



A-21-2  
A-21-7

K-9-156

Bogdan Nowakowski

TEORIA KINETYCZNA KONDENSACJI ORAZ MODELOWANIE  
NUMERYCZNE PROCESÓW KONDENSACJI I KOAGULACJI  
W UKŁADACH AEROZOLOWYCH

*h*

Praca doktorska wykonana  
w Instytucie Chemii Fizycznej PAN  
Promotor: doc. dr Jan Popielawski

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.253/86**



8000000004219

Warszawa 1986





B.253/86

Panu docentowi drowi Janowi Popielawskiemu  
wyrażam wdzięczność za stworzenie warunków  
dla dokończenia tej pracy oraz bezpośrednią  
i życzliwą opiekę w końcowej fazie  
jej wykonywania

## SPIS TREŚCI

|               |   |
|---------------|---|
| Wykaz symboli | 3 |
| Wprowadzenie  | 8 |

### CZĘŚĆ I

|                          |  |    |
|--------------------------|--|----|
| Rozdział I.              | ELEMENTY TEORII KINETYCZNEJ                                    |    |
| I.1.                     | Wprowadzenie   | 13 |
| I.2.                     | Nierównowagowa mechanika statystyczna                          | 13 |
| I.3.                     | Równanie Boltzmann'a i jego własności                          | 19 |
| I.4.                     | Metody rozwiązywania równania Boltzmann'a                      | 25 |
| I.5.                     | Ruch brownowski - równania Langevina i Fokkera - Plancka       | 38 |
| Rozdział II.             | KONDENSACJA I BROWNOWSKA KOAGULACJA W UKŁADZIE AEROKOLOIDALNYM |    |
| II.1.                    | Układ aerokoloidalny   | 43 |
| II.2.                    | Model matematyczny układu aerokoloidalnego                     | 47 |
| II.3.                    | Kinetyka kondensacji na pojedynczej cząstce koloidalnej        | 55 |
| II.4.                    | Kinetyka brownowskiej koagulacji                               | 62 |
| Sformułowanie celu pracy |  | 71 |

### CZĘŚĆ II

|               |  |  |
|---------------|--|--|
| Rozdział III. | ROZWIĄZANIE RÓWNANIA BOLTZMANN'A DLA PROCESU IZOTERMICZNEJ KONDENSACJI PARY NA CZĄSTECIE AEROSZU |  |
|---------------|--|--|

|              |  |     |
|--------------|--|-----|
| III.1.       | Wprowadzenie   | 75  |
| III.2.       | Układ dwuskładnikowy /para + gaz/  | 76  |
| III.3.       | Wieloskładnikowa mieszanina gazowa   | 87  |
| III.4.       | Dyskusja otrzymanych wyników   | 91  |
| Rozdział IV. | ROZWIĄZANIE RÓWNIANIA BOLTZMANN<br>DLA PROCESU NIEIZOTERMICZNEJ KON-<br>DENSACJI PARY NA CZĄSTCE AEROZOLU  |     |
| IV.1.        | Wprowadzenie   | 94  |
| IV.2.        | Równania momentów i ich rozwiązania  | 95  |
| IV.2.1.      | Gaz obojętny   | 95  |
| IV.2.2.      | Kondensująca para  | 105 |
| IV.3.        | Kinetyka kondensacji   | 114 |
| IV.4.        | Dyskusja otrzymanych wyników   | 118 |
|              | CZĘŚĆ III  |     |
| Rozdział V.  | SYMULACJA MONTE CARLO PROCESU KON-<br>DENSACJI PARY NA CZĄSTCE AEROZOLU<br>W IZOTERMICZNYM OŚRODKU GAZOWYM |     |
| V.1.         | Wprowadzenie   | 126 |
| V.2.         | Zasady metody symulacyjnej i struk-<br>tura programu   | 127 |
| V.3.         | Wyniki symulacji procesu kondensacji   | 139 |
| V.4.         | Dyskusja wyników numerycznych  | 141 |
| Rozdział VI. | SYMULACJA MONTE CARLO PROCESU BROW-<br>NOWSKIEJ KOAGULACJI   |     |
| VI.1.        | Wprowadzenie   | 148 |
| VI.2.        | Dynamika brownowska  | 148 |
| VI.3.        | Metoda symulacji koagulacji  | 152 |

|   |     |
|---|-----|
| VI.4. Wyniki symulacji procesu koagulacji | 157 |
| VI.5. Dyskusja otrzymanych wyników        | 160 |
| Zestawienie wyników pracy                 | 165 |
| Dodatek. Obliczenie całek kolizyjnych     | 168 |
| Literatura                                | 179 |
| Załącznik. Program 1                      | 187 |
| Program 2                                 | 194 |

WYKAZ SYMBOLI

|                         |   |
|-------------------------|---|
| $b$                     | liniowy parametr zderzenia binarnego  |
| $\underline{C}_\alpha$  | prędkość cząsteczek składnika $\alpha$ w układzie lokalnego środka masy                     |
| $d\sigma_{\alpha\beta}$ | różniczkowy przekrój dla zderzeń pomiędzy składnikami $\alpha$ i $\beta$ mieszaniny gazowej |
| $D$                     | współczynnik dyfuzji  |
| $D_S$                   | efektywny współczynnik dyfuzji w metodzie symulacji   |
| $\underline{e}$         | jednostkowy wektor w kierunku zmiany prędkości cząsteczki w zderzeniu binarnym              |
| $f_\alpha$              | jednocząsteczkowa funkcja dystrybucyjna składnika $\alpha$ mieszaniny gazowej               |
| $f^S$                   | S - cząsteczkowa zredukowana funkcja rozkładu   |
| $f_\alpha^{(0)}$        | lokalnie maxwellowski rozkład prędkości składnika $\alpha$                                  |
| $f^{(n)}$               | n-ty wyraz przybliżenia funkcji dystrybucyjnej w metodzie Chepmana - Enskog                 |
| $\underline{F}$         | stochastyczna siła  |
| $H_i^{(n)}$             | wielowymiarowy wielomian Hermite'a n-tego stopnia   |
| $H_N$                   | hamiltonian układu N cząsteczek   |
| $I_{\alpha\beta}^{(n)}$ | człon kolizyjny n-tego stopnia składników $\alpha, \beta$ w metodzie momentów               |
| $j_\alpha$              | strumień przepływu cząsteczek składnika $\alpha$  |
| $J_{\alpha\beta}$       | całka kolizyjna dla zderzeń cząsteczek składnika $\alpha$ z cząsteczkami składnika $\beta$  |

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| $k$                         | stała Boltzmannna   |
| $K$                         | stała koagulacji  |
| $K_s$                       | stała koagulacji w granicy continuum, wzór Smoluchowskiego                                |
| $K_{fm}$                    | stała koagulacji w granicy wolnocząsteczkowej   |
| $k_T$                       | stosunek termodyfuzyjny   |
| $Kn$                        | liczba Knudsen  |
| $l$                         | średnia droga swobodna  |
| $m$                         | masa cząsteczki   |
| $M$                         | masa cząstki brownowskiej   |
| $n_\alpha$                  | stężenie liczbowe cząsteczek składnika $\alpha$   |
| $n_s$                       | stężenie liczbowe pary nasyconej  |
| $n_\infty$                  | stężenie liczbowe pary w nieskończonej odległości od cząstki aerozolu                     |
| $N$                         | stężenie liczbowe cząstek aerozolu  |
| $n_s^{(+)}$                 | stężenie liczbowe cząsteczek pary wchodzących do sfery granicznej                         |
| $n_s^{(-)}$                 | stężenie liczbowe cząsteczek pary wychodzących ze sfery granicznej                        |
| $N_{1s}^{(+)} N_{2s}^{(+)}$ | stężenie liczbowe cząstek brownowskich zbliżających się do siebie w odległości granicznej |
| $N_{1s}^{(-)} N_{2s}^{(-)}$ | stężenie liczbowe cząstek brownowskich oddalających się od siebie w odległości granicznej |
| $p$                         | pęd cząstki brownowskiej  |
| $P_{\mu\nu\kappa}$          | bezśladowy tensor ciśnienia składnika $\alpha$  |

|                        |  |
|------------------------|--|
| $P_{ik}^t$             | całkowity strumień przepływu pędu /tensor ciśnienia/                       |
| $q_\alpha$             | strumień cieplny składnika $\alpha$  |
| $Q_c$                  | ciepło kondensacji   |
| $r$                    | odległość od początku układu współrzędnych                                 |
| $s$                    | uogólniona funkcja oporu ośrodka   |
| $R$                    | promień cząstki koloidalnej  |
| $R_s$                  | odległość graniczna w metodzie symulacji                                   |
| $Re$                   | liczba Reynoldsa   |
| $R_{12}$               | średnica kolizyjna dla zderzeń pomiędzy cząstkami rodzaju "1" i "2"        |
| $t_F$                  | czas korelacji stochastycznej siły $F$                                     |
| $t_p$                  | czas korelacji pędu cząstki brownowskiej                                   |
| $T$                    | temperatura  |
| $T_l$                  | temperatura kropli aerozolu  |
| $T_\infty$             | temperatura niezaburzona /w nieskończonej odległości od kropli aerozolu/   |
| $\underline{u}$        | prędkość względna dwóch cząsteczek lub cząstek                             |
| $\bar{u}$              | moduł średniej względnej prędkości termicznej dwóch cząsteczek lub cząstek |
| $\underline{v}_\alpha$ | prędkość cząsteczek składnika $\alpha$                                     |
| $\underline{V}$        | prędkość hydrodynamiczna lokalnego środka masy                             |
| $\bar{V}$              | średnia prędkość termiczna cząsteczek                                      |
| $\underline{x}$        | wektor położenia   |
| $z$                    | stosunek masy cząsteczki pary do masy cząsteczki gazu obojętnej            |



|                         |  |
|-------------------------|--|
| $\alpha$                | współczynnik akomodacji cząsteczek pary na powierzchni aerozolu, współczynnik akomodacji cząstek brownowskich /wydajność koalescencji/ |
| $\alpha_g$              | współczynnik akomodacji cząsteczek gazu na powierzchni cząstki   |
| $\alpha_T$              | współczynnik akomodacji energii cząsteczek gazu na powierzchni cząstki   |
| $\beta$                 | parametr odległości granicznej w metodzie symulacji  |
| $\gamma$                | kąt azymutalny zderzenia binarnego   |
| $\theta$                | kąt biegunowy zderzenia binarnego  |
| $\chi$                  | kąt rozproszenia w zderzeniu binarnym  |
| $\lambda$               | współczynnik przewodnictwa cieplnego   |
| $\mu$                   | masa zredukowana   |
| $\sigma_\alpha$         | średnica cząsteczki składnika $\alpha$   |
| $\xi$                   | współczynnik oporu   |
| $\eta$                  | współczynnik lepkości  |
| $\varphi$               | strumień kondensacji   |
| $\varphi_c$             | strumień kondensacji w granicy continuum   |
| $\varphi_{fm}$          | strumień kondensacji w granicy wolnocząsteczkowej  |
| $\langle \cdot \rangle$ | oznacza średnią po równowagowym zespole statystycznym  |
| $\underline{\cdot}$     | /dolne podkreślenie/ oznacza wielkość wektorową  |

Dolne indeksy

$i, j, k, l, m, n$  oznaczają składowe kartezjańskie

Konwencja sumowania po powtarzających się wskaźnikach.

$\alpha, \beta$  oznaczają składniki mieszaniny gazowej,  
w szczególności: brak indeksu oznacza  
wielkość odnoszącą się do pary, 1 ozna-  
cza wielkość odnoszącą się do obojętnego  
gazu

$\infty$  oznacza niezaburzoną wartość wielkości  
termodynamicznej, w nieskończonej odleg-  
łości od cząstki aerozolu

## WPROWADZENIE

Pomiędzy izolowanymi atomami i cząsteczkami a substancją skondensowaną w makroskopowych bryłach rozciąga się potencjalnie pełne kontinuum cząstek materii o rozmiarach pośrednich. Jeżeli materia w takiej rozdrobnionej postaci jest zawieszona w neutralnym środowisku gazowym, tworzy układ aerokoloidalny zwany zwykle aerozolem. Nazwa pojawiła się historycznie jako analogia do hydrozolu, koloidalnej zawiesiny w cieczy, i wskazuje na istotną własność stabilności układu, który pozostaje trwały przez długie okresy czasu pomimo działania grawitacji. Zainteresowanie aerozolami nieustannie wzrasta, od kiedy uświadomiono sobie, jak istotną pełnią one rolę zarówno w wielu naturalnych zjawiskach przyrodniczych, jak również w procesach przemysłowych i laboratoryjnych ukształtowanych i sterowanych przez człowieka. W związku z tym aerozole są przedmiotem badań rozmaitych dziedzin nauki i technologii:

- w fizyce atmosfery wyjaśnianie i prognozowanie procesów tworzenia się i ewolucji chmur i mgieł bezpośrednio wymaga badania układów aerozolowych;
- aerozole znajdują się w centrum zainteresowania badań nad ochroną atmosfery, ponieważ najgroźniejsze cywilizacyjne źródła zanieczyszczeń powietrza emitują silnie rozdrobnione cząstki materii /popiół, dym/, będące produktami procesów spalania, oraz zanieczyszczenia gazowe, które jak stwierdzono, prędzej lub później również przechodzą w postać aerozoli;

- w technologii chemicznej i energetycznej zastosowanie nowych technologii wykorzystujących układy aerozolowe pozwoliło na zwielokrotnienie międzyfazowej powierzchni reaktywnej w stosunku do metod tradycyjnych.

Można wymienić szereg dalszych dyscyplin uczestniczących w mniejszym lub większym stopniu w badaniach układów aerozolowych, np. medycynę, inżynierię wojskową a nawet astrofizykę.

Spośród licznych procesów zachodzących w otwartym i niestabilnym w zasadzie układzie aerozolowym szczególne znaczenie mają procesy akomodacji powierzchniowej, w których następuje wymiana masy, energii i pędu pomiędzy cząstkami koloidalnymi i ośrodkiem gazowym. Należy do nich zaliczyć przede wszystkim kondensację i koagulację - dwa zasadnicze mechanizmy wzrostu cząstek aerozolowych, decydujące o dynamice rozkładu ich wielkości. Kinetyka obu tych procesów jest określona przebiegiem zjawisk transportowych w środowisku gazowym, który zależy od liczby Knudsen, czyli stosunku pomiędzy średnią drogą swobodną cząsteczek gazu a charakterystycznym wymiarem cząstki koloidalnej. Klasyczne rozwiązania problemów kondensacji i koagulacji obejmują jedynie asymptotyczne przypadki bardzo małych i bardzo dużych liczb Knudsen. W granicy małych liczb Knudsen środowisko gazowe można traktować jako ośrodek ciągły, w którym procesy transportowe opisywane są przez teorię dyfuzji. W przeciwnym przypadku dużych liczb Knudsen konieczne jest uwzględnienie nie-

ciągłości /dyskretności/ ośrodka. Przy zaniedbaniu makroskopowych gradientów zmiennych termodynamicznych cząstki koloidalne zachowują się jak gigantyczne molekuly, stanowiące jeden ze składników równowagowego gazu. Żadna z tych przybliżonych koncepcji nie wyjaśnia kinetyki kondensacji i koagulacji w obszarze przejściowych liczb Knudsen, dla którego jedynym poprawnym podejściem są metody ścisłej teorii kinetycznej.

W przedstawionej pracy zajmujemy się teorią kondensacji oraz numeryczną symulacją procesów kondensacji i brownowskiej koagulacji w całym zakresie liczb Knudsen. W rozdziale I przedstawimy elementy teorii kinetycznej istotne przy rozwiązywaniu postawionego problemu: podstawowe metody otrzymywania równań kinetycznych, własności i metody rozwiązywania równania Boltzmann, równania opisujące ruch Browna. W rozdziale II scharakteryzujemy specyficzne własności układu aerokoloidalnego oraz dokonamy przeglądu istniejących dotychczasowych wyników dla kondensacji i brownowskiej koagulacji w układach aerozoli. Część druga pracy zawiera analityczne rozwiązania równania Boltzmann metodą momentów Grada dla problemu izotermicznej i nieizotermicznej kondensacji na pojedynczej cząstce aerozolu. W części trzeciej przedstawiona zostanie metoda numerycznej symulacji Monte Carlo procesu kondensacji /w ośrodku izotermicznym/ i brownowskiej koagulacji.

W Dodatku zamieszczono obliczenia całek kolizyjnych równania Boltzmann dla metody Grada, które zostały wyod-

rębnione z tekstu podstawowego dla jego większej przejrzystości.

Załącznik zawiera teksty programów symulacyjnych, omawianych w części trzeciej pracy, napisanych w języku Fortran i częściowo Assembler.

CZĘŚĆ I

## I. ELEMENTY TEORII KINETYCZNEJ

### I.1. Wprowadzenie

Ponieważ temat pracy dotyczy procesów transportowych w gazach, niniejszy rozdział poświęcony jest omówieniu wybranych wyników i metod teorii kinetycznej. Obejmuje ona statystyczny opis nierównowagowych procesów zachodzących w makroskopowych układach cieczy i gazów. Dzięki metodom wypracowanym w nierównowagowej mechanice statystycznej podstawowe równania teorii kinetycznej można otrzymać bezpośrednio z mikroskopowych praw dynamiki cząsteczek. Przedstawimy i zwięźle scharakteryzujemy najważniejsze spośród tych metod. Zasadnicza część rozdziału dotyczy podstawowych własności i metod rozwiązywania kinetycznego równania Boltzmann'a. Licząc ponad sto lat jest ono najstarszym, a zarazem pozostaje wciąż najważniejszym równaniem teorii kinetycznej. Omówione zostanie również klasyczne zagadnienie ruchów Browna.

### I.2. Nierównowagowa mechanika statystyczna

Ideą określającą sens statystycznej teorii fizycznej jest przekonanie, że stan układu makroskopowego jest scharakteryzowany przez stosunkowo niewielką liczbę zmiennych, które mogą zostać wydedukowane przy pomocy podstawowych praw fizyki z własności i struktury elementarnych składników materii. Ta myśl pojawiła się już kilkadziesiąt



lat temu wraz z pierwszymi równaniami teorii kinetycznej. Jednakże oryginalne wyprowadzenia klasycznych równań Boltzmanna<sup>1/</sup>, Fokkera - Plancka czy Langevina zawierały wiele elementów heurystycznych. Ambicją współczesnej nierównowagowej mechaniki statystycznej jest stworzenie systematycznej, formalnej metody otrzymywania zarówno klasycznych równań teorii kinetycznej, jak również ich uogólnień bezpośrednio z zasadniczych praw fizyki - w tym wypadku praw mechaniki klasycznej lub kwantowej. W dalszym ciągu ograniczymy się do przybliżenia klasycznego, które opisuje poprawnie układy znajdujące się w niezbyt niskich /efekty kwantowe/ i niezbyt wysokich /efekty relatywistyczne/ temperaturach.

U podstaw statystycznego opisu makroskopowego układu  $N$  cząsteczek leży koncepcja zespołu statystycznego, które posługuje się wielocząstkową funkcją rozkładu  $f^N(x^N, p^N, t)$ , określającą prawdopodobieństwa wszystkich możliwych konfiguracji w  $N$  - cząsteczkowej przestrzeni fazowej.

Z równań ruchu dla kanonicznych zmiennych mechanicznych

$x^N, p^N$  wynika równanie Liouville'a dla funkcji rozkładu  $f^N$  2/

$$\frac{\partial f^N}{\partial t} = [H_N, f^N] \quad /I.1/$$

gdzie  $H_N$  jest hamiltonianem układu, a  $[ , ]$  oznacza nawias Poissona. Ponieważ dowodzi się, że równanie Liouville'a jest matematycznie równoważne układowi równań Hamiltona dla zmiennych mechanicznych, jego rozwiązanie

jest zadaniem praktycznie wręcz niewykonalnym. Jednakże nie jest to wcale konieczne, bowiem wielocząsteczkowa funkcja rozkładu  $f^N$  zawiera ogromną ilość informacji, której jedynie niewielka część jest wystarczająca dla zadowalającego statystycznego opisu układu makroskopowego. Wszystkie mierzalne wielkości istotne z fizycznego punktu widzenia otrzymuje się za pomocą odpowiedniego uśredniania względem jedno - ( $f^1$ ) - lub dwucząsteczkowych ( $f^2$ ) funkcji rozkładu, które są szczególnymi przypadkami zredukowanych,  $s$  - cząsteczkowych funkcji rozkładu

$$f^s(\underline{x}_1, \dots, \underline{x}_s, \underline{p}_1, \dots, \underline{p}_s, t) = \frac{N!}{(N-s)!} \int d\underline{x}_{s+1} d\underline{p}_{s+1} \dots d\underline{x}_N d\underline{p}_N f^N$$

/I.2/

Jednym z zasadniczych problemów mechaniki statystycznej jest sformułowanie możliwie ścisłej metody przejścia od podstawowego równania Liouville'a dla funkcji  $f^N$  do równań kinetycznych dla zredukowanych funkcji  $f^1$  względnie  $f^2$ . Temu przekształceniu towarzyszyć musi świadomie przeprowadzona odpowiednia selekcja informacji. Wypracowano kilka sposobów realizacji tego programu. Najbardziej zaawansowana jest teoria otrzymywania równań kinetycznych dla gazów, w których oddziaływania międzycząsteczkowe są względnie najprostsze.

