

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

УДК 536.629:539.216.2

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПЛЕНОЧНЫЙ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ СКАНИРУЮЩИЙ КАЛОРИМЕТР ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЯ КОНДЕНСАТОВ

М. Ю. Ефремов, А. Ф. Бацулин, Г. Б. Сергеев

(кафедра химической кинетики)

Описана конструкция оригинального тонкопленочного низкотемпературного дифференциального сканирующего калориметра для исследования конденсатов паров реагентов на подложку с температурой 80–300 К. Приведены полученные калориметрические кривые для конденсатов бутанола-1 и воды.

Измерение тепловых эффектов в пленках низкотемпературных конденсатов, формируемых осаждением паров веществ на холодную поверхность, позволяет получать информацию о фазовом состоянии компонентов пленки и о процессах, идущих при нагреве образцов [1, 2]. В работе описан низкотемпературный пленочный дифференциальный сканирующий калориметр НТП-ДСК для исследования свойств низкотемпературных конденсатов. При его использовании исследуемый образец формируется непосредственно в калориметрической ячейке. Это позволяет избежать труднопредсказуемых последствий переноса образца из криостата в серийный калориметр [3]. Возможность получения в изотермических условиях пленок контролируемой формы отличает наш калориметр от адиабатических калориметров, использовавшихся для изучения конденсатов [4]. Конструкционные особенности НТП-ДСК позволяют существенно увеличить точность измерений по сравнению с полуквантитативными методиками, использующими низкотемпературные ячейки с дифференциальной термопарой [1, 2].

Вакуумный низкотемпературный реактор, являющийся основой установки, изображен на рис. 1. Откачку осуществляли масляным диффузионным и криосорбционными насосами до вакуума не хуже 0.1 Па. Измерительный блок, расположенный внутри реактора, представляет собой массивный медный цилиндр (тепловой резервуар) с двумя впаянными медными пластинами, одна из которых служит основанием для конденсируемой пленки и является рабочей ячейкой, а другая служит ячейкой сравнения. Пластины имеют одинаковые размеры и расположены симметрично. Охлаждение блока производили заливом порций жидкого азота в реактор через патрубок вручную или с помощью автоматического устройства. Разогрев блока осуществляется нагревателем со скоростью до 6 К/мин. Сканирование ячеек по температуре проводили, изменяя температуру блока; при этом использовали хороший тепловой контакт между блоком и ячейками. Для исключения внешних тепловых помех пластины окружены медным цилиндрическим тепловым экраном,

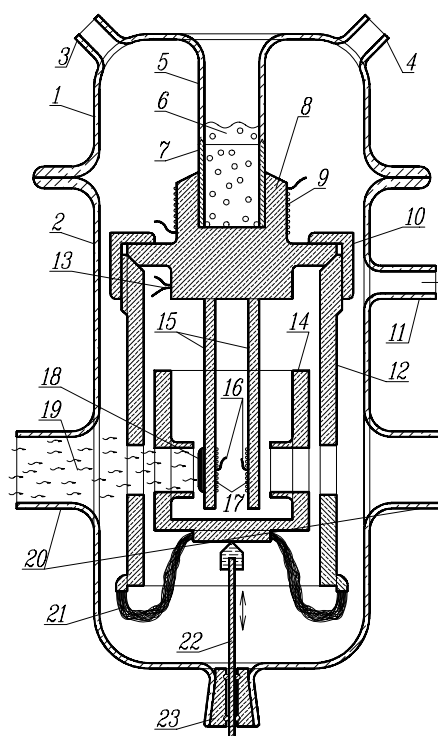


Рис. 1. Реактор низкотемпературного пленочного дифференциального сканирующего калориметра: 1 – съемная головка реактора, стекло; 2 – основание реактора, стекло; 3 – патрубок для подсоединения вакуумметрической лампы; 4 – патрубок для вакуумплотного ввода электрических проводов; 5 – патрубок для заливки хладагента; 6 – хладагент – жидкий азот; 7 – соединительная трубка, ковар; 8 – измерительный блок, медь; 9 – нагреватель измерительного блока, медь; 10 – накидная гайка для крепления неподвижного теплового экрана, медь; 11 – патрубок откачки; 12 – неподвижный тепловой экран, медь; 13 – термопара измерительного блока; 14 – подвижный тепловой экран, медь; 15 – измерительные пластины, рабочая и сравнения, медь; 16 – дифференциальная термопара пластин; 17 – компенсирующие нагреватели пластин; 18 – образец конденсата; 19 – пары конденсирующегося вещества; 20 – патрубки для ввода паров веществ; 21 – гибкое теплопроводящее соединение подвижного экрана с неподвижным, медь; 22 – латунный шток с тефлоновым наконечником для передвижения подвижного экрана; 23 – механический вакуумный ввод

