. 3-10

rami siły termoelektrycznej, co umożliwiło obserwację ciągłego przebiegu zmian temperatury w czasie trwania całego pomia-

ru. Po ustaleniu się stacjonarnych warunków wymiany ciepłej temperatur osłon A-D oraz naczynia kalorymetrycznego E równych sobie, rozpoczynano pomiar wytwarzając na osłonie A efekt cieplny powodujący w okresie kilku minut przyrost temperatury tej osłony o około 1°C . Przyrost ten był utrzymywany do czasu ustalenia się nowego stanu równowagi ciepłej, a następnie zmniejszano moc grzejącą na osłonie A w ten sposób, by uzyskać obniżenie temperatury o tę samą wartość o jaką była ona podwyższona. W czasie całego pomiaru rejestrowano zmiany w czasie temperatury osłon A-D i naczynia kalorymetrycznego E.

Wykonano 4 pomiary: dwa - ogrzewania (C1 i C3) i dwa - oziębiania (C2 i C4). Wyniki pomiarów podano w dodatku w tab. D-1 - D-4. Z tablic tych wynika, że przebiegi zmian w czasie temperatur wyróżnionych ciał są zróżnicowane zgodnie z występującą inercją tych ciał (rys. 3-11). Zgodnie z zastosowaną techniką wytwarzania efektu cieplnego na zewnętrznej powierzchni osłony A, jak już wspomniano wyżej, wytwarzano początkowo przyrost temperatury o nieznannej amplitudzie, a następnie przyrost odpowiadający różnicy temperatur około 1°C . W związku z tym temperaturę $\Theta_1(t)$ osłony A przyjęto jako wymuszenie.

Na podstawie tych pomiarów przeprowadzono identyfikację mikrokalorymetru. W tym celu w układzie wyróżniono następujące obiekty inercyjne: osłony B, C, D oraz naczynie kalorymetryczne E odpowiednio o pojemnościach cieplnych K_2 , K_3 , K_4 , K_5 oraz temperaturach U_2 , U_3 , U_4 , U_5 . Przyjęto, że pojemności cieplne są stałe, a temperatury są jednorodne w całej objętości wyróżnionych ciał i wyrażają się jedynie funkcjami czasu. Jak pokazano na rys. 3-10, osłony A, B, C, D i naczynie kalorymetryczne E rozgraniczone są ośrodkami, przy czym przyjęto,



Rys. 3-11

że ich pojemności cieplne są zanedbywalne, a wymiana ciepła scharakteryzowana jest odpowiednio przez współczynniki strat cieplnych G_{12} , G_{23} , G_{34} , G_{45} . Przyjęto również, że temperatura U_0 otoczenia mikrokalorymetru jest stała. Przyjmując tę temperaturę jako temperaturę odniesienia oraz uwzględniając powyższe założenia i korzystając z zasady bilansu cieplnego, zmiany w czasie temperatur wyróżnionych ciał opisują się następującymi równaniami różniczkowymi

$$(3.113) \quad K_2 \dot{\theta}_2(t) + G_{12}[\theta_2(t) - \theta_1(t)] + G_{23}[\theta_2(t) - \theta_3(t)] = 0$$

$$(3.114) \quad K_3 \dot{\theta}_3(t) + G_{23}[\theta_3(t) - \theta_2(t)] + G_{34}[\theta_3(t) - \theta_4(t)] = 0$$

$$(3.115) \quad K_4 \dot{\theta}_4(t) + G_{34}[\theta_4(t) - \theta_3(t)] + G_{45}[\theta_4(t) - \theta_5(t)] = 0$$

$$(3.116) \quad K_5 \dot{\theta}_5(t) + G_{45}[\theta_5(t) - \theta_4(t)] = 0$$

Zgodnie z równaniami dynamiki (3.22), równania (3.113) - (3.116) można zapisać w postaci

$$(3.117) \quad T_2 \dot{\theta}_2(t) + \theta_2(t) = k_2 \theta_1(t) + (1 - k_2) \theta_3(t)$$

$$(3.118) \quad T_3 \dot{\theta}_3(t) + \theta_3(t) = k_3 \theta_2(t) + (1 - k_3) \theta_4(t)$$

$$(3.119) \quad T_4 \dot{\theta}_4(t) + \theta_4(t) = k_4 \theta_3(t) + (1 - k_4) \theta_5(t)$$

$$(3.120) \quad T_5 \dot{\theta}_5(t) + \theta_5(t) = \theta_4(t)$$

gdzie stałe czasowe T_2 , T_3 , T_4 , T_5 wyróżnionych ciał mają postać

$$(3.121) \quad T_2 = K_2 / (G_{12} + G_{23})$$

$$(3.122) \quad T_3 = K_3 / (G_{23} + G_{34})$$

$$(3.123) \quad T_4 = K_4 / (G_{34} + G_{45})$$

$$(3.124) \quad T_5 = K_5 / G_{45}$$

a współczynniki interakcji k_2 , k_3 , k_4 wynoszą

$$(3.125) \quad k_2 = G_{12}/(G_{12} + G_{23})$$

$$(3.126) \quad k_3 = G_{23}/(G_{23} + G_{34})$$

$$(3.127) \quad k_4 = G_{34}/(G_{34} + G_{45})$$

Układowi równań różniczkowych (3.117) - (3.120) można przyporządkować schemat blokowy pokazany na rys. 3-12.

Dla przyjętego modelu dynamicznego mikrokalorymetru na podstawie danych eksperymentalnych C4 (tab. D-4), wyznaczono wartości stałych czasowych T_2 , T_3 , T_4 , T_5 wyróżnionych ciał i wartości współczynników interakcji k_2 , k_3 , k_4 [102]. Przy wyznaczaniu tych wielkości wykorzystano dyskretne wartości przebiegu zmian w czasie temperatur wyróżnionych ciał, przyjmując okres próbkowania $\Delta t = 10$ min dla wszystkich pomiarów. Wartości pierwszej pochodnej względem czasu temperatury wyróżnionych ciał aproksymowano wyrażeniem (3.98).

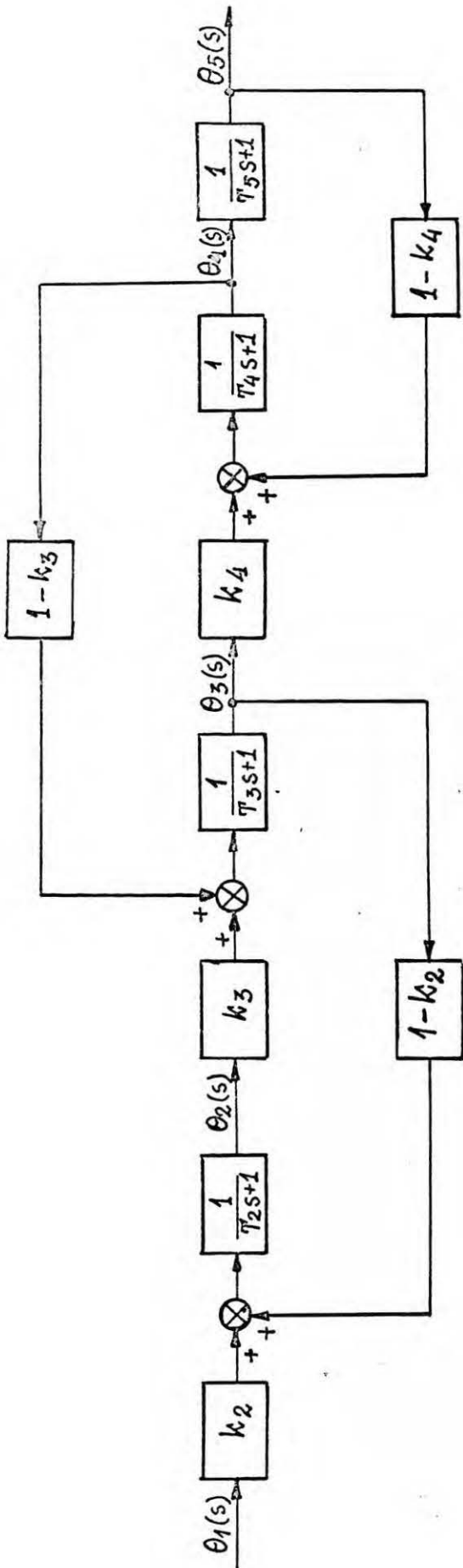
Wartość stałej czasowej T_2 osłony B i wartość współczynnika interakcji k_2 wyznaczano w następujący sposób. Jak wynika z równania (3.117) $k_{32} = 1 - k_{12}$, a tym samym jak wynika z oznaczeń (3.85) i (3.86), mamy

$$(3.128) \quad x_{12} = k_2/T_2, \quad x_{22} = 1/T_2, \quad x_{32} = x_{22} - x_{12}, \quad x_{42} = x_{52} = 0$$

Uwzględniając zależności (3.128), układ równań (3.93) przyjmuje postać

$$(3.129) \quad \begin{aligned} (w_{11,2} - w_{13,2})x_{12} + (w_{12,2} + w_{13,2})x_{22} &= w_{10,2} \\ (w_{21,2} - w_{23,2})x_{12} + (w_{22,2} + w_{23,2})x_{22} &= w_{20,2} \end{aligned}$$

Obliczając współczynniki układu równań (3.129) na podstawie wzorów (3.95) i (3.96), a następnie rozwiązując ten układ



Rys. 3-12

równań wyznaczono wartości wielkości x_{12} i x_{22} . Następnie na podstawie wzorów

$$(3.130) \quad T_2 = 1/x_{22}, \quad k_2 = x_{12}/x_{22}$$

obliczono wartość stałej czasowej T_2 osłony B i wartość współczynnika interakcji k_2 . Wartości te wynoszą

$$(3.131) \quad T_2 = 11.8 \text{ min}, \quad k_2 = 0.4079$$

Postępując podobnie jak przy wyznaczaniu wartości stałej czasowej T_2 i współczynnika interakcji k_2 , obliczono wartości stałych czasowych T_3 i T_4 oraz współczynników interakcji k_3 i k_4 . Wartości te odpowiednio wynoszą

$$(3.132) \quad T_3 = 15.3 \text{ min}, \quad k_3 = 0.5423$$

$$(3.133) \quad T_4 = 17.9 \text{ min}, \quad k_4 = 0.5551$$

Stałą czasową T_5 naczynia kalorymetrycznego wyznaczono w następujący sposób. Zgodnie z równaniem (3.120) współczynniki interakcji wynoszą

$$(3.134) \quad k_{15} = 0, \quad k_{25} = 0, \quad k_{35} = 0, \quad k_{45} = 1$$

A zatem zgodnie z oznaczeniami (3.85) i (3.86), mamy

$$(3.135) \quad x_{15} = 0, \quad x_{25} = 0, \quad x_{35} = 0, \quad x_{45} = x_{55} = 1/T_5$$

Uwzględniając zależności (3.135), układ równań (3.93) przyjmuje postać

$$(3.136) \quad (w_{45,5} + w_{55,5})x_{55} = w_{50,5}$$

gdzie współczynniki $w_{45,5}$, $w_{55,5}$, $w_{50,5}$ określone są wzorami (3.95) i (3.96). Obliczając wartości tych współczynników, a następnie wartość x_{55} na podstawie wzoru

$$(3.137) \quad T_5 = 1/x_{55}$$

można wyznaczyć wartość stałej czasowej T_5 , która wynosi

$$(3.138) \quad T_5 = 67.2 \text{ min}$$

Na podstawie otrzymanych wartości stałych czasowych T_2 , T_3 , T_4 , T_5 i współczynników interakcji k_2 , k_3 , k_4 obliczono przebiegi zmian w czasie temperatur $\theta_2(t)$, $\theta_3(t)$, $\theta_4(t)$, $\theta_5(t)$ wyróżnionych obiektów mikrokalorymetru dla pomiaru C4 i porównano je ze zmierzonymi przebiegami zmian tych temperatur (tab. D-8). Ze względu na duży błąd spowodowany aproksymacją pochodnych w początkowym okresie czasu $0 \leq t \leq 50 \text{ min}$ (zwłaszcza dla temperatury $\theta_2(t)$ i $\theta_3(t)$), w obliczeniach dla tego przedziału czasu przyjęto okres próbkowania $\Delta t = 5 \text{ min}$. W związku z tym otrzymano następujące przebiegi zmian w czasie temperatur $\theta_2(t)$, $\theta_3(t)$, $\theta_4(t)$, $\theta_5(t)$ wyróżnionych obiektów mikrokalorymetru:

1° dla temperatury $\theta_2(t)$

dla czasu $0 \leq t \leq 50 \text{ min}$

$$(3.139') \quad \theta_2(5n + 5) = 0.17210\theta_1(5n) + 0.57805\theta_2(5n) + \\ + 0.24985\theta_3(5n); \quad n = 0, 1, 2, \dots, 9$$

dla czasu $t \geq 50 \text{ min}$

$$(3.139'') \quad \theta_2(10n + 10) = 0.3442\theta_1(10n) + 0.1561\theta_2(10n) + \\ + 0.4997\theta_3(10n); \quad n = 5, 6, 7, \dots$$

2° dla temperatury $\theta_3(t)$

dla czasu $0 \leq t \leq 50 \text{ min}$

$$(3.140') \quad \theta_3(5n + 5) = 0.1775\theta_2(5n) + 0.6723\theta_3(5n) + \\ + 0.1498\theta_4(5n); \quad n = 0, 1, 2, \dots, 9$$

dla czasu $t \geq 50 \text{ min}$

$$(3.140'') \quad \theta_3(10n + 10) = 0.3550\theta_2(10n) + 0.3454\theta_3(10n) + \\ + 0.2996\theta_4(10n); \quad n = 5, 6, 7, \dots$$

3° dla temperatury $\theta_4(t)$

dla czasu $0 \leq t \leq 50 \text{ min}$

$$(3.141') \quad \theta_4(5n + 5) = 0.15410\theta_3(5n) + 0.72065\theta_4(5n) + \\ + 0.12525\theta_5(5n); \quad n = 0, 1, 2, \dots, 9$$

dla czasu $t \geq 50 \text{ min}$

$$(3.141'') \quad \theta_4(10n + 10) = 0.3082\theta_3(10n) + 0.4413\theta_4(10n) + \\ + 0.2505\theta_5(10n); \quad n = 5, 6, 7, \dots$$

4° dla temperatury $\theta_5(t)$

dla czasu $0 \leq t \leq 50 \text{ min}$

$$(3.142') \quad \theta_5(5n + 5) = 0.0744\theta_4(5n) + 0.9256\theta_5(5n) \\ n = 0, 1, 2, \dots, 9$$

dla czasu $t \geq 50 \text{ min}$

$$(3.142'') \quad \theta_5(10n + 10) = 0.1488\theta_4(10n) + 0.8512\theta_5(10n) \\ n = 5, 6, 7, \dots$$

Przedstawiono powyżej sposób wyznaczania stałych czasowych T_2 , T_3 , T_4 , T_5 i współczynników interakcji k_2 , k_3 , k_4 oraz wyprowadzono równania opisujące zmiany w czasie temperatur wyróżnionych obiektów mikrokalorymetru typu Calveta. Otrzymane w ten sposób równania (3.139) - (3.142) opisują przebiegi zmian w czasie odpowiednio temperatur osłon B, C, D oraz naczynia kalorymetrycznego E. Jak już zaznaczono wyżej stałe czasowe T_2 , T_3 , T_4 , T_5 i współczynniki interakcji k_2 , k_3 , k_4 , były wyznaczane na podstawie danych eksperymentalnych pomiaru C4. Następnie uwzględniając otrzymane zależności (3.139) - (3.142), obliczono przebiegi zmian w czasie temperatur wyróż-

nionych obiektów mikrokalorymetru dla pomiarów C1, C2, C3. Otrzymane wyniki zestawiono w tab. D-1 - D-3, gdzie w poszczególnych kolumnach podano: 1 - liczba porządkowa (Nr); 2 - czas pomiaru (t) w min; 3-10 - wartości doświadczalne i obliczone zmian w czasie temperatur $\theta_2, \theta_3, \theta_4, \theta_5$ wyrażone w mm. W celu obliczenia różnic Δ w $^{\circ}\text{C}$ pomiędzy zmierzonymi i obliczonymi wartościami temperatur wprowadzono współczynniki przeliczeniowe, które podano w tab. D-9. Otrzymane wyniki zestawiono w tab. D-5 - D-8, gdzie w poszczególnych kolumnach podano: 1 - liczba porządkowa (Nr); 2 - czas pomiaru (t) w min; 3-10 - wartości różnic Δ w mm i $^{\circ}\text{C}$ odpowiednio dla temperatur $\theta_2, \theta_3, \theta_4, \theta_5$.

Z tab. D-5 - D-8 wynika, że różnice pomiędzy doświadczalnymi i obliczonymi wartościami zmian w czasie temperatur dla pomiarów C1, C2, C3, C4 są rzędu 0.01°C , co odpowiada dokładności wykonywanych pomiarów zmian w czasie temperatur wyróżnionych obiektów inercyjnych. Potwierdza to właściwy wybór modelu dynamicznego mikrokalorymetru typu Calveta.

3.5. Wyznaczanie przebiegu zmian temperatury

Najprostszym sposobem stwierdzenia czy własności dynamiczne kalorymetru zostały jednoznacznie i właściwie określone, jest wytworzenie w układzie kalorymetrycznym stałego efektu cieplnego o znanej amplitudzie (np. θ_t) i czasie trwania, wyznaczenie przebiegu zmian temperatury układu kalorymetrycznego spowodowanego tym efektem oraz porównanie wyników uzyskanych doświadczalnie z obliczonymi na drodze odpowiednich obliczeń. Do obliczeń tych przyjmuje się uprzednio wyznaczoną transmitancję układu kalorymetrycznego. Załóżmy, że pomiar

wykonany jest w układzie stanowiącym system dwóch ciał o konfiguracji podanej na rys. 3-1, przy czym efekt cieplny wytwarzany jest w ciele 1, zaś pomiar temperatury następuje na zewnętrznej powierzchni naczynia pomiarowego (w ciele 2). Dla tego układu zgodnie z zależnością (3.63) transmitancja ma postać

$$(3.143) \quad H_{21}(s) = \frac{k}{T_1 T_2 s^2 + (T_1 + T_2)s + k}$$

Funkcję (3.143) można zapisać w postaci [52]

$$(3.144) \quad H_{21}(s) = \frac{1}{(M_1 s + 1)(M_2 s + 1)}$$

gdzie wielkości M_1 i M_2 będziemy nazywali stałymi czasowymi kalorymetru i związane są one ze stałymi czasowymi T_1 i T_2 wyróżnionych ciał zależnościami

$$(3.145) \quad (M_1 + M_2)k = T_1 + T_2$$

$$(3.146) \quad M_1 M_2 k = T_1 T_2$$

Transformata Laplace'a stałego efektu cieplnego o znanej amplitudzie θ_t ma postać

$$(3.147) \quad f_1(s) = \theta_t/s$$

Na podstawie zależności (3.62), iloczyn transmitancji (3.144) i transformaty (3.147) określa w przestrzeni obrazu przebieg zmian $\theta_2(s)$ temperatury mierzonej na powierzchni naczynia kalorymetrycznego

$$(3.148) \quad \theta_2(s) = \frac{\theta_t}{s(M_1 s + 1)(M_2 s + 1)}$$

Stosując odwrotne przekształcenie Laplace'a do powyższej zależności, otrzymamy

$$(3.149) \quad \theta_2(t) = \theta_t \left(1 + \frac{M_1}{M_2 - M_1} e^{-t/M_1} - \frac{M_2}{M_2 - M_1} e^{-t/M_2} \right)$$

Jak widać z powyższej zależności na podstawie uprzednio wyznaczonych wartości stałych czasowych T_1 i T_2 wyróżnionych ciał i współczynnika k lub stałych czasowych M_1 i M_2 kalorymetru oraz wyznaczonej doświadczalnie wartości θ_t , można obliczyć przebieg zmian temperatury $\theta_2(t)$. Podobny sposób postępowania można zastosować przy wyznaczaniu zmian temperatury kalorymetru dla innych postaci funkcji wymuszających jak i różnych transmitancji układu.

3.6. Określanie przebiegu efektów cieplnych

Dla modelu jednego ciała sposób określania całkowitych efektów cieplnych i kinetyki badanej przemiany nie nastrocza istotnych trudności. Podobna sytuacja istnieje w przypadku wyznaczania całkowitych efektów cieplnych [4, 37, 49, 50, 54, 55, 60] badanej przemiany w kalorymetrach stanowiących system dwóch lub trzech ciał. Natomiast zagadnienie wyznaczania przebiegu efektów cieplnych w kalorymetrach n - n stanowiących system dwóch lub więcej ciał nie jest dostatecznie rozwiązane. Wykażmy, że określenie zależności pomiędzy przebiegiem zmian w czasie temperatury wyróżnionego ciała i przebiegiem w czasie efektu cieplnego wytwarzanego w kalorymetrze jest możliwe w oparciu o określone powyżej własności dynamiczne kalorymetru. Podobnie jak transmitancje układu kalorymetrycznego, zależności te są uwarunkowane dla danego systemu ciał rozmieszczeniem źródeł ciepła i czujników temperatury.

Dla systemu dwóch ciał o konfiguracji podanej na rys. 3-1 rozpatrzmy szczegółowo następujące przypadki:

1. mierzona jest jedynie temperatura $\theta_1(t)$ ciała 1;
2. mierzona jest jedynie temperatura $\theta_2(t)$ ciała 2;
3. mierzone są temperatury $\theta_1(t)$ i $\theta_2(t)$ wyróżnionych ciał.

Rozpatrzmy przypadek 1, gdy mierzona jest temperatura $\theta_1(t)$ i wytwarzane są efekty cieplne $Q_1(t)$ lub $Q_2(t)$.

1a. Jeżeli wytwarzany jest wyłącznie efekt cieplny $Q_1(t)$, to równania różniczkowe (3.39) i (3.40) opisujące model dynamiczny tego kalorymetru przyjmują następującą postać

$$(3.150) \quad T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = k f_1(t) + (1 - k) \theta_2(t)$$

$$(3.151) \quad T_2 \dot{\theta}_2(t) + \theta_2(t) = \theta_1(t)$$

Rugując z tych równań różniczkowych temperaturę $\theta_2(t)$, otrzymamy następujące równanie różniczkowe

$$(3.152) \quad T_1 T_2 \ddot{\theta}_1(t) + (T_1 + T_2) \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = k f_1(t) + T_2 \dot{f}_1(t)$$

Dzieląc obie strony równania różniczkowego (3.152) przez k , i uwzględniając wzory (3.145) i (3.146), otrzymamy

$$(3.153) \quad M_1 M_2 \ddot{\theta}_1(t) + (M_1 + M_2) \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = f_1(t) + T_2 \dot{f}_1(t)$$

lub uwzględniając zależności (3.24) i (3.36) można napisać

$$(3.154) \quad M_1 M_2 \ddot{\theta}_1(t) + (M_1 + M_2) \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = [\dot{Q}_1(t) + T_2 \ddot{Q}_1(t)] / G_{01}$$

Mnożąc obie strony równania różniczkowego (3.154) przez G_{01} i całkując w przedziale $\langle t_0, t_1 \rangle$ czasu t , otrzymamy

$$(3.155) \quad \left\{ [M_1 M_2 \dot{\theta}_1(t) + (M_1 + M_2) \theta_1(t)] \Big|_{t_0}^{t_1} + \int_{t_0}^{t_1} \theta_1(t) dt \right\} G_{01} = \\ = \left\{ Q_1(t) + T_2 \dot{Q}_1(t) \right\} \Big|_{t_0}^{t_1}$$

gdzie $\langle t_0, t_1 \rangle$ oznacza przedział czasu t , w którym był wytwarzany dany efekt cieplny.

