

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭКСПЕРИМЕНТА НА СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ ВОДЫ И ДЕПРЕССОРНУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК

В. Г. Чаленко, А. В. Архаров, Т. Я. Соболевская

Степень влияния мономолекулярных пленок (МП) на скорость испарения воды, или, иначе, эффективность их депрессорного действия E определяется по формуле

$$E = (i - i')/i, \quad (1)$$

где i и i' — скорость испарения воды с чистой водной поверхности и покрытой мономолекулярной пленкой соответственно.

Одним из распространенных методов определения депрессорной эффективности монослоев с учетом скорости испарения воды с чистой поверхности и покрытой пленкой является взвешивание кювет с водой или измерение уровня воды в них в условиях, приближающихся к естественным, в частности в потоке воздуха. Обычно определения проводят, пропуская с определенной скоростью воздух над поверхностью воды в кювете, находящейся в термостатируемой камере, и измеряя в таких условиях скорость испарения чистой воды и покрытой мономолекулярной пленкой. Однако при этом могут возникать искажения в определяемой величине E , связанные с соотношением размеров кюветы, камеры и скорости продуваемого воздуха.

По мере движения над поверхностью воды слой воздуха постепенно насыщается водяными парами, и скорость испарения с каждого последующего участка кюветы (вдоль пути движения воздуха) будет меньше, чем с предыдущего. Если на поверхность воды нанести пленку депрессора испарения, это явление повторится, но в меньшей степени, так как монослой замедляет испарение воды, поток воздуха медленнее насыщается водяными парами и скорость испарения вдоль кюветы падает менее резко. Следовательно, согласно уравнению (1) эффективность монослоя вдоль кюветы будет уменьшаться, и тем резче, чем выше начальная эффективность монослоя. Выразим эту закономерность математически.

Для простоты рассмотрим случай, когда поток воздуха сохраняет ламинарный характер. Поскольку при ламинарном течении перемешивание отсутствует, перенос компонентов движущейся смеси в вертикальном направлении осуществляется в основном посредством молекулярной диффузии [1] и скорость испарения может быть описана (так же, как и в неподвижном воздухе) диффузионной формулой Фика:

$$i = \frac{D(C_s - C)}{h} = \Delta C, \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии водяного пара в воздухе; h — толщина диффузионного воздушного слоя над поверхностью воды; C_s и C — концентрация водяного пара при насыщении и в условиях опыта соответственно; A — постоянная в условиях опыта величина, равная D/h .

Для испарения с водной поверхности, покрытой монослоем, в уравнении (2) появляется в знаменателе дополнительный член r , связанный с сопротивлением пленки испарению [2]:

$$i' = \frac{D'(C'_s - C)}{h' - D'r} = B\Delta C' \quad (3)$$

(штрихами отмечены аналогичные уравнению (2) величины, но относящиеся к воде под МП).

Из формул (1)—(3) получаем

$$E = \frac{A\Delta C - B\Delta C'}{\Delta C}. \quad (4)$$

Концентрации насыщенного пара C_S и C_S' (а следовательно, и разности концентраций ΔC и $\Delta C'$) над чистой водной поверхностью и покрытой монослоем в общем случае не совпадают. В результате уменьшения скорости испарения водная поверхность под пленкой несколько теплее, чем без нее, поэтому $C_S' > C_S$. Однако различие в температурах ΔT обычно бывает невелико (0,5—4,0°). При $\Delta T \leq 1,5^\circ$ в величинах C_S и C_S' оно не превышает 5%, что находится в пределах ошибки определения E в лабораторных условиях. В полевых условиях эта ошибка значительно возрастает, так что различием в величинах C_S' и C_S можно пренебречь.

В начальный момент времени C — содержание водяного пара в подаваемом воздухе — равно C' . Тогда из (4) следует, что в начальный момент времени

$$E_0 = \frac{A - B}{A}. \quad (5)$$

Рассмотрим случай, когда кювета с водой длиной l и шириной q (м) находится в камере с высотой потолка над водной поверхностью n (м). Через камеру продувается воздух со скоростью v (м/с) и влажностью C_0 . Начальные значения i_0 , i_0' и E_0 определяем по уравнениям (2), (3) и (5) (учитывая, что $\Delta C = \Delta C'$). За следующий интервал времени Δt концентрация водяного пара в кювете возрастает на величину, равную отношению количества воды, испарившейся с соответствующего участка кюветы, к объему пространства камеры над этим участком. За время Δt воздух со скоростью v пройдет расстояние $v \cdot \Delta t$, которому будет соответствовать площадь водной поверхности $S = v \cdot \Delta t \cdot q$ и объем пространства над ней $V = v \cdot \Delta t \cdot q \cdot n$. С указанной площади чистой водной поверхности за время Δt испарится воды $m = A \cdot \Delta C_0 \times \times V \cdot q \cdot \Delta t^2$ (приближенно принимаем, что в пределах времени Δt скорость испарения остается постоянной). Тогда концентрацию водяного пара в воздухе над водой через Δt запишем в виде

