

Z Katedry Fizyki Doświadczalnej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS
Kierownik: doc. dr Włodzimierz Zuk

Danuta STACHÓRSKA

Szybkość kondensacji pary przesyconej. I.

Время конденсации пересыщенного пара

The Rate of Condensation of Supersaturated Vapour

Układ zawierający parę przesyconą jest układem nietrwałym. Jego potencjał termodynamiczny ma wartość większą od minimum. Osiągnąłby natomiast minimum, gdyby się skondensował nadmiar pary.

Zgodnie zatem z prawami termodynamiki układ ten pozostawiony sam sobie powinien po pewnym czasie przejść do stanu równowagi, tzn. część pary powinna się skroplić.

Termodynamika nie mówi, jak długi ma być ten czas. W zasadzie może nawet być bardzo długi. Znane są takie układy jak ciecze przechłodzone, roztwory przesycone, które bardzo długo mogą zachować stan równowagi nietrwałej, zwanej również w tym wypadku równowagą metastabilną.

Z równowagą metastabilną mamy wtedy do czynienia kiedy droga do równowagi musi prowadzić poprzez pośrednie stany, w których potencjał termodynamiczny jest wyższy niż w stanie początkowym. Dojście do stanu równowagi trwałej może nastąpić tylko po przekroczeniu pewnego maksimum potencjału termodynamicznego.

Z taką właśnie sytuacją spotykamy się w przypadku pary przesyconej. Powstanie w parze kropli cieczy związane jest ze wzrostem potencjału termodynamicznego. Przyrost ten jest funkcją promienia kropli — $\Phi(r)$.

Gdy para jest nienasycona, $\Phi(r)$ jest funkcją rosnącą. Im zatem kropla jest większa, tym dalej jest układ od stanu równowagi.

Gdy para jest przesycona, $\Phi(r)$ posiada maksimum dla pewnej wartości r zwanej promieniem krytycznym r_* . Krople o tych rozmiarach nazy-

wamy kropłą krytyczną. Wzrostowi promienia kropki ponad wartość krytyczną towarzyszy malenie potencjału termodynamicznego. Nic więc już nie stoi na przeszkodzie kondensacji aż do osiągnięcia równowagi między cieczą a parą.

To samo można przedstawić nie mówiąc o potencjale termodynamicznym, a tylko rozważając prężność pary kropki w porównaniu z prężnością otaczającej ją pary przesyczonej.

Kropka mniejsza od krytycznej ma prężność pary większą od prężności pary otaczającej. Para zatem nie będzie się na niej skraplać, lecz przeciwnie sama kropka wyparuje.

Prężność pary kropki krytycznej jest równa prężności pary otaczającej. Kropka jest w równowadze z parą. Jest to jednak równowaga nietrwała.

Kropka większa od krytycznej ma prężność pary mniejszą od prężności pary otaczającej. Zachodzi więc na niej kondensacja i kropka rośnie.

Widać z tego, że aby wewnątrz pary przesyczonej zaszła kondensacja, muszą już tam istnieć krople o rozmiarach przekraczających krytyczne. Jeżeli takich kropeł nie ma, para może się skraplać jedynie na swobodnej powierzchni cieczy albo na ścianach naczynia.

Ciekawe doświadczenie wykonano z parą rtęci (6). Udało się mianowicie przez zwyczajne ochłodzenie ścian szklanego naczynia, zawierającego parę rtęci, doprowadzić tę parę do stanu przesycenia i utrzymać w tym stanie parę godzin. Rtęć nie kondensowała się na ścianach, ponieważ nie zwilża szkła.

Z wodą takie doświadczenie w naczyniu szklanym nie mogłoby się udać. Aby parę wodną przechłodzić, trzeba ją oziębic tak, by ściany naczynia pozostały cieplejsze.

W komorze Wilsona uzyskujemy przesycenie przez rozprężenie adiabaticzne. Przesycenie jednak trwa krótko ze względu na ogrzewanie się gazu od ścian komory.

Z termodynamiki klasycznej wynika, że gdybyśmy uniemożliwili kondensację na ścianach naczynia lub na swobodnej powierzchni cieczy, czas przejścia do stanu równowagi trwałej przedłużyłby się w nieskończoność. Rozpoczęcie bowiem kondensacji wymaga powstania kropki krytycznej, a to związane jest z samorzutnym wzrostem potencjału termodynamicznego.

Doświadczenia z komorą Wilsona pokazują jednak, że przy odpowiednio dużym przesyceniu kondensacja zachodzi natychmiast w postaci kropeł powstających w całej masie pary.

Teoria tego zjawiska była rozwijana przez wielu autorów (1, 3, 5, 7, 8, 9, 12, 14) i chociaż nie jest jeszcze zupełnie zakończona, daje jednak jakościowy a częściowo i ilościowy obraz procesu kondensacji.

Zgodnie z tą teorią drobiny pary w swym chaotycznym ruchu cieplnym mogą spotykać się i tworzyć agregaty złożone z kilku lub więcej molekuł. Agregaty takie są nietrwałe, czas ich życia jest krótki. Każdy z nich ma jednak skończone prawdopodobieństwo schwytania jeszcze jednej molekuly, a zatem powiększenia swoich rozmiarów. Można je uważać za miniaturowe kropelki.

Jeżeli para nie jest przesycona, kropelki te nie mogą być z nią w równowadze. Mają prężność pary większą od otaczającej, większe prawdopodobieństwo stracenia molekuly niż schwytania. Są zatem skazane na wyparowanie. Przy tym czas życia każdej kropelki jest tym krótszy, im większe są jej rozmiary. Rozkład tych kropeł według wielkości jest stały. Mianowicie ilość kropeł danej wielkości jest w przybliżeniu proporcjonalna do $\exp(-\Phi/kT)$, gdzie Φ oznacza przyrost potencjału termodynamicznego, związany z utworzeniem takiej kropelki.