1b. Rozpatrzmy przypadek, gdy wytwarzany jest wyłącznie efekt cieplny $Q_2(t)$. Wówczas równania różniczkowe (3.39) i (3.40) przyjmą postać

$$(3.156) \quad T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = (1 - k)\theta_2(t)$$

$$(3.157) \quad T_2 \dot{\theta}_2(t) + \theta_2(t) = k f_2(t) + \theta_1(t)$$

Rugując z tych równań różniczkowych temperaturę $\theta_2(t)$, otrzymamy następujące równanie różniczkowe

$$(3.158) \quad T_1 T_2 \ddot{\theta}_1(t) + (T_1 + T_2) \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = k(1 - k)f_2(t)$$

Dzieląc obie strony tego równania przez k i uwzględniając wzory (3.145) i (3.146), otrzymamy

$$(3.159) \quad M_1 M_2 \ddot{\theta}_1(t) + (M_1 + M_2) \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = (1 - k)f_2(t)$$

lub uwzględniając zależności (3.24) i (3.36), otrzymamy

$$(3.160) \quad M_1 M_2 \ddot{\theta}_1(t) + (M_1 + M_2) \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = \dot{Q}_2(t) / G_{01}$$

Mnożąc obie strony równania różniczkowego (3.160) przez G_{01} i całkując w przedziale $\langle t_0, t_1 \rangle$ czasu t , otrzymamy

$$(3.161) \quad \left\{ [M_1 M_2 \dot{\theta}_1(t) + (M_1 + M_2) \theta_1(t)] \Big|_{t_0}^{t_1} + \int_{t_0}^{t_1} \theta_1(t) dt \right\} G_{01} = Q_2(t) \Big|_{t_0}^{t_1}$$

1c. Rozpatrzmy teraz przypadek, gdy wytwarzane są równocześnie efekty cieplne $Q_1(t)$ i $Q_2(t)$. Rugując z równań różniczkowych (3.39) i (3.40) temperaturę $\theta_2(t)$, otrzymamy

$$(3.162) \quad T_1 T_2 \ddot{\theta}_1(t) + (T_1 + T_2) \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = k f_1(t) + T_2 \dot{f}_1(t) + (1 - k)f_2(t)$$

Dzieląc obie strony równania (3.162) przez k i uwzględniając wzory (3.145) i (3.146), otrzymamy

$$(3.163) \quad M_1 M_2 \ddot{\theta}_1(t) + (M_1 + M_2) \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = \\ = f_1(t) + T_2 \dot{f}_1(t) + (1 - k) f_2(t)$$

Mnożąc obie strony równania różniczkowego (3.163) przez G_{01} oraz uwzględniając zależności (3.24) i (3.36) i całkując w przedziale $\langle t_0, t_1 \rangle$ czasu t , otrzymamy

$$(3.164) \quad \left\{ [M_1 M_2 \dot{\theta}_1(t) + (M_1 + M_2) \theta_1(t)] \Big|_{t_0}^{t_1} + \right. \\ \left. + \int_{t_0}^{t_1} \theta_1(t) dt \right\} G_{01} = \left\{ Q_1(t) + T_2 \dot{Q}_1(t) + Q_2(t) \right\} \Big|_{t_0}^{t_1}$$

Postępując w przypadku 2 w podobny sposób jak powyżej można wykazać, że

2a. jeśli wytwarzany jest wyłącznie efekt cieplny $Q_1(t)$, to

$$(3.165) \quad \left\{ [M_1 M_2 \dot{\theta}_2(t) + (M_1 + M_2) \theta_2(t)] \Big|_{t_0}^{t_1} + \right. \\ \left. + \int_{t_0}^{t_1} \theta_2(t) dt \right\} G_{01} = Q_1(t) \Big|_{t_0}^{t_1}$$

2b. jeśli wytwarzany jest wyłącznie efekt cieplny $Q_2(t)$, to

$$(3.166) \quad \left\{ [M_1 M_2 \dot{\theta}_2(t) + (M_1 + M_2) \theta_2(t)] \Big|_{t_0}^{t_1} + \int_{t_0}^{t_1} \theta_2(t) dt \right\} G_{01} = \\ = (1 + G_{01}/G_{12}) \left\{ Q_2(t) + T_1 \dot{Q}_2(t) \right\} \Big|_{t_0}^{t_1}$$

2c. jeśli wytwarzane są jednocześnie efekty cieplne $Q_1(t)$ i $Q_2(t)$, to

$$(3.167) \quad \left\{ [M_1 M_2 \dot{\theta}_2(t) + (M_1 + M_2) \theta_2(t)] \Big|_{t_0}^{t_1} + \int_{t_0}^{t_1} \theta_2(t) dt \right\} G_{01} = \\ = \left\{ Q_1(t) + (1 + G_{01}/G_{12}) [Q_2(t) + T_1 \dot{Q}_2(t)] \right\} \Big|_{t_0}^{t_1}$$

Dla przypadku 3 można napisać:

3a. jeśli wytwarzany jest wyłącznie efekt cieplny $Q_1(t)$, to

$$(3.168) \quad \left\{ (T_1/k) \theta_1(t) + \left[[T_2(1-k)/k] \theta_2(t) \right] \Big|_{t_0}^{t_1} + \int_{t_0}^{t_1} \theta_1(t) dt \right\} G_{01} = Q_1(t) \Big|_{t_0}^{t_1}$$

3b. jeśli wytwarzany jest wyłącznie efekt cieplny $Q_2(t)$, to

$$(3.169) \quad \left\{ (T_1/k) \theta_1(t) + \left[[T_2(1-k)/k] \theta_2(t) \right] \Big|_{t_0}^{t_1} + \int_{t_0}^{t_1} \theta_1(t) dt \right\} G_{01} = Q_2(t) \Big|_{t_0}^{t_1}$$

3c. jeśli wytwarzane są jednocześnie efekty cieplne $Q_1(t)$ i $Q_2(t)$, to

$$(3.170) \quad \left\{ (T_1/k) \theta_1(t) + \left[[T_2(1-k)/k] \theta_2(t) \right] \Big|_{t_0}^{t_1} + \int_{t_0}^{t_1} \theta_1(t) dt \right\} G_{01} = \{ Q_1(t) + Q_2(t) \} \Big|_{t_0}^{t_1}$$

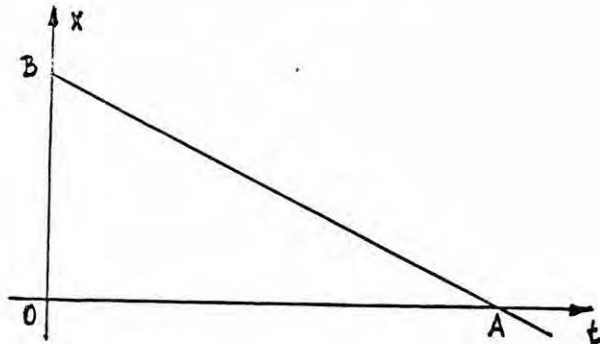
Dla systemu trzech ciał o konfiguracji podanej na rys. 3-3 szczegółowe zależności zostały podane w pracy [55]. Z postaci przedstawionych powyżej zależności wynika, że wybór szczegółowej metody wyznaczania efektów cieplnych jest ściśle warunkowany własnościami dynamicznymi układu kalorymetrycznego. Z tego też względu znajomość modelu dynamicznego układu kalorymetrycznego jest zawsze konieczna dla wyboru właściwej metody postępowania przy wyznaczaniu efektów cieplnych.

3.7. Metoda określania efektów cieplnych

Jak wykazano w 3.6, na podstawie własności dynamicznych kalorymetru można określić zależności pomiędzy wytwarzanym efektem cieplnym i przebiegiem zmian temperatury układu kalorymetrycznego. Wykazano również, że zależności te mają różną postać nawet w przypadku układu kalorymetrycznego o tej samej konfiguracji. Uwarunkowana jest ona wzajemnym rozmieszczeniem źródeł ciepła i czujników temperatury. Prace nad wykorzystaniem tych zależności do oznaczania efektów cieplnych są w toku. Poniżej podano nowy sposób określania efektów cieplnych w kalorymetrach, w których pomiar temperatury następuje na zewnętrznej powierzchni naczynia kalorymetrycznego. Takiemu usytuowaniu czujnika temperatury, przy założeniu możliwości występowania źródeł ciepła scharakteryzowanych funkcjami $Q_1(t)$ i $Q_2(t)$, odpowiadają transmitancje (3.61) i (3.65) oraz zależności (3.154) i (3.161). Jak wiadomo takiej konstrukcji układy kalorymetryczne są bardzo często stosowane do oznaczeń małych, krótko jak i długotrwałych efektów cieplnych.

Jak wiadomo w celu doboru odpowiedniej metody określania efektów cieplnych konieczne jest określenie własności dynamicznych układu kalorymetrycznego scharakteryzowanych przez stałą czasową lub stałe czasowe. W tym celu można wykonać pomiar zmian temperatury naczynia kalorymetrycznego z zawartą w nim substancją w przypadku, gdy stanowi ono obiekt termicznie bierny, a następnie na podstawie zmierzonych wartości temperatury i zależności $x(t) = \ln\theta(t)$ można określić stałe czasowe. Jeżeli w układzie współrzędnych (t, x) otrzymamy półprostą (rys. 3-13), to można przyjąć, że kalorymetr można zali-

czyć do liniowych układów inercyjnych rzędu pierwszego. Wówczas możliwe jest określenie dowolnego efektu cieplnego wyt-



Rys. 3-13

warzanego w kalorymetrze na podstawie zależności [1 - 4]

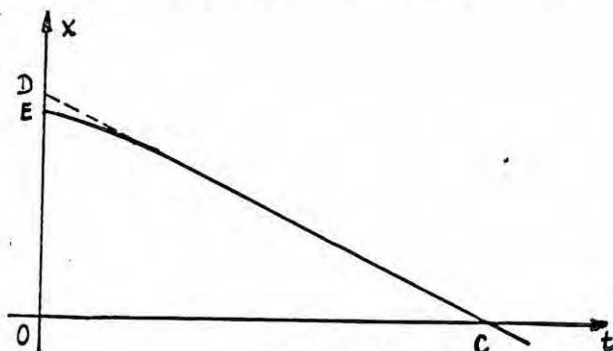
$$(3.171) \quad Q(t)|_{t_0}^{t_1} = K\theta(t)|_{t_0}^{t_1} + K\beta \int_{t_0}^{t_1} \theta(t) dt$$

lub

$$(3.172) \quad Q(t)|_{t_0}^{t_1} = K\theta(t)|_{t_0}^{t_1} + G \int_{t_0}^{t_1} \theta(t) dt$$

gdzie $Q(t)|_{t_0}^{t_1}$ - ilość ciepła wydzielonego w kalorymetrze w przedziale czasu $\langle t_0, t_1 \rangle$; $\theta(t)|_{t_0}^{t_1}$ - przyrost temperatury θ w przedziale czasu $\langle t_0, t_1 \rangle$; K - pojemność cieplna kalorymetru; β - stała oziębiania; $G = K\beta$ - współczynnik strat ciepłych kalorymetru.

Jeżeli w początkowej części wykresu (rys. 3-14) w układzie współrzędnych (t, x) występuje zagięcie, to układ kaloryme-



Rys. 3-14

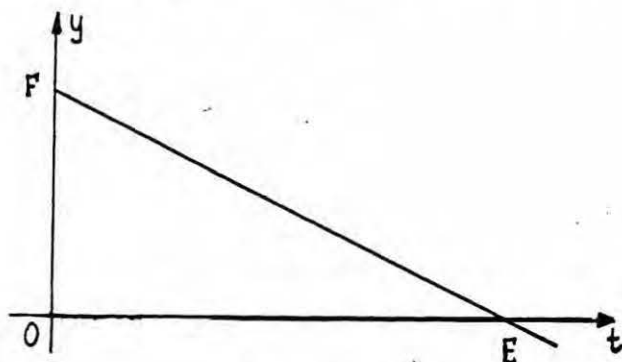
tryczny może stanowić liniowy układ inercyjny conajmniej rzędu drugiego. Aby stwierdzić, czy rzeczywiście kalorymetr stanowi liniowy układ inercyjny rzędu drugiego, oblicza się następujące wielkości pomocnicze

$$(3.173) \quad M_1 = a/b, \quad A_1 = e^a$$

gdzie a - różnica odciętych punktów O i C ; b - różnica rzędnych punktów O i D , a następnie oblicza się wartość wyrażenia

$$(3.174) \quad y(t) = \ln|\theta(t) - A_1 e^{-t/M_1}|$$

Jeżeli w układzie współrzędnych (t, y) wykresem jest półprosta (rys. 3-15) w całym zakresie zmian w czasie t temperatury θ , to można przyjąć, że kalorymetr stanowi liniowy układ

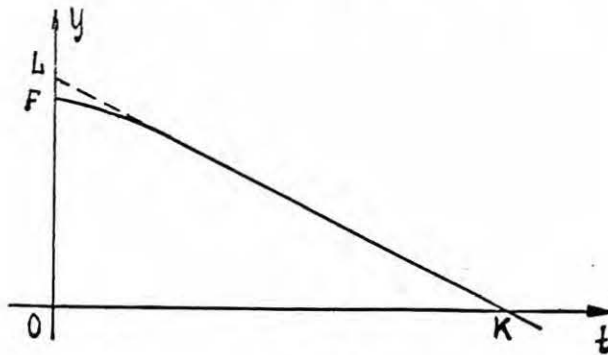


Rys. 3-15

inercyjny rzędu drugiego. Wtedy w celu określenia dowolnego efektu cieplnego scharakteryzowanego funkcją $Q(t)$ wytwarzanego w kalorymetrze, zgodnie ze wzorem (3.161), stosuje się następującą zależność

$$(3.175) \quad Q(t) \Big|_{t_0}^{t_1} = \left\{ M_1 M_2 \dot{\theta}(t) \Big|_{t_0}^{t_1} + (M_1 + M_2) \theta(t) \Big|_{t_0}^{t_1} + \int_{t_0}^{t_1} \theta(t) dt \right\} G$$

Jeżeli w początkowej części wykresu (rys. 3-16) w układzie współrzędnych (t, y) występuje zagięcie, to kalorymetr może stanowić liniowy układ inercyjny conajmniej rzędu trzeciego.



Rys. 3-16

Aby stwierdzić, czy rzeczywiście kalorymetr stanowi liniowy układ inercyjny rzędu trzeciego, oblicza się następujące wielkości pomocnicze

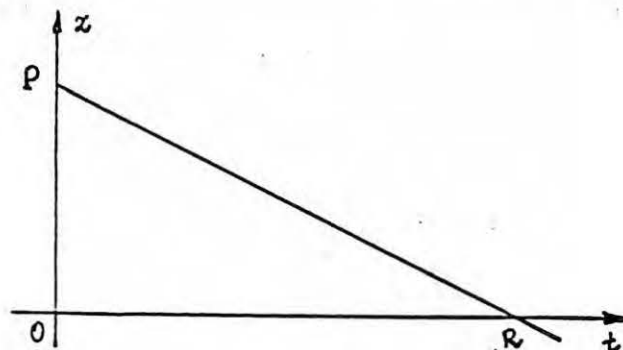
$$(3.176) \quad M_2 = c/d, \quad A_2 = e^d$$

gdzie c - różnica odciętych punktów K i 0 ; d - różnica rzędnych punktów L i 0 , a następnie oblicza się wartość wyrażenia

$$(3.177) \quad z(t) = \ln |\theta(t) - A_1 e^{-t/M_1} - A_2 e^{-t/M_2}|$$

gdzie A_1 i M_1 określone są wzorami (3.173).

Jeżeli w układzie współrzędnych (t, z) wykresem jest półprosta (rys. 3-17) w całym zakresie zmian w czasie t tempera-



Rys. 3-17

tury θ , to można przyjąć, że kalorymetr stanowi liniowy układ inercyjny rzędu trzeciego. Wtedy w celu określenia dowolnego efektu cieplnego scharakteryzowanego funkcją $Q(t)$ wytwarzanego w kalorymetrze, stosuje się następującą zależność [55]

$$(3.178) \quad Q(t) \Big|_{t_0}^{t_1} = \{ M_1 M_2 M_3 \ddot{\theta}(t) \Big|_{t_0}^{t_1} + (M_1 M_2 + M_1 M_3 + \\ + M_2 M_3) \dot{\theta}(t) \Big|_{t_0}^{t_1} + (M_1 + M_2 + M_3) \theta(t) \Big|_{t_0}^{t_1} + \int_{t_0}^{t_1} \theta(t) dt \} G$$

W celu określenia ilości ciepła wydzielonego w kalorymetrze, jak wynika z zależności (3.175), należy znać zmierzone wartości temperatury θ , wartość współczynnika strat cieplnych G oraz stałe czasowe M_1 i M_2 kalorymetru lub ich sumę $M_1 + M_2$ i iloczyn $M_1 M_2$. Wartość współczynnika strat cieplnych G wyznacza się znaną metodą [20]. Sumę $M_1 + M_2$ i iloczyn $M_1 M_2$ stałych czasowych M_1 i M_2 kalorymetru, zgodnie z 3.3, można wyznaczyć z układu równań

$$(3.179) \quad a_{10} M_1 M_2 - a_{12} (M_1 + M_2) = a_{11}$$

$$(3.180) \quad a_{20} M_1 M_2 - a_{22} (M_1 + M_2) = a_{21}$$

gdzie

$$(3.181) \quad a_{11} = \int_0^u \theta^2(t) dt$$

$$(3.182) \quad a_{12} = a_{21} = \int_0^u \theta(t) \dot{\theta}(t) dt$$

$$(3.183) \quad a_{22} = \int_0^u \dot{\theta}^2(t) dt$$

$$(3.184) \quad a_{10} = - \int_0^u \theta(t) \ddot{\theta}(t) dt$$

$$(3.185) \quad a_{20} = - \int_0^u \dot{\theta}(t) \ddot{\theta}(t) dt$$

oraz u - okres czasu, w którym obserwowane są zmiany w czasie t temperatury $\theta(t)$.

Przyjmując, że zostało wykonanych $N + 1$ odczytów temperatury co okres czasu Δt i wykorzystując metodę trapezów przy obliczaniu całek występujących we wzorach (3.181) i (3.183), wartości współczynników a_{11} i a_{22} można aproksymować wyrażeniami

$$(3.186) \quad a_{11} = \Delta t \left\{ \sum_{n=0}^N \theta_n^2 - 0.5(\theta_0^2 + \theta_N^2) \right\}$$

$$(3.187) \quad a_{22} = \Delta t \left\{ \sum_{n=0}^N \dot{\theta}_n^2 - 0.5(\dot{\theta}_0^2 + \dot{\theta}_N^2) \right\}$$

gdzie $\theta_n = \theta(n\Delta t)$ - wartość temperatury $\theta(t)$ w chwili $t = n \Delta t$,
 $\dot{\theta}_n = \dot{\theta}(n\Delta t)$ - wartość pierwszej pochodnej temperatury $\theta(t)$ względem czasu t w chwili $t = n \Delta t$.

Całkując przez części, wyrażenia aproksymujące wartości współczynników a_{12} , a_{10} , a_{20} przyjmą odpowiednio postać

$$(3.188) \quad a_{12} = a_{21} = 0.5(\theta_N^2 - \theta_0^2)$$

$$(3.189) \quad a_{10} = \theta_0 \dot{\theta}_0 - \theta_N \dot{\theta}_N + a_{22}$$

$$(3.190) \quad a_{20} = 0.5(\dot{\theta}_0^2 - \dot{\theta}_N^2)$$

Dla określenia pochodnej zmian w czasie temperatury θ przyjmuje się wyrażenie (3.111)

$$(3.191) \quad \dot{\theta}_0 = (\theta_1 - \theta_0) / \Delta t, \quad \dot{\theta}_n = (\theta_{n+1} - \theta_{n-1}) / 2 \Delta t \\ n = 1, 2, 3, \dots$$

Aby wyznaczyć sumę $M_1 + M_2$ i iloczyn $M_1 M_2$ stałych czasowych M_1 i M_2 kalorymetru, należy przyjąć następujący sposób

postępowania:

1. należy wykonać odczyty temperatury θ co przyjęty okres czasu Δt ;
2. obliczyć kwadraty zmierzonych wartości temperatury θ i ich sumę;
3. na podstawie wzoru (3.191) obliczyć wartości pierwszej pochodnej $\dot{\theta}$ zmian temperatury θ względem czasu t , a następnie kwadraty tych wartości i ich sumę;
4. obliczyć wartości współczynników a_{11} , a_{22} , a_{21} , a_{10} , a_{20} odpowiednio na podstawie wzorów (3.186) - (3.190);
5. podstawić otrzymane wartości powyższych współczynników do równań (3.179) i (3.180), a następnie obliczyć sumę $M_1 + M_2$ i iloczyn $M_1 M_2$ stałych czasowych M_1 i M_2 kalorymetru;
6. mając obliczone wartości $M_1 + M_2$ i $M_1 M_2$ oraz znając współczynnik strat cieplnych G można przystąpić do właściwego pomiaru kalorymetrycznego.

Wyznaczenie tych wielkości oraz wartości temperatury $\theta(t)$ w wyniku właściwego pomiaru kalorymetrycznego stanowi podstawę obliczania efektu cieplnego przemiany zgodnie z zależnością (3.175). Mając zmierzone wartości temperatury $\theta(t)$ w wyniku właściwego pomiaru kalorymetrycznego, na podstawie wzoru (3.191) oblicza się wartości pochodnej $\dot{\theta}(t)$ temperatury $\theta(t)$. Aproxymując wartość całki występującej we wzorze (3.175) wyrażeniem

$$(3.192) \quad \int_{t_0}^{t_1} \theta(t) dt = \Delta t \left\{ \sum_{n=0}^N \theta_n - 0.5(\theta_0 + \theta_N) \right\}$$

wzór ten można zapisać w postaci

$$(3.193) \quad Q_N - Q_0 = \{M_1 M_2 (\dot{\theta}_N - \dot{\theta}_0) + (M_1 + M_2)(\theta_N - \theta_0) + \\ + \Delta t \left[\sum_{n=0}^N \theta_n - 0.5(\theta_0 + \theta_N) \right]\} G$$

gdzie $Q_N = Q(N \Delta t)$, $Q_0 = Q(0)$. Podany powyżej sposób postępowania pozwala obliczyć efekt cieplny w przypadku, gdy układ kalorymetryczny można traktować jako system dwóch ciał o konfiguracji podanej na rys. 3-1.

W przypadku, gdy kalorymetr stanowi liniowy układ inercyjny rzędu trzeciego, jak wynika z zależności (3.178), do określenia ilości ciepła wydzielonego w kalorymetrze, należy znać wartości temperatury $\theta(t)$, wartość współczynnika strat cieplnych G oraz stałe czasowe M_1 , M_2 , M_3 kalorymetru lub ich sumę $M_1 + M_2 + M_3$, sumę iloczynów $M_1 M_2 + M_1 M_3 + M_2 M_3$ i iloczyn $M_1 M_2 M_3$. Wartości wyrażeń $M_1 + M_2 + M_3$, $M_1 M_2 + M_1 M_3 + M_2 M_3$, $M_1 M_2 M_3$, zgodnie z 3.3, można wyznaczyć z układu równań

$$(3.194) \quad a_{10} M_1 M_2 M_3 - a_{12} (M_1 M_2 + M_1 M_3 + M_2 M_3) + \\ - a_{13} (M_1 + M_2 + M_3) = a_{11}$$

$$(3.195) \quad a_{20} M_1 M_2 M_3 - a_{22} (M_1 M_2 + M_1 M_3 + M_2 M_3) + \\ - a_{23} (M_1 + M_2 + M_3) = a_{21}$$

$$(3.196) \quad a_{30} M_1 M_2 M_3 - a_{32} (M_1 M_2 + M_1 M_3 + M_2 M_3) + \\ - a_{33} (M_1 + M_2 + M_3) = a_{31}$$

gdzie

$$(3.197) \quad a_{11} = \int_0^u \theta^2(t) dt$$

$$(3.198) \quad a_{12} = a_{21} = \int_0^u \theta(t) \dot{\theta}(t) dt$$

$$(3.199) \quad a_{13} = a_{31} = \int_0^u \theta(t) \ddot{\theta}(t) dt$$

$$(3.200) \quad a_{22} = \int_0^u \dot{\theta}^2(t) dt$$

$$(3.201) \quad a_{23} = a_{32} = \int_0^u \dot{\theta}(t) \ddot{\theta}(t) dt$$

$$(3.202) \quad a_{33} = \int_0^u \ddot{\theta}^2(t) dt$$

$$(3.203) \quad a_{10} = - \int_0^u \theta(t) \dddot{\theta}(t) dt$$

$$(3.204) \quad a_{20} = - \int_0^u \dot{\theta}(t) \dddot{\theta}(t) dt$$

$$(3.205) \quad a_{30} = - \int_0^u \ddot{\theta}(t) \dddot{\theta}(t) dt$$

Przyjmując, że przedział czasu pomiędzy kolejnymi odczytami temperatury θ wynosi Δt oraz wykorzystując metodę trapezów przy obliczaniu wartości całek występujących we wzorach (3.197), (3.200) i (3.202), wartości współczynników a_{11} , a_{22} , a_{33} można aproksymować następującymi wyrażeniami

$$(3.206) \quad a_{11} = \Delta t \left\{ \sum_{n=0}^N \theta_n^2 - 0.5(\theta_0^2 + \theta_N^2) \right\}$$

$$(3.207) \quad a_{22} = \Delta t \left\{ \sum_{n=0}^N \dot{\theta}_n^2 - 0.5(\dot{\theta}_0^2 + \dot{\theta}_N^2) \right\}$$

$$(3.208) \quad a_{33} = \Delta t \left\{ \sum_{n=0}^N \ddot{\theta}_n^2 - 0.5(\ddot{\theta}_0^2 + \ddot{\theta}_N^2) \right\}$$

gdzie $\ddot{\theta}_n = \ddot{\theta}(n \Delta t)$ - wartości drugiej pochodnej temperatury θ względem czasu t w chwili $t = n\Delta t$. Natomiast pozostałe symbole oznaczają to samo co poprzednio.

Całkując przez części, wyrażenia aproksymujące wartości współczynników a_{12} , a_{13} , a_{23} , a_{10} , a_{20} , a_{30} przyjmują odpowiednio postać

$$(3.209) \quad a_{12} = a_{21} = 0.5(\theta_N^2 - \theta_0^2)$$

$$(3.210) \quad a_{13} = a_{31} = \theta_N \dot{\theta}_N - \theta_0 \dot{\theta}_0 - a_{22}$$

$$(3.211) \quad a_{23} = a_{32} = 0.5(\dot{\theta}_0^2 - \dot{\theta}_N^2)$$

$$(3.212) \quad a_{10} = \theta_0 \ddot{\theta}_0 - \theta_N \ddot{\theta}_N + a_{23}$$

$$(3.213) \quad a_{20} = \dot{\theta}_0 \ddot{\theta}_0 - \dot{\theta}_N \ddot{\theta}_N + a_{33}$$

$$(3.214) \quad a_{30} = 0.5(\ddot{\theta}_0^2 - \ddot{\theta}_N^2)$$

Dla określenia wartości pierwszej pochodnej $\dot{\theta}(t)$ zmian w czasie t temperatury $\theta(t)$ przyjmuje się wzór (3.191), natomiast dla określenia wartości drugiej pochodnej $\ddot{\theta}(t)$ zmian w czasie t temperatury $\theta(t)$, zgodnie z (3.111), wyrażenie

$$(3.215) \quad \ddot{\theta}_0 = (\dot{\theta}_1 - \dot{\theta}_0) / \Delta t, \quad \ddot{\theta}_n = (\dot{\theta}_{n+1} - \dot{\theta}_{n-1}) / 2 \Delta t \\ n = 1, 2, 3, \dots$$

Aby wyznaczyć wartości wielkości $M_1 + M_2 + M_3$, $M_1 M_2 + M_1 M_3 + M_2 M_3$, $M_1 M_2 M_3$, należy przyjąć następujący sposób postępowania:

1. należy wykonać odczyty temperatury θ co przyjęty okres czasu Δt ;
2. obliczyć kwadraty zmierzonych wartości temperatury θ i ich sumę;
3. na podstawie wzoru (3.191) obliczyć wartości pierwszej pochodnej $\dot{\theta}$ zmian temperatury θ względem czasu t , a następnie kwadraty tych wartości i ich sumę;

4. na podstawie wzoru (3.215) obliczyć wartości drugiej pochodnej $\ddot{\theta}$ zmian temperatury θ względem czasu t , a następnie kwadraty tych wartości i ich sumę;

5. na podstawie wzorów (3.206) - (3.214) obliczyć wartości współczynników a_{11} , a_{12} , a_{13} , a_{10} , a_{22} , a_{23} , a_{20} , a_{33} , a_{30} ;

6. podstawić otrzymane wartości powyższych współczynników do równań (3.194) - (3.196), a następnie obliczyć sumę $M_1 + M_2 + M_3$, sumę iloczynów $M_1M_2 + M_1M_3 + M_2M_3$ i iloczyn $M_1M_2M_3$ stałych czasowych M_1 , M_2 , M_3 kalorymetru.

