

УДК 539.1.043, 539.12.04

КОНДЕНСАЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ. КЛАССИЧЕСКИЙ И КВАНТОВЫЙ ПОДХОДЫ

Хлопков А.Ю.

*Московский физико-технический институт (государственный университет),
Долгопрудный, e-mail: khlopkov@falt.ru*

Одной из наиболее сложных и до конца не решенных задач в теории образования новой фазы является процесс образования начальных ядер конденсации. Эти ядра могут иметь небольшой размер и состоять всего из нескольких молекул, называемых кластерами тел, жидкостей и газов и называемая микрокластером. Микрокластеры представляют собой мельчайшие агрегаты, включающие от двух до нескольких сотен и более атомов. Современные квантово-химические методы позволяют найти моменты инерции, частоты внутримолекулярных и межмолекулярных колебаний в кластерах, а также энергию их диссоциации. На основании этих расчетов оказывается возможным найти все термодинамические, а также кинетические характеристики кластеров. В работе произведено сравнение двух теорий для нахождения скорости зародышеобразования воды – классической и квантово-механической.

Ключевые слова: кластеры, зародышеобразование, конденсация, термодинамика натурального газа, взаимодействие молекул, классический и квантовый подходы

WATER VAPOR CONDENSATION. CLASSICAL AND QUANTUM APPROACH

Khlopkov A.Y.

Moscow Institute of Physics and Technology (State University), Dolgoprudny, e-mail: khlopkov@falt.ru

Formation process of condensation's initial nucleuses is one of the most difficult and incompletely determinate problems in new phase formation theory. These nucleuses are able to have a small size and consist only of some molecules, called "clusters" or micro-cluster. Micro-cluster is the smallest units included from two to hundred and more atoms. Modern quantum-chemical methods let to find an inertia moment, frequencies of intermolecular and intermolecular oscillations in the clusters and their dissociation energy. On the basis of these calculations it's possible to calculate all the thermodynamic and also kinetic characteristics of the clusters. The clustered method underlies in thermodynamic of natural gas components. In this paper compared the two theories in order to find the nucleation rate of water- the classical and quantum mechanical.

Keywords: clusters, nucleation, condensation, thermodynamics of natural gas, classical and quantum views, molecular collisions

Одной из наиболее сложных и до конца не решенных задач в теории образования новой фазы является процесс образования начальных ядер конденсации. Эти ядра могут иметь небольшой размер и состоять всего из нескольких молекул, называемых кластерами тел, жидкостей и газов и называемая микрокластером. Микрокластеры представляют собой мельчайшие агрегаты, включающие от двух до нескольких сотен и более атомов. Современные квантово-химические методы позволяют найти моменты инерции, частоты внутримолекулярных и межмолекулярных колебаний в кластерах, а также энергию их диссоциации. На основании этих расчетов оказывается возможным найти все термодинамические, а также кинетические характеристики кластеров. В термодинамику компонент природного газа, в том числе воды и паров воды, положен кластерный подход.

Вычисление скорости зародышеобразования кластеров воды по классической теории

Классическая теория зародышеобразования создана еще в 30-е годы и опирает-

ся на два основных приближения: модель Сцилларда и жидкокапельную модель. В модели Сцилларда предполагается, что перенасыщенный пар состоит из смеси пара мономеров и кластеров, содержащих различное число молекул. Кластеры могут расти, и испаряться, присоединяя при этом или теряя только одну молекулу. В рамках этой модели можно получить для скорости стационарного изометрического зародышеобразования компактное выражение

$$J_0 = \frac{n_1 \beta_1}{\left(1 + \sum_{g=2}^{g_*-1} \prod_{i=2}^g \frac{\alpha_i}{\beta_i} \right)}, \quad (1)$$

где n_1 – концентрация мономеров (предполагается, что пар мономеров не истощается в процессе конденсации); β_i – скорость присоединения молекулы к кластеру; α_i – скорость испарения; g_* – критический размер зародыша. Используя далее капельную модель, т.е. предполагая, что кластеры сфери-

