

P O L S K A A K A D E M I A N A U K

INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ

Stanisław L. Randzio

MIKROKALORYMETR DO BADANIA ADSORPCJI GAZÓW
NA NAPAROWANYCH FILMACH METALI

A 21-7
K g - 164
K g - 161

Praca doktorska wykonana
pod kierunkiem prof. dra W. Zielenkiewicza
w Zakładzie Kalorymetrii I. CH. F. PAN

kw

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.134/75



80000000004233



B 134/75

Panu prof. drowi W.ZIELENKIEWICZOWI
wyrażam gorące podziękowanie za życzliwą
opiekę i zapewnienie dobrych warunków
wykonywania tej pracy.

Pani prof. dr W.PALCZEWSKIEJ serdecznie
dziękuję za zainteresowanie tą pracą
i liczne dyskusje w trakcie jej wykonywania

Stanisław L.Randzio



Wykaz dostrzeżonych błędów maszynowych

str.	Wieżcz	Jest	Powinno być
8	2 od dołu	$\left(\frac{lm}{T}\right)_x$	$\left(\frac{\partial \ln v}{\partial T}\right)_x$
13	1 od dołu	q_{iz}	$q_c \text{ iz}$
18	14 od góry	deserpcji	desorpcji
19	4 od dołu	/78/ i /79/	/68/ i /69/
28	13 od dołu	wzorco-w	wzorco-
30	12 od dołu	Boltmana	Boltzmanna
31	12 od góry	maksymalna szybkość desorpcji jest	szybkość desorpcji jest maksymalna
31	10 od dołu	Readhead'a	Redheada
31	10 od dołu	T_m	T_m
34	6 od dołu	zmieniona	zmieniana
35	13 od dołu	powinno	powinny
42	6 od góry	w tej pracy	w tej pracy,
42	10 od dołu	Hickmott'a	Hickmotta
43	7 od dołu	Mott'a	Motta
45	6 od dołu	q	Δq
47	13 od góry	$T^{1/T}$	$T^{1/2}$
55	13 od dołu	taśmę E	taśmę E,
61	2 od dołu	10^{-4}	$10^{-4}\Omega$
65	6 od dołu	Stefana Boltzmana	Stefana-Boltzmanna
78	9 od góry	Kemball'a	Kemballa
92	8 od góry	wyników ciepła	wyników pomiarów ciepła
97	rys.31	Elpo 529	Elpo 527
109	11 od góry	rys.32	rys.33
110	rys.33	H.P.	HP 3310A
117	3 od góry	rys.34 i 35	rys.35 i 36
117	11 od góry	rys.37	rys.38
125	rys.42	Temostat	Termostat
130	11 od góry	Ruth'a	Rutha
136	10 od góry	periodycznej	aperiodycznej

SPIS TREŚCI	Str.
METODY WYZNACZANIA CIEPŁA ADSORPCJI GAZÓW NA CZYSTYCH POWIERZCHNIACH METALI	4
• Wstęp	4
• Termodynamiczne definicje ciepła adsorpcji	6
• Metody wyznaczania ciepła adsorpcji gazów na czystych powierzchniach metalicznych	16
1. Wyznaczanie ciepła adsorpcji z danych równowagowych	17
2. Wyznaczanie ciepła adsorpcji z danych kinetycznych	18
2.1. Wyznaczanie energii aktywacji w układach zamkniętych	21
2.2. Wyznaczanie energii aktywacji w układach przepły- wowych	26
3. Wyznaczanie ciepła adsorpcji z pomiarów własności elektrycznych powierzchni	43
4. Pomiarы kalorymetryczne ciepła adsorpcji	50
4.1. Kalorymetryczne pomiary ciepła adsorpcji na drutach i taśmach metalowych	50
4.2. Kalorymetryczne pomiary ciepła adsorpcji na naparowanych filmach metali	56
Energetyka adsorpcji wodoru na niklu	80
CEL PRACY	92
MIKROKALORYMETR DO BADANIA ADSORPCJI GAZÓW NA NAPAROWANYCH FILMACH METALI	93
Opis konstrukcji	93
Własności statyczne i dynamiczne naczyń kalorymetrycz- nych wraz z układem pomiarowym	102
Synteza parametryczna układu regulacji temperatury	119
Metodyka przeprowadzania pomiarów	145
Dyskusja błędów metody	151

4.	ZASTOSOWANIA SKONSTRUOWANEGO MIKROKALORYMETRU	157
4.1.	Pomiary ciepła adsorpcji wodoru na niklu w temperaturze 298 K	157
4.2.	Pomiary ciepła adsorpcji wodoru na czystym filmie niklu w temperaturze 373 K	167
4.3.	Pomiary ciepła adsorpcji w układzie Ni-H ₂ S-H ₂ w temperaturze 373 K.	172
4.4.	Dyskusja wyników pomiarów ciepła adsorpcji wodoru na niklu	
5.	PODSUMOWANIE	193
6.	LITERATURA	196

1. METODY WYZNACZANIA CIEPŁA ADSORPCJI GAZÓW NA CZYSTYCH POWIERZCHNIACH METALI

1.1. Wstęp

Doprowadzenie do kontaktu dwu nie mieszających się faz prowadzi prawie zawsze do większego gromadzenia się jednej fazy na płaszczyźnie kontaktu niż wewnątrz samej fazy. Zjawisko to nazywane jest adsorpcją. Fazę ruchomą nazywa się adsorbatem a nieruchomą adsorbentem.

Siły powodujące adsorpcję mogą być różnego rodzaju. W przypadku adsorpcji fizycznej są to siły oddziaływań międzycząsteczkowych natury indukcyjnej lub dyspersyjnej zwane siłami van der Waalsa. Natomiast przy chemisorpcji cząsteczki lub atomy adsorbentu łączą się z jonami lub atomami powierzchniowymi adsorbenta poprzez wiązania natury chemicznej o charakterze jonowym lub kowalentnym.

Wszystkim znanym procesom adsorpcji fizycznej oraz większości procesów chemisorpcji towarzyszy wydzielanie się ciepła. Energia wydzielona przy adsorpcji fizycznej jest zazwyczaj tego samego rzędu co ciepło skraplania adsorbentu i rzadko przekracza jego trój lub czterokrotną wartość. Ciepło chemisorpcji jest natomiast dużo większe i zbliżone jest do ciepła odpowiedniej reakcji trójwymiarowej. W wielu przypadkach pomiar ciepła adsorpcji pozwala odróżnić adsorpcję fizyczną od chemisorpcji, daje możliwość opisu charakteru oddziaływań pomiędzy adsorbentem i adsorbentem oraz dostarcza informacji o reaktywności chemicznej zaadsorbowanych cząstek. Wyznaczenie doświadczalne ciepła adsorpcji posiada zatem duże znaczenie teoretyczne i praktyczne.

Z danych literaturowych wynika, że ciepło adsorpcji gazów na czystych powierzchniach metalicznych wyznaczone było wieloma meto-

dami, takimi jak kalorymetria, widma desorpcji termicznej, mikroskopia polowa, pomiary pracy wyjścia elektronu itp. Otrzymane przy tym wyniki w znaczny sposób różnią się między sobą. Różnice te obserwowano zarówno pomiędzy wynikami otrzymanymi różnymi metodami jak i wynikami otrzymanymi tą samą metodą, ale w innych laboratoriach. W celu umożliwienia porównania i interpretacji otrzymanych wyników oraz wyboru najlepszej metody wyznaczenia ciepła adsorpcji gazów na czystych powierzchniach metali, w niniejszym rozdziale omówimy termodynamiczne definicje ciepła adsorpcji a następnie przeprowadzimy analizę poszczególnych metod jego wyznaczenia.

1.2. Termodynamiczne definicje ciepła adsorpcji

Wartości ciepła adsorpcji mogą być uzyskane wieloma metodami, jednakże ich interpretacje muszą być oparte na termodynamicznej definicji ciepła. Przy termodynamicznym opisie adsorpcji korzystając można z różnych, fizycznie uzasadnionych modeli. W niniejszej pracy oprzemy się na modelu Hilla [67]. Model ten uwzględnia jedynie fazę skondensowaną /niełotny stały adsorbent A i gaz zaadsorbowany, który dalej będzie oznaczany wskaźnikiem "s"/ oraz będącą z nią w równowadze termodynamicznej fazę gazową /której parametry dalej będą oznaczane wskaźnikiem "g"/. Skład fazy skondensowanej określony jest liczbą moli zaadsorbowanego gazu n_g i liczbą moli adsorbenta n_A . Nie uwidacznia się w tym modelu parametrów powierzchni zakładając jedynie, że jest ona proporcjonalna do n_A . Na podstawie przyjętych założeń i korzystając ze znanego wzoru Gibbsa zmiana energii wewnętrznej fazy skondensowanej opisuje się następującym równaniem [132]

$$dU = TdS - pdV + \mu_s dn_s + \mu_A dn_A \quad /1/$$

Natomiast różniczka energii swobodnej Gibbsa ma postać

$$dG = - SdT + Vdp + \mu_s dn_s + \mu_A dn_A \quad /2/$$

Entropia S i objętość V odnoszą się do fazy skondensowanej, natomiast parametry intensywne p i T są takie same dla fazy skondensowanej i dla fazy gazowej, ponieważ założono, że układ jest w równowadze termodynamicznej.

Różniczka potencjału chemicznego zaadsorbowanego składnika w fazie skondensowanej ma postać

$$d\mu_s = \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial T} \right)_{p,x} dT + \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial p} \right)_{T,x} dp + \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial x} \right)_{p,T} dx \quad /3/$$

gdzie $x = \frac{n_s}{n_A}$.

Z równania /2/ wynika, że

$$\mu_s = \left(\frac{\partial G}{\partial n_s} \right)_{p, T, n_A} \quad /4/$$

$$\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial T} \right)_{p, x} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_s \partial T} \right)_{p, T, n_A} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_s} \right)_{p, T, n_A} \equiv - \bar{s}_s \quad /5/$$

$$\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial p} \right)_{T, x} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_s \partial p} \right)_{T, p, n_A} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_s} \right)_{T, p, n_A} \equiv \bar{v}_s \quad /6/$$

Otrzymano w ten sposób molową cząstkową entropię \bar{s}_s i molową cząstkową objętość składnika zaadsorbowanego \bar{v}_s w fazie skondensowanej. Różniczka potencjału chemicznego /3/ przyjmie zatem postać następującą

$$d\mu_s = - \bar{s}_s dT + \bar{v}_s dp + \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial x} \right)_{p, T} dx \quad /7/$$

Dla fazy gazowej natomiast pisząc równanie Gibbsa-Duhema

$$n_g d\mu_g = - S_g dT + V_g dp \quad /8/$$

i dzieląc je stronami przez liczbę ^{molj} gazu n_g otrzymuje się różniczkę potencjału chemicznego jednoskładnikowej fazy gazowej

$$d\mu_g = - s_g dT + v_g dp \quad /9/$$

przy czym

$$s_g = \frac{S_g}{n_g} \quad \text{i} \quad v_g = \frac{V_g}{n_g} \quad /10/$$

oznaczają odpowiednio wielkości molowe entropii i objętości gazu. W stanie równowagi termodynamicznej zachodzi następująca równość

$$d\mu_s = d\mu_g \quad /11/$$

a zatem

$$\bar{v}_s dp - \bar{s}_s dT + \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial x} \right)_{p, T} dx = - s_g dT + v_g dp \quad /12/$$

Dla określonego stałego pokrycia gazem powierzchni $/dx = 0/$ wzór /12/ przyjmie postać następującą

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x = \frac{s_g - \bar{s}_s}{v_g - \bar{v}_s} \quad /13/$$

Jeżeli się przyjmie, że

$$v_g - \bar{v}_s = v_g = \frac{RT}{p} \quad /14/$$

to równanie /13/ zapisać można w postaci

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_x = \frac{s_g - \bar{s}_s}{RT} \quad /15/$$

Przypomnijmy, że w fazie gazowej jednoskładnikowej

$$H_g = G_g = h_g - Ts_g \quad /16/$$

a w fazie skondensowanej

$$H_s = \bar{G}_s = \bar{h}_s - T\bar{s}_s \quad /17/$$

w stanie równowagi natomiast

$$H_g = H_s \quad /18/$$

a zatem

$$s_g - \bar{s}_s = \frac{h_g - \bar{h}_s}{T} \quad /19/$$

Różnicę entalpii molowej składnika gazowego h_g i molowej entalpii cząstkowej \bar{h}_s nazywa się izosterycznym ciepłem adsorpcji q_{st}

$$h_g - \bar{h}_s = q_{st} \quad /20/$$

Jest to wielkość różniczkowa /w odniesieniu do jednego mola/ a jej nazwa określa warunki jej stosowania/ przy stałej ilości zaadsorbowanej/. Zatem równanie /15/ można zapisać w postaci

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_x = \frac{s_g - \bar{s}_s}{RT} = \frac{h_g - \bar{h}_s}{RT^2} = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad /21/$$

Dla bliższego określenia ciepła izosterycznego należy wziąć pod

uwagę definicje cząstkowych wielkości molowych i średnich wielkości molowych. Analogicznie do definicji cząstkowej entropii molowej /5/ i do cząstkowej molowej objętości /6/ składnika zaadsorbowanego w fazie skondensowanej definiuje się jego molową entalpię cząstkową \bar{h}_s i molową energię cząstkową \bar{u}_s

$$\bar{h}_s = \left(\frac{\partial H}{\partial n_s} \right)_{T,p,n_A} \quad \text{i} \quad \bar{u}_s = \left(\frac{\partial U}{\partial n_s} \right)_{T,p,n_A} \quad /22/$$

W zasadzie dla fazy skondensowanej można założyć równość cząstkowej molowej entalpii i cząstkowej molowej energii, ponieważ dla niej pochodna iloczynu pv względem ilości zaadsorbowanych cząsteczek jest mała, co zapisujemy

$$\bar{h}_s = \left(\frac{\partial H}{\partial n_s} \right)_{p,T,n_A} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_s} \right)_{p,T,n_A} + \left[\frac{\partial (pv)}{\partial n_s} \right]_{p,T,n_A} \approx \bar{u}_s \quad /23/$$

Z kolei średnie energie molowe adsorbenta u_A i adsorbentu u_s wynikają z następującej definicji energii wewnętrznej fazy skondensowanej

$$U = \int_0^{n_A} \left(\frac{\partial U}{\partial n_A} \right)_{n_s=0,T,p} dn_A + \int_0^{n_s} \left(\frac{\partial U}{\partial n_s} \right)_{n_A,T,p} dn_s = n_A u_A + n_s u_s \quad /24/$$

Różniczkując równanie /24/ względem ilości zaadsorbowanych cząsteczek uzyskuje się zależność między średnią energią molową składnika zaadsorbowanego a jego cząstkową molową energią, co biorąc pod uwagę równanie /23/ zapisujemy

$$\bar{u}_s \approx \bar{h}_s = \left(\frac{\partial U}{\partial n_s} \right)_{T,p,n_A} = u_s + n_s \left(\frac{\partial u_s}{\partial n_s} \right)_{T,p,n_A} \quad /25/$$

Z drugiej strony dla jednego mola fazy gazowej otrzymuje się

$$h_g = u_g + pv_g = u_g + RT \quad /26/$$

przy założeniu, że gaz jest doskonały.

Uwzględniając powyższe uwagi, izosteryczne ciepło adsorpcji zapisać można w postaci

$$q_{st} = u_g - u_s + RT - n_s \left(\frac{\partial u_s}{\partial n_s} \right)_{T,p,n_A} \quad /27/$$

Porównajmy teraz tak zdefiniowane ciepło izosteryczne z innymi ciepłami adsorpcji.

Całkowe i różniczkowe ciepło adsorpcji może być zdefiniowane na podstawie wykonania bilansu energetycznego układu adsorpcyjnego. W tym celu weźmy pod uwagę kalorymetr znajdujący się w stałej temperaturze i odizolowany /w sensie termodynamicznym/ od otoczenia. W kalorymetrze znajduje się naczynie reakcyjne składające się z dwóch części. W stanie wyjściowym w jednej części znajduje się odgazowany, czysty adsorbent; w drugiej natomiast n_g cząsteczek gazu doskonałego. Obydwie części oddzielone są od siebie kranem. Adsorbent i naczynie reakcyjne traktuje się jako części składowe kalorymetru. Tak zdefiniowany układ ma następującą energię wewnętrzną

$$U = U_k + n_g u_g \quad /28/$$

Otwierając kran i odczekując na ustalenie się równowagi, w przypadku braku adsorbenta nie zaobserwowałoby się żadnego efektu cieplnego. Gaz doskonały przy rozprężaniu do próżni nie wykonuje ^{pracy} ani nie jest wykonywana na nim żadna praca. Z drugiej strony w stałej temperaturze energia wewnętrzna gazu doskonałego w stałej temperaturze nie zależy od objętości. Z tych dwu faktów wynika, że efekt cieplny musi być równy zeru. W rozważanym natomiast przypadku założono, że adsorbent znajduje się w naczyniu, a zatem stan końcowy układu przy nowym stanie równowagi jest następujący. Kalorymetr posiada energię wewnętrzną U_k ; n_s cząsteczek zaadsorbowało się, każda z nich posiada energię wewnętrzną u_s ; w fazie gazowej pozostało $/n_g - n_s/$ cząsteczek o energii wewnętrznej u_g . Całkowita ener-

gia wewnętrzna w stanie końcowym jest więc równa

$$U' = U'_k + /n_g - n_s/u_g + n_s u_s \quad /29/$$

Ponieważ poprzednio założono, że rozważany układ jest izolowany, zatem jego energia wewnętrzna jako całości nie uległa zmianie, co można zapisać

$$U = U' \quad /30/$$

i

$$U_k + n_g u_g = U'_k + /n_g - n_s/u_g + n_s u_s \quad /31/$$

a zatem

$$U'_k - U_k = n_s /u_g - u_s/ \quad /31/$$

Zmiana energii wewnętrznej kalorymetru, odizolowanego od otoczenia, w wyniku zaadsorbowania się n_s moli gazu nazywa się całkowym ciepłem adsorpcji

$$Q_i = n_s /u_g - u_s/ \quad /33/$$

Następującą pochodną ciepła całkowego względem ilości moli zaadsorbowanych nazywa się różniczkowym ciepłem adsorpcji

$$q_d = \left(\frac{\partial Q_i}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} \quad /34/$$

Jego wartość można uzyskać poprzez zróżniczkowanie równania /33/

$$q_d = u_g - u_s + n_s \left[\left(\frac{\partial u_g}{\partial n_s} \right) - \left(\frac{\partial u_s}{\partial n_s} \right) \right]_{T, n_A} \quad /35/$$

W stałej temperaturze zachodzi następująca zależność

$$\left(\frac{\partial u_g}{\partial n_s} \right)_T = 0 \quad /36/$$

Zatem równanie /35/ przyjmuje postać

$$q_d = u_g - u_s - n_s \left(\frac{\partial u_s}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} \quad /37/$$

Jeżeli założy się, że wpływ ciśnienia p na energię wewnętrzną u_s jest do pominięcia w warunkach przeprowadzania adsorpcji i przyj-
mie się, że

$$\left(\frac{\partial u_s}{\partial n_s}\right)_{T,p,n_A} \approx \left(\frac{\partial u_s}{\partial n_s}\right)_{T,n_A} \quad /38/$$

to otrzyma się ważną zależność między izosterycznym i różniczkowym ciepłem adsorpcji

$$q_{st} = q_d + RT \quad /39/$$

Podkreślić należy, że zarówno ciepło całkowite jak i różniczkowe są ciepłami adsorpcji, które określają jedynie tę ilość ciepła, która towarzyszy oddziaływaniu powierzchni adsorbenta z cząsteczkami adsorbowanymi w niezakłóconym procesie, a zatem ich wartości są najbardziej zbliżone do energii wiązania powstającego w procesie adsorpcji.

Rozważmy teraz izotermiczne warunki pomiaru adsorpcji. Weźmy pod uwagę wspomniany poprzednio kalorymetr, którego energia wewnętrzna opisuje się równaniem /29/, a które teraz zapiszemy w następującej postaci

$$U = U_k + (n-n_s)u_g + n_s u_s \quad /40/$$

Zakładamy tym razem, że jedna ze ścianek naczynia pomiarowego jest tłokiem bez tarcia i tym samym układ nie jest izolowany. Objętość pozostawiona przez adsorbent w naczyniu jest równa objętości fazy zaadsorbowanej /objętość bardzo mała/ zwiększonej o objętość fazy gazowej V_g zajętej przez $(n-n_s)$ cząsteczek gazu.

$$V = V_g + V_s \approx V_g \quad /41/$$

Zakładamy dalej, że tłok został przesunięty nieskończenie powoli w ten sposób, że objętość została zmieniona o dV . Ponieważ założono poprzednio, że temperatura pozostaje stała, zatem wydzielone cie-

pło musi być pochłonięte całkowicie przez kalorymetr i przejawia się w postaci zmiany jego energii wewnętrznej U_k . Przesuwając tłokiem wykonuje się na układzie pracę $-pdV$, a nie dostarcza się ciepła. Odpowiada to zatem zmianie energii całkowitej układu o

$$dU = -pdV \quad /42/$$

Na podstawie równania /40/ można dalej napisać

$$dU = -pdV = dU_k - u_g dn_s + n_s d\bar{u}_s + u_s dn_s \quad /43/$$

Z drugiej strony słuszne jest, że

$$pV_g = (n - n_s)RT \quad /44/$$

czyli

$$pdV_g + V_g dp = -RT dn_s \quad /45/$$

ponieważ całkowita liczba cząsteczek jest stała. Zauważmy dalej, że na podstawie /41/

$$pdV_g \approx pdV \quad /46/$$

a zatem

$$pdV = -V_g dp - RT dn_s = -\left[V_g \left(\frac{\partial p}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} + RT \right] dn_s \quad /47/$$

Podstawiając wyrażenie /47/ do wyrażenia /43/ i dzieląc obydwie strony przez dn_s , otrzymamy

$$V_g \left(\frac{\partial p}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} + RT = \left(\frac{\partial U_k}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} - u_g + u_s + n_s \left(\frac{\partial \bar{u}_s}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} \quad /48/$$

Przekształcając równanie /54/ i definiując wielkość

$\left(\frac{\partial U_k}{\partial n_s} \right)_{T, n_A}$ jako izotermiczne ciepło adsorpcji otrzymujemy

$$q_{iz} = u_g - u_s - n_s \left(\frac{\partial \bar{u}_s}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} + RT + V_g \left(\frac{\partial p}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} \quad /49/$$

Zauważmy, że ostatnie dwa składniki równania /49/ stanowią ciepło sprężania gazu w warunkach izotermicznych [29] q_{iz}

$$q_{c\ iz} = RT + V_g \left(\frac{\partial p}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} \quad /50/$$

Widzimy przeto, że

$$q_{iz} = u_g - u_s - n_s \left(\frac{\partial u_s}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} + q_{c\ iz} \quad /51/$$

lub

$$q_{iz} = q_d + q_{c\ iz} \quad /52/$$

Ciepło mierzone w warunkach izotermicznych tylko wtedy równa się różniczkowemu ciepłu adsorpcji, jeżeli wielkość towarzyszącego pomiarowi adsorpcji ciepła sprężania jest do pominięcia.

Rozpatrzmy następnie adiabatyczne warunki pomiaru adsorpcji. Zakładamy, że rozważany układ /kalorymetr z adsorbentem + faza zaadsorbowana + gaz/ osłonięty jest teraz adiabatycznie. Analizę rozpoczniemy od momentu, kiedy energia wewnętrzna układu zapisana może być znanym już wzorem

$$U = U_k + (n-n_s)u_g + n_s u_s \quad /53/$$

Przesunięcie tłokiem zmienia objętość o dV_g . Odpowiadająca temu procesowi zmiana całkowitej energii wewnętrznej układu tym razem jest następująca

$$dU = -pdV_g = dU_k + (n-n_s)du_g - u_g dn_s + n_s du_s + u_s dn_s \quad /54/$$

Składnik $(n-n_s)du_g$ nie jest teraz równy zeru, ponieważ temperatura nie jest stała, jak to było w przypadku procesu izotermicznego.

Przyjmijmy do dalszych rozważań następujące oznaczenia:

dT - obserwowana zmiana temperatury

C_k - pojemność cieplna kalorymetru razem z adsorbentem

C_g, C_s - pojemności cieplne przy stałym ciśnieniu odpowiednio gazu i cząsteczek zaadsorbowanych.

Za Kingtonem i Astonem [71] wprowadzamy następującą definicję

adiabatyycznego ciepła adsorpcji

$$q_{ad} = /C_k + n_g C_g + n_s C_s/ / \frac{\partial T}{\partial n_s} /_{ad} \quad /55/$$

gdzie $n_g = n - n_s$. Załóżmy ponadto, że zarówno kalorymetr jak i adsorbent są w swojej naturze obojętne i zmiana energii wewnętrznej U_k spowodowana jest jedynie zmianą temperatury dT , co zapisujemy

$$dU_k = \left(\frac{\partial U_k}{\partial T} \right) dT = C_k dT \quad /56/$$

Podobnie dla gazu, przy stałym ciśnieniu

$$du_g = C_g dT \quad /57/$$

i dla zaadsorbowanych cząsteczek

$$du_s = \left(\frac{\partial u_s}{\partial T} \right)_{n_s, n_A} dT + \left(\frac{\partial u_s}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} dn_s = C_s dT + \left(\frac{\partial u_s}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} dn_s \quad /58/$$

Podstawiając powyższe wartości do równania /54/ i biorąc pod uwagę wprowadzoną definicję adiabatyycznego ciepła adsorpcji, otrzymamy następujący wzór

$$q_{ad} = u_g - u_s - n_s \left(\frac{\partial u_s}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} - p \left(\frac{\partial v_g}{\partial n_s} \right)_{ad} \quad /59/$$

Łatwo zauważyć, że ostatni człon równania /59/ przedstawia ciepło sprężania gazu w warunkach adiabatycznych, które dla gazu doskonałego może być zapisane następującym wzorem [29]

$$-p \left(\frac{\partial v_g}{\partial n_s} \right)_{ad} = q_c ad = v_g \left(\frac{\partial p}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} + RT + \left[v_g \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{n_s, n_A} - n_g R \right] \left(\frac{\partial T}{\partial n_s} \right)_{ad} \quad /60/$$

Podstawiając z kolei wyrażenie /60/ do wzoru /59/ otrzymujemy następujący wzór na adiabatyczne ciepło adsorpcji

$$q_{ad} = u_g - u_s - n_s \left(\frac{\partial u_s}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} + v_g \left(\frac{\partial p}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} + RT + \left[v_g \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{n_s, n_A} - n_g R \right] \left(\frac{\partial T}{\partial n_s} \right)_{ad} \quad /61/$$

Biorąc pod uwagę wspomniany już poprzednio fakt, że jedynie ciepło całkowite i ciepło różniczkowe są rzeczywistymi ciepłami adsorpcji, t.zn. odpowiadają jedynie oddziaływaniu cząsteczek gazu z adsorbentem, porównajmy do nich inne otrzymane ciepła

$$Q_i = n_s / u_g - u_s / \quad /62/$$

$$q_d = \left(\frac{\partial Q_i}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} = u_g - u_s - n_s \left(\frac{\partial u_s}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} = u_g - \bar{u}_s \quad /63/$$

$$q_{st} = h_g - \bar{h}_s \approx h_g - \bar{u}_s = u_g + p v_g - \bar{u}_s = q_d + RT \quad /64/$$

$$q_{iz} = q_d + q_c \text{ iz} = q_d + v_g \left(\frac{\partial p}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} + RT = q_{st} + v_g \left(\frac{\partial p}{\partial n_s} \right)_{T, n_A} \quad /65/$$

$$q_{ad} = q_d + q_c \text{ ad} = q_d + q_c \text{ iz} + \left[v_g \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{n_s, n_A} - n_g R \right] \left(\frac{\partial T}{\partial n_s} \right)_{ad} \quad /66/$$

W dalszych częściach niniejszej pracy porównamy otrzymane termodynamiczne ciepła adsorpcji z wielkościami wyznaczanymi na podstawie pomiarów laboratoryjnych.

1.3. Metody wyznaczania ciepła adsorpcji gazów na czystych powierzchniach metalicznych

W rzeczywistych układach adsorpcyjnych stwierdza się dużo bardziej złożony charakter oddziaływań, niż to wynika z przedstawionych rozważań modelowych, na jakie pozwala równowaga^{OW} termodynamiczna fenomenologiczna. Analizując literaturę zauważa się, że z jednej strony istnieje tendencja wśród badaczy do ukierunkowania badań nad zjawiskami i reakcjami zachodzącymi nad powierzchnią, w polu sił jakie wytwarza ta ostatnia. Z drugiej zaś strony wkłada się wiele wysiłków w celu określenia bardziej dokładnie własności i roli samej powierzchni. Niezależnie jednak od sposobu podejścia

do problemu wydaje się rzeczą oczywistą, że do poprawnego opisu procesu oddziaływania adsorbentu z adsorbentem konieczna jest pełna znajomość obu "reagentów" jeszcze przed zajściem procesu. Powierzchnie znanych adsorbentów są bardzo złożone zarówno pod względem strukturalnym jak i chemicznym. Poza tym istnieją zasadnicze trudności doświadczalne w stwierdzeniu rzeczywistego zerowego pokrycia adsorbentem takich powierzchni oraz wydzielenie czystego efektu powierzchniowego od zjawisk typowych dla fazy objętościowej, jak np. rozpuszczanie czy dyfuzja objętościowa. Taki obraz sytuacji spowodował ukierunkowanie części badań adsorpcyjnych na badania nad procesami zachodzącymi na bardzo czystych powierzchniach. Do takich powierzchni zalicza się dzisiaj przede wszystkim powierzchnie metali przygotowane w postaci naporowanych filmów, drutów, blaszek czy nawet monokryształów. Z punktu widzenia pomiarowego zasadniczą różnicą takich powierzchni w stosunku do powierzchni innych adsorbentów jest ich mała wielkość oraz trudności w uchwyceniu stanu równowagi termodynamicznej adsorpcji ze względu na duży wkład procesów czysto chemicznych. W niniejszej pracy przy omawianiu metod wyznaczania ciepła adsorpcji poświęcimy szczególną uwagę czystym powierzchniom metalicznym.

1.3.1. Wyznaczanie ciepła adsorpcji z danych równowagowych

Wyprowadzone poprzednio równanie /21/ na izosteryczne ciepło adsorpcji zapiszmy w równoważnej postaci

$$q_{st} = -R \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \frac{1}{T}} \right)_x \quad /67/$$

Jak wynika z /67/ izosteryczne ciepło adsorpcji może być wyznaczone z nachylenia izoster, wykreślonych we współrzędnych: $\ln p = f/\frac{1}{T}/$ dla określonych pokryć powierzchni adsorbentem $/x=const/$. Izostery

wyznaczane mogą być bezpośrednio w odpowiednim przyrządzie pomiarowym [16]. Częściej jednak izostera otrzymywana jest z układu izoterm adsorpcji. Wykonuje się to w ten sposób, że dla poszczególnych wartości n_s wyznacza się izotermy dla dwóch lub trzech temperatur /niezbyt daleko od siebie leżących, żeby uniknąć wpływu ewentualnej zależności ciepła adsorpcji od temperatury/ i odpowiadające wartości równowagowe ciśnienia p nanoszone są na wykres:

$\ln p = f/\frac{1}{T}$ /. Ze względu na przyjęte założenia przy wyprowadzaniu równania /67/ metoda określania ciepła adsorpcji na podstawie wyznaczania izoterm ograniczona jest do adsorpcji odwracalnej. Dlatego też często jest stosowana przy badaniu adsorpcji fizycznej, podczas gdy przy badaniach chemisorpcji może być używana, ale rzadziej. Przy wyznaczaniu izoster chemisorpcji stosuje się raczej technikę równowagowej desorpcji termicznej [43], [65], [72]. Omówimy ją dokładniej po przeanalizowaniu kinetycznego aspektu adsorpcji.

1.3.2. Wyznaczanie ciepła adsorpcji na podstawie danych kinetycznych

Z teorii szybkości reakcji chemicznych wynikają następujące równania na szybkość adsorpcji k_a i szybkość desorpcji k_d wyrażonych w ilości zaadsorbowanych cząsteczek na jednostkę czasu i jednostkę powierzchni [54], [64], [85],

$$k_a = K_a f/n_s / p \exp / - \frac{E_a}{RT} / \quad /68/$$

$$k_d = K_d g/n_s / \exp / - \frac{E_d}{RT} / \quad /69/$$

gdzie E_a i E_d oznaczają energie aktywacji odpowiednio adsorpcji i desorpcji; p jak poprzednio oznacza ciśnienie; K_a i K_d są stałymi, przy czym zazwyczaj uważa się je za niezależne od temperatury; f/n_s / i g/n_s / określają zależności odpowiednich szybkości

od liczby cząsteczek już zaadsorbowanych. Postać bezwymiarowych funkcji $f/n_s/$ i $g/n_s/$ zależy od mechanizmu adsorpcji. W przypadku gdy adsorpcja zachodzi bez dysocjacji cząsteczek, powierzchnia jest jednolita, nie ma oddziaływania między zaadsorbowanymi cząsteczkami i na powierzchni adsorbenta wytwarza się monowarstwa adsorbentu, przyjmuje się [27], że

$$f/n_s/ = 1 - \frac{n_s}{n_s m} \quad /70/$$

$$g/n_s/ = \frac{n_s}{n_s m} \quad /71/$$

gdzie $n_s m$ określa liczbę cząsteczek potrzebnych do wytworzenia monowarstwy. Jeżeli natomiast adsorpcja zachodzi z dysocjacją cząsteczek gazu na dwa atomy, to

$$f/n_s/ = \left[1 - \frac{n_s}{n_s m} \right]^2 \quad /72/$$

$$g/n_s/ = \frac{n_s}{n_s m} \quad /73/$$

Bardziej skomplikowane postacie przyjmuje funkcja $f/n_s/$ dla powierzchni niejednorodnych, gdy adsorpcja ma charakter zlokalizowany lub też gdy istnieją oddziaływania między zaadsorbowanymi cząstkami [64].

W pracach poświęconych wyznaczaniu kinetyki adsorpcji a szczególnie energii aktywacji adsorpcji i desorpcji na czystych powierzchniach metalicznych [42], [43], [65], [99] wprowadza się następujące uproszczone postacie równań /78/ i /79/

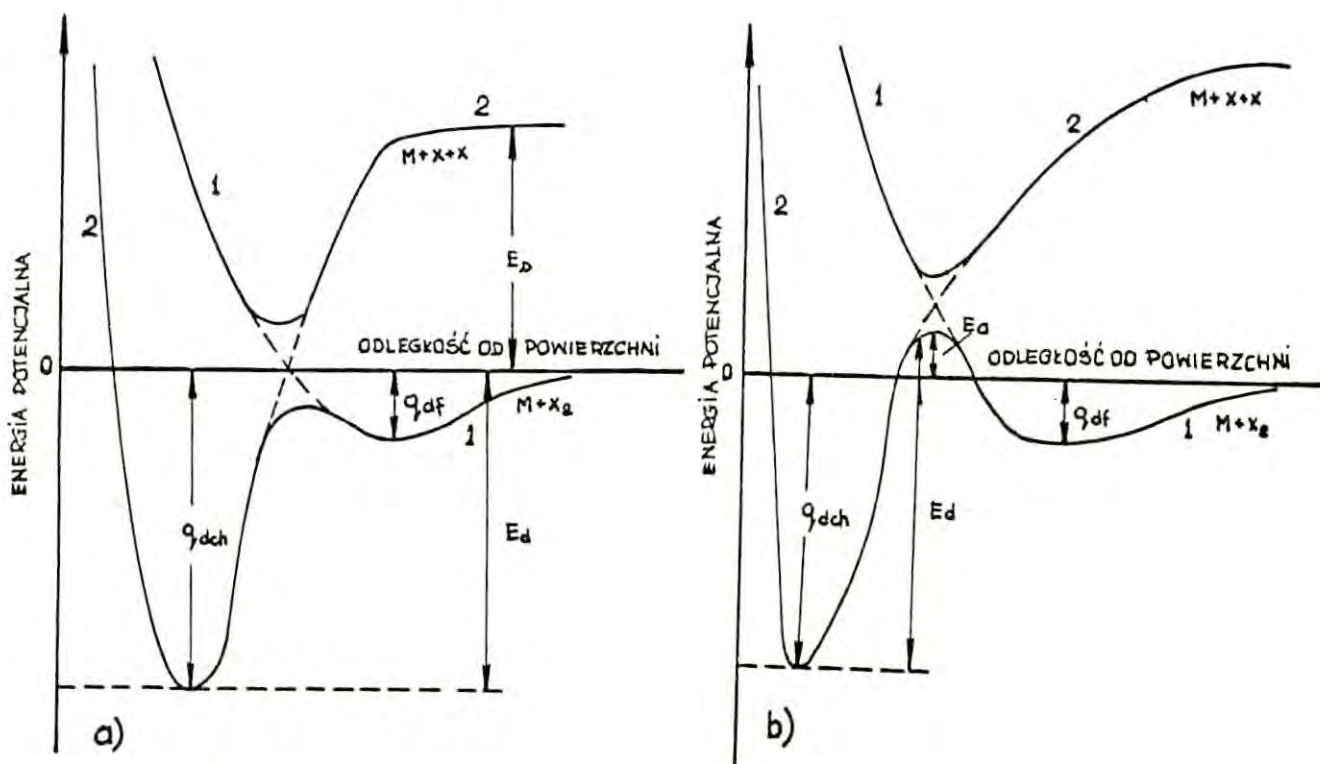
$$k_a = K_a p s_a = K_a p f/n/ \exp \left[- \frac{E_a}{RT} \right] \quad /74/$$

$$k_d = K_{dy} n_p^v \exp \left[- \frac{E_a}{RT} \right] \quad /75/$$

gdzie n_p oznacza stężenie powierzchniowe zaadsorbowanego gazu wyra-

żone w $\frac{\text{liczba cząsteczek gazu}}{\text{cm}^2}$, s_A jest t.zw. współczynnikiem przywierania [90] cząsteczek z powierzchnią w procesie adsorpcji, y oznacza rząd reakcji desorpcji i przeważnie zakłada się, że jest on równy 1 lub 2.

Z krzywych energii potencjalnej adsorbowanych cząstek [64] wynika zależność między energią aktywacji adsorpcji E_a i energią aktywacji desorpcji E_d .



Rys. 1. Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczek adsorbowanych fizycznie i chemicznie

Rys. 1a przedstawia krzywe energii potencjalnej przy adsorpcji nieaktywowanej a rys. 1b przy adsorpcji aktywowanej. Zarówno na rys. 1a jak i na rys. 1b krzywe 1 przedstawiają energię potencjalną cząsteczki dwuatomowej w funkcji jej odległości od powierzchni metalu. Krzywe 2 przedstawiają energię potencjalną dwóch atomów, przy czym odległość między nimi jest taka jak przy krzywej 2, kiedy tworzą one

cząsteczkę dwuatomową. Na obu rysunkach widać, że energia potencjalna ma dwa minima. Jedno oznaczone przez q_{df} odpowiada różniczkowemu ciepłu adsorpcji fizycznej, drugie oznaczone q_{dch} jest różniczkowym ciepłem adsorpcji chemicznej. Z analizy przedstawionych wykresów wynika, że między energią aktywacji adsorpcji E_a i różniczkowym ciepłem adsorpcji q_d istnieje następująca zależność

$$q_d = E_d - E_a \quad /76/$$

W przypadku, gdy energia aktywacji adsorpcji $E_a = 0$, co ma miejsce również w przypadkach adsorpcji chemicznej, szczególnie w t.zw. szybkiej chemisorpcji, to zależność /76/ przyjmie postać

$$q_d = E_d \quad /77/$$

Ostatnie stwierdzenie jest jedynie słuszne wtedy, gdy cząsteczki desorbują w postaci dwuatomowej. Jeżeli natomiast w trakcie adsorpcji zachodzi dysocjacja, a podczas desorpcji nie zajdzie rekombinacja i atomy zdesorbują jako takie, to słuszne jest następujące równanie [64]

$$q_d = 2E_d - E_D \quad /78/$$

gdzie E_D jest energią dysocjacji gazu wyrażoną w $\frac{\text{kJ}}{\text{mol gazu}}$

Z powyższej analizy widać, że istnieje możliwość wyznaczania różniczkowego ciepła adsorpcji, jeżeli tylko potrafi się określić energie aktywacji adsorpcji i desorpcji lub tylko desorpcji.

Omówimy teraz niektóre techniki doświadczalne wyznaczania energii aktywacji, które są podstawą określania różniczkowego ciepła adsorpcji na podstawie danych kinetycznych procesów adsorpcji i desorpcji gazów na bardzo czystych powierzchniach metalicznych.

1.3.2.1. Wyznaczanie energii aktywacji w układach zamkniętych

Układem zamkniętym będziemy nazywali odpowiednie naczynie reakcyjne zawierające badaną próbkę adsorbenta oraz próżniową sondę

miarową i którego całkowita objętość V jest znana lub może być łatwo wyznaczona. Do naczynia reakcyjnego może być doprowadzany gaz w sposób ciągły lub skokowy. Ciągły sposób dozowania polega na odpowiednim ustawieniu szczeliny zaworu dozującego, umieszczonego między zbiornikiem gazu i naczyniem reakcyjnym lub na zastosowaniu odpowiednich wymiarów kapilary [44]. Drugi sposób polega na zamknięciu badanego gazu w znanej objętości pod określonym ciśnieniem. W warunkach wysokiej próżni wprowadzenie gazu wykonuje się poprzez przekręcanie odpowiednich szklanych kranów. W warunkach bardzo wysokiej próżni stosuje się często zbiorniczki o wyznaczonej objętości i zakończone kapilarami, które zbija się metalową kulką poruszaną przy pomocy magnesu [121].

W idealnie przeprowadzonym doświadczeniu powinny być spełnione dwa warunki: 1/ czas wprowadzania gazu i jego transportu z pojemnika do adsorbenta powinien być pomijalnie mały w stosunku do czasu trwania procesu adsorpcji, 2/ jedynie próbka adsorbenta oddziaływuje z wprowadzonym gazem. Przy spełnieniu wyżej wymienionych warunków w pierwszym momencie po wpuszczeniu gazu następuje jego adsorpcja na powierzchni próbki, która stopniowo jest kompensowana postępującą desorpcją z powierzchni, aż do ustalenia się stanu równowagi, gdzie te dwa procesy kompensują się wzajemnie. Oznaczając przez p_c ciśnienie panujące w naczyniu reakcyjnym i używając wprowadzonych poprzednio symboli na objętość naczynia i szybkość adsorpcji i desorpcji możemy napisać następujące równanie na bilans masy [27], [42]

$$\frac{dn_s}{dt} = - \frac{dn_g}{dt} = \frac{V}{RT_c} \frac{dp_c}{dt} = P/k_d - k_a/ \quad /79/$$

gdzie P oznacza powierzchnię próbki a T_c - temperaturę gazu w naczyniu reakcyjnym. Zmiany ciśnienia w fazie gazowej mierzone są

przeważnie miernikami jonizacyjnymi, które odpowiadają bezpośrednio na zmiany gęstości fazy gazowej [2], [6], [60]. Z tego powodu część autorów zapisuje powyższe równanie zachowania masy używając jako parametru gęstości N wyrażonej w $\frac{\text{liczba cząsteczek}}{\text{cm}^3}$

$$V \frac{dN}{dt} + N S_F = F_F \quad /80/$$

gdzie F_F jest szybkością desorpcji cząsteczek z badanej powierzchni wyrażonej w $\frac{\text{liczba cząsteczek}}{\text{jednostka czasu}}$ a S_F charakteryzuje szybkość adsorpcji i ma wymiar $\frac{\text{cm}^3}{\text{jednostka czasu}}$. Opis zjawisk zachodzących w naczyniu reakcyjnym za pomocą równania /80/ jest o tyle dogodny, że pozwala na bardzo prostą matematyczną interpretację zależności otrzymanych przy użyciu próżniomierzy jonizacyjnych. W stosunku do równania /79/ wprowadzone nowe symbole mają następujące znaczenie

$$F_F = k_d P \quad /81/$$

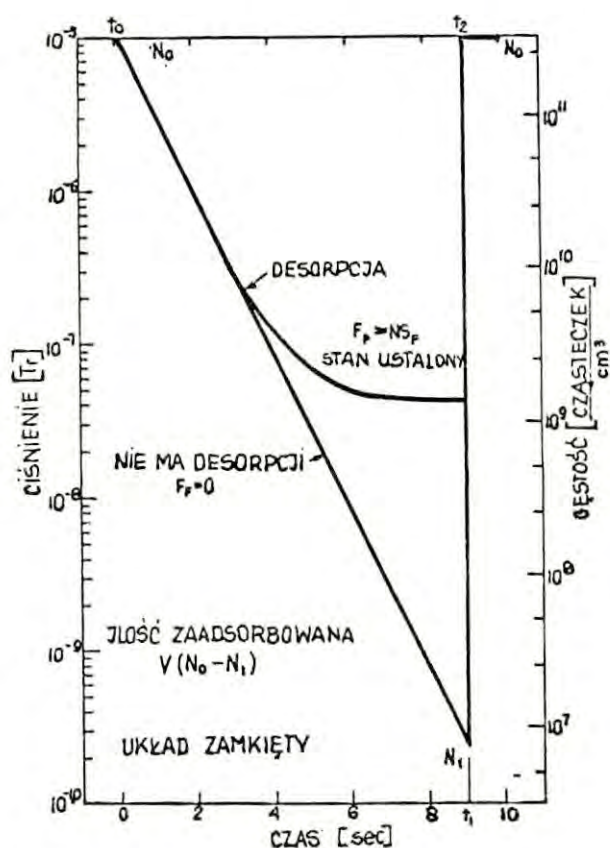
$$S_F = k_a \frac{P}{N} \quad /82/$$

W dalszym ciągu niniejszej pracy będziemy wymiennie używali parametru gęstości lub ciśnienia, co nie powinno wprowadzać niejasności dla zakresów ciśnień rozpatrywanych w tej pracy.

Na rys. 2 pokazano przykładowo [44] wykres graficzny rozwiązania równania /80/. Na osi rzędnych naniesiono w skali logarytmicznej gęstość i ciśnienie fazy gazowej a na osi odciętych czas. Z wykresu widać, że w zakresach, gdzie praktycznie nie zachodzi desorpcja $F_F = 0$, zależność między gęstością i czasem jest liniowa i jej nachylenie określa szybkość adsorpcji S_F . Wykonując pomiary S_F w różnych temperaturach można wyznaczyć energię aktywacji adsorpcji E_a . Jej wartość uzyskuje się z nachylenia krzywej

$$\ln S_F = f/\frac{1}{T} \quad /83/$$

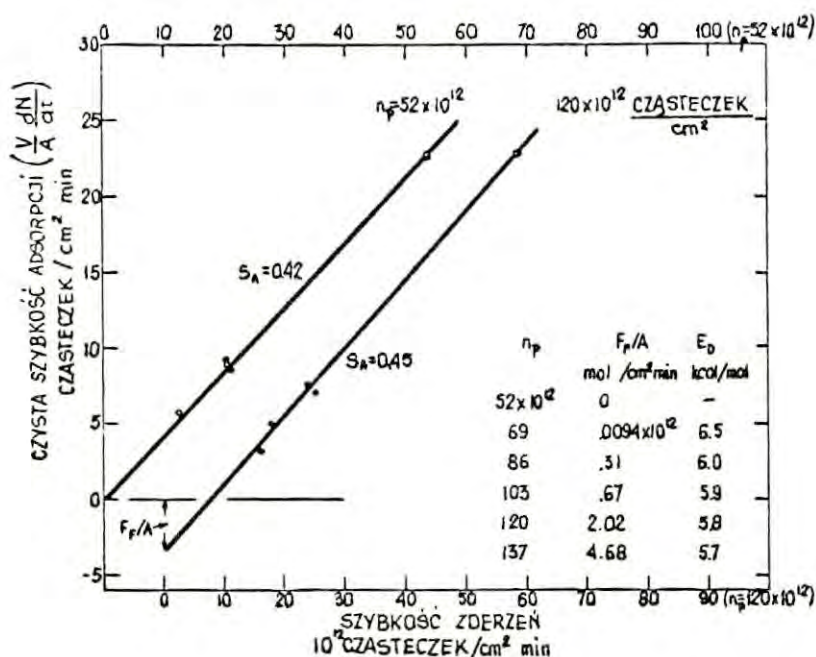
Metoda ta jest słuszna jedynie dla zakresów ciśnień i temperatur, dla których $k_a \gg k_d$. Poza tym zakłada się zupełną niezależność czynnika przedwykładniczego od temperatury. W przypadku uzyskiwania odchyleń od linii prostej koryguje się je przez wprowadzenie odpowiednich poprawek uwzględniających prawdopodobny mechanizm adsorpcji. Becker i Hartman [8] adaptowali tę metodę do tych procesów, w których szybkość desorpcji k_d nie jest zaniedbywalna.



Rys. 2. Przebieg zmian ciśnienia w naczyniu zamkniętym

Wprowadzony przez tych autorów sposób polega na pomiarze $\frac{dN}{dt}$ starając się od różnych pierwotnych wartości N_0 . Wykreślenie czystej szybkości adsorpcji, to znaczy różnicy między szybkością adsorpcji i desorpcji $(NS_F - F_F)$, jako funkcji gęstości N przy utrzymaniu stałej ilości zaadsorbowanej $n_p A$ daje linię prostą o nachyleniu S_F .

Na rys. 3 podano przykład zastosowania tej metody do badania adsorpcji ksenonu na wolframie [44].



Rys. 3. Przykład wyznaczania energii aktywacji adsorpcji E_d metodą Beckera i Hertmana

Rzeczywistą ilość cząsteczek aktualnie adsorbowanych na badanej powierzchni znajduje się na podstawie pomiaru ich ubytku z fazy gazowej, co można wyrazić następująco

$$n_s/t_1/ = \int_{t_0}^{t_1} /NS_F - F_F/dt = V/N_0 - N_1/ \quad /84/$$

W celu sprawdzenia, czy w układzie nie ma innych procesów pochłaniających cząsteczki gazu, oprócz adsorpcji na badanej próbce, w momencie t_1 /rys. 2/ podgrzewa się gwałtownie badaną próbkę do temperatury, w której desorpcja zachodzi całkowicie. Ilość zdesorbowanych cząsteczek w czasie $/t_2 - t_1/$ wyraża się następującym wzorem

$$n_g/t_1/ = \int_{t_1}^{t_2} /F_F - NS_F/dt = V/N_0 - N_1/ \quad /85/$$

W przypadku uzyskania wyjściowej gęstości N_0 otrzymuje się potwierdzenie, że jedyną reakcją w naczyniu jest badana adsorpcja.

Z rys. 3 wynika również, że rozpoczynając pomiar od różnych pokryć powierzchni można również wyznaczyć szybkość desorpcji a z zależności temperaturowej jej energię aktywacji.

Wyznaczając opisaną metodą szybkości adsorpcji i desorpcji w różnych temperaturach można wyznaczyć energie aktywacji adsorpcji i desorpcji, a stąd i różniczkowe ciepło adsorpcji korzystając z poprzednio wyprowadzonych zależności [76] i [77].

Opisane dwie metody wyznaczania energii aktywacji dotyczą raczej wyidealizowanego układu. W rzeczywistym naczyniu reakcyjnym adsorpcja zachodzi nie tylko na badanej próbce, ale i na innych elementach naczynia. W takim przypadku stosuje się zamiast równania /80/ następujące równanie na bilans masy [44]

$$V \frac{dN}{dt} + NS_F + NS_E = F_F + F_A \quad /86/$$

gdzie S_E oznacza adsorpcję na innych elementach naczynia reakcyjnego np. szkle czy metalowych włóknach sondy próżniowej, F_A oznacza strumień gazu mający swoje źródło poza badaną próbką adsorbenta. Równanie /86/ jest mniej przydatne do badania szybkości adsorpcji i desorpcji na czystych powierzchniach metali, ponieważ w takich układach często F_A jest rzędu F_F a S_F może być porównywalna z S_E . Wyznaczenie doświadczalne wartości S_E i F_A w układzie zamkniętym jest bardzo trudne. Z tego względu w literaturze znajduje się mało oznaczeń kinetyki adsorpcji i desorpcji na czystych powierzchniach metalicznych, wykonanych w układach zamkniętych.

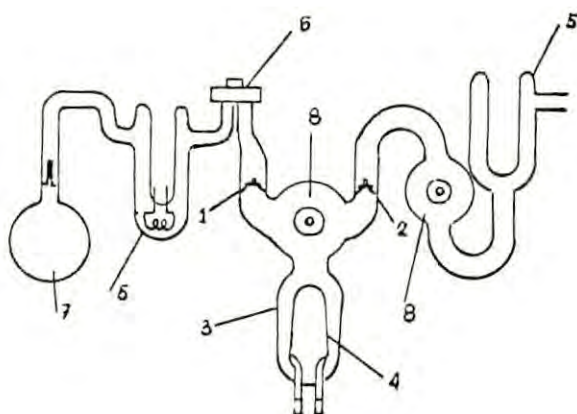
1.3.2.2. Wyznaczanie energii aktywacji w układach przepływowych

Wymienione w paragrafie 1.3.2.1. wady układów zamkniętych wyeliminowane są w układach przepływowych. Sposób pomiaru kinetyki

adsorpcji i desorpcji w układach przepływowych opracowali po raz pierwszy Molnar i Hartman [86] oraz Wagener [124]. Schemat naczynia przepływowego przykładowo pokazano na rys. 4 [42]. W naczyniu reakcyjnym 3 ciśnienie określone jest przez kompensujące się nawzajem efekty: napływu gazu przez zawór 1 z szybkością F_A adsorpcją na drucie 4 z szybkością NS_F i jego odpompowywaniem przez zawór 2 z szybkością NS_E . Równanie bilansu masy w układzie otwartym może być zapisane w następującej postaci

$$V \frac{dN}{dt} + N/S_F + S_E/ = F_F + F_A \quad /87/$$

Wielkości F_A i S_E w układzie zamkniętym były trudne do wyznaczenia. W układzie przepływowym wymuszane są one celowo na takim poziomie, żeby były łatwe do oszacowania. Szybkość napływu gazu do naczynia reakcyjnego 3 regulowana jest zaworem 1. Szybkość odpływu gazu z



Rys. 4 Schemat naczynia przepływowego. 1,2, - zawory z regulowaną szczeliną, 3-naczynie reakcyjnego, 4-adsorbent w postaci drutu metalowego, 5-wymrażarki, 6-metalowy zawór odcinający, 7-zbiornik z gazem, 8-jonizacyjne sondy pomiarowe

naczynia może być regulowana zaworem 2. W celu wyznaczenia parametrów F_A i S_E podgrzewa się drut 4 do odpowiednio wysokiej temperatury, wpuszcza się gaz ze zbiornika 7 poprzez zawór 1 i odpompowuje się przez zawór 2. Równanie /87/ w stanie ustalonym dla takiego procesu przyjmuje postać

$$V \frac{dN}{dt} = 0 = F_A - NS_E \quad /88/$$

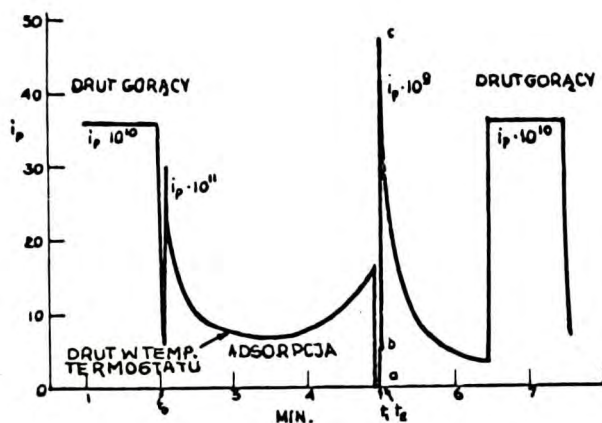
Znając zatem S_E wyznacza się jednocześnie F_A . Szybkość pompowania S_E może być łatwo wyznaczona przez wprowadzenie do naczynia znanej ilości cząsteczek gazu przy zamkniętym zaworze 1 i zarejestrowanie spadku ciśnienia. W takich warunkach

$$S_E = \frac{1}{N_0 - N} \frac{dN}{dt} \quad /89/$$

Jeżeli zbiornik z gazem jest wystarczająco duży, ciśnienie w nim jest wyższe od ciśnienia w naczyniu reakcyjnym i znajduje się on w stałej temperaturze, to szybkość napływu gazu F_A jest stała, a jej wartość zależy jedynie od nastawionej wielkości szczeliny zaworu 1. Wyznaczanie wielkości F_A i S_E jest swego rodzaju wzorcowaniem układu przepływowego. W takim układzie można badać trzy następujące przypadki uzasadnione fizycznie i chemicznie: 1/ szybkość desorpcji jest bardzo mała w porównaniu do szybkości adsorpcji - jedyny przypadek poprawnego wyznaczenia szybkości i energii aktywacji adsorpcji, 2/ szybkość adsorpcji jest pomijalnie mała w stosunku do szybkości desorpcji /najczęściej stosowany warunek przy badaniu czystych powierzchni metalicznych/, 3/ szybkość desorpcji jest w każdym momencie równa szybkości adsorpcji. Niżej zostaną omówione wymienione powyżej przypadki w zastosowaniu do wyznaczenia odpowiednich energii aktywacji. Rozpatrzmy przypadek, gdy

Szybkość adsorpcji \gg Szybkość desorpcji

W większości badanych procesów adsorpcji gazów na czystych powierzchniach metali energia aktywacji adsorpcji jest mała, stąd szybkość adsorpcji jest bardzo duża i w związku z tym trudna do doświadczalnego wyznaczenia. Z tego powodu w literaturze znajduje się mało prac poświęconych temu zagadnieniu. Omówimy tu jedynie bardziej dokładnie pracę Ehrliha [42]. Przebieg zmian ciśnienia w naczyniu pomiarowym pokazano na rys. 5. Pomiar rozpoczyna się w stanie ustalonym, w którym badany drut metalowy ma wysoką temperaturę, szybkość napływu równa się szybkości pompowania S_E i adsorpcji na sondzie jonizacyjnej S_G



Rys.5 Przebieg zmian ciśnienia w naczyniu przepływowym

$$F_A = N/S_E + S_G/ \quad /90/$$

W momencie t_0 przerywane jest grzanie drutu i rozpoczyna się adsorpcja aż do arbitralnego momentu t_1 . W tym przedziale czasu zmiany gęstości zapisuje się następującym równaniem

$$V \frac{dN}{dt} + N/S_E + S_G + S_F + S_W/ = F_A \quad /91/$$

gdzie przez S_W oznaczono szybkość adsorpcji na ściankach naczyń, które po wyłączeniu grzania drutu ochładzają się i też adsorbują gaz. Szybkość adsorpcji na ściankach S_W jak i szybkość adsorpcji na drucie S_F maleje w miarę adsorbowania gazu i stąd obserwuje się w pewnym momencie ponowny wzrost ciśnienia w trakcie procesu adsorpcji. W momencie t_2 drut jest znów gwałtownie podgrzewany, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu ciśnienia, ponieważ gaz jest desorbowany z szybkością F_F

$$V \frac{dN}{dt} + N/S_F + S_E + S_G + S_W/ = F_A + F_F \quad /92/$$

Liczba zdesorbowanych cząsteczek w czasie podgrzewania drutu może być wyznaczona z następującego wzoru

$$n_g = \int_{t_1}^{t_2} F_F dt = \frac{V}{k} \int_{t_1}^{t_2} \frac{1}{T_c} \frac{dp_c}{dt} dt - \int_{t_1}^{t_2} F_A dt + \frac{1}{k} \int_{t_1}^{t_2} \frac{p_c}{T_c} /S_E + S_G + S_W + S_F/ dt \quad /93/$$

gdzie T_c oznacza temperaturę gazu w naczyniu reakcyjnym a k stałą Boltmana. Dla małych przedziałów czasu $/t_2 - t_1/$, liczba cząsteczek zdesorbowanych do fazy gazowej jest równa liczbie cząsteczek zaadsorbowanych w okresie między $t=t_0$ i $t=t_1$ i zatem może być także otrzymana z równania /91/ całkując je po tym czasie, t.zn.

$$n_s = -n_g = \int_{t_0}^{t_1} \frac{S_F}{kT_c} p_c dt \quad /94/$$

Zatem czysta szybkość adsorpcji może być wyznaczona na dwóch różnych drogach: albo z równania /92/ rozwiązując je względem $S_F N$, albo konstruując krzywą n_g w funkcji czasu stosując równania /93/ i różniczkując ją względem czasu. Oba sposoby są poprawne jedynie w przypadku, gdy wielkości wchodzące do równań /92/ i /93/ są doświadczalnie dostępne a warunki eksperymentu zostały tak dobrane, żeby zminimalizować czynniki, które nie mogą być oszacowane.

Energię aktywacji adsorpcji wyznacza się poprzez wyznaczenie szybkości adsorpcji w kilku różnych temperaturach i wykreślenie zależności /83/.