Mając obliczone wartości wielkości $M_1 + M_2 + M_3$, $M_1M_2 + M_1M_3 + M_2M_3$, $M_1M_2M_3$ oraz znając współczynnik strat cieplnych G można przystąpić do właściwego pomiaru kalorymetrycznego. W tym celu inicjujemy w naczyniu kalorymetrycznym reakcję i mierzymy zmiany temperatury θ w czasie t zewnętrznej powierzchni naczynia kalorymetrycznego w równych odstępach czasu. Następnie na podstawie zmierzonych wartości temperatury θ i wzoru (3.191) obliczamy wartości pierwszej pochodnej $\dot{\theta}$ względem czasu t tej temperatury, a następnie na podstawie wzoru (3.215) - wartości drugiej pochodnej $\ddot{\theta}$ względem czasu t temperatury θ .

Mając zmierzone wartości temperatury $\theta(t)$ oraz obliczone wartości pochodnych $\dot{\theta}(t)$ i $\ddot{\theta}(t)$ tej temperatury oraz znając uprzednio wyznaczone wartości sumy $M_1 + M_2 + M_3$, sumy iloczynów $M_1M_2 + M_1M_3 + M_2M_3$, iloczynu $M_1M_2M_3$ stałych czasowych M_1 , M_2 , M_3 kalorymetru i znając wartość współczynnika strat cieplnych G , można na podstawie wzoru

$$(3.216) \quad Q_N - Q_0 = \{M_1M_2M_3(\ddot{\theta}_N - \ddot{\theta}_0) + (M_1M_2 + M_1M_3 + M_2M_3)(\dot{\theta}_N - \dot{\theta}_0) + (M_1 + M_2 + M_3)(\theta_N - \theta_0) + \Delta t \left[\sum_{n=0}^N \theta_n - 0.5(\theta_0 + \theta_N) \right] \} G$$

który otrzymuje się ze wzoru (3.178) przez zastąpienie wartości całki wyrażeniem (3.192), wyznaczyć ilość ciepła wydzielonego w kalorymetrze w przedziale czasu $\langle t_0, t_1 \rangle$.

Podany wyżej sposób postępowania przy obliczaniu efektów cieplnych wydzielanych w kalorymetrze stosuje się zarówno w przypadku wyznaczania dynamicznego przebiegu badanego efektu cieplnego jak i wyznaczania całkowitego efektu cieplnego. W przypadku, gdy kalorymetr stanowi liniowy układ inercyjny rzędu drugiego i wyznacza się tylko całkowity efekt cieplny, a pomiar kalorymetryczny jest tak prowadzony, że spełnione są warunki $\theta_0 = \theta_N$ i $\dot{\theta}_0 = \dot{\theta}_N$, to wzór (3.193) upraszcza się do postaci

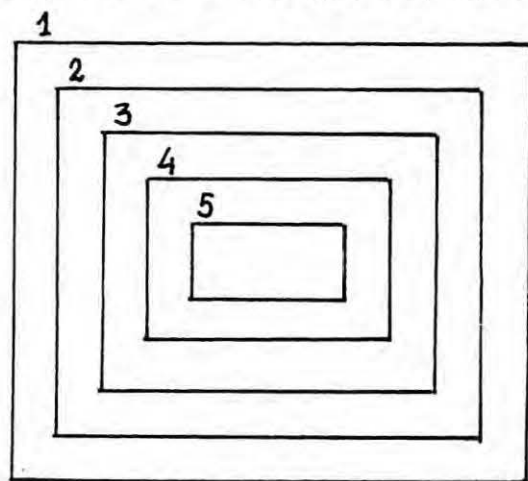
$$(3.217) \quad Q_N - Q_0 = \Delta t \left\{ \sum_{n=0}^N \theta_n - 0.5(\theta_0 + \theta_N) \right\} G$$

Podobnie jest w przypadku, gdy kalorymetr stanowi liniowy układ inercyjny rzędu trzeciego, przy czym musi być dodatkowo spełniony warunek $\ddot{\theta}_0 = \ddot{\theta}_N$.

4. Wybrane zagadnienia termostatowania

Jednym z zagadnień związanych z dokładnością oznaczeń efektów cieplnych jest zapewnienie odpowiednich warunków termostatowania układów kalorymetrycznych. Rozpatrzmy to zagadnienie dla kalorymetrów nieizotermiczno-nieadiabatycznych.

Jak dotychczas do termostatowania tego rodzaju kalorymetrów stosuje się najczęściej regulację dwupołożeniową. Wymaga ona użycia najprostszej aparatury regulacyjnej, np. stykowego termometru rtęciowego lub termoregulatora toulenowo-rtęciowego włączającego układ grzejny termostatu przez przekaźnik. Przy stosowaniu regulatorów specjalnej konstrukcji osiąga się dokładność termostatowania odpowiadającą nawet 10^{-3}°C [1]. Lecz i ta dokładność nie zawsze jest wystarczająca w precyzyjnych pomiarach kalorymetrycznych. Z tego też względu niezwykle często wykorzystuje się przy konstrukcji układów termoregulacji ideę termostatu wielopłaszczyzowego [39] (przykładowo cztery osłony i mikrokalorymetr, rys. 4-1), w którym os-



Rys. 4-1

łona zewnętrzna 1 spełnia rolę termostatu, zaś osłony 2, 3, 4 rolę obiektów inercyjnych tłumiących wahania temperatury. Po-

zwala to przyjąć założenie, że dokładność termostatowania (na osłonie 1) a priori może być niższa od dokładności z jaką powinna być utrzymywana stałość temperatury obiektu 5 (np. mikrokalorymetru).

W wyniku procesu termoregulacji ustali się w układzie ściśle określona temperatura średnia, która zależy od parametrów układu. Temperatura ta jest taka sama dla całego układu (termostatu, osłon, kalorymetru), natomiast wahania temperatury termostatu są różne dla poszczególnych części układu (coraz mniejsze dla osłon 2, 3, 4 i mikrokalorymetru 5).

Ponieważ termostat jest urządzeniem, które podlega oddziaływaniu cieplnemu ośrodka go otaczającego (np. pokój kalorymetryczny) jak również w samym termostacie możliwa jest niezamierzona zmiana warunków jego pracy (np. zmiana mocy cieplnej, zmiana prędkości przepływu i temperatury cieczy chłodzącej, zjawisko parowania cieczy termostatowej itp.), to wszystkie te czynniki mogą powodować zarówno zmianę temperatury średniej jak i wielkości wahań temperatury poszczególnych części. W związku z tym może zaistnieć sytuacja, w której zmiany temperatury średniej termostatu, a tym samym temperatury średniej układu kalorymetrycznego mogą przewyższać maksymalny dopuszczalny zakres wahań temperatury kalorymetru. Przyjmijmy, że wahania temperatury termostatu wynoszą np. 1°C . Przez zastosowanie odpowiedniej liczby osłon inercyjnych można uzyskać w kalorymetrze maksymalne wahania temperatury nawet 10^{-5}C [100], przy danej temperaturze średniej układu kalorymetrycznego. Jeżeli na układ kalorymetryczny działają zakłócenia (zmiana temperatury otoczenia i warunków pracy termostatu), to zarówno wahania temperatury układu (a tym samym

kalorymetru) jak i wartość temperatury średniej mogą ulec zmianie, przy czym wartość zmian temperatury średniej może przewyższać wartość dopuszczalnych wahań temperatury kalorymetru. W związku z tym wydaje się celowym rozpatrzenie wpływu wyżej wymienionych zakłóceń na wartość temperatury średniej układu kalorymetrycznego jak i na wartość maksymalnych wahań temperatury kalorymetru, a także określenie wpływu inercji poszczególnych osłon na te wahania.

Wyznaczanie wartości temperatury średniej termostatu omówiono w 4.1.2, określanie ilościowego wpływu zakłóceń w pracy termostatu podano w 4.1.3, zaś zagadnienie wyznaczania wahań temperatury wewnętrznej części kalorymetru dla większej liczby osłon inercyjnych omówiono w pozostałych punktach tego rozdziału. Wyróżniono przy tym dwa przypadki: a/ gdy układ można rozpatrywać jako układ otwarty [56]; b/ gdy w rozpatrywanym układzie występuje interakcja [51].

4.1. Termostat prosty

Każdy termostat jest układem złożonym, zawierającym szereg elementów stanowiących obiekty inercyjne takich jak np. grzejnik, chłodnicę, czujnik temperatury, ciecz termostatową itp. Pomimo skomplikowanej struktury, wiele termostatów wykazuje własności inercyjne obiektu rzędu pierwszego, a tym samym własności dynamiczne scharakteryzowane są jednoznacznie przez stałą czasową i zmiany temperatury termostatu opisują się modelem dynamicznym scharakteryzowanym następującym równaniem różniczkowym

$$(4.1) \quad T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = f(t)$$

z warunkiem początkowym

$$(4.2) \quad \theta_1(0) = \theta_{10}$$

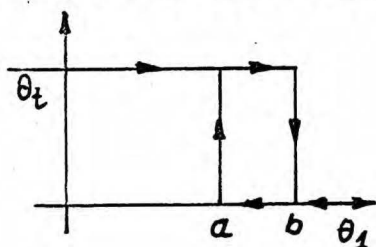
gdzie T_1 - stała czasowa termostatu, $\theta_1(t)$ - funkcja opisująca zmiany w czasie t temperatury termostatu, $f(t)$ - funkcja wymuszająca. Do termostatów opisujących się z dostatecznie dobrą dokładnością (0.01°C) modelem dynamicznym scharakteryzowanym równaniem (4.1), można zaliczyć np. termostat Hoplera [1], termostat KRR [101], termostaty stosowane w kalorymetrach BMR i KRM [60, 73].

4.1.1. Regulacja dwupołożeniowa

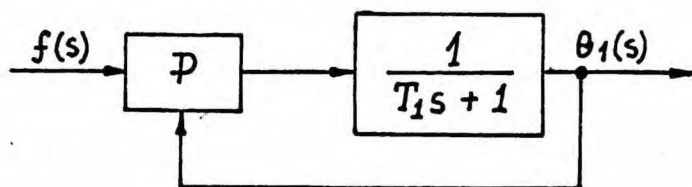
Przyjmijmy, że regulacja temperatury przebiega w systemie regulacji dwupołożeniowej o charakterystyce pokazanej na rys. 4-2. W związku z tym funkcja wymuszająca $f(t)$ określona jest następująco

$$(4.3) \quad f(t) = \begin{cases} \theta_t & \text{dla } \tau_n \leq t < \tau_n + \delta_n \\ 0 & \text{dla } \tau_n + \delta_n \leq t < \tau_{n+1} \end{cases}$$

gdzie $n = 0, 1, 2, \dots$, przy czym $\tau_0 = 0$ oznacza chwilę początkową procesu regulacji; τ_n - chwile czasowe, w których



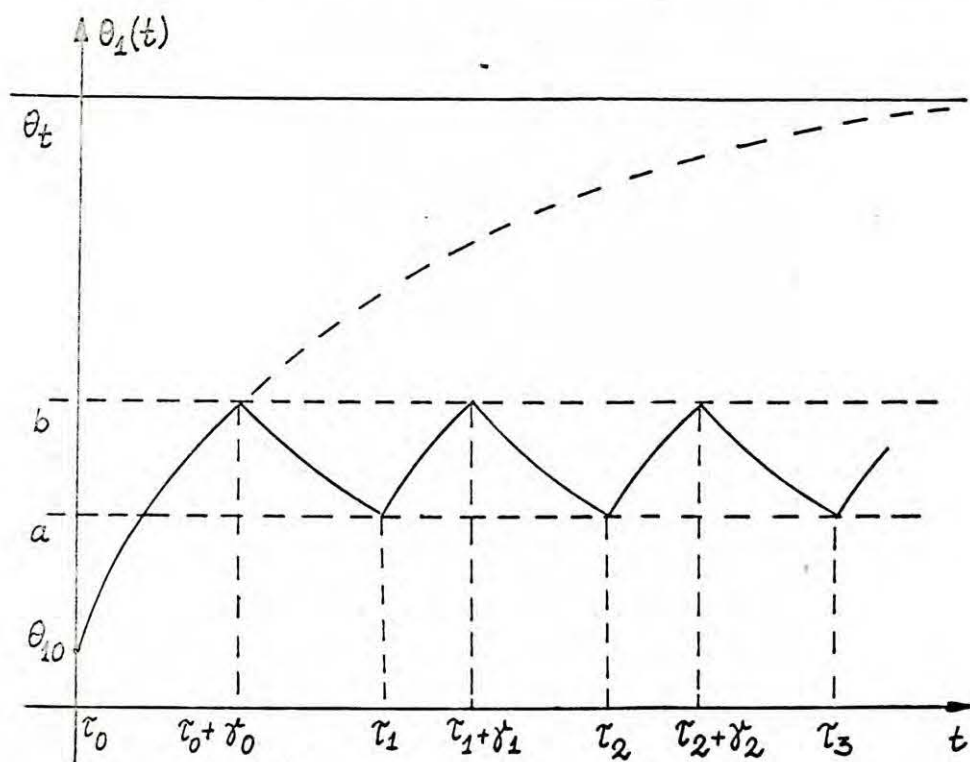
Rys. 4-2



Rys. 4-3

temperatura $\theta_1(t)$ termostatu przyjmuje zadaną wartość a ; $\tau_n + \delta_n$ - chwile czasowe, w których temperatura $\theta_1(t)$ przyjmuje zadaną wartość b ; θ_t - temperatura asymptotyczna termo-

stату przy stale działającym źródle ciepła. Schemat blokowy termostatu prostego wraz z układem regulacji dwupołożeniowej



Rys. 4-4

pokazano na rys. 4-3, gdzie P oznacza przekaźnik o charakterystyce pokazanej na rys. 4-2. W wyniku procesu termoregulacji otrzymuje się przebieg zmian w czasie temperatury $\theta_1(t)$ termostatu jak pokazano na rys. 4-4.

4.1.2. Temperatura średnia termostatu

W celu określenia temperatury średniej termostatu w stanie ustalonym, równanie różniczkowe (4.1) zapiszmy w postaci:

$$1^\circ \text{ dla } \tau_n \leq t < \tau_n + \delta_n, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$(4.4) \quad T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = \theta_t$$

z warunkiem początkowym $\theta_1(\tau_n) = a$;

$$2^\circ \text{ dla } \tau_n + \delta_n \leq t < \tau_{n+1}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$(4.5) \quad T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = 0$$

z warunkiem początkowym $\theta_1(\tau_n + \delta_n) = b$.

Rozwiązaniem równania różniczkowego (4.4) przy warunku początkowym $\theta_1(\tau_n) = a$ jest

$$(4.6) \quad \theta_1(t) = ae^{-(t - \tau_n)/T_1} + \theta_t [1 - e^{-(t - \tau_n)/T_1}]$$

Przyjmując $t = \tau_n + \delta_n$ w rozwiązaniu (4.6) oraz uwzględniając warunek $\theta_1(\tau_n + \delta_n) = b$ i po pewnych przekształceniach, mamy

$$(4.7) \quad \exp(-\delta_n/T_1) = (\theta_t - b)/(\theta_t - a)$$

Rozwiązaniem równania różniczkowego (4.5) przy warunku początkowym $\theta_1(\tau_n + \delta_n) = b$ jest

$$(4.8) \quad \theta_1(t) = be^{-(t - \tau_n - \delta_n)/T_1}$$

Przyjmując $t = \tau_{n+1}$ w rozwiązaniu (4.8) oraz uwzględniając warunek $\theta_1(\tau_{n+1}) = a$ i po pewnych przekształceniach, mamy

$$(4.9) \quad \exp[-(\tau_{n+1} - \tau_n - \delta_n)/T_1] = a/b$$

Wartość temperatury średniej termostatu w stanie ustalonym określimy następująco

$$(4.10) \quad \bar{\theta}_1 = (S_1 + S_2)/(\tau_{n+1} - \tau_n)$$

gdzie

$$(4.11) \quad S_1 = \int_{\tau_n}^{\tau_n + \delta_n} \theta_1(t) dt$$

$$(4.12) \quad S_2 = \int_{\tau_n + \delta_n}^{\tau_{n+1}} \theta_1(t) dt$$

Uwzględniając rozwiązanie (4.6), wartość całki (4.11) wynosi

$$(4.13) \quad S_1 = \theta_t \gamma_n - T_1(\theta_t - a)(1 - e^{-\gamma_n/T_1})$$

lub uwzględniając zależność (4.7), otrzymamy

$$(4.14) \quad S_1 = \theta_t \gamma_n - T_1(b - a)$$

Wartość całki (4.12) po uwzględnieniu rozwiązania 4.8 wynosi

$$(4.15) \quad S_2 = T_1 b [1 - e^{-(\tau_{n+1} - \tau_n - \gamma_n)/T_1}]$$

lub uwzględniając zależność (4.9), otrzymamy

$$(4.16) \quad S_2 = T_1(b - a)$$

Dodając stronami zależności (4.14) i (4.16) oraz uwzględniając wzór (4.10), otrzymamy

$$(4.17) \quad \bar{\theta}_1 = \theta_t \gamma_n / (\tau_{n+1} - \tau_n)$$

lub uwzględniając zależności (4.7) i (4.9), mamy

$$(4.18) \quad \bar{\theta}_1 = \frac{\theta_t \ln [(\theta_t - a)/(\theta_t - b)]}{\ln [(\theta_t - a)/(\theta_t - b)] + \ln(b/a)}$$

Z zależności (4.18) wynika, że w celu określenia wartości temperatury średniej konieczna jest znajomość temperatury asymptotycznej θ_t termostatu oraz zakresu (a, b) zmian temperatury termostatu lub też różnicy $b - a$ i wartości jednej z temperatur a lub b . W przypadku, gdy $a + b = \theta_t$, to zawsze ustali się wartość temperatury średniej równa $0.5\theta_t$, zaś okres grzania γ_n równy jest wtedy okresowi stygnięcia $\tau_{n+1} - \tau_n - \gamma_n$.

4.1.3. Zakłócenia w termostacie prostym

Rozważania poprzednie dotyczyły termostatu, na który nie oddziałują żadne zakłócenia. Obecnie zajmiemy się określe-

niem wpływu zakłóceń na dokładność termostatowania oraz na wartość temperatury średniej termostatu. Niech $r_1(t)$ oznacza zakłócenie, które bezpośrednio oddziałuje na termostat (związane ze zmianą warunków pracy termostatu), natomiast $r_2(t)$ - zakłócenie, które oddziałuje na termostat poprzez zmianę warunków otoczenia termostatu.

Niech rozpatrywany termostat opisuje się modelem dynamicznym scharakteryzowanym następującymi równaniami różniczkowymi

$$(4.19) \quad T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = f(t) + r_1(t) + r_2(t)$$

$$(4.20) \quad Z_1 \dot{r}_1(t) + r_1(t) = V_t^I$$

$$(4.21) \quad Z_2 \dot{r}_2(t) + r_2(t) = V_t^II$$

z warunkami początkowymi

$$(4.22) \quad \theta_1(0) = \theta_{10}, \quad r_1(0) = 0, \quad r_2(0) = 0$$

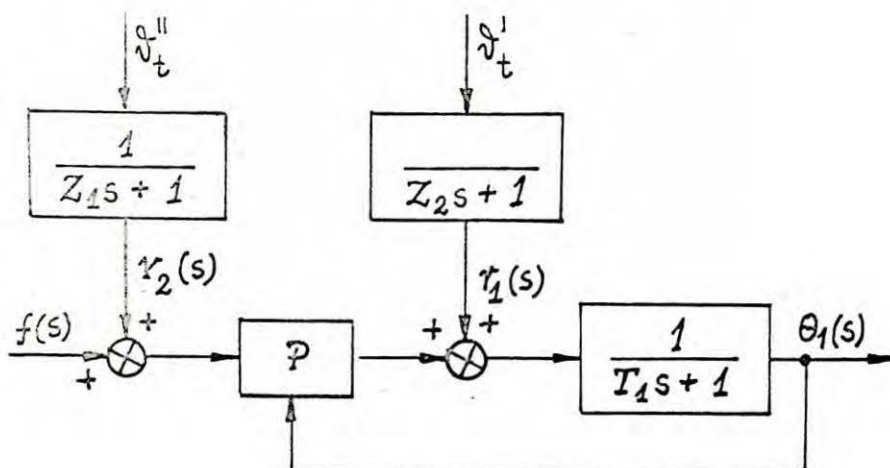
Funkcja $f(t)$ może przyjmować dwie wartości: 0 lub θ_t . Natomiast funkcja $g(t) = f(t) + r_1(t) + r_2(t)$ określona jest następująco

$$(4.23) \quad g(t) = \begin{cases} \theta_t + r_1(t) + r_2(t) & \text{dla } \tau_n \leq t < \tau_n + \delta_n \\ r_1(t) & \text{dla } \tau_n + \delta_n \leq t < \tau_{n+1} \end{cases}$$

Schemat blokowy wyżej omówionego termostatu pokazano na rys. 4-5.

Obecnie wyprowadzona zostanie zależność opisująca wartość temperatury średniej termostatu w funkcji zakłóceń oddziałujących na ten układ. Rozważania ograniczone zostaną do warunków w stanie ustalonym. Wartość temperatury średniej termostatu określona jest wzorem (4.10). W celu określenia wartości całek (4.11) i (4.12) wyznaczone zostaną rozwiązania

równania (4.19) w warunkach stanu ustalonego.



Rys. 4-5

W warunkach stanu ustalonego równanie różniczkowe (4.19) przyjmuje postać:

$$1^\circ \text{ dla } \tau_n \leq t < \tau_n + \delta_n, \quad n = k, k+1, k+2, \dots$$

$$(4.24) \quad T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = \theta_t + v_t^i + v_t''$$

z warunkiem początkowym $\theta_1(\tau_n) = a$;

$$2^\circ \text{ dla } \tau_n + \delta_n \leq t < \tau_{n+1}, \quad n = k, k+1, k+2, \dots$$

$$(4.25) \quad T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = v_t^i$$

z warunkiem początkowym $\theta_1(\tau_n + \delta_n) = b$.

Rozwiązaniem równania różniczkowego (4.24) przy warunku początkowym $\theta_1(\tau_n) = a$ jest

$$(4.26) \quad \theta_1(t) = a e^{-(t - \tau_n)/T_1} + (\theta_t + v_t^i + v_t'') [1 - e^{-(t - \tau_n)/T_1}]$$

Uwzględniając, że $\theta_1(\tau_n + \delta_n) = b$ oraz rozwiązanie (4.26) i po pewnych przekształceniach, otrzymamy

$$(4.27) \quad \exp(-\delta_n/T_1) = (\theta_t + v_t^i + v_t'' - b) / (\theta_t + v_t^i + v_t'' - a)$$

Rozwiązaniem równania różniczkowego (4.25) przy warunku początkowym $\Theta_1(\tau_n + \delta_n) = b$ jest

$$(4.28) \quad \Theta_1(t) = be^{-\frac{(t - \tau_n - \delta_n)}{T_1}} + \\ + V_t' [1 - e^{-\frac{(t - \tau_n - \delta_n)}{T_1}}]$$

Uwzględniając, że $\Theta_1(\tau_{n+1}) = a$ oraz rozwiązanie (4.28) i po pewnych przekształceniach, otrzymamy

$$(4.29) \quad \exp[-\frac{(\tau_{n+1} - \tau_n - \delta_n)}{T_1}] = \frac{(a - V_t')}{(b - V_t')}$$

Korzystając z rozwiązania (4.26) i uwzględniając zależność (4.27), wartość całki (4.11) wynosi

$$(4.30) \quad S_1 = (\Theta_t + V_t' + V_t'')\delta_n - T_1(b - a)$$

Natomiast uwzględniając rozwiązanie (4.28) i zależność (4.29) wartość całki (4.12) wynosi

$$(4.31) \quad S_2 = V_t(\tau_{n+1} - \tau_n - \delta_n) + T_1(b - a)$$

Dodając stronami zależności (4.30) i (4.31) oraz uwzględniając zależności (4.10), (4.27) i (4.28), otrzymamy ostatecznie

$$(4.32) \quad \bar{\Theta}_1(V_t', V_t'') = V_t' + \{(\Theta_t + V_t'') \ln [(\Theta_t + V_t' + V_t'' - a) / (\Theta_t + V_t' + V_t'' - b)]\} / \{\ln [(\Theta_t + V_t' + V_t'' + b) / (\Theta_t + V_t' + V_t'' - b)] + \ln [(b - V_t') / (a - V_t')]\}$$

Równanie (4.32) pozwala obliczyć temperaturę średnią termostatu, która gdy w układzie kalorymetrycznym nie występują mosty cieplne do otoczenia, jest temperaturą średnią układu. Zmiana temperatury średniej termostatu powoduje tym samym zmianę temperatury średniej układu kalorymetrycznego. Oznaczmy tę różnicę przez $\Delta = \bar{\Theta}_1(V_t', V_t'') - \bar{\Theta}_1(0, 0)$. Ze względu na dokładność pomiaru żąda się by $|\Delta| \leq \varepsilon$. Jeśli wielkość ε jest

zadana, to V_t' i V_t'' nie mogą zmieniać się dowolnie, a muszą spełniać warunek $|\Delta| \leq \varepsilon$. Warunek ten daje pewien obszar dopuszczalnych zmian V_t' i V_t'' , a tym samym $r_1(t)$ i $r_2(t)$.