Jeżeli para jest przesycona, sprawa przedstawia się inaczej. W tym przypadku decydującą rolę gra promień krytyczny r . Kropelki o promieniu mniejszym mają co prawda prężność pary większą od otaczającej, a zatem większe prawdopodobieństwo wyparowania niż urośnięcia. Mają jednak również pewne skończone prawdopodobieństwo schwytania molekuł czyli urośnięcia.

Dzięki temu niektóre z kropeł przekroczą wielkość krytyczną i staną się tym samym zarodkami kondensacji. Prężność pary otaczającej jest większa niż prężność na powierzchni takich kropeł. Na nich więc para będzie się kondensowała.

Czy proces skraplania będzie przebiegał szybko czy wolno zależy głównie od ilości kropeł przekraczających w ciągu sekundy rozmiary krytyczne.

Ilość takich kropeł została obliczona (5), (3). Wzory jednak wyprowadzone są przy szeregu upraszczających założeń i nie mają jak dotychczas ilościowego potwierdzenia eksperymentalnego.

Celem tej pracy jest po pierwsze bezpośredni pomiar czasu upływającego od chwili wytworzenia przesyconia do osiągnięcia stanu równowagi między cieczą a parą. Po drugie znalezienie na ten czas teoretycznego wzoru i porównanie wyników obliczenia z pomiarami.

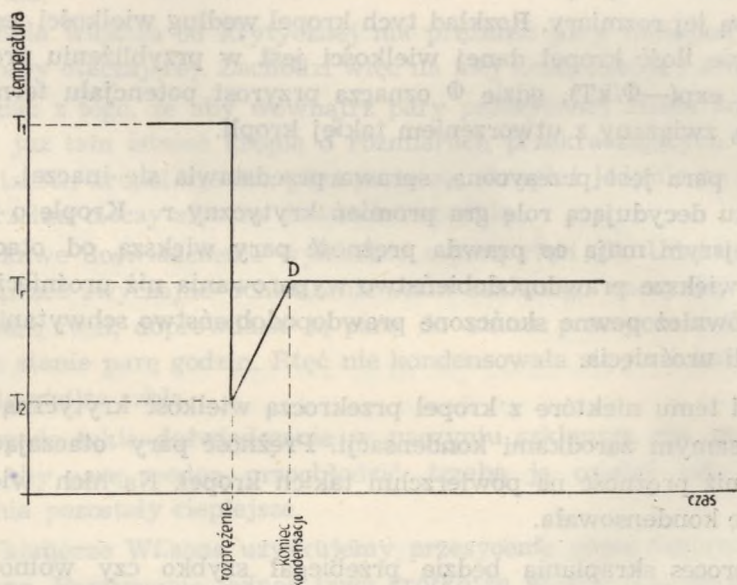
Zasada pomiaru

Jeżeli porcja gazu zawierającego parę nasyconą rozpręży się adiabatycznie, temperatura jej spadnie do wartości przewidzianej przez wzór Poissona. Równocześnie para stanie się przesycona i rozpocznie się kondensacja.

Procesowi skraplania towarzyszy wydzielanie się ciepła, a zatem i wzrost temperatury. Przesycenie spada zarówno dla tego, że pary ubywa, jak i dlatego, że podnosi się temperatura.

Wreszcie ustala się równowaga, tzn. taka temperatura i taka prężność pary, że para jest w tej temperaturze nasycona.

Rysunek 1 przedstawia zmiany temperatury przy założeniu, że rozprężenie nastąpiło momentalnie i że nie ma żadnej wymiany ciepła z otoczeniem.



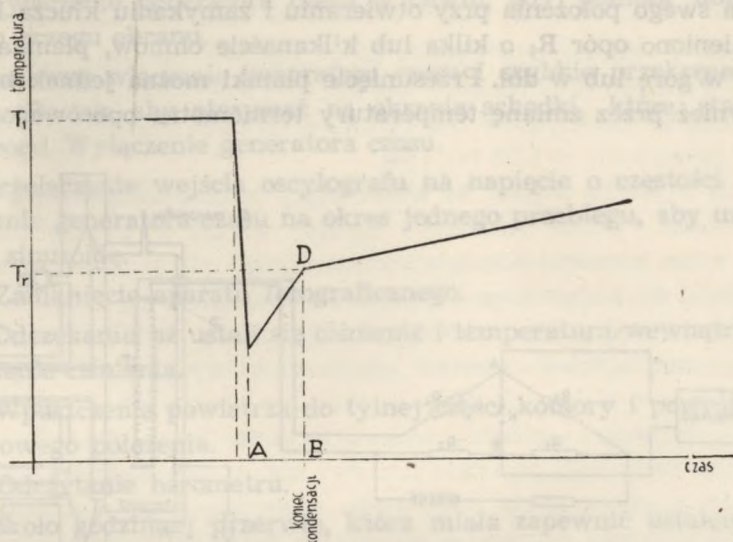
Rys. 1.

W rzeczywistości te dwa założenia spełnione są tylko z większym lub mniejszym przybliżeniem.

Uwzględniając czas rozprężenia i wymianę ciepła z otoczeniem otrzymamy wykres zmian temperatury przedstawiony na rys. 2. Punkt D oznacza tutaj moment zakończenia kondensacji i ustalenia się temperatury równowagi.

Wykres taki możemy otrzymać eksperymentalnie, jeżeli wewnątrz komory Wilsona umieścimy termometr oporowy o małej bezwładności cieplnej i zmiany jego oporu prześlemy na oscylograf.

