

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОКИСЛЕНИЯ ФОСФОРА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

К. Загвоздкин и Н. Барилко

Реакция окисления фосфора кислородом относится к важным в промышленном отношении реакциям. Однако, несмотря на ряд интересных исследований в этой области, эта реакция еще недостаточно освещена.

Реакция окисления фосфора изучалась рядом исследователей.

Эван [1], изучая скорость окисления фосфора при обыкновенной температуре, в зависимости от парциального давления кислорода, сделал предположение, что реакция окисления фосфора кислородом происходит в несколько ступеней, в одной из которых принимает участие атомный кислород.

Вант Гофф [2], основываясь на наблюдениях Эвана, высказал предположение, что в явлениях окисления веществ кислородом основную роль играет диссоциация молекулы кислорода на положительные и отрицательные ионы. Вант Гоффом были поставлены опыты по окислению фосфора кислородом воздуха в присутствии индиго, который в данном случае играл роль акцептора. Этими опытами было установлено, что на один атом окислившегося фосфора выделяется $\sim 0,5$ атомов активного кислорода.

Н. Н. Семенов [3], исходя из концепции цепного механизма этой реакции, высказал предположение, что начальным центром реакции окисления фосфора является атомный кислород, который далее регенерируется по уравнению $P_4O + O_2 = P_4O_2 + O$. При последующем окислении P_4O_2 в P_4O_{10} выделяется значительное количество энергии, за счет которой может произойти вторичная диссоциация молекулы кислорода на атомы $P_4O_1O + O_2 = P_4O_{10} + O + O$. Далее предполагается, что выделившийся атомный кислород может попеременно вступать в реакцию или с фосфором или с кислородом, что приводит или к продолжению и разветвлению, или к ее обрыву.

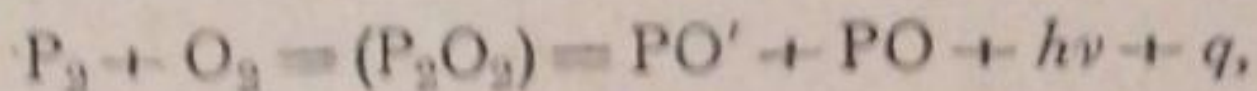
Необходимо отметить, что предложенная Н. Н. Семеновым схема механизма реакции окисления фосфора кислородом косвенно выводится из наблюдений явлений нижнего и верхнего пределов давления кислорода при окислении фосфора. Действительно, эта схема очень хорошо укладывается в соответствующие уравнения. Однако для точного установления механизма этой реакции эта схема безусловно нуждается в подтверждении, основанном на прямых наблюдениях. В этом отношении заслуживают интереса спектроскопические исследования холодного пламени фосфора.

Центнершвер и Петрикальн [4], а затем Петрикальн [5] нашли, что спектр холодного пламени фосфора в видимой части непрерывен, а в ультрафиолетовой части дает пять групп полос: 3419—3245, 2633—2594, 2552—2527, 2477—2451, 2393—2371. Те же группы полос наблюдали затем Эмелеус и Дауней [6] в пламени фосфора, фосфористого водорода и при окислении P_2O_3 . Эмелеус и Парселл [7], изучавшие спектр возбужденных паров фосфорного ангидрида (P_2O_5) при температуре около 200° , нашли группу полос, наблюдающихся в спектре холодного пламени фосфора; поэтому последние пришли к заключению, что спектр пламени фосфора обуславливается молекулой P_2O_5 . Однако впоследствии Джонсон [8], повторяя опыты Эмелеуса и Парселла, установил, что в возбужденном фосфорном ангидриде полосы ниже 3000 \AA , найденные последними в спектре паров фосфорного ангидрида, принадлежат ионизированному кислороду. Петрикальн [9], также повторяя опыты Эмелеуса и Парселла с фосфорным ангидридом, предварительно тщательно очищенным, пришел к выводу, что при возбуждении фосфорного ангидрида в газовой фазе наблюдаются в ультрафиолетовой части группы полос, которые принадлежат кислороду. Сам фосфорный ангидрид при возбуждении не обнаруживает склонности к излучению в ультрафиолете; его спектр, по мнению Петрикальна, лежит, повидимому, в шумановской области. Из изложенного следует, что излучение в ультрафиолетовой части спектра, наблюдавшееся при спектроскопическом исследовании пламени фосфора, обуславливается, повидимому, не фосфорным ангидридом, а каким-то другим веществом.

Петрикальн [9] исследовал затем спектр P_2O_3 при возбуждении в гейслеровской трубке и нашел, что в видимой части спектр трехоксида фосфора непрерывен, а в ультрафиолете дает группу полос, идентичных с холодным пламенем фосфора. Из этого он сделал заключение, что наблюдаемый в холодном пламени спектр обуславливается наличием трехоксида фосфора.

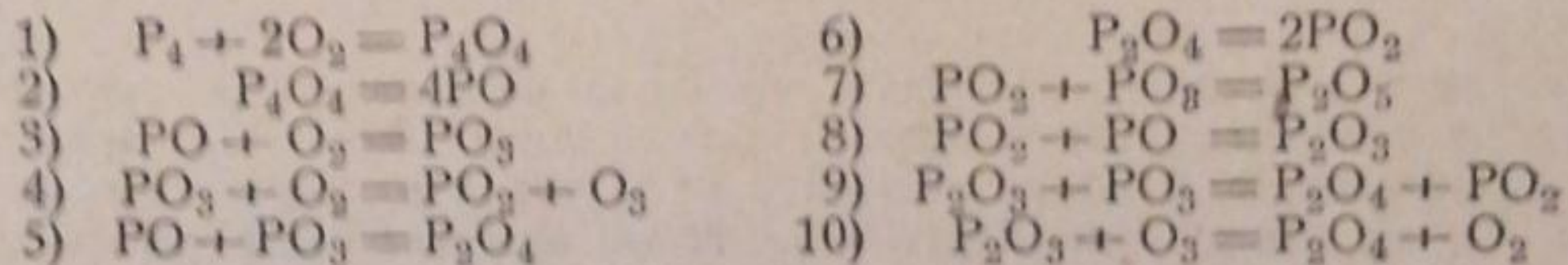
Здесь необходимо отметить, что трехокись фосфора, приготовленная по способу Бильтца и Гросса или Торпе и Туттона, всегда содержит некоторое количество элементарного фосфора, растворенного в данном окисле. Поэтому спектроскопические наблюдения Петрикальна над возбужденной трехокисью фосфора, а также наблюдения спектра пламени окисления трехокси фосфора, сделанные Эмелеусом, вряд ли могут считаться надежными.

Недавно Румпфу [10] при спектроскопическом исследовании холодного пламени фосфора в видимой части спектра, в отличие от прежних наблюдений, согласно которым в видимой части спектр пламени фосфора является непрерывным, удалось наблюдать отчетливо выраженные полосы. Эти полосы имеют определенную связь с полосами ультрафиолетового спектра, наблюдавшимися Петрикальном при изучении P_2O_3 , и обусловлены одним источником. Но, вопреки Петрикальну, Румпф считает, что как полосы, наблюдавшиеся Петрикальном при изучении спектра P_2O_3 в ультрафиолете, так и полосы в видимой части спектра, наблюдавшиеся Румпфом, принадлежат двухатомной молекуле. Этой молекулой, по мнению Румпфа, является PO . Образование этой молекулы и возбуждение спектра Румпф поясняет следующей схемой:



т. е. при окислении фосфора кислородом сначала образуется неустойчивая молекула, состоящая из двух атомов фосфора и одной молекулы кислорода, которая затем разлагается с образованием одной возбужденной (PO') и одной нормальной (PO) молекулы.

Фишбек и Эйх [11], на основании спектроскопических исследований Румпфа и своих исследований по образованию озона при холодном окислении фосфора, дают следующую схему возможных элементарных реакций в процессе окисления фосфора:



Не все указанные элементарные реакции авторы считают в равной мере возможными. Роль каждой из них зависит от условий.

В дальнейшем, при обсуждении наших результатов, мы вернемся к рассмотрению механизма реакции окисления элементарного фосфора кислородом. Сейчас отметим лишь, что почти полное отсутствие сведений по химии процесса окисления фосфора не позволяет сделать окончательных выводов о механизме этого весьма сложного процесса.

Изагаемые ниже исследования имели своей целью восполнить до некоторой степени пробел по химии окисления элементарного фосфора кислородом воздуха.

Метод исследования

В соответствии с поставленной задачей мы остановились на методе струи.

Азот, предварительно очищенный от следов кислорода на установке, состоящей из колонки с красным фосфором, нагреваемой до $300-350^\circ$, трех колонок со стружкой из красной меди, нагреваемых до $450-500^\circ$, колонок с натронной известью и фосфорным ангидридом, поступал в сосуд с фосфором 1 по спирали, обвитой вокруг данного сосуда, который помещался в термостате 2; насыщенный парами фосфора азот по трубке 3 вводился в реакционный баллон 4, куда также вводился воздух по трубке 5. Как видно на рис. 1, трубки 3 и 5, по которым вводились азот, насыщенный парами фосфора, и воздух, оканчивались у противоположного конца реакционного сосуда, не достигая $35-40$ мм дна, а продукты реакции отводились с другого конца баллона по трубке 6. Такое устройство реакционного баллона должно было обеспечить достаточную степень перемешивания реагирующих газов. Продукты реакции по выходе из реакционного баллона собирались на газовом фильтре 8, наполненном кварцевым песком и помещенном во время опытов в среду таящего льда (рис. 1).

Оценивая метод, необходимо остановиться на двух принципиальных вопросах. Первый вопрос касается того, к какой мере возможно применение метода газовой струи к окислению фосфора в газовой фазе кислородом ниже 250° , когда продукты реакции окисления фосфора, такие, например, как P_2O_5 и P_4O_{10} , находятся в твердом состоянии. Этот вопрос вызывал беспокойство до тех пор, пока мы не убедились в том, что продукты окисления фосфора при низких температурах образуют весьма устойчивый туман, который весьма медленно осаждается на стенках реакционного сосуда.

Второй вопрос касается того, в какой мере продуктам реакции, собранным на газовом фильтре при 0° , обеспечивается полная неизменяемость в течение опыта. Из возможных продуктов окисления фосфора кислородом P_4O_{10} , P_2O_5 , P_2O_3 , P_4O_8 и P_2O_5 или соответствующие кислоты этих окислов (за исключением P_4O_{10} , для которого соответствующей кислоты найдено не было) при данной температуре (0°) являются устойчивыми на воздухе. Единственный элемент, который может подвергаться окислению при данной температуре, это белый фосфор; правда, окисление его может идти в данном

случае медленно, но при нормальном течении опытов элементарного фосфора в газах, выходящих из реакционного сосуда, обнаружено не было (наблюдение производилось путем затемнения в комнате).

Реакционный сосуд (молибденовое стекло) имел емкость 1000 см^3 и диаметр 70 мм. Концентрация фосфора во всех опытах была постоянной и равнялась $2,5 \text{ г на } 1 \text{ м}^2$ газа. Эта концентрация была выбрана из того расчета, чтобы повышение температуры в результате реакции имело место в минимальной степени. К тому же малые концентрации имеют больший практический интерес, так как наибольшие трудности встречаются при окислении остатков. Концентрация кислорода в газе была также постоянной во всех опытах и равнялась 20% . Таким образом кислород был в многократном избытке против стехиометрической нормы реакции $\text{P}_4 + 5\text{O}_2 = \text{P}_4\text{O}_{10}$. Опять-таки эти концентрации кислорода практически имеют место в последней стадии окисления фосфора. Азот, как это видно из предыдущего, при очистке от следов кислорода высушивался фосфорным ангидридом (P_2O_5). Во избежание вредного действия на реакцию интенсивного высушивания, азот перед поступлением в сосуд с фосфором проходил через раствор серной кислоты удельного веса 1,82. Точно так же и воздух предварительно пропускался через указанный раствор серной кислоты. Анализ продуктов окисления фосфора, собранных на газовом фильтре, производился следующим образом. Во-первых, собранный на газовом фильтре осадок промывался несколько раз сероуглеродом, чтобы выделить фосфор. Обычно его в наших опытах не обнаруживалось. Затем осадок промывался 8—10 раз водой комнатной температуры. В собранной водной вытяжке определялись H_3PO_4 , H_3PO_3 , H_3PO_2 по методу Рикэ и Пинтэ. Согласно этому методу, H_3PO_4 определяется в присутствии остальных кислот по Войю, а H_3PO_3 и H_3PO_2 определяются йодометрически, причем H_3PO_3 определяется в щелочном растворе, а H_3PO_2 — в кислом растворе. Относительно метода Рикэ и Пинтэ необходимо сказать, что этот метод является надежным, как показала проверка его Т. А. Крюковой. Что касается H_2PO_3 , то определение ее производилось по методу Вольфа и Юнга. Хотя этот метод не вызывает сомнений, но эта кислота недостаточно устойчива; в водном растворе она может распадаться на H_3PO_4 и H_3PO_3 . Проверка степени устойчивости этой кислоты в условиях комнатной температуры нами не производилась. После удаления элементарного фосфора, H_3PO_4 , H_3PO_3 , H_3PO_2 и H_2PO_3 на газовом фильтре оставалось вещество, которое ни в сероуглеродную, ни в водную вытяжки не переходило. Это было P_4O . Путем обработки бром-азотной смесью, P_4O переводилось в виде H_3PO_4 в раствор и определялось по методу Войя.

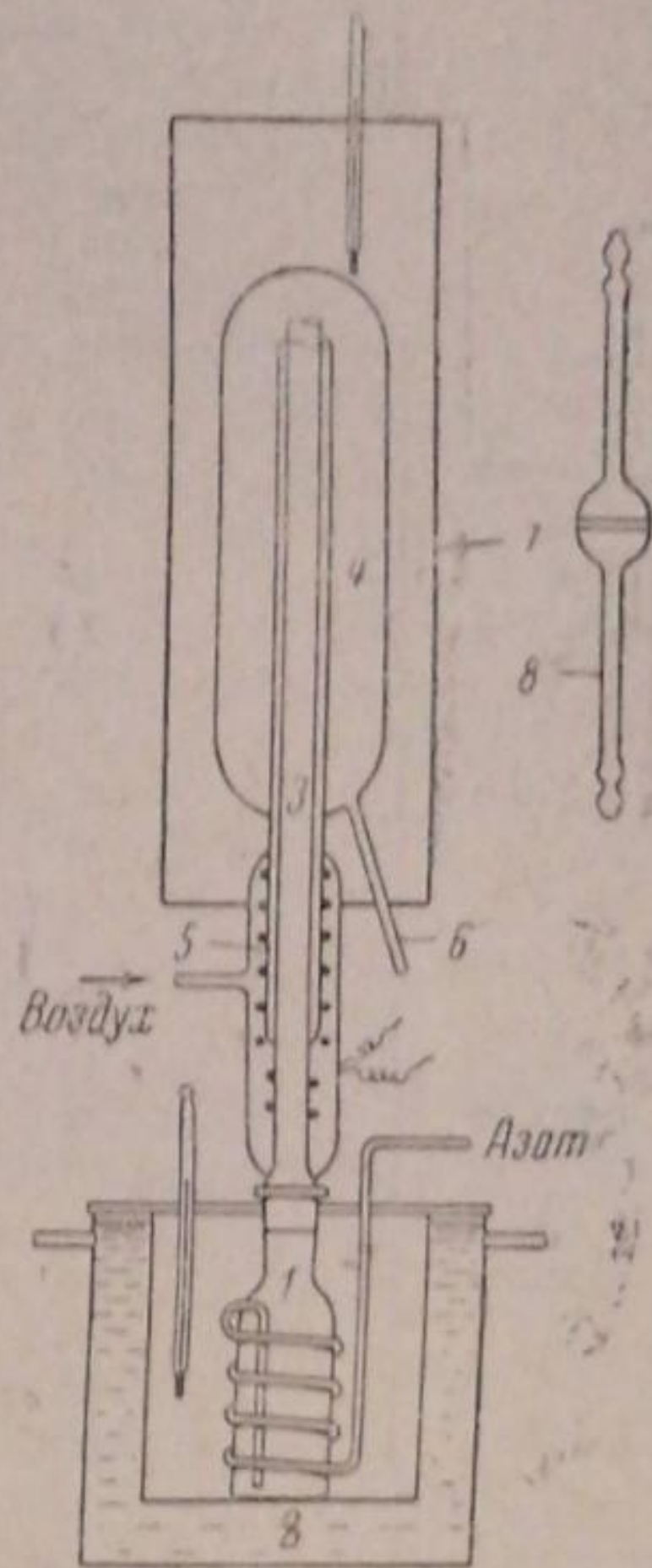


Рис. 1. Схема лабораторной установки по окислению фосфора: 1 — сосуд с фосфором; 2 — термостат; 3 — трубка для азота, насыщенного парами фосфора; 4 — реакционный баллон (молибденовое стекло); 5 — трубка для подачи воздуха; 6 — трубка для отвода продуктов реакции окисления фосфора; 7 — печь; 8 — газовый фильтр

Результаты опытов

Опыты были проведены при температурах: 125 , 250 , 350 и 450°C . Эта область температур была выбрана по тем соображениям, что здесь с наибольшей отчетливостью можно наблюдать за изменением промежуточных звеньев процесса окисления фосфора. Для каждой температуры было взято три интервала скорости, что давало возможность проследить за изменением отдельных звеньев интересующего нас процесса при данной температуре во времени. Результаты опытов приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, при 125° и при продолжительности пребывания смеси в реакционном сосуде в течение 45 сек., в составе продуктов окисления в среднем $33,42\%$ фосфора содержится в виде P_4O_{10} ; $32,7\%$ — в виде P_4O_6 ; $4,65\%$ — в виде P_4O_2 и $29,25\%$ — в виде P_4O . Сравнительно мало изменяется состав продуктов окисления при этой температуре при изменении продолжительности пребывания смеси в реакционном сосуде от 45 до 90 сек. и 180 сек. Если учесть, что при данной температуре большинство продуктов окисления фосфора находится в газе

Таблица 1

№ опыта	Продолжительность пребывания смеси в реакционном сосуде, в сек.	Содержание фосфора в продуктах окисления, в %			
		P_4O_{10}	P_4O_6	P_4O_2	P_4O
$t = 125^\circ C$					
1	45	33,6	32,65	4,72	29,10
2	46	33,25	32,8	4,58	29,4
Среднее	45	33,42	32,72	4,65	29,25
3	90	38,4	38,35	1,13	27,2
4	90	36,2	34,7	1,69	27,5
Среднее	90	37,3	34,02	1,41	27,35
5	180	35,25	35,6	1,23	28,0
6	180	36,15	35,27	—	28,58
Среднее	180	35,20	35,46	0,61	28,29
$t = 250^\circ C$					
7	35	60,6	18,15	0,91	20,2
8	35	59,8	21,75	1,94	16,5
Среднее	35	60,2	19,45	1,42	18,35
9	70	59,5	18,68	0,89	20,8
10	70	60,0	17,6	1,28	21,15
Среднее	70	59,8	18,14	1,08	20,87
11	140	58,0	20,0	3,17	18,80
12	140	57,4	19,32	4,02	19,30
Среднее	140	57,7	19,66	3,59	19,05
$t = 350^\circ C$					
13	27	75,7	13,43	0,92	9,89
14	27	76,35	12,82	0,92	9,86
Среднее	27	76,02	13,12	0,92	9,87
15	54	76,9	13,46	Следы	9,69
16	54	73,55	14,76	1,12	10,62
Среднее	54	75,02	14,11	0,56	10,15
17	108	75,22	13,8	0,51	10,57
18	108	75,17	15,6	0,28	9,15
Среднее	108	75,19	14,7	0,39	9,86
$t = 450^\circ C$					
19	23	87,9	12,24	—	—
20	23	88,2	11,82	—	—
Среднее	23	88,05	12,03	—	—
21	46	88,05	12,03	—	—
22	46	87,47	12,70	—	—
Среднее	46	87,76	12,36	—	—
23	92	88,98	11,05	—	—
24	92	88,65	11,30	—	—
Среднее	92	88,81	11,17	—	—

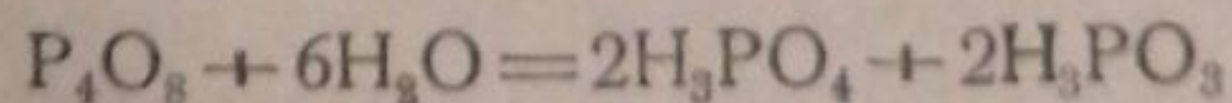
в виде мелкодисперсного дыма и что в данном случае может иметь место некоторое осаждение их на стенках сосуда, то можно считать, что состав продуктов окисления при изменении скорости от 45 до 180 сек., в пределах допустимых в данном случае ошибок опыта, остается практически постоянным, за исключением P_4O_2 . Но количества этого окисла небольшие и точное определение его при малых количествах связано с известными затруднениями. Необходимо отметить, что в опытах при 125° , так же как и в последующих опытах при других температурах, каждый раз при изменении скорости, а также при повторении опытов при данной скорости употреблялся новый реакционный сосуд, так как было заме-

чено понижение степени окисления в употреблявшихся сосудах. При 250° и продолжительности пребывания смеси в реакционном сосуде в течение 35 сек. в составе продуктов окисления, как это видно из табл. 2, в среднем 60,2% фосфора содержится в виде P_4O_{10} ; 19,45% — в виде P_4O_6 ; 1,42% — в виде P_4O_2 и 18,35% — в виде P_4O . При изменении продолжительности пребывания смеси в реакционном сосуде от 35 до 70 сек. и 140 сек., в пределах допустимых ошибок опытов, состав продуктов окисления фосфора тоже практически остается неизменным, за исключением окисла P_4O_2 , содержание которого сильно колеблется при изменении скорости. Объяснение этих колебаний, как указывалось выше, нужно искать в малых количествах этого окисла и связанных с этим трудностях его определения. Здесь уместно сказать, что вся навеска, в которой определялись продукты окисления фосфора, не превышала 0,02 г.

При 350° и при продолжительности пребывания смеси в реакционном сосуде в течение 27 сек. в составе продуктов окисления в среднем 76,02% фосфора содержалось в виде P_4O_{10} ; 13,12% — в виде P_4O_6 ; 0,92% — в виде P_4O_2 и 9,87% — в виде P_4O . При изменении времени пребывания смеси в реакционном сосуде от 27 до 108 сек. при той же температуре состав продуктов окисления в пределах допустимых ошибок опытов остается неизменным (табл. 1).

При 450° совершенно отсутствуют в продуктах окисления фосфора P_4O_2 и P_4O , но P_4O_6 присутствует еще в довольно значительном количестве (11,17—12,36%), причем при изменении времени пребывания смеси в реакционном сосуде от 23 до 92 сек. количество P_4O_6 остается почти неизменным (табл. 1). Из других данных (например, Миллер) [12] нам известно, что трехокись фосфора, приготовленная по методу Торпе и Туттона, в атмосфере сухого кислорода пониженного давления окисляется уже при температуре около 40° С. Тщательно очищенная и высушенная трехокись в атмосфере влажного кислорода пониженного давления окисляется при температуре около 130° С. и в атмосфере сухого кислорода окисление наблюдается при температуре около 200° С. Здесь необходимо отметить, что высушивание трехоксида фосфора и кислорода производилось фосфорным ангидридом.

В наших опытах азот и воздух сушили раствором серной кислоты удельного веса 1,82; следовательно, следы влаги имелись в газе при реакции паров фосфора с кислородом воздуха. Поэтому устойчивость трехоксида фосфора с увеличением времени пребывания газов в реакционном сосуде, при наличии большого избытка кислорода при температуре 250°, а тем более при температурах 350 и 450°, является непонятной. Совершенно очевидно, что в данном случае мы имеем дело не с трехокисью фосфора, а с четырехокисью фосфора (P_4O_8). Последний окисел, как известно, при взаимодействии с водой обычно дает смесь фосфорной и фосфористых кислот:



и в виде этих кислот определяется при анализе. Такое заключение находится в согласии с опытом Миллер [12]. Последняя при окислении фосфора при обыкновенной температуре кислородом воздуха и чистым кислородом при давлениях от 100 до 1200 мм кристаллооптическим путем находила в продуктах окисления фосфора четырехокись и пятиокись фосфора и ни в одном случае не обнаружила трехоксида. Согласно данным Миллер, четырехокись фосфора стабильна в кислороде до 350° и только в интервале температур от 350 до 400° наблюдается окисление этого окисла в пятиокись фосфора.