W celu określenia ilościowego wpływu zakłóceń $r_1(t)$ i $r_2(t)$ na zmianę wartości temperatury średniej termostatu o parametrach $a = 5.18^\circ\text{C}$, $b = 6.18^\circ\text{C}$, $\theta_t = 21.50^\circ\text{C}$ [85], prze-

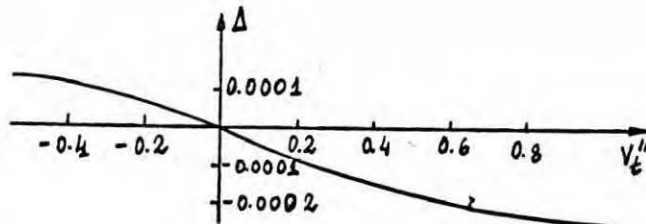
Tab. 4-1, $V_t'' = 0$

V_t'	$\bar{\theta}_1$	Δ
-0.4	5.67163	0.00107
-0.2	5.67104	0.00048
0.0	5.67056	0.00000
0.2	5.66994	-0.00062
0.4	5.66926	-0.00130
0.6	5.66861	-0.00195
0.8	5.66792	-0.00264

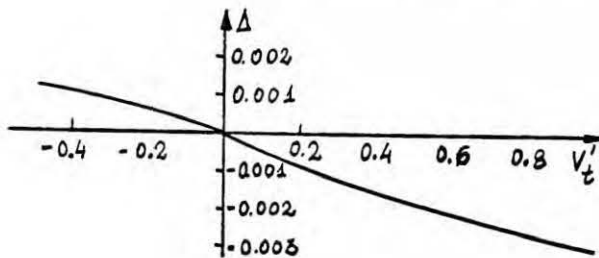
Tab. 4-2, $V_t' = 0$

V_t''	$\bar{\theta}_1$	Δ
-0.4	5.67067	0.00011
-0.2	5.67061	0.00005
0.0	5.67056	0.00000
0.2	5.67049	-0.00007
0.4	5.67039	-0.00017
0.6	5.67037	-0.00019
0.8	5.67034	-0.00022

prowadzono obliczenia dla różnych wartości V_t' i V_t'' . Wyniki obliczeń podano w tab. 4-1 i 4-2 oraz zilustrowano je na rys.



Rys. 4-6



Rys. 4-7

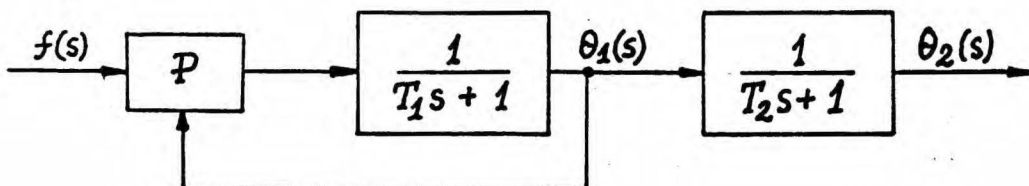
4-6 i 4-7. Jak wynika z tab. 4-1 w przypadku, gdy zakłócenie $r_1(t)$ zmienia się np. w przedziale $(-0.4^\circ\text{C}, 0.4^\circ\text{C})$, to zmiany wartości temperatury średniej termostatu są rzędu 0.001°C ; dla tego samego przedziału, zakłócenie $r_2(t)$ powoduje zmianę temperatury średniej termostatu rzędu 0.0002°C . Daje się zauważyć, że większy wpływ na zmianę wartości temperatury średniej termostatu ma zakłócenie $r_1(t)$ niż $r_2(t)$.

4.2. Zmiany temperatury kalorymetru spowodowane działaniem termostatu

4.2.1. Zmiany temperatury kalorymetru w układzie termostat-kalorymetr

Poniżej podano rozważania mające na celu określenie ilościowych zależności wpływu wahań temperatury termostatu na wahania temperatury kalorymetru. Rozważania te przeprowadzono dla układu otwartego [56]. Dotyczą one przypadku, gdy kalorymetr stanowi obiekt termicznie bierny i znajduje się w stanie ustalonym.

Niech układ termostat-kalorymetr, którego schemat blokowy pokazano na rys. 4-8, opisuje się modelem dynamicznym schara-



Rys. 4-8

kteryzowanym następującymi równaniami różniczkowymi

$$(4.33) \quad T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = f(t)$$

$$(4.34) \quad T_2 \dot{\theta}_2(t) + \theta_2(t) = \theta_1(t)$$

z warunkami początkowymi

$$(4.35) \quad \theta_1(0) = \theta_{10}$$

$$(4.36) \quad \theta_2(0) = \theta_{20}$$

gdzie T_1 - stała czasowa termostatu, T_2 - stała czasowa kalorymetru, $\theta_1(t)$ - funkcja charakteryzująca zmiany w czasie t temperatury termostatu, $\theta_2(t)$ - funkcja charakteryzująca zmiany w czasie t temperatury kalorymetru. Funkcja $f(t)$ określona jest wzorem (4.3).

Celem niżej przeprowadzonych rozważań jest podanie ilościowej metody określania wielkości wahań v_2 temperatury $\theta_2(t)$ kalorymetru w stanie ustalonym, które spowodowane są wahaniami temperatury $\theta_1(t)$ termostatu. Określmy te wahania w jednym cyklu (τ_n, τ_{n+1}) jako

$$(4.37) \quad v_2 = v_2' - v_2''$$

gdzie

$$(4.38) \quad v_2' = \max_t \theta_2(t), \quad v_2'' = \min_t \theta_2(t)$$

W celu określenia zmian w czasie temperatury $\theta_1(t)$ termostatu, równanie różniczkowe (4.33), uwzględniając warunek początkowy (4.35) i zależność (4.3), można zapisać w postaci:

$$1^\circ \text{ dla } \tau_0 \leq t < \tau_0 + \gamma_0$$

$$(4.39) \quad T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = \theta_t$$

z warunkiem początkowym $\theta_1(\tau_0) = \theta_{10}$;

$$2^\circ \text{ dla } \tau_n \leq t < \tau_n + \gamma_n, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$(4.40) \quad T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = \theta_t$$

z warunkiem początkowym $\theta_1(\tau_n) = a$;

\exists° dla $\tau_n + \delta_n \leq t < \tau_{n+1}$, $n = 0, 1, 2, \dots$

$$(4.41) \quad T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = 0$$

z warunkiem początkowym $\theta_1(\tau_n + \delta_n) = b$.

Rozwiązaniem równania różniczkowego (4.39) z warunkiem początkowym $\theta_1(\tau_0) = \theta_{10}$ jest

$$(4.42) \quad \theta_1(t) = \theta_t + C_{11} e^{-(t - \tau_0)/T_1}$$

gdzie $C_{11} = \theta_{10} - \theta_t$. Uwzględniając rozwiązanie (4.42) oraz, że $\theta_1(\tau_0 + \delta_0) = b$ i po pewnych przekształceniach, otrzymamy

$$(4.43) \quad \exp(-\delta_0/T_1) = (b - \theta_t)/C_{11}$$

Rozwiązaniem równania różniczkowego (4.40) z warunkiem początkowym $\theta_1(\tau_n) = a$ jest

$$(4.44) \quad \theta_1(t) = \theta_t + A_{11} e^{-(t - \tau_n)/T_1}$$

gdzie $A_{11} = a - \theta_t$. Uwzględniając, że $\theta_1(\tau_n + \delta_n) = b$ i rozwiązanie (4.44) oraz po pewnych przekształceniach, otrzymamy

$$(4.45) \quad \exp(-\delta_n/T_1) = (b - \theta_t)/A_{11} = R_1$$

Rozwiązaniem równania różniczkowego (4.41) z warunkiem początkowym $\theta_1(\tau_n + \delta_n) = b$ jest

$$(4.46) \quad \theta_1(t) = B_{11} e^{-(t - \tau_n - \delta_n)/T_1}$$

gdzie $B_{11} = b$. Uwzględniając, że $\theta_1(\tau_{n+1}) = a$ i rozwiązanie (4.46) oraz po pewnych przekształceniach, otrzymamy

$$(4.47) \quad \exp[-(\tau_{n+1} - \tau_n - \delta_n)/T_1] = a/B_{11} = R_2$$

Funkcje (4.42), (4.44) i (4.46) opisują zmiany w czasie temperatury $\theta_1(t)$ termostatu.

W celu określenia zmian w czasie temperatury $\theta_2(t)$ kalorymetru, warunki początkowe dla równania różniczkowego (4.34) można zapisać w postaci:

$$1^\circ \text{ dla } \tau_0 \leq t \leq \tau_0 + \delta_0$$

$$(4.48) \quad \theta_2(\tau_0) = \theta_{20}$$

$$2^\circ \text{ dla } \tau_n \leq t < \tau_n + \delta_n, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$(4.49) \quad \theta_2(\tau_n) = p'_{2,n}$$

$$3^\circ \text{ dla } \tau_n + \delta_n \leq t < \tau_{n+1}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$(4.50) \quad \theta_2(\tau_n + \delta_n) = p''_{2,n}$$

Warunki początkowe (4.49) i (4.50) zostaną wyznaczone w dalszej części rozważań.

Rozwiązaniem równania różniczkowego (4.34) z warunkiem początkowym (4.48), uwzględniając rozwiązanie (4.42) jest

$$(4.51) \quad \theta_2(t) = \theta_t + c_{21} e^{-(t - \tau_0)/T_1} + c_{22} e^{-(t - \tau_0)/T_2}$$

gdzie

$$(4.52) \quad c_{21} = c_{11} T_1 / (T_1 - T_2), \quad c_{22} = \theta_{20} - c_{21} - \theta_t$$

Przyjmując $t = \tau_0 + \delta_0$ w rozwiązaniu (4.51) oraz uwzględniając zależność (4.43), otrzymamy

$$(4.53) \quad \theta_2(\tau_0 + \delta_0) = \theta_t + \frac{c_{21}(b - \theta_t)}{c_{11}} + c_{22} \left(\frac{b - \theta_t}{c_{11}} \right)^{w_2}$$

gdzie $w_2 = T_1/T_2$.

Rozwiązaniem równania różniczkowego (4.34) z warunkiem początkowym (4.49), uwzględniając rozwiązanie (4.44) jest

$$(4.54) \quad \theta_2(t) = \theta_t + A_{21} e^{-(t - \tau_n)/T_1} + A_{22,n} e^{-(t - \tau_n)/T_2}$$

gdzie

$$(4.55) \quad A_{21} = A_{11}T_1/(T_1 - T_2), \quad A_{22,n} = p'_{2,n} - A_{21} - \theta_t$$

Uwzględniając, że $\theta_2(\tau_n + \delta_n) = p''_{2,n}$ i rozwiązanie (4.54) oraz zależności (4.45) i (4.47), otrzymamy

$$(4.56) \quad p''_{2,n} = m'_2 + R_1^w p'_{2,n}$$

gdzie

$$(4.57) \quad m'_2 = \theta_t(1 - R_1^w) + A_{21}(R_1 - R_1^w)$$

Rozwiązaniem równania różniczkowego (4.34) z warunkiem początkowym (4.50), uwzględniając rozwiązanie (4.46) jest

$$(4.58) \quad \theta_2(t) = B_{21}e^{-(t - \tau_n - \delta_n)/T_1} + B_{22,n}e^{-(t - \tau_n - \delta_n)/T_2}$$

gdzie

$$(4.59) \quad B_{21} = B_{11}T_1/(T_1 - T_2), \quad B_{22,n} = p''_{2,n} - B_{21}$$

Uwzględniając, że $\theta_2(\tau_{n+1}) = p'_{2,n+1}$ i rozwiązanie (4.58) oraz zależności (4.47) i (4.59), otrzymamy

$$(4.60) \quad p'_{2,n+1} = m''_2 + R_2^w p''_{2,n}$$

gdzie

$$(4.61) \quad m''_2 = B_{21}(R_2 - R_2^w)$$

Zależności (4.56) i (4.60) tworzą układ liniowych równań różnicowych rzędu pierwszego z warunkiem początkowym (4.53). Rozwiązując ten układ równań, można wyznaczyć warunki początkowe (4.49) i (4.50).

Rugując $p'_{2,n}$ z równań (4.56) i (4.60), otrzymamy następujące równanie różnicowe

$$(4.62) \quad p''_{2,n+1} = m_2 + R_1^w m''_2 + R_2^w p''_{2,n}$$

gdzie $R = R_1 R_2$. Rozwiązaniem równania (4.62), uwzględniając warunek (4.53) jest

$$(4.63) \quad p_{2,n}'' = p_2'' + p_{21} R^{nw_2}$$

gdzie

$$(4.64) \quad p_2'' = (m_2' + m_2'' R_1^{w_2}) / (1 - R^{w_2}), \quad p_{21} = \theta_2(\tau_0 + \delta_0) - p_2''$$

Uwzględniając zależność (4.60) i rozwiązanie (4.63) oraz warunek (4.64), otrzymamy

$$(4.65) \quad p_{2,n}' = p_2' + p_{21} R^{nw_2}$$

gdzie

$$(4.66) \quad p_2' = (m_2'' + m_2' R_2^{w_2}) / (1 - R^{w_2})$$

Rozwiązania (4.51), (4.54) i (4.58) wraz z warunkami początkowymi (4.63) i (4.65) opisują zmiany w czasie temperatury $\theta_2(t)$ kalorymetru w całym rozpatrywanym okresie czasu. W celu określenia zmian w czasie temperatury $\theta_2(t)$ kalorymetru w jednym cyklu (τ_n, τ_{n+1}) w warunkach stanu ustalonego, warunki początkowe (4.49) i (4.50) można wyznaczyć z następującego układu równań algebraicznych

$$(4.67) \quad \begin{aligned} p_2'' &= m_2' + R_1^{w_2} p_2' \\ p_2' &= m_2'' + R_2^{w_2} p_2'' \end{aligned}$$

który otrzymuje się z równań (4.60) i (4.62) przyjmując

$$(4.68) \quad p_2' = \lim_{n \rightarrow \infty} p_{2,n}' = \lim_{n \rightarrow \infty} p_{2,n+1}', \quad p_2'' = \lim_{n \rightarrow \infty} p_{2,n}''$$

Rozwiązaniem układu równań (4.67) są wielkości (4.64) i (4.66). Uwzględniając te wielkości, wyrażenia $A_{22,n}$ i $B_{22,n}$ występujące we wzorach (4.55) i (4.59) przyjmą postać

$$(4.69) \quad A_{22} = p_2' - A_{21} - \Theta_t, \quad B_{22} = p_2'' - B_{21}$$

gdzie

$$(4.70) \quad A_{22} = \lim_{n \rightarrow \infty} A_{22,n}, \quad B_{22} = \lim_{n \rightarrow \infty} B_{22,n}$$

Uwzględniając teraz rozwiązania (4.54) i (4.58) i różniczkując je względem czasu t , a pierwsze pochodne przyrównując do zera, otrzymamy:

$$1^\circ \text{ dla } \tau_n < t < \tau_n + \delta_n$$

$$(4.71) \quad T_1^{-1} A_{11} \varrho_1 + T_2^{-1} A_{22} \varrho_1^{w_2} = 0$$

$$2^\circ \text{ dla } \tau_n + \delta_n < t < \tau_{n+1}$$

$$(4.72) \quad T_1^{-1} B_{11} \varrho_2 + T_2^{-1} B_{22} \varrho_2^{w_2} = 0$$

gdzie

$$(4.73) \quad \varrho_1 = e^{-(t - \tau_n)/T_1}, \quad \varrho_2 = e^{-(t - \tau_n - \delta_n)/T_1}$$

Wyznaczając ϱ_1 i ϱ_2 z równań (4.71) i (4.72), mamy

$$(4.74) \quad \varrho_1 = (-A_{21} T_2 / A_{22} T_1)^{1/(w_2 - 1)}$$

$$(4.75) \quad \varrho_2 = (-B_{21} T_2 / B_{22} T_1)^{1/(w_2 - 1)}$$

Podstawiając zależności (4.74) i (4.75) do rozwiązań (4.54) i (4.58), otrzymamy

$$(4.76) \quad v_2' = \Theta_t + A_{21} \varrho_1 + A_{22} \varrho_1^{w_2}$$

$$(4.77) \quad v_2'' = B_{21} \varrho_2 + B_{22} \varrho_2^{w_2}$$

Odejmując stronami zależności (4.76) i (4.77), otrzymamy wzór [80] na maksymalne wahania v_2 temperatury $\Theta_2(t)$ kalorymetru w jednym cyklu (τ_n, τ_{n+1}) w warunkach stanu ustalonego.

Tab. 4-3

dane

$$a, b, \theta_t, T_1, T_2$$

obliczamy

$$w_2 = T_1/T_2, \quad A_{11} = a - \theta_t, \quad B_{11} = b$$

$$R_1 = (b - \theta_t)/A_{11}, \quad R_2 = a/B_{11}, \quad R = R_1 R_2$$

$$R_1^{w_2},$$

$$R_2^{w_2},$$

$$R^{w_2}$$

$$A_{21} = A_{11} T_1 / (T_1 - T_2), \quad B_{21} = B_{11} T_1 / (T_1 - T_2)$$

$$m_2^I = A_{21} (R_1 - R_1^{w_2}) + \theta_t (1 - R_1^{w_2}), \quad m_2^{II} = B_{21} (R_2 - R_2^{w_2})$$

$$p_2^I = (m_2^{II} + m_2^I R_2^{w_2}) / (1 - R^{w_2}), \quad p_2^{II} = (m_2^I + m_2^{II} R_1^{w_2}) / (1 - R^{w_2})$$

$$A_{22} = p_2^I - A_{21} - \theta_t, \quad B_{22} = p_2^{II} - B_{21}$$

$$\varrho_1 = \left(- A_{21} T_2 / A_{22} T_1 \right)^{1/(w_2 - 1)}$$

$$\varrho_2 = \left(- B_{21} T_2 / B_{22} T_1 \right)^{1/(w_2 - 1)}$$

$$v_2^I = \theta_t + A_{21} \varrho_1 + A_{22} \varrho_1^{w_2}, \quad v_2^{II} = B_{21} \varrho_2 + B_{22} \varrho_2^{w_2}$$

$$v_2 = v_2^I - v_2^{II}$$

W celu zilustrowania sposobu obliczania wahań v_2 temperatury $\Theta_2(t)$ kalorymetru w warunkach stanu ustalonego w tab.4-3 zestawiono końcowe wzory i podano schemat obliczeń.

Z wyprowadzonych wyżej zależności wynika, że uzyskanie określonych wahań temperatury kalorymetru zależy od wartości parametrów charakteryzujących układ kalorymetryczny. Zależności te wykorzystano do określania wartości wielkości wahań temperatury w kalorymetrze różnicowym typu KRM [73] oraz specjalnie zbudowanym modelowym układzie kalorymetrycznym [102]. Kalorymetr różnicowy charakteryzował się następującymi parametrami: $\Theta_t = 21.50^\circ\text{C}$, $T_1 = 54.2 \text{ min}$, $T_2 = 278.8 \text{ min}$, $a = 5.18^\circ\text{C}$, $b = 5.19^\circ\text{C}$; modelowy układ kalorymetryczny - parametrami: $\Theta_t = 21.50^\circ\text{C}$, $T_1 = 65.5 \text{ min}$, $T_2 = 44.0 \text{ min}$, $a = 5.18^\circ\text{C}$, $b = 6.18^\circ\text{C}$. Szczegółowe omówienie wpływu poszczególnych parametrów układu na wielkość wahań temperatury kalorymetru podano w pracach [83, 84].

4.2.2. Analiza przebiegu zmian temperatury w układzie termostat-osłona-kalorymetr

Poprzednio wykazano, że zwiększenie wartości stałej czasowej kalorymetru powoduje zmniejszenie wahań temperatury kalorymetru, przy tych samych parametrach termostatu. Podobny wpływ na zmniejszenie wahań temperatury kalorymetru wywierają wewnętrzne osłony inercyjne umieszczone pomiędzy termostatem i kalorymetrem [82, 103].

Poniżej przykładowo rozpatrzmy układ złożony z termostatu, jednej z osłon i kalorymetru. Układ ten, którego schemat blokowy pokazano na rys. 4-9, opisuje się modelem dynamicznym scharakteryzowanym następującymi równaniami różniczkowymi

$$(4.78) \quad T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) = f(t)$$

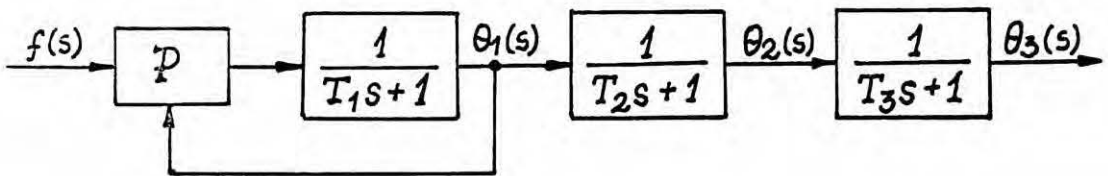
$$(4.79) \quad T_2 \dot{\theta}_2(t) + \theta_2(t) = \theta_1(t)$$

$$(4.80) \quad T_3 \dot{\theta}_3(t) + \theta_3(t) = \theta_2(t)$$

z warunkami początkowymi

$$(4.81) \quad \theta_1(0) = \theta_{10}, \quad \theta_2(0) = \theta_{20}, \quad \theta_3(0) = \theta_{30}$$

gdzie T_1 - stała czasowa termostatu, T_2 - stała czasowa osłony, T_3 - stała czasowa kalorymetru, $\theta_1(t)$ - funkcja opisująca



Rys. 4-9

zmiany w czasie temperatury termostatu, $\theta_2(t)$ - funkcja opisująca zmiany w czasie temperatury osłony, $\theta_3(t)$ - funkcja opisująca zmiany w czasie temperatury kalorymetru. Funkcja $f(t)$ określona jest wzorem (4.3).

Celem niżej przeprowadzonych rozważań jest podanie ilościowej metody określania wielkości wahań v_3 temperatury $\theta_3(t)$ kalorymetru w stanie ustalonym, które spowodowane są wahaniami temperatury $\theta_1(t)$ termostatu. Określmy te wahania w jednym cyklu (τ_n, τ_{n+1}) jako

$$(4.82) \quad v_3 = v_3^I - v_3^{II}$$

gdzie

$$(4.83) \quad v_3^I = \max_t \theta_3(t), \quad v_3^{II} = \min_t \theta_3(t)$$

Z punktu widzenia przyjętego modelu dynamicznego zmiany w czasie temperatury $\theta_1(t)$ termostatu dla układu termostat--osłona--kalorymetr będą się opisywały takimi samymi zależnościami

mi jak zmiany w czasie temperatury $\theta_1(t)$ termostatu dla układu termostat-kalorymetr. Podobnie zmiany w czasie temperatury $\theta_2(t)$ osłony dla układu termostat-osłona-kalorymetr będą się opisywały takimi samymi zależnościami jak zmiany w czasie temperatury $\theta_2(t)$ kalorymetru dla układu termostat--kalorymetr. A zatem w dalszych rozważaniach możemy wykorzystać zależności uprzednio wyprowadzone w 4.2.1, przy czym $\theta_2(t)$ będzie teraz oznaczać zmiany w czasie temperatury osłony.

W celu określenia zmian w czasie temperatury $\theta_3(t)$ kalorymetru, warunki początkowe dla równania (4.80) można zapisać w postaci:

$$1^\circ \text{ dla } \tau_0 \leq t < \tau_0 + \delta_0$$

$$(4.84) \quad \theta_3(\tau_0) = \theta_{30}$$

$$2^\circ \text{ dla } \tau_n \leq t < \tau_n + \delta_n, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$(4.85) \quad \theta_3(\tau_n) = p'_{3,n}$$

$$3^\circ \text{ dla } \tau_n + \delta_n \leq t < \tau_{n+1}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$(4.86) \quad \theta_3(\tau_n + \delta_n) = p''_{3,n}$$

Warunki początkowe (4.85) i (4.86) zostaną wyznaczone w dalszej części rozważań.

Rozwiązaniem równania różniczkowego (4.80) z warunkiem początkowym (4.84), uwzględniając rozwiązanie (4.51) jest

$$(4.87) \quad \theta_3(t) = \theta_t + c_{31} e^{-(t - \tau_0)/T_1} + \\ + c_{32} e^{-(t - \tau_0)/T_2} + c_{33} e^{-(t - \tau_0)/T_3}$$

gdzie

$$(4.88) \quad c_{31} = c_{21} T_1 / (T_1 - T_3), \quad c_{32} = c_{22} T_2 / (T_2 - T_3) \\ c_{33} = \theta_{30} - c_{31} - c_{32} - \theta_t$$

Przyjmując $t = \tau_0 + \delta_0$ w rozwiązaniu (4.87) oraz uwzględniając zależność (4.43), otrzymamy

$$(4.89) \quad \theta_3(\tau_0 + \delta_0) = \theta_t + c_{31}(b - \theta_t)/c_{11} + \\ + c_{32}[(b - \theta_t)/c_{11}]^{w_2} + c_{33}[(b - \theta_t)/c_{11}]^{w_3}$$

gdzie $w_2 = T_1/T_2$ i $w_3 = T_1/T_3$.

