

А.Н. Вульфсон

Зависимость коэффициента аэрозольного ослабления морской дымки от влажности и термодинамическая теория растворов

Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва
Московский государственный институт электроники и математики

Поступила в редакцию 15.03.2001 г.

На основании теории подобия и размерного анализа построено соотношение для спектрального аэрозольного коэффициента ослабления морской дымки в атмосферном «окне прозрачности» $0,48 \cdot 10^{-4} < \lambda < 0,76 \cdot 10^{-4}$ см. Приведено обоснование полученного соотношения, использующее теорию Ми. Полученные результаты позволяют сопоставить натурные наблюдения зависимости спектрального коэффициента ослабления от влажности с известными лабораторными наблюдениями изменения радиуса аэрозольной частицы Айткена в атмосфере влажного воздуха. Показано, что изменение оптических свойств атмосферной дымки в зависимости от влажности могут быть эффективно описаны в рамках модификации закона Рауля для концентрированных и умеренно пересыщенных растворов.

Классическим примером аэрозольного образования неорганических растворимых частиц является прибрежная дымка, состоящая из множества капелек, сконденсировавшихся на частицах морского происхождения. Аэрозоль, входящий в состав дымки, образуется при разрушении мелких пузырьков пены прибрежных волн [1, 2] и имеет состав, близкий к химическому составу морской соли, т.е. NaCl – 78%; MgCl₂ – 11%; CaSO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄ – 11%. В соответствии с [1] солевые аэрозольные частицы, остающиеся при испарении капель морской дымки, имеют наибольший радиус $40 \cdot 10^{-6}$ см, с максимумом распределения в интервале $10 \cdot 10^{-6}$ — $30 \cdot 10^{-6}$ см. Характерные размеры частиц прибрежной дымки целесообразно обозначить на общей шкале радиусов атмосферного аэрозоля Юнге. Согласно [2] весь спектр радиусов частиц атмосферного аэрозоля разделяется на три части (таблица):

- ядра Айткена, расположенные в диапазоне $0,5 \cdot 10^{-6}$ см — $20 \cdot 10^{-6}$ см,
- крупные ядра – в диапазоне $20 \cdot 10^{-6}$ см — $1 \cdot 10^{-4}$ см,
- гигантские ядра – в диапазоне свыше $1 \cdot 10^{-4}$ см.

Таким образом, частицы прибрежной дымки следует рассматривать как смесь крупных ядер конденсации и верхней части спектра растворимых ядер Айткена.

Экспериментальное и теоретическое исследование влияния влажности на прибрежную дымку было впервые систематически выполнено Райтом [2, 3]. Предположив, что концентрация растворимых ядер во влажном воздухе постоянна, а спектр частиц монодисперсный, он объяснил уменьшение видимости при увеличении влажности изменением размера аэрозольной частицы. При этом радиус средней частицы вычисляется из условия термодинамиче-

ского равновесия капли раствора морской соли и водяного пара. В приближении Райта [2, 3] оптические свойства прибрежных дымок связываются с крупными растворимыми ядрами. Так, согласно [2, 3] концентрация крупных частиц составляла 63 л/см^3 , тогда как их масса и средний радиус составляли соответственно $1,1 \cdot 10^{-13}$ г и $2,3 \cdot 10^{-5}$ см.

В настоящей работе, основанной на термодинамических идеях Райта [3] и Хенела [4], частица морской дымки рассматривается как капля водного раствора морской соли только при относительной влажности выше некоторого порогового значения. При более низких значениях относительной влажности частица морской дымки рассматривается либо как капля раствора, включающего твердое растворимое ядро, либо как капля пересыщенного раствора. Для описания спектрального аэрозольного коэффициента ослабления морской дымки в видимом атмосферном «окне прозрачности» $0,48 \cdot 10^{-4} < \lambda < 0,76 \cdot 10^{-4}$ см использован спектральный закон Бера. Полученные результаты позволяют сопоставить натурные наблюдения зависимости спектрального коэффициента ослабления от влажности [5] с известными лабораторными наблюдениями изменения радиуса аэрозольной частицы в атмосфере влажного воздуха [6]. Использование более полной термодинамической модели трансформации капли показало, что зависимость коэффициента аэрозольного ослабления от влажности включает в себя область как однозначной, так и неоднозначной зависимости от влажности, имеющей форму петли гистерезиса. Предложена термодинамическая интерпретация полученных результатов, использующая модификацию закона Рауля для концентрированных и умеренно пересыщенных растворов.