$$C_1 = C_0 + \frac{m}{V} = C_0 + \frac{A \Delta C_0 \Delta t}{n}, \quad (6)$$

а скорость испарения —

$$i_1 = A(C_S - C_1) = A \left[\Delta C_0 - \frac{A \Delta C_0 \Delta t}{n} \right] = A \Delta C_0 \left(1 - \frac{A \Delta t}{n} \right) = i_0 \left(1 - \frac{A \Delta t}{n} \right). \quad (7)$$

Рассуждая аналогично, для следующего интервала времени получим значение для скорости испарения в течение этого интервала:

$$i_2 = i_0 \left(1 - \frac{A \Delta t}{n} \right)^2,$$

а для t -го интервала —

$$i_t = i_0 \left(1 - \frac{A \Delta t}{n} \right)^t. \quad (8)$$

Поскольку Δt — величина произвольная, примем ее за единицу, тогда t будет количеством единиц времени от начала опыта, и уравнение (8) примет такой вид:

$$i_t = i_0 \left(1 - \frac{A}{n} \right)^t. \quad (9)$$

Рассуждая аналогично, для скорости испарения воды над монослоем в момент времени t , получим выражение

$$i_t' = B \Delta C_0 \left(1 - \frac{B}{n} \right)^t = i_0' \left(1 - \frac{B}{n} \right)^t, \quad (10)$$

а для эффективности —

$$E_t = \frac{i_0 \left(1 - \frac{A}{n}\right)^t - i'_0 \left(1 - \frac{B}{n}\right)^t}{i_0 \left(1 - \frac{A}{n}\right)^t} = 1 - \frac{B}{A} \left(\frac{1 - \frac{B}{n}}{1 - \frac{A}{n}} \right)^t = 1 - \frac{B}{A} \left(\frac{n - B}{n - A} \right)^t. \quad (11)$$

Диффузионная формула Фика действительна, когда скорость испарения лимитируется диффузией пара от водной поверхности в окру-

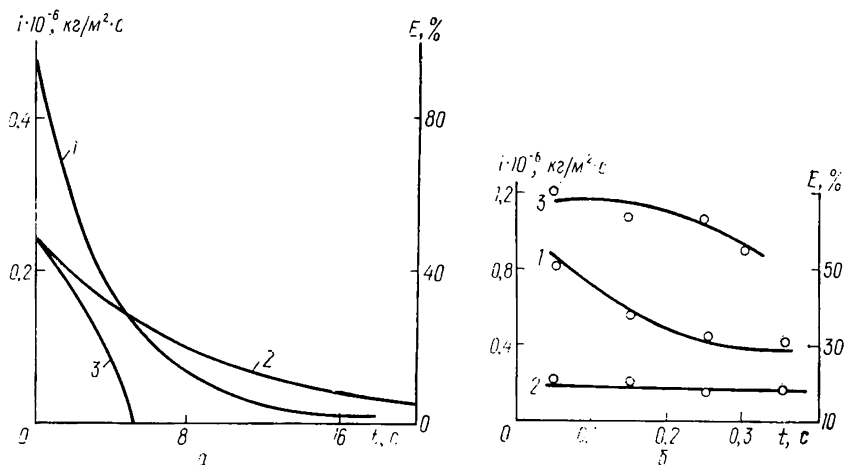


Рис. 1. Рассчитанное (а) и экспериментально найденное (б) изменение скорости испарения чистой воды (1), воды под монослоем (2) и эффективности монослоя (3) в зависимости от времени контакта воздуха с поверхностью воды.

жающее пространство, что наблюдается в обычных условиях и подразумевает достаточно большую толщину диффузионного слоя h (как показывают результаты лабораторного опыта, порядка 1 см [3]). В таких условиях $B < A < 1$ и $0 < (1 - A) < (1 - B) < 1$.

Анализ уравнений (9)–(11) с учетом сказанного показывает, что по мере продвижения воздуха над поверхностью воды вдоль кюветы скорость испарения падает, причем для чистой воды резче, чем в присутствии монослоя, поскольку $B < A$. Эффективность МП также уменьшается с ростом t , так как $\left(1 - \frac{B}{n}\right) > \left(1 - \frac{A}{n}\right)$ и отношение $\left(\frac{1 - B/n}{1 - A/n}\right)$ растет с увеличением значения t . Рост t эквивалентен увеличению длины кюветы или уменьшению скорости потока воздуха.