ческие и однородные, получим для скорости нуклеации выражение

$$J_0 = an_1^2 v \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m}} B \exp \left[-\frac{16\pi v^2}{3(\ln S)^2} \left(\frac{\gamma}{kT} \right)^3 \right],$$

где a – коэффициент прилипания; v – объем одной молекулы жидкости; γ – поверхностное натяжение; $S = \frac{P}{P_\infty}$ – пересыщение; B – поправка Варнарда, которая возникает при последовательном кинетическом подходе и которая отсутствует при расчете из классических термодинамических соображений,

т.е. при вычислении работы, необходимой для создания зародыша размера g . Поверхностное натяжение для кластеров воды малых размеров было вычислено с большой точностью в работе [1] (рис. 1). Данные результаты были сделаны по расчету размера кластера по точным координатам атомов в кластере. Отсюда видно, что реальное поверхностное натяжение кластеров малых размеров на 30–50% меньше, чем для обычных капель жидкости. g_* – в этом случае для рассматриваемых температур $T = 230$ – 250 К получается порядка 3, в то время как по классической теории $g_* \sim 5$, для данных температур.

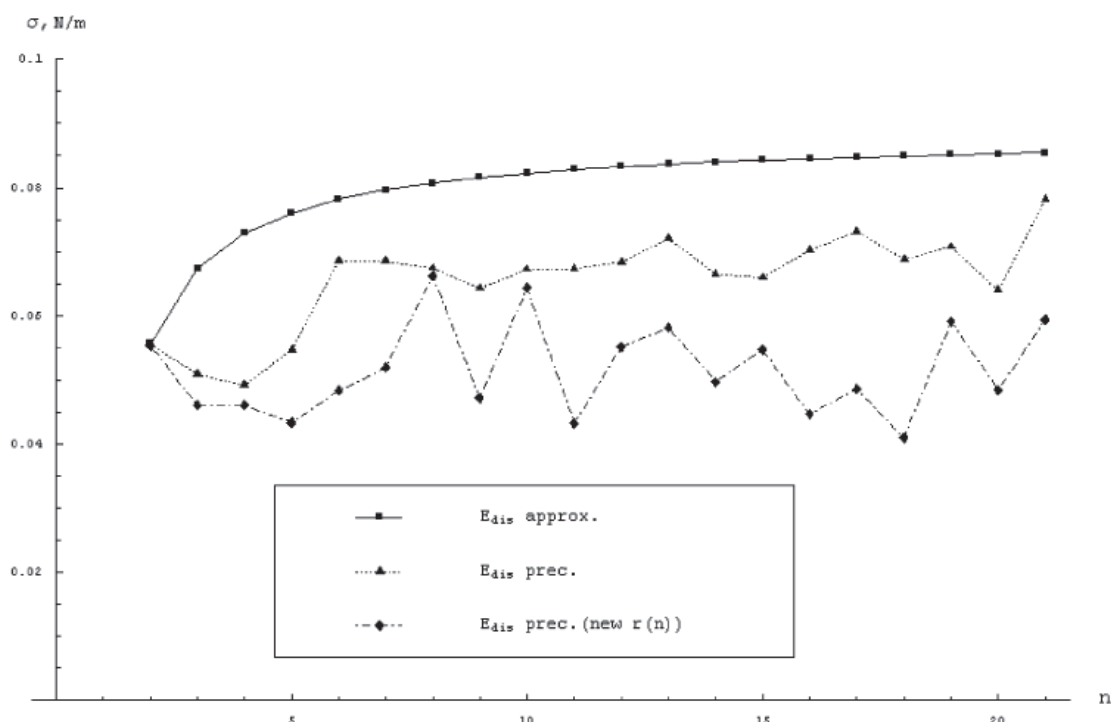


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от размера кластера

Выражение (1) переходит в

$$J = \frac{n_1 \beta_1}{\left(1 + \sum_{g=2}^{g_*-1} \sigma_g \right)},$$

где

$$\sigma_g \equiv \prod_{j=2}^g \frac{\alpha_j}{\beta_j} = \exp \left(-\frac{(g-1)f(g_*) - \sum_{j=2}^g f(j)}{kT} \right).$$

