

УДК 542.48+541.183

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. И. ОЖЕГОВ, А. В. МЕРЗЛЯКОВ, Л. Л. КУНИН

**О ВЛИЯНИИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ  
ПОВЕРХНОАКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА КИНЕТИКУ  
ИСПАРЕНИЯ ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА**

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 25 IX 1970)

Согласно теории испарения (<sup>1</sup>), поверхностноактивные примеси должны оказывать существенное влияние на кинетику испарения основного компонента. Однако экспериментально это явление недостаточно изучено. В настоящей работе методами Ленгмюра и Кнудсена с масс-спектрометрическим и весовым окончанием в интервале 563—623° К определены кинетические параметры испарения и равновесное давление пара цинка с различным содержанием кислорода. Чистота исходного цинка составляла 99,999 масс.%. С целью получения образца с максималь-

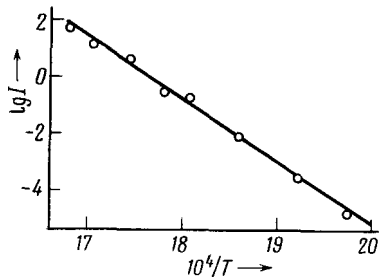


Рис. 1

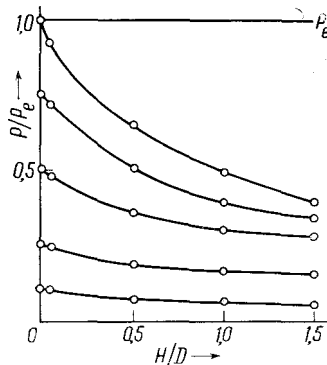


Рис. 2

Рис. 1. Интенсивность ионного тока молекулярного кислорода при испарении из насыщенного цинка в зависимости от температуры (°К)

Рис. 2. Зависимость эффективного давления пара вещества от глубины загрузки стаканчика для различных значений коэффициента испарения

ным содержанием  $C_0$  растворенного кислорода исходный цинк, смешанный с химически чистой окисью цинка в отношении 100 : 1 по массе, помещали в кварцевую ампулу. При медленном нагреве до 400° С систему эвакуировали до  $4 \cdot 10^{-5}$  тор, запаивали, выдерживали в течение 100 час. при 800° С, после чего резко охлаждали холодной водой. Пробы с промежуточным содержанием  $C$  кислорода получали методом разбавления в 10, 100 и 1000 раз.

Исследования по составу пара проводили на масс-спектрометре МИ-1305 с переоборудованным печным источником. Образцы цинка загружали в смонтированную внутрь источника эффузионную камеру с платина-платинородиевой термопарой для измерения температуры. В процессе эксперимента вакуум в системе поддерживали на уровне  $2 \cdot 10^{-7}$  тор. Результаты эксперимента показали, что из насыщенного кислородом цинка в интервале 500—600° К заметно выделяется молекулярный кислород

(рис. 1), в то время, как в чистом цинке никаких примесей не было обнаружено. Теплота испарения молекулярного кислорода оказалась равной 99 ккал/моль, что указывает на значительно более слабое взаимодействие растворенного кислорода с цинком по сравнению с химической связью в окиси цинка.

Для определения скорости испарения цинка с открытой поверхности выточенные по форме цилиндра образцы загружали в молибденовые стаканчики с внутренним диаметром  $D = 0,49$  см. Расстояние  $H$  от поверхности испарения цинка до верхнего края стаканчика составляло  $0,5D$ . С целью уменьшения ошибки опыта процесс испарения в вакууме  $5 \cdot 10^{-6}$  тор производили одновременно из шести стаканчиков, четыре из которых загружали образцами цинка с различным содержанием кислорода, а два оставшихся — чистым цинком. Равновесное давление пара определяли эффузионным методом Кнудсе-

