

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН,
Н. Н. ФЕДЯКИН, А. В. НОВИКОВА

О ЗЕРКАЛЬНОМ ОТРАЖЕНИИ МОЛЕКУЛ ПАРА И СВЕРХМОЛЕКУЛЯРНОМ ТЕЧЕНИИ В УЗКИХ КАПИЛЛЯРАХ

Взаимодействие молекул газа с поверхностью твердого тела может быть охарактеризовано граничной трансформатной — плотностью вероятности отражения молекул в определенном направлении с определенной скоростью при заданных направлении и скорости падения (1). Ее построение в общем случае является весьма сложной проблемой. Поэтому при практических расчетах используется зеркально-диффузная схема отражения, представляющая результат многочисленных экспериментов. Пространственное распределение отраженных молекул в этом случае определяется законом косинуса, который был подтвержден классическими экспериментами (2, 3). Однако при отражении молекулярных пучков от сколов кристаллов щелочных галоидов (4, 5) наблюдается сильное отклонение от закона косинуса.

В (7) показано, что часть молекул кислорода, азота и аргона отражается зеркально от оптического стекла и тефлона, причем доля зеркально-отраженных молекул увеличивается с увеличением угла падения.

Исходя из термодинамических соображений, Эйнштейн (6) показал, что при тепловом равновесии поверхности с газообразной фазой распределение отраженных молекул подчиняется закону косинуса независимо от количественного соотношения зеркально и диффузно отраженных молекул. При этом понятие «отраженных» молекул включает в себя молекулы зеркально-отраженные, неупруго рассеянные (диффузно отраженные) и десорбированные. Условия реализации зеркального и диффузного отражения пока еще не ясны. Однако было указано (5, 8), что для реализации зеркального отражения молекулы необходимо выполнение соотношения:

$$h \sin \alpha_0 < \lambda, \quad (1)$$

где h — высота неровностей на поверхности твердого тела, α_0 — определенный угол между направлением движения падающей молекулы и стенкой капилляра, при котором осуществляется зеркальное отражение всех падающих молекул, λ — длина волны Де-Бройля для падающих молекул.

При отражении молекул от сколов кристаллов h представляет собой амплитуду колебаний атомов в узлах кристаллической решетки.

Ж. Комса (9) проводит аналогию между отражением нейтронов и молекул от поверхности твердого тела. Зеркальное отражение происходит на некоторой эквипотенциальной поверхности среднего потенциала взаимодействия. Предельный угол полного зеркального отражения определяется из условия:

$$\sin \alpha_0 = n, \quad (2)$$

где $n = \sqrt{1 - \frac{u}{E}}$ — показатель преломления, определяемый так же как и для нейтронов, u — потенциальная энергия взаимодействия молекулы на эквипотенциальной поверхности, E — кинетическая энергия молекулы.

Движение паров в ультразвуковых капиллярах. Если

длина свободного пробега молекул пара $\bar{\lambda}$ много больше диаметра капилляра, то поток описывается известным уравнением Кнудсена. Однако, как было показано ранее, в капиллярах с радиусами меньше $0,1 \mu$ плотность потока пара воды при испарении в вакуум больше вычисленной по уравнению Кнудсена ⁽¹⁰⁾.

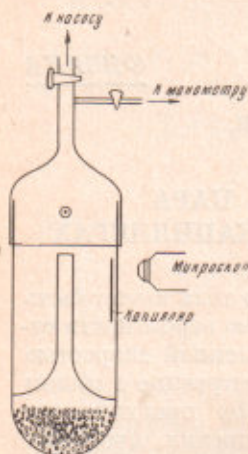


Рис. 1. Схема прибора для измерения скорости испарения жидкостей из узких капилляров в атмосферу с различным давлением воздуха

Если плотность паров и диаметр капилляра таковы, что молекулы, отразившись от стенки под углом, меньше предельного, испытывают следующее столкновение со стенкой без соударения с другими молекулами, то они снова отразятся зеркально и т. д. Если в обычных опытах по изучению распределения отраженных молекул от поверхности зеркально-отраженных молекул невозможно отделить от диффузно-отраженных, то в нашем случае происходит как бы выделение потока зеркально-отраженных молекул из общего потока, так как первые обладают значительно большей транспортной длиной пробега и на них падает основная часть расхода газа. Было найдено, что в свежевытянутых капиллярах при наличии адсорбционной пленки для паров воды $\alpha_0 = 5-7^\circ$. Для плотности потока пара теоретические расчеты привели к выражению:

$$i = \frac{\beta \bar{c}}{l} \ln \frac{p_0}{p}, \quad (3)$$

где i — плотность потока пара, p_0 , p — давление пара или газа на концах капилляра, l — длина капилляра, \bar{c} — средняя скорость молекул, $\beta = \alpha_0^2 m / 2\sqrt{2} \pi \sigma^2$, m — масса молекулы газа, σ — диаметр молекулы.