Для функции $f(g)$ была взята зависимость, полученная методом молекулярной динамики в эксперименте [6]. В классической теории нуклеации скорость испарения кластера, содержащего g молекул,

$$\alpha_g = S_g v_\infty \exp\left(-\frac{\Delta S_g \gamma}{kT}\right),$$

где $S_g = 4\pi\left(\frac{3v}{4\pi}\right)^{2/3} g^{2/3}$ – площадь поверхности кластера, состоящего из g – молекул; v – объем одной молекулы (мономера), и тогда

$$\Delta S_g = S_g - S_{g-1} \approx \frac{2}{3} 4\pi\left(\frac{3v}{4\pi}\right)^{2/3} g^{-1/3} - \text{из-}$$

менение поверхности за счет испарения одной молекулы.

$$v_\infty = A \cdot \exp\left(\frac{-E_\infty}{kT}\right) - \text{скорость испарения}$$

с единицы площади плоской границы раздела; E_∞ – теплота испарения с плоскости.

В классической теории нуклеации скорость роста зародышей β_g выражают через число столкновений с мономерами в единицу времени:

$$\beta_g = a S_g n_1 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}},$$

где a – коэффициент прилипания, величина неопределенная и может лежать от 0,01 до 1.

На основе вышеприведенных данных была вычислена скорость зародышеобразования для жидкокапельной модели с по-

правкой Варнарда (2) (рис. 2). Полученные данные были сравнены с последними экспериментальными данными работы [5]. Как видно, классический подход к теории зародышеобразования не дает удовлетворительных результатов. Далее будет использован и продемонстрирован квантово-механический подход для расчета скорости зародышеобразования.

Вычисление скорости зародышеобразования кластеров воды по квантово-механической теории

Рассмотрим систему, состоящую из газозафазных молекул A_1 конденсирующегося вещества (мономеров) и молекулярных агрегатов A_n (кластеров), состоящих из двух и более молекул: $n \geq 2$. Кластер A_n размерности n обладает энергией диссоциации (разрыва связи) E_n , тремя моментами инерции $I_A(n)$, $I_B(n)$, $I_C(n)$, а также $3nl - 6$ колебательными степенями свободы, из которых $(3l - 6)n$ относятся к внутримолекулярным, а $(6n - 6)$ – к межмолекулярным колебаниям (l – число атомов в мономере).

Рассмотрим сначала упрощенную модель кластеризации, предполагая, что рост кластеров происходит за счет присоединения к ним одиночного мономера молекулы-ассоциации, а их разрушение происходит через промежуточную стадию – образование и распад активированного комплекса [2]. Опуская стадию активированного комплекса, учитывая только конечный продукт реакции, цепочка элементарных процессов образования и гибели кластеров A_n может быть записана в суммарном виде:

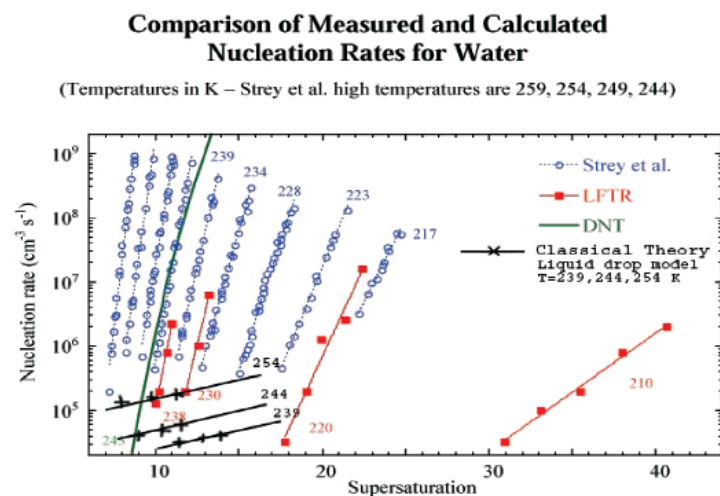
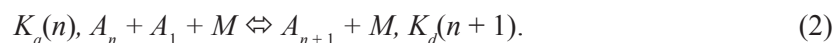


