

Конденсация на ядрах смешанного состава, содержащих растворимый и нерастворимый компонент

А.К. Щекин, А.П. Гринин, Ф.М. Куни

В условиях земной атмосферы ядра конденсации наряду с растворимым компонентом часто содержат и нерастворимую часть [1]. Это довольно типично для ядер антропогенного и морского происхождения, основой которых послужили твердые нерастворимые частицы дымов или почв. Опираясь на подход, изложенный в [2], исследуем роли, которые могут играть в термодинамике безбарьерной и кинетике барьерной конденсации растворимый и нерастворимый компонент ядра.

Как и в [2] будем предполагать, что нерастворимый остаток ядра радиуса R_{nn} формируют v_{nn} молекул вещества с практически нулевой растворимостью в конденсате, так что $v_{nn} = (4\pi/3v_{nn})R_{nn}^3$, где v_{nn} – молекулярный объём в нерастворимом остатке ядра. Число молекул растворимого компонента ядра обозначим как v_{ns} . Если $v_{ns} \gg v_{nn}$, то описание сводится к описанию конденсации на однокомпонентном растворимом ядре [1-3]. Ниже будем предполагать $v_{ns} \leq v_{nn}$.

В предположении разбавленности раствора в капле в области полного растворения поверхностно-инактивного растворимого компонента ядра для химического потенциала конденсата b_v (отсчитанного от значения при равновесии с плоской границей раздела жидкость-пар и выраженного в единицах $k_B T$, где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура) как функции числа молекул конденсата v имеем

$$b_v = -v_{ns}/v + 2\gamma v^\alpha / Rk_B T, \quad (1)$$

где связь между радиусом R капли и числом v задаётся соотношением $v = (4\pi/3v^\alpha)(R^3 - R_{nn}^3)$, v^α – молекулярный объём чистого растворителя (т.е. конденсата), а поверхностное натяжение капли γ практически совпадает с поверхностным натяжением капли из чистого конденсата (наряду с γ будем

использовать безразмерную величину $a \equiv 4\pi(3v^\alpha/4\pi)^{2/3}/k_B T$. Координата R_0 максимума химического потенциала b_v на оси R определится из (1) как решение уравнения

$$R_0(1 - R_{nn}^3/R_0^3) = 3(3v^\alpha/4\pi)^{1/3}(v_{ns}/2a)^{1/2}. \quad (2)$$

При выполнении сильного неравенства

$$(v^\alpha/v_{nn})(9v_{ns}/2a)^{3/2} \gg v_{nn} \quad (3)$$

получаем $R_0 = 3(3v^\alpha/4\pi)^{1/3}(v_{ns}/2a)^{1/2}$ и $R_0 \gg R_{nn}$. Как известно, максимум химического потенциала b_v определяет пороговое значение химического потенциала пара, начиная с которого зарождение капель на соответствующих ядрах происходит безбарьерно. Видно, что в рассматриваемом случае это пороговое значение b_{th} равно

$$b_{th} = 2(2a)^{3/2}/27v_{ns}^{1/2}. \quad (4)$$

Нетрудно заметить, что сильное неравенство (3) совместимо с условием $v_{ns} \leq v_{nn}$, если v_{ns} удовлетворяет условию

$$v_{ns}^{1/2} \gg (v_{nn}/v^\alpha)(2a/9)^{3/2}. \quad (5)$$

Легко проверить, что при выполнении этого условия концентрация раствора $v_{ns}/v|_{R=R_0}$ в капле, соответствующей максимуму химического потенциала конденсата, будет много меньше единицы, как то и предполагалось при использовании соотношения (1) для нахождения максимума b_v .

Достаточным условием применимости термодинамики нуклеации при полном растворении растворимого компонента ядра с начальным радиусом R_n в капле будет [2,3]:

$$x_{ns} > 2\gamma v^\alpha / R_n k_B T, \quad (6)$$

где x_{ns} есть концентрация насыщения растворимого компонента ядра в конденсате (т.е. растворимость). При выполнении условий (5) и (6) термодинамика и кинетика нуклеации на ядрах, содержащих нерастворимый компонент, будет описываться так же, как и на полностью растворимых ядрах [2] с тем лишь различием, что во всех соотношениях вместо полного числа молекул в ядре v_n следует подставить число молекул растворимого компонента v_{ns} .

С уменьшением v_{ns} или увеличением v_{nn} при соблюдении (6) возникнет ситуация, когда будет выполнено противоположное к (3) сильное неравенство

$$(v^\alpha/v_{nn})^{1/3}(v_{ns}/2a)^{1/2} \ll v_{nn}^{1/3}. \quad (7)$$

В этом случае получаем из (2), что $R_0 = R_{nn} + (3v^\alpha/4\pi)^{1/3}(v_{ns}/2a)^{1/2}$ и $R_0 \approx R_{nn}$. Для концентрации раствора в капле, соответствующей максимуму химического потенциала конденсата, находим $v_{ns}/v|_{R=R_0} = (v^\alpha/v_{nn})^{2/3}(2a/9)^{1/2}v_{ns}^{1/2}/v_{nn}^{2/3} \ll 1$, что оправдывает использование соотношения (1). При выполнении (7) величину максимума химического потенциала конденсата, а, следовательно, и пороговое значение b_{th} можно тогда с хорошей точностью записать как

$$b_{th} = 2\gamma v^\alpha / R_{nn} k_B T. \quad (9)$$

Соотношение (9) будет иметь место даже если поверхность нерастворимого остатка ядра не является хорошо смачиваемой. Таким образом, при относительно небольшом количестве молекул v_{ns} растворимый компонент может обеспечить эффективную смачиваемость ядер конденсации с нерастворимым остатком и возможность безбарьерной нуклеации на таких ядрах. При описании кинетики барьерной нуклеации при малом количестве молекул растворимого компонента уже потребуется включение в рассмотрение расклинивающего давления пленки раствора на ядре.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобразования России Е00-3.2-116.

Литература

1. Dufour L., Defay R. Thermodynamics of Clouds (New York and London: Academic Press, 1963).
2. Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П. Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара. УФН, 2001, т.171, №4, с.345-385

3. **Щекин А.К., Русанов А.И., Куни Ф.М.** Термодинамика конденсации при образовании пленки на растворимом ядре. Коллоидный журн, 1993, т.55, №5, с.185-193
-

НИИ физики СПбГУ им. В.А. Фока