

К. С. ЛЯЛИКОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ФОРМУЛЫ ТОМСОНА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 7 IV 1937)

При рассмотрении многих физико-химических процессов, связанных с малыми частицами вещества, приходится учитывать изменение свойств в зависимости от размера частиц.

На влияние кривизны поверхности на упругость пара первым указал В. Томсон (1). Позже Рихард Гельмгольц и Д. Гиббс дали термодинамическое обоснование этой зависимости.

В виду большого значения, которое имеет уравнение Томсона в различных областях естествознания, представляет большой интерес его экспериментальная проверка. Она очень трудна; сам Томсон указывал, что выполнение мысленного эксперимента, который служил ему для вывода уравнения, едва ли возможно, так как ожидаемая перегонка жидкости из капилляра или в капилляр в зависимости от высоты уровня в нем будет идти чрезвычайно медленно.

Действительно, опыты, проведенные Бигеловым и Тримблем (2), показали, что, хотя уровень в капиллярах и движется в требуемом направлении, но так медленно, что дожидаться установления равновесия вряд ли возможно.

Попытки прямого определения упругости пара воды в капиллярах, сделанные Шерешевским (3), окончились полной неудачей.

Таким образом хотя с момента вывода формулы прошло больше 60 лет, она ни разу не была проверена.

В виду того, что мне в работах по перекристаллизации AgBr пришлось базироваться на формуле Томсона, я попытался проверить ее на возможно чистом случае, применяя для этого методику, разработанную для исследования процесса перекристаллизации.

Метод заключается в измерении скорости испарения малых капель жидкости в зависимости от их радиуса. Попытку применить подобный метод делали те же Бигелов и Тримбль, но из-за не совсем правильной постановки опыта они получили колеблющиеся результаты, из которых не могли сделать никакого вывода.

Постановка опыта следующая: в тонкостенный стеклянный шарик, тщательно вымытый и обезгаженный в вакууме при температуре начала размягчения стекла, перегоняется капля ртути, предварительно очищен-

ной. Затем шарик отплавляется. Непосредственно перед опытом небольшая часть стенки шарика охлаждается жидким воздухом, отчего на это место осаждается тонкая пленка ртути, которая после удаления жидкого воздуха распадается на множество капель ртути размерами от долей до нескольких микронов. Затем стеклянный шарик помещается в водяной термостат с водой комнатной температуры и в течение нескольких часов производится ряд микрофотографий. После увеличения на них можно сосчитать количество капель каждого из размеров для различных моментов времени.

Из кривых распределения капель по величинам можно вычислить скорости испарения шариков ртути каждого размера, употребляя прием, примененный Чердынцевым в наших исследованиях над ростом кристаллов AgBr (4). Так как скорость испарения в вакууме непосредственно связана с упругостью пара, эти данные можно использовать для проверки формулы Томсона. В табл. 1 приводятся результаты подсчета капель на площади 0.074 мм². Измерения велись на снимках с увеличением 500 раз. Все капли при подсчете разбивались на классы. Номер класса обозначает диаметр капли в микронах.

Таблица 1

Классы Время от нач. опыта в сек.												Общее число капель
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
0	31	137	209	249	206	127	36	11	2	—	—	1 018
1 800	38	113	184	221	215	154	63	18	2	—	—	1 009
18 000	24	54	93	135	145	145	91	37	10	1	1	736

Контролем правильности опыта служило постоянство массы суммы всех капель, которая в пределах ошибки опыта оставалась постоянной; это указывает на то, что при опыте достаточно хорошо сохранялось равенство температуры всех частей сосуда и наблюдавшийся эффект не был связан с перегонкой с одного места на другое. Это было видно также потому, что на небольшом пространстве 0.074 мм² одновременно большие капли росли, малые уменьшались.

Из приведенных выше данных были вычислены скорости роста капель ν (табл. 2 и фигура).