Рис. 2. Скорость зародышеобразования по классической теории (жидкокапельная модель)

Здесь M – любая молекула или кластер газовой фазы; $K_a(n)$ и $K_d(n+1)$ – константы скоростей прямых и обратных реакций; $K_a(n)$ – константа скорости присоединения мономера к кластеру A_n , а $K_d(n+1)$ – константа скорости диссоциации кластера A_{n+1} на кластер A_n и мономер.

Для концентрации N_n кластеров вида A_n на основе (2) можно записать уравнение изменения их со временем в виде [2]:

$$\frac{dN_n}{dt} = J_{n-1} - J_n, \quad (3)$$

где $J_n = N_n N_1 M K_a(n) - N_{n+1} M K_d(n+1)$.

Здесь J_n – поток кластеров в пространстве числа мономеров в них, т.е. число кластеров, переходящих в единицу времени из точки n в точку $n+1$.

В условиях термодинамического равновесия скорости прямых и обратных реакций $K_a(n)$, $K_d(n+1)$ связаны через константу равновесия:

$$K_n = \frac{K_a(n)}{K_d(n+1)} = \frac{N_{n+1}}{N_n N_1} = \frac{P_{n+1}}{P_n P_1} kT = K_p kT.$$

Здесь $P_i = \alpha_i P$, $\alpha_i = \frac{N_i}{N}$ – парциальное давление и мольная доля компонента i ;

$K_p = \frac{P_{n+1}}{P_n P_1}$ – константа равновесия реакции

(2), выраженная в терминах парциального давления компонентов ($[K_p] = \text{атм}^{-1}$). Расчет константы скорости диссоциации кластера основан на теории мономолекулярных реакций РРКМ [4], здесь приведен только окончательный результат:

$$K_d = \frac{L Q_1^+ \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right)}{h Q_1 Q_2} \int_{E^+=0}^{\infty} \frac{\left[\sum_{E_{vr}^+=0}^{E^+} P(E_{vr}^+) \right] \exp\left(\frac{-E^+}{kT}\right) dE^+}{1 + k_a(E_0 + E^+)/k_2[M]},$$

где $E^* = E^+ + E_0$;

$$k_a(E_0 + E^+) = \frac{L Q_1^+}{h Q_1 N^*(E_0 + E^+)} \sum_{E_{vr}^+=0}^{E^+} P(E_{vr}^+),$$

здесь L – число путей, эквивалентных в смысле энергетики (например, $L = 2$ для

$$N_{1eq} = \frac{K_d(\infty)}{K_a(\infty)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{Q_1 Q_{n-1}}{Q_n} \frac{1}{P_1^0 V} = \lim_{n \rightarrow \infty} [K_p(n) kT]^{-1};$$

$$N_{1eq} = 5,6757 \cdot 10^{71} \frac{T^3 A_1^{3/2}}{\sigma_1} \sqrt{I_a(1) I_b(1) I_c(1)} \left(1 - \exp\left(-\frac{\bar{\theta}}{T}\right) \right)^6 \exp\left(-\frac{E_{dis}(\infty)}{kT}\right),$$

где $E_{dis}(\infty)$ – энергия отрыва мономера от кластера бесконечно большого размера, «средне-статистическая» характеристическая колебательная температура кластера размера $n - \bar{\theta}_n$ определяется из следующего соотношения:

$$\left(1 - e^{-\frac{\bar{\theta}_n}{T}} \right)^{6n-6} = \prod_{i=1}^{6n-6} \left(1 - e^{-\frac{\theta_i(n)}{T}} \right).$$