Przeanalizujemy teraz przypadek, gdy

Szybkość desorpcji \gg Szybkość adsorpcji

Takie warunki doświadczalne, w których szybkość adsorpcji jest do pominięcia w stosunku do szybkości desorpcji były najczęściej stosowane do wyznaczania parametrów kinetycznych i energetycznych procesu oddziaływania gazów z powierzchniami metali, przy czym w przeważającej ilości prac opierano się głównie na desorpcji termicznej. Energię aktywacji desorpcji można wyznaczyć albo na podstawie określenia temperatury T_m , przy której maksymalna szybkość desorpcji jest, albo na podstawie analizy kształtu krzywych desorpcji. W obu przypadkach stosuje się specjalne programy zmian temperatury adsorbenta w funkcji czasu. Otrzymane krzywe zależności między ciśnieniem fazy gazowej i czasem nazywane są często widmami desorpcji [99]. Ich analizie poświęcono wiele prac [43], [81], [99], [112]. Metodę określania energii aktywacji desorpcji na podstawie wyznaczania temperatury T_m omówimy na przykładzie pracy Redhead'a [99]. Równanie bilansu masy wprowadzone przez Redhead'a ma następującą postać

$$A k_d + F_A = K S_E p_c + K V \frac{dp_c}{dt} \quad /95/$$

gdzie stała $K = 3.27 \cdot 10^{19}$ cząst./litr przy $p_c = 1 \text{ Tr}$ i $T_c = 295 \text{ K}$.

Z postaci równania /95/ wynika, że założono brak adsorpcji zarówno na próbce adsorbenta jak i na ściankach naczynia oraz na sondzie jonizacyjnej.

W stanie ustalonym, gdy nad drutem znajdującym się w temperaturze T_0 ustaliło się pewne ciśnienie równowagowe p_r , równanie bi-

lansu przyjmie postać następującą

$$F_A = K S_E p_R \quad /96/$$

Wykorzystując równanie /106/ i /107/ i oznaczając

$$p_d = p_c - p_R \quad /97/$$

otrzymuje się następujące równanie

$$\frac{dp_d}{dt} + \frac{p_d}{\tau_P} = a k_d \quad /98/$$

gdzie $a = \frac{A}{KV}$, $\tau_P = \frac{V}{S_E}$

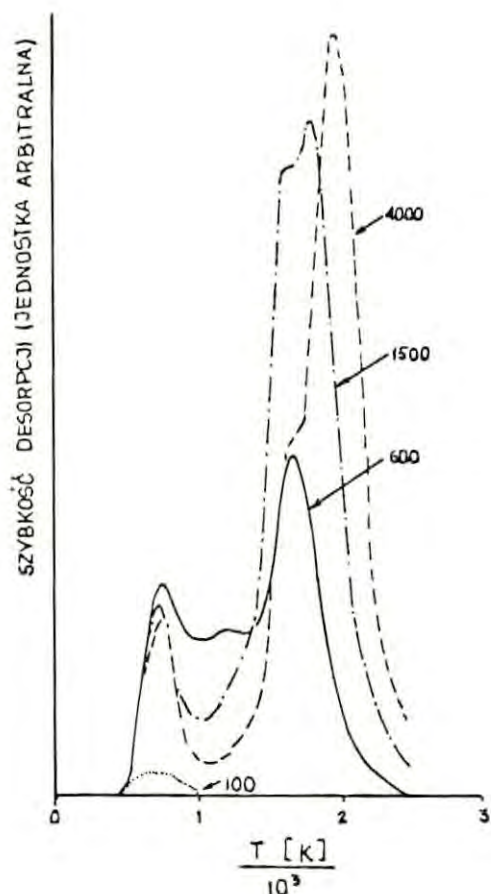
Stała τ_P ma wymiar czasu i nazywana jest charakterystycznym czasem pompowania; przez analogię do opisu układów dynamicznych można ją nazwać stałą czasową pompowania.

Z równania /98/ widać, że dla małych szybkości pompowania $\tau_P \rightarrow \infty$ szybkość desorpcji jest proporcjonalna do pierwszej pochodnej ciśnienia względem czasu. Warunek ten jest praktycznie spełniony, gdy czas trwania desorpcji jest krótki w porównaniu ze stałą czasową pompowania. W przypadku gazów aktywnych chemicznie warunek ten jest spełniony przy bardzo szybkim podgrzewaniu próbki adsorbenta $\frac{dT}{dt} > 10^3 \frac{K}{sek}$. Z drugiej strony dla bardzo szybkich pompowań $\tau_P \rightarrow 0$ szybkość desorpcji proporcjonalna jest do ciśnienia

$$p_d \approx a \tau_P k_d \quad /99/$$

Szybkość desorpcji jako funkcja temperatury próbki może być otrzymana bezpośrednio z pomiaru, jeżeli jeden z wyżej wymienionych warunków jest doświadczalnie spełniony. Na rys. 6 pokazano widma desorpcji argonu z wolframu [77] w funkcji użytej energii cieplnej. Szybkość pompowania zredukowano do około $10^{-3} 1/sek$ $\tau_P \approx 10^3 sek$. Widma pokazane na rys. 6 zostały otrzymane przez elektryczne różniczkowanie sygnału ciśnienia względem czasu trwania procesu de-

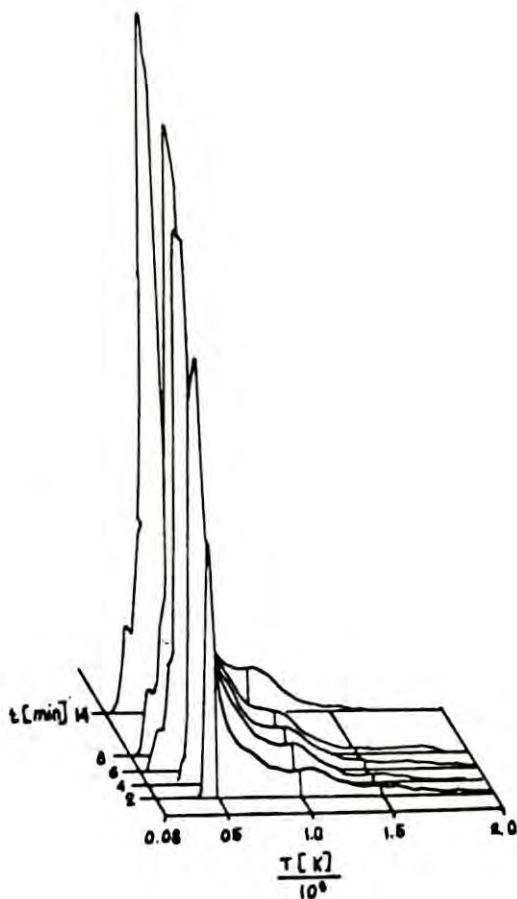
sorpcji. Na rys. 7 pokazano natomiast przykład spełnienia drugiego warunku, w którym szybkość pompowania była tak duża, że $\tau_p \ll t_s$



Rys. 6 Widma desorpcji argonu z wolframu [77]

/czas trwania podgrzewania drutu/. Widma pokazane na rys. 7 przedstawiają desorpcję chemicznie zaadsorbowanego wodoru na wolfranie dla różnych ilości zaadsorbowanego wodoru. Widma te otrzymano bezpośrednio rejestrując sygnał ciśnienia.

Odpowiednie zależności matematyczne pomiędzy wyznaczoną doświadczalnie maksymalną szybkością desorpcji k_{dm} i odpowiadającą jej temperaturą T_m i energią aktywacji desorpcji E_d otrzymuje się z równania /98/, jeżeli przyjmie się, że szybkość desorpcji k_d opi-



Rys. 7. Widma desorpcji wodoru z wolframu [99]

suje się równaniem /75/, a energii aktywacji E_d nie zależy od gęstości powierzchniowej n_p .

Dla przypadku, gdy temperatura próbki zmieniona jest liniowo w czasie

$$T = T_0 + bt \quad /100/$$

Zależności te mają postać następującą

$$E_d = \frac{k_{dm}}{n_{po} b} RT_m^2 \quad \text{dla } y = 1$$

$$E_d = \frac{4k_{dm}}{n_{po} b} RT_m^2 \quad \text{dla } y = 2 \quad /101/$$

Dla przypadku, gdy temperatura próbki zmieniana jest zgodnie z następującą zależnością

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0 - ct} \quad /102/$$

to zależności te przyjmują prostszą postać

$$E_d = \frac{k_{dm} \epsilon R}{n_{po} c} \quad \text{dla } y = 1 \quad /103/$$

$$E_d = \frac{k_{dm} R}{n_{po} c} \quad \text{dla } y = 2$$

Przy wyprowadzaniu powyższych zależności założono dodatkowo, że

$$\frac{n_{po}}{n_{pm}} = \frac{1}{2} \Big|_{y=2} = \frac{1}{\epsilon} \Big|_{y=1} \quad /104/$$

Powyżej omówione metody wyznaczania energii aktywacji desorpcji na podstawie określenia maksymalnej szybkości desorpcji k_{dm} są jedne z najprostszych, szczególnie przy stosowaniu jako adsorbentów drutów lub taśm metalowych łatwych do podgrzewania. Metody te jednak, wykazują stosunkowo małą dokładność i powinny być traktowane jako jakościowe. Szczególne zastosowanie znajdują przy badaniu desorpcji faz o niezbyt różnych wartościach energii aktywacji, kiedy krzywa wzrostu ciśnienia odpowiadającego jednej fazie zachodzi na krzywą wzrostu ciśnienia odpowiadającego drugiej fazie i całkowity niezależny kształt otrzymanych widm desorpcji niemożliwy jest do opisu [99].

Do bardziej ilościowego wyznaczania energii aktywacji desorpcji stosuje się takie naczynia reakcyjne, w których szybkość pompowania jest mała i szybkość desorpcji proporcjonalna jest do ciśnienia nad adsorbentem. Tę metodę omówimy na podstawie prac Hickmott'a i Ehrlicha [65] oraz Ehrlicha [43].

Zakładając, że efekt pompowania jest tak mały, że w czasie trwa-

nia desorpcji spełniony jest warunek

$$1 \gg \frac{S_S t}{V} \quad /105/$$

to równanie /85/ opisujące zdesorbowaną ilość gazu, w rozważanych warunkach upraszcza się do następującej postaci

$$\Delta N = \int_{t_1}^{t_2} \frac{F_F}{V} dt \quad /106/$$

Jeżeli przyjmie się, że szybkość desorpcji opisuje się zależnością /75/, to podstawiając ją z uwzględnieniem zapisu /61/ do równania /106/ i rozwiązując to ostatnie otrzymuje się [43]

$$\frac{\Delta N}{\Delta N_\infty} = 1 - \exp /-X/ \quad \text{dla } y = 1 \quad /107/$$

$$\frac{\Delta N}{\Delta N_\infty} = \frac{n_g/t_1/X}{1 + n_g/t_1/X} \quad \text{dla } y = 2 \quad /108/$$

gdzie

$$X = \int_{t_1}^{t_2} K_{dy} \exp /-\frac{E_d}{RT}/dt \quad /109/$$

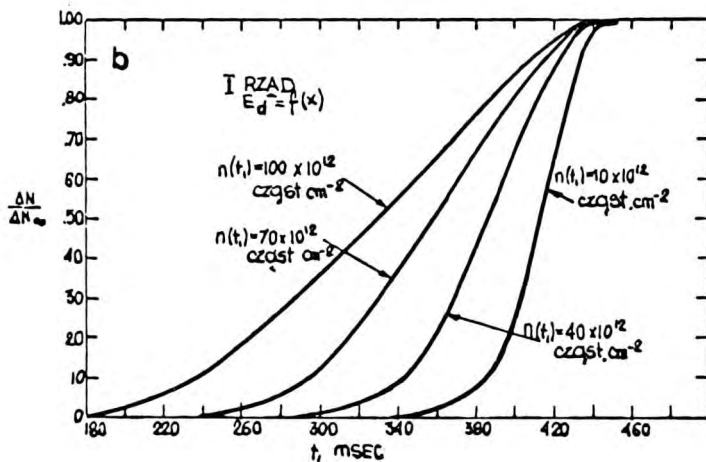
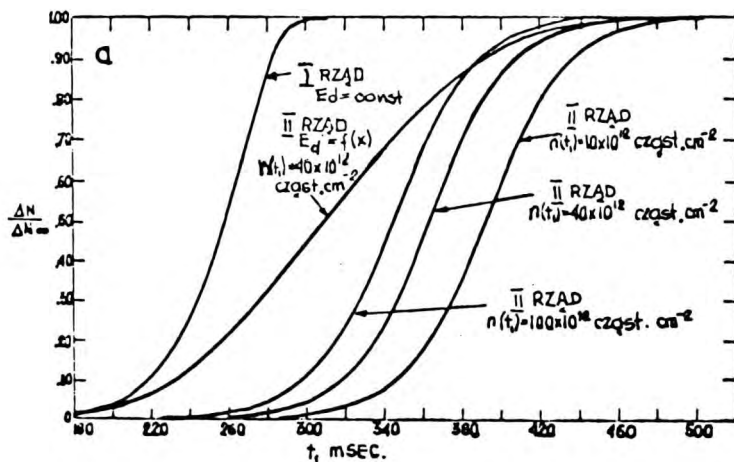
Z powyższych równań widać, że kształt krzywych desorpcji zależy w sposób bardzo widoczny od rzędu reakcji desorpcji oraz od sposobu grzania próbki:

W przypadku zmiany temperatury próbki w hiperbolicznej funkcji czasu $\frac{1}{T} = a_0 + b_0 t$ można napisać równanie szybkości desorpcji w następującej postaci całkowitej /110/

$$-\int_{n/t_1}^n \frac{dn}{n^y} = \frac{K_{dy} R}{-E_d b_0} Z \exp /-\frac{E_d}{RT}/$$

gdzie

$$Z = 1 - \exp \left[\frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad /111/$$



Rys. 8. Zależność kształtu całkowitych krzywych desorpcji od rzędu reakcji, $a/E_d = 80 \text{ kcal/mol}$, $K_{d1} = 3.54 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$, $K_{d2} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ cząst.}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ cm}^2$. Dla energii aktywacji zależnej od pokrycia, $E_d = E_{d0} - \eta n_2$, gdzie $E_{d0} = 80 \text{ kcal/mol}$, $\eta = 0,3 \text{ kcal/mol}$ dla $10^{12} \text{ cząsteczek/cm}^2$, b/ krzywe desorpcji pierwszego rzędu z energią aktywacji zależną od pokrycia, $E_{d0} = 110 \text{ kcal/mol}$, $\eta = 0.3 \text{ kcal/mol}$ dla $10^{12} \text{ cząsteczek/cm}^2$, $K_{d1} = 3.54 \cdot 10^{13} \text{ sec.}^{-1}$ $a_0 = 9.95 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $-b_0 = 1.192 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \text{ sec}^{-1}$.

i

$$- \int_{n/t_1/}^n \frac{dn}{y} = \ln \frac{n/t_1/}{n} \quad \text{dla } y' = 1$$

/112/

$$- \int_{n/t_1/}^n \frac{dn}{y} = \frac{n/t_1/ - n}{n n/t_1/} \quad \text{dla } y = 2$$

Energia aktywacji może być zatem wyznaczona z wykresu wykonanego w skali półlogarytmicznej

$$\frac{n/t_1/ - n}{Z n n/t_1/} = f / \frac{1}{RT} / \quad /113/$$

lub

$$\frac{1}{Z} \ln \frac{n/t_1/}{n} = f / \frac{1}{RT} / \quad /114/$$

Linie prostą o nachyleniu $-E_d$ otrzyma się jedynie w przypadku założenia właściwego rzędu desorpcji.

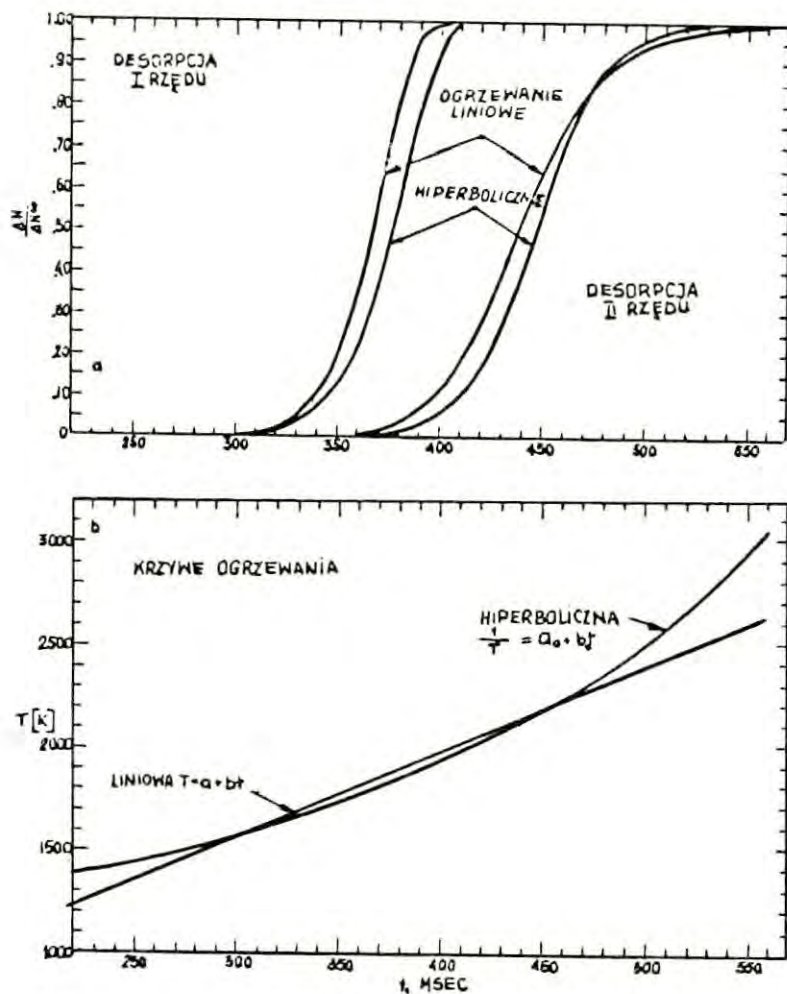
W przypadku zmiany temperatury próbki jako liniowej funkcji czasu /wzór 100/ oraz zakładając, że desorpcja rozpoczyna się przy temperaturze dla której

$$\frac{E_d}{RT} \gg 1 \quad /115/$$

można napisać następujący przybliżony wzór na szybkość desorpcji w postaci całkowej

$$- \int_{n/t_1/}^n \frac{dn}{y} = \frac{K_{dy} R}{b_o E_d} \left[T_2^2 \exp / - \frac{E_d}{RT_2} - T_1^2 \exp / - \frac{E_d}{RT_1} / \right] \quad /116/$$

W zależności od rzędu reakcji w celu wyznaczenia energii aktywacji desorpcji E_d należy wykonać jeden z wykresów w skali półlogarytmicznej



Rys. 9. Wpływ sposobu grzania próbki adsorbenta na kształt całkowitych krzywych desorpcji, parametry te same jak na rys. 8.

$$\frac{1}{T^2} \ln \frac{n/t_1/}{n} = f / \frac{1}{RT} / \quad /117/$$

lub

$$\frac{1}{T^2} \frac{n/t_1/ - n}{n n/t_1/} = f / \frac{1}{RT} / \quad /118/$$

Na rys. 8 pokazano wpływ rzędu reakcji desorpcji a na rys. 9 wpływ sposobu grzania próbki adsorbenta na kształt całkowitych krzywych desorpcji termicznej. Zarówno w przypadku zmiany temperatury jako

hiperbolicznej funkcji /wzór 110/ czasu, jak i liniowej /wzór 100/, powinno być uprzednio sprawdzone, czy czynnik stężeniowy $\int \frac{dn}{n^y}$ w danej temperaturze jest liniowy w zakresie przedziału czasu potrzebnego do uzyskania tej temperatury. Jest to oczywiście równoważne doświadczalnemu stwierdzeniu, że nachylenie krzywej desorpcji jest niezależne od szybkości grzania.

Przykładowo na rys. 10 pokazano graficzną analizę widm desorpcji fazy β azotu z wolframu [72] wykazującą, że desorpcja zachodzi jako reakcja drugiego rzędu, ponieważ w tym przypadku zależność /113/ jest linią prostą.

Rozpatrzmy z kolei przypadek, gdy

$$\underline{\text{Szybkość adsorpcji} = \text{szybkości desorpcji}}$$

W wyżej analizowanej metodzie jednym z zasadniczych warunków było wyeliminowanie zależności szybkości wzrostu ciśnienia w naczyniu reakcyjnym od szybkości grzania próbki adsorbenta.

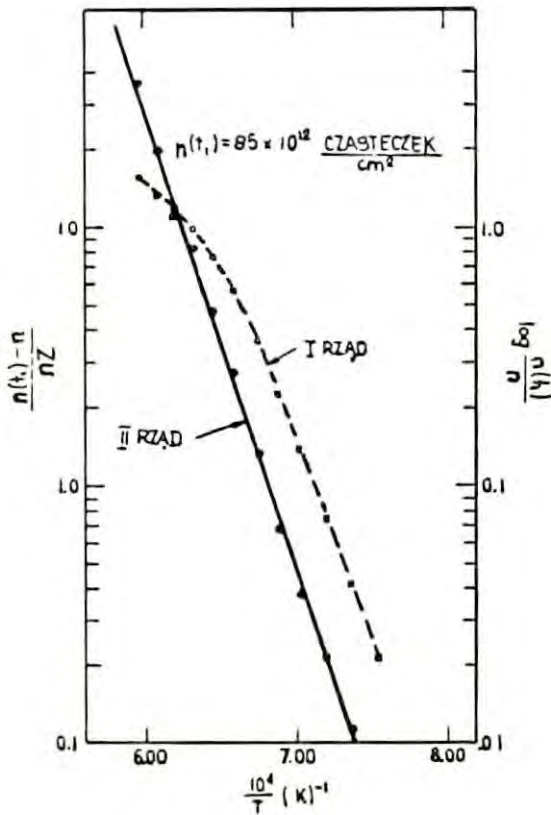
Rozważmy teraz próbkę adsorbenta grzaną wystarczająco powoli a mianowicie tak, żeby równowaga między fazą gazową a zaadsorbowanymi cząstkami mogła być w sposób ciągły utrzymywana. W takim przypadku zachodzić będzie następująca zależność [65]

$$\frac{V}{PkT_c} \frac{dp_c}{dt} = \left/ \frac{dn_p}{dT} \right/ \left/ \frac{dT}{dt} \right/ \quad /119/$$

Nachylenie krzywej desorpcji jest teraz w każdej temperaturze liniową funkcją szybkości grzania próbki adsorbenta. Jeżeli warunek ten jest spełniony, to gęstość fazy gazowej jest powiązana w następujący sposób ze stężeniem powierzchniowym n_p [44]

$$N = A n_p^y \frac{K_d y}{S_F} \exp \left/ - \frac{E_d}{RT} \right/ \quad /120/$$

Parametry określające tak utrzymywany stan ustalony mogą być wyznaczone na podstawie wykonania rodziny krzywych. Następnie należy



Rys.10. Analiza widm desorpcji fazy azotu desorbowanego termicznie z wolframu [65].

sporządzić wykres w skali logarytmicznej zależności gęstości fazy gazowej N od $\frac{1}{RT}$ przy stałym pokryciu powierzchni $n_p = \text{const.}$

$$-\frac{d \ln N}{d / \frac{1}{RT} /} = E_d - \frac{d}{d / \frac{1}{RT} /} \frac{K_{dy}}{S_F} \quad /121/$$

Stała szybkości adsorpcji gazów na metalach jest zazwyczaj bardzo duża i energia aktywacji adsorpcji bardzo mała. Biorąc to pod uwagę w większości doświadczeń ostatni człon równania /121/ może być pominięty. Wykonany wykres półlogarytmiczny pozwala wyznaczyć energię aktywacji desorpcji, czyli, przy przyjętych założeniach, różniczkowe ciepło adsorpcji.

W podsumowaniu omawiania metod termicznych w badaniu energetyki adsorpcji zwrócimy uwagę na kilka zagadnień o znaczeniu pomiarowym. Jak to wynika z przedstawionych wyżej rozważań, podstawowymi parametrami wyznaczanymi doświadczalnie są: temperatura próbki adsorbenta i gęstość lub ciśnienie fazy gazowej, mierzone w warunkach dynamicznych. Jak już wspomniano w tej pracy najczęściej stosowanymi adsorbentami metalicznymi badanymi omawianą metodą są druty i taśmy metalowe. Temperaturę drutu lub taśmy wyznacza się na podstawie pomiaru ich oporności elektrycznej. Należy zatem z góry wykluczyć wszystkie przypadkowe niejednorodności, jak np. niejednorodność przekroju drutu, zakłócenia w jego strukturze metalicznej, mechaniczne uszkodzenia itp. Innym poważnym zastrzeżeniem jest istnienie gradientu temperatury wzdłuż drutu, nawet jeżeli jest on strukturalnie i mechanicznie jednorodny. Zawsze na końcach drutu temperatura będzie niższa niż w jego środku, przy czym ta różnica jest największa w stanie ustalonym i zmniejsza się wraz ze zwiększeniem szybkości grzania [27], [65]. Maksymalna szybkość grzania jest jednak ograniczona techniką pomiaru ciśnienia a przede wszystkim rozdzielczością wyznaczania przyrostów ciśnienia powstających przy desorpcji różnych gazów czy faz. Według Hickmott'a i Ehrlicha [65] przyjęcie temperatury środkowej części drutu jako reprezentatywnej dla całego drutu przy jego 15 cm długości powoduje błąd 20-50% na oznaczanej szybkości desorpcji. Późniejsze prace Ehrlicha wykazują, że błąd ten może być nawet większy [43].

Drugim ważnym zagadnieniem jest pomiar zmian gęstości fazy gazowej. Zarówno ze względu na wymiary sondy jonizacyjnej jak i na konieczność wyeliminowania oddziaływań elektromagnetycznych, zawsze metalowy drut adsorpcyjny znajduje się w pewnej odległości od sondy próżniowej. Istnieje zatem uzasadniona możliwość, szcze-

gólnie w stanach dynamicznych, występowania w naczyniu reakcyjnym gradientów gęstości. Ehrlich [43] przeanalizował możliwość powstania błędów związanych z tym zjawiskiem. I tak np. jeżeli sonda jonizacyjna jest oddzielona 10 cm rurą o średnicy 3 cm od naczynia z drutem-adsorbentem o powierzchni 2cm^2 i współczynnika przywierania równym 0.5, to różnica gęstości przy sondzie i adsorbencie może sięgać 50% mierzonej wartości.

Z powyższych względów omówione metody termiczne mogą być traktowane jako jakościowe i rozpoznawcze. Posiadają one swoich zwolenników [44] i odegrały dużą rolę w wykryciu różnych faz adsorpcyjnych tego samego adsorbentu i w oszacowaniu ich populacji.

1.3.3. Wyznaczanie ciepła adsorpcji z pomiarów własności elektrycznych powierzchni

Adsorpcja gazu na powierzchni metalu powoduje zmianę pracy wyjścia elektronu, wynikającą z oddziaływań elektronowych między metalem i adsorbentem. Pracę wyjścia elektronu z metalu φ definiuje się jako energię potrzebną do przeniesienia z metalu do próżni elektronu posiadającego energię początkową, zwaną energią poziomu Fermiego [64].

Boudart [18] zaproponował zależność między różniczkowym ciepłem adsorpcji i pracą wyjścia elektronu. Przyjęty przez niego model oparty jest na wynikach prac Mott'a [87] i Isenberga [69] dla objętościowego oddziaływania wodoru z metalami. Zgodnie z tymi pracami elektron walencyjny wodoru kolektywizowany jest przez elektrony metalu na powierzchni, w wyniku czego powstają wiązania kowalencyjne mające pewien charakter jonowy ze względu na istnienie różnicy w elektronegatywnościach metali i wodoru. Wiązania te posiadają zatem pewien moment dipolowy. Wypadkowy moment dipolowy

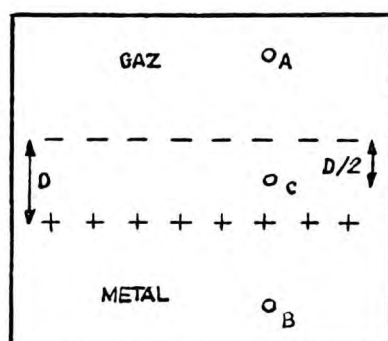
wzdłuż osi prostopadłej do powierzchni nazywa Boudart efektywnym momentem dipolowym M_0 . Należy zauważyć, że M_0 nie jest momentem dipolowym związanym z każdym indywidualnym wiązaniem między wodorem a sąsiednim atomem metalu. W szczególnym przypadku może tak się zdarzyć, że efektywny moment dipolowy M_0 jest zerowy a poszczególne momenty dipolowe nie są. Znak M_0 nie oznacza znaku indywidualnych dipoli, ponieważ zaadsorbowany atom może penetrować poniżej najbardziej powierzchniowej warstwy atomów metalu. Zatem M_0 może mieć na przykład ujemny znak na zewnątrz powierzchni, podczas gdy koniec dodatni pojedynczego dipola znajduje się na zaadsorbowanym atomie.

Pokrywając płaską powierzchnię metalu atomami wodoru w ilości n_p atomów na cm^2 , wytwarza się na niej podwójną warstwę elektryczną posiadającą swoje źródło w efektywnych dipolach M_0 . Zakłada się dalej, że efektywne dipole M_0 nie oddziałują między sobą. W takim przypadku

$$M_0 = e \cdot d \quad /122/$$

gdzie e jest ładunkiem elektronu, d - efektywną długością dipola. Warstwa dipolowa ma wpływ zarówno na pracę wyjścia z czystego metalu ϕ_0 jak i na pierwotne ciepło adsorpcji q_0 . Zgodnie z klasyczną elektrostatyką ruch elektronu poruszającego się z punktu B wewnątrz metalu do punktu A na zewnątrz /rys. 11/ związany jest ze stałą siłą

$$F = 4\pi n_p e^2 \quad /123/$$



Rys. 11. Schemat warstwy chemisorpcyjnej

w każdym punkcie wewnątrz warstwy podwójnej. Całkowita praca wykonana w warstwie podwójnej będzie następująca

$$F d = 4 \bar{\Pi} e^2 d n_p = 4 \bar{\Pi} e M_o n_p \quad /124/$$

Praca wyjścia elektronu zostanie zatem zmieniona o odpowiednią wartość i wzrośnie, jeżeli podwójna warstwa będzie miała znak ujemny na zewnątrz i zmaleje, gdy znak ten będzie dodatni

$$\psi = \psi_o \pm 4 e \bar{\Pi} M_o n_p \quad /125/$$

Podobnie w wyniku działania podwójnej warstwy

$$q = q_o - \Delta q \quad /126/$$

gdzie q_o jest ciepłem wiązania odpowiadającym tworzeniu wiązania kowalencyjnego. Jego wartość może być znaleziona dopiero po określeniu poprawnego modelu wiązań chemisorpcyjnych [45], [64], [90], [115]. Δq jest energią związaną ściśle z istnieniem warstwy podwójnej. Jeżeli warstwa podwójna ma znak ujemny na zewnątrz, to Δq odpowiada pracy wykonanej w ruchu elektronu z punktu B wewnątrz metalu do punktu C leżącego w połowie drogi między końcami efektywnego dipola. Jest to jedynie pierwsze przybliżenia wynikające z faktu, że w wiązaniu kowalencyjnym elektrony wiązania większość czasu spędzają w przestrzeni między związanymi atomami. Jeżeli warstwa podwójna jest dodatnia na zewnątrz, to Δq jest pracą wykonaną w ruchu elektronu z punktu A na zewnątrz metalu do punktu C usytuowanego jak w poprzednim przypadku. W obu przypadkach q jest dodatnie i równe

$$\Delta q = F \frac{d}{2} = 2 e \bar{\Pi} M_o n_p = \frac{1}{2} \Delta \psi \quad /127/$$

W 1955 roku Mignolet [84] zaproponował nieco inną zależność między ciepłem adsorpcji i pracą wyjścia elektronu

$$q = \Delta \psi \quad /128/$$

Interpretując tę zależność uważa on, że spadek ciepła wraz ze wro-

stem pokrycia n_2 nie jest związany ze zmianą efektywnej wartości dipola powierzchniowego, jak to proponuje Boudart, a raczej spowodowany jest zmianą poziomu Fermiego elektronów przewodnictwa.

W roku 1957 Higuchi i in. [66] zamiast wzoru /123/ ^{użyli} następujący wzór na siłę związaną z ruchem elektronu wewnątrz warstwy podwójnej

$$F = 2 \pi e^2 n_p \quad /129/$$

i otrzymali na ciepło adsorpcji w przypadku adsorpcji z dysocjacją a desorpcji w postaci atomowej wzór następujący

$$\Delta q = \Delta \psi \quad /130/$$

natomiast w przypadku adsorpcji z dysocjacją i przy desorpcji cząstkowej wzór nieco inny

$$\Delta q = 2 \Delta \psi \quad /131/$$

Dokładną analizę zależności pracy wyjścia elektronu od mechanizmu chemisorpcji znaleźć można w pracach poświęconych temu zagadnieniu, np. [64], [121].

Doświadczalnie pracę wyjścia elektronu mierzyć można jedną z metod: diody, kondensatora czy mikroskopu polowego. Z mikroskopem polowym związane są i inne metody wyznaczania różniczkowego ciepła adsorpcji.

W mikroskopie polowym [56] na ekranie fluorescencyjnym obserwuje się obraz składający się z jasnych i ciemnych plamek wytworzonych przez elektrony, które zostały wyemitowane z bardzo ostrych, igiełkowatych punktów metalu. Elektrony te są wrywane z metalu przez bardzo silne pole elektryczne otaczające taki punkt. Intensywność emitowanych wiązek elektronowych wzrasta gwałtownie wraz z siłą pola i spada w miarę jak praca wyjścia w danym punkcie metalu wzrasta. W ten sposób obraz widziany na ekranie jest powiększonym obrazem rozkładu pracy wyjścia na "widzianej" powierzchni

metal. Na podstawie jasności plamek obrazu na ekranie fluorescencyjnym wyliczyć można gęstości prądów elektronowych i przekształcić je na pracę wyjścia elektronu przy pomocy znanego równania Fowlera-Nordheima [50]. Stałe w tym równaniu oszacowywane są na podstawie pomiaru pracy wyjścia elektronu z płaszczyzny /111/ czystego wolframu, wynoszącej 4.4V. Łącząc metodę mikroskopu polowego pomiaru pracy wyjścia z poprzednio opisanymi metodami kinetycznymi Becker [9] opracował metodę wyznaczania ciepła adsorpcji. Polega ona na obserwowaniu pracy wyjścia z badanej powierzchni z zaadsorbowanym gazem w funkcji temperatury. Do wyznaczenia ciepła adsorpcji wyszedł on z równania /79/ na kinetykę desorpcji. Przy założeniu, że energia aktywacji adsorpcji E_a równa jest zeru oraz że:

$$K_d = 10^{13} T^{1/T} \quad \text{i} \quad g/n_s = n_p^2 \cdot 16 \cdot 10^{-16} \quad /132/$$

otrzymał następujące równanie na kinetykę desorpcji

$$k_d = 1,6 \cdot 10^{-2} n^2 T^{1/2} 10^{\frac{-5050q_d}{T}} \quad /133/$$

Obserwując w mikroskopie polowym zmianę pracy wyjścia w wyniku desorpcji termicznej gazu i określając temperaturę, w której szybkość desorpcji wynosi $2 \cdot 10^{12}$ cząsteczek/sek /co odpowiada desorpcji jednej monowarstwy azotu z wolframu w ciągu jednej minuty/ można wyznaczyć ciepło adsorpcji wynikające z równania /133/.

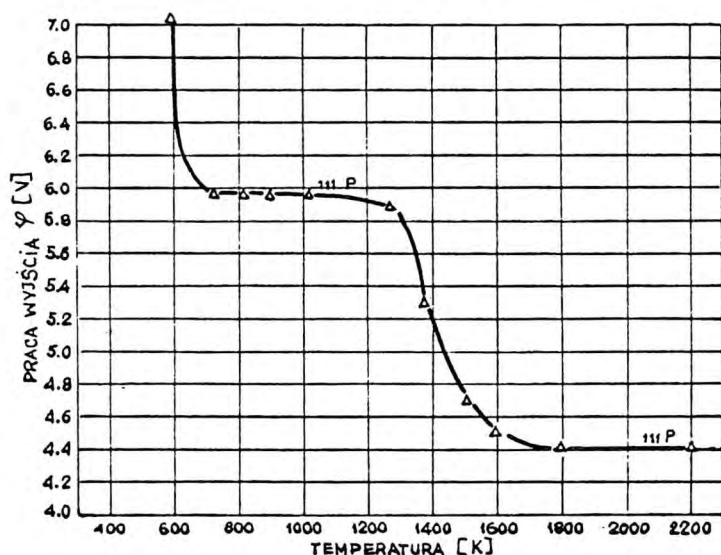
$$q_d \cong \frac{T_r}{5050} /-1,8 + 2,7 + 1,4 - 12,3/ \cong \frac{T_r}{350} \text{ eV/cząst.}$$

$$\cong \frac{T_r}{15} \text{ kcal/mol} \quad /134/$$

W powyższym przekształceniu przyjęto dla $1/2 \log T_r$ średnią wartość 1,4 dla całego zakresu temperatur.

Równanie /134/ jest dogodnie do wyznaczania przybliżonych wartości ciepła wydzielanego w procesie, w którym szybkość desorpcji z 1 cm^2 powierzchni wynosi około $2 \cdot 10^{12}$ cząst./sek. Mianownik rów-

nania /34/ nie jest dokładnie stały. Zmienia się on jednak niewiele ze stężeniem powierzchniowym adsorbentu lub z temperaturą powierzchni. Na rys. 12 podano przykład [9] stosowania tej metody. Wykres przedstawia zależność pomiędzy pracą wyjścia elektronu z płaszczyzny 111 wolframu, z której desorbują dwie warstwy tlenu, i temperaturą, w której szybkość desorpcji wynosi $2 \cdot 10^{12}$ cząst./ sekcm^2 . Na podstawie wykresu i wzoru /134/ łatwo obliczyć, że dla pierwszej monowarstwy ciepło adsorpcji wynosi około 4-5 eV/cząst. a dla drugiej około 2,0-2,5 eV/cząst.



Rys. 12. Wykres pracy wyjścia elektronu w funkcji temperatury dla desorpcji tlenu z płaszczyzny 111 wolframu

Inna metoda wyznaczania ciepła adsorpcji przy pomocy mikroskopu polowego oparta jest na pomiarze w czasie przesuwania się granicy między obszarem jasnym i ciemnym na obserwowanym obrazie. Metodę tę zaproponował Gomer [55], [56]. Zgodnie z jego propozycją odległość x przebyta przez granicę między obszarem jasnym i ciemnym w czasie t dana jest następującą zależnością

$$x = \sqrt{D t}^{1/2} \quad /135/$$

Zakładając, że współczynnik dyfuzji D ma następującą postać

$$D = d^2 \nu \exp -E_{dyf}/kT \quad /136/$$

można oszacować energię aktywacji dyfuzji E_{dyf} . W równaniu /136/ d oznacza długość skoku cząstek na powierzchni $\sim 3\text{\AA}$ i ν jest częstotliwością rzędu 10^{12}s^{-1} . Na przykład w przypadku tlenu na wolfrامية $E_{dyf} = 0,9\text{kcal}$. Średni czas życia dyfundujących cząsteczek tlenu na wolfrامية może być w przybliżeniu określony przez

$$\bar{\tau} = \nu^{-1} \exp \left/ \frac{E_d}{kT} \right/ \quad /137/$$

Przyjmując, że częstotliwość występująca w tym wyrażeniu równa jest częstotliwości występującej w równaniu /136/ na powierzchniową dyfuzję, można połączyć równania /135/, /136/ i /137/, aby otrzymać wyrażenie na różniczkowe ciepło adsorpcji

$$q_d = E_{dyf} + 2 kT \ln \frac{\bar{x}}{d} \quad /138/$$

gdzie założono, że energia aktywacji adsorpcji jest równa zero, a \bar{x} oznacza średnią odległość przebytą przez dyfundującą cząsteczkę na powierzchni przed zdesorbowaniem.

Czasami stosuje się bardziej uproszczony model i różniczkowe ciepło adsorpcji szacuje się bezpośrednio na podstawie półokresu trwania $t_{1/2}$ reakcji desorpcji, obserwowanego wizualnie na ekranie mikroskopu polowego [103]

$$q_d = RT \ln \frac{kT}{h} t_{1/2} \quad /139/$$

gdzie

$$\frac{kT}{h} \approx 10^{12} - 10^{13} \text{s}^{-1}.$$

Zastosowanie mikroskopu polowego do badań chemisorpcji pozwoliło na oszacowanie różnic w ciepłach adsorpcji gazów na różnych płaszczyznach krystalograficznych metali. Z trudności doświadczal-

nych zasadniczym zagadnieniem jest dokładny pomiar temperatury igiełkowatych ostrzy metalowych [56]. Wymagania co do dokładności są tutaj jednak mniejsze niż w technice desorpcji termicznej.

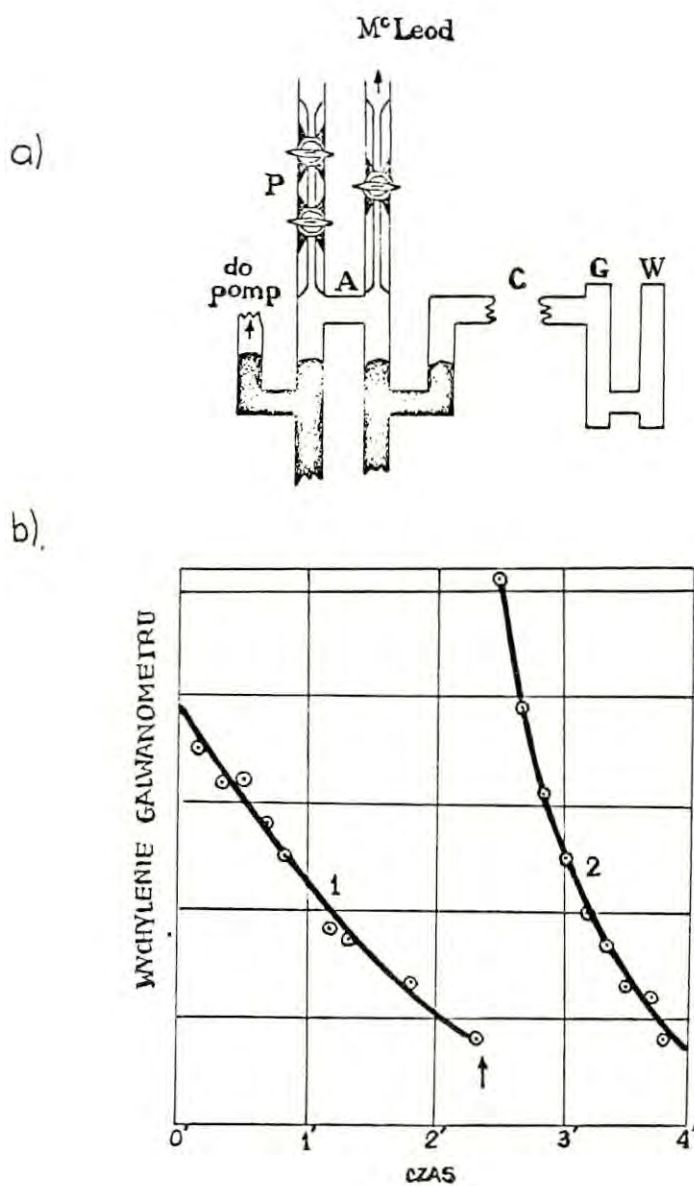
1.3.4. Pomiary kalorymetryczne

Pomiary kalorymetryczne ciepła adsorpcji gazów na czystych powierzchniach metalicznych wykonywano głównie na filmach metali naporowanych w bardzo wysokiej próżni oraz na taśmach i drutach metalowych. Wymagania pomiarowe ciepła adsorpcji gazów na naporowanych filmach metali, podobnie jak na drutach i taśmach są bardzo różne od wymagań przy pomiarach adsorpcji na innych ciałach stałych, np. proszkach, zeolitach czy katalizatorach metalicznych na nośnikach. Z tego względu w ramach niniejszej pracy ograniczymy się jedynie do wspomnianych metod dotyczących bardzo czystych powierzchni.

1.3.4.1. Kalorymetryczne pomiary ciepła adsorpcji na drutach i taśmach metalowych

Pierwsze kalorymetryczne pomiary ciepła adsorpcji gazów na czystych powierzchniach metalicznych zostały wykonane przez Roberta [102] w 1934 r. W opisanych doświadczeniach drut wolframowy o średnicy 0.066 mm i długości około 28 cm służył jednocześnie jako adsorbent i jako czujnik temperatury. Na rys. 13a pokazano schemat aparatury Roberta. Drut wolframowy umieszczono w rurze W, obok której znajdowała się sonda próżniowa Pirani'ego G. Te części układu były zanurzone w dużym naczyniu Dewara wypełnionym olejem, które służyło jako termostat. Zarówno drut wolframowy W jak i sonda próżniowa G odizolowane były od par rtęci i innych możliwych zanieczyszczeń przy pomocy wymrażarki A zanurzonej w ciekłym powietrzu.

Metodyka pomiaru była następująca. Drut wolframowy oczyszczano przez kilkakrotne intensywne wygrzewanie go prądem elektrycznym w wysokiej próżni. Po oczyszczeniu drut włączano do obwodu mostka Wheatstone'a wyposażonego w czuły galvanometr Paschena. Po około



Rys. 13. Schemat kalorymetru Robertsa /a/ i przykład rejestrowanego przebiegu temperatury /b/.

10 min. drut oziębiał się do temperatury oleju w naczyniu Dewara, znajdującego się w pobliżu temperatury pokojowej. Po tym czasie

dryft temperatury drutu był wystarczająco mały, żeby móc ją rejestrować /krzywa 1, rys. 13b/. W punkcie zaznaczonym strzałką odcinano pompy i wpuszczano porcję wodoru zawartą w objętości A, do której wprowadzano go uprzednio z większego zbiornika przy pomocy kapilary P. Od momentu wpuszczenia gazu obserwowano i notowano wychylenia galwanometru w funkcji czasu /krzywa 2, rys. 13b/. W tym samym czasie notowano wskazania sondy próżniowej Piraniego. Ciepło wydzielone w czasie procesu adsorpcji wyliczano ze wzoru

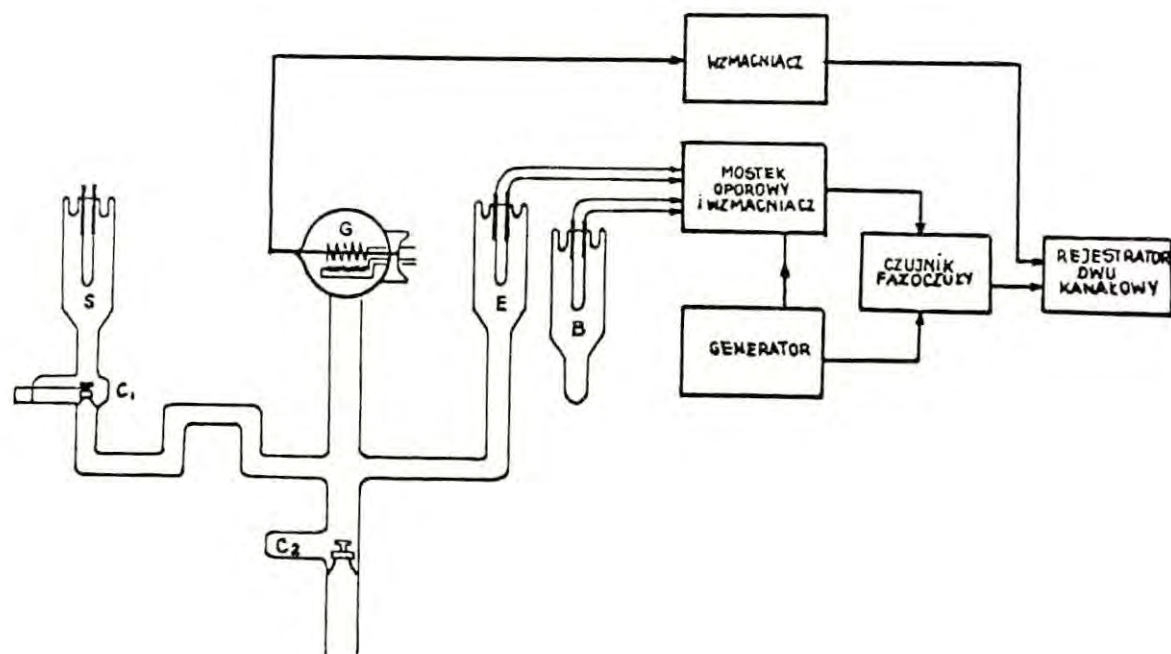
$$Q = m_k c_k \Theta_{ad} \quad /140/$$

gdzie m_k jest masą drutu wolframu, C_k jego ciepłem właściwym a Θ_{ad} przyrostem temperatury uwzględniającym poprawkę na oziębianie w czasie pomiaru /około 10% całkowitego wychylenia galwanometru/. Ilość zaadsorbowanego gazu wyliczano na podstawie znajomości objętości reakcyjnej układu i wskazań próżniomierza Pirani'ego.

Idea kalorymetru Roberts'a została wykorzystana i rozwinięta przez Kisliuka [73]. Kisliuk wprowadził zmiany dotyczące wzorcowania kalorymetru, wyliczania ciepła, wyznaczania ilości zaadsorbowanego gazu oraz pomiaru oporności i bardzo wysokiej próżni, wykorzystując w tym celu nowoczesną technikę elektroniczną. Podobną metodę stosowali później Eley i Norton [46], [47], [88].

Schemat układu opisanego przez Kisliuka przedstawiono na rys. 14. Przez S, E i B oznaczono taśmy wolframowe o wymiarach $20 \times 0,1 \times 7,5 \cdot 10^{-4}$ cm, C_1 i C_2 oznaczają zawory próżniowe. Taśma wolframowa E - służąca jako adsorbent - oraz taśma odniesienia B włączane są do mostka prądu zmiennego. Jako wskaźnik rozrównoważenia mostka zastosowano miernik fazoczuły, którego sygnał wyjściowy podawano na rejestrator. Na drugi kanał rejestratora podawano sygnał z sondy jonizacyjnej G. Rozdzielczość zastosowanego układu pomiarowego wynosiła 10^{-6} , co odpowiadało zmianie temperatury taśmy wol-

framowej $2 \cdot 10^{-4} K$ lub adsorpcji 1/600 monowarstwy azotu na badanej taśmie. Stała czasowa kalorymetru wynosiła około 20 sek a ciśnienie w układzie mogło być obniżane do 10^{-10}Tr .



Rys. 14. Schemat układu pomiarowego stosowanego przez Kisliuka

Kisliuk stosował dwa rodzaje wzorcowania kalorymetru. Podobnie jak Roberts wyznaczał pojemność cieplną kalorymetru i całkowity współczynnik strat cieplnych α'_k . Pojemność cieplną C_k określał na podstawie iloczynu masy i ciepła właściwego stosowanej taśmy wolframowej. Współczynnik α'_k wyznaczał doświadczalnie na podstawie zależności /168/

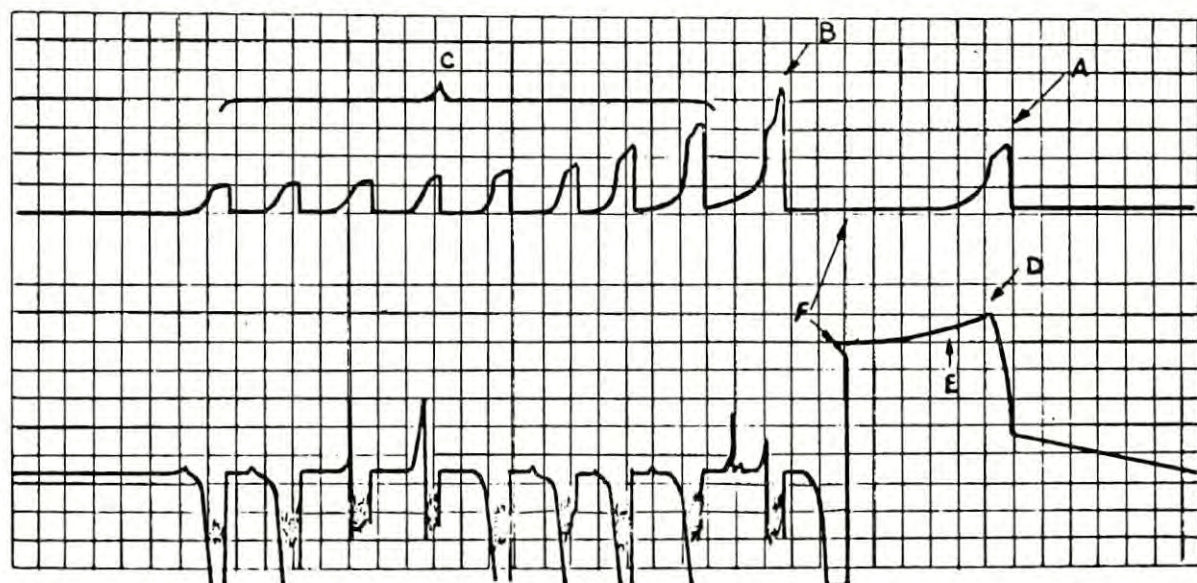
$$\alpha'_k = R \alpha'_W s_e \quad /141/$$

gdzie R jest opornością taśmy, α'_W współczynnikiem temperaturowym rezystancji elektrycznej wolframu, s_e jest czułością mostka uwzględniającą układ wzmacniający i rejestrujący. Czułość s_e może być wyznaczona np. przez odpowiednie z bocznikowanie taśmy znaną opornością i zarejestrowanie wychylenia układu pomiarowego.

Drugą metodą wzorcowania stosowaną przez Kisliuka było wytworzenie impulsów elektrycznej energii cieplnej bezpośrednio w taśmie pomiarowej. W tym celu przepuszczał on przez taśmę prąd około 6mA w ciągu około 1 sek i rejestrował powstały przyrost temperatury. Na podstawie krzywej oziębiania i znajomości wprowadzonej energii cieplnej można obliczyć stosunek C_k/α_k . Kisliuk sygnalizuje, że otrzymał różnice między wynikami dwóch metod sięgające 40%. Do wyliczenia ciepła adsorpcji przyjął metodę pośrednią a mianowicie poprzez porównywanie wysokości pików powstałych 4sek po doprowadzeniu gazu do taśmy i pików powstałych w wyniku wydzielania znanych impulsów cieplnych energii elektrycznej. Podstawy teoretyczne takiej metody opisane są w pracy Celveta i Camii [25] - poświęconej podobnej metodzie stosowanej w kalorymetrze Celveta.

Wyznaczanie ilości zaadsorbowanego gazu jest szczególnie istotnym problemem w opisywanym typie kalorymetrów. Powierzchnia geometryczna drutu w kalorymetrze Roberta wynosiła 0.6 cm^2 a powierzchnia taśmy w kalorymetrze Kisliuka była jedynie dziesięciokrotnie większa. Do przeprowadzania pomiarów adsorpcyjnych takie powierzchnie są znikomo małe i zarówno dozowanie gazu jak i wyznaczenie zaadsorbowanej ilości z wystarczającą dokładnością jest trudne. Roberts stosował tradycyjną metodę wolumetryczną. Kisliuk opracował nową metodę. W metodzie tej taśma kalorymetryczna E przy pomocy zaworu C_1 /rys. 14/ mogła być oddzielana od taśmy S, będącej swego rodzaju zbiornikiem gazu. Kiedy w układzie otrzymywano odpowiednią próżnię i oczyszczono taśmę, wprowadzano badany gaz w celu uzyskania odpowiedniego ciśnienia /np. 10^{-9} Tr / i obydwie taśmy gwałtownie podgrzewano. Po ponownym ich oziębieniu /około 6 min./ podgrzewano jedynie taśmę S. Gaz zdesorbowany z taśmy S adsorbował się na taśmie badanej E, do tego momentu pokrytej jedynie

do poziomu odpowiadającego równowagowemu ciśnieniu pierwotnemu /np. 10^{-9} Tr/. Adsorpcja gazu powodowała przyrost temperatury taśmy

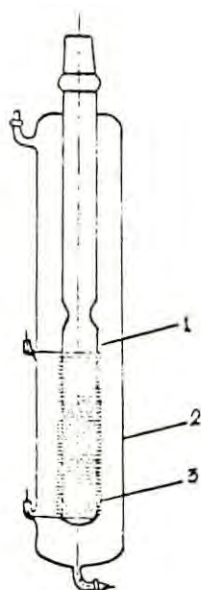


Rys. 15. Przykład rejestrowanych krzywych w metodzie Kisliuka

obserwowany na rejestratorze /krzywa dolna - rys. 15/. Około 10 sek później /punkt D/ zamykano kran C_1 , odczekiwano na ustalenie się stanu równowagi i ogrzewano gwałtownie taśmę E co powodowało przyrost ciśnienia Δp_1 , zarejestrowany przy pomocy sondy jonizacyjnej G. Następnie ponownie oczyszczano taśmy i wprowadzano badany gaz aż ciśnienie osiągnęło pierwotny poziom. Tym razem podgrzewano gwałtownie jedynie taśmę pomiarową E i rejestrowano pik ciśnienia Δp_2 , którego wartość odpowiadała ilości zaadsorbowanego gazu przy początkowym ciśnieniu równowagowym. Różnica $\Delta p_1 - \Delta p_2$ pomnożona przez objętość układu i odpowiedni współczynnik dawała ilość gazu zaasorbowaną w czasie podgrzewania taśmy S i ta ilość spowodowała wydzielanie zmierzonej wielkości ciepła. Następnie cała procedura była powtarzana przy innych początkowych ciśnieniach równowagowych w celu otrzymania innych punktów na krzywej zależności ciepła od pokrycia powierzchni gazem.

1.3.4.2. Kalorymetryczne pomiary ciepła adsorpcji na naporowanych filmach metali

Wykonywanie pomiarów ciepła adsorpcji gazów na naporowanych filmach metali zaproponował po raz pierwszy Beebe [10], ale pierwszy kalorymetr służący do takich pomiarów skonstruował Beeck wraz ze współpracownikami [12], [15]. Podobnie jak na taśmach i drutach metalowych, przy pomiarach ciepła adsorpcji na naporowanych filmach metali konieczne jest spełnienie określonych wymagań. Jednym z nich jest specjalna konstrukcja naczyń kalorymetrycznych. Do czynników decydujących o takiej sytuacji należy zaliczyć brak możliwości przygotowywania naporowanych filmów na zewnątrz kalorymetru, konieczność maksymalnego rozwinięcia dostępnej dla gazu powierzchni filmu oraz pomiar bardzo małych ilości energii cieplnej w krótkim czasie adsorpcji. Kalorymetr opisany przez Beecka i współpr. [15] przedstawiony jest na rys. 16. Składa się on z cienkiej rury szklanej 1, zamkniętej u dołu, z drugiej strony umocowanej w rurze, która stanowi szklany płaszcz zewnętrzny 2. Na rurze wewnętrznej nawinięty był platynowy drut 3 stanowiący platynowy termometr oporowy /czujnik kalorymetryczny/. Film naporowywano na wewnętrzną powierzchnię cienkiej rury. W trakcie naporowywania, przez zewnętrzny płaszcz mógł przepływać czynnik chłodzący, np. woda, ciekły azot itp. Po naporowaniu filmu metalu cały kalorymetr umieszczano w naczyniu Dewara z odpowiednią cieczą a w płaszczu zewnętrznym wytworzono próżnię rzędu 10^{-5} Tr. Od czasu opublikowania wyników prac Beecka w literaturze ukazało się do dzisiaj wiele prac dotyczących kalorymetru tego typu [5], [19], [22], [26], [74], [125], [127]. Poświęcone są one w większości nowym udoskonaleniom i przystosowaniom oryginalnego pomysłu Beecka. W tablicy 1 zestawiono podstawowe parametry dotychczas skonstruowanych kalorymetrów tego typu.



Rys.16. Schemat kalorymetru Beecka

Poniżej omówimy je dokładniej biorąc pod uwagę takie ich własności jak konstrukcja mechaniczna, układy pomiarowe i regulacyjne, wyznaczanie ilości ciepła oraz wzorcowanie.