Далее здесь уместно будет привести анализ P_4O , поскольку существование этого окисла оспаривается. Анализ этого продукта, высушен-

ного при 80° в вакууме, следующий: P_4 — 90,00%, 86,40%, 90,15% среднее 88,88%.

Теоретическое содержание фосфора в P_4O равно 88,67%. Совпадение среднего содержания фосфора в выделенном при окислении фосфора кислородом воздуха P_4O с вычисленным теоретическим количеством вряд ли может считаться случайным. Колебания фосфора в параллельных определениях объясняются тем, что навески P_4O были очень малы, всего около 0,02 г. При таких навесках неизбежные ошибки в четвертом знаке при взвешивании дают уже заметные расхождения.

Обсуждение результатов

Значительное количество (P_4O) в продуктах окисления фосфора кислородом воздуха, закономерность в образовании этого вещества при различных условиях опытов дают возможность заключить, что данный окисел является звеном в процессе окисления фосфора, а не случайной примесью. Задача заключается в том, чтобы определить место этого звена в интересующем нас процессе. Представляется наиболее вероятным, что P_4O является первым звеном в процессе окисления элементарного фосфора кислородом, образующимся в результате взаимодействия молекулы фосфора (P_4) с атомом кислорода или с молекулой озона. Будучи устойчивым по отношению к кислороду до температуры $350^\circ C$, P_4O может реагировать с кислородом в этой области температур только в активированном состоянии. Если до момента столкновения с кислородом P_4O каким-либо образом дезактивируется, то в продуктах окисления фосфора в указанной области температур данный окисел остается неизменным. Нужно отметить, что P_4O в области температур, по крайней мере до $250^\circ C$, является твердым и может находиться в газе в области указанных температур только в виде взвеси (дыма), которая вместе с другими продуктами окисления фосфора собиравалась в наших опытах на газовом фильтре. Отсюда можно сделать заключение, что дезактивация P_4O происходит главным образом в объеме, а не на стенке реакционного сосуда, так как очень мала вероятность обратного перехода молекулы этого окисла от стенки в газовую среду при температурах, лежащих ниже точки конденсации данного вещества. Дезактивация преимущественно на стенке, очевидно, может иметь место лишь при условии очень сильного разрежения. Явление нижнего предела давления кислорода при окислении фосфора, по видимому, объясняется также дезактивацией P_4O на стенке реакционного сосуда, а не только адсорбцией активного кислорода стенкой сосуда. Понижение нижнего предела давления кислорода при окислении фосфора с прибавлением инертных газов, очевидно, находит объяснение в том, что вследствие затруднения диффузии молекулы P_4O к стенке имеет место дезактивация в объеме и что дезактивация в последнем случае менее эффективна, чем дезактивация на стенке сосуда.

Принимая P_4O за первичное звено реакции окисления фосфора кислородом, необходимо допустить, что эта молекула активируется в результате реакции молекулы фосфора (P_4) с атомом кислорода. Если молекула P_4O , находясь в активированном состоянии, сталкивается с молекулой кислорода, то естественно предположить, что в этом случае происходит реакция $P_4O + O_2 = P_4O_3$. Последний окисел до сего времени не был известен ни в свободном виде, ни в виде соответствующей кислоты. Очевидно, что P_4O_3 малоустойчивое соединение, которое или разлагается с образованием ангидрида фосфорноватистой кислоты (P_4O_2) и атомного кислорода ($P_4O_3 = P_4O_2 + O$) или при столкновении с молекулой фосфора отдает атом кислорода последней, согласно реакции $P_4O_3 + P_4 = P_4O_2 + P_4O$. В случае столкновения P_4O_3 с кислородом возможно образование озона согласно реакции $P_4O_3 + O_2 = P_4O_2 + O_3$.

В общем, так или иначе при взаимодействии активной молекулы P_4O с молекулой кислорода происходит образование активного кислорода, который реагирует дальше с молекулой фосфора, образуя снова P_4O . В отличие от взгляда Н. Н. Семенова, мы не допускаем возможности обрыва цепи вследствие связывания атомного кислорода в молекулу озона. Трудно допустить, чтобы такой энергичный окислитель, как озон, оставался пассивным к фосфору.

Образующийся в результате изложенных реакций P_4O_2 , являясь легко окисляемым веществом даже при сравнительно низких температурах, реагирует с кислородом согласно реакции $P_4O_2 + O_2 = P_4O_4$. Последний окисел не был известен до сего времени ни в изолированном виде, ни в виде соответствующей кислоты. Но спектроскопически установлен в окислительном пламени фосфора аналог последнего окисла PO , что делает вероятным образование в процессе окисления фосфора кислородом P_4O_4 , с последующим распадом его согласно уравнению $P_4O_4 = 4PO$.

Последний процесс является, по видимому, причиной свечения холодного пламени фосфора. При взаимодействии с кислородом PO представляется вероятным образование соединения фосфора с кислородом перекисного типа: $PO + O_2 = PO_3$. Это соединение недавно было получено Шенком и Платцем при пропускании смеси паров фосфорного ангидрида (P_2O_5) и кислорода через разрядную трубку. Согласно сообщениям Шенка и Платца, PO_3 или (P_2O_6) является устойчивым соединением при комнатной температуре, при нагревании разлагается с выделением газообразного кислорода; при этом в остатке получается P_2O_5 . В дальнейшем PO_3 может прореагировать с кислородом согласно уравнению: $PO_3 + O_2 = PO_2 + O_3$ или прямо разложиться на PO_2 и свободный атомный кислород. В дальнейшем, очевидно, имеет место реакция: $PO_2 + PO_2 = P_2O_4$. Последний окисел известен в изолированном виде и в виде фосфорноватой кислоты ($H_4P_2O_6$). К сожалению, при взаимодействии с водой при комнатной температуре P_2O_4 дает смесь H_3PO_3 и H_3PO_4 и в виде таковых определялся в условиях наших опытов. Определить изолированно P_2O_4 в присутствии других окислов фосфора в настоящее время не представляется возможным. Образовавшийся в результате распада P_4O_4 на четыре молекулы PO и последующего взаимодействия PO с кислородом, активный кислород в виде свободного атома или в виде озона вступает в реакцию с элементарным фосфором, образуя P_4O и т. д.

Таким образом происходит разветвление цепи. На ряду с этим образовавшийся в процессе реакции окисления фосфора свободный атом кислорода или озон, вероятно, участвуют в окислении промежуточных окислов, в частности окисление P_2O_4 до P_2O_5 , вероятно, происходит за счет активного кислорода: $P_2O_4 + O_3 = P_2O_5 + O_2$. Обычно P_2O_4 , согласно данным Миллер¹, в атмосфере кислорода устойчив до 350° , лишь в интервале температур $350-410^\circ$ имеет место окисление данного окисла до P_2O_5 .

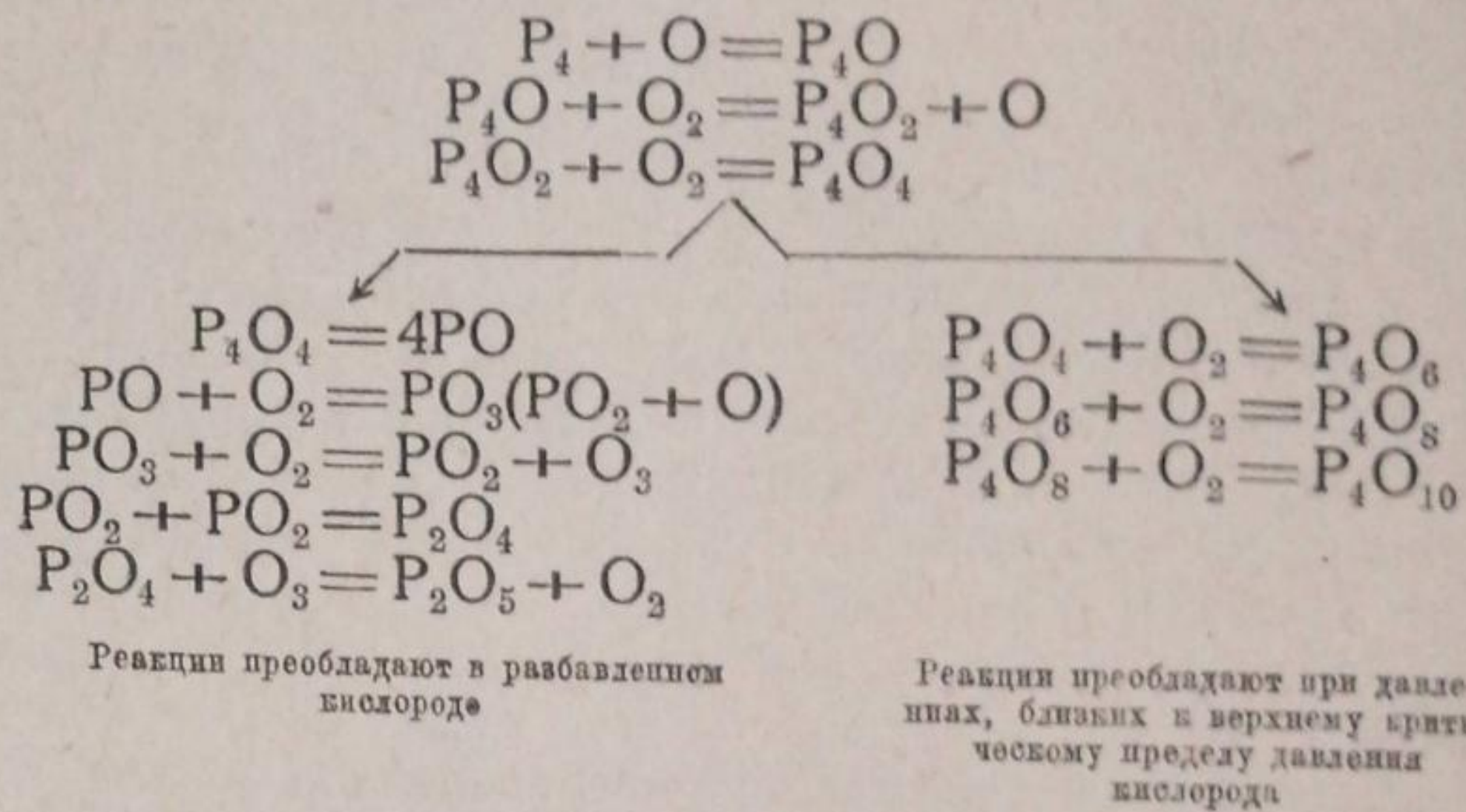
Кроме распада P_4O_4 на четыре молекулы PO , вероятно, имеет место также реакция: $P_4O_4 + O_2 = P_4O_6$. В разбавленном кислороде, очевидно, распад P_4O_4 преобладает над окислением его в P_4O_6 . Но с увеличением концентрации кислорода вероятность окисления P_4O_4 в P_4O_6 возрастает и при критическом давлении кислорода становится преобладающей над реакцией распада; тогда свечение пламени фосфора падает до минимума или прекращается совершенно. В этом, очевидно, заключается объяснение явления верхнего предела давления кислорода при окислении фосфора.

Таким образом при верхнем пределе давления кислорода реакция окисления фосфора кислородом идет, но она не носит автокаталитиче-

¹ При анализе P_2O_4 Миллер прибегала к кристаллооптическому методу.

ского характера. Доказательством того, что реакция окисления фосфора идет и при давлениях выше верхнего предела давления кислорода, являются опыты Миллер, которая производила окисление фосфора при температуре 11°C и при давлении кислорода, равном приблизительно 1200 мм Hg. Как известно, верхний предел давления кислорода, при котором прекращается свечение фосфора в кислороде, лежит много ниже для данной температуры.

Механизм реакции окисления фосфора кислородом



Представляется, что изложенный выше механизм реакции окисления фосфора, основанный частью на наших исследованиях, частью на исследованиях других авторов, наиболее убедительным образом объясняет данную реакцию.

Практическое значение полученных результатов подробно будет освещено в другом месте.

Выводы

1. Произведены исследования по окислению фосфора в газовой фазе кислородом воздуха в области температур $125\text{--}450^{\circ}\text{C}$ при различной продолжительности пребывания смеси в реакционном сосуде.
2. На основе полученных результатов и исследований других авторов сделаны выводы относительно механизма реакции окисления фосфора кислородом.

Москва
НИУИФ
Термическая лаборатория

Поступило в редакцию
15 января 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ewan, Z. physik. Chem., **16**, 315, 1895.
2. Vant Hoff, Z. physik. Chem., **16**, 411, 1895.
3. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, 1934.
4. Sentnerswer, Petrikaln, Z. physik. Chem., **80**, 235, 1912.
5. Petrikaln, Z. Physik, **22**, 119, 1924.
6. Emelius, Downey, J. Chem. Soc., **125**, 2491, 1924; Emelius, J. Chem. Soc., **126**, 1362, 1925.
7. Emelius, Pursell, J. Chem. Soc., 788, 1927.
8. Johnson, Proc. Roy. Soc., **A 105**, 863, 1924.
9. Petrikaln, Z. Physik., **51**, 395, 1928.
10. Rumpf, Z. physik. Chem., **13**, 38, 469, 1938.
11. Fischbeck, Eich, Ber., **71**, 520, 1938.
12. Miller, J. Chem. Soc. (L), 1823, 1929; 1847, 1928; Proc. Roy. Soc. Edin., 46, 76, 1926.

ЗАВИСИМОСТЬ ПРИРОСТА ДАВЛЕНИЯ ПРИ ВЗРЫВЕ ОТ НАЧАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

Н. В. Токарев и Н. И. Некрасов

В одной из наших предыдущих работ [1] была показана возможность путем экстраполяции величин, характеризующих вынужденное воспламенение горючих газовых смесей, определить величины, характеризующие самовоспламенение этих смесей. Так, экстраполируя экспериментальные величины минимального общего давления, необходимого для искрового воспламенения газовой смеси при данной концентрации и данной температуре, мы смогли найти давление и температуру так называемого „нижнего предела“ горючей смеси данных газов¹. Нам представлялось интересным проверить возможность такой экстраполяции и на других величинах, прежде всего, на величине максимального давления, развиваемого при взрыве. Эта величина, а также скорость нарастания давления при взрыве являются весьма характерными для горючих газовых смесей.

Для аммиачно-кислородной и аммиачно-воздушной смесей максимальное давление взрыва определяли Шлюфаке, Негель и Шемель [2], а также Франк и Деринг [3]. Величины максимального давления взрыва определялись большей частью в условиях, когда начальное давление воспламеняющейся смеси равно или больше атмосферного.

В отличие от большинства других исследователей, нас интересовала область сравнительно малых начальных давлений, более или менее соизмеримых с давлениями „нижнего предела“ воспламенения, так как именно эти начальные давления служили предметом предыдущего исследования [1].

Поэтому мы работали при давлениях от 50 до 300 мм Hg.

Для опыта брались, как и прежде [1], аммиачно-воздушная и аммиачно-кислородная смеси, как пример горючих смесей с малой скоростью нарастания давления при взрыве, и азото-водородо-кислородная смесь ($N_2:H_2=1:3$), как пример горючих смесей с большой скоростью нарастания давления при взрыве.

Нами изучалась зависимость давления при взрыве от начального давления, начальной температуры и концентрации горючей газовой смеси.

Методика

Опыты производились на той же установке, на которой определялись нами условия воспламенения этих смесей [1].

Ход изменения давления во время взрыва фиксировался общепринятым мембранным стеклянным манометром с фотографической записью, соединенным со взрывным сосудом.

Мембрана стеклянного манометра выбиралась такой величины и толщины, чтобы при работе она, по возможности, меньше деформировалась. Слишком чувствительные мембраны не давали одинаковых результатов в начале и в конце работы. Для того чтобы проверить влияние мембран на характер получающихся кривых взрывов, были

¹ Точнее говоря, давление и температуру, соответствующие „мысу полуострова воспламенения“ или началу самовоспламенения.

сняты кривые взрывов на различных мембранах при прочих равных условиях. Результаты при пересчете получились одни и те же. В целях проверки воспроизводимости опытов в начале и в конце работы мембран, было снято несколько кривых при одинаковых начальных условиях (рис. 1, д, е, ж, з, и, к), оказалось, что показания мембран остаются теми же после ряда взрывов.

Опыты по снятию кривых взрыва производились следующим образом. Газовая смесь из смесителя впускалась во взрывной сосуд, во внутреннюю часть мембранного стеклянного манометра и через кран внутрь кожуха. Таким образом давление на мембрану с обеих сторон выравнивалось. Потом кран закрывался, и смесь во взрывном сосуде взрывалась искрой.

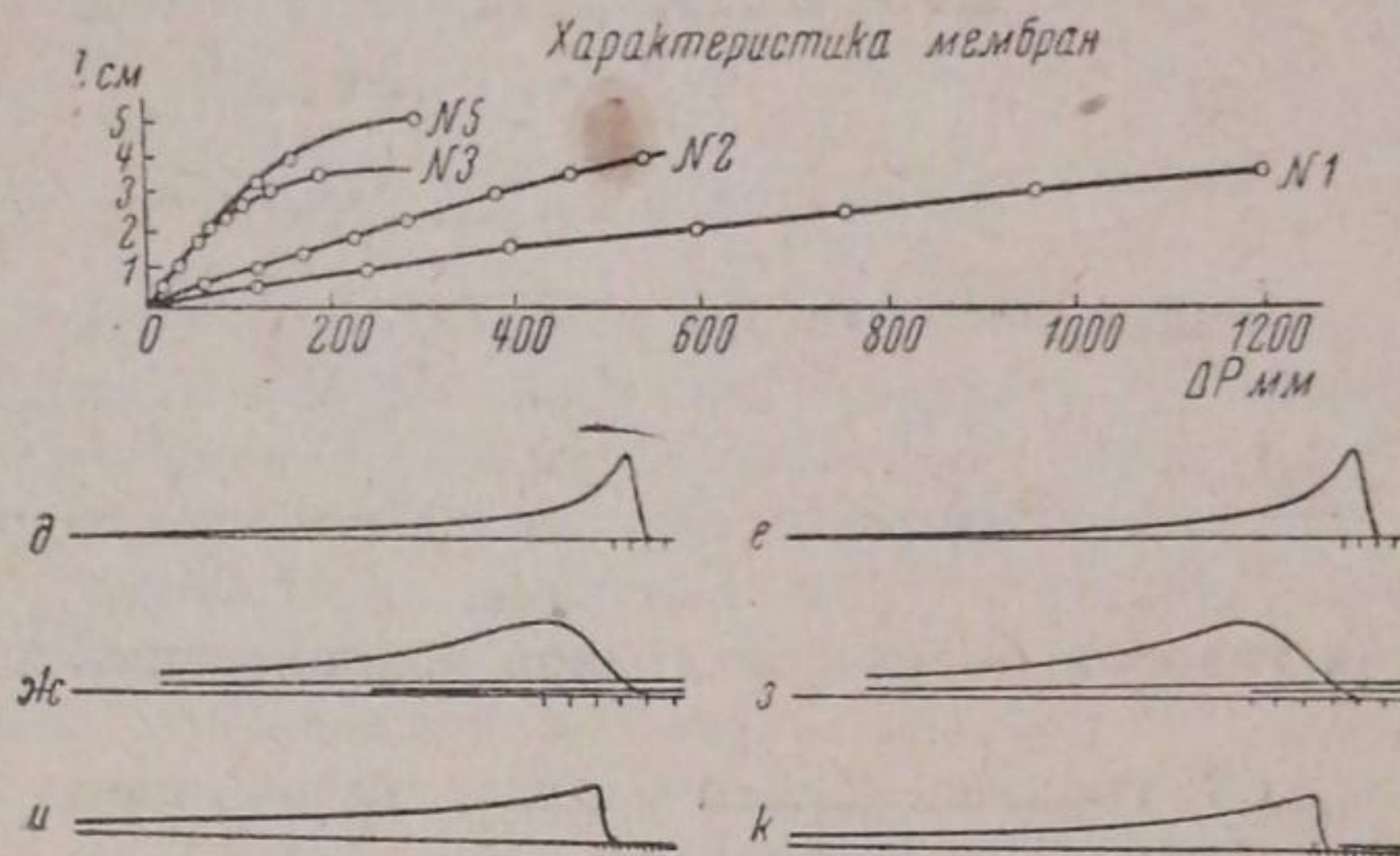


Рис. 1. Некоторые фотозаписи прироста давления при взрыве.

д, е — 67% NH_3 + 33% O_2 ; мембрана № 2; $t_n = 20^\circ \text{C}$; $P_n = 125$ мм; ж, з — 20% NH_3 + 80% воздуха; мембрана № 2; $t_n = 350^\circ \text{C}$; $P_n = 300$ мм; и, к — 36% (3H_2 + N_2) + 64% O_2 ; мембрана № 1; $t_n = 20^\circ \text{C}$; $P_n = 75$ мм

Величина отклонения зайчика на фотобумаге по ординате является мерой прироста давления ΔP в момент взрыва. Для того чтобы выразить эту величину в миллиметрах Hg , производилась специальная градуировка мембран (рис. 1). Мы полагаем, что не было с уверенностью отождествлять действие статического давления на мембрану с действием на нее взрывной волны. Однако, для нас были важны, во-первых, не столько абсолютные значения давления, развиваемого в момент взрыва, сколько сравнительное их представление; во-вторых, градуировка, подобная нашей, общепринята в литературе (см. работы Сарро, Вьеля и др.).

Зажигание производилось с помощью искры от разряда конденсаторов высоковольтной установки. Этим мы добивались постоянства условий зажигания во всех сериях проводимых опытов. Мощность источников зажигания была такова, что зависимость между минимальным давлением, необходимым для взрыва, и начальной температурой была линейной [4].

Зависимость прироста давления в момент взрыва от начального давления

На рис. 1 представлено несколько примеров непосредственной фотозаписи роста давления при взрыве; по оси абсцисс отложено время (цена одного деления всюду 0,01 сек.), а по оси ординат — прирост давления при взрыве, $\Delta P'$, выраженный в сантиметрах отклонения зайчика на фотобумаге. Пересчет ординаты на миллиметры Hg может быть произведен по приложенным характеристикам мембран. Всего таких опытов было сделано 80.

Рис. 2 составлен на основании опытных данных и изображает зависимость максимального прироста давления ΔP от начального давления смеси P_n . Из кривых видно, что между ΔP и P_n существует линейная

зависимости, причем эти зависимости сохраняются при различных начальных температурах газовых смесей и при различных концентрациях горючего компонента. Если обратиться к работам прежних исследователей, то линейная зависимость ΔP от P_n вытекает, например, из данных Фейнинга [5] и для высоких начальных давлений.