Rozwiązaniem równania różniczkowego (4.80) z warunkiem początkowym (4.85), uwzględniając rozwiązanie (4.54) jest

$$(4.90) \quad \theta_3(t) = \theta_t + A_{31}e^{-(t - \tau_n)/T_1} + \\ + A_{32,n}e^{-(t - \tau_n)/T_2} + A_{33,n}e^{-(t - \tau_n)/T_3}$$

gdzie

$$(4.91) \quad A_{31} = A_{21}T_1/(T_1 - T_3), \quad A_{32,n} = A_{22,n}T_2/(T_2 - T_3) \\ A_{33,n} = p'_{3,n} - A_{31} - A_{32,n} - \theta_t$$

Uwzględniając, że $\theta_3(\tau_n + \delta_n) = p'_{3,n}$ i rozwiązanie (4.90) oraz zależności (4.45) i (4.91), otrzymamy

$$(4.92) \quad p''_{3,n} = m'_{3,n} + R_1^{w_3} p'_{3,n}$$

gdzie

$$(4.93) \quad m'_{3,n} = \theta_t(1 - R_1^{w_3}) + A_{31}(R_1 - R_1^{w_3}) + A_{32,n}(R_1^{w_2} - R_1^{w_3})$$

Rozwiązaniem równania różniczkowego (4.80) z warunkiem początkowym (4.86), uwzględniając rozwiązanie (4.58) jest

$$(4.94) \quad \theta_3(t) = B_{31}e^{-(t - \tau_n - \delta_n)/T_1} + \\ + B_{32,n}e^{-(t - \tau_n - \delta_n)/T_2} + B_{33,n}e^{-(t - \tau_n - \delta_n)/T_3}$$

gdzie

$$(4.95) \quad B_{31} = B_{21}T_1/(T_1 - T_3), \quad B_{32,n} = B_{22,n}T_2/(T_2 - T_3)$$

$$B_{33,n} = p_{3,n} - B_{31} - B_{32,n}$$

Uwzględniając, że $\theta_3(\tau_{n+1}) = p'_{3,n+1}$ i rozwiązanie (4.94) oraz zależności (4.47) i (4.95), otrzymamy

$$(4.96) \quad p'_{3,n+1} = m''_{3,n} + R_2^{w_3} p''_{3,n}$$

gdzie

$$(4.97) \quad m''_{3,n} = B_{21}(R_2 - R_2^{w_3}) + B_{32,n}(R_2^{w_2} - R_2^{w_3})$$

Zależności (4.92) i (4.96) ze względu na $p'_{3,n}$ i $p''_{3,n}$ tworzą układ liniowych równań różnicowych rzędu pierwszego o zmiennych współczynnikach z warunkiem początkowym (4.89). Uwzględniając rozwiązania (4.63) i (4.65) oraz rozwiązując ten układ równań, można wyznaczyć warunki początkowe (4.85) i (4.86). Rozwiązania (4.87), (4.90) i (4.94) opisują zmiany w czasie temperatury $\theta_3(t)$ kalorymetru.

Jeżeli interesują nas tylko zmiany w czasie temperatury $\theta_3(t)$ kalorymetru w jednym cyklu (τ_n, τ_{n+1}) w warunkach stanu ustalonego, to warunki początkowe (4.85) i (4.86) można wyznaczyć z układu równań

$$(4.98) \quad \begin{aligned} p''_{3,n} &= m'_{3,n} + R_1^{w_3} p'_{3,n} \\ p'_{3,n} &= m''_{3,n} + R_2^{w_3} p''_{3,n} \end{aligned}$$

który otrzymuje się z równań (4.92) i (4.96) przyjmując

$$(4.99) \quad \begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} p'_{3,n} &= p'_3, & \lim_{n \rightarrow \infty} p''_{3,n} &= p''_3 \\ \lim_{n \rightarrow \infty} m'_{3,n} &= m'_3, & \lim_{n \rightarrow \infty} m''_{3,n} &= m''_3 \end{aligned}$$

Rozwiązaniem układu równań (4.98) jest

$$(4.100) \quad p_3' = (m_3'' + m_3' R_2^{w_3}) / (1 - R^{w_3})$$

$$p_3'' = (m_3' + m_3'' R_1^{w_3}) / (1 - R^{w_3})$$

Uwzględniając rozwiązanie (4.100), współczynniki $A_{33,n}$ i $B_{33,n}$ przyjmą postać

$$(4.101) \quad A_{33} = p_3' - A_{31} - A_{32} - \theta_t, \quad B_{33} = p_3'' - B_{31} - B_{32}$$

Uwzględniając rozwiązania (4.90) i (4.94) i różniczkując je względem czasu t , a pierwsze pochodne przyrównując do zera, otrzymamy następujące równania:

$$(4.102) \quad T_1^{-1} A_{31} \varrho_1 + T_2^{-1} A_{32} \varrho_1^{w_2} + T_3^{-1} A_{33} \varrho_1^{w_3} = 0$$

$$(4.103) \quad T_1^{-1} B_{31} \varrho_2 + T_2^{-1} B_{32} \varrho_2^{w_2} + T_3^{-1} B_{33} \varrho_2^{w_3} = 0$$

gdzie ϱ_1 i ϱ_2 określone są wzorami (4.75). Rozwiązując równania (4.102) i (4.103) względem ϱ_1 i ϱ_2 , a otrzymane wyniki podstawiając do wzorów (4.90) i (4.94), otrzymamy

$$(4.104) \quad v_3' = \theta_t + A_{31} \varrho_1 + A_{32} \varrho_1^{w_2} + A_{33} \varrho_1^{w_3}$$

$$(4.105) \quad v_3'' = B_{31} \varrho_2 + B_{32} \varrho_2^{w_2} + B_{33} \varrho_2^{w_3}$$

Odejmując stronami zależności (4.104) i (4.105), otrzymamy wzór [81] na maksymalne wahania v_3 temperatury $\theta_3(t)$ kalorymetru w jednym cyklu (τ_n, τ_{n+1}) w warunkach stanu ustalonego.

Aby zilustrować sposób obliczania wahań v_3 temperatury $\theta_3(t)$ kalorymetru w warunkach stanu ustalonego, podano w tab. 4-4 końcowe wzory i schemat obliczeń. Wzory te wykorzystano do obliczania wahań temperatury w układzie kalorymetrycznym złożonym z termostatu, osłony i kalorymetru. Układ ten [100] służący do pomiaru ciepła hydratacji cementu charakteryzował

Tab. 4-4

dane

$$a, b, \Theta_t, T_1, T_2, T_3$$

obliczamy

$$w_2 = T_1/T_2, \quad w_3 = T_1/T_3, \quad A_{11} = a - \Theta_t, \quad B_{11} = b$$

$$R_1 = (b - \Theta_t)/A_{11}, \quad R_2 = a/B_{11}, \quad R = R_1 R_2$$

$$R_1^{w_2}, \quad R_1^{w_3}, \quad R_2^{w_2}, \quad R_2^{w_3}, \quad R^{w_2}, \quad R^{w_3}$$

$$A_{21} = A_{11} T_1 / (T_1 - T_2), \quad A_{31} = A_{21} T_1 / (T_1 - T_3)$$

$$B_{21} = B_{11} T_1 / (T_1 - T_2), \quad B_{31} = B_{21} T_1 / (T_1 - T_3)$$

$$m_2^i = A_{21} (R_1 - R_1^{w_2}) + \Theta_t (1 - R_1^{w_2})$$

$$m_2^{ii} = B_{21} (R_2 - R_2^{w_2})$$

$$p_2^i = (m_2^{ii} + m_2^i R_2^{w_2}) / (1 - R_2^{w_2})$$

$$p_2^{ii} = (m_2^i + m_2^{ii} R_1^{w_2}) / (1 - R_1^{w_2})$$

$$A_{22} = p_2^i - A_{21} - \Theta_t, \quad B_{22} = p_2^{ii} - B_{21}$$

$$A_{32} = A_{22} T_2 / (T_2 - T_3), \quad B_{32} = B_{22} T_2 / (T_2 - T_3)$$

$$m_3^i = A_{31} (R_1 - R_1^{w_3}) + A_{32} (R_1^{w_2} - R_1^{w_3}) + \Theta_t (1 - R_1^{w_3})$$

Tab. 4-4 (c. d.)

$$m_3'' = B_{31}(R_2 - R_2^{w3}) + B_{32}(R_2^{w2} - R_2^{w3})$$

$$p_3' = (m_3'' + m_3' R_2^{w3}) / (1 - R^{w3})$$

$$p_3'' = (m_3' + m_3'' R_1^{w3}) / (1 - R^{w3})$$

$$A_{33} = p_3' - A_{31} - A_{32} - \Theta_t, \quad B_{33} = p_3'' - B_{31} - B_{32}$$

rozwiązujemy równania

$$T_2 T_3 A_{31} \varrho_1 + T_1 T_3 A_{32} \varrho_1^{w2} + T_1 T_2 A_{33} \varrho_1^{w3} = 0$$

$$T_2 T_3 B_{31} \varrho_2 + T_1 T_3 B_{32} \varrho_2^{w2} + T_1 T_2 B_{33} \varrho_2^{w3} = 0$$

obliczamy

$$v_3' = A_{31} \varrho_1 + A_{32} \varrho_1^{w2} + A_{33} \varrho_1^{w3} + \Theta_t$$

$$v_3'' = B_{31} \varrho_2 + B_{32} \varrho_2^{w2} + B_{33} \varrho_2^{w3}$$

$$v_3 = v_3' - v_3''$$

się następującymi parametrami: $\Theta_t = 11.53^\circ\text{C}$, $T_1 = 18.58 \text{ min}$, $T_2 = 2.0 \text{ min}$, $T_3 = 368.6 \text{ min}$, $a = 4.62^\circ\text{C}$, $b = 4.70^\circ\text{C}$. W wyniku obliczeń przeprowadzonych na maszynie cyfrowej ODRA 1204 otrzymano, że wahania temperatury osłony wynoszą $2 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}$, zaś wahania temperatury kalorymetru są rzędu $64 \cdot 10^{-8} \text{ }^\circ\text{C}$. Z powyższego wynika, że zastosowanie w układzie kalorymetrycznym jednej osłony, nawet o bardzo małej stałej czasowej w znacznym stopniu tłumi wahania temperatury termostatu.

4.3. Zmiany temperatury kalorymetru spowodowane działaniem termostatu w przypadku wzajemnego oddziaływania cieplnego

Rozważania powyższe przeprowadzono przy założeniu, że kalorymetr i wewnętrzne osłony inercyjne nie oddziałują ciepłnie na termostat. Poniżej zostaną wyprowadzone zależności dotyczące wpływu parametrów układu kalorymetrycznego na wielkość wahań temperatury kalorymetru w przypadku wzajemnego ich oddziaływania cieplnego (rozd. 3).

4.3.1. Analiza przebiegu zmian temperatury w układzie termostat-kalorymetr

Rozpatrzmy układ kalorymetryczny termostat-kalorymetr z interakcją, którego schemat blokowy pokazano na rys. 4-10. Niech rozpatrywany układ kalorymetryczny opisuje się modelem dynamicznym scharakteryzowanym następującymi równaniami różniczkowymi

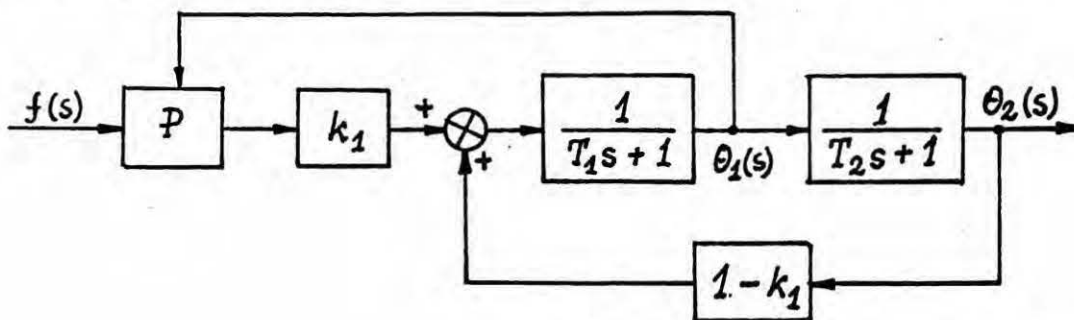
$$(4.106) \quad T_1 \dot{\Theta}_1(t) + \Theta_1(t) = k_1 f(t) + (1 - k_1) \Theta_2(t)$$

$$(4.107) \quad T_2 \dot{\Theta}_2(t) + \Theta_2(t) = \Theta_1(t)$$

z warunkami początkowymi

$$(4.108) \quad \theta_1(0) = \theta_{10}, \quad \theta_2(0) = \theta_{20}$$

gdzie T_1, T_2 - stałe czasowe odpowiednio termostatu i kalorymetru; $\theta_1(t), \theta_2(t)$ - funkcje opisujące zmiany w czasie odpo-



Rys. 4-10

wiednio temperaturę termostatu i kalorymetru; k_1 - współczynnik interakcji.

Celem niżej przeprowadzonych rozważań jest podanie ilościowej metody określania przebiegu zmian w czasie temperatury termostatu i kalorymetru oraz maksymalnych wahań v_2 temperatury kalorymetru w stanie ustalonym spowodowanych wahaniami temperatury termostatu. Maksymalne wahania v_2 temperatury $\theta_2(t)$ kalorymetru okreśmy podobnie jak poprzednio, to znaczy wzorem (4.37).

W celu określenia zmian w czasie temperatury termostatu i temperatury kalorymetru, równania różniczkowe (4.106) i (4.107), uwzględniając warunki początkowe (4.108) oraz zależność (4.3), można zapisać w postaci:

$$(4.109) \quad \begin{aligned} 1^\circ \text{ dla } \tau_0 \leq t < \tau_0 + \delta_0 \\ T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) &= k_1 \theta_t + (1 - k_1) \theta_2(t) \\ T_2 \dot{\theta}_2(t) + \theta_2(t) &= \theta_1(t) \end{aligned}$$

z warunkami początkowymi

$$(4.110) \quad \theta_1(\tau_0) = \theta_{10}, \quad \theta_2(\tau_0) = \theta_{20}$$

2° dla $\tau_n \leq t < \tau_n + \delta_n$, $n = 1, 2, 3, \dots$

$$(4.111) \quad \begin{aligned} T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) &= k_1 \theta_t + (1 - k_1) \theta_2(t) \\ T_2 \dot{\theta}_2(t) + \theta_2(t) &= \theta_1(t) \end{aligned}$$

z warunkami początkowymi

$$(4.112) \quad \theta_1(\tau_n) = a, \quad \theta_2(\tau_n) = p'_{2,n}$$

3° dla $\tau_n + \delta_n \leq t < \tau_{n+1}$, $n = 0, 1, 2, \dots$

$$(4.113) \quad \begin{aligned} T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) &= (1 - k_1) \theta_2(t) \\ T_2 \dot{\theta}_2(t) + \theta_2(t) &= \theta_1(t) \end{aligned}$$

z warunkami początkowymi

$$(4.114) \quad \theta_1(\tau_n + \delta_n) = b, \quad \theta_2(\tau_n + \delta_n) = p''_{2,n}$$

Warunki początkowe $p'_{2,n}$ i $p''_{2,n}$ zostaną wyznaczone w dalszej części pracy.

Rozwiązaniami równań różniczkowych (4.109) są

$$(4.115) \quad \theta_1(t) = \theta_t + m_1 A_{10} e^{-(t - \tau_0)/M_1} + m_2 A_{20} e^{-(t - \tau_0)/M_2}$$

$$\theta_2(t) = \theta_t + A_{10} e^{-(t - \tau_0)/M_1} + A_{20} e^{-(t - \tau_0)/M_2}$$

gdzie M_1 i M_2 są stałymi czasowymi układu i spełniają warunki (3.145) i (3.146) oraz

$$(4.116) \quad m_1 = 1 - T_2/M_1, \quad m_2 = 1 - T_2/M_2$$

Uwzględniając warunki (4.110) i (4.114) oraz rozwiązania (4.115), otrzymamy

$$\theta_{10} = \theta_t + m_1 A_{10} + m_2 A_{20}, \quad p_{2,0}'' = \theta_t + A_{10} x_0 + A_{20} x_0^{w_2} \quad (4.117)$$

$$\theta_{20} = \theta_t + A_{10} + A_{20}, \quad b = m_1 A_{10} x_0 + m_2 A_{20} x_0^{w_2}$$

gdzie

$$(4.118) \quad w_2 = M_1/M_2, \quad x_0 = \exp(-\delta_0/M_1)$$

Z równań (4.117) można wyznaczyć A_{10} , A_{20} , $p_{2,0}''$ i x_0 , a tym samym można określić funkcje (4.115) opisujące zmiany w czasie temperatury $\theta_1(t)$ i $\theta_2(t)$ w przedziale czasu $(\tau_0, \tau_0 + \delta_0)$ oraz czas grzania δ_0 i warunek początkowy $p_{2,0}''$.

Rozwiązaniami równań różniczkowych (4.111) są

$$\begin{aligned} \theta_1(t) &= \theta_t + m_1 A_{1,n} e^{-(t - \tau_n)/M_1} + m_2 A_{2,n} e^{-(t - \tau_n)/M_2} \\ \theta_2(t) &= \theta_t + A_{1,n} e^{-(t - \tau_n)/M_1} + A_{2,n} e^{-(t - \tau_n)/M_2} \end{aligned} \quad (4.119)$$

Przyjmując $t = \tau_n + \delta_n$ i $t = \tau_n$ w rozwiązaniach (4.119) oraz uwzględniając warunki (4.112) i (4.114), otrzymamy

$$a = \theta_t + m_1 A_{1,n} + m_2 A_{2,n}, \quad p_{2,n}'' = \theta_t + A_{1,n} x_n + A_{2,n} x_n^{w_2} \quad (4.120)$$

$$p_{2,n}' = \theta_t + A_{1,n} + A_{2,n}, \quad b = \theta_t + m_1 A_{1,n} x_n + m_2 A_{2,n} x_n^{w_2}$$

gdzie $x_n = \exp(-\delta_n/M_1)$.

Rozwiązaniami równań różniczkowych (4.113) są

$$\begin{aligned} \theta_1(t) &= m_1 B_{1,n} e^{-(t - \tau_n - \delta_n)/M_1} + m_2 B_{2,n} e^{-(t - \tau_n - \delta_n)/M_2} \\ \theta_2(t) &= B_{1,n} e^{-(t - \tau_n - \delta_n)/M_1} + B_{2,n} e^{-(t - \tau_n - \delta_n)/M_2} \end{aligned} \quad (4.121)$$

Przyjmując $t = \tau_n + \delta_n$ i $t = \tau_{n+1}$ w rozwiązaniach (4.121) oraz uwzględniając warunki (4.112) i (4.114), otrzymamy

$$b = m_1 B_{1,n} + m_2 B_{2,n}, \quad p'_{2,n+1} = B_{1,n} y_n + B_{2,n} y_n^{w_2} \quad (4.122)$$

$$a = m_1 B_{1,n} y_n + m_2 B_{2,n} y_n^{w_2}, \quad p''_{2,n} = B_{1,n} + B_{2,n}$$

gdzie $y_n = \exp[-(\tau_{n+1} - \tau_n - \delta_n)/M_1]$. Równania (4.120) i (4.122) ze względu na $p'_{2,n}$, $p''_{2,n}$, $A_{1,n}$, $A_{2,n}$, $B_{1,n}$, $B_{2,n}$, x_n , y_n tworzą nieliniowy układ równań różnicowych z warunkami początkowymi (4.117). Wyznaczając z tych równań $A_{1,n}$, $A_{2,n}$, $B_{1,n}$, $B_{2,n}$, otrzymamy

$$A_{1,n} = [(\theta_t - b) - (\theta_t - a)x_n^{w_2}]/m_1(x_n^{w_2} - x_n)$$

$$A_{2,n} = [(\theta_t - a)x_n - (\theta_t - b)]/m_2(x_n^{w_2} - x_n) \quad (4.123)$$

$$B_{1,n} = (by_n^{w_2} - a)/m_1(y_n^{w_2} - y_n)$$

$$B_{2,n} = (a - by_n)/m_2(y_n^{w_2} - y_n)$$

Rugując $p'_{2,n}$ i $p''_{2,n}$ z równań (4.120) i (4.122), otrzymamy

$$B_{1,n} + B_{2,n} = \theta_t + A_{1,n}x_n + A_{2,n}x_n^{w_2} \quad (4.124)$$

$$B_{1,n}y_n + B_{2,n}y_n^{w_2} = \theta_t + A_{1,n+1} + A_{2,n+1}$$

Podstawiając zależności (4.123) do równań (4.124) oraz po pewnych przekształceniach, ze względu na x_n i y_n otrzymamy następujący nieliniowy układ równań różnicowych

$$\begin{aligned} & [m_2 by_n^{w_2} - m_1 by_n + a(m_1 - m_2)](x_n^{w_2} - x_n) = \\ & = \{(m_2 - m_1)(a - \theta_t)x_n^{w_2+1} + m_1[b - (1 - m_2)\theta_t]x_n^{w_2} + \\ & \quad - m_2[b - (1 - m_2)\theta_t]x_n\}(y_n^{w_2} - y_n) \\ & (4.125) \quad [(m_2 - m_1)by_n^{w_2+1} + m_1ay_n^{w_2} - m_2ay_n](x_{n+1}^{w_2} - x_{n+1}) = \\ & = \{m_2[a - (1 - m_1)\theta_t]x_{n+1}^{w_2} - m_1[a - (1 - m_2)\theta_t]x_{n+1} + \\ & \quad - (m_2 - m_1)(b - \theta_t)\}(y_n^{w_2} - y_n) \end{aligned}$$

z warunkiem początkowym x_0 , który spełnia zależność

$$(4.126) \quad [(\theta_t - \theta_{20}) - (\theta_t - \theta_{10})m_1]m_2x_0^{w_2} + [(\theta_t - \theta_{10})m_2 + (\theta_t - \theta_{20})]m_1x_0 + (m_1 - m_2)(\theta_t - b) = 0$$

Wyznaczając x_n i y_n ($n = 0, 1, 2, \dots$) z równań (4.125), a następnie $A_{1,n}$, $A_{2,n}$, $B_{1,n}$, $B_{2,n}$ na podstawie zależności (4.123) i podstawiając je do rozwiązań (4.115), (4.119) i (4.121), otrzymamy zależności opisujące zmiany w czasie temperatury $\theta_1(t)$ i $\theta_2(t)$ w poszczególnych cyklach (τ_n, τ_{n+1}) .

W warunkach stanu ustalonego można przyjąć $\lim_{n \rightarrow \infty} x_n = x$, $\lim_{n \rightarrow \infty} y_n = y$ i równania (4.125) przyjmą wtedy postać

$$(4.127) \quad \begin{aligned} & [m_2by^{w_2} - m_1by + a(m_1 - m_2)](x^{w_2} - x) = \\ & = \{ (m_2 - m_1)(a - \theta_t)x^{w_2+1} + m_1[b - (1 - m_2)\theta_t]x^{w_2} + \\ & \quad - m_2[b - (1 - m_1)\theta_t]x \} (y^{w_2} - y) \\ & [(m_2 - m_1)by^{w_2+1} + m_1ay^{w_2} - am_2y](x^{w_2} - x) = \\ & = \{ m_2[a - (1 - m_1)\theta_t]x^{w_2} - m_1[a - (1 - m_2)\theta_t]x + \\ & \quad - (m_2 - m_1)(b - \theta_t) \} (y^{w_2} - y) \end{aligned}$$

Rozwiązując równania (4.127) względem x i y , wzory (4.123) przyjmą postać

$$(4.128) \quad \begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} A_{1,n} &= A_1 = [(\theta_t - b) - (\theta_t - a)x^{w_2}]/m_1(x^{w_2} - x) \\ \lim_{n \rightarrow \infty} A_{2,n} &= A_2 = [(\theta_t - a)x - (\theta_t - b)]/m_2(x^{w_2} - x) \\ \lim_{n \rightarrow \infty} B_{1,n} &= B_1 = (by^{w_2} - a)/m_1(y^{w_2} - y) \\ \lim_{n \rightarrow \infty} B_{2,n} &= B_2 = (a - by)/m_2(y^{w_2} - y) \end{aligned}$$

Uwzględniając zależności (4.128), funkcje (4.119) i (4.121) przyjmą odpowiednio postać

$$(4.129) \quad \theta_1(t) = \theta_t + m_1 A_1 e^{-(t - n\tau)/M_1} + m_2 A_2 e^{-(t - n\tau)/M_2}$$

$$(4.130) \quad \theta_2(t) = \theta_t + A_1 e^{-(t - n\tau)/M_1} + A_2 e^{-(t - n\tau)/M_2}$$

$$(4.131) \quad \theta_1(t) = m_1 B_1 e^{-(t - n\tau - \gamma)/M_1} + m_2 B_2 e^{-(t - n\tau - \gamma)/M_2}$$

$$(4.132) \quad \theta_2(t) = B_1 e^{-(t - n\tau - \gamma)/M_1} + B_2 e^{-(t - n\tau - \gamma)/M_2}$$

gdzie

$$(4.133) \quad \gamma = M_1 \ln(1/x), \quad \tau = M_1 \ln(1/xy)$$

przy czym funkcje (4.129) i (4.130) opisują zmiany w przedziale czasu $(n\tau, n\tau + \gamma)$ odpowiednio temperatury $\theta_1(t)$ i $\theta_2(t)$, natomiast funkcje (4.131) i (4.132) opisują zmiany w przedziale czasu $(n\tau + \gamma, n\tau + \tau)$ odpowiednio temperatury $\theta_1(t)$ i $\theta_2(t)$.

