

Z Katedry Fizyki Doświadczalnej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS  
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Żuk

Danuta STACHÓRSKA

**Szybkość kondensacji pary przesyconej**

**II. Kondensacja na jonach**

**Время конденсации пересыщенного пара**

**II. Конденсация на ионах**

**The Rate of Condensation of Supersaturated Vapour**

**II. Condensation on Ions**

I. WSTĘP

Kondensacja pary na jonach była wielokrotnie badana ze względu na podstawowe znaczenie tego zjawiska dla pracy komory Wilsona.

Badań tych jednak nie można nazwać wszechstronnymi. Wręcz przeciwnie, przeważnie sprowadzały się one jedynie do wyznaczenia tzw. progu kondensacji. Wyznaczano mianowicie takie najmniejsze rozprężenie (stosunek objętości końcowej do początkowej) adiabatyczne, przy którym para, początkowo nasycona, osiągnie przesyconie (stosunek prężności do prężności pary nasyconej w tej samej temperaturze) dostatecznie duże, aby na jonach poczęły się tworzyć krople. Obecność kropeł stwierdzano, obserwując przy pomocy mikroskopu odpowiednio oświetlone wnętrze komory. Jako kryterium zajścia kondensacji przyjmuje się powstanie conajmniej 1—10 kropeł w objętości 1 cm<sup>3</sup>.

Takie najmniejsze rozprężenie nazywamy rozprężeniem krytycznym, a odpowiadające mu przesyconie — przesyconiem krytycznym.

Ogólna ilość wytworzonych kropeł zależy od wielu czynników — ilości jonów, wielkości przesyconia oraz okresu czasu, w którym przesyconie przekracza wartość krytyczną.

Jeżeli przesyconie zostało wytworzone w komorze Wilsona przez rozprężenie adiabatyczne, to oczywiście nie pozostaje ono niezmiennie, lecz maleje stopniowo na skutek ogrzewania gazu od ścian komory oraz na skutek kondensacji pary.

O ile zapewnimy warunki adiabatyczne w takim stopniu, że ogrzewanie od ścian można zaniedbać, pozostaje jedynie wpływ kondensacji.

W miarę postępowania kondensacji po pierwsze ubywa pary; maleje jej gęstość i prężność. Po drugie wydziela się ciepło kondensacji, czyli wzrasta temperatura. Oba te procesy działają w kierunku zmniejszenia przesylenia i doprowadzają w końcu do stanu, w którym pozostała para jest nasycona w panującej w tym momencie temperaturze. Wtedy kończy się kondensacja i ustala równowaga, która może być zakłócona jedynie przez dopływ ciepła z zewnątrz.

W części I tej pracy (5) została podana metoda mierzenia czasu, który upływa od chwili rozprężenia do momentu zakończenia kondensacji, tj. do ustalenia się temperatury i prężności pary. Metodę tę zastosowano tam do skraplania w nieobecności jonów. W celu skonfrontowania wyników doświadczenia z teorią został wyprowadzony przybliżony wzór na czas kondensacji. Wartości obliczone z niego okazały się zgodne z eksperymentalnymi.

W obecnej pracy będą przedstawione wyniki analogicznych pomiarów przy kondensacji na jonach oraz próba teoretycznego wyjaśnienia tych wyników.

W literaturze niema żadnych danych na temat badania przebiegu kondensacji w czasie. Jedyna opublikowana (zresztą u nas niedostępna) praca (10) dotycząca czasu kondensacji mówi o pomiarze tej wielkości w strumieniu wilgotnego powietrza wychodzącego z dyszy tunelu aerodynamicznego. Czas określano (o ile można zorientować się ze wzmianki w pracy Kanrowitza (3)) obserwując przy znanej prędkości wypływu tworzenie się obłoczka pary na projekcji cieniowej.

Metoda ta napewno nie jest dokładniejsza od stosowanej w tej pracy. Czas mierzony w ten sposób jest oczywiście związany z procesem kondensacji, lecz wcale nie musi być czasem dojścia do stanu równowagi. Wreszcie praca (10) zajmuje się jedynie bardzo wielkimi przesyleniami nie mającymi zastosowania w komorze Wilsona.

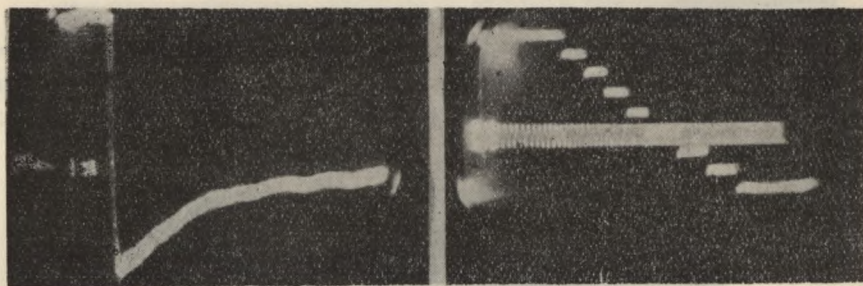
## II. ZASADA I WYNIKI POMIARU

Pomiar, jak to szczegółowo przedstawiono w cz. I (5), polegał na oscylograficznej rejestracji zmian temperatury podczas rozprężenia komory Wilsona.

Na oscylogramach otrzymuje się nagły spadek temperatury w chwili rozprężenia, potem szybki wzrost na skutek wydzielenia ciepła kondensacji i w dalszym ciągu wzrost spowodowany dopływem ciepła z zewnątrz. Przykładem jest rycina 1.

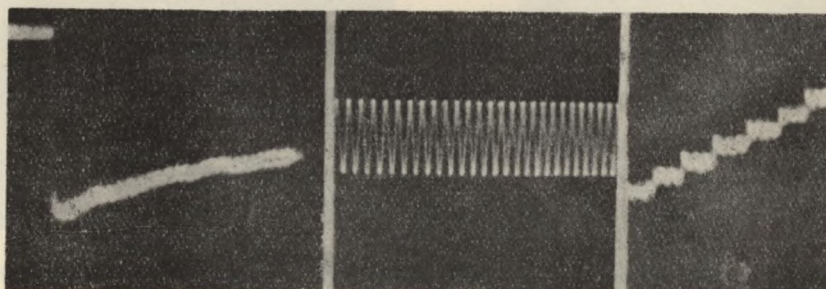
Jak to już dokładnie zbadano (6, 7), załamanie oscylogramu można uważać za oznakę procesu kondensacji. Jeżeli równocześnie mamy na oscylogramie oznaczoną w jakikolwiek sposób skalę czasu, to można z niego odczytać, ile czasu trwała kondensacja. W naszym przypadku

skalą była sinusoida napięcia sieciowego, którą fotografowano albo na tej samej klatce, co i oscylogram kondensacji, albo na następnej. Na tej samej lub sąsiedniej klatce fotografowano również skalę temperatury w postaci schodków. Jeden schodek odpowiadał w większości wypadków  $0,5^{\circ}\text{C}$ , na niektórych zdjęciach  $5^{\circ}\text{C}$ .



