

14 - Статистическая механика жидкости, газа и плазмы. Молекулярная физика

Габышев Дмитрий Николаевич, н.с.

Тюмень, Тюменский государственный университет, институт экологической и сельскохозяйственной биологии

Дополнения к расчету скорости конденсационного роста микрокапель воды

e-mail: gabyshev-dmitrij@rambler.ru стр. 198

Дополнения к расчету скорости конденсационного роста микрокапель воды

Габышев Дмитрий Николаевич

Тюменский государственный университет

gabyshev-dmitrij@rambler.ru

При расчете скорости конденсационного роста капли воды принято опираться на классическую работу Дж. Максвелла [1]. Подробнее этот вопрос разбирался Н.А. Фуксом [2]. В простейшей модели сферическая капля находится в неограниченном пространстве, заполненном воздухом при постоянной температуре и влажности. Площадь поверхности $S(t)$ такой капли, как оказывается, растёт с постоянной скоростью $dS/dt = \text{const}$, в связи с чем производную \dot{S} принято называть скоростью конденсационного роста капли. Указанная модель роста капли претерпела множество модификаций для того или иного случая, в частности, когда капля мала и её размер сопоставим с длиной свободного пробега молекул в воздухе [3]. Хотелось бы отметить одну, по-видимому, не замеченную прежде деталь: исходное выражение (2.3) в [2] для массового потока конденсата I с учётом стефановского течения остаётся аналитически интегрируемым, даже если выражение эффективного коэффициента диффузии D_{eff} в знаменателе учитывает кинетический режим транспорта молекул [2, 3]:

$$D_{eff} = \frac{D}{R/(R+\langle\lambda\rangle)+D/(R\langle v\rangle\alpha)}, \quad (1)$$

где R — текущий радиус капли, D — обычный коэффициент диффузии водяного пара в воздухе при данной температуре, $\langle\lambda\rangle$ — длина свободного пробега молекулы водяного пара в воздухе, которая по величине близка к толщине слоя Кнудсена, окружающего каплю, $\langle v\rangle$ — четверть средней скорости молекул водяного пара, α — коэффициент конденсации, равный для воды около 0.04 и представляющий собою вероятность того, что молекула, движущаяся к поверхности конденсированной фазы, не отразится от неё [4]. После преобразования выражения массового потока I , интегрирования его по радиусу R и подстановки пределов интегрирования, как указано в [2], получаем выражение, которым определяется связь радиуса капли R со временем t :

$$\frac{D\Delta c}{\rho}(t - t_0) = F(R) - F(R_0) + \frac{D}{2\alpha\langle v\rangle}(R - R_0), \quad (2)$$

где ρ — плотность воды, Δc — разница абсолютной влажности вблизи и на удалении от капли, имеющая простейший вид $c_0 - c_\infty$, когда стефановское течение мало (при комнатной температуре), R_0 — начальный радиус капли в момент t_0 , в качестве которого может выступать радиус ядра конденсации или масштаб неоднородности при гетерогенной и гомогенной нуклеации, соответственно. Для удобства тут же обозначено громоздкое выражение, возникающее при интегрировании:

$$F(R) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{R^2}{3} \ln \left[\left(1 + \frac{\langle\lambda\rangle}{R} \right)^{\frac{R}{\langle\lambda\rangle}} \right] + \frac{R\langle\lambda\rangle}{3} \ln \left[\left(1 + \frac{R}{\langle\lambda\rangle} \right)^{\frac{\langle\lambda\rangle}{R}} \right] + \frac{R^2}{6} - \frac{R\langle\lambda\rangle}{3}. \quad (3)$$

Выражение (3) играет роль на малых масштабах, приводя к тому, что малая капля растёт медленнее, чем большая, причём функция (2), однозначно сопоставляющая каждому значению радиуса R свой момент времени $t(R)$, записывается аналитически точно. Сгруппировав в (2) слагаемые с R^2 , можно явно ввести площадь $S = 4\pi R^2$. После дифференцирования получаем выражение для скорости \dot{S} :

$$\dot{S} = \frac{8\pi D\Delta c}{\rho} - \frac{8\pi}{3} \frac{\langle\lambda\rangle^2}{R+\langle\lambda\rangle} - 8\pi \left(\frac{D}{2\alpha\langle v\rangle} - \frac{\langle\lambda\rangle}{3} \right) \dot{R}. \quad (4)$$