Bezpośrednie całkowanie równania Liouville'a /I.1/ względem kolejnych zmiennych fazowych prowadzi do układu

sprzężonych równań dla zredukowanych funkcji rozkładu /I.2/, w którym w równaniu dla danej funkcji  $f^s$  występuje funkcja o jeden rząd wyższa  $f^{s+1}$ . Układ ten nosi nazwę hierarchi BEGKY od autorów, którzy przedstawili ją po raz pierwszy: Bogoliubowa<sup>3/</sup>, Borna<sup>4/</sup>, Greena<sup>4/</sup>, Kirkwooda<sup>5/</sup> i Yvona<sup>6/</sup>. Równania hierarchi BEGKY są odwracalne w czasie i wciąż jeszcze w pełni równoważne wyjściowemu równaniu Liouville'a. Dalsze przekształcenie wymaga dodatkowych założeń fizycznych.

Kirkwood<sup>5/</sup> wprowadził operację średniowania funkcji rozkładu po czasie. Otrzymana w ten sposób "wygładzona" funkcja rozkładu spełnia nieodwracalne w czasie równanie kinetyczne. Metoda Kirkwooda ma w dużym stopniu charakter intuicyjny.

Na mocniejszych podstawach opiera się metoda Bogoliubowa<sup>3/</sup>. W ewolucji układu gazowego wyróżnił on dwie charakterystyczne skale czasowe: czas trwania zderzenia pomiędzy cząsteczkami  $t_c$  oraz średni czas pomiędzy zderzeniami pojedynczej cząsteczki  $t_r$ . Dla gazów o umiarkowanej gęstości przyjął on, że wielkości te są rozseparowane,  $t_c \ll t_r$ . Dla czasów znacznie dłuższych niż  $t_c$  korelacje wielocząstkowe są funkcjonalami jednocząsteczkowej funkcji dystrybucyjnej. Stosując następnie rozwinięcie w szereg gęstości, Bogoliubow otrzymał w pierwszym przybliżeniu dla przypadku gazu rozrzedzonego zamknięte równanie kinetyczne dla jednocząsteczkowej funkcji rozkładu - równanie Boltzmann'a. Metoda Bogoliubowa wyznacza

również formalny sposób postępowania w celu otrzymania poprawek do równania Boltzmann'a uwzględniających korelacje więcej niż dwóch cząsteczek, pojawiające się przy większych gęstościach gazu. Może to sugerować, że otrzymanywane na podstawie równań kinetycznych współczynniki transportowe mogą być przedstawione w postaci szeregu potęgowego względem gęstości gazu, co odpowiadałoby rozwinięciu wirialnemu istniejącemu w teorii równowagowej. Istotnie, uzyskano wyrażenie dla poprawki przedstawiającej wkład od zderzeń pomiędzy trzema cząsteczkami<sup>7/</sup>, a nawet obliczono *explicite* jej wartość dla współczynników lepkości i przewodnictwa cieplnego w modelu sztywnych kul<sup>8/</sup>. Okazało się jednak, że poczynając już od wyrazu trzeciego rzędu /drugiego dla układów dwuwymiarowych/ kolejne wyrazy rozwinięcia są rozbieżne. Współczynniki transportowe nie mogą być rozwinięte względem gęstości w zwykły szereg potęgowy, ponieważ nie są one funkcjami analitycznymi wokół zera. Przykład ten ilustruje głęboką różnicę pomiędzy równowagową i nierównowagową mechaniką statystyczną. W tej ostatniej ciągle jeszcze jest zbyt wiele punktów niejasnych, budzących spory i wątpliwości, aby można ją było uznać za zamkniętą teorię fizyczną.

Elegancki sposób otrzymywania równań kinetycznych przedstawia metoda operatorów projekcji, zapoczątkowana przez Zwanziga<sup>9/</sup>. Operator projekcji działając na wielocząstkową funkcję rozkładu  $f^N$  wydziela z niej tzw. część istotną  $Pf^N$ , podczas gdy pozostałość stanowi część





nieistotną  $(1-P)f^N$ . Z równania Liouville'a wynika układ sprzężonych równań liniowych dla istotnej i nieistotnej składowej funkcji rozkładu; rozwiązując go formalnie względem  $Pf^N$  otrzymuje się tzw. podstawowe równanie kinetyczne. Przy określonych założeniach fizycznych prowadzi ono następnie do konkretnych równań kinetycznych. Metodą operatorów projekcji stosunkowo łatwo otrzymuje się człon Fokkera - Plancka<sup>10/</sup> dla cząstek brownowskich, znacznie trudniej natomiast uzyskać boltzmannowskie całki kolizyjne<sup>11/</sup>.

Inna wersja operatorów projekcji, wprowadzona przez Mori<sup>12/</sup> działa na zmienne przestrzeni fazowej. Jest ona wygodnym narzędziem otrzymywania stochastycznych równań ruchu dla zmiennych dynamicznych<sup>12/</sup>.

Najbardziej rozbudowana metoda otrzymywania równań kinetycznych została opracowana w tzw. szkole brukselskiej przez Prigogine'a i współpracowników<sup>2, 13/</sup>. Poszukuje ona rozwiązania równania Liouville'a /I.1/ w postaci szeregu perturbacyjnego, dla którego parametrem zaburzenia jest stosunek energii oddziaływania międzycząsteczkowego do energii kinetycznej cząsteczek, przy czym funkcja rozkładu  $f^N$  przedstawiona jest w postaci rozwinięcia w szereg fourierowski funkcji własnych niezaburzonego operatora Liouville'a /tzn. dla nieoddziaływujących cząsteczek/. Metoda Prigogine'a wykorzystuje równolegle do przekształceń analitycznych specjalną technikę diagramową, która ułatwia identyfikację poszczególnych wyrazów rozwinięcia. Istnieje

również nowszy wariant tej metody, związany z koncepcją

$\square$  - podprzestrzeni subdynamiki kinetycznej w przestrzeni fazowej<sup>2/</sup>. Metoda Prigogine'a była stosowana w teorii rozrzedzonych gazów<sup>2/</sup>, plazmy<sup>14/</sup>, elektrolitów<sup>15/</sup> i gęstych płynów<sup>16/</sup>.

Odmienne sposoby opisu procesów transportowych przedstawia metoda funkcji korelacji. Dzięki zastosowaniu teorii odpowiedzi liniowej układu na małe zaburzenie zewnętrzne<sup>17/</sup> pozwala ona w zwartej formie wyrazić kinetyczne współczynniki transportowe /dyfuzji, lepkości, przewodnictwa cieplnego/ poprzez funkcje autokorelacji odpowiednich mikroskopowych zmiennych dynamicznych. Są to słynne równania Greena - Kubo<sup>17,18/</sup>. Jednakże prostota metody funkcji korelacji jest w znacznym stopniu iluzoryczna, ponieważ przy przejściu do jawnych obliczeń ponownie zmuszeni jesteśmy powrócić do formalizmu teorii kinetycznej. Dowiedziono równoważności metody funkcji korelacji i metody równań kinetycznych<sup>19/</sup>. Z drugiej strony należy zaznaczyć, że metoda funkcji korelacji jest szczególnie predysponowana do stosowania podejścia numerycznego, ponieważ funkcje autokorelacji zmiennych dynamicznych otrzymuje się bezpośrednio w wyniku symulacji dynamiki molekularnej układu.

### I.3. Równanie Boltzmana i jego własności

Metodami nierównowagowej mechaniki statystycznej wyprowadza się słynne kinetyczne równanie Boltzmana<sup>1/</sup>, opisujące poprawnie dynamikę rozrzedzonego gazu w umiar-

kowanych temperaturach

$$\frac{\partial f_{\alpha}(\underline{x}, \underline{v}_{\alpha}, t)}{\partial t} + \underline{v}_{\alpha} \frac{\partial f_{\alpha}(\underline{x}, \underline{v}_{\alpha}, t)}{\partial \underline{x}} = \sum_{\beta=1}^S J_{\alpha\beta}(f_{\alpha} f_{\beta}) \quad /I.3/$$

gdzie  $\alpha$  numeruje składniki  $S$ -składnikowej mieszaniny gazowej,  $f_{\alpha}$  jest jednocząstkową funkcją rozkładu położenia  $\underline{x}$  i prędkości  $\underline{v}_{\alpha}$  składnika  $\alpha$  mieszaniny gazowej w czasie  $t$ , a  $J_{\alpha\beta}$  jest całką kolizyjną reprezentującą wkład zderzeń pomiędzy cząsteczkami typu  $\alpha$  i  $\beta$  w zmianę funkcji rozkładu  $f_{\alpha}$

$$J_{\alpha\beta}(f_{\alpha} f_{\beta}) = \int d\underline{v}_{\beta} d\sigma_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta} (f'_{\alpha} f'_{\beta} - f_{\alpha} f_{\beta}) \quad /I.4/$$

$f'_{\alpha}$ ,  $f'_{\beta}$  oznaczają funkcje rozkładu, dla których argumentami są prędkości cząsteczek po zderzeniu,  $u_{\alpha\beta}$  - moduł prędkości względnej zderzających się cząsteczek,  $d\sigma_{\alpha\beta}$  - różniczkowy przekrój czynny na zderzenia pomiędzy cząsteczkami  $\alpha$  i  $\beta$ .

Jedną z korzyści odniesionych z zastosowania nierównowagowej mechaniki statystycznej jest wyraźne sprecyzowanie wszystkich założeń poczynionych przy wyprowadzaniu równania Boltzmann'a i określających zakres jego stosowności. Można je scharakteryzować w kilku punktach.

1. Równanie Boltzmann'a uwzględnia jedynie zderzenia binarne, pomiędzy dwoma cząsteczkami, co jest konsekwencją ograniczenia rozwinięcia równania kinetycznego względem gęstości gazu tylko do pierwszego wyrazu.

2. Kolejne zderzenia pojedynczej cząsteczki są aktami dokładnie określonymi, rozseparowanymi w czasie i przestrzeni. Pomiędzy krótkimi momentami zderzeń cząsteczki poruszają się ruchem swobodnym. Obszar przestrzeni, w którym dokonuje się zderzenie, jest ograniczony przez zasięg oddziaływania międzycząsteczkowego,  $r_0$ . Dla odległości, którą przebywa cząsteczka między zderzeniami /średniej drogi swobodnej  $l$  /, znajdujemy oszacowanie według elementarnej teorii kinetycznej  $l = (nr_0^2)^{-1}$ , gdzie  $n$  - średnia koncentracja cząsteczek. Wtedy warunek rozseparowania skali przestrzennych,  $r_0 \ll l$ , można zapisać w postaci

$$nr_0^3 \ll 1 \quad /I.5/$$

Równanie /I.5/ formułuje tzw. warunek gazu rozrzedzonego, bardzo istotny w kinetycznej teorii gazów. Zaniechanie tego założenia prowadzi do problemu nielokalnego w czasie i przestrzeni na skutek nakładania się kolejnych zderzeń. W konsekwencji, równanie Boltzmannna opisuje zjawiska, których charakterystyczna skala przestrzenna jest znacznie większa niż  $r_0$ , a skala czasowa - znacznie dłuższa niż  $t_c$ , czas trwania pojedynczego zderzenia.

3. Prędkości cząsteczek przed zderzeniem nie są ze sobą skorelowane. Jest to założenie molekularnego chaosu, wprowadzone po raz pierwszy przez Boltzmannna /Stoßzahlansatz/. Pełni ono kluczową rolę przy wyprowadzaniu równania Boltzmannna, ponieważ pozwala, wobec niezależności prędkości, na zastąpienie dwucząsteczkowej funkcji rozkładu iloczynem



funkcji jednocząsteczkowych, co jest warunkiem uzyskania zamkniętego równania dla funkcji jednocząsteczkowej  $f^1$ . Założenie to pozostaje do dzisiaj najbardziej spornym punktem teorii równania Boltzmanna.

4. Cząsteczki są pozbawione wewnętrznych stopni swobody i oddziałują potencjałem sferyczniesymetrycznym, zależnym jedynie od ich wzajemnej odległości /gaz quasi-monoatomowy/. Założenie to można usunąć przy odpowiednim kwantowomechanicznym uogólnieniu równania Boltzmanna<sup>20,21/</sup>

Równanie Boltzmanna opisuje nieodwracalną w czasie ewolucję układu makroskopowego. Teoremat-H Boltzmann<sup>22/</sup> dowodzi, że następujący funkcjonał utworzony dla dowolnego rozwiązania równań /I.3/

$$H = \sum_{\alpha} \int d\underline{x} d\underline{v}_{\alpha} f_{\alpha} \ln f_{\alpha} \quad /I.6/$$

jest dla układu izolowanego /przy zwierciadlanym odbiciu cząsteczek na powierzchniach granicznych układu/ funkcją nierosnącą w czasie

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad /I.7/$$

Można ponadto pokazać<sup>22/</sup>, że równość zachodzi w /I.7/ jedynie wtedy, jeżeli  $f_{\alpha}$  są równowagowymi, jednorodnymi przestrzennie rozkładami Maxwella - Boltzmann. Dla wszystkich innych rozwiązań funkcjonał  $H$  maleje monotonicznie do stacjonarnej wartości minimalnej, a rozwiązania dążą asymptotycznie do równowagowego maxwellianu. Jest to

podstawowa różnica pomiędzy równaniem Boltzmanna a równaniem Liouville'a, które będąc równoważne prawom mechaniki, jest odwracalne w czasie.

W warunkach swobodnej relaksacji układu zderzenia między cząsteczkami doprowadzają stosunkowo szybko do ustalenia się funkcji rozkładu prędkości. Zderzeniową relaksację w przestrzeni prędkości opisują całki kolizyjne, które maleją po upływie czasu relaksacji  $t_r$  /rzędu czasu pomiędzy kolejnymi zderzeniami pojedynczej cząsteczki/. Zgodnie z twierdzeniem o niezmiennikach kolizyjnych<sup>22, 23/</sup> jedyną funkcją, dla której znika całka kolizyjna, jest lokalny rozkład Maxwella - Boltzmanna

$$f_{\alpha}^{(0)} = n_{\alpha} \left( \frac{m_{\alpha}}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[ - \frac{m_{\alpha} (\underline{v}_{\alpha} - \underline{V})^2}{2kT} \right] \quad /I.8/$$

Parametry rozkładu /I.8/ są lokalnymi zmiennymi termodynamicznymi i wyrażają się przez pierwsze pięć momentów funkcji rozkładu:

lokalne stężenie składnika  $\alpha$

$$n_{\alpha}(\underline{x}, t) = \int d\underline{v}_{\alpha} f_{\alpha}(\underline{x}, \underline{v}_{\alpha}, t) \quad /I.9/$$

prędkość hydrodynamiczna środka masy

$$\underline{V}(\underline{x}, t) = \frac{\sum_{\alpha} m_{\alpha} \underline{j}_{\alpha}}{\sum_{\alpha} m_{\alpha} n_{\alpha}} = \frac{\sum_{\alpha} m_{\alpha} \underline{j}_{\alpha}}{\rho} \quad /I.10/$$

gdzie  $\underline{j}_{\alpha}$  jest strumieniem przepływu cząsteczek  $\alpha$

$$\underline{j}_{\alpha}(\underline{x}, t) = \int d\underline{v}_{\alpha} \underline{v}_{\alpha} f_{\alpha}(\underline{x}, \underline{v}_{\alpha}, t) \quad /I.11/$$

oraz lokalna temperatura

$$T(\underline{x}, t) = (3kn_\alpha)^{-1} \int d\underline{v}_\alpha m_\alpha c_\alpha^2 f_\alpha(\underline{x}, \underline{v}_\alpha, t) \quad /I.12/$$

gdzie  $\underline{c}_\alpha = \underline{v}_\alpha - \underline{V}$ ,  $k$  oznacza stałą Boltzmannna.

Po upływie czasu relaksacji  $t_r$  funkcje dystrybucyjne prędkości są bliskie lokalnemu maxwellianowi /I.8/ i układ przechodzi w hydrodynamiczny etap ewolucji, w którym spełnione są w przybliżeniu warunki lokalnej równowagi termodynamicznej.

Dla lokalnych zmiennych termodynamicznych można otrzymać, nie rozwiązując równania Boltzmannna, hydrodynamiczne prawa zachowania, które reprezentują prawa zachowania mechaniki na poziomie opisu kinetycznego

$$\text{masa} \quad \frac{dn_\alpha}{dt} - V_i \frac{\partial n_\alpha}{\partial x_i} + \frac{\partial j_{\alpha i}}{\partial x_i} = 0 \quad /I.13/$$

$$\text{pęd} \quad \rho \frac{dV_i}{dt} + \frac{\partial P_{ik}^t}{\partial x_k} = 0 \quad /I.14/$$

$$\text{energia} \quad \rho \frac{dU}{dt} + \frac{\partial q_i^t}{\partial x_i} + P_{ik}^t \frac{\partial V_i}{\partial x_k} = 0 \quad /I.15/$$

$$\text{gdzie} \quad U = \frac{3}{2} kT \sum_\alpha n_\alpha / \rho \quad /I.16/$$

jest gęstością energii. Jednakże, jak wynika z równań /I.13-15/, hydrodynamiczne prawa zachowania nie tworzą zamkniętego układu równań, bowiem oprócz lokalnych zmiennych termodynamicznych występuje w nich również całkowity

strumień przepływu pędu /tensor ciśnienia/

$$P_{ik}^t = \sum_{\alpha} \left( n_{\alpha} kT \delta_{ik} - p_{\alpha ik} \right) \quad /I.17/$$

oraz całkowity strumień cieplny

$$q^t = \sum_{\alpha} q_{\alpha} \quad /I.18/$$

gdzie  $p_{\alpha ik}$  jest bezśladowym tensorem ciśnienia składnika  $\alpha$

$$p_{\alpha ik}(\underline{x}, t) = n_{\alpha} kT - \int d\underline{v}_{\alpha} m_{\alpha} c_{\alpha i} c_{\alpha k} f_{\alpha} \quad /I.19/$$

a  $q_{\alpha}$  oznacza parcjalny strumień cieplny składnika  $\alpha$

$$q_{\alpha}(\underline{x}, t) = \int d\underline{v}_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} \underline{c}_{\alpha}^2 f_{\alpha} \underline{c}_{\alpha} \quad /I.20/$$

Z praw zachowania uzyskuje się klasyczne równania hydrodynamiki, jeżeli wyrazić strumienie /I.17, 18/ za pomocą wzorów fenomenologicznych, liniowych względem gradientów zmiennych termodynamicznych /prawa Ficka, Newtona, Fouriera/

#### I.4. Metody rozwiązywania równania Boltzmann

Ze względu na obecność złożonej, nieliniowej całki kolizyjnej rozwiązanie równania Boltzmann jest problemem niezwykle trudnym, a dla ogólnego przypadku nie ma nawet matematycznego dowodu istnienia takiego rozwiązania.

Szczególnym modelem cząsteczkowym, dla którego człon kolizyjny przyjmuje względnie najprostszą postać, są

cząsteczki maxwellowskie, oddziaływujące potencjałem

$V(r) = A r^{-4}$  ,  $A$  - dodatnia stała,  $r$  - odległość międzycząsteczkowa. Częstotliwość zderzeń cząsteczek maxwellowskich nie zależy od względnej energii kinetycznej zderzających się molekuł, co znacznie ułatwia obliczenia, a niekiedy umożliwia otrzymanie ostatecznych analitycznych rezultatów. Niedawno udało się uzyskać dla modelu maxwellowskiego ściśle rozwiązanie jednorodnego równania Boltzmann<sup>24, 25/</sup>, co było impulsem pobudzającym nową falę zainteresowania teorią równania Boltzmann<sup>26/</sup>. Choć ten wynik ma bardzo istotne znaczenie dla teorii jednorodnego równania Boltzmann, opisującego relaksację rozkładu prędkości, nie daje się jednak w łatwy sposób przenieść na równanie niejednorodne dla procesów transportowych.