в котором имеется отверстие для потока паров реагентов. Во время процесса конденсации отверстие открывали, опуская подвижную часть экрана.

Электрическая блок-схема калориметра изображена на рис. 2. Для измерения тепловых эффектов в пленке конденсата использовали компенсационный метод. Для этого пластины снабжены идентичными нагревателями и дифференциальной термопарой. Термические явления, возникающие в исследуемой пленке, приводят к появлению разности температур пластин. При этом на нагреватели пластин напряжение подается так, чтобы компенсировать возникшую разность температур. Величину мощности теплового эффекта вычисляли как произведение величины напряжения на компенсирующем нагревателе на величину тока через него.

Калориметр представляет собой автоматизированный измерительно-управляющий комплекс. Сбор данных с электроизмерительных приборов и управление ими осуществляет ЭВМ класса IBM PC через инструментальную сеть, выполненную в стандарте КОП (ГОСТ 26003-80). Температура

блока вычисляется из значения ЭДС калиброванной термопары медь–константан, измеряемой ампервольтметром Ц300, и сравнивается с заданной температурной программой. Величина ошибки преобразуется в управляющее воздействие на устройство подлива жидкого азота и нагреватель блока; управление ими осуществляет ЭВМ по принципу пропорционально-интегрально-дифференциального (ПИД) регулирования. Отклонение вычисленной температуры от заданного значения при работе автоматического подлива не превышает ± 0.3 К, а при работе нагревателя ± 0.02 К.

Разность температур рабочей пластины и пластины сравнения вычисляется из значения ЭДС дифференциальной термопары константан–медь–константан, измеряемой нановольтметром В2-38. ЭВМ задает напряжение двух источников питания Б5-46, питающих нагреватели пластин таким образом, чтобы уменьшить разность температур до нуля. При этом также используется принцип ПИД-регулирования. Нановольтметр служит нуль-индикатором, и влияние его погрешности на точность компенсации мало. Ток нагревателей измеряется вольтамперметром Ц300.

Точность компенсации при постоянной величине тепловыделения в основном ограничивается погрешностью установки напряжения источников питания нагревателей пластин ($\pm 0.6\%$ при максимальном напряжении 10 В). Для определения точности компенсации в специальных опытах на пластине сравнения задавали постоянную мощность нагревателя и компенсировали разность температур пластин нагревателем рабочей пластины. При этом разность мощностей нагревателей не превышала 0.4%. Опыты проводили при температурах 290 и 80 К при мощности нагревателей ~ 200 , 20 и 2 мВт и времени интегрирования ~ 600 с.

Для дополнительного выяснения характеристик системы измерения тепловых эффектов в условиях быстро меняющейся тепловой мощности описанные выше опыты были модифицированы. На пластине сравнения нагревателем задавали серию импульсов тепловыделения и, компенсируя разность температур пластин, наблюдали импульсы выделения мощности нагревателем рабочей пластины. Серия состояла из 10 импульсов с промежутком между ними в 60 с; длительность импульсов варьировали от 60 до 0.5 с, мощность импульсов составляла ~ 200 , 20 и 2 мВт, опыты проводили при температурах 290 и 80 К. Пример формы импульсов на пластине показан на рис. 3. Ошибку компенсации рассчитывали как разность теплоты всей серии импульсов на пластине сравнения и отклика на них на рабочей пластине. Для импульсов с продолжительностью 10–60 с при мощности 200 мВт ошибка компенсации не превышала $\pm 0.3\%$, а при мощности 2 мВт не превышала $\pm 3\%$. Для импульсов с продолжительностью 5–0.5 с ошибка не превышала $\pm 6\%$.