Z takiego wykresu możemy w zasadzie odczytać czas, o który nam chodzi. Dokładność pomiaru jest ograniczona przez wiele czynników, jak dopływ ciepła z otoczenia, prądy konwekcyjne, mechaniczne drgania termometru, kondensacja pary na termometrze.



Rys. 2.

Wobec tego jednak, że dotychczas nawet rząd wielkości tego czasu nie jest znany, pomiar nawet niezbyt dokładny może mieć też duże znaczenie tak dla lepszego zbadania zjawiska kondensacji, jak i dla potwierdzenia dotychczasowej teorii.

Opis aparatury

Rysunek 3 przedstawia schemat aparatury.

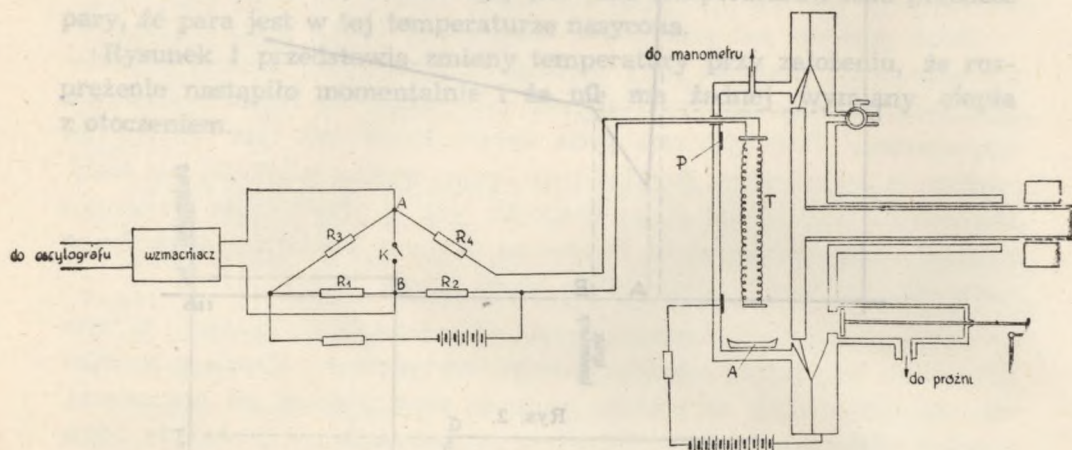
Użyta komora miała średnicę 16 cm, głębokość 6 cm. Czas ruchu tłoka wynosił około 0,008 sek. Do mierzenia temperatury służył termometr oporowy z drucika wolframowego średnicy 0,01 mm zwiniętego w rzadką spiralę i zawieszonego na specjalnym szkielecie. Opór termometru wynosił 620 Ω , jego współczynnik temperaturowy 2,16 Ω /stop.

Opory R_1 , R_2 , R_3 sporządzone z opornic dekadowych były podczas pomiaru stałe. R_4 — opornica dekadowa z dokładnością do 0,1 Ω służyła do regulowania mostka i do wprowadzania na zdjęcie porównawczej skali oporu.

Różnica potencjałów pt. A, B po wzmocnieniu we wzmacniaczu napięć stałych przekazywana była na płyty odchylające oscylografu.

Te same płyty można było przy pomocy przełącznika połączyć z transformatorem zasilanym z sieci i uzyskać na ekranie sinusoidę o częstotliwości sieciowej.

Gdy mostek był zrównoważony, plamka na ekranie oscylografu nie zmieniała swego położenia przy otwieraniu i zamykaniu klucza K. Jeżeli teraz zmieniono opór R_4 o kilka lub kilkanaście ohmów, plamka przesuwała się w górę lub w dół. Przesunięcie plamki można jednak było uzyskać również przez zmianę temperatury termometru oporowego T.



Rys. 3.

Porównanie obu przesunięć pozwalało wyznaczyć zmianę temperatury.

Ekran oscylografu fotografowano aparatem Contax na polskim filmie małoobrazkowym.

Pomiary

Po złożeniu komory przepłukiwano ją przez parę godzin strumieniem suchego, filtrowanego przez watę powietrza. Następnie wprowadzano pipetą trochę przedestylowanego, odwodnionego alkoholu.

Parę godzin potem przystępowano do pomiarów, których przebieg był następujący.

- 1) Zrównoważenie mostka przez dobranie na opornicy R_4 takiego oporu, aby położenie plamki na ekranie nie zmieniało się przy otwieraniu i zamykaniu klucza K.
- 2) Ustawienie plamki oscylografu z lewej strony u góry ekranu.
- 3) Odczytanie ciśnienia i temperatury w komorze.
- 4) Otwarcie aparatu fotograficznego.

- 5) Włączenie generatora czasu.
- 6) Rozprężenie (otwarcie wentyla łączącego tylną część komory ze zbiornikiem próżni).
- 7) Wyłączenie generatora czasu w chwili, gdy plamka dobiegła do prawego brzegu ekranu.
- 8) Ponowne włączenie generatora czasu i szybkie przekręcenie gałką opornicy R_4 tak, aby otrzymać na ekranie schodki, które stanowiłyby skalę oporu. Wyłączenie generatora czasu.
- 9) Przełączenie wejścia oscylografu na napięcie o częstości sieciowej i włączenie generatora czasu na okres jednego przebiegu, aby uzyskać na ekranie sinusoidę.
- 10) Zamknięcie aparatu fotograficznego.
- 11) Odczekanie, aż ustali się ciśnienie i temperatura wewnątrz komory i odczytanie ciśnienia.
- 12) Wpuszczenie powietrza do tylnej części komory i powrót tłoka do początkowego położenia.
- 13) Odczytanie barometru.

