

4조 박의준 방재혁 변은지

구름방울 성장에서의 열역학
구름파동 변화에 의한 열역학



contents

- *Spontaneous Nucleation*
- **물방울 성장에서의 열역학**
 - 응결핵의 존재 – 용질 효과
 - 곡률효과
- *Conclusion*

구름 : 하늘에 떠있는 물방울

● 수증기를
포함한
air parcel
의 상승

● Air parcel의 온도 감소
-포화 수증기압 감소
-상대습도 증가

● Air parcel 포화
-평형상태 유지
-수증기 응결 필요
-구름 방울 형성



물 분자의 결합

- 수증기가 응결-물방울 생성은 확률적인 과정
(수증기 분자 간 우연한 충돌 필요)
- 물 분자 간의 **수소 결합**
- 분자 간 거리 : 수증기 \gg 물분자
- 작은 물방울의 형성-물방울 주변 수증기압과 평형유지 (증발=응결)

물방울의 표면 장력

- 표면 장력 - 표면적을 최소로 유지하려는 힘 (구형)
- 물방울에 분자들이 충돌할 때-결합 or 증발
- 물방울의 반지름이 Δr 만큼 증가 할 때
 - 표면적의 증가 $\Delta A = 8\pi r \Delta r$
 - 체적의 증가 $\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$

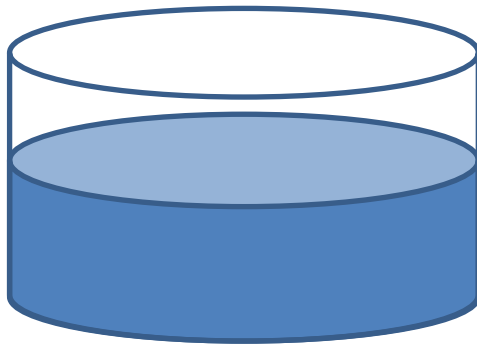
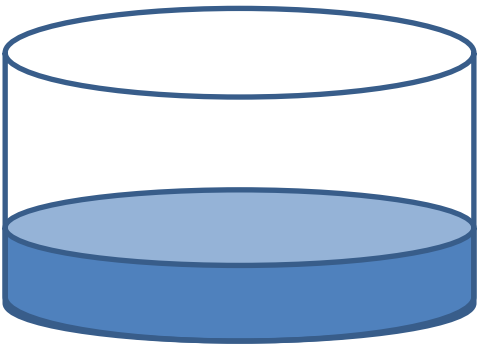
$$\frac{\Delta A}{\Delta V} = \frac{2}{r}$$

-반지름(r)이 커질수록 체적 증가
대비 표면적 증가가 작아짐
※ 곡률효과에서 열역학적 설명

$$\Delta A \approx 0$$

$$\Delta V = \pi r^2 \Delta h$$

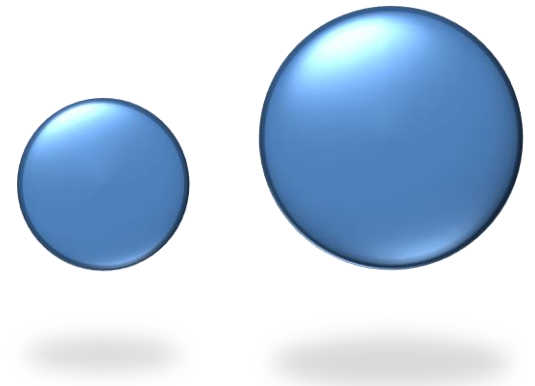
$$\frac{\Delta A}{\Delta V} \approx 0$$



$$\Delta A = 8\pi r \Delta r$$

$$\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$$

$$\frac{\Delta A}{\Delta V} = \frac{2}{r}$$



물방울의 경우 평형을 이루기 위한
포화 수증기압이 반지름에 따라 다름

Kelvin curvature effect

※ Capillary tube에서의 현상을 이용한 유도

$$r_c = \frac{2\sigma}{\rho_l R_v T \ln S}$$

r_c : critical radius of water drop

σ : surface tension of water

ρ_l : density of liquid water

R_v : gas constant of water vapor

T : temperature

S : saturation ratio(relative humidity)

Unstable equilibrium

- $r < r_c$ - 물방울 증발
- $r > r_c$ - 물방울 성장
- $r = r_c$ - 평형 상태(크기 유지)

$$r_c = \frac{2\sigma}{\rho_l R_v T \ln S} \quad S=1, r_c=\infty : \text{flat surface}$$

Spontaneous nucleation

- 반지름(r)이 작을수록 물분자가 물방울에 결합하기가 더 어려움 – 큰 수증기압 필요
- 평형 상태 – 증발속도=응결속도
- 물방울이 성장하기 위해서는 응결>증발 조건이 필요
- 순수한 공기(에어로졸이 없는) 중에서 물방울(구형)이 성장하려면보다 큰 포화수증기압 필요
- 정의된 포화수증기압은 평면인 물을 기준으로 하기 때문

Supersaturation by 400% ?