Ryc. 1. Oscylogram zmian temperatury podczas rozprężenia komory Wilsona. Załamanie oscylogramu świadczy o tym, że zaszła kondensacja. Na drugiej klatce sinusoida o częstotliwości sieciowej jako skala czasu i skala temperatury co  $0,5^{\circ}\text{C}$  w postaci schodków.

W części I podkreślono również, że metoda ta nie może pretendować do dużej dokładności. Zasadniczym jej brakiem jest to, że sam termometr oporowy użyty do rejestracji temperatury staje się ośrodkiem kondensacji, co znacznie zmniejsza głębokość „zębka” oscylogramu i powoduje pojawienie się dodatkowych przedwczesnych załamań. Nakładanie się dopływu ciepła od ścian komory, prądy konwekcyjne, drgania termometru komplikują efekt. Bardzo nieznaczne różnice temperatury, stężenia pary i stężenia jonów mogą sprawić, że szybkość kondensacji nie będzie jednakowa w różnych częściach komory. Wreszcie kondensacja jest zjawiskiem statystycznym i zwłaszcza przy niewielkiej ilości zarodków nie musi przebiegać za każdym razem identycznie tak samo.

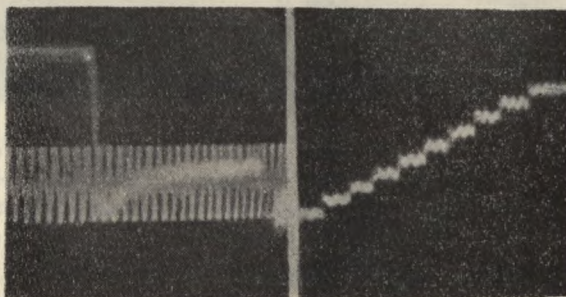


Ryc. 2. Oscylogram rozprężenia 1.173 w nieobecności preparatu jonizującego. Skala czasu i temperatury (co  $0,5^{\circ}\text{C}$ ) sfotografowane na odrębnych klatkach.

Powietrze jonizowano, umieszczając w odległości 20 cm od środka komory ołowianą osłonę, zawierającą 18 mg radu w igielkach platynowych. Chwilę przed rozpoczęciem pomiaru otwierano osłonę.

Jako wynik doświadczeń otrzymano kilkadziesiąt zdjęć oscylogramów przy ustalonej jonizacji i temperaturze początkowej, a przy różnych wartościach rozprężenia, od  $v_2/v_1 = 1,15$  do  $v_2/v_1 = 1,22$ . Wielkości rozprężenia są obliczone z dokładnością około 0,005.

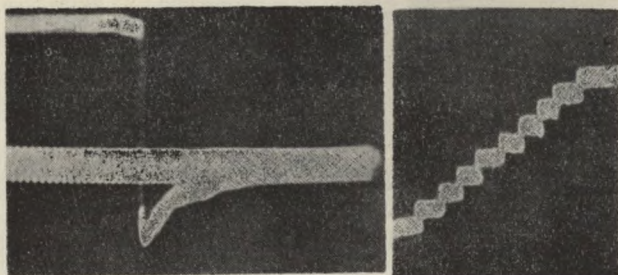
Na zdjęciu 2 widać oscylogram rozprężenia  $v_2/v_1 = 1,173$  w nieobecności preparatu jonizacyjnego. Sinusoida i skala temperatury sfotografowane są na odrębnych klatkach. Z kształtu oscylogramu widać, że kondensacja nie miała miejsca.



Ryc. 3. Oscylogram rozprężenia 1,170 w obecności preparatu jonizującego. Skala czasu na tym samym zdjęciu, skala temperatury (co  $0,5^{\circ}\text{C}$ ) na następnym.

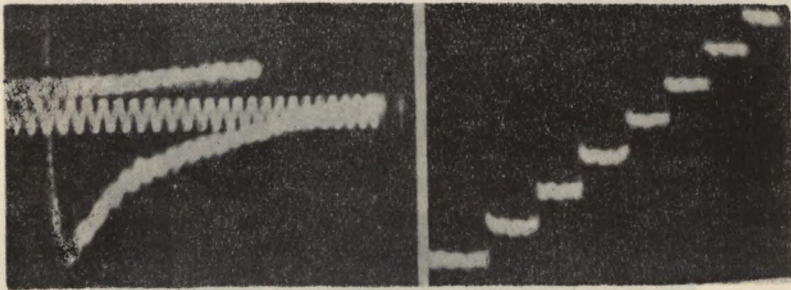
Zdjęcie 3 przedstawia oscylogram takiego samego rozprężenia w obecności preparatu jonizującego. Sinusoida na tej samej klatce, skala temperatury na następnej. Różnica jest zupełnie wyraźna, „ząbek” oznaczający wydzielenie ciepła kondensacji dobrze widoczny. Czas, jaki minął od chwili rozprężenia do zakończenia kondensacji, wypada około 0,09 sek.

Obydwa zdjęcia zostały wykonane jedno po drugim w godzinnym odstępie czasu, przy tej samej temperaturze początkowej, ciśnieniu i składzie gazu w komorze.

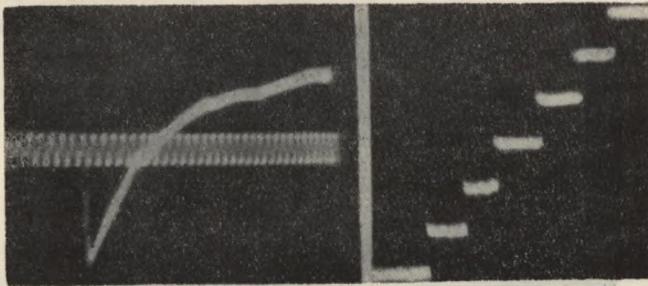


Ryc. 4. Oscylogram rozprężenia 1,171 w obecności preparatu jonizującego. Skala temperatury (co  $0,5^{\circ}\text{C}$ ) na następnej klatce.

