

ИСПАРЕНИЕ ВОДЫ ЧЕРЕЗ МОНОСЛОЙ И БЕЗ МОНОСЛОЯ В ЗАКРЫТОМ, ЧАСТИЧНО РАЗРЕЖЕННОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Т. В. КРМОЯН, Э. Б. БОХЯН и А. А. ПАШАЯН

Изучено испарение воды через монослой и без монослоя в закрытой системе в присутствии определенного количества воздуха при стационарных давлениях на несколько миллиметров выше давления насыщенного пара. Показано, что испарение происходит по закону Стефана. Разработанная методика позволяет определить как разность давления у монослоя, так и общую движущую силу испарения и фактически измерить удельное сопротивление монослоя испарению двумя независимыми методами.

Защитные свойства монослоя испарению воды незначительны по сравнению с сопротивлением неподвижного слоя воздуха диффузии водяных паров при атмосферном давлении. Поэтому для изучения влияния монослоя на скорость испарения при спокойных условиях и атмосферном давлении необходимо поместить коллектор водяных паров на несколько миллиметров выше поверхности воды. Это и является сущностью абсолютного метода Ленгмюр-Шейфера [1, 2], позволяющего измерить удельное сопротивление монослоя испарению. Другой подход сводится к понижению сопротивления газовой фазы путем испарения или в токе воздуха, или в разреженном пространстве [3, 4]. Метод изучения испарения в токе воздуха носит относительный характер. Метод же исследования в разреженном пространстве, хотя перспективен, но недостаточно разработан для изучения испарения с плоской поверхности воды из-за экспериментальных и теоретических трудностей.

В разреженном пространстве при непрерывной откачке системы скорость испарения воды резко увеличивается, если давление системы приближается к давлению насыщенного пара [5]. В этих условиях незначительное изменение давления приводит к сильному колебанию скорости испарения и температуры поверхности воды, причем становится трудным достигнуть правильной интерпретации полученных результатов. С целью обеспечения устойчивых условий эксперимента казалось интересным изучить испарение в закрытой системе в присутствии определенного количества воздуха при стационарном общем давлении на несколько мм Hg выше давления насыщенного водяного пара.

Прибор для изучения испарения (рис. 1) состоял из испарителя 1, отвода 2 с рубашкой 3 и конденсатора 4, присоединенного к отводу испарителя с помощью шлифов. Постоянство температурного

режима достигалось путем циркуляции термостатированной воды с температурой T_w через рубашку и погружения конденсатора в баню, температура которой равнялась T_w или ниже, в зависимости от того, проводился ли эксперимент при равновесных или стационарных условиях.

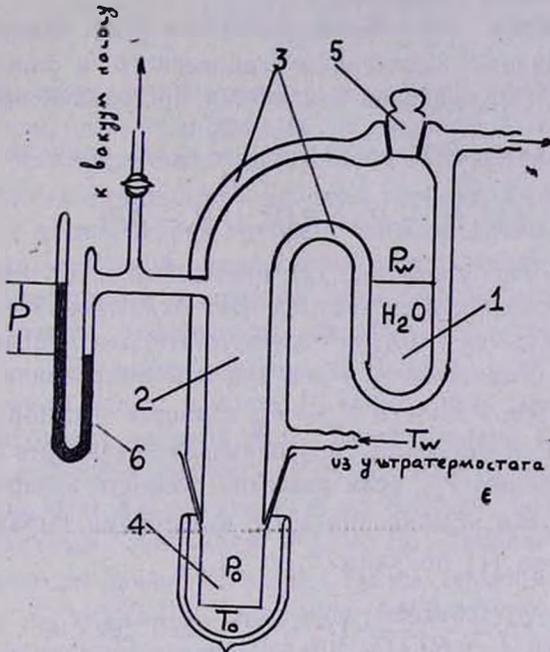


Рис. 1. Прибор для изучения испарения воды в закрытой системе.