Применимость уравнения (3) была проверена в ⁽¹⁰⁾, однако предположению о влиянии зеркально-отраженных молекул на плотность потока желательнее дать дополнительное, еще более прямое доказательство. Для этого достаточно показать, что в присутствии нейтрального газа плотность потока резко уменьшается при определенном давлении этого газа, соответствующем длине пробега, при котором молекула, отразившись от стенки под углом, меньше предельного, сталкивается с молекулами другого газа в среднем раньше следующего соударения со стенкой.

Методика и результаты эксперимента. Измерялась скорость испарения воды из капилляра с радиусом 28μ в атмосферу с различным давлением воздуха. Методика измерения радиусов и наблюдения таких капилляров описана в ⁽¹¹⁾. Капилляр, запаянный с одного конца и заполненный водой, помещался в камеру (рис. 1), где при помощи форвакуумного насоса создавалось заданное давление воздуха. Для поддержания заданного давления водяного пара в камеру помещался силикагель. После опыта определялось количество содержащейся в нем воды и по изотерме адсорбции определялось давление пара. Изменение сверхмолекулярного режима на молекулярный должно происходить при длине пробега $\bar{\lambda}$ порядка $\bar{\lambda} = \frac{d}{\alpha_0}$, где d — диаметр капилляра, α_0 — предельный угол зеркального отражения в радианах.

Результаты эксперимента показаны на рис. 2 (для воды скорость испарения численно равна плотности потока пара в свободной от жидкости части капилляра).

Диаметр изучаемого капилляра меньше средней длины свободного пробега молекул воздуха даже при атмосферном давлении. Следовательно, механизм движения пара при испарении воды из такого капилляра будет в основном определяться столкновением молекул со стенками, т. е. должен реализоваться кнудсеновский режим течения.

На рис. 2 прямая 2 построена по уравнению Кнудсена для движения водяного пара с перепадом давления 17,5 мм рт. ст., соответствующим разности давления пара у мениска и в окружающей атмосфере. Как видно из рисунка, на скорость испарения наличие воздуха не оказывает влияния.

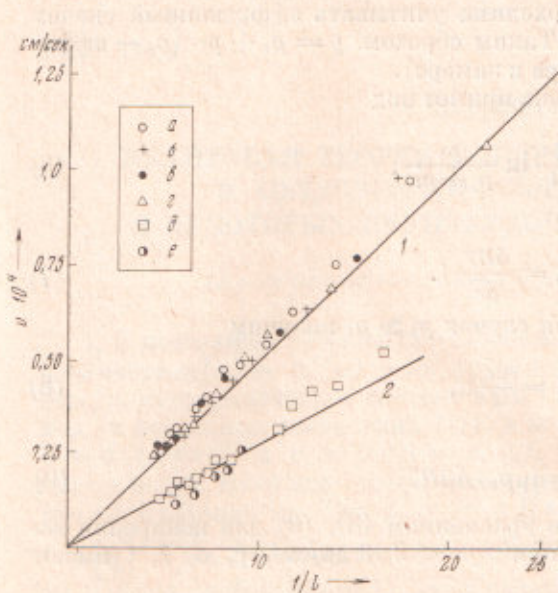


Рис. 2. Связь между скоростью испарения воды и обратной величиной глубины положения мениска в капилляре $r = 28 \mu$, $t = 20^\circ \text{C}$ (для воды скорость испарения численно равна плотности потока пара в свободной от жидкости части капилляра). 1 — при 0—150 мм рт. ст. Прямая — по уравнению (4). 2 — при 200—760 мм рт. ст. Прямая — по уравнению Кнудсена. а — вакуум, б — 150 мм, в — 20 мм, г — 60 мм, д — 760 мм, е — 200 мм рт. ст.