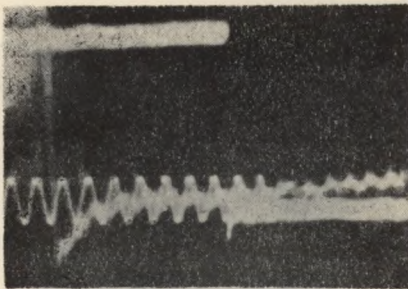
Rycina 4 przedstawia podobny oscylogram przy rozprężeniu 1,171. Ryc. 5 oscylogram prawie takiego samego rozprężenia otrzymany przy większej częstotliwości podstawy czasu i zwiększonym wzmocnieniu pionowym, co spowodowało zwiększenie skali czasu i temperatury. Za to początek rozprężenia nie zmieścił się na ekranie.



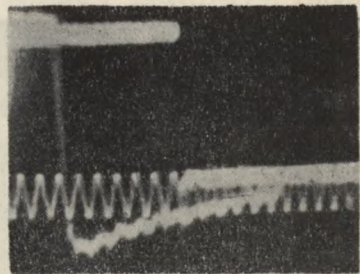
Ryc. 5. Oscylogram rozprężenia 1,167 w obecności preparatu jonizującego. Skala temperatury co 0,5°C.



Ryc. 6. Oscylogram rozprężenia 1,166 w obecności preparatu jonizującego. Skala temperatury co 0,5°C.



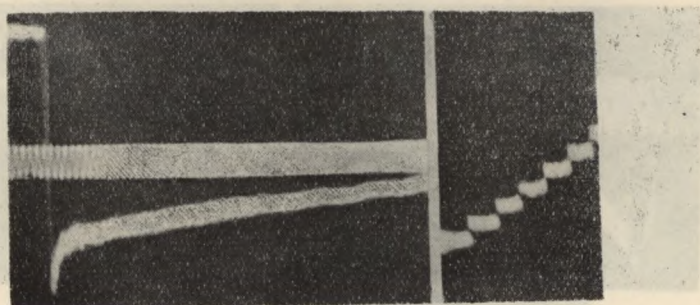
Ryc. 7. Oscylogram rozprężenia 1,183 w obecności preparatu jonizującego. Skala temperatury co 5°C na tej samej kliszy.



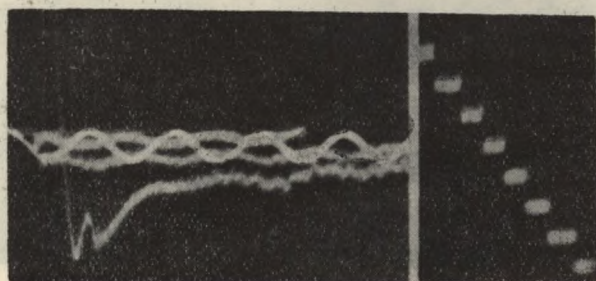
Ryc. 8. Oscylogram rozprężenia 1,187 w nieobecności preparatu jonizującego. Skala temperatury co 5°C na tej samej kliszy.

Podobnie duże wzmocnienie mamy na ryc. 6. Rozprężenie prawie takie samo jak poprzednio.

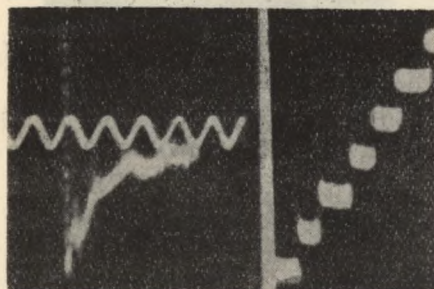
Oscylogram zmian temperatury przy większym rozprężeniu (1,183) przedstawia ryc. 7. Dla porównania pokazany jest na ryc. 8 oscylogram prawie takiego samego rozprężenia (1,187) bez preparatu jonizującego.



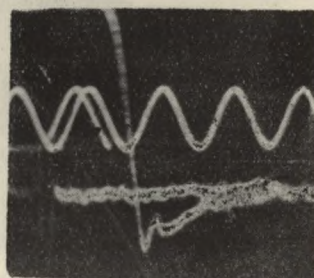
Ryc. 9. Oscylogram rozprężenia 1,210 w obecności preparatu jonizującego. Skala temperatury co  $0,5^{\circ}\text{C}$



Ryc. 10. Oscylogram rozprężenia 1,202 w obecności preparatu jonizującego. Skala temperatury co  $0,5^{\circ}\text{C}$ .



Ryc. 11. Oscylogram rozprężenia 1,202 w obecności preparatu jonizującego. Skala temperatury co  $0,5^{\circ}\text{C}$ .

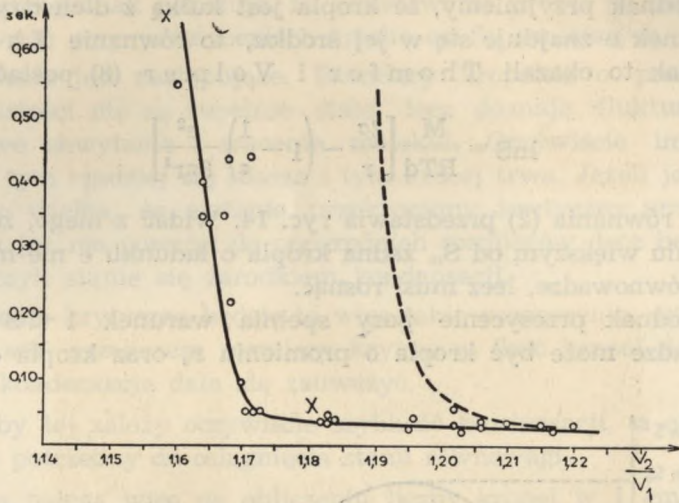


Ryc. 12. Oscylogram rozprężenia 1,206

Skala temperatury na tej samej kliszy: określa ją „schodek” utworzony przez dwa odcinki, których odległość odpowiada  $5^{\circ}\text{C}$ .