Po około godzinnej przerwie, która miała zapewnić ustalenie znowu stanu nasycenia w komorze, przystępowano do następnego pomiaru.

Początkowo podczas niektórych pomiarów pomiędzy przednią a tylną ścianą komory było włączone stałe napięcie 200 woltów w celu usunięcia naturalnych jonów. Nie miało ono jednak żadnego wpływu na wynik doświadczenia. Cząsy zmierzone zarówno przy napięciu, jak i bez niego były w granicach błędu takie same. Wobec tego przy dalszych pomiarach napięcia nie włączano.

Część pomiarów wykonano w obecności preparatu radowego (17 mg radu w igiełkach platynowych) umieszczonego w pobliżu komory. W tym przypadku wpływ jonizacji jest bardzo wyraźny (10).

Seria takich pomiarów trwała najwyżej 2—3 dni.

Stwierdzono bowiem (10), że alkohol pozostając zbyt długo w komorze rozpuszcza pakunki gumowe, co powoduje zanieczyszczenia i znacznie może obniżyć granicę kondensacji.

Przy opisywanych doświadczeniach użyto pakunków z gumy specjalnie odpornej na alkohol. Mimo to jednak zachowano wszelkie ostrożności aby zmniejszyć możliwość jakiegokolwiek zanieczyszczenia.

Po zakończeniu serii przepuszczano przez komorę strumień suchego powietrza aż do zupełnego wyparowania alkoholu, a po jego wyparowaniu jeszcze przez parę godzin. Po takim oczyszczeniu komory wprowadzano znów alkohol i zaczynało nową serię pomiarów.

Wyniki pomiarów

Otrzymano kilkadziesiąt zdjęć oscylogramów rozprężeń powietrza nie zjonizowanego i mniej więcej tyle samo w obecności preparatu jonizującego.

Rysunek 4 przedstawia siedem oscylogramów otrzymanych bez preparatu jonizującego przy różnych wartościach rozprężenia v_2/v_1 .

Wiadomo, że praktycznie obserwowana granica kondensacji dla alkoholu leży około $v_2/v_1 = 1,18$ (4), (10).

Zgodnie z tym na zdjęciu 4a widać nagły spadek temperatury na skutek rozprężenia i potem stopniowy łagodny wzrost wywołany dopływem ciepła od ścian komory. Kondensacji nie widać.

Na zdjęciu 4b widać, że po rozprężeniu temperatura początkowo wzrastała szybciej, a w pewnej chwili wzrost stał się wyraźnie wolniejszy. Załamanie oscylogramu oznacza zakończenie wydzielania ciepła kondensacji.

O wiele wyraźniej występuje to na zdjęciu 4c. Tutaj było $v_2/v_1 = 1,197$. Kondensacja zachodziła znacznie szybciej niż w poprzednim przypadku. Dzięki temu i temperatura początkowo wzrastała szybko, a zakończenie kondensacji zaznacza się bardzo wyraźnym załamaniem oscylogramu.

Na zdjęciu 4d mamy oscylogram takiego samego rozprężenia (1,197) przy zwiększonej częstotliwości generatora czasu.

Zdjęcia 4e, f, przedstawiają oscylogramy rozprężenia $v_2/v_1 = 1,205$ przy różnych częstotliwościach generatora czasu. Widać, że dla tego rozprężenia szybkość kondensacji jest większa niż w poprzednich przypadkach.

Jeszcze większa jest na rys. 4 g przy $v_2/v_1 = 1,240$.

Najniższe punkty oscylogramów nie wyznaczają temperatury wynikającej ze wzoru Poissona $T_1/T_2 = (v_2/v_1)^{\gamma-1}$ lecz wskazują temperaturę wyższą. Przyczyna tego jest następująca. Rozprężenie v_2/v_1 nie jest osiąganym momentalnie, lecz stosunek ten wzrasta z czasem w miarę ruchu tłoka. To samo można powiedzieć o obniżaniu się temperatury. Gdy tylko temperatura spadnie poniżej punktu rosy, zaczyna się kondensacja pary na powierzchni samego termometru, co podnosi od razu jego temperaturę. Zjawisko to zostało dokładnie zbadane w poprzedniej pracy (10).

Również kondensacją na termometrze, lub w jego bezpośredniej bliskości można wyjaśnić podwójne minimum obserwowane na niektórych bardziej rozciągniętych w czasie oscylogramach.

Skroplenie pary na termometrze nie wpływa jednak na temperaturę wyznaczoną przez punkt załamania oscylogramu. Jak okazano (10), jest to dokładnie temperatura równowagi, to znaczy taka, jaka ustala się z chwilą zakończenia kondensacji.

Pomiaru czasu kondensacji dokonywano rzutując negatyw przy pomocy fotograficznego rzutnika na papier milimetry i porównując odległość AB (rys. 2) z okresem sinusoidy.

Dokładność nie jest zbyt wielka. W wielu oscylogramach załamanie jest mało ostre lub występuje kilka załamań. W tych przypadkach można było zmierzyć również temperaturę odpowiadającą punktowi załamania i sprawdzić, czy zgadza się z obliczoną teoretycznie temperaturą równowagi.

Wielkość rozprężenia v_2/v_1 obliczano z prawa Boyle'a i pomiarów 3, 11, 13.

Temperatura T_1 miała być dla wszystkich pomiarów ta sama i wynosić 20°C . Ponieważ jednak komora nie była umieszczona w termostacie, zachodziły wahania w większości przypadków nie przekraczające 1°C . Na podstawie wzoru wyprowadzonego w rozdziale VI oszacowano błąd wynikający z tej zmienności na parę procent dla pojedynczego pomiaru. Jest to niewiele w porównaniu ze źródłami błędów, o których była już mowa.