Характеристика ядра	Ядра конденсации					
	Айткена	крупные	гигантские			
Радиус, см	$0,5 \cdot 10^{-6}$ $20 \cdot 10^{-6}$	$20 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$ $2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$ $3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$ $10 \cdot 10^{-4}$
Средние концентрации частиц в 1 см^3	42500	132	2,0800	0,0880	0,0244	0,0051
Масса, мг/м ³	17	26	23	4,2	5,1	9,1

Выражение коэффициента ослабления в прибрежной атмосферной дымке в форме спектрального закона Бера

Монохроматический поток J_λ , проходящий оптически плотный слой атмосферного воздуха толщиной ds , ослабевает за счет поглощения и рассеяния. В соответствии с законом Бугера это ослабление пропорционально J_λ и толщине слоя ds . В «окне прозрачности» видимой части спектра молекулярные поглощение и рассеяние света газовыми молекулами минимальны и в основном определяют только наличием атмосферного аэрозоля.

Для химических и коллоидных разбавленных растворов коэффициент ослабления часто оказывается пропорциональным его мольной концентрации. Эта феноменологическая зависимость известна как закон Бера [7]. Экспериментальные данные о зависимости коэффициента ослабления α_λ от объемной концентрации c для водного раствора Cu_2SO_4 представлены на рис. 1.

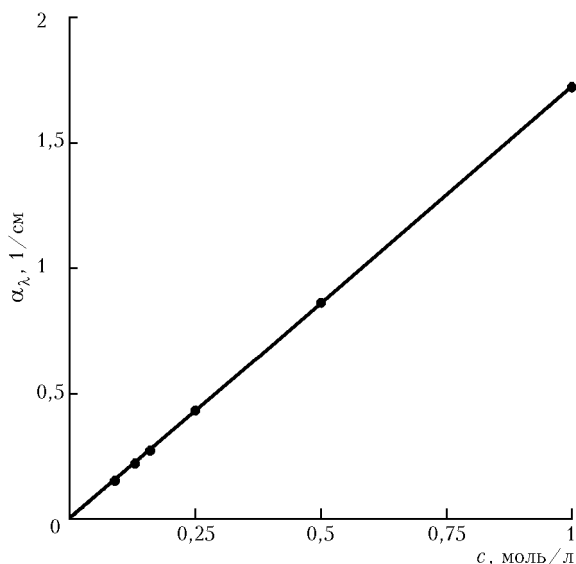


Рис. 1. Экспериментальное подтверждение закона Бера для водного раствора Cu_2SO_4 . По горизонтальной оси отложена концентрация раствора, по вертикальной оси — коэффициент ослабления при фиксированной длине волны $\lambda = 0,6 \cdot 10^{-4}$ см

Будем рассматривать прибрежную дымку как раствор аэрозоля в воздухе. Пусть ρ_a — плотность аэрозольного облака; ρ — плотность воздуха; $q_a = \rho_a/\rho$ — аэрозольное отношение смеси. Используя соображения размерности, модифицируем закон Бера за счет введения зависимости от длины волны λ в видимом «окне прозрачности» $0,48 \cdot 10^{-4} < \lambda < 0,76 \cdot 10^{-4}$ см. Тогда, без ограничения общности, можно считать, что спектральные выражения законов Бугера и Бера примут вид

$$\frac{dJ_\lambda}{ds} = -\alpha_\lambda J_\lambda; \quad \alpha_\lambda = \frac{3\pi a_{wc}^* \rho_a}{\lambda \rho}, \quad (1)$$

где α_λ — коэффициент аэрозольного монохроматического ослабления; $3\pi a_{wc}^*$ — постоянный числовой параметр.

Для того чтобы теоретически и экспериментально обосновать априорное введение спектрального закона Бера (1), преобразуем его правую часть, используя статистические характеристики аэрозольного облака.

Пусть ρ_{wc} — собственная плотность аэрозольных частиц, близкая по величине к плотности воды. Тогда для монодисперсного спектра аэрозольного облака отношение смеси системы частиц в воздухе и коэффициент аэрозольного ослабления примут вид

$$q_a = \frac{\rho_a}{\rho} = \frac{4}{3} \pi \frac{\rho_{wc}}{\rho} N \bar{r}^3; \quad \alpha_\lambda = \frac{4\pi^2 a_{wc}^* \rho_{wc}}{\lambda \rho} N \bar{r}^3, \quad (2)$$

где \bar{r} — средний радиус аэрозольной частицы; N — общее число частиц аэрозольного облака в единице объема; $\pi = 3,14 \dots$

Для обоснования (2) с позиций физической оптики предположим, что ослабление света связано исключительно с эффектами рассеяния. Пусть r — радиус аэрозольной частицы; $N(r)dr$ — число частиц, расположенных в диапазоне от r до $r+dr$. Рассмотрим монодисперсный спектр $N(r) = N\delta(r - \bar{r})$, где $\delta(r - \bar{r})$ — дельта-функция Дирака. Тогда в соответствии с теорией Ми [7] в приближении монодисперсного спектра получим

$$\alpha_\lambda = \int_0^\infty \pi r^2 K(\xi) N(r) dr = \pi \bar{r}^2 K \left\{ \frac{4(m-1)\pi\bar{r}}{\lambda} \right\} N. \quad (3)$$

Здесь $K(\xi)$ — фактор эффективности рассеяния, функция с известными значениями; $\xi = 4(m-1)\pi\bar{r}/\lambda$ — дифракционный параметр; m — показатель преломления аэрозольной частицы.