Ryciny 9, 10, 11, 12 przedstawiają zdjęcia oscylogramów rozprężeń zawartych pomiędzy 1,20 i 1,21 przy różnych skalach czasu i temperatury.

Wartości czasu kondensacji dla różnych rozprężeń zebrane są na wykresie (ryc. 13). Naniesione punkty i wykreślona krzywa ciągła odnoszą się do kondensacji na jonach. Dla porównania nakreślono również krzywą kreskowaną, otrzymaną (5) z pomiarów oscylogramów rozprężeń dokonanych w nieobecności preparatu jonizującego.



Ryc. 13. Wykres zależności czasu kondensacji od wielkości rozprężenia. Na osi poziomej stosunek  $v_2/v_1$ , na pionowej czas kondensacji w sekundach.

### III. TEORIA KONDENSACJI NA JONACH

Teoria kondensacji na jonach swoje podstawy zawdzięcza Thomsonowi. Od niego pochodzi równanie wiążące prężność  $p$  pary kropli \*) z promieniem tej kropli  $r$ .

Jeżeli nazwiemy przesyconieciem  $S = \frac{p_r}{p_\infty}$  gdzie  $p_\infty$  oznacza prężność pary pozostającej w równowadze z cieczą, o płaskiej powierzchni, to równanie Thomsona ma postać:

$$\ln S = \frac{M}{RTd} \left[ \frac{2\sigma}{r} - \frac{e^2}{8\pi r^4} \right] \quad (1)$$

\*) Przez prężność pary kropli rozumie się tu prężność pary pozostającej w równowadze z kroplą.

- $M$  — masa jednego mola,  
 $R$  — stała gazowa,  
 $T$  — temperatura bezwzględna,  
 $d$  — gęstość cieczy,  
 $\sigma$  — napięcie powierzchniowe cieczy,  
 $e$  — ładunek kropki.

Wyraz  $\frac{2\sigma}{r}$  jest to ciśnienie kapilarne,  $\frac{e^2}{8\pi r^4}$  ciśnienie elektrostatyczne

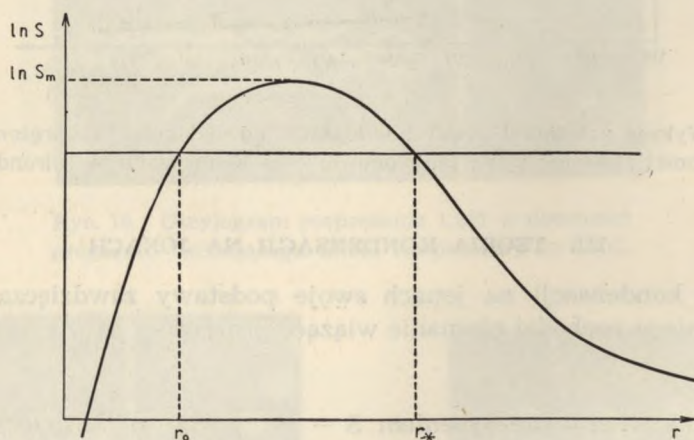
obliczone przy założeniu, że kropka jest kulką przewodzącą o promieniu  $r$ .

Jeżeli jednak przyjmiemy, że kropka jest kulką z dielektryku o stałej  $\epsilon$  i ładunek  $e$  znajduje się w jej środku, to równanie Thomsona przyjmie, jak to okazali Thomfor i Volmer (8) postać:

$$\ln S = \frac{M}{RTd} \left[ \frac{2\sigma}{r} - \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \frac{e^2}{8\pi r^4} \right] \quad (2)$$

Wykres równania (2) przedstawia ryc. 14. Widać z niego, że w parze o przesyleniu większym od  $S_m$  żadna kropka o ładunku  $e$  nie może pozostawać w równowadze, lecz musi rosnąć.

Jeżeli jednak przesylenie pary spełnia warunek  $1 < S < S_m$ , to w równowadze może być kropka o promieniu  $r_0$  oraz kropka o promieniu  $r_*$ .



Ryc. 14. Wykres zależności:  $\ln S = \frac{M}{RTd} \left[ \frac{2\sigma}{r} - \frac{be^2}{8\pi r^4} \right]$

Równowaga mniejszej jest trwała. Gdyby przypadkiem wzrosła trochę, to jej prężność pary stałaby się większa od prężności pary otaczającej. Musiałaby więc parować i powrócić do poprzednich rozmiarów. Podobnie byłoby w przypadku zmniejszenia promienia kropki.



Wprost przeciwnie zachowa się kropla o promieniu  $r_*$ . Tutaj drobne nawet zwiększenie promienia wywołuje niżenie prężności pary kropli. Otaczająca para zaczyna się na niej skraplać i kropla rośnie nieograniczenie.

Taka kropla jest zarodkiem kondensacji lub inaczej kroplą krytyczną.

Każdy jon zatem jest otoczony kropleką o promieniu  $r_0$ . Żadna z nich jednak nie może się stać zarodkiem kondensacji, jeżeli nie osiągnie rozmiarów kropli krytycznej, to znaczy promienia  $r_*$ .

Zdawałoby się więc, że przesyconie krytyczne powinno wynosić  $S_m$ . Doświadczenie jednak pokazuje, że powstawanie kropelek na jonach można obserwować przy przesyconieniach trochę od  $S_m$  mniejszych.

Wyjaśnienie jest następujące. Rozmiary kropelek o promieniu  $r_0$  w rzeczywistości nie są zupełnie stałe, lecz doznają fluktuacji przez przypadkowe chwytywanie i tracenie molekuł. Oczywiście im większa fluktuacja, tym rzadziej się zdarza i tym krócej trwa. Jeżeli jednak zdarzy się tak wielka, że zostanie przekroczony krytyczny promień  $r_*$ , to taka kropla już nie powróci do poprzednich rozmiarów, lecz będzie dalej wzrastać, czyli stanie się zarodkiem kondensacji.

Przesyconie krytyczne będzie to więc takie przesyconie, przy którym w ciągu 1 sek. przekracza rozmiary krytyczne ilość kropelek dostatecznie duża, aby kondensacja dała się zauważyć.