В табл. 2 все значения ν умножены на 10⁸

Можно принять, что скорость ν роста капли радиуса r в данный момент времени пропорциональна разности между упругостью пара \bar{p} в сосуде и упругостью пара p_r над поверхностью капли:

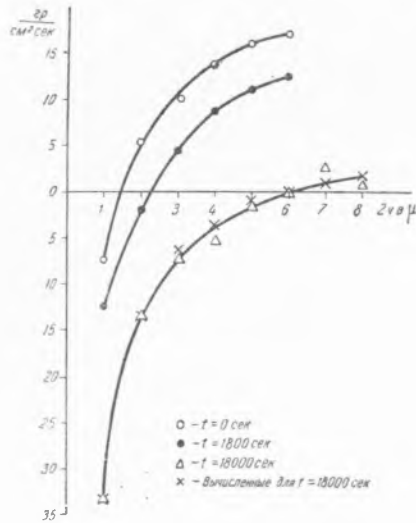
$$\nu = k(\bar{p} - p_r). \quad (1)$$

Введем в уравнение (1) p_∞ — упругость пара над плоской поверхностью:

$$\nu = k(p_\infty - p_r) + k(\bar{p} - p_\infty). \quad (2)$$

Таблица 2

Класс	1	2	3	4	5	6	7	8
Вр. от нач. оп. в сек.								
0	- 7.31	+ 5.39	+9.09	+13.6	+16.4	+17.1	—	—
1 800	-12.3	+ 1.75	+4.41	+ 8.95	+10.9	+12.5	—	—
18 000	-33.3	-13.5	-7.18	-4.77	-1.53	0	+2.02	+0.806
18 000 вычислен.	(-33.3)	-13.34	-6.66	-3.32	-1.33	(0)	+0.97	+1.67



С другой стороны, по формуле Томсона мы имеем:

$$p_r = p_{\infty} e^{\frac{2\sigma M}{RTd_{ж}r}}$$

Разлагая $e^{\frac{2\sigma M}{RTd_{ж}r}}$ в ряд и удовлетворяясь только первыми членами его, так как $\frac{2\sigma M}{RTd_{ж}r}$ очень мало, получаем:

$$p_r - p = \frac{2\sigma M p}{RTd_{ж}r}, \quad (3)$$

$$v = -k \frac{2\sigma M p}{RTd_{ж}r} + k(\bar{p} - p). \quad (4)$$

В уравнении (4) нам известны все величины кроме k и p . Вычисляя их из экспериментальных данных для $t=18\ 000$ сек., для $r=0.5\ \mu$ и $r=3\ \mu$, мы находим $k=2.98 \cdot 10^{-5}$ и $p=1.2422$.

Если по полученному таким образом уравнению вычислить значения для остальных точек кривой скорости роста капель для $t=18\ 000$ сек., мы получаем очень удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными, что и доказывает, что зависимость упругости пара над каплями разных размеров соответствует требуемой уравнением Томсона.

Надо заметить, что значение k довольно близко к величине, требуемой кинетической теорией газов.

В принятой мной постановке опыта имеются следующие преимущества по сравнению с опытами Бигелова и Тримбля и Шерешевского: 1) легко изучать поведение шариков минимального размера—предел ставится только скоростью их испарения и разрешающей способностью микроскопа, 2) благодаря статистичности метода элиминируются случайные колебания.

Государственный оптический институт.
Ленинград.

Поступило
7 IV 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Thomson, Phil. Mag. [4], 42—448 (1871). ² S. L. Bigelow, H. M. Trimble, J. Phys. Ch., 31₂, 1798 (1927). ³ J. L. Shereshevsky, J. Am. Chem. Soc., 50, 2966 (1928). ⁴ С. С. Ляликов, N. N. Piscounova, J. P. Chipilov, S. V. Tcherdynceev, IX Congrès Intern. Phot. Scient. et Appl. Paris (1935).