Istotną wskazówką dla rozwiązania równania Boltzmann jest twierdzenie Hilberta<sup>27/</sup>, dotyczące następującego równania modelowego

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{1}{\varepsilon} J(f) \quad /I.21/$$

gdzie  $\varepsilon \ll 1$  . Jeżeli rozwiązanie równania /I.21/ jest analityczną funkcją parametru  $\varepsilon$  , to rozwiązanie to jest jednoznacznie określone przez pięć pierwszych momentów funkcji rozkładu,  $n$  ,  $j$  ,  $T$  , podanych równaniem /I.9/, /I.11 - 12/. Wynik Hilberta nie stanowi jednak ogólnego rozstrzygnięcia, ponieważ nie zawsze jest możliwa taka parametryzacja równania Boltzmann, w której całka kolizyjna jest szacowana małym parametrem  $\varepsilon$  . Jak poprzednio

wspomniano, człon kolizyjny jest niewielki o ile układ jest bliski stanu lokalnej równowagi termodynamicznej. Dla takich sytuacji rezultat Hilberta zainspirował metodę Chapmana - Enskog<sup>28,31/</sup>, będącą najpopularniejszym systematycznym podejściem do rozwiązania równania Boltzmann. Kluczową dla tej metody jest koncepcja rozwiązania normalnego, tzn. takiego, które zależy od czasu funkcjonalnie poprzez zmienne termodynamiczne. Pozwala to na wyeliminowanie występującej w równaniu Boltzmann /I.3/ pochodnej względem czasu za pomocą hydrodynamicznych praw zachowania. Dla funkcji rozkładu zakłada się parametryczne rozwinięcie w szereg wokół stanu lokalnej równowagi termodynamicznej

$$f_{\alpha} = \frac{1}{\varepsilon} \left( f_{\alpha}^{(0)} + \varepsilon f_{\alpha}^{(1)} + \varepsilon^2 f_{\alpha}^{(2)} + \dots \right) \quad /I.22/$$

Podstawiając funkcję dystrybucyjną w postaci /I.22/ do równania Boltzmann i porównując wyrazy o jednakowych potęgach  $\varepsilon$  otrzymujemy układ równań liniowych dla kolejnych przybliżeń  $f_{\alpha}^{(n)}$

$$\sum_{\beta} \mathcal{J}(f_{\alpha}^{(0)} f_{\beta}^{(0)}) = 0 \quad /I.23/$$

$$\frac{\partial f_{\alpha}^{(0)}}{\partial t} + v_{\alpha} \frac{\partial f_{\alpha}^{(0)}}{\partial x} = \sum_{\beta} \left[ \mathcal{J}(f_{\alpha}^{(0)} f_{\beta}^{(1)}) + \mathcal{J}(f_{\alpha}^{(1)} f_{\beta}^{(0)}) \right] \quad /I.24/$$

⋮

Równania te następnie rozwiązuje się sukcesywnie. Rozwiązaniem równania /I.23/ jest lokalny rozkład Maxwella -



Boltzmannu /I.8/. Zgodnie z tym wynikiem równanie /I.24/ jest liniowym równaniem całkowym dla pierwszej poprawki  $f_2^{(1)}$ . Po wyeliminowaniu pochodnej czasowej lewa strona /I.24/ jest liniową funkcją gradientów zmiennych termodynamicznych /I.9-12/ i identyczną zależność wykazuje również funkcja  $f^{(1)}$ . Gdy obliczoną w ten sposób funkcję rozkładu w pierwszym przybliżeniu podstawimy do definicji strumieni /I.19,20/, otrzymamy wyrażenia liniowe względem gradientów zmiennych termodynamicznych ze współczynnikami, które zależą od zmiennych termodynamicznych i parametrów molekularnych. Te współczynniki identyfikujemy jako liniowe współczynniki transportowe.

Z kolei po wprowadzeniu strumieni termodynamicznych /I.17,18/ - w postaci liniowych kombinacji gradientów zmiennych termodynamicznych - do hydrodynamicznych praw zachowania /I.13-15/ otrzymujemy klasyczne równania hydrodynamiki<sup>30/</sup> /Naviera - Stokesa, Ficka, Fouriera/.

Kolejne przybliżenia Chapmana - Enskoga zależą od wyższych pochodnych zmiennych termodynamicznych oraz potęg ich gradientów. Prowadzą one do bardziej skomplikowanych równań hydrodynamicznych<sup>30/</sup> /Burnetta/.

Zasadniczym sukcesem metody Chapmana - Enskoga jest zgodność teoretycznie obliczonych współczynników transportowych z danymi doświadczalnymi<sup>22, 30, 31/</sup>.

Brak jest dowodu zbieżności iteracyjnej procedury Chapmana - Enskoga. Założenie o normalności rozwiązania i rozwinięcie parametryczne wokół lokalnego maxwellianu ograniczają zakres stosowalności metody Chapmana - Enskoga

do stanów niezbyt odległych od lokalnej równowagi termodynamicznej. Oszacowanie charakterystycznej wielkości poszczególnych członów równania Boltzmanna pokazuje, że parametrem rozwinięcia /I.22/ jest wielkość rzędu  $l/L$ , gdzie  $l$  - średnia droga swobodna cząsteczek gazu,  $L$  - odległość na której funkcja rozkładu zmienia się o istotną wielkość. Tak więc metoda Chapmana - Enskoga nie może być stosowana do opisu układów, dla których następuje znaczna zmiana funkcji rozkładu na odległości średniej drogi swobodnej, np. do opisu fal uderzeniowych w gazach.

Inną ważną grupę metod rozwiązywania równania Boltzmanna stanowią metody momentów. Poszukują one rozwiązania nie tyle bezpośrednio równania Boltzmanna, co wynikających z niego równań dla momentów rozkładu prędkości. Przykładem takich równań są prawa zachowania /I.13-15/ dla pierwszych pięciu momentów.

Nieskończony układ równań momentów jest w pełni równoważny równaniu Boltzmanna; we wprowadzonym przez metody momentów przybliżeniu funkcja rozkładu  $f(\underline{x}, \underline{v}, t)$  spełnia jedynie ograniczoną ich liczbę. W tym celu przyjmuje się określoną zależność funkcji dystrybucyjnej od prędkości, parametryzowaną przez skończoną liczbę współczynników, będących funkcjami  $\underline{x}$  oraz  $t$ . Parametry funkcji rozkładu można następnie wyznaczyć z odpowiedniego układu równań momentów

Spośród tej grupy najlepiej uzasadniona jest metoda Grada<sup>29, 32/</sup>. Jest ona nowocześniejsza i posiada szersze możliwości od tradycyjnego podejścia Chapmana - Enskoga. Autorska wersja metody Grada, opracowana dla układu jedno-



składnikowego, została następnie uogólniona również na układy wieloskładnikowe<sup>33, 34/</sup>. Metoda ta zakłada rozwinięcie funkcji dystrybucyjnej prędkości wokół lokalnego rozkładu Maxwella - Boltzmana w szereg wielowymiarowych wielomianów Hermite'a<sup>35/</sup> od składowych prędkości

$$f_{\alpha}(\underline{x}, \underline{v}_{\alpha}, t) = f_{\alpha}^{(0)} \sum_n a_{\alpha i}^{(n)}(\underline{x}, t) H_i^{(n)}(g_{\alpha}) \quad /I.25/$$

gdzie

$$g_{\alpha} = \left( \frac{m_{\alpha}}{kT} \right)^{1/2} \underline{c}_{\alpha}$$

Postać rozwinięcia /I.25/ jest matematycznie poprawna, gdyż wielomiany Hermite'a tworzą bazę w odpowiedniej przestrzeni funkcyjnej<sup>36/</sup> /funkcji całkowalnych z kwadratem z wagą maxwellianu/. Liczbę wyrazów szeregu można dobierać w zależności od pożądanego poziomu informacji, którą powinna zawierać funkcja rozkładu. Grad uzasadnił, że dla szerokiej klasy zagadnień wystarczające jest ograniczenie do wyrazów trzeciego rzędu, co prowadzi do tzw. przybliżenia trzynastu momentów<sup>29, 32/</sup>, wykorzystującego następujące wielomiany Hermite'a

$$H^{(0)}(g) = 1 \quad /I.26/$$

$$H_i^{(1)}(g) = g_i \quad /I.27/$$

$$H_{ij}^{(2)}(g) = g_i g_j - \delta_{ij} \quad /I.28/$$

$$H_i^{(3)}(g) = g_i (g^2 - 5) \quad /I.29/$$

Wielomiany Hermite'a są wzajemnie ortogonalne, a dokładnie

$$(2\pi)^{-3/2} \int d\mathbf{g} \exp(-g^2/2) H_{\underline{i}}^{(n)} H_{\underline{j}}^{(m)} = \delta_{mn} \delta_{\underline{i}\underline{j}} \quad /I.30/$$

gdzie

$$\delta_{\underline{i}\underline{j}} = \begin{cases} 1 & \text{jeżeli } \underline{i} = (i_1, \dots, i_n) \text{ jest permutacją} \\ & \underline{j} = (j_1, \dots, j_n) \\ 0 & \text{w innym wypadku} \end{cases} \quad /I.31/$$

Własność ortogonalności pozwala na łatwe obliczanie współczynników  $\alpha_{\underline{i}}^{(n)}$  w rozwinięciu funkcji rozkładu /I.25/

$$\alpha_{\underline{i}}^{(n)} = n_{\alpha}^{-1} \int d\mathbf{v}_{\alpha} f_{\alpha} H_{\underline{i}}^{(n)}(g_{\alpha}) \quad /I.32/$$

Jest specyficzną zaletą przybliżenia trzynastomomentowego, że wszystkie współczynniki wyrażają się bezpośrednio przez zmienne termodynamiczne /I.9-12/ i ich strumienie /I.19,20/, mają więc interpretację fizyczną, a zarazem wszystkie wielkości z równań zachowania występują również w funkcji rozkładu

$$f_{\alpha}(\underline{x}, \underline{v}_{\alpha}, t) = f_{\alpha}^{(0)} \left[ 1 + \frac{m_{\alpha} j_{\alpha i} C_{\alpha i}}{2 n_{\alpha} kT} \left( 7 - \frac{m_{\alpha} C_{\alpha}^2}{kT} \right) - \frac{m_{\alpha} p_{\alpha ij} C_{\alpha i} C_{\alpha j}}{2 n_{\alpha} (kT)^2} - \frac{m_{\alpha} Q_{\alpha i} C_{\alpha i}}{n_{\alpha} (kT)^2} \left( 1 - \frac{m_{\alpha} C_{\alpha}^2}{5kT} \right) \right] \quad /I.33/$$

W przeciwieństwie do metody Chapmana - Enskoga, która traktowała strumienie jako wielkości pomocnicze, w metodzie

Grada zarówno zmienne, jak strumienie termodynamiczne pełnią równorzędną rolę niezależnych funkcji stanu układu.

Równanie dla momentów funkcji rozkładu otrzymujemy mnożąc równanie Boltzmanna przez kolejne wielomiany Hermite'a /lub inne wielomiany o określonych własnościach tensorowych/ i całkując po prędkościach  $v_\alpha$ . Wybierając zbiór wielomianów  $\left\{1, m_\alpha c_{\alpha i}, m_\alpha c_{\alpha i} c_{\alpha j}, \frac{1}{2} m_\alpha c_{\alpha i} c_{\alpha j}^2\right\}$  uzyskujemy następujący układ równań

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial j_{\alpha i}}{\partial x_i} = 0 \quad /I.34/$$

$$m_\alpha \frac{\partial j_{\alpha i}}{\partial t} - m_\alpha n_\alpha \frac{\partial V_i}{\partial t} + \frac{\partial n_\alpha kT}{\partial x_i} - \frac{\partial p_{\alpha ik}}{\partial x_k} + m_\alpha V_k \frac{\partial j_{\alpha i}}{\partial x_k} + m_\alpha j_{\alpha k} \frac{\partial V_i}{\partial x_k} = \sum_\beta I_{\alpha\beta}^{(1)}(m_\alpha c_{\alpha i}) \quad /I.35/$$

$$\begin{aligned} & \delta_{ij} \frac{\partial n_\alpha kT}{\partial t} - \frac{\partial p_{\alpha ij}}{\partial t} + n_\alpha kT \delta_{ij} \frac{\partial V_k}{\partial x_k} \\ & + V_k \delta_{ij} \frac{\partial n_\alpha kT}{\partial x_k} - p_{\alpha ij} \frac{\partial V_k}{\partial x_k} - V_k \frac{\partial p_{\alpha ij}}{\partial x_k} \\ & + \frac{2}{5} \left( \frac{\partial q_{\alpha i}}{\partial x_j} + \frac{\partial q_{\alpha j}}{\partial x_i} + \delta_{ij} \frac{\partial q_{\alpha k}}{\partial x_k} \right) = \sum_\beta I_{\alpha\beta}^{(2)}(m_\alpha c_{\alpha i} c_{\alpha j}) \end{aligned}$$

/I.36/

$$\frac{\partial q_{\alpha i}}{\partial t} + V_k \frac{\partial q_{\alpha i}}{\partial X_k} + q_{\alpha i} \frac{\partial V_k}{\partial X_k} + \frac{k}{m_\alpha} \left( \frac{5}{2} \frac{\partial n_\alpha k T^2}{\partial X_i} - \frac{7}{2} p_{\alpha i k} \frac{\partial T}{\partial X_k} - \frac{7}{2} T \frac{\partial p_{\alpha i k}}{\partial X_k} \right) = \sum_{\beta} I_{\alpha\beta}^{(3)} \left( \frac{1}{2} m_\alpha c_{\alpha i} c_\alpha^2 \right) \quad /I.37/$$

$\alpha = 1, \dots, S$

Równania /I.34-37/ dla przybliżenia trzynastomentowego są najprostszym rozszerzeniem praw zachowania do postaci w pełni określonego, zamkniętego układu równań różniczkowych. Występujące po prawej stronie całki kolizyjne mają następującą postać

$$I_{\alpha\beta}(\Phi_\sigma) = \int d\underline{v}_\alpha d\underline{v}_\beta d\sigma_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta} \Phi_\sigma(c_\alpha) (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) \quad /I.38/$$

gdzie  $\sigma$  charakteryzuje tensorowe własności wielomianu  $\Phi$ . Wykorzystując formalną symetrię /I.38/ oraz odwracalność mechaniki zderzenia binarnego można sprowadzić całkę kolizyjną do postaci

$$I_{\alpha\beta}(\Phi_\sigma) = \int d\underline{v}_\alpha d\underline{v}_\beta d\sigma_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta} f_\alpha f_\beta (\Phi'_\sigma(c'_\alpha) - \Phi_\sigma(c_\alpha)) \quad /I.39/$$

Jeżeli, ponadto, jest to człon kolizyjny dla cząsteczek tego samego rodzaju,  $\alpha = \beta$ , to równanie /I.39/ ulega dalszemu uproszczeniu

$$I_{\alpha\alpha}(\Phi_\sigma) = \frac{1}{2} \int d\underline{v}_\alpha d\underline{v}_{1\alpha} d\sigma_{\alpha\alpha} u_{\alpha\alpha} f_\alpha(\underline{v}_\alpha) f_\alpha(\underline{v}_{1\alpha}) (\Phi'(\underline{v}'_\alpha) + \Phi'(\underline{v}'_{1\alpha}) - \Phi(\underline{v}_\alpha) - \Phi(\underline{v}_{1\alpha})) \quad /I.40/$$

Pomimo symetrycznej struktury wyrażeń /I.39, 40/ obliczanie całek kolizyjnych, nawet w ich mniej skomplikowanej formie /I.40/, jest zadaniem wyjątkowo uciążliwym. W ścisłej postaci analitycznej uzyskano wyniki jedynie dla układu jednoskładnikowego dla cząsteczek oddziaływujących potencjałem typu  $A\tau^{-n}$  /  $\tau$  - odległość międzycząsteczkowa,  $n > 1$  / oraz dla modelu sztywnych kul<sup>23/</sup>. Względnie najprostsze są obliczenia dla cząsteczek maxwellowskich, dla których znika zależność wyrażenia podcałkowego od prędkości względnej  $u_{\alpha\beta}$ . Metody numeryczne nie znalazły jak dotychczas szerszego zastosowania do obliczania całek kolizyjnych; przeszkodą jest w tym wypadku wielowymiarowość całki, a także, co najważniejsze, parametryczna zależność od wszystkich zmiennych termodynamicznych. Dla układów wieloskładnikowych badano jedynie mieszaniny cząsteczek maxwellowskich<sup>39, 40/</sup>.

Dla układu jednoskładnikowego równania przybliżenia trzynastomomentowego zawierają jako przypadki szczególne hydrodynamiczne równania Naviera-Stokesa<sup>23, 37/</sup> oraz Burnetta<sup>37, 38/</sup>. Podobnego wyniku dowiedziono również dla mieszaniny gazów<sup>39, 40/</sup>. Jednakże równania na momenty mają przewagę nad klasycznymi równaniami hydrodynamiki, ponieważ opisują wiele nowych efektów nie przewidywanych metodami tradycyjnymi, np. różnego rodzaju sprzężenia pomiędzy strumieniami.

Opis procesów transportowych jest w metodzie Grada ogólniejszy niż w metodzie Chapmana - Enskog, nie wymaga bowiem założenia, że strumienie wyrażają się przez zmienne

termodynamiczne i ich gradienty. Tym samym, w intencji jej autora, zasadniczym przeznaczeniem metody Grada nie jest wypracowanie jeszcze jednego sposobu obliczania liniowych współczynników transportowych. Tym niemniej współczynniki te można w konkretnych przypadkach wyznaczyć i są one zgodne z wynikami metody Chapmana - Enskoga<sup>23, 39/</sup>

Metoda momentów była stosowana do takich tradycyjnych problemów dynamiki gazów jak zagadnienie przepływu Conette'a i Poisseuille'a<sup>32/</sup>, do dyskusji zbieżności rozwiązania równania Boltzmann'a do rozwiązania normalnego<sup>37/</sup>, do problemów przepływu w których czas charakterystyczny jest rzędu czasu swobodnego pomiędzy zderzeniami<sup>41/</sup>, do opisu zjawisk plazmowych<sup>42/</sup>.

Dziesięciomomentową wersję metody Grada zastosowano do badania sprzężenia pomiędzy dyfuzją i lepkiem przepływem<sup>33, 3</sup>. Rozwinięcie funkcji dystrybucyjnej w szereg wielomianów Sonine'a wykorzystano do opisu reakcji chemicznej w gazach<sup>43, 44/</sup>.

Trudno jest dokładnie ocenić, jaki jest rzeczywisty zakres stosowalności metody Grada, z pewnością jednak jest ona ogólniejsza od tradycyjnej metody Chapmana - Enskoga. Oszacowano, że przybliżenie trzynastomomentowe jest wystarczające do opisu zjawisk, w których funkcja dystrybucyjna zmienia się umiarkowanie na odległości średniej drogi swobodnej<sup>23/</sup>. Warunek ten obejmuje np. fale uderzeniowe średniej mocy.

Wszystkie trudności rozwiązania równania Boltzmann'a spowodowane są złożoną strukturą nieliniowej całki kolizyjnej. Istnieje wiele metod usiłujących ominąć ten



problem za pomocą konstrukcji równań modelowych, w których całka kolizyjna zostaje zastąpiona wyrażeniem o prostszej /liniowej/ postaci. Przybliżenie takie jest tym lepsze, im dokładniej wyraz modelowy oddaje własności całki kolizyjnej, w szczególności musi on spełniać teoremat H oraz twierdzenie o niezmiennikach sumacyjnych. Najbardziej znany jest model BGK<sup>45/</sup> z członem relaksacyjnym

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial x} = \nu (f^{(0)} - f) \quad /I.41/$$

$\nu$  jest pewnym parametrem dobieranym w taki sposób, aby rozwiązanie prowadziło do prawidłowej wartości albo współczynnika lepkości, albo przewodnictwa cieplnego. Spełnienie obu warunków jednocześnie jest niemożliwe w tym prostym modelu i stosunek Euckena dla równania BGK wynosi zawsze 3/2 zamiast poprawnego 5/2 dla gazów monoatomowych.

Liniowość równania /I.41/ jest pozorna, w rzeczywistości wykazuje ono silną nieliniowość uwarunkowaną zależnością parametrów maxwellianu  $f^{(0)}$  od momentów funkcji  $f$ . Dlatego też rozwiązanie modelu BGK jest zadaniem bardzo trudnym. Przedstawiono procedurę sprowadzenia równania /I.41/ do układu równań całkowych dla makroskopowych parametrów rozkładu, który następnie rozwiązuje się numerycznie<sup>46/</sup>. Jednakże zastosowanie tej metody do silnie nierównowagowego problemu fal uderzeniowych nie dało wyników zadowalających. Podstawowym zarzutem, który można sformułować wobec metody BGK, jest brak systematycznej



procedury, która dawałaby równanie modelowe /I.41/ jako wynik uzasadnionych przekształceń równania Boltzmanna. Wobec braku takiego wyprowadzenia, równanie BGK jest faktycznie jedynie postulowane.