Od liczby tej zależy oczywiście szybkość kondensacji, a co za tym idzie i czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi.

Problem polega więc na obliczeniu liczby kropelek w  $1 \text{ cm}^3$  przekraczających w ciągu sekundy rozmiary krytyczne.

Rachunek taki przeprowadzili dla kropelek nie naładowanych w sposób bardzo zawiły Becker i Döring w r. 1935. W wyniku ich powstał jednak jeden współczynnik nieoznaczony. W r. 1945 Frenkel otrzymał wzór nie zawierający już żadnego czynnika nieoznaczonego. Rozumowanie Frenkela uprościł i przedstawił jasno w r. 1952 Farley. W r. 1954 Wakeshima dodatkowymi rozważaniami uzupełnił luki w tym rozumowaniu.

Wzór dla kropelek tworzących się na jonach wyprowadzili, dosyć skomplikowanym sposobem, analogicznym do metody Beckera i Döringa, Thmfor i Volmer w 1938 r.

Okażemy, że wzór ten można również wyprowadzić, stosując do kropelek naładowanych ściślejszą i bardziej przejrzystą metodę Frenkela, Farley'a i Wakeshimy.

Rozważmy parę przesyconą o prężności  $p$  i temperaturze  $T$ . Ilość wszystkich drobin pary niech będzie  $n$ .

Potencjał termodynamiczny jednej molekuly pary przy ciśnieniu  $p$  i temperaturze  $T$  oznaczmy  $\varphi_p$ . Potencjał termodynamiczny jednej molekuly we wnętrzu cieczy przy tej samej temperaturze i ciśnieniu  $\varphi_c$ .

Wielkości te związane są równaniem:

$$\varphi_p - \varphi_c = kT \ln \frac{p}{p_\infty} \quad (3)$$

Przypuśćmy, że  $g$  molekul połączyło się w kroplę, której promień oznaczmy  $r$ , ładunek  $e$ . Potencjał termodynamiczny całego układu będzie wtedy wynosił:

$$\Phi = (n - g)\varphi_p + g\varphi_c + 4\pi r^2 \sigma + \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \frac{e^2}{2r}$$

Oznaczając  $1 - \frac{1}{\varepsilon} = b$ , podstawiając  $g = \frac{4\pi r^3 N d}{3M}$  i korzystając z (3) otrzymujemy:

$$\Phi = n\varphi_p - \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{RT d \ln S}{M} r^3 + 4\pi r^2 \sigma + b \frac{e^2}{2r}$$

Aby znaleźć promień kropli, która byłaby w równowadze z parą przyrównujemy  $\frac{d\Phi}{dr}$  do zera i otrzymujemy wzór Thomsona:

$$\frac{RT d}{M} \ln S = \frac{2\sigma}{r} - \frac{be^2}{8\pi r^4}$$

Łatwo się przekonać, że  $\Phi(r)$  ma minimum dla  $r_0$ , co odpowiada równowadze trwałej; dla  $r_*$  maksimum, czyli równowaga jest nietrwała.

Załóżmy, że nasza kropla jest w stanie równowagi trwałej, to znaczy ma promień  $r_0$ . Wzrost promienia na skutek schwywania kilku molekul związany jest oczywiście z przyrostem potencjału termodynamicznego. Przyrost ten wynosi:

$$\Delta\Phi = -\frac{4\pi}{3} \frac{RT d \ln S}{M} (r^3 - r_0^3) + 4\pi\sigma(r^2 - r_0^2) + \frac{be^2}{2} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right) \quad (4)$$

W szczególności wytworzenie kropli krytycznej powoduje wzrost potencjału termodynamicznego:

$$\Delta\Phi_* = -\frac{4\pi}{3} \frac{RT d \ln S}{M} (r_*^3 - r_0^3) + 4\pi\sigma(r_*^2 - r_0^2) + \frac{be^2}{2} \left(\frac{1}{r_*} - \frac{1}{r_0}\right) \quad (5)$$

Jest to praca potrzebna do izotermicznego, odwracalnego utworzenia zarodka fazy ciekłej w parze. Wzór ten jest uogólnieniem wzoru Gibbsa ważnego dla kropli nie naładowanej, według którego praca ta wynosi:

$$\frac{4\pi r_*^2 \sigma}{3}$$

Dla dalszego ciągu będzie wygodnie wprowadzić w miejsce promienia  $r$  ilość drobin wchodzących w skład kropli  $g$ .

Mamy:  $r = ag^{1/3}$ , przyczem  $a = \sqrt[3]{\frac{3M}{4\pi Nd}}$

Podstawiając otrzymamy:

$$\Delta\Phi = -\frac{4\pi}{3} \frac{RT \ln S}{M} a^3 (g - g_0) + 4\pi\sigma a^2 (g^{2/3} - g_0^{2/3}) + \frac{be^2}{2a} (g^{-1/3} - g_0^{-1/3}) \quad (6)$$

$\Delta\Phi$  zeruje się dla  $g = g_0$ , osiąga maksimum dla  $g = g_*$ .

W pobliżu  $g = g_*$  możemy  $\Delta\Phi$  przedstawić:

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_* + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2\Delta\Phi}{dg^2} \right)_{g=g_*} (g - g_*)^2 + \dots = \Delta\Phi_* - \frac{1}{2} B (g - g_*)^2 + \dots \quad (7)$$

gdzie

$$B = \left( \frac{M}{Nd} \right)^2 \frac{r_*^{-3}}{4\pi} \left[ \frac{2\sigma}{r_*} - \frac{be^2}{2\pi r_*^4} \right] \quad (8)$$

Gdyby  $\Delta\Phi_*$  było tak duże, że praktycznie moglibyśmy nie liczyć się z fluktuacją prowadzącą do dalszej kondensacji, możnaby rozkład kropeł względem ilości molekuł uważać za rozkład równowagi i przedstawić go przy pomocy wzoru Boltzmann'a:

$$N(g) = N(g_0) \cdot e^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}} \quad (9)$$

gdzie  $N(g)$  oznacza ilość kropeł składających się z  $g$  molekuł w przypadku równowagi.

Oznaczmy liczbę drobin chwypanych w jednostce czasu przez kroplę składającą się z  $g$  molekuł przez  $\beta(g)$ , liczbę drobin wyparowywanych przez nią przez  $\alpha(g)$ .

