

А. М. ЕВСЕЕВ, Г. В. ПОЖАРСКАЯ

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ МАРГАНЦА

Знание теплоты испарения металла нужно для оценки прочности межатомных связей и для различных термохимических расчетов. Значение теплоты испарения марганца, приведенное в работе Келли [1], не считается достаточно надежным.

При определении теплоты испарения твердого марганца нами был применен метод Кнудсена для измерения малых давлений пара. Согласно этому методу, давление пара рассчитывается по скорости истечения через малое отверстие. Испарение металла происходит из камеры\* (рис. 1), состоящей из трех частей: нижней (а) и верхней (б), соединяющихся шлифованными поверхностями (с), и внутреннего стаканчика (д), в котором находится испаряемый металл.

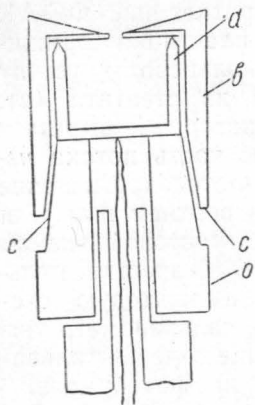


Рис. 1

Камера помещается в прибор (рис. 2), изготовленный из кварца и соединенный с вакуумной системой, создающей разрежение  $10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. Прибор находится внутри индуктора (а) высокочастотного генератора (модель МВП-1). Камера внутри прибора нагревается токами высокой частоты, температура нагрева регистрируется платино-платинородиевой термопарой, присоединенной к потенциометру ППТН-1 с зеркальным гальванометром М 21/4 в качестве нуля-индикатора.

Термопара одновременно служит датчиком в схеме регулирования температуры нагрева камеры (рис. 3).

Э.д.с. термопары отклоняет стрелку гальванометра, прерывающую падение света от лампочки S на фотосопротивление ФС-К2. Фотосопротивление включено в схему тиратронного реле. Падение света на фотосопротивление прекращает ток через тиратрон, в результате чего мощность, подаваемая на накал лампы генератора, возрастает и нагрев камеры увеличивается. Повышение температуры вызывает смещение стрелки гальванометра, прерывающей поток света на фотосопротивление. Через

\* Мы применяли камеру, изготовленную из тантала.

тиратрон течет ток — напряжение в цепи накала лампы падает, температура камеры понижается. Точность поддержания температуры описанным способом составляет  $\pm 2^\circ$  при температуре 1100—1500°C.

Давление пара рассчитывается по формуле Кнудсена, если известна скорость испарения вещества из камеры:

$$\rho = \Delta G / tSK \cdot \sqrt{2\pi RT/M}, \quad (1)$$

где  $\Delta G$  — количество испарившегося вещества за время  $t$  через отверстие с площадью  $S$ ;  $M$  — молекулярный вес;  $K$  — коэффициент Кляузинга, учитывающий поправку на толщину эффузионной диафрагмы.

Обычно количество испарившегося вещества определяют либо взвешиванием камеры до и после опыта, либо путем химического и радиометрического анализа конденсата [2]. Однако скорость испарения может быть определена изменением какой-либо величины, пропорциональной скорости испарения.

Нами был применен фотометрический метод определения скорости испарения. Инфракрасное излучение от нагретой камеры (рис. 2) проходит через слюдяную пластинку ( $l$ ) толщиной  $\sim 0,025$  мм, которая лежит на кольцевом уступе в трубке ( $m$ ), и падает на фотосопротивление ФС-А1. Слюдяная пластинка прижимается к кольцевому уступу диафрагмой из стеатита ( $d$ ), отверстие которой вырезает центральную часть потока излучения. Фотосопротивление укреплено в верхнем шлифе и соединено с мостовой схемой (рис. 2). В качестве нуль-индикатора в мостовую схему включен гальванометр пи-

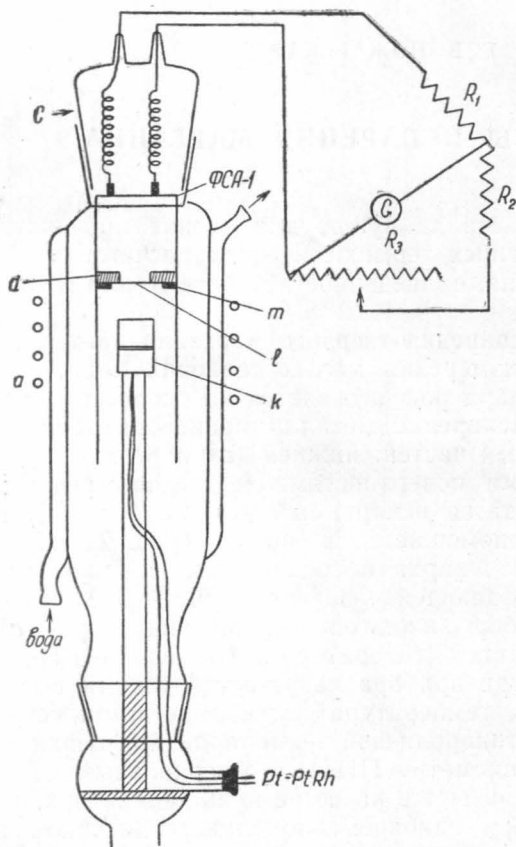


Рис. 2

рометра Курнакова, благодаря чему сила тока, текущего через гальванометр, разворачивается во времени и записывается на фотобумаге.