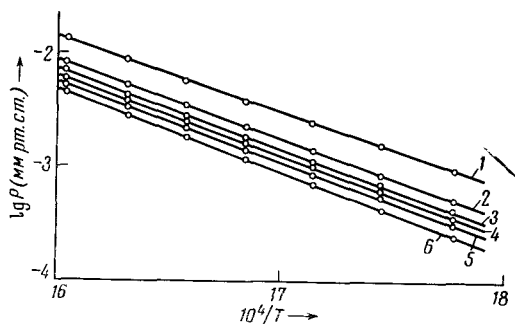


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые испарения цинка с различным содержанием кислорода: 1 — по Кнудсену;  $A = 6670$ ,  $B = 8,85$ ; 2—6 — по Ленгмюру (2 — для исходного цинка  $A = 6600$ ,  $B = 8,48$ ; 3 —  $C = 0,001 C_0$ ,  $A = 6600$ ;  $B = 8,37$ ; 4 —  $C = 0,01 C_0$ ,  $A = 6600$ ,  $B = 8,33$ ; 5 —  $C = 0,1 C_0$ ,  $A = 6600$ ;  $B = 8,26$ ; 6 — для насыщенного кислородом цинка  $C = C_0$ ,  $A = 6600$ ,  $B = 8,18$ ) в зависимости от температуры ( $^{\circ}\text{K}$ )

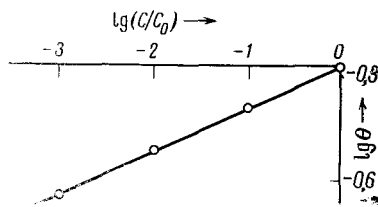


Рис. 4

Рис. 4. Логарифмическая изотерма адсорбции кислорода на поверхности цинка

на. Нагрев системы осуществляли печью сопротивления. Из холодной зоны в горячую и обратно образцы перемещали при помощи магнитного подвеса. Температуру измеряли платина-платинородиевой термопарой и поддерживали с точностью  $\pm 1^{\circ}$ . Взвешивание образцов до и после эксперимента производили с точностью  $1 \cdot 10^{-4}$  г.

Полученные методом Кнудсена результаты обрабатывали с учетом отклонения измеряемого давления  $P$  от равновесного  $P_0$  (<sup>2</sup>). Кинетические параметры испарения с открытой поверхности были рассчитаны из экспериментальных данных по скорости испарения из стаканчика. Задача решена методом математического эксперимента путем расчета интенсивности молекулярного потока в стаканчике с учетом многократного отражения (<sup>3</sup>). Система интегральных уравнений Фредгольма второго рода была решена на электронной вычислительной машине «Сетунь». Результаты расчета для разных коэффициентов испарения  $\alpha$  приведены на рис. 2.

Обработка результатов исследования показала, что с увеличением концентрации кислорода скорость испарения цинка с открытой поверхности уменьшается, в то время как равновесное давление пара в пределах ошибки опыта остается постоянным (рис. 3) и хорошо согласуется с данными (<sup>4</sup>) по давлению пара чистого цинка. Падение скорости испарения  $P_0$  цинка с открытой поверхности с увеличением концентрации кислорода может быть объяснено уменьшением реальной поверхности испарения. Степень заполнения при этом может быть записана в виде  $\theta = (1 - P_0/P_{\text{чист}})$ .

С учетом выполнения закона Сивертса <sup>(4)</sup> для растворенного кислорода результаты опыта хорошо описываются степенной изотермой Фрейндлиха <sup>(5)</sup> (рис. 4):  $\theta = 0,50(C/C_0)^{0,41}$ . В заключение отметим, что данный метод может быть использован для определения малых концентраций поверхностноактивных примесей и степени заполнения поверхности поверхностноактивным компонентом.

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
11 IX 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Д. Хирс, Г. Паунд, Испарение и конденсация, М., 1968. <sup>2</sup> А. В. Суворов, Термодинамическая химия паровоздушного состояния, Л., 1970. <sup>3</sup> П. И. Ожегов, А. М. Евсеев, ЖФХ, 41, № 7, 1809 (1967). <sup>4</sup> Э. М. Туровцева, Л. Л. Кушин, Анализ газов в металлах, Изд. АН СССР, 1959. <sup>5</sup> О. М. Полтораки, Лекции по теории гетерогенного катализа, М., 1968.