Możemy napisać:

$$\beta(g-1) \cdot N(g-1) = \alpha(g) N(g)$$

Stąd:

$$\alpha(g) = \frac{N(g-1)}{N(g)} \beta(g-1) \quad (10)$$

W rzeczywistości jednak musimy rozważać nie stan równowagi lecz jednokierunkowo przebiegający proces kondensacji. To znaczy przesyconie  $S$  jest tak duże, że w jednostce czasu pewna, nie dająca się zaniedbać, ilość kropeł osiąga rozmiary krytyczne.

Wtedy wzór (9) nie będzie już przedstawiał rzeczywistego rozkładu. Zachowamy jednak to wyrażenie jako wielkość rachunkową, biorąc pod uwagę, że dla  $g$  bliskich  $g_0$  rzeczywisty rozkład będzie bliski rozkładowi  $N(g)$ .

Załóżmy, że przesyconie  $S$  zostało ustanowione momentalnie w chwili, którą będziemy uważać za zerową oraz, że w tej samej chwili każdy z istniejących jonów otoczył się momentalnie kropelką z  $g_0$  molekuł.

Liczbę jonów będziemy uważać w całym tym rozumowaniu za stałą, to znaczy, że w miarę kondensacji musi ona jakoś być uzupełniana.

Rzeczywistą liczbę istniejących w chwili  $t$  kropeł o  $g$  molekułach oznaczymy  $f(g, t)$ . Przyjmiemy, że  $f(g_0, t) = N(g_0)$  równe jest w przybliżeniu liczbie jonów w  $1 \text{ cm}^3$  —  $N_0$ , dla dowolnych wartości  $t$ .

Przyjmiemy w dalszym ciągu, że krople, które przekroczyły rozmiary krytyczne są z układu usuwane, gdy osiągną pewną określoną liczbę drobin  $g = G$ , przyczem  $G \gg g_*$ .

Musi więc być:  $f(G, t) = 0$ , dla dowolnych wartości  $t$ . (11)

Zakładamy również, że przesycenie  $S$  i temperatura  $T$  pozostają stałe. To znaczy, że drobin y pary, które uległy kondensacji, są zastępowane nowymi, a ciepło kondensacji odprowadzane z układu.

Wszystkie zatem krople dzielą się na klasy według ilości posiadanych molekuł i  $f(g, t)$  oznacza liczbę kropeł należących w chwili  $t$  do klasy  $g$ .

W jednostce czasu pewna liczba kropeł przechodzi z klasy  $g - 1$  do klasy  $g$  przez schwytywanie jednej drobin y i równocześnie pewna liczba kropeł z klasy  $g$  straci jedną molekułę i przejdzie do klasy  $g - 1$ . Różnicę tych liczb (to znaczy ilość „na czysto” kropeł, które przeszły z  $g - 1$  do  $g$ ) oznaczamy  $J(g, t)$  i nazywamy „prądem” kropeł.

Mamy:

$$\beta(g-1) f(g-1, t) - \alpha(g) f(g, t) = J(g, t) \quad (12)$$

$$J(g+1, t) - J(g, t) \cong \frac{\partial J(g, t)}{\partial g} = - \frac{\partial f(g, t)}{\partial t} \quad (13)$$

Wstawiając (10) do równania (12) oraz uwzględniając to, że dla kropeł o niezbyt małej liczbie molekuł możemy przyjąć w przybliżeniu:

$$\frac{f(g-1, t)}{N(g-1)} - \frac{f(g, t)}{N(g)} = - \frac{\partial}{\partial g} \left[ \frac{f(g, t)}{N(g)} \right]$$

oraz  $\beta(g-1) = \beta(g)$ ;  $N(g-1) = N(g)$ ,

otrzymujemy równanie:

$$\frac{\partial}{\partial g} \left[ \frac{f(g, t)}{N(g)} \right] = - \frac{J(g, t)}{\beta(g)N(g)}$$

Stąd, uwzględniając (11):

$$\frac{f(g, t)}{N(g)} = \int_g^G \frac{J(g', t)}{\beta(g')N(g')} dg'$$

Kładąc  $g = g_0$ , otrzymamy:

$$1 = \int_{g_0}^G \frac{J(g, t)}{\beta(g)N(g)} dg$$

Podstawimy teraz w miejsce  $N(g)$ :

$$N(g) = N_0 e^{-\frac{1}{kT} \left[ \Delta\Phi_* - \frac{1}{2} B (g - g_*)^2 \right]} = N_* e^{\frac{B}{2kT} (g - g_*)^2}$$

Otrzymamy:

$$N_* = \int_{g_0}^G \frac{J(g,t)}{\beta(g)} \cdot \exp \left[ -\frac{B}{2kT} (g - g_*)^2 \right] dg$$

Czynnik eksponencjalny pod całką ma w punkcie  $g = g_*$  ostre maksimum,  $\beta(g)$  natomiast zmienia się jak  $g^{2/3}$ , możemy więc położyć  $\beta(g) = \beta(g_*) = \beta_*$ .

$J(g, t)$  rozwijamy w szereg około  $g = g_*$ :

$$J(g,t) = J(g_*,t) + \left[ \frac{\partial J(g,t)}{\partial g} \right]_{g_*,t} (g - g_*) + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 J(g,t)}{\partial g^2} \right]_{g_*,t} (g - g_*)^2 + \dots$$

Po podstawieniu otrzymamy:

$$\begin{aligned} \beta_* N_* = J(g_*,t) \int_{g_0}^G \exp \left[ -\frac{B}{2kT} (g - g_*)^2 \right] dg + \left[ \frac{\partial J(g,t)}{\partial g} \right]_{g_*,t} \int_{g_0}^G (g - g_*) \exp \left[ -\frac{B}{2kT} (g - g_*)^2 \right] dg + \\ + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 J(g,t)}{\partial g^2} \right]_{g_*,t} \int_{g_0}^G (g - g_*)^2 \exp \left[ -\frac{B}{2kT} (g - g_*)^2 \right] dg \end{aligned}$$

Szerokość połówkowa maksimum czynnika eksponencjalnego jest:

$$\sqrt{\frac{2kT \ln 2}{B}}$$

W przypadkach praktycznie interesujących jest ona znacznie mniejsza niż  $g_* - g_0$ . Na przykład dla alkoholu przy rozprężeniu  $\frac{v_2}{v_1} = 1,17$  znajdujemy:

$$g_0 \cong 13; g_* \cong 120; \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{B}} \cong 30$$

$G$  z założenia jest znacznie większe od  $g_*$ . Możemy więc zamiast od  $g_0$  do  $G$  całkować od  $-\infty$  do  $+\infty$ .