Innego rodzaju modele wychodzą od równania Boltzmanna zlinearyzowanego wokół maxwellianu, w wyniku czego boltzmannowska całka kolizyjna przekształcona zostaje w liniowy operator całkowy<sup>41/</sup>. Dla typowych modeli oddziaływań międzycząsteczkowych jest to operator z symetrycznym jądrem, spełniający założenia alternatywy Fredholma; można więc do niego stosować twierdzenia istniejącej teorii liniowych równań całkowych. Liniowy operator kolizyjny rozwija się w szereg funkcji własnych, przy czym zachowuje się jedynie pierwszych kilka wartości własnych, zakładając dla pozostałych wyrazów szeregu jedną wspólną wartość własną. W najprostszym modelu na przykład rozróżnia się jedynie pierwszych pięć funkcji własnych odpowiadających niezmiennikom sumacyjnym całki kolizyjnej - jest to tzw. liniowy model BGK<sup>41/</sup>. Dla opisu wielu efektów stosowanie modeli liniowych nie jest uzasadnione, np. ścisłe rozwiązanie jednorodnego równania Boltzmann<sup>24, 25/</sup> pokazuje, że relaksacyjna zbieżność funkcji dystrybucyjnej prędkości do maxwellianu nie jest jednostajna, czego liniowe przybliżenie nie potrafi oddać<sup>26/</sup>.

W dalszym ciągu poszukuje się nowych, bardziej realistycznych, lecz w związku z tym również bardziej skomplikowanych modeli. Ich atrakcyjność jest związana z możliwością uzyskania przynajmniej rozwiązań numerycznych,

podczas gdy bezpośrednio numeryczne traktowanie równania Boltzmanna w jego oryginalnej postaci /I.3/ jak dotychczas jest możliwe jedynie w wyjątkowych, najprostszych przypadkach.

Oprócz wyżej wymienionych istnieją również inne metody rozwiązywania równania Boltzmanna, posiadające mniejsze znaczenie. Można w tym miejscu wymienić metodę Leesa<sup>47/</sup>, należącą w pewnym stopniu do metod momentów i zakładającą funkcję dystrybucyjną w postaci bimodalnego maxwellianu, o różnych parametrach w dwóch częściach przestrzeni fazowej, lub metodę wariacyjną<sup>41/</sup>, wykorzystującą własności ekstremalne pewnych funkcjonałów funkcji dystrybucyjnej.

#### I.5. Ruch brownowski - równania Lengevina i Fokkera - Plancka

Klasycznym problemem, który wywarł duży wpływ na rozwój fizyki statystycznej, jest zagadnienie ruchu brownowskiego względnie ciężkiej cząstki przemieszczającej się w obojętnym, równowagowym, ciekłym lub gazowym ośrodku. Upłynęło kilkadziesiąt lat od momentu odkrycia tego zjawiska w 1827 roku przez botanika Browna, zanim uświadomiono sobie, że przyczyną ruchu cząstki są termiczne fluktuacje sił działających na nią ze strony ośrodka. Oprócz tego podczas ruchu występuje także siła systematyczna - opór środowiska, który jest liniową funkcją prędkości cząstki.

Pierwsze rozwiązania problemu, pochodzące od Einsteina<sup>48/</sup> i Smoluchowskiego<sup>49/</sup>, opierały się na dwóch spostrzeżeniach:

- 1/ ruch cząstki jest tak chaotyczny, że możliwy jest jedynie jego opis statystyczny;
- 2/ istnieje taki czas charakterystyczny  $\tau$ , znacznie dłuższy niż średni czas pomiędzy zderzeniami cząstki z cząsteczkami środowiska, że ruchy wykonywane przez cząstkę podczas dwóch kolejnych odcinków czasu są wzajemnie niezależne.

Pozwoliło to na sformułowanie dyfuzyjnego opisu ruchów brownowskich w granicy długich czasów.

Punktem wyjścia współczesnej teorii ruchów Browna jest dynamika Hamiltonowska zmiennych dynamicznych pełnego układu /środowisko + cząstka brownowska/. Przy założeniu, że masa cząstki brownowskiej  $M$  jest znacznie większa od masy cząsteczki ośrodka  $m$ ,  $(m/M) \ll 1$ , metodą operatorów projekcji<sup>12/</sup> otrzymuje się uogólnione równanie Langevina<sup>50, 51/</sup>

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = - \int_0^t s(t-\tau) \mathbf{p}(\tau) d\tau + \mathbf{F}(t) \quad /I.42/$$

Jest to stochastyczne równanie różniczkowe dla pędu cząstki  $\mathbf{p}(t)$ . Pierwszy składnik prawej strony /I.42/ reprezentuje siły dysypatywne określone przez uogólnioną funkcję oporu ośrodka  $s(t)$ . Zależy on od fragmentu historii ruchu, co oznacza, że ośrodek reaguje na zaburzenie, jaki jest ruch cząstki, z pewną skończoną bezwładnością. Taki efekt pamięci jest znany uogólnionej hydrodynamice cieczy gdzie funkcja  $s(t)$  ma postać<sup>52/</sup>

$$s(t) = 6\pi R\eta\delta(t) - \frac{3}{2}(\pi R^4\eta)^{1/2} t^{-3/2} \quad /I.43/$$

dla sferycznej cząstki o promieniu  $R$  w cieczy o gęstości  $\rho$  i współczynniku lepkości  $\eta$ . Drugi składnik prawej strony /I.42/ jest stochastyczną siłą wywieraną na cząstkę przez ośrodek, która jest nieskorelowana z pędem cząstki w przeszłości

$$\langle \underline{F}(t) \cdot \underline{p}(0) \rangle = 0, \quad t > 0 \quad /I.44/$$

gdzie  $\langle \cdot \rangle$  oznacza średnią po równowagowym zespole statystycznym. Zakłada się na ogół, że  $\underline{F}(t)$  jest stacjonarnym procesem gaussowskim, którego własności statystyczne podane są równaniami dla wartości oczekiwanej

$$\langle \underline{F}(t) \rangle = 0 \quad /I.45/$$

oraz funkcji autokorelacji

$$\langle \underline{F}(\tau) \underline{F}(0) \rangle = 3MkTs(\tau) \quad /I.46/$$

W rzeczywistości równanie /I.46/ nie jest postulatem, lecz stanowi treść dokładnej zależności, twierdzenia fluktuacyjnodysypatywnego<sup>53/</sup>. Ścisły związek pomiędzy wielkością sił przyspieszających  $\underline{F}(t)$  a oporem ośrodka musi zachodzić, jeżeli średnia energia cząstki brownowskiej jest określona przez warunek równowagi termicznej

$$\langle p^2 \rangle = 3MkT \quad /I.47/$$

W ewolucji układu można wyróżnić dwie charakterystyczne skale czasowe. Pierwsza opisuje czas reakcji ośrodka i może być określona przez czas autokorelacji

siły fluktuacyjnej

$$t_F = \langle F^2 \rangle^{-1} \int_0^{\infty} \langle \underline{F}(t) \cdot \underline{F}(0) \rangle dt \quad /I.48/$$

Druga jest związana z charakterystycznym czasem dla ruchu cząstki i szacujemy ją przez czas autokorelacji dla pędu

$$t_p = \langle p^2 \rangle^{-1} \int_0^{\infty} \langle \underline{p}(t) \cdot \underline{p}(0) \rangle dt \quad /I.49/$$

Z twierdzenia fluktuacyjno-dysypatywnego wynika dla tych wielkości następująca relacja

$$t_p t_F = \frac{\langle p^2 \rangle}{\langle F^2 \rangle} \quad /I.50/$$

W przypadku granicznym  $t_F \lll t_p$  możemy przyjąć idealizację całkowitego braku korelacji dla siły fluktuującej

$$s(t) = \xi \delta(t) \quad /I.51/$$

gdzie  $\xi$  jest współczynnikiem oporu ośrodka.

Z uogólnionego równania Langevina /I.42/ otrzymujemy wtedy dobrze znane, zwykłe równanie Langevina<sup>54/</sup>

$$\frac{dp}{dt} = -\xi p(t) + \underline{F}(t) \quad /I.52/$$

Od równania Langevina dla zmiennych dynamicznych można przejść do równoważnego mu równania Fokkera - Plancka<sup>54/</sup>, opisującego ruch brownowski za pomocą

funkcji rozkładu  $f(\underline{x}, p, t)$  położenia  $\underline{x}$  i pędu  $p$  cząstki

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{p}{M} \frac{\partial f}{\partial \underline{x}} = \zeta \frac{\partial}{\partial p} \left( p f + M k T \frac{\partial f}{\partial p} \right) / I.53/$$

Dla czasów  $t \gg \zeta^{-1}$  równanie Fokkera-Plancka przekształca się w równanie dyfuzji dla funkcji dystrybucyjnej położenia cząstki  $P(\underline{x}, t)$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{k T}{M \zeta} \nabla_{\underline{x}}^2 P \quad / I.54/$$

Z równania /I.54/ wynika w szczególności klasyczna zależność dla współczynnika dyfuzji, otrzymana po raz pierwszy przez Einsteina

$$D = \frac{k T}{M \zeta} \quad / I.55/$$

Metoda operatorów projekcji umożliwia jednolite, systematyczne podejście do bardziej skomplikowanych problemów, np. ruch brownowski w ośrodku niejednorodnym<sup>51/</sup>, ruch względny dwóch cząstek brownowskich<sup>55/</sup>, zagadnienie wewnętrznych stopni swobody cząstki brownowskiej<sup>56/</sup> itp.



## II. KONDENSACJA I BROWNOWSKA KOAGULACJA W UKŁADZIE AEROKOLOIDALNYM

### II.1. Układ aerokoloidalny

Zbiór cząstek silnie zdyspergowanej fazy skondensowanej, stałej lub ciekłej, zawieszonych w obojętnym środowisku gazowym tworzy układ aerokoloidalny nazywany zwykle aerozolem. Tradycyjne określenia i podziały układów tego typu sięgały po zapożyczenia z nazewnictwa potocznego, takie jak mgła, kurz, dym itp. Opierająca się o własności fizyczne definicja dla celów naukowych przyjmuje za kryterium wyróżniający układy aerokoloidalne specyficzny stosunek powierzchni międzyfazowej do objętości fazy skondensowanej. Inne, niezależne określenie wynika z warunku stosowalności relacji Stokesa dla siły oporu przy ruchu cząstki poprzez ośrodek. Stosownie do powyższych własności akceptowane są powszechnie dwa następujące kryteria dla układów aerozolowych<sup>57, 58/</sup>:

1. Stosunek powierzchni cząstek do ich objętości

$$S/V > 1000 \text{ cm}^{-1}$$

2. Liczba Reynoldsa  $(\rho_g v R / \eta) = Re < 1$

gdzie  $\rho_g$  - gęstość gazu,  $\eta$  - lepkość gazu,  $v, R$  odpowiednio prędkość i promień /charakterystyczny wymiar/ cząstki.

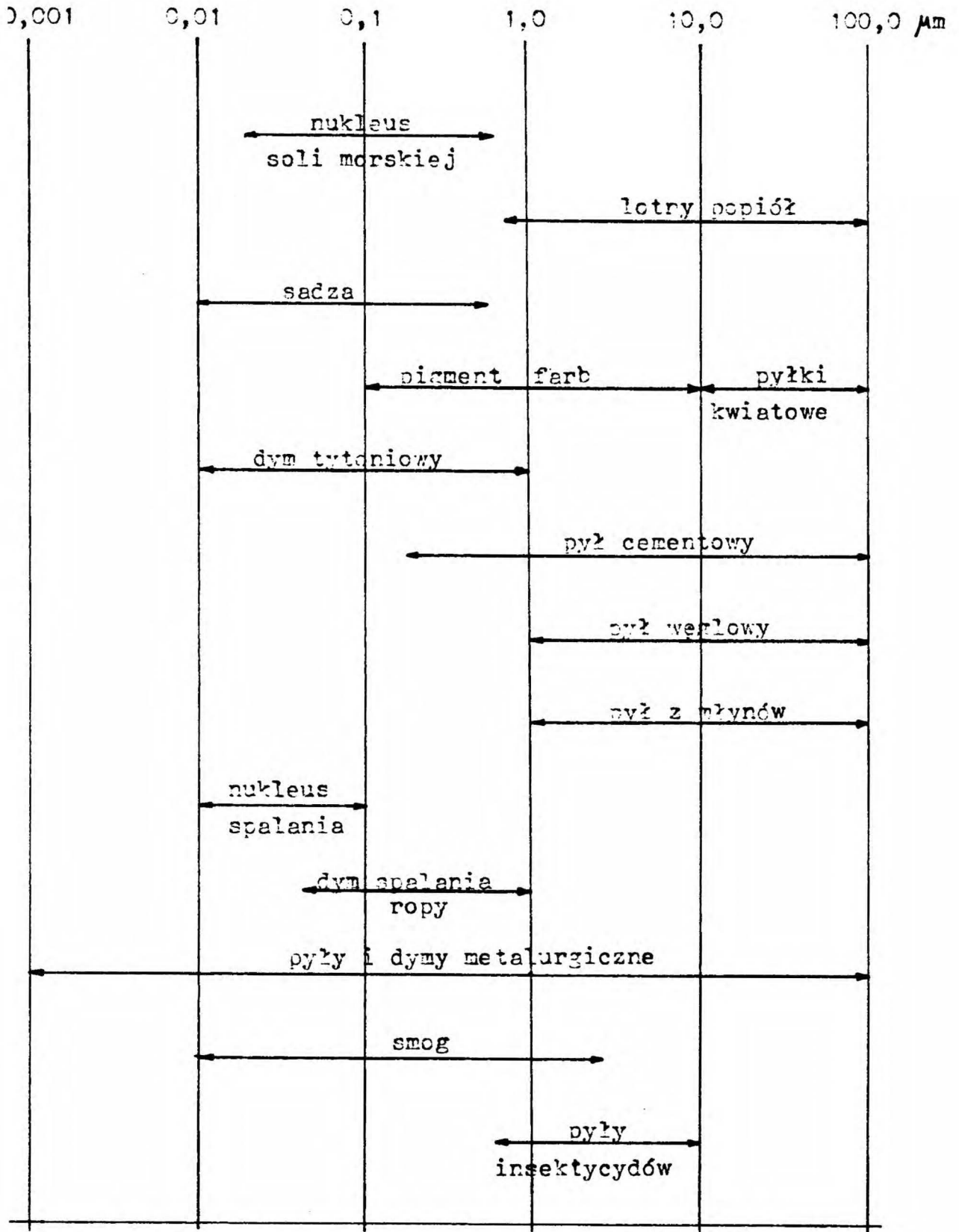
W tej postaci oba kryteria są stosunkowo elastyczne i pozostawiają wiele swobody co do innych charakterystyk układu.



Przykład atmosfery ziemskiej - najbardziej bezpośredni a jednocześnie najważniejszy - wskazuje jak bardzo skomplikowane są układy aerozolowe. Na każdej wysokości nad powierzchnią Ziemi, nawet w rejonach o najczystszym powietrzu, znaleźć można cząstki silnie rozdrobnionej materii, które zostały wyemitowane do atmosfery przez cywilizacyjne, jak również naturalne źródła zanieczyszczeń. Ich rozmiary leżą w granicach od ok. 0,005 do ok.  $100\ \mu\text{m}$ <sup>59</sup> /Rysunek 1/. Podany zakres wielkości cząstek jest dość arbitralny, lecz wskazuje na ogromną rozpiętość wymiarów, zapowiadającą dużą różnorodność występujących zjawisk. Pomiędzy fazą skondensowaną a otoczeniem gazowym zachodzi szereg procesów fizykochemicznych /kondensacja, koagulacja, reakcje heterogenne/, w wyniku których następuje zmiana wielkości cząstek koloidalnych, ich składu chemicznego, własności elektrycznych i optycznych. System aerozoli atmosferycznych pozostaje pod stałym działaniem promieniowania słonecznego, strumienia ciepła rozchodzącego się od powierzchni Ziemi i ziemskiego pola elektromagnetycznego. Te czynniki zewnętrzne odgrywają istotną rolę w zjawiskach o dużej skali przestrzennej, uwarunkowanych kooperatywnym, kolektywnym zachowaniem cząstek.

Trzy podstawowe procesy, powszechnie występujące w układach aerozolowych, składają się na łańcuch przemian powstawania i wzrostu cząstki koloidalnej.

Nukleacja. W procesie tym z przesyconych składników gazowych powstaje stabilny zarodek fazy skondensowanej. Nukleacja homogeniczna przebiega przez etap



Rysunek 1. Aerozole atmosferyczne

clusterów, czyli agregatów niewielkiej liczby cząstek tego samego rodzaju<sup>60/</sup>. Jeżeli jądro zarodka zawiera cząsteczki innych związków, mamy do czynienia z nukleacją heterogeniczną, która jest częściej spotykana. Wyróżnia się trzy typy nukleacji heterogenicznej<sup>60/</sup>: kondensacja na jonie, kondensacja na obojętnej cząsteczce, współstrącanie się dwu lub więcej składników.

Kondensacja. Po osiągnięciu pewnych krytycznych rozmiarów cząstka koloidalna jest termodynamicznie stabilna i staje się ośrodkiem kondensacji. Proces polega na pochłanianiu przez fazę skondensowaną cząstek przesyconej pary uderzających w powierzchnię cząstki. Szybkość kondensacji uwarunkowana jest procesami transportowymi zachodzącymi w gazie.

Koagulacja następuje w wyniku zderzenia się dwóch cząstek zakończonego ich połączeniem się /koalescencją/. Koagulacja prowadzi do zmiany rozkładu wielkości aerozoli i wyrównywania się ich składu<sup>61/</sup>.

W zależności od specyfiki układu występują różne rodzaje innych procesów. Aerozole zanieczyszczonej atmosfery zawierają w gazie i fazie skondensowanej ogromną różnorodność bardzo aktywnych chemicznie związków i pierwiastków<sup>60/</sup> takich jak  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , węglowodory,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  oraz pierwiastki śladowe  $\text{Hg}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{V}$ . Związki te uczestniczą w rozmaitych reakcjach chemicznych, które można podzielić na trzy zasadnicze typy:

- homogeniczne reakcje katalityczne
- heterogeniczne reakcje katalityczne
- reakcje fotochemiczne z udziałem promieniowania słonecznego.

Usuwanie cząstek koloidalnych z układu regulowane jest sedymentacją /grawitacyjną lub turbulentną/ i depozycją na powierzchniach ograniczających układ. W przypadku atmosfery następuje również wymywanie aerozoli przez krople padającego deszczu.

Do wyżej wymienionych procesów dodać można jeszcze dyfuzję, która występuje powszechnie, turbulencję w atmosferze, powodującą burzliwe mieszanie się poszczególnych warstw układu<sup>62/</sup>, oraz transport w strugach wiatru na znaczne nieraz odległości<sup>63/</sup>.

## II.2. Model matematyczny układu aerokoloidalnego

Układ aerokoloidalny stanowi formalnie mieszaninę gazów i cząstek koloidalnych, która w zasadzie może być analizowana metodami mechaniki statystycznej. Jednakże w praktyce mikroskopowy, ścisły opis tak złożonego układu jest nie tylko niemożliwy lecz również niecelowy i nie wydaje się także prawdopodobny w bliskiej przyszłości. Dotychczas opis układów aerozolowych opiera się na modelach matematycznych, które są idealizacją rzeczywistego systemu, lecz oddają jednocześnie, w miarę możliwości jak najbardziej wiernie, najistotniejsze cechy obrazu naturalnego. Redukcję stopnia złożoności osiąga się dwoma drogami.

Z jednej strony na parametry fizykochemiczne układu nakłada się ograniczenia odpowiadające sytuacjom typowym, z drugiej zaś - model skupia się na wybranych procesach, które, jak się ocenia, wywierają największy wpływ na ewolucję aerozolu.