Wykres zależności czasu kondensacji od v_2/v_1 przedstawia rysunek 5 (krzywa ciągła). Od razu widać, że jakościowo krzywa ta zgodna jest z dotychczas znanymi faktami. Mianowicie, praktycznie obserwowaną granicą kondensacji jest $v_2/v_1 = 1,18$, przy czym za kryterium kondensacji przyjmuje się zaobserwowanie 1—10 kropeł w 1 cm^3 . Przy tak niewielkiej liczbie kropeł czas potrzebny do skroplenia się całego nadmiaru pary powinien być długi. Z krzywej też wynika, że musiałby on trwać parę sekund.

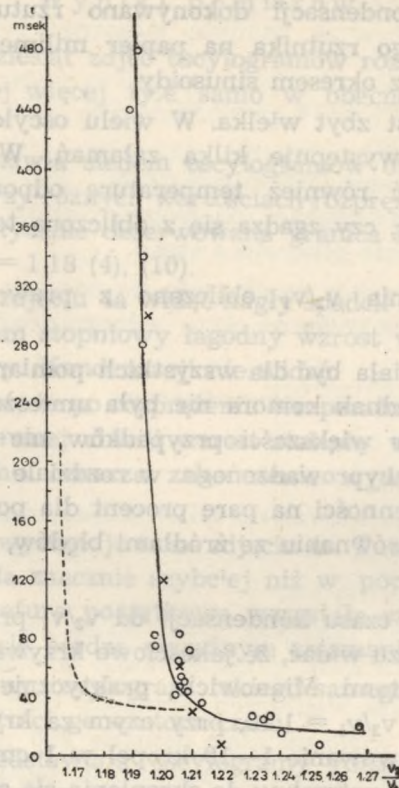
Czas ten jednak maleje gwałtownie ze wzrostem rozprężenia. Przy $v_2/v_1 = 1,22$ staje się rzędu 0,01 sek. Przy jeszcze większych rozprężeniach nie obserwujemy znacznego zmniejszenia czasu. Może to być jednak spowodowane bezwładnością cieplną termometru.

Linia kreskowana na rys. 5 przedstawia analogiczną krzywą, otrzymaną w obecności preparatu jonizującego. Szczegółowe opracowanie tych pomiarów będzie podane w następnej publikacji.

Porównanie z teorią

Chcąc porównać te wyniki z teorią, trzeba wyprowadzić wzór, który pozwoliłby obliczyć czas kondensacji w zależności od stosunku v_2/v_1 . Trzeba przytem wziąć pod uwagę ilość kropeł powstających w jednostce czasu oraz szybkość wzrostu pojedynczej kropki.

Pierwsza wielkość została obliczona przez Frenkla (5). Można ją przedstawić przy pomocy wzoru:



Rys. 5.

$$J = \frac{2p}{\rho \sqrt{2\pi RT}} \sqrt{\frac{M\sigma}{kT}} \cdot N_0 \cdot e^{-\frac{4\pi r_*^2}{3kT}} \quad [1]$$

$$r_* = \frac{2M\sigma}{RT\rho \ln S} \quad [2]$$

gdzie: r_* — oznacza promień kropki krytycznej,

S — przesycenie, tj. stosunek prężności pary do prężności pary nasyconej w tej temperaturze,

p — prężność pary,

σ — napięcie powierzchniowe,

ρ — gęstość cieczy,

M — masa jednego mola cieczy

T — temperatura bezwzględna,

R — stała gazowa,

k — stała Boltzmanna,

N_0 — ilość drobin pary w jednostce objętości.

O zmienności J w zależności od przesyconia, a tym samym od v_2/v_1 decyduje czynnik eksponencjalny. Wyrażenie $\frac{4\pi\sigma r_*^2}{3kT}$ jest to ilość pracy potrzebna do odwracalnego wytworzenia kropli krytycznej, inaczej przyrost potencjału termodynamicznego wskutek powstania takiej kropli.

Wzór 1 został wyprowadzony przy daleko idących upraszczających założeniach. Przyjęto mianowicie, że podczas kondensacji przesyconie pozostaje stałe. To znaczy, że para jest stale uzupełniana tak, że nie zmienia się jej gęstość ani prężność. Zakłada się również stałość temperatury. Natomiast powstające krople są z układu usuwane, gdy tylko znacznie przekroczą rozmiary krytyczne.

W tych warunkach ustala się pewien stan stacjonarny, w którym istnieje stały, niezależny od czasu rozkład kropeł według wielkości oraz również stały „prąd” kropeł, to jest ilość kropeł, które w jednostce czasu przekraczają rozmiary krytyczne. To jest właśnie wielkość oznaczona we wzorze [1] przez J .

W warunkach doświadczenia J nie może być stałe. Bowiem po pierwsze ustalenie się stanu stacjonarnego wymaga pewnego czasu, po drugie w miarę postępowania kondensacji gęstość i prężność pary spada, temperatura podnosi się, co powoduje spadek przesyconia.

Czas potrzebny do ustalenia się stanu stacjonarnego nie powinien mieć wpływu na rezultaty doświadczenia, przynajmniej dla niezbyt wielkich rozprężeń. Okazano (14) bowiem, że jest on rzędu 10^{-6} sek.

Natomiast wydaje się, że nieuwzględnienie spadku przesyconia w miarę kondensacji może prowadzić do większych błędów. J bowiem, jak to widać z tab. 1, zależy bardzo silnie od przesyconia.