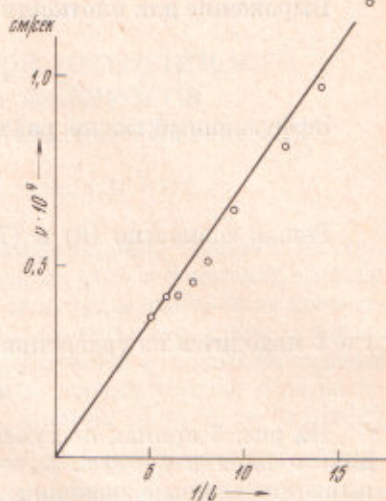


Рис. 3. Связь между скоростью испарения воды и обратной величиной глубины мениска r капилляре $r = 0,028 \text{ мм}$, $t = 10^\circ \text{C}$. Прямая построена по уравнениям (8), (9), т. е. для случая, когда упругость пара в камере много меньше эффузионного давления на выходе из капилляра

Однако при более низких давлениях воздуха в камере скорость испарения оказывается резко возросшей и также не зависит от давления воздуха в камере. Прямая 1 построена по уравнению (3) при $\beta = 3 \cdot 10^{-10}$, $\alpha_0 = 5^\circ$, $\sigma = 2,8 \text{ \AA}$.

Отсюда можно сделать следующий вывод. В достаточно узких капиллярах существует узкий интервал давлений воздуха, когда происходит изменение режима течения кнудсеновского на сверхмолекулярный. Плотность потока, определяемого этим режимом, также не зависит от давления воздуха.

Реализация того или иного режима определяется условиями:

$$\text{при } 1 < \bar{\lambda} / d < 1 / \alpha_0 \text{ — кнудсеновское течение,} \quad (4)$$

$$\text{при } \bar{\lambda} / d > 1 / \alpha_0 \text{ — режим сверхмолекулярный,} \quad (5)$$

где α_0 — предельный угол зеркального отражения.

Условия эти — приближенные, потому что режим зеркального отражения начинается при больших давлениях (меньших средних длинах свободного пробега), чем это определено выражением (2), так как у молекул, движущихся не в плоскостях центральных сечений и описывающих ломаную винтовую линию, расстояния между последовательными столкновениями со стенками будут меньше, чем у молекул, движущихся в плоскости центрального сечения. С другой стороны, многие молекулы, отражаясь под углом меньше α_0 и, следовательно, их пробег будет много больше.

В рассматриваемом случае по условию (5) зеркальное отражение должно было бы осуществляться при $\lambda > 3,1 \cdot 10^{-5}$ см ($p_a < 150$ мм рт. ст.) и в действительности реализуется при $\lambda > 2,5 \cdot 10^{-5}$ см ($p_a = 200$ мм рт. ст.), что является удовлетворительным совпадением.

При низких давлениях пара в окружающей атмосфере уравнение (3) неприменимо. В этом случае необходимо учитывать эффузионный скачок на выходе из канала капилляра. Таким образом, $p = p_a + p_1$ (p_a — эффузионный скачок, p_1 — давление пара в камере).

Выражение для плотности потока примет вид

$$i = \frac{\beta \bar{c}}{l} \ln \frac{p_0}{p_a + p_1}. \quad (6)$$

Эффузионный скачок равен

$$p_a = \frac{4RT}{\mu \bar{c}} i. \quad (7)$$

Решая совместно (6) и (7) для случая $p_a \gg p_1$, получим

$$i = \frac{\beta \bar{c}}{l} u, \quad (8)$$

где u находится из уравнения

$$ue^u = l \mu p_0 / 4 \beta RT. \quad (9)$$

На рис. 3 прямая построена по уравнениям (8), (9) для испарения водяного пара в вакуум. $p_a = 3$ дн/см²; $p_1 < 0,13$ дн/см², β , σ , λ , l имеют вышеприведенные значения.

Совпадение экспериментальных точек с теоретическими удовлетворительное.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 XII 1969

Серпуховское Высшее командно-инженерное училище
им. Ленинского комсомола
Серпухов, Моск. обл.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Г. Баранцев, Аэродинамика разреженных газов. Сборн. статей, 1, Л., 1963; 2, Л., 1967. ² M. Knudsen, Ann. Phys., 48, 1113 (1915). ³ R. W. Wood, Phil. Mag., 32, 3149 (1916). ⁴ F. Knauer, O. Stern, Zs. Phys., 53, 779 (1929). ⁵ J. Esterman, O. Stern, Zs. Phys., 61, 95 (1930). ⁶ P. S. Epstein, Phys. Rev., 23, 720 (1924). ⁷ F. C. Harbut, Recent Research in Molecular Beams, N. Y., 1959. ⁸ Н. Рамзей, Молекулярные пучки, ИЛ, 1960. ⁹ G. Comsa, J. Chem. Phys., 7, 3235 (1968). ¹⁰ Б. В. Дерягин, Н. Н. Федякин, Исследования в области поверхностных сил. Сборн. докл. на II конфер. по поверхностным силам, «Наука», 1964.