Для определения быстродействия калориметра оценивали постоянную времени реакции компенсирующего нагревателя рабочей пластины на скачкообразное увеличение выделяемой мощности на пластине сравнения. Время, за которое разность мощностей на нагревателях пластин достигала $1/e$ от

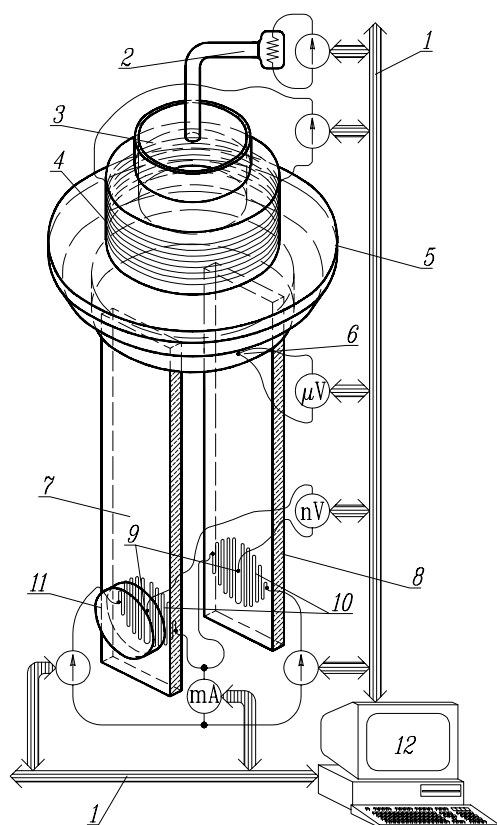


Рис. 2. Электрическая блок-схема калориметра: 1 – информационная магистраль канала общего пользования; 2 – автоматическое устройство подлива хладагента в реактор; 3 – резервуар для хладагента в реакторе; 4 – нагреватель измерительного блока; 5 – измерительный блок; 6 – термопара измерительного блока; 7 – рабочая измерительная пластина; 8 – пластина сравнения; 9 – дифференциальная термопара; 10 – компенсирующие нагреватели пластин; 11 – образец конденсата; 12 – ЭВМ класса IBM PC

своего первоначального значения на фронте импульса, составило 3 и 2 с для 290 и 80 К соответственно. Таким образом, в калориметре можно с удовлетворительной точностью наблюдать как медленные, так и быстрые (единицы секунд) тепловые процессы в конденсатах.

Особенностью калориметра является хороший тепловой контакт между тепловым резервуаром и ячейками. Он необходим для обеспечения условий изотермичности процесса формирования конденсата. Нанесение конденсата может сопровождаться тепловыделением до 100 мВт из-за теплоты конденсации и поглощаемого пленкой теплового излучения. Измерено, что в данной конструкции это вызывает подъем температуры подложки не более чем на 0.5 К.

Калориметр позволяет готовить и изучать пленки конденсатов при температуре подложки от 80 К до комнатной. Действующая схема способна измерять тепловые эффекты мощностью до 0.4 Вт. Чувствительность, ограниченная шумом, составляет не менее 0.5 мВт при шаге интегрирования 10 с.

Типичный эксперимент состоял из трех стадий. Первая стадия – охлаждение измерительного блока до заданной температуры и выдерживание его при этой температуре около 1.5 ч для установления термического равновесия. Вторая стадия – приготовление исследуемого образца. На емкости с веществом открывали кран, и пары, попадая в откачиваемый объем реактора и проходя через отверстие в экране, конденсировались на рабочей пластине. Конденсацию проводили в режиме молекулярных пучков. При этом форма пленки точно повторяет форму отверстия в экране, вырезающего из пучка часть, которая попадает на пластину. Кроме того, в режиме молекулярных пучков практически не происходит конденсации на пластину сравнения. Скорость конденсации задавали температурой испаряемого вещества. Третья стадия –