Model przyjmuje, że cząstki koloidalne są sferycznymi ciałami, obojętnymi chemicznie wobec zasadniczych składników gazowej atmosfery. Zaniedbuje się w znacznym stopniu ich strukturę wewnętrzną, chociaż własności objętościowe i powierzchniowe cząstek /np. gęstość, współczynniki akomodacji/ wchodzi do modelu jako pewne z góry zadane fenomenologicznie parametry. Zakłada się także, że cząstki są pozbawione wypadkowego ładunku elektrycznego. Przy tych warunkach zawiesinę koloidalną można opisać za pomocą funkcji rozkładu wielkości i położenia cząstek  $N(R, \underline{x}, t)$ , podająca stężenie cząstek o promieniu  $R$  w punkcie  $\underline{x}$  i czasie  $t$ . Dla pewnych układów przedstawiony model "sztywnych kul" jest zbyt radykalny i konieczne jest uwzględnienie dodatkowych stopni swobody układu. Dla systemu aerozoli zanieczyszczonej atmosfery na przykład istotny jest aspekt chemiczny. W tym wypadku funkcja rozkładu powinna również zawierać odpowiednią informację o strukturze chemicznej<sup>60/</sup>.

O atmosferze gazowej zakłada się, że jej podstawowy składnik, neutralny gaz gospodarza /host gas/, jest praktycznie w stanie równowagi termodynamicznej<sup>57, 58/</sup>.

Uwzględniając podstawowe rodzaje występujących procesów fizykochemicznych, otrzymujemy układ wzajemnie sprzężonych równań zachowania - ciągłości dla funkcji rozkładu

cząstek  $N(R, \underline{x}, t)$  oraz stężenia gazowego składnika kondensującego  $n(\underline{x}, t)$ , który można schematycznie przedstawić w postaci<sup>60/</sup>

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial N}{\partial t} \Big|_{\text{koagulacja}} + \frac{\partial N}{\partial t} \Big|_{\text{kondensacja}} + \frac{\partial N}{\partial t} \Big|_{\text{nukleacja}} + \frac{\partial N}{\partial t} \Big|_{\text{dyfuzja}} + \frac{\partial N}{\partial t} \Big|_{\text{źródła}} \quad /II.1/$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{\text{kondensacja}} + \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{\text{nukleacja}} + \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{\text{dyfuzja}} + \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{\text{źródła}} \quad /II.2/$$

Równania /II.1,2/ wraz z odpowiednimi dla konkretnej sytuacji warunkami brzegowymi i początkowymi określają ewolucję najprostszego, przykładowego modelu. Stosowane praktycznie, bardziej realistyczne modele<sup>60, 64/</sup> muszą brać pod uwagę oprócz procesów fizycznych, reakcji chemicznych i ich wzajemnych sprzężeń, również rozmieszczenie i intensywność źródeł aerozoli, czynniki klimatyczne a nawet ukształtowanie terenu. Pomimo tego, że stanowią one zaledwie pierwszy krok w kierunku bardziej ścisłego teoretycznego ujęcia skomplikowanych układów aerozolowych, modele matematyczne mają ogromne znaczenie w ochronie atmosfery przy analizie i sterowaniu zanieczyszczeniami powietrza<sup>60, 64/</sup> oraz w meteorologii - przy stawianiu prognoz pogody.



Podamy teraz, jaka jest, zgodnie z założeniami przyjętego modelu, postać funkcji reprezentujących w równaniach /II.1,2/ procesy kondensacji i koagulacji. Wprowadzimy przedtem ważną klasę układów aerozolowych. Niech  $n$ ,  $l$  oznaczają stężenie i średnią drogę swobodną cząsteczek atmosfery gazowej,  $N, R$  - średnie stężenie i promień cząstek aerozolu. Większość rzeczywistych układów spełnia następujące warunki

$$N/n \ll 1 \quad /10^{-13} - 10^{-19}/ \quad /II.3/$$

$$l\sqrt[3]{N} \ll 1 \quad /10^{-3} - 10^{-5}/ \quad /II.4/$$

$$R\sqrt[3]{N} \ll 1 \quad /10^{-1} - 10^{-7}/ \quad /II.5/$$

Relacje /II.3-5/ określają tzw. reżim jednocząstkowy /single particle regime/, w którym każdą cząstkę można rozważać niezależnie od pozostałych<sup>57/</sup>. Zdecydowana większość istniejących teorii procesów aerozolowych jest ograniczona do reżimu jednocząstkowego, ponieważ poza jego granicami opis teoretyczny natrafia na ogromne trudności.

Jeżeli spełnione są warunki /II.3-5/, każdą cząstkę aerozolu traktować można jako pojedyncze centrum kondensacji umieszczone w nieskończonym ośrodku gazowym. Odpowiedni składnik w równaniu /II.2/ przyjmuje postać

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - \int \varphi(R) N(R, \underline{x}, t) dR \quad /II.6/$$

gdzie  $\varphi(R)$  jest strumieniem kondensacji, czyli liczbą



cząsteczek pary pochłanianych na powierzchni pojedynczej kropelki aerozolu o promieniu  $R$  w jednostce czasu. Przyj-  
jęto, że proces przebiega quasi - stacjonarnie i w kon-  
sekwencji  $\varphi$  nie jest explicite funkcją czasu. Oceniono  
w przybliżeniu<sup>57/</sup>, że poprawki na niestacjonarność są  
rzędu  $(\rho_g/\rho_L)^{1/2}$ , gdzie  $\rho_g$  - gęstość kondensującej  
pary,  $\rho_L$  - gęstość fazy skondensowanej.

Liczby w nawiasach w /II.3-5/ przedstawiają odpo-  
wiednie wartości dla troposfery ziemskiej<sup>57, 65/</sup>, która  
jak widać całkowicie spełnia warunki reżimu jednocząst-  
kowego. Wahania wartości /II.3-5/ są głównie wynikiem  
zmiennej liczby cząstek. Podczas gdy w próbkach powietrza  
pobranych bezpośrednio nad obszarami silnie uprzemysł-  
wionymi stwierdza się ok.  $10^5$  a nawet  $10^6$  cząstek/cm<sup>3</sup>,  
w atmosferze najczystszej powietrza morskiego wokół bie-  
guna południowego niejednokrotnie znajdowano poniżej  
 $100$  cząstek/cm<sup>3</sup><sup>65/</sup>. W procesach technologicznych wystę-  
pują niekiedy układy aerozolowe, tzw. warstwy fluidalne,  
w których stężenie cząstek jest tak wysokie, że relacje  
/II.3-5/ są naruszone. Konieczne jest w tym wypadku  
uwzględnienie efektów konkurencyjnych pomiędzy sąsiednimi  
cząstkami<sup>66, 67/</sup>, które prowadzą do zależności strumie-  
nia kondensacji od stężenia cząstek.

Koagulacja przebiega w układzie równoległe do kon-  
densacji, jednakże oba procesy można rozpatrywać oddziel-  
nie, ponieważ ich charakterystyczne skale czasowe są roz-  
separowane. Czas relaksacji dla koagulacji jest znacznie  
dłuższy niż czas relaksacji dla kondensacji, ze względu

na mniejszą o kilka lub kilkanaście rzędów wielkości koncentrację cząstek aerozoli w stosunku do cząsteczek kondensujących par zanieczyszczeń gazowych<sup>59, 65/</sup> oraz na ich znacznie mniejszą ruchliwość. Niezależnie od mechanizmu, który doprowadza do koalescencji cząstek, szybkość koagulacji jest proporcjonalna do iloczynu stężeń zderzających się cząstek<sup>57/</sup>.

Ewolucję funkcji rozkładu wielkości cząstek w wyniku koagulacji opisuje równanie Smoluchowskiego<sup>68, 69/</sup>

$$\left. \frac{\partial N}{\partial t} \right|_{\text{koagulacja}} =$$

$$\frac{1}{2} \int_0^R N(\tilde{R}, \underline{x}, t) N([R^3 - \tilde{R}^3]^{1/3}, \underline{x}, t) \left[ 1 - \left( \frac{\tilde{R}}{R} \right)^3 \right]^{-3/2} K(R, [R^3 - \tilde{R}^3]^{1/3}) d\tilde{R}$$

/II.7/

$$- \int_0^{\infty} N(R, \underline{x}, t) N(\tilde{R}, \underline{x}, t) K(R, \tilde{R}) d\tilde{R}$$

gdzie  $K(R_1, R_2)$  jest częstotliwością koalescencji cząstek o promieniach  $R_1, R_2$ , zwaną stałą koagulacji, która zawiera całą informację o fizycznym mechanizmie procesu. Pierwszy składnik po prawej stronie /II.7/ reprezentuje kreację cząstek o danym promieniu  $R$  w wyniku połączenia się dwóch mniejszych cząstek, a drugi - ubywanie danych cząstek na skutek koagulacji z innymi. W rzeczywistości Smoluchowski<sup>70/</sup> rozważał dyskretny odpowiednik całkowitego równania /II.7/, uwzględniający fakt, że cząstki koloidalne są zbudowane ze skończonej ilości niepodzielnych

jednostek /cząsteczek, monomerów, umownych jednostek objętości/

$$\left. \frac{\partial N_i}{\partial t} \right|_{\text{koagulacja}} = \frac{1}{2} \sum_{j+k=i} K_{jk} N_j N_k - \sum_{j=1}^{\infty} K_{ij} N_i N_j \quad /II.7a/$$

$N_i$  oznacza stężenie cząstek składających się z  $i$  jednostek. Z uwagi na złożoną, nieliniową strukturę ścisłe wyniki dla równań /II.7, 7a/ są bardzo nieliczne. Najogólniejsze twierdzenia matematyczne o istnieniu i jednoznaczności dodatniego rozwiązania zagadnienia początkowego określonego równaniami /II.7, 7a/ obejmują następujące przypadki:

- /1/  $K_{ij} \leq i+j$  istnieje rozwiązanie globalne<sup>71/</sup>
- /2/  $K_{ij} = S_i S_j$  gdzie  $S_k/k \rightarrow 0$  gdy  $k \rightarrow \infty$  istnieje rozwiązanie globalne, ale nie wiadomo czy jednoznaczne<sup>72/</sup>

Ścisłe rozwiązania równań /II.7, 7a/ istnieją jedynie dla modelu  $K_{ij} = A + B(i+j) + Cij$ <sup>68,73)</sup>.

W ostatnich latach w oparciu o równanie Smoluchowskiego intensywnie analizowano teoretycznie kinetykę procesu rozgałęzianej polimeryzacji. W tym wypadku  $K_{ij}$  wyrażają prawdopodobieństwo utworzenia wiązania  $i-j$  pomiędzy clusterami bez uwzględnienia ich mobilności.

Stwierdzono, że dla  $K_{ij} = (ij)^\omega$ ,  $\frac{1}{2} < \omega \leq 1$ , w skończonym czasie  $t_c$  następuje przejście fazowe, po którym pojawia się żel - supercząstka o nieograniczonej wielkości<sup>74-77/</sup>. Manifestuje się to załamaniem prawa zachowa-

nia masy dla fazy zol, która traci skończony ułamek masy przechodzący do żelu. Na podstawie asymptotyki rozwiązań sprawdzono dla tych modeli hipotezę skalowania i uniwersalności, przy czym okazało się, że wykładniki krytyczne nie zawsze przyjmują klasyczne wartości<sup>75,76/</sup>.

W zależności od tego, co jest przyczyną względnego ruchu zderzających się cząstek, wyróżniamy następujące rodzaje koagulacji aerozoli:

1. Koagulacja w ruchu uporządkowanym, jeżeli prędkości cząstek są zróżnicowane /w zależności od ich wymiaru/, np. koagulacja grawitacyjna /lub ogólnie w polu zewnętrznym/, koagulacja w strugach przepływu gdy istnieje gradient prędkości konwencji, koagulacja turbulentna;
2. Koagulacja brownowska zachodząca na skutek termicznego, bezładnego ruchu cząstek.

Dla typowych rozmiarów aerozoli atmosferycznych dominuje koagulacja brownowska<sup>65/</sup>.

W ten sposób całość zagadnienia kondensacji i koagulacji w świetle matematycznego modelu układu aerokoloidalnego sprowadza się do wyznaczenia współczynników kinetycznych - strumienia kondensacji na pojedynczym aerozolu  $\varphi$  oraz stałej koagulacji  $K(R_1, R_2)$  - które wchodzi jako parametry do równań /II.6,7/ a następnie do równań modelowych typu /II.1,2/.

### II.3. Kinetyka kondensacji na pojedynczej cząstce koloidalnej

Problem kondensacji pary o niewielkim stężeniu w stosunku do neutralnego środowiska gazowego na sferycznej, nieruchomej kropelce aerozolu był przedmiotem licznych badań teoretycznych i doświadczalnych, które zostały w interesujący sposób omówione w artykule przeglądowym Davisa i in.<sup>78/</sup> Mechanizm transportu cząsteczek pary do powierzchni aerozolu zależy od liczby Knudsen, która jest zdefiniowana jako stosunek średniej drogi swobodnej cząsteczek pary  $\ell$  do promienia cząstki  $R$ ,  $Kn = \ell/R$ . Ze względu na zakres stosowalności istniejących wyników teoretycznych można w przybliżeniu wyróżnić następujące obszary

$$Kn \begin{cases} < 0,1 & \text{dyfuzja /continuum/} & /II.8/ \\ 0,1 \div 10 & \text{obszar przejściowy /transition regime/} \\ > 10 & \text{swobodne cząsteczki /free molecules/} \end{cases}$$

W obszarze continuum można przyjąć, że ośrodek jest ciągły, i stosować równania hydrodynamiki. Transport masy jest opisywany przez sferycznie symetryczne w tym wypadku równanie dyfuzji, którego rozwiązanie prowadzi do następującego wyrażenia dla strumienia kondensacji

$$\varphi_c = 4\pi RD(n_\infty - n_s) \quad /II.9/$$

gdzie  $D$  jest współczynnikiem dyfuzji cząsteczek pary,

$n_{\infty}$  - stężenie pary w nieskończoności,  $n_s$  jest równowagowym stężeniem pary nad powierzchnią kropli, które wyraża się równaniem Kelvina

$$n_s = \gamma y n_s^{\circ} \exp\left(\frac{2\sigma v}{kTR}\right) \quad /II.10/$$

gdzie

$\gamma, y, v$  - odpowiednio współczynnik aktywności, ułamek molowy w fazie skondensowanej i objętość cząsteczki kondensującego związku,  $n_s^{\circ}$  - stężenie pary nasyconej nad powierzchnią płaską,  $\sigma$  - napięcie powierzchniowe kropelki.

Równanie /II.9/ przypisywane jest Maxwellowi<sup>79/</sup>, a także Stefanowi lub Langmurowi. Uogólnienie /II.9/ uwzględniające efekty cieplne kondensacji zostało zaproponowane przez Hidy i Brocka<sup>57/</sup>, którzy wzięli pod uwagę zależność współczynnika dyfuzji od temperatury

$$\varphi'_c = 4\pi R D (n_{\infty} - n_s) \frac{T_l}{T_{\infty}} \quad /II.11/$$

gdzie  $T_l$  jest temperaturą powierzchni kropli,  $T_{\infty}$  - temperaturą w nieskończoności /dla której obliczany jest  $D$  /. Jednakże ścisłość równania /II.11/ budzi wątpliwości.

W przeciwnym przypadku granicznym, obszarze wolnocząsteczkowym, cząstkę aerozolu traktuje się jak gigantyczną cząsteczkę gazu, która nie zaburza maxwellowskiego rozkładu cząsteczek pary /w skali przestrzennej  $\sim l$  /. Strumień kondensacji otrzymujemy jako liczbę zderzeń według klasycznej teorii kinetycznej gazów



$$\varphi_{fm} = \alpha \pi R^2 (n_{\infty} - n_s) \bar{v} \quad /II.12/$$

gdzie  $\bar{v} = (8kT/\pi m)^{1/2}$  jest średnią prędkością kinetyczną cząsteczek pary o masie  $m$ ,  $\alpha$  jest współczynnikiem akomodacji określającym ułamek zderzeń efektywnych, zakończonych pochłonięciem cząsteczki. Równanie /II.12/ uwzględnia również fakt, że cząstka aerozolu jest źródłem cząsteczek pary, które są emitowane z natężeniem koniecznym dla zbilansowania strumieni w warunkach równowagi termodynamicznej /zasada szczegółowej równowagi/. Jeżeli temperatury kropli  $T_k$  i gazu są różne, sugerowane jest stosowanie<sup>57/</sup> równania efuzji Knudsen - Hertza

$$\varphi'_{fm} = \alpha 2\pi R^2 \left[ \left( \frac{2kT}{\pi m} \right)^{1/2} n_{\infty} - \left( \frac{2kT_k}{\pi m} \right)^{1/2} n_s \right] \quad /II.13/$$

Żadna z powyższych prostych teorii nie opisuje poprawnie zjawiska transportu masy w procesie kondensacji dla przejściowych liczb Knudsen,  $0,1 < Kn < 10$ . Najprostszy, półempiryczny wzór stosowany w tym obszarze został przedstawiony przez Fuchsa<sup>80/</sup>, którego metoda nazywana jest - ze względu na charakter przybliżenia - łączeniem strumieni /flux - matching/. Przyjął on, że transport cząsteczek pary do kropelki ma charakter dyfuzyjny na zewnątrz pewnej sfery granicznej, położonej koncentrycznie względem cząstki aerozolu. Aby spełnione były warunki reżimu continuum, promień sfery musi wynosić  $R + \Delta$ , gdzie  $\Delta$  jest arbitralną odległością rzędu średniej drogi swobodnej.



Wewnątrz sfery natomiast stosuje się teorię wolnocząsteczkową. Z warunku łączenia strumieni na granicy sfery

$$4\pi(R+\Delta)D(n_\infty - n') = \alpha(n' - n_s)\pi R^2 \bar{v} \quad /II.14/$$

można obliczyć nieznaną stężenie  $n'$  w punkcie  $R+\Delta$ .

Ostateczny rezultat Fuchsa

$$\varphi = \varphi_{fm} \frac{1 + \Delta/R}{1 + \Delta/R + \alpha R \bar{v}/4D} \quad /II.15/$$

zawiera dobieralny parametr  $\Delta$ , którego precyzyjniejsze określenie wydaje się niemożliwe. Wzór /II.15/ w granicy continuum i wolnocząsteczkowej przechodzi odpowiednio w równania /II.9/ i /II.12/.

Systematyczny opis teoretyczny procesu transportu masy dla całego zakresu liczb Knudsena wymaga rozwiązania kinetycznego równania Boltzmann'a /I.3/ dla funkcji dystrybucyjnej cząsteczek kondensującej pary. Ścisłe rozwiązanie analityczne dla procesu kondensacji nie istnieje, a dotychczasowe wyniki przybliżone ograniczają się do przypadków szczególnych.

Brock<sup>81/</sup> rozwiązał model BGK /I.41/ metodą iteracyjną, która pozwoliła na otrzymanie liniowej względem  $Kn^{-1}$  poprawki do wyrażenia wolnocząsteczkowego /II.12/. Założenia modelu i metody rozwiązania ograniczają zakres stosowalności rezultatu Brocka do układów, w których cząsteczki pary są lekkie w stosunku do cząsteczek otaczającego gazu.

Dla problemu kondensacji zaadoptowano również metody stosowane w teorii transportu neutronów w moderatorach reaktorów jądrowych. W problemie Milne'go, formalnie podobnym, chociaż prostszym od kondensacji, rozważa się pochłanianie neutronów na doskonałym, sferycznym absorberze. Sahni<sup>82,83/</sup> rozwiązał liniowe równanie modelowe, zgodnie z którym wszystkie neutrony posiadają jedną prędkość i są rozpraszane izotropowo podczas zderzeń. Fuchs i Sutugin<sup>80/</sup> znaleźli następnie formułę interpolacyjną dla numerycznych wyników Sahniego

$$\psi = \psi_c \left[ 1 + Kn \frac{1.333 + 0.71Kn^{-1}}{1 + Kn^{-1}} \right]^{-1} \quad /II.16/$$

Loyalka<sup>84/</sup> poprawił model jednej prędkości stosowany przez Sahniego i rozwiązał liniowy całkowy model BGK metodą wariacyjną. Podobnie jak rezultat Brocka, wyniki Sahniego i Loyalki a także wzór /II.16/ stosują się jedynie dla cząsteczek pary o względnie małej masie, ponieważ równania modelowe związane są z założeniem o izotropowym rozpraszaniu cząsteczek. Opierając się na argumentach heurystycznych, Loyalka<sup>85/</sup> podjął również próbę modyfikacji i uogólnienia równania /II.16/ w taki sposób, aby zakres jego stosowalności obejmował dowolne stosunki mas cząsteczek pary i obojętnego gazu.

