

ПРОСТЫЕ РЕГИСТРИРУЮЩИЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Г. Г. САВЕЛЬЕВ, В. В. БОРДАЧЕВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

1. Автоматические весы Мак-Бена.

Для автоматической записи на потенциометре типа ЭПП-09 кривых термического разложения мы использовали обычные весы Мак-Бена. Вертикальное перемещение нижнего конца кварцевой спирали, вызываемое изменением веса вещества, с помощью проекционного фонаря, длинно-фокусного объектива и системы зеркал переводилось в горизонтальное движение теневого изображения

конца спирали и проектировалось на диаграммную ленту самописца. При изменении веса тень перемещается по шкале самописца, на перо которого укреплен чувствительный элемент, «следящий» за тенью; таким образом, происходит запись перемещения тени.

«Следящая» схема, использованная нами для записи, отличается от описанной в работе [1]. В качестве чувствительного элемента мы применили два фотодиода марки ФД-1, укрепленные на каретке самописца на расстоянии 1 см друг от друга. Оба фотодиода включались в плечи моста (рис. 1). В два других плеча включали переменные сопротивления R_1 и R_2 . В качестве источника напряжения E

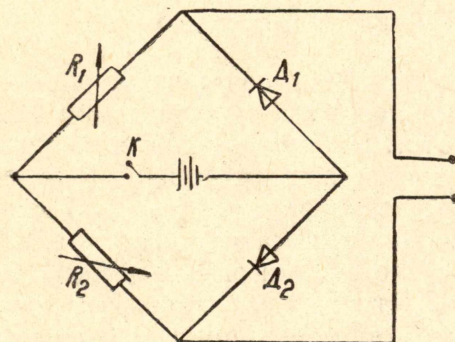


Рис. 1. Схема моста. Д — фотодиоды типа ФД-1; $R_1 = R_2 = 360$ ком; E — батарея на $1,5 \div 6,3$ в; K — выключатель

можно использовать сухой элемент на 1,5—15 в.

Для записи перемещения тени в диагональ моста включен самописец ЭПП-09 МЗ с чувствительностью 10 или 46 мв на всю шкалу.

С помощью сопротивлений R_1 и R_2 настраивали схему так, чтобы при одинаковом уровне освещенности фотодиодов D_1 и D_2 сигнал на входе самописца отсутствовал. Если тень надвигалась на один из фотодиодов, то вследствие разбаланса моста на входе ЭПП появлялся сигнал, отклоняющий перо самописца. Но как только и второй фотодиод входил в область тени, сигнал снова уменьшался, так как расположение фотодиодов было таково, что затемнение правого фотодиода смещало перо влево, а левого — вправо. В этом случае перо самописца всегда стояло так, что тень находилась между фотодиодами и перо «следило за тенью». В противном случае перо будет «следить за све-

товым пятном» и располагаться сбоку от тени. В случае весов Мак-Бена удобнее работать в первом режиме.

Преимущества схемы с двумя фотодиодами по сравнению с одним фотодиодом очевидны. Во-первых, в схеме с двумя фотодиодами сигнал увеличивается в два раза и, во-вторых, схема становится малочувствительной к изменению освещенности помещения. Так, если работать на схеме с одним фотодиодом, то при изменении метеорологических условий, включении освещения необходима регулировка схемы, что неудобно.

На описанной установке, применяя соответствующие спирали, изменяя расстояние до самописца или меняя объектив, можно добиться практически любой чувствительности вплоть до 10^{-4} г (и, возможно, менее) на всю шкалу ЭПП-09. При такой большой чувствительности плавные кривые получаются, естественно, только при проведении термического разложения в вакууме. При разложении же в токе газа или на воздухе самописец записывает колебания спирали, которые обусловлены конвекцией газа в сосуде. Чтобы и при нормальном давлении получать гладкие кривые, необходимо заглубить самописец.