Нам представляется особенно интересным факт, не отмеченный в литературе, но вполне аналогичный соотношениям, показанным в нашей предыдущей работе; именно, все прямые линии, изображающие зависи-

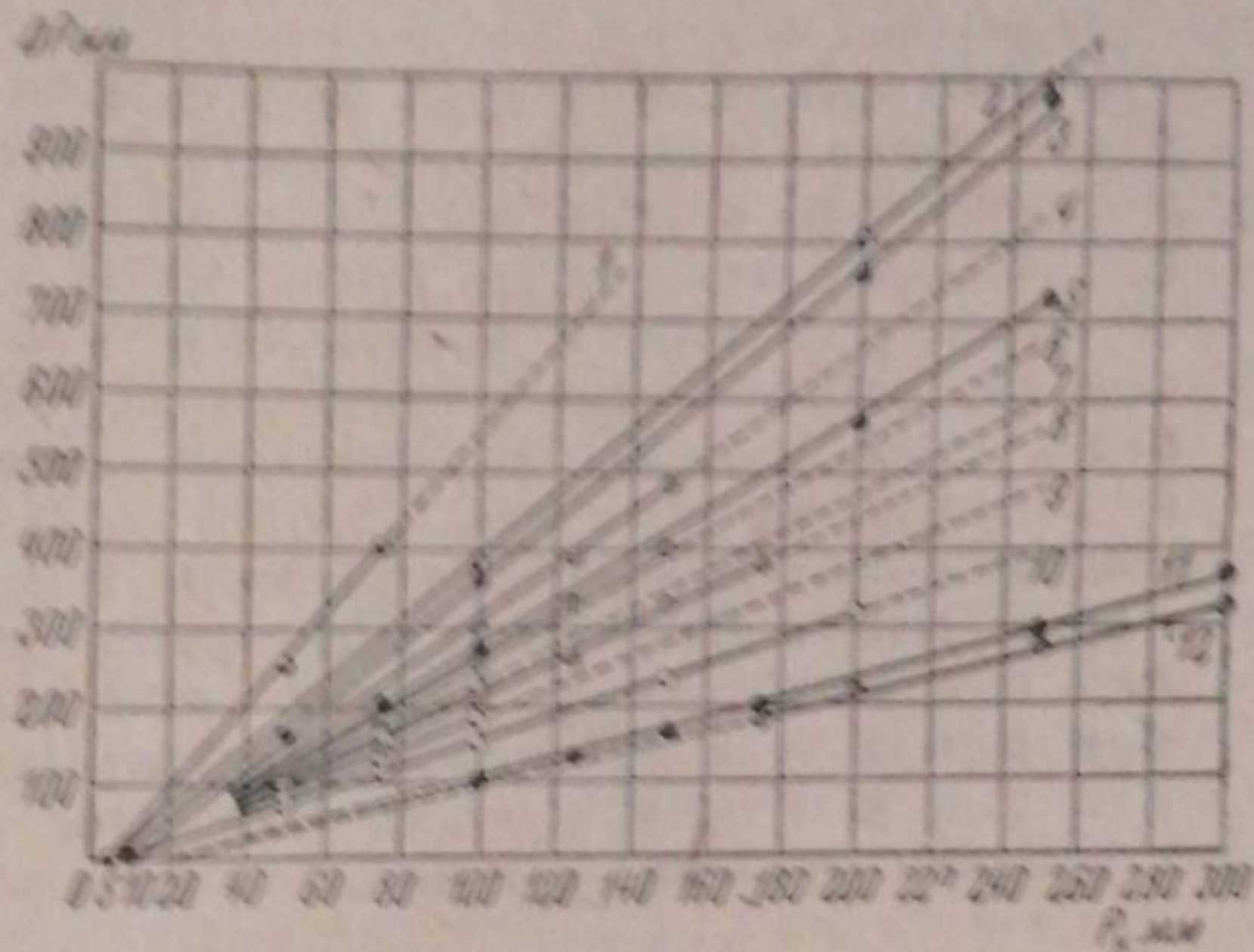


Рис. 2. Зависимость максимального прироста давления при взрыве от начального давления смеси.

- 1 — 36% (SH₂ + N₂) + 64% O₂; 20° C. 2 — 20% (3H₂ + N₂) + 80% O₂; 20° C. 3 — 36% NH₃ + 64% O₂; 20° C; $\Delta P = 4(P_n - 10)$.
- 4 — 67% NH₃ + 33% O₂; 20° C; $\Delta P = 3,3(P_n - 10)$.
- 5 — 36% NH₃ + 64% O₂; 200° C; $\Delta P = 2,9(P_n - 10)$.
- 6 — 67% NH₃ + 33% O₂; 150° C. 7 — 20% NH₃ + 80% O₂; 20° C; $\Delta P = 2,4(P_n - 10)$.
- 8 — 67% NH₃ + 33% O₂; 250° C; $\Delta P = 2,5(P_n - 10)$.
- 9 — 20% NH₃ + 80% O₂; 150° C; $\Delta P = 2(P_n - 10)$.
- 10 — 20% NH₃ + 80% O₂; 250° C; $\Delta P = 1,7(P_n - 10)$.
- 11 — 20% NH₃ + 80% воздуха; 250° C. 12 — 20% NH₃ + 80% воздуха; 350° C

мость ΔP от P_n (каждая для какой-либо одной начальной температуры и концентрации), сходятся в одной точке, соответствующей $\Delta P = 0$, причем абсцисса этой точки равна давлению „нижнего предела“ воспламенения (см. рис. 2). У азото-водородо-кислородной смеси прямые пересекают ось при 5 мм, у аммиачно-кислородной — при 10 мм, у аммиачно-воздушной — при 20 мм. Для первых двух смесей нами экспериментально установлено, что эти давления действительно соответствуют „нижнему пределу“ воспламенения („мысу полуострова воспламенения“). Аналитически зависимость максимального увеличения давления при взрыве от начального давления может быть выражена эмпирическим уравнением такого вида:

$$\Delta P = A(P_n - P_n),$$

где ΔP — прирост давления в момент взрыва; P_n — начальное давление; P_n — предельное минимальное давление („нижний предел“); A — коэффициент, не зависящий от начального давления, но зависящий от химической природы, концентрации и начальной температуры газовой смеси.

Тот факт, что линии $\Delta P = f(P_n)$ пересекаются при ΔP , равном нулю (скажем осторожнее, близком к нулю) показывает, что давление „нижнего

предела" действительно является границей воспламенения, в известном смысле подобно тому как, например, ионизационный потенциал является энергетической границей для возможности ионизации. Когда условия в точности соответствуют этой граничной величине, интенсивность исследуемого процесса, строго говоря, еще близка к нулю; процесс полностью реализуется, лишь когда исследуемая величина, в нашем случае $P_{н}$, хотя бы немного превышает граничную $P_{н}$ („нижний предел“).

Впрочем, как видно, например, из работы Яковлева и Шанторовича [6], ΔP практически равно нулю не только на самом „нижнем пределе“, но и при начальном давлении, немного (на несколько десятых долей миллиметра) превышающем „нижний предел“, хотя условия опытов Яковлева и Шанторовича были такие (например состав газовой смеси), при которых реакция (цепная) по отзывам компетентных лиц может активно протекать и при начальной температуре (может иметь место изотермический взрыв). В наших условиях это не могло иметь места.

С другой стороны, высказывались предположения, что при вынужденном воспламенении должна сразу получаться на „нижнем пределе“ какая-то малая, но конечная величина, подобно тому как это имеет место с нормальными скоростями распространения пламен (см. Бон [7]).

Упомянутые выше данные Яковлева и Шанторовича показывают, что надо относиться с осторожностью к простому сопоставлению явлений, наблюдаемых при определении ΔP и при исследовании нормальных скоростей пламен. Впрочем вопрос о том, становится ли ΔP равным нулю на самом „нижнем пределе“ или на расстоянии порядка десятых долей миллиметра H_g от него, связан с величиной ошибки в экспериментальном определении „нижнего предела“. Погрешность в наших опытах превышала эту величину.

Зависимость прироста давления в момент взрыва от начальной температуры

Зависимость прироста давления в момент взрыва от начальной температуры показана на рис. 3.

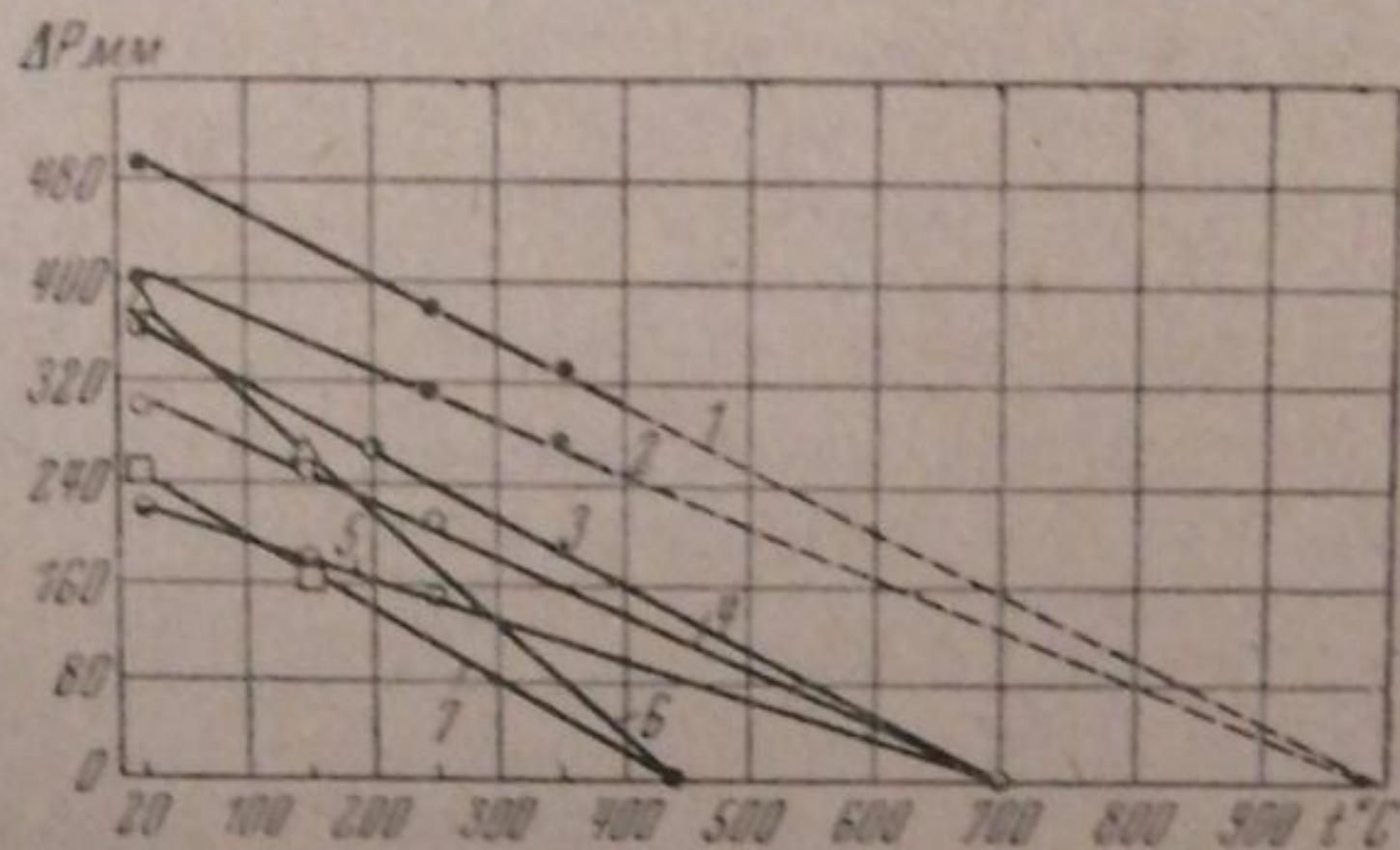


Рис. 3. Зависимость максимального прироста давления при взрыве от начальной температуры смеси. 1 — 20% NH_3 + 80% воздуха; $P_{н} = 300$ мм. 2 — 20% NH_3 + 80% воздуха; $P_{н} = 250$ мм. 3 — 36% NH_3 + 64% O_2 ; $P_{н} = 100$ мм; $\Delta P = 0,54 (700 - t_{н})$. 4 — 67% NH_3 + 33% O_2 ; $P_{н} = 100$ мм; $\Delta P = 0,45 (700 - t_{н})$. 5 — 20% NH_3 + 80% O_2 ; $P_{н} = 100$ мм; $\Delta P = 0,33 (700 - t_{н})$. 6 — 20% ($3\text{H}_2 + \text{N}_2$) + 80% O_2 ; $P_{н} = 100$ мм. 7 — 36% ($3\text{H}_2 + \text{N}_2$) + 64% O_2 ; $P_{н} = 50$ мм

Как видно, эта зависимость линейная, причем чем больше начальная температура, тем меньше прирост давления. Все прямые, относящиеся

к различным концентрациям горючего компонента, сходятся примерно в одной точке, общей для каждой горючей смеси. Ординаты этих точек у каждой смеси равны нулю ($\Delta P = 0$), а абсциссы совпадают с температурами, соответствующими „мысу полуострова воспламенения“, т. е. температурам начала самовоспламенения [1]. Прямые азото-водородо-кислородной смеси сходятся на оси температур при 440°C , прямые аммиачно-кислородной смеси — при 700°C , прямые аммиачно-воздушной смеси — при 1000°C .

Вспомним, что непосредственный эксперимент дает для двух первых смесей именно эти температуры начала самовоспламенения [1]. Аналитически эта зависимость выразится уравнением такого вида:

$$\Delta P = B(T_n - T_n),$$

где T_n — начальная температура газовой смеси; T_n — температура начала самовоспламенения данной газовой смеси и B — коэффициент, зависящий от химической природы, концентрации и начального давления газовой смеси.

Итак, по приростам давления в момент взрыва при вынужденном воспламенении при различных начальных давлениях и начальных температурах, можно путем экстраполяции найти величины, характеризующие самовоспламенение газовой смеси, т. е. предельное минимальное давление и температуру начала самовоспламенения.

Тот факт, что ΔP для температуры начала самовоспламенения оказывается равно нулю, надлежит, очевидно, понимать в том же смысле, как изложено выше для зависимости ΔP от начального давления.

Зависимость прироста давления в момент взрыва от начальной плотности

Естественно предполагать, что видимая зависимость ΔP от начальной температуры является, по существу, проявлением зависимости ΔP от начальной плотности. С изменением начальной температуры меняется и начальная плотность газовой смеси (при определенном начальном давлении). В таком случае зависимости ΔP от начального давления и начальной температуры представляют собой две стороны одного и того же явления. Рис. 4 подтверждает это положение. Все значения ΔP , снятые при разных начальных давлениях и температурах, укладываются для горючей смеси данного состава на одну прямую¹, которая пересекает ось плотностей в точке предельной плотности δ_n . В данном интервале давлений эта зависимость приближенно выражается прямой линией: $\Delta P = C(\delta_n - \delta_0)$, где δ_0 — начальная плотность; δ_n — предельная плотность и C — коэффициент, зависящий только от химической природы газовой смеси и ее концентрации.

Однако в газовых смесях с очень малыми скоростями нарастания давления при взрыве ($\text{NH}_3 + \text{воздух}$) оказывается, что C зависит и от начальной температуры (см. прямые 5 и 6 рис. 4). Подлежит дальнейшей

¹ Величины ΔP , измеренные при начальной температуре 20°C в горючих смесях с малыми скоростями воспламенения, при пересчете на нормальную плотность несколько выпадают из прямой, характерной для данной концентрации; эти величины ΔP оказываются ниже ожидаемых. Это несомненно объясняется относительно большими тепловыми потерями за период нарастания давления при взрыве и частичной конденсацией продуктов взрыва (главным образом H_2O) за этот период. В тех же горючих газовых смесях, где воспламенение протекает достаточно быстро (например, азото-водородо-кислородная смесь), точки, снятые для 20°C , отнюдь не выпадают из общей закономерности (процессы теплоотдачи и конденсации, очевидно, не успевают за время взрыва сказаться на изменении давления (рис. 4, прямая 4).

проверке, является ли это обстоятельство результатом неучтенных погрешностей эксперимента или своеобразием горения данной газовой смеси.

Отметим, что границы воспламенения не могут быть однозначно определены плотностью. Обязательным условием должна быть определенная температура, другим же условием, разумеется, одинаково может быть как плотность, так и давление. Поскольку давление определяется непосредственно экспериментом, выбор его в качестве характеристики предпочтительней.

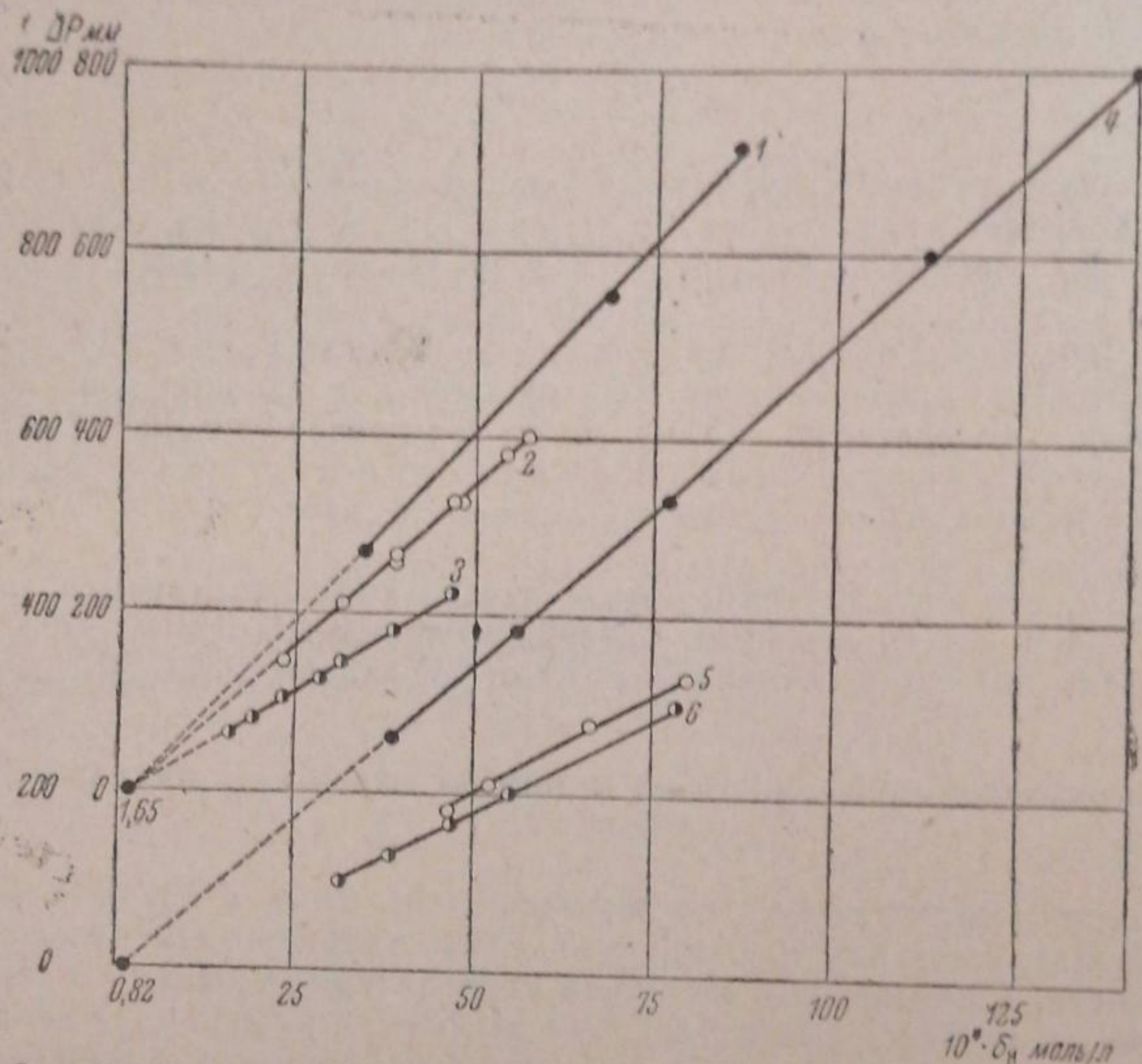


Рис. 4. Зависимость максимального прироста давления при взрыве от начальной плотности смеси.

1 — 36% NH_3 + 64% O_2 ; 200° С; $\Delta P = 83\,400$ ($\delta_{\text{н}} = 1,65 \cdot 10^{-4}$). 2 — 67% NH_3 + 33% O_2 ; 150 и 250° С; $\Delta P = 72\,400$ ($\delta_{\text{н}} = 1,65 \cdot 10^{-4}$). 3 — 20% NH_3 + 80% O_2 ; 150 и 250° С; $\Delta P = 42\,600$ ($\delta_{\text{н}} = 1,65 \cdot 10^{-4}$). 4 — 20% $(3\text{H}_2 + \text{N}_2)$ + 80% O_2 ; 20 и 150° С. 5 — 20% NH_3 + 80% воздуха; 350° С. 6 — 20% NH_3 + 80% воздуха; 250° С.

Экстраполяция температуры начала самовоспламенения и предельного давления¹, т. е. „мыса полуострова воспламенения“ по характеристикам вынужденного воспламенения не может, конечно, претендовать на большую точность. В случае экстраполяции по величинам прироста давления при взрыве, надо учесть, например, возможность

¹ Мы считаем более правильным говорить о температуре начала самовоспламенения (T) и о предельном давлении ($P_{\text{л}}$), чем о „мысе полуострова воспламенения“, так как еще остается открытым вопрос, все ли горючие газы имеют „полуостров воспламенения“. Полагаем, что даже независимо от наличия или отсутствия „полуострова“, понятие о наименьшей температуре, при которой еще возможно самовоспламенение, является более существенным в качестве характеристики горючей газовой смеси. Показанная нами ранее связь именно этой температуры с характеристиками вынужденного воспламенения подтверждает такую точку зрения.

некоторой разницы в теплотерях от опыта к опыту, даже при одних и тех же температурах и давлениях (из-за не идеально точного повторения всех условий эксперимента), возможность частичной конденсации или абсорбции продуктов взрыва (при малых скоростях воспламенения и т. п.). Важна, однако, сама принципиальная возможность экстраполяции. Эта возможность демонстрирует, по нашему мнению, что независимо от начальных импульсов, вызывающих воспламенение при зажиге искрой и при самовоспламенении¹, какие-то, очевидно, основные факторы, от которых зависит распространение воспламенения в объем, остаются одними и теми же на значительном интервале давления, вплоть до самого „нижнего предела“².

При этом надо отметить следующее: как показывает ряд исследований за последние годы (см. например, работы Н. Семеновой [8], М. Полякова и И. Неймарка [9] и др.), „мыс полуострова воспламенения“ может в ряде случаев значительно сдвигаться (меняются T_v и P_n), причем в зависимости от состояния стенок взрывного сосуда или от природы металла концов искрового промежутка. Но эти случаи имеют место тогда, когда объем взрывного сосуда мал или, что, видимо, еще существеннее, мало наименьшее расстояние между стенками в сосуде.

В наших экспериментах взрывные сосуды всегда были шарообразные, с радиусом около 5 см. Таким образом расстояние как между стенками, так и от искрового промежутка до стенки всегда было значительно бóльшим, чем в указанных исследованиях.

Выводы

1. Между приростом давления при взрыве и начальным давлением существует линейная зависимость, которая описывается эмпирическим уравнением

$$\Delta P = A (P_n - P_n).$$

Все прямые, выражающие эту зависимость в данной газовой смеси, сходятся в одной точке, соответствующей давлению „нижнего предела“ этой смеси.

2. Между приростом давления при взрыве и начальной температурой газовой смеси существует линейная зависимость такого вида:

$$\Delta P = B (T_v - T_n).$$

Все прямые, выражающие эту зависимость, сходятся в одной точке, соответствующей температуре начала самовоспламенения газовой смеси (т. е. „нижнему пределу“ воспламенения).

3. Показана возможность приближенного вычисления величин характеризующих „нижний предел“ и температуру самовоспламенения (P_n и T_n , соответствующих „мысу полуострова самовоспламенения“), из величин, характеризующих вынужденное воспламенение (зажиг искрой). Такая возможность убедительно говорит об общности физико-химических факторов, управляющих распространением взрыва в объем как при вынужденном взрыве, так и при самовоспламенении на „нижнем пределе“.

¹ Вспомним хотя бы резкое различие твердых поверхностей, от которых начинается воспламенение: при зажиге — металлическая поверхность (искровой промежуток), при самовоспламенении — стенки сосуда.

² Разумеется, мыслимы такие условия, при которых горение происходит столь быстро, что ни теплотери, ни какие-либо другие привходящие факторы ни в какой мере не успевают сказаться на горении. В таких случаях температура (в замкнутом объеме) и развиваемый при горении прирост давления могли бы быть вычислены из одних термохимических и термодинамических данных (теплот горения, теплоемкостей, констант диссоциации). В таких случаях прирост давления может и не находиться в связи с величинами, определяющими предел искрового воспламенения или самовоспламенения.