Tabela 1

Rozprę- żenie v_2/v_1	Temp. końcowa T_2 °C	Przesy- conie S	Promień krytyczny r_* cm	„Prąd” kropeł J $\text{cm}^{-3} \text{sek}^{-1}$	Temp. równowa- żagi T_r °C	Ilość skroplo- nej pary m g cm^{-3}	Czas kon- densacji t sek
1,17	3,89	2,153	$15,5 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$			
1,18	3,04	2,248	$14,8 \cdot 10^{-8}$	8	14,95	$1,02 \cdot 10^{-5}$	8
1,19	2,20	2,348	$14,1 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^3$	14,81	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,69
1,20	1,37	2,453	$13,4 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^5$	14,58	$1,10 \cdot 10^{-5}$	0,12
1,21	0,55	2,566	$12,9 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^6$	14,32	$1,13 \cdot 10^{-5}$	0,03
1,22	-0,26	2,686	$12,3 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^8$	14,15	$1,14 \cdot 10^{-5}$	0,008

Temperatura początkowa $T_1 = 20^\circ\text{C}$. Całkowite ciśnienie początkowe 750 mm Hg.

Drugą wielkością potrzebną do obliczenia czasu kondensacji jest szybkość wzrostu pojedynczej kropli. Przy założeniach, o których niżej, kwadrat promienia kropli wzrasta proporcjonalnie do czasu, tzn. $\frac{dr^2}{dt}$ jest wielkością stałą.

Hazen (6) podał następujący wzór:

$$\frac{dr^2}{dt} = \frac{2D\rho_1}{\alpha\rho} \cdot \left\{ 1 - \alpha^r \cdot \exp \left[-\frac{b}{T_1} (1 - \alpha^{1-r}) + \frac{\lambda\rho b}{2T_1^2\rho_1} \cdot \frac{dr^2}{dt} \right] \right\} \quad [3]$$

gdzie: r — oznacza promień kropli,

D — współczynnik dyfuzji pary w powietrzu,

ρ — gęstość cieczy,

ρ_1 — początkowa gęstość pary,

T_1 — temperatura początkowa,

α — stosunek rozprężenia v_2/v_1

b — współczynnik występujący w przybliżonym wzorze na prężność pary nasyconej: $p = A \exp(-b/T)$

μ — przewodnictwo cieplne powietrza,

γ — C_p/C_v

Założenia przyjęte przy wyprowadzaniu tego wzoru są następujące. Gęstość pary oraz temperatura otoczenia pozostają stałe podczas wzrostu kropli. Temperatura kropli również jest stała, przy czym ustala się o tyle wyżej od temperatury otoczenia, aby ilość ciepła wydzielana na kropli wskutek kondensacji równała się ilości ciepła odprowadzonej przez przewodnictwo od kropli do otoczenia.

Warunki te można uważać za spełnione, jeżeli ilość kropeł jest tak mała, że wpływ ich wzrostu na gęstość otaczającej pary i na temperaturę otoczenia można zaniedbać.

W naszym doświadczeniu warunki te raczej nie są spełnione. Rozwiązanie jednak numeryczne równania (3) daje na $\frac{dr^2}{dt} = C$ wartości od $5,65 \cdot 10^{-6}$ cm²/sek. do $6,7 \cdot 10^{-6}$ cm²/sek., gdy α zmienia się od 1,18 do 1,23. Zmienność C jest więc niewielka w porównaniu ze zmiennością J .

Obliczymy teraz czas potrzebny na to, aby w 1 cm³ skropliło się m gramów pary przy założeniu, że J , C , T pozostają podczas tego stałe.

Czas będziemy liczyć od momentu rozprężenia. Kropla, która powstała w tym momencie miała w chwili 0 promień krytyczny r_* .

Dalszy jej wzrost opisuje równanie:

$$\frac{dr^2}{dt} = C, \text{ stąd } r^2 = Ct + r_*^2$$

Zatem kropla, która powstała w chwili 0 ma w chwili t masę:

$$\frac{4}{3} \pi \rho [Ct + r_*^2]^{3/2}$$

Ale w okresie czasu od 0 do t powstało wiele nowych kropeł. Kropla, która powstała w chwili τ rosła przez czas $t - \tau$, czyli w chwili t uzyska masę:

$$\frac{4}{3} \pi \rho [C(t - \tau) + r_*^2]^{3/2}$$

W czasie od τ do $\tau + d\tau$ powstaje $Jd\tau$ nowych kropeł. W chwili t będą one miały masę:

$$\frac{4}{3} \pi \rho J [C(t - \tau) + r_*^2]^{3/2} d\tau$$

Zatem w chwili t masa wszystkich kropeł powstałych w czasie od 0 do t będzie:

$$m = \int_0^t \frac{4}{3} \pi \rho J [C(t - \tau) + r_*^2]^{3/2} d\tau = \frac{8}{15} \pi \rho J C^{-1} [(Ct + r_*^2)^{5/2} - (r_*^2)^{5/2}] \quad [4]$$

Dla $t > 10^{-6}$ sek. można pominąć r_*^2 wobec $C \cdot t$ (r_* jest rzędu 10^{-7} cm). Wobec tego otrzymamy:

$$m = \frac{8}{15} \pi \rho J C^{3/2} t^{5/2}$$

oraz

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

We wzorze tym m oznacza ilość gramów skroplonej pary w 1 cm^3 , ρ — gęstość cieczy, C — szybkość wzrostu kwadratu promienia kropli obliczoną z równania [3], J — ilość kropeł powstających w 1 cm^3 w ciągu 1 sekundy obliczoną z równania [1].

Za m możemy podstawić nadmiar pary, to jest taką jej ilość, jaka powinna się skroplić dla osiągnięcia stanu równowagi. Wielkość tę oblicza się numerycznie równocześnie z temperaturą równowagi T_r dobierając takie wartości na m , T_r , aby ciepło wydzielone podczas kondensacji równało się ciepłu zużytemu na ogrzanie gazu od temperatury T_2 do T_r (11).