Следует отметить, что при применении в этой схеме электронного усилителя с коэффициентом усиления по напряжению около 20 или при использовании самописца с чувствительностью $\sim 3mv$ необходимость в источнике постоянного напряжения E отпала, так как сами фотодиоды обладают значительной вентильной фотоэ. д. с., которая при таких условиях оказалась достаточной для работы схемы. Кривые, записанные на одной из таких установок, которая надежно работает уже около 1,5 лет, приведены в работе [2].

2. Дифференцирующая автоматическая установка

Для изучения скорости реакций термического разложения удобно пользоваться установками, работа которых основана на измерении давления выделяющихся газов, поскольку в этом случае можно легко организовать отвод тепла и повысить производительность установки. В своей работе мы применяем дифференцирующую установку, поскольку в этом случае особенно легко можно осуществить автоматическую запись кривых разложения. Принцип работы такой установки описан в нескольких работах (см., например, [3]) и заключается в том, что разложение проводят при непрерывной откачке через капилляр, причем давление в сосуде не поднимается выше 10^{-2} мм рт. ст., так что сохраняется условие молекулярных пучков $\lambda \geq d/3$, где λ — длина свободного пробега молекул в вакууме, а d — диаметр капилляра. В этом случае при равновесии в вакуумной системе скорость разложения

$$\frac{dv_p}{dt} = \frac{P_v - P_0}{P_0 W},$$

где P_v — давление в реакционном сосуде, P_0 — давление за капилляром (в высоковакуумной части), а W — сопротивление, постоянное для данной геометрии вакуумной системы [4]. Переходя от изменения объема $\frac{dv_p}{dt}$ при постоянном давлении к изменению давления при постоянном объеме, получим

$$\frac{d \cdot P_v \cdot v_c}{dt} = \frac{P_v - P_0}{W},$$

где v_c — объем сосуда до капилляра. Таким образом, при $P_0 \ll P_v$ скорость термического разложения пропорциональна давлению в ре-

акционном сосуде, и, записывая давление в ходе разложения в сосуде, мы в некотором масштабе записываем изменение скорости термического разложения во времени. Этот масштаб можно определить, если измерить скорость натекания какого-нибудь процесса, протекающего с постоянной скоростью. В частности, такую калибровку можно проводить в каждом опыте на любом участке с постоянной скоростью, например, в стадии затухания разложения; при этом, естественно, нужно знать v_c .

Для записи кривых термического разложения мы применили термопарный вакуумметр ВТ-2 (или ВИТ-1) с лампой ЛТ-2 и самописец ЭПП-09МЗ. От вакуумметра на лампу ЛТ подавалось стабилизированное напряжение подогрева, но э.д.с. термопары измерялась не собственным прибором вакуумметра, а записывалась на ЭПП-09-МЗ. Концы термопары к самописцу подводились экранированным проводом.