В нём присутствует производная \dot{R} , которая выражается из (2) с помощью аппарата обратных функций:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D\Delta c}{\rho} \left\{ \frac{4R}{3} + \frac{D}{2\alpha\langle v\rangle} \right\}^{-1}. \quad (5)$$

Отсюда следует, что скорость роста (4) является функцией только радиуса $\dot{S}(R)$. Радиус же связан со временем через уравнение (2). Таким образом, (2) и (4) образуют систему уравнений с двумя неизвестными t и \dot{S} , где R выступает связующим параметром. На это и хотелось указать в настоящих тезисах. Отметим, что фактор $D/2\alpha\langle v\rangle$ в (4) довольно мал, и для жидкой воды 0...100°C при атмосферном давлении он меняется монотонно в диапазоне 1.9...2.9 мкм. Когда капля становится велика $\langle\lambda\rangle/R \rightarrow 0$, при $R \gg D/2\alpha\langle v\rangle$ выражения (1)-(5) приводят к обычному классическому случаю крупной капли, изложенному в монографии [2].

Второй момент, который хотелось бы осветить, это особенность влияния электрического поля на скорость конденсационного роста капли. То, что такое влияние существует, не вызывает никаких сомнений [5, 6]. В недавних работах [7, 8] расчётная молекулярно-кинетическая модель сопоставлялась с экспериментальными данными по каплям в левитирующем состоянии. Два основных вывода работ [7, 8] гласили следующее. Во-первых, абсолютная скорость роста капель во влажном воздухе тем больше, чем

сильнее напряжённость электрического поля E , причём эта зависимость линейная. Во-вторых, чем выше температура, тем ниже относительный вклад электро-конденсации в рост капли, поскольку с температурой возрастает хаотическое движение молекулярных диполей. Покажем, что к тем же выводам можно прийти из простых рассуждений. Опираясь станем на термодинамический подход, основы которого изложены в известном учебнике [9]. Максимум свободной энергии Гиббса $\partial G / \partial R = 0$ даёт выражение для влажности вблизи искривлённой поверхности (известное уравнение Томсона-Кельвина). В работе [10] при вычислении энергии Гиббса было предложено учитывать двойной электрический слой, окружающий каплю, и её заряд. В работе [11] говорится, что если имеется внешнее электрическое поле, то энергия Гиббса должна включать в себя его плотность энергии. Строго говоря, нужно учитывать также, что капля воды во внешнем электрическом поле поляризуется, и плотность энергии оказывается различной в разных точках поверхности капли [12], поэтому для расчета энергии Гиббса необходимо интегрирование локальных значений по всем точкам поверхности. Однако здесь мы пренебрежём поляризацией капли для улучшения наглядности. Типичный собственный заряд микрокапли радиусом ~ 10 мкм составляет несколько сотен элементарных зарядов [12] и на поверхности капли создаёт напряжённость на 2-3 порядка ниже, чем наличествует внутри кучево-дождевых облаков (~ 100 кВ/м). В связи с этим собственным зарядом капли можно пренебречь. Наконец, пренебрежём капиллярным членом $2\sigma / R$ в формуле Кельвина (σ — коэффициент поверхностного натяжения), что возможно, если выбрать достаточно крупную каплю. В конечном итоге формула Кельвина примет вид

$$\ln \frac{c_0}{c_\infty} = -\frac{M}{RT\rho} \frac{\varepsilon_0}{2} \left(E + \frac{\zeta}{\delta} \right)^2. \quad (6)$$