4. Показано, что зависимость прироста давления при взрыве от начальных давления и температуры можно свести к зависимости от начальной плотности, которая в исследованном интервале плотностей выражается эмпирически следующей формулой:

$$\Delta P = C (\delta_n - \delta_0).$$

Поступило в редакцию
20 марта 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Токарев и Н. Некрасов, *Acta Physicochimica URSS*, 7, 837, 1937.
2. Schliphake, Nagel, Schemel, *Z. angew. Chem.*, 43, 302, 1930.
3. Frank, Döring, *Z. angew. Chem.*, 44, 273, 1931.
4. Горчаков, Лавров, *Acta Physicochimica URSS*, 1, 390, 1934.
5. Fenning, *Phil. Trans. Roy. Soc., A* 225, 231, 1926.
6. Яковлев и Шанторович, *Журнал физич. химии*, 9, 112, 1937.
7. Bone, Townend, *Flame and Combustion in Gases*, 108-120, 1927.
8. Н. Семенова, *Acta Physicochimica URSS*, 6, 25, 1937.
9. Поляков и Неймарк, *Журнал физич. химии*, 11, 565, 1938.

ЗАРЯДКА АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В БИПОЛЯРНОЙ ИОННОЙ АТМОСФЕРЕ

П. Лисовский

Одной из важнейших величин, характеризующих аэродисперсную систему, является заряд частиц. Главным источником зарядов в аэрозолях являются газовые ионы, отдающие частицам свой заряд при столкновении с ними. Процесс зарядки и конечный его результат существенно различны в случаях униполярной и биполярной ионизации среды.

Униполярная зарядка имеет место при электропреципитации дымов. Теории и практике этого явления посвящено большое количество исследований.

Зарядка в биполярной ионной среде имеет место при возникновении зарядов на частицах атмосферных аэрозолей — туманов, облаков и амикроскопических ядер конденсации, благодаря естественной ионизации воздуха. Этот случай зарядки играет в природе большую роль. Для решения ряда практических вопросов также очень важно знать законы зарядки аэрозолей в условиях биполярной ионной атмосферы.

Однако этот вид зарядки аэрозолей изучен очень мало. В исследованиях, опубликованных до настоящего времени, измерялось только соотношение между общим числом заряженных и незаряженных частиц, величина же зарядов не определялась. Теоретически вопрос зарядки частиц рассматривался только качественно, путем сравнения средней кинетической энергии газовых ионов с работой, необходимой для перенесения иона на поверхность частицы, имеющей уже заряд того же знака. Из этих рассуждений следовало только, что вероятность наличия многократных зарядов на частицах быстро убывает с уменьшением их размера. В количественных же теоретических расчетах принималось, что все заряженные частицы несут по одному элементарному заряду.

Паттерсон [1] сделал заведомо неправильное допущение, что вероятность захвата ионов заряженными и незаряженными частицами одинакова. В теории ионного равновесия в атмосфере эти вероятности определяются эмпирически.

Ранее, еще до нашей работы в лаборатории аэрозолей Физико-химического института им. Л. Я. Карпова, на основе теории диффузии была найдена связь между величиной заряда частицы и вероятностью захвата ею иона того или другого знака. Приведем краткое изложение этого расчета.

Принимается, что соприкосновение частицы с ионами может произойти только благодаря диффузии последних к частице и что каждое соприкосновение иона с частицей приводит к передаче заряда последней. Тепловым движением частицы, в виду ее сравнительно большой величины, при этом пренебрегается. Задача сводится к решению диффузионной задачи, выражаемой уравнением

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{B}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 Fv) \quad (1)$$

с краевыми условиями:

$$v = v_0 \quad \text{при } t = 0$$

$$v = 0 \quad \text{при } r = a.$$

Здесь v — концентрация ионов; D — коэффициент диффузии ионов; B — их подвижность; r — расстояние от центра частицы; a — радиус частицы; F — сила взаимодействия между ионом и частицей.

В общем виде уравнение (1) не решено. Но можно показать, что при условии $v_0 a^3 \ll 1$ уравнение (1) можно заменить уравнением для стационарного случая, т. е. считать $\frac{\partial v}{\partial t} = 0$.

Решая уравнение (1) при $\frac{\partial v}{\partial t} = 0$, получим для числа ионов, захватываемых заряженной частицей в единицу времени (в предположении, что заряд ее при этом не меняется), выражение:

$$I = \frac{4\pi D v_0}{\int_a^\infty \frac{dr}{r^2} e^{-\frac{B}{D} \int_\infty^r F(r) dr}} = \frac{I_0}{\int_0^1 e^{\frac{\psi(a/x)}{kT}} dx}, \quad (2)$$

где $I_0 = 4\pi a D v_0$ — значение I для незаряженной частицы; $\psi(r)$ — потенциал сил взаимодействия между ионом и частицей; x — вспомогательная переменная; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура. Принимая $\psi(r) = \pm \frac{i\varepsilon^2}{a}$, т. е. пренебрегая силами зеркального отражения, получим для I :

$$I = \frac{\pm \lambda_i I_0}{e^{\pm \lambda_i} - 1}. \quad (3)$$

Здесь $\lambda_i = \frac{i\varepsilon^2}{akT}$; ε — величина элементарного заряда; i — число зарядов на частице, причем знак плюс берется для ионов того же знака и минус для ионов противоположного знака.

Принимая I за вероятность захвата частицей одного иона в единицу времени, относя эту вероятность к единице концентрации ионов и обозначая через p вероятность захвата частицей с i -зарядами еще одного иона того же знака, а через q_i — другого знака, получаем:

$$\begin{aligned} p_0 &= 4\pi a D \\ p_i &= 4\pi a D \frac{\lambda_i}{e^{\lambda_i} - 1} \\ q_i &= 4\pi a D \frac{\lambda_i}{1 - e^{-\lambda_i}} \end{aligned} \quad (4)$$

Знание величин p_i и q_i позволяет определить как кинетику зарядки аэрозоля в ионной атмосфере, так и конечное стационарное состояние аэрозоля, характеризующееся содержанием в последнем определенного числа незаряженных частиц, частиц с 1, 2, 3 и т. д. элементарными зарядами.

Если в 1 см³ аэрозоля содержится n_0 незаряженных частиц, n_1 частиц с одним зарядом (того и другого знака), n_2 — с двумя и т. д. и v_0 пар ионов, то стационарное состояние будет представлено системой уравнений:

$$\begin{aligned} 2p_0 n_0 v_0 &= q_1 n_1 v_0 \\ p_1 n_1 v_0 &= q_2 n_2 v_0 \\ p_2 n_2 v_0 &= q_3 n_3 v_0 \\ &\dots \\ &\dots \end{aligned} \quad (5)$$

Коэффициент 2 в первом уравнении обусловлен тем, что переход от незаряженной частицы к частице с одним зарядом происходит при захвате иона любого знака, а обратный переход — только при захвате иона определенного знака, обратного знаку имеющегося заряда.

Из уравнений (5) находим искомое распределение частиц по величине заряда:

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{2p_0}{q_1} n_0 \\ n_2 &= \frac{2p_0 p_1}{q_1 q_2} n_0 \\ &\dots \\ &\dots \end{aligned} \tag{6}$$

Из уравнения (6) видно, что стационарное распределение частиц не зависит от концентрации ионов, т. е. от интенсивности ионизации. Вычисление значений p_i и q_i с учетом зеркальных сил нужно вести по уравнению (2). В этом случае в уравнении (2) следует для потенциала взять его полное выражение

$$\psi(r) = \pm \frac{i\epsilon^2}{a} - \frac{\epsilon^2 a^3}{2r^2(r^2 - a^2)}, \tag{7}$$

в котором первый член соответствует кулоновскому взаимодействию, а второй — силам зеркального отражения. Эта поправка тем значительнее, чем меньше частицы.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Изложенный выше вывод сделан в предположении, что концентрация ионов вокруг частицы устанавливается только согласно законам диффузии. В действительности это не так. Возникновение и рекомбинация ионов происходит всюду вокруг частиц, в том числе и в обедненной ионами области. Этот фактор нарушает распределение концентрации ионов вокруг частицы, устанавливающейся благодаря диффузии, а следовательно, изменится и поток ионов к частице, вычисленный по формуле (2) или (3). Поэтому более правильно диффузию ионов описывать не уравнением (1), а системой уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_+}{\partial t} &= D\Delta v_+ - B \operatorname{div}(Fv_+) + q - \alpha v_+ v_- \\ \frac{\partial v_-}{\partial t} &= D\Delta v_- + B \operatorname{div}(Fv_-) + q - \alpha v_+ v_- \end{aligned} \tag{8}$$

Здесь v_+ и v_- — концентрации положительных и отрицательных ионов; q — количество пар ионов, возникающих в единицу времени; α — коэффициент рекомбинации ионов.

Решить в общем виде систему уравнений (8) не представляется возможным. Покажем, что учет возникновения и рекомбинации ионов не изменит существенно сделанных расчетов и уравнение (8) можно свести к уравнению (1). Решая уравнение (1) для случая незаряженной частицы [$F(r) = 0$] при $\frac{\partial v}{\partial t} = 0$, получим выражение для стационарного распределения концентрации ионов вокруг частицы. Оно имеет вид:

$$v = v_0 - \frac{v_0 a}{r}.$$

Отсюда видно, что только в небольшой области вокруг частицы концентрация ионов будет заметно отличаться от концентрации в беско-

нечности. Очевидно, что учет возникновения и рекомбинации ионов только в этой области увеличит вероятность захвата частицами ионов обоих знаков. Покажем, что количество возникающих ионов в этой области мало по сравнению с количеством диффундирующих ионов к незаряженной частице. Количество возникающих пар ионов в объеме радиуса $2a$ (для простоты включим и объем самой частицы) в 1 сек. равно $\frac{4}{3}\pi(2a)^3q$. Количество продиффундировавших ионов к незаряженной частице за это же время равно $4\pi aD\sqrt{\frac{q}{a}}$. Пренебрежем рекомбинацией ионов в этой области, т. е. предположим, что все возникшие ионы продиффундируют к частице, и найдем отношение первого выражения по второму для случая, когда $q=10^{16}$.

Оно, при $a=10^{-4}$ см, $D=0,035$ и $\alpha=1,6\cdot 10^{-3}$, равно $\frac{8a^2\sqrt{qa}}{3D}=10^{-4}$.

Для того чтобы доля возникших в обедненной области ионов составила 10% к количеству продиффундировавших к 1 частице, необходимо чтобы $q=10^{16}$. С ионизатором такой мощности на практике мы не встречаемся. Следовательно, с полным основанием мы можем отбросить два последних члена в уравнении (8). Этим описание диффузии ионов системой уравнений (8) сводим к уравнению (1).

Упрощение формул для расчета стационарной зарядки

Из уравнения (5) непосредственно следует, что:

$$\frac{p_i}{q_i} = e^{\lambda_i}. \quad (9)$$

В случае, когда допустимо пренебрежение влиянием зеркальных сил на зарядку, воспользовавшись соотношением (9), можно свести формулы для расчета стационарной зарядки (6) к более простому виду. Действительно, для n_i вместо уравнений (6) получаем:

$$n_i = \frac{n_0(e^{\lambda_i} - 1)}{\lambda_i} e^{-\frac{\lambda_i}{2}(i+1)}. \quad (10)$$

Разлагая e^{λ_i} в ряд и ограничиваясь первыми тремя членами, получим

$$n_i = n_0 e^{-\frac{\lambda_i^2}{2akT}}. \quad (11)$$

Радиус частицы a , см	n_0	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5
10^{-6}	63,6 (74,0)	36,0 (26,0)	0,4 (0,04)			
$3\cdot 10^{-6}$	44,9 (50,5)	47,9 (45,4)	6,9 (4,0)	0,3		
10^{-5}	27,2 (29,4)	43,2 (45,2)	21,6 (19,8)	0,06 6,6 (4,9)	1,3 (0,7)	
$1,5\cdot 10^{-5}$	23,9	40,02	23,2	9,55	2,7	0,54
$2,5\cdot 10^{-5}$	20,15	35,45	24,25	12,8	5,22	1,64
$3\cdot 10^{-5}$	16,75	31,0	23,8	15,0	28,1	1,57
10^{-4}	9,3	18,1	16,7	14,6	12,14	9,4
	n_0	$n_1 - n_{10}$	$n_{11} - n_{20}$	$n_{21} - n_{30}$	$n_{31} - n_{40}$	$n_{41} - n_{50}$
10^{-4}	3,0	53,7	30,8	10,2	2,1	0,5

n_0 определяется из условия

$$n_0 \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon^2 i^2}{2akT}} = 1.$$

Эта сумма в элементарных функциях не берется. Мы не сделаем большой ошибки, если заменим сумму интегралом. В этом случае

$$n_i = \frac{1}{\sqrt{\frac{2\pi akT}{\epsilon^2}}} e^{-\frac{\epsilon^2 i^2}{2akT}}. \quad (12)$$

Необходимо, однако, иметь в виду, что при разложении $e^{-\lambda_i^2}$ в ряд ограничиваться первыми тремя членами можно только при условии, если λ_i не очень велико. Это условие не соблюдается в случаях очень маленьких частиц ($a \sim 10^{-6}$ см) и при больших значениях заряда i . Доля частиц с такими зарядами, при которых не удовлетворяется это условие, очень мала, поэтому ошибка при расчете общего распределения зарядов частиц будет незначительна. Замена суммы интегралом и необходимость соблюдения указанного условия ограничивают область применения формулы (12) частицами $a > 10^{-5}$ см. Для частиц $a < 10^{-5}$ см необходимо пользоваться формулой (10), вернее формулой (2), так как в этом случае необходимо учитывать влияние сил изображения.

В табл. 1 приведены вычисленные по формулам (2), (10) и (12) значения процентного содержания частиц с различной величиной заряда для ряда значений радиуса частиц, в интервале от $a = 10^{-6}$ до $a = 10^{-3}$ см. В скобках для $a = 10^{-6}$, $3 \cdot 10^{-6}$ и 10^{-5} см заключены цифры, полученные без учета зеркальных сил.

Для частиц $a > 10^{-5}$ см поправка на зеркальные силы не была сделана, в виду громоздкости вычислений и сравнительно малой величины поправки.

На рис 1 некоторые из данных табл. 1 изображены графически. По оси ординат отложены n_i в процентах, по оси абсцисс — значения i . Координаты точек кривых как на этом графике, так и на остальных, находящихся между целыми значениями чисел элементарных зарядов, конечно, никакого реального смысла не имеют. Графики сделаны в таком виде для большей наглядности.

табл. 1

n_6	n_7	n_8	n_9	n_{10}	n_{11}	n_{12}	n_{13}
0,075	0,007						
0,39	0,07	0,01					
1,3	0,4	0,1	0,02				
7,0	4,9	3,3	2,01	1,2	0,67	0,36	0,18

Если аэрозоль полидисперсен, то для каждого размера содержащихся в нем частиц можно получить соответствующее этому размеру распределение по величине заряда. Таким образом можно вычислить содержание частиц с различными зарядами для любого аэрозоля.

Если учесть влияние неодинаковости коэффициентов диффузии и разницу в концентрациях положительных и отрицательных ионов, то, аналогично выводу уравнения (12), получим выражение для числа положительно и отрицательно заряженных частиц:

$$n_{+i} = n_0 \beta_0^i e^{-\frac{\epsilon^2 i^2}{2akT}}$$

$$n_{-i} = n_0 \beta_0^{-i} e^{-\frac{\epsilon^2 i^2}{2akT}},$$

где $\beta_0 = \frac{D_+ \nu_+}{D_- \nu_-}$.

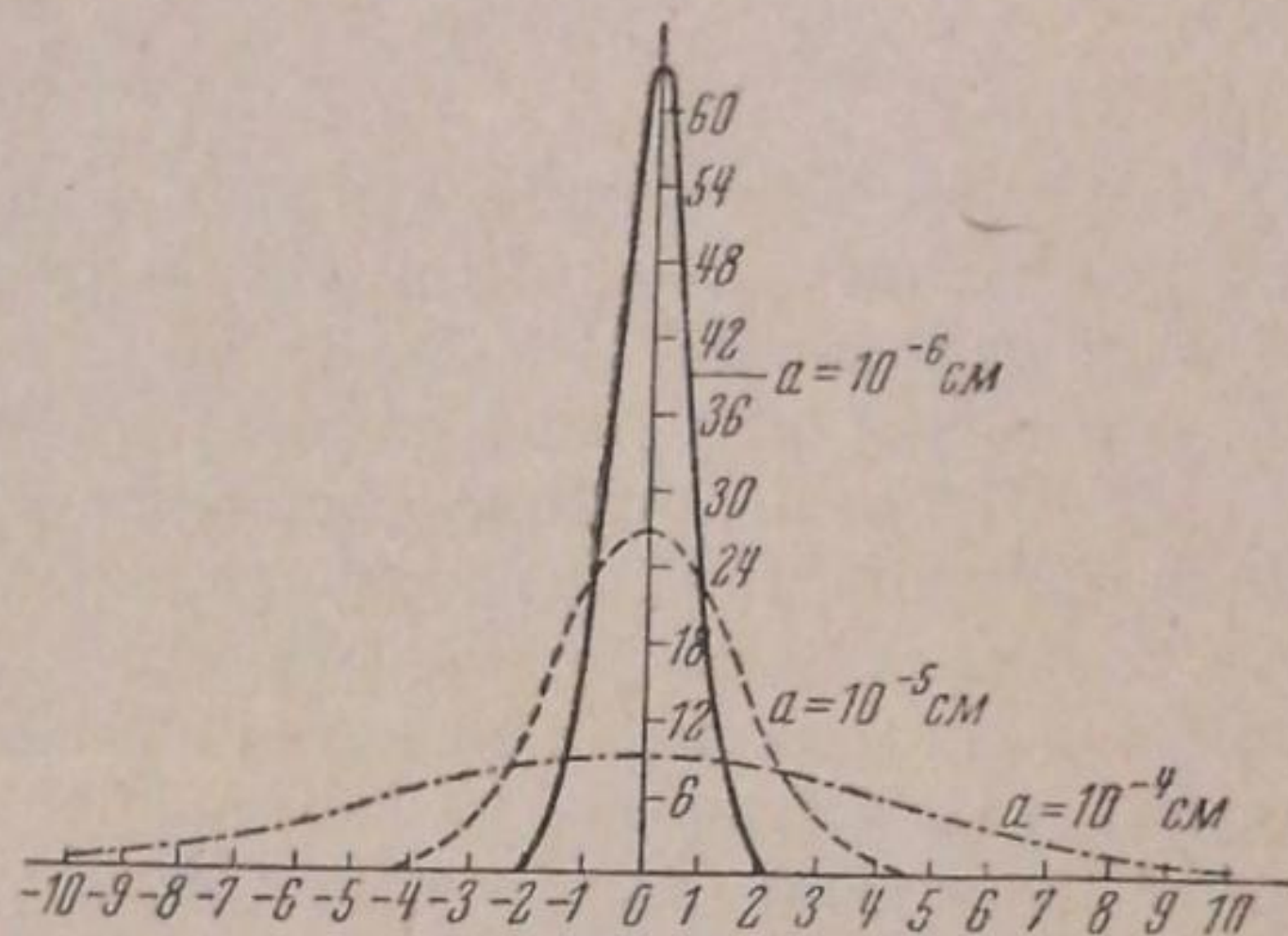


Рис. 1

Теоретически, как увидим ниже, рассчитать концентрацию ионов в отдельности для обоих знаков пока не представляется возможным. Зная из эксперимента ν_+ и ν_- , можно рассчитать зарядку в отдельности для положительно и отрицательно заряженных частиц.

Средний заряд частиц

С помощью функции распределения (12) получаем выражение для среднего значения абсолютной величины заряда частиц

$$\bar{i} = \sqrt{\frac{2akT}{\pi\epsilon^2}}. \quad (14)$$

Здесь a — радиус частиц в сантиметрах; \bar{i} — значение абсолютной величины среднего заряда частиц в элементарных зарядах. Или после подстановки значений констант

$$\bar{i} = 19,55 \sqrt{aT}. \quad (15)$$

Следует, однако, иметь в виду, что при выводе формулы для \bar{i} мы заменили сумму интегралом. В случае малых частиц ($a = 10^{-6} - 10^{-5}$ см), у которых заряды малы, такая замена не вполне законна и дает преувеличенное значение \bar{i} по сравнению с точно вычисленным без учета зеркальных сил. Вычисления показывают, что значения \bar{i} для $a = 10^{-6} - 10^{-5}$ см, вычисленные по формуле (14), близки к точным значениям \bar{i} , вычисленным с учетом зеркальных сил. Расхождение для частиц $a = 10^{-6}$ см составляет 7%, а для частиц радиуса больше 10^{-6} см это расхождение уменьшается. Таким образом ошибка, получающаяся от замены суммы интегралом при выводе формулы (14), как бы компенсирует влияние зеркальных сил на зарядку. Следовательно, при вычислении \bar{i} можно пользоваться формулой (14) для всех размеров частиц, вплоть до частиц радиуса $a = 10^{-6}$ см (поскольку вообще можно зарядку частиц указанных размеров описывать диффузионным уравнением).

В табл. 13 приведены значения средних зарядов для ряда значений радиуса частиц.

На рис. 4 графически изображена зависимость \bar{i} от радиуса частиц. По вертикальной оси отложены значения среднего заряда, по горизонтальной — в логарифмическом масштабе, радиус частиц. В верхнем левом углу помещена часть кривой с измененным масштабом по оси ординат. Здесь же верхняя пунктирная кривая дает зависимость \bar{i} от радиуса с учетом, а нижняя — без учета зеркальных сил.

Формула (14) может найти большое практическое применение в электрометрическом методе измерения частичной концентрации аэрозоля.

Концентрация ионов в аэрозоле

Концентрация положительных и отрицательных ионов в аэрозоле описывается системой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dv_+}{dt} &= q_+ - av_+v_- - f_+(v_+D_+n_+n_-a) \\ \frac{dv_-}{dt} &= q_- - av_+v_- - f_-(v_-D_-n_+n_-a). \end{aligned} \quad (16)$$

$f_+(v_+D_+n_+n_-a)$ и $f_-(v_-D_-n_+n_-a)$ — количества положительных и отрицательных ионов, адсорбированных частицами. При этом пренебрегаем электростатическим рассеянием ионов, которое имеет место при наличии избытка ионов, одного знака. Для f_+ и f_- имеем:

$$\begin{aligned} f_+ &= D_+v_+ \left[\frac{n_0}{2}(p_0 + q_0) + n_{+1}p_1 + n_{-1}q_1 + n_{+2}p_2 + n_{-2}q_2 + \dots \right] \\ f_- &= D_-v_- \left[\frac{n_0}{2}(p_0 + q_0) + n_{-1}p_1 + n_{+1}q_1 + n_{-2}p_2 + n_{+2}q_2 + \dots \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

Уравнение (16) в общем случае решить довольно трудно. Поэтому приходится отказаться от нахождения концентрации положительных и отрицательных ионов в отдельности, а найти общую концентрацию ионов в аэрозоле.

Пренебрежем различием в значениях D_+ и D_- ; примем, что $v_+ = v_-$, $q_+ = q_-$, а также будем считать зарядку аэрозоля симметричной, т. е. $n_{+i} = n_{-i}$. В этом случае уравнения (16) и (17) примут вид:

$$\begin{aligned} \frac{dv}{dt} &= q - av^2 - f(vna) \\ f(vna) &= n_0(p_0 + q_0)v + n_1(p_1 + q_1)v + \dots \end{aligned} \quad (18)$$

Если в выражениях для p_i и q_i (уравнение 4) e^{λ_i} и $e^{-\lambda_i}$ разложить в ряд и ограничиться первыми двумя членами, то для $p_i + q_i$ получим простое выражение:

$$p_i + q_i = 8\pi a D = \text{const} = \beta. \quad (19)$$

В этом случае

$$f(vna) = \beta v \sum n_i = \beta v N, \quad (20)$$

N — общее количество частиц в единице объема.