диссоциации H_2O на H и OH); Q_1 и Q_1^+ – статистические суммы для вращений в молекуле и активированном комплексе соответственно (в расчетах принималось $\frac{Q_1^+}{Q_1} = 1$);

Q_2 – полная (колебательная и вращательная) статистическая сумма для диссоциирующей

молекулы; $\left[\sum_{E_{vr}^+=0}^{E^+} P(E_{vr}^+) \right]$ – количество коле-

бательно-вращательных состояний активированного комплекса в интервале энергий $[0, E^+]$; N^* – плотность колебательно-вращательных уровней реагента. Число состояний активизированных комплексов и плотность энергии молекул реагента малых размеров подсчитывались путем прямого пересчета (для этого все частоты нормальных колебаний были разбиты на 9 групп). Для больших кластеров использовалось аналитическое приближение Виттена – Рабиновича [4]. Константа образования кластера $K_a(n)$ определялась через константу диссоциации $K_d(n+1)$ и константу равновесия K_n . В квазиравновесных условиях $dN_n/dt = 0$, следовательно, J не зависит от n , так как согласно (3) $J_n = J_{n-1} = J_0$ для любого n . В этом случае

$$J_0 = N_n N_1 M K_a(n) - N_{n+1} M K_d(n+1).$$

В равновесных условиях, когда скорости любых прямых и обратных процессов уравновешиваются

$$0 = N_n^0 N_1^0 K_a(n) - N_{n+1}^0 K_d(n+1).$$

Здесь N_n^0 – квазиравновесная функция распределения в отсутствии потока ($J_0 = 0$)

и решение $N_n^0 = N_1^0 \prod_{j=2}^n \frac{K_a(j)}{K_d(j+1)}$; $S = \frac{N_1^0}{N_{1eq}}$ –

пересыщение. Здесь N_1^0 – числовая плот-

ность мономеров; N_{1eq} – равновесная числовая плотность мономеров над кластерами предельно большого размера.

Квазиравновесное распределение принимает вид

$$N_n^0 = N_1^0 \exp \left\{ -\frac{\Delta E}{kT} (n-1)^\alpha + (n-1) \ln S \right\} \cdot n^{3/2} \left(1 - \exp \left(-\frac{\bar{\theta}}{T} \right) \right)^{6(n-1)} \prod_{j=2}^n \left(\frac{R_j}{R_{j-1}} \right) \cdot \left(\frac{V_{j-1}}{V_j} \right) \cdot \left(\frac{\sigma_{j-1}}{\sigma_j} \right).$$

Здесь $\Delta E = E_{dis}(\infty) - E_{dis}(2)$; $E_{dis}(\infty)$ – энергия отрыва мономера от кластера бесконечно большого размера; $E_{dis}(2)$ – энергия диссоциации димера; $\alpha \in (0, 1)$ – параметр [2]. В работе [2] было получено выражение для квазиравновесного распределения кластеров, содержащих n мономеров вида

$$N_n^0 = N_1^0 \exp \left\{ -\frac{\Delta E}{kT} (n-1)^\alpha + (n-1) \ln S \right\},$$

полностью совпадающее с выражением, полученным в приближении жидко-капельной модели классической теории конденсации, если

$$E_{dis}(n+1) = E_{dis}(\infty) - 4\pi\sigma(r_{n+1}^2 - r_n^2)$$

и $\alpha = 2/3$, где r_n , σ – радиус и поверхностное натяжение.

Выражение (2) отличается от классического и выражения работы [2] явным учетом структуры и энергетических характеристик межмолекулярных квантовых движений в кластере размерности n .