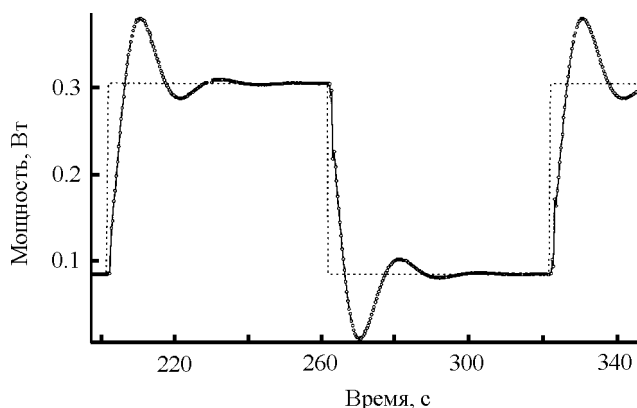


Рис. 3. Пример формы импульсов на пластинах в опыте с компенсацией быстро меняющегося теплового потока. Пунктиром обозначено тепловыделение на пластине сравнения, а сплошной линией с кружками – на образцовой пластине. Температура измерительного блока 290 К

нагрев конденсата от температуры конденсации до 300 К и регистрация тепловых эффектов. Скорость сканирования выбрали равной 3 К/мин, как середину диапазона возможных скоростей. При расчете калориметрической кривой учитывали нулевую линию. За последнюю принимали калориметрическую кривую, получаемую в ходе такого же опыта, но без операции формирования образца, т.е. с чистыми пластинами.

Испытание калориметра проводили на примере конденсатов воды и бутанола-1. По конденсатам воды имеется большое количество данных [2–4], бутанол-1 взяли как удобное вещество с известной теплотой низкотемпературного фазового перехода (плавление) для калибровки калориметра.

Воду, используемую в экспериментах, подвергали дистилляции при атмосферном давлении. Бутанол-1 перегоняли при атмосферном давлении с добавлением небольшого количества натрия. Собирали фракцию с объемом не более 1/3 от первоначального количества, с температурой кипения $T_{\text{кип}} = 116 \pm 0.5^\circ$. Чистоту веществ контролировали также по показателю преломления. Для освобождения веществ от растворенных газов их подвергали нескольким циклам замораживания – вакуумирования – плавления.

Пленки бутанола-1 толщиной 10–100 мкм конденсировали со скоростью $8 \cdot 10^{14} - 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ на подложку с температурой 80 К. Пленки воды толщиной 0.5–4 мкм конденсировали со скоростью $1 \cdot 10^{15} - 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ на подложку с температурой 80 К.

Толщину пленки конденсата рассчитывали, исходя из количества вещества, осевшего на подложку. При этом считали, что пленка представляет собой цилиндр с основанием, равным площади отверстия в тепловом экране, через которое поток пара попадает на подложку. Плотность аморфной пленки считали равной плотности жидкости при нормальных условиях. Массу конденсатов бутанола-1 вычисляли двумя путями: а) по измеряемой теплоте конденсации при оценке мольной теплоты конденсации в 90 кДж/моль из данных [5]; б) по измеряемой теплоте плавления и известному значению мольной теплоты плавления в 9.27 кДж/моль [6]. Количество бутанола-1 в конденсатах, вычисленное по теплоте плавления, близко к вычисленным из теплоты конденсации и превышает их в среднем на 10%. Это указывает на возможность удовлетворительной оценки массы вещества в конденсатах по измеряемой теплоте конденсации. Массу конденсатов воды вычисляли по измеряемой теплоте конденсации при оценке мольной теплоты конденсации в 60 кДж/моль из данных [7].

Пример калориметрической кривой при разогреве конденсата бутанола-1 приведен на рис. 4. Отметим, что особенность, имеющая место при 112–116 К в бутаноле-1, можно отнести к переходу твердого аморфного тела в переохлажденную жидкость. В [8] наблюдали переход стеклообразного состояния бутанола-1 в переохлажденную жидкость в этом температурном интервале. Это указывает на то, что конденсат бутанола-1 при температуре 80 К представляет собой

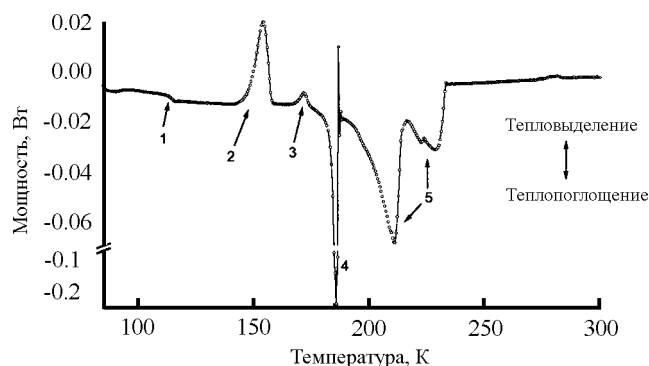


Рис. 4. Тепловые эффекты в конденсате бутанола-1 при нагреве. Конденсат толщиной 100 мкм формировали со скоростью $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Отнесение особенностей на кривой: 1 – увеличение теплоемкости конденсата, 112–116 К; 2 – кристаллизация, 145–160 К; 3 – переход в кристаллической пленке, 167–175 К; 4 – плавление, 185–187 К; 5 – испарение, 190–230 К