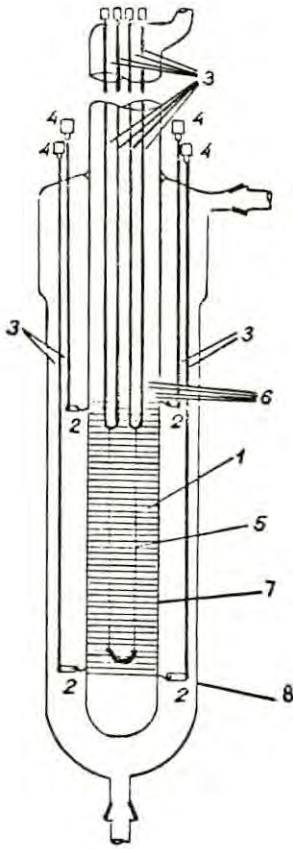
Konstrukcja naczyń kalorymetrycznych. Naczynia kalorymetryczne mają zazwyczaj kształt cylindra zamkniętego na dnie. Długość cylindra wynosi około 12-20 cm a średnica około 3 cm. W celu uzyskania małej pojemności cieplnej ścianka naczynia jest stosunkowo cienka, /0.25-0.30 mm/. Naczynia o grubości ścianki poniżej 0.25 mm grozić mogą implozją przy odpompowywaniu [27]. Uzyskiwanie rur szklanych o takiej grubości ścianek, wystarczająco jednorodnych, uzyskuje się jednym z wymienionych sposobów: wyciąganie grubszych rur na gorąco ręcznie [125] lub przy pomocy tokarki [74]; wytrawianie w wodnym roztworze 30%HF i 10% HNO₃ przy intensywnym mieszaniu lub obracaniu samej trawionej rury [15], [19], bezpośrednio wytwarzanie w hucie szkła rur o odpowiednich wymiarach [26]. Cerny [27] uważa, że tą ostatnią metodą można uzyskać najlepszą jednorodność grubości ścianek naczynia kalorymetrycznego. Schemat jego kalorymetru jako reprezentatywny dla wszystkich omawianych cylindrycznych

TABLICA 1

Parametry dotyczących skonstruowanych kalorymetrów typu Beecka

A u t o r z y	N A C Z Y N I E			P A R A M E T R Y P O M I A R O W E					
	Wymiary	Pojemność cieplna	Czujnik	C Z U Ł O Ś Ć			DRYFT	Temp. pomiaru	Próżnia przy nap.
	mm	$\frac{\text{cal}}{\text{stop}}$	mm	$\frac{\text{stop}}{\text{mm}}$	$\frac{\text{cal}}{\text{mm}}$	$\frac{\text{cal}}{\text{mm}^2}$	$\frac{\text{stop}}{\text{min}}$	K	Tr
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Beeck, O, O et al. [15]	ϕ 20 h 100	1	drut Pt ϕ 0.076	?	?	?	?	298 90	10^{-5}
Wahba, M. et al. [125]	?	0.61	drut Pt ϕ 0.1	$8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$?	10^{-3}	298	10^{-5}
Bagg, J. et al. [5]	ϕ 22 h 150	?	20 termo- par Cu- Const	$3 \cdot 10^{-4}$?	?	?	298	10^{-6}
Klemperer, D.F. et al. [74]	ϕ 30 h 160 d 0.25	5.06	drut Ni	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-3}$	298	
Brennon, D. et al. [19]	ϕ 30 h 17 d 0.3	2.84	ϕ 0.1 drut Pt	$6 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	298 195 90	10^{-8}
Wedler, G. [127]	kula ϕ 50 d 0.2	0.788	Pt 0.05	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$	273	$2 \cdot 10^{-10}$
Cerny, S. et al. [26]	ϕ 30 h 11.5	1.4	Pt	$1.17 \cdot 10^{-4}$	$1.64 \cdot 10^{-4}$	$1.64 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	298	10^{-8}
Brocker, F.J. et al [22]	kula ϕ 50 d 0.2	0.573	W 0.01	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$1.2 \cdot 10^{-8}$	10^{-5}	273 77	$2 \cdot 10^{-10}$

kalorymetrów przedstawiono na rys. 17. Objaśnienia dotyczące poszczególnych części kalorymetru, umieszczono pod rysunkiem.



Rys. 17. Schemat kalorymetru Cernego:
1-termometr oraz grzejnik wzorcowy,
2-łączniki niklowe, 3-druty molibdenowe,
4-łączniki niklowe między molibdenem,
platyną i miedzą, 5-drut do naporowywania,
6-grube nikielowe doprowadzenia,
7-naczynie kalorymetryczne, 8-płaszcz zewnętrzny

Do wad takich cylindrycznych kalorymetrów zaliczyć należy ułatwiony dostęp dla gazu w górnych częściach cylindra w momencie wpuszczania adsorbentu i wynikające stąd ewentualne błędy przy wyznaczaniu zależności między różniczkowym ciepłem adsorpcji a pokryciem powierzchni filmu adsorbentem [9], [19]. Drugim zastrzeżeniem może być wpływ gradientu temperatury w drucie do naporowywania na jednorodność filmu oraz stopień jego termicznej stabilizacji wzdłuż całego cylindra.

W celu wyeliminowania powyższych wad Wedler wraz ze współpracownikami opracował kalorymetr sferyczny [22], [127-130]. Schemat kalorymetru pokazano na rys. 18. Wyniki pomiarów ciepła adsorpcji

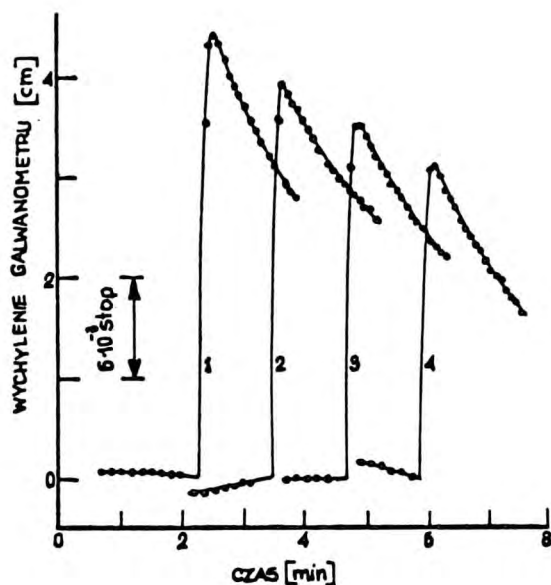
nawijano równomiernie na zewnętrznej powierzchni wewnętrznej cienkiej rury i umocowywano go na niej przy pomocy lakieru silikonowego, ewentualnie krzemianu sodu lub po prostu wtapiano go w szkło [22]. Tak nawinięty drut, o współczynniku temperaturowym oporności α , umieszczano w mostku Wheatstona. Zazwyczaj stosowano dwuprzewodowe połączenie między czujnikiem kalorymetrycznym a pozostałymi ramionami mostka. Wedler [22], [127] zastosował połączenie trójprzewodowe /wa-rys. 18/ eliminując w ten sposób wpływ zmiany oporności doprowadzeń pod wpływem zmian temperatury otoczenia kalorymetru. Przy braku odpowiednio zabezpieczonych warunków wpływ ten może być znaczny, ponieważ mierzone zmiany oporności są małe. Dla przykładu weźmy pod uwagę naczynie kalorymetryczne z naporowanym filmem metalu, dla którego potrzeba trzy mikromole gazu, ażeby pokryć go monowarstwą adsorbentu. Dla pokrycia 10% powierzchni potrzeba zatem 0.3 mikromola gazu. Zakładamy, że ciepło adsorpcji wynosi 10 kcal/mol gazu a pojemność cieplna kalorymetru 1 cal/stop. Z powyższych zależności wynika, że w procesie adsorpcji wydziela się trzy milikalorie ciepła a przyrost temperatury naczynia kalorymetrycznego w warunkach adiabatycznych wyniesie $3 \cdot 10^{-3}$ stop. Względna zmiana oporności czujnika $\Delta R/R$, spowodowana powyższą zmianą temperatury, będzie zatem równa

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha \Delta T \quad /142/$$

Jeżeli temperaturowy współczynnik oporności wynosi $3 \cdot 10^3 \text{ stop}^{-1}$, to wartość $\Delta R/R$ dla rozważanej próbki gazu będzie równa 10^{-5} . Zakładając 5% dokładność, t.zn. przyjmując, że w omawianym przypadku błąd 0.5 kcal/mol jest dopuszczalny, układ pomiarowy powinien mieć rozdzielczość $5 \cdot 10^{-7} \Delta R/R$. Przy oporności czujnika 200Ω oznacza to zmianę $1 \cdot 10^{-4}$

Najczęściej używanymi układami pomiarowymi w tym typie pomiarów

są mostki Wheatstona prądu stałego z odpowiednimi urządzeniami do wykrywania rozrównoważenia mostka. Do tych ostatnich zaliczyć należy galwanometry oraz wzmacniacze elektroniczne, na wyjściu których umieszcza się rejestrator. Praca z galwanometrem jest mało wygodna i nie pozwala na ciągłą i bezpośrednią rejestrację krzywych rozrównoważenia mostka w funkcji czasu, a tym samym termogramów adsorpcji. Przykład rejestracji rozrównoważenia mostka przy pomocy galwanometru pokazano na rys. 19 [74]. Przykłady stosowania wzmacniaczy elektronicznych i rejestratorów pokazano na rys. 20a [119] i 20b [23].

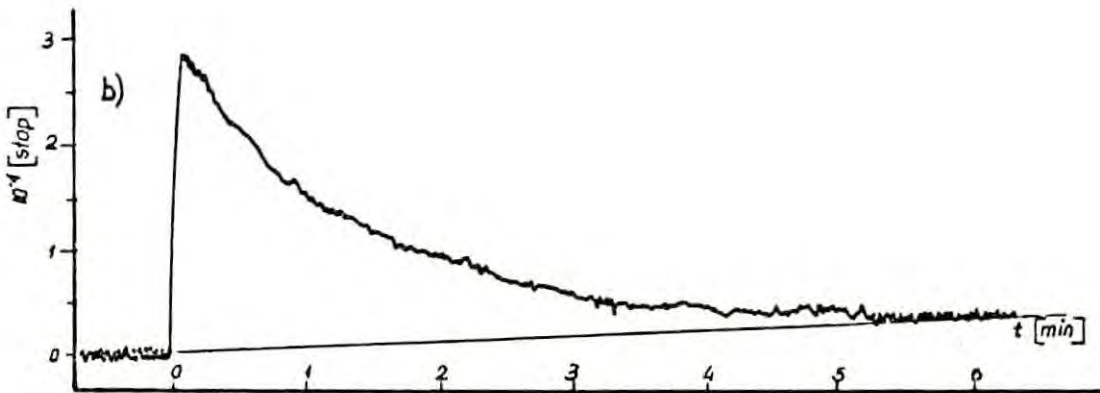
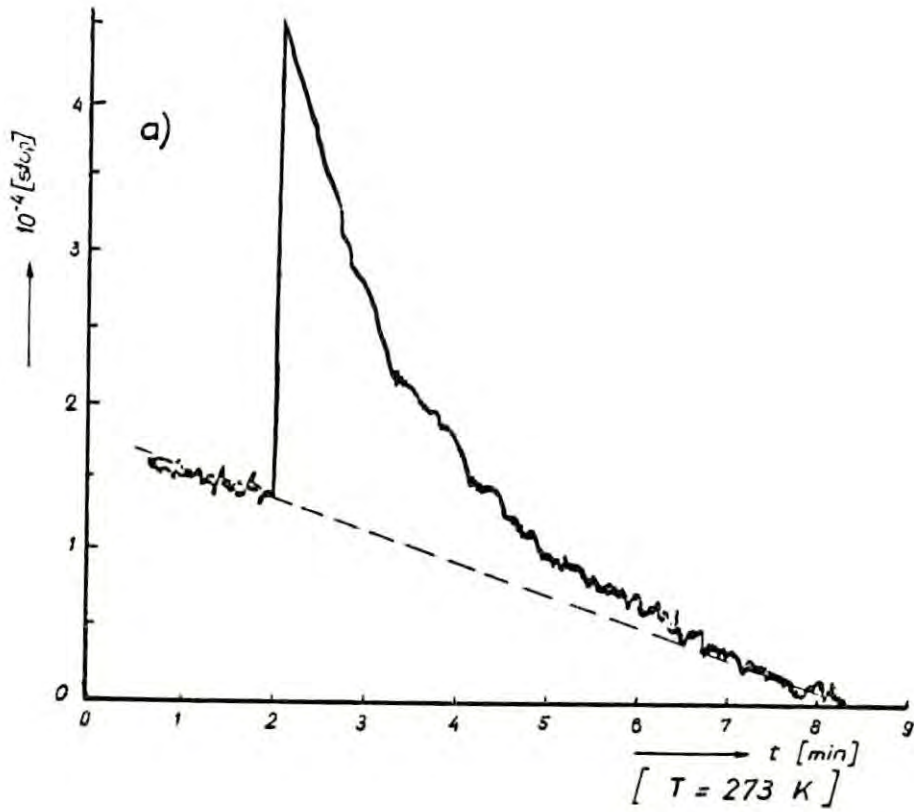


Rys. 19. Przykład termogramów adsorpcji otrzymanych przy zastosowaniu galwanometru

Układy prądu stałego mają tę wadę, że czułe są na siły termoelektryczne, powstające w obwodzie pomiarowym. W celu wyeliminowania tej wady Černý, Ponc i Hladek [26] zastosowali mostek prądu zmiennego. Praca z mostkiem prądu zmiennego jest bardziej złożona, ponieważ zrównoważenie mostka wymaga tutaj nie tylko równości oporności obu gałęzi mostka, ale i ich iloczynów przez pojemności

elektryczne. W celu uzyskania dobrej symetrii układu pomiarowego autorzy wspomnianej pracy [26] zastosowali różnicowy kalorymetr, przy czym przestrzenie gazowe obu kalorymetrów nie były połączone ze sobą. Można zatem stwierdzić, że stan symetrii elektrycznej i cieplnej był zapewniony jedynie w stanie równowagi, natomiast w trakcie trwania procesu adsorpcji, a w szczególności w momencie dozowania gazu do naczynia pomiarowego, ciśnienie w nim panujące, a zatem i straty ciepła przez fazę gazową były różne od warunków panujących w naczyniu odniesienia.

W odróżnieniu od opisanych oporowych układów pomiarowych, Bagg i Tompkins [5] zastosowali termopary do pomiaru przyrostów temperatury naczynia kalorymetrycznego. Kalorymetr ten był zatem nieco inny od pozostałych kalorymetrów i nie posiadał zewnętrznego płaszcza próżniowego. Rurę z naporowanym filmem umieszczano w dobrze dopasowanym cylindrze, z przyczepionymi do jego zewnętrznej powierzchni dwudziestoma termoparami miedź-konstantan i umieszczonym w termostacie. Zimne końce termopar umocowane były w wewnętrznej części termostatu. Zastosowano metalowy termostat wielopłaszczowy typu Tiana [122]. Wahania temperatury rzędu 0.05 stopnia zewnętrznej osłony grzejnej, regulowanej przy pomocy dwupołożeniowego regulatora tyrystorowego wytłumiane były przez sam termostat do poziomu amplitudy wahań rzędu $1 \cdot 10^{-4}$ stop. Wadą tego typu termostatu jest jego duża bezwładność. Większość pomiarów kalorymetrycznych na filmach metali została wykonana w temperaturze pokojowej lub w temperaturze topnienia lodu. Z tego powodu jako termostatów używano najczęściej naczyń Dewara o pojemności 5-8 litrów napełnionych wodą i lodem lub wodą o temperaturze pokojowej. Poprzez nałożenie na powierzchnię wody cienkiej warstwy kwasu stearynowego hamowano proces parowania i zmniejszono w ten sposób zmiany temperatury,



Rys. 20 Przykłady kalorymetrycznych termogramów adsorpcji wodoru na niklu otrzymanych przy pomocy elektronicznych wzmacniaczy.

przez niego powodowane [19], [125]. Przy pomiarach niskotemperaturo-
wych naczynie Dewara napełniano azotem a w celu wyeliminowania mo-
żliwych gradientów, stosowano jeszcze jeden zewnętrzny płaszcz wy-
pełniony wiórami mosiężnymi [129].

Wyznaczanie ilości ciepła. Omówienie metod wyznaczania ilości
ciepła poprzedzimy rozważaniami dotyczącymi wymiany ciepła w kalo-
rymetrach typu Beecka na przykładzie analizy przeprowadzonej przez
Cernego [27]. Zgodnie z jego założeniami wymiana ciepła w omawia-
nym typie kalorymetrów zachodzi na następujących drogach: przewo-
dzenie molekularne poprzez fazę gazową zewnętrznego płaszcza, pro-
mieniowania przez zewnętrzny płaszcz, przewodzenie przez przewody
doprowadzające termometru i grzejnika wzorcującego, przewodzenie
poprzez ścianki naczynia oraz przewodzenie molekularne przez fazę
gazową badanego gazu wewnątrz kalorymetru.

Zewnętrzny płaszcz kalorymetru jest zazwyczaj odpompowany do
poziomu próżni poniżej 10^{-5} Tr. W tych warunkach moc cieplna, prze-
kazywana z powierzchni 1 cm^2 wewnętrznego cylindra o promieniu 18
mm do zewnętrznego cylindra o promieniu 30 mm, w 20°C na drodze
przewodzenia molekularnego [40] równa jest około $3 \cdot 10^{-10}$ cal/sek.
Biorąc pod uwagę, że powierzchnia naczynia kalorymetrycznego wyno-
si około 100 cm^2 , to całkowity strumień ciepła wymienionego na tej
drodze wynosi około 10^{-8} cal/sek. Straty ciepła z naczynia o tempe-
raturze T_1 do cylindra zewnętrznego o temperaturze T_2 na drodze
promieniowania określone są prawem Stefana Boltzmana

$$\dot{Q}_r = 6\epsilon / T_1^4 - T_2^4 / P \quad /143/$$

gdzie 6 jest stałą o wartości $5.47 \cdot 10^{-5} \text{ erg sek}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ stop}^{-4}$ a ϵ
określa stopień emisyjności szkła w stosunku do ciała czarnego, P
oznacza powierzchnię wymiany. Oznaczając różnicę temperatur $T_1 - T_2$
przez θ równanie /143/ może być napisane następująco

$$\alpha_r = 6 \epsilon / T_2 + \theta / T_2^4 P \quad /144/$$

Dla małych wartości θ można dalej uprościć powyższe równanie i otrzymać

$$\alpha_r = 6 \epsilon 4 T_2^3 \theta \cdot P \quad /145/$$

Dla temperatury pokojowej 293K, $\theta = 10^{-2}$ stop, $\epsilon = 0.9$ i powierzchni P równej 100 cm^2 , $\alpha_r = 1.25 \cdot 10^{-4} \text{ cal/sek}$.

Strumień ciepła płynący przez przewody termometru i grzejnika wzorcowego oraz przez ściankę naczynia kalometrycznego, w obu przypadkach na drodze przewodnictwa, może być oszacowany przy pomocy prostej zależności, słusznej dla stacjonarnego przewodzenia ciepła

$$\alpha_p = \lambda P \theta / \Delta x \quad /146/$$

gdzie λ jest przewodnością cieplną, P powierzchnią przewodzenia, Δx długością przewodu lub ścianki. Wartość α_p dla drutu o średnicy 0.1 mm i przewodności cieplnej $0.3 \text{ cal sek}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ stop}^{-1}$ wynosi $2.35 \cdot 10^{-7} \text{ x cal sek}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, jeżeli założy się przyrost temperatury $\theta = 1 \cdot 10^{-2} \text{ stop}$. Przewodność cieplna szkła jest około $2 \cdot 10^{-3} \text{ cal/sek stop}$, przy średnicy naczynia 36 mm i grubości ścianki 0.28 mm powierzchnia przewodzenia wynosi 0.15 cm^2 . Zakładając jak poprzednio przyrost temperatury $1 \cdot 10^{-2} \text{ stop}$ otrzymuje się wartość dla $\alpha_p \Delta x$ równą $3 \cdot 10^{-6} \text{ cal sek}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Wartość Δx zależy od sposobu umieszczenia kalometru w termostacie.

W przypadku, gdy nad naporowanym filmem jest niezaadsorbowana faza gazowa, to przez nią zachodzić będzie wymiana ciepła na drodze molekularnego przewodnictwa, którą oznaczymy przez α_g . Może być ona oszacowana przy pomocy następującego wzoru [40]

$$\alpha_g = k_T \lambda p \sqrt{\frac{273.2}{T_2}} \theta_1 \quad /147/$$

gdzie k_T jest współczynnikiem akomodacji gazu na szkło, λ jak poprzednio przewodnością cieplną, p ciśnieniem. W przypadku wodoru w temperaturze pokojowej $k_T = 0.35 [109]$, $\lambda = 1.45 \cdot 10^{-2} \text{ cal sek}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ stop}^{-1} \text{ Tr}^{-1} [40]$ /w zakresie przepływów molekularnych, t.zn. gdy $p = 10^{-3} \text{ Tr}/$. Przy przyjęciu różnicy temperatur Θ_1 między kalorymetrem a nietermostatowaną częścią układu równą 1 stop i powierzchni przewodzenia równą 1.54 cm^2 /rura o średnicy wewnętrznej 1,4 cm/ całkowity strumień ciepła przenoszonego na tej drodze wynosi $7.5 \cdot 10^{-6} \text{ cal sek}^{-1}$.

Na podstawie powyższych rozważań można stwierdzić, że w temperaturze pokojowej wymiana ciepła w kalorymetrze typu Beecka zachodzi głównie na drodze promieniowania, przy założeniu, że proces adsorpcji zachodzi bardzo szybko.

Z równania /145/ wynika, że wymiana ciepła między naczyniem kalorymetrycznym i termostatem na drodze promieniowania może być w omawianym przypadku zapisana, z wystarczającą dokładnością, przy pomocy prawa Newtona, które może być podane w następującej postaci

$$\frac{dQ_w}{dt} = q_w = \alpha_k \Theta \quad /148/$$

gdzie α_k jest całkowitym współczynnikiem wymiany ciepła uśrednionym po wszystkich rodzajach wymiany, q_w jest strumieniem mocy cieplnej płynącej z kalorymetru do termostatu, w wyniku powstania różnicy temperatur Θ przy wydzielaniu się ciepła w kalorymetrze. Można zatem powiedzieć, że w kalorymetrze typu Beecka ciepło w nim wydzielone z jednej strony akumuluje się podnosząc jego temperaturę o wartość Θ , a z drugiej część jego przenoszona jest do termostatu i otoczenia. Fakt ten możemy zapisać następującym równaniem bilansowym

$$C_k \frac{d\theta}{dt} + \alpha_k \theta = \frac{dQ}{dt} = q \quad /149/$$

gdzie C_k jest pojemnością cieplną kalorymetru.

Na podstawie równania /149/ kalorymetry typu Beecka zalicza się do kalorymetrów izoperybolicznych, według klasyfikacji Kubaszewskiego i Hultgrena oraz Rouquerola i Laffitte'a [78], [104] lub można je zaliczyć do kalorymetrów n-n, według klasyfikacji Zielenkiewicza [135],

Następujące zasadnicze warunki muszą być spełnione, żeby równanie /149/ było słuszne: a/ stałość temperatury zewnętrznego płaszcza, b/ jednorodność temperatury naczynia kalorymetrycznego, t.zn. nie mogą istnieć w naczyniu gradienty temperatury, spowodowane czy to zjawiskami dyfuzji, czy opóźnieniami cieplnymi, c/ stałość współczynników α_k i C_k w trakcie pomiaru.

Całkując równanie /149/ względem czasu na przedziale $\langle 0, t \rangle$ otrzymuje się całkowitą ilość ciepła wydzieloną w kalorymetrze

$$Q = \alpha_k \int_0^t \theta dt + C_k \int_0^t d\theta \quad /150/$$

Zakładając, że wskazanie układu pomiarowego, np. wychylenia rejestratora l proporcjonalne jest do różnicy temperatur θ

$$l = g\theta \quad /151/$$

równanie /150/ można zapisać w funkcji wychylenia rejestratora, wielkości bezpośrednio obserwowalnej w doświadczeniu

$$Q = \frac{\alpha_k}{g} \int_0^t l/t/dt + \frac{C_k}{g} \int_0^t dl/t/ \quad /152/$$

Obliczanie ilości wydzielonego ciepła Q w kalorymetrach typu Beecka przeprowadzano jednym z opisanych niżej sposobów. Najczęściej [5], [15], [19], [125] stosowano sposób oparty na odtwarzaniu krzywej przebiegu temperatury w kalorymetrze dla analogicznego

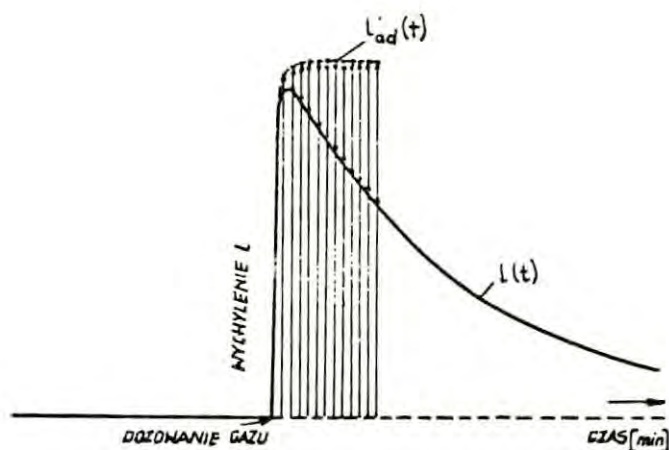
procesu adiabatycznego. Taka krzywa adiabatyczna $l_{ad}/t/$ /rys. 21/ odtwarzana jest zazwyczaj punkt po punkcie, na podstawie zarejestrowanej krzywej doświadczalnej $l/t/$, przy pomocy równania /152/ zapisanego w postaci następującej

$$l_{ad}/t/ = l/t/ + \frac{\alpha_k}{C_k} \int_0^t l/t/dt \quad /153/$$

Ciepło Q jest wtedy obliczane na podstawie znanej zależności termodynamicznej

$$Q = C_k \Theta_{ad} = l_{ad} \frac{C_k}{g} \quad /154/$$

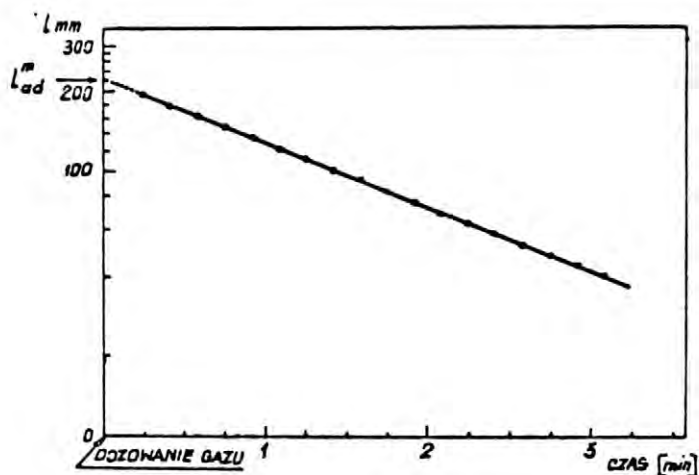
Maksimum krzywej adiabatycznej l_{ad}^m odpowiada całkowitemu ciepłu wydzielonemu przy adsorpcji Δn_g moli gazu. Im mniejsza jest porcja Δn_g gazu, tym bardziej iloraz $Q/\Delta n_g$ zbliżony jest do różniczkowego ciepła adsorpcji q_d zdefiniowanego poprzednio wzorem /34/



Rys. 21. Przykład wyznaczania krzywej adiabatycznej $l_{ad}/t/$ na podstawie otrzymanej doświadczalnie krzywej $l/t/$

Podobnie jak Roberts w przypadku kalorymetru drutowego, Klemperer i Stone [74] a później Černý, Ponec i Hladek [26] zastosowali do kalorymetru Beecka metodę nieco uproszczoną w stosunku do wyżej

opisanej. Autorzy ci w celu otrzymania maksymalnego wychylenia L_{ad}^m nie odtwarzali krzywej adiabatycznej, a znajdowali tę wartość na podstawie graficznej ekstrapolacji do czasu zerowego /wpuszczenie gazu/ półlogarytmicznego wykresu tej części termogramu adsorpcji, która przedstawia jedynie oziębianie naczynia kalometrycznego /rys. 22/.



Rys. 22. Przykład wyznaczania wartości L_{ad}^m na podstawie graficznej ekstrapolacji

Metoda ta daje poprawne wyniki jedynie przy bardzo szybkim i krótkim wydzielaniu się ciepła. W przypadku powolnego procesu otrzymane wyniki są wyższe od rzeczywistych [27].

Wedler i Bröcker [22] zastosowali metodę znaną z teorii i praktyki kalorymetru Calveta [25] a polegającą na tym, że po wydzieleniu się ciepła w naczyniu kalometrycznym odczeka się odpowiednio długo aż do momentu, kiedy $\theta=0$. W takim przypadku równania /150/ i /152/ przyjmują następującą postać

$$Q = \alpha_k \int_0^t \theta dt = \frac{\alpha_k}{g} \int_0^t 1/t/dt \quad /155/$$

Metoda jest najprostsza z wyżej opisanych, ale wymaga dużej stałości temperatury termostatu.

Omówione metody mają zastosowanie przede wszystkim przy bardzo szybkich i krótkich efektach cieplnych. Przy badaniach adsorpcji gazów na naporowanych filmach metali obserwuje się jednak czasami powolne sorpcje, w których stała szybkości reakcji jest porównywalna ze stałą szybkością oziębiania kalorymetru. Nie ma przeszkód zasadniczych, żeby do pomiaru efektu cieplnego, wydzielanego w trakcie takiego powolnego procesu, zastosować pierwszą /rys. 21/ lub trzecią /wzór /182// z opisanych metod. Jednakowoż, w takim procesie ilość ciepła wydzielana w jednostce czasu /moc cieplna/ jest mała, a zatem w celu pomiaru z wystarczającą dokładnością należy zwiększyć odpowiednio ilość adsorbowanego gazu Δn_s , a tym samym mierzone ciepło może oddalać się od termodynamicznej wartości q_d .

Proponowane rozwiązania tego problemu były następujące. Pierwsza metoda wymaga, aby adsorpcja była wystarczająco powolna i możliwe było rejestrowanie obok termogramu również ilości adsorbowanej w funkcji czasu n_s/t . Wychodząc z definicji poprzednio wprowadzonej (wzór /34/) napisanej w następującej postaci

$$q_d = \frac{dQ}{dn_s} = \frac{dQ/dt}{dn_s/dt} \quad /156/$$

i podstawiając ją do równania /149/ oraz korzystając z zależności /151/ otrzymuje się

$$\frac{dl}{dt} \equiv \frac{g}{C_k} \frac{dQ/dt}{dn_s/dt} - \frac{\alpha_k}{C_k} l/t/ = \frac{g}{C_k} q_d \frac{dn_s}{dt} - \frac{\alpha_k}{C_k} l/t/ \quad /157/$$

lub

$$\frac{dl_{ad}}{dt} = \frac{g}{C_k} q_d \frac{dn_s}{dt} \quad /158/$$

Jeżeli wartości g/C_k i α_k/C_k są znane, to przy pomocy zależności /158/ lub /157/ można wyznaczyć różniczkowe ciepło adsorpcji q_d w danym momencie czasu dla danych $l, dl_{ad}/dt, dn_s/dt$, t.zn. dla określonej zaadsorbowanej ilości. Niezbędne jest przy tym różnic-

kowanie krzywej adiabatycznej oraz rejestracja dn_s/dt . Wedler [127], [130] zaproponował stosowanie tej metody do wyznaczania q_d szczególnie w tych przypadkach, gdy ciepło różniczkowe nie jest stałe dla danej adsorbowanej porcji gazu.

Druga metoda dotyczy procesów adsorpcji, których kinetyka jest znana lub może być wyznaczona równoległe z pomiarem kalorymetrycznym. Na przykład Wedler [127], [129] opracował taką metodę dla procesu adsorpcji pierwszego rzędu, przy czym stałą szybkości reakcji r_a /wyrażoną w sek^{-1} / wyznaczał graficznie na podstawie pomiaru zmian oporności elektrycznej filmu metalu podczas adsorpcji gazu

$$\log/\Delta R_\infty - \Delta R/ = -2,303 r_a t + \log \Delta R_\infty \quad /159/$$

gdzie ΔR_∞ oznacza zmianę oporności między dwoma stanami stacjonarnymi, ΔR zmianę oporności w chwili t . Z kolei proces adsorpcji pierwszego rzędu można opisać następującym równaniem

$$\frac{dn_s}{dt} = r_a \Delta n_s \exp/-r_a t/ \quad /160/$$

gdzie Δn_s oznacza ilość zaadsorbowanego gazu. Podstawiając równanie /160/ do równania /157/ i całkując to ostatnie przy warunkach początkowych $t = 0, l = 0$ przy $q_d = \text{const}$ otrzymuje się

$$l = \frac{g}{c_k} q_d r_a \Delta n_s \frac{1}{r_a - \frac{\alpha k}{c_k}} \left[\exp/-\frac{k}{c_k} - \exp/-r_a t/ \right] \quad /161/$$

Podobne równanie stosował Beeck ze współpracownikami przy pomiarach ciepła powolnych sorpcji gazów [15]. Oznaczając wyrażenie w nawiasie kwadratowym przez D można wyznaczyć różniczkowe ciepło adsorpcji q_d z nachylenia prostej otrzymanej na wykresie $l = f/D$.

W ostatniej opisaney metodzie wyznaczane jest ciepło adsorpcji dla procesów, których kinetyka adsorpcji jest znana. Możliwa jest sytuacja odwrotna - znane jest ciepło a potrzebne jest wyznaczenie kinetyki adsorpcji na podstawie pomiaru kalorymetrycznego. Černý,

Ponec i Hladek [28] opracowali na bazie równania /161/ programy na cyfrową maszynę matematyczną do wyznaczania kinetyki adsorpcji dla procesów o znanym cieple adsorpcji.

Wzorcowanie kalorymetru. Z równania /150/ i następnie wyprowadzonych równań pochodnych wynika, że wyznaczenie ciepła wydzielonego w kalorymetrze wymaga znajomości współczynników $\frac{k}{g}$, $\frac{C_k}{g}$ i $\frac{k}{C_k}$. Współczynniki te wyznaczane są poprzez odpowiednie wzorcowanie kalorymetru. Pomimo wykonania dość dużej liczby pomiarów adsorpcji gazów na naporowanych filmach metali, żaden z badanych układów nie jest wystarczająco znany, żeby mógł służyć jako wzorzec. Z tego powodu wzorcowania kalorymetrów typu Beecka wykonuje się poprzez wydzielanie w kalorymetrze ciepła Joula, przy czym w literaturze znane są dwie zasadnicze metody.

a/ Metoda stanu ustalonego [125]. Wydzielając w grzejniku wzorcowym o oporności R_g stały efekt cieplny poprzez przyłożenie do jego końców stałego napięcia U_g i odczekując odpowiedni okres /zazwyczaj około 10 min./ aż do momentu gdy nie obserwuje się zmian temperatury, t.zn. $\frac{d\Theta}{dt} = 0$, równanie /149/ przy uwzględnieniu zależności /151/ przyjmuje postać

$$\frac{\alpha_k}{g} = \frac{d\Theta}{dt} \frac{1}{l^m} = \frac{U_g^2}{R_g 4.18} \frac{1}{l^m} \quad /162/$$

gdzie l^m jest maksymalnym wychyleniem rejestratora. Wyrażenie /162/ pozwalające doświadczalnie wyznaczyć współczynnik $\frac{\alpha_k}{g}$ jest składową ustaloną rozwiązania równania różniczkowego /176/ przy stałym wymuszeniu [107].

Składowa przejściowa natomiast rozwiązania równania różniczkowego /149/ jest następująca [107]

$$l^p = A \exp\left[-\frac{\alpha_k}{C_k} t\right] \quad /163/$$

a zatem otrzymuje się całkowite jego rozwiązanie [107] w postaci

$$l/t/ = \frac{U^2 R_g}{4.18 \alpha_k} + A \exp /- \frac{\alpha_k}{C_k} t/ \quad /164/$$

gdzie A jest stałą całkowania zależną od warunków początkowych. Jeżeli w stanie ustalonym grzania $l=l^m$ w momencie $t=0$ zlikwidowane zostanie napięcie na grzejniku $U_g=0$, to stała $A=l^m$ i równanie /164/ przyjmie postać

$$l/t/ = l^m \exp /- \frac{\alpha_k}{C_k} t/ \quad /165/$$

Rejestrując dokładnie w tym okresie wychylenie rejestratora w funkcji czasu i wykonując następnie wykres

$$\ln \frac{l/t/}{l^m} = - \frac{\alpha_k}{C_k} t \quad /166/$$

otrzymuje się z nachylenia otrzymanej prostej wartość współczynnika $\frac{\alpha_k}{C_k}$. Współczynnik ten może być również wyznaczony bezpośrednio

z krzywej nagrzewania [127]. Przy założeniu warunków początkowych nagrzewania $t=0$, $l=0$ rozwiązanie /164/ ma postać następującą

$$l/t/ = l^m \left[1 - \exp /- \frac{\alpha_k}{C_k} t/ \right] \quad /167/$$

Wykonując zatem wykres we współrzędnych półlogarytmicznych

$$\ln \frac{l^m - l/t/}{l^m} = - \frac{\alpha_k}{C_k} t \quad /168/$$

otrzymuje się poszukiwaną wartość współczynnika $\frac{\alpha_k}{C_k}$. Współczynnik ten nazywany jest często stałą szybkości oziębiania o wymiarze $[\text{sek}^{-1}]$ a jego odwrotność stałą czasową kalorymetru τ_k o wymiarze czasu

$$\frac{C_k}{\alpha_k} = \tau_k \quad /169/$$

Korzystając ze wzoru /162/ i definicji /169/ można na podstawie wyznaczonych doświadczalnie wartości $\frac{\alpha_k}{g}$ i τ_k obliczyć współczynnik $\frac{C_k}{g}$ lub pojemność cieplną kalorymetru C_k

$$\frac{C_k}{g} = \tau_k \frac{U_g^2}{R_g 4.18} \frac{1}{l^m} \quad /170/$$

b/ Metoda impulsów cieplnych. Druga metoda wzorcowania polega na przyłożeniu do grzejnika wzorcującego wystarczająco dużego napięcia w odpowiednio krótkim czasie Δt /w granicach 10-70 sek/ i zarejestrowaniu termogramu przypominającego kształtem termogramy adsorpcji gazu na filmie metalu. Podobnie jak w metodzie stanu ustalonego termogram ten składa się z dwóch części: krzywej nagrzewania i krzywej oziębiania. Szybkość narastania temperatury w trakcie wzorcowania zależy w omawianym typie kalorymetrów przede wszystkim od wielkości wydzielanego efektu cieplnego. Na podstawie równań /149/ i /150/ oraz przy wzięciu pod uwagę znanych zależności elektrycznych krzywa ogrzewania może być zapisana następująco

$$\frac{dl/t/}{dt} = \frac{g}{C_k} \frac{U_g^2}{R_g 4.18} = \frac{\alpha_k}{C_k} l/t/ \quad /171/$$

W warunkach adiabatycznych, kiedy nie ma zupełnie strat ciepła do otoczenia, ciepło wydzielone w kalorymetrze podnosi jego temperaturę z szybkością zdefiniowaną wzorem

$$\frac{dl/t/}{dt} = \frac{g}{C_k} \frac{U_g^2}{4.18 R_g} \quad /172/$$

Zatem pierwszy człon prawej strony równania /171/ określa przebieg wychylenia rejestratora w warunkach adiabatycznych i równanie /171/ zapisać można w innej postaci

$$\frac{dl/t/}{dt} = \frac{dl_{ad}/t/}{dt} - \frac{\alpha_k}{C_k} l/t/ \quad /173/$$

Przez całkowanie równania /173/ otrzymuje się

$$l_{ad}/t/ = l/t/ + \frac{\alpha_k}{C_k} \int_0^t l/t/at \quad /174/$$

Współczynnik $\frac{\alpha_k}{C_k}$ może być wyznaczony z nachylenia zlinearyzowanej

krzywej oziębiania na podstawie wykresu /166/. Po obliczeniu l_{ad}/t określa się współczynnik $\frac{C_k}{g}$. Całkowita ilość ciepła wprowadzona do kalorymetru równa jest $\frac{U^2}{4.18 R_g}$. Odpowiada ona maksymalnej wartości krzywej adiabatycznej l_{ad}^m , zatem

$$\frac{C_k}{g} = \frac{U^2}{4.18 R_g} \frac{1}{l_{ad}^m} \Delta t \quad /175/$$

Dużo łatwiejsza jest metoda wzorcowania wymagana przy metodzie opartej na wzorze /155/, ponieważ we wzorze tym niezbędna jest znajomość jedynie współczynnika $\frac{\alpha_k}{g}$. Wyznaczyć go można na podstawie znajomości wydzielonej energii w naczyniu kalorymetrycznym i całki z zarejestrowanego termogramu

$$\frac{\alpha_k}{g} = \frac{U_g^2}{R_g 4.18} \frac{1}{\int_0^t 1/t/dt} \quad /176/$$

Przy pomocy obydwu opisanych metod Brennan, Hayward i. Trapnell [19] wyznaczyli pojemność cieplną skonstruowanego przez nich kalorymetru. Otrzymali podobne wyniki ze standartowym odchyleniem mieszczącym się w granicach 2%. Jednakże Wedler i współpracownicy [22], [129] stwierdzili przy wzorcowaniu ich kalorymetru, że wartości pojemności cieplnej wyznaczonej dwiema metodami znacznie różniły się między sobą. Zauważyli oni również, że w metodzie impulsów cieplnych wyznaczana wartość pojemności cieplnej zależy od czasu trwania impulsu. Pojemność cieplna wyznaczona z impulsów o czasie trwania poniżej 20 sek była około 10% mniejsza od pojemności wyznaczonej metodą stanu ustalonego. Autorzy ci zauważyli również, że wartość $\frac{\alpha_k}{C_k}$, wyznaczona z części termogramu impulsu przedstawiająca krzywą oziębiania, była bardzo podobna do wartości tego współczynnika wyznaczonej z krzywej oziębiania kalorymetru po adsorpcji porcji gazu. Powyższa obserwacja była podstawą do przyjęcia metody impulsów jako najbardziej prawidłowej przy wzorcowaniu

kalorymetru przy pomiarach szybkich adsorpcji gazów.

Beeck i współpracownicy [15] nie wzorcowali ich kalorymetru metodami elektrycznymi a jedynie określali pojemność cieplną na podstawie sumowania pojemności cieplnych poszczególnych części kalorymetru określonych poprzez pomnożenie ciężaru tych części przez ich ciepło właściwe. Metoda jest prosta, ale wymaga dokładnej znajomości ciepła właściwego materiałów konstrukcyjnych w funkcji temperatury. Oprócz powyższej uwagi, trudno jest ocenić, jakie części kalorymetru mają wpływ na właściwą pojemność cieplną kalorymetru występującą jako współczynnik w równaniu /149/.

Przyrządy i schematy połączeń elektrycznych, montowanych przy wzorcowaniu kalorymetrów typu Beeck'a, są w zasadzie identyczne w stosunku do klasycznych układów wzorcujących w kalorymetrii [118]. Natomiast sposób wydzielania ciepła w naczyniu reakcyjnym jest charakterystyczny dla omawianego typu kalorymetrów i przeprowadza się go na jednej z niżej wymienionych dróg. Jak już wspomniano przy omawianiu konstrukcji mechanicznej, często na zewnętrznej powierzchni naczynia kalorymetrycznego między zwojami czujnika nawinięty jest grzejnik wzorcujący [26], [67]. Czasami jako grzejnika używa się uzwojenia termometru [125]. W niektórych pracach badany film metalowy służył jako grzejnik wzorcujący [5], [19], [127]. Cechą dodatnią tego ostatniego sposobu, szczególnie przy zastosowaniu wzorcowania metodą impulsów cieplnych, jest dość dokładnie symulowanie wydzielania się ciepła podczas procesu adsorpcji. Główne problemy wynikają z zastosowania odpowiedniej konstrukcji elektrod łączących film ze źródłem energii. Wedler i współpracownicy [127], [128], [130] zastosowali elektrody w kształcie cylindra o średnicy 1 cm z folii platynowej o grubości 5 mikronów. Elektrody zostały wtopione bezpośrednio w szkło w przeciwległych

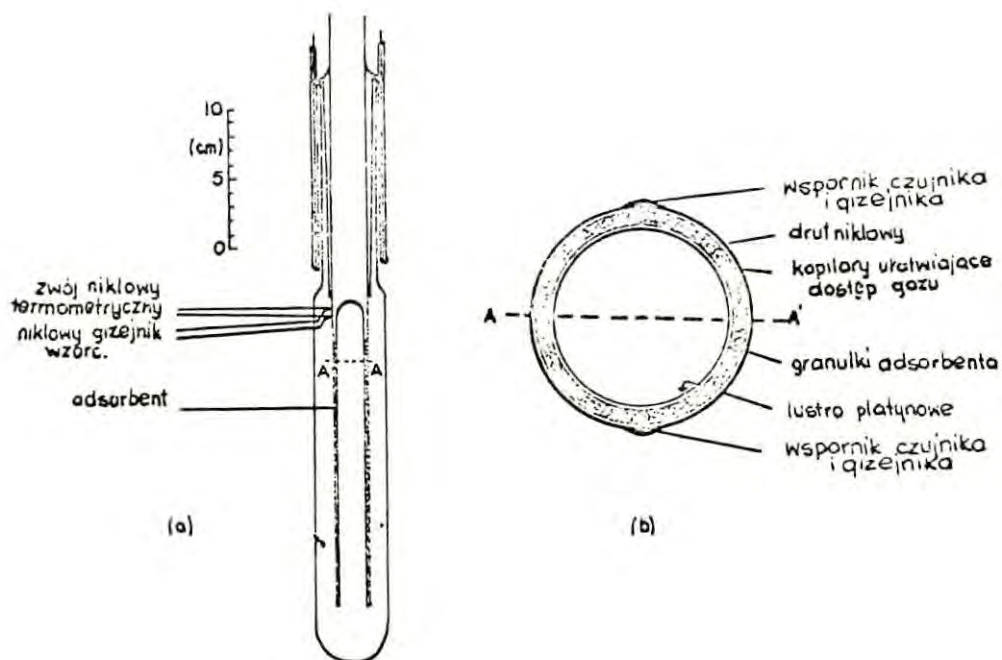
biegunach kuli. Bagg i Tompkins [5] stosowali elektrody w kształcie kół z cienkiego drutu platynowego, wtopionych do dolnej i górnej części cylindra. Autorzy ci obserwowali stosunkowo duży opór kontaktowy pomiędzy naporowanym filmem żelaza i drutami platynowymi. Brennan i współpracownicy [19] zastosowali elektrody w kształcie ruchomych szczotek wykonanych z bardzo cienkich drutów chromonikielinowych.

Wzorcowanie przy pomocy zewnętrznego grzejnika zostało zapoczątkowane przez Wahbę i Kemball'a [125]. Jako grzejnika używali oni termometru oporowego. Po osiągnięciu stanu ustalonego przerywano prąd grzejny, termometr z powrotem włączano w obwód mostka i notowano wychylenia galwanometru w funkcji czasu, rejestrując w ten sposób krzywą oziębiania. Metoda ta nie pozwala na bezpośrednią obserwację stanu ustalonego i wyznaczenie w ten sposób $\frac{d_g}{g}$. Drugim poważniejszym zastrzeżeniem jest fizyczne znaczenie rejestrowanego sygnału. Odpowiada on, przynajmniej w pierwszych kilkunastu sekundach, jedynie temperaturze drutu, który będący sam źródłem ciepła podgrzany jest do temperatury wyższej od temperatury ścianki naczynia. W celu usunięcia powyższych ograniczeń Klemperer i Stone [74], jako pierwsi, zastosowali grzejnik nawinięty między zwojami termometru w odległości 1-3 mm. Rejestrowany sygnał w układzie pomiarowym odpowiada temperaturze zewnętrznej powierzchni naczynia. Ciepło dopływa do czujnika na drodze przewodzenia poprzez szkło i warstwę kleju, podobnie jak w procesie adsorpcji, a nie w wyniku bezpośredniego grzania elektrycznego.

Technika wzorcowania przy pomocy zewnętrznego grzejnika jest bez wątpienia mniej bezpośrednia od przepuszczania prądu przez naporowany film. Jednakże ta ostatnia jest bardziej kłopotliwa, wymaga wprowadzenia do części reakcyjnej kalorymetru dodatkowych powierzchni metalicznych, a jednorodność rozkładu wydzielanego cie-

pła w kalorymetrze jest niepewna ze względu zarówno na wspomniane wyżej opory kontaktowe, jak i niejednorodność oporu filmu między elektrodami.

Na zakończenie analizy literaturowej poświęconej kalorymetrom typu Beecka, skonstruowanym specjalnie do pomiarów ciepła adsorpcji gazów na naporowanych filmach metali, wspomnieć należy o ich zastosowaniach do pomiaru ciepła adsorpcji na ciałach stałych w postaci sproszkowanej [11], [51], [117]. Tego typu kalorymetr skonstruowali Gale, Haber i Stone [51] do pomiaru ciepła adsorpcji izopropanolu i acetonu na tlenkowym katalizatorze niklowym. Schemat kalorymetru przedstawiony jest na rys. 23. Kalorymetr ten zachowuje dodatnie cechy kalorymetru Beecka, takie jak mała stała czasowa czy łatwość wygrzewania i otrzymywania próżni a jednocześnie pozwala na pomiary ciepła adsorpcji na sproszkowanych adsorbentach.



Rys. 23. Schemat kalorymetru typu Beecka przystosowanego do pomiaru ciepła adsorpcji na ciałach sproszkowanych.

1.4. Energetyka adsorpcji wodoru na niklu.

Specyficzne własności fizykochemiczne oddziaływania wodoru z niklem oraz duża rola katalizatorów niklowych w procesach uwodorniania spowodowały, że układ wodór-nikiel był przedmiotem wielu badań. Własności termodynamiczne procesów zachodzących na granicy faz ciało stałe-gaz w tym układzie były najczęściej badane metodami opisanymi w poprzednich paragrafach. Wartości ciepła adsorpcji wodoru na niklu otrzymane w tych pomiarach przedstawione są w tabelicy 2. Analiza przedstawionych wartości liczbowych wykazuje, że istnieją duże rozbieżności zarówno między wynikami poszczególnych metod jak i wynikami uzyskanymi tą samą metodą, ale w różnych laboratoriach. Źródeł tych rozbieżności poszukuje się idąc najczęściej w dwu kierunkach: 1/ przypisując poszczególnym pomiarom błędy systematyczne i przypadkowe wynikające ze stosowania danego przyrządu lub metody, 2/ zakładając niepowtarzalność stanów wyjściowych badanych powierzchni niklu.

Pierwszy kierunek poszukiwań był pełniej przeanalizowany w przypadku metody kalorymetru typu Beecka. Powstające tutaj błędy [21], [27] mogą być związane ze wzorcowaniem kalorymetru a w szczególności z wyznaczaniem pojemności cieplnej, niejednorodnością ścianek naczynia kalorymetrycznego czy z dystrybucją adsorbentu na naporowanym filmie w procesie dozowania gazu i jego adsorpcji. Zagadnienia te zostały bliżej przedyskutowane przy ocenie metody kalorymetrycznej.

Drugi kierunek analizy możliwych błędów wiąże się ściśle z procesami adsorpcji. Wedler [131] uważa, że film metalowy zanieczyszczony jednym gazem wykazuje wyższe ciepło przy adsorpcji innego gazu, szczególnie przy małych pokryciach, niż przy adsorpcji na czystym metalu. Tego typu wniosek jest potwierdzony wynikami pomia-

TABLICA 2

Wyniki dotychczasowych pomiarów ciepła adsorpcji wodoru na czystych powierzchniach niklu

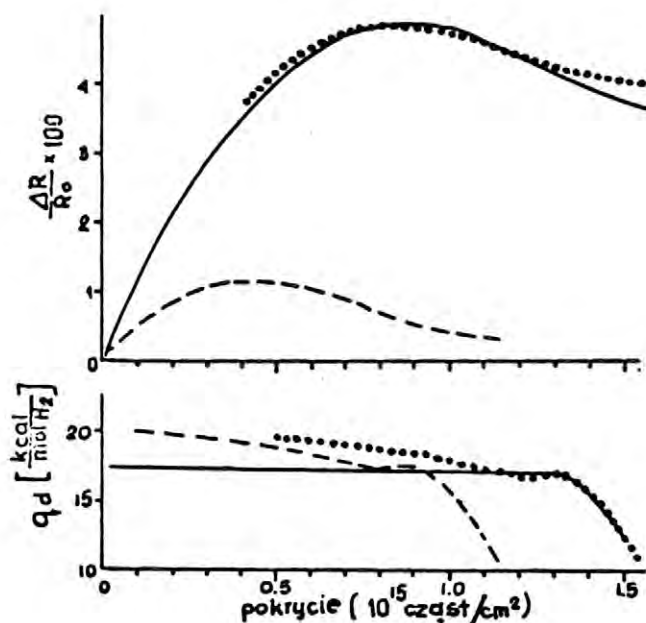
Metoda pomiaru i autorzy	kcal mol H ₂	postać metal	Uwagi
<u>Kalorymetr Beecka</u>			
Beeck, Cole, Wheeler [15]	31	film	wartość przy zerowym pokryciu, dalej ciepło maleje w funkcji pokrycia
Beeck [14]	30	film	"
Wahba, Kerball [125]	29	film	"
Klemperer, Stone [74]	38.4	film	"
Brennan, Hayes [20]	25.5	film	"
Cerny, Ponec, Hladek [26]	26	film	"
Bröcker, Wedler [22]	18	film	ciepło nie zależy od pokrycia
<u>Kalorymetr Roberta</u>			
Eley, Norton [47]	56	drut	wartość przy zerowym pokryciu, dalej ciepło gwałtownie maleje w funkcji pokrycia
<u>Metoda równowagowa</u> <u>/ciepło izosteryczne/</u>			
Sweet, Rideal [120]	31.5	film	wartość przy zerowym pokryciu, dalej zależy od pokrycia
Quinn, Roberts [89]	16	film	wartość przy 90% pokryciu walej spada w funkcji pokrycia
Gundry, Tompkins [62]	20	film	wartość przy 90% pokryciu
<u>Desorpcja termiczna</u>			
Lapujoulade [80]	19.9	blacha	wartość przy zerowym pokryciu, dalej ciepło spada w funkcji pokrycia
Lapujoulade, Neil [81]	22.7	monokryształ	wartość przy zerowym pokryciu na płaszczyźnie (111), w dużym zakresie ciepło nie zależy od pokrycia
<u>Mikroskop polowy</u>			
Gomer [55]	32-40		
Wortman, Gomer, Lundy [134]	46.4	drut	zerowe pokrycie
<u>LEED</u>			
Germer, MacRae [53]	27.5	monokryształ	zerowe pokrycie płaszczyzna (110)

rów Černego, Knora i Ponca [26], [75] adsorpcji wodoru na filmach molibdenu pokrytych częściowo tlenem, Klemperera i Stone'a [74] adsorpcji tlenu na naporowanych filmach niklu pokrytych małą ilością wodoru oraz pomiarami ciepła adsorpcji Bagga i Tompkinsa [5] w układzie Fe-H₂ po preadsorpcji tlenku węgla i w układzie Fe-O₂ po preadsorpcji wodoru. Jeżeli zatem małe ilości innego gazu na powierzchni naporowanego filmu mają wpływ na wartość pierwotnego ciepła adsorpcji, to poziom próżni przy naporowywaniu filmu metalu powinien mieć duże znaczenia. Gentsch [52] przy pomocy omega-tronu określił zawartość CO w naczyniu reakcyjnym przed naporowywaniem, która wynosiła 40% fazy gazowej przy próżni ok. 10⁻¹⁰Tr, po naporowywaniu filmu niklu cała ilość tlenku węgla znikła. W celu dokładniejszego wyjaśnienia tego zjawiska Wedler [131] przeprowadził dodatkowe pomiary. Ich wyniki przedstawione są graficznie na rys. 24. Wynika z nich potwierdzenie wyżej wymienionych faktów dotyczących wpływu zanieczyszczeń na wartość ciepła adsorpcji wodoru na niklu.

Spośród wyników pomiarów wykonanych w kalorymetrze Beecka cytowanych w Tablicy 2, jedynie pomiary Brockera i Wedlera zostały przeprowadzone na filmach niklu naporowanych w warunkach bardzo wysokiej próżni $\pm 2 \cdot 10^{-10}$ Tr .

W cytowanych pomiarach struktura naporowanych filmów była również niewątpliwie różna. Na przykład Brocker i Wedler używali filmów bardzo cienkich o grubości około 100Å i współczynnika szorstkości w granicach 1.5-2, natomiast inni autorzy używali filmów około 10-20 razy grubszych i współczynnika szorstkości w granicach 5-10. Grubość filmu może mieć wpływ np. na ilość wysokowskaznikowych płaszczyzn krystalograficznych dostępnych z fazy gazowej [131]. Ten ostatni parametr może być również zależny od temperatury spie-

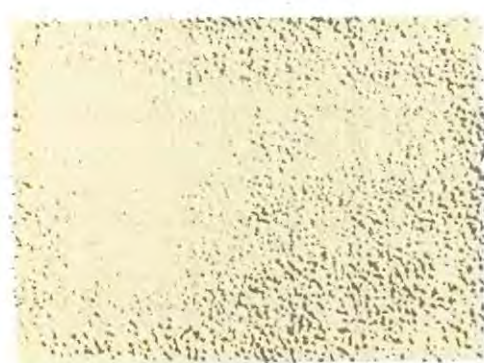
kana filmu, t.zn. jego termicznej stabilizacji. Na przedstawionych na rys. 25 zdjęciach [23], widać jaki wpływ wywiera temperatura spiekania filmu niklowego na jego powierzchnię a w szczególności na rodzaj tworzących się krystalitów. Kalorymetryczne pomiary Beecka adsorpcji wodoru przeprowadzone na filmach niklu spie-



Rys. 24. Wpływ poziomu próżni na opór elektryczny filmu i ciepło adsorpcji wodoru na niklu: krzywa ciągła dotyczy ciśnienia $2 \cdot 10^{-10}$ Tr, krzywa kreskowana $5 \cdot 10^{-9}$ Tr, krzywa kropkowana dotyczy ciśnienia $2 \cdot 10^{-10}$ Tr przy zanieczyszczeniu filmu przez $4 \cdot 10^{-14}$ cząst./cm².

kanych w różnych temperaturach wykazały, że podwyższanie temperatury spiekania filmu niklu powoduje obniżenie różniczkowego ciepła adsorpcji. Na rys. 26 pokazano graficznie wyniki Beecka pomiarów ciepła adsorpcji wodoru na filmach niklu spiekanych w temperaturze 296K i 423K. Pomiary adsorpcji wykonywano w temperaturze pokojowej [14].

Struktura naporowanego filmu ma wpływ na wielkość zewnętrznej powierzchni dostępnej dla cząsteczek i atomów gazu bezpośrednio z



a) Film niklowy o grubości około 200 Å naparowany w 77K i stażony przez 1 godz w 373 K



b) Film niklowy o grubości około 200 Å naparowany w 77K i stażony przez 1 godz w 673 K



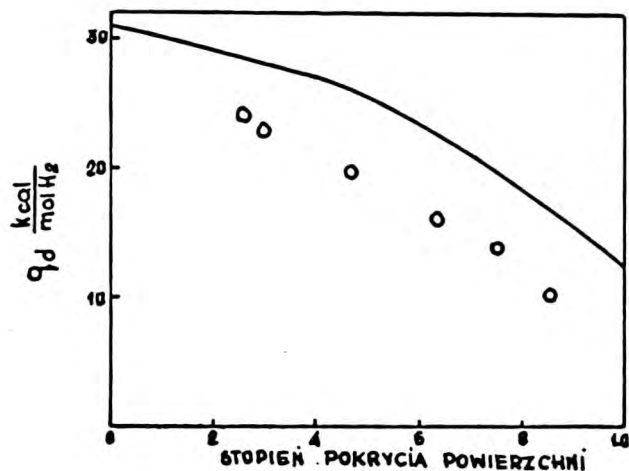
c) Film niklowy o grubości około 2 μ naparowany w 77K i stażony przez 1 godz w 293 K

1 μ
skala

Rys. 25. Rentgenograficzne zdjęcia powierzchni filmów niklu spiekanych w różnych temperaturach

fazy gazowej oraz powierzchni wewnętrznej dostępnej jedynie dla cząstek będących już w stanie zaadsorbowanym na powierzchni [23], [6]. Może to mieć związek z obserwowanymi dotychczas dwoma rodzajami adsorpcji wodoru na niklu: szybkiej i powolnej. Proces powol-

ny badany był głównie metodą izobaryczną [13], [61]. Obserwowany był również kalorymetrycznie w temperaturach pokojowych przy wyższych stężeniach fazy powierzchniowej przez Euckena [48] na proszkach niklu, Schuita i de Boera [110] na katalizatorach niklowych oraz przez Klempererera i Stone'a [74] na naparowanych filmach niklu. Żaden z tych autorów nie podaje wartości ciepła powolnego procesu sorpcji ograniczając się do pomiaru zakresu szybkiej adsorpcji. Beeck [14] stwierdza, że wartości ciepła adsorpcji przez niego zmierzonych są lekko zawyżone w wyniku częściowej absorpcji wodoru w głąb masy niklu; uważa zatem, że istnieje pewien rodzaj egzotermicznego rozpuszczania wodoru w niklu, podczas gdy zwykle objętościowe rozpuszczanie w tym układzie jest endotermiczne [3], [111], [113].