Для атмосферной дымки, состоящей из растворимых ядер Айткена, средний радиус частицы \bar{r} изменяется в значительно более узком интервале, чем весь спектр тонкодисперсного аэрозоля. В диапазоне изменения среднего радиуса $4 \cdot 10^{-6} < \bar{r} < 40 \cdot 10^{-6}$ см, излучении «окна прозрачности» в видимой части спектра $0,48 \cdot 10^{-4} < \lambda < 0,76 \cdot 10^{-4}$ см и показателе преломления воды $m = 1,33$ соответствующий параметр ξ изменяется в диапазоне $0,22 < \xi < 3,45$. Существенно, что $K(0) = 0$, а первый максимум $K(\xi)$ достигается при $\xi \approx 4$ (см. [7]). Поэтому в качестве грубой аппроксимации для $K(\xi)$ можно использовать линейное приближение. Известно, что показатель преломления растворов зависит от плотности вещества в соответствии с соотношением Гладстона–Дейла [7]. Таким образом:

$$K(\xi) = \xi = \frac{4(m-1)\pi\bar{r}}{\lambda}; \quad (m-1) = a_{wc}^* \frac{\rho_{wc}}{\rho}, \quad (4)$$

где a_{wc}^* — безразмерный коэффициент рефракции. С учетом изложенного из соотношений (3), (4) следует предложенная ранее вторая формула (2).

Перейдем к изложению экспериментального обоснования соотношений (1), (2). Рассматривая атмосферную дымку как раствор аэрозоля в воздухе, предположим постоянство параметров N и ρ_{wc}/ρ . Тогда из соотношения (2) следует, что величина α_λ изменяется в зависимости от среднего радиуса аэрозольной частицы \bar{r} . В соответствии с [2, 3] при изменении влажности средний радиус \bar{r} изменяется так, что величина давления насыщенного пара на поверхности капли совпадает с давлением водяного пара в воздухе. В противном случае процессы испарения и конденсации обязательно изменяют радиус капли. Таким образом, вместо исследования зависимости (2) от среднего радиуса можно рассмотреть зависимость аэрозольного ослабления от влажности.

Натурные данные [5] о зависимости коэффициента ослабления от влажности в прибрежной морской дымке приведены на рис. 2.

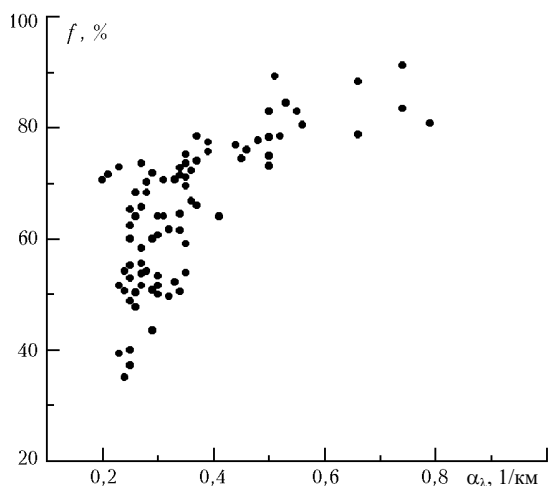


Рис. 2. Зависимость коэффициента ослабления α_λ от влажности f в прибрежной морской дымке, по данным [5] ($\lambda = 0,48 \cdot 10^{-4}$ см)

С учетом изложенного для экспериментального обоснования формулы (2) достаточно проиллюстрировать согласие (2) с натурными наблюдениями:

- а) в условиях переменной длины волны λ и постоянной влажности f ,
- б) в условиях постоянной длины волны λ и переменной влажности f .