Вместо (18) получаем:

$$\frac{dv}{dt} = q - av^2 - \beta v N. \quad (21)$$

Решением уравнения (21) будет:

$$v = A \frac{B e^{2\sqrt{k}t} - 1}{B e^{2\sqrt{k}t} + 1} - D. \quad (22)$$

Здесь

$$A = \frac{1}{\sqrt{a}} \sqrt{q + \frac{\beta^2 N^2}{4a}}; \quad (23)$$

$$B = \frac{\sqrt{q + \frac{\beta^2 N^2}{4a}} + \sqrt{a} v_0 + \frac{\beta N}{2a}}{\sqrt{q + \frac{\beta^2 N^2}{4a}} - \sqrt{a} v_0 - \frac{\beta N}{2a}}; \quad (24)$$

$$K = aq + \frac{\beta^2 N^2}{4}; \quad (25)$$

$$D = \frac{\beta N}{2a}. \quad (26)$$

В случаях, когда количество ионов, исчезающих благодаря рекомбинации, значительно меньше числа ионов, адсорбированных частицами ($av^2 \ll \beta Nv$), или, наоборот, ($av^2 \gg \beta Nv$), расчет концентрации ионов можно значительно упростить. Для данных крайних случаев дадим отдельно решения уравнения (21):

$$av^2 \ll \beta Nv;$$

тогда вместо уравнения (21) будем иметь:

$$\frac{dv}{dt} = q - \beta Nv \quad (27)$$

и его решение:

$$v = \left(v_0 - \frac{q}{\beta N} \right) e^{-\beta Nt} + \frac{q}{\beta N} \quad (28)$$

$$av^2 \gg \beta Nv;$$

тогда

$$\frac{dv}{dt} = q - av^2. \quad (29)$$

Решением (29) будет:

$$v = \sqrt{\frac{q}{a}} \frac{C e^{2\sqrt{qa}t} - 1}{C e^{2\sqrt{qa}t} + 1}, \quad (30)$$

где

$$C = \frac{\sqrt{\frac{q}{a}} + v_0}{\sqrt{\frac{q}{a}} - v_0}, \quad (30a)$$

Время, необходимое для установления стационарной концентрации ионов для всех трех случаев [формулы (22), (28), (30)], определится соответственно:

$$\text{общий случай } 2\sqrt{kt} \gg 1; t_1 = t \gg \frac{1}{2\sqrt{k}}; \quad (31)$$

$$\text{1-й случай } \beta Nt \gg 1; t_1 = t \gg \frac{1}{\beta N}; \quad (32)$$

$$\text{2-й случай } 2\sqrt{aqt} \gg 1; t_1 = t \gg \frac{1}{2\sqrt{aq}}. \quad (33)$$

Пример: Рассчитаем стационарную концентрацию ионов в тумане (облаке) и время, необходимое для ее установления. Будем считать, что: а) число капелек в тумане $N = 10^3 \text{ см}^{-3}$; б) размер капелек $a = 10^{-3} \text{ см}$; в) концентрация ионов в атмосфере $v_0 = 700 \text{ пар} \cdot \text{см}^{-3}$; г) число возникающих пар ионов $q = 10 \text{ сек}^{-1} \text{ см}^{-3}$.

В этом случае выполняется условие:

$$av^2 \ll \beta Nv_0.$$

На основании уравнения (28) получаем значение стационарной концентрации ионов в тумане (облаке)

$$v = \frac{q}{\beta N} = 10 \text{ пар} \cdot \text{см}^{-3},$$

которая, как видим, не зависит от начальной концентрации ионов.

Время, необходимое для установления стационарной концентрации ионов для этого же случая, на основании критерия (32), будет

$$t_1 = t \gg \frac{1}{\beta N} = 1,1 \text{ сек.}$$

Кинетика зарядки

Из системы уравнений (5) для кинетики зарядки имеем

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} &= [p_{i-1} n_{i-1} - q_i n_i - p_i n_i + q_{i+1} n_{i+1}] v = \\ &= [p_{i-1} n_{i-1} - n_i (p_i + q_i) + q_{i+1} n_{i+1}] v. \end{aligned} \quad (34)$$

Разлагая в ряд $p_{i-1} n_{i-1}$ и $q_{i+1} n_{i+1}$ и ограничиваясь первыми тремя членами, после сокращений получим:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{\partial (q - p)}{\partial i} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 (p + q)}{\partial i^2}. \quad (35)$$

Из уравнений (4) следует, что:

$$q - p = \frac{4\pi D \varepsilon^2}{kT} v i = \rho v i. \quad (36)$$

После подстановки значений $q - p$ (из 36) и $p + q$ (из 19), вместо уравнения (35) получим:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \rho v(t) \frac{\partial (in)}{\partial i} + \beta' v(t) \frac{\partial^2 n}{\partial i^2}. \quad (37)$$

Здесь $\beta' = \frac{\beta}{2} = 4\pi a D$.

Введем новую переменную τ и определим ее из условия $\frac{d\tau}{dt} = v(t)$, тогда уравнение (37) примет вид:

$$\frac{\partial n_i}{\partial \tau} = \rho \frac{\partial (in)}{\partial i} + \beta' \frac{\partial^2 n}{\partial i^2}. \quad (38)$$

Решением этого уравнения будет:

$$n_i = \frac{1}{\sqrt{\frac{2\pi\beta'}{\rho} (1 + e^{2\rho\tau})}} \exp\left(-\frac{\rho (i - i_0 e^{-\rho\tau})^2}{2\beta' (1 + e^{2\rho\tau})}\right), \quad (39)$$

где $\tau = \int_0^t v(t) dt$.

Значения τ для разных выражений v [см. уравнения (22), (28), (30)] соответственно будут:

$$\tau = (A - D)t + \frac{A}{\sqrt{k}} \ln \frac{1 + Bt}{t(1 + B)}; \quad (40)$$

$$\tau = \frac{1}{\beta' N} \left[\left(v_0 - \frac{q}{\beta' N} \right) (1 - e^{-\beta' N \tau}) + qt \right]; \quad (41)$$

$$\tau = \sqrt{\frac{q}{a}} t + \frac{1}{2\sqrt{aq}} \ln \frac{1 + ct}{t(1 + c)}. \quad (42)$$

Значения констант A, B, K, D и C определяются формулами (23), (24), (25), (26), (30а).

Из уравнения (39) следует, что критерием установления стационарной зарядки аэрозоля является условие:

$$\tau \gg \frac{1}{\rho}. \quad (43)$$

Из этого критерия определяем τ . Зная τ , находим время, необходимое для установления стационарной зарядки аэрозоля по одной из формул (40), (41), (42), в зависимости от условий.

Примеры: 1. Рассчитаем время, необходимое для достижения стационарной зарядки частиц в условиях наших опытов. При исследовании зарядки частиц фотографическим методом условия зарядки были приблизительно следующие: $N = 10^5 \text{ см}^{-3}$; $v_0 = 2 \cdot 10^5 \text{ пар ионов см}^{-3}$; $q = 10^6 \text{ пар ионов сек. см}^{-3}$; $a = 10^{-4} \text{ см}$. Тогда

$$\tau \geq \frac{1}{\rho} = 0,5 \cdot 10^6.$$

Наш случай зарядки удовлетворяет условию $av^2 \leq \beta Nv$.

Принимая $\tau = 6 \frac{1}{\rho} = 3 \cdot 10^6$, по формуле (41) находим t ;

$$t \cong 3 \text{ сек.}$$

В наших опытах, с момента впуска аэрозоля в камеру, в которой находился источник ионов (препарат Ra), до начала измерения заряда частиц проходило 10—15 мин., т. е. во много раз больше чем требовалось на основании теоретического расчета.

2. Рассчитаем время, необходимое для достижения стационарной зарядки частиц облака. Условия зарядки облака приблизительно следующие: $N = 10^3 \text{ см}^{-3}$; $v_0 = 700 \text{ пар ионов см}^{-3}$; $q = 10 \text{ пар ионов см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$.

$$\tau \geq \frac{1}{\rho} = 0,5 \cdot 10^6.$$

Этот случай зарядки удовлетворяет условию $av^2 \leq \beta Nv$. Принимая $\tau = 6 \frac{1}{\rho} = 3 \cdot 10^6$, по формуле (41) находим t :

$$t = 1,1 \cdot 10^5 \text{ сек.} \cong 30 \text{ час.}$$

Применение общей теории случайных процессов к зарядке частиц

Иногда нужно определить, как часто происходит перезарядка частиц. Применим теорию случайных процессов к решению этой задачи.

Очевидно n_i в уравнении (37) по отношению к одной частице является вероятностью того, что частица, имевшая при $t=0$ заряд i_0 , через время t будет иметь заряд i . Обозначим эту вероятность через $w(i_0, t, i)$. Уравнение (37) для w примет вид:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \rho \frac{\partial (iw)}{\partial i} + \beta' \frac{\partial^2 w}{\partial i^2}. \quad (44)$$

Это уравнение Эйнштейна-Фокера, которое может быть также получено через интегральное уравнение Смолуховского.

Из уравнения Эйнштейна-Фокера (44) можно получить уравнение для вероятности того, что частица хотя бы один раз достигает значения заданного заряда i_g за время t . Оно имеет вид:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\rho i \frac{\partial w}{\partial i} + \beta' \frac{\partial^2 w}{\partial i^2} \quad (45)$$

с краевыми условиями

$$\begin{aligned} w &= 0 & \text{при } t=0 & \text{ и } -i_g < i < +i_g \\ w &= 1 & \text{при } i = \pm i_g. \end{aligned}$$

Из уравнения (45) можно получить уравнение для математического ожидания времени достижения заданного заряда M . Оно имеет вид [вывод уравнений (45) и (46) из уравнения (44) сделан по методу М. А. Леонтовича [2]]:

$$\beta' \frac{d^2 M}{di^2} - \rho i \frac{dM}{di} = -1. \quad (46)$$

Положим, что при $t=0$ заряд частицы равнялся нулю и определим математическое ожидание времени достижения заряда $+m$ или $-m$. Тогда к уравнению (46) должны быть добавлены следующие граничные условия: $M(i = \pm m) = 0$.

Решением уравнения (46) будет:

$$M(0) = \sqrt{\frac{2}{\rho\beta'}} \int_0^{i\sqrt{\frac{\rho}{2\beta'}}} e^{\frac{\rho}{2\beta'} i^2} di \int_0^{i\sqrt{\frac{\rho}{2\beta'}}} e^{-x^2} dx. \quad (47)$$

Если m мало, то

$$\begin{aligned} \int_0^{i\sqrt{\frac{\rho}{2\beta'}}} e^{-x^2} dx &\approx \int_0^{i\sqrt{\frac{\rho}{2\beta'}}} \left(1 - x^2 + \frac{x^4}{2} + \dots\right) dx = \\ &= i\sqrt{\frac{\rho}{2\beta'}} + \frac{1}{3} i^3 \left(\sqrt{\frac{\rho}{2\beta'}}\right)^3 + \frac{1}{10} i^5 \left(\sqrt{\frac{\rho}{2\beta'}}\right)^5 + \dots; \end{aligned}$$

если m велико, то

$$\int_0^{i\sqrt{\frac{\rho}{2\beta'}}} e^{-x^2} dx \approx \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$$

и

$$M(0) \approx \sqrt{\frac{\pi}{2\rho\beta'}} \int_0^m e^{\frac{\rho}{2\beta'} i^2} di. \quad (48)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Из всех рассмотренных вопросов теории зарядки частиц в биполярной ионной атмосфере экспериментальной проверке подверглись: а) стационарное распределение частиц по величине заряда; б) средний заряд частиц и в) распределение частиц по знаку заряда. В этой части работы перед нами стояла чисто статистическая задача: из практически бесконечной совокупности, путем выборки, дать фактическую картину зарядки частиц. Для того чтобы теоретические расчеты были проверены для более или менее широкого интервала размеров частиц, экспериментальному изучению зарядки решено было подвергнуть частицы радиуса $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ см и $\sim 1,5 \cdot 10^{-4}$ см. Для измерения размера и заряда в этом интервале значений радиуса применялись методы: ультрамикроскопический (для частиц $a \sim 2 \cdot 10^{-5}$ см) и фотографический осцилляционный (для частиц $a \sim 1,5 \cdot 10^{-4}$ см). Аэрозоль получался из минерального масла конденсационным методом.

Ультрамикроскопический метод определения заряда и размера частиц, который применялся нами, был ранее разработан в нашей лаборатории [3] на основе обращенного Паттерсоном и Уайтлау-Грэм [4] метода Милликена [5]. Схема установки и конструктивное ее оформление оставались без существенных изменений. Условия опытов были следующие. Масляный туман из туманообразователя поступал в стеклянный баллон емкостью 12 л. В баллоне создавалась биполярная ионная атмосфера, посредством радиоактивного препарата ($\sim 0,3$ мг Ra), находившегося вне баллона. Для создания равномерной концентрации ионов содержимое камеры периодически перемешивалось пропеллерной мешалкой. Из баллона в конденсатор аэрозоль просасывался водоструйным насосом. Источником света служила 300W кинопроекционная лампа. Зарядка и перезарядка частиц в конденсаторе производилась при помощи радиоактивного препарата, расположенного непосредственно возле кюветы на вертикально вращающейся оси.

Здесь следует сделать несколько общих замечаний, касающихся метода: 1) для измерения размера и заряда частиц радиуса $0,10 - 0,50 \mu$ данный метод является, по видимому, самым точным из существующих;

2) метод требует очень большого напряжения внимания экспериментатора и поэтому может с успехом применяться только для измерения размера и заряда сравнительно небольшого количества частиц; 3) метод может быть усовершенствован, если сконструировать прибор, автоматически регистрирующий время прохождения изображения частицы через штрихи окулярной сетки.

Таблица 2

a, в м	i						Всего
	0	1	2	3	4	5	
0,14—0,149	8	3	3	2	1	—	17
0,15—0,159	12	15	4	3	—	—	34
0,16—0,169	12	27	6	4	1	1	51
0,17—0,179	22	27	20	10	2	1	82
0,18—0,189	12	20	13	6	—	—	51
0,19—0,199	11	20	15	4	2	—	52
0,20—0,209	10	20	7	4	—	1	42
0,21—0,219	7	12	2	3	—	—	24
0,22—0,229	6	12	4	1	—	—	23
0,23—0,239	2	5	2	1	—	1	11
0,24—0,28	5	7	6	11	2	1	32
%	107 25,5	168 40,1	82 19,6	49 11,7	8 1,9	5 1,2	419 100

Таб

a, в м	i								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
1,0—1,1	4	—	5	5	8	5	7	8	1
1,11—1,2	12	15	25	20	20	15	23	21	7
1,21—1,3	43	78	39	41	57	52	34	24	19
1,31—1,4	28	48	53	58	45	40	29	18	20
1,41—1,5	25	43	47	47	40	47	22	31	17
1,51—1,6	28	38	37	50	47	40	28	29	18
1,61—1,7	7	32	19	41	33	31	22	29	11
1,71—1,8	7	15	17	21	18	20	14	12	13
1,81—1,9	8	6	5	9	7	10	7	3	7
1,9—2,1	3	7	7	9	7	5	7	8	4
%	160 7,0	282 12,4	254 11,2	301 13,2	282 12,3	265 11,6	193 8,5	183 8,1	117 5,1

В фотографическом осцилляционном методе был использован принцип, предложенный Петряновым [7] на основе метода Уэльса и Герке [6].

Конструктивно установка была оформлена в виде компактного прибора, позволяющего почти полностью автоматизировать процесс съемки и обеспечить правильную оптическую юстировку. Составной частью прибора был фотоаппарат ФЭД. Затвор фотоаппарата приводился в действие посредством электромагнитного спуска. Время экспозиции регулировалось специальным приспособлением (подробное описание прибора будет опубликовано в журнале «Заводская лаборатория»).

При фотографическом методе, в отличие от ультрамикроскопического, объем камеры равнялся $0,8 \text{ м}^3$, а радиоактивный препарат ($\sim 0,3 \text{ мг Ra}$)

находился внутри камеры. В качестве источника света применялась дуговая лампа. Направление поля в конденсаторе менялось через каждые 1,1 сек. Время экспозиции равнялось 4,4 сек. Таким образом на снимках получалось 2 полных колебания изображения частиц. Сила поля в конденсаторе подбиралась такой, чтобы за время полупериода колебания электроды достигались частицами с максимальным зарядом, находящимися только на сравнительно небольших расстояниях, по сравнению с расстоянием между электродами. На снимках измерялся размер и заряд только тех частиц, которые находились в той части снимка, откуда частица с максимальным зарядом не могла достигнуть электродов.

Нами измерены заряды и размер 2697 частиц, из них ультрамикроскопическим методом 419 (радиус $0,14 \div 0,28 \mu$) и фотографически осцилляционным 2278 частиц (радиус $1,0 \div 2,0 \mu$).

В табл. 2 и 3 приведены экспериментальные данные распределения частиц по величине заряда, выраженные в числах частиц.

Теоретическое распределение частиц по величине заряда для крайних значений радиусов в группах $0,14-0,28 \mu$ и $1,0-2,0 \mu$ расходится очень сильно (на 50—150%). Поэтому для сопоставления распределения, найденного из опыта с теоретическим, пользоваться итоговыми данными для групп частиц $0,14-0,28$ и $1,0-2,0 \mu$ нельзя. Исходя из этих соображений, частицы разбиты на группы с меньшим интервалом значений радиуса.

При разбивке на такие группы мы руководствовались следующим:

а) в каждой группе должно быть возможно большее количество частиц;

б) расхождения в расположении частиц по величине заряда для крайних значений радиуса не должны превышать 10—15%;

табл. 3

		i									Знак		Всего
9	10	11	12	13	14	15	16	17	+	-			
										20	23	47	
	2	2	—	—	—	—	—	—		73	84	169	
7	3	1	—	—	—	—	—	—		161	207	411	
9	7	3	3	—	—	1	1	—		151	187	366	
6	7	4	6	1	1	1	—	1		151	176	352	
8	12	5	3	3	—	1	1	—		161	167	356	
15	15	8	2	—	—	1	—	—		141	121	269	
14	11	6	4	4	2	1	1	1		82	74	163	
11	5	3	3	2	—	2	—	—		28	39	70	
2	5	1	2	—	—	1	1	1		43	29	75	
5	4	5	2	—	1	1	—	—					
77	71	38	25	10	4	9	4	3	1011	1107	2278		
3,4	3,1	1,7	1,1	0,4	0,2	0,4	0,2	0,1					

в) чтобы зависимость процентного содержания частиц с тем или иным зарядом от размера частиц, для данных интервалов значений радиуса, можно было принять за линейную, и распределение частиц по размерам внутри интервалов можно принять за равномерное. Этим мы сводим к минимуму ошибку при сравнении экспериментального распределения для таких групп с теоретическим.

Теоретическое распределение рассчитывалось для такого значения радиуса частицы, чтобы в данной группе было одинаковое количество частиц как больше, так и меньше этого радиуса.

Этим требованиям удовлетворяет разбивка на группы с интервалом значений радиуса в $0,03 \mu$ для частиц $a=0,14-0,28 \mu$ и в $0,3 \mu$ для

частиц $a = 1,0-2,0 \mu$. По этому принципу и составлены табл. 4, 5, 6, 7, 8, 9.

Таблицы содержат следующие данные: I — экспериментально найденное распределение частиц по величине заряда, выраженное числами частиц; II — то же, выраженное в процентах; III — теоретическое распределение частиц по величине заряда ($\%$) с вероятными отклонениями; IV — отклонение экспериментальных данных от теоретических, выраженное разностью процентов; V — то же, выраженное в процентах по отношению к теоретическим значениям.

Таблица 4
 $a = 0,14-0,16 \mu$

	<i>i</i>						Сумма
	0	1	2	3	4	5	
I	32	45	13	9	2	1	102
II	31,5	44,0	12,7	8,8	2,0	1,0	100
III	$23,9 \pm 2,9$	$40,02 \pm 3,3$	$23,2 \pm 2,8$	$9,55 \pm 2,0$	$2,7 \pm 1,0$	$0,54 \pm 0,49$	
IV	+ 7,6	+ 3,98	-10,5	-0,75	-0,7	+0,46	
V	+31,8	+10,0	-43,0	-7,8	-7,4		

Таблица 5
 $a = 0,17 \cdot 0,19 \mu$

	<i>i</i>						Сумма
	0	1	2	3	4	5	
I	45	67	48	20	4	1	185
II	24,3	36,3	25,9	10,8	2,16	0,54	100
III	$21,7 \pm 2,0$	$37,6 \pm 2,4$	$24,07 \pm 2,1$	$11,38 \pm 1,6$	$4,0 \pm 1,0$	$1,03 \pm 0,5$	
IV	+ 2,6	-1,3	+1,83	-0,58	-2,31		
V	+12,0	-3,5	+7,6	-5,1	-4,6		

Таблица 6
 $a = 0,20-0,22 \mu$

	<i>i</i>						Сумма
	0	1	2	3	4	5	
I	30	56	21	20	2	3	132
II	22,7	42,52	15,9	15,1	1,51	2,27	100
III	$20,15 \pm 2,36$	$35,45 \pm 2,8$	$24,25 \pm 2,5$	$12,8 \pm 1,96$	$5,22 \pm 1,3$	$1,7 \pm 0,76$	
IV	+ 2,55	+ 7,07	- 8,35	+ 2,3	- 3,14		
V	+12,5	+20,0	-34,0	+18,0	-45		

В связи с тем, что число частиц в интервалах радиуса $0,23-0,28$ и $1,9-2,0 \mu$ незначительно, они включены соответственно в группы $a = 0,20-0,23$ и $1,6-1,9 \mu$.

На рис. 2 и 3 дано графическое изображение экспериментального и теоретического распределения частиц по величине заряда по данным табл. 5 и 8 (плавная кривая — теоретическая, ломаная — экспериментальная).

Таблица 9
 $a = 1,6-2,0 \mu$

$i \dots$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
I	20	60	48	80	65	66	50	52	35	32	25	15	11	6	3	5	2	2
II	3,47	10,4	8,4	13,9	11,3	11,4	8,66	9,0	6,05	5,55	4,34	2,6	1,9	1,04	0,52	0,87	0,35	0,85
III	7,4±	14,8±	13,8±	12,4±	11,0±	9,3±	7,75±	6,3±	5,0±	3,8	2,8	1,95	1,32	0,9	0,61	0,37	0,24	0,14
IV	-3,93	-4,4	-5,4	+1,5	-0,3	+2,1	+0,91	+2,7	+1,05			+5,29						
V	-54,0	-29,7	-39,0	+12,1	+2,7	+22,6	+11,7	+43,0	+21,0			+43,7						

Таблица 11
 $a = 1,3-1,6 \mu$

$i \dots$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$P (10\%)$	0,67	0,84	0,83	0,79	0,76	0,71	0,66	0,59	0,52	0,45	0,39	0,31	0,26	0,20	0,16
$P (15\%)$	0,87	0,97	0,96	0,94	0,92	0,89	0,84	0,78	0,71	0,63	0,55	0,45	0,38	0,30	0,23
$P (20\%)$	0,95	0,995	0,993	0,988	0,98	0,966	0,94	0,88	0,85	0,77	0,69	0,57	0,49	0,38	0,31

Считая зарядку симметричной, как в таблицах, так и на графике значения процентного содержания частиц разного знака объединены; поэтому на графиках для симметрии значения для незаряженных частиц удвоены.

Необходимо заметить, что в группах с радиусом частиц 0,17—0,19 и 1,3—1,6 μ заключено наибольшее их количество, поэтому при дальнейшем обсуждении результатов эксперимента будем основываться главным образом на данных этих групп.