Rys. 26. Wpływ temperatury spiekania filmu niklowego na różniczkowe ciepło adsorpcji wodoru, linia ciągła dotyczy filmu spiekanego w 296K a kółka filmu spiekanego w temp. 423K.

W dokładniejszym badaniu tego procesu metodą izobaryczną Beeck i współpracownicy [13] stwierdzili istnienie dużego pochłaniania wodoru przez naparowany film niklu przy jego podgrzewaniu do wyż-

szych temperatur pod stałym ciśnieniem wodoru. Ilość pochłoniętego wodoru w tych doświadczeniach była około 1000 razy większa niż to wynikałoby z objętościowego rozpuszczania wyznaczonego przez Armbrustera [3] pod niskimi ciśnieniami. Interesujące jest porównanie otrzymanych wartości rozpuszczalności wodoru w niklu ze stosunkiem powierzchni do objętości próbek niklu używanych w pomiarach. Porównanie wyników pomiarów rozpuszczalności przeprowadzonych pod obniżonymi ciśnieniami przedstawiono w Tablicy 3.

TABLICA 3

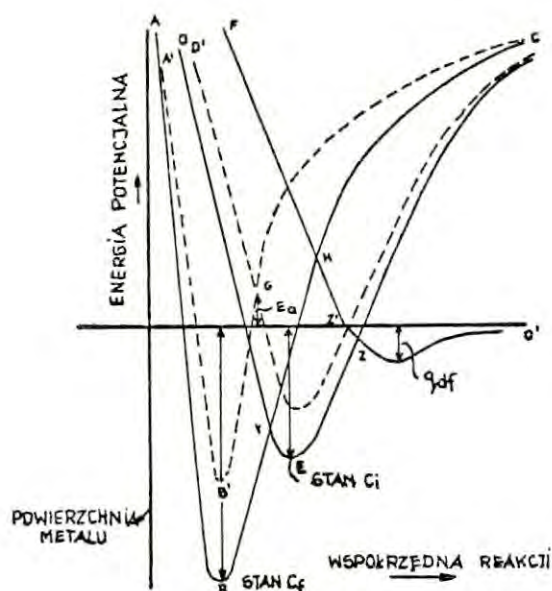
Rozpuszczalność wodoru w niklu przy ciśnieniu 0.1Tr
wyrażona w $\frac{\text{mol}}{100\text{mgNi}}$

$\frac{S}{V}/\text{cm}^{-1}/$	T e m p e r a t u r a K			A u t o r z y
	673	773	873	
0.00658	1.8	2.5	3.1	Armbruster 3
0.0987	2.1	2.8	3.4	Smittenberg 106

Jak wynika z wartości przedstawionych w Tablicy 3 zwiększenie stosunku powierzchni do objętości próbki powiększa ilość pochłanianego wodoru przez nikiel.

Beeck [14] próbował wyjaśnić tak duże specyficzne pochłanianie wodoru powstawaniem heksagonalnego wodorku niklu. Jednakże późniejsze badania Baranowskiego [7] wykazały, że wodorek niklu nawet w temperaturze 298K tworzy się dopiero przy ciśnieniu 3400 atm gazowego wodoru i posiada strukturę fcc. Gundry i Tompkins [61] interpretują powolne pochłanianie wodoru jako proces czysto powierzchniowy. Prawdopodobny schemat energetyki takiego procesu zaproponowany przez wspomnianych autorów przedstawiono na rys. 27. Zakładają oni

istnienie co najmniej dwóch stanów adsorpcyjnych: początkowego C_i i końcowego C_f . Autorzy Ci sugerują że założeniu o istnieniu pierwotnego stanu chemisorpcyjnego C_i przez który cząstka musi przejść, zanim osiągnie stan końcowy C_f o mniejszej energii swobodnej, nie musi towarzyszyć założenie o powierzchniowej migracji i różnorodności centrów adsorpcyjnych. Przypominają oni, że Dowden [39] wykazał, iż dla metali z niezapełnionymi orbitalami d możliwe jest istnienie stanów przejściowych w atomach powierzchniowych /np. Ni^{3+} / i zatem atomy adsorbentu będą starały się wejść na jeden z tych zjonizowanych poziomów. Możliwe jest również, że pierwsze wiązanie może zachodzić jedynie z orbitalem d. Dopiero w następnym etapie wiązania mogą transformować się w stanie końcowym w bardziej silne



Rys. 27. Energetyka adsorpcji wodoru na niklu wg Gundry'ego i Tompkinsa [61]; linie ciągłe dotyczą czystego filmu, linie przerywane przy większych pokryciach adsorbentem

zhybrydyzowane wiązania dsp. Autorzy ci sugerują zatem, że proces powolnej sorpcji jest czysto chemicznym procesem.

Interpretację powierzchniową powolnego procesu zaproponował również Kawtaradze [70]. Zakłada on współistnienie dwu typów adsorpcji: atomowej chemisorpcji nieodwracalnej i molekularnej chemisorpcji odwracalnej, przy czym dla tej ostatniej na podstawie danych literaturowych [83] przyjmuje, że admolekuła wodoru stanowi dodatni biegun dipola powierzchniowego /umownie $Ni^-H_2^+$ /. Przyjęcie takiego modelu pozwala według Kawtaradze na wyjaśnienie dodatkowej sorpcji wodoru w wyższych temperaturach. Proces adsorpcji wodoru w temperaturze ciekłego azotu zachodzi bardzo szybko, przy czym warstwa powierzchniowa jest warstwą atomową. Rekombinacja chemisorbowanych atomów wodoru już w tej temperaturze uwalnia miejsca adsorpcyjne, umożliwiające równowagową chemisorpcję cząsteczek. Ze wzrostem temperatury rośnie szybkość rekombinacji i udział chemisorpcji molekularnej, co z kolei powoduje zwiększenie całkowitej ilości chemisorbowanego wodoru.

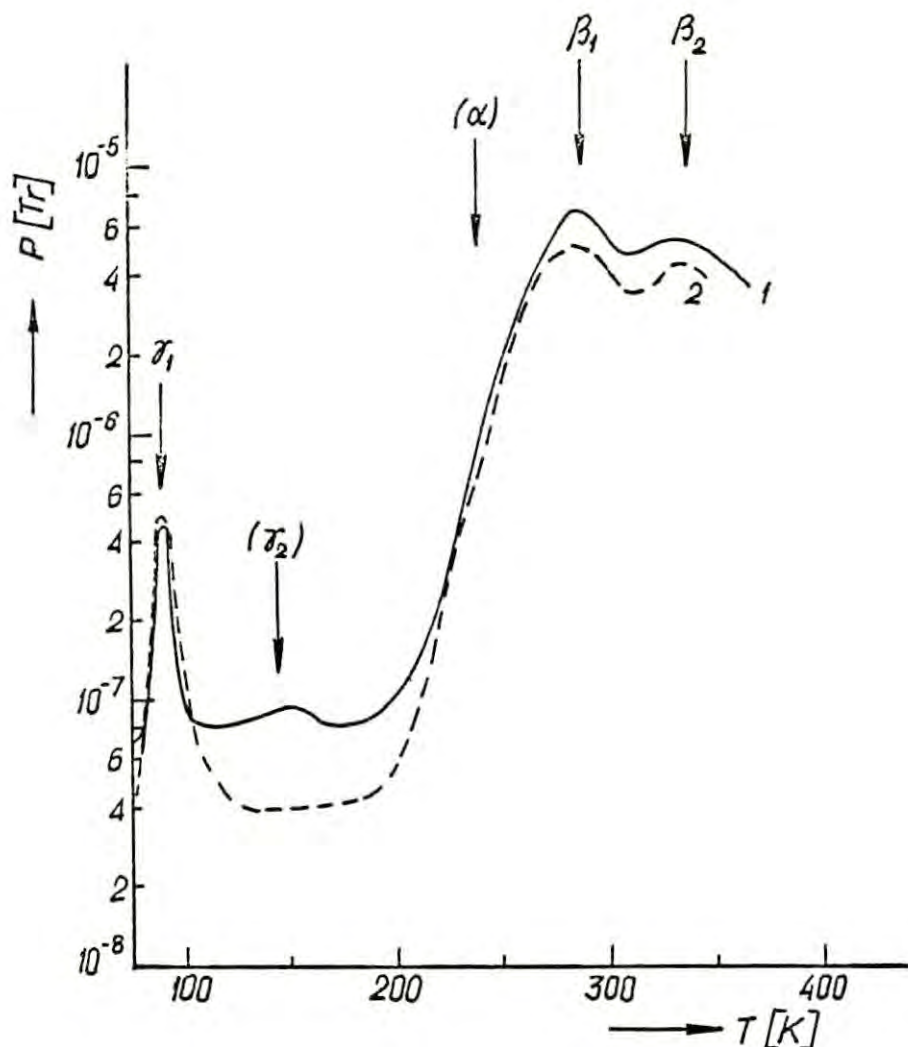
Jak to już wspomniano wyżej różne rodzaje adsorpcji i związane z tym różne stany energetyczne wodoru na niklu nie były dotychczas określone na drodze bezpośredniego pomiaru kalorymetrycznego. Jednakże doświadczenia przeprowadzone metodami desorpcji termicznej i pomiaru potencjału powierzchniowego naporowanych filmów potwierdzają istnienie takich stanów.

Lapujoulade [80] badając desorpcję termiczną wodoru z blachy niklowej stwierdził istnienie dwóch faz wodorowych. Zidentyfikował dokładnie jedynie jedną, dla której temperaturą maksimum szybkości desorpcji określił na ok. 400K. Maksimum szybkości desorpcji drugiej fazy przypadało w zakresie wysokich temperatur i ze względu na trudności doświadczalne nie zbadał jej dokładnie. Savczenko i Boreskov [108] badając desorpcję wodoru również metodą termiczną, z naporowanych filmów, stwierdzili występowanie trzech pików ciś-

nienia i przy wzięciu pod uwagę pomiarów pracy wyjścia, założyli istnienie pięciu stanów energetycznych wodoru na niklu. Bardzo podobne wyniki uzyskał tą samą metodą Fisch [49], przy czym zaobserwował zależność występowania stanów energetycznych od grubości naporowanego filmu. Otrzymaną przez Fischę krzywą desorpcji wodoru z filmu o grubości 440Å pokazano na rys. 28. Spośród omówionych wyżej prac dotyczących pomiarów metodą desorpcji termicznej jedynie Fisch wyznaczał zmiany parcjalnego ciśnienia wodoru, pozostałe wiódma desorpcji dotyczą przyrostów całkowitego ciśnienia.

Interpretacja obserwowanych stanów energetycznych wodoru na niklu nie jest jednoznaczna. Mignolet [83] dla wytłumaczenia otrzymanych przez siebie zależności pomiędzy pracą wyjścia i ilością zaadsorbowanego wodoru założył istnienie dwu form chemisorbowanego wodoru H^- i H_2^+ . Podobne wnioski ze swoich pomiarów wyciągają Trietiałow i Bałowniew [123]. Sachtler i Dorgelo [105] badając zmiany oporności niklu pod wpływem adsorpcji wodoru założyli, że wodór istnieje na powierzchni niklu w dwóch formach mezomerycznych H^- i H^+ . Crossland i Pritchard [32] stwierdzili, że dodatnio naładowana postać zaadsorbowanego wodoru pojawia się dopiero, kiedy stężenie powierzchniowe osiągnie wartość 50%. Delchar i Tompkins [37] uważają, że wodór w stanie β jest w postaci atomowej nieodwracalnie związanej z powierzchnią niklu, stan α odpowiada molekularnej chemisorpcji z dodatnim końcem dipola na zewnątrz powierzchni a stan α' jest molekularną adsorpcją fizyczną. Molekuły w stanie α są ruchome w temperaturze pokojowej, migrują ponad warstwę β i wchoǳą do wewnętrznej powierzchni niklu (zajmując miejsca adsorpcyjne niewidoczne dla stosowanego aparatu pomiarowego). Faza α nasyca się dopiero przy ciśnieniu 10^{-2} Tr w temperaturze 77K. W późniejszej pracy [38] ci sami autorzy stan molekularnej chemisorpcji wodoru z dodatnim końcem dipola na zewnątrz powierzchni nazywają α, α' i wyznaczają dla niego energie wiązania w różnych temperaturach,

która zmieniała się od 4 do 7 kcal/mol w 90K, od 7 do 14 w 176K i od 14 do 22 w 298K. W wyższych temperaturach pomiarów nie prowadzono. Dla atomowej adsorpcji β z ujemnym końcem dipola Ni^+H^- na zewnątrz powierzchni przypisują energię wiązania 30kcal/mol dla czystego filmu i 15 kcal/mol dla większych pokryć.



Rys. 28. Widmo desorpcji wodoru z filmu niklu; krzywa ciągła oznacza całkowite ciśnienie, krzywa przerywana ciśnienie parcjalne wodoru [49].

W niedawnej pracy poświęconej badaniu potencjału powierzchniowego Duś [41] stwierdził, że rodzaj faz adsorpcyjnych wodoru zależy od temperatury naporowywania filmu niklu a zatem od jego struktury. Zauważa przy tym silną inkorporację dodatnio naładowanej postaci wodoru i uwalnianie miejsc adsorpcyjnych na zewnętrznej powierzchni filmu.

Oprócz wspomnianej pracy Lapujoulade'a [80], który zaobserwował wysokotemperaturową fazę wodoru na blasze niklowej, ale jej nie zidentyfikował, wszystkie znane dotychczas w literaturze i omówione wyżej pomiary zostały przeprowadzone w zakresie temperatur od 78 K do 480 K w przypadku desorpcji termicznej i w zakresie od 78K do ok. 300K w przypadku innych pomiarów.

2. CEL PRACY

Z przeprowadzonej analizy literaturowej metod wyznaczanie ciepła adsorpcji gazów na czystych powierzchniach metali wynika, że metoda kalorymetryczna jest najbardziej bezpośrednia i dokładna. Jednakże dotychczas skonstruowane kalorymetry pozwalały na wykonywanie pomiarów tylko w zakresie niskich i średnich temperatur i jedynie w jednym z nich otrzymywano warunki bardzo wysokiej próżni, co zresztą doprowadziło do otrzymania nietypowych wyników ciepła adsorpcji wodoru na niklu.

Celem niniejszej pracy było skonstruowanie kalorymetru, który miałby następujące właściwości:

1/ zapewniałby możliwość przygotowywania powierzchni metalicznych w postaci naparowanych filmów w warunkach bardzo wysokiej próżni i w żądanych warunkach temperatury podłoża,

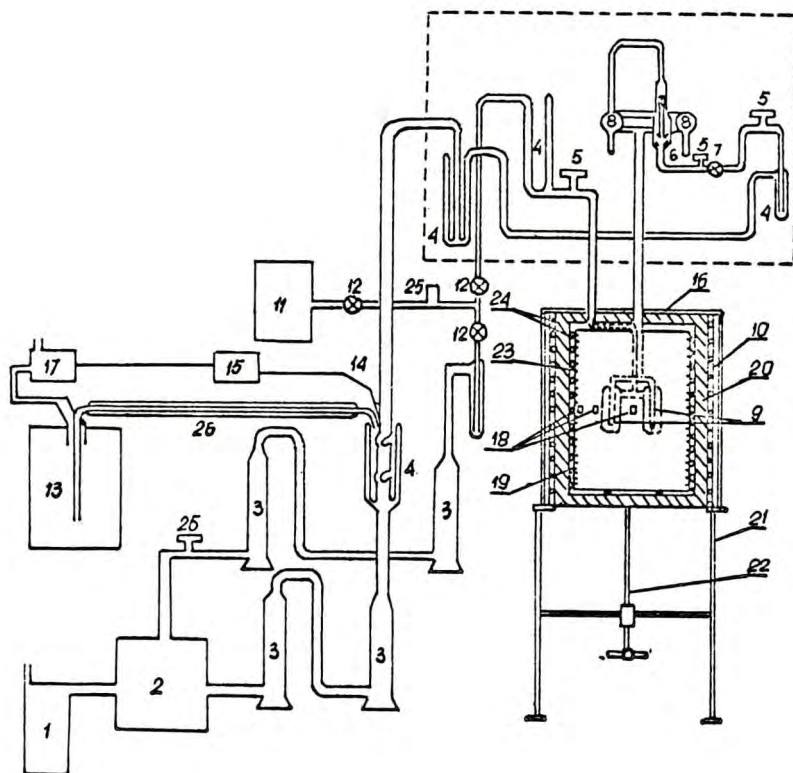
2/ dawałby możliwość pomiarów ciepła adsorpcji gazów w zakresie ciśnień 10^{-10} - 10^{-3} Tr i w zakresie temperatur 298-473K z rozdzielczością około 10^{-6} cal/sek.

Jakkolwiek wyniki pomiarów ciepła adsorpcji wodoru na niklu nie są jednoznaczne, to jednak układ ten był najczęściej badany metodą kalorymetryczną. Z tego względu należało wykonać w skonstruowanym kalorymetrze pomiary ciepła adsorpcji wodoru na niklu w temperaturze pokojowej w celu sprawdzenia poprawności jego działania. Pomiary te należało rozszerzyć na zakresy wyższych temperatur i większych stężeń fazy gazowej dokumentując możliwość zastosowania skonstruowanego kalorymetru w tych warunkach, pozostających dotychczas poza zakresem możliwości pomiarowych.

3. MIKROKALORYMETR DO POMIARÓW CIEPŁA ADSORPCJI GAZÓW NA NAPAROWANYCH FILMACH METALI

3.1. Opis konstrukcji

Ogólny schemat skonstruowanego stanowiska pomiarowego przedstawiono na rys. 29. Składa się ono z następujących zasadniczych części: kalorymetru 9 z układem pomiarowym, termostatu 10 z układem regulacji temperatury, układu dozującego badany gaz 6-8 oraz układu wytwarzania i pomiaru bardzo wysokiej próżni. Niżej opiszemy poszczególne podzespoły wraz z pracami prowadzącymi do ich wykonania.

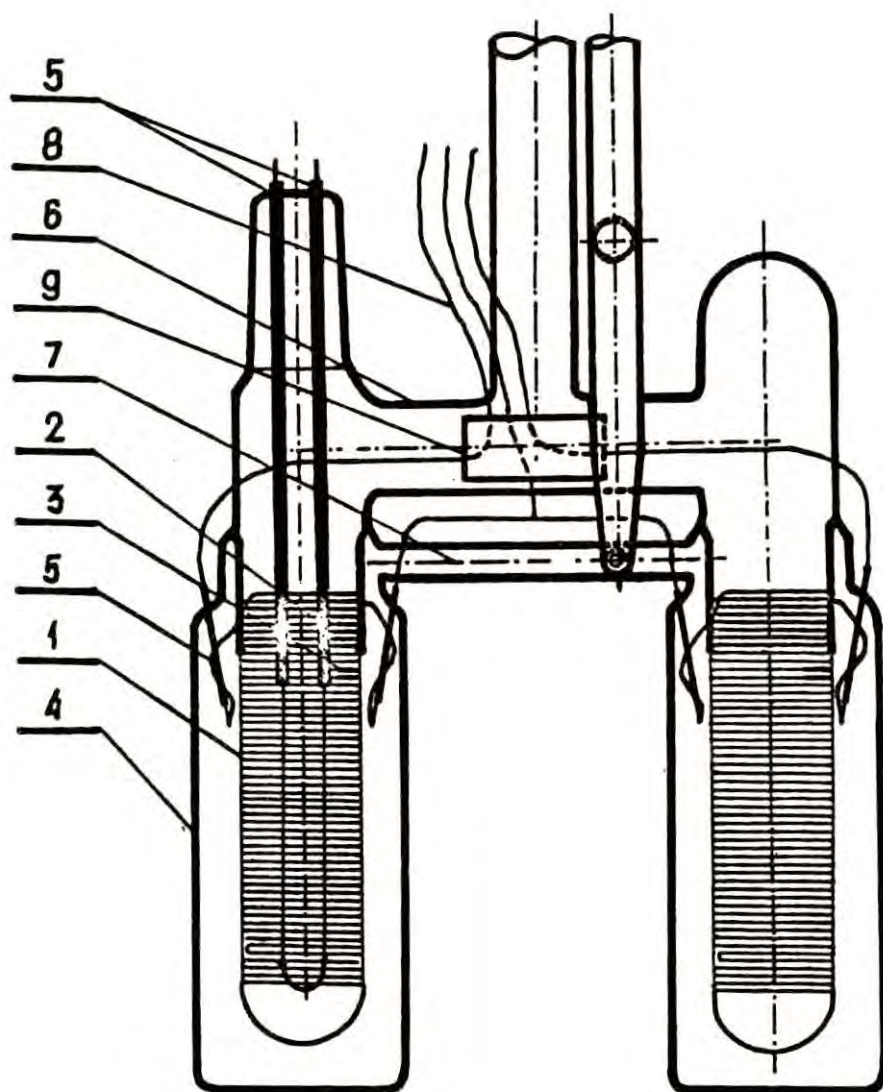


Rys. 29. Ogólny schemat skonstruowanego stanowiska pomiarowego

1-pompa rotacyjna, 2-zbiornik próżni wstępnej, 3,-dyfuzyjne pompy rtęciowe, 4-wymrażarki z ciekłym azotem, 5-próżniowe sonda jonizacyjna, 6-szklany zawór kulowy, 7-metalowy zawór dla bardzo wysokiej próżni, 8-ampułki z badanym gazem, 9-naczynia kalorymetryczne, 10-część ruchoma termostatu, 11-zbiornik z helem, 12-kranów próżniowe, 13-zbiornik z ciekłym azotem, 14-termometr kontaktowy, 15-przełącznik, 16-pokrywa termostatu, 17-zawór elektromagnetyczny, 18-platynowe czujniki temperatury, 19-blok duraluminiowy, 20-izolacja cieplna, 21-stojak, 22-śruba, 23-grzejnik, 24-chłodnica termostatu, 25-sonda oporowa, 26-rura szklana z zewnętrznym płaszczem próżniowym.

Kalorymetr z układem pomiarowym i wzorcującym

Schemat skonstruowanego kalorymetru przedstawiony jest na rys. 30. Składa się on z dwu połączonych różnicowo naczyń kalorymetrycznych 1. Naczynia cylindryczne mają średnicę 38 mm i długość 100 mm. Zostały one wykonane z rur ze szkła pyrex. Rury te zostały wytrawione w taki sposób, że jednorodna grubość ścianek naczyń wynosi ok. 0.1 mm. Trawienie przeprowadziliśmy w wodnym roztworze 30% HF



Rys. 30. Schemat skonstruowanego kalorymetru różnicowego
1-naczynie kalorymetryczne, 2-platynowy czujnik temperatury,
3-grzejnik wzorcowy, 4-zewnętrzny płaszcz szklany, 5-próżniowy
przepust wolframowy, 6,7-rury łączące, 8-przewody elektryczne,
9-wymiennik ciepła.

i 10% HNO_3 [19], [27]. Podczas trawienia rurę zanurzano w pozycji pionowej w roztworze a wewnątrz niej mieszadło szklane pokryte steryną. Regulując odpowiednio obrotami mieszadła uzyskiwaliśmy wymuszony ruch cieczy o odpowiedniej szybkości. Po trawieniu, z szeregu otrzymanych cienkich rur o tej samej długości wybieraliśmy dwie o tym samym lub bardzo zbliżonym ciężarze. Przyjmowaliśmy ten parametr jako miarę ich mechanicznego podobieństwa. W celu sprawdzenia jednorodności grubości ścianek zbijaliśmy próbnie niektóre rury trawione wyżej opisanym sposobem. Otrzymywaliśmy potwierdzenie podobieństwa przygotowanych rur w granicach 3-5%. Po wytrawieniu, rury przylutowywano z jednej strony do grubszej rury a z drugiej do specjalnie przygotowanego dna. Zarówno rura górna jak i dno były stopniowo przedtem trawione w taki sposób, że ich brzegi miały grubości ścianek zbliżone do grubości ścianek naczyń. Przytapianie wykonywano na tokarce. Rurę naczyń kalorymetrycznego nakładano częściowo na pozostałe dwa elementy: rurę górną i dno. Przy powolnych obrotach i wyregulowanym płomieniu palnika stapiano ze sobą wszystkie trzy elementy. W ten sposób zapewniono, że tak delikatna konstrukcja szklana wytrzymuje naprężenia termiczne w granicach temperatur od 80 do ok. 700K^x. Inne metody lutowania nie dawały pozytywnych wyników.

Na zewnętrznych powierzchniach obu naczyń nawinięte są po dwa obwody drutu platynowego o średnicy 0.05 mm. jeden z nich służy jako oporowy: czujnik temperatury 2 (rys. 30), drugi jako grzejnik do wzorcowania 3. Z takiego samego drutu wykonana jest linka łącząca wymienione obwody z przepustami próżniowymi 5. Linki te dwukrotnie obwijają górne grubsze rury naczyń kalorymetrycznych i dopiero wtedy przyspawane są do wolframu z przepustu próżniowego 5. Taki sposób wykonania czujników ma z jednej strony zlokalizować je na powierzchniach naczyń kalorymetrycznych a z drugiej wyeliminować

wać lub obniżyć ewentualne gradienty spowodowane odprowadzaniem ciepła do termostatu przez połączenia metaliczne. Linka doprowadzająca do grzejnika wzorcującego jest nieco dłuższa. W ten sposób grzejnik rozpoczyna się o około dwa zwoje niżej niż czujnik i znajduje się w obrębie czujnika zapewniając dodatkowe zabezpieczenia przed ewentualną ucieczką ciepła z grzejnika wzorcowego bez zarejestrowania przez termometr. Obydwa druty przyklepione są do powierzchni szkła przy pomocy drobnych kropelek próżniowego kleju ceramicznego. Odległość między zwojami wynosi około 2-3 mm. Obydwa naczynia kalorymetryczne umieszczone są w zewnętrznych płaszczach szklanych 4 o średnicy 60 mm. Naczynia połączone są ze sobą rurą szklaną 6 o średnicy wewnętrznej 23 mm. Natomiast płaszcze zewnętrzne naczyń połączone są ze sobą przy pomocy rury szklanej 7 o średnicy wewnętrznej 8 mm.

Obok opisanego wyżej różnicowego kalorymetru z naczyniami cylindrycznymi i czujnikami platynowymi wykonaliśmy próbną konstrukcję kalorymetru sferycznego z zastosowaniem warstwy boru jako kalorymetrycznego czujnika temperatury. Bor posiadający własności półprzewodnikowe i wysoką temperaturę topnienia stwarzał możliwość wykonania powierzchniowego czujnika temperatury o dużej czułości i doskonałym przyleganiu do naczynia kalorymetrycznego, dzięki naporowaniu na jego zewnętrzną powierzchnię.

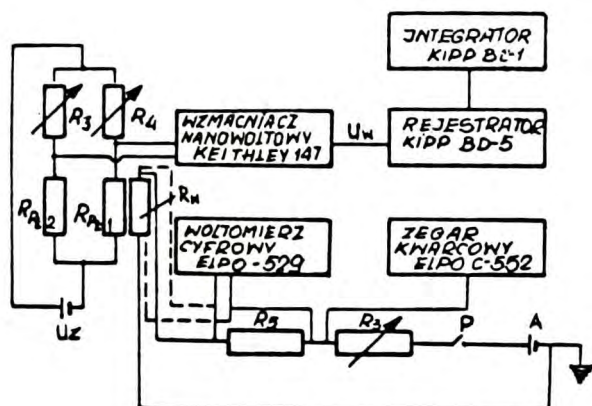
Próby przeprowadziliśmy na warstwie boru naporowanej na naczyniu szklanym w kształcie kuli o średnicy 4 cm [93]. Do naporowanej warstwy podłączyliśmy elektrody platynowe. Tak wykonane naczynie zamontowaliśmy w zewnętrznej osłonie, z której zostało wypompowane powietrze do poziomu próżni poniżej 10^{-5} Tr. Całość umieściliśmy w termostacie i wygrzewaliśmy w temperaturze 453K. Następnie wykonaliśmy pomiary oporu warstwy boru w różnych temperaturach w grani-

cach 298-358K. Wyznaczony współczynnik temperaturowy oporu dla temperatury 298K wynosi 4% i jest zatem dziesięciokrotnie większy od takiego współczynnika dla platyny. Kilkakrotne grzanie i chłodzenie nie zmieniało wyznaczonej charakterystyki, co wskazuje na wystarczającą stabilność oporu warstwy boru, przynajmniej w badanym zakresie temperatur. Dodatkową cechą dodatnią jest bardzo mała pojemność cieplna czujnika i jego dobre przyleganie do powierzchni, której temperatura jest mierzona. Trudności stwarzała nam jednak duża oporność elektryczna naporowanej warstwy boru, która była rzędu 10^8 omów, co wymagało stosowania w układach pomiarowych wzmacniaczy o bardzo dużym oporze wejściowym. Jednakże ze względu na trudności aparaturowe skoncentrowaliśmy się w dalszych pracach nad kalorymetrem z czujnikami platynowymi.

Schemat kalorymetrycznego układu pomiarowego i wzorcującego przedstawiony jest na rys. 31. Obwody termometryczne drutu platynowego z obydwu naczyń, R_{Pt1} i R_{Pt2} , umieszczone są w przeciwległych gałęziach mostka Wheatstone'a. Równowagę mostka w danej temperaturze uzyskuje się przez odpowiednią nastawę oporów R_3 i R_4 . Wskaźnikiem równowagi mostka zasilanego z akumulatora U_z jest nanowoltowy wzmacniacz prądu stałego Keithley 147. Wskazania wzmacniacza są rejestrowane na rejestratorze KIPP BD5 a ich przebiegi w czasie całkowane na integratorze KIPP BC1. Grzejnik wzorcowy R_w podłączony jest do obwodu wzorcowania składającego się z woltomierza cyfrowego ELPO-527, 100 omowego opornika wzorcowego R_5 klasy 0.01% oraz dekady oporowej R_3 , źródła prądu A i zegara kwarcowego ELPO 552.

^xza wykonanie prac szklarskich autor pragnie podziękować p.™.

Zawadzkiemu



Rys. 31. Schemat kalorymetrycznego układu pomiarowego i wzorcującego.

Termostat z układem regulacji temperatury

Termostat składa się z dwóch zasadniczych części (rys. 29): nieruchomej pokrywy 16, do której przymocowany jest kalorymetr 9 oraz z części ruchomej 10. Część ruchoma składa się z duraluminiowego bloku 19 z dwoma otworami na kalorymetr właściwy oraz z izolacji cieplnej 20 /Viceroy Sheet Insulation + pianka szklana/ oraz z obudowy zewnętrznej. Na bocznej powierzchni bloku nawinięty jest kantalowy grzejnik 23 w izolacji z włókna szklanego oraz miedziana rura 24 służąca jako chłodnica. Wewnątrz bloku umieszczone są platynowe czujniki oporowe 18 Rosemount E 104 BC 100. Przy pomocy śruby 22 część ruchoma termostatu może być podnoszona i opuszczana.

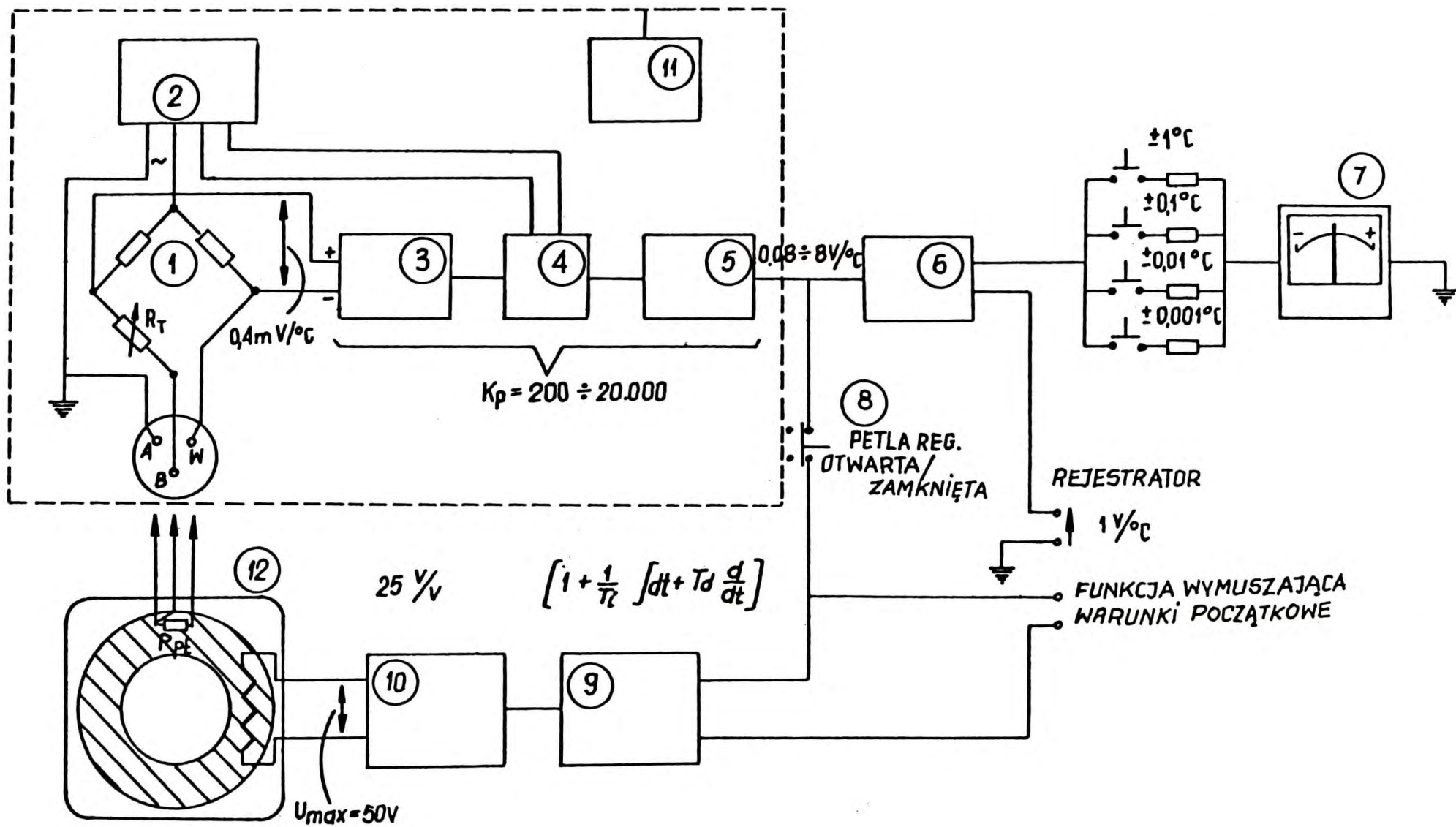
Temperatura w termostacie zadawana jest i kontrolowana przy pomocy elektronicznego regulatora temperatury^x. Jego ogólny schemat przedstawiony jest na rys. 32. Platynowy czujnik temperatury termo-

^xregulator został opracowany wspólnie z ZDBAN UNIPAN i produkowany jest aktualnie przez ten Zakład pod nazwą Regulator Temperatury Typ 650

statu R_{pt} umieszczony jest w jednej z gałęzi mostka 1 zasilanego generatorem 2. W drugiej gałęzi tegoż mostka umieszczona jest dekada oporowa R_T wywzorcowana w stopniach, za pomocą której można zadawać żądaną temperaturę termostatu. Czułość mostka wynosi $4 \cdot 10^{-4}$ V/stop. Przy pomocy wzmacniacza pomiarowego składającego się ze wzmacniacza prądu zmiennego 3, prostownika 4 i wzmacniacza prądu stałego 5 czułość ta powiększona jest do wartości 0.08-8 V/stop. Poszczególne wartości w tym zakresie mogą być nastawiane przy pomocy przełącznika znajdującego się na płycie czołowej regulatora. Dodatkowy wzmacniacz prądu stałego 6 umożliwia przekazywanie sygnału rozrównoważenia mostka na rejestrator przy czułości 1 V/stop oraz obserwację tego sygnału na wyskalowanym wskaźniku wychyłowym. Sygnał ze wzmacniacza pomiarowego podawany jest na wzmacniacz korekcyjny PID 9, którego parametry mogą być nastawiane przy pomocy przełączników znajdujących się na płycie czołowej. Dopiero tak skorygowany sygnał steruje wzmacniaczem mocy 10 o wzmocnieniu 25 V/V, którego napięcie wyjściowe podawane jest w sposób ciągły na grzejnik termostatu.

Układy wytwarzania i pomiaru próżni

Zastosowany układ do wytwarzania wysokiej i bardzo wysokiej próżni składa się z dwu podukładów połączonych ze sobą w zbiorniku próżni wstępnej 2 (rys. 29). Jeden podukład służy do odpompowywania naczyń kalorymetrycznych, drugi do odpompowywania płaszczy zewnętrznych. Każdy podukład jest standartowej konstrukcji i zawiera po dwie rtęciowe pompy dyfuzyjne 3, połączone szeregowo, oraz odpowiednią ilość wymrażarek 4 wypełnionych ciekłym azotem. Połączenie obu podukładów w zbiorniku próżni wstępnej pozwala na wyeliminowanie dużych gradientów ciśnienia, co ma szczególne znaczenie przy naczyniach kalorymetrycznych o tak cienkich ściankach. Część układu



RYS.32 SCHEMAT UKŁADU REGULACJI TEMPERATURY

próżniowego objęta linią kreskowaną - rys. 29 umieszczona jest w piecu do wygrzewania i wytwarzana jest w niej bardzo wysoka próżnia. Rury, które łączą kalorymetr, układ dożujący i pompy, mają średnicę wewnętrzną 30 mm. Piec do wygrzewania jest standartowej konstrukcji, często stosowanej w tego typu pracach [121]. Ze względu na bardzo długie okresy wytwarzania bardzo wysokiej próżni zastosowaliśmy prosty system automatycznego dozowania ciekłego azotu do głównej wymrażarki 4. Układ ten składa się ze zbiornika z ciekłym azotem 13 (rys. 29), rury szklanej 26 otoczonej płaszczem próżniowym, zaworu elektromagnetycznego 17, termometru kontaktowego 14 na zakres temperatur 243-303K i z przekaźnika 15. Część czynna termometru umieszczona jest tuż ponad poziom ciekłego azotu w wymrażarce. Obniżenie poziomu azotu powoduje podniesienie się słupka rtęci i poprzez przekaźnik 15 zamknięcie zaworu 17. Wzrastająca prężność par w zbiorniku 13 powoduje z kolei wypływanie ciekłego azotu przez rurę 26 do wymrażarki 4. Podniesienie się poziomu azotu w wymrażarce powoduje obniżenie się słupka rtęci w termometrze i za pośrednictwem przekaźnika 15 otworzenie zaworu 17 przez który odpływa do otoczenia nadmiar par azotu ze zbiornika, co z kolei powoduje przerwanie dolewania ciekłego azotu do wymrażarki.

Pomiar próżni wstępnej oraz orientacyjny pomiar poziomu ciśnienia helu w płaszczach zewnętrznych kalorymetru w trakcie naporowywania filmu metalu, wykonywany jest przy pomocy próżniomierza ZOPAP PN11a współpracującego z sondą oporową 25 (rys. 29). Pomiar wysokiej próżni wykonuje się przy pomocy próżniomierza jonizacyjnego ZOPAP PW11 współpracującego z sondami Bayarda-Alperta 5. Bardzo wysoką próżnię mierzyliśmy w pierwszych pomiarach próżniomierzem jonizacyjnym JG a następnie próżniomierzem ZOPAP PU 11 o prądzie emisyjnym $4 \cdot 10^{-5}$ lub $4 \cdot 10^{-4}$ A, przy czym wszystkie głowice jo-

nizacyjne skonstruowane były z czystego włókna wolframowego.

Układ dozowania badanych gazów

Sposób dozowania badanych gazów był w zasadzie ten sam jak stosowany przez Szymerską i Palczewską [121]. Badany gaz zatapiałiśmy w przygotowanych ampułkach pod określonym ciśnieniem. Ampułki miały wyznaczone objętości i zakończone były kapilarami. Żądana liczba ampułek 8 (rys. 29) przylutowywana była do układu. W momencie dozowania kapilarę danej ampułki zbijaliśmy przy pomocy kulki stalowej i zewnętrznego magnesu. W ten sposób w części układu bardzo wysokiej próżni używaliśmy jedynie jednego zaworu metalowego 7 do odcinania pomp i jednego kulistego zaworu szklanego 6 do odcinania sondy jonizacyjnej 5 (podczas pomiarów chemisorpcyjnych, jeżeli to było potrzebne).

3.2. Własności statyczne i dynamiczne naczyń kalorymetrycznych wraz z układem pomiarowym

Wyprowadzone w części literaturowej równanie /149/ charakterystyczne jest dla całej grupy układów kalorymetrycznych, do której należą kalorymetry typu Beecka. Równanie to opisuje poprawnie jedynie te przypadki, dla których spełnione są założenia przyjęte przy jego wyprowadzaniu. Wśród wymienionych założeń znajduje się warunek jednorodności temperatury naczynia kalorymetrycznego. Założenie to jest łatwo spełniane przy powolnych przebiegach efektów cieplnych. Jednakże, jak to wyżej już wspomniano, pierwszy etap adsorpcji gazu na metalu jest zawsze bardzo szybki. Między innymi z tego powodu ścianki naczyń kalorymetrów typu Beecka są bardzo cienkie. W naszym kalorymetrze grubość ich obniżyliśmy jeszcze dwu lub trzykrotnie w stosunku do znanych kalorymetrów cylindrycznych. Powstający gradient temperatury na ściance jest zatem bardzo mały. Pewien problem powstaje jednak, jeżeli chodzi o kontakt cieplny

czujnika ze ścianką. Małe kropelki kleju mocujące drut platynowy do powierzchni naczynia jedynie do pewnego stopnia ułatwiają przepływ ciepła z naczynia kalorymetrycznego do czujnika. Przy bardzo szybkim wydzieleniu się ciepła mogą powstawać zatem gradienty temperatury między naczyniem kalorymetru a czujnikiem. Wydawało nam się zatem słuszne, żeby przy analizie własności skonstruowanego kalorymetru czujnikowi przypisać temperaturę T_c a naczyniu kalorymetrycznemu temperaturę T_k . Współczynnik wymiany ciepła między czujnikiem a naczyniem kalorymetrycznym oznaczymy przez d_c . Podobne założenia stosowali: Stout [118] przy obliczaniu cieplnej relaksacji w niskotemperaturowej kalorymetrii, Hladek i Černy [68] przy analizie wymiany ciepła w kalorymetrach diatermicznych oraz Zielenkiewicz i Margas [136] w ich metodzie wyznaczania efektów cieplnych w kalorymetrach diatermicznych będących układami inercyjnymi trzeciego lub drugiego rzędu.

Biorąc pod uwagę powyższe oznaczenia równania bilansu mocy cieplnej będą miały dla naczynia pomiarowego następującą postać:

$$C_{kl} \frac{dT_{kl}}{dt} + d_{kl}/T_{kl} - T_t/ + d_{cl}/T_{kl} - T_{cl}/ = q_{kl} \quad /177/$$

$$C_{cl} \frac{dT_{cl}}{dt} = d_{cl}/T_{kl} - T_{cl}/ + q_{cl} \quad /178/$$

gdzie q_{kl} i q_{cl} są mocami cieplnymi wydzielanymi odpowiednio w naczyniu kalorymetrycznym i czujniku a T_t temperaturą termostatu. Ciepło wydzielane w czujniku może być związane z istotą działania termometru oporowego a ciepło wydzielane w naczyniu kalorymetrycznym pochodzić może z badanej reakcji lub z elektrycznego wzorcowania. Przy zapisie równania bilansu mocy dla czujnika założyliśmy, że nie wymienia on bezpośrednio ciepła z termostatem a czyni to jedynie za pośrednictwem naczynia kalorymetrycznego. Założenie to ma uzasadnienie fizyczne w takim stopniu, w jakim powierzchnia zew-

nętrzna czujnika jest mniejsza od powierzchni naczynia kalorymetrycznego.

Używając pojęcia stałych czasowych i wprowadzając następujące symbole

$$\tau_{k1} = \frac{C_{k1}}{\alpha_{k1}} \quad \text{i} \quad \tau_{c1} = \frac{C_{c1}}{\alpha_{c1}} \quad /179/$$

równania /175/ i /179/ przyjmują postać

$$\tau_{k1} \frac{dT_{k1}}{dt} + T_{k1} + \frac{\alpha_{c1}}{\alpha_{k1}} /T_{k1} - T_{c1}/ = \frac{q_{k1}}{\alpha_{k1}} + T_t \quad /180/$$

$$\tau_{c1} \frac{dT_{c1}}{dt} + T_{c1} - \frac{\alpha_{c1}}{\alpha_{k1}} = T_{k1} \quad /181/$$

Zróżniczkowanie równania /181/ po czasie, przy założeniu stałości mocy cieplnej wydzielanej w czujniku, daje

$$\frac{dT_{k1}}{dt} = \tau_{c1} \frac{d^2 T_{c1}}{dt^2} + \frac{dT_{c1}}{dt} \quad /182/$$

Podstawienie równań /181/ i /182/ do równania /180/ pozwala otrzymać następujące równanie

$$\tau_{k1} \tau_{c1} \frac{d^2 T_{c1}}{dt^2} + / \tau_{k1} + \tau_{c1} / \frac{dT_{c1}}{dt} + T_{c1} = \frac{q_{k1}}{\alpha_{k1}} + \frac{q_{c1}}{\alpha_{c1}} + T_t \quad /183/$$

przy czym założono, że

$$\frac{\alpha_{c1}}{\alpha_{k1}} \tau_{c1} \ll / \tau_{k1} + \tau_{c1} / \quad /184/$$

W analogiczny sposób otrzymać można równanie opisujące własności naczynia odniesienia

$$\tau_{k2} \tau_{c2} \frac{d^2 T_{c2}}{dt^2} + / \tau_{k2} + \tau_{c2} / \frac{dT_{c2}}{dt} + T_{c2} = \frac{q_{k2}}{\alpha_{k2}} + \frac{q_{c2}}{\alpha_{c2}} + T_t \quad /185/$$

W kalorymetrycznym układzie różnicowym mierzy się przyrosty temperatury jednego naczynia kalorymetrycznego w stosunku do tempera-

tury drugiego naczynia. Wprowadźmy zatem następujące oznaczenia

$$\theta_{c1} = T_{c1} - T_{c2} \quad \text{i} \quad \theta_{c2} = T_{c2} - T_{c1} \quad /186/$$

Zakładając dalej, że przy pomiarze ciepła wydzielonego w naczyniu pierwszym temperatura drugiego naczynia jest niezakłócona równanie /183/ zapiszemy w następującej postaci

$$\tau_{k1} \tau_{c1} \frac{d^2 \theta_{c1}}{dt^2} + (\tau_{k1} + \tau_{c1}) \frac{d\theta_{c1}}{dt} + \theta_{c1} = \frac{q_{k1}}{\mathcal{A}_{k1}} + \frac{q_{c1}}{\mathcal{A}_{c1}} + T_t - T_{c2} \quad /187/$$

Podobnie zakładając, że przy pomiarze przyrostu temperatury w drugim naczyniu temperatura pierwszego jest stała, równanie /185/ zapiszemy w postaci

$$\tau_{k2} \tau_{c2} \frac{d^2 \theta_{c2}}{dt^2} + (\tau_{k2} + \tau_{c2}) \frac{d\theta_{c2}}{dt} + \theta_{c2} = \frac{q_{k2}}{\mathcal{A}_{k2}} + \frac{q_{c2}}{\mathcal{A}_{c2}} + T_t - T_{c1} \quad /188/$$

Uwzględniając właściwości układu pomiarowego z rys. 31 możemy zapisać, że napięcie wyjściowe wzmacniacza powiązane jest z przyrostem temperatury czujnika naczynia pomiarowego następującą zależnością

$$U_{w1} = k_{m1} \cdot k_w \cdot \theta_{c1} \quad /189/$$

gdzie k_{m1} jest wzmocnieniem mostka wyrażonym w $[V/stop]$ w odniesieniu do czujnika R_{Pt1} , a k_w jest wzmocnieniem wzmacniacza wyrażonym w $[V/V]$. Podobnie napięcie wyjściowe wzmacniacza powiązane jest z przyrostem temperatury czujnika naczynia odniesienia

$$U_{w2} = -k_{m2} k_w \cdot \theta_{c2} \quad /190/$$

przy czym polaryzacja napięcia zasilającego mostek w obu przypadkach jest ta sama.

Korzystając zatem z powyższych zależności oraz rozważając stan, w którym naczynia kalorymetryczne są w równowadze cieplnej z termostatem i dla którego można przyjąć, że

$$T_{c1} = T_t + \frac{q_{c1}}{\alpha_{c1}} \quad \text{i} \quad T_{c2} = \frac{q_{c2}}{\alpha_{c2}} + T_t \quad /191/$$

równania /187/ i /188/ można zapisać następująco

a/ przy wydzielaniu ciepła w naczyniu pomiarowym

$$\tau_{k1} \tau_{c1} \frac{d^2 U_{w1}}{dt^2} + (\tau_{k1} + \tau_{c1}) \frac{dU_{w1}}{dt} + U_{w1} = k_{m1} k_w \left[\frac{q_{k1}}{\alpha_{k1}} + \frac{q_{c1}}{\alpha_{c1}} - \frac{q_{c2}}{\alpha_{c2}} \right] \quad /192/$$

b/ przy wydzielaniu ciepła w naczyniu odniesienia

$$\tau_{k2} \tau_{c2} \frac{d^2 U_{w2}}{dt^2} + (\tau_{k2} + \tau_{c2}) \frac{dU_{w2}}{dt} + U_{w2} = - k_{m2} k_w \left[\frac{q_{k2}}{\alpha_{k2}} + \frac{q_{c2}}{\alpha_{c2}} - \frac{q_{c1}}{\alpha_{c1}} \right] \quad /193/$$

Jak to wynika z przedstawionego opisu konstrukcji, do pomiarów zmian temperatury naczyń kalorymetrycznych zastosowaliśmy platynowe termometry oporowe. Założyliśmy przy tym, że przy wielkościach mierzonych przez nas przyrostów temperatury, wystarczająco dokładne jest następujące liniowe przybliżenie zależności pomiędzy temperaturą a oporem elektrycznym platyny

$$\Delta R_{Pt} = R_0 \alpha_{Pt} \Theta_c \quad /194/$$

gdzie ΔR_{Pt} oznacza przyrost oporu elektrycznego czujnika o oporze pierwotnym R_0 spowodowany zmianą temperatury Θ_c , α_{Pt} jest współczynnikiem temperaturowym oporu elektrycznego platyny wyrażonym w [stop.⁻¹]. Pomimo prowadzonych starań w trakcie konstrukcji naczyń kalorymetrycznych, wartości oporów czujników platynowych obu naczyń R_{Pt1}^0 i R_{Pt2}^0 nie są równe. Różnice powstały głównie w trakcie przeprowadzania wymiany jednego z naczyń, ponieważ dopiero po zakończeniu montażu okazało się, że jest ona nieszczelna dla helu na poziomie ciśnienia 10^{-8} - 10^{-9} Tr. W celu uzyskania jednak jak najlepszej symetrii elektrycznej skonstruowanych naczyń skorzystaliśmy z energetycznego parametru czujników oporowych dobierając następujące wartości ramion mostka Wheatstona z rys. 31: $R_3 = 280,0$

omów, $R_4 = 339,1$ omów, $R_{Pt1}^0 = 91,55$ omów, $R_{Pt2}^0 = 75,85$ omów /wszystkie wartości odnoszą się do temperatury 298 K/. Napięcie zasilania mostka wynosi $U_z = 2,07V$. Korzystając z zależności wyprowadzonych dla zrównoważonego mostka prądu stałego [79] oraz z zależności /194/ zapiszemy następujące równanie na wzmocnienie skonstruowanego mostka przy pomiarze przyrostów temperatury w naczyniu pomiarowym

$$k_{m1} = \frac{U_z \Delta_{Pt}}{\Delta_{Pt} \Theta_{cl} / 1 + \frac{R_{Pt1}^0}{R_4} / + \frac{R_4}{R_{Pt1}^0} + \frac{R_{Pt1}^0}{R_4} + 2} \approx \frac{U_z \Delta_{Pt}}{2 + \frac{R_4}{R_{Pt1}^0} + \frac{R_{Pt1}^0}{R_4}} \quad /195/$$

Natomiast wzmocnienie mostka przy pomiarze przyrostu temperatury w naczyniu odniesienia może być zapisane następującym równaniem

$$k_{m2} = \frac{U_z \Delta_{Pt}}{\Delta_{Pt} \Delta_{c2} / 1 + \frac{R_{Pt2}^0}{R_3} / + 2 + \frac{R_3}{R_{Pt2}^0} + \frac{R_{Pt2}^0}{R_3}} \approx \frac{U_z \Delta_{Pt}}{2 + \frac{R_3}{R_{Pt2}^0} + \frac{R_{Pt2}^0}{R_3}} \quad /196/$$

Czułości δ^v poszczególnych naczyń kalorymetrycznych wyrażone w $\left[\frac{\text{stop}}{\text{mm}} \right]$ będą natomiast opisane następującymi zależnościami [79]

$$\delta_1 = \frac{1}{k_{m1} k_w k_1} \quad \text{i} \quad \delta_2 = \frac{1}{k_{m2} k_w k_1} \quad /197/$$

gdzie k_1 jest wyrażone w $[\text{mm}/V]$ i określa zależność pomiędzy wychyleniem rejestratora l a napięciem wyjściowym wzmacniacza U_w .

Jako wzmacniacza używaliśmy nanowoltowego wzmacniacza prądu stałego KEITHLEY 147. Wzmacniacz ten na zakresie pomiarowym $3 \cdot 10^{-6}$ ma opór wejściowy większy od 10^6 omów a na zakresie $1 \cdot 10^{-6}$ V opór wejściowy jest większy od $3 \cdot 10^5$ omów, co pozwala założyć, że jest on nieskończenie duży w porównaniu do podanych wyżej wartości oporów ramion mostka i uzasadnia postacie wzorów /195/ i /196/. Wartości liczbowe wyprowadzonych wielkości dla zakresu wzmacniacza $1 \cdot 10^{-6} V$ i przy $k_1 = 100 \text{ mm}/V$ są zatem następujące

a/ dla naczynia pomiarowego

$$k_{m1} = 1,357 \cdot 10^{-3} \text{V/stop} \quad \delta_1 = 7,369 \cdot 10^{-6} \text{ stop/mm} \quad /198/$$

b/ dla naczynia odniesienia

$$k_{m2} = 1,359 \cdot 10^{-3} \text{V/stop} \quad \delta_2 = 7,358 \cdot 10^{-6} \text{ stop/mm} \quad /199/$$

Przy obliczaniu powyższych wartości założono, że współczynnik temperaturowy oporu platyny wynosi $0.003916 \text{ stop}^{-1}$. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że brak idealnej symetrii w wartościach oporów czujników skompensowany jest konstrukcją mostka pomiarowego, tak że czułości temperaturowe obu naczyń są praktycznie takie same, nawet przy przyrostach temperatur przekraczających $0,1 \text{ stop}$. Taka symetria obu naczyń pod względem czułości temperaturowej jeszcze nie oznacza, że połączenie ich w układ różnicowy da w wyniku taką samą symetrię całkowitej czułości kalorymetrycznej wyrażonej w $[\text{cal/sek mm}]$. Zależy bowiem ona w stanach ustalonych od współczynników wymiany ciepła δ_K i δ_C a w stanach przejściowych również od równości poszczególnych stałych czasowych.

Do wyznaczania współczynników lewych stron równań /192/ i /193/ zastosowaliśmy metodę częstotliwościową. Opiera się ona w swej najprostszej postaci na rachunku symbolicznym [107] i na logarytmicznych charakterystykach amplitudowo-fazowych, zwanych inaczej wykresami Bode'a [16].

W celu zastosowania rachunku symbolicznego zakładamy, że zmiany mocy cieplnej wydzielanej w naczyniu kalorymetrycznym traktowanej jako sygnał wejściowy dadzą się zapisać następującym wzorem

$$q = q e^{j\omega t} = q/j\omega \quad /200/$$

W stanie ustalonym wszystkie składowe zmienne temperatury zanikną, oprócz składowej zmiennej harmonicznej o częstotliwości wymuszenia. Biorąc powyższe pod uwagę równania /192/ i /193/ przyjmują następującą postać

$$\frac{I_1/j\omega/}{Q_{k1}/j\omega/} = \frac{k_{k1}}{/1 + j\omega \tau_{k1}/ / 1 + j\omega \tau_{c1}/} \quad /201/$$

$$\frac{I_2/j\omega/}{Q_{k2}/j\omega/} = \frac{k_{k2}}{/1 + j\omega \tau_{k2}/ / 1 + j\omega \tau_{c2}/} \quad /202/$$

gdzie $k_{k1} = k_{m1} k_w \cdot k_1 \frac{1}{\sigma_{k1}}$ i $k_{k2} = k_{m2} k_w \cdot k_1 \frac{1}{\sigma_{k2}}$ /203/

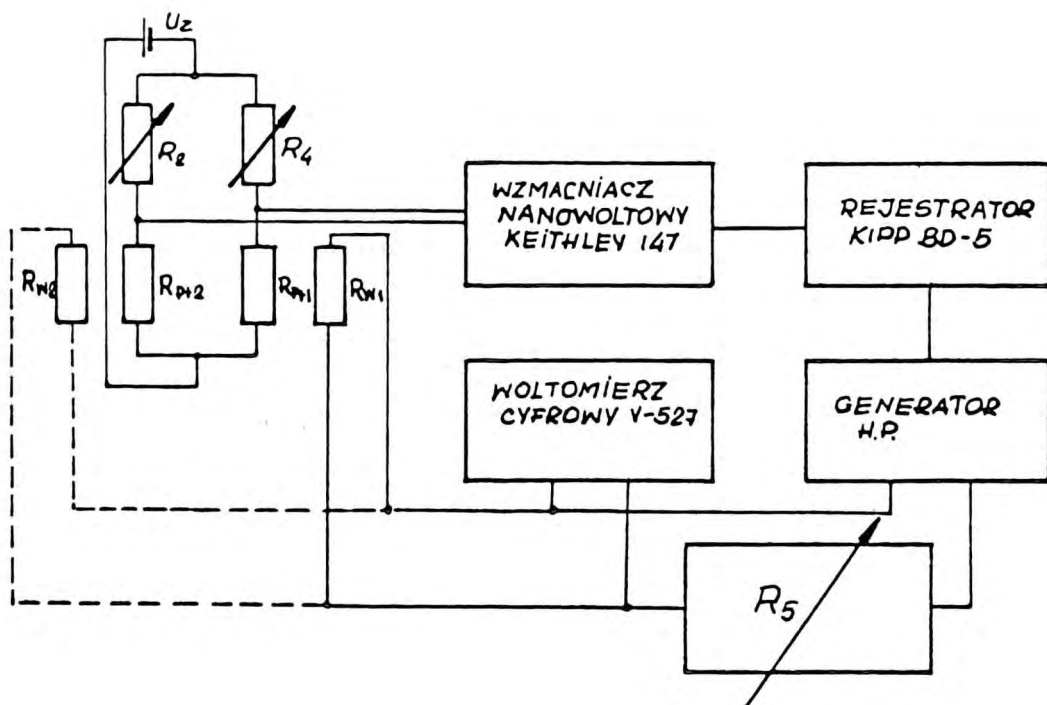
Wszystkie wielkości występujące po prawych stronach równań /192/ i /193/ będące stałe w czasie lub zmienne, ale o częstotliwościach innych niż częstotliwość sygnału wymuszającego, nie mają wpływu na otrzymane zależności /201/ i /202/, które można nazwać transmitancjami częstotliwościowymi obydwu naczyń kalorymetrycznych.