Aby wyznaczyć maksymalne wahania v_2 temperatury $\theta_2(t)$ kalorymetru w stanie ustalonym, różniczkujemy zależności (4.130) i (4.132) względem czasu t i pierwsze pochodne przyrównujemy do zera, otrzymując odpowiednio

$$(4.134) \quad (A_1/M_1) x_1 + (A_2/M_2) x_1^{w_2} = 0$$

$$(B_1/M_1) x_2 + (B_2/M_2) x_2^{w_2} = 0$$

gdzie

$$(4.135) \quad x_1 = e^{-(t - n\tau)/M_1}, \quad x_2 = e^{-(t - n\tau - \gamma)/M_1}$$

Wyznaczając x_1 i x_2 z równań (4.134) oraz uwzględniając wzory (4.130) i (4.132), otrzymamy

Tab. 4-5

dane

$$T_1, T_2, a, b, k_1, \theta_t$$

obliczamy pierwiastki równania

$$k_1 M^2 - (T_1 + T_2)M + T_1 T_2 = 0$$

obliczamy

$$m_1 = 1 - T_2/M_1, \quad m_2 = 1 - T_2/M_2, \quad w_2 = M_1/M_2$$

rozwiązujemy układ równań

$$\begin{aligned} & [m_2 b y^{w_2} - m_1 b y + a(m_1 - m_2)](x^{w_2} - x) = \\ & = \{ (m_2 - m_1)(a + \theta_t) x^{w_2+1} + m_1 [b - (1 - m_2)\theta_t] x^{w_2} + \\ & \quad - m_2 [b - (1 - m_1)\theta_t] x \} (y^{w_2} - y) \\ & [(m_2 - m_1) b y^{w_2+1} + m_1 a y^{w_2} - m_2 a y] (x^{w_2} - x) = \\ & = \{ m_2 [a - (1 - m_1)\theta_t] x^{w_2} - m_1 [a - (1 - m_2)\theta_t] x + \\ & \quad - (m_2 - m_1)(b - \theta_t) \} (y^{w_2} - y) \end{aligned}$$

obliczamy

$$A_1 = [(\theta_t - b) - (\theta_t - a)x^{w_2}]/m_1(x^{w_2} - x)$$

$$A_2 = [(\theta_t - a)x - (\theta_t - b)]/m_2(x^{w_2} - x)$$

$$B_2 = (a - by)/m_2(y^{w_2} - y)$$

$$B_1 = (by^{w_2} - a)/m_1(y^{w_2} - y)$$

$$v_2' = \theta_t + A_1 \left(-A_2 M_1 / A_1 M_2 \right)^{M_2 / (M_2 - M_1)} +$$

$$+ A_2 \left(-A_2 M_1 / A_1 M_2 \right)^{M_1 / (M_2 - M_1)}$$

$$v_2'' = B_1 \left(-B_2 M_1 / B_1 M_2 \right)^{M_2 / (M_2 - M_1)} +$$

$$+ B_2 \left(-B_2 M_1 / B_1 M_2 \right)^{M_1 / (M_2 - M_1)}$$

$$v_2 = v_2' - v_2''$$

$$(4.136) \quad v_2' = \theta_t + A_1 \kappa_1 + A_2 \kappa_1^{w_2}$$

$$(4.137) \quad v_2'' = B_1 \kappa_2 + B_2 \kappa_2^{w_2}$$

Odejmując stronami zależności (4.136) i (4.137), otrzymamy wyrażenie opisujące maksymalne wahania v_2 temperatury $\theta_2(t)$ kalorymetru w warunkach stanu ustalonego w funkcji parametrów $T_1, T_2, k_1, \theta_t, a, b$ charakteryzujących własności dynamiczne układu kalorymetrycznego. Sposób obliczania tych wahań został podany w tab. 4-5.

4.3.2. Analiza przebiegu zmian temperatury w układzie termostat-osłona-kalorymetr

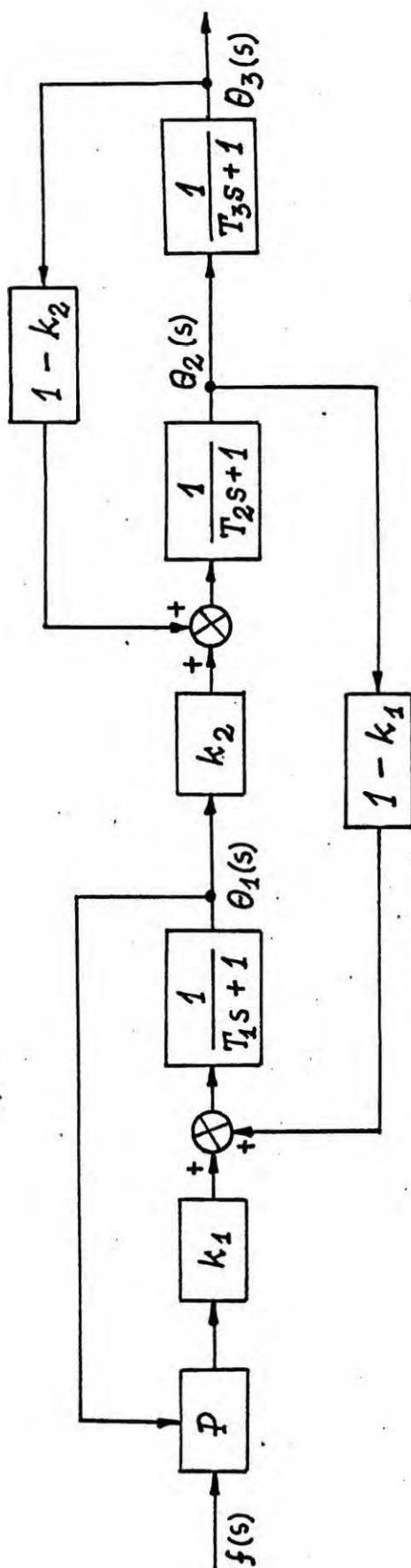
Rozpatrzmy układ kalorymetryczny termostat-osłona-kalorymetr z interakcją, którego schemat blokowy pokazano na rys. 4-11. Niech rozpatrywany układ kalorymetryczny opisuje się modelem dynamicznym scharakteryzowanym następującym układem równań różniczkowych

$$(4.138) \quad \begin{aligned} T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) &= k_1 f(t) + (1 - k_1) \theta_2(t) \\ T_2 \dot{\theta}_2(t) + \theta_2(t) &= k_2 \theta_1(t) + (1 - k_2) \theta_3(t) \\ T_3 \dot{\theta}_3(t) + \theta_3(t) &= \theta_2(t) \end{aligned}$$

z warunkami początkowymi

$$(4.139) \quad \theta_1(0) = \theta_{10}, \quad \theta_2(0) = \theta_{20}, \quad \theta_3(0) = \theta_{30}$$

gdzie T_1, T_2, T_3 - stałe czasowe odpowiednio termostatu, osłony, kalorymetru; $\theta_1(t), \theta_2(t), \theta_3(t)$ - funkcje opisujące zmiany w czasie odpowiednio temperatury termostatu, osłony, kalorymetru; k_1, k_2 - współczynniki interakcji.



Rys. 4-11

Celem niżej przeprowadzonych rozważań jest podanie ilościowej metody określania przebiegu zmian w czasie temperatury termostatu, osłony, kalorymetru oraz maksymalnych wahań v_3 temperatury $\theta_3(t)$ kalorymetru w stanie ustalonym spowodowanymi wahaniami temperatury $\theta_1(t)$ termostatu. Maksymalne wahania v_3 temperatury $\theta_3(t)$ kalorymetru określimy podobnie jak poprzednio, to znaczy wzorem (4.82).

W celu określenia zmian w czasie temperatury termostatu, osłony i kalorymetru, równania różniczkowe (4.138), uwzględniając warunki początkowe (4.139) oraz zależność (4.3), można zapisać w postaci:

$$1^\circ \text{ dla } \tau_0 \leq t \leq \tau_0 + \delta_0$$

$$(4.140) \quad \begin{aligned} T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) &= k_1 \theta_t + (1 - k_1) \theta_2(t) \\ T_2 \dot{\theta}_2(t) + \theta_2(t) &= k_2 \theta_1(t) + (1 - k_2) \theta_3(t) \\ T_3 \dot{\theta}_3(t) + \theta_3(t) &= \theta_2(t) \end{aligned}$$

z warunkami początkowymi

$$(4.141) \quad \theta_1(\tau_0) = \theta_{10}, \quad \theta_2(\tau_0) = \theta_{20}, \quad \theta_3(\tau_0) = \theta_{30}$$

$$2^\circ \text{ dla } \tau_n \leq t < \tau_n + \delta_n, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$(4.142) \quad \begin{aligned} T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) &= k_1 \theta_t + (1 - k_1) \theta_2(t) \\ T_2 \dot{\theta}_2(t) + \theta_2(t) &= k_2 \theta_1(t) + (1 - k_2) \theta_3(t) \\ T_3 \dot{\theta}_3(t) + \theta_3(t) &= \theta_2(t) \end{aligned}$$

z warunkami początkowymi

$$(4.143) \quad \theta_1(\tau_n) = a, \quad \theta_2(\tau_n) = p'_{2,n}, \quad \theta_3(\tau_n) = p'_{3,n}$$

$$3^\circ \text{ dla } \tau_n + \delta_n \leq t < \tau_{n+1}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\begin{aligned}
 T_1 \dot{\theta}_1(t) + \theta_1(t) &= (1 - k_1)\theta_2(t) \\
 (4.144) \quad T_2 \dot{\theta}_2(t) + \theta_2(t) &= k_2\theta_1(t) + (1 - k_2)\theta_3(t) \\
 T_3 \dot{\theta}_3(t) + \theta_3(t) &= \theta_2(t)
 \end{aligned}$$

z warunkami początkowymi

$$(4.145) \quad \theta_1(\tau_n + \delta_n) = b, \theta_2(\tau_n + \delta_n) = p_{2,n}''', \theta_3(\tau_n + \delta_n) = p_{3,n}'''$$

Warunki początkowe $p_{2,n}'$, $p_{2,n}''$, $p_{3,n}'$, $p_{3,n}''$ zostaną wyznaczone w dalszej części rozważań.

Rozwiązaniami układu równań różniczkowych (4.140) są

$$\begin{aligned}
 \theta_1(t) &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 m_{1i} A_{i0} e^{-(t - \tau_0)/M_i} \\
 (4.146) \quad \theta_2(t) &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 m_{2i} A_{i0} e^{-(t - \tau_0)/M_i} \\
 \theta_3(t) &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 A_{i0} e^{-(t - \tau_0)/M_i}
 \end{aligned}$$

gdzie stałe czasowe M_1, M_2, M_3 układu spełniają warunki

$$\begin{aligned}
 (M_1 + M_2 + M_3)k_1k_2 &= k_2T_1 + T_2 + (1 - k_2 + k_1k_2)T_3 \\
 (4.147) \quad (M_1M_2 + M_1M_3 + M_2M_3)k_1k_2 &= T_1T_2 + T_1T_3 + T_2T_3 \\
 M_1M_2M_3k_1k_2 &= T_1T_2T_3
 \end{aligned}$$

oraz

$$\begin{aligned}
 m_{21} &= 1 - T_3/M_1, \quad m_{11} = (1 - k_1)m_{21}/(1 - T_1/M_1) \\
 (4.148) \quad m_{22} &= 1 - T_3/M_2, \quad m_{12} = (1 - k_1)m_{22}/(1 - T_1/M_2) \\
 m_{23} &= 1 - T_3/M_3, \quad m_{13} = (1 - k_1)m_{23}/(1 - T_1/M_3)
 \end{aligned}$$

Uwzględniając warunki (4.141) i (4.145) oraz rozwiązania (4.146), otrzymamy

$$\begin{aligned}
 \theta_{10} &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 m_{1i} A_{i0}, & \theta_{20} &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 m_{1i} A_{i0}, \\
 (4.149) \quad \theta_{30} &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 A_{i0}, & b &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 m_{1i} A_{i0} x_0^{w_i} \\
 p_{2,0}'' &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 m_{2i} A_{i0} x_0^{w_i}, & p_{3,0}'' &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 A_{i0} x_0^{w_i}
 \end{aligned}$$

gdzie wielkości w_2 i x_0 określone są wzorem (4.118) oraz $w_1 = 1$ i $w_3 = M_1/M_3$. Z równań (4.149) można wyznaczyć A_{10} , A_{20} , A_{30} , x_0 , $p_{2,0}''$, $p_{3,0}''$, a tym samym można określić funkcje (4.146) opisujące zmiany w czasie odpowiednio temperatur $\theta_1(t)$, $\theta_2(t)$, $\theta_3(t)$ w przedziale czasu $(\tau_0, \tau_0 + \delta_0)$ oraz czas grzania δ_0 .

Rozwiązaniami układu równań różniczkowych (4.142) są

$$\begin{aligned}
 \theta_1(t) &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 m_{1i} A_{i,n} e^{-(t - \tau_n)/M_i} \\
 (4.150) \quad \theta_2(t) &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 m_{2i} A_{i,n} e^{-(t - \tau_n)/M_i} \\
 \theta_3(t) &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 A_{i,n} e^{-(t - \tau_n)/M_i}
 \end{aligned}$$

Przyjmując $t = \tau_n$ oraz $t = \tau_n + \delta_n$ w rozwiązaniach (4.150) oraz uwzględniając warunki (4.143) i (4.145), otrzymamy

$$\begin{aligned}
 a &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 m_{1i} A_{i,n}, & b &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 m_{1i} A_{i,n} x_n^{w_i} \\
 (4.151) \quad p_{2,n}' &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 m_{2i} A_{i,n}, & p_{2,n}'' &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 m_{2i} A_{i,n} x_n^{w_i} \\
 p_{3,n}' &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 A_{i,n}, & p_{3,n}'' &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 A_{i,n} x_n^{w_i}
 \end{aligned}$$

gdzie $x_n = \exp(-\delta_n/M_1)$.

Rozwiązaniami układu równań różniczkowych (4.144) są

$$(4.152) \quad \begin{aligned} \theta_1(t) &= \sum_{i=1}^3 m_{1i} B_{i,n} e^{-(t - \tau_n - \delta_n)/M_i} \\ \theta_2(t) &= \sum_{i=1}^3 m_{2i} B_{i,n} e^{-(t - \tau_n - \delta_n)/M_i} \\ \theta_3(t) &= \sum_{i=1}^3 B_{i,n} e^{-(t - \tau_n - \delta_n)/M_i} \end{aligned}$$

Przyjmując $t = \tau_n + \delta_n$ i $t = \tau_{n+1}$ w rozwiązaniach (4.152) oraz uwzględniając warunki (4.143) i (4.145), otrzymamy

$$(4.153) \quad \begin{aligned} b &= \sum_{i=1}^3 m_{1i} B_{i,n}, \quad a = \sum_{i=1}^3 m_{1i} B_{i,n} y_n^{w_i} \\ p_{2,n}'' &= \sum_{i=1}^3 m_{2i} B_{i,n}, \quad p_{2,n+1}' = \sum_{i=1}^3 m_{2i} B_{i,n} y_n^{w_i} \\ p_{3,n}'' &= \sum_{i=1}^3 B_{i,n}, \quad p_{3,n+1}' = \sum_{i=1}^3 B_{i,n} y_n^{w_i} \end{aligned}$$

gdzie $y_n = \exp[-(\tau_{n+1} - \tau_n - \delta_n)/M_1]$. Równania (4.151) i (4.153) ze względu na $p_{2,n}'$, $p_{2,n}''$, $p_{3,n}'$, $p_{3,n}''$, $A_{1,n}$, $A_{2,n}$, $A_{3,n}$, $B_{1,n}$, $B_{2,n}$, $B_{3,n}$, x_n , y_n tworzą nieliniowy układ równań różnicowych z warunkami początkowymi (4.149).

Aby wyznaczyć zależności opisujące zmiany w czasie odpowiednio temperatury $\theta_1(t)$, $\theta_2(t)$, $\theta_3(t)$ w warunkach stanu ustalonego można przyjąć

$$(4.154) \quad \begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} A_{1,n} &= A_1, & \lim_{n \rightarrow \infty} A_{2,n} &= A_2, & \lim_{n \rightarrow \infty} A_{3,n} &= A_3 \\ \lim_{n \rightarrow \infty} B_{1,n} &= B_1, & \lim_{n \rightarrow \infty} B_{2,n} &= B_2, & \lim_{n \rightarrow \infty} B_{3,n} &= B_3 \\ \lim_{n \rightarrow \infty} p_{2,n}' &= p_2', & \lim_{n \rightarrow \infty} p_{2,n}'' &= p_2'', & \lim_{n \rightarrow \infty} p_{3,n}' &= p_3' \\ \lim_{n \rightarrow \infty} p_{3,n}'' &= p_3'', & \lim_{n \rightarrow \infty} x_n &= x, & \lim_{n \rightarrow \infty} y_n &= y \end{aligned}$$

i wtedy układ równań różnicowych (4.151) i (4.153) przyjmuje postać układu równań algebraicznych. Rozwiązując ten układ równań oraz uwzględniając zależności (4.154), rozwiązania (4.150) i (4.152) przyjmują odpowiednio postać

$$\begin{aligned}
 \theta_1(t) &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 m_{1i} A_i e^{-(t - n\tau)/M_i} \\
 \theta_2(t) &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 m_{2i} A_i e^{-(t - n\tau)/M_i} \\
 \theta_3(t) &= \theta_t + \sum_{i=1}^3 A_i e^{-(t - n\tau)/M_i} \\
 (4.155) \quad \theta_1(t) &= \sum_{i=1}^3 m_{1i} B_i e^{-(t - n\tau - \delta)/M_i} \\
 \theta_2(t) &= \sum_{i=1}^3 m_{2i} B_i e^{-(t - n\tau - \delta)/M_i} \\
 \theta_3(t) &= \sum_{i=1}^3 B_i e^{-(t - n\tau - \delta)/M_i}
 \end{aligned}$$

gdzie τ i δ określone są wzorami (4.133).

Aby wyznaczyć maksymalne wahania v_3 temperatury $\theta_3(t)$ kalorymetru w stanie ustalonym, różniczkujemy względem czasu t funkcje opisujące zmiany tej temperatury i pierwsze pochodne przyrównujemy do zera, otrzymując odpowiednio

$$(4.156) \quad \sum_{i=1}^3 (A_i/M_i) x_1^{w_i} = 0, \quad \sum_{i=1}^3 (B_i/M_i) x_2^{w_i} = 0$$

gdzie x_1 i x_2 określone są wzorami (4.135). Rozwiązując równania (4.156) względem x_1 i x_2 oraz uwzględniając zależności (4.155), otrzymamy

$$(4.157) \quad v_3' = \theta_t + A_1 x_1 + A_2 x_1^{w_2} + A_3 x_1^{w_3}$$

$$(4.158) \quad v_3'' = B_1 x_2 + B_2 x_2^{w_2} + B_3 x_2^{w_3}$$

Odejmując stronami zależności (4.157) i (4.158), otrzymamy wyrażenie opisujące maksymalne wahania v_3 temperatury $\theta_3(t)$ kalorymetru w warunkach stanu ustalonego w funkcji parametrów $T_1, T_2, T_3, a, b, k_1, k_2, \theta_t$ charakteryzujących rozpatrywany układ kalorymetryczny. Postępując podobnie jak wyżej można obliczyć maksymalne wahania v_2 temperatury $\theta_2(t)$ osłony w warunkach stanu ustalonego.

4.3.3. Temperatura średnia układu

Jak już zostało wykazane w punkcie 4.1.2 wartość temperatury średniej układu kalorymetrycznego w stanie ustalonym równa jest wartości temperatury średniej termostatu. A zatem wzór (4.17) przyjmuje postać

$$(4.159) \quad \bar{\theta}_1 = \theta_t \delta / \tau$$

Uwzględniając teraz zależności (4.133), wyrażenie (4.159) przyjmie postać

$$(4.160) \quad \bar{\theta}_1 = \theta_t \ln(1/x) / \ln(1/xy)$$

Jak wynika z zależności (4.18) w przypadku modeli dynamicznych układów kalorymetrycznych bez interakcji do określenia wartości temperatury średniej układu kalorymetrycznego wystarczyła znajomość temperatury asymptotycznej θ_t termostatu oraz zakresu (a, b) zmian temperatury $\theta_1(t)$ termostatu. Natomiast w przypadku modeli dynamicznych układów kalorymetrycznych z interakcją, wartość temperatury średniej układu zależy także od stałych czasowych układu jak i współczynników interakcji (3.21). Dla tego samego termostatu wartość temperatury średniej układu będzie inna dla układu termostat-kalory-

metr niż dla układu termostat-osłona-kalorymetr. Wynika to z równań wiążących x i y (a tym samym okres γ grzania i okres $\tau - \gamma$ stygnięcia) z parametrami układu kalorymetrycznego.

DODATEK

Tab. D-1. Wartości zmierzone i obliczone temperatur $\theta_2, \theta_3, \theta_4, \theta_5$ w funkcji czasu t ; pomiar C1

Nr	t	θ_2		θ_3		θ_4		θ_5	
		zm.	obl.	zm.	obl.	zm.	obl.	zm.	obl.
		min	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	5	15.7	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	10	31.4	4.2	3.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
4	15	39.3	41.2	8.9	8.4	0.9	0.7	0.0	0.0
5	20	47.1	47.1	13.7	13.1	2.0	2.0	0.0	0.1
6	25	52.0	52.9	17.6	17.9	3.6	3.6	0.0	0.2
7	30	56.7	56.7	21.8	21.6	5.1	5.3	0.0	0.3
8	35	59.8	60.5	25.3	25.5	7.0	7.1	0.5	0.4
9	40	62.8	63.1	29.1	28.7	9.0	9.0	1.0	1.0
10	45	65.6	65.8	31.8	32.1	11.1	11.1	1.6	1.6
11	50	68.4	68.1	34.8	34.7	13.1	13.1	2.2	2.3
12	60	71.8	72.5	39.7	40.2	16.8	17.1	3.9	3.8
13	70	75.2	75.5	44.2	44.2	20.5	20.7	5.7	5.8
14	80	78.5	78.3	47.8	48.1	24.2	24.2	8.0	7.9
15	90	80.8	80.6	51.0	51.6	27.3	27.5	10.4	10.4
16	100	82.9	82.5	53.8	54.5	30.5	30.5	12.7	12.9
17	110	84.9	84.3	56.3	57.2	33.6	33.3	15.2	15.3
18	120	85.5	86.0	59.2	59.7	36.2	36.1	17.9	17.9
19	130	87.7	87.6	61.7	61.7	39.0	38.8	20.7	20.9
20	140	90.0	89.2	64.2	64.1	41.8	41.5	23.5	23.4
21	150	91.0	90.9	66.3	66.6	44.1	44.2	26.1	26.2
22	160	92.0	92.1	68.5	68.4	46.5	46.5	28.7	28.8
23	170	93.1	93.3	70.3	70.3	49.0	48.9	31.3	31.3
24	180	94.3	94.4	71.9	72.0	51.4	51.2	33.9	33.9
25	190	95.4	95.4	73.8	73.7	53.3	53.4	36.5	36.5
26	200	96.5	96.6	75.6	75.3	55.8	55.5	39.0	39.0
27	210	97.6	97.7	77.1	77.1	57.7	57.8	41.4	41.5
28	220	98.7	98.6	78.7	78.6	59.9	59.7	43.8	43.8
29	230	99.6	99.6	80.1	80.2	61.9	61.7	46.2	46.2
30	240	100.4	100.5	81.5	81.6	63.8	63.6	48.6	48.5

Tab. D-1 (c. d.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
31	250	101.3	101.3	82.8	82.9	65.7	65.5	50.9	50.9 ¹
32	260	102.1	102.1	84.2	84.2	67.6	67.3	53.2	53.1
33	270	103.1	102.9	85.8	85.6	69.4	69.2	55.3	55.3
34	280	104.1	103.9	87.2	87.0	71.1	71.0	57.4	57.4
35	290	104.8	104.8	88.8	88.4	72.8	72.7	59.4	59.4
36	300	105.5	105.7	90.3	89.7	74.5	74.4	61.3	61.4
37	310	106.2	106.6	91.1	91.0	76.1	76.1	63.3	63.3
38	320	106.7	107.1	91.9	92.0	77.7	77.6	65.3	65.2
39	330	107.7	107.6	93.2	92.9	79.2	79.0	67.1	67.1
40	340	108.8	108.5	94.5	94.2	80.6	80.5	68.8	68.9
41	350	109.4	109.4	95.6	95.4	82.1	82.0	70.7	70.6
42	360	110.0	110.1	96.8 ¹	96.5	83.6	83.5	72.5	72.4
43	370	110.6	110.8	97.7	97.5	85.6	84.9	74.1	74.2
44	380	111.3	111.4	98.6	98.5	86.4	86.2	75.7	75.7
45	390	111.8	112.0	99.7	99.5	87.7	87.5	77.3	77.3
46	400	112.2	112.7	100.7	100.4	89.0	88.8	78.9	78.9
47	410	113.1	113.3	101.7	101.3	90.3	90.1	80.1	80.4
48	420	113.9	114.0	102.8	102.3	91.6	91.3	81.5	81.6
49	430	114.2	114.7	103.3	103.4	92.9	92.7	82.9	83.0
50	440	114.5	115.0	103.8	104.1	94.0	93.6	84.5	84.4
51	450	114.8	115.4	104.5	104.7	95.0	94.7	85.7	85.9
52	460	115.0	115.8	105.4	105.3	96.0	95.7	87.0	87.1
53	470	115.9	116.2	106.2	106.0	97.2	96.7	88.4	88.3
54	480	116.7	116.9	107.1	106.9	98.3	97.8	89.8	89.7
55	490	117.3	117.5	108.1	107.9	99.1	98.9	90.8	91.1
56	500	117.8	118.1	109.0	108.7	100.0	99.8	91.9	92.0
57	510	118.3	118.7	109.5	109.4	101.0 ¹	100.9	93.1	93.1
58	520	118.7	119.0	110.0	110.1	101.9	101.6	94.2	94.3
59	530	119.4	119.3	110.6	110.7	102.8	102.5	95.3	95.3
60	540	120.1	119.8	111.1	111.4	103.7	103.4	96.4	96.4
61	550	120.1	120.1	111.8	112.1	104.6	104.2	97.2	97.5
62	560	120.1	120.5	112.4	112.6	105.5	104.9	98.0	98.3
63	570	120.6	120.8	113.3	113.1	106.2	105.8	99.0	99.4
64	580	121.2	121.3	114.2	113.8	106.9	106.6	100.0	100.1
65	590	121.5	121.9	114.7	114.5	107.7	107.5	101.0	101.0
66	600	121.7	122.2	115.2	115.0	108.5	108.2	102.0	102.0