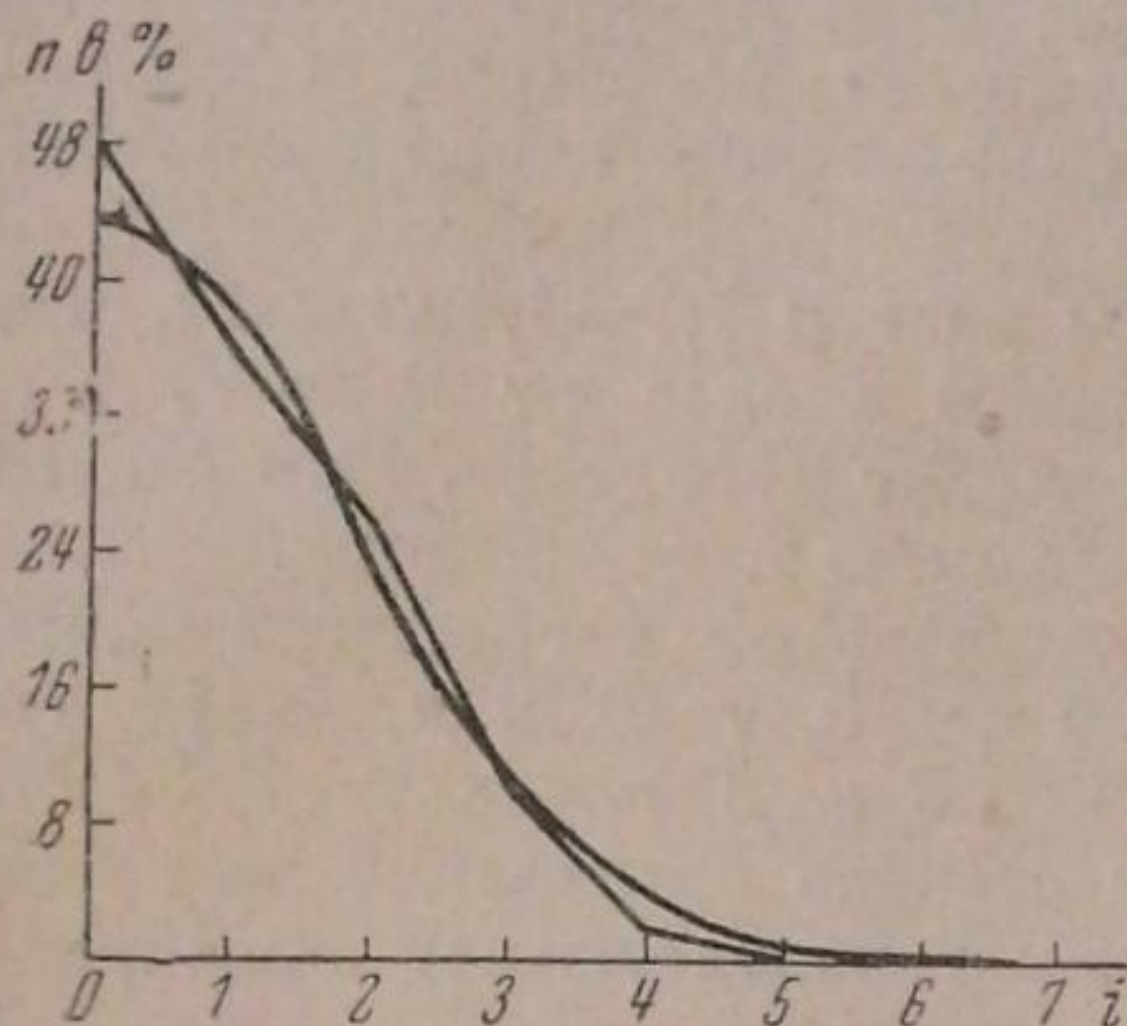


Рис. 2

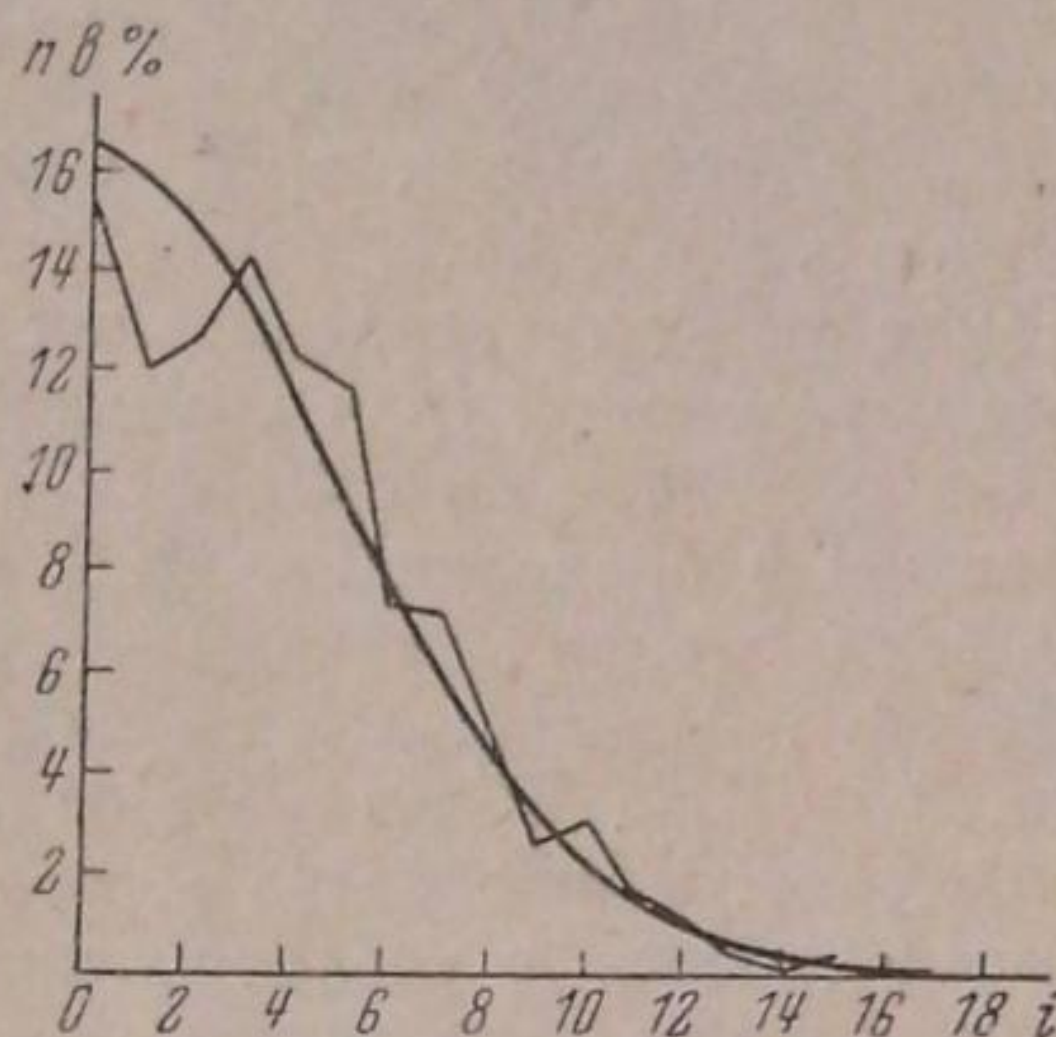


Рис. 3

Приводим для таких двух групп вероятности p , с которыми можно утверждать, что при количествах частиц 185 и 1074 случайные отклонения экспериментальных данных от теоретических не превысят 10, 15, 20%.

Таблица 10
 $a = 0,17 - 0,19 \mu$

$i \dots \dots$	0	1	2	3	4	5
p (10%) \dots	0,52	0,71	0,56	0,37	0,22	0,1
p (15%) \dots	0,72	0,89	0,75	0,53	0,32	0,16
p (20%) \dots	0,85	0,97	0,87	0,67	0,42	0,21

Для оценки согласия экспериментальных данных с теоретическими для этих двух групп приводим вероятности получить случайные отклонения больше, чем получены нами.

Таблица 12

$i \dots \dots \dots$	0	1	2	3	4	5	6	
p ($a = 0,17 - 0,19 \mu$) \dots	0,4	0,71	0,57	0,81	0,13	0,52	—	
p ($a = 1,3 - 1,6 \mu$) \dots	0,48	0,0007	0,064	0,144	0,3	0,0105	0,713	
$i \dots \dots \dots$	7	8	9	10	11	12	13	14
p ($a = 0,17 - 0,19 \mu$) \dots	—	—	—	—	—	—	—	—
p ($a = 1,3 - 1,6 \mu$) \dots	0,0845	0,34	0,36	0,056	0,7	0,95	0,38	0,14

Из всех вышеприведенных данных можно сделать следующие заключения:

1. Экспериментальные данные стационарного распределения частиц по величине заряда вполне удовлетворительно совпадают с теоретическими.

2. Сопоставление фактических отклонений экспериментальных данных от теоретических с вероятными отклонениями показывает, что для группы частиц радиуса $0,17—0,19 \mu$ из четырех отклонений, для значений величины заряда, включающих 95% всех частиц, только в одном случае фактическое отклонение превосходит вероятное и то только на 27% , в остальных трех случаях фактическое отклонение меньше вероятного.

Такое же сопоставление для группы частиц $1,3—1,6 \mu$ дает, что из восьми отклонений (для значений величины заряда от 0 до 7) в семи случаях фактическое отклонение превосходит вероятное. Это расхождение лежит в пределах $2—500\%$ по отношению к вероятному.

3. Отклонения экспериментальных данных от теоретических, выраженных в процентах для группы частиц $a=0,17—0,19 \mu$, лежат в пределах $3,5—12\%$, а для группы $a=1,3—1,6 \mu$ в пределах $3,9—24,0\%$. Повидимому, можно считать, что такая степень совпадения экспериментальных данных с теоретическими вполне подтверждает правильность развитых выше теоретических представлений.

4. Для частиц $a=0,14—0,28 \mu$ экспериментальные значения процентного содержания незаряженных частиц и с одним элементарным зарядом превышают теоретические; это превышение лежит в пределах вероятных отклонений.

Для частиц $1,0—2,0 \mu$, наоборот, процентное содержание незаряженных и слабозаряженных (1,2 элементарных заряда) частиц значительно меньше теоретического (за исключением группы частиц радиуса $1,0—1,3 \mu$, где процент незаряженных частиц, полученных из эксперимента, превышает теоретическое значение). Это превышение лежит далеко за пределами вероятных отклонений. Повидимому, это является достаточным основанием, чтобы утверждать, что теория дает для частиц радиуса больше 1μ преувеличенное значение незаряженных и слабозаряженных и соответственно преуменьшенное значение для частиц с большим зарядом.

Аналогичное сопоставление экспериментальных данных с теоретическими для групп с меньшим количеством частиц (радиуса $0,14—0,16$, $0,20—0,22$, $1,0—1,3$, $0,6—2,0 \mu$) в общем не изменяет вышеизложенных выводов.

Для оценки, насколько различия между теоретическими и экспериментальными значениями существенны не в отдельности для каждого значения заряда, а в целом, как система отклонений, нами применен критерий согласия Пирсона.

Для групп частиц $a=0,17—0,19 \mu$ и $1,3—1,6 \mu$ критерий согласия Пирсона дает значения $P(\chi)$ соответственно 0,5 и 0,002. Это значит, что с вероятностью 0,5 в первом случае и 0,002 во втором мы можем ожидать случайных отклонений в общем больших, чем наблюдаемые, и с вероятностью $1—0,5=0,5$ и $1—0,002=0,998$, что наблюдаемые расхождения можно считать не случайными.

Значения $P(\chi)$ для групп $0,14—0,16$ и $0,20—0,22 \mu$ соответственно равны 0,045 и 0,126. Значения $P(\chi)$ для групп $1,0—1,3$ и $1,6—2,0 \mu$ значительно меньше 0,002.

Критерий согласия Пирсона говорит, что для частиц $0,17—0,19 \mu$ мы имеем вполне хорошее совпадение экспериментальных данных с теоретическими [$P(\chi)=0,5$], а для частиц $a=1,3—1,6 \mu$, наоборот, очень плохое [$P(\chi)=0,002$]. Во втором случае, считаясь с практической невозможностью маловероятных событий, нужно считать, что наблюда-

ное распределение теоретически воспроизводится плохо и, следовательно, теория нуждается в изменении или дополнении.

Если учесть, однако, ошибки опыта, а также что обработано только такое количество частиц, что лишь с вероятностью 0,7—0,8 можно утверждать, что случайные отклонения частности от вероятности не превысят 10% (для частиц $a = 1,3—1,6 \mu$), то критерием согласия Пирсона можно пользоваться, повидимому, только условно.

К вопросу воспроизводимости (поскольку о ней можно говорить в данных опытах) мы подошли таким образом.

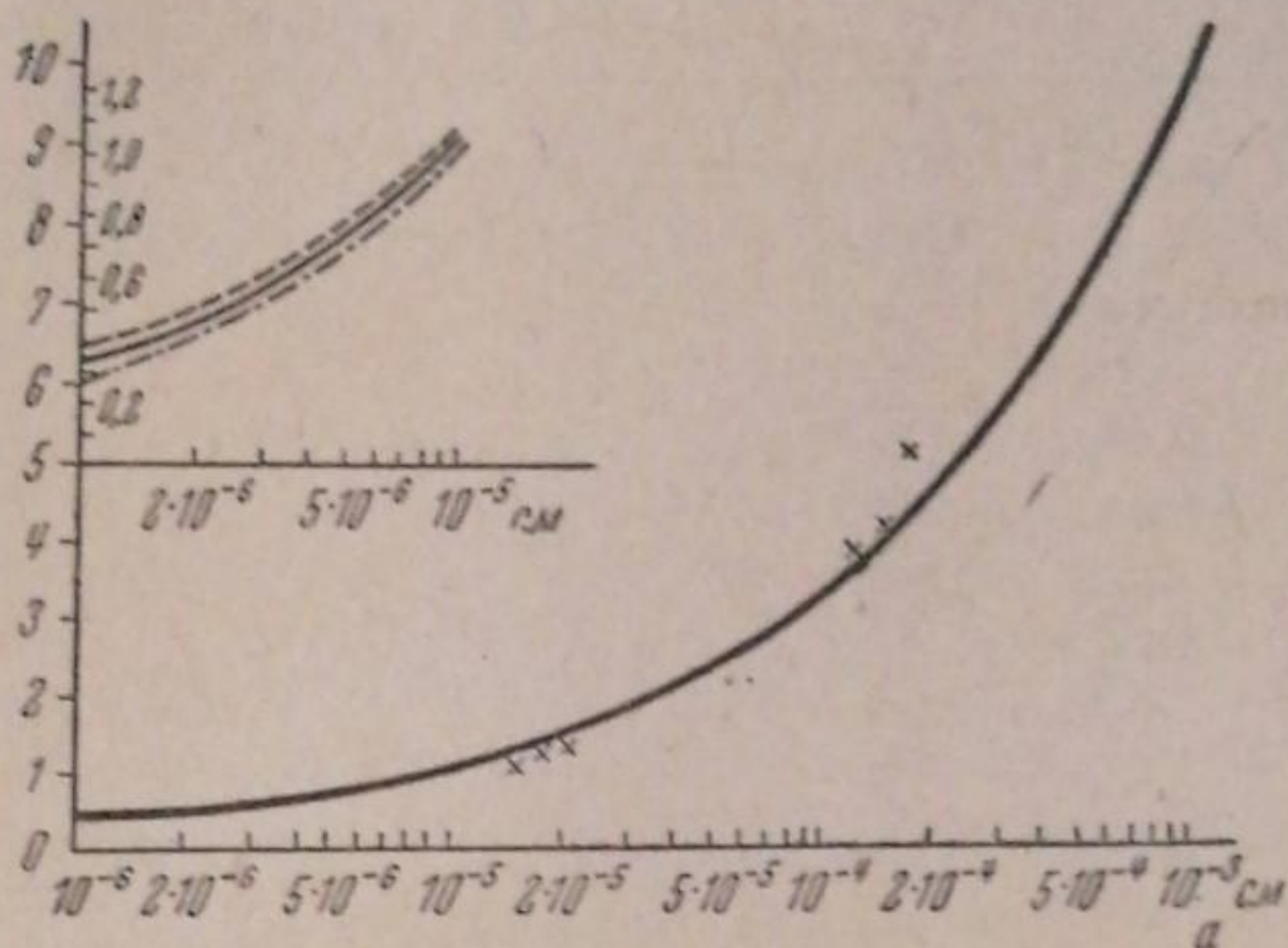


Рис. 4

Таблицы распределения частиц по величине заряда составлялись для каждой сотни в порядке их обработки. Из составленных таким образом таблиц следует, что отклонения в распределении частиц по величине заряда в отдельных сотнях в основном не превышают вероятных отклонений.

В табл. 13 приведены теоретические и экспериментальные значения средних зарядов частиц (\bar{i}) для ряда значений радиуса.

Здесь I — значения \bar{i} , вычисленные по формуле (15) (при $t = 300^\circ \text{C}$); II — значения \bar{i} с учетом зеркальных сил, вычисленные из данных табл. 1; III — значения \bar{i} без учета зеркальных сил, то же из данных табл. 1; IV — значения \bar{i} экспериментальные; V — отклонения экспериментальных данных от теоретических, выраженные в процентах.

Таблица 13

a, cm	10^{-6}	$3 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	10^{-3}
I	0,34	0,59	1,07	1,30	1,43	1,55	1,84	3,38	3,7	4,05	4,4	4,47	10,7	33,8
II	0,368	0,626	1,12											
III	0,26	0,54	1,02											
IV				1,09	1,32	1,37			3,98	4,24	5,24			
V				-15,5	-7,03	-12,2			+7,85	+6,0	+20			

На рис. 4 дано графическое изображение данных таблицы. Сплошная кривая дает зависимость \bar{i} от радиуса частиц по формуле (15); крестики — экспериментальные значения \bar{i} .

Из приведенных данных следует что: 1) экспериментальные значения \bar{i} удовлетворительно совпадают с теоретическими вычисленными (откло-

нения составляют 7—20%; 2) для частиц радиуса 0,14—0,28 μ все три экспериментальные значения \bar{i} меньше теоретических, а для $a = 1,0—2,0 \mu$, наоборот, теоретические значения меньше экспериментальных. Из этого можно заключить, что мы имеем здесь отклонения не случайные.

Учет влияния зеркальных свл на зарядку для частиц радиуса больше 1 μ безусловно не сгладит этих расхождений.

Распределение заряженных частиц по знаку заряда, а также вероятности отклонений, меньше полученных нами, приведены в табл. 14.

Таблица 14

	0,14—0,28 μ		1,0—1,3 μ		1,3—1,6 μ		1,6—2,0 μ		Всего	
	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—
Число частиц, %	137 44,4	172 55,6	254 44,6	314 55,4	463 46,5	530 53,5	294 53,0	263 47,0	1148 47,2	1279 52,8
P	0,95		0,9695		0,9726		0,8427		0,9942	

Тот факт, что в трех случаях из четырех процент положительно заряженных частиц меньше, чем отрицательно заряженных, а также и то, что для общего количества заряженных частиц (2427) вероятность получить отклонение больше, чем получено нами, очень мала ($P = 0,0058$), приводит к выводу, что зарядка не симметрична и что отрицательно заряженных частиц больше, чем положительно заряженных.

Сделать теоретический расчет распределения частиц по знаку заряда из-за математических трудностей нам не удалось.

Для сравнения теоретических расчетов с экспериментом воспользуемся также данными других авторов.

Уайтлоу-Грэй и Паттерсон [8] приводят данные об относительном количестве заряженных и незаряженных частиц в некоторых дымах. Для дыма NH_4Cl ($a = 1,2 \cdot 10^{-5}$ см) при зарядке трубкой Кулиджа заряженных частиц было 78%, при естественной ионизации 70%. Для дыма MgO (размер не определялся) получили 90% заряженных частиц. Сопоставление этих цифр с данными табл. 1 показывает, что для дыма NH_4Cl имеем вполне удовлетворительное совпадение с теорией. Для дыма MgO высокий процент заряженных частиц объясняется не сильной зарядкой при образования дыма (как это объясняют авторы), а сравнительно большим размером частиц (как видно из табл. 1, при радиусе частиц 10^{-4} см должно быть 90,7% заряженных частиц). Приведенные данные подтверждают также вывод о независимости зарядки аэрозолей от интенсивности ионизации. Различие в процессах незаряженных частиц в случае зарядки трубкой Кулиджа и при естественной объясняется просто тем, что во втором случае не было достигнуто стационарное состояние зарядки (из таблиц видно, что процент заряженных частиц еще возрастал со временем, что могло действительно иметь место благодаря относительно малой концентрации ионов по сравнению с концентрацией частиц).

Зарядка амикроскопических аэрозолей экспериментально нами не измерялась. Во всех работах по зарядке ядер приводятся только соотношения между содержанием незаряженных и заряженных частиц. Измерения у всех авторов проводились в предположении, что все заряженные частицы имеют по одному элементарному заряду.

Процент заряженных ядер по данным ряда авторов [9, 10, 11, 12, 13] колеблется в пределах 20—80%. Если учесть, что размер микро-

скопических ядер, очевидно, колеблется в значительных пределах (в указанных работах одновременно с зарядом размер ядер не определялся), то приведенные данные по зарядке атмосферных ядер, очевидно, удовлетворительно согласуются с теоретически вычисленными.

Выводы

1. На основании изложенного вывода соотношений между величиной заряда частицы и вероятностью захвата ею иона того же или противоположного знака выведена более простая формула для расчета стационарной зарядки аэрозоля.

2. Получена формула для среднего значения абсолютной величины заряда частиц.

3. Дана формула, позволяющая рассчитать как конечную стационарную концентрацию ионов, так и кинетику изменения концентрации ионов в аэрозоле.

4. Дана формула для расчета кинетики зарядки.

5. Применена теория случайных процессов к зарядке частиц. Получены: а) уравнение Эйнштейна-Фокера для случая зарядки частиц; б) уравнение для расчета вероятности того, что частица хотя бы один раз достигает значения заданного заряда за заданное время; в) формула математического ожидания времени достижения заданного заряда.

6. Сделан теоретический расчет стационарного распределения частиц по величине заряда для ряда значений радиуса (10^{-6} — 10^{-3} см).

7. Ультрамикроскопическим и фотографическим осцилляционным методом произведено экспериментальное определение стационарного распределения частиц по величине заряда для значений радиуса в интервалах $0,14$ — $0,28$ μ и $1,0$ — $2,0$ μ .

8. Экспериментально показано, что зарядка частиц не вполне симметрична. Отрицательно заряженных частиц приблизительно на 10% больше положительно заряженных.

9. Экспериментальные данные стационарного распределения частиц по величине заряда и значений среднего заряда вполне удовлетворительно совпадают с теоретически вычисленными. Для относительно крупных частиц (радиуса больше 1 μ) наблюдаемые отклонения, повидимому, несколько превышают ошибки опыта.

В заключение выражаю глубокую благодарность И. В. Петрянову и Н. Н. Туницкому, которым я обязан рядом ценных советов.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория аэрозолей

Поступило в редакцию
29 марта 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Patterson, Phil. Mag., 12, 1175, 1931.
2. Леонтович, Теория броуновского движения (в печати).
3. Acta Physicochimica URSS, 6, 893, 1937.
4. Patterson, Whytlaw-Gray, Proc. Roy. Soc., 113, 302, 1926.
5. Millikan, Phil. Mag., 19, 209, 1910; Phys. Rev., 22, 349, 1911.
6. Wells, Gerke, J. Am. Chem. Soc., 41, 312, 1919.
7. Petrijanow, Koll. Z., 65, 171, 1933.
8. Whytlaw-Gray, Patterson, „Smoke“, London, 1932.
9. Петрянов, Туницкий, Журнал физич. химии, 13, 1131, 1939.
10. Scrase, Geoph. Memoirs, 7, 64, 1935.
11. Nolan, Boylan, de Sauty, Proc. Roy. Irish. Acad., 35, 1, 1919.
12. Scholz, Z. Instrum., 51, 505, 1931.
13. Israel, Gerrands Beitr., 40, 29, 1933.

О РАЗРЯДКЕ АЭРОЗОЛЕЙ В БИПОЛЯРНО-ИОНИЗИРОВАННОЙ АТМОСФЕРЕ

Н. Туницкий, В. Заринский, И. Петрянов

Элементарная теория разрядки

Рассмотрим сильно заряженную сферическую броуновскую частицу в биполярно-ионизированной атмосфере и предположим, что частица адсорбирует всякий ион, попадающий на ее поверхность. Благодаря электростатическому притяжению около частицы будут преобладать ионы обратного знака по отношению к знаку заряда частицы и поэтому диффузия ионов будет приводить к разрядке частицы. Обозначим среднее число положительных ионов, захваченных частицей за 1 сек., \bar{n}_+ , среднее число отрицательных ионов \bar{n}_- . Так как мы рассматриваем сильно заряженную частицу, то допустимо от дискретного описания заряда перейти к непрерывному. Скорость изменения заряда частицы будет в таком случае равна $\frac{dz}{dt}$, где z — заряд частицы (в элементарных зарядах), а t — время.