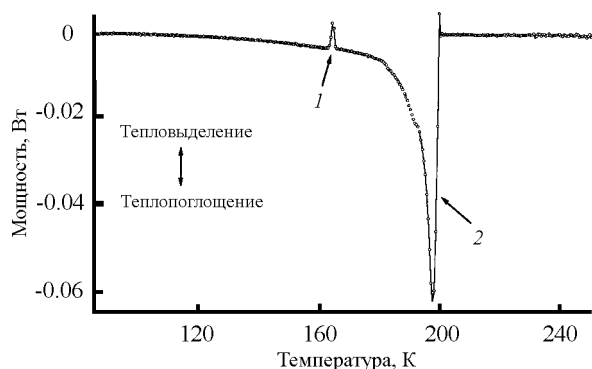


Рис. 5. Тепловые эффекты в конденсате воды при нагреве. Конденсат толщиной 4 мкм формировали со скоростью $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Отнесение особенностей на кривой: 1 – кристаллизация аморфной воды, 163–167 К; 2 – испарение, 190–200 К

твердое аморфное тело. Плавление бутанола-1 наблюдали в диапазоне 185–187 К (по литературным данным 183.9 К [6]). Сравнение позволяет оценить время запаздывания температуры образца от температуры теплового резервуара при принятой скорости сканирования примерно в 2 К.

Пример калориметрической кривой при разогреве конденсата воды приведен на рис. 5. Найденная мольная теплота кристаллизации воды составляет 1450 ± 60 Дж/моль. Величина ошибки найдена по результатам пяти опытов для уровня доверительной вероятности 0.95. Это значение удовлетворительно совпадает с литературными данными для процесса кристаллизации аморфной воды (1640 Дж/моль [4] и 1260 Дж/моль [9]). Рис. 5 иллюстрирует недостаток описываемого калориметра – наличие плавного загиба калориметрической кривой в сторону эндотермических эффектов, что связано с отсутствием активной регулировки температуры экранов. Поскольку при сканировании температура экранов отстает от температуры образца, происходят потери теплоты в образце на излучение, не скомпенсированные пластиной сравнения. Это обстоятельство не позволяет вычислять теплоемкость образцов.

Таким образом, созданный и описанный в настоящей работе калориметр позволяет регистрировать в низкотемпературных пленочных конденсатах такие фазовые переходы, как плавление аморфной фазы с последующей кристаллизацией, переходы между кристаллическими фазами, процессы плавления и испарения. Получаемые калориметрические кривые позволяют делать выводы о состоянии вещества в низкотемпературных конденсатах. В свою очередь, эта информация позволит, по нашему мнению, глубже понять особенности криохимических реакций, когда приготовление образцов осуществляется методом совместной конденсации паров реагентов на холодную поверхность.

Авторы выражают благодарность ст. науч. сотр. А. В. Зайчикову за помощь в изготовлении калориметра и проф. В. П. Колесову за плодотворное обсуждение содержания рукописи.

Настоящая работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант № 96-03-33970а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев Г.Б., Батюк В.А. Криохимия. М., 1978.
2. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М., 1984.
3. Johari G.P., Hallbrucker A., Mayer E. // Science. 1996. 273. P. 90.
4. Sugisaki M., Suga H., Seki S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. 41. P. 2591.
5. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968.
6. Parks G.S. // J. Am. Chem. Soc. 1925. 47. P. 338.
7. Термические константы веществ / Под ред. акад. В. П. Глушко. Вып. 1. М., 1965.
8. Murthy S.S.N., Nayak S.K. // J. Chem. Phys. 1993. 99. P. 5362.
9. Ghormley J.A. // J. Chem. Phys. 1968. 48. P. 503.