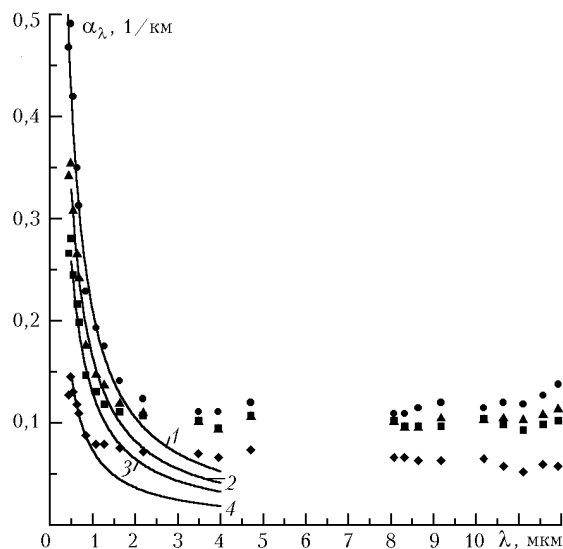


Рис. 3. Экспериментальные данные о зависимости коэффициента ослабления α_λ от длины волны λ при различных значениях относительной влажности согласно [1] (изображены значками). Гиперболические аппроксимации коэффициента аэрозольного ослабления от длины волны λ при фиксированных значениях влажности f изображены сплошными линиями. Кривая 1 соответствует 93%; кривая 2 – 84%; кривая 3 – 76% и кривая 4 – 60%

Экспериментальные данные [1], подтверждающие гиперболическую зависимость коэффициента аэрозольного

ослабления (2) от длины волны λ при фиксированной влажности f , приведены на рис. 3.

Перейдем к изложению вопроса о возможности экспериментального обоснования (2) при фиксированном λ и переменном f . Предположим постоянство параметров N и ρ_{wc}/ρ , тогда из соотношения (2) следует, что

$$\alpha_\lambda^* = \frac{\alpha_\lambda(f)}{\alpha_\lambda(f_s)} = \frac{\bar{r}^3(f)}{\bar{r}^3(f_s)} = r_*^3, \quad (5)$$

где f_s – некоторое фиксированное значение относительной влажности; $\alpha_\lambda(f_s)$, $\bar{r}(f_s)$ – коэффициент аэрозольного ослабления и эффективный радиус аэрозольной частицы при фиксированном значении влажности f_s ; α_λ^* , r_* – безразмерные значения коэффициента аэрозольного ослабления и радиуса. Существенно, что соотношения левой и правой частей (5) могут быть измерены независимо. Ситуация совпадения полученных данных экспериментально подтверждает (5), а следовательно, и исходное соотношение Бера (2).

Экспериментальные данные и термодинамическая теория изменения радиуса водяной капли, включающей твердое растворимое ядро Айткена, в зависимости от изменения влажности

Лабораторные исследования изменения капли раствора, включающей твердое растворимое ядро, в зависимости от изменения влажности были выполнены в [6]. Твердый кристалл NaCl с эффективным радиусом $a = 2,74 \cdot 10^{-6}$ см помещался в атмосферу влажного воздуха. Измерение равновесного радиуса капли проводилось при заданных значениях влажности воздуха. Результаты экспериментов схематично изображены на рис. 4,а.

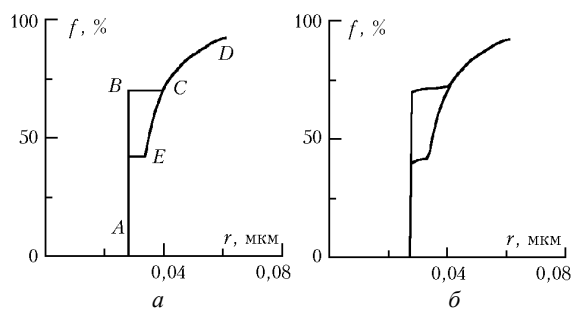


Рис. 4. Изменение радиуса капли r , включающей твердое растворимое ядро в зависимости от влажности f : а – схематическое изображение процессов адсорбции, растворения и кристаллизации; б – экспериментальные данные по обводнению кристалла NaCl радиуса $a = 2,74 \cdot 10^{-6}$ см [6]

По мере увеличения влажности (участок AB) на поверхности растворимой частицы происходит процесс адсорбции, который практически не изменяет исходный радиус сухого кристалла. При достижении влажностью некоторого порогового значения (точка B) кристалл начинает покрываться водяной пленкой и частично растворяется в ней, образуя насыщенный раствор. Таким образом, (на участке BC) радиус капли раствора, включающей твердое растворимое ядро, монотонно увеличивает-

ся, практически без изменения влажности воздуха. В точке *C* кристалл растворяется полностью, образуя каплю, радиус которой примерно вдвое превосходит радиус сухого кристалла. Последующее увеличение влажности приводит к увеличению равновесного радиуса капли раствора (участок *CD*). Особенно следует отметить эксперименты, связанные с последовательным уменьшением влажности. При уменьшении влажности радиус капли раствора начинает уменьшаться в соответствии с участком *DC*. Однако при достижении точки *C* твердый кристалл внутри капли не образуется. При уменьшении влажности капля пересыщенного раствора существует до точки *E*. При достижении этого порогового значения капля пересыщенного раствора кристаллизуется к исходному радиусу сухого кристалла, практически без изменения влажности (участок *EA*). Таким образом, кривая изменения радиуса капли, включающей твердое растворимое ядро, имеет различную форму в зависимости от увеличения или уменьшения влажности, т.е. направленное изменение влажности образует петлю гистерезиса. Реальная картина изменения радиуса капли, включающей твердый растворимый кристалл NaCl радиусом $a = 2,74 \cdot 10^{-6}$ см, по данным [6], представлена на рис. 4,б.