Если все ионы, попадающие на частицу, заряжены одним элементарным зарядом, то

$$\frac{dz}{dt} = \bar{n}_+ - \bar{n}_-, \quad (1)$$

и величины \bar{n}_+ и \bar{n}_- можно определить из уравнения диффузии ионов следующим образом [1]. Допустим, что около частицы с зарядом z в каждый момент времени устанавливается стационарное распределение ионов, соответствующее заряду z . Тогда распределение положительных и отрицательных ионов около частицы определится уравнениями:

$$\begin{aligned} D \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dc_+}{dr} \right) - Uze^2 \frac{1}{r^2} \frac{dc_+}{dr} + q - ac_+c_- &= 0, \\ D \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dc_-}{dr} \right) + Uze^2 \frac{1}{r^2} \frac{dc_-}{dr} + q - ac_+c_- &= 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где c_+ и c_- — концентрации положительных и соответственно отрицательных ионов на расстоянии r от центра частицы; D — коэффициент диффузии ионов; U — их подвижность; q — число пар ионов, возникающих за 1 сек. в 1 см^3 , и a — коэффициент рекомбинации. Коэффициент диффузии D и подвижность U связаны, как известно, соотношением $D = kTU$. В силу требования, что всякий ион, попадающий на поверхность частицы, адсорбируется ею, должны быть поставлены следующие граничные условия:

$$\begin{aligned} \text{при } r = R \quad c_+(r) = c_-(r) &= 0, \\ \text{при } r = \infty \quad c_+(r) = c_-(r) &= c. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь R — радиус частицы; c — концентрация ионов на очень большом расстоянии от частицы (по сравнению с R). В случае не очень сильной

ионизации, последние два члена в каждом из уравнений можно опустить [1]. Мы ограничимся только этим случаем. Если найдены $c_+(r)$ и $c_-(r)$, то потоки диффузии положительных и отрицательных ионов, т. е. \bar{n}_+ и \bar{n}_- , определяются выражениями:

$$\begin{aligned}\bar{n}_+ &= 4\pi \left(Dr^2 \frac{dc_+}{dr} - Uze^2 c_+ \right), \\ \bar{n}_- &= 4\pi \left(Dr^2 \frac{dc_-}{dr} + Uze^2 c_- \right).\end{aligned}\quad (4)$$

Решение уравнений (2) при граничных условиях (3) в том случае когда члены q и ac_+c_- можно опустить (не очень сильная ионизация) известно [1]. Оно имеет вид:

$$\begin{aligned}c_+(r) &= \frac{\bar{n}_+}{4\pi Uze^2} \left(e^{\frac{Uze^2}{D} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r} \right)} - 1 \right), \\ c_-(r) &= \frac{\bar{n}_-}{4\pi Uze^2} \left(1 - e^{\frac{Uze^2}{D} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)} \right).\end{aligned}\quad (5)$$

Полагая здесь $r = \infty$ и учитывая второе условие (3), находим \bar{n}_+ и \bar{n}_- , а затем $\bar{n}_+ - \bar{n}_-$. Вычисление дает:

$$\begin{aligned}\bar{n}_+ - \bar{n}_- &= -4\pi Ue^2 cz = -\rho z \\ \rho &= 4\pi Ue^2 c.\end{aligned}\quad (6)$$

Таким образом для кинетики разрядки частицы в биполярно-ионизированной атмосфере уравнения (1) и (6) дают уравнение:

$$\frac{dz}{dt} = -\rho z, \quad (7)$$

решение которого будет:

$$z = z_0 e^{-\rho t}, \quad (8)$$

где z_0 — заряд частицы при $t=0$. Из (6) мы видим, что ρ не зависит от радиуса частицы и, следовательно, скорость разрядки не должна зависеть от размера частицы. Отсюда следует, что дисперсность аэрозоля не оказывает влияния на его разрядку; полидисперсная система в отношении разрядки должна вести себя так же, как монодисперсная.

Легко показать, что плотность положительного и отрицательного заряда разведенного аэрозоля будет уменьшаться по тому же закону, что и заряд отдельной частицы. Для всякой частицы мы можем написать дифференциальное уравнение (7). Просуммировав правые и левые части уравнений для всех N_+ положительных и N_- отрицательных частичек в 1 см^3 , мы получим уравнения для изменения плотности зарядов во времени:

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma_+}{dt} &= -\rho\sigma_+ \\ \frac{d\sigma_-}{dt} &= -\rho\sigma_-\end{aligned}$$

где $\sigma_+ = \sum_{i=1}^{N_+} z_i = N_+ \bar{z}_+$ — плотность положительного заряда и

$\sigma_- = \sum_{i=1}^{N_-} z_i = N_- \bar{z}_-$ — плотность отрицательного заряда; \bar{z}_+ и \bar{z}_- —

средние значения зарядов. Решениями их будут:

$$\begin{aligned}\sigma_+ &= \sigma_{+0} e^{-\rho t}, \\ \sigma_- &= \sigma_{-0} e^{-\rho t}.\end{aligned}\quad (9)$$

Этот закон будет, однако, выполняться лишь в тех случаях, когда:

- 1) изменение концентрации аэрозоля, благодаря коагуляции и электрическому рассеянию, очень мало;
- 2) аэрозоль заметно не сдвигает равновесия между ионизацией и рекомбинацией.

Это последнее условие выполняется лишь при малой концентрации аэрозоля. Оно будет выполнено, если число ионов, расходующихся на разрядку аэрозоля $\rho\sigma$, будет мало по сравнению с числом рекомбинирующих ионов ac^2 , т. е.

$$4\pi Ue^2 c\sigma \ll ac^2,$$

и следовательно,

$$\sigma \ll \frac{ac}{4\pi Ue^2}. \quad (10)$$

Так например, при $c=10^6$ число элементарных зарядов частиц 1 см^3 аэрозоля Nz должно быть много меньше $7,5 \cdot 10^5$. Если средний заряд частиц 100, то их концентрация N должна быть много меньше $7,5 \cdot 10^3$.

В случае больших концентраций аэрозоля разрядка будет протекать медленнее, так как аэрозоль заметно снизит концентрацию ионов.

Приведенный выше расчет разрядки частицы дает только средние значения зарядов. Но мы до сих пор не учитывали неизбежных отклонений от среднего, что особенно существенно в случае сравнительно малых z . Чтобы сделать это, мы должны обратиться к общей теории случайных процессов и провести решение задачи методом Эйнштейна-Фоккера [2, 3].

Применение уравнения Эйнштейна-Фоккера к теории разрядки

Пусть $W(0, z_0; t, z)$ обозначает вероятность того, что частица, которая при $t=0$ имела заряд z_0 , в момент времени t будет иметь заряд z . Предположим, что заряд частицы в некоторый момент времени однозначно определяет ее дальнейшую судьбу. Функция W должна тогда удовлетворять интегральному уравнению Смолуховского:

$$W(0, z_0; t+\tau, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(0, z_0; t, \xi) W(t, \xi; t+\tau, z) d\xi. \quad (11)$$

Из этого уравнения следует дифференциальное уравнение Эйнштейна-Фоккера [2, 3]:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -\frac{\partial AW}{\partial z} + \frac{\partial^2 BW}{\partial z^2}, \quad (12)$$

где

$$A = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\overline{z - \xi}}{\tau} \quad (13)$$

$$B = \frac{1}{2} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\overline{(z - \xi)^2}}{\tau}.$$

$\overline{(z - \xi)}$ обозначает здесь среднее изменение заряда за время τ ; $\overline{(z - \xi)^2}$ — средний квадрат изменения заряда за время τ . Коэффициент A учитывает систематический процесс (разрядку); его мы должны знать поэтому для интересующей нас задачи вполне точно. Коэффициент B характеризует статистический разброс; который для нас менее важен, поэтому мы ограничимся решением задачи при приближенных значениях B .

Процесс разрядки частицы в биполярно-заряженной атмосфере, таким образом, формально аналогичен движению броуновской частицы в поле внешней силы, стремящейся перевести частицу в точку $x=0$. Коэффициент A соответствует средней скорости частицы под действием систематической силы, B — коэффициенту диффузии.

Вычислим теперь коэффициенты A и B . Обозначим число положительных ионов, захваченных частицей, за единицу времени $n_+(z)$, число отрицательных ионов — $n_-(z)$. Тогда¹

$$A = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} [\overline{n_+ \tau} - \overline{n_- \tau}] = \bar{n}_+ - \bar{n}_-$$

$$B = \frac{1}{2} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} [\overline{n_+ \tau - n_- \tau}]^2 = \frac{1}{2} (\bar{n}_+ + \bar{n}_-). \quad (14)$$

(чертой сверху мы всюду обозначаем средние значения). Коэффициент A у нас уже вычислен [уравнение (6)]. Для B получается следующее выражение:

$$B = 2\pi R c D \left[\frac{\beta z}{e^{\beta z} - 1} + \frac{\beta z}{1 - e^{-\beta z}} \right],$$

где

$$\beta = \frac{Uze^2}{DR} = \frac{ze^2}{kTR}. \quad (15)$$

Это выражение слишком сложно, чтобы провести точное решение уравнения (12). Мы поэтому рассмотрим два предельных случая.

1-й случай $\beta z \ll 1$. В этом случае B можно приближенно принять постоянным, соответствующим $z=0$:

$$B = 4\pi DRc. \quad (16)$$

В действительности B возрастает с z ; при $\beta z = 1$ B возрастает на 8%, при $\beta z = 2$ на 30%. Так как B характеризует отклонения от среднего, мы можем ограничиться его приближенным значением и использовать (16) до значений $\beta z = 1$ и даже 2. Таким образом функция распределения заряда частицы заряженного аэрозоля в этом случае определяется дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \rho \frac{\partial z W}{\partial z} + B \frac{\partial^2 W}{\partial z^2},$$

где

$$\rho = 4\pi D \frac{e^2}{kT} c, \quad B = 4\pi DRc. \quad (17)$$

Здесь D — коэффициент диффузии ионов воздуха; c — концентрация ионов; R — радиус частицы.

Решение этого уравнения, удовлетворяющее начальным условиям:

$$\text{при } t=0 \quad W(z) = \begin{cases} 1 & \text{при } z = z_0 \\ 0 & \text{при } z \neq z_0 \end{cases}$$

имеет следующий вид:

$$W(z, t) = \frac{1}{\sqrt{\frac{2\pi}{\rho} (1 - e^{-2\rho t})}} e^{-\frac{\rho(z-z_0 e^{-\rho t})^2}{2B(1 - e^{-2\rho t})}}. \quad (18)$$

При

$$t \gg t_1 = \frac{1}{\rho} \quad (19)$$

¹ Вычисление A очевидно. Вычисление B ведется следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} [\overline{n_+ \tau - n_- \tau}]^2 &= \frac{1}{\tau} [(\bar{n}_+ + \Delta_+) \tau - (\bar{n}_- + \Delta_-) \tau]^2 = \\ &= \frac{1}{\tau} [(\bar{n}_+^2 + 2\bar{n}_+ \Delta_+ + \Delta_+^2) \tau^2 + (\bar{n}_-^2 + 2\bar{n}_- \Delta_- + \Delta_-^2) \tau^2 - \\ &- 2(\bar{n}_+ + \Delta_+)(\bar{n}_- + \Delta_-) \tau^2] = \frac{1}{\tau} [\bar{n}_+^2 \tau^2 + \bar{n}_+ \tau + \bar{n}_-^2 \tau^2 + \bar{n}_- \tau - 2\bar{n}_+ \bar{n}_- \tau^2 + \overline{\Delta_+ \Delta_-} \tau^2]. \end{aligned}$$

Далее находим:

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} [\bar{n}_+^2 \tau^2 + \bar{n}_+ \tau + \bar{n}_-^2 \tau^2 + \bar{n}_- \tau - 2\bar{n}_+ \bar{n}_- \tau^2 + \overline{\Delta_+ \Delta_-} \tau^2] = \bar{n}_+ + \bar{n}_-,$$

откуда следует приведенное выше выражение.

получаем стационарное распределение частиц по зарядам. Условие (19) можно считать критерием разрядки сильно заряженного аэрозоля в биполярно-ионизированной атмосфере. Из уравнения (17) или его решения (18) следует [2]:

$$z = z_0 e^{-\rho t}. \quad (20)$$

Таким образом для среднего заряда получается прежнее уравнение. Для среднего квадрата отклонения от \bar{z} получается:

$$\overline{(z - \bar{z})^2} = \frac{B}{\rho} (1 - e^{-2\rho t}) = \frac{kTR^2}{e^2} (1 - e^{-2\rho t}). \quad (21)$$

Эта величина характеризует флуктуации в разрядке частицы; она возрастает с увеличением размера частицы.

2-й случай $\beta z \gg 1$. В том случае, когда заряд z так велик, что единицей можно пренебречь по сравнению с $e^{\beta z}$, уравнение (15) для B дает:

$$B = 2\pi D c \frac{e^2}{kT} z = \theta z \quad (22)$$

$$\theta = 2\pi D \frac{e^2}{kT} c$$

При $\beta z \gg 1$, следовательно, не только ρ , но и второй коэффициент уравнения Эйнштейна-Фоккера, характеризующий флуктуации, оказывается независимым от размера частиц. При B , определяемом (22), уравнение (12) принимает вид:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \rho \frac{\partial z W}{\partial z} + \theta \frac{\partial^2 z W}{\partial z^2}. \quad (23)$$

Мы не будем здесь давать его решение, а ограничимся нахождением средних значений заряда.

Для определения \bar{z} помножим уравнение (23) на $z dz$ и проинтегрируем по z от $-\infty$ до $+\infty$. Мы получим

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} z W dz = \rho \int_{-\infty}^{+\infty} z \frac{\partial z W}{\partial z} dz + \theta \int_{-\infty}^{+\infty} z \frac{\partial^2 z W}{\partial z^2} dz.$$

Но так как W должно в бесконечности очень быстро убывать:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} z \frac{\partial z W}{\partial z} dz = z W \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} z W dz = - \int_{-\infty}^{+\infty} z W dz = - \rho z$$

и

$$\int_{-\infty}^{+\infty} z \frac{\partial^2 z W}{\partial z^2} dz = z \frac{\partial z W}{\partial z} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - z W \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0.$$

Таким образом, как и следовало ожидать, для z мы получаем прежнее уравнение: $\frac{d\bar{z}}{dt} = -\rho \bar{z}$ или $\bar{z} = \bar{z}_0 e^{-\rho t}$.

Вычислим теперь $\overline{(z - \bar{z})^2}$. Помножим (23) на $z^2 dz$ и выполнив интегрирование по частям, мы получим уравнение для \bar{z}^2 :

$$\frac{d\bar{z}^2}{dt} = -2\rho \bar{z}^2 + 2\theta z_0 e^{-\rho t}, \quad (24)$$

откуда находим

$$\begin{aligned} \bar{z}^2 &= \left(z_0^2 - \frac{2\theta}{\rho} z_0 \right) e^{-2\rho t} + \frac{2\theta}{\rho} z_0 e^{-\rho t} = \\ &= (z_0^2 - z_0) e^{-2\rho t} + z_0 e^{-\rho t}. \end{aligned}$$

И далее

$$\overline{(z - \bar{z})^2} = \bar{z}^2 - \bar{z}^2 = z_0 (e^{-\rho t} - e^{-2\rho t}). \quad (25)$$

Величина $\overline{(z - \bar{z})^2}$ сначала возрастает, затем при $t = \frac{\ln 2}{\rho}$ достигает максимального значения, равного $\frac{z_0}{4}$, и затем вновь уменьшается. После того как заряд частицы достигнет величины порядка $\frac{1}{\beta}$, уравнения (23), (24) и (25) будут уже не справедливы и процесс разрядки будет описываться уже рассмотренным уравнением (17).

Уравнение (25) позволяет оценить ту точность эксперимента, выше которой процесс разрядки перестает быть строго воспроизводимым, так как начинают сказываться флуктуации.

Экспериментальная часть

В литературе не имеется работ, посвященных вопросу о скорости разрядки униполярно-заряженного аэрозоля в биполярной ионной атмосфере.

Наши измерения кинетики разрядки униполярно-заряженных частиц основаны на видоизменении ультрамикроскопического метода определения зарядов и размеров аэрозольных частиц, ранее применявшегося в этой же лаборатории [5].

Кюветка K состояла из 2 латунных электродов. Ее внутренние грани имели форму, изображенную на рис. 1, и отстояли друг от друга на расстоянии 0,327 см. Боковые стороны 1, 2, 3 и 4, ограничивающие пространство между электродами, герметически закрывались стеклянными пластинками; стороны 5 и 6 — пластинками из черного эбонита. Таким образом угол α , расположенный против зрительной оси микроскопа M , играл роль "темного тела", что обеспечивало лучшую видимость частиц малого размера, с которыми мы имели дело.

Источником света служила кинопроекторная лампа мощностью в 500 W, охлаждаемая во время работы струей воздуха. Для устранения конвекции внутри кюветки лампа L отгораживалась от ультрамикроскопической установки ширмой S (с отверстием) и водяным фильтром W . Оптикой служили: а) осветительный объектив O с числовой апертурой 0,2; б) цейсовский окуляр микроскопа с увеличением в 28 раз; объектив микроскопа имел числовую апертуру также 0,2.

Электроды кюветки K_1 и K_2 , служившие в данном случае обкладками милликеновского конденсатора, включались в схему, изображенную на рис. 2.

С помощью переключателя u_1 на электроды можно было накладывать либо 4 V, либо 40 V. Переключатель u_2 служит для перемены знака наложенного напряжения на электроды; так, при положении u_2 , изображенном на схеме, верхний электрод K_1 имеет —, верхний K_1 +, а при переключении ключа знаки меняются на обратные. Переключатель u_3 служит для заземления обоих электродов. Около кюветки вертикально укреплялся вращающийся стержень E с держателем d , в котором был укреплен препарат радиации R , служивший (см. ниже) для облучения внутреннего пространства во время разрядки частиц. Поворотом стержня E препарат мог быть приближен к окошечку I на определенном расстоянии. Это устройство дополнялось защитой из листового свинца p , что гарантировало кюветку от облучения после отвода препарата в сторону. С помощью простых рычажных приспособлений управление переключателями u_1 , u_2 , u_3 и стержнем E сосредоточивалось в одном месте установки и осуществлялось одной рукой наблюдателя.

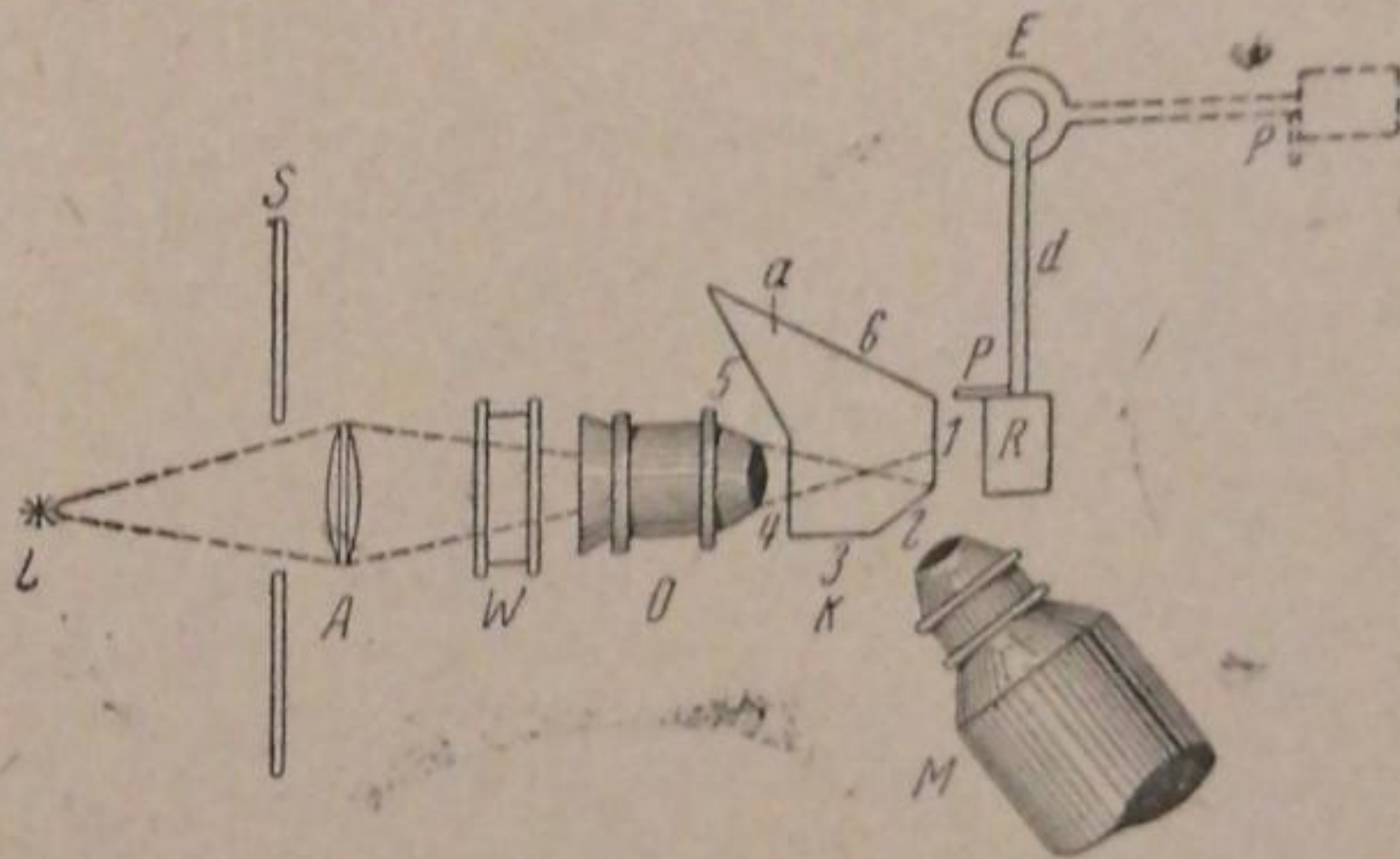


Рис. 1. Схема ультрамикроскопической установки

Для установления зависимости $z = f(\tau)$ мы воспользовались известным соотношением

$$Eze = \frac{6\pi\eta r v_e}{1 + \frac{\lambda}{r} \left(0,864 + 0,29e^{-1,25 \frac{\lambda}{r}} \right)} \quad (26)$$

Здесь E — напряженность поля; z — число элементарных зарядов частицы; v_e — электрическая слагающая скорости движения заряженной частицы в поле с напряженностью E^* ; η — вязкость воздуха, равная $18 \cdot 10^{-5}$ GS; λ — длина свободного пробега молекулы, равная $1 \cdot 10^{-5}$ см.

Из уравнения (26) видно, что заряд частицы z можно определить, если известны r , E и слагающая v_e , соответствующая этому заряду.

Измерения и вычисления результатов производились следующим образом.

В кюветку, электроды которой заземлены (ключом u_3 , см. рис. 2) всасывается 1—2 сильно заряженных частички тумана олеиновой кислоты.