Падение светопропускания через поглощающую среду толщиной  $l$  определяется законом Ламберта:

$$I = I_0 \cdot e^{-\kappa l}, \quad (2)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего света;  $I$  — интенсивность пропущенного света;  $\kappa$  — коэффициент поглощения. Если поглощающий слой постоянно увеличивается за счет конденсации испаряющегося вещества, то при постоянной площади слоя  $l = \eta vt$  (где  $v$  — скорость испарения;

$t$  — время;  $\eta$  — коэффициент пропорциональности). Таким образом, падение светопропускания во времени определяется формулой

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \nu t} \quad (3)$$

и изображается в записи кривой, приведенной на рис. 4.

Отсчет времени может производиться с любого момента. Необходимо учитывать, что в тех случаях, когда толщина слоя мала, коэф-

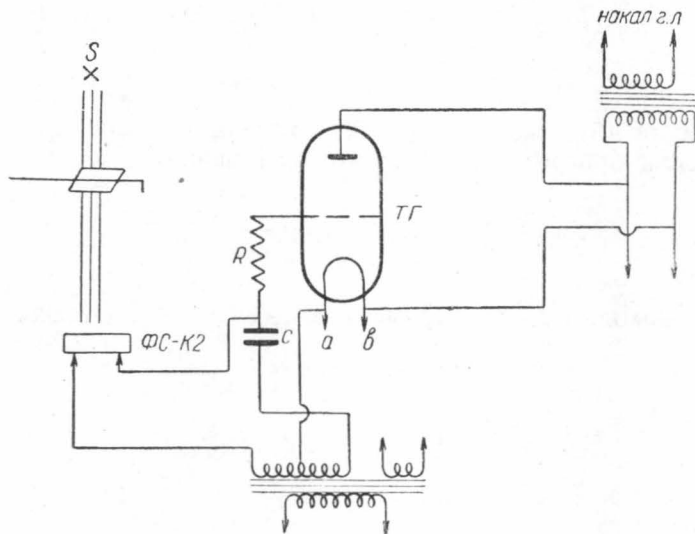


Рис. 3

фициент  $k$  может зависеть от ее величины. Поэтому отсчет времени целесообразно производить с некоторого момента после достижения требуемой температуры и установления режима ее регулирования.

Обычно не удастся избежать попадания на фотосопротивление непрямого излучения (ФС-А1 работает в области длин волн от 0,5 до 2,7  $\mu$ ). Это излучение составляет некоторый фон, интенсивность которого должна вычитаться из экспериментально записанной интенсивности. Но этот фон часто зависит от случайных причин и меняется в зависимости от температуры опыта. Формула для интенсивности запишется так:

$$I = I_0 e^{-\alpha \nu t} + I_{\text{const}}(T). \quad (4)$$

Целесообразно для обработки экспериментальных данных и расчета  $\alpha \nu = \beta$  применить следующий математический способ. Разобьем весь интервал времени, в течение которого проводился опыт, на ряд равных отрезков  $\Delta t$  и пронумеруем по порядку значения интенсивности, относящиеся к границам этих отрезков. Тогда получим:

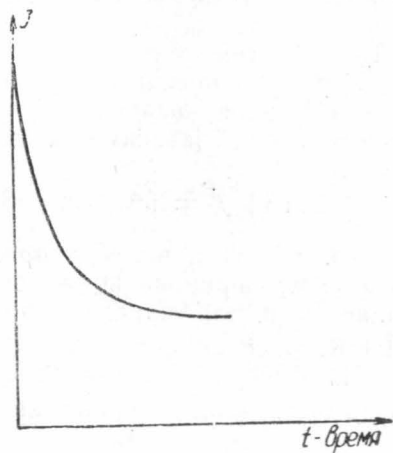


Рис. 4

$$\begin{aligned}
 I^0 &= I_0 + I_{\text{const}}, \quad t = 0; \\
 I^1 &= I_0 \cdot e^{-\beta t_1} + I_{\text{const}}, \quad t_1 = \Delta t; \\
 I^2 &= I_0 \cdot e^{-\beta t_2} + I_{\text{const}}, \quad t_2 = 2\Delta t; \\
 I^3 &= I_0 \cdot e^{-\beta t_3} + I_{\text{const}}, \quad t_3 = 3\Delta t
 \end{aligned}$$

и т. д.