Изменение величины i , i' и E по мере движения воздуха вдоль кюветы с водой, рассчитанное по уравнениям (9)–(11), представлено на рис. 1. При этом $D = 0,23 \cdot 10^{-4}$ м²/с; $h = 0,01$ м; $B = 0,5$ А; $C_0 = 0$.

После логарифмирования выражений (9)–(11) получаем

$$\lg i = \lg i_0 + t \lg \left(1 - \frac{A}{n}\right); \quad (12)$$

$$\lg i' = \lg i'_0 + t \lg \left(1 - \frac{B}{n}\right); \quad (13)$$

$$\lg(1 - E) = \lg \frac{B}{A} + t \lg \left(\frac{n - B}{n - A}\right), \quad (14)$$

то есть в случае правильности уравнений (9)—(11) должна наблюдаться линейная зависимость логарифмов скорости испарения и величины $(1-E)$ от времени прохождения воздуха t над поверхностью воды. Наличие такой зависимости было проверено экспериментально. Кювету длиной 8 см, шириной 7 и высотой 1,4 см разделяли вдоль длины на четыре разъемных отсека длиной по 2 см каждый. В отсеки наливали доверху воду и ставили их вплотную друг к другу в термостатируемую камеру шириной 7 см, длиной 16 и высотой 2 см. Над отсеками с водой пропускали воздух со скоростью 0,2 м/с и начальной влажностью $C_0=0,35$. Число Рейнольдса в этих условиях было ~ 100 , что соответствовало устойчивому ламинарному потоку. Скорость испарения (сначала с чистой воды, а затем после нанесения на поверхность воды в каждом

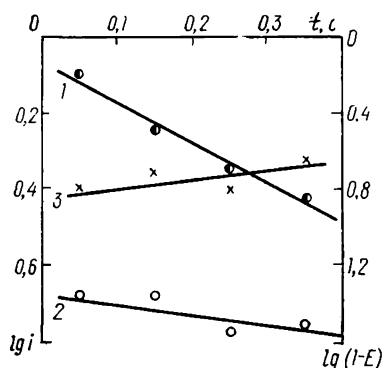


Рис. 2. Зависимость $\lg i$ (1), $\lg i'$ (2) и $\lg(1-E)$ (3) от времени контакта воздуха с водой.

отсеке депрессора испарения — раствора гексадеканола в бензоле) определяли периодическим взвешиванием отсеков. Усредненные результаты трех опытов графически представлены в координатах $i-t$, $E-t$, а также $\lg i-t$ и $\lg(1-E)-t$ на рис. 1, б и 2.

Как видно из рисунков, значения i и E уменьшаются с увеличением времени контакта воздуха с водной поверхностью, причем скорость испарения более резко падает для чистой воды, чем в присутствии монослоя. Зависимости $\lg i=f(t)$ и $\lg(1-E)=f(t)$ действительно линейны, что соответствует соотношениям (9)—(11). Некоторый разброс экспериментальных точек частично можно объяснить ошибкой эксперимента, которая составляет 5—6 %, а частично тем, что в каждом отсеке скорость испарения мы принимали постоянной, равной той усредненной, которую находили взвешиванием, в то время как в действительности скорость испарения и эффективность реагента постепенно падают не только вдоль всей кюветы, но и вдоль каждого отсека.

С ростом высоты потолка над поверхностью воды n , как следует из уравнений (9)—(11), изменение скорости испарения и эффективности реагента вдоль кюветы замедляется. При достаточно большом n , когда величинами A и B можно пренебречь и отношение $\frac{n-B}{n-A} \approx 1$, уравнения (9)—(11) превращаются в обычные уравнения (1—3) для неограниченного пространства.

Таким образом, чтобы избежать искажающего влияния условий эксперимента на скорость испарения и депрессорную эффективность мономолекулярных слоев при определении этих величин описанным выше методом, целесообразно использовать более короткие кюветы, а камеры — с высоким потолком над поверхностью воды, кроме того, воздух подавать с достаточно большой скоростью, чтобы сократить время его контакта с водной поверхностью.

1. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача.— М.: Химия, 1982.—92 с.
2. Крмоян Т. В., Погосян Р. К., Азатян Н. А. Влияние примесей первичных спиртов на скорость испарения воды через монослой 1-гексадеканола.— Коллоид журн., 1966, 26, № 1, с. 83—87.
3. Товбин М. В., Чаленко В. Г. Механизм действия мономолекулярных слоев.— Укр. хим. журн., 1978, 43, № 5, с. 472—475.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 05.07.82
Вторично — 12.05.83