Eksperymentalne badania procesu kondensacji-parowania sferycznego aerozolu w nieruchomym ośrodku gazowym napotykają na znaczne trudności, związane z koniecznością staran-

nego wyeliminowania wszystkich efektów ubocznych pojawiających się np. w obecności gradientów temperatury lub ciśnienia. Wyniki pierwszych prac doświadczalnych<sup>86-88/</sup> były mało precyzyjne i charakteryzowały się znacznym rozrzutem, co uniemożliwiało znaczące porównanie ilościowe z teorią. Istotnym problemem eksperymentalnym był brak standartowych metod generacji i dokładnego pomiaru wielkości submikronowych /w obszarze wolnocząsteczkowym i knudsenowskim/ cząstek aerozolu. Niedawno zanotowano w tej dziedzinie wyraźny postęp dzięki zastosowaniu techniki rozpraszania światła laserowego. Davis i jego współpracownicy przeprowadzili całą serię doświadczeń<sup>89-92/</sup>, których wyniki pokrywają niemal cały obszar przejściowy. Badano parowanie kropelek cieczy o niskiej lotności /ftalan dwuoktylu, sebacynian dwubutylu/, co pozwoliło na dokładne pomiary zmiany promienia cząstki przy małej szybkości procesu. Rezultaty pomiarów, których błąd autorzy oceniają na ok. 10%, stosunkowo dobrze zgadzają się z półempirycznym wzorem Fuchsa /II.15/, pod warunkiem odpowiedniego doboru parametru  $\Delta$ .

W analizach kinetyki kondensacji najczęściej zaniedbuje się ciepło kondensacji, wyzwalane przy pochłanianiu cząstek pary na powierzchni kropli. Jest to uzasadnione, o ile stężenie substancji kondensującej w gazie jest bardzo niewielkie i procesy dysypacji energii kondensacji do otaczającej "kąpieli" gazowej są wystarczająco efektywne dla praktycznego zniwelowania jakiejkolwiek potencjalnie możliwej różnicy temperatur pomiędzy kropelką aerozolu a otaczającym gazem. Założenie to może być jednak naruszone, jeżeli czas-

teczka pary po skondensowaniu wchodzi następnie w reakcję chemiczną zachodzącą w fazie skondensowanej. Z taką sytuacją spotykamy się w bardzo zróżnicowanych chemicznie aerozolach zanieczyszczonej atmosfery. Najczęstsze kondensujące zanieczyszczenia gazowe ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , węglowodory), jako związki silnie reaktywne, inicjują łańcuchy przemian chemicznych, częściowo katalizowanych przez obecne w cząstkach aerozolu w ilościach śladowych pierwiastki metaliczne pochodzące z lotnego popiołu<sup>60/</sup>.

Jeżeli w wyniku kondensacji oraz ewentualnie towarzyszących jej procesów następuje ogrzewanie kropelki aerozolu, to przepływ ciepła na zewnątrz kropli zmienia stan warstewki gazu bezpośrednio otaczającej powierzchnię cząstki, a to z kolei wpływa na szybkość transportu masy. W ten sposób strumienie masy i ciepła są wzajemnie sprzężone i w celu określenia szybkości kondensacji należy rozwiązać układ równań uwzględniających współzależność obu istotnych zjawisk. Wyrażenia /II.11/ lub /II.13/, podające strumień kondensacji /odpowiednio w granicy continuum i wolnocząsteczkowej/ w obecności różnicy temperatur pomiędzy cząstką a otoczeniem, nie mogą być bezpośrednio zastosowane, ponieważ temperatura kropli nie jest prostym parametrem, lecz wynika ściśle z bilansu cieplnego.

Brak jest bardziej systematycznych wyników teoretycznych dotyczących wpływu efektu cieplnego na szybkość kondensacji. Przybliżoną ocenę otrzymał Kang<sup>93/</sup>, który zastosował metodę łączenia strumieni dla równań transportu masy i ciepła. Jednakże doświadczalne badania kondensacji par

rtęci<sup>94/</sup>, pomimo ich małej dokładności, nie świadczą o poprawności wyniku Kanga.

Z punktu widzenia potrzeb technologii interesujące są również układy cząstek koloidalnych zawieszonych w atmosferze czystej pary. Wymagają one jednak odrębnego potraktowania ze względu na znacznie silniejsze efekty nierównowagowe. Pierwsze wyniki teoretyczne pokazują, że kinetyka kondensacji w środowisku czystej pary jest odmienna niż w ośrodku obojętnym<sup>95-97/</sup>. Nie ma odpowiednich wyników doświadczalnych, które pozwoliłyby na zweryfikowanie tych przewidywań teoretycznych.

#### II.4. Kinetyka brownowskiej koagulacji

Podobnie jak przedstawiona poprzednio kondensacja, koagulacja zachodzi w wyniku połączenia się /koalescencji/ zderzających się ciał /w tym wypadku cząstek koloidalnych/, dlatego też oba procesy wykazują znaczne formalne podobieństwo. Będziemy rozważać koagulację brownowską, w której mechanizmem doprowadzającym do zderzenia jest przypadkowe błądzenie /random walk/ cząstek w równowagowym, obojętnym ośrodku. Jeżeli liczbę Knudseną zdefiniować jako  $Kn = \ell/R_{12}$ , gdzie  $R_{12} = R_1 + R_2$  jest średnicą kolizyjną zderzających się cząstek a  $\ell$  - średnią drogą swobodną cząsteczek ośrodka gazowego, to cały zakres  $Kn$  można podzielić na te same trzy obszary, określone nierównościami /II.8/, w których proces koagulacji ma odmienną charakterystykę.



W obszarze continuum koagulację brownowską opisuje klasyczny rezultat, uzyskany po raz pierwszy przez Smoluchowskiego<sup>98/</sup> w wyniku rozważań nad wzajemną dyfuzją cząstek.

$$K_S(R_1, R_2) = 4\pi R_{12}(D_1 + D_2) \quad /II.17/$$

$$= \frac{2kT}{3\eta} R_{12} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad /II.18/$$

gdzie  $D_{1,2}$  oznaczają współczynniki dyfuzji cząstek,  $\eta$  i  $T$  są odpowiednio współczynnikiem lepkości i temperaturą ośrodka. We wzorze /II.18/ wykorzystano zależność Einsteina - Stokesa dla współczynnika dyfuzji kulistej cząstki o promieniu  $R$ . Granice stosowalności teorii Smoluchowskiego można nieco rozszerzyć ( $Kn < 0.25$ ), jeżeli wprowadzić do współczynnika dyfuzji poprawkę ze względu na poślizg dyfuzyjny /slip - flow correction/

$$D_i = \frac{kT}{6\pi R_i \eta} C(Kn_i) \quad /II.19/$$

Najbardziej znana jest empiryczna postać czynnika korekcyjnego, otrzymana na podstawie wyników doświadczeń Millikana<sup>99/</sup>

$$C(Kn) = 1 + Kn \left\{ 1.257 + 0.4 \exp(-1.1/Kn) \right\} \quad /II.20/$$

Istnieje również kilka przybliżonych teoretycznych wyników dla tej poprawki, spośród których najdokładniejsze są obli-

czenia Phillipsa<sup>100/</sup>

$$C(Kn) = \frac{15 + 12b_1Kn + 9(b_1^2 + 1)Kn^2 + 18b_2(b_1^2 + 2)Kn^3}{15 - 3b_1Kn + b_2(8 + \pi\alpha_g)(b_1^2 + 2)Kn^2} \quad /II.21/$$

gdzie  $b_1 = (2 - \alpha_g)/\alpha_g$  ,  $b_2 = (2 - \alpha_g)^{-1}$  ,  $\alpha_g$  jest współczynnikiem akomodacji cząsteczek gazu.

W przeciwnym przypadku granicznym,  $Kn \rightarrow \infty$ , oddziaływanie cząstek z gazem stają się mniej istotne i stała koagulacji jest określona równaniem na liczbę zderzeń z teorii kinetycznej gazów

$$K_{fm}(R_1, R_2) = \alpha \pi R_{12}^2 \bar{u} \quad /II.22/$$

gdzie  $\alpha$  jest współczynnikiem efektywności koalescencji,  $\bar{u}$  jest średnią względną prędkością termiczną cząstek o masach  $M_1, M_2$

$$\bar{u} = (\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2)^{1/2} = \left[ \frac{8kT(M_1 + M_2)}{\pi M_1 M_2} \right]^{1/2} \quad /II.23/$$

Równanie /II.22/ można ściśle uzasadnić<sup>101, 102/</sup> przez rozwiązanie układu równań Boltzmann dla mieszaniny złożonej z silnie rozrzedzonych, ciężkich cząsteczek /cząstki koloidalne/ umieszczonych w składniku gazowym, którego cząsteczki są bardzo lekkie /gaz Lorentza/.

Podobnie jak dla kondensacji, ani teoria dyfuzyjna ani wolnocząsteczkowa nie mogą być stosowane w obszarze przejściowym,  $0,1 < Kn < 10$ . Przedstawiona poprzednio



metoda łączenia strumieni, zastosowana dla procesu koagulacji, prowadzi do następującego wyrażenia dla stałej koagulacji<sup>80/</sup>

$$K(R_1, R_2) = 4\pi(R_{12}(D_1 + D_2)) \left[ \frac{R_{12}}{R_{12} + g_{12}} + \frac{4(D_1 + D_2)}{\alpha \bar{u} R_{12}} \right]^{-1} \quad /II.24/$$

gdzie

$$g_{12} = (g_1^2 + g_2^2)^{1/2} \quad /II.25/$$

$$g_i = \frac{1}{6 R_i l_i} \left\{ (2R_i + l_i)^3 - (4R_i^2 + l_i^2)^{3/2} \right\} - 2R_i \quad /II.26/$$

$$l_i = 8D_i / \pi \bar{v}_i \quad /II.27/$$

W pełni poprawny opis teoretyczny procesu koagulacji musi opierać się o rozwiązania równań ruchu brownowskiego cząstek w ośrodku gazowym. Dla zmiennych kanonicznych jest to równanie stochastyczne Langevina /I.42,52/, dla funkcji dystrybucyjnej  $f(\underline{x}, \underline{v}, t)$  położenia  $\underline{x}$  i prędkości  $\underline{v}$  - równanie Fokkera - Plancka /I.53/.

Asztakow<sup>103/</sup> rozwiązywał równanie Fokkera - Plancka metodą momentów Grada, jednakże jego wynik nie ma poprawnej postaci analitycznej i wykazuje złą granicę wolnocząsteczkową

Prawidłowe rozwiązanie równania Fokkera - Plancka dla quasi-stacjonarnego procesu koagulacji metodą momentów Grada znajdujemy w pracy Sitarskiego i Seinfelda<sup>104/</sup>. Ich rezultat prowadzi do następującego wyrażenia dla stałej koagulacji

$$K(R_1, R_2) = 4\pi R_{12} \left\{ D_1 \frac{1 + 0.2 \frac{\alpha}{2-\alpha} k_1}{1 + \left[ 0.68 \frac{\alpha}{2-\alpha} + 0.1\pi \frac{2-\alpha}{\alpha} \right] k_1 + 0.06\pi k_1^2} + D_2 \frac{1 + 0.2 \frac{\alpha}{2-\alpha} k_2}{1 + \left[ 0.68 \frac{\alpha}{2-\alpha} + 0.1\pi \frac{2-\alpha}{\alpha} \right] k_2 + 0.06\pi k_2^2} \right\}$$

/II.28/

gdzie

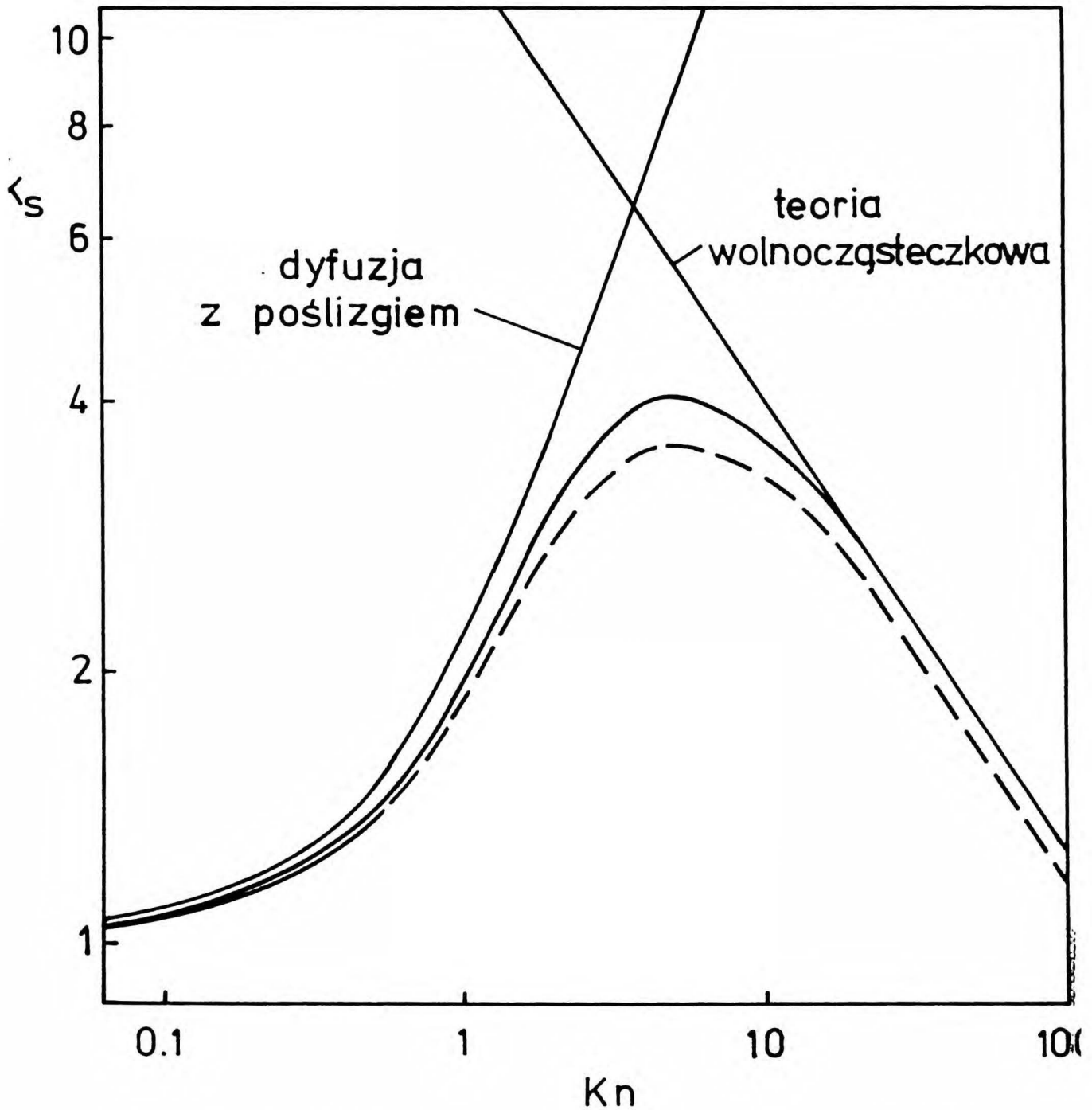
$$k_i = 20D_i / \pi R_{12} \bar{v}_i$$

/II.29/

Równanie /II.28/ oraz wzór Fuchsa /II.24/ przewidują wartości zbliżone, z dokładnością 10 - 12%, w obszarze continuum i przejściowym. Jednakże w granicy wolnocząsteczkowej,  $Kn \rightarrow \infty$ , wzór /II.28/ nie jest zbieżny do prawidłowej wartości /II.23/, lecz prowadzi do wyrażenia

$$K(\text{równ. II.28}) \xrightarrow{Kn \rightarrow \infty} \frac{2}{3} \pi R_{12}^2 (\bar{v}_1 + \bar{v}_2) \quad (\alpha=1) \quad /II.30/$$

Może to być wynikiem zarówno ograniczeń metody Grada,



Rysunek 2. Stała koagulacji  $K$  w stosunku do wyniku Smoluchowskiego  $K_s$ , /II.23/, w funkcji liczby Knudsena  $Kn$  dla cząstek o jednekowym wymiarze w powietrzu o temperaturze  $25^{\circ}\text{C}$  przewidywana przez dyfuzję z poprawką Phillipsa /II.21/ dla poślizgu /przy  $\alpha_g = 1$ /, teorię wolnocząsteczkową /II.22/, równanie Fuchsa /II.24/ (————), równanie Sitarskiego - Seinfelda /II.23/ (— — — —). Gęstość substancji koagulującej równa  $1\text{g}/\text{cm}^3$ , efektywność koalescencji  $\alpha = 1$ .

za pomocą której rozwiązywano równanie Fokkera - Plancka, jak i szczególnego potraktowania ruchu względnego cząstek w podejściu Sitarskiego i Seinfelda.

Ostatnio uzyskano w teorii koagulacji ważny wynik. Sahni<sup>105/</sup> podał ścisłe rozwiązanie równania Fokkera - Plancka dla ruchu względnego dwóch jednakowych cząstek dla problemu koagulacji, z którego wynika zależność

$$K(R,R) = \frac{16\pi R^2 \sqrt{\frac{kT}{\pi M}}}{\alpha^{-1} + \frac{x}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{2} \left[ 1 - \exp(x^2) \operatorname{erfc}(x) \right]} \quad /II.31/$$

gdzie

$$x = \xi R \sqrt{\frac{M}{kT}} \quad /II.32/$$

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-y^2} dy \quad /II.33/$$

$\xi$  jest współczynnikiem oporu dla ruchu cząstek w ośrodku gazowym, związanym ze współczynnikiem dyfuzji relacją Einsteina /I.55/. Uniwersalność wyniku Sahni, /II.31/, budzi jednak wątpliwości, ponieważ nałożył on na funkcję rozkładu szczególnego rodzaju warunek brzegowy.

Eksperymentalne badanie procesu koagulacji, zwłaszcza w obszarze przejściowym i wolnocząsteczkowym, jest niezwykle trudne. Warunki odpowiadające większym liczbom Knudsen

realizuje się przez zmniejszenie ciśnienia ośrodka gazowego w układzie laboratoryjnym, co zwiększa średnią drogę swobodną cząsteczek gazu. Towarzyszy temu jednak wzrost dyfuzyjności cząstek, powodujący ich zwiększoną depozycję na powierzchniach ograniczających układ. Ponieważ ta strata cząstek nie jest związana z koagulacją, tradycyjna metoda badań doświadczalnych - obserwacja stężenia cząstek w regularnych odstępach czasu - musi być stosowana z dużą ostrożnością. Druga zasadnicza trudność jest konsekwencją faktu, że ewolucję układu aerozolowego pod wpływem koagulacji określa złożone równanie różniczkowo-całkowe /II.7/. Wyznaczenie na podstawie tego równania stałej koagulacji wymaga w zasadzie pomiaru zmiany w czasie funkcji rozkładu wielkości cząstek  $N(R, t)$ . W praktyce należy dysponować metodą wytwarzania aerozoli o możliwie wąskim zakresie rozmiarów, a następnie w obliczeniach wprowadzać poprawki uwzględniające polidispersyjność przy założeniu konkretnej postaci początkowej funkcji rozkładu /np. logarytmiczno - normalnej/.

Pierwsze prace doświadczalne dotyczące szybkości koagulacji<sup>106,107/</sup> ograniczały się do pomiarów zmiany ogólnej liczby cząstek przy założeniu, że proces przebiega zgodnie z prawem reakcji chemicznej drugiego rzędu. Warunki eksperymentów uległy wyraźnej poprawie po wprowadzeniu techniki rozproszenia światła laserowego. Grupa Kerkera wykonała szereg precyzyjnych pomiarów<sup>108-110/</sup> w szerokim zakresie liczb Knudsen,  $Kn \approx 1 \div 12$ . Autorzy porównywali wyniki z wzorem Fuchsa /II.24/ i stwierdzili dostatecznie dobrą

zgodność, biorąc pod uwagę błąd eksperymentalny rzędu 10 - 15%. Substancją koagulującą były submikronowe kropelki niskolotnej cieczy /sebacynian dwuetyloheksylu/ w azocie. Przeprowadzone następnie badania doświadczalne<sup>111/</sup> koagulacji aerozolu stałego /Na Cl/, chociaż mniej dokładne, również wykazały zbieżność z przewidywaniami równania Fuchsa,



### Sformułowanie celu pracy

Jak można się zorientować z przeglądu literatury, dokonanego w rozdziale II przedstawionej pracy, teoria kondensacji - parowania i koagulacji jest dobrze uzasadniona jedynie w dwóch przypadkach granicznych - dla bardzo małych i bardzo dużych liczb Knudsen. Nie istnieje wyczerpująca teoria która wypełniałaby lukę pomiędzy koncepcją dyfuzyjną, która jest stosowana w obszarze continuum, a elementarną teorią kinetyczną określającą częstotliwość zderzeń w obszarze wolnocząsteczkowym. Pomimo wielu wysiłków, podejmowanych zwłaszcza w ostatnich latach, nie udało się uzyskać w pełni zadowalających wyników teoretycznych dla kondensacji i koagulacji przy pośrednich liczbach Knudsen. Problem ten, którego początki związane są z klasycznymi rezultatami Maxwella i Smoluchowskiego, pozostaje w dalszym ciągu otwarty.