Tab. D-2. Wartości zmierzone i obliczone temperatur $\theta_2, \theta_3, \theta_4, \theta_5$ w funkcji czasu t ; pomiar C2

Nr	t	θ_2		θ_3		θ_4		θ_5	
		zm.	obl.	zm.	obl.	zm.	obl.	zm.	obl.
	min	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0	134.2	134.2	134.2	134.2	134.2	134.2	134.2	134.2
2	5	130.8	134.2	134.2	133.9	134.2	134.2	134.2	134.2
3	10	124.2	127.2	133.2	133.2	133.5	133.9	134.2	134.2
4	15	115.7	118.4	130.8	131.6	133.3	133.6	134.2	134.2
5	20	107.6	109.4	128.0	128.5	133.0	133.0	134.2	134.1
6	25	100.5	101.1	124.6	125.1	132.4	132.2	134.2	134.1
7	30	93.5	94.1	121.2	121.1	130.9	131.1	134.0	134.0
8	35	87.4	87.4	117.6	117.7	129.9	129.7	133.8	133.8
9	40	81.9	82.1	114.2	114.0	128.5	128.4	133.6	133.5
10	45	78.0	77.6	110.3	110.6	126.8	126.9	133.2	133.2
11	50	74.0	74.2	106.7	107.0	125.1	125.3	132.8	132.7
12	60	68.4	67.7	100.7	100.6	121.0	121.3	131.9	131.7
13	70	64.0	63.1	95.9	95.4	117.1	117.4	129.9	130.3
14	80	60.6	60.3	91.2	90.9	113.9	113.7	128.0	128.0
15	90	57.7	57.4	87.4	87.1	110.6	110.4	125.6	125.9
16	100	54.6	55.0	83.9	83.8	107.4	107.1	123.2	123.4
17	110	52.8	52.5	80.8	80.5	104.1	104.0	120.8	120.9
18	120	50.6	50.6	77.7	77.8	100.9	101.0	118.4	118.3
19	130	48.9	48.7	75.2	75.0	98.4	98.1	115.8	115.8
20	140	47.2	47.2	72.7	72.8	96.0	95.5	113.1	113.2
21	150	45.7	45.7	70.5	70.6	93.1	93.0	110.4	110.6
22	160	44.0	44.4	68.6	68.5	90.4	90.4	107.6	107.8
23	170	42.8	43.2	66.4	66.4	88.2	87.9	105.1	105.0
24	180	41.5	41.9	64.3	64.5	85.8	85.6	102.4	102.6
25	190	40.3	40.6	62.8	62.7	83.6	83.3	100.0	99.9
26	200	39.2	39.5	61.3	61.1	81.3	81.2	97.6	97.6
27	210	38.1	38.4	59.4	59.5	79.2	79.1	95.1	95.2
28	220	36.9	37.2	57.5	57.8	76.9	77.0	92.4	92.7
29	230	35.9	36.0	56.1	56.0	75.0	74.7	90.3	90.1
30	240	34.8	35.1	54.5	54.6	73.2	72.9	88.0	88.0

Tab. D-2 (c. d.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
31	250	34.1	34.0	53.2	53.1	71.2	71.1	85.8	85.8
32	260	33.4	33.2	51.8	51.8	69.3	69.2	83.5	83.6
33	270	32.2	32.4	50.6	50.5	67.4	67.4	81.4	81.4
34	280	31.1	31.6	49.2	49.1	65.6	65.7	79.2	79.3
35	290	30.2	30.7	47.9	47.7	64.1	63.9	77.2	77.2
36	300	29.3	29.9	46.6	46.5	62.2	62.3	75.2	75.3
37	310	28.7	29.1	45.5	45.1	60.6	60.6	73.3	73.3
38	320	28.0	28.4	44.2	44.1	59.0	59.1	71.3	71.4
39	330	27.3	27.7	42.9	42.9	57.6	57.5	69.7	69.5
40	340	26.6	26.9	41.9	41.8	56.1	56.1	67.7	67.9
41	350	26.0	26.3	40.5	40.7	54.7	54.4	65.7	66.0
42	360	25.3	25.5	39.4	39.6	53.3	53.0	64.0	64.1
43	370	24.5	24.8	38.5	38.6	51.9	51.7	62.8	62.4
44	380	23.7	24.3	37.3	37.6	50.4	50.5	61.6	61.2
45	390	23.1	23.5	36.3	36.4	49.0	49.1	59.6	59.9
46	400	22.4	23.0	35.3	35.4	47.7	47.7	57.6	58.0
47	410	21.8	22.3	34.3	34.4	46.5	46.3	56.3	56.1
48	420	21.3	21.6	33.3	33.5	45.1	45.2	54.6	54.8
49	430	20.7	21.0	32.4	32.6	44.0	43.8	53.1	53.2
50	440	20.1	20.4	31.6	31.5	43.0	42.7	51.6	51.7
51	450	19.7	19.8	30.8	30.9	41.9	41.6	50.3	50.3
52	460	19.1	19.3	30.1	30.2	40.7	40.5	48.8	49.1
53	470	18.6	18.8	29.1	29.4	39.5	39.4	47.5	47.6
54	480	18.0	18.2	28.2	28.5	38.4	38.3	46.3	46.3
55	490	17.9	17.7	27.7	27.6	37.3	37.2	45.2	45.1
56	500	17.3	17.4	26.9	27.1	36.3	36.2	43.7	43.9
57	510	17.0	16.9	26.3	26.3	35.5	35.2	42.6	42.6
58	520	16.8	16.6	25.9	25.8	34.6	34.4	41.5	41.6
59	530	16.2	16.4	25.0	25.3	33.7	33.6	40.3	40.5
60	540	15.7	15.8	24.4	24.5	32.7	32.6	39.2	39.3
61	550	15.2	15.4	23.6	23.8	32.0	31.7	38.1	38.2
62	560	14.8	15.0	22.8	23.1	31.3	30.9	37.0	37.2
63	570	14.6	14.5	22.3	22.5	30.5	30.1	36.1	36.2
64	580	14.4	14.2	21.8	22.0	29.7	29.4	35.2	35.3
65	590	13.9	13.9	21.1	21.5	28.9	28.6	34.0	34.4
66	600	13.3	13.4	20.6	20.9	28.1	27.8	32.8	33.2

Tab. D-3. Wartości zmierzone i obliczone temperatur $\theta_2, \theta_3, \theta_4, \theta_5$ w funkcji czasu t ; pomiar C3

Nr	t	θ_2		θ_3		θ_4		θ_5	
		zm.	obl.	zm.	obl.	zm.	obl.	zm.	obl.
		min	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	5	14.5	0.0	1.0	9.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	10	33.3	30.3	5.1	3.2	0.2	0.2	0.0	0.0
4	15	41.3	42.8	9.6	9.4	1.1	0.9	0.0	0.0
5	20	48.5	48.6	15.0	13.9	2.4	2.3	0.0	0.1
6	25	52.4	52.2	17.8	19.1	3.9	4.1	0.3	0.2
7	30	57.6	57.1	21.7	21.9	5.7	5.6	0.8	0.6
8	35	59.5	61.1	25.6	25.7	7.2	7.6	1.0	1.2
9	40	64.1	63.1	29.5	28.9	9.4	9.3	1.4	1.5
10	45	66.1	66.7	32.1	32.6	11.2	11.5	1.8	2.0
11	50	68.7	68.5	34.7	35.0	13.1	13.3	2.6	2.5
12	60	73.1	73.2	39.8	40.3	17.1	17.2	4.4	4.2
13	70	76.2	76.6	44.3	44.8	20.7	21.0	6.4	6.3
14	80	79.2	79.5	48.6	48.6	24.4	24.5	8.8	8.5
15	90	81.8	82.2	51.7	52.2	27.7	28.0	11.2	11.1
16	100	83.8	84.1	54.8	55.2	30.9	31.1	13.5	13.6
17	110	85.9	86.0	57.4	57.9	33.9	34.0	16.3	16.1
18	120	88.1	87.6	60.0	60.5	37.0	36.8	19.1	18.9
19	130	89.3	89.3	62.3	63.1	39.3	39.7	21.7	21.8
20	140	90.9	91.0	64.7	65.0	42.3	42.1	24.3	24.3
21	150	92.2	92.4	66.7	67.3	44.9	44.8	27.1	27.0
22	160	93.7	93.6	68.8	69.2	47.6	47.2	29.9	29.7
23	170	94.8	94.9	70.9	71.3	50.0	49.8	32.7	32.5
24	180	95.9	96.2	72.9	73.1	52.5	52.2	35.4	35.3
25	190	96.8	97.3	74.3	75.0	54.9	54.6	38.0	37.9
26	200	97.6	98.2	76.6	76.5	56.5	56.7	40.2	40.3
27	210	98.7	99.4	77.9	78.0	58.6	58.7	42.9	42.6
28	220	99.9	100.3	79.1	79.5	60.6	60.7	45.4	45.2
29	230	101.0	101.0	80.7	80.9	62.6	62.6	47.8	47.7
30	240	102.1	102.0	82.2	82.5	64.4	64.2	50.2	50.0

Tab. D-3 (c. d.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
31	250	102.6	102.9	83.8	84.0	66.1	66.4	52.2	52.3
32	260	103.2	103.8	85.3	85.2	68.3	68.1	54.2	54.3
33	270	104.3	104.7	86.7	86.6	70.1	70.1	56.4	56.3
34	280	105.4	105.5	87.9	88.0	72.0	71.8	58.5	58.4
35	290	106.3	106.3	89.0	89.4	73.6	73.6	60.5	60.5
36	300	107.1	107.0	90.0	90.5	75.2	75.1	62.5	62.4
37	310	107.7	107.6	91.3	91.6	76.9	76.6	64.4	64.4
38	320	108.2	108.4	92.6	92.8	78.5	78.3	66.1	66.3
39	330	108.8	108.9	93.6	93.9	80.0	79.8	68.1	67.9
40	340	109.3	109.7	94.7	94.9	81.3	81.3	70.1	69.9
41	350	109.9	110.3	95.7	95.9	82.8	82.7	71.7	71.8
42	360	110.5	111.0	96.7	96.9	84.2	84.0	73.3	73.3
43	370	111.0	111.6	97.4	97.9	85.4	85.4	74.9	74.9
44	380	111.6	112.0	98.3	98.6	86.6	86.5	76.5	76.5
45	390	112.5	112.6	99.3	99.5	87.8	87.7	78.1	78.0
46	400	113.2	113.2	100.3	100.5	89.1	89.0	79.7	79.5
47	410	113.8	113.9	101.2	101.5	90.3	90.2	81.1	81.1
48	420	114.4	114.4	101.9	102.4	91.5	91.4	82.4	82.5
49	430	114.9	114.9	102.7	103.2	92.6	92.5	83.9	83.8
50	440	115.5	115.4	103.5	104.0	93.5	93.6	85.2	85.2
51	450	116.0	116.0	104.5	104.8	94.8	94.5	86.4	86.4
52	460	116.6	116.6	105.5	105.7	96.0	95.7	87.6	87.7
53	470	117.2	117.2	106.4	106.6	97.0	96.9	88.8	88.9
54	480	117.7	117.8	107.1	107.4	98.0	97.9	90.0	90.0
55	490	118.0	118.2	107.6	108.1	99.0	98.8	91.0	91.2
56	500	118.4	118.5	108.6	108.7	100.0	99.7	92.0	92.2
57	510	118.8	119.0	109.1	109.5	101.1	100.7	93.4	93.2
58	520	119.4	119.4	109.7	110.1	102.1	101.7	94.8	94.5
59	530	119.7	119.8	110.5	110.9	102.9	102.6	95.8	95.9
60	540	119.9	120.3	111.2	111.5	103.7	103.5	96.8	96.9
61	550	120.5	120.7	111.7	112.0	104.5	104.3	98.0	97.8
62	560	121.1	121.1	112.2	112.7	105.3	105.1	99.2	99.0
63	570	121.4	121.4	112.8	113.3	106.1	105.9	100.0	100.1
64	580	121.6	121.8	113.3	113.9	106.9	106.7	100.8	100.9
65	590	122.2	122.1	113.8	114.3	107.8	107.4	101.8	101.7
66	600	122.7	122.4	114.3	115.0	108.6	108.2	102.7	102.7

Tab. D-4. Wartości zmierzone i obliczone temperatur $\theta_2, \theta_3, \theta_4, \theta_5$ w funkcji czasu t ; pomiar C4

Nr	t	θ_2		θ_3		θ_4		θ_5	
		zm.	obl.	zm.	obl.	zm.	obl.	zm.	obl.
		min	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0	138.5	138.5	138.5	138.5	138.5	138.5	138.5	138.5
2	5	136.1	138.5	137.9	138.5	138.5	138.5	138.5	138.5
3	10	129.3	127.6	137.2	137.6	138.5	138.5	138.5	138.5
4	15	120.7	119.7	135.1	135.9	138.2	138.3	138.5	138.5
5	20	112.1	111.3	133.0	133.0	137.8	137.8	138.5	138.5
6	25	104.9	103.5	129.4	130.0	136.9	137.1	138.4	138.4
7	30	97.7	96.5	125.8	126.1	136.0	135.9	138.3	138.3
8	35	90.8	90.2	122.0	122.3	134.4	134.7	137.9	138.2
9	40	85.6	84.7	118.2	118.3	132.7	132.9	137.5	137.6
10	45	81.2	80.4	114.5	114.5	131.0	131.1	137.1	137.1
11	50	77.2	76.8	110.8	111.0	129.4	129.2	136.7	136.6
12	60	70.5	70.2	104.7	104.5	125.6	125.4	135.5	135.6
13	70	66.7	65.9	99.3	99.2	121.9	121.6	134.3	134.0
14	80	63.2	62.5	95.0	94.5	117.9	118.0	132.3	132.5
15	90	59.9	59.7	90.8	90.3	114.5	114.4	130.0	130.2
16	100	57.4	57.0	87.1	86.9	111.1	111.0	127.7	127.7
17	110	54.8	54.6	83.9	83.8	107.8	107.8	125.4	125.2
18	120	52.9	52.5	80.8	80.7	104.9	104.8	122.6	122.8
19	130	50.7	50.7	78.4	78.1	102.1	101.8	120.0	120.0
20	140	48.5	49.1	76.0	75.7	99.3	99.2	117.3	117.3
21	150	47.2	47.5	73.4	73.2	96.5	96.6	114.9	114.6
22	160	46.0	45.8	70.7	71.0	93.8	93.9	111.8	112.2
23	170	44.5	44.2	68.7	68.9	91.3	91.1	109.3	109.1
24	180	42.9	42.9	66.8	66.9	88.8	88.9	106.8	106.6
25	190	42.0	41.7	65.1	64.9	86.5	86.5	104.0	104.1
26	200	40.9	40.7	63.3	63.3	84.2	84.2	101.3	101.4
27	210	40.0	39.6	61.5	61.6	82.1	82.0	99.0	98.8
28	220	39.1	38.6	59.9	60.0	80.0	79.9	96.3	96.5
29	230	37.6	37.7	58.2	58.5	77.4	77.8	94.1	93.9
30	240	36.2	36.5	56.5	56.6	75.6	75.6	91.4	91.6

Tab. D-4 (c. d)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
31	250	35.4	35.4	55.2	55.0	73.6	73.6	89.3	89.1
32	260	34.5	34.7	53.8	53.7	71.7	71.8	86.6	87.0
33	270	33.3	33.8	52.3	52.3	70.0	70.0	84.4	84.4
34	280	32.2	32.8	50.7	50.9	68.0	68.1	82.1	82.3
35	290	31.3	31.8	49.2	49.3	66.0	66.1	79.9	80.0
36	300	30.5	30.8	47.6	47.9	64.0	64.3	77.7	77.8
37	310	29.8	29.8	46.4	46.4	62.3	62.3	75.7	75.7
38	320	29.0	29.1	45.4	45.3	60.8	60.7	73.8	73.9
39	330	28.3	28.5	44.3	44.2	59.3	59.3	71.9	71.9
40	340	27.6	27.7	43.2	43.1	57.8	57.8	70.0	70.0
41	350	27.0	26.9	42.1	42.0	56.2	56.3	68.3	68.1
42	360	26.4	26.2	41.0	41.0	54.7	54.8	66.5	66.5
43	370	25.5	25.5	39.8	39.9	53.5	53.4	64.8	64.7
44	380	24.7	24.7	38.6	38.8	52.2	52.1	63.1	63.1
45	390	24.1	24.0	37.5	37.7	50.6	50.7	61.7	61.5
46	400	23.6	23.3	36.4	36.7	48.9	49.2	59.8	59.8
47	410	23.0	22.7	35.6	35.6	47.8	47.7	58.3	58.2
48	420	22.4	22.2	34.8	34.8	46.6	46.6	56.8	56.7
49	430	21.7	21.7	34.2	33.9	45.4	45.5	55.3	55.3
50	440	21.0	21.3	33.6	33.1	44.1	44.4	53.8	53.8
51	450	20.6	20.9	32.3	32.3	43.6	43.3	52.5	52.4
52	460	20.1	20.2	31.1	31.5	42.3	42.3	51.2	51.2
53	470	19.8	19.5	30.5	30.6	41.1	41.0	49.9	49.9
54	480	19.3	19.2	29.9	29.9	40.1	40.0	48.6	48.6
55	490	18.5	18.8	28.9	29.2	38.9	39.1	47.6	47.3
56	500	17.7	18.2	28.0	28.2	37.7	38.0	46.1	46.3
57	510	17.5	17.5	27.3	27.2	36.7	36.8	44.9	44.9
58	520	17.2	17.1	26.6	26.6	35.7	35.8	43.7	43.7
59	530	16.7	16.6	26.0	26.0	34.8	34.9	42.6	42.5
60	540	16.1	16.2	25.3	25.3	34.0	34.0	41.4	41.4
61	550	15.5	15.8	24.7	24.7	33.2	33.1	40.3	40.3
62	560	14.9	15.4	24.1	24.0	32.3	32.3	39.1	39.2
63	570	14.8	15.0	23.3	23.3	31.4	31.5	38.2	38.1
64	580	14.7	14.5	22.7	22.7	30.7	30.6	37.3	37.2
65	590	14.0	14.2	22.3	22.3	29.9	29.9	36.2	36.3
66	600	13.6	13.8	21.9	21.6	29.0	29.1	35.2	35.3

Tab. D-5. Różnice pomiędzy wartościami zmierzonymi i obliczonymi temperatur $\theta_2, \theta_3, \theta_4, \theta_5$ w funkcji czasu t ; pomiar C1

Nr	t min	Δ_2		Δ_3		Δ_4		Δ_5	
		mm	$^{\circ}\text{C}$	mm	$^{\circ}\text{C}$	mm	$^{\circ}\text{C}$	mm	$^{\circ}\text{C}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
2	5	+15.7	+0.11	+0.5	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
3	10	+0.8	+0.01	+1.1	+0.01	-0.1	0.00	0.0	0.00
4	15	-0.9	-0.01	+0.5	0.00	+0.2	0.00	0.0	0.00
5	20	0.0	0.00	+0.6	0.00	0.0	0.00	-0.1	0.00
6	25	-0.9	-0.01	-0.3	0.00	0.0	0.00	-0.2	0.00
7	30	0.0	0.00	+0.2	0.00	-0.2	0.00	-0.3	0.00
8	35	-0.7	-0.01	-0.2	0.00	-0.1	0.00	+0.1	0.00
9	40	-0.3	0.00	+0.4	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
10	45	-0.2	0.00	-0.3	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
11	50	+0.3	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00	-0.1	0.00
12	60	-0.7	-0.01	-0.5	0.00	-0.3	0.00	+0.1	0.00
13	70	-0.3	0.00	0.0	0.00	-0.2	0.00	-0.1	0.00
14	80	+0.2	0.00	-0.3	0.00	0.0	0.00	+0.1	0.00
15	90	+0.2	0.00	-0.6	0.00	-0.2	0.00	0.0	0.00
16	100	+0.4	0.00	-0.7	-0.01	0.0	0.00	-0.2	0.00
17	110	+0.6	0.00	-0.9	-0.01	+0.3	0.00	-0.1	0.00
18	120	-0.5	0.00	-0.5	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00
19	130	+0.1	0.00	0.0	0.00	+0.2	0.00	+0.1	0.00
20	140	+0.8	+0.01	+0.1	0.00	+0.3	0.00	+0.1	0.00
21	150	+0.1	0.00	-0.3	0.00	-0.1	0.00	-0.1	0.00
22	160	-0.1	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00	-0.1	0.00
23	170	-0.2	0.00	0.0	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00
24	180	-0.1	0.00	-0.1	0.00	+0.2	0.00	0.0	0.00
25	190	0.0	0.00	+0.1	0.00	-0.1	0.00	0.0	0.00
26	200	-0.1	0.00	+0.3	0.00	+0.3	0.00	0.0	0.00
27	210	-0.1	0.00	0.0	0.00	-0.1	0.00	-0.1	0.00
28	220	+0.1	0.00	+0.1	0.00	+0.2	0.00	0.0	0.00
29	230	0.0	0.00	-0.1	0.00	+0.2	0.00	0.0	0.00
30	240	-0.1	0.00	-0.1	0.00	+0.2	0.00	+0.1	0.00

Tab. D-5 (c. d.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
31	250	0.0	0.00	-0.1	0.00	+0.2	0.00	0.0	0.00
32	260	0.0	0.00	0.0	0.00	+0.3	0.00	+0.1	0.00
33	270	+0.2	0.00	+0.2	0.00	+0.2	0.00	0.0	0.00
34	280	+0.2	0.00	+0.2	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00
35	290	0.0	0.00	+0.4	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00
36	300	-0.2	0.00	+0.6	0.00	+0.1	0.00	-0.1	0.00
37	310	-0.4	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
38	320	-0.4	0.00	-0.1	0.00	+0.1	0.00	+0.1	0.00
39	330	+0.1	0.00	+0.3	0.00	+0.2	0.00	0.0	0.00
40	340	+0.3	0.00	+0.3	0.00	+0.1	0.00	-0.1	0.00
41	350	0.0	0.00	+0.2	0.00	+0.1	0.00	+0.1	0.00
42	360	-0.1	0.00	+0.3	0.00	+0.1	0.00	+0.1	0.00
43	370	-0.2	0.00	+0.2	0.00	+0.1	0.00	-0.1	0.00
44	380	-0.1	0.00	+0.1	0.00	+0.2	0.00	0.0	0.00
45	390	-0.2	0.00	+0.2	0.00	+0.2	0.00	0.0	0.00
46	400	-0.5	0.00	+0.3	0.00	+0.2	0.00	0.0	0.00
47	410	-0.2	0.00	+0.4	0.00	+0.2	0.00	-0.3	0.00
48	420	-0.1	0.00	+0.5	0.00	+0.3	0.00	-0.1	0.00
49	430	-0.5	0.00	-0.1	0.00	+0.2	0.00	-0.1	0.00
50	440	-0.5	0.00	-0.3	0.00	+0.4	0.00	+0.1	0.00
51	450	-0.6	0.00	-0.1	0.00	+0.3	0.00	-0.2	0.00
52	460	-0.8	-0.01	+0.1	0.00	+0.3	0.00	-0.1	0.00
53	470	-0.3	0.00	+0.2	0.00	+0.5	0.00	+0.1	0.00
54	480	-0.2	0.00	+0.2	0.00	+0.5	0.00	+0.1	0.00
55	490	-0.2	0.00	+0.2	0.00	+0.2	0.00	-0.3	0.00
56	500	-0.3	0.00	+0.3	0.00	+0.2	0.00	-0.1	0.00
57	510	-0.4	0.00	+0.1	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00
58	520	-0.3	0.00	-0.1	0.00	+0.3	0.00	-0.1	0.00
59	530	+0.1	0.00	-0.1	0.00	+0.3	0.00	0.0	0.00
60	540	+0.3	0.00	-0.3	0.00	+0.3	0.00	0.0	0.00
61	550	0.0	0.00	-0.3	0.00	+0.4	0.00	-0.3	0.00
62	560	-0.4	0.00	-0.2	0.00	+0.6	0.00	-0.3	0.00
63	570	-0.2	0.00	+0.2	0.00	+0.4	0.00	-0.4	0.00
64	580	-0.1	0.00	+0.4	0.00	+0.3	0.00	-0.1	0.00
65	590	-0.4	0.00	+0.2	0.00	+0.2	0.00	0.0	0.00
66	600	-0.5	0.00	+0.2	0.00	+0.3	0.00	0.0	0.00

Tab. D-6. Różnice pomiędzy wartościami zmierzonymi i obliczonymi temperatur θ_2 , θ_3 , θ_4 , θ_5 w funkcji czasu t ; pomiar C2