При измерении равновесного общего давления P_e системы конденсатор помещался в баню, содержащую воду, термостатированную при T_w . Затем баня заменялась холодильником, содержащим ледяную воду. При этом происходила стационарная перегонка воды и давление падало от P_e до

$$P_s = P_e - \frac{P_w - P_0}{2} \quad (1)$$

где P_w — давление насыщенного водяного пара над водой при T_w , а P_0 — давление пара на стенке конденсатора при $T_0 = 273,2^\circ\text{K}$.

Если поверхность воды покрыта мономолекулярным слоем поверхностно-активного вещества, то стационарное общее давление системы может быть выражено уравнением:

$$P_s = P_e - \frac{2P_w - P'_w - P_0}{2}, \quad (2)$$

где P'_w — давление водяного пара над монослоем при T_w . Поправка на уменьшение давления в системе за счет охлаждения воздуха не-

значительна, так как объем конденсатора составлял 70% объема отвода, а парциальное давление воздуха в опытах P_a не превышало 10 мм рт. ст. Эта поправка равнялась $P_a = \left(\frac{T_w - T_0}{14T_w} \right) \approx 2 \times 10^{-2}$ мм рт. ст. и ею можно пренебречь.

Из (1) видно, что общая движущая сила испарения $P_w - P_0$ может быть найдена измерением равновесного и стационарного давлений в отсутствии монослоя и является постоянной при данном температурном режиме. Обозначая $\frac{P_w - P_0}{2} \equiv \Delta P$, получим из (2):

$$P_w - P'_w = 2(P_e - P_s - \Delta P). \quad (3)$$

Заметим, что уравнение (3) применимо и в том случае, если уменьшение давления в системе за счет охлаждения воздуха велико. Причина заключается в том, что соответствующая поправка изменяется незначительно с изменением P_s , а при комбинировании уравнений (1) и (2) сокращается. Разность $P_w - P'_w$ является частной движущей силой испарения в монослое, позволяющей вычислить сопротивление монослоя испарению r_f , если известна скорость испарения через монослой Q_f . Путем комбинации (3) с известными выражениями Кнудсена и Ленгмюра [1] получим

$$r_f = \frac{2MA}{RT_w Q_f} (P_e - P_s - \Delta P) \text{ сек/см}, \quad (4)$$

где M — молекулярный вес воды, а A — площадь поверхности воды (равная 4,2 см² для данного прибора).

Методика проведения эксперимента и результаты применения уравнения (4) для расчетов r_f 1-гексадеканола в интервале температуры 20—40°C описана детально в работе [6], причем установлено, что значение r_f хорошо согласуется с литературными данными.

Результаты изучения испарения воды в зависимости от P_s показывают, что в приборе, описанном выше, происходит Стефановская диффузия [7]. Следовательно, скорость испарения может быть выражена уравнением:

$$Q_w = \frac{DMP_s}{RT_w} \left(\frac{A}{L} \right) \ln \frac{P_s - P_0}{P_s - P_w} \text{ г/сек}. \quad (5)$$

При испарении через монослой, учитывая скачок давления пара у монослоя, имеем

$$Q_f = \frac{DMP_s}{RT_w} \left(\frac{A}{L} \right) \ln \frac{P_s - P_0}{P_s - P_w + \frac{r_f Q_f RT_w}{AM}}, \quad (6)$$