Dla wyjaśnienia wielu naturalnych zjawisk przyrodniczych i procesów technologicznych związanych z układami aerozolowymi obszar przejściowych liczb Knudsen jest przedmiotem największego zainteresowania. Początkowe, a w wielu wypadkach również późniejsze stadia tworzenia się chmur i mgieł zachodzą w reżimie przejściowym i wolnocząsteczkowym<sup>57/</sup>. Wśród aerozoli zanieczyszczonej atmosfery cząstki o submikronowym zakresie wielkości są najliczniejsze i stanowią potencjalnie największe zagrożenie zdrowotne i ekonomiczne<sup>112/</sup>. Dokładniejsze badania wykazały, że rozkład wielkości aerozoli zanieczyszczonej atmosfery jest krzywą trójmodalną

z maksimumi położonymi ok. 5, 0,1 i 0,01  $\mu\text{m}^{63/}$ . Biorąc pod uwagę długość średniej drogi swobodnej cząsteczek powietrza  $\sim 0,07 \mu\text{m}$ , dwa ostatnie maksima znajdują się w obszarze przejściowym.

Wobec powyższego celem przedstawionej pracy jest teoretyczne opracowanie kinetyki kondensacji i koagulacji w układach aerokoloidalnych ze szczególnym uwzględnieniem przebiegu przejściowych liczb Knudsenów.

Zgodnie z ogólnie przyjętym i uzasadnionym poglądem rozważany będzie quasi-stacjonarny proces kondensacji pary o niewielkim stężeniu na pojedynczej, nieruchomej, sferycznej cząstce aerozolu zawieszanej w środowisku rozrzedzonego gazu. Model ten stosunkowo dobrze odpowiada sytuacjom rzeczywistym, pomijając mniej istotne czynniki, które co prawda potencjalnie mogą występować w układzie, lecz których wpływ jest najczęściej zanedbywalny. Poprzez rozwiązanie równania kinetycznego Boltzmana dla funkcji dystrybucyjnej cząsteczki kondensującej pary będziemy dążyć do uzyskania wyrażenia analitycznego, określającego strumień kondensacji w funkcji liczby Knudsenów, zmiennych termodynamicznych oraz parametrów oddziaływania międzycząsteczkowego w fazie gazowej. W sposób systematyczny, wychodząc od układu równań Boltzmana dla mieszaniny gazowej, osobno rozważany będzie wpływ efektu cieplnego na kinetykę kondensacji. Jak się wydaje, problemowi temu nie poświęcono jak dotąd należytej uwagi.

Analityczne podejście do równania Boltzmana z konieczności musi wykorzystywać jedną z dostępnych przybliżeń

metod rozwiązywania tego równania. W konsekwencji uzyskany wynik analityczny związany jest z ograniczającymi założeniami i możliwościami wybranej metody i należy się liczyć z tym, że rezultat nie jest ściśle poprawny dla całego obszaru zmienności parametrów. Z tego względu, równoległe do analitycznego podejścia do problemu kondensacji, oparte na teorii kinetycznej gazów, rozwiniemy konkurencyjną, numeryczną metodę bezpośredniej symulacji Monte Carlo zarówno procesu kondensacji jak i koagulacji. Choć metoda numeryczna jest znacznie mniej wygodna od wzoru analitycznego, lecz nie wykazuje właściwych temu wynikowi ograniczeń i może być wykorzystana do dokładniejszej oceny zakresu jej stosowalności. Obliczenia numeryczne dokonywane są dla konkretnego układu, dla którego musimy znać wartości parametrów cząsteczkowych i niektórych współczynników transportowych /np. współczynnika dyfuzji lub lepkości/. Dysponujemy takimi układami: są to układy przebadane eksperymentalnie przez grupę Davisa /kondensacja/ i grupę Kerker'a /koagulacja/. Opracowana metoda symulacji Monte Carlo zostanie zweryfikowana przez porównanie wyników numerycznych i doświadczalnych, uzyskanych dla identycznych układów przy jednakowych stosowanych założeniach fizycznych.

CZĘŚĆ II

III. ROZWIĄZANIE RÓWNIANIA BOLTZMANNA DLA PROCESU  
IZOTERMICZNEJ KONDENSACJI PARY NA CZĄSTECIE  
AEROZOLU<sup>113/</sup>

III.1. Wprowadzenie

Ponieważ uzyskanie ścisłego rozwiązania równania Boltzmanna nie jest osiągalne, zasadniczym problemem przy zastosowaniu tego równania do opisu procesu kondensacji jest wybór przybliżonej metody rozwiązania. Niektóre równania modelowe /BGK, zlinearyzowane równanie całkowe/ były już stosowane do opisu tego procesu<sup>81-84/</sup>, nie dały jednak zadowalających rezultatów. Trudno przypuszczać, aby zastosowanie bardziej skomplikowanych modeli pozwoliło na uzyskanie jakościowo lepszych wyników. Należy więc rozwiązywać równanie Boltzmanna w jego pełnej, niezmodyfikowanej postaci /I.3/. Metoda Chapmana - Enskoga nie znajduje w tym przypadku zastosowania, ponieważ uzyskiwane tą drogą rozwiązanie jest poprawne jedynie w obszarze bliskim continuum,  $Kn \ll 1$ . Wydaje się, że do badanego problemu najlepiej nadaje się metoda Grada, która uwzględnia stosunkowo największe zaburzenie równowagi w funkcji rozkładu.

Przedstawimy w tym rozdziale rozwiązanie równania Boltzmanna metodą Grada dla kondensacji w układzie dwuskładnikowym /para + gaz/, a następnie uogólnienie uzyskanego wyniku na przypadek wieloskładnikowego ośrodka gazowego<sup>113/</sup>. W dalszym ciągu dolny indeks "0" lub brak indeksu oznacza wielkość odnoszącą się do pary, indeks "1" lub " $\alpha$ " - wielkość

odnosząc się do obojętnego gazu. Dla większej przejrzystości tekstu podstawowego bardziej szczegółowe obliczenia całek kolizyjnych zostały przeniesione do Dodatku /umieszczonego na końcu pracy/.

### III.2. Układ dwuskładnikowy /para + gaz/

Przyjmujemy, że stężenie pary,  $n$ , jest dostatecznie niskie względem stężenia otaczającego gazu,  $n_1$ , oraz efekt cieplny kondensacji jest na tyle niewielki, aby spełnione były następujące założenia:

1. Brak gradientów temperatury /efektywna dysypacja ciepła kondensacji przez obojętny gaz/;
2. Zderzenia pomiędzy cząsteczkami pary można zaniedbać w stosunku do znacznie bardziej prawdopodobnych zderzeń pomiędzy cząsteczkami pary i gazu /stosunek prawdopodobieństw wynosi  $n/n_1$ /;
3. Proces kondensacji bardzo nieznacznie zaburza /z uwagi, z kolei, na małe prawdopodobieństwo zderzeń mieszanych wobec zderzeń pomiędzy cząsteczkami gazu/ równowagowy,  $f_1^{(0)}$ , maxwellowski rozkład prędkości cząsteczek gazu

$$f_1^{(0)}(\underline{v}_1) = n_1 \left( \frac{m_1}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{m_1 v_1^2}{2kT} \right) + O\left( \frac{n}{n_1} \right) \quad /III.1/$$

gdzie  $\underline{v}_1, m_1, n_1$  oznaczają odpowiednio prędkość, masę stężenie cząsteczek gazu. Przy tych założeniach /w przybliżeniu rzędu  $n/n_1$ / funkcję dystrybucyjną cząsteczek pary określa stacjonarne równanie Boltzmana - Lorentza



$$\underline{v} \frac{\partial f}{\partial \underline{x}} = \int d\underline{v}_1 d\sigma u (f_1^{(0)} f' - f_1^{(0)} f)$$

/III.2/

Ponieważ temperatura jest stała, wektory przepływu masy,  $\underline{j}$ , i przepływu energii,  $\underline{q}$ , mają wspólny kierunek. W metodzie Grada pozostaje dziesięć niezależnych momentów funkcji rozkładu:  $n$ ,  $\underline{j}$ ,  $\underline{q}$ ,  $p_{ij}$ . Biorąc pod uwagę, że prędkość konwekcji  $\underline{v} = 0$  /w przybliżeniu  $(n/n_0) \ll 1$  /, stacjonarne równania momentów /I.34-36/ przyjmują następującą postać

$$\frac{\partial j_k}{\partial x_k} = 0 \quad \text{/III.3/}$$

$$kT \frac{\partial n}{\partial x_i} - \frac{\partial p_{ik}}{\partial x_k} = I_i^{(1)BL} \quad \text{/III.4/}$$

$$\frac{2}{5} \left( \frac{\partial q_i}{\partial x_j} + \frac{\partial q_j}{\partial x_i} + \frac{\partial q_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) = I_{ij}^{(2)BL} \quad \text{/III.5/}$$

Całki kolizyjne prawej strony określone są równaniem /I.38/

$$I_i^{(1)BL} = \int d\sigma d\underline{v}_1 d\underline{v} f_1^{(0)} f u (m v_i' - m v_i) \quad \text{/III.6/}$$

$$I_{ij}^{(2)BL} = \int d\sigma d\underline{v}_1 d\underline{v} f_1^{(0)} f u (m v_i' v_j' - m v_i v_j) \quad \text{/III.7/}$$

Dla obliczenia powyższych całek musimy określić, w jaki sposób prędkości po zderzeniu  $\underline{v}'$ ,  $\underline{v}_1'$  wyrażają się przez

prędkości początkowe  $\underline{v}$ ,  $\underline{v}_1$  oraz parametry zderzenia. Prędkości początkowe i końcowe cząsteczek związane są czterema /skalarными/ równaniami praw zachowania pędu i energii. Wynika stąd, że dla każdych określonych prędkości przed zderzeniem binarnym  $\underline{v}$ ,  $\underline{v}_1$  istnieje dwuparametryczna rodzina rozwiązań dla sześciu skalarnych składowych prędkości po zderzeniu  $\underline{v}'$ ,  $\underline{v}'_1$ . W postaci zupełnie ogólnej można prędkości po zderzeniu wyrazić za pomocą równań

$$\underline{v}' = \underline{v} + \frac{2\mu}{m} \underline{e} (\underline{e} \cdot \underline{u}) \quad /III.8/$$

$$\underline{v}'_1 = \underline{v}_1 - \frac{2\mu}{m_1} \underline{e} (\underline{e} \cdot \underline{u}) \quad /III.9/$$

gdzie

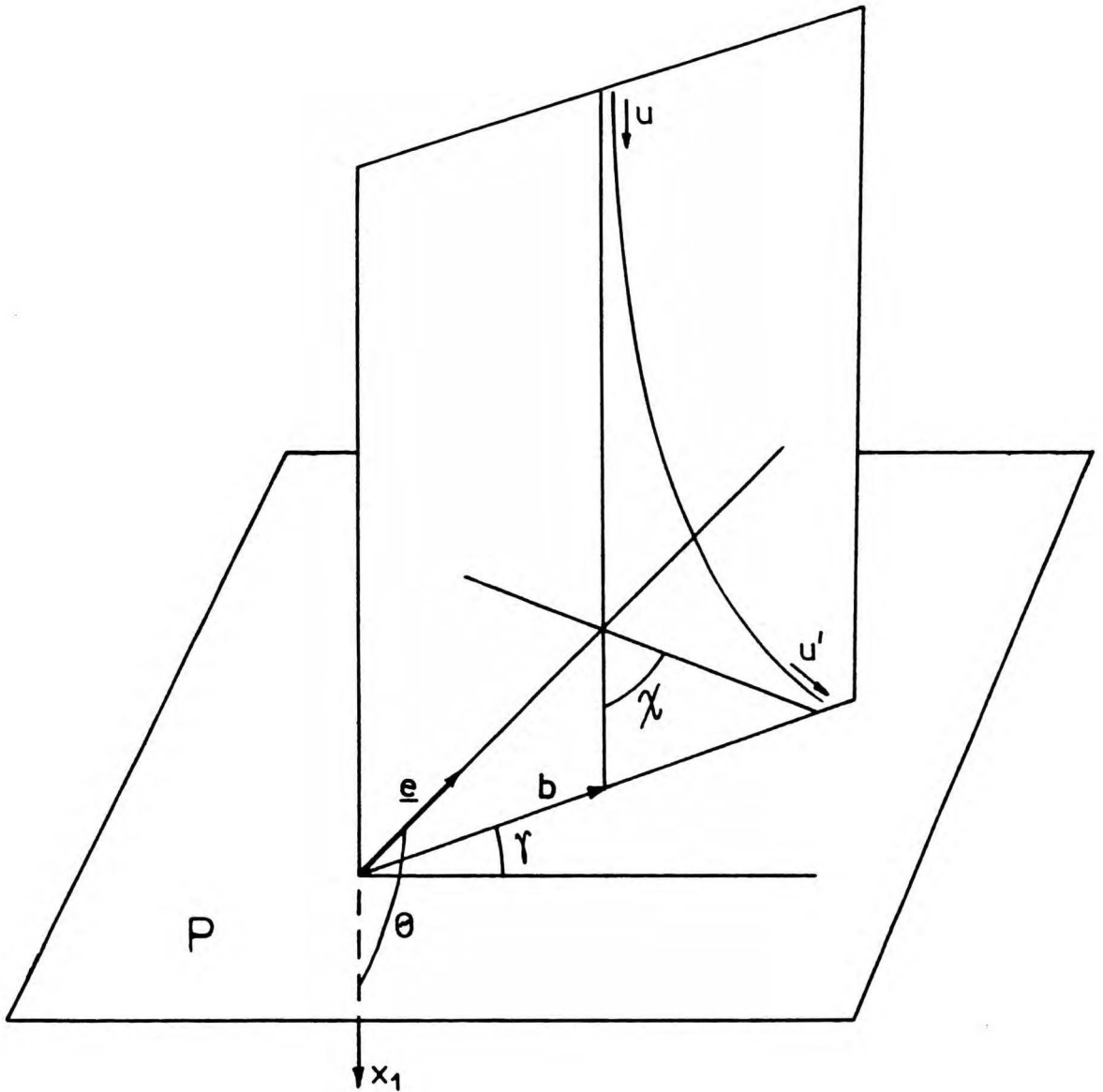
$$\underline{u} = \underline{v}_1 - \underline{v} \quad /III.10/$$

jest prędkością względną cząsteczek przed zderzeniem oraz

$$\mu = \frac{m m_1}{m + m_1} \quad /III.11/$$

jest masą zredukowaną układu dwóch cząsteczek,  $\underline{e}$  jest wektorem jednostkowym w kierunku zmiany prędkości cząsteczki pary /lub prędkości względnej  $\underline{u}$  /.

W celu określenia explicite geometrii zderzenia wybieramy konkretny układ współrzędnych przedstawiony na Rysunku 1. Jedną z osi /np.  $X_1$  / kierujemy zgodnie z prędkością względną  $\underline{u}$  przed zderzeniem. Na płaszczyźnie  $P$  prostopadłej do  $\underline{u}$  wprowadzamy współrzędne biegunowe /  $b, \gamma$  / dla rzutu na  $P$  początkowego odcinka trajektorii cząsteczek przed zderzeniem.



Rysunek 3. Parametry zderzenia binarnego.

Współrzędne wektora  $\underline{e}$  są określone przez kąt biegunowy  $\Theta$  i azymutalny  $\gamma$  względem biegunowego kierunku  $\underline{u}$ . Łatwo można ustalić, że  $\underline{e}$  leży na dwusiecznej kąta utworzonego przez  $\underline{u}$  i  $\underline{u}'$ , a więc kąt rozproszenia cząsteczek po zderzeniu wynosi  $2\Theta - \pi$ . Przy znanej sferycznosymetrycznej postaci oddziaływania międzycząsteczkowego kąt rozproszenia jest jednoznaczną funkcją modułu prędkości względnej  $u$  oraz parametru zderzenia  $b$ . Prawo oddziaływania wchodzi do obliczeń jedynie poprzez określenie wzajemnie jednoznacznych, odwracalnych zależności  $b(\Theta, u)$  oraz  $\Theta(b, u)$ .

W obliczeniach różniczkowy przekrój czynny wygodnie jest przedstawić explicite w funkcji  $\Theta$  i  $\gamma$

$$d\sigma = d\gamma db \cdot b \quad /III.12/$$

$$= d\gamma d\Theta B(\Theta, u) \quad /III.13/$$

gdzie

$$B(\Theta, u) = b(\Theta, u) \frac{\partial b}{\partial \Theta} \quad /III.14/$$

Zakres całkowania dla zmiennej  $\gamma$  wynosi od 0 do  $2\pi$ , dla  $\Theta$  zależy on od prawa sił międzycząsteczkowych, w przypadku sił odpychających obejmuje on odcinek od  $\pi/2$  do  $\pi$ . Korzystając z /III.13/ całki kolizyjne przedstawiamy w postaci

$$I_i^{(1)BL} = \int_0^{2\pi} d\gamma \int_{\pi}^{\pi/2} d\Theta \int d\underline{v} d\underline{v}_1 B(\Theta, u) u f_1^{(0)} f \cdot 2\mu e_i \cdot u \cos \Theta \quad /III.15/$$

$$I_{ij}^{(2)BL} = \int_0^{2\pi} d\gamma \int_{\pi}^{\pi/2} d\Theta \int d\underline{v} d\underline{v}_1 B(\Theta, u) u f_1^{(0)} f \times \left\{ -2\mu u \cos \Theta (e_i v_j + e_j v_i) + \frac{4\mu^2}{m} e_i e_j u^2 \cos^2 \Theta \right\} \quad /III.16/$$

Całki kolizyjne muszą wykazywać identyczne własności tensorowe jak lewe strony równań /III.3-5/. Biorąc pod uwagę zależność funkcji dystrybucyjnej cząsteczek pary /I.33/ od strumieni  $j_i$ ,  $p_{ij}$ ,  $q_i$ , warunek ten określa następującą postać równań momentów

$$\frac{\partial j_k}{\partial x_k} = 0 \quad /III.17/$$

$$kT \frac{\partial n}{\partial x_i} - \frac{\partial p_{ik}}{\partial x_k} = A j_i + B q_i \quad /III.18/$$

$$\frac{2}{5} \left( \frac{\partial q_i}{\partial x_j} + \frac{\partial q_j}{\partial x_i} + \frac{\partial q_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) = C p_{ij} \quad /III.19/$$

Współczynniki A, B, C zależą od zmiennych termodynamicznych  $n$ ,  $T$ , oraz od konkretnej postaci sił międzycząsteczkowych. Najprostszy, jednocześnie względnie realistyczny jest model oddziaływania sztywnych kul

$$V_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} 0 & r > \sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\sigma_\alpha + \sigma_\beta) \\ \infty & r \leq \sigma_{\alpha\beta} \end{cases} \quad /III.20/$$

gdzie  $\sigma_{\alpha,\beta}$  oznaczają średnice cząsteczek. Dla tego potencjału otrzymujemy następujące współczynniki /por. Dodatek

$$A = - \frac{2m(1+2z)}{3(1+z)^2} \ell^{-1} \bar{v} \quad /III.21/$$

$$B = - \frac{32}{15\pi(1+z)^2} \ell^{-1} \bar{v}^{-1} \quad /III.22/$$

$$C = \frac{8(3+5z)}{15(1+z)^2} \ell^{-1} \bar{v} \quad /III.23/$$

gdzie,  $z = m_1/m_2$

$$\ell = \left( \pi n_1 \sigma_{01}^2 (1+z)^{1/2} \right)^{-1} \quad - \text{średnia droga swobodna}$$

cząsteczek pary

$$\bar{v} = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad - \text{średnia prędkość termiczna}$$

cząsteczek pary

$\sigma_{01} = (\sigma + \sigma_1)/2$  jest średnicą kolizyjną w zderzeniach para - gaz. Przeprowadzając zwężenie równania /III.19/ i wykorzystując bezśladowość tensora  $p_{ij}$ , otrzymujemy

$$\frac{\partial q_k}{\partial x_k} = 0 \quad /III.24/$$

Po umieszczeniu początku układu współrzędnych w środku nieruchomej cząstki aerozolu można wykorzystać sferyczną symetrię. W tym układzie wektory przepływu masy i ciepła przyjmują następującą postać

$$j_i(\underline{x}) = j(r) \frac{x_i}{r} \quad /III.25/$$

$$q_i(\underline{x}) = q(r) \frac{x_i}{r} \quad /III.26/$$

Z równań /III.17/ i /III.24/ otrzymujemy równania dla skalarnych funkcji  $j(r)$ ,  $q(r)$  w warunkach sferycznej symetrii