Существенно, что профиль *ABCDE* полностью согласуется с термодинамической теорией. Так, кривая *CDE* может быть рассчитана по модели Келера [2], описывающей давление насыщенного пара над каплей раствора. Профиль *AB* с высокой степенью точности определяется из решения задачи о давлении насыщенного пара над каплей раствора, включающего твердое растворимое ядро [8, 11]. Профиль *BC* может быть вычислен из условия термодинамической устойчивости капли раствора, покрывающей растворимое ядро [9].

Сопоставление экспериментальных данных об изменении коэффициента ослабления и эффективного радиуса аэрозольной частицы

Для экспериментального обоснования предложенной формы закона Бера (5) представим натурные наблюдения [5], изображенные на рис. 2, в новой системе координат. По вертикальной оси отложим величину относительной влажности f , а по горизонтальной оси – величину $(\alpha_\lambda^*)^{1/3}$, полагая в (5), что $f_s = 75\%$, $\alpha_\lambda(f_s) = 0,45 \text{ км}^{-1}$.

Соответственно лабораторные наблюдения [6] (см. рис. 4,б) также представим в новой системе координат. По вертикальной оси отложим величину относительной влажности f , а по горизонтальной оси r_* , полагая в (5), что $f_s = 75\%$, $\bar{r}(f_s) = 4,2 \cdot 10^{-6}$ см. Довольно хорошее совпадение экспериментальных точек (рис. 5) говорит о корректности соотношения (5), а следовательно, и об обоснованности формы закона Бера (2).

Заметим, что однозначная зависимость $\alpha_\lambda(f)$ существует только при $f > f_s = 71\%$. При $f < f_s$ однозначной зависимости $\alpha_\lambda(f)$ не существует, так как гистерезис влажности приводит к разбросу экспериментальных значений $\alpha_\lambda(f)$ вдоль соответствующих ветвей $\bar{r}(f)$.

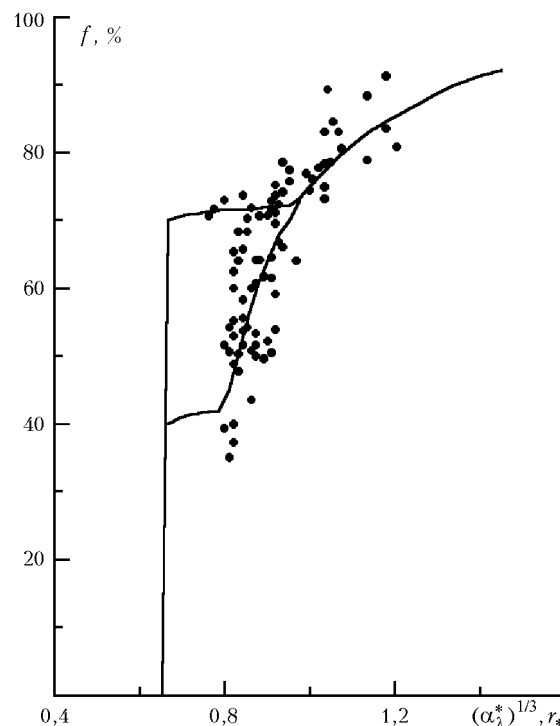


Рис. 5. Сопоставление зависимостей экспериментальных данных о безразмерном коэффициенте ослабления $(\alpha_\lambda^*)^{1/3}$ и безразмерном радиусе r_* от относительной влажности f

Уравнение состояния концентрированных и умеренно пересыщенных растворов и их паров

Пусть $v_w, v_{w\text{с}}$ – удельный объем чистого растворителя и растворителя в растворе. Далее использовано приближение «объема насыщенного раствора», согласно которому объем концентрированных и умеренно пересыщенных растворов отождествляется с объемом насыщенного раствора (подробнее см. [12]). Будем считать далее, что растворимое вещество и растворитель подобно газу занимают весь предоставленный им объем. Учитывая, что объем насыщенного раствора несколько превышает объем чистого растворителя, для концентрированных и умеренно пересыщенных растворов

$$v_{w\text{с}} = k_{\infty} v_w, \quad (6)$$

где $k_{\infty} = 1,11$ для растворов NaCl [10, 12].