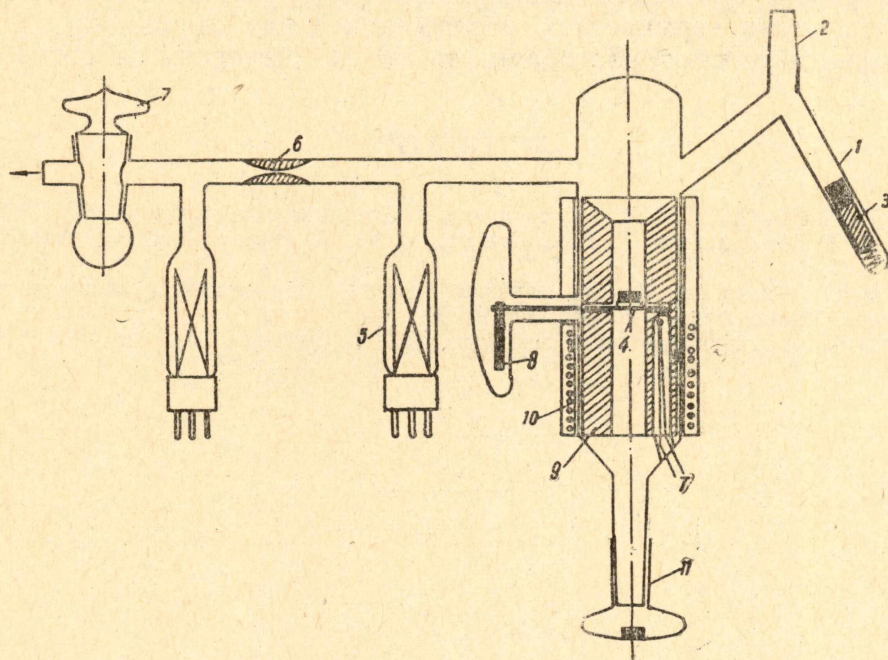


Рис. 2. Схема реакционного сосуда дифференцирующей установки. 1 — отросток для образцов; 2 — шлиф для загрузки образцов; 3 — железный цилиндр для перемещения образцов; 4 — вращающаяся металлическая подставка для удерживания образца во время разложения; 5 — термопарная лампа, 6 — капилляр; 7 — кран; 8 — устройство для сбрасывания образца; 9 — металлический блок; 10 — печь; 11 — шлиф для выгрузки образцов; 12 — лампа ЛМ-2

Кривые, записанные таким способом в диапазоне 10^{-4} — 10^{-2} мм Hg, не требуют пересчета по калибровочной кривой лампы ЛТ-2, так как именно в этом диапазоне калибровка лампы в координатах давление — э.д.с. термопары линейна. В этом можно убедиться, представив прилагаемую к лампе калибровку в координатах $\lg P-f(E)$ в виде $P-f(E)$ (здесь P — давление в мм Hg, E — э.д.с. в мв).

На рис. 2 представлена схема реакционного сосуда нашей установки, диаметр сужения (капилляра) около 0,5 мм. Конструкция сосуда позволяла без нарушения вакуума проводить большое количество опытов. Загрузка и смена образцов производилась следующим образом. В отросток (1) через шлиф (2) помещали несколько образцов (в виде закрытых бюксов из фольги с навеской вещества). В сосуде создавался вакуум лучше 10^{-4} мм Hg, который контролировался лампой ЛТ-2 со стороны сосуда и лампой ЛМ-2 со стороны насоса. С помощью электро-

печи нагревали реакционное пространство до нужной температуры, измеряемой термопарой и регулируемой с помощью контактного термометра и реле. После этого, перемещая постоянным магнитом железный цилиндр 3, сбрасывали одну навеску на подставку 4. Скорость разложения записывалась от термопарной лампы 5, а давление за капилляром 6 измерялось лампой 12 с тем, чтобы контролировать выполнение условия $P_0 \ll P_c$. Калибровку кривой разложения обычно производили в период затухания разложения, перекрывая кран 7. После окончания разложения навеску сбрасывали, повернув плоскую подставку 4 с помощью ворота 8 постоянным магнитом. Установка готова к следующему опыту. На рис. 3 в работе [2] приведены кривые скорости термического разложения азиды свинца, записанные на этой установке. Зависимость скорости от времени имеет два отчетливых максимума, в то время как при разложении на весовой установке наблюдается лишь один максимум. Таким образом, описанная выше установка позволила изучить новые закономерности в термическом разложении азиды свинца [2].

Авторы выражают благодарность Ю. А. Захарову за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Ерошкин, В. Т. Письменко. Кинетика и катализ, **6**, № 6, 1965.
 2. Р. А. Васюткова, Г. Г. Савельев, Ю. А. Захаров. Настоящий сборник, стр. 131.
 3. В. В. Болдырев. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ, Томск, изд. ТГУ, стр. 275, 1958.
 4. Г. Мёнх. Техника высокого вакуума, М.—Л., Энергия, стр. 394—412, 1965.
-