Doświadczalne wyznaczenie transmitancji częstotliwościowych obydwu naczyń wykonaliśmy w układzie przedstawionym schematycznie na rys. 32. W stosunku do rysunku 31 schemat ten różni się jedynie tym, że klasyczny układ wzorcujący zastąpiono układem wymuszenia sinusoidalnego składającego się z generatora HP 3310A z zakresem częstotliwości $1 \cdot 10^{-4} - 1$ Hz i dekady oporowej R_G . Amplitudę napięcia na grzejniku mierzono przy pomocy woltomierza cyfrowego ELPO V-527. Zastosowanie rejestratora dwukanałowego pozwoliło nam na jednoczesne wykonanie charakterystyki amplitudowej i fazowej. Przykładowo na rys. 34 pokazano wycinki taśmy rejestratora z otrzymanymi przebiegami sinusoidalnymi przy wyznaczaniu charakterystyki częstotliwościowej naczynia odniesienia. Parametry liczbowe transmitancji określaliśmy metodą wykresów Bode'a, których postać wynika z następującego zapisu zależności /201/ i /102/:

a/ charakterystyk amplitudowych

$$\lg \left| \frac{I_1/j\omega/}{Q_{k1}/j\omega/} \right| = \lg k_{k1} - \lg \left| /1 + j\omega \tau_{k1}/ \right| - \lg \left| /1 + j\omega \tau_{c1}/ \right| \quad /204/$$

$$\lg \left| \frac{I_2 / j\omega /}{q_{k2} / j\omega /} \right| = \lg k_{k2} - \lg \left| 1 + j\omega \tau_{k2} / \right| - \lg \left| 1 + j\omega \tau_{c2} / \right| \quad /205/$$



Rys. 33. Schemat układu do wyznaczania częstotliwościowych charakterystyk amplitudowo-fazowych naczyń kalorymetrycznych

b/ charakterystyk fazowych

$$\frac{I_1 / j\omega /}{q_{k1} / j\omega /} = \frac{k_{k1} \exp \left[-j / \arctan \omega \tau_{k1} + \arctan \omega \tau_{c1} / \right]}{\sqrt{\left[1 + \omega^2 \tau_{k1}^2 / \right] \left[1 + \omega^2 \tau_{c1}^2 / \right]}} \quad /206/$$

$$\frac{I_2 / j\omega /}{q_{k2} / j\omega /} = \frac{k_{k2} \exp \left[-j / \arctan \omega \tau_{k2} + \arctan \omega \tau_{c2} / \right]}{\sqrt{\left[1 + \omega^2 \tau_{k2}^2 / \right] \left[1 + \omega^2 \tau_{c2}^2 / \right]}} \quad /207/$$

lub

$$\varphi_1 / \omega / = - \arctan \omega \tau_{k1} - \arctan \omega \tau_{c1} \quad /208/$$

$$\varphi_2 / \omega / = - \arctan \omega \tau_{k2} - \arctan \omega \tau_{c2} \quad /209/$$

W Tabelicy IV umieściliśmy przykładowo szczegółowe dane liczbowe wynikające z pomiarów i obliczeń dotyczących kalorymetrycznego na-

TABLICA IV

Zestaw danych liczbowych otrzymanych przy wykonywaniu charakterystyki częstotliwościowej naczynia odniesienia, f -częstotliwość wyrażona w hercach, ω -częstotliwość wyrażona w rad./sek, A_{wej} -podwójna amplituda mocy wydzielanej w grzejniku naczynia kalorymetrycznego, A_{wyj} -podwójna amplituda sygnału wyjściowego rejestrowanego na taśmie rejestratora, $\Delta\varphi$ -przesunięcie fazowe pomiędzy sygnałem mocy cieplnej a sygnałem rejestrowanym przez układ pomiarowy

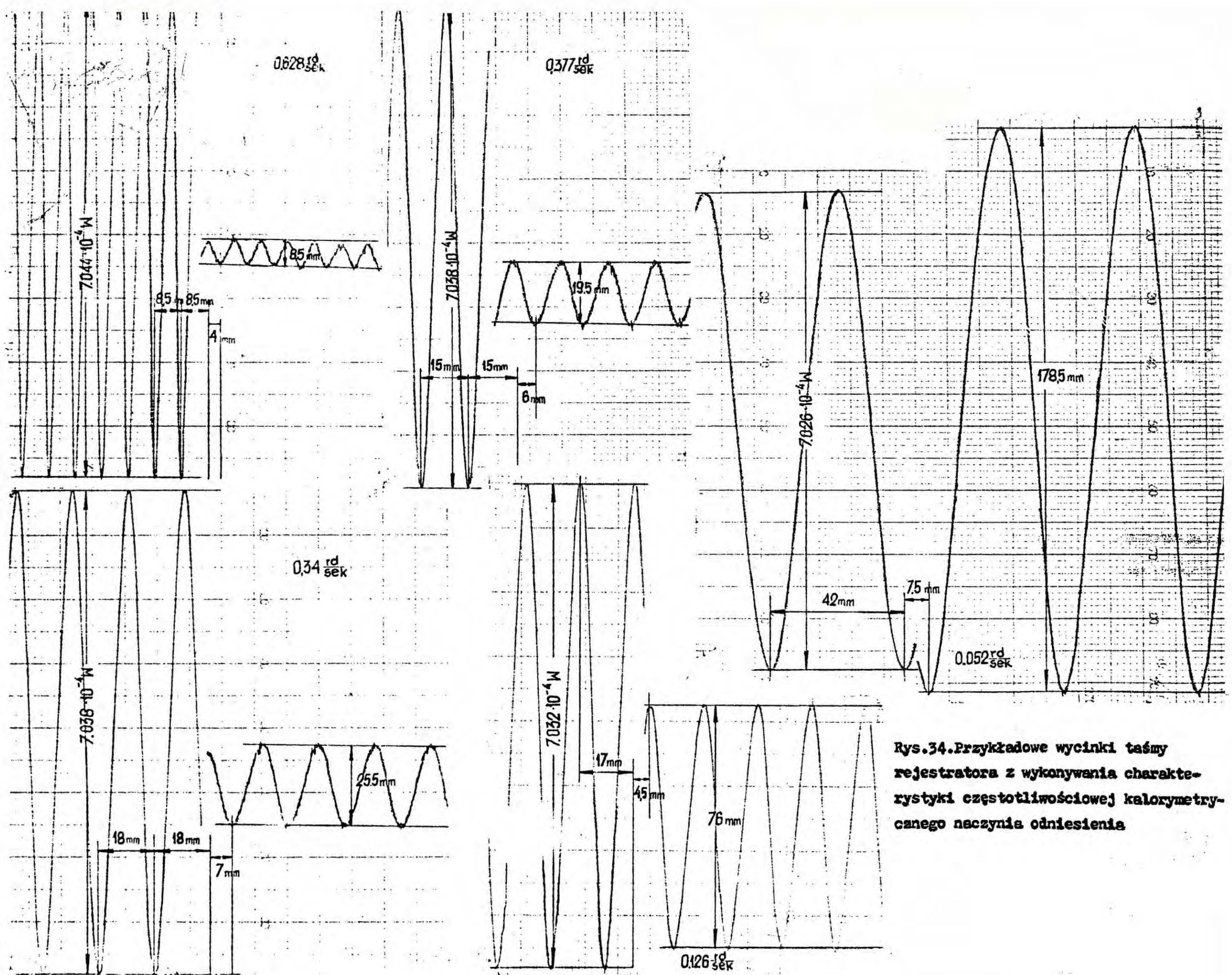
f [sek ⁻¹]	ω [$\frac{rad}{sek}$]	$-\lg_{10}\omega$	A_{wej} [$10^{-4}W$]	A_{wyj} [mm]	$\frac{A_{wyj}}{A_{wej}}$ [$10^{\frac{4mm}{W}}$]	$\lg_{10}\frac{A_{wyj}}{A_{wej}}$	stop.
0	0						
0,003	0,0188	1,7249	6,995	302	43,1	5,6345	44
0,005	0,0314	1,5031	6,985	245	35,1	5,5442	56
0,007	0,0440	1,3665	6,984	198	28,4	5,4526	66
0,008	0,0502	1,2993	7,026	179	25,4	5,4050	64
0,009	0,0565	1,2480	7,028	163	23,2	5,3653	72
0,01	0,0628	1,2020	7,028	149	21,2	5,3263	86
0,012	0,0754	1,1229	7,029	128	18,1	5,2586	81
0,015	0,0942	1,0259	7,031	103	14,7	5,1658	88
0,017	0,1068	0,9706	7,032	90	12,8	5,1059	90
0,020	0,1256	0,8996	7,032	76	10,8	5,0334	95
0,025	0,1570	0,8041	7,032	59	8,32	4,9201	107
0,030	0,1884	0,7258	7,034	47	6,68	4,8250	110
0,035	0,2198	0,6576	7,036	38	5,40	4,7325	123
0,040	0,2512	0,6003	7,038	33	4,62	4,6644	127
0,045	0,2826	0,5482	7,039	27	3,84	4,5839	136
0,050	0,3140	0,5031	7,038	26	3,62	4,5591	140
0,060	0,3768	0,4239	7,038	20	2,77	4,4427	148
0,070	0,4396	0,3569	7,039	15	2,06	4,3137	163
0,080	0,5024	0,2990	7,042	12	1,63	4,2103	164
0,090	0,5652	0,2478	7,043	9	1,28	4,1065	169
0,100	0,6280	0,2020	7,044	8	1,21	4,0116	171

czynia odniesienia w temperaturze 298 K. Dane te są następnie przedstawione graficznie na rys. 35.

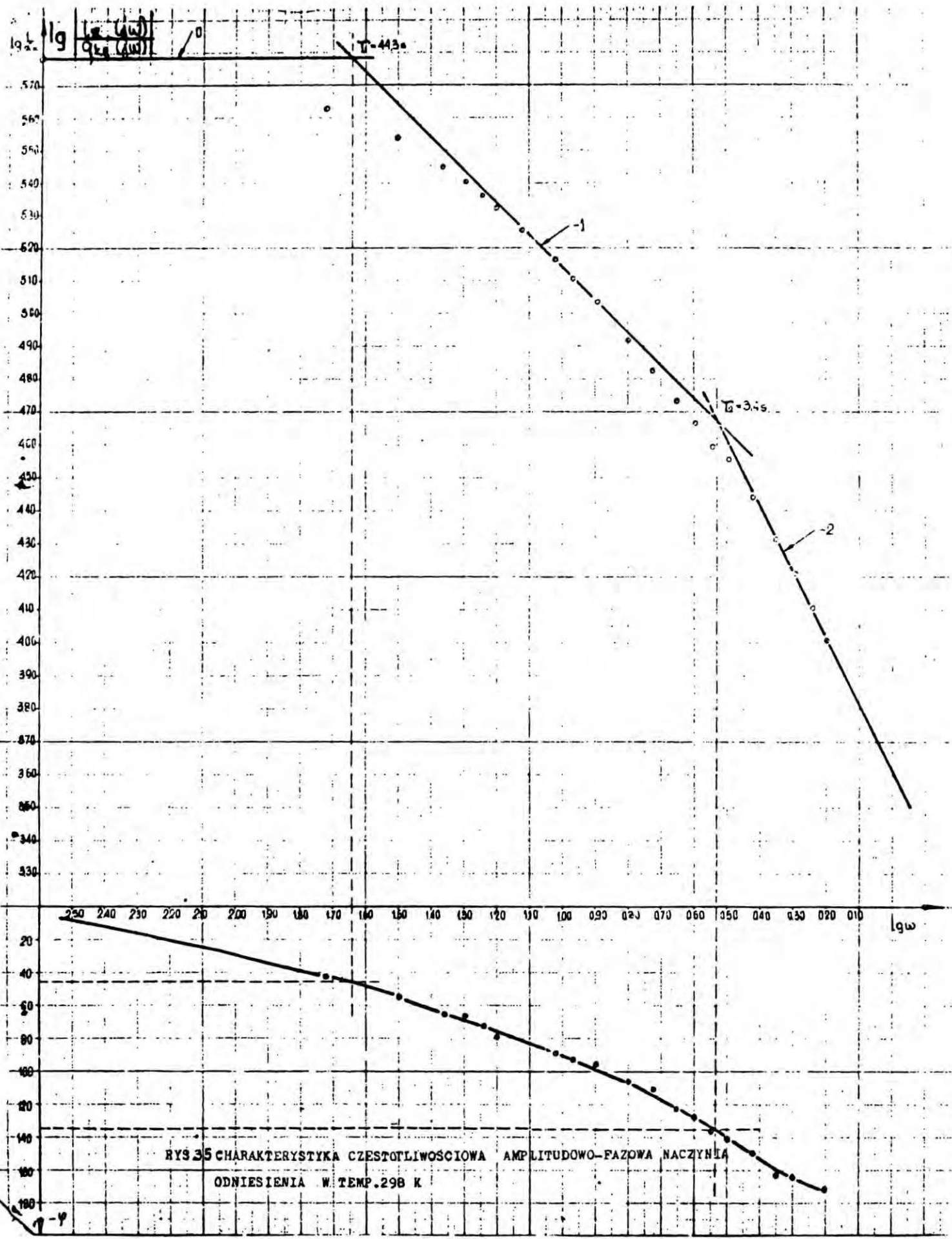
Charakterystyki częstotliwościowe amplitudowe i fazowe naczyń pomiarowego w temperaturze 298 K i 373 K przedstawiliśmy graficznie na rys. 36 i 37. Liniowy charakter asymptot oraz wartości ich nachyleń dla poszczególnych zakresów częstotliwości wynikają bezpośrednio ze wzorów /204/ i /205/.

Otrzymane wykresy w pełni potwierdziły prawidłowość przyjętych założeń przy konstrukcji modelu matematycznego. Wyznaczając punkty przecięć odpowiednich asymptot, na osi częstotliwości odnaleźliśmy poszukiwane wartości stałych czasowych obydwu naczyń kalorymetrycznych. W temperaturze 298 K stałe czasowe naczynia pomiarowego z naparowanym filmem niklu wynoszą 57,7 sek i 8,2 sek, dla naczynia odniesienia odpowiednio 44,3 sek i 3,4 sek. W temperaturze 373 K stałe czasowe naczynia pomiarowego z naparowanym filmem niklu odpowiadają wartościom: 40,3 sek i 6,0 sek.

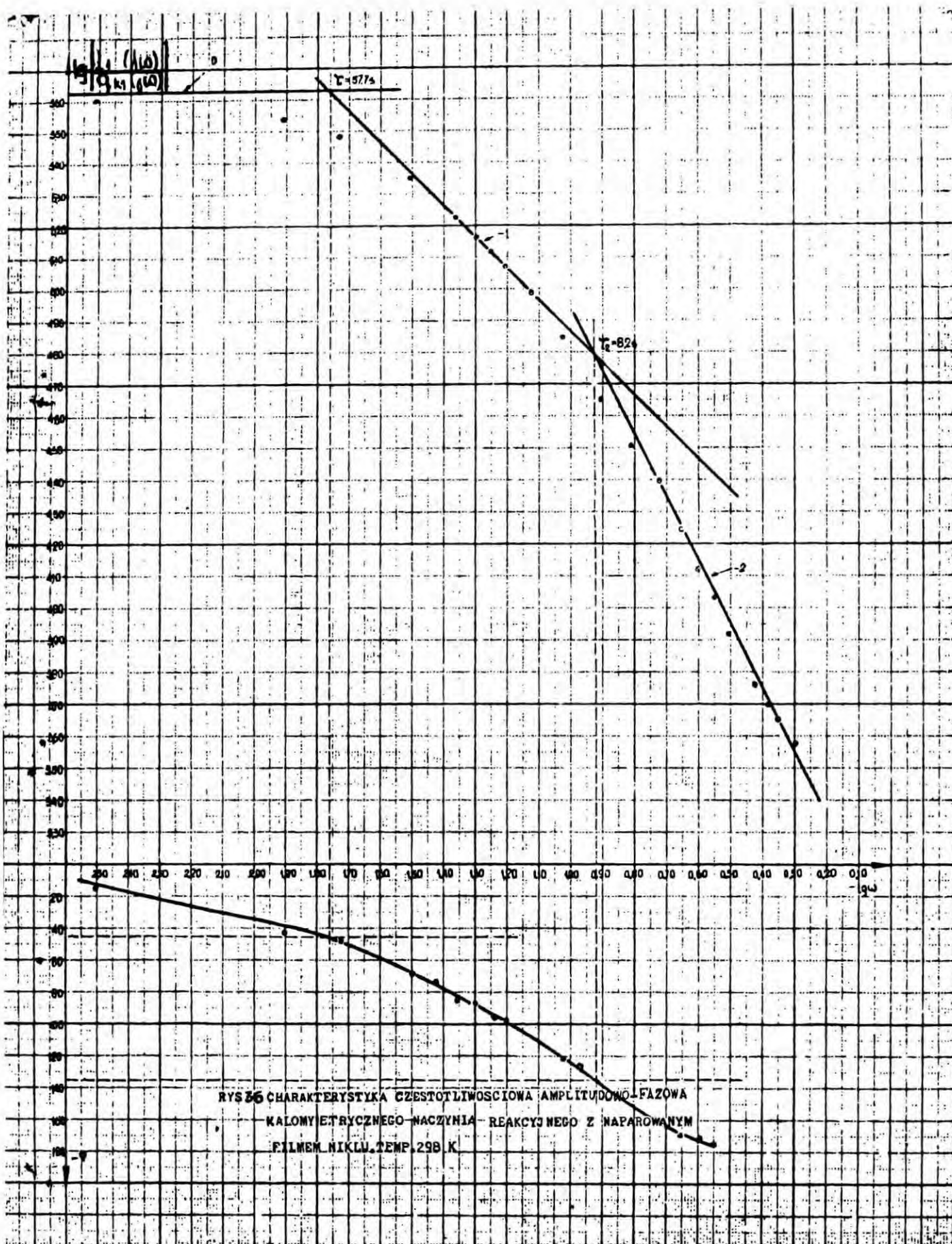
Różnice w wartościach stałych czasowych naczyń pomiarowego i naczynia odniesienia spowodowane są prawdopodobnie faktem naparowania filmu jedynie w naczyniu pomiarowym. Bliższe porównanie wykresów częstotliwościowych wykonanych w temperaturze 298 K dla naczynia pomiarowego /rys. 35/ i dla naczynia odniesienia /rys. 34/ wykazuje różnice pomiędzy amplitudami i fazami sygnałów wyjściowych dla poszczególnych częstotliwości przy identycznym sygnale wejściowym dla obu naczyń. Różnice te rosną w funkcji częstotliwości sygnału wejściowego. Bezpośrednim objawem niespełnienia całkowitej symetrii obu naczyń kalorymetrycznych jest wpływ zmian temperatury termostatu na sygnał wyjściowy różnicowego kalorymetru będącego algebraiczną sumą sygnałów wyjściowych obu naczyń kalorymetrycznych. Analiza wpływu zmiany temperatury termostatu trakto-

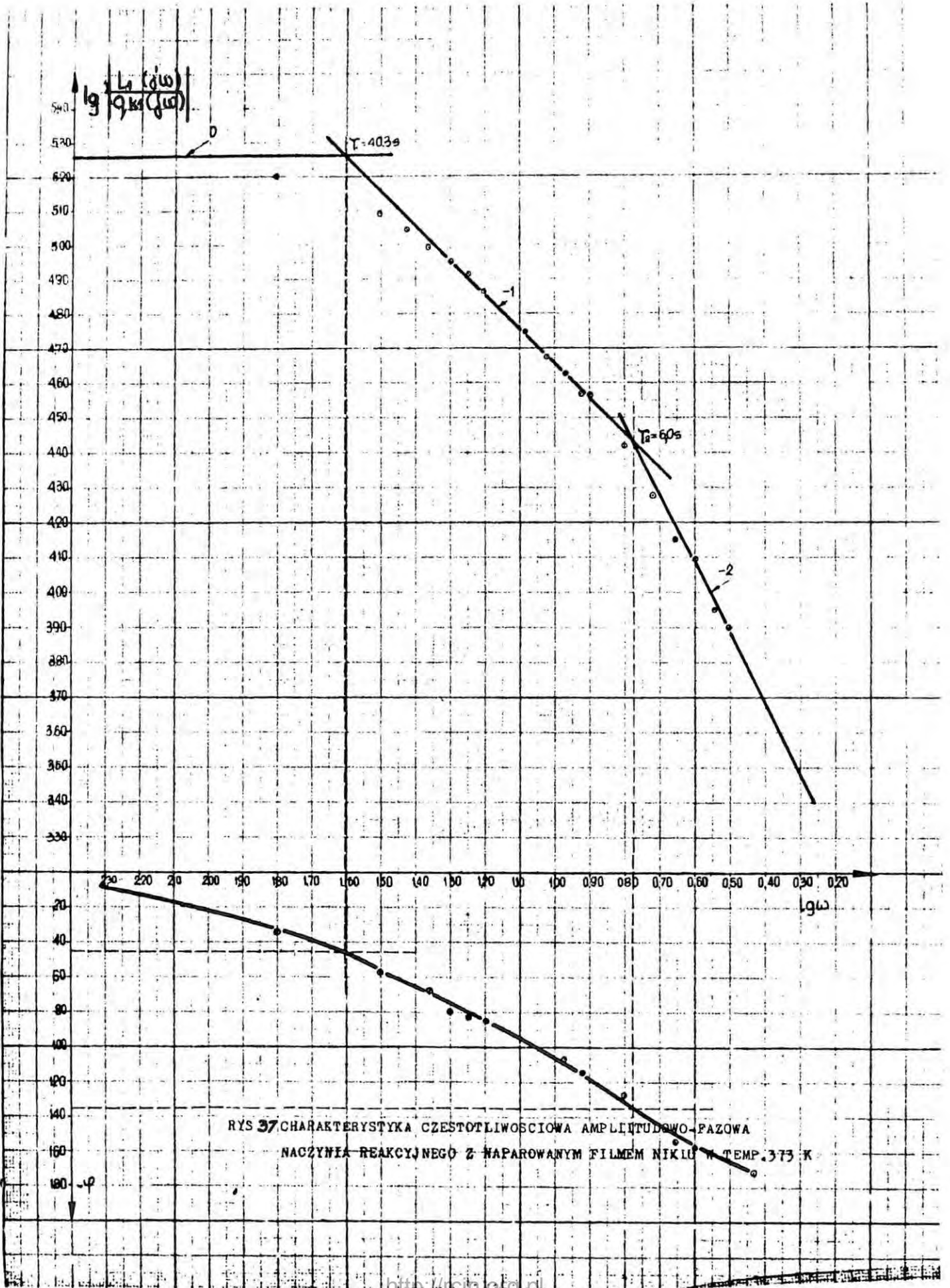


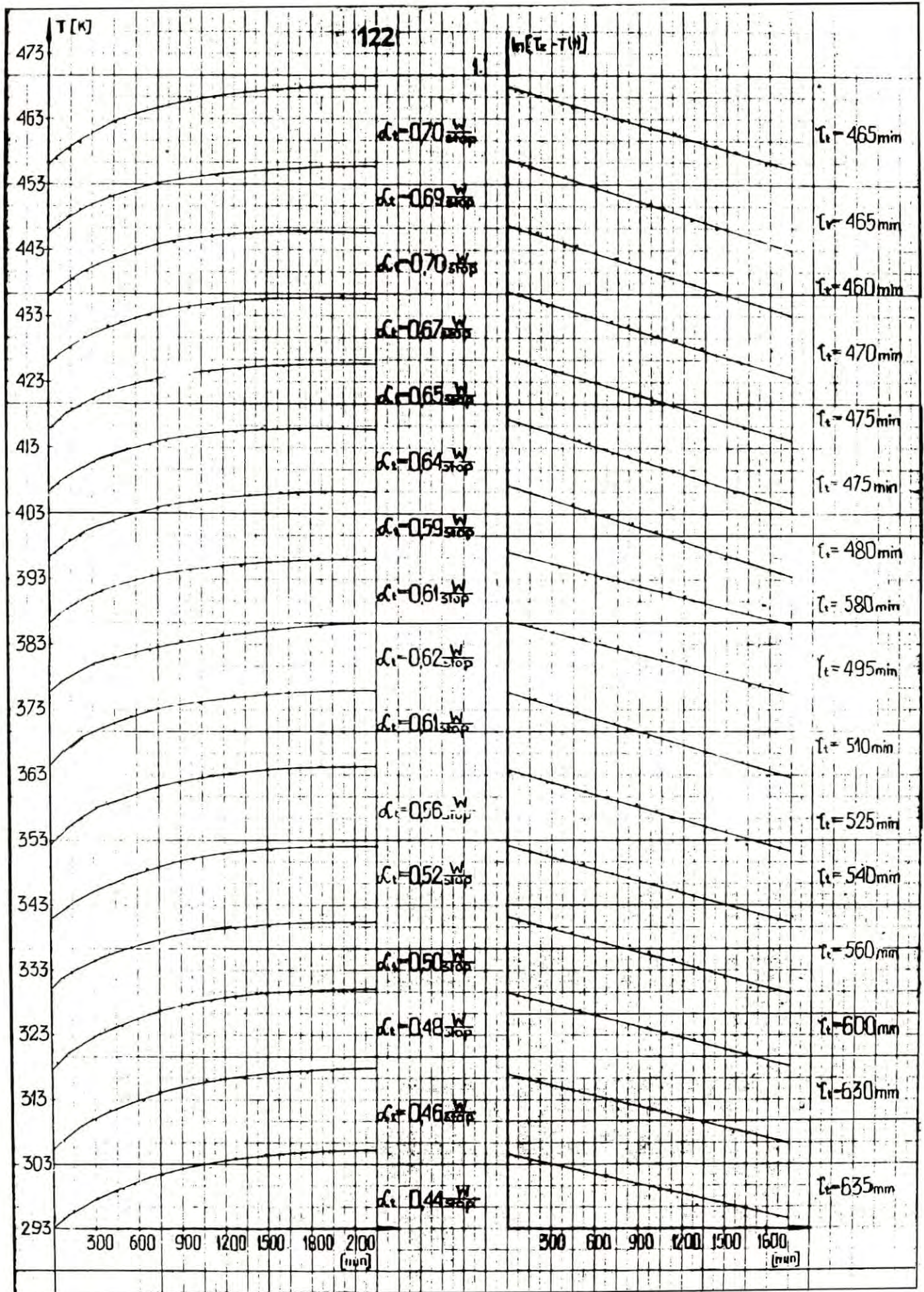
Rys.34. Przykładowe wycinki taśmy rejestratora z wykonywania charakterystyki częstotliwościowej kalorymetrycznego naczynia odniesienia



RYŚ 35 CHARAKTERYSTYKA CZĘSTOTLIWOŚCIOWA AMPLITUDOWO-FAZOWA NACZYNIĄ
 ODNIESIENIA W TEMP. 298 K





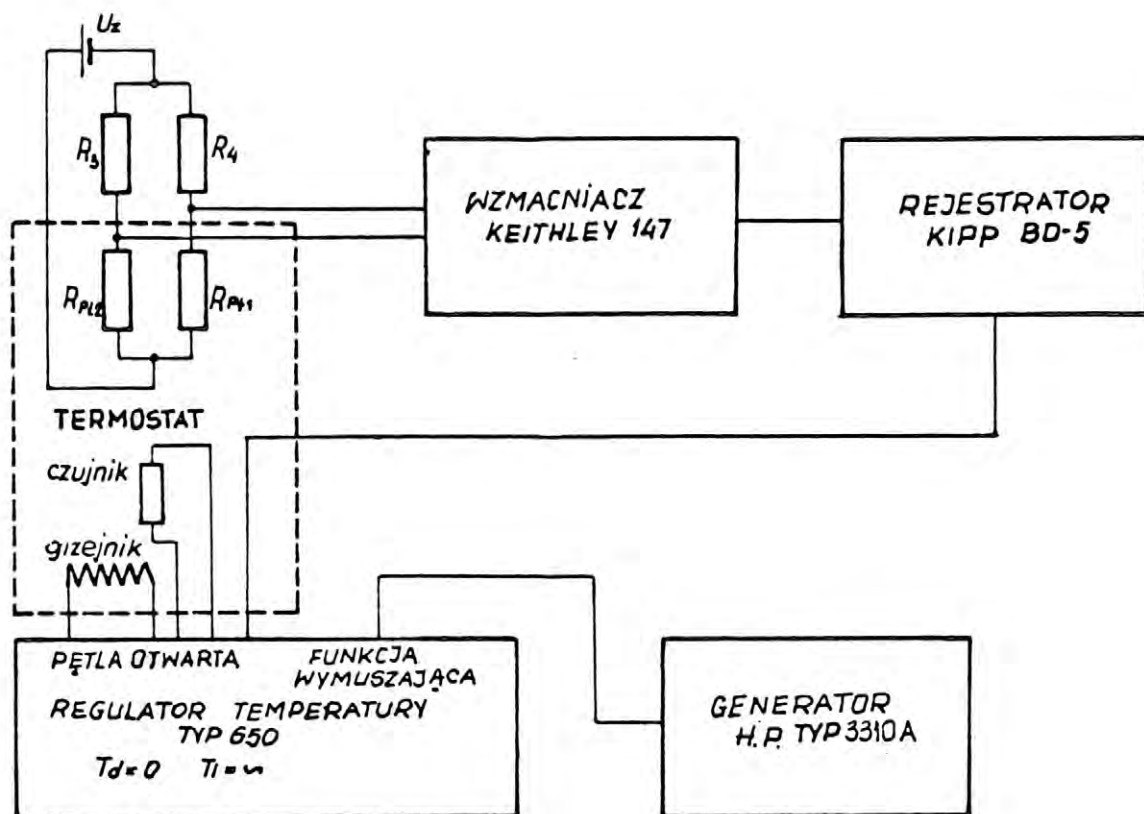


Rys.40. Zestaw krzywych nagrzewania termostatu

wanej jako sygnał wejściowy różnicowego kalorymetru byłaby w zasadzie możliwa jedynie na podstawie wyznaczonych transmitancji częstotliwościowych /201/ i /202/ /rys. 34 i 35/, gdyby nie fakt, że zostały one wyznaczone dla sygnałów pochodzących z grzejników wzorcowych znajdujących się w naczyniach kalorymetrycznych. W rzeczywistości pomiędzy metalowym blokiem termostatu a naczyniami kalorymetrycznymi znajdują się jeszcze ich grube płaszcze zewnętrzne wykonane ze szkła. Stąd też, w celu określenia rzeczywistego wpływu zmian temperatury termostatu na wyjściowy sygnał kalorymetru wykonaliśmy pomiary w układzie przedstawionym schematycznie na rys.

37. Wykorzystaliśmy tutaj strukturę skonstruowanego regulatora /rys. 32/, uprzednio zaplanowaną między innymi i do realizacji właśnie takich celów. Sygnał sinusoidalny o odpowiedniej amplitudzie i częstotliwości pochodzący z generatora HP 3310A steruje wzmacniaczem mocy regulatora temperatury. Przy pomocy układu pomiarowego regulatora i podłączonego do niego jednego kanału rejestratora wywołane zmiany temperatury termostatu są rejestrowane w funkcji czasu. Na drugim kanale rejestrowany jest w funkcji czasu sygnał wyjściowy kalorymetrycznego układu pomiarowego, przy czym w naczyniach kalorymetrycznych moc cieplna, $q_{k1} = q_{k2} = 0$. Wyniki tych pomiarów zostały przedstawione w Tablicy IV. Wskazują one, że główną przyczyną tłumienia wahań temperatury termostatu jest różnicowy charakter skonstruowanego kalorymetru a nie inercja termiczna płaszczy zewnętrznych. Świadczy o tym fakt malenia tłumienia w miarę wzrostu częstotliwości zmian temperatury termostatu. Poprzednio zauważyliśmy, że różnice między wartościami transmitancji obu naczyń kalorymetrycznych rosną przy większych częstotliwościach. Obydwa zaobserwowane doświadczalnie fakty są zgodne ze sobą, ponieważ algebraiczna suma sygnałów wyjściowych obu naczyń kalorymetrycznych, realizowana w mostku pomiarowym, rośnie w funkcji częstotli-

wości. Z przeprowadzonej analizy wykonanych doświadczeń wynika, że przy wykonywaniu pomiarów ciepła adsorpcji stałość temperatury termostatu może być mniejsza od czułości pomiarowej kalorymetru jedynie 10-50 razy, w zależności od częstotliwości sygnału zakłócającego. W przypadku wykonywania pomiarów na zakresie wzmacniacza $1 \cdot 10^{-6} \text{V}$ stałość ta powinna mieścić się w granicach $7 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-4}$ stop. a przy pomiarach na zakresie $3 \cdot 10^{-6} \text{V}$, w granicach $2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ stop.



Rys. 38. Schemat układu do wyznaczania wpływu zmian temperatury termostatu na sygnał wyjściowy układu pomiarowego kalorymetru różnicowego

TABLICA V

Wyniki pomiarów wpływu zmian temperatury termostatu na sygnał wyjściowy kalorymetru. A_t jest amplitudą zmian temperatury termostatu, A_k jest amplitudą zmian sygnału wyjściowego kalorymetru.

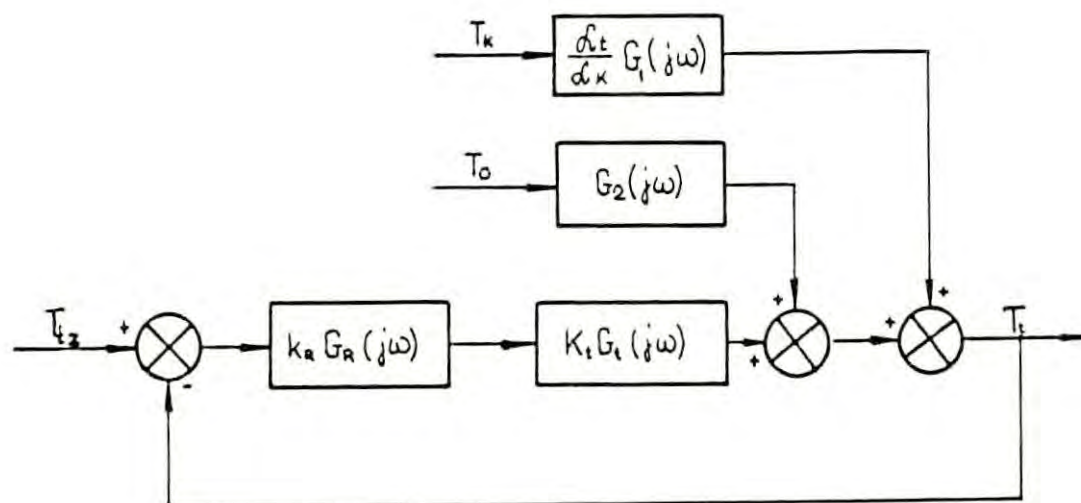
f [Hz]	ω [rd/min]	A_t [stop]	A_k [stop]	$\frac{A_t}{A_k}$ [stop/stop]
$5 \cdot 10^{-4}$	0,00314	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$1,71 \cdot 10^{-4}$	46,2
$1 \cdot 10^{-3}$	0,00628	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$	37,5
$5 \cdot 10^{-3}$	0,0314	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	11,7
$1 \cdot 10^{-2}$	0,0628	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	19,7

3.4. Synteza parametryczna układu regulacji temperatury

W poprzednim paragrafie wyznaczyliśmy zakres żądanej stałości temperatury, której spełnienie jest konieczne, aby wszystkie możliwości pomiarowe skonstruowanego kalorymetru mogły być wykorzystane. Zapewnienie tak dokładnych warunków temperaturowych możliwe jest w zasadzie na dwóch drogach: konstrukcji termostatu wielopłaszczyznowego o dużej inercji termicznej [122] lub zastosowanie odpowiedniej regulacji elektronicznej. Zapewnienie dużej stałości temperatury przy pomocy wielopłaszczyznowych termostatów jest o tyle kłopotliwe, że wymaga bardzo długich okresów przygotowawczych i konstrukcja termostatu jest w pewnym sensie z góry narzucona. W naszym przypadku, konstrukcja mechaniczna została podporządkowana warunkom przeprowadzania doświadczeń adsorpcyjnych a przygotowywanie filmów metalowych i wykonywanie pomiarów wymagają częstych zmian zadawanych wartości temperatury termostatu. Z tych względów skoncentrowaliśmy się na zastosowaniu regulacji elektronicznej. Zarówno z analizy

literaturowej dotyczącej kalorymetrów typu Beecka jak i innych działów kalorymetrii wynika, że brak jest prac dotyczących wyznaczenia zależności pomiędzy własnościami termostatu czy kalorymetru, wymaganymi warunkami temperaturowymi i niezbędną do realizacji tego celu strukturą regulatora oraz wartościami jego parametrów. W niniejszej pracy, ograniczając się do struktury konwencjonalnego regulatora PID, wybierzemy najlepszy spośród pięciu /P, PI, I, PD, PID/ możliwych rodzajów regulacji i w ramach wybranego rodzaju określimy optymalne parametry regulatora. Taką procedurą postępowania nazywa się w literaturze [57] syntezą parametryczną układu regulacji.

Na podstawie analizy podstawowych zagadnień regulacji temperatury w kalorymetrii diatermicznej, którą przeprowadziliśmy w [95] zakładamy, że układ regulacji temperatury może być ogólnie przedstawiony jak na rys. 39.



Rys. 39. Ogólny schemat układu regulacji temperatury

Wybór rodzaju regulacji i wyznaczenie parametrów regulatora $k_R G_R$ zależy od następujących czynników: typu transmitancji termo-

statu $k_t G_t$, wybranego kryterium jakości regulacji oraz od typu transmitancji zakłóceń G_1 i G_2 i rodzaju zmian temperatury otoczenia T_0 i temperatury kalorymetru T_k .

Rozpocniemy od omówienia własności statycznych i dynamicznych termostatu. Określiliśmy je w następujący sposób. Przede wszystkim wykonaliśmy szereg krzywych nagrzewania termostatu. Przedstawione są one na rys. 40. Główne parametry liczbowe dotyczące tych krzywych zebrane są w Tablicy VI.

Na podstawie opisu stanów stacjonarnych w poszczególnych temperaturach wyznaczyliśmy współczynniki wymiany ciepła termostatu z otoczeniem $d_t \left[\frac{W}{stop} \right]$ w zakresie temperatur 293-473 K. Z punktu widzenia projektowania układu regulacji temperatury bardziej interesujące jest jednak wzmocnienie statyczne termostatu wyrażone w $\left[\frac{stop}{V} \right]$, będące iloczynem odwrotności współczynnika $\frac{1}{d_t}$ i wzmocnienia statycznego grzejnika k_g wyrażonego w $\left[\frac{W}{V} \right]$

$$k_t = \frac{1}{d_t} k_g \quad /210/$$

Wzmocnienie k_t nie jest stałe w całym zakresie badanych temperatur, ponieważ z jednej strony k_g zależy od przyłożonego napięcia do grzejnika a z drugiej d_t zależy od temperatury termostatu. Korzystając z danych doświadczalnych zamieszczonych w Tablicy VI wykonaliśmy wykres zależności temperatury termostatu T_t w stanie stacjonarnym od przyłożonego napięcia na grzejniku U_{wg} . Zależność ta, nazwana charakterystyką statyczną termostatu, przedstawiona jest na rys. 41. Jej nachylenie w poszczególnych wartościach temperatury T_t wyznacza wartość współczynnika k_t . Z nachyleń krzywych nagrzewania, wykreślonych we współrzędnych półlogarytmicznych, wyznaczyliśmy główną stałą czasową termostatu w całym zakresie temperatur /rys. 40/. W celu określenia charakterystyki dynamicznej

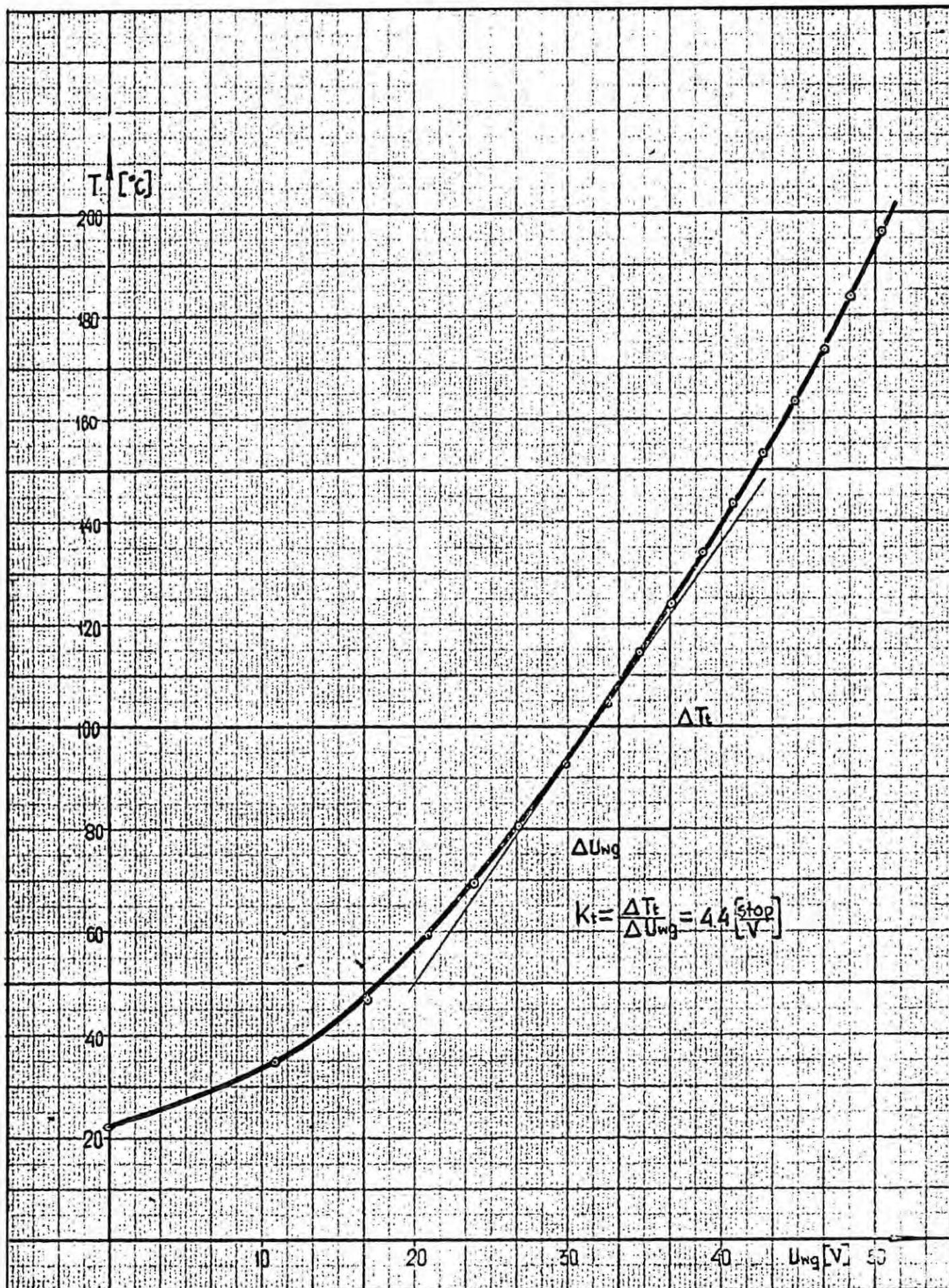
TABLICA VI

Parametry liczbowe, dotyczące krzywych nagrzewania termostatu, T_t -temperatura termostatu, U_{wg} -napięcie na grzejniku, I_g -prąd w grzejniku, α_t -współczynnik wymiany ciepła termostatu z otoczeniem

U_{wg} V	I_g A	T_t K	α_t W/stop
0	0	194,84	
11,30	0,436	307,05	0,44
17,17	0,663	319,84	0,46
21,05	0,813	332,14	0,48
24,03	0,928	342,61	0,50
26,93	1,041	359,66	0,52
30,01	1,161	365,91	0,56
32,83	1,270	377,19	0,61
34,84	1,349	387,45	0,62
36,87	1,427	397,03	0,59
38,97	1,509	407,19	0,61
40,94	1,586	416,73	0,64
42,96	1,665	426,63	0,67
44,94	1,742	436,96	0,65
46,95	1,819	447,06	0,70
48,73	1,889	456,67	0,69
50,73	1,967	469,44	0,69

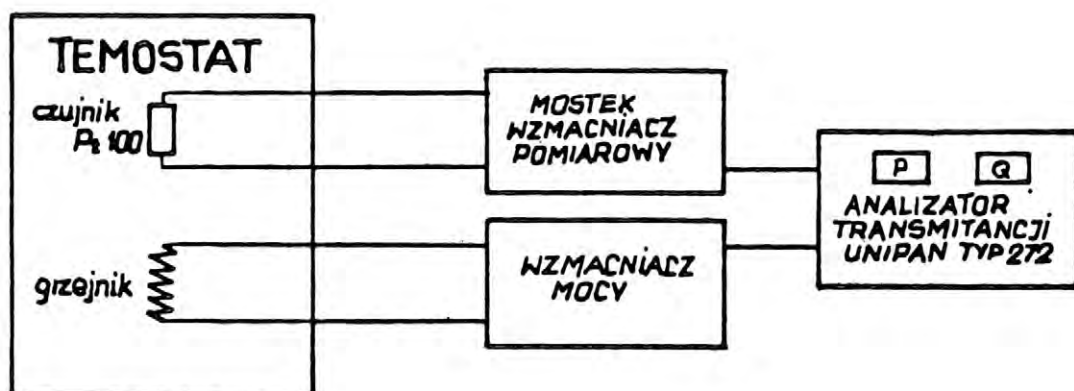
termostatu w szerszym zakresie częstotliwości, wykonaliśmy pomiary przy pomocy analizatora transmitancji UNIPAN typ 272. Układ połączeń zestawu pomiarowego przedstawiony jest na rys. 42.

Sygnal o nastawionej wielkości amplitudy i częstotliwości z ana-



Rys.41 Charakterystyka statyczna termostatu

lizatora transmitancji wzmocniony przez wzmacniacz mocy dostarcza odpowiedniej mocy grzejnikowi termostatu. Moc ta zmieniająca się sinusoidalnie wymusza zmiany temperatury o podobnym przebiegu. Do badania ich przebiegu w czasie zastosowano czujnik platynowy Rosemount E-104-100 włączony do mostka ze wzmacniaczem pomiarowym.



Rys. 42. Zestaw pomiarowy do wyznaczania transmitancji częstotliwościowej termostatu

Otrzymany sygnał elektryczny podawany jest z powrotem do analizatora transmitancji, gdzie porównywany jest z sygnałem wymuszającym. Na podstawie powyższych sygnałów analizator wyznacza składową rzeczywistą P transmitancji oraz składową ^{urojona} Q ; każda ze składowych odczytywana jest na oddzielnym mierniku. Na podstawie zmierzonych wartości P i Q wyliczyliśmy wartości amplitud i faz dla poszczególnych częstotliwości. Otrzymane wyniki liczbowe przedstawione są w Tabelicy VII. Dolny zakres częstotliwości analizatora $/10^{-2}\text{Hz}/$ jest zbyt wysoki, aby móc wyznaczyć charakterystykę częstotliwością tego typu termostatu w całym zakresie częstotliwości. Tym niemniej, łącząc ze sobą trzy wyznaczone wielkości: wzmocnienie statyczne, główną stałą czasową i wartości transmitancji uzyskane przy pomocy

analizatora, można skonstruować asymptotyczną charakterystykę częstotliwościową termostatu. Tak skonstruowana charakterystyka przedstawiona jest na rys. 43. Wyznacza ona własności statyczne i dynamiczne termostatu w temperaturze 373 K i w zakresie częstotliwości 10^{-3} -40 rd/min. Na podstawie wyznaczonych parametrów oraz rodzaju przebiegu /nachylenia/ charakterystyki amplitudowej i fazowej w zakresie częstotliwości, gdzie przesunięcie fazowe wynosi -180° , można z wystarczającą dokładnością zapisać transmitancję

TABLICA VII

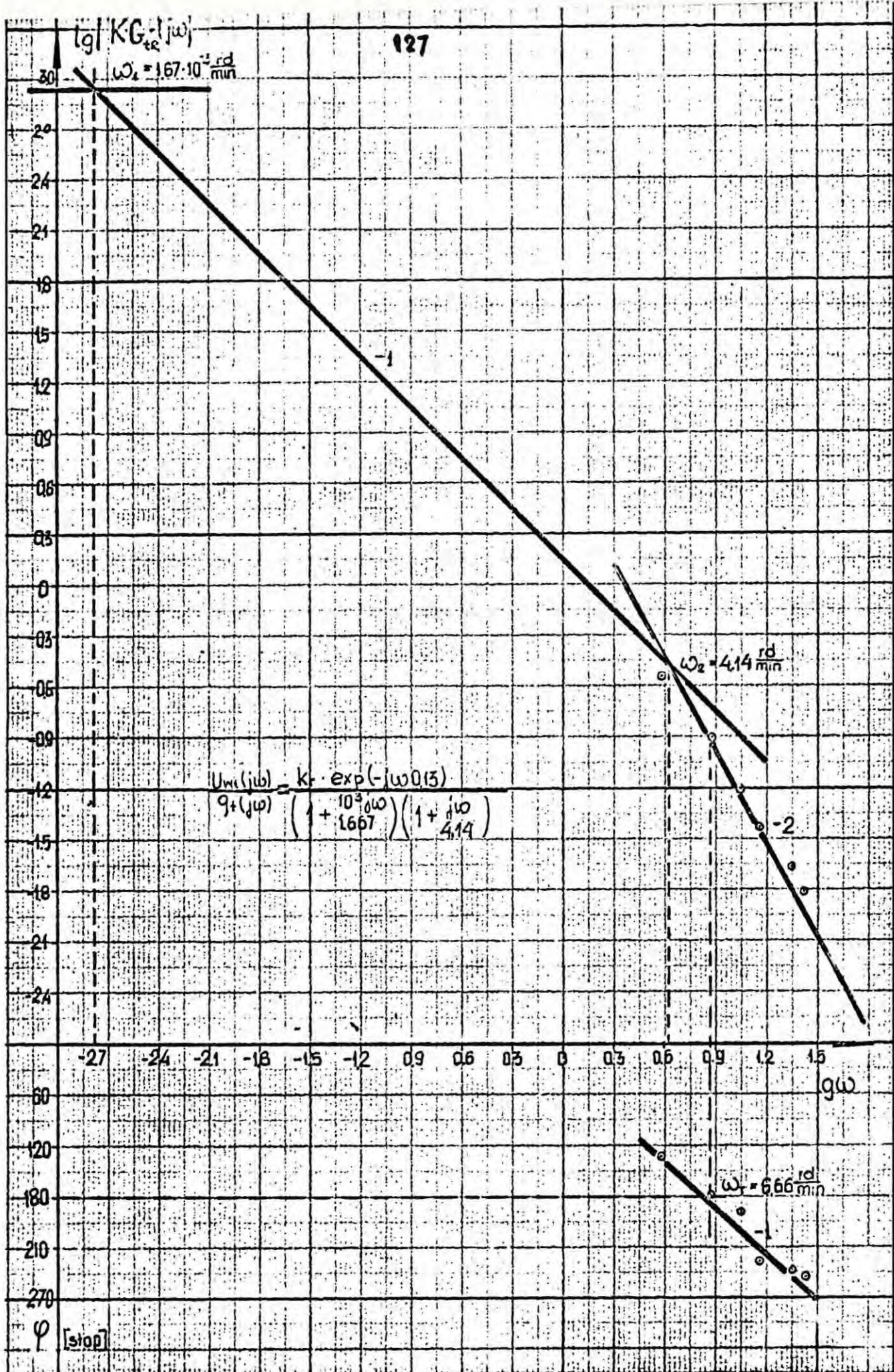
Wyniki pomiarów charakterystyki częstotliwościowej termostatu przy pomocy analizatora transmitancji UNIPAN typ 272

PARAMETRY	Pulsacja ω [rd/min]					
	3.77	7.54	11.3	15.1	22,6	26.4
A_{wej} [V/V]	0.489	0.489	0.489	0.488	0.488	0.488
R [mV]	11.7	7.82	3,95	1,95	1.0	0.7
Q [mV]	13.3	1.78	1.45	1.45	1.0	0.8
A_{wyj} [mV]	17.7	8.02	4.11	2.43	1.41	1.06
$K \cdot G_t$ [V/V]	0.29	0.131	0.067	0.040	0.023	0.017
$-\varphi$ [stop]	131	167	195	216	225	228
$\log \omega$	0.576	0.877	1.053	1.176	1.354	1.422
$-\log K \cdot G_t $	0.538	0.883	1.173	1.303	1.636	1.761

częstotliwościową termostatu w postaci następującej zależności ([95], str. 58)

$$G_{tR}/j\omega/ = \frac{K_{exp} / -j\omega t_o /}{/1 + \frac{10^3 j\omega}{1,67} / /1 + \frac{j\omega}{4,11} /} \quad /211/$$

gdzie t_o oznacza martwy czas termostatu lub czas opóźnienia. Jego



Rys.43 Charakterystyka częstotliwościowa termostatu

wartość może być wyznaczona z następującej zależności ([95] str. 74)

$$\varphi/\omega_{\pi}/ = -\pi \approx -\frac{\pi}{2} - \frac{\omega_1}{\omega_{\pi}}/ - \frac{\pi}{2} - \frac{\omega_2}{\omega_{\pi}}/ - \omega_{\pi}t_0 \quad /212/$$

Podstawiając odpowiednie wartości wynikające z charakterystyki częstotliwościowej termostatu /rys. 41/ otrzymujemy

$$t_0 \approx \frac{-\pi + \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{2} - \frac{4,14}{6,66}}{-6,66} = 0,09 \text{ min} \quad /213/$$

Wzmocnienie statyczne K zdefiniowane jest następująco

$$K = k_{wm} \cdot k_{mt} \cdot k_{wp} \cdot k_t = k_R k_t \quad /214/$$

Taka jego postać wynika z faktu, że przy wyznaczaniu transmitancji częstotliwościowej korzystaliśmy ze wzmacniacza mocy o wzmacnieniu $k_{wm} = 25 \text{ V/V}$, mostka o wzmacnieniu $k_{mt} = 0,4 \text{ mV/stop}$ i wzmacniacza pomiarowego o wzmacnieniu $k_{wp} = 20000 \text{ V/V}$. Dla temperatury 373 K wzmacnienie statyczne termostatu k_t wynosi 4,4 stop/V /rys. 39/. Zatem dla tej temperatury wzmacnienie statyczne całego układu wynosi 880 V/V.

Do dalszych rozważań wprowadzimy t.zw. zmienne względne [51] i transmitancję /211/ napiszemy w następującej ogólnej postaci

$$G_{tR}/r/ = \frac{K \exp(-r/)}{1 + T_1 r // 1 + T_2 r/} \quad /215/$$

gdzie

$r = s \cdot t$ - względny operator Laplace'a

$T_1 = \frac{\tau_{t1}}{t_0}$ - względna stała czasowa termostatu /główna/

$T_2 = \frac{\tau_{t2}}{t_0}$ - względna druga stała czasowa termostatu

Na rys. 44 przedstawiamy wykres zaczerpnięty z [58], na którym pokazano wyniki pomiarów, przeprowadzonych przy pomocy analogowej maszyny matematycznej, mających na celu określenie optymalnego ro-

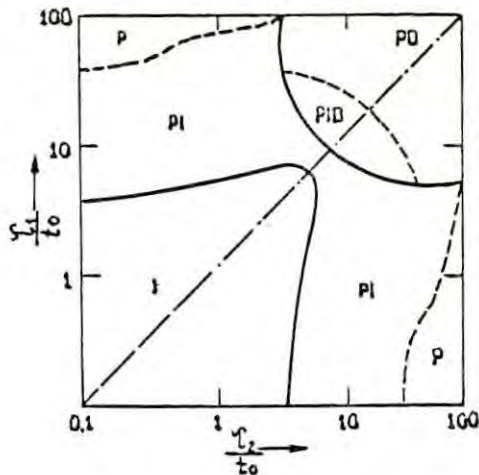
dzaju regulacji dla obiektu z dwiema stałymi czasowymi i opóźnieniem. Na osiach odłożono możliwe wartości względnych stałych czasowych. Porównując transmitancję rozważanego termostatu z przedstawionym wykresem można stwierdzić, że korzystne będzie zastosowanie regulacji P lub PI przy preferencji regulacji proporcjonalnej. Na tej podstawie nasze dalsze rozważania ograniczymy do tych dwóch rodzajów regulacji, przy czym najważniejsze równania i parametry umieszczać będziemy w Tablicy VIII.

Rozpocznijemy od określenia dozwolonego zakresu zmiany parametrów K i J z punktu widzenia stabilnej pracy układu. Symbol J jest względnym czasem zdwojenia regulatora.

Przy badaniu stabilności układów liniowych rozróżnia się zazwyczaj stabilność lokalną i stabilność asymptotyczną. W przypadku stabilności lokalnej nie wymaga się osiągnięcia przez układ położenia równowagi, a tylko niezbyt dużej "odległości" rozwiązania od położenia równowagi, natomiast w przypadku stabilności asymptotycznej punkt równowagi powinien być osiągnięty. Jak wiadomo [57] każdy stabilny układ liniowy ze stałym opóźnieniem i stałymi parametrami jest stabilny asymptotycznie, bądź też jego parametry różnią się nieskończenie mało od parametrów układu stabilnego asymptotycznie. Zatem warunkiem koniecznym i dostatecznym stabilności asymptotycznej układu regulacji temperatury termostatu jest, by wszystkie pierwiastki jego równania charakterystycznego leżały w lewej połowie płaszczyzny zmiennej zespolonej, t.zn. by części rzeczywiste wszystkich pierwiastków równania charakterystycznego były ujemne.

W przypadku regulacji proporcjonalnej równanie charakterystyczne przedstawione jest w Tablicy VIII wzorem /223/ a dla regulacji PI wzorem /224/. Równania te są równaniami transcendentnymi [35],

[57], zatem liczba ich pierwiastków będzie na ogół nieskończenie wielka, co w zasadniczy sposób odróżnia układy z opóźnieniem od układów bez opóźnienia. Obliczanie pierwiastków równań /223/ i /224/ jest trudne i skomplikowane a ich dokładna znajomość do zagadnień stabilności jest niekonieczna. Z tych względów ograniczymy się jedynie do wyznaczenia takiego zakresu wartości K i J , które gwarantują lokalizację wszystkich pierwiastków w lewej półpłaszczyźnie zmiennej zespolonej. Oprzemy się przy tym na pracach Pontriagina [92] i Czebotariewa [34], [35], które wyznaczają kryteria stabilności dla układów z opóźnieniem, analogicznie do kryteriów Hurwitza i Ruth'a dla układów liniowych bez opóźnienia. Górecki [57] zastosował je do układów regulacji obiektów pierwszego rzędu z opóźnieniem



Rys. 44. Zakresy optymalnego stosowania regulatorów dla układu z dwiema stałymi czasowymi i opóźnieniem według [58]

Jeżeli równanie /223/ pomnożymy przez $e^{1/2^r}$ i podstawimy $z=2r$, to korzystając z własności funkcji hiperbolicznych możemy je zapisać w następującej równoważnej postaci

TABLICA VIII

Matematyczny opis układu regulacji temperatury termostatu

	REGULATOR PROPORCJONALNY	REGULATOR PROPORCJONALNO-CALKUJACY
1	2	3
TERMOSTAT	$G_t/r/ = \frac{k_t \exp/-r/}{/1+T_1r//1+T_2r/}$ /215/	$G_t/r/ = \frac{k_t \exp/-r/}{/1+T_1r//1+T_2r/}$ /215/
REGULATOR	$G_R/r/ = k_R$ /217/	$G_R = k_R/1 + \frac{1}{I r}/$ /218/
UKŁAD OTWARTY	$G_{tR}/r/ = \frac{K \exp/-r/}{/1+T_1r//1+T_2r/}$ /219/	$G_{t_1R}/r/ = \frac{K/1+I r/ \exp/-r/}{I r/1+T_1r//1+T_2r/}$ /220/
UKŁAD ZAMKNIĘTY	$G_2/r/ = \frac{K \exp/-r/}{T_1 T_2 r^2 + /T_1 + T_2/r + 1 + K \exp/-r/}$ /221/	$G_2/r/ = \frac{K/1+I r/ \exp/-r/}{T_1 T_2 r^3 + /T_1 + T_2/r^2 + 1 + K \exp/-r/ r + \frac{K/1+I r/ \exp/-r/}{+ \frac{K}{I} \exp/-r/}}$ /222/
RÓWNANIE CHARAKTERYSTYCZNE	$F/r/ = T_1 T_2 r^2 + /T_1 + T_2/r + 1 + K \exp/-r/ = 0$ /223/	$F/r/ = T_1 T_2 r^3 + /T_1 + T_2/r^2 + 1 + K \exp/-r/ r + \frac{K}{I} \exp/-r/ = 0$ /224/

1	2	3
<p>WARUNKI STABILNOŚCI ASYMPTOTYCZNEJ</p>	$K < T_1 + T_2 + 1 \quad /225/$ $0 < \frac{t_1}{\ } - \frac{1}{\ } \frac{2K \operatorname{tg} t_1}{/T_1+T_2//1+\operatorname{tg}^2 t_1/} < 1$ <p>gdzie</p> $\operatorname{tg} t_1 = \sqrt{\frac{[/T_1+T_2/^2-4K^2T_1T_2]-}{/k-1//T_1+T_2/}}$ $\sqrt{\frac{-\sqrt{[/T_1+T_2/^2-4K^2T_1T_2]^2-1-K/^2/T_1+T_2/^4}}{/k-1//T_1+T_2/}}$	$1 + K/ - \frac{1}{I}/ > 0 \quad /226/$ $K/\frac{1}{2I} - 1/ + T_1 + T_2 + 1 > 0$ $T_1T_2 + \frac{1+K}{2} + T_1 + T_2 - \frac{K}{J} > 0$ $\frac{T_1T_2K}{I} - /T_1 + T_2//1 + K/ < 0$
<p>PARAMETRY WEDŁUG KRYTERIUM SA</p>	$K = \left[\frac{/T_1+T_2/^2}{4T_1T_2} - 1 \right] \exp / - \frac{T_1+T_2}{2T_1T_2} /; \quad /227/$ $r = - \frac{T_1+T_2}{2T_1T_2}$	$K = \left[\frac{/T_1+T_2/^2}{3T_1T_2} - 1 \right] \exp / - \frac{T_1+T_2}{3T_1T_2} /; \quad /228/$ $r = - \frac{1}{3} \frac{T_1+T_2}{T_1+T_2}$ $I = \frac{8/T_1T_2/^2}{/T_1+T_2/^3} \left[\frac{/T_1+T_2/^2}{3T_1T_2} - 1 \right] \exp / - \frac{T_1+T_2}{3 T_1T_2} /$

$$F/z = \left[T_1 T_2 z^2 + T_1 + T_2 / z + 1 + K \right] \cosh z + \left[T_1 T_2 z^2 + T_1 + T_2 / z + 1 - K \right] \sinh z = 0 \quad /229/$$

Ogólnie biorąc, jest to przypadek quasi-wielomianu z członem głównym o postaci [35]

$$F/z = /a_2 z^2 + a_1 z + a_0 / \cosh z + /b_2 z^2 + b_1 z + b_0 / \sinh z = 0 \quad /230/$$

Rozwijając w szereg funkcje $\cosh z$ i $\sinh z$ oraz korzystając ze znanych prac [35] znajdujemy warunki konieczne, aby części rzeczywiste wszystkich pierwiastków równania /230/ były ujemne. Wynikają one z następujących nierówności Stodoli [116] /Załącznik I/

$$a_0 > 0, a_2 > 0, a_1 + b_0 > 0, a_2 + \frac{a_0}{2} + b_1 > 0 \quad /231/$$

Warunki dostateczne znajdujemy z zastosowania kryterium Pontriagina. W tym celu w równaniu /230/ podstawiamy $z = j\omega$ otrzymując dwa wielomiany trygonometryczne

$$P/\omega/ = -a_2 \omega^2 \cos \omega - b_1 \omega \sin \omega + a_0 \cos \omega \quad /232/$$

$$Q/\omega/ = -b_2 \omega^2 \sin \omega + a_1 \omega \cos \omega + b_0 \sin \omega \quad /233/$$

W myśl twierdzenia Pontriagina, warunkiem koniecznym i dostatecznym, aby pierwiastki równania /230/ miały jedynie ujemne części rzeczywiste, jest, by w przedziale $[-2\pi k + \epsilon, 2\pi k + \epsilon]$ było dokładnie $4k+2$ miejsc zerowych wielomianu $P/\omega/$, żeby wszystkie one były rzeczywiste i przemieniały się z pierwiastkami wielomianu $Q/\omega/$. W celu sprawdzenia, czy ma to miejsce, wielomiany $P/\omega/$ i $Q/\omega/$ rozwiniemy w uogólniony przez Czebotariewa [34] ciąg Sturma /Załącznik II/. Otrzymanie pozytywnej odpowiedzi zależy głównie od znaków przy współczynnikach a_i, b_i . W połączeniu z warunkami koniecznymi /231/ może jednak istnieć jedynie sześć [57] zasadniczych kombinacji znaków i tyleż koniecznych i dostatecznych. W przypadku równania /229/ żaden ze współczynników nie może zmieniać znaku i jedynie $b_0 = 1 - K < 0$. Z tego względu warunkiem dostatecznym jest, by

$$E \left[-\frac{t_1}{\pi} + \frac{1}{\pi} \frac{/a_0 b_2 - a_2 b_0 / \operatorname{tg} t_1}{a_1 a_2 + b_1 b_2 \operatorname{tg}^2 t_1} \right] = E \left[-\frac{t_2}{\pi} + \frac{1}{\pi} \frac{/a_0 b_2 - a_2 b_0 / \operatorname{tg} t_2}{a_1 a_2 + b_1 b_2 \operatorname{tg}^2 t_2} \right] \quad /234/$$

gdzie

$$\operatorname{tg} t_1 = \sqrt{\frac{-B - \sqrt{B^2 - 4AC}}{2C}}, \quad \operatorname{tg} t_2 = -\sqrt{\frac{-b - \sqrt{B^2 - 4AC}}{2C}} \quad /235/$$

Znaczenie stałych A, B, C podano w Załączniku II.