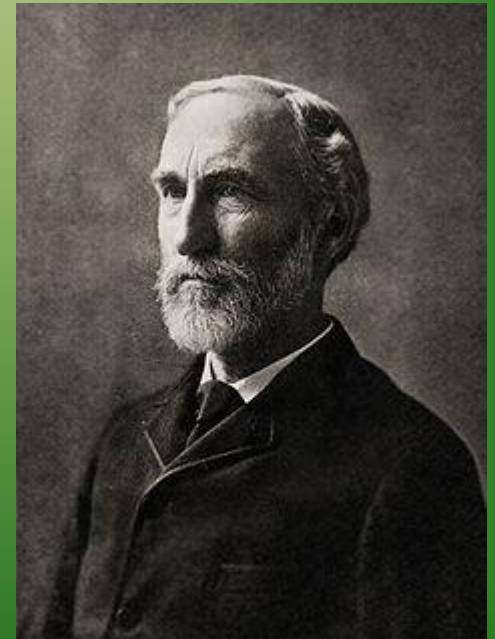
- Typical cloud droplet~반지름이 $0.01\mu\text{m}$
- 대기 중에서 실제 충돌이 일어나 물방울이 성장할 수 있는 합당한 분자 수

S	$r(\mu\text{m})$	$V(\text{m}^3)$	$m(\text{kg})$	N
1.01	0.114366501	6.26592E-21	6.26592E-18	209560296
1.1	0.0119398	7.12984E-24	7.12984E-21	238454
2	0.001641765	1.85362E-26	1.85362E-23	620
4	0.000820882	2.31703E-27	2.31703E-24	77
10	0.00049422	5.05651E-28	5.05651E-25	17
20	0.000379869	2.29609E-28	2.29609E-25	8
100	0.00024711	6.32063E-29	6.32063E-26	2

물방울 성장에서의 열역학

Josiah Willard Gibbs

- Josiah Willard Gibbs (1839 –1903)
- American physicist, chemist, and mathematician
- The concepts of chemical potential and free energy



Thermodynamic chemical potential

- partial molar Gibbs energy
- 열역학계에서 'particle'의 이동에 의해 더해지는 에너지의 변화
- Gravitational 'potential'
- 물방울의 성장에서처럼 두 위상간의 action-reaction(응결-증발)이 존재할 때

Derivation of chemical potential

if we consider a A phase in equilibrium with a B phase

$$G = G^A + G^B \quad (\text{where } G \text{ is Gibbs free energy})$$

now, consider transfer of matter between A and B

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G^A}{\partial n^A} \right)_{P,T} dn^A + \left(\frac{\partial G^B}{\partial n^B} \right)_{P,T} dn^B \\ &= \left[\left(\frac{\partial G^A}{\partial n^A} \right)_{P,T} - \left(\frac{\partial G^B}{\partial n^B} \right)_{P,T} \right] dn^A \quad (\because dn^B = -dn^A) \end{aligned}$$



Derivation of chemical potential

then, we define a thermodynamic quantity that is called "chemical potential"

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} \quad \therefore dG = \left[\left(\frac{\partial G^A}{\partial n^A} \right)_{P,T} - \left(\frac{\partial G^B}{\partial n^B} \right)_{P,T} \right] dn^A \\ = (\mu^A - \mu^B) dn^A$$

at equilibrium in other words,

$$\mu^A = \mu^B$$

for a single, pure substance

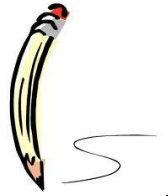
$$G = n\mu(T, P)$$



Derivation of chemical potential

In general,

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} dn \\ &= -SdT + VdP + \mu dn \end{aligned}$$



result of statistical thermodynamic theory

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

(where μ° is standard chemical potential, is 1bar)

Derivation of chemical potential

Activity

$$\mu_j^{sln}(T, P) = \mu_j^* + RT \ln \frac{P_j}{P_j^*}$$

$$= \mu_j^* + RT \ln x_j \quad \text{for ideal solution}$$

where(μ_j^* is standard chemical potential of pure component j ,
 P_j^* is vapor pressure of pure component j ,
 x_j is mole fraction of component j)

for nonideal solution, we can express

$$P_1 = P_1^* x_1 \exp(\alpha x_2^2 + \beta x_2^3 + \dots) \quad \text{two component system}$$