где A — среднее поперечное сечение отвода, L — расстояние между поверхностью воды и конденсатором, а D — коэффициент диффузии водяного пара. Последний можно вычислить по эмпирической формуле [8]:

$$D = \frac{1,2 \times 10^{-5} (T_w)^{1,75}}{P_s} \quad (7)$$

На специально сконструированном аналогичном приборе, в котором можно было измерить температуру на глубине 1 мм под поверхностью воды, было установлено, что лишь при скоростях испарения выше 5×10^{-5} г/сек температура на этой глубине понижалась на $0,1^\circ$ по сравнению с температурой системы. Следовательно, при скоростях испарения ниже указанной, теплообмен в испарителе можно считать достаточно эффективным и принять температуру поверхности воды практически равной температуре системы T_w ; следовательно P_w можно найти в справочных таблицах. Однако, в конденсаторе градиент температуры велик, причем P_0 выше, чем давление водяного пара при температуре ледяной воды. Действительно, при температуре испарения $T_w = 293,2^\circ\text{K}$ разность $P_e - P_s$, измеренная в отсутствии монослоя, равна 6,00 мм рт. ст., т. е. на 0,48 мм ниже, чем рассчитанная по табличным значениям P_w и P_0 , приняв температуру на стенке конденсатора равной $273,2^\circ\text{K}$. Таким образом было установлено, что при $T_w = 293,2^\circ\text{K}$, реальную температуру на стенке конденсатора надо принять равной $275,6^\circ\text{K}$, а при $T_w = 298,2^\circ\text{K}$ — равной $279,4^\circ\text{K}$. В уравнениях (5) и (6) применялось соответствующее значение P_0 . Термодиффузия в результате охлаждения конденсатора не велика. Приняв коэффициент термодиффузии равным $5,8 \times 10^{-5}$ кал/см сек, получим соответствующую массо-передачу $\frac{5,8 \times 10^{-5} \Delta T}{580 L} = 2,46 \times$

$\times 10^{-7}$ г/сек, которой в общем случае можно пренебречь.

Представленные на рисунке 2 результаты измерений Q_w и Q_f в интервале $P_s - P_w$ от 2 до 9 мм рт. ст. показывают, что при испарении без монослоя точки при $T_w = 293,2^\circ\text{K}$ (кружки) и $298,2^\circ\text{K}$ (жирные) лежат на одной прямой, так как наклон пропорционален $T_w^{0,75}$ и меняется незначительно при изменении температуры на 5° . Как видно, отклонение от прямолинейности имеет место при $Q_w > 5 \times 10^{-5}$ г/сек, по-видимому, в результате уменьшения температуры поверхности воды. Отклонение от прямолинейности заметно при испарении через монослой; оно вызвано большим скачком давления пара у монослоя. По мере повышения стационарного давления в системе изотермы Q_f сливаются с кривой Q_w и при экстраполяции они должны пройти через начало координат, как того требует теория. Экспериментальное значение наклона кривой Q_w , определенное из

рисунка 2, равно $7,5 \times 10^{-5}$ г/сек. Используя значение D , рассчитанное по эмпирическому уравнению (7), получим $A/L = 0,173$ см. Так как $L = 30$ см, $A = 5,2$ см², т. е. примерно на 20% выше, чем поперечное сечение стеклянной трубки, использованной при сконструировании прибора. Надо отметить, что при выводе уравнения (5) предполагалось, что A остается постоянной по всей длине L . Учитывая форму прибора, отношение A/L можно принять в некоторой приближенности как параметр, характеризующий эффективное поперечное сечение и длину потока газов.

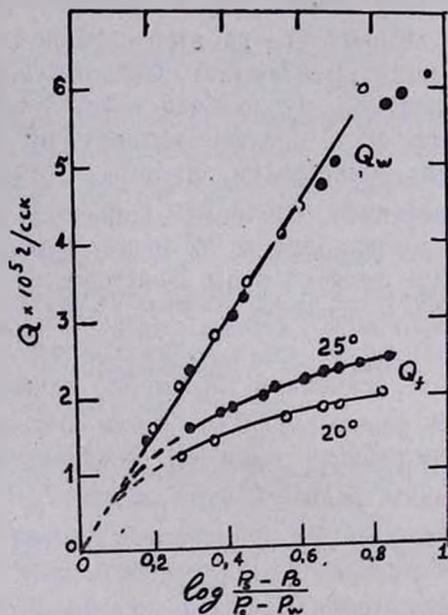


Рис. 2. Зависимость скорости испарения без монослоя Q_w и через монослой Q_s

от $\log \frac{P_s - P_0}{P_s - P_w}$. P_s — общее стационарное давление в системе, а $P_w - P_0$ — общая движущая сила испарения.