Tak na przykład, gdy początkowe ciśnienie całkowite w komorze jest 750 mm Hg, temperatura początkowa $T_1 = 20^\circ \text{C}$, $v_2/v_1 = 1,20$, wypada $T_2 = 274,52^\circ \text{K} = 1,37^\circ \text{C}$. Przyjmując na ciepło parowania alkoholu w tej temperaturze 230 cal/g, otrzymujemy $T_r = 14,58^\circ \text{C}$, $m = 1,10 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$.

Jeżeli dla różnych rozprężeń obliczymy w ten sposób ilość skroplonej pary m , a oprócz tego ze wzorów [1], [2], [3] wyznaczymy J i C , to wzór [5] pozwoli wyliczyć czas kondensacji.

Rezultaty obliczeń zebrane są w tabeli 1. Obliczane w ten sposób czasy kondensacji oznaczone są na wykresie krzyżykami (Rys. 5).

Zgodność z krzywą eksperymentalną jest lepsza niż możnaby oczekiwać, biorąc pod uwagę silną zmienność J , której wzór [5] nie uwzględnia.

Zgodność tę jednak można wyjaśnić. Mianowicie funkcja podcałkowa w [4] zawiera czynnik

$$[C(t - \tau) + r_*^2]^{3/2} \cong [C(t - \tau)]^{3/2}$$

który ma maximum przy $\tau = 0$, a staje się bardzo mały przy $\tau \rightarrow t$. Zatem istotną rolę gra tylko wartość J dla małych τ , czyli ilość kropeł wytworzona w początkowym stadium kondensacji.

Dla rozprężeń większych niż 1,21 zmierzone wartości czasu kondensacji są większe od obliczonych. Prawdopodobnie przyczyną jest bezwładność cieplna termometru.

Podsumowując wyniki należy stwierdzić, że podana metoda pozwala mierzyć czasy kondensacji od kilku dziesiątych do około 0,01 sekundy.

Mierzenie czasów dłuższych jest utrudnione przez dopływ ciepła z otoczenia. Oczywiście dopływ ten grałby mniejszą rolę, gdyby objętość komory była większa.

Aby mierzyć czasy krótsze należałoby zmniejszyć bezwładność cieplną termometru. Użycie w tym celu cieńszego drucika tylko częściowo ułatwiłoby sprawę. Na bezwładność cieplną drucika składa się bowiem również bezwładność warstwy cieczy, która się na nim skondensowała. Dobrze byłoby sporządzić termometr z materiału niezwilzanego przez daną ciecz i w ten sposób utrudnić kondensację na jego powierzchni.

Z wykonanych pomiarów widać, że gdy $v_2/v_1 = 1,18$, czas kondensacji wynosi kilka sekund, dla $v_2/v_1 = 1,19$ spada do paru dziesiątych sekundy, a przy $v_2/v_1 = 1,21$ staje się rzędu 0,01 sek.

W ten sposób potwierdzają się wartości otrzymane na granicę kondensacji innymi metodami. Z wykresu (5) widać, że granica kondensacji jest to taka wartość v_2/v_1 , po której przekroczeniu gwałtownie wzrasta szybkość kondensacji.

W oparciu o wzory Frenkla i Hazena został wyprowadzony wzór na czas kondensacji. Mimo daleko idących uproszczeń, wzór ten zgadza się dobrze z krzywą doświadczalną aż do $v_2/v_1 = 1,21$. Dla większych rozprężeń występuje rozbieżność, która jednak wyjaśnia się tym, że termometr nie nadąża w rejestrowaniu bardzo szybkich zmian temperatury.

Należy zwrócić uwagę, że dokładność wartości obliczonych teoretycznie jest ograniczona nie tylko przez uproszczenia poczynione przy wyprowadzeniu wzorów, ale także niedokładną znajomością wielkości wchodzących w te wzory, jak na przykład napięcie powierzchniowe lub ciepło parowania alkoholu w temperaturach niższych od zera.

PIŚMIENNICTWO

1. Becker R. u. Döring W.: Ann. Phys., 24, 719, (1935).
2. Farkas L.: Z. Phys. Chem. A., 125, 236, (1927).
3. Farley F. J. M.: Prof. Roy. Soc. A., 212, 530, (1952).
4. Flood H.: Tröpfchenbildung in übersättigten Dämpfen. Berlin 1934.
5. Frenkel J. J.: Kinetическая Теория жидкостей. Москва 1945.
6. Hazen W. E.: Rev. Sci. Inst., 13, 247, (1942).
7. Kantrowitz A.: J. Chem. Phys., 19, 1097, (1951).
8. Probstein R. F.: J. Chem. Phys., 19, 619, (1951).
9. Segal R. B.: Zh. E. Theor. Phys., 21, 814, (1951).
10. Stachórska D.: Acta Phys. Pol., XV, 5, (1956).
11. Thomson J. J.: Phil. Mag., 46, 538, (1898).
12. Volmer M. u. Flood H.: Z. Phys. Chem. A., 170, 273, (1934).
13. Volmer M. u. Weber A.: Z. Phys. Chem., 119, 277, (1926).
14. Wakeshima, J. Chem. Phys., 22, 1614, (1954).

РЕЗЮМЕ

Система, в которой находится пересыщенный пар, является нестабильной и после некоторого времени она должна перейти в состояние равновесия, избыток пара должен конденсироваться.

Время нужное для достижения равновесия зависит от количества центров конденсации.

В данной работе измерялось это время для этилового спирта в камере Вильсона.