Nr	t	Δ_2		Δ_3		Δ_4		Δ_5	
		mm	$^{\circ}\text{C}$	mm	$^{\circ}\text{C}$	mm	$^{\circ}\text{C}$	mm	$^{\circ}\text{C}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
2	5	-3.4	-0.03	-0.5	0.00	-0.3	0.00	0.0	0.00
3	10	-3.0	-0.02	0.0	0.00	-0.4	0.00	0.0	0.00
4	15	-2.7	-0.02	-0.8	-0.01	-0.3	0.00	0.0	0.00
5	20	-1.8	-0.01	-0.5	0.00	0.0	0.00	+0.1	0.00
6	25	-0.6	0.00	-0.5	0.00	-0.2	0.00	+0.1	0.00
7	30	-0.6	0.00	+0.1	0.00	-0.2	0.00	0.0	0.00
8	35	0.0	0.00	-0.1	0.00	+0.2	0.00	0.0	0.00
9	40	-0.2	0.00	+0.2	0.00	+0.1	0.00	+0.1	0.00
10	45	+0.4	0.00	-0.3	0.00	-0.1	0.00	0.0	0.00
11	50	-0.2	0.00	-0.3	0.00	-0.2	0.00	+0.1	0.00
12	60	+0.7	+0.01	+0.1	0.00	-0.3	0.00	+0.2	0.00
13	70	+0.9	+0.01	+0.6	0.00	-0.3	0.00	-0.4	0.00
14	80	+0.3	0.00	+0.3	0.00	+0.2	0.00	0.0	0.00
15	90	+0.3	0.00	+0.3	0.00	+0.2	0.00	-0.3	0.00
16	100	-0.4	0.00	+0.1	0.00	+0.3	0.00	-0.2	0.00
17	110	+0.3	0.00	+0.3	0.00	+0.1	0.00	-0.1	0.00
18	120	0.0	0.00	-0.1	0.00	-0.1	0.00	+0.1	0.00
19	130	+0.2	0.00	+0.2	0.00	+0.3	0.00	0.0	0.00
20	140	0.0	0.00	-0.1	0.00	+0.5	0.00	-0.1	0.00
21	150	0.0	0.00	-0.1	0.00	+0.1	0.00	-0.2	0.00
22	160	-0.4	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00	-0.2	0.00
23	170	-0.4	0.00	0.0	0.00	+0.3	0.00	+0.1	0.00
24	180	-0.4	0.00	-0.2	0.00	+0.2	0.00	-0.2	0.00
25	190	-0.3	0.00	+0.1	0.00	+0.3	0.00	+0.1	0.00
26	200	-0.3	0.00	+0.2	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00
27	210	-0.3	0.00	-0.1	0.00	+0.1	0.00	-0.1	0.00
28	220	-0.3	0.00	-0.3	0.00	-0.1	0.00	-0.3	0.00
29	230	-0.1	0.00	+0.1	0.00	+0.3	0.00	+0.2	0.00
30	240	-0.3	0.00	-0.1	0.00	+0.3	0.00	0.0	0.00

Tab. D-6 (c. d.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
31	250	+0.1	0.00	+0.1	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00
32	260	+0.2	0.00	0.0	0.00	+0.1	0.00	-0.1	0.00
33	270	-0.2	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
34	280	-0.5	0.00	+0.1	0.00	-0.1	0.00	-0.1	0.00
35	290	-0.5	0.00	+0.2	0.00	+0.2	0.00	0.0	0.00
36	300	-0.6	0.00	+0.1	0.00	-0.1	0.00	-0.1	0.00
37	310	-0.4	0.00	+0.4	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
38	320	-0.4	0.00	+0.1	0.00	-0.1	0.00	-0.1	0.00
39	330	-0.4	0.00	0.0	0.00	+0.1	0.00	+0.2	0.00
40	340	-0.3	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00	-0.2	0.00
41	350	-0.3	0.00	-0.2	0.00	+0.2	0.00	-0.3	0.00
42	360	-0.2	0.00	-0.2	0.00	+0.3	0.00	-0.1	0.00
43	370	-0.3	0.00	-0.1	0.00	+0.2	0.00	+0.4	0.00
44	380	-0.6	0.00	-0.3	0.00	-0.1	0.00	+0.4	0.00
45	390	-0.4	0.00	-0.1	0.00	-0.1	0.00	-0.3	0.00
46	400	-0.6	0.00	-0.1	0.00	0.0	0.00	-0.4	0.00
47	410	-0.5	0.00	-0.1	0.00	+0.2	0.00	+0.2	0.00
48	420	-0.3	0.00	-0.2	0.00	-0.1	0.00	-0.2	0.00
49	430	-0.3	0.00	-0.2	0.00	+0.2	0.00	-0.1	0.00
50	440	-0.3	0.00	+0.1	0.00	+0.3	0.00	-0.1	0.00
51	450	-0.1	0.00	-0.1	0.00	+0.3	0.00	0.0	0.00
52	460	-0.2	0.00	-0.1	0.00	+0.2	0.00	-0.3	0.00
53	470	-0.2	0.00	-0.3	0.00	+0.1	0.00	-0.1	0.00
54	480	-0.2	0.00	-0.3	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00
55	490	+0.2	0.00	+0.1	0.00	+0.1	0.00	+0.1	0.00
56	500	-0.1	0.00	-0.2	0.00	+0.1	0.00	-0.2	0.00
57	510	+0.1	0.00	0.0	0.00	+0.3	0.00	0.0	0.00
58	520	+0.2	0.00	+0.1	0.00	+0.2	0.00	-0.1	0.00
59	530	-0.2	0.00	-0.3	0.00	+0.1	0.00	-0.2	0.00
60	540	-0.1	0.00	-0.1	0.00	+0.1	0.00	-0.1	0.00
61	550	-0.2	0.00	-0.2	0.00	+0.3	0.00	-0.1	0.00
62	560	-0.2	0.00	-0.3	0.00	+0.4	0.00	-0.2	0.00
63	570	+0.1	0.00	-0.2	0.00	+0.4	0.00	-0.1	0.00
64	580	+0.2	0.00	-0.2	0.00	+0.3	0.00	-0.1	0.00
65	590	0.0	0.00	-0.4	0.00	+0.3	0.00	-0.4	0.00
66	600	-0.1	0.00	-0.3	0.00	+0.3	0.00	-0.4	0.00

Tab. D-7 (c. d.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
31	250	-0.3	0.00	-0.2	0.00	-0.3	0.00	-0.1	0.00
32	260	-0.6	0.00	+0.1	0.00	+0.2	0.00	-0.1	0.00
33	270	-0.4	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00	+0.1	0.00
34	280	-0.1	0.00	-0.1	0.00	+0.2	0.00	+0.1	0.00
35	290	0.0	0.00	-0.4	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
36	300	+0.1	0.00	-0.5	0.00	+0.1	0.00	+0.1	0.00
37	310	+0.1	0.00	-0.3	0.00	+0.3	0.00	0.0	0.00
38	320	-0.2	0.00	-0.2	0.00	+0.2	0.00	-0.2	0.00
39	330	-0.3	0.00	-0.3	0.00	+0.2	0.00	+0.2	0.00
40	340	-0.4	0.00	-0.2	0.00	0.0	0.00	+0.2	0.00
41	350	-0.4	0.00	-0.2	0.00	+0.1	0.00	-0.1	0.00
42	360	-0.5	0.00	-0.2	0.00	+0.2	0.00	0.0	0.00
43	370	-0.6	0.00	-0.5	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
44	380	-0.4	0.00	-0.3	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00
45	390	-0.1	0.00	-0.2	0.00	+0.1	0.00	+0.1	0.00
46	400	0.0	0.00	-0.2	0.00	+0.1	0.00	+0.2	0.00
47	410	-0.1	0.00	-0.3	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00
48	420	0.0	0.00	-0.5	0.00	+0.1	0.00	-0.1	0.00
49	430	0.0	0.00	-0.5	0.00	+0.1	0.00	+0.1	0.00
50	440	+0.1	0.00	-0.5	0.00	-0.1	0.00	0.0	0.00
51	450	0.0	0.00	-0.3	0.00	+0.3	0.00	0.0	0.00
52	460	0.0	0.00	-0.2	0.00	+0.3	0.00	-0.1	0.00
53	470	0.0	0.00	-0.2	0.00	+0.1	0.00	-0.1	0.00
54	480	-0.1	0.00	-0.3	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00
55	490	-0.2	0.00	-0.5	0.00	+0.2	0.00	-0.2	0.00
56	500	-0.1	0.00	-0.1	0.00	+0.3	0.00	-0.2	0.00
57	510	-0.2	0.00	-0.4	0.00	+0.4	0.00	+0.2	0.00
58	520	0.0	0.00	-0.4	0.00	+0.4	0.00	+0.3	0.00
59	530	-0.1	0.00	-0.4	0.00	+0.3	0.00	-0.1	0.00
60	540	-0.4	0.00	-0.3	0.00	+0.2	0.00	-0.1	0.00
61	550	-0.2	0.00	-0.3	0.00	+0.2	0.00	+0.2	0.00
62	560	0.0	0.00	-0.5	0.00	+0.2	0.00	+0.2	0.00
63	570	0.0	0.00	-0.5	0.00	+0.2	0.00	-0.1	0.00
64	580	-0.2	0.00	-0.6	0.00	+0.2	0.00	-0.1	0.00
65	590	+0.1	0.00	-0.5	0.00	+0.4	0.00	+0.1	0.00
66	600	+0.3	0.00	-0.7	-0.01	+0.4	0.00	0.0	0.00

Tab. D-8. Różnice pomiędzy wartościami zmierzonymi i obliczonymi temperatur $\Theta_2, \Theta_3, \Theta_4, \Theta_5$ w funkcji czasu t ; pomiar C4

Nr	t	Δ_2		Δ_3		Δ_4		Δ_5	
		min	mm	$^{\circ}\text{C}$	mm	$^{\circ}\text{C}$	mm	$^{\circ}\text{C}$	mm
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
2	5	-2.4	-0.02	-0.6	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
3	10	+1.7	+0.01	-0.4	0.00	+0.2	0.00	0.0	0.00
4	15	+1.0	+0.01	-0.8	-0.01	-0.1	0.00	0.0	0.00
5	20	+0.8	+0.01	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
6	25	+1.4	+0.01	-0.6	0.00	-0.2	0.00	0.0	0.00
7	30	+1.2	+0.01	-0.3	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00
8	35	+0.6	0.00	-0.3	0.00	-0.3	0.00	-0.3	0.00
9	40	+0.9	+0.01	-0.1	0.00	-0.2	0.00	-0.1	0.00
10	45	+0.8	+0.01	0.0	0.00	-0.1	0.00	0.0	0.00
11	50	+0.4	0.00	-0.2	0.00	+0.2	0.00	+0.1	0.00
12	60	+0.3	0.00	+0.2	0.00	+0.2	0.00	-0.1	0.00
13	70	+0.8	+0.01	+0.1	0.00	+0.3	0.00	+0.3	0.00
14	80	+0.7	+0.01	+0.5	0.00	-0.1	0.00	-0.2	0.00
15	90	+0.2	0.00	+0.5	0.00	+0.1	0.00	-0.2	0.00
16	100	+0.4	0.00	+0.2	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00
17	110	+0.2	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00	+0.2	0.00
18	120	+0.4	0.00	+0.1	0.00	+0.1	0.00	-0.2	0.00
19	130	0.0	0.00	+0.3	0.00	+0.3	0.00	0.0	0.00
20	140	-0.6	0.00	+0.3	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00
21	150	-0.3	0.00	+0.2	0.00	-0.1	0.00	+0.3	0.00
22	160	+0.2	0.00	-0.3	0.00	-0.1	0.00	-0.4	0.00
23	170	+0.3	0.00	-0.2	0.00	+0.2	0.00	+0.2	0.00
24	180	0.0	0.00	-0.1	0.00	-0.1	0.00	+0.2	0.00
25	190	+0.3	0.00	+0.2	0.00	0.0	0.00	-0.1	0.00
26	200	+0.2	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	-0.1	0.00
27	210	+0.4	0.00	-0.1	0.00	+0.1	0.00	+0.2	0.00
28	220	+0.5	0.00	-0.1	0.00	+0.1	0.00	-0.2	0.00
29	230	-0.1	0.00	-0.3	0.00	-0.4	0.00	+0.2	0.00
30	240	-0.3	0.00	-0.1	0.00	0.0	0.00	-0.2	0.00

Tab. D-8 (c. d.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
31	250	0.0	0.00	+0.2	0.00	0.0	0.00	+0.2	0.00
32	260	-0.2	0.00	+0.1	0.00	-0.1	0.00	-0.4	0.00
33	270	-0.5	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
34	280	-0.6	0.00	-0.2	0.00	-0.1	0.00	-0.2	0.00
35	290	-0.5	0.00	-0.1	0.00	-0.1	0.00	-0.1	0.00
36	300	-0.3	0.00	-0.3	0.00	-0.3	0.00	-0.1	0.00
37	310	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
38	320	-0.1	0.00	+0.1	0.00	+0.1	0.00	-0.1	0.00
39	330	-0.2	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
40	340	-0.1	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
41	350	+0.1	0.00	+0.1	0.00	-0.1	0.00	+0.2	0.00
42	360	+0.2	0.00	0.0	0.00	-0.1	0.00	0.0	0.00
43	370	0.0	0.00	-0.1	0.00	+0.1	0.00	+0.1	0.00
44	380	0.0	0.00	-0.2	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00
45	390	+0.1	0.00	-0.2	0.00	-0.1	0.00	+0.2	0.00
46	400	+0.3	0.00	-0.3	0.00	-0.3	0.00	0.0	0.00
47	410	+0.3	0.00	0.0	0.00	+0.1	0.00	+0.1	0.00
48	420	+0.2	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	+0.1	0.00
49	430	0.0	0.00	+0.3	0.00	-0.1	0.00	0.0	0.00
50	440	-0.3	0.00	+0.5	0.00	-0.3	0.00	0.0	0.00
51	450	-0.3	0.00	0.0	0.00	+0.3	0.00	+0.1	0.00
52	460	-0.1	0.00	-0.4	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
53	470	+0.3	0.00	-0.1	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00
54	480	+0.1	0.00	0.0	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00
55	490	-0.3	0.00	-0.3	0.00	-0.2	0.00	+0.3	0.00
56	500	-0.5	0.00	-0.2	0.00	-0.3	0.00	-0.2	0.00
57	510	0.0	0.00	+0.1	0.00	-0.1	0.00	0.0	0.00
58	520	+0.1	0.00	0.0	0.00	-0.1	0.00	0.0	0.00
59	530	+0.1	0.00	0.0	0.00	-0.1	0.00	+0.1	0.00
60	540	-0.1	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
61	550	-0.3	0.00	0.0	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00
62	560	-0.5	0.00	+0.1	0.00	0.0	0.00	-0.1	0.00
63	570	-0.2	0.00	0.0	0.00	-0.1	0.00	+0.1	0.00
64	580	+0.2	0.00	0.0	0.00	+0.1	0.00	+0.1	0.00
65	590	-0.2	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	-0.1	0.00
66	600	-0.2	0.00	+0.3	0.00	-0.1	0.00	-0.1	0.00

Tab. D-9. Współczynniki przeliczeniowe
dla odpowiednich temperatur

Nr	pomiar	mierzona temp.		współczynniki
		mm	°C	°C/mm
1	C1	136.0	1.00	0.007353
2	C2	134.2	0.99	0.007377
3	C3	135.0	0.99	0.007333
4	C4	138.5	1.01	0.007292

LITERATURA

1. ZIELENKIEWICZ W., Analiza przebiegu efektów cieplnych w kalorymetrach nieizotermiczno--nieadiabatycznych, PWN, Warszawa, 1966.
2. CZARNOŃA I., UTZIG E., Metody określania efektów cieplnych w kalorymetrach nieizotermiczno--nieadiabatycznych; model jednego ciała, I Krajowa Konferencja Kalorymetrii, Zakopane, wrzesień 1973.
3. SKINNER H., (ed.), *Experimental thermochemistry*, v. 2, Interscience, London, 1962.
4. WEST E. D., CHURNEY K. L., *J. Appl. Phys.*, 39, 4602 (1968).
5. SKURATOW S. M., KOLESOW W. P., WOROBIEW A. F., *Tiermochimija*, v. 1 i 2, M. G. U., Moskwa, 1964.
6. UTZIG E., ZIELENKIEWICZ W., *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim.*, 18, 103 (1970).
7. MADEJSKI J., *Teoria wymiany ciepła*, PWN, Warszawa, 1963.
8. MADEJSKI J., *Problemy wymiany ciepła w mikrokalorymetrii*, praca niepublikowana.
9. KONDRATIEW G. M., *Riegunarnyj tieplowij riezim*, Gos. Izd. *Tiechniko-Tieorieticzeskoj Litieratury*, Moskwa, 1954.
10. OLEJNIK B. N., *Tocznaja kałorimetrija*, Moskwa, 1964.
11. TANAKA S., AMAYA K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 1032 (1970).
12. HATTORI M., AMAYA K., TANAKA S., *ibid.*, 43, 1027 (1970).
13. GUZ E., KĄCKI E., *Pole temperatury w ciałach stałych*, PWN, Warszawa, 1967.
14. CHAPMAN A. J., *Heat transfer*, The Macmillan Co., New York, 1967, wyd. II.

15. CARSLAW H. S., JAEGER J. C., Conduction of heat in solids, Oxford University Press, London, 1959.
16. CAMIA F. M., Traité de thermocinétique impulsionnelle, Dunod, Paris, 1967.
17. LAVILLE G., C. R. Ac. Sc., 240, 1060 (1955).
18. LAVILLE G., *ibid.*, 240, 1195 (1955).
19. CALVET E., XIth Congress of Pure and Applied Chemistry, London, 1947.
20. CALVET E., PRAT H., Microcalorimétrie, Masson et C^{ie}, ed. Paris, 1956.
21. CALVET E., CAMIA F. M., J. Chim. Phys., 5, 88 (1958).
22. CAMIA F. M., GILBERT M., Communication Reunion J. Chem. Phys., Turin, october 1968.
23. CAMIA F. M., C. R. des Journées Internationales de la Transmission de la Chaleur, I. F. C. E., Paris, 1961.
24. CAMIA F. M., GARRIGUES J. C., ROUX R., J. de Chimie Phys., 10, 1126 (1965).
25. THOUVENIN Y., HINNEN C., ROUSSEAU A., Colloq. Intern. Centre Natl. Rech. Sci. Paris, 156, 65 (1967).
26. SCHWARTZ T., Termokinetyka układów termochemicznych, WNT, Warszawa, 1966.
27. MYERS G. L., Analytical methods in conduction heat transfer, McGraw-Hill Book Co., New York, 1971.
28. HARRIOTT P., Process control, McGraw-Hill Book Co., New York, 1964.
29. DOETSCH G., Praktyka przekształcenia Laplace'a, PWN, Warszawa, 1964.
30. KONFOROWICZ M. I., Rachunek operatorowy i procesy w układach elektrycznych, WNT, Warszawa, 1968,

31. ROHRER R. A., Circuit theory; an introduction to the state variable method, McGraw-Hill Book Co., New York, 1970.
32. BOLEY B. A., WEINER J. H., Theory of thermal stresses, John Wiley and Sons. Inc., New York, 1960.
33. MADEJSKI J., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., 16, 279 (1968).
34. CZARNOTA-KUBASZEWSKA I., Praca doktorska, Warszawa, 1967.
35. ZIELENKIEWICZ W., Proc. of First Intern. Conf. on Calorimetry and Thermodynamics, Warszawa, 1969.
36. ZIELENKIEWICZ W., MARGAS E., Modele dynamiczne kalorymetrów, I Krajowa Konferencja Kalorymetrii, Zakopane, wrzesień 1973.
37. CHURNEY K. L., ARMSTRONG G. T., WEST E. D., Status of thermal analysis, Oscar Menis Ed., NBS Special Publication, 338, 23 (1970).
38. STURTEVANT J. M., Physical methods of organic chemistry, Part I, Ed. A. Weissberger, Interscience Publishers, New York, - London, 1949.
39. TIAN A., Bull. Soc. Chim., 33, 427 (1923).
40. DICKINSON H. C., NBS Bull., 11, 189 (1915).
41. WHITE W. P., J. Am. Chem. Soc., 48, 1146 (1926).
42. GUNN S. R., J. Chem. Thermodynamics, 3 (1), 27 (1971).
43. ŁAŻNIEWSKI M., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim. Géol. et Géogr., 7, 163 (1959).
44. ŁAŻNIEWSKI M., *ibid.*, 7, 157 (1959).
45. COOPS J., JESSUP R. S., VAN NES K., Experimental thermochemistry, New York, v. 1, 27 (1961).
46. ROTH W. A., Thermochemie, Berlin - Leipzig, 1932.

47. SCHULTES W., NÜBEL R., Die Wärme, 58, 15 (1935).
48. ŁYKOW A. W., Teorija ciepłoprowodnosti, Izd. Wysszaja Szkoła, Moskwa, 1967.
49. KING A., GROVER H., J. Appl. Phys., 12, 560 (1941).
50. JESSUP R. S., *ibid.*, 13, 129 (1942).
51. ZIELENKIEWICZ W., MARGAS E., TABAKA A., Calorimetric models, Coll. Intern. de Thermochimie, Marseille, 1971.
52. MARGAS E., TABAKA A., ZIELENKIEWICZ W., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., 20, 323 (1972).
53. MARGAS E., TABAKA A., ZIELENKIEWICZ W., *ibid.*, 20, 329 (1972).
54. ZIELENKIEWICZ W., MARGAS E., *ibid.*, 21, 249 (1973).
55. ZIELENKIEWICZ W., MARGAS E., *ibid.*, 21, 253 (1973).
56. FINDEISEN W., Technika regulacji automatycznej, PWN, Warszawa, 1960.
57. KACZOREK T., Teoria układów regulacji automatycznej, Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1969.
58. ATABIEKOW G. I., Teoria liniowych obwodów elektrycznych, PWNT, Warszawa, 1960.
59. OETTING F. L., J. Chem. Thermodynamics, 2, 727 (1970).
60. ZIELENKIEWICZ A., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., 21, 1973, (w druku).
61. UTZIG E., praca niepublikowana.
62. ZIELENKIEWICZ W., TABAKA A., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., 21, 1973, (w druku).
63. MADEJSKI J., UTZIG E., ZIELENKIEWICZ W., *ibid.*, 16, 275 (1968).

64. BRIE C., GUIVARCH M., PETIT J. L., Processing of flux calorimeter signal, First Intern. Conf. on Calorimetry and Thermodynamics, Warszawa, 1969.
65. BRIE C., praca doktorska, Lyon, 1971.
66. BRIE C., PETIT J. L., GRAVELLE P. C., Application à la l'adsorption d'une méthode de recherche de la thermocinétique exacte, Journées de Calorimétrie et d'A. T. D., Mulhouse, mai 1971.
67. BRIE C., Traitement de l'information, méthodes de correction et de recherche de la thermocinétique exacte, *ibid.*,
68. ROJAS E., TORRA V., NAVARRO J., Linéarité du microcalorimètre Tian-Calvet, *ibid.*.
69. NAVARRO J., TORRA V., ROJAS E., Détermination des courbes de thermogénèse, *ibid.*.
70. RANDZIO S., LEWANDOWSKI M., Podstawy elektronicznej regulacji temperatury w kalorymetrii diatermicznej, I Krajowa Konferencja Kalorymetrii, Zakopane, wrzesień 1973.
71. ZIELENKIEWICZ W., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., 14, 589 (1966).
72. ZIELENKIEWICZ W., *ibid.*, 14, 593 (1966).
73. ZIELENKIEWICZ A., UTZIG E., *ibid.*, 16, 89 (1968).
74. DISTEFANO III J. J., STUBBERUD A. R., WILLIAMS I. J., Theory and problems of feedback and control systems, McGraw-Hill Book Co., New York, 1967.
75. WAGNER K. W., Rachunek operatorowy i przekształcenie Laplace'a, PWN, Warszawa, 1960.
76. CAMPBELL D. P., Process dynamics, McGraw-Hill Book Co., New York, 1958.

-
77. ROMANOWSKI P. I., Szeregi Fouriera, teoria pola, funkcje analityczne i specjalne, przekształcenie Laplace'a, PWN, Warszawa, 1968, wyd. II.
 78. SCHULTZ D. G., MEISA J. L., State function and linear control systems, McGraw-Hill Book Co., New York, 1967.
 79. TOLESTOW G., Szeregi Fouriera, PWN. Warszawa, 1954.
 80. ZIELENKIEWICZ W., MARGAS E., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., 16, 101 (1968).
 81. ZIELENKIEWICZ W., MARGAS E., ibid., 16, 133 1968 .
 82. MARGAS E., ibid., 17, 557 (1969).
 83. MARGAS E., ZIELENKIEWICZ A., ZIELENKIEWICZ W., On the precision of calorimeter thermostats, Proc. First Intern. Conf. on Calorimetry and Thermodynamics, Warszawa, 1969.
 84. MARGAS E., ZIELENKIEWICZ A., ZIELENKIEWICZ W., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., 18, 271 (1970).
 85. MARGAS E., ZIELENKIEWICZ A., ZIELENKIEWICZ W., ibid., 18, 277 (1970).
 86. BOWER J. L., SCHULTHEISS P. M., Podstawy projektowania serwomechanizmów, PWNT, Warszawa, 1963.
 87. NOWACKI P., SZKLARSKI L., GÓRECKI H., Podstawy teorii układów regulacji automatycznej, PWN, Warszawa, 1970.
 88. ŚWIĘTOSŁAWSKI W., Microcalorimetry, Reinhold Publishing Co., New York, 1946.
 89. ŁAŻNIEWSKI M., Chem. anal., zeszyt specjalny, 129 (1959).
 90. JAKUSZEWSKI B., ŁAŻNIEWSKI M., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim. Géol. et Géogr., 2, 169 (1959).
 91. JAKUSZEWSKI B., ŁAŻNIEWSKI M., ibid., 2, 177 (1959).
 92. JAKUSZEWSKI B., ŁAŻNIEWSKI M., ibid., 2, 307 (1959).

93. ALÈGRE R., La calorimétrie des ciments au C. E. R. L. I. H., Paris, 1961.
94. CZARNOTA I., BARANOWSKI B., ZIELENKIEWICZ W., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., 12, 561 (1964).
95. ZIELENKIEWICZ W., KUREK T., Przemysł Chem., 45, 247 (1966).
96. DULNIEW G. N., Zbiór prac LITMO, 2, 1956.
97. DULNIEW G. N., Izv. Wysszych Uczeb. Zawiedienii, Pribo-rostr., 2, 1958.
98. CAMIA F. M., C. R. Ac. Sc., 244, 1163 (1957).
99. ZIELENKIEWICZ W., CZARNOTA I., KONARSKA H., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., 18, 99 (1970).
100. KRUPA T., praca doktorska, Warszawa, 1971.
101. Patent nr 64328, kl. 42i, 12/01.
102. Określenie modelu dynamicznego mikrokalorymetru Calveta, praca niepublikowana.
103. ZALEWSKI T., praca niepublikowana.

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.107/73



70000000014679