Составим следующий ряд:

$$\begin{aligned}
 (I^0 - I^1) + (I^2 - I^3) + (I^4 - I^5) &= I_0 - I_0 \cdot e^{-\beta \cdot \Delta t} + I_0 \cdot e^{-\beta \cdot 2\Delta t} - \\
 &\quad - I_0 \cdot e^{-\beta \cdot 3\Delta t} + \dots
 \end{aligned} \quad (5)$$

В формулу (5) уже не входит значение  $I_{\text{const}}$ ; весь ряд есть геометрическая прогрессия, сумма которой равна:

$$A = \sum_{n=2k} I^n - I^{n+1} \approx I_0 \cdot \frac{1}{1 + e^{-\beta \Delta t}}.$$

Значение  $A$  находим из экспериментальных данных. Отсюда

$$I_0 = A(1 + e^{-\beta \cdot \Delta t}). \quad (6)$$

В то же время

$$I^0 - I' = I_0(1 - e^{-\beta \cdot \Delta t}). \quad (7)$$

Подставляя (6) в (7), получаем:

$$I^0 - I' = A(1 - e^{-\beta \cdot 2\Delta t}),$$

откуда находим:

$$(1 - e^{-\beta \cdot 2\Delta t}) = I^0 - I'/A. \quad (8)$$

Последнее уравнение и есть формула для расчета  $\beta$ . Если теперь за начало отсчета времени принять время  $t_1$ , то получим те же выражения с другими числовыми значениями  $(I^0 - I')$  и  $A$ , но с тем же значением  $\beta$ . Таким путем найдем среднее опытное значение  $\beta$ .

Расчет давления насыщенного пара можно произвести по формуле (1), зная числовое значение коэффициента  $\alpha$ . Для определения температурной зависимости давления не обязательно знать значение  $\alpha$ :

$$\ln \beta \sqrt{T} = \ln p - \ln 1/\alpha SK \sqrt{2\pi R/M} = -\Delta H_{\text{исп.}}/RT + C. \quad (9)$$

Тангенс угла наклона прямой (9) в зависимости от  $1/T$  дает величину, пропорциональную теплоте испарения. Были измерены коэффициенты  $\beta$  для марганца при температурах в интервале 1209—1308° К. Экспериментальные значения  $\beta \sqrt{T}$  приведены в таблице.

Из экспериментальных значений  $\beta \sqrt{T}$  методом наименьших квадратов было найдено уравнение:

$$\lg \beta \sqrt{T} = -14229/T + 12,193. \quad (10)$$

Результаты расчета величин  $\beta \sqrt{T}$  по уравнению (10) сравнены с экспериментальными значениями  $\beta \sqrt{T}$ . Среднее отклонение составляет  $\pm 3,22\%$  (см. таблицу).

Т а б л и ц а

Температура (T) °К	Значение $\beta\sqrt{T}$		Отклонение $\Delta$ , %
	найдено	вычислено по формуле (10)	
1209	2,661	2,665	-0,15
1235	4,638	4,650	-0,26
1242	5,459	5,461	-0,04
1256	7,456	7,300	+2,13
1265	8,005	8,810	-9,19
1278	11,300	11,490	-1,65
1295	15,20	16,04	-5,24
1308	19,18	20,65	-7,11
			$\bar{\Delta} = \pm 3,22\%$

Теплота испарения, найденная из наклона прямой (10), составляет 65,1 ккал/моль при температуре 1258,5° К (температура взята как среднее в интервале температур, при котором производились измерения).

Для сравнения с литературными данными вычислена теплота испарения твердого марганца при 298° К по формуле (значения  $C_p^\alpha$  и  $C_p^\beta$  взяты из литературных данных [3]):

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{1258,5} - \int_{298}^{1258,5} C_p^{\text{газ}} dT + \int_{298}^{991} C_p^\alpha dT + \Delta H_{\alpha-\beta} + \int_{991}^{1258,5} C_p^\beta dT,$$

где  $\Delta H_{\alpha-\beta} = 0,46$  ккал [3] — теплота превращения марганца из  $\alpha$ - в  $\beta$ -форму при  $T = 991^\circ\text{К}$ . Келли [1] дает значение  $\Delta H_{298}^\alpha = 69,7$  ккал/моль. Теплота испарения  $\alpha$ -Mn, рассчитанная по нашим данным, равна 70,1 ккал/моль. Разница со значением, найденным Келли, составляет 0,5 ккал. Проведенное нами исследование показывает, что в качестве достоверной величины теплоты испарения марганца можно принять  $70,0 \pm 0,2$  ккал/моль при  $T = 298^\circ\text{К}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kelley K. Bull. U. S. Bur. Min., 383, 1935.
2. Несмеянов Ан. Н., Сазонов Л. А. ЖНХ, 2, 46, 1957.
3. Naylor B. J. Chem. Phys., 13, 324, 1945.

Поступила в редакцию  
5. 3 1958 г.

Кафедра  
физической химии