Изменения температуры во время расширения регистрировались с помощью термометра сопротивления и катодного осциллографа. На осциллограммах хорошо видно окончание выделения теплоты конденсации. Это дает возможность измерить время конденсации.

Получена экспериментальная кривая, которая представляет зависимость времени конденсации от v_2/v_1 .

Используя формулу для скорости роста единичной капли (Хазен) и формулу для числа центров конденсации возникающих в одной секунде (Френкель) выведено формулу для времени конденсации.

В области не очень больших расширений значения времени конденсации вычисленные по этой формуле согласны с экспериментальной кривой.

SUMMARY

The system with supersaturated vapour is not stable. It should after a certain time pass to state of equilibrium. This means that the excess vapour must condense.

The time necessary to reach the equilibrium depends on the number of condensation nuclei.

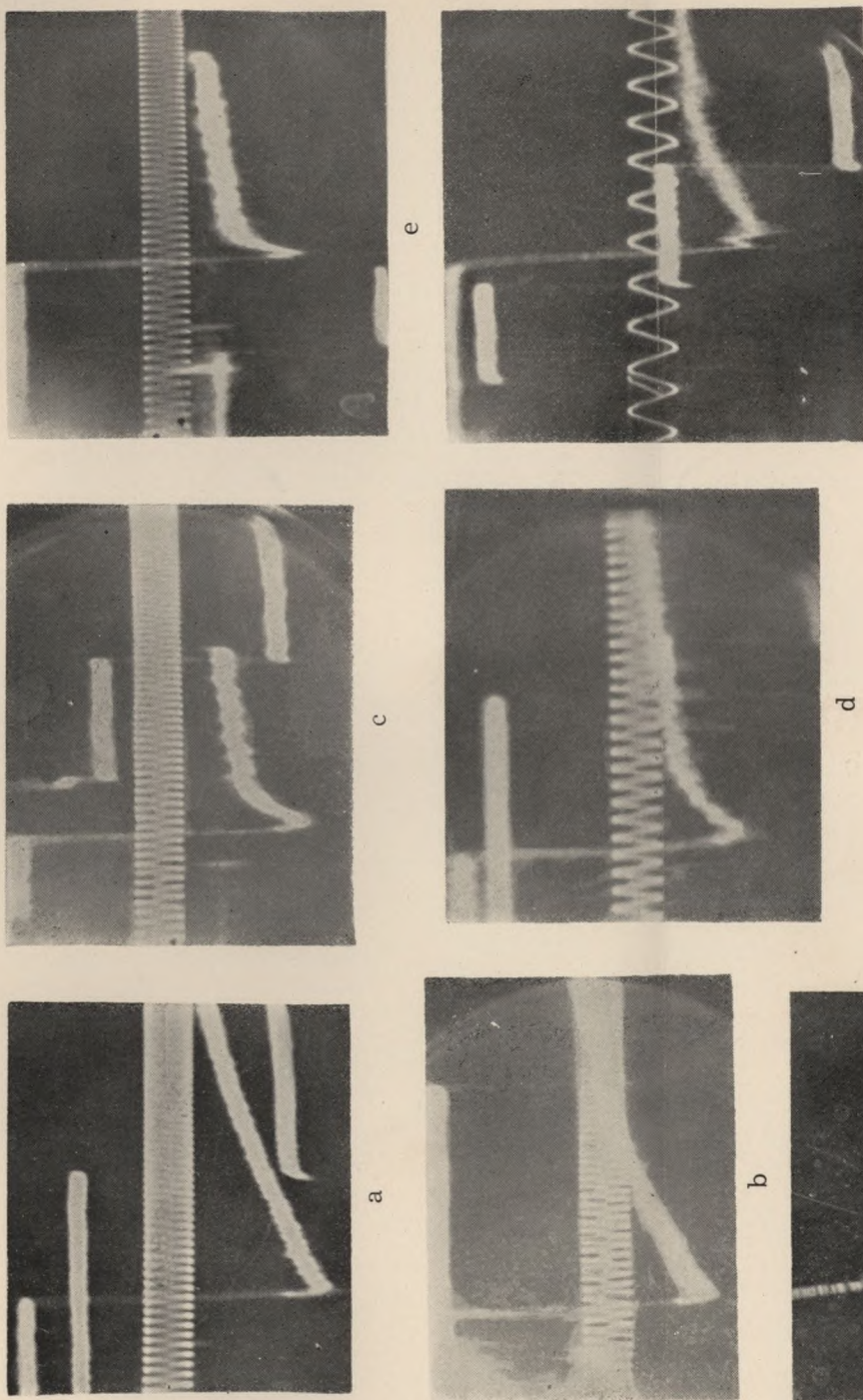
This time was measured in the Wilson chamber. For this purpose the temperature changes during expansion were registered with a resistance thermometer and cathode ray oscilloscope.

The end of the evolution of condensation heat is visible in the oscillograms. This makes it possible to measure the time of condensation.

The experimental curve representing the time of condensation versus expansion ratio v_2/v_1 is given.

On the basis of the formula for the rate of drop growth (Hazen) and for the rate of self-nucleation (Frenkel) the formula for the time of condensation has been found.

The agreement with experimental curve is good for expansions that are not too great.



Rys. 4. Oscylogramy zmian temperatury podczas rozprężenia w kołonie Wilsona

- a) $v_2/v_1 = 1,173$; b) $v_2/v_1 = 1,188$; c) $v_2/v_1 = 1,197$;
 e) $v_2/v_1 = 1,205$; g) $v_2/v_1 = 1,240$.
 f) $v_2/v_1 = 1,240$.

Sinusoidalne drganie o częstotliwości 50 Hz.