Статистическая сумма идеального газа с внутренними степенями свободы, состоящего из N неразличимых идентичных частиц – кластеров размерности n , равна [3]:

$$Z_n = \frac{1}{N!} Q_n^N.$$

Таким образом, для одного моля кластеров размерности n

$$\ln(Z_n) = N_A \ln \left[1,4949 \cdot 10^{77} \frac{M_1^{3/2} T^4 n^{3/2} R_n}{\sigma_n P V_n} g_e (2S_1 + 1)^n \exp \left(\frac{-U_n - \frac{k}{2} \sum_{s=1}^{6n-6} \theta_s(n)}{kT} \right) \right], \quad (4)$$

где N_A – число Авогадро; M_1 – масса мономера; g_e – вырождение электронного уровня кластера; S_1 – ядерный спин мономера.

Знание Z_n позволяет вычислить все необходимые термодинамические функции для одного моля кластеров размерности n [3]. В квазиравновесном приближении приращение свободной энергии Гиббса может быть приведено к виду

$$\Delta G_{n,n-1}^0 = -RT \ln \left[\frac{P_1^0}{P_1} S \left(\frac{\sigma_{n-1}}{\sigma_n} \right) \left(\frac{n}{n-1} \right)^{3/2} \frac{R_n}{R_{n-1}} \frac{V_{n-1}}{V_n} \exp \left(\frac{E_{dis}(n)}{kT} \right) \left(1 - \exp \left(-\frac{\bar{\theta}}{T} \right) \right)^6 \right],$$

Comparison of Measured and Calculated Nucleation Rates for Water

(Temperatures in K – Strey et al. high temperatures are 259, 254, 249, 244)

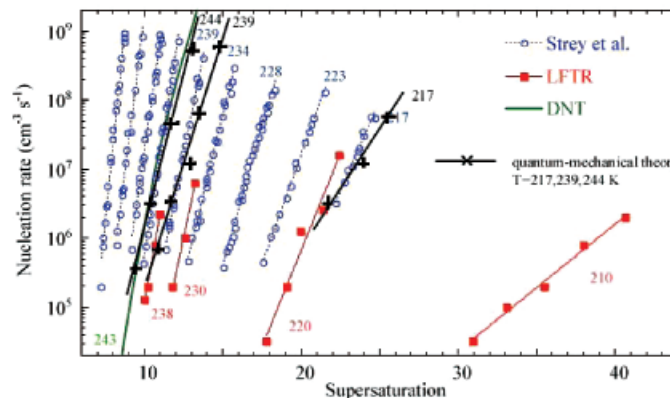


Рис. 3. Скорость зародышеобразования по квантово-механической теории для различных T (217, 239, 244, K)

Решение неоднородной системы в квазистационарном приближении ищется в виде [7]:

$$N_n = C_n N_n^0,$$

где N_n^0 – квазиравновесное распределение кластеров по размерам при ($J_0 = 0$).

Решение неоднородной системы в случае ($J_0 \neq 0$) имеет вид

$$N_n = N_n^0 \left(1 - J_0 \sum_{j=1}^{n-1} \frac{1}{N_1 N_j^0 K_a(j)} \right),$$

$$\text{где } J_0 = \left(\sum_{j=1}^n \frac{1}{N_1 N_j^0 K_a(j)} \right)^{-1}.$$

При известных константах ассоциации и диссоциации кластеров находится квазиравновесное решение N_j^0 и вычисляется число зародышей в единице объема, переходящих в единицу времени из точки n (кластера размерности n) в точку $n + 1$ (кластера размерности $n + 1$) для системы с плотностью мономеров N_1 .

Числовая плотность кластеров в стационарном состоянии меньше соответствующей числовой плотности в квазиравновесном состоянии. Уменьшение числовой плотности кластеров в стационарном состоянии по сравнению с квазиравновесным тем больше, чем больше его размер n .

Для подсчета J_0 была использована компьютерная программа работы [1]. Как видно из рис. 3, при использовании данного квантово-механического подхода получается результат близкий к экспериментальному, что подтверждает необходимость использования данного подхода. Далее будет продемонстрирован квантово-механический подход для вычисления термодинамических функций кластеров воды.