Общее осмотическое уравнение состояния Доннана–Гугенгейма, обобщенное на раствор электролитов, имеет вид

$$\begin{cases} \pi^* v_w / R_w T = c \Phi(c, T), \\ \Phi(c, T) = (i_0 + i_1 c + i_2 c^2 + \dots). \end{cases} \quad (7)$$

Здесь π^* – осмотическое давление; c – молярная концентрация; $\Phi(c, T) \geq 0$ – осмотический коэффициент, неотрицательная функция, зависящая от природы раствора; $i_n(T)$ – фиксированные для каждого раствора функции; R_w – газовая постоянная водяного пара, связанная с универсальной газовой постоянной R соотношением $R_w = R/\mu_w$, где μ_w – молекулярная масса воды.

Для концентрированных ненасыщенных и умеренно пересыщенных растворов общее осмотическое уравнение состояния (7) можно разложить в ряд Тейлора в окрестности точки насыщения $c = c_{\infty}$. Тогда

$$\frac{v_w}{R_w T} (\pi^* - \pi_{\infty}^*) = i_{\infty} (c - c_{\infty}), \quad (8)$$

где π_{∞}^* – осмотическое давление насыщенного раствора над плоской поверхностью растворимого вещества; $i_{\infty}(T) = \left. \frac{\partial}{\partial c} \Phi(c, T) \right|_{c=c_{\infty}}$ – некоторая эмпирическая функция, постоянная в условиях изотермии.

Величина c_{∞} , соответствующая концентрации насыщенного раствора, известна из таблиц растворения. Величины i_{∞} и π_{∞}^* можно определить по прямым измерениям осмотического давления π^* или известным значениям осмотического коэффициента. Сопоставление экспериментальных данных [10] с соотношением (8) выполнено в [8, 9, 12]. Так, согласно [8, 9] для насыщенного раствора NaCl при $t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $c_{\infty} = 0,1109$, $i_{\infty} = 3,40$, $\pi_{\infty}^* = 39,058 \text{ МПа}$ (рис. 6).

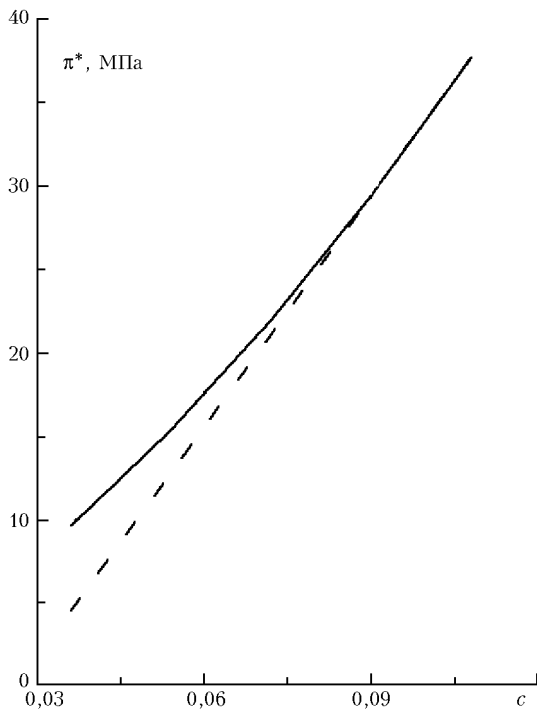


Рис. 6. Зависимость осмотического давления π^* от мольной концентрации c раствора NaCl при фиксированной температуре $t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, по данным [10], изображена сплошной линией. Штриховая линия соответствует предложенной аппроксимации (8)

Заметим, что хотя уравнение (8) и является довольно грубой аппроксимацией уравнения (7), тем не менее оно, как следует из рис. 6, вполне приемлемо для концентраций в диапазоне $|c - c_{\infty}|/c_{\infty} < 0,4$.

Очевидно, что при малых отклонениях концентрации раствора от концентрации насыщения для раствора произвольной химической природы также будет выполняться следующее уравнение состояния:

$$\frac{v_w (\pi^* - \pi_{\infty}^*)}{R_w T} = i_{\infty} c_{\infty} \ln \frac{c}{c_{\infty}}. \quad (9)$$

Далее уравнение состояния в форме (9) использовано при аналитическом описании трансформации сферических капель раствора в атмосфере влажного воздуха, а также при вычислении аэрозольного коэффициента ослабления.

В природных условиях вода может испаряться из раствора, образуя водяной пар. Будем предполагать далее, что насыщенный пар атмосферного воздуха удовлетворяет уравнению состояния идеального газа, т.е.

$$E v_v = R_w T, \quad (10)$$

где v_v , E – удельный объем и давление насыщенного водяного пара.