Wartości współczynników a_i , b_i znajdujemy porównując równanie /230/ z równaniem /229/ a po ich podstawieniu do zależności /231/ i /234/ znajdujemy warunki konieczne i dostateczne, by układ regulacji proporcjonalnej skonstruowanego termostatu był stabilny asymptotycznie. Warunki te podane są w Tabelicy VIII z zależnościami /225/.

W przypadku regulacji PI równanie charakterystyczne /224/ zapisane w funkcji zmiennej z przyjmuje postać następującą

$$F/z/ = \left[T_1 T_2 z^3 + T_1 + T_2/z^2 + 1 + K/z + \frac{K}{J} \right] \cosh z + \left[T_1 T_2 z^3 + T_1 + T_2/z^2 + 1 - K/z - \frac{K}{J} \right] \sinh z = 0 \quad /236/$$

Jest to też przypadek quasi-wielomianu z członem głównym, który zapiszemy w następującej ogólnej postaci [4]

$$F/z/ = /a_3 z^3 + a_2 z^2 + a_1 z + a_0 / \cosh z + /b_3 z^3 + b_2 z^2 + b_1 z + b_0 / \sinh z = 0 \quad /237/$$

Podobnie jak w przypadku regulacji proporcjonalnej, warunki konieczne, aby wszystkie pierwiastki równania /237/ miały jedynie ujemne części rzeczywiste, znajdujemy z nierówności Stodoli /Załącznik I/.

Przy $a_0 > 0$ powinny zachodzić następujące nierówności

$$a_1 + b_0 > 0, a_2 + b_1 + \frac{a_0}{2} > 0, a_3 + b_2 + \frac{a_1}{2} + \frac{b_0}{6} > 0, a_3 > 0, b_3 > 0, \quad /238/$$

Warunki dostateczne znajdujemy z zastosowania kryterium Pontryagina. Po podstawieniu do równania /237/ $z = j\omega$ otrzymujemy dwa wie-

lomiany $P/\omega/$ i $Q/\omega/$

$$P/ \quad / = b_3 \omega \sin \omega - a_2 \omega \cos \omega - b_1 \omega \sin \omega + a_0 \cos \omega \quad /239/$$

$$Q/ \quad / = -a_3 \omega \cos \omega - b_2 \omega \sin \omega + a_1 \omega \cos \omega + b_0 \sin \omega \quad /240/$$

W tym przypadku warunkiem koniecznym i dostatecznym, aby pierwiastki równania /237/ miały jedynie ujemne części rzeczywiste, jest, by w przedziale $[-2\pi k + \varepsilon, 2\pi k + \varepsilon/$ było dokładnie $4k+3$ miejsc zerowych wielomianu $P/\omega/$, żeby wszystkie one były rzeczywiste i przemieniały się z pierwiastkami wielomianu $Q/\omega/$. Podobnie jak w przypadku regulacji P, sprawdzenia tego warunku dokonuje się metodą rozwinięcia badanych wielomianów w uogólniony ciąg Sturma /Załącznik II/. Badanie wszystkich możliwych kombinacji znaków i wartości współczynników a_i, b_i jest poza zakresem niniejszej pracy. Ograniczymy się jedynie do przypadku, gdy wielomian $R \cdot S$, będący czynnikiem ostatniego wyrazu w ciągu Sturma, ma jedynie zespolone miejsca zerowe. W takim przypadku szukanym warunkiem dostatecznym jest [4], by przy $a_0 > 0$,

$$a_2 > 0, \quad a_3 a_0 - a_2 a_1 < 0 \quad /241/$$

Porównując równania /237/ i /236/ znajdujemy wartości współczynników a_i, b_i i po ich podstawieniu do nierówności /238/ i /241/ znajdujemy warunki /226/, konieczne i dostateczne, aby układ regulacji proporcjonalno-całkującej skonstruowanego termostatu był stabilny asymptotycznie.

Określanie zakresu stabilności w przestrzeni parametrów układu jeszcze nie oznacza wyznaczenia parametrów układu do spełnienia określonego zadania regulacji. Drogą prowadzącą do tego celu jest określenie przebiegów przejściowych wartości regulowanej w zależności od nastawianych parametrów układu regulacji. Spośród różnego typu przebiegów przejściowych w zależności od wzajemnego stosunku

parametrów K , J i stałych czasowych wybiera się zazwyczaj takie, które prowadzą do określonego typu odpowiedzi układu. Związane to jest głównie z potrzebą dostosowania pracy układu do określonych wymagań, które można podzielić na dwie grupy: wierne odtwarzanie sygnału sterującego lub przeciwdziałanie zakłóceniom zewnętrznym. W naszym przypadku zasadniczym zadaniem układu regulacji jest stabilizacja temperatury termostatu niezależnie od występujących zakłóceń zewnętrznych. W tego typu zadaniach regulacji najczęściej stosuje się nastawy dające przebiegi przejściowe z 18% przeregulowaniem [95] lub spełniające t.zw. kryterium stabilności periodycznej SA [57]. Z tych dwu wymienionych kryteriów jedynie kryterium SA jest analityczne. Parametry układu regulacji, nastawione zgodnie z wymaganiami tego kryterium, zapewniają minimalne przeregulowania i małe czasy regulacji. W kryterium tym żąda się, by pierwiastek równania charakterystycznego najbliższy z lewej strony osi urojonych był rzeczywisty i miał maksymalną krotność.

W przypadku regulacji proporcjonalnej druga pochodna równania charakterystycznego /223/ przyrównana do zera daje następujące równanie

$$2T_1T_2 + K \exp(-r) = 0 \quad /242/$$

które nie może być nigdy spełnione, ponieważ zarówno stałe czasowe jak i wzmocnienie statyczne są zawsze silnie dodatnie. Na tej podstawie przyjmujemy, że równanie charakterystyczne /223/ ma co najwyżej dwukrotny pierwiastek rzeczywisty. Jego postać oraz postać wzoru na wzmocnienie K podaliśmy wzorami /227/.

W przypadku regulacji PJ trzecia pochodna równania charakterystycznego /224/ przyrównana do zera daje następujące równanie

$$6T_1T_2 + K \left(3-r - \frac{1}{J}\right) \exp(-r) = 0 \quad /243/$$

Biorąc pod uwagę fakt, że zarówno wzmocnienie K jak i stałe czaso-

we T_1 i T_2 są zawsze silnie dodatnie a r musi być ujemne, to równanie /243/ może być spełnione jedynie pod warunkiem, że

$$\frac{1}{J} > 3 + |r| \quad /244/$$

a to nie mieści się w granicach dozwolonych przez warunki stabilności asymptotycznej /226/. Na tej podstawie sądzimy, że w zakresie wartości parametrów dozwolonych przez warunki stabilności równanie /224/ może mieć co najwyżej pierwiastek trójkrotny. Zakładając zatem, że r_k jest pierwiastkiem trójkrotnym równania /224/ zapisanego w następującej postaci

$$r^3 + \frac{T_1 + T_2 / r^2}{T_1 T_2} + \frac{1 + K \exp(-r)}{T_1 T_2} r + \frac{K}{T_1 T_2 J} = 0 \quad /245/$$

to powinna zachodzić następująca zależność

$$/r - r_k/ ^3 = r^3 - 3r^2 r_k + 3r r_k^2 + r_k^3 = \quad /246/$$

Porównując współczynniki równań /245/ i /246/ otrzymamy wzory /228/ na wartości K i J zapewniające odpowiedź aperiodyczną układu regulacji proporcjonalno-całkującej.

Wyprowadzone wzory /225/ i /226/ określające zakresy dopuszczalnych wartości parametrów układu regulacji z punktu widzenia stabilności asymptotycznej układu oraz wzory /227/ i /228/ określające wartości parametrów układu regulacji zapewniających odpowiedź aperiodyczną mają charakter ogólny dla układów drugiego rzędu z opóźnieniem. Podają one analityczne zależności pomiędzy nastawianymi parametrami regulatora a danymi parametrami sterowanego obiektu.

Wyżej wyprowadzone wzory zastosujemy do skonstruowanego termostatu i regulatora temperatury, przy czym ograniczymy się do szczegółowej analizy dla przypadku, gdy temperatura termostatu zadana jest na wartość 373 K. W tej temperaturze względne stałe czasowe

wynoszą odpowiednio 555.6 i 2.7. Podstawiając te wartości do wzorów /227/ i /228/ otrzymujemy dla regulacji proporcjonalnej wzmocnienie 428 V/V, natomiast dla regulacji PJ wzmocnienie 607 V/V i względny czas zdwojenia 6.9. Nastawienie wyliczonych wartości parametrów w skonstruowanym układzie dało nam przebiegi przejściowe w przybliżeniu aperiodyczne. Czyste odpowiedzi aperiodyczne uzyskaliśmy dla parametrów minimalnie skorygowanych. Na rys. 46d pokazaliśmy zarejestrowaną odpowiedź aperiodyczną układu regulacji proporcjonalnej przy wzmocnieniu 440 V/V, natomiast na rys. 46e taką odpowiedź układu regulacji PJ przy wzmocnieniu 575 V/V i czasie zdwojenia 8.6 min. Na rys. 46c i 46g pokazane są takie same odpowiedzi dla temperatury 298 K, natomiast na rys. 46f przedstawiliśmy przykład niestabilności układu regulacji przy wzmocnieniu proporcjonalnym 880 V/V i czasie zdwojenia 0.3 min. Do chwili oznaczonej punktem A układ pracował z czasem zdwojenia 3.3 min, kiedy to zmieniliśmy ten parametr na 0.3 min. Bardzo małe zakłócenie zewnętrzne spowodowało oscylacje układu o rosnącej amplitudzie.

Drugim kryterium, częściej stosowanym w układach regulacji przeciwdziałającym zakłóceniom zewnętrznym, jest takie wymaganie obu nastawionych parametrów układu, by wytworzyły przebiegi przejściowe z 18% przeregulowaniem. Jest to kryterium nieanalityczne. Wzory na wartości optymalne parametrów regulatora przy tego typu kryteriach uzyskuje się zazwyczaj drogą modelowania układów za pomocą maszyn analogowych [57]. W przypadku rozważanego tutaj układu regulacji temperatury do orientacyjnego wyznaczenia czasu zdwojenia regulatora, przy zastosowaniu maksymalnego wzmocnienia proporcjonalnego, skorzystamy z wykonanej poprzednio charakterystyki amplitudowo-fazowej /rys. 43/. W pracy ([95] s. 101-120) wykazaliśmy, że jeśli charakterystyka amplitudowa otwartej pętli regulacji jest tak

ukształtowana, że przybiera wartość $KG/j\omega/ = 1$ na odcinku o nachyleniu równym -1 a przesunięcie fazowe przy tym jest w granicach 135° , to odpowiedź układu zamkniętego jest oscylacyjna z przeregulowaniem 18%. Z rys. 43 widać, że przesunięciu fazowemu 135° odpowiada częstotliwość 3.5 rd/min i nachylenie charakterystyki amplitudowej wynosi -1 . Wprowadzenie członu całkującego nie może zakłócić takiego przebiegu charakterystyki a zatem częstotliwość graniczna powinna być mniejsza od 0.8 rd/min, t.zn. czas zdwojenia powinien być większy od 1.3 min. Z drugiej strony przy doborze czasu zdwojenia należy dobierać wartości odpowiadające największej częstotliwości granicznej ([95], s. 121). Doświadczalnie stwierdziliśmy, że dokładnie 18% przeregulowanie otrzymuje się przy czasie zdwojenia 3.3. min i wzmacnieniu 880 V/V.

Na rys. 45 przedstawiliśmy trzy częstotliwościowe charakterystyki asymptotyczne: charakterystykę amplitudową termostatu z regulatorem proporcjonalnym o wzmacnieniu 880 V/V/krzywa a/, charakterystykę amplitudową członu całkującego z czasem zdwojenia 3.3 min i wzmacnieniem dla prądu stałego 200 V/V/krzywa b/ oraz charakterystykę amplitudową układu regulacji proporcjonalno-całkującej z parametrami zapewniającymi przebiegi przejściowe z 18% przeregulowaniem /krzywa c/.

W celu przeanalizowania dokładności działania opracowanego układu regulacji skonstruowanego kalorymetru napiszemy równanie stanu temperaturowego termostatu objętego pętlą regulacji /rys. 39/([95], s. 92)

$$T_t/j\omega/ = \frac{k_i KG_t/j\omega/G_R/j\omega/}{1+k_i KG_t/j\omega/G_R/j\omega/} T_{tz} + \frac{T_o/j\omega/G_{z1}/j\omega/}{1+k_i G_t/j\omega/G_R/j\omega/} + \frac{T_k/j\omega/G_{z2}/j\omega/}{1+k_i KG_t/j\omega/G_R/j\omega/} \quad /247/$$

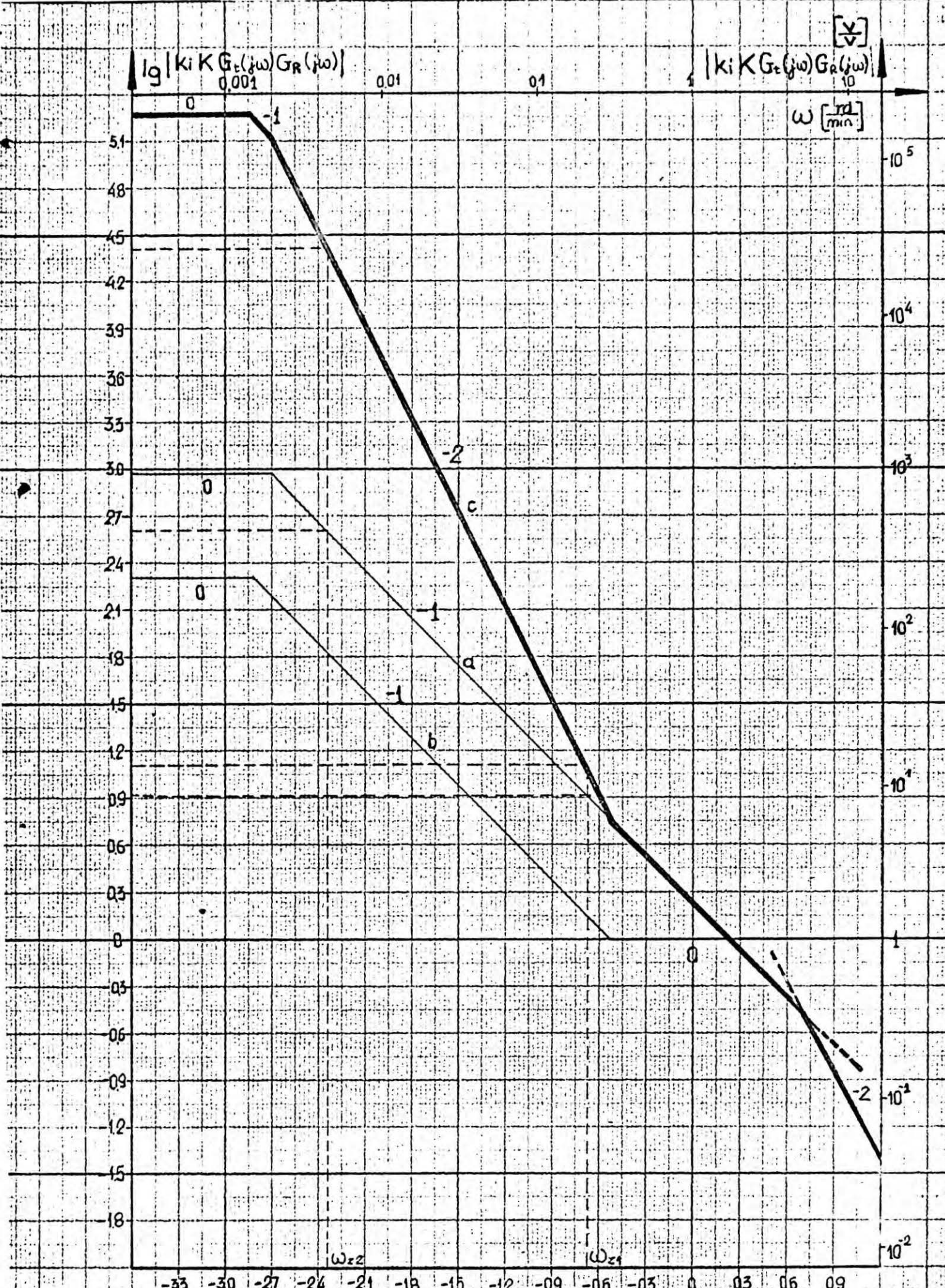
gdzie T_t jest rzeczywistą temperaturą termostatu, T_{tz} jest wartością zadaną temperatury termostatu, k_i jest wzmocnieniem członu całkującego dla prądu stałego. Poprzez podstawienie do równania /247/ $k_i G_R / j\omega = 1$ otrzymamy równanie regulacji proporcjonalnej. Na podstawie równania /247/ można stwierdzić, że na wartość temperatury składają się trzy składniki: pierwszy ściśle związany z wartością zadaną T_{tz} , drugi i trzeci określają wpływy zakłóceń wywołanych zmianami temperatury otoczenia i naczynia kalorymetrycznego.

Rozważmy teraz działanie dwóch rodzajów regulacji: P i PI w stanie ustalonym, analizując oddzielnie wpływ wartości zadanej i wpływ zakłóceń zewnętrznych. Na podstawie równania /247/ możemy napisać zależność pomiędzy wartością zadaną T_{tz} i temperaturą rzeczywistą termostatu T_t w stanie ustalonym, t.zn. gdy $\omega = 0$

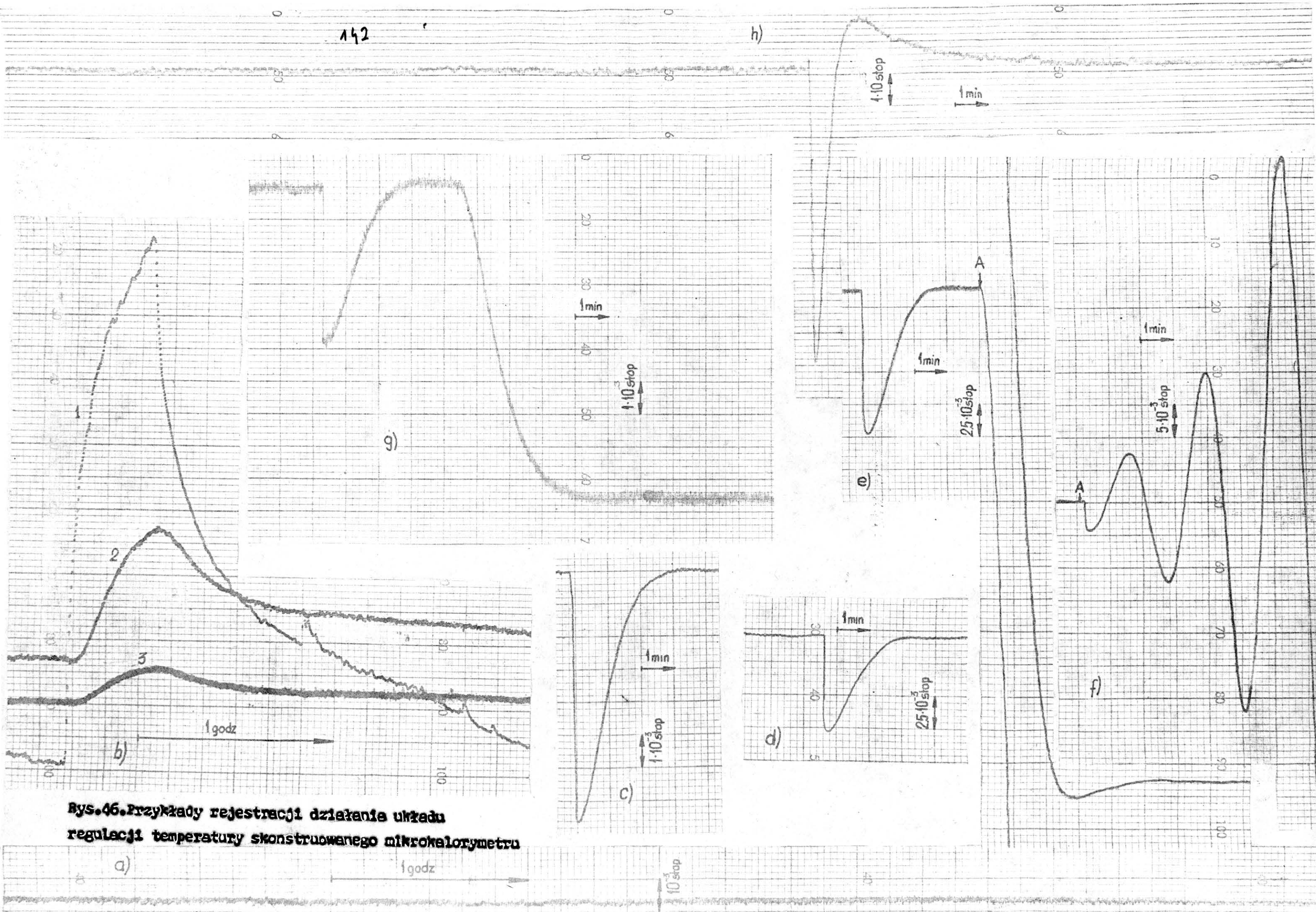
$$T_t = \frac{k_i K}{1 + K k_i} T_{tz} \quad /248/$$

Podstawiając odpowiednie wartości wzmocnień otrzymujemy, że w przypadku regulacji proporcjonalnej różnica pomiędzy wartością zadaną a rzeczywistą wynosi 0.1stop. /uchyb regulacji/, podczas gdy przy regulacji PI uchyb ten jest zmniejszony do wartości $6 \cdot 10^{-4}$ stop. Na rys. 45e w chwili oznaczonej punktem A wyłączono całkowanie. Z różnicy dwóch stanów ustalonych widać, że różnica wynosi 0.09stop, co wystarczająco dobrze się zgadza z obliczoną wyżej wartością 0.1stop.

Analizę wpływu zakłóceń zewnętrznych rozpoczniemy od ich identyfikacji. Z wartości stałej czasowej termostatu w 373 K i współczynnika wymiany ciepła z otoczeniem α_t wynika, że pojemność cieplna termostatu wynosi około 3700 cal/stop. Wynika z tego, że bardzo szybkie wydzielenie ciepła nawet rzędu 1cal spowoduje podniesienie



Rys. 46 Charakterystyka częstotliwościowe układu regulacji temp.



rys. 46. Przykłady rejestracji działania układu regulacji temperatury skonstruowanego mikrokalorymetru

temperatury termostatu jedynie o około $2 \cdot 10^{-4}$ stop. Biorąc pod uwagę fakt, że w kalorymetrze będą wydzielane dużo mniejsze efekty cieplne, zakłóceń pochodzących z tego źródła nie będziemy bliżej analizować.

Skonstruowany kalorymetr znajduje się w pokoju laboratoryjnym, w którym zainstalowano klimatyzator KW5000. Regulacja dwupołożeniowa realizowana przez klimatyzator powoduje oscylacje temperatury laboratorium wokół zadanej wartości, przeważnie 293 K. Rejestracja temperatury powietrza pozwoliła nam stwierdzić, że oscylacje te zbliżone są do postaci sinusoidalnej i mają amplitudę około 0.5 stop, oraz okres około 30 min. Niezależnie od tego typu zakłóceń, zauważono zmiany temperatury pokoju laboratoryjnego o amplitudzie około 0.8 stop i okresie około 24 godz. Wyżej wymienione oscylacje są w pewnym stopniu tłumione przez bezwładność cieplną termostatu. Wielkość tego wytłumienia może być oszacowana na podstawie znajomości transmitancji zakłóceniewej $G_{z1}/j\omega/$.

Interpretując sens fizyczny transmitancji termostatu /211/ można założyć, że druga stała czasowa τ_2 oraz czas opóźnienia t_0 związane są głównie z transportem energii cieplnej pomiędzy grzejnikiem a czujnikiem temperatury oraz własnościami dynamicznymi tych dwóch elementów termostatu. Zmiany temperatury powietrza pokoju laboratoryjnego oddziałują na termostat jako na całość. Nie popełnimy chyba zatem zbyt dużego błędu, jeżeli założymy, że w tym przypadku zasadniczą rolę odgrywa główna stała czasowa termostatu τ_{t1} i transmitancja zakłóceniewa $G_{z1}/j\omega/$ przyjmie postać następującą [95]

$$\frac{T_t/j\omega/}{T_0/j\omega/} = \frac{1}{1 + \tau_{t1} j\omega} \quad /249/$$

Przeliczając okresy omówionych wyżej zakłóceń na pulsacje kątowe znajdujemy następujące ich wartości: $\omega_{z1} = 0.209$ rd/min i

$\omega_{z2} = 4.36 \cdot 10^{-3}$ rd/min. Podstawiając te wartości oraz wartość stałej czasowej termostatu w 373 K do wzoru na moduł transmitancji /249/

$$\left| T_t / j\omega \right| = \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_t^2}} \left| T_o / j\omega \right| \quad /250/$$

otrzymujemy odpowiednie amplitudy oscylacji temperatury termostatu: $3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$ stop i 0.33 stop. W przypadku zamkniętej pętli regulacji wartości te zostaną jeszcze zmniejszone o odpowiednią wartość zgodnie z zależnością /247/, która dla zakłóceń zewnętrznych w stanie ustalonym może być zapisana następująco

$$T_t = \frac{3.2 \cdot 10^{-3}}{1 + \left| k_i K G_t / j\omega_{z1} / G_R / j\omega_{z1} \right|} + \frac{0.33}{1 + \left| k_i K G_t / j\omega_{z2} / G_R / j\omega_{z2} \right|} \quad /251/$$

Biorąc odpowiednie wartości modułów z charakterystyk z rys. 45 odpowiadające częstotliwościom ω_{z1} i ω_{z2} i podstawiając je do wzoru /251/ znajdujemy amplitudy oscylacji temperatury termostatu. Po wykonaniu obliczeń otrzymujemy następujące wartości dla regulacji proporcjonalnej $3.3 \cdot 10^{-4}$ stop i $4.2 \cdot 10^{-4}$ stop a dla regulacji PJ odpowiednio $2.5 \cdot 10^{-4}$ stop i $1.3 \cdot 10^{-5}$ stop.

Przy powyższej analizie nie braliśmy pod uwagę faktu, że zakłócenia zewnętrzne działają również na sam regulator. Nie będziemy tutaj szerzej analizować tego zagadnienia. Przedstawiamy jedynie na rys. 46b odpowiedź parametrów wyjściowych regulatora na zmianę temperatury otoczenia. Na rysunku tym krzywa 1 przedstawia przebieg temperatury płyty czołowej regulatora spowodowany zmianą temperatury pokoju /1cm odpowiada 0.8 stop/, krzywa 2 przedstawia przebieg sygnału wzmacniacza regulatora /1cm odpowiada $1 \cdot 10^{-3}$ stop/ a krzywa 3 przedstawia zmiany napięcia wyjściowego ze wzmacniacza mocy /1cm odpowiada 0.5V/. Na podstawie tego doświadczenia można założyć, że w wyniku odpowiedniej konstrukcji regulatora zewnętrzne zmiany

temperatury są wytłumione około 3200 razy, co w praktyce oznacza zupełne ich wyeliminowanie. Należy przy tym zaznaczyć, że wyżej opisane pomiary wykonaliśmy przy otwartej pętli regulatora, czujnik imitując manganinowym oporem wzorcowym a wzmacniacz mocy podłączając do zastępczego grzejnika. Na rys. 45a pokazaliśmy przebieg sygnału wzmacniacza regulatora przy normalnych warunkach pracy pokoju laboratoryjnego.

Z przedstawionej syntezy parametrycznej i jej doświadczalnej weryfikacji wynika, że w zasadzie obydwa rodzaje regulacji spełniają postawione w poprzednim paragrafie zadania, tym niemniej regulacja PJ z parametrami zapewniającymi przebiegi przejściowe z 18% przeregulowaniem jest skuteczniejsza, zwłaszcza przy zakłóceniach z maksimum widma mocy w zakresie niskich pulsacji. W niniejszej pracy szczegółowo zbadaliśmy jedynie wpływ zakłóceń o dwóch wartościach pulsacji, jednakże w przedziale między nimi zawarta jest większość możliwych przypadkowych zakłóceń pokoju laboratoryjnego. Na rys. 46h pokazaliśmy przykład pracy układu regulacji PJ w stanie ustalonym w normalnych warunkach laboratoryjnych oraz jego odpowiedź na skok jednostkowy temperatury zadanej, przy parametrach zapewniających dokładnie przebiegi przejściowe z 18% przeregulowaniem. Z przebiegu przejściowego można oszacować, że stała czasowa układu regulacji zawarta jest w granicach kilku minut, podczas gdy stała czasowa termostatu w otwartej pętli regulacji wynosi 500 minut.

3.4. Metodyka przeprowadzania pomiarów

Pomiary ciepła adsorpcji gazów na naparowanych filmach metali w skonstruowanym układzie kalometrycznym rozpoczyna się od przygotowania odpowiedniej ilości ampulek 8 /rys. 29/ zawierających

badany gaz i przylutowania ich do układu dozującego. Następnie przygotowuje się odpowiedni drut metalowy do naparowywania 6 /rys. 30/, przyspawa go do elektrod wolframowych, cały kalorymetr umieszcza się w termostacie i przylutowuje się do układu próżniowego. Po takim przygotowaniu rozpoczyna się wstępne odpompowywanie przy pomocy pompy rotacyjnej 1 /rys. 29/ a następnie przy pomocy dyfuzyjnych pomp rtęciowych 3 /rys. 29/ aż do osiągnięcia poziomu próżni rzędu 10^{-7} Tr. Z kolei część układu próżniowego odgraniczona na rys. 29 linią przerywaną wygrzewana jest przy pomocy pieca w temperaturze około 650 K, natomiast kalorymetr w tym samym czasie wygrzewany jest w temperaturze około 650 K przy pomocy termostatu kalorymetrycznego. Wygrzewanie trwa około 12-15 godzin. Następnie wygrzewa się elektrycznie włókna próżniowych sond jonizacyjnych oraz drut do naparowywania. Powyższe operacje wygrzewania części szklanych i metalowych powtarza się dwukrotnie lub trzykrotnie aż do otrzymania żądanego poziomu próżni rzędu 10^{-9} - 10^{-10} Tr. W takich warunkach rozpoczyna się naparowywanie filmu. W tym celu pomiarowe naczynie kalorymetryczne umieszcza się w naczyniu Dewara o odpowiednich rozmiarach i napełnia się je ciekłym azotem. Przestrzeń pomiędzy zewnętrznymi płaszczami 4 i naczyniami kalorymetrycznymi 1 /rys. 30/ odcina się od pomp przy pomocy kranu 12 /rys. 29/ i wprowadza się do niej hel ze zbiornika 11 /rys. 29/ aż do uzyskania ciśnienia rzędu 0.2-1 Tr. Naparowywanie przeprowadza się przepuszczając prąd elektryczny przez drut metalowy 6 /rys. 30/. W trakcie tego procesu temperaturę naczynia mierzy się przy pomocy platynowego grzejnika wzorcowego 3 /rys. 30/ wyskalowanego uprzednio w funkcji temperatury a poziom ciśnienia rejestruje się przy pomocy próżniomierza jonizacyjnego. W trakcie naparowywania temperatura termostatu ustalona jest na 393 K. Po naparowaniu filmu na-

czynnie kalorymetryczne wyjmuje się z ciekłego azotu, podnosi termostat do góry przy pomocy śruby 22 /rys. 29/ umieszczając w ten sposób kalorymetr z naporowanym filmem w temperaturze 393 K, którą przyjęto jako wystarczającą dla termicznej stabilizacji przygotowanego filmu metalu. Po odpowiednim czasie takiego starzenia temperaturę termostatu nastawia się na żadaną wartość a przez chłodnicę termostatu 24 /rys. 29/ przepuszcza się ciekły azot w celu osiągnięcia temperatury pomiarowej w jak najszybszym czasie. Przez cały czas temperatura naczyń z filmem i poziom próżni rejestrowane są w sposób ciągły. Średnio po około dwóch godzinach od zakończenia naporowywania kalorymetr znajduje się w stanie równowagi i przygotowany jest do wykonywania pomiarów. Bezpośrednim wskaźnikiem gotowości kalorymetru do pomiarów jest obserwowana stałość w czasie linii podstawowej rejestratora /rys. 31/. Parametr ten wynika bezpośrednio z równań /192/ i /193/, jeżeli spełnione są następujące założenia

$$U_w = U_{w1} - U_{w2}; q_{k1} = q_{k2} = 0, q_{c1} = \text{const}, q_{c2} = \text{const} \quad /252/$$

W takim przypadku w stanie ustalonym otrzymuje się

$$U_w^0 = k_{m1} k_w \left/ \frac{q_{c1}}{dc1} - \frac{q_{c2}}{dc2} \right/ + k_{m2} k_w \left/ \frac{q_{c2}}{dc2} - \frac{q_{c1}}{dc1} \right/ \quad /253/$$

W idealnym stanie elektrycznej i cieplnej równowagi mostka $U_w^0 = 0$.

Po uzyskaniu równowagi wprowadza się kolejno porcje gazu do kalorymetru. Jak to już wyżej wspomniano, wprowadzanie to odbywa się poprzez zbijanie kulka metalową, poruszaną przez zewnętrzny magnes, kapilar zamykających ampułki z gazem. Wprowadzenie porcji gazu do układu z naporowanym filmem związane jest z efektem cieplnym rozprężania gazu oraz powoduje wydzielenie się ciepła będącego wynikiem adsorpcji wprowadzonej porcji gazu na naporowanym filmem metalu. Efekt cieplny rozprężania jako działający na obydwa naczynia

jednocześnie jest skompensowany różnicowym połączeniem naczyń kalorymetrycznych. Zarejestrowany w funkcji czasu sygnał wyjściowy układu pomiarowego, nazywany dalej termogramem adsorpcji, odpowiada zatem wydzielaniu się mocy cieplnej q_{k1} będącej wynikiem adsorbowania się $\frac{dn_s}{dt}$ moli gazu w jednostce czasu. Zależność pomiędzy sygnałem wyjściowym U_w a mocą cieplną q_{ad} badanej reakcji adsorpcji wynika bezpośrednio z równań /192/ i /193/, z założenia /194/ oraz zależności /203/, przy czym $q_{k1} = q_a \neq 0$

$$q_a/t/ = \frac{1}{k_{k1}} \left[\tau_1 \tau_2 \frac{d^2 l_1/t/}{dt^2} + / \tau_1 + \tau_2 / \frac{dl_1/t/}{dt} + l_1/t/ \right] \quad /254/$$

Poprzez scałkowanie po czasie równania /254/ otrzymuje się wyrażenie na energię cieplną Q_a wydzielaną w procesie adsorpcji Δn_s moli gazu

$$Q_a \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{k_{k1}} \left[\tau_1 \tau_2 \frac{dl_1/t/}{dt} + / \tau_1 + \tau_2 / l_1/t/ \right] \Big|_{t_1}^{t_2} + \frac{1}{k_{k1}} \int_{t_1}^{t_2} l_1/t/dt \quad /255/$$

W przedziale czasu $\langle t_o, t_k \rangle$ wzór /255/ przyjmuje postać następującą, równoważną wyprowadzonemu w części literaturowej wzorowi /151/

$$Q_{ad} \Big|_{t_o}^{t_k} = \frac{1}{k_{k1}} \int_{t_o}^{t_k} l_1/t/dt \quad /256/$$

W celu wyznaczenia wartości liczbowych ciepła wydzielonych podczas wprowadzania kolejnych porcji gazu stosowaliśmy jedną z dwu następujących metod.

Pierwsza oparta jest na wzorze /256/. Wartość całki z wychYLENIA rejestratora l_1 w funkcji czasu wyznaczaliśmy przy pomocy podłączonego integratora Kipp BC1 /rys. 31/ lub przy pomocy mechanicznego planimetru. Otrzymywanie wartości liczbowej współczynnika k_{k1}

odbywało się poprzednio opisaną metodą impulsów wykonywanych przy pomocy układu wzorcującego /rys. 31/. Po dobraniu odpowiedniej wartości prądu przy pomocy dekady R_3 przełącznikiem P włączano go na określony okres czasu t . Zegar kwarcowy wskazywał dokładną wartość t , a na cyfrowym woltomierzu ELPO 529 odczytywano dokładną wartość spadku napięcia na grzejniku wzorcowym R_w . Dokładna wartość prądu ustalana była przy pomocy pomiaru spadku napięcia na oporniku wzorcowym klasy 0.01%. Jako źródła prądu A używano akumulatora. Czas przepływu oraz wartość prądu dobierano w taki sposób, aby otrzymany termogram wzorcowy $l_1/t/$ był podobny pod tym względem amplitudy i kształtu termogramom adsorpcji $l_1/t/$. Uwzględniając opisaną metodę wzorcowania wzór /256/ przyjmuje postać następującą

$$Q_{ad} = \frac{0.24Uit}{\int_{t_0}^{t_k} l_1/t/dt} \int_{t_0}^{t_k} l_1/t/dt \quad /257/$$

Druga metoda przez nas stosowana oparta jest na wykorzystaniu wzorów /254/ i /255/. Ułatwieniem obliczeń przy pomocy tych wzorów i otrzymanych termogramów adsorpcji było opracowanie programu na maszynę matematyczną ODRE 1204. W założeniach do programu uwzględniono, że wartość pochodnej $\left. \frac{dl_1/t/}{dt} \right|_{t=0}$ może być zadana jako równa zero lub przyjmować wartości, jakie wynikają z obliczeń. Dodatkowo przyjęto, że, szczególnie przy długich pomiarach, może zachodzić t.zw. zjawisko płynięcia zera. Do założeń programu włączono zatem możliwość automatycznej korekcji wpływu takiego płynięcia. Na podstawie wyprowadzonych wzorów i podanych założeń program w języku algol został opracowany przez dra M.Sitarskiego. W wyniku obliczeń na podstawie doświadczalnych termogramów otrzymuje się dwie wartości w funkcji czasu: moc cieplną reakcji q_a i energię cieplną reakcji Q_a w czasie $t_0 - t$.

Termodynamiczna wartość ciepła różniczkowego adsorpcji q_d może być otrzymana z pomiaru kalorymetrycznego zarówno na podstawie wyznaczenia q_a /wzór 254/, jak i Q_a/t /wzór 255/ oraz Q_a /wzór 256/. We wszystkich przypadkach niezbędna jest informacja o ilości adsorbowanych moli gazu, $\frac{dn_s}{dt}$, $\Delta n_s \Big|_{t_1}^{t_2}$ lub $\Delta n_s \Big|_{t_0}^{t_k}$. Zarówno ze względu na wspomniane poprzednio zakłócenia stanu fazy gazowej przez sondę jonizacyjną jak i stan techniki pomiarów próżniowych dostępnej nam w trakcie wykonywania niniejszej pracy, byliśmy w stanie wyznaczać w sposób wystarczająco dokładny jedynie wielkość $\Delta n_s \Big|_{t_0}^{t_k}$.

Oznaczając przez V_1 objętość ampułki z badanym gazem, przez p_1 ciśnienie równowagowe przy jej zatapianiu i przez T_1 taką temperaturę oraz przez Δp_2 zmianę ciśnienia w układzie w wyniku wprowadzenia i adsorpcji porcji gazu, V_2 objętość układu a T_2 panującą wewnątrz niego temperaturą, otrzymuje się na podstawie prawa gazów doskonałych następujący wzór na ilość zaadsorbowanych moli gazu

$$\Delta n_s \Big|_{t_0}^{t_k} = \frac{1}{R} \left/ \frac{p_1 V_1}{T_1} - \frac{\Delta p_2 V_2}{T_2} \right/ \quad /258/$$

W wykonywanych pomiarach w skonstruowanym układzie człon $\frac{\Delta p_2 V_2}{T_2}$ był około stu razy mniejszy od członu $\frac{p_1 V_1}{T_1}$. Informację tę otrzymano na podstawie testowych pomiarów zmiany ciśnienia w procesie adsorpcji wodoru na niklu, o czym będziemy dokładniej mówili w następnym rozdziale tej pracy przy opisie wykonanych doświadczeń. Z tego względu jako ilość zaadsorbowaną traktowaliśmy ilość gazu wprowadzoną do kalorymetru z naporowanym filmem. Mierzone kalorymetrycznie wartości różniczkowego ciepła adsorpcji wynikają zatem z następującego wzoru

$$q_d = \frac{Q_a}{\Delta n_s \Big|_{t_0}^{t_k}} = \frac{Q_a}{\frac{B}{R} \frac{p_1 V_1}{T_1}} \quad /259/$$

gdzie B jest stałą związaną z pomiarem ciśnienia w Tr i objętości w cm^3 , przy czym wartości Q_a wynikają ze wzoru /256/ lub /257/, ewentualnie z /255/ dla przedziału czasu $t_o - t_k$.

3.5. Dyskusja błędu metody

Na podstawie wzoru /259/ można przyjąć, że całkowity maksymalny błąd względny [63], [114] wyznaczania różniczkowego ciepła adsorpcji składa się z dwu zasadniczych członów

$$\delta \leq \delta_1 + \delta_2 \quad /260/$$

gdzie δ_1 jest błędem wyznaczania ilości zaadsorbowanego gazu, która spowodowała wydzielenie się ciepła Q_a , δ_2 jest błędem pomiaru ciepła Q_a . Wielkości te mierzone są oddzielnie i niezależnymi przyrządami, zatem oszacowanie ich wielkości przeprowadzimy niezależnie.

Na podstawie wzoru /258/ i przyjętych założeń błąd względny δ_1 związany z wyznaczaniem ilości zaadsorbowanej może być zapisany następującą nierównością

$$\delta_1 \leq \delta_V + \delta_p + \delta_T + \delta_s \quad /261/$$

gdzie błędy ze wskaźnikami V, p i T związane są odpowiednio z dokładnością wyznaczania objętości ampulek, pomiaru ciśnienia zawartego w nich gazu oraz jego temperatury, δ_s oznacza błąd związany z adsorpcją wprowadzonej porcji gazu na innych powierzchniach poza naparowanym filmem metalu.

Objętość ampulek była wyznaczana poprzez pomiar ciężaru zawartej w nich wody. Błąd przy wyznaczaniu ciężaru był zawarty poniżej 0.01% i jest do zaniedbania. W trakcie zatapiania próbek z gazem powstał jednak błąd związany z trudnością zatapiania dokładnie w miejscu kapilary, gdzie kończył się słup wody przy wzorcowaniu. Niedokładność tę szacujemy na ok. 0.1 cm^3 . Objętości wszystkich ampu-

łek miały zawsze ok. 4 cm³. Ciśnienie w ampułkach było różne w poszczególnych pomiarach. Do obliczania błędu bierzemy średnią wartość 0.6Tr. Dokładność pomiaru ciśnienia na tym poziomie przy pomocy próżniomierza McLeoda wynosiła około 0.01Tr. Zatapianie ampułek przeprowadzano w temperaturze pokojowej i takąż jej wartość przyjmowano do obliczeń. Próbne ustawianie termometru w okolicach zatapiania wskazywało podniesienie się temperatury o około 5stop. Prawdopodobnie gaz wewnątrz ampułki nagrzewał się jeszcze bardziej. Do obliczeń maksymalnego błędu przyjmujemy niedokładność wyznaczania temperatury gazu 10stop. Dodatkowe powierzchnie adsorbujące badany gaz /kulka metalowa, elektrody wolframowe, drut niklowy, szkło/ szacujemy na około 10 cm², przy czym aktywna powierzchnia niklu wynosiła zawsze około 330 cm². Na podstawie przedyskutowanych wyżej wartości mierzonych parametrów i niedokładności ich pomiaru możemy napisać wzór /261/ w następującej postaci

$$\delta_2 \leq \frac{10}{4} + \frac{1}{0.6} + \frac{1000}{295} + \frac{1000}{330} \approx 2.5 + 1.7 + 3.4 + 3.0 \approx 10\% \quad /262/$$

Znaleziona wartość 10% maksymalnego błędu względnego popełnianego przy wyznaczaniu ilości zaadsorbowanej jest stosunkowo niska w porównaniu z danymi literaturowymi [59] dla tego typu pomiarów.

Błąd popełniany przy wyznaczaniu ilości wydzielanego ciepła w procesie adsorpcji oszacujemy dla przypadku, gdy jest ono wyznaczone na podstawie zarejestrowanego doświadczalnie termogramu i wzoru /255/ dla przedziału czasu. Wartości liczbowe $t_0 - t_k$ podane w Tablicach IX, X, XI, XII, XIII zostały znalezione przy pomocy tego wzoru. Maksymalny błąd procentowy wyznaczania ciepła Q_g składa się zatem z błędu wyznaczania współczynnika $\delta_{k_{k1}}$ i błędu wyznaczania całki z termogramu

$$\delta_2 = \delta_{k_{k1}} + \delta_c$$

Współczynnik k_{k1} wyznaczany był na podstawie maksymalnego wychy-

lenia rejestratora w wyniku wydzielenia w grzejniku wzorcowym 3 /rys. 30/ określonej mocy elektrycznej

$$\frac{1}{k_{k1}} = \frac{U_g U_z}{R_{wz} l_m 4.18} \quad /264/$$

gdzie U_g jest napięciem na grzejniku, U_{wz} napięciem na 100-omowym oporniku wzorcowym klasy 0.01% a l_m jest wychyleniem rejestratora w stanie ustalonym. Dyskusję popełnianego przy tym błędu względnego przeprowadzimy na podstawie wzorcowania układu w Doświadczeniu I. Przy pomiarze napięcia woltomierzem cyfrowym ELPO V-527 rozdzielczość pomiaru wynosiła $1 \cdot 10^{-5} V$. Wartości poszczególnych napięć były następujące $U_g = 0.16820$, $U_w = 0.20765$ a wychylenie $l_m = 148$ mm, które mierzyliśmy z dokładnością do 1 mm. Maksymalny błąd wyrażony w procentach popełniany przy wyznaczaniu współczynnika k_{k1} był zatem następujący

$$\delta k_{k1} \leq \frac{1 \cdot 10^{-3}}{0.16820} + \frac{1 \cdot 10^{-3}}{0.20765} + \frac{100}{148} \approx 0.7\% \quad /265/$$

Ze wzorów /264/ i /265/ wynika, że w Doświadczeniu I otrzymaliśmy następującą wartość stałej wzorcowania

$$\frac{1}{k_{k1}} = /5,65 \pm 0.04/ \cdot 10^{-7} \text{ cal/sek mm} \quad /266/$$

Przy zdejmowaniu punktowym zarejestrowanych termogramów wychylenie rejestratora w funkcji czasu mierzyliśmy z dokładnością do 1 mm, natomiast czas na podstawie przesuwu taśmy z dokładnością 6 sek/mm. Zakładając, że operacja całkowania nie wprowadza znacznych błędów, błąd związany z rejestracją i zdejmowaniem termogramu I/7 /rys. 47/ jest następujący

$$\delta_c \leq \frac{100}{43} + \frac{100}{50} \approx 2.3\% + 2\% \quad /267/$$

Zatem maksymalny błąd popełniony przy wyznaczaniu ciepła Q_g wynosi

$$\delta_2 \leq 2.3\% + 2\% + 0,7\% \approx 5\% \quad /268/$$

Termogram I/7 odpowiada wydzieleniu energii elektrycznej

$2,14 \cdot 10^{-3}$ cal. Wartość obliczona na podstawie wzoru /59/, zarejestrowanego termogramu i wartości /266/ wynosi $2,18 \cdot 10^{-3}$ cal. W przypadku termogramu I/8 wartość wydzielonej energii cieplnej wynosi $1,75 \cdot 10^{-3}$ cal a znaleziona kalorymetrycznie $1,77 \cdot 10^{-3}$ cal. Zbieżność otrzymanych wyników z dużo większą dokładnością niż to wynika ze wzoru /268/ spowodowana jest m.in. tym, że w dyskusji błędu braliśmy dokładność 1 mm zdejmowania termogramów, natomiast w rzeczywistości w obydwu termogramach wzorcowania tę dokładność mogliśmy obniżyć do 0.2 mm.

Powracając do wzoru /260/ możemy przyjąć, że całkowity maksymalny błąd pomiarów ciepła różniczkowego adsorpcji może być zapisany następująco

$$\delta \leq 10\% + 5\% = 15\% \quad /269/$$

Powyższa dyskusja i otrzymany zakres maksymalnego błędu procentowego dotyczą t.zw. błędu lub uchybu ustalonego [82]. Jak to już wyżej powiedzieliśmy, wszystkie wartości podawane przez nas w Tablicach wyznaczane były tylko w takich warunkach. Na wykresach natomiast podajemy przebiegi mierzonych wielkości energii Q_a i mocy q_a w funkcji czasu. Pomiar przebiegów przejściowych związany jest z t.zw. błędem dynamicznym. Lokalnie błędy dynamiczne mogą mieć nawet duże wartości, ale ich wpływ na końcową wartość mierzonego ciepła nie przewyższa błędu /269/. Niżej przedyskutujemy pewne parametry mające wpływ na wielkość przeregulowań dynamicznych. Podstawowym zagadnieniem jest częstotliwościowe pasmo przenoszenia sygnałów przez układ [57], w naszym przypadku przez kalorymetr wraz z układem pomiarowym. Z rys. 35, 36, 37 i Tablicy IV wynika, że zakres częstotliwości, w którym mogła być wykonana charakterystyka dynamiczna naczyń kalorymetrycznych, jest następujący: $0 < \omega < 0,7 \text{rd/sek}$. Zgodnie z zasadami stosowanymi w układach pomia-

rowych i regulacyjnych [57], [82] można przyjąć, że skonstruowany kalorymetr będzie przynosił bez zniekształceń sygnały wejściowe mocy cieplnej jedynie w tym przypadku, gdy ich pasmo częstotliwościowe będzie zawarte w przedziale około stu razy mniejszym, t.zn. $0 < \omega < 0.007 \text{rd/sek}$. W przypadku procesów badanych w ramach niniejszej pracy dotyczyłoby to np. powolnej sorpcji gazu przez metal.

W zasadzie częstotliwościowe pasmo przenoszenia danego układu pomiarowego może być rozszerzone a dokonuje się tego na różnych drogach [107]. W tej pracy rejestrowaliśmy termogramy adsorpcji $1/t/$ zakłócone dynamiką kalorymetru a następnie przy pomocy wzorów /254/ i /255/ oraz wyznaczonych wartości stałych czasowych i programu na maszynę matematyczną wyliczyliśmy rzeczywiste wartości mocy $q_a/t/$ i energii cieplnej $Q_q/t/$ w funkcji czasu. Taka kompensacja tłumienia sygnału wejściowego przez kalorymetr może być realizowana jedynie w przedziale częstotliwości, w którym zostały wyznaczone własności dynamiczne kalorymetru. Oznacza to, że bardzo szybkie zmiany mocy cieplnej, których pasmo częstotliwościowe przekracza pulsację 0.7rd/sek mogą być wyznaczane błędnie, pomimo stosowanej kompensacji.

W związku z powyższymi uwagami oraz z faktem, że nie zawsze dynamika badanego procesu jest znana a priori i dokładność wyznaczania stałych czasowych jest ograniczona podobnie jak zdejmowanie punktowe zarejestrowanych termogramów, szczególnie szybkozmiennych, celowe jest w wielu pomiarach jedynie częściowe kompensowanie dynamiki kalorymetru. Skompensowanie np. jedynie głównej stałej czasowej, w całości lub częściowo, powoduje pewne wytłumienie sygnału wejściowego w momentach jego najszybszych zmian oraz pewne opóźnienie odpowiedzi, ale z drugiej strony nie wprowadza kłopotliwych przeregulowań a zbliża obserwowany przebieg sygnału wyjściowego do rzeczywistej dynamiki badanego procesu.

Potwierdzeniem tych rozważań są przebiegi w czasie $q_{ad}/t/$ przedstawione graficznie na rys. 47, 49, 51 i 56.

Tytułem przykładu na termogramach I/7 i I/8 /rys. 47/ cienkimi gwiazdkami zaznaczono moc cieplną wydzielaną w naczyniu kalorymetrycznym obliczoną na podstawie wzoru /254/ z wartościami stałych czasu 57,7 sek i 8,2 sek wyznaczonymi metodą częstotliwościową /rys. 36/. Cienkimi kropkami zaznaczono tę samą moc cieplną, ale obliczoną z częściową kompensacją jedynie głównej stałej czasowej /45 sek/. Grubszymi gwiazdkami i liniami zaznaczono odpowiednie energie cieplne. Na omawianych termogramach linią ciągłą zaznaczono rzeczywisty przebieg mocy elektrycznej cieplnej wydzielonej w naczyniu kalorymetrycznym. Analiza przedstawionych graficznie wartości wykazuje, że przy bardzo szybkim wydzielaniu mocy cieplnej obserwuje się przeregulowania rzędu 20% przy jej wyznaczeniu z pełną kompensacją dwóch stałych czasowych. Z kolei przy tylko częściowej kompensacji obserwuje się tłumienie rzędu 10% i minimalne przedłużenie odpowiedzi układu w stosunku do sygnału wejściowego. Należy zauważyć, że zarówno przeregulowania jak i tłumienia nie mają żadnego wpływu na zmierzoną końcową wartość energii cieplnej wydzielonej w naczyniu kalorymetrycznym.

Przykładem dobrego spełnienia omawianych wyżej zależności pomiędzy dynamiką badanego procesu i skonstruowanego kalorymetru są pomiary adsorpcji wodoru na niklu w temperaturze 373 K przeprowadzone w ramach Doświadczenia V i przedstawione graficznie na rys. 56. Na rysunku tym cienkimi liniami zaznaczono moc cieplną $q_g/t/$ wydzielaną w procesie adsorpcji obliczoną opisaną wyżej metodą a grubszymi liniami zarejestrowane termogramy.

Opis konstrukcji i działanie skonstruowanego mikrokalorymetru zawarty w tym rozdziale wraz z przykładowymi termogramami adsorpcji H_2 na niklu przedstawiony był na III Międzynarodowej Konferencji Termodynamiki Chemicznej w Baden k/Wiednia w 1973 r. [94].

4. ZASTOSOWANIA SKONSTRUOWANEGO MIKROKALORYMETRU

4.1. Pomiary ciepła adsorpcji wodoru na niklu w temperaturze 298 K

Adsorpcja wodoru na filmach niklu była często badana metodą kalorymetryczną. Pomimo dużych rozbieżności pomiędzy wynikami otrzymanymi przez poszczególnych autorów, można w pewnym stopniu przewidzieć kierunek zmian mierzonej wielkości na podstawie znajomości warunków przygotowywania filmu. Z powyższych względów pomiary ciepła adsorpcji wodoru w temperaturze 298 K na naporowanych filmach niklu traktować będziemy jako sprawdzenie poprawności działania skonstruowanego mikrokalorymetru.

W temperaturze 298 K wykonaliśmy trzy serie pomiarowe, które oznaczyliśmy nazwami: Doświadczenie I, II, IV, przy czym wartości wskaźników wynikają z rzeczywistej kolejności przeprowadzania pomiarów. Do naporowania filmów używaliśmy spektralnie czysty drut niklowy Matthey and Johnson o średnicy 0.5 mm. Dozowany wodór był spektralnie czysty i czyszczony poprzez dyfuzję przez filtr palladowy.