Выводы

Было произведено сравнение двух теорий для нахождения скорости зародышеобразования воды – классической и квантово-механической. Основная проблема в определении скорости зародышеобразования в классической теории конденсации, как было выявлено в работах многих авторов, сводится к тому, что необходимо с большой точностью описывать поверхностное натяжение γ , которое вносит большой вклад в саму скорость. Классическая жидкокапельная модель не может дать точной величины γ для малых частиц, вследствие чего возникает расхождение с экспериментом. То есть для малых кластеров понятие γ теряет смысл. Были проведены расчеты энергий и теплоемкостей различных кластеров при различных температурах и давлениях, их вклад в общую теплоемкость системы.

В итоге получается, что для корректного описания термодинамических функций вещества, в частности воды и ее паров, необходимо учитывать вклад кластеров в общие свойства системы. В частности, ярко выражено отличие теплоемкости мономера воды и теплоемкости воды с учетом вклада димеров, тримеров и тетрамеров. Для исследования свойств кластеров и их влияния на окружающую среду необходимо привлечение квантово-механических представлений. Кроме того, развитие теории кластеров поможет лучше освоить технологию добычи клатратов метана – потенциального источника энергии в будущем.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 14-07-00564-а).

Список литературы

1. Артюхин А.С., Егоров Б.В., Забабурин Е.А., Кошечев А.В., Маркачев Ю.Е., Плеханов Е.А., Уфимцев И.С., Хлопков А.Ю., Чугреев А.Л. Кинетика формирования ультралегкой фракции нейтральных и заряженных кластеров в газодинамических потоках летательного аппарата // Химическая физика. – 2004. – Т. 23, № 4. – С. 28–46.
2. Гордиец Б.Ф., Шелепин Л.А., Шмоткин Ю.С. Кинетика изотермических процессов гомогенной конденсации // Труды ФИАН. – 1984. – Т. 145. – С. 189–219.
3. Полторак О.Н. Термодинамика в физической химии. – М.: Высшая школа, 1991.
4. Робинсон П., Хольбрук К.К. Мономолекулярные реакции. – М.: Мир, 1975.
5. David J. Di Mattio. A dissertation presented to the Faculty of the Graduate School of the University of Missouri-Rolla // In partial Fulfillment of the Requirements for the Degree. – 1999.
6. Tompson S.M., Gubbins K.E., Walton J.P.R.B., Chantry R.A.R., Rowlinson J.S. A molecular dynamics study of liquid drops // J. Chem. Phys. – 1984. – Vol. 81, № 1. – P. 530–542.
7. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. – Dresden: Steinkopff, 1939.

References

1. Artyukhin A.S., Egorov B.V., Zababurin E.A., Koshechev A.V., Markachev Yu.E., Plekhanov E.A., Ufimtsev I.S., Khlopkov A.Yu., Chugreev A.L. *Khimicheskaya fizika*. 2004. vol. 23, no. 4. pp. 28–46.
2. Gordiets B.F., Shelepin L.A., Shmotkin Yu.S. *Trudy FIAN*. 1984. vol. 145. pp. 189–219.
3. Poltorak O.N. *Termodinamika v fizicheskoi khimii*. Moscow, Vysshaya shkola, 1991.
4. Robinson P., Kholbruk K.K. *Monomolekulyarnye reaktsii*. Moscow, Mir, 1975.
5. David J. Di Mattio. *In partial Fulfillment of the Requirements for the Degree*, 1999.
6. Tompson S.M., Gubbins K.E., Walton J.P.R.B., Chantry R.A.R., Rowlinson J.S. *Journal of Chem. Phys.* 1984. vol. 81. no. 1. pp. 530–542.
7. Volmer M. *Kinetik der Phasenbildung*. Dresden: Steinkopff, 1939.

Рецензенты:

Николаев В.С., д.т.н., профессор, кафедры математики, Московский физико-технический институт (государственный университет), г. Жуковский;

Чернышев С.Л., д.ф.-м.н., профессор, ФГУП «Центральный аэрогидродинамический институт им. профессора Жуковского», г. Жуковский.