Ниже приведены средние значения r , для 1-гексадеканола, рассчитанные по уравнениям (4) и (6), а также определенные по методу Ленгмюра-Шейфера [2].

r , конденсированных монослоев 1-гексадеканола испарению	293,2°К	298,2°К
по уравнению (4)	1,7 сек/см	1,4 сек/см
по уравнению (6)	1,5 сек/см	1,2 сек/см
по методу Ленгмюра-Шейфера	1,6 сек/см	1,3 сек/см

Эти расчеты в основном правильно отражают явление испарения с плоской поверхности воды в закрытом, частично разреженном пространстве.

Разработанный нами метод позволяет измерить как общую $P_w - P_0$, так и частную $P_w - P'_w$ движущую силу испарения и определить сопротивление монослоя испарению двумя путями.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность Н. А. Фуксу за ценные советы.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 29 VIII 1966

ՋՐԻ ԳՈՒՈՐՇԻԱՑՈՒՄԸ ՄԻԱՇԵՐՏԻ ՄԻՋՈՎ ԵՎ ՆՐԱ ԲԱՑԱԿԱՑՈՒԹՅԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ ՓԱԿ, ՄԱՍՆԱԿԻ ԴԱՏԱՐԿՎԱԾ ՏԱՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆՈՒՄ

Տ. Վ. ՔՐՄՈՅԱՆ, Է. Բ. ԲՈՅՅԱՆ և Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրվել է ջրի գոլորշիացումը 1 հեքսադեկանոլի միամոլեկուլային շերտի միջով, ինչպես նաև շերտի բացակայության դեպքում: Փորձերը կատարվել են փակ տարածության մեջ, իզոթերմիկ և ստացիոնար պայմաններում, փոքր քանակով օդի առկայությամբ, սխտեմի ճնշումը պահելով ջրի գոլորշու ճնշումից մի քանի մմ սնդ. սյան ճնշման չափով բարձր: Յուրյց է տրվել, որ պրոցեսը ստեֆանյան բնույթ ունի: Մշակվել է ուսումնասիրության նոր մեթոդ և տրվել համապատասխան տեսություն: Յուրյց է տրվել, որ հնարավոր է $2\frac{1}{2}$ Å հեռավորության վրա միջերեսում առկա ճնշման տարբերությունը չափել, որոշել պրոցեսի ընդհանուր մոլիչ ուժը և փաստորեն նույն գործիքի օգնությամբ երկու անկախ եղանակներով հաշվել ջրի գոլորշիացման նկատմամբ միամոլեկուլային շերտի տեսակարար դիմադրությունը: Առաջարկված մեթոդը հնարավորություն է ընձեռնում մասսափոխանակման երևույթն ուսումնասիրել խստորեն ճշգրտված պայմաններում և մեկնաբանել այն սկզբունքորեն, ըստ կինետիկական տեսության:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Langmuir, V. J. Schaefer, J. Franklin Inst., 235, 119 (1943).
2. Գ. Բ. Կրմոյան, Բ. Կ. Սոջոյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 97 (1963).
3. С. И. Скляренко, М. К. Баранова, ЖФХ, 12, 271 (1938).
4. E. K. Rideal, J. Phys. Chem., 29, 1585 (1927).
5. J. M. Dunoier, C. r., 275, 1027 (1952).
6. Գ. Բ. Կրմոյան, Յ. Ե. Բոյան, Ա. Ա. Սափյան, ЖФХ, 40, 1729 (1966).
7. Н. А. Фукс, Испарение и рост капель в газообразной среде, АН СССР, Москва, 1958.
8. International Critical Tables.