Doświadczenie I

Na rys. 46 przedstawiliśmy w funkcji czasu temperaturę ścianki naczynia pomiarowego i ciśnienia fazy gazowej w trakcie naporowywania filmu oraz jego starzenia aż do momentu rozpoczęcia pomiarów kalorymetrycznych. Te dwa parametry przyjęliśmy jako podstawę do opisu warunków przygotowywania filmów. Na rys. 46 można zauważyć, że w trakcie podnoszenia temperatury naczynia z naporowanym filmem, w celu wykonania jego termicznej stabilizacji, zarejestrowano dwa krótkotrwałe przyrosty ciśnienia odpowiadające temperaturom ok. 270 K i 370 K. Na rys. 47 przedstawiliśmy termogramy adsorpcji otrzymane w tej serii pomiarowej. Na omawianym rysunku zaznaczono

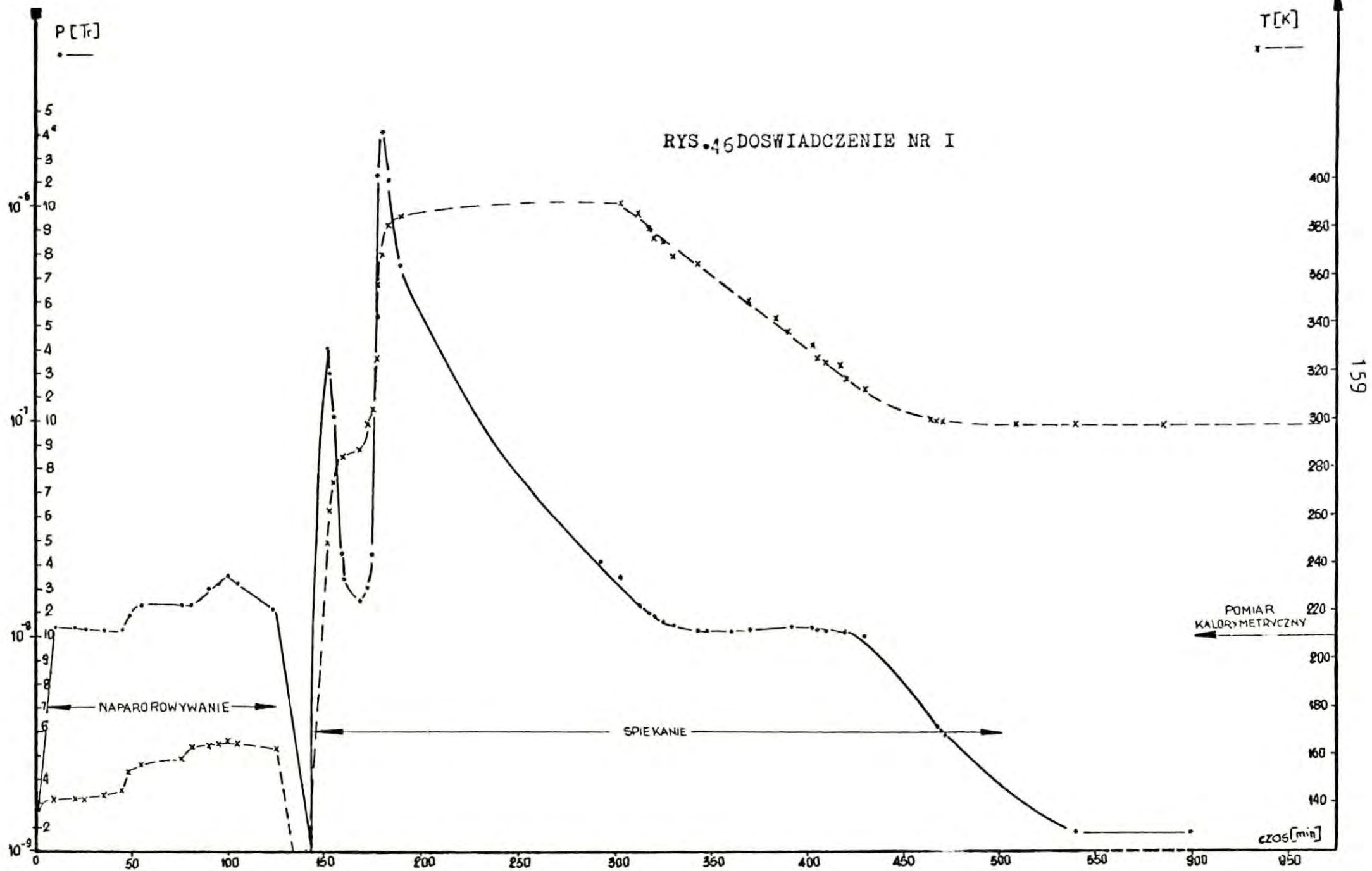
również wartości obliczone przy pomocy maszyny cyfrowej, przy czym grubszymi kropkami oznaczyliśmy wartości energii cieplnej obliczone na podstawie wzoru /255/ a cieńszymi kropkami wartości mocy cieplnej q_d obliczone na podstawie wzoru /254/. W Tablicy IX podaliśmy końcowe wartości liczbowe. W trakcie pomiaru kalorymetrycznego próżniowa sonda jonizacyjna była wyłączona. Włączyliśmy ją dopiero po zakończeniu wprowadzania wodoru do układu, stwierdzając, że

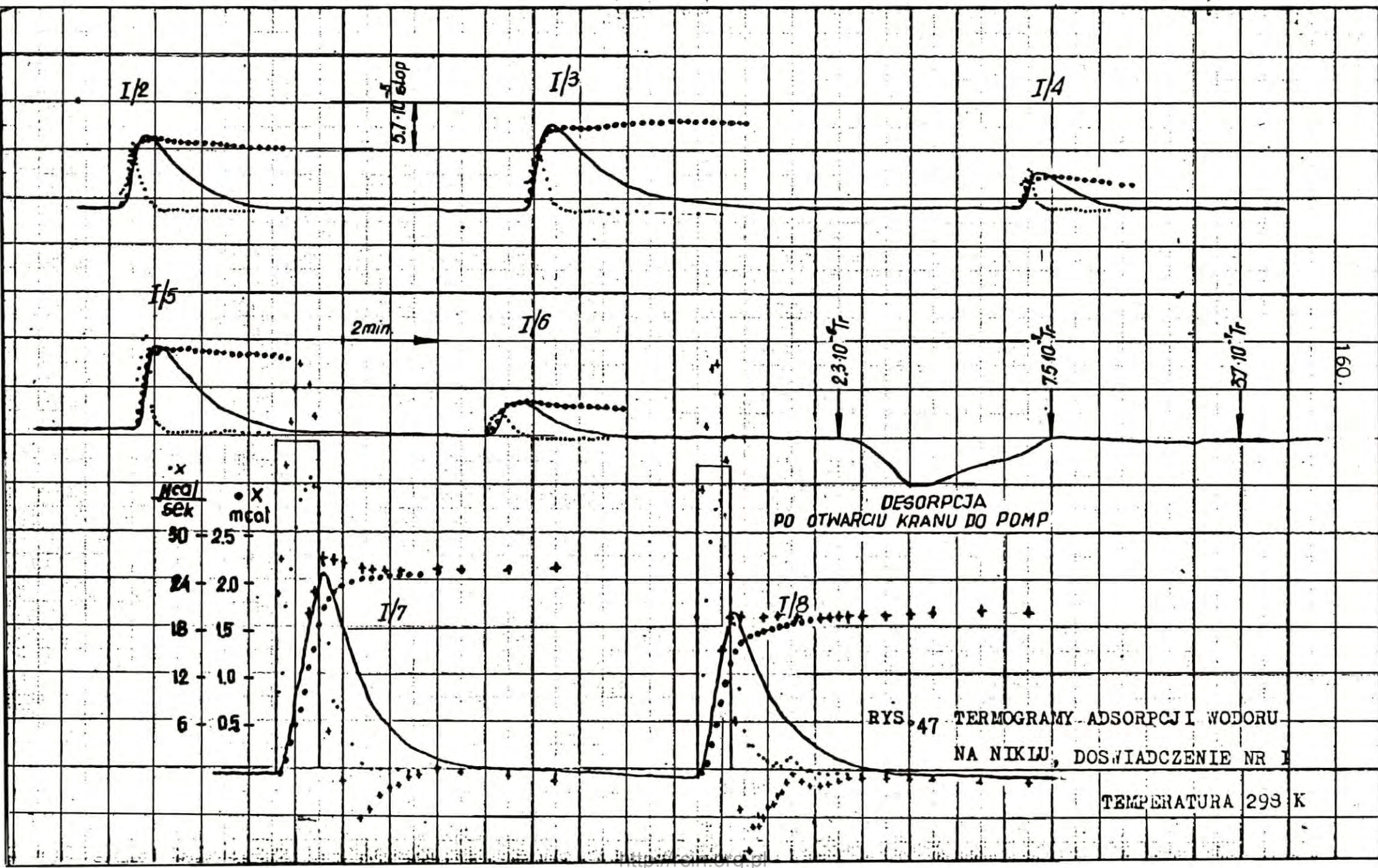
TABLICA IX

Wyniki pomiarów w temperaturze 298 K ciepła adsorpcji wodoru na naporowanych filmach niklu: 1/ o powierzchni geometrycznej 90cm^2 i grubości ok. 500 \AA /Doświadczenie I/, 2/ o powierzchni geometrycznej 87 cm^2 i grubości około 450 \AA /Doświadczenie II/

Nr próbki	Δn_s [nmol]	Q_{ad} [mcal]	q_d [kcalmol ⁻¹]	n_p [10 ¹⁵ cząst.H ₂ /cm ²]	Uwagi
I/1	43.1	-	-	0.08	defekt rejestru.
I/2	36,4	0.622	17.1	0.14	
I/3	59.2	0.936	15.8	0.25	
I/4	15.0	0.242	16.1	0.28	
I/5	53.5	0.759	14.2	0.37	
I/6	21.0	0.290	13.8	0.41	
I/7	-	-	-	-	wzorcowanie
I/8	-	-	-	-	
II/1	292	7.24	24.8	0.91	
II/2	38.8	0.707	18.2	1.03	
II/3	48.9	0.767	15.7	1.18	
II/4	70.9	1.05	14.8	1.40	

ciśnienie w kalorymetrze wynosiło około $2 \cdot 10^{-6} \text{ Tr}$ a po otwarciu zaworu do pomp zaobserwowano jego spadek do wartości około $3 \cdot 10^{-7} \text{ Tr}$,





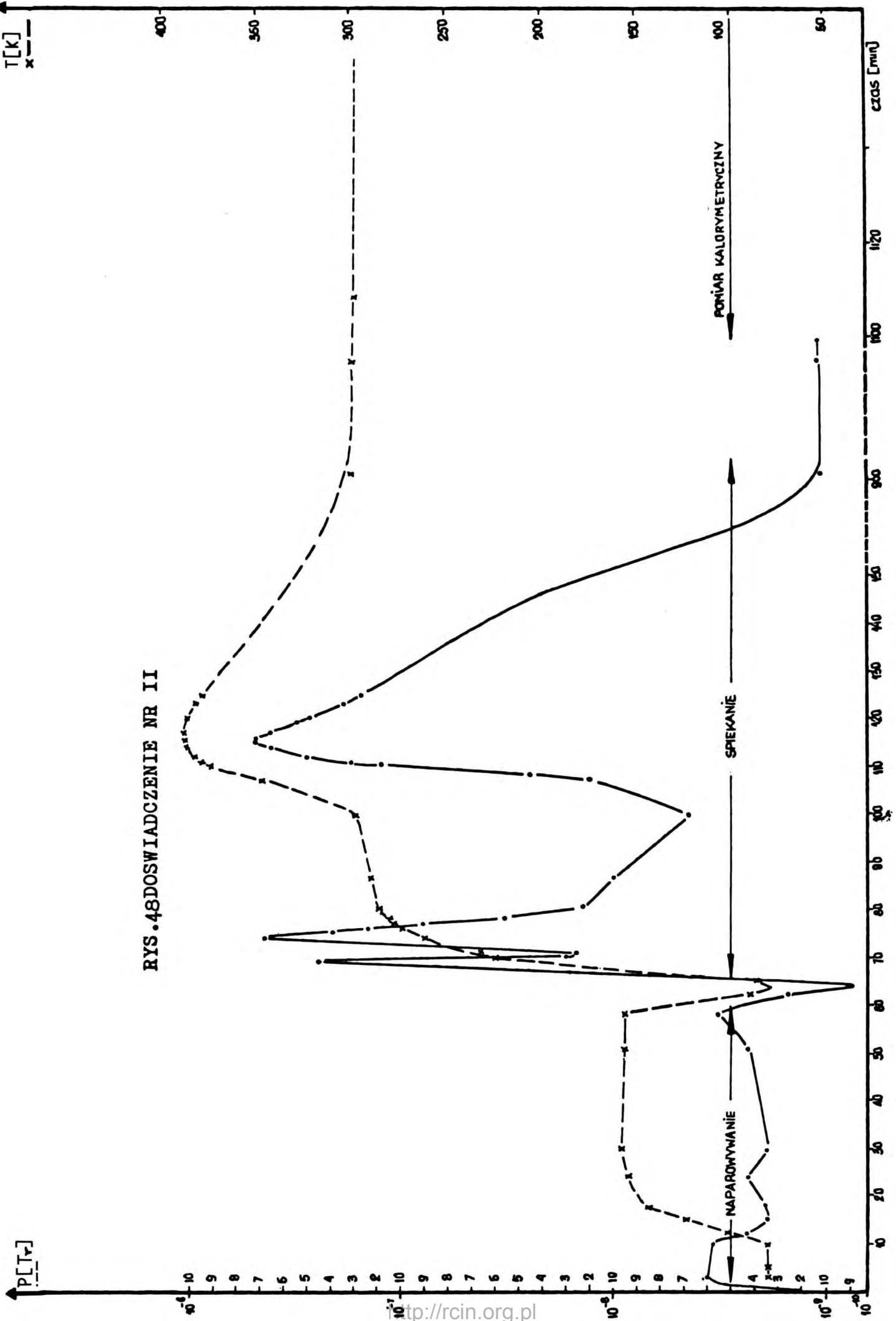
przy czym w przedziale $2 \cdot 10^{-6}$ - $7 \cdot 10^{-7}$ Tr zarejestrowano obniżenie temperatury naczynia pomiarowego, które prawdopodobnie odpowiadało desorpcji wodoru.

Doświadczenie II

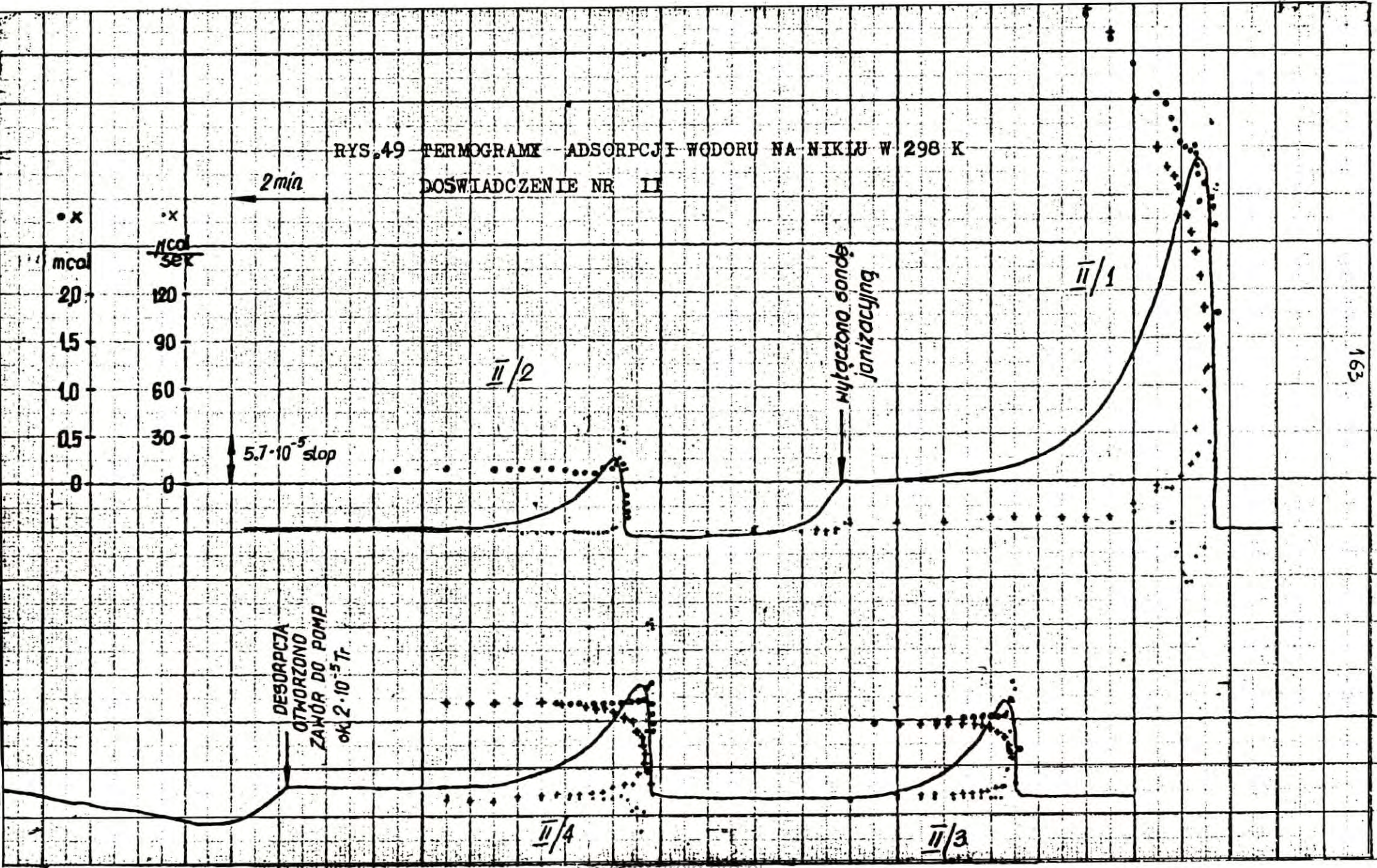
Warunki przygotowywania filmu niklu przedstawiliśmy graficznie na rys. 48. Na wykresie widać, że w trakcie starzenia filmu zaobserwowano trzy przyrosty ciśnienia, pomimo że próżnia przy naporowaniu była lepsza niż w poprzedniej serii pomiarowej. Dodatkowy wzrost ciśnienia odpowiada temperaturze około 200 K. Na rys. 49 pokazaliśmy termogramy zarejestrowane w trakcie pomiaru kalorymetrycznego. Odpowiednie wartości liczbowe podane są w Tablicy IX. Termogram II/1 odpowiada adsorpcji porcji wodoru wprowadzonej do układu przy żarzącej się sondzie jonizacyjnej. Zarówno z kształtu zarejestrowanego termogramu, jak i ze znalezionych wartości liczbowych wynika, że żarząca się sonda jonizacyjna ma wpływ na kształt termogramów adsorpcji. Przy wprowadzaniu dalszych porcji wodoru sondę wyłączono i odcięto zaworem szklanym. Obok wymienionych poprzednio wartości ciepła i mocy cieplnej, na rys. 49 zaznaczono krzyżykami /grubszymi dla energii i cieńszymi dla mocy/ wartości obliczone na Odrze 1204 na podstawie wzorów /254/ i /255/.

Doświadczenie IV

Do kolejnego pomiaru w temperaturze 298 K przygotowaliśmy próbki z wodorem zakończone wyjątkowo cienkimi kapilarami. Warunki przygotowywania filmu niklu przedstawiono na rys. 50. Mały trzeci przyrost ciśnienia wywołany jest prawdopodobnie przypadkowym zewnętrznym zakłóceniem temperatury ścianki naczynia z filmem a nie obecnością dodatkowej fazy gazowej. Otrzymane w tej serii pomiarowej termogramy adsorpcji przedstawione są na rys. 51 a końcowe wartości liczbowe w Tablicy X. Oznaczenia wartości liczbowych znalezio-

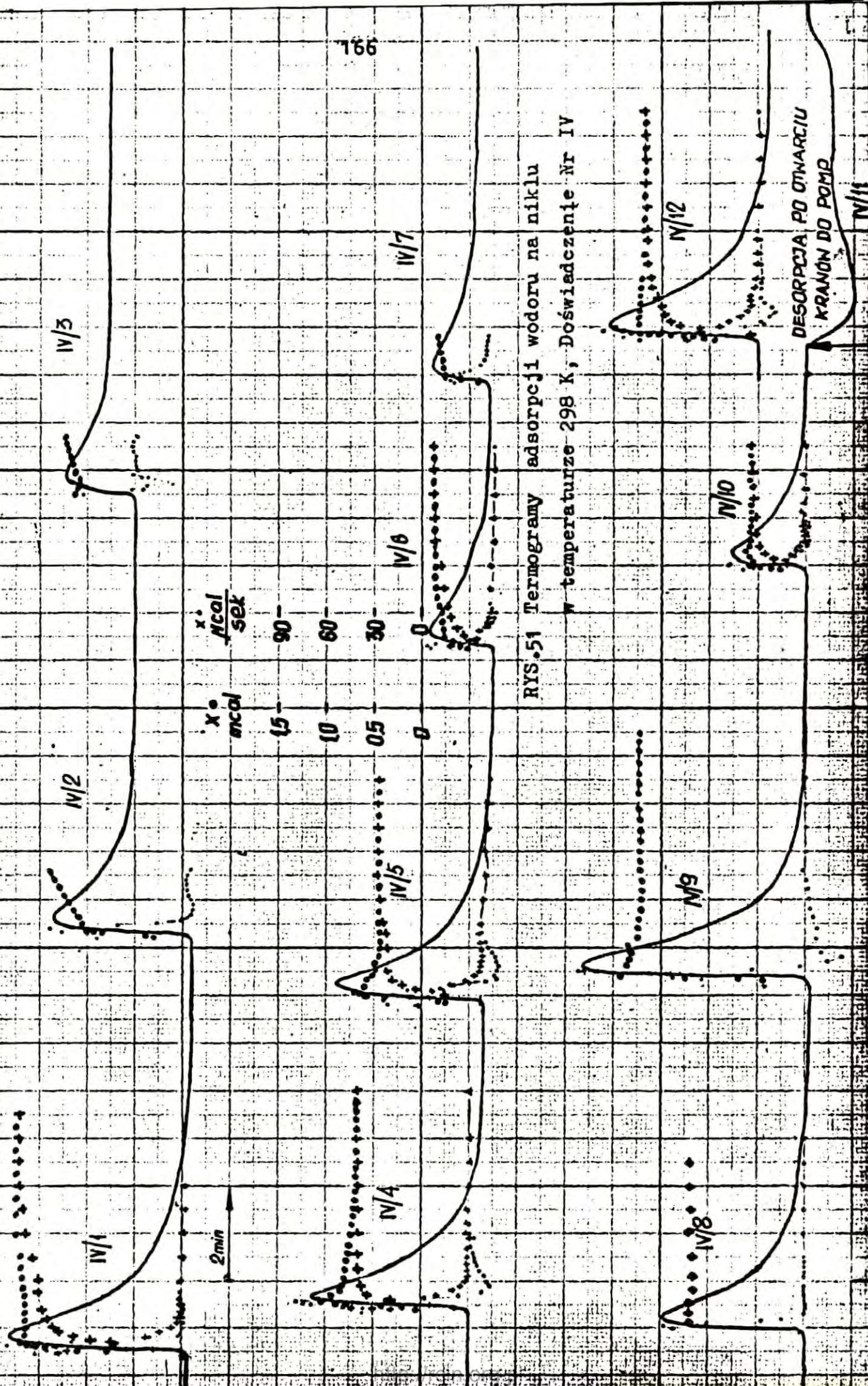


RYS. 49 TERMOGRAMY ADSORPCJI WODORU NA NIKLU W 298 K
 DOSWIADCZENIE NR II



nych przy pomocy maszyny cyfrowej są takie same jak w Doświadczeniu II.

W celu porównania otrzymanych przez nas wartości liczbowych różniczkowego ciepła adsorpcji z danymi literaturowymi należało określić rzeczywiste pokrycie powierzchni niklu zaadsorbowanym wodorem. Nie mogliśmy określić tego parametru jedynie na podstawie przeprowadzonych dotychczas pomiarów. Nie dysponowaliśmy żadną metodą wyznaczania powierzchni adsorbenta, która mogłaby być bezpośrednio sprzężona z mikrokalorymetrem. Z tych względów wykonaliśmy oddzielnie dwa pomiary powierzchni filmu metodą BET przystosowaną do pomiaru małych powierzchni, przy czym jako adsorbat został użyty krypton. Warunki temperaturowe przygotowywania filmów oraz ich grubość były takie same jak w pomiarach kalorymetrycznych. Poziom próżni zawarty był w granicach 10^{-7} - 10^{-6} Tr. Uzyskano dwie wartości współczynnika szorstkości 3.5 i 3.8. Do uzyskania wartości gęstości powierzchniowej n_p przyjęto współczynnik 3.7 dla wszystkich filmów przygotowanych i badanych w ramach niniejszej pracy



RYS.51 Termogramy adsorpcji wodoru na niklu w temperaturze 298 K, Doświadczenie Nr IV

DESORPCJA PO OTWARCIU KRANÓW DO POMP

TABLICA X

Wyniki pomiarów w temperaturze 298 K ciepła adsorpcji wodoru na naporowanym filmie niklu o powierzchni geometrycznej 85cm^2 i grubości ok. 450 \AA /Doświadczenie IV/

Nr próbki	Δn_s [nmol]	Q_{ad} [mcal]	q_d [kcalmol ⁻¹]	n_p [10 ¹⁵ cz.H ₂ cm ⁻²]	UWAGI
IV/1	115	1.75	15.2	0.22	
IV/2	87.9	1.38 ^x	15.7	0.39	^x ciepło wydzielone przez pierwsze 60 sek
IV/3	51.5	0.71 ^x	13.8	0.49	
IV/4	96.0	1.19	12.4	0.67	
IV/5	94.1	1.11	11.8.	0.85	
IV/6	56.9	0.61	10.8	0.96	
IV/7	51.4	0.54 ^x	10.5	1.06	
IV/8	100	1.09	10.9	1.26	
IV/9	120	1.78	14.8	1.49	
IV/10	47.1	0.58	12.2	1.58	
IV/12	85.5	1.18	13.8		

4.2. Pomiary ciepła adsorpcji wodoru na czystym filmie niklu w temperaturze 373 K.

Na podstawie literaturowych informacji dotyczących adsorpcji wodoru w temperaturze 373 K [49] można było przypuszczać, że adsorpcja wodoru na niklu w tej temperaturze i przy niskich ciśnieniach jest mniejsza niż w temperaturze 298 K. Z tego powodu obok małych porcji wodoru przygotowaliśmy również porcje kilkakrotnie większe i wykonaliśmy dwie serie pomiarowe oznaczone w opisie nazwami: Doświadczenie III i V.

Doświadczenie III

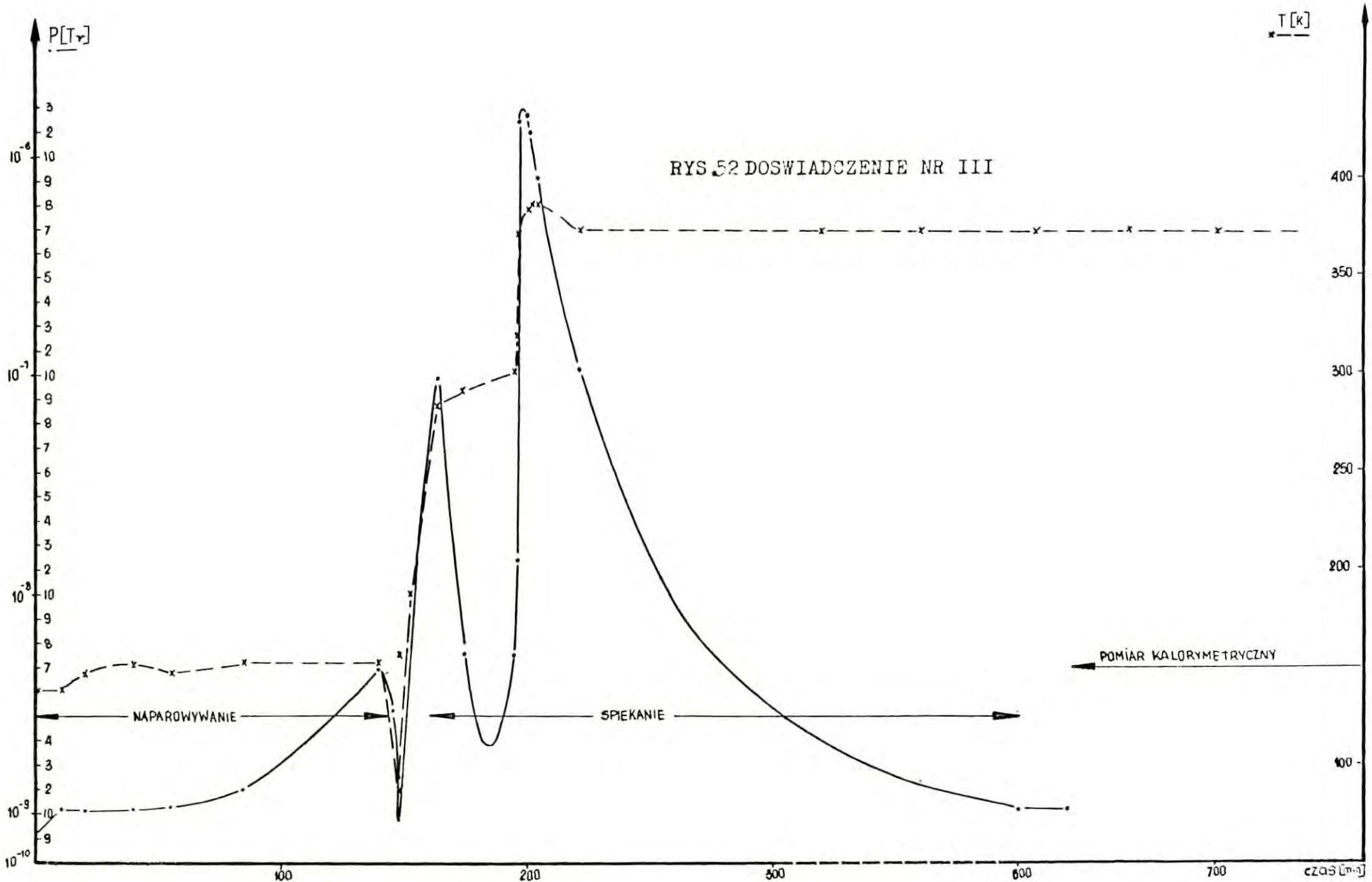
Warunki przygotowania filmu starano się zachować takie same jak w przypadku poprzednio opisanych pomiarów. Temperaturę ścianki naczyń i ciśnienie fazy gazowej w funkcji czasu pokazano na rys. 52. Otrzymane termogramy adsorpcji, przerysowane z taśmy i zmniejszone, pokazano na rys. 53 a odpowiednie wartości liczbowe podano w Tablicy XI. Z rys. 53 wynika, że otrzymane termogramy w zasadniczy sposób różnią się od podobnych termogramów w temperaturze 298 K. W temperaturze 373 K, obserwuje się trzy etapy oddziaływania wodoru z naporowanym filmem niklu: bardzo szybki efekt egzotermiczny, następnie efekt endotermiczny, po którym z kolei występuje powolny, ale o dużej wartości efekt egzotermiczny. Należy tutaj zaznaczyć, że bez spełnienia omawianych w poprzednim rozdziale warunków temperaturowych termostatu tego typu efekty w kalorymetrze typu Beecka nie mogłyby być zmierzone. Stałość temperatury termostatu jest tutaj zasadniczym parametrem, ponieważ drugi efekt egzotermiczny jest stosunkowo powolny i kończy się dopiero w granicach 40-70 minut.

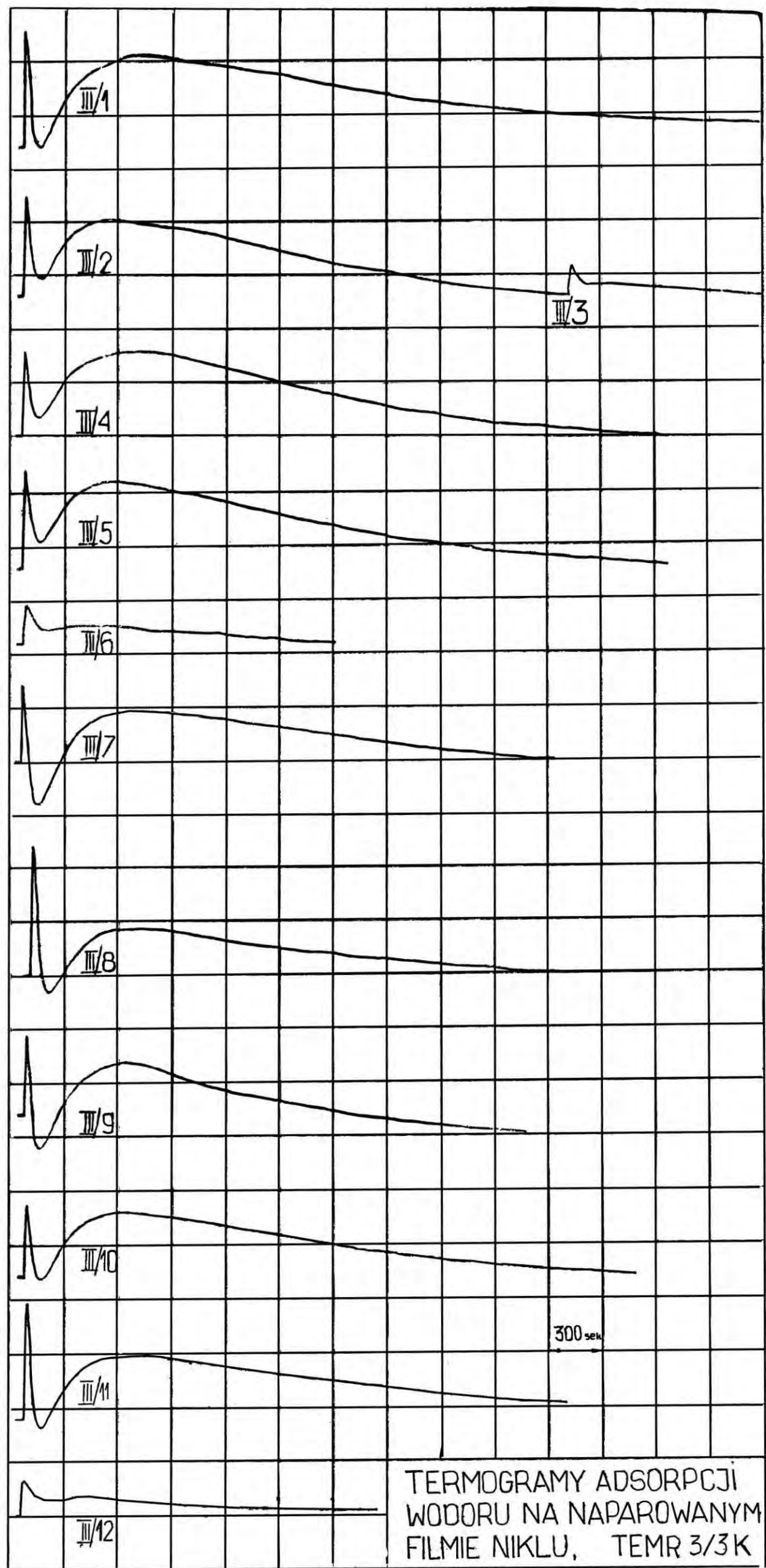
W Tablicy XI podaliśmy dwie wartości zmierzonej energii cieplnej Q_{ad}^p i Q_{ad}^c oraz dwie wartości różniczkowego ciepła adsorpcji q_d^p i q_d^c . Odpowiednie wielkości ze wskaźnikiem p odnoszą się do pierwszego egzotermicznego efektu a czas jego trwania przyjęto 30 sek. Wielkości ze wskaźnikiem c odnoszą się do całkowitego efektu cieplnego.

Po zakończeniu adsorpcji włączony na chwilę próżniomierz wskazał próżnię rzędu 10^{-4} - 10^{-5} Tr a po otwarciu zaworu do pomp stwierdzono powolny proces desorpcji.

Doświadczenie V

W niniejszym doświadczeniu użyliśmy porcji wodoru około trzykrotnie mniejszych niż w doświadczeniu III. Podobnie jak w poprzednich pomiarach warunki przygotowania filmu, przedstawione są na rys. 54





Rys. 53

TABLICA XI

Wyniki pomiarów w temperaturze 373 K ciepła adsorpcji wodoru
na naporowanym filmie niklu o powierzchni geometrycznej 85cm^2
i grubości około 540 \AA /Doświadczenie III/

Nr próbki	Δn_s [nmol]	Q_{ad}^p [mcal]	q_{ad}^p [kcalmol ⁻¹]	Q_{ad}^c [mcal]	q_{ad}^c [kcalmol ⁻¹]	n_p [10 ¹⁵ cz.H ₂ cm ⁻²]	Uwagi
III/1	582	9.96	17.1	192	331	1.11	
III/2	552	7.02	12.7	141	256	2.16	
III/3	90.8	2.05	22.6	9.46	104	2.34	
III/4	562	5.93	10.6	169	301	3.41	
III/5	995	6.89	12.7	172	318	4.45	
III/6	139	3.00	21.6	22.7	164	4.72	
III/7	554	2.93	5.3	81.5	147	5.78	
III/8	674	7.73	11.5	76.9	114	7.07	
III/9	605	3.55	5.9	68,9	114	8.23	
III/10	574	3.80	6.6	120	210	9.32	
III/11	576	6.34	11.0	107	185	10.4	
III/12	126	2.87	22.7	226	179	10.7	

Otrzymane termogramy pokazaliśmy na rys. 55 a wartości liczbowe w Tablicy XII. Na otrzymanych termogramach zaznaczono również ciśnienie fazy gazowej. Do pomiaru ciśnienia zastosowano próżniomierz jonizacyjny z prądem emisji $5 \cdot 10^{-5} \text{ A}$, co gwarantowało minimalne zakłócenia fazy gazowej. Linia cieńszą przedstawiono moc cieplną wydzielaną w procesie adsorpcji, która została obliczona na podstawie termogramu przy pomocy wzoru /254/ i maszyny cyfrowej.

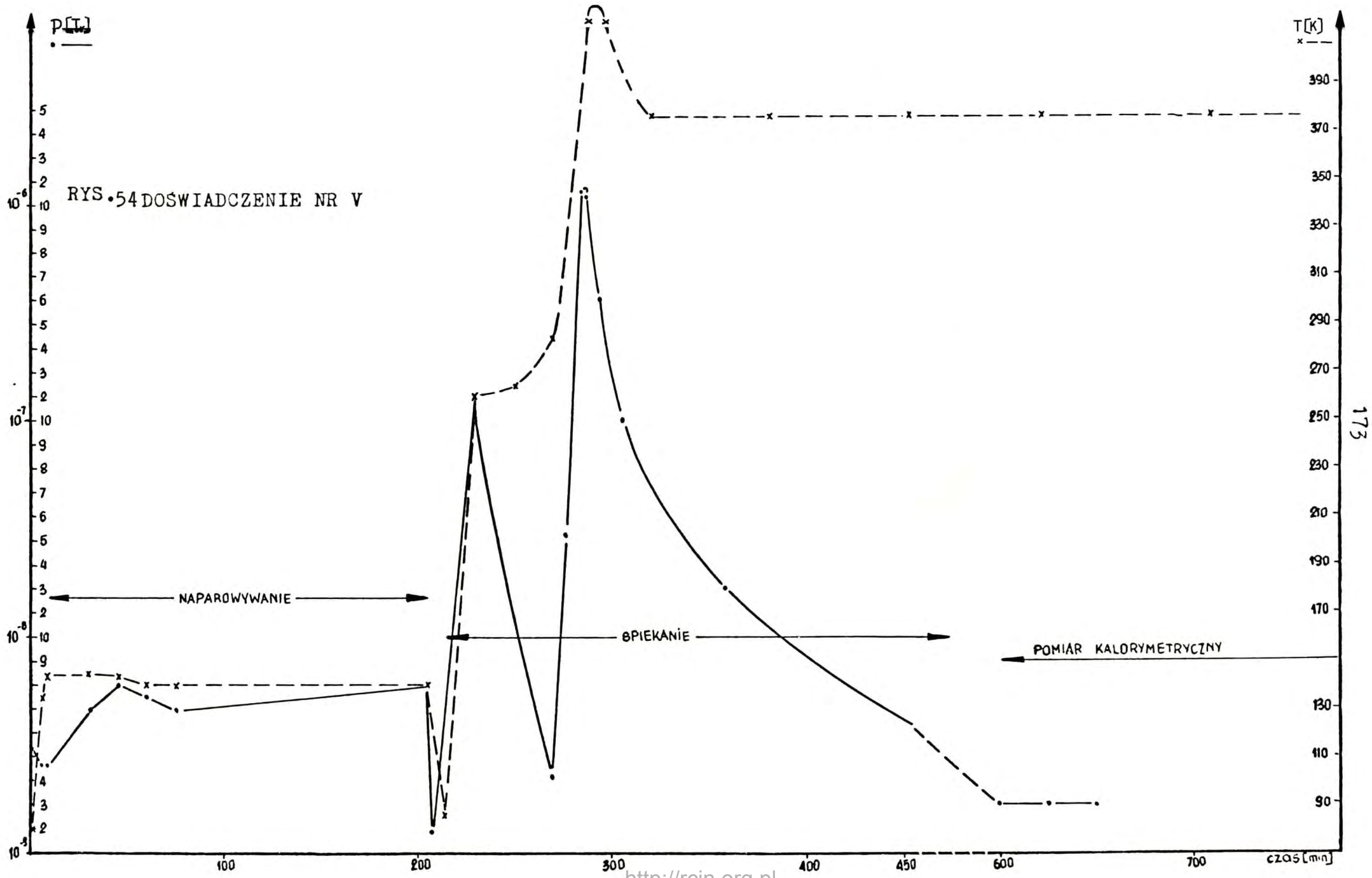
Po zakończeniu dozowania gazu otworzyliśmy zawór do pomp i stwierdziliśmy, że część wodoru była odpompowywana a układ pomiarowy zarejestrował powolny efekt endotermiczny.

4.3. Pomiary ciepła adsorpcji w układzie Ni-H₂S-H₂ w temperaturze 373 K.

Doświadczenie VI

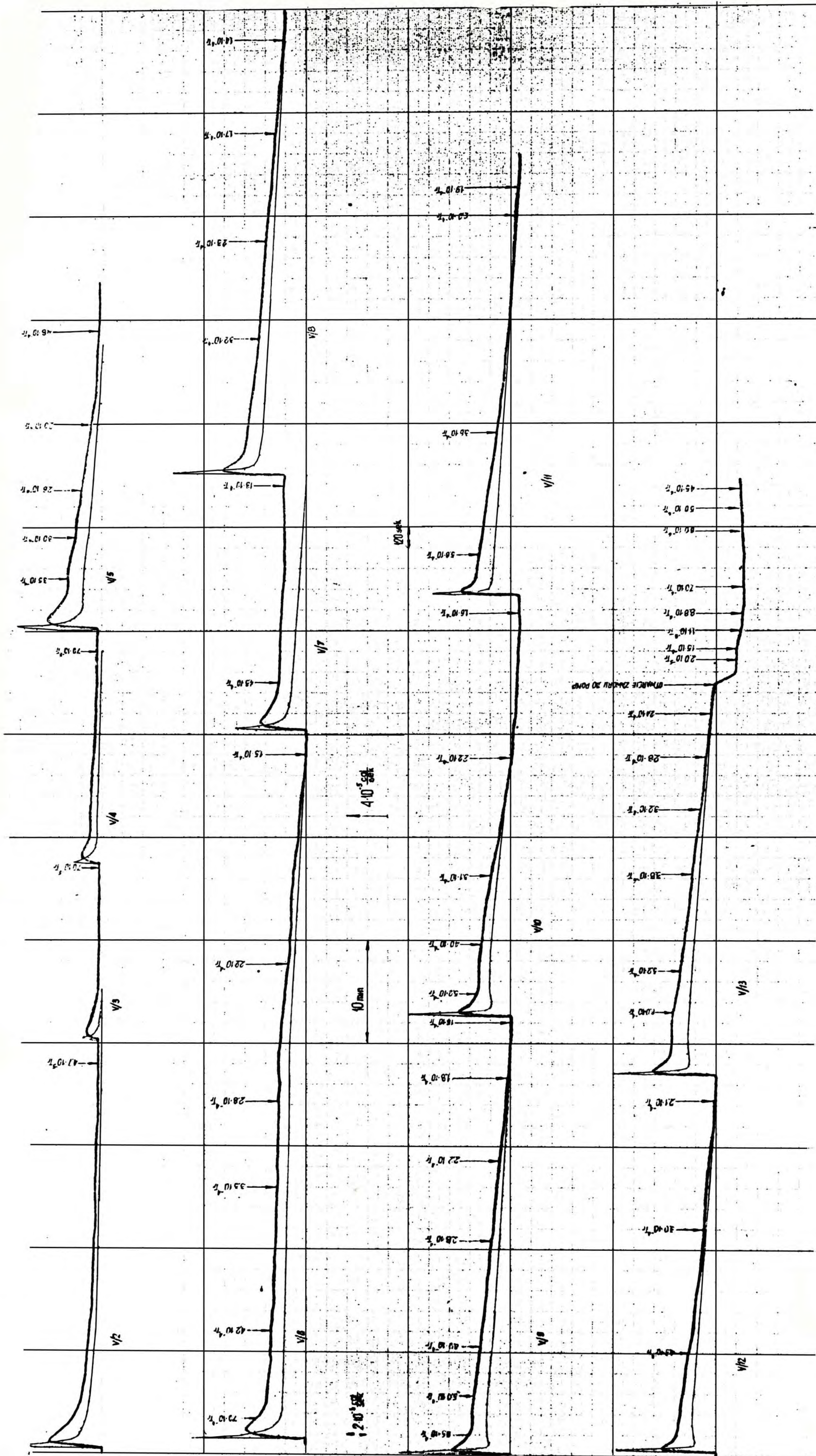
Stwierdzony przez Szymerską i Palczewską [121] wpływ siarkowodoru na mechanizm adsorpcji wodoru na niklu wydawał się być ciekawym efektem do zbadania metodą kalorymetryczną i do sprawdzenia działania skonstruowanego kalorymetru w tego typu pomiarach, szczególnie po otrzymaniu w temperaturze 373 K termogramów adsorpcji różniących się od termogramów znanych w literaturze i obserwowanych w naszych pomiarach w temperaturze 298 K. W celu wykonania tych pomiarów przeprowadziliśmy zmiany w konstrukcji doprowadzeń badanych gazów do kalorymetru. Zmiany te polegają na tym, że wykonaliśmy dodatkowe, bezpośrednie doprowadzenie siarkowodoru /rys. 56/ do kalorymetrycznego naczynia pomiarowego z naporowanym filmem niklu. Warunki przygotowywania filmu przedstawione są graficznie na rys. 57, zaś otrzymane termogramy adsorpcji na rys. 58.

Pomiary kalorymetryczne rozpoczęliśmy od wprowadzenia do układu małej porcji siarkowodoru na czysty film niklu odpowiadającej gęstości powierzchniowej $n_p \cdot 6.7 \cdot 10^{13} \text{ cz. H}_2\text{S} \cdot \text{cm}^{-2}$. Na podstawie za-



RYS. 54 DOSWIADCZENIE NR V

173



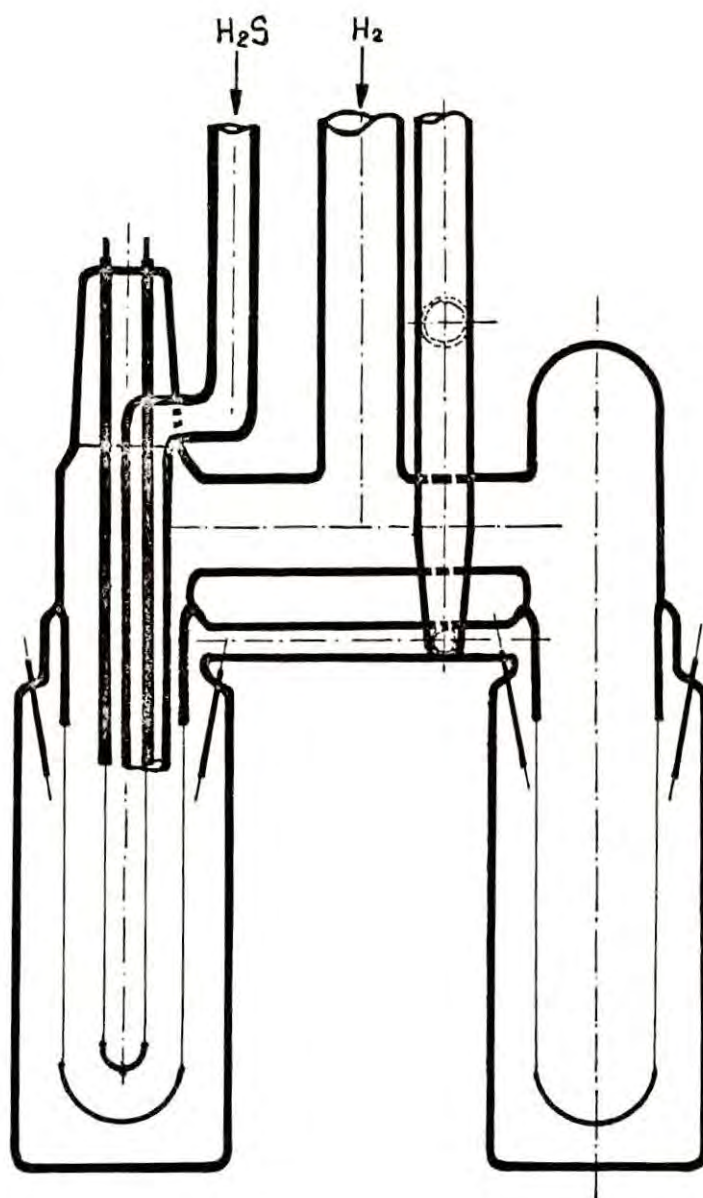
Rys. 55. Doświadczenie V. Termogramy adsorpcji wodoru na naporowanym filmie niklu. Temperatura 373K

TABLICA XII

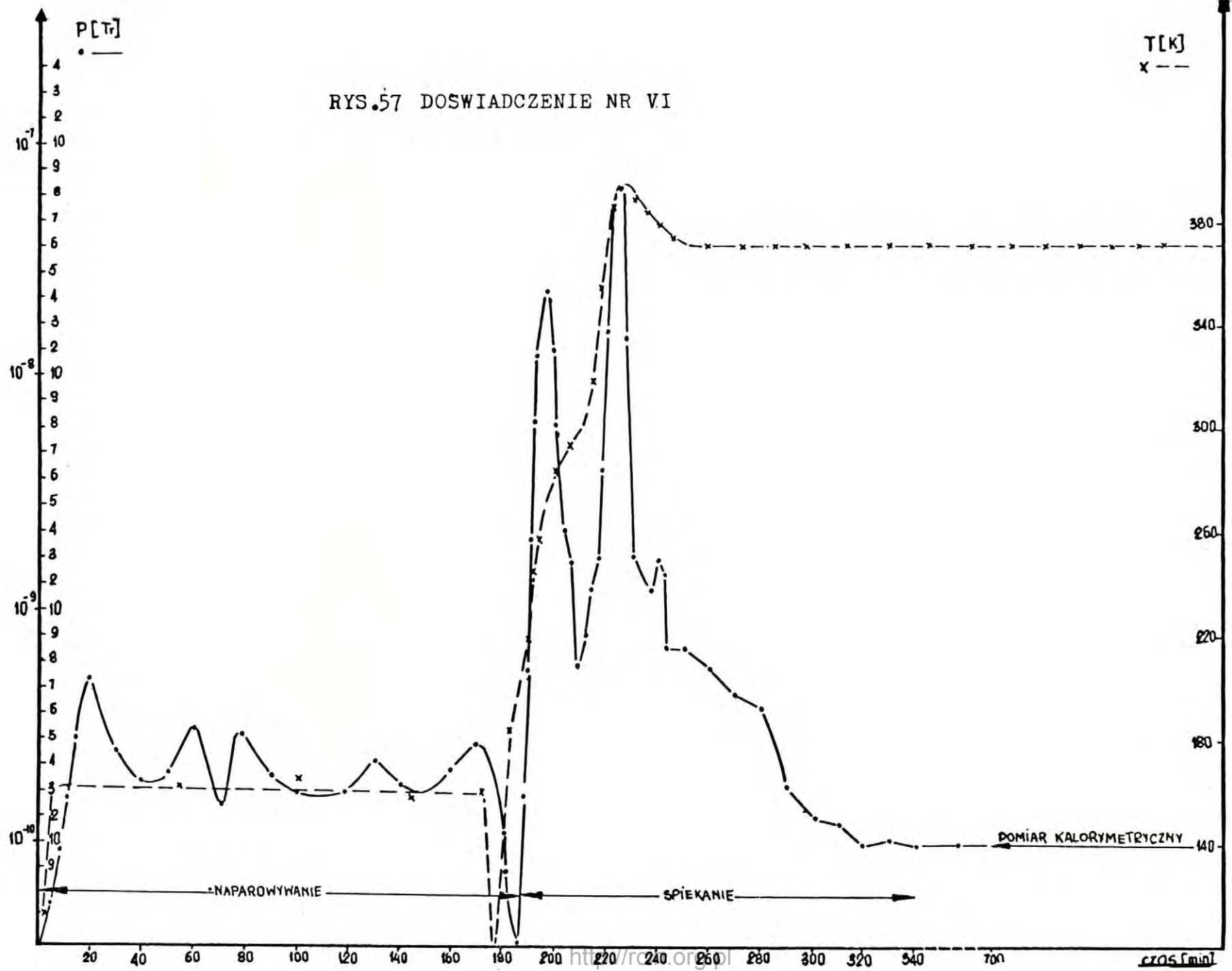
Wyniki pomiarów w temperaturze 373 K ciepła adsorpcji
 wodoru na naparowanym filmie niklu o powierzchni geometrycznej
 83 cm^2 i grubości ok. 480 \AA /Doświadczenie V/

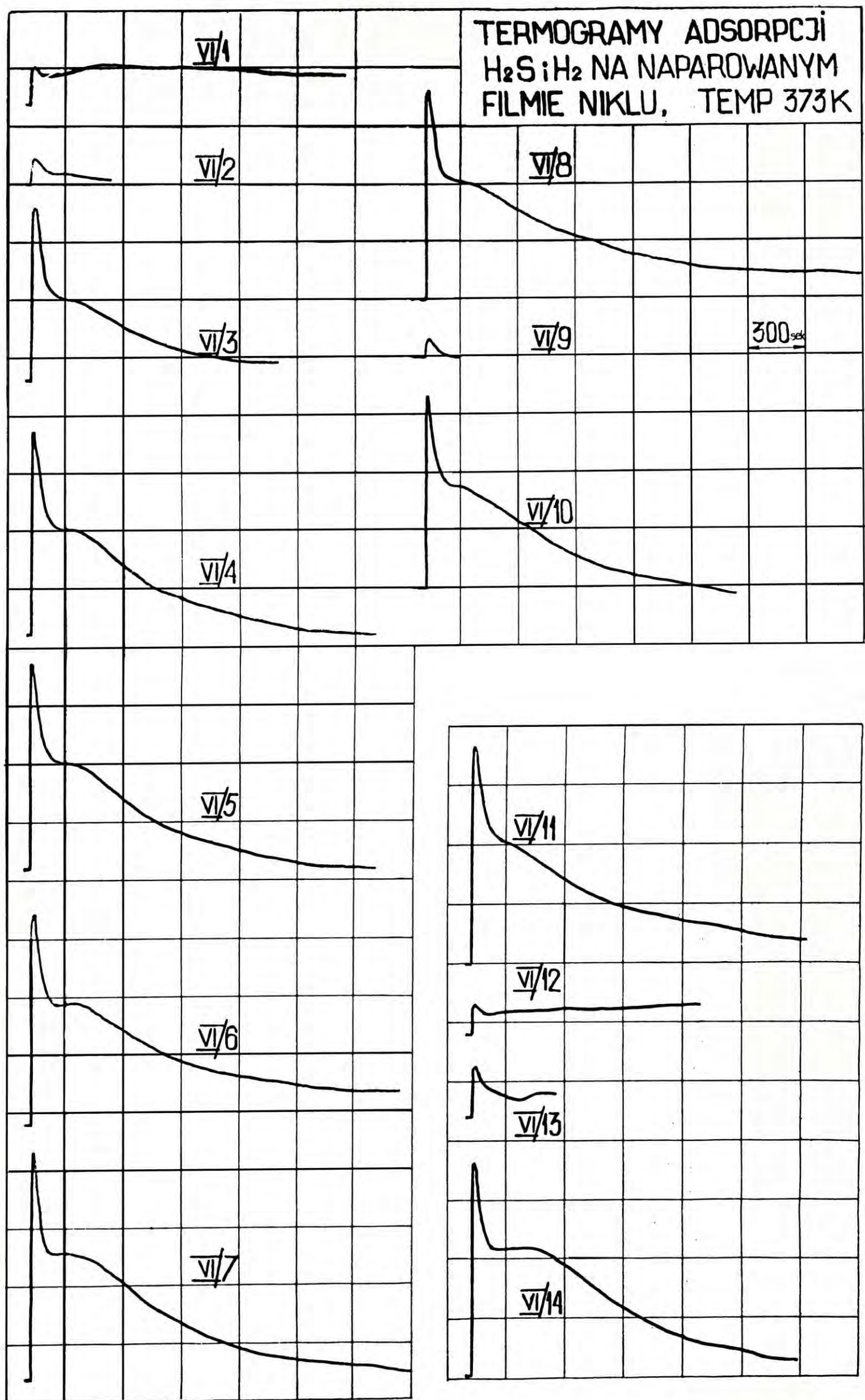
Nr próbki	Δn_s [nmol]	Q_{ad}^p [mcal]	q_d^p [kcalmol ⁻¹]	Q_{ad}^c [mcal]	Q_{ad}^c [kcalmolH ₂]	q_d^c [10 ¹⁵ cz.H ₂ cm ⁻²]	n_p
V/1	170	-	-	-	-	0.34	Defekt rejestratora
V/2	184	2.05	11.2	15.9	86.8	0.69	
V/3	57.6	0.652	11.3	0.94	16.3	0.80	
V/4	60.2	0.967	16.1	4.64	77.1	0.93	
V/5	163	2.13	13.1	17.8	109	1.25	
V/6	189	2.97	15.7	61.7	325	1.63	
V/7	173	2.60	15.0	14.5	83.9	1.97	
V/8	183	3.32	18.1	34.1	186	2.33	
V/9	190	3.21	16.9	32.3	170	2.71	
V/10	167	2.62	15.7	21.5	129	3.04	
V/11	174	3.09	17.8	30.4	175	3.38	
V/12	172	2.99	17.4	25.9	150	3.72	
V/13	197	3.32	16.8	36.0	183	4.11	

rejestrowanego termogramu można stwierdzić, że po pierwszym egzotermicznym efekcie odpowiadającym adsorpcji powierzchniowej pojawia się mniej więcej stacjonarny efekt dodatni. Z początkowego efektu egzotermicznego wyliczyliśmy ciepło adsorpcji siarkowodoru na czystym filmie niklowym. Wartości liczbowe podane są w Tabelicy XIII. Po takim "zanieczyszczeniu" filmu niklu rozpoczęliśmy wprowadzanie wodoru otrzymując termogramy VI/2 do VI/11 po czym wprowadzanie



Rys. 56 Sposób doprowadzania H_2S i H_2 do naczyń pomiarowych





Rys. 58

TABLICA XIII

Wyniki pomiarów w temperaturze 373 K ciepła adsorpcji siarkowodoru i wodoru na naparowanym filmie niklu o powierzchni geometrycznej 85 cm^2 i grubości około 500 \AA

Badany gaz	Nr próbki	Δn_s [nmol]	Q_{ad}^p [mcal]	q_d^p [kcalmol ⁻¹]	Q_{ad}^c [mcal]	q_d^c [kcalmol ⁻¹]	$n_p/H_2S/$ [10 ¹⁵ cz.H ₂ S/cm ²]	$n_p/H_2/$ 10 ¹⁵ cz.H ₂ /cm ²
H ₂ S	VI/1	35.3	3.04	86.1	-	-	0.067	0
H ₂	VI/2	57,9	2.13	36.8	-	-	"	0.11
H ₂	W/3	427	18.8	44.2	61.6	144	"	0.93
H ₂	VI/4	507	20.2	39.9	95.1	188	"	1.90
H ₂	VI/5	515	20.5	40.1	118	232	"	2.88
H ₂	VI/6	568	25.0	43.9	127	224	"	3.96
H ₂	VI/7	505	23.0	45.5	130	259	"	4.93
H ₂	VI/8	520	19.8	38.1	132	254	"	5.92
H ₂	VI/9	57.6	1.34	23.3	1.35	23.4	"	6.03
H ₂	VI/10	490	14.4	29.5	79.9	163	"	6.97
H ₂	VI/11	515	24.1	46.8	111	215	"	7.95
H ₂ S	VI/12	33.7	2.37	70.4	-	-	0.13	"
H ₂ S	VI/13	57.2	3.99	69.8	-	-	0.24	"
H ₂	VI/14	523	17.6	33.7	124	236	"	8.95

dziliśmy dodatkowo jeszcze dwie porcje siarkowodoru /termogramy VI/12, VI/13/. Na zakończenie całego pomiaru wprowadziliśmy jeszcze jedną porcję wodoru /termogram VI/14/.