Otrzymujemy:

$$\beta_* N_* \sqrt{\frac{B}{2\pi kT}} = J(g_*,t) + \frac{kT}{2B} \left[ \frac{\partial^2 J(g,t)}{\partial g^2} \right]_{g_*,t} \quad (14)$$

Celem naszym jest znalezienie  $J(g_*, t)$ . Aby pozbyć się drugiej pochodnej, przekształcimy  $\frac{\partial^2 J(g,t)}{\partial g^2}$  korzystając ze wzoru (13):

$$\frac{\partial^2 J(g,t)}{\partial g^2} = \frac{\partial}{\partial g} \left[ \frac{\partial J(g,t)}{\partial g} \right] = \frac{\partial}{\partial g} \left[ -\frac{\partial f(g,t)}{\partial t} \right] = -\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial f(g,t)}{\partial g} \quad (15)$$

Napiszemy dla kropeł krytycznych równanie (12):

$$\beta(g_* - 1) f(g_* - 1, t) - \alpha(g_*) f(g_*, t) = J(g_*, t)$$

Ponieważ kropla krytyczna jest w równowadze z parą, musi być:

$$\beta(g_*) = \alpha(g_*)$$

W przybliżeniu możemy również przyjąć:

$$\beta(g_* - 1) = \beta(g_*)$$

Stąd równanie (12) przybierze postać:

$$J(g_*, t) = \beta_* [f(g_* - 1, t) - f(g_*, t)] \cong -\beta_* \left[ \frac{\partial f(g, t)}{\partial g} \right]_{g_*, t}$$

Stąd

$$\left[ \frac{\partial f(g, t)}{\partial g} \right]_{g_*, t} = -\frac{J(g_*, t)}{\beta_*} \quad (16)$$

Z (16), (15) i 14) otrzymujemy:

$$\beta_* N_* \sqrt{\frac{B}{2\pi kT}} = J(g_*, t) + \frac{kT}{2B\beta_*} \frac{\partial J(g_*, t)}{\partial t}$$

Rozwiązując to równanie znajdujemy:

$$J(g_*, t) = \beta_* N_* \sqrt{\frac{B}{2\pi kT}} \left[ 1 - e^{-\frac{2B\beta_*}{kT} \cdot t} \right]$$

Dla alkoholu przy przesyleniach zazwyczaj stosowanych  $\frac{B}{kT}$  jest rzędu  $10^{-3}$ ,  $\beta_*$  rzędu  $10^9$ . Zatem już dla czasu dłuższego niż  $10^{-6}$  sek można zaniedbać wyraz eksponencjalny i położyć:

$$J(g_*, t) = \beta_* N_* \sqrt{\frac{B}{2\pi kT}} = J$$

Oczywiście rozważanie czasów krótszych niż  $10^{-6}$  sek nie ma w naszym przypadku żadnego sensu, ponieważ ruch tłoka w komorze trwa od 0,01 do 0,001 sek, — to więc jest czas ustalania się przesylenia.

Możemy więc uważać, że z chwilą ustalenia się przesylenia ustala się również i „prąd” kropeł, który pozostaje stały tak długo, jak długo nie zmieni się stan przesylenia i liczba jonów. Wielkość tego „prądu” wyraża się wzorem:

$$J = \beta_* \sqrt{\frac{B}{2\pi kT}} N_o e^{-\frac{\Delta\Phi_*}{kT}}; \beta_* = \frac{4\pi r_*^2 N_p}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (16)$$

Porównanie pokazuje zupełną zgodność ze wzorem Thomfora i Volmera.

Przy założeniu stałości przesyconia i liczby jonów można obliczyć czas potrzebny do skondensowania się  $m$  gramów pary w  $1 \text{ cm}^3$  (5):

$$t = \left[ \frac{15m}{8\pi d C^{3/2} J} \right]^{2/5} \quad (17)$$

gdzie  $C$  oznacza stałą określającą szybkość wzrostu pojedynczej kropli zgodnie ze wzorem:

$$\frac{dr^2}{dt} = C$$

#### IV. PORÓWNANIE WYNIKÓW DOŚWIADCZENIA Z TEORIA.

W tabeli 1 zebrane są wartości przesyconia i prądu kropelek obliczone dla różnych rozprężeń przy początkowej temperaturze  $20^\circ\text{C}$  i całkowitym ciśnieniu w komorze 750 mm Hg.

Tabela 1.

$\frac{v_2}{v_1}$	S	J
1,16	2,064	0,48 $N_0$
1,165	2,108	12 $N_0$
1,17	2,153	63 $N_0$
1,18	2,248	$4,5 \cdot 10^3 N_0$
1,19	2,348	

Dla rozprężenia 1,18 oraz większych, praktycznie rzecz biorąc, wszystkie jony zostaną wyczerpane w czasie krótszym niż 0,0005 sek. \*)

Ze wzoru (17) obliczamy, że w tym czasie skropli się około  $10^{-13} N_0$  gramów pary.

Można obliczyć, że dla osiągnięcia stanu równowagi powinno się skroplić około  $1,02 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ . Zatem jeżeli  $N_0$  nie przekracza  $10^6$ , to

cała kondensacja będzie polegała na wzroście  $N_0$  kropelek, utworzonych w momencie początkowym.

W naszym doświadczeniu, jak wynika z aktywności preparatu oraz geometrii eksperymentu, liczba jonów w  $1 \text{ cm}^3$  nie przekraczała  $10^5$ .

Szybkość wzrostu pojedynczej kropli określona jest wzorem:

$$\frac{dr^2}{dt} = C$$

gdzie  $C$  wyznacza się z równania 3, cz. I (5).