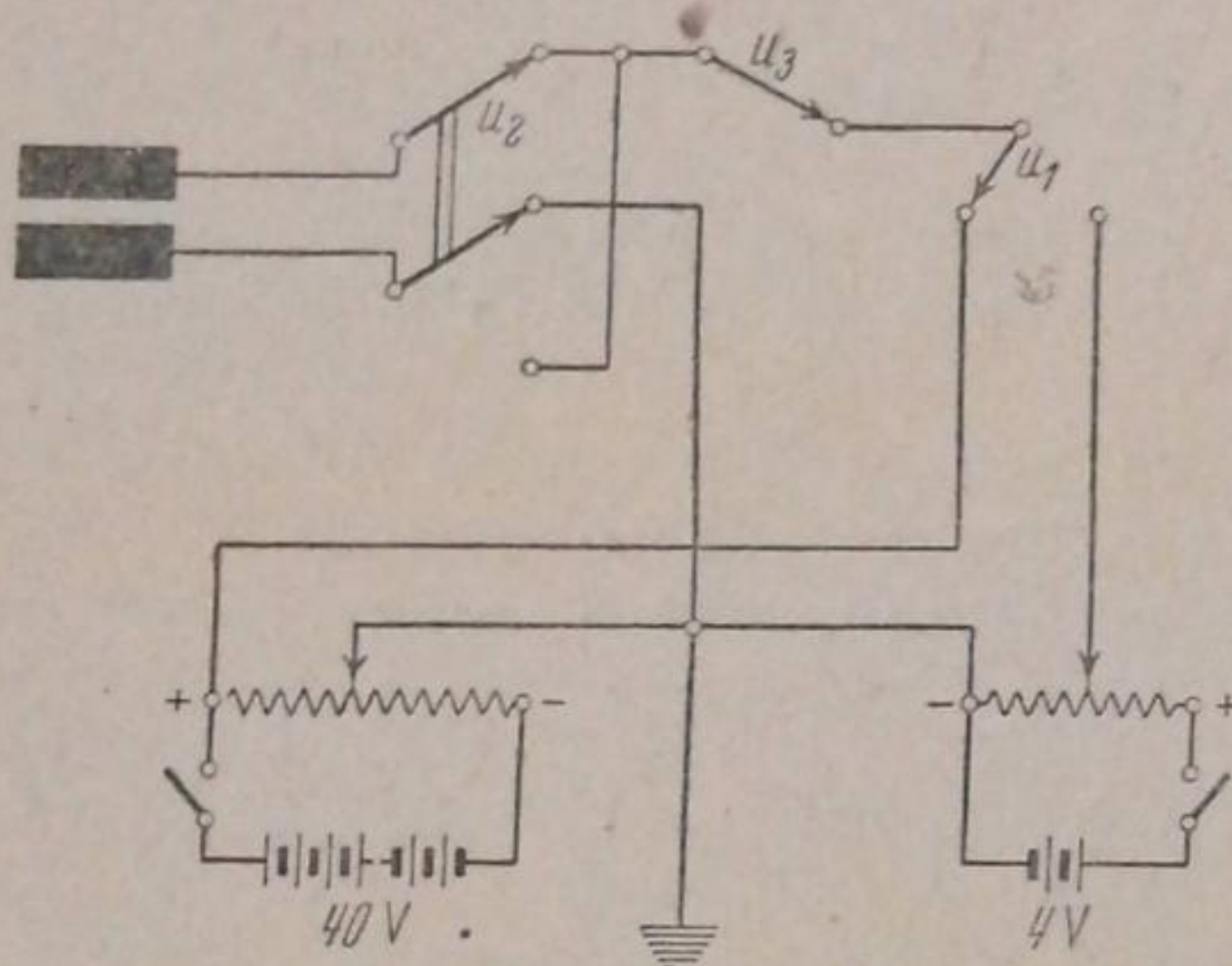


Рис. 2. Схема включения электродов кюветки

Фиксируется внимание на одной из них и с помощью переключателя u_3 на электроды K_1-K_2 накладывается небольшое постоянное напряжение $V_0 = 4$ V. Меняя ключом u_2 направление поля в кюветке, несколько раз фиксируют время движения t_1 и t_2 частицы между двумя штрихами окулярной сетки. После этого заземляют кюветку, облучают ее препаратом радия в течение τ_1 сек. и вновь определяют t_1 и t_2 . Так поступают несколько раз, пока не будет замечено, что наличное поле E_0 между элект-

родами кюветки почти не оказывает влияния на скорость падения частицы под действием гравитационной силы ($v_e \ll v_g$).

Пользуясь переключателем u_1 , накладывают на электроды кюветки напряжение V_1 , примерно в 10 раз большее по сравнению с прежним ($V_1 = 10 V_0$, в наших опытах 40 V), несколько раз фиксируют (как и прежде) время t_1 и t_2 после каждого облучения препаратом радия. Точно так же фиксируется время каждого облучения τ_2, τ_3 и т. д. Разрядку частицы производят несколько раз вплоть до минимального заряда в один электрон или до полной разрядки.

Полученные данные для каждой частицы обрабатывались следующим образом:

а) по средним арифметическим значениям времени — \bar{t}_1 и \bar{t}_2 , зафиксированным в конце опыта (при $V_1 = 10 V_0$), вычислялись три значения v_e', v_e'' и v_e''' и бралось отношение $v_e' : v_e'' : v_e'''$. Если измерения произведены правильно, они приблизительно равны отношению трех простых целых чисел (например 1:2:3, что соответствует заряду частицы в 1, 2 и 3 электрона). Взяв минимальное из них v_e' и соответствующую

* Пусть s — путь частицы, фиксируемый в ультрамикроскопе между двумя штрихами окулярной сетки; v_g — гравитационная слагающая скорости движения частицы; t_1 — время падения; t_2 — время подъема частицы между штрихами. Тогда при прохождении частицей пути s в прямом и обратном вертикальном направлении справедливо равенство:

$$s = (v_e + v_g) t_1 = (v_e - v_g) t_2 \quad (27)$$

$$v_e = \frac{s}{2} \left(\frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2} \right) \quad (28)$$

В наших опытах $s = 9 \cdot 10^{-2}$ см.

напряженность поля в кюветке $E_1 = \frac{V_1}{l}$, вычислялся по формуле (26) радиус;

б) вычисляются все v_e , соответствующие первоначальной напряженности поля в кюветке $E_0 = \frac{V_0}{l}$ и, пользуясь определенным радиусом r , вычисляется по формуле (26) число зарядов z_τ до и после каждого облучения препаратом радия;

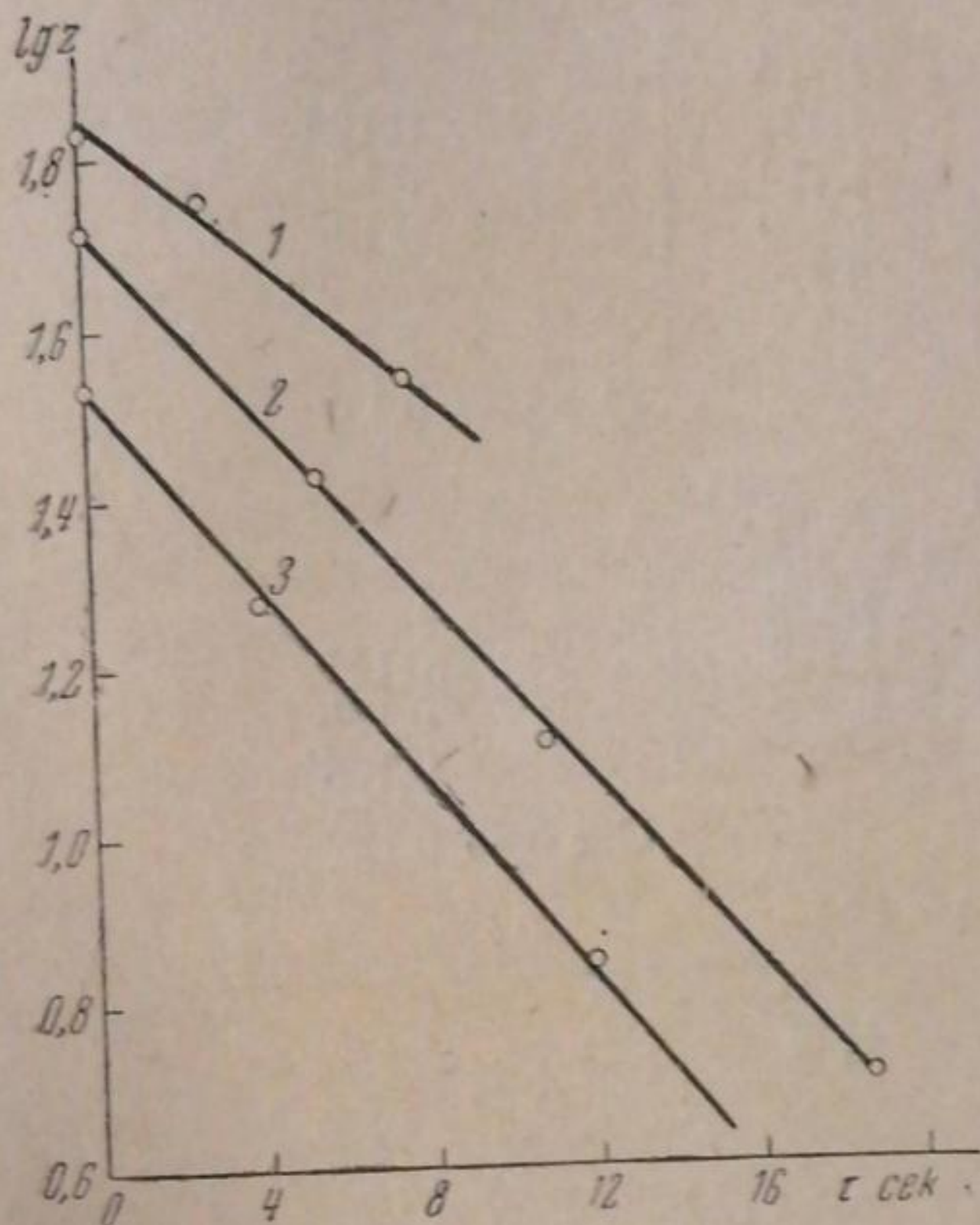


Рис. 3. Кинетика разрядки частиц в первой серии опытов ($r_1 = 0,16 \mu$, $r_2 = 0,17 \mu$, $r_3 = 0,15 \mu$)

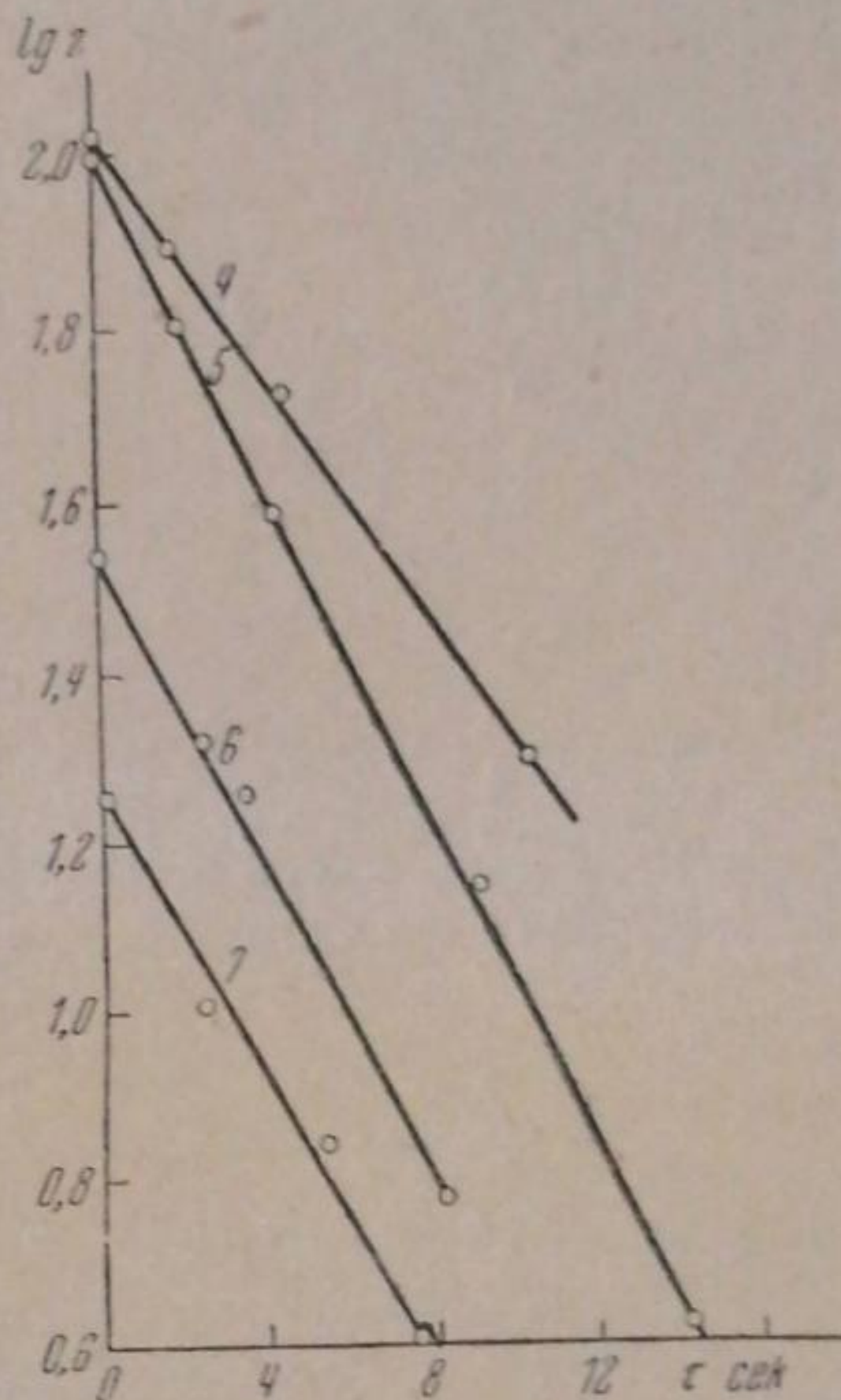


Рис. 4. Кинетика разрядки частиц во второй серии опытов ($r_4 = 0,18 \mu$, $r_5 = 0,18 \mu$, $r_6 = 0,15 \mu$, $r_7 = 0,15 \mu$)

в) в первом приближении можно считать, что время пребывания частички в биполярной ионной атмосфере с начала опыта равно сумме времен облучения: $\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \dots$

Таким образом и устанавливалась зависимость $z_\tau = f(\tau)$. Ниже представлены результаты измерений кинетики разрядки частичек тумана олеиновой кислоты. В табл. 1 содержатся данные при меньшей интенсивности ионизации¹; в табл. 2 — при большей². Соответствующие кривые приведены на рис. 3 и 4.

В табл. 1 и 2 τ_i — время отдельного облучения; τ — время пребывания частицы в биполярной ионной атмосфере с начала опыта; z — заряд частицы в элементарных зарядах; z_0 — начальный заряд; $q' = \frac{\Delta \lg z}{0,43\tau} = \text{tg}$ угла наклона экспериментальной кривой $\lg z = f(\tau)$.

Из рис. 3 и 4 видно, что экспериментальные данные хорошо подтверждают линейную зависимость $\lg z$ от τ . Небольшие отклонения экспериментальных точек от прямой объясняются неточностью отсчета времени и флуктуациями в процессе разрядки. Например, для частицы

¹ В этом случае препарат радия находился на расстоянии $l > 12$ мм, от окошечка кюветки l .

² В этом случае $l = 12$ мм.

Таблица 1

τ	r	z	$\lg z$	f'
$r = 0,16 \mu; z_0 = 64$				
0	0	64	1,806	
2,6	2,6	55	1,748	0,048
4,6	7,4	38	1,584	0,103
Среднее 0,076				
$r = 0,17 \mu; z_0 = 56$				
0	0	56	1,716	
3,6	3,6	27	1,432	0,124
5,4	10,7	13	1,114	0,137
8	18,7	8	0,700	0,120
10	24,6	5	0,478	
11,6	31,2	2	0,301	
Среднее 0,127				
$r = 0,15 \mu; z_0 = 34$				
0	0	34	1,532	
3,9	3,9	19	1,279	0,151
8	11,9	7	0,845	0,126
19	30,9	1	0	0,103
Среднее 0,127				

Таблица 2

τ	r	z	$\lg z$	f'
$r = 0,18 \mu; z_0 = 104$				
0	0	104	2,017	
1,7	1,7	78	1,892	0,172
2,7	4,4	53	1,724	0,145
5	9,4	20	1,301	0,197
4	13,4	1	0	
Среднее 0,171				
$r = 0,18 \mu; z_0 = 100$				
0	0	100	2,000	0,238
1,9	1,9	64	1,806	
2,3	4,2	39	1,591	0,218
4,9	9,1	14	1,146	0,211
5,1	14,2	4	0,602	0,248
Среднее 0,229				
$r = 0,15 \mu; z_0 = 35$				
0	0	35	1,545	
2,4	2,4	21	1,322	0,215
1	5,4	18	1,256	0,154
4,7	8,1	6	0,778	0,237
Среднее 0,202				
$r = 0,15 \mu; z_0 = 18$				
0	0	18	1,256	
2,4	2,4	11	1,042	0,207
2,9	5,3	7	0,845	0,166
4,2	7,5	4	0,602	0,258
Среднее 0,210				

с начальным зарядом $z_0 = 100$ при $t = \frac{\ln 2}{\rho}$, когда $z = 50$, средний квадрат отклонения от среднего равен 25 [уравнение (21)]. Это соответствует колебанию z в пределах 10% и $\lg z$ в пределах 2,5%. В первой серии опытов угловой коэффициент кривых разрядки ρ' равен 0,076, 0,127 и 0,127 (в среднем 0,110). Во второй серии опытов ρ' равно 0,171; 0,229; 0,202 и 0,210 (в среднем 0,204). Различный наклон кривых в каждой из серий опытов, объясняется, в первую очередь, различной концентрацией ионов, обусловленной положением частицы в кювете (концентрация ионов в кювете максимальна в середине и спадает до нуля у электродов).

По мере разрядки частицы и приближения ее заряда к равновесному значению, экспериментальные точки не ложатся на прямой, а беспорядочно разбросаны, так как здесь уже достигается стационарное распределение зарядов.

Процесс разрядки заряженных частичек до равновесного распределения занимает некоторое время $t \geq \frac{1}{\rho}$. В наших условиях $\frac{1}{\rho}$ имело порядок 10 сек. (для 1-й серии) и 5 сек. (для 2-й серии); из кривых на рис. 3 и 4 видно, что равновесное распределение достигается через ≈ 20 сек. для 1-й серии и ≈ 15 сек. для 2-й серии наших измерений.

Представлялось интересным определить концентрацию ионов в рабочей кюветке, возникающих под влиянием препарата радия, и, подсчитав теоретическое значение ρ , сравнить его с опытным. Мы, однако, не имели возможности выполнить это сравнение точно и поэтому ограничились приближенной оценкой¹.

Для этой цели были изготовлены модели электродов, которые по своей форме и размерам совпадали с электродами рабочей кюветки.

Затем была собрана следующая схема: верхний электрод был укреплен на расстоянии $l = 0,3$ см от нижнего и изолирован от него воздушной прослойкой. Нижний электрод соединялся с нитями двунитного электрометра Вульфа. Емкость C_x полученного таким образом конденсатора была определена с помощью конденсатора Хармса (Harms) и оказалась равной 7,25 см. Затем был определен ионизационный ток I между описанными выше электродами, возникающий при облучении препаратом радия через предметное стекло перед щелью. I оказалось равным $7,8 \cdot 10^{-4}$ CGS. Но I связано с числом образующихся пар ионов q , объемом ионизированного пространства W (в нашем случае $W = 1,2$ см³) и зарядом электрона e соотношением: $I = q W e$, откуда $q = \frac{I}{W e} = 1,37 \cdot 10^6$.

При отсутствии диффузии к стенкам величина q была бы связана с концентрацией ионов c уравнением:

$$q = a c^2,$$

где $a = 1,6 \cdot 10^{-6}$, коэффициент рекомбинации. В этом случае c было бы равно 10^6 пар ионов. В действительности концентрация ионов в кюветке должна быть ниже в силу их диффузии к стенкам; она определится следующим уравнением:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = q + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a c^2. \quad (29)$$

Так как всякий ион, попадающий на электроды, адсорбируется на них, то должны быть добавлены следующие граничные условия:

$$c_{x=0} = c_{x=2a} = 0 \quad (30)$$

($2a$ — расстояние между электродами) или эквивалентные им:

$$c_{x=0} = 0; \quad \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=a} = 0.$$

¹ Пользуемся случаем выразить нашу благодарность проф. В. И. Баранову за указания и помощь при выполнении этого определения.

Эта задача для стационарного случая была решена Ланжевром [6]. Воспользовавшись данным им графиком, мы можем определить среднее значение стационарной концентрации ионов в кюветке. Оно оказывается равным $c = 2,8 \cdot 10^5$.

Если бы мы учитывали только одну рекомбинацию, то для концентрации получили $c = 9,5 \cdot 10^5$; если учитывать только диффузию, то получаем более близкое к истинной концентрации значение: $c = 3,3 \cdot 10^5$, т. е. диффузия оказывает большее влияние на величину концентрации, чем рекомбинация.

Нужно, однако, заметить, что стационарная концентрация ионов устанавливается лишь спустя некоторое время после начала ионизации. Так как в нашем случае большее значение имеет процесс диффузии, то условие установления стационарной концентрации будет¹:

$$t \geq T = \frac{4a^2}{\pi^2 D} = 0,3 \text{ сек.}$$

Такое же условие должно быть выполнено для времени исчезновения ионов после прекращения ионизации. В наших опытах время между двумя отсчетами заряда, т. е. длительность ионизации, обычно значительно превосходило 0,3 сек. Поэтому в течение большей части времени опыта концентрация ионов в кюветке была близка к стационарной. При этом слишком медленная разрядка непосредственно после начала ионизации, когда концентрация ионов еще мала, в известной степени компенсировалась разрядкой, которая происходила после прекращения облучения. Поэтому в первом приближении можно считать сумму времен ионизации равной продолжительности пребывания частицы в ионизированной атмосфере с постоянной концентрацией ионов, определяемой уравнением (29).

Воспользовавшись найденным значением концентрации ионов ($2,8 \cdot 10^5$ во второй серии опытов), можно вычислить по уравнению (17) теоретическое значение ρ . Оно оказалось равным: $\rho = 0,6$.

Среднее экспериментальное значение ρ' ниже, оно равно 0,20. Таким образом теоретическое и экспериментальное значения расходятся в 3 раза.

В связи с этим представляло бы интерес определить более точно значение концентрации ионов в условиях работы кюветки, а также произвести более прецизионный отсчет времени облучения, после чего можно было бы судить более строго о степени схождения ρ опытного и теоретического.

Выводы

1. Рассмотрена разрядка частицы аэрозоля в биполярной ионизированной атмосфере. Показано, что частица разряжается по закону $z_t = z_0 e^{-\rho t}$, где z_0 — первоначальный заряд частицы, а z_t — заряд во время t ; ρ — постоянная, пропорциональная концентрации ионов и не зависящая от радиуса частицы.

2. Тому же самому закону должна подчиняться разрядка разведенного аэрозоля в целом, причем характер дисперсности не должен влиять на скорость разрядки.

3. Составлено уравнение Эйнштейна-Фоккера для процесса разрядки и получено уравнение для флуктуаций в разрядке частиц.

4. Разработана методика исследования кинетики разрядки частицы в биполярно-ионизированной атмосфере.

¹ Время установления равновесия между ионизацией и рекомбинацией $t \geq \frac{1}{2\sqrt{aq}} \approx \approx 0,3$ сек. того же порядка.

5. Исследована разрядка частиц тумана радиуса $0,15-0,18 \mu$. Найдено, что кинетика разрядки согласуется с приведенным выше уравнением.
6. Для вычисления теоретического значения q произведена приближенная оценка концентрации ионов в кюветке. Найдено, что по порядку величины экспериментальное и теоретическое значения q согласуются.

Москва
Физико-химический институт
им. А. Я. Карпова

Поступило в редакцию
22 марта 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Лисовский, Журнал физической химии, **14**, 521, 1940.
2. М. А. Леонтович, Теория броуновского движения и аналогичных процессов (в печати).
3. А. Н. Колмогоров, Math. Ann., **104**, 415, 1931.
4. Эйнштейн, Смолуховский, Броуновское движение, ОНТИ, стр. 382, 1938.
5. Acta Physicochimica, **5**, 893, 1936.
6. Langevin, J. Phys., **4**, 327, 1905.