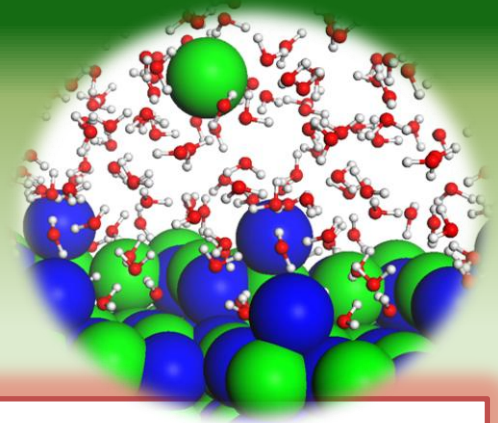
$$\mu_1^{sln}(T, P) = \mu_1^* + RT \ln x_1 + \alpha RT x_2^2 + \beta RT x_2^3 + \dots$$

and we can define activity by

$$\mu_j^{sln}(T, P) = \mu_j^* + RT \ln a_j$$



용질 효과



- 구름 내의 물방울의 성장에서의 응결핵(CCN)의 영향을 설명
- CCN(cloud condensation nucleus)이 soluble particle인 경우 물방울의 vapor pressure에 영향
- 반경(μm)
 - 0.1 이하 : aitken nuclei / 0.1~1 : large nuclei / 1이상 : giant nuclei
- 물방울 형성에 가장 중요한 것은 large nuclei ~ “반경이 ($0.1\mu\text{m} < r_{\text{NaCl}} < 1\mu\text{m}$)인 NaCl 입자를 주요한 CCN으로 판단하고 논의를 진행”

Discussion

가정 : NaCl은 비휘발성 용질

component 1~물; component 2~NaCl

consider dilute aqueous solution of a nonvolatile solute

$a_1 = x_1$ (the solution is ideally dilute, $x_1 \simeq 1$)

$$x_2 = \frac{m}{\frac{1000g/kg}{M_1} + m} \simeq \frac{m}{\frac{1000g/kg}{M_1}} \quad (\text{where } m \text{ is molality})$$

$$\ln a_1 = \ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2 = -\frac{m}{\frac{1000g/kg}{M_1}}$$

if solution is not dilute, we can correct equation

$$\ln a_1 = - \frac{\frac{m\phi}{1000g/kg}}{M_1} \quad (\text{where } \phi \text{ is osmotic coefficient})$$

if solute is electrolyte, we can fix above equation to

$$\ln a_1 = - \frac{\nu m \phi}{\frac{1000g/kg}{M_1}} \quad \begin{aligned} \nu &= \nu_+ + \nu_- \\ C_{\nu_+} A_{\nu_-} &\rightarrow \nu_+ C^{z_+} + \nu_- A^{z_-} \end{aligned}$$

we can find osmotic coefficient using according equation

$$\ln \gamma_{\pm} = \phi - 1 + \int_0^m \left(\frac{\phi - 1}{m'} \right) dm'$$

using result of debye-hückel theory

$$\phi = 1 + \frac{\ln \gamma_{\pm}}{3} \quad \ln \gamma_{\pm} = - \frac{349.1 \text{K}}{T} |z_+ z_-| (I_m)^{\frac{1}{2}} \quad I_m = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^s z_j^2 m_j$$

$$\therefore a_1 = \frac{P_1}{P_1^*} = \exp \left(- \frac{\nu m \phi}{\frac{1000 \text{g/kg}}{M_1}} \right)$$

$$m = \frac{n_2}{\text{mass of solvent [kg]}} = \frac{n_2}{\rho V} = \frac{3n_2}{4\pi \rho r^3}$$

NaCl의 경우 $z_+ = z_- = 1$, $m_j = m$, $\nu_+ = \nu_- = 1$



$$P_1 = P_1^* \exp \left(- \frac{2m \left(1 - \frac{349.1K}{3T} \sqrt{m} \right)}{\frac{1000g/kg}{M_1}} \right)$$

$$\frac{dP_1}{dr} = \frac{P_1^*}{\frac{1000g/kg}{M_1}} \left(2 - \frac{349.1K}{2T} \sqrt{\frac{3n_2}{4\pi\rho r^3}} \right) \frac{9n_2}{4\pi\rho r^4} \exp \left(- \frac{2 \frac{3n_2}{4\pi\rho r^3} \left(1 - \frac{349.1K}{3T} \sqrt{\frac{3n_2}{4\pi\rho r^3}} \right)}{\frac{1000g/kg}{M_1}} \right)$$