\*) Okres połowicznego zaniku jonów ze względu na tworzenie kropelek przy-

padku  $v_2/v_1 = 1,18$ . Wynosi:  $\frac{0,69}{4,5 \cdot 10^3} = 0,15 \cdot 10^{-3}$  sek

Dla rozprężenia  $v_2/v_1 = 1,18$  w początkowej chwili  $C = 5,4 \cdot 10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{sek}$ . W miarę jak przesylenie spada do 1,  $C$  maleje do zera w przybliżeniu liniowo. Do rachunku weźmiemy więc jako średnią wartość połowę wartości początkowej, czyli  $2,7 \cdot 10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{sek}$ .

Czas kondensacji obliczymy ze wzoru:

$$1,02 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3 = N_0 \cdot \frac{4\pi d}{3} (\text{Ct})^{3/2}$$

Podstawiając  $N_0 = 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$  otrzymujemy:  $t \approx 0,05$  sek.

Dla rozprężeń wzrastających ponad 1,18 czas kondensacji będzie malał jedynie z powodu wzrostu  $C$ , które zmienia się bardzo powoli. Ilość kropeł będzie prawie stała. Wprawdzie przy tych rozprężeniach może już zachodzić kondensacja na obojętnych agregatach molekuł. Utrudnia ją jednak fakt, że w rzeczywistości rozprężenie zachodzi nie momentalnie, lecz stopniowo, w miarę przesuwania się tłoka. Zanim więc przesylenie osiągnie wartość potrzebną do kondensacji na obojętnych agregatach, już zmniejsza się prężność pary na skutek powstawania kropeł na jonach.

Zgodnie z tymi rozważaniami eksperymentalna krzywa na rys 13 biegnie dla rozprężeń większych niż 1,18 prawie poziomo.

Spróbujemy teraz oszacować czas kondensacji dla rozprężenia  $v_2/v_1 = 1,16$ .

W tym przypadku przeznaczona do skroplenia ilość pary wynosi, jak łatwo sprawdzić  $0,92 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ . Gęstość pary przed zaczęciem kondensacji jest  $9,57 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ , co w temperaturze  $4,74^\circ\text{C}$  (która powstała skutkiem rozprężenia adiabatycznego od temperatury  $20^\circ\text{C}$ ) daje przesylenie  $S = 2,064$ . Początkowy prąd kropeł jest  $J = 0,48N_0 = 2,4 \cdot 10^4$  kropeł na sekundę w  $1 \text{ cm}^3$ .

Rozważmy stan w momencie, gdy się już skropiło  $0,03 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$  pary. Gęstość pary jest wtedy  $9,54 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$  a prężność  $4,784 \cdot 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ . Wydzielenie ciepła kondensacji spowodowało podniesienie temperatury o  $0,35^\circ\text{C}$ . W nowej temperaturze  $5,09^\circ\text{C}$  prężność pary nasyconej jest:  $17,81 \text{ mm Hg} = 2,375 \cdot 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ .

Zatem przesylenie wynosi obecnie:  $S_1 = \frac{4,784}{2,375} = 2,014$ . Przy tym przesyleniu prąd kropeł wynosi już tylko około  $10^{-2} N_0 = 5 \cdot 10^2$ . Dalsze tworzenie się kropeł można więc zaniedbać i wziąć pod uwagę tylko wzrost tych, które już powstały.

Proces skraplania się  $0,03 \cdot 10^{-5} \text{ g}$  pary trwał według wzoru (17) około  $t_1 = 0,06$  sek. Powstało w tym czasie około  $n = J t_1 = 1,4 \cdot 10^3$  kropeł.



Promień takiej jednej kropli wypada średnio:  $r_1 = 2 \cdot 10^{-4}$  cm. Czas  $t_2$ , który jeszcze musi upłynąć do całkowitego zakończenia kondensacji, obliczamy z równania:

$$n \cdot \frac{4\pi d}{3} (Ct_2 + r_1^2)^{3/2} = 0,92 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$$

Otrzymujemy:  $t_2 = 0,57$  sek.

Stąd całkowity czas kondensacji wynosi w przybliżeniu:  $t = t_1 + t_2 = 0,63$  sek.

Tak obliczone wartości czasu kondensacji oznaczone są na wykresie (rys. 13) krzyżykami.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Farley F. I. M.: Proc. Roy. Soc. A, 212, 530 (1952).
2. Frenkel I. I.: Kinetičeskaja Teorja židkostiej. Moskwa 1945.
3. Kantrowitz A.: J. Chem. Phys. 19, 1097 (1951).
4. Scharrer L.: Ann. d. Phys. 35, 6 (1959).
5. Stachórska D.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sectio AA, vol. XII, 143, (1960).
6. Stachórska D.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sectio AA, vol. VII, 116, (1954).
7. Stachórska D.: Acta Phys. Pol., XV, 5, (1956).
8. Thomfor G. i Volmer M.: Annalen d. Phys., 33, 109, (1938).
9. Wakeshima: J. Chem. Phys., 22, 1614, (1954).
10. Wegener P. and Smelt R.: Naval Ordnance Laboratory Memorandum 10772, (1950).

#### РЕЗЮМЕ

С помощью термометра сопротивления помещенного внутри камеры Вильсона были осциллографически зарегистрированы изменения температуры, происходящие во время расширения камеры.

Из осциллограмм возможно было определить время, протекающее от начала расширения до момента окончания конденсации.

Газ в камере был ионизирован при помощи радиоактивного препарата помещенного вблизи камеры.

Получена кривая представляющая зависимость времени конденсации от величины расширения.

Применяя к конденсации на ионах метод расчёта Френкеля получено формулу на „ток” капель. Эта формула согласна с формулой, выведенной Томфором и Фольмером.

Пользуясь этой формулой и формулой на время конденсации, выведенной в первой части этой работы, проведено числовой расчёт времени конденсации для нескольких величин расширения. Полученные результаты согласны с измерениями.

## SUMMARY

The temperature changes in the Wilson chamber during expansion were measured by means of a resistance thermometer placed inside the chamber and connected with a cathode ray oscilloscope.

The time from the beginning of the expansion to the end of the condensation is determined from the oscillograms.

The gas in the chamber was ionised by means of a radioactive substance placed near the chamber.

Thus a curve was obtained representing the time of condensation on the ions versus expansion rate.

A theory was worked out applying Frenkel's calculation method to the condensation on ions. The formula obtained for the „drop-current” is in accordance with the Thomfor-Volmer formula.

Using this formula and the condensation time formula derived in part I, numerical calculations of the condensation time were made for several expansion. The calculated values are in accordance with the experimental results.