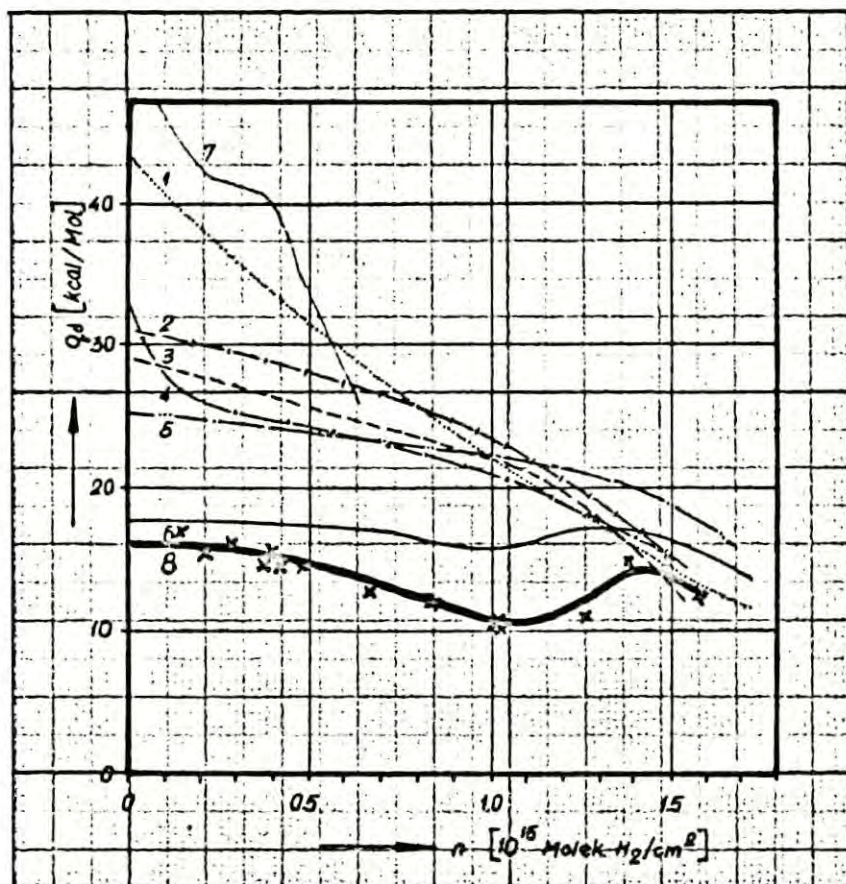
Podobnie jak w poprzednich pomiarach w temperaturze 373 K wyliczyliśmy dwie wartości ciepła adsorpcji odpowiadające początkowemu efektowi cieplnemu Q_{ad}^P i całkowitemu Q_{ad}^C . W Tablicy XIII podane są również dwie wartości gęstości powierzchniowej n_p odpowiadającej pokryciu filmu niklu siarkowodorem i wodorem.

Poza opisanymi w tym rozdziale pomiarami ciepła adsorpcji gazów na naporowanych filmach niklu, w skonstruowanym kalorymetrze wyznaczaliśmy ciepło desorpcji wodoru z niestechiometrycznych wodoroków chromu [97].

4.4. Dyskusja wyników pomiarów ciepła adsorpcji wodoru na niklu

W przedstawionym celu pracy zakładaliśmy, że pomiary różniczkowego ciepła adsorpcji wodoru na niklu w temperaturze 298 K traktować będziemy jako sprawdzenie poprawności działania skonstruowanego układu. W związku z powyższym na rys. 59 przedstawiamy graficznie porównanie wyników otrzymanych w przedstawionych pomiarach z wynikami znanymi z literatury. Porównanie to wykazuje, że uzyskane przez nas wartości są nieco niższe od otrzymanych dotychczas metodą pomiaru kalorymetrycznego, przy czym jakościowo i ilościowo zbliżone są one do wyników pomiarów Wedlera i współpracowników. Zauważyli oni w kilkakrotnie powtarzanych pomiarach, że w temperaturze 273 K, a zatem zbliżonej do temperatury przez nas przeprowadzanych pomiarów, obserwuje się dużą niezależność ciepła różniczkowego adsorpcji od pokrycia powierzchni niklu wodorem i wartości tego ciepła są stosunkowo niskie w porównaniu z poprzednio wykonanymi pomiarami. Jak wspomniano w części literaturowej niniejszej pracy filmy badane przez Wedlera i współpracowników przygotowywane były

w warunkach bardzo wysokiej próżni. Filmy przygotowywane w ramach niniejszej pracy otrzymywane były w podobnych warunkach. Jakościowa zgodność wyników pomiarów może być zatem zrozumiała. Nieco niższe wartości otrzymane w opisanych przez nas pomiarach mogą być wytłumaczone dużo wyższą temperaturą spiekania filmów. Zjawisko obniżania różniczkowego ciepła adsorpcji przez starzenie filmu w wyższej temperaturze zaobserwowane zostało przez Beecka i omówione

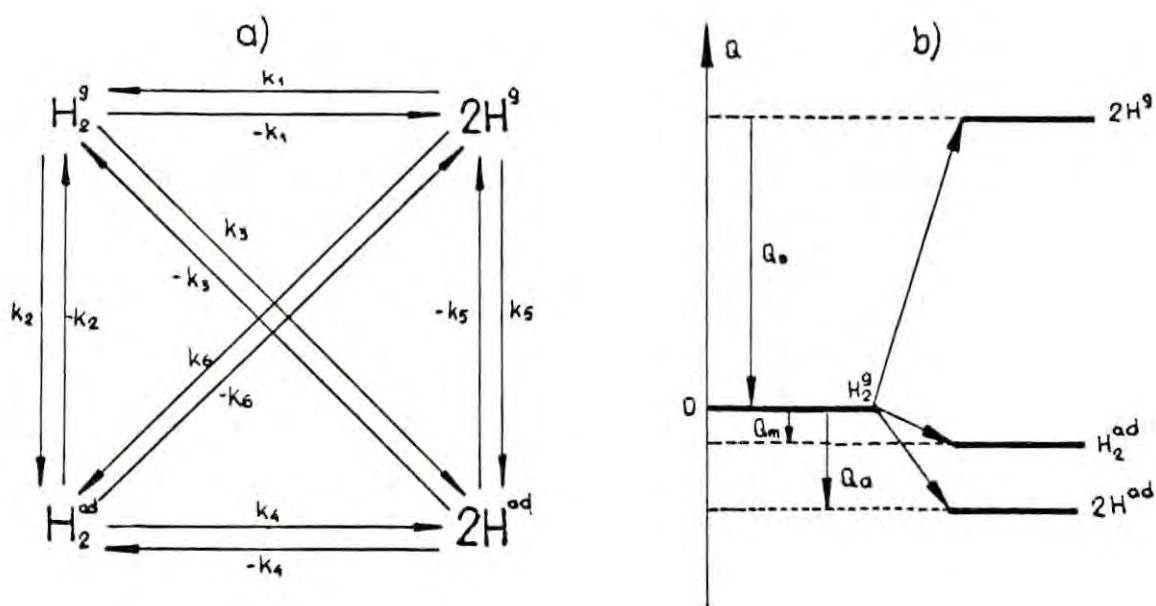


Rys.59. Graficzne porównanie wyników pomiarów różniczkowego ciepła adsorpcji wodoru na niklu. 1-Klemperer i wsp. [74], 2-Beeck i wsp. [14], 3-Wahba i wsp. [125], 4-Rideal i wsp. [10], 5-Brennan i wsp. [20], 6-Wedler i wsp. [22], [23], [133], 7-Eley i wsp. [47], 8-pomiar autora.

przez nas w części literaturowej /rys. 26/. Z kolei w naszej pracy wybraliśmy temperaturę 393 K do starzenia filmów, aby zapewnić mo-

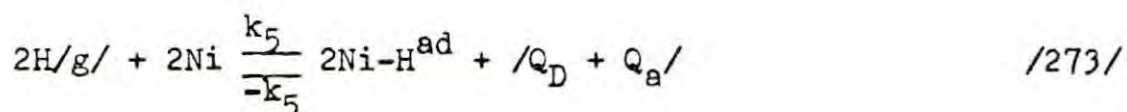
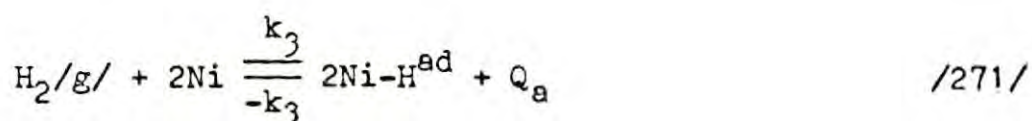
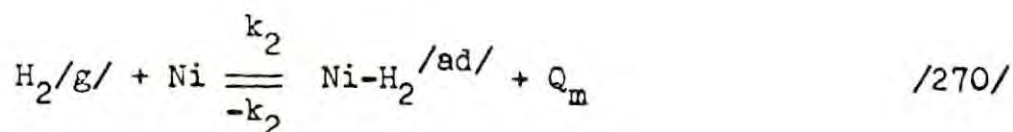
żliwość porównania pomiarów ciepła adsorpcji wodoru na niklu w temperaturach 298 K i 373K.

W celu dokładniejszej dyskusji otrzymanych termogramów adsorpcji w 373 K oraz termogramu II/1 w 298 K /rys. 49/ rozważmy termochemiczny model układu adsorpcyjnego w postaci zachodzących reakcji i zależności energetycznych między nimi. Jeżeli założymy, że w fazie gazowej układu adsorpcyjnego znajduje się jedynie wodór, który jest w kontakcie z naporowanym filmem metalu a ściślej biorąc z jego zewnętrzną powierzchnią dostępną dla wodoru z fazy gazowej, to biorąc pod uwagę prace Kawtaradze [70] i Bröckera [23] możemy napisać następujący schemat reakcji zachodzących w takim układzie z odpowiednimi poziomami energetycznymi /rys. 60/.

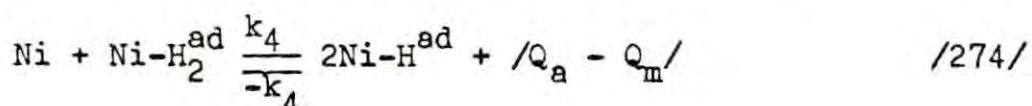


Rys. 60 Schemat reakcji adsorpcji wodoru i ich zależności energetycznych

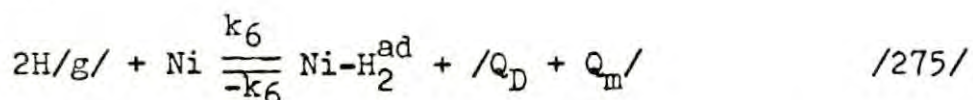
W przypadku adsorpcji wodoru na niklu możemy zatem napisać następujące reakcje



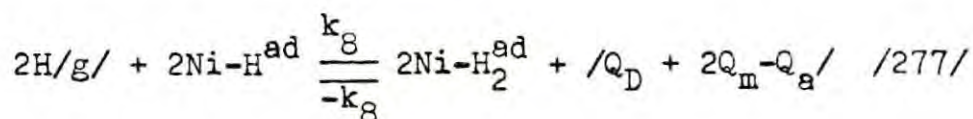
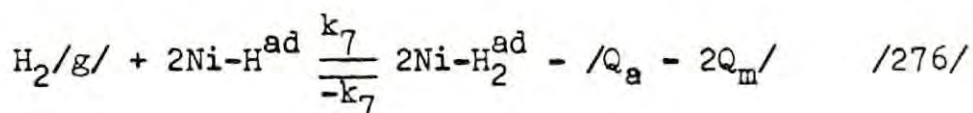
Odejmując stronami równania /270/ od /271/ otrzymujemy



Podobnie odjęcie stronami równania /273/ od /274/ prowadzi do kolejnej zależności



Mnożąc równanie /270/ stronami przez 2 i odejmując je od równania /271/ i podobnie czyniąc z równaniami /273/ i /274/ otrzymujemy dwie dodatkowe zależności termochemiczne odnoszące się do oddziaływania wodoru z fazy gazowej z powierzchnią filmu niklu pokrytą atomowym wodorem



Na podstawie przedstawionych wyżej równań termochemicznych oraz przeprowadzonej analizy literaturowej zagadnienia energetyki adsorpcji wodoru na niklu, spróbujemy niżej przedstawić próbę inter-

pretacji otrzymanych w tej pracy wyników pomiarów kalorymetrycznych.

W temperaturze pokojowej w niezakłóconych warunkach stała szybkości k_1 jest bardzo duża w stosunku do stałej $-k_1$, zatem ilość wodoru atomowego jest znikomo mała i wkład reakcji /273/ i /277/ do sumarycznego efektu procesu adsorpcji badanego kalorymetrycznie jest pomijalny. Z drugiej strony wiadomo [44], że żarząca się sonda jonizacyjna ma zdolności dysocjujące w stosunku do wodoru. W przypadku termogramu II/1 /rys. 49/ jest prawdopodobne zatem, że sonda powodowała dysocjację wodoru na zewnątrz kalorymetru, natomiast w naczyniu kalorymetrycznym obok innych reakcji zachodziły reakcje /273/ i /275/ lub nawet /277/. Dowodem na to jest dużo większe ciepło adsorpcji tej porcji wodoru w stosunku do innych pomiarów oraz spadek wydzielania się ciepła w momencie wyłączenia sondy. Biorąc zatem pod uwagę wielkości zmierzonego ciepła w opisanych doświadczeniach oraz wymienione wyżej reakcje, można przypuszczać, że w niezakłóconych warunkach /np. sondą/ w temperaturze pokojowej na mierzony efekt cieplny mogą składać się głównie reakcje /270/, /271/ i /274/.

W temperaturze 373 K prawdopodobnie ma miejsce podobny mechanizm przy małych pokryciach powierzchni lub w pierwszym momencie wprowadzania wodoru do układu. Można to stwierdzić na podstawie doświadczeń III i V. Dodatkowym faktem doświadczalnym przemawiającym za powyższym stwierdzeniem są pomiary oporności elektrycznej przeprowadzone w 373 K przez Fischa [49]. Stwierdził on, że w trakcie adsorpcji wodoru na filmie niklu grubości 80 Å i starzonym w 400 K maksymalny przyrost jego oporności elektrycznej wynosi 14%, a więc podobnie jak w temperaturze pokojowej. Ze względu na trudności ze stabilizacją temperatury Fisch relacjonuje jedynie częściowo

we wyniki pomiarów zaznaczając, że maksymalne pokrycie powierzchni niklu wodorem jest ograniczone i wynosi jedynie 28% monoatomowego pokrycia, przy czym ciśnienie równowagowe wynosiło około $5 \cdot 10^{-5}$ Tr.

Skonstruowany przez nas układ kalorymetryczny pozwala nie tylko na rejestrowanie pełnych termogramów adsorpcji, dzięki dużej stabilności, ale dodatkowo, dzięki różnicowemu połączeniu naczyń, na wprowadzanie również większych porcji wodoru i uzyskiwanie wyższych ciśnień fazy gazowej w warunkach dynamicznych. Jest to dość istotne, bowiem, jeżeli porcja wodoru jest na tyle duża, że po pokryciu zewnętrznej powierzchni filmu istnieje jeszcze wystarczający nadmiar wodoru w fazie gazowej, to w tych warunkach zachodzić może głównie reakcja /276/ ewentualnie /277/, jeżeli w fazie gazowej znajdują się atomy wodoru. Efekt cieplny reakcji /276/ zależy od wielkości ciepła Q_a i Q_m . Jeżeli $Q_a < 2Q_m$, to reakcja /276/ jest procesem endotermicznym, jeśli natomiast $Q_a > 2Q_m$, to proces adsorpcji jest egzotermiczny. Zauważmy, że jeżeli $Q_a = 2Q_m$, to reakcja /276/ zachodzić będzie bez wydzielania się ciepła.

Odnieśmy powyższe uwagi do termogramów zarejestrowanych w Doświadczeniu III i V. Zauważmy na nich, że jeśli wprowadzona porcja gazu nie jest duża, to nie obserwuje się efektu endotermicznego /Doświadczenie V/, jeśli natomiast ilość wprowadzonego wodoru jest większą, to obserwuje się wyraźne pochłanianie ciepła przez kalorymetr /szczególnie termogramy od III/7 do III/11, rys. 53/. Zarejestrowane termogramy są prawdopodobnie bezpośrednim kalorymetrycznym potwierdzeniem zachodzenia reakcji /276/ i istnienia w wyższych temperaturach na zewnętrznej powierzchni dwóch rodzajów zaadsorbowanego wodoru: atomowego i molekularnego. Prawdopodobnie podobny mechanizm ma miejsce również w 298 K, ale reakcja /276/, szczególnie w przypadku kiedy $Q_a < 2Q_m$ t.zn. kiedy jest endotermi-

czna, zachodzi w sposób bardziej widoczny w wyższych temperaturach i dlatego była łatwiejsza do potwierdzenia w 373 K. Jest również prawdopodobne, że minimum na krzywej zależności ciepła różniczkowego od pokrycia powierzchni niklu wodorem zaobserwowane w pomiarach Wedlera w temperaturze 273 K oraz podobne otrzymane w naszych pomiarach w 298 K /rys. 59/ spowodowane jest udziałem reakcji /276/. Rozpoczynanie się spadku różniczkowego ciepła adsorpcji w naszych pomiarach przy mniejszym pokryciu niż u Wedlera spowodowane jest wyższą temperaturą pomiaru, w której maksymalne możliwe pokrycie monoatomowe jest mniejsze niż w 273 K [49]. Dalszy wzrost różniczkowego ciepła adsorpcji wraz z pokryciem może być spowodowany częściowym rozpoczynaniem się trzeciego etapu adsorpcji wodoru, silnie egzotermicznego, który dokładniej został zidentyfikowany w 373 K

Zarejestrowanie wyraźnego efektu endotermicznego w 373 K było możliwe jedynie poprzez jednorazowe wprowadzenie większej porcji wodoru a nie stopniowe wprowadzanie mniejszych porcji. Przyczyną powyższego faktu jest trzeci etap oddziaływania wodoru z naporowanym filmem niklu, w którym pochłaniany jest wodór, zaadsorbowany uprzednio na zewnętrznej powierzchni filmu, powodując swego rodzaju jej odnawianie. Wyróżnienie reakcji /276/ mogło mieć zatem miejsce jedynie w warunkach dynamicznych, kiedy zaadsorbowany wodór nie zdążył wejść jeszcze w kolejną reakcję, przy czym dużą rolę odegrało tutaj bardzo szerokie, jak na układy kalorymetryczne, częstotliwościowe pasmo przenoszenia skonstruowanego układu /paragraf 3.6/.

Na zarejestrowanych termogramach w Doświadczeniu III i V obserwuje się po dwu opisanych efektach powolny proces z wydzielaniem dużych ilości ciepła. Mogą istnieć trzy zasadnicze kierunki tego procesu: 1/ przechodzenie zaadsorbowanego wodoru do wewnętrznej powierzchni naporowanego filmu, przy czym za wewnętrzną powierzch-

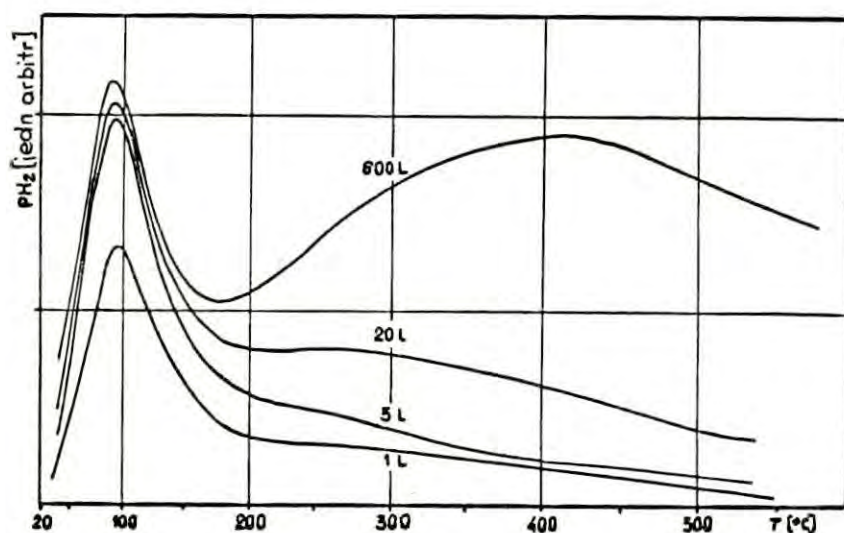
nią będziemy uważali zbiór centrów adsorpcyjnych nie dostępnych bez pośrednio z fazy gazowej a dostępnych dla wodoru z warstwy zaadsorbowanej, 2/ strukturalne zmiany samego filmu pod wpływem pochłanianego wodoru, 3/ rozpuszczanie wodoru w fazie objętościowej.

Objętościowe rozpuszczanie wodoru w niklu jest endotermiczne [3], [111], [113]. Porównanie ilości pochłoniętego wodoru na jednostkę masy niklu z rozpuszczalnościami wodoru w objętościowym niklu wykazuje, że w przeprowadzonych przez nas pomiarach pochłanianie wodoru jest około 50 razy większe niż wynikałoby to z wartości literaturowych dla rozpuszczania objętościowego /Tablica III/, pomimo że nie osiągnięto nasycenia filmu wodorem. Podane dane pozwalają wykluczyć trzeci z wymienionych kierunków, t.zn. objętościowe rozpuszczanie wodoru w niklu w trzecim, silnie egzotermicznym, etapie.

Drugi sugerowany kierunek tego procesu jest trudny do wykluczenia na podstawie wiadomości literaturowych lub udowodnienia bez dodatkowych badań innymi metodami np. rentgenograficzną. W każdym bądź razie dotychczas nie zostały doświadczalnie potwierdzone sugestie m.in. Beecka [14] wytłumaczenia pochłaniania wodoru przez naparowany film powstawaniem heksagonalnego wodorku niklu w wyższych temperaturach. Badania Baranowskiego [7] wykazały, że objętościowy wodorek niklu tworzy się dopiero przy ciśnieniu 3400 atm gazowego wodoru w temperaturze 298 K i posiada strukturę fcc. Trudno również przypisać powolny efekt egzotermiczny innym procesom zmiany struktury filmu. W naszych pomiarach filmy po starzeniu w temperaturze 393 K były stabilne w temperaturze 373 K, co mogliśmy potwierdzać stałością linii zerowej układu tuż przed wprowadzeniem wodoru i powracaniu do niej po zakończeniu adsorpcji.

Jak wspomnieliśmy w przeglądzie literaturowym, w paragrafie dotyczącym ciepła i energetyki adsorpcji wodoru na niklu, Lapujoulade [80] przy badaniu desorpcji termicznej zauważył wysokotemperatu-

rową fazę wodoru na niklu. Również inni autorzy obserwowali egzotermiczne pochłanianie wodoru przez nikiel [13], [14], [48], [61], [74], przy czym wszystkie te obserwacje dotyczą takiej postaci próbek niklu, w których stosunek ich powierzchni do objętości był duży. W literaturze znane też są opisy podobnego zjawiska i dla oddziaływania wodoru z innymi metalami, np. z miedzią [126] i palladem [31]. W niedawnej pracy Ertla i wsp. [31] otrzymano widma desorpcji termicznej wodoru z palladu /rys. 60/, na których występuje pik desorpcji odpowiadający temperaturze około 700 K obok piku dotychczas znanego, występującego w temperaturze około 373 K.



Rys. 61. Widma desorpcji termicznej wodoru z płaszczyzny /111/ palladu

Pik ten jest bardzo wyraźny dla próbki palladu, która była nasycona wodorem przy ciśnieniu $600\text{L}/1\text{L}=10^{-6}\text{Tr}/$. Podany przez wymienionych autorów opis zjawisk zachodzących na powierzchni palladu jest bardzo podobny do procesów obserwowanych w niniejszej pracy.

Kształt otrzymanych przez nas termogramów adsorpcji wodoru w

373 K pozwala przypuszczać, że trzeci etap jest reakcją o małej stałej szybkości lub przemianą kontrolowaną przez przepływ dyfuzyjny wodoru do powierzchni wewnętrznej filmu. W przypadku dyfuzji powinny być spełnione równania Ficka. Dla układu, w którym dyfuzja zachodzi wzdłuż osi x przez powierzchnię P , przy czym w punkcie $x=0$ stężenie jest stałe i wynosi n_p^0 a zdolność pochłaniania dyfundujących cząstek jest nieskończenie duża, to rozwiązanie równania Ficka jest następujące [126]

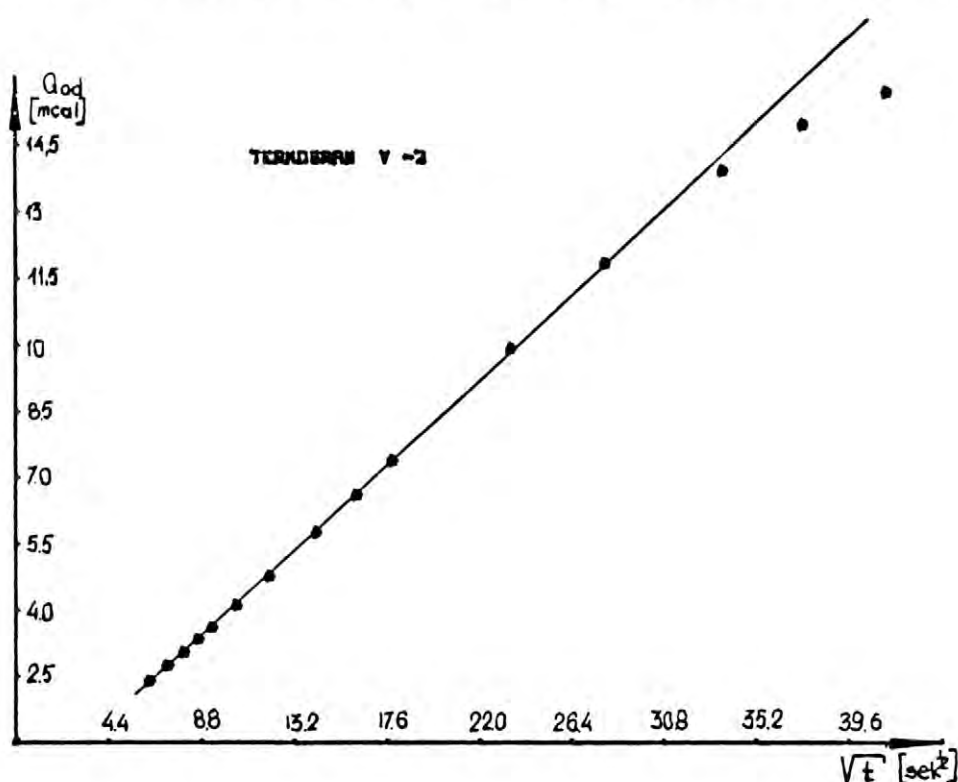
$$S/t/ = 2P n_p^0 \sqrt{\frac{D}{\pi} t} \quad /278/$$

gdzie $S/t/$ jest ilością przedyfundowanej substancji w czasie t , D jest współczynnikiem dyfuzji. Zakładając, że ilość przedyfundowanego wodoru jest wprost proporcjonalna do ilości wydzielonego przy tym ciepła w stałej temperaturze, zależność /278/ może być zapisana następująco

$$Q_{ad}/t/ = \text{const} \sqrt{t} \quad /279/$$

Biorąc pod uwagę podane założenia i warunki graniczne, zależność /279/ będzie linią prostą, jeżeli z jednej strony w fazie gazowej będzie wystarczający nadmiar wodoru, żeby uzupełniać cząsteczki ubywające przez dyfuzję z powierzchni, tak żeby n_p^0 było stałe a z drugiej strony film niklu nie może być nasycony lub nasycać się wodorem. Spośród wszystkich termogramów z Doświadczenia III i V najlepiej te warunki powinien spełniać termogram V/2. Na rys. 62 podajemy jego wykres zgodnie z zależnością /279/, przy czym wartości $Q_a/t/$ w funkcji czasu zostały obliczone przy pomocy wzoru /255/. Z przedstawionego wykresu widać, że przemiana obserwowana w trzecim etapie, której towarzyszy wydzielanie dużych ilości ciepła, kontrolowana jest przez dyfuzję wodoru do powierzchni wewnętrznej filmu. Nieznaczne zakrzywienie się prostej pod koniec procesu świadczy o stopniowej zmianie warunków brzegowych. Prawdopo-

dobnie uległo zmianie stężenie powierzchniowe n_p^0 , ponieważ mamy do czynienia z układem zamkniętym i ilość wodoru w fazie gazowej jest



Rys. 62 Wykres termogramu V/2 we współrzędnych $Q_d/t = f / \sqrt{t}$

ograniczona. Jednocześnie wykres z rys. 62 jest potwierdzeniem informacji podanej przez Fischa [49] o niemożliwości uzyskania w temperaturze 373 K dużego pokrycia wodorem zewnętrznej powierzchni filmu niklu. Wprowadzona porcja wodoru odpowiadająca termogramowi V/2 powodowałaby pokrycie powierzchni w granicach $6 \cdot 10^{14}$ czH₂/cm², jednak jest to niemożliwe do uzyskania, ponieważ część wodoru dyfunduje do powierzchni wewnętrznej filmu. Równowagowe końcowe ciśnienie, odpowiadające tym samym maksymalnemu pokryciu wodorem zewnętrznej powierzchni filmu, wynosi $4.7 \cdot 10^{-5}$ Tr i z dużą dokładnością zgadza się z wartością tego ciśnienia podaną przez Fischa.

Na podstawie przedstawionych wyżej mechanizmów oddziaływania wodoru z czystym niklem staje się zrozumiały kształt termogramów

adsorpcji wodoru na filmach niklu pokrytych częściowo siarkowodorem. Brak efektu endotermicznego może być wynikiem przyczyny dynamicznej lub termochemicznej, ewentualnie obu jednocześnie. Z punktu widzenia termochemicznego prawdopodobne jest, że w tym przypadku reakcja /276/ jest egzotermiczna, ponieważ $Q_a > 2Q_m$. Z punktu widzenia dynamiki obserwowanych procesów jest możliwe, że reakcja /276/ zachodzi co najwyżej w minimalnym stopniu, ponieważ siarkowodór, obecny na powierzchni zewnętrznej filmu, przyspiesza wnikanie wodoru do wnętrza filmu powodując odnawianie jego powierzchni zewnętrznej. Należy przy tym zaznaczyć, że pomimo zmienionego kształtu termogramów, całkowity efekt cieplny oddziaływania wodoru z niklem nie ulega zasadniczym zmianom, natomiast efekt początkowy odpowiadający adsorpcji na powierzchni zewnętrznej jest większy niż na czystym filmie niklu. Otrzymane termogramy adsorpcji wodoru na niklu zanieczyszczonym H_2S potwierdzają zaobserwowane przez Szymer-ską i Palczewską [121] zjawisko katalizowania przez H_2S wnikania wodoru do wnętrza filmu oraz znany fakt [98] hamowania przez H_2S procesu rekombinacji wodoru na metalach, co zresztą może być traktowane jako dodatkowe potwierdzenie zachodzenia reakcji /276/ na czystym filmie niklu.

W trakcie wprowadzania siarkowodoru do układu, głównie w celu zanieczyszczenia naporowanego filmu, zmierzono ciepło wydzielane podczas jego adsorpcji na niklu. Ciepło wydzielone przez pierwsze 60 sek od wprowadzenia porcji H_2S podzielone przez ilość zawartych w niej moli dało nam wartość różniczkowego ciepła adsorpcji siarkowodoru na niklu. Znalezione wartości podane w Tablicy XIV znajdują się w pobliżu wartości sugerowanych na podstawie obliczeń teoretycznych /50-60 kcal/mol H_2S [106].

Obserwowany powolny proces egzotermiczny towarzyszący powolnej

sorpcji wodoru przez naporowany film niklu jest trudny do dokładnego opisu termochemicznego, ponieważ, na podstawie zmierzonych wartości wydzielającego się ciepła, wymagałby założenia istnienia połączenia wodoru z niklem leżącego na przedstawionym wykresie energetycznym na rys. 60 poniżej atomowego wodoru zaadsorbowanego na zewnętrznej powierzchni niklu. Istnienie podobnego stanu sugerował dla platyny i wodoru Jansen /cyt. w [91] /, z którego założeń wynika możliwość istnienia kompleksu $\text{Pt-H}_2\text{-Pt}$ z energią wiązania około 60 kcal/mol. Wiązanie takiego kompleksu miałoby być efektem pośredniej wymiany pomiędzy elektronami d platyny za pośrednictwem cząsteczki wodoru. Sugerowany efekt "super wymiany" bardzo silnie zależy od odległości międzyatomowych. W przypadku rzeczywistego istnienia takiego połączenia i dla innych metali, to sądząc po innych typach oddziaływań z wodorem, dla niklu energia wiązania takiego kompleksu byłaby większa niż dla platyny i wodoru. Istniałaby zatem zgodność pomiędzy przeprowadzonymi pomiarami a podaną wyżej sugestią. Nie mamy jednak podstaw do sugerowania tego za prawdziwe a dodatkowe badania wykraczałyby poza zakres niniejszej pracy, której celem zasadniczym było skonstruowanie odpowiedniego mikrokalorymetru. Otrzymane wyniki pomiarów ciepła adsorpcji wodoru na filmach niklu w temperaturze 373 K są nowe i nie znane w literaturze, ponieważ takich pomiarów dotychczas nie wykonano. Zarówno próba ich interpretacji termochemicznej jak i porównanie otrzymanych wyników z innymi własnościami tego układu otrzymanymi innymi metodami i znanymi z literatury nie wykazują żadnych sprzeczności. Jednak dokładne wyjaśnienie kształtu otrzymanych termogramów jak i ścisła interpretacja wielkości zmierzonych ciepł wymagać szerszego i pełniejszego spojrzenia na to zagadnienie z punktu widzenia fizykochemii powierzchni.

5. PODSUMOWANIE

1. Zaprojektowano i wykonano mikrokalorymetr różnicowy do pomiarów ciepła adsorpcji gazów na naporowanych filmach metali w zakresie temperatur 298-473 K i ciśnieniu 10^{-10} - 10^{-3} Tr.
2. Przeprowadzono analizę własności statycznych i dynamicznych mikrokalorymetru wraz z układem pomiarowym.
3. Wykonano doświadczalnie charakterystyki częstotliwościowe naczyń kalorymetrycznych wyznaczając w ten sposób współczynniki wyprowadzonych równań różniczkowych.
4. Wykonano amplitudową charakterystykę częstotliwościową kalorymetrycznego układu różnicowego z temperaturą termostatu jako funkcją wymuszającą i na tej podstawie określono zakres niezbędnej stałości temperatury termostatu w zależności od zakresu pomiarowego i rodzaju zewnętrznych zakłóceń temperaturowych.
5. Przeprowadzono syntezę parametryczną układu regulacji temperatury do spełnienia postawionych zadań. Na syntezę złożyły się następujące czynności:
 - określono transmitancję częstotliwościową termostatu,
 - wyznaczono analitycznie zakres stabilności w dziedzinie parametrów układu dla regulacji proporcjonalnej i proporcjonalno-całkującej skonstruowanego termostatu,
 - wyprowadzono w postaci analitycznej zależności pomiędzy parametrami regulatora i termostatu, które powinny być spełnione, aby układ regulacji temperatury spełniał kryterium stabilności asymptotycznej,
 - zidentyfikowano widmo mocy temperaturowych zakłóceń zewnętrznych w pokoju laboratoryjnym,
 - określono wartości parametrów regulatora zapewniające odpowiedź z 18% przeregulowaniem,

- przeprowadzono weryfikację analityczną i doświadczalną wypro-
wadzonych zależności i skonstruowanych układów.
6. Stwierdzono doświadczalnie, że skonstruowany układ mikrokalory-
metryczny posiada czułość $4.47 \cdot 10^{-7}$ cal/sek \cdot mm i zapewnia wyzna-
czanie dynamiki procesów adsorpcji, jeżeli ich pasmo pulsacji
zawarte jest w przedziale $0 < \omega < 0.7$ rd/sek, stałość temperatu-
ry termostatu wynosi $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ stop.
 7. Opracowano metodykę pomiaru ciepła adsorpcji gazów na naporowa-
nych filmach metali zapewniającą przygotowywanie naporowanych
filmów metali w znanych warunkach temperatury i ciśnienia, do-
zowanie porcji gazu w szerokim zakresie wielkości oraz pomiar
zarówno całkowitych efektów cieplnych jak i ich przebiegów w
czasie. Całkowita dokładność pomiarów wynosi około 15%.
 8. Wykonano trzy serie pomiarowe ciepła adsorpcji wodoru na filmach
niklu w temperaturze 298 K stwierdzając ich zgodność z danymi
literaturowymi.
 9. Wykonano dwie serie pomiarowe ciepła adsorpcji wodoru na fil-
mach niklu w temperaturze 373 K otrzymując termogramy adsorpcji
o nieznanym dotychczas kształcie, w których można wyróżnić trzy
etapy: egzotermiczny, odpowiadający adsorpcji wodoru na zewne-
trznej powierzchni filmu niklu, endotermiczny i etap powolny,
silnie egzotermiczny.
 10. Przeprowadzono analizę termochemiczną układu adsorpcyjnego, która
wykazała, że oziębianie naczynia kalorymetrycznego w drugim etapie
adsorpcji może odpowiadać reakcji rekombinacji zaadsorbowanego
atomowego wodoru zachodzącej pod wpływem gazowego wodoru. Jeżeli
to jest prawdziwe, to tym samym udowodniono przy pomocy bezpośred-
niego pomiaru kalorymetrycznego współistnienie w wyższych tempe-
raturach dwóch postaci adsorbowanego wodoru na niklu: atomowej
i molekularnej.

11. Na podstawie przeprowadzonej analizy termochemicznej zaproponowano wyjaśnienie kształtu krzywej zależności ciepła różniczkowego od pokrycia niklu wodorem w temperaturze 298 K.
12. Wykazano, że trzeci, silnie egzotermiczny, etap adsorpcji wodoru na niklu kontrolowany jest przez dyfuzję wodoru do wewnętrznej powierzchni filmu.
13. Wykonano w 373 K pomiary ciepła adsorpcji siarkowodoru na niklu i ciepła adsorpcji wodoru na filmie niklu częściowo pokrytym siarkowodorem. Otrzymane wyniki pomiarów zgadzają się zarówno z zaproponowanym mechanizmem adsorpcji wodoru na czystym niklu jak i ze znanymi danymi literaturowymi, otrzymanymi innymi metodami.

6. LITERATURA

1. Ageev, V.N.; N.I. Ionov; Yu.K. Ustinov /1964/, *Ž.Tech.Fiz.* 34, 2056
2. Alpert, D. /1953/, *J. Appl.Phys.* 24, 860
3. Armbruster, M.H. /1943/ *J.Am.Chem.Soc.* 65, 1043
4. Bachrin, G.S.; Chowanskij, A.N., /1949/ *Trudy Mat.Inst. im. Stekłowa* 26, 310.
5. Bagg, J.; Tompkins, F.C. /1955/, *Trans. Faraday Soc.* 51, 107
6. Bayard, R.T., Alpert, D. /1950/, *Rev. Sci.Instr.* 21, 571.
7. Baranowski, B.; Bocheńska, K. /1965/, *Z. phys.chem./Frankfurt/* 45, 140
8. Becker, J.A.; Hartmann, G.D.J. /1953/, *J.Phys.Chem.* 57, 157
9. Becker, J.A., /1955/, *Advanc. Catalysis* 7, 135.
10. Beebe, R.A. *Handbuch der Katalyse* 1943, vol. IV. p. 503 Springer Verlag /poz. cyt. w [27]/
11. Beebe, R.A.; Gale, R.L.; Kleibstenber, T.W. /1966/, *J.Phys. Chem.* 70, 4010.
12. Beeck, O., /1945/ *Rev. Mod. Phys.* 17, 61
13. Beeck, O.; Ritchie, A.W.; Whehler, A., /1948/, *J. Coll. Sci.* 3, 505
14. Beeck, /1950/, *Adv. Catalysis* 2, 151.
15. Beeck, O.; Cole, W.A.; Wheeler, A., /1950/, *Disc. Faraday Soc.* 8, 314.
16. Bode, H.W., *Network Analysis and Feedback Amplifier Desing*, Princeton, N.Y., 1949, PUP
17. Booth, A.H., /1954/, *Can J.Chem.* 32, 214.
18. Boudart, M. /1952/, *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 3556.
19. Brennan, O.; Hayward, D.O.; Trapnell B.M.W., /1969/ *Proc. Roy. Soc. /London/ A* 256, 81.
20. Brennan, D.; Hayes, F.H., /1964/, *Trans. Faraday Soc.* 60, 589

21. Brennan, D., /1966/ Disc. Farad. Soc. 41, 106 /głos w dyskusji/
22. Bröcker, F.J.; Wedler, G., /1966/, Disc. Farad. Soc. 41,87.
23. Bröcker, F.J., Die Einwirkung von Wasserstoff auf Nickelfilme, Hannover 1967 /praca doktorska/
24. Broeder, J.J.; Van Reijen, L.L.; Sachtler, W.M.H.; Schmit, S.C.A /1956/ Z. Electroch. 60, 838.
25. Calvet, E.; Camià, F., /1958/, J. Chim. Phys., 818.
26. Černý, S.; Ponec, V.; Hladek, L., /1966/, J. Catalysis, 5, 27.
27. Černý, S.; Ponec, V., /1968/, Catalysis Rev. 2/2/, 249.
28. Černý, S.; Ponec, V.; Hladek, L., /1970/, J. Chem. Thermodynamics 2, 391-397.
29. Chiche, P., /1962/, J. Chim. Phys., 375.
30. Christmann, K.; Schober, O.; Ertl, G.; Neumann, M. Adsorption et Hydrogen on Nickel single crystal surface /1974/, J. Chem. Phys. 60/11/, 4528.
31. Conrad, H.; Ertl, G.; Latta, E.E., /1974/, Surf. Sei. 41, 435
32. Crossland, W.A.; Pritchard, J., /1964/, Surf. Sei. 2, 217.
33. Czarnota, J., Entalpia tworzenia wodoru i deuteru niklu Warszawa 1967 /praca doktorska/.
34. Czebotarew, N.G., /1942/, Dokł. A.N. SSSR, 34, 2
35. Czebotarew, N.G.; Mejman, I.I., /1949/. Trudy Mat. Inst. im. Stekłowa 26, 254.
36. Degras, D.A., /1966/ Compt: Rend, 262, 1817.
37. Delchar, T.; Tompkins, F.C., /1967/ Proc. Roy. Soc. A. 300, 141.
38. Delchar, T.; Tompkins, F.C., /1968/, Trans. Farad. Soc. 64, 1915.
39. Dowden, D.A., /1950/, J. Chem. Soc., 242.
40. Dushman, S., Scientific Foundations of Vacuum Technique, London 1949.
41. Duś, R., /1974/, Trans. Farad. Soc. 70, 877.

- 42 Ehrlich G., /1956/, J. Phys. Chem. 60-2, 1388
43. Ehrlich, G., /1961/, J. Appl. Phys. Letters, 32, 4
44. Ehrlich, G., /1963/, Advanc. Catalysis 14, 255
45. Eley, D.D., /1950/ Disc. Farad. Soc. 8, 34.
46. Eley, D.D.; Norton P.R., /1970/ Proc. Roy. Soc. London A 314, 301.
47. Eley, D.D.; Norton, P.R., /1970/ Proc. Roy. Soc. /London/ A 314, 319.
48. Eucken, A., /1949/, Z. Electrochem., 53, 285
49. Fisch, S., Adsorptionszustände im System Nickel-Wasserstoff, /praca dokt. Essen 1970/.
50. Fowler, R.H.; Nordheim, L.W., /1928/, Proc. Roy. Soc. A 119, 173
51. Gale, R.L.; Haber, J., Stone, F.S., /1966/, J. Catalysis 1, 32
52. Gentsch, H., /1960/, Z. physik. Chem. 24, 55.
53. Germer, L.H.; McRae, A.U., /1962/, J. Chem. Phys. 37, 1382
54. Glasstone, S., Leider K.J.; Eyring, H., /1941/, The Theory of Rates Processes, Mc-Grow Hill, New York.
55. Gomer, R.; /1959/, Disc. Faraday Soc. 28, 23.
56. Gomer, R., Field Emission and Field Ionization /1961/, Harvard University Press, Cambridge.
57. Górecki, W., Analiza i synteza układów regulacji z opóźnieniem, WNT Warszawa 1971.
58. Grabbe, F.N.; Ramo, S.; Wooldridge, D.F., Hadbook of Automation Computation and Control v. 3, J. Wiley 1961.
59. Gravelle, P., Calorimetric Measurements in Asorption and Heterogeneous Catalysis, IKKK, Zakopane 1973.
60. Groszkowski, J., Zagadnienia wysokich próżni, WKŁ Warszawa 1968
61. Gundry, P.M.; Tompkins, F.C., 1956, Trans. Farad. Soc., 52, 1609.

62. Gundry, P.M.; Tompkins, F.C.; /1957/, Trans. Faraday Soc. 53, /218/
63. Hänsel, H., Podstawy rachunku błędów, WNT Warszawa 1968.
64. Hayward, D.O., Trapnell, B.M.W., /1964/, Chemisorption, Butterworth, London
65. Hickmott, T.W., Ehrlich, G., /1958/, J. Phys. Chem. Solids 5, 47
66. Higuchi, J.; Ree, T; Eyring, H., /1957/, J. Amer. Chem. Soc. 79, 1330.
67. Hill, T.L., /1949/, J. Chem. Physics 17, 507.
68. Hladek, L.; Černý, S.; Cettl, L., /1971/, Collection Czechoslov. Chem. Commun. 36, 1709.
69. Isenberg, J., /1950/, Phys. Rev. 79, 737.
70. Kawtaradze, N.N., /1958/, Izv. A.N. SSSR, Otd. Chim. Nauk 9, 1045.
71. Kington, G.L.; Aston, J.G., /1951/, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1929.
72. Kisliuk, P., /1959/, J. Chem. Physics, 30, 174.
73. Kisliuk, P., /1959/, J. Chem. Phys. 31/6/, 1605
74. Klemperer, D.F.; Stone, F.S., /1957/ Proc. Roy. Soc. /London/ A 243, 375.
75. Knor, V.; Ponec, Z., /1961/, Coll. Czech. Chem. Comm. 26, 579
76. Knor, Z., /1967/, Catalysis Rev. 1/2/, 257.
77. Kornelsen, E.V., /1962/ Eighth Nat. Vac. Symp. Trans. Pergamon Press, 281.
78. Kubaschewski, O.; Hultgren, R., Experimental Thermodynamics Chemistry 1962, t. 2, 351, wyd. Skinner.
79. Kuźma, E., Termometry termistorowe, PWN Warszawa 1967.
80. Lapujoulade, J., /1967/, Suppl. Nuovo Cimento, 5, 433.
81. Lapujoulade, J.; Neil, K.S.; /1972/, J. Chem. Physics 57/8/, 3535

82. Łapiński, M., Miernictwo teleelektryczne, WKŁ, Warszawa 1966.
83. Mignolet, J.C.P., /1950/, Disc. Farad. Soc. 8, 105.
84. Mignolet, J.C.P., /1955/, J. Chem. Phys. 23, 753.
85. Miller, A.R., /1949/, The Adsorption of Gases on Solids, Cambridge - New York.
86. Molnar, J.P.; Hartmann, C.D., /1950/, Rept. 10th MIT Ann. Conf. Phys. Electronics., p. 85.
87. Mott, N.F., /1936/, Proc. Camb. Phil. Soc. 32, 281.
88. Norton, P.R.; Richards, P.J., /1974/, Surface Science 44, 129.
89. Quinn, C.M.; Roberts, M.W., /1962/, Trans. Farad. Soc. 58, 569.
90. Palczewska, W., Cienkie warstwy metaliczne /pod red. W. Romonowskiego/ PWN 1974.
91. Petermann, L.A., /1967/, Suppl. Nuovo Cimento 5/2/, 365.
92. Pontriagin, L.S., /1942/ Izv. Ak. Nauk SSSR, s. mat. 6, 115.
93. Randzio, S.; Niemyski, T.; Zielenkiewicz, W., /1970/, Rocz. Chem 44, 2265.
94. Randzio, S.; Zielenkiewicz, W.; Proc. III Intern. Conf. on Chem. Therm., Baden 1973, p. 54.
95. Randzio, S.; Lewandowski, M., Podstawy Elektronicznej Regulacji Temperatury w Kalorymetrii Diatermicznej, IKKK Zakopane 1973.
96. Randzio, S., Ciepło adsorpcji wodoru na naporowanych filmach niklu, IKKK Zakopane 1973.
97. Randzio, S.; Bojarski, K., /1974/, Rocz. Chem. 48, 1375.
98. Ratajczykowa, I.; Palczewska, W., /1968/, Bull. Acad. Pol. Sci., 16/2/, 77.
99. Redhead, P.A., /1962/, Vacuum, 12, 203.
100. Rideal, E.K.; Trapnell, B.M.W., /1951/, Proc Roy. Soc. A 205, 409.

101. Riedel, E.K.; Sweet, F., /1960/ Proc. Roy. Soc., A 257, 291.
102. Roberts, J.K., /1935/ Proc. Roy. Soc. /London/ A 152, 445.
103. Rootsaert, W.J.M.; van Reijen, Sachtler, M.H., /1962/, J. Catalysis, 1, 416.
104. Rouquerol, J.; Laffitte, M., Thermochimie, CNRS, Morseeille 1974
105. Sachtler, W.M.M.; Dorgelo, /1957/, J. Chim, Phys., 54, 27.
106. Saleh, J.M.; Kemball, L.; Roberts, M.M.; /1961/ Tran. Ford. Sec. 57, 1711.
107. Savant, S.J., Podstawy projektowania układów regulacji automatycznej, Warszawa 1960.
108. Sawczenko, W.I.; Boreskow, G.K., /1968/, Kinetika i Kataliz. 9, 142.
109. Schäfer, K.; Gerstacker, H., /1955/, Z. Electrochem. 59, 1023.
110. Schuit, G.C.A., de Boer, N.H., /1953/, Rec. Trav. Chim. Pays-B -Bas, 72, 909.
111. Siversts, A.; Hagenacker, J., /1909/, Chem. Ber. 42, 338.
112. Smith, A.W.; Aranoff, S., /1958/, J. Phys. Chem. 62, 684.
113. Smittenberg, /1934/, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 53, 1065.
114. Staszewski, W., Przybliżenia rachunkowe PZWN Warszawa 1960.
115. Stevenson, D.P., /1955/, J. Chem. Phys. 23, 203.
116. Stodola, A., /1894/ Schweiz. Bauzeitung 23, 108 /cyt. w /35/.
117. Stone, F.S.; Whalley, L., /1967/, J. Catalysis 8, 173.
118. Stout, J.W., Experimental Thermodynamics, 1968, v.1, p. 234.
119. Strothenk, H., Messungen der differentiellen sorptionwärmen und der elektrischen Leitfähigkeit im System Titan-Wasserstoff in Abhängigkeit von der Wasserstoff-Konzentration /praca doktorska/ 1955.
120. Sweet, F.; Rideal, E.; /1961/, Actes Congr. Intern. Catalyse 2^e v. 1, s. 175.

ZAŁĄCZNIK 1

$$\begin{aligned}
 F/z/ &= /a_3 z^3 + a_2 z^2 + a_1 z + a_0 / \cosh z + /b_3 z^3 + b_2 z^2 + b_1 z + b_0 / \sinh z = \\
 &= /a_3 z^3 + a_2 z^2 + a_1 z + a_0 // 1 + \frac{z^2}{2!} + \frac{z^4}{4!} + \dots / + /b_3 z^3 + b_2 z^2 + \\
 &\quad + b_1 z + b_0 // z + \frac{z^3}{3!} + \dots /
 \end{aligned}$$

Nierówności Stodoli dla wielomianu $F/z/$ mają następującą postać /przy takim znormowaniu, że $a_0 > 0/$

$$\begin{array}{l|l}
 a_2 + b_1 + \frac{a_0}{2} > 0, & a_1 + b_0 > 0, \\
 \frac{b_3}{1!} + \frac{a_2}{2!} + \frac{b_1}{3!} + \frac{a_0}{4!} > 0, & \frac{a_3}{0!} + \frac{b_2}{1!} + \frac{a_1}{2!} + \frac{b_0}{3!} > 0, \\
 \hline
 \frac{b_3}{2^{2k-1} 1!} + \frac{a_2}{2^{2k} 1!} + \frac{b_1}{2^{2k+1} 1!} + \frac{a_0}{2^{2k+2} 1!} > \frac{a_3}{2^{2k} 1!} + \frac{b_2}{2^{2k+1} 1!} + \frac{a_1}{2^{2k+2} 1!} + \\
 > 0, & \frac{b_0}{2^{2k+3} 1!} > 0,
 \end{array}$$

lub

$$\begin{aligned}
 b_3 + \frac{a_2}{2^k} + \frac{b_1}{2^k 2^{2k+1}} + \frac{a_0}{2^k 2^{2k+1} 2^{2k+2}} > 0, \\
 a_3 + \frac{b_2}{2^{k+1}} + \frac{a_1}{2^{2k+1} 2^{2k+2}} + \frac{b_0}{2^{2k+1} 2^{2k+2} 2^{2k+3}} > 0
 \end{aligned}$$

Przy wystarczająco dużych k suma członów zawierających k w mianowniku może stać się na tyle małą, że nie będzie miała wpływu na znaki b_3 i a_3 , skąd otrzymujemy warunki uproszczone

$$b_3 > 0, \quad a_3 > 0$$

Podobnie dla wielomianu

$$\begin{aligned}
 F/z/ &= /a_2 z^2 + a_1 z + a_0 / \cosh z + /b_2 z^2 + b_1 z + b_0 / \sin h z = \\
 &= /a_2 z^2 + a_1 z + a_0 // 1 + \frac{z^2}{2!} + \frac{z^4}{4!} \dots / + / \\
 &\quad + /b_2 z^2 + b_1 z + b_0 // z + \frac{z^3}{3!} + \dots /
 \end{aligned}$$

nierówności Stodoli mają następującą postać /przy takim znormowaniu,
że $a_0 > 0$ /

$$a_2 + b_1 + \frac{a_0}{2} > 0 \quad \text{i} \quad a_1 + b_0 > 0 \quad \text{oraz} \quad a_2 > 0 \quad \text{i} \quad b_2 > 0.$$

ZAŁĄCZNIK 2

CIĄGI /SZEREGI/ STURMA-CZEBOTAREWA DLA QUASI-WIELOMIANÓW

Wykonując dzielenie dwóch quasi-wielomianów typu

$$V/z/ = P/z, \cos z, \sin z/ = A_0 z^n + A_1 z^{n-1} + \dots + A_m \quad /1/$$

$$V_1/z/ = Qz, \cos z, \sin z/ = B_0 z^{n_1} + B_1 z^{n_1-1} + \dots + B_m; \quad n_1 < n \quad /2/$$

Otrzymuje się ciąg wielomianów $V, V_1, V_2, V_3 \dots V_m$ $/m \leq n + 1/$, między którymi zachodzą następujące związki

$$\left. \begin{aligned} C^2 V &= V_1 Q_1 - V_2 \\ C_1^2 V_1 &= V_2 Q_2 - V_3 \\ &\dots \\ C_{m-3}^2 V_{m-3} &= V_{m-2} Q_{m-2} - V_{m-1} \\ C_{m-2}^2 V_{m-2} &= V_{m-1} Q_{m-1} - V_m \end{aligned} \right\} \quad /3/$$

gdzie współczynniki C, C_1, \dots, C_{m-2} jak również V_m są wielomianami zawierającymi zmienną z jedynie w postaci $\cos z$ i $\sin z$

I. Rozwinięcie w ciąg Sturma-Czebotaewa wielomianu /4/

$$F/z/ = /a_0 + a_1 z + a_2 z^2/ \cos hz + /b_0 + b_1 z + b_2 z^2/ \sin hz \quad /4/$$

Podstawienie $z = jw$ prowadzi do otrzymania dwóch wielomianów

$P/w/$ i $Q/w/$

$$P/w/ = -a_2 z^2 \cos z - b_1 z \sin z + a_0 \cos z \quad /5/$$

$$Q/w/ = -b_2 z^2 \sin z + a_1 z \cos z + b_0 \sin z$$

które weźmiemy jako dwa pierwsze człony ciągu

$$V = a_2 z^2 \cos z + b_1 z \sin z - a_0 \cos z \quad /6/$$

$$V_1 = -b_2 z^2 \sin z + a_1 z \cos z + b_0 \sin z \quad /7/$$

$$V_2 = -b_2 \sin z / b_1 b_2 \sin^2 z + a_1 a_2 \cos^2 z / z +$$

$$+ b_2 / a_0 b_2 - a_2 b_0 / \sin^2 z \cos z \cdot z \quad /8/$$

$$V_3 = -b_2 \sin^3 z / A \cos^4 z + B \cos^2 z \sin z + C \sin^4 z / \quad /9/$$

$$\text{gdzie } A = a_0 a_1^2 a_2,$$

$$B = a_1 b_1 / a_0 b_2 + a_2 b_0 / - / a_0 b_2 - a_2 b_0 /^2, \quad /10/$$

$$C = b_0 b_1^2 b_2$$

Rolę współczynników C grają tutaj mnożniki $\sin z$ oraz

$$\psi/z/ = a_1 a_2 \cos^2 z + b_1 b_2 \sin^2 z \quad /11/$$

II. Rozwinięcie w ciąg Sturma-Czebotaiewa wielomianu /12/

$$F/z/ = /a_3 z^3 + a_2 z^2 + a_1 z + a_0 / \cos hz +$$

$$+ /b_3 z^3 + b_2 z^2 + b_1 z + b_0 / \sin hz \quad /12/$$

Podstawienie $z = jw$ prowadzi do otrzymania dwóch wielomianów

$P/w/$ i $Q/w/$

$$P/w/ = b_3 z^3 \sin z - a_2 z^2 \cos z - b_1 z \sin z + a_0 \cos z \quad /13/$$

$$Q/w/ = -a_3 z^3 \cos z - b_2 z^2 \sin z + a_1 z \cos z + b_0 \sin z \quad /14/$$

i które weźmiemy jako dwa pierwsze człony ciągu podstawiając

$$V = -P/w/ \text{ i } V_1 = Q/w/$$

$$V = -b_3 z^3 \sin z + a_2 z^2 \cos z + b_1 z \sin z - a_0 \cos z$$

$$V_1 = -a_3 z^3 \cos z - b_2 z^2 \sin z + a_1 z \cos z + b_0 \sin z \quad /15/$$

$$V_2 = -\cos z / a_3 a_2 \cos^2 z + b_3 b_2 \sin^2 z / z^2 + \cos^2 z \sin z / b_3 a_1 - a_3 b_1 / z +$$

$$+ \cos z / a_3 a_0 \cos^2 z + b_3 b_0 \sin^2 z /$$

$$V_3 = \cos z \left\{ \left[a_3 a_2 \alpha \cos^4 z + / a_3 a_2 \beta + b_3 b_2 \delta + \gamma^2 / \cos^2 z \sin^2 z + \right. \right.$$

$$+ b_3 b_2 \beta \sin^4 z \left. \right] z + \sin z \cos z \left[a_3 / a_2 \epsilon + a_0 \gamma / \cos^2 z + \right.$$

$$\left. + b_3 / b_2 \zeta + b_0 \delta / \sin^2 z \right] \left. \right\}$$

$$V_4 = \cos z / a_3 a_2 \cos^2 z + b_3 b_2 \sin^2 z // A \cos^8 z + \cos^6 z \sin^2 z + \\ + D \cos^4 z \sin^4 z + B_1 \cos^2 z \sin^6 z + A_1 \sin^8 z / = \cos z R \cdot S$$

gdzie

$$\alpha = a_3 a_0 - a_2 a_1, \quad \beta = b_3 b_0 - b_2 b_1, \quad \delta = b_3 a_1 - a_3 b_1,$$

$$\delta = a_0 b_2 - a_2 b_0,$$

$$A = -a_3^2 a_2 a_0^2,$$

$$B = a_3 a_2 \alpha / a_3 a_2 b_1 b_0 + b_3 b_2 a_1 a_0 - 2 a_3 a_0 b_3 b_0 / - a_3 a_0 \alpha / a_2 \beta + b_3 b_2 \alpha + \\ + \delta^2 / + a_3^2 / a_2 \delta + a_0 \delta^2,$$

$$D = / a_3 a_2 \beta + b_3 b_2 \alpha + \delta^2 // a_3 a_2 b_1 b_0 + b_3 b_2 a_1 a_0 - 2 a_3 a_0 b_3 b_0 / - \\ - a_3 b_3 \alpha / \beta / a_0 b_2 - a_2 b_0 / + 2 a_3 b_3 / a_2 \delta + a_0 \delta / b_2 \delta + b_0 \delta /,$$

$$B_1 = b_3 b_2 \beta / a_3 a_2 b_1 b_0 + b_3 b_2 a_1 a_0 - 2 a_3 a_0 b_3 b_0 / - \\ - b_3 b_0 \beta / a_3 a_2 \beta + b_3 b_2 \alpha + \delta^2 / + b_3^2 / b_2 \delta + b_0 \delta /^2,$$

$$A_1 = -b_3^2 b_2 b_0 / \beta^2$$

Współczynniki C mają postać

$$C^2 = a_3^2 \cos^2 z$$

$$C_1^2 = a_3^2 \cos^2 z / a_3 a_2 \cos^2 z + b_3 b_2 \sin^2 z /$$

$$C_2^2 = a_3^2 \cos^2 z \left[a_3 a_2 \alpha \cos^4 z + / a_3 a_2 \beta + b_3 b_2 \alpha + \delta^2 / \cos^2 z \sin^2 z + \\ + b_3 b_2 \beta \sin^4 z \right]^2.$$



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.134/75



80000000004233