Закон Рауля для концентрированных растворов и трансформация капель морской дымки в атмосфере влажного воздуха

Пусть водяной пар, входящий в состав атмосферного воздуха, соприкасается с объемной фазой водного раствора вдоль плоской поверхности. Предположим, что термодинамическая система расположена в термостате T при фиксированном внешнем давлении p , которое складывается из давления сухого воздуха и водяного пара E .

В условиях термодинамического равновесия удельный химический потенциал водяного пара ϕ_v равен удельному химическому потенциалу воды в растворе ϕ_{ws} . При этом пар в системе находится при насыщенном давлении E , а гидростатическое давление воды в растворе определяется внешним давлением p , которое уменьшается за счет осмотического давления π^* . В итоге на плоской поверхности раствора

$$\phi_v(T, E) = \phi_{ws}(T, p - \pi^*). \quad (11)$$

Пусть E_{∞}^* – давление насыщенного пара над плоской поверхностью насыщенного раствора с осмотическим давлением π_{∞}^* . Тогда условие фазового равновесия (11) примет вид

$$\phi_v(T, E_{\infty}^*) = \phi_{ws}(T, p - \pi_{\infty}^*). \quad (12)$$

Вычитая (12) из (11), получим основное соотношение

$$\phi_v(T, E) - \phi_v(T, E_{\infty}^*) = \phi_{ws}(T, p - \pi^*) - \phi_{ws}(T, p - \pi_{\infty}^*). \quad (13)$$

Преобразуем левую и правую части (13) с учетом (10), (6), (9), тогда

$$\begin{cases} \phi_v(T, E) - \phi_v(T, E_{\infty}^*) = \int_{E_{\infty}^*}^E v_v dE = R_w T \ln \frac{E}{E_{\infty}^*}, \\ \phi_{ws}(T, p - \pi^*) - \phi_{ws}(T, p - \pi_{\infty}^*) = \int_{p - \pi_{\infty}^*}^{p - \pi^*} v_{ws} dp = \\ = -k_{\infty} v_{\infty} (\pi^* - \pi_{\infty}^*) = -j_{\infty} R_w T \ln \frac{c}{c_{\infty}}. \end{cases} \quad (14)$$

В итоге условие фазового равновесия (13) примет форму модифицированного закона Рауля для концентрированных и умеренно пересыщенных растворов

$$\ln \frac{E}{E_\infty} = j_\infty \ln \frac{c_\infty}{c}, \quad j_\infty = k_\infty i_\infty c_\infty. \quad (15)$$

На рис. 7 сопоставлены экспериментальные значения безразмерного давления насыщенного пара над раствором NaCl и вычисленные по формуле (15). Вертикальная ось соответствует отношению давления насыщенного пара над раствором E к величине давления насыщенного пара над плоской поверхностью чистой воды E_∞ . По горизонтальной оси отложено отношение числа молей растворенной поваренной соли к общему числу молей в растворе, равное $c/(1+c)$.

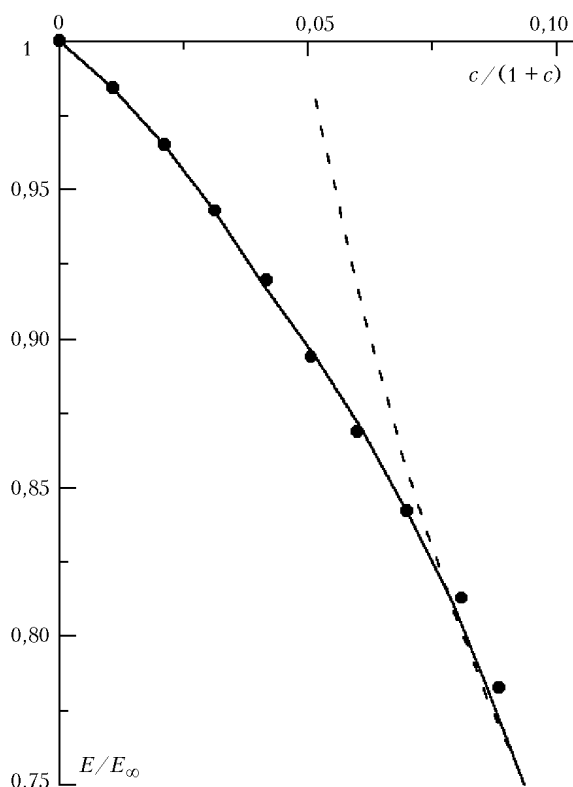


Рис. 7. Сопоставление экспериментальных данных о величине давления насыщенного пара над раствором NaCl (сплошная линия) и вычисленных по формуле (15) значений давления насыщенного пара (штриховая линия)

Пусть твердая частица радиуса a полностью растворена в капле раствора радиуса r . Тогда в соответствии с приближением «объема насыщенного раствора» молярную концентрацию c можно связать с радиусом капли раствора r соотношением

$$c_\infty/c = r^3/r_s^3, \quad (16)$$

где r_s – радиус капли насыщенного раствора при растворении в воде твердой частицы радиуса a .