CCN을 구형이라 하고,

$r_{\text{NaCl}} = 0.5\mu m$, $M_{\text{NaCl}} = 58.443 \times 10^{-3} kg/mol$ 이므로
계산하면(엑셀 이용)

$$\rho_{\text{NaCl}} = 2165 \text{ kg/m}^3$$

$r_{\text{NaCl}} (\mu\text{m})$	$r_{\text{H}_2\text{O}} (\mu\text{m})$	$M_{\text{NaCl}} (\text{kg/mol})$	$M_{\text{H}_2\text{O}} (\text{kg/mol})$	$\rho_{\text{NaCl}} (\text{kg/m}^3)$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} (\text{kg/m}^3)$	$\frac{1}{P_1^*} \frac{dp}{dr}$
5.00E-07	1.00E-06	5.8443E-02	1.801528E-02	2165	1000	1.63E+02
5.00E-07	2.00E-06	5.8443E-02	1.801528E-02	2165	1000	2.38E+01
5.00E-07	3.00E-06	5.8443E-02	1.801528E-02	2165	1000	5.38E+00
5.00E-07	4.00E-06	5.8443E-02	1.801528E-02	2165	1000	1.79E+00
5.00E-07	5.00E-06	5.8443E-02	1.801528E-02	2165	1000	7.52E-01
5.00E-07	6.00E-06	5.8443E-02	1.801528E-02	2165	1000	3.68E-01
5.00E-07	7.00E-06	5.8443E-02	1.801528E-02	2165	1000	2.01E-01
5.00E-07	8.00E-06	5.8443E-02	1.801528E-02	2165	1000	1.19E-01
5.00E-07	9.00E-06	5.8443E-02	1.801528E-02	2165	1000	7.44E-02
5.00E-07	1.00E-05	5.8443E-02	1.801528E-02	2165	1000	4.90E-02

물방울에서의 vapor pressure와 주변의 vapor pressure의 차가

물방울의 성장시간에 비례한다고 하면 $\frac{dr}{dt} = k(P_1^* - P_1)$

P_1 은 $r_{\text{H}_2\text{O}}$ 가 커질수록 증가하므로, $\frac{dr}{dt}$ (물방울의 성장률)은 감소

곡률 효과 by Gibbs energy

- dn moles의 물이 평평한 표면에서 물방울로 이동할 때의 change in gibbs energy는

$$dG = (\mu_{\text{droplet}} - \mu_{\text{flat surface}})dn = RT \ln \frac{P}{P_0} dn$$

- 이 때 gibbs energy의 변화는 물방울의 surface energy의 변화에 의한 것이다.



따라서, $RT \ln \frac{P}{P_0} dn = \gamma dA$ (γ is surface tension of the liquid)

droplet이 구형일 경우 $n = \frac{V_{droplet}}{\overline{V^l}}$ $A = 4\pi r_{droplet}^2$

$$dn = \frac{1}{\overline{V^l}} dV_{droplet} = \frac{4\pi r^2 dr}{\overline{V^l}} \quad dA = 8\pi r dr$$

대입하면, $\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma \overline{V^l}}{rRT} \quad P = P_0 \exp\left(\frac{2\gamma \overline{V^l}}{rRT}\right)$

역시, 물방울에서의 vapor pressure와 주변의 vapor pressure의 차가 물방울의 성장시간에 비례한다고 하면

$$\frac{dr}{dt} = k(P_1^* - P_1)$$

P_1 은 r_{H_2O} 가 커질수록 증가하므로, $\frac{dr}{dt}$ (물방울의 성장률)은 감소

CONCLUSION



- 물방울이 충돌병합으로 성장하기 전까지의 성장을 설명
 - 실제 물방울 ~ 용질효과와 곡률효과가 경쟁적으로 작용
 - 비교적 물방울이 작아서 조금의 반지름 변화에도 용액의 activity가 크게 변하는 region ~ 용질효과가 우세
 - 물방울이 어느 정도 성장, 반지름의 미세한 변화가 용액의 농도에 크게 영향을 미치지 않는 region ~ 곡률효과가 우세
- ※ 물방울의 반경이 $20\mu\text{m}$ 이상인 경우에는 이러한 응축에 의한 성장에 비해 물방울 사이의 충돌 병합에 의한 성장이 지배적

Reference

- http://en.wikipedia.org/wiki/Willard_Gibbs
- http://www.wordiq.com/definition/Chemical_potential
- <http://courses.eas.ualberta.ca/eas370.week7.ppt>
- Google image search