где M — молярная масса водяного пара, T — абсолютная температура, ε_0 — электрическая постоянная, $\zeta = 0.3$ В — электрокинетический потенциал в диффузионном слое, окружающем каплю, δ — толщина диффузионного слоя (превышает толщину слоя Штерна, который состоит из нескольких молекулярных слоёв). Напряжённость в диффузионном слое намного выше, чем внешнее поле $\zeta/\delta \gg E$, поэтому можно приближённо записать:

$$\frac{\Delta c}{c_\infty} \approx -\frac{\varepsilon_0 M}{2 RT\rho} \left(\frac{\zeta}{\delta} \right)^2 \left[1 + 2E \frac{\delta}{\zeta} \right]. \quad (7)$$

Из выражения (7) напрямую видна прямая пропорциональная зависимость поправки к концентрации Δc от напряжённости E и обратная пропорциональная зависимость от абсолютной температуры T , замеченные в [7, 8]:

$$\Delta c \propto E, \quad \Delta c \propto \frac{1}{T}. \quad (8)$$

Неожиданный факт связи эффективной влажности воздуха с величиной электрического поля был замечен в работе [5], где авторы обратили внимание на связь интенсивности зародышеобразования с напряжённостью электрического поля, которое понижало критический радиус зародыша. В принципе, подобно электрическому полю, к изменению скорости роста должно вести наличие растворённого в воде вещества, например, соли [13, 14]. Математически это выражается поправкой Рауля в теории Кёлера [15], которая, когда мала, приводит к линейной зависимости парциального давления водяного пара от концентрации растворённого вещества.

Таким образом, многие факторы могут влиять на скорость конденсационного роста капли. Здесь предложены две поправки: первая играет роль при малых размерах капель, а вторая работает, когда имеется достаточно сильное внешнее поле. Поведение обеих поправок согласуется с тенденциями, наблюдаемыми в предшествующих исследованиях [3, 5, 8].

Исследование при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (МК-332.2022.1.2) и Министерства науки и высшего образования РФ (FEWZ-2023-0002).

Список публикаций:

- [1] Фукс Н.А. *Испарение и рост капель в газообразной среде*. Москва: Изд-во АН СССР, 1958.
- [2] Maxwell J.C. *Theory of the Wet Bulb Thermometer*. Sci. Papers of J. C. Maxwell. Cambridge: University Press., 1890. V. 2. P. 636.
- [3] Jakubczyk D. et al. // *Acta Physica Polonica A*. 2012. V. 122. No. 4. P. 709. DOI: 10.12693/APhysPolA.122.709
- [4] Козырев А.В., Ситников А.Г. // *УФН*. 2001. Т. 171. №7. С. 765. DOI: 10.3367/UFNr.0171.200107c.0765
- [5] Singh N., Kumar A. // *Indian J. Radio & Space Phys.* 2003. V. 32. P. 379.
- [6] Singh N., Singh D. // *Indian J. Radio & Space Phys.* 2004. V. 33. P. 43.
- [7] Gabyshev D.N. et al. // *J. Aerosol Sci.* 2019. V. 135. P. 103. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2019.06.002
- [8] Gabyshev D.N. et al. // *Aerosol Sci. Technol.* 2020. V. 54. P. 1556. DOI: 10.1080/02786826.2020.1804522
- [9] Леонтович М.А. *Введение в термодинамику. Статистическая физика*. Наука: Москва, 1983. С. 136–140.
- [10] Das Gupta N.N., Ghosh S.K. // *Rev. Mod. Phys.* 1946. V. 18. P. 225. DOI: 10.1103/RevModPhys.18.225
- [11] Butt H.-J. et al. // *Phys. Rev. E*. 2011. V. 83. P. 061604. DOI: 10.1103/PhysRevE.83.061604
- [12] Pruppacher H.R., Klett J.D. *Microphysics of clouds and precipitation*. Springer, 2010. P. 799.
- [13] Maruyama Y., Hasegawa K. // *RSC Adv.* 2020. V. 10. P. 1870. DOI: 10.1039/C9RA09395H
- [14] Fedorets A.A. et al. // *Int. J. Thermal Sci.* 2023. V. 188. P. 108222. DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2023.108222
- [15] Köhler, H. // *Trans. Faraday Soc.* 1936. V. 32. P. 1152. DOI: 10.1039/TF9363201152