С учетом (16), для крупных сферических капель растворов, давление насыщенного пара над которыми не зависит от коэффициента поверхностного натяжения,

соотношение (15) примет следующую форму модифицированного закона Рауля:

$$r^3/r_s^3 = (ff_s)^{1/j_\infty}, \quad (17)$$

где r , r_s – радиусы капель раствора при относительной влажности f и относительной влажности насыщения f_s .

Используя (5), (17) и предполагая, что морская атмосферная дымка состоит только из крупных капель растворов, для спектрального коэффициента аэрозольного ослабления в «окне прозрачности» α_λ получим его зависимость от относительной влажности, подобную рассмотренной в [4]:

$$\alpha_\lambda(f) = \frac{\beta_0}{\lambda} \left(\frac{f}{f_s} \right)^{1/j_\infty}, \quad (18)$$

где β_0 – постоянный числовой параметр; λ – длина световой волны.

Натурные наблюдения [1, 5] при фиксированных значениях относительной влажности и их аппроксимация соотношением (18) приведены на рис. 7. Результаты сопоставления показывают, что соотношение (18) достаточно хорошо соответствует экспериментальным данным в умеренном диапазоне изменения влажности для атмосферного «окна прозрачности» при $0,48 \cdot 10^{-4} < \lambda < 0,76 \cdot 10^{-4}$ см.

Автор выражает признательность Г.И. Горчакову и Г.П. Коханенко за ряд конструктивных обсуждений.

1. Кабанов М.В., Панченко М.В., Пхалагов Ю.А., Веретенников В.В., Ужegov В.Н., Фадеев В.Я. Оптические свойства прибрежных атмосферных дымок. Новосибирск: Наука, 1988. 201 с.
2. Мейсон Б.Д. Физика облаков. Л.: Гидрометеонздат, 1961. 542 с.
3. Wright H.L. Atmospheric Opacity. A Study of Visibility Observations in the British Isles // Quart. J. Roy. Meteorol. Soc. 1939. V. 65. P. 411–426.
4. Honel G. The Properties of Atmospheric Aerosol Particles as Function of the Relative Humidity at Thermodynamic Equilibrium with Surrounding Moist Air // Adv. Geophys. 1976. № 19. P. 73–189.
5. Зуев В.Е., Кабанов М.В., Панченко М.В., Пхалагов Ю.А., Ужegov В.Н. Некоторые результаты исследования оптических свойств морской прибрежной дымки // Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана. 1978. Т. 14. № 12. С. 1268–1274.
6. Orr C., Hurd F.K., Hendrix W.P., Junge C. The behavior of condensation nuclei under changing humidities // J. Meteorol. 1958. V. 15. № 2. P. 240–242.
7. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970. 856 с.
8. Вульфсон А.Н. Термодинамика равновесия насыщенного водяного пара над поверхностью капли при наличии в ней твердого растворимого ядра // Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана. 1998. Т. 34. № 2. С. 1–8.
9. Вульфсон А.Н. Условия устойчивости пленки насыщенного раствора на твердой сферической частице растворимого вещества // Ж. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2128–2134.
10. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 351 с.
11. Вульфсон А.Н. Об особенности давления насыщенного пара над поверхностью капли при наличии в ней твердого растворимого ядра // Коллоид. ж. 1991. Т. 53. № 2. С. 216–222.
12. Вульфсон А.Н. О конденсации водяного пара на поверхности растворимых частиц аэрозоля, входящего в состав

прибрежной дымки, и оптическом коэффициенте ослабления // Труды Международной конференции «Физика ат-

мосферного аэрозоля» (к 85-летию со дня рождения профессора Г.В. Розенберга). М., 12–17 апреля 1999 г.

A.N. Vulfson. Description of the aerosol extinction coefficient depending on humidity and thermodynamical theory of solutions.

Similarity theory and dimensional analysis are applied to the construction of a relationship for the spectral aerosol extinction coefficient in the visible atmospheric window $0.48 \cdot 10^{-4} \text{ cm} < \lambda < 0.76 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$. For maritime mist the results allow one to compare the dependence of the spectral extinction coefficient on humidity as determined in situ with known laboratory observations on the variation in the radius of aerosol particle in moist air. Raoult's modified law is used to show that the variation in the optical properties of soluble aerosol is entirely determined by the variation in the average radius of particles depending on humidity.