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 j(r) \right) = 0 \quad /III.27/$$



$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 q(r)) = 0 \quad /III.28/$$

Równania /III.27,28/ mają bezpośrednie rozwiązania

$$j(r) = \frac{a_1}{r^2} \quad /III.29/$$

$$q(r) = \frac{a_2}{r^2} \quad /III.30/$$

Po podstawieniu /III.29,30/ do równań /III.18,19/ otrzymujemy rozwiązania dla pozostałych momentów

$$n(r) = n_\infty - \frac{1}{r k T} (a_1 A + a_2 B) \quad /III.31/$$

$$p_{ij}(x) = \frac{4a_2}{5r^3 C} \left( \delta_{ij} - \frac{3x_i x_j}{r^2} \right) \quad /III.32/$$

Stałe  $a_1$ ,  $a_2$  należy wyznaczyć na podstawie odpowiednich warunków brzegowych na powierzchni kropli. Zakładamy, że cząsteczka pary uderzająca w powierzchnię aerozolu jest albo z prawdopodobieństwem  $\alpha$  pochłaniana, albo /z prawdopodobieństwem  $1-\alpha$  / odbija się zwierciadlanie. Trzeba również uwzględnić, że kropla aerozolu jest źródłem wyparowywanych cząsteczek mających równowagowy, maxwellowski rozkład prędkości, którego stężenie wynosi  $n_s$  /stężenie nasycenia/ pomnożone przez prawdopodobieństwo emisji, które - zgodnie z zasadą szczegółowej równowagi - równe jest prawdopodobieństwu pochłonięcia. Łatwo zauważyć, że  $\alpha$  odpowiada występującemu w teorii kondensacji - parowania współczynnikowi parowania. Zgodnie z tymi założeniami warunki brzegowe

na powierzchni kropli o promieniu  $R$  wyrażają się następująco

$$j(R) = \frac{\alpha}{R} \int_{\underline{R \cdot v} < 0} (\underline{R \cdot v}) f(R, v) dv + \frac{\alpha}{R} \int_{\underline{R \cdot v} > 0} (\underline{R \cdot v}) f^{(0)} dv \quad /III.33/$$

$$q(R) = \frac{\alpha}{2R} \int_{\underline{R \cdot v} < 0} (\underline{R \cdot v}) m v^2 f(R, v) dv + \frac{\alpha}{2R} \int_{\underline{R \cdot v} > 0} (\underline{R \cdot v}) m v^2 f^{(0)} dv \quad /III.34/$$

Podstawiając do funkcji rozkładu rozwiązania /III.29-32/, otrzymujemy z warunków /III.33,34/ układ równań algebraicznych dla stałych  $a_1$ ,  $a_2$ , który ma następujące rozwiązania

$$a_1 = \frac{(n_s - n_\infty) R^2 K n \bar{v}}{4} \frac{1 + \frac{3\beta(1+z)^2}{4(3+5z)} K n}{\frac{4(9+10z)}{15\pi(1+z)^2} + \left[ \frac{\beta(1+2z)}{\pi(3+5z)} + \frac{1}{2\beta} \right] K n + \frac{9(1+z)^2}{8(3+5z)} K n^2} \quad /III.35/$$

$$a_2 = \frac{m(n_s - n_\infty) \pi R^2 K n \bar{v}^3}{16} \frac{1}{\frac{4(9+10z)}{15\pi(1+z)^2} + \left[ \frac{\beta(1+2z)}{\pi(3+5z)} + \frac{1}{2\beta} \right] K n + \frac{9(1+z)^2}{8(3+5z)} K n^2} \quad /III.36/$$

gdzie  $\beta = \alpha / (2 - \alpha)$

Stałe  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  i w konsekwencji momenty funkcji rozkładu są explicite funkcjami liczby Knudsena. Na podstawie równań /III.35,36/ znajdujemy ostateczną postać momentów, np.

$$n(r) = n_{\infty} + \frac{R}{r}(n_s - n_{\infty}) \frac{\frac{9+10z}{15(1+z)^2} + \frac{\beta(1+2z)}{4(3+5z)} Kn}{\frac{9+10z}{15(1+z)^2} + \left[ \frac{\beta(1+2z)}{4(3+5z)} + \frac{\pi}{8\rho} \right] Kn + \frac{9\pi(1+z)^2}{32(3+5z)} Kn^2}$$

/III.37/

Zdefiniujemy formalnie strumień kondensacji jako całkowity strumień cząsteczek pary w kierunku cząstki aerozolu

$$\varphi = -4\pi R^2 \left( j(R) \cdot \frac{R}{R} \right) \quad /III.38/$$

Wykorzystując rozwiązanie /III.29/ oraz /III.35/ otrzymujemy następujące wyrażenie dla strumienia kondensacji

$$\varphi = (n_{\infty} - n_s) \pi R^2 Kn \nabla \frac{1 + \frac{3\beta(1+z)^2}{4(3+5z)} Kn}{\frac{4(9+10z)}{15\pi(1+z)^2} + \left[ \frac{\beta(1+2z)}{\pi(3+5z)} + \frac{1}{2\rho} \right] Kn + \frac{9(1+z)^2}{8(3+5z)} Kn^2}$$

/III.39/

Jak wynika z /III.39/  $\varphi$  jest liniową funkcją przesycenia pary, zależy od liczby Knudsena oraz, co charakterystyczne, od stosunku mas cząsteczek pary i gazu,  $Z$ . W celu zbadania poprawności wyrażenia /III.39/ przeanalizujemy graniczne

zachowanie uzyskanego rozwiązania w obszarze continuum i wolnocząsteczkowym.

W granicy continuum,  $Kn \ll 1$ , na podstawie równań /III.35/ i /III.37/ otrzymujemy dla profilu gęstości liczbowej i strumienia cząsteczek pary odpowiednio wyrażenia

$$n(r) = n_{\infty} + (n_s - n_{\infty}) \frac{R}{r} \quad /III.40/$$

$$j(r) = (n_s - n_{\infty}) R \ell \bar{v} \frac{15\pi(1+z)^2}{16(9+10z)} r^{-2} \quad /III.41/$$

Powyższe wielkości związane są równaniem dyfuzji,  $j = -D \partial n / \partial r$ , z którego wyznaczamy następujący współczynnik dyfuzji

$$D = \frac{1}{1-\Delta} \frac{3\pi(1+z)}{32} \ell \bar{v} \quad /III.42/$$

$$= \frac{1}{1-\Delta} D^{(0)} \quad /III.43/$$

gdzie

$$\Delta = [10(1+z)]^{-1} \quad /III.44/$$

Wyraz  $D^{(0)}$  jest dokładnie pierwszym przybliżeniem współczynnika dyfuzji według metody Chapmana - Enskoga<sup>30/</sup>. Drugie przybliżenie Chapmana - Enskoga zbiega w granicy  $n/n_s \rightarrow 0$  do postaci /III.43/ i różni się jedynie formą poprawki  $\Delta$ , która w tej metodzie jest następująca

$$\Delta^{Ch-E} = [13 + 16z + 30z^2]^{-1} \quad /III.45/$$

W granicy continuum równanie dla strumienia kondensacji /III.39/ przechodzi w wyrażenie /II.9/ ze współczynnikiem dyfuzji danym wzorem /III.42/.

W granicy wolnocząsteczkowej,  $Kn \rightarrow \infty$ , otrzymujemy z równania /III.39/ /przy założeniu  $\alpha = 1$ / następujące wyrażenie

$$\psi = \frac{2}{3} \pi R^2 (n_\infty - n_s) \bar{v} \quad /III.46/$$

które różni się od poprawnego strumienia wolnocząsteczkowego /II.12/ o czynnik liczbowy  $2/3$ . Może to być konsekwencją ograniczeń zastosowanej przybliżonej metody rozwiązania równania Boltzmanna. Warto zauważyć, że identyczny czynnik liczbowy pojawił się w wyrażeniu na szybkość koagulacji i kondensacji brownowskiej uzyskanym za pomocą rozwiązania tą samą metodą równania Fokkera - Plancka<sup>114,104/</sup>.

### III.3. Wieloskładnikowa mieszanina gazowa

Uzyskane wyniki można również uogólnić na przypadek wieloskładnikowej obojętnej "kąpieli" gazowej. Ponieważ całki kolizyjne w równaniu Boltzmanna odpowiadające poszczególnym składnikom obojętne go gazu mają jednakową postać, końcowy układ równań różniczkowych dla momentów ma postać /III.17-19/ z następującymi współczynnikami<sup>113/</sup>

$$A = \sum_{\alpha} - \frac{2m(1+2z_{\alpha})}{3(1+z_{\alpha})^2} l_{\alpha}^{-1} \bar{v} \quad /III.47/$$

$$B = \sum_{\alpha} - \frac{32}{15\pi(1+z_{\alpha})^2} l_{\alpha}^{-1} \bar{v}^{-1} \quad /III.48/$$

$$C = \sum_{\alpha} \frac{8(3+5z_{\alpha})}{15(1+z_{\alpha})^2} l_{\alpha}^{-1} \bar{v} \quad /III.49/$$

$$z_{\alpha} = m/m_{\alpha}$$

Sumowanie rozciąga się na wszystkie składniki kąpieli gazowej.  $l_{\alpha}$  oznacza "binarną" średnią drogę swobodną cząsteczek pary, gdyby wszystkie składniki z wyjątkiem  $\alpha$  zostały usunięte z kąpieli gazowej. Rozwiązania, tak jak poprzednie, określone są równaniami /III.29-32/. Zgodnie z warunkami brzegowymi /III.33-34/ dla wieloskładnikowej mieszaniny gazowej znajdujemy następujące wyrażenia dla stałych  $a_1$ ,  $a_2$

$$a_1 = \frac{(n_s - n_{\infty})R^2\bar{v}}{4} \frac{1 + \frac{2\beta}{5}k_1}{\frac{2}{\pi}(2k_1^{-1} - 3k_2^{-1}) + \frac{4\beta k_1}{5\pi k_2} + \frac{1}{2\beta} + \frac{3}{5}k_1} \quad /III.50/$$

$$a_2 = \frac{m(n_s - n_{\infty})\pi R^2\bar{v}^3}{16} \frac{1}{\frac{2}{\pi}(2k_1^{-1} - 3k_2^{-1}) + \frac{4\beta k_1}{5\pi k_2} + \frac{1}{2\beta} + \frac{3}{5}k_1} \quad /III.51/$$

Do równań /III.50,51/ wprowadzono następujące dwa parametry których wielkość jest rzędu liczby Knudsen



$$k_1 = \left( R \sum_{\alpha} \frac{8(3+5z_{\alpha})}{15(1+z_{\alpha})^2} l_{\alpha}^{-1} \right)^{-1}$$

/III.52/

$$k_2 = \left( R \sum_{\alpha} \frac{2(1+2z_{\alpha})}{3(1+z_{\alpha})^2} l_{\alpha}^{-1} \right)^{-1}$$

/III.53/

Szczególnie wyraźny związek między  $k_1$ ,  $k_2$  i  $Kn$  zachodzi w dwóch przypadkach: w ośrodku gazowym jeden ze składników jest dominujący, np.  $n_1 \gg n_{\alpha}$  dla  $\alpha \neq 1$  /a wtedy  $l_1 \ll l_{\alpha}$  /, lub też masy cząsteczkowe wszystkich składników są podobne,  $z_{\alpha} \approx z$ . W obu tych przypadkach na podstawie równań /III.52,53/ parametry  $k_1, k_2$  wyrażają się bezpośrednio poprzez liczbę Knudsen

$$k_1 \approx \frac{15(1+z)^2}{8(3+5z)} Kn$$

/III.54/

$$k_2 \approx \frac{3(1+z)^2}{2(1+2z)} Kn$$

/III.55/

Zgodnie z równaniami /III.29/, /III.31/ oraz /III.50,51/ otrzymujemy następujące wyrażenia dla profilu gęstości /liczbowej/  $n(r)$  i strumienia kondensacji  $\varphi$

$$n(r) = n_{\infty} + (n_s - n_{\infty}) \frac{R}{r} \frac{2k_1^{-1} - 3k_2^{-1} + \frac{2\beta k_1}{5k_2}}{2k_1^{-1} - 3k_2^{-1} + \frac{2\beta k_1}{5k_2} + \frac{\pi}{4\beta} + \frac{3\pi k_1}{10}}$$

/III.56/

$$\varphi = (n_{\infty} - n_s) \pi R^2 \bar{v} \frac{1 + \frac{2\beta k_1}{5}}{\frac{2}{\pi} (2k_1^{-1} - 3k_2^{-1}) + \frac{4\beta k_1}{5\pi k_2} + \frac{1}{2\beta} + \frac{3k_1}{5}}$$

/III.57/

Wykorzystując /III.50/ i /III.56/ łatwo pokazać, że w granicy continuum  $j(r)$  i  $n(r)$  są związane równaniem dyfuzji z następującym współczynnikiem

$$D = \left[ \sum_{\alpha} \frac{16}{3} (1 - \Delta_{\alpha}) \pi n_{\alpha} \sigma_{\alpha}^2 \left( \frac{\mu_{\alpha}}{2kT} \right)^{1/2} \right]^{-1} \quad /III.58/$$

gdzie  $\mu_{\alpha} = m_{\alpha} m / (m_{\alpha} + m)$ ,  $\Delta_{\alpha} = (10(1 + z_{\alpha}))^{-1}$ ,

$\sigma_{\alpha} = (\sigma + \sigma_{\alpha})/2$ ,  $\sigma_{\alpha}$  jest średnicą cząsteczki składnika  $\alpha$  kąpieli gazowej. Porównując /III.58/ z /III.42/ otrzymujemy zależność pomiędzy współczynnikiem dyfuzji  $D$  a "binarnymi" współczynnikami dyfuzji  $D_{\alpha}$ , które odpowiadają dyfuzji pary w czystym składniku  $\alpha$

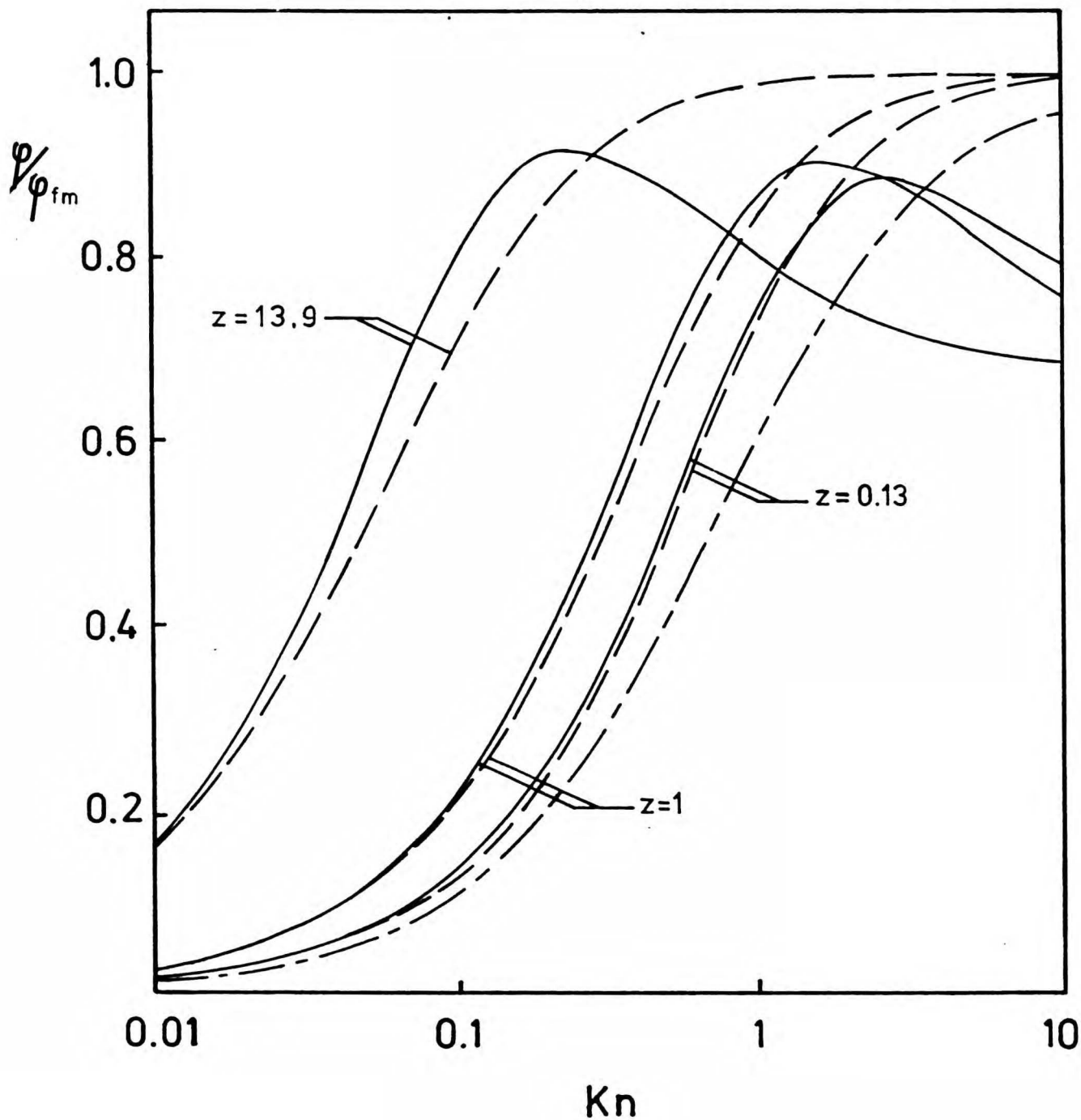
$$D^{-1} = \sum_{\alpha} x_{\alpha} D_{\alpha}^{-1} \quad /III.59/$$

gdzie  $x_{\alpha} = n_{\alpha} / \sum_{\beta} n_{\beta}$  oznaczają ułamki molowe. Związek /III.59/ jest zgodny z wynikiem uzyskiwanym metodą Chapmana Enskoga dla dyfuzji gazu o niewielkim stężeniu poprzez wieloskładnikową, jednorodną mieszaninę gazową<sup>30/</sup>.

### III.4. Dyskusja otrzymanych wyników

Rozwiązując równanie Boltzmann'a metodą Grada, uzyskano wyrażenia dla strumienia kondensacji  $\varphi$  w funkcji liczby Knudsen'a, równania /III.39/ i /III.57/, przy założeniu modelu sztywnych kul dla oddziaływania cząsteczek w gazie. Wykazują one poprawną granicę w obszarze continuum, jednakże granica wolnocząsteczkowa różni się od właściwego wyniku, przewidywanego według prostej teorii kinetycznej, o czynnik liczbowy  $2/3$ . Należy zauważyć, że w obszarze wolnocząsteczkowym zmiana funkcji dystrybucyjnej, pomimo braku makroskopowych gradientów stężenia i ciśnienia, jest w rzeczywistości bardzo silna. Ze względu na efekt przesłaniania ze strony absorbującej cząstki rozkład prędkości cząsteczek pary zmienia się od połówkowego maxwellianu na powierzchni kropelki aerozolu do niemal maxwellowskiego w odległości rzędu  $R$  od powierzchni aerozolu. Prawdopodobnie całkowicie poprawny opis tak gwałtownej zmiany funkcji rozkładu przekracza możliwości zastosowanej metody rozwiązania. Rozwinięcie funkcji rozkładu w postaci skończonego szeregu wielomianów nie może oddać adekwatnie nieciągłego, połówkowego maxwellianu. Przy rozwiązywaniu takich np. problemów jak siła oporu działająca na ciało przy przepływie cieczy<sup>115/</sup> lub transport ciepła od kulistego źródła<sup>116/</sup> i innych<sup>117,100</sup> zauważono, że rozwiązania równań kinetycznych metodą momentów wykazują w granicy wolnocząsteczkowej najczęściej poprawną formę analityczną, lecz zawierają czynniki liczbowe nieco inne niż w wynikach uzyskiwanych innymi metodami.

Na Rysunku 4 przedstawiono strumień kondensacji, obliczony zgodnie z równaniem /III.39/, względem wartości wolnocząsteczkowej,  $\varphi/\varphi_{fm}$ , w obszarze przejściowych liczb Knudsena dla następujących wybranych układów o różnych stosunkach mas  $Z$ : amoniak w ksenonie /  $Z = 0,13$  /, dwutlenek węgla w podtlenku azotu /  $Z = 1$  / oraz ftalan dwuoktylu /DOP/ w azocie /  $Z = 13,9$  /. Dla porównania przedstawiono przewidywania  $\varphi$  dla tych układów na podstawie półempirycznego wzoru Fuchsa z parametrem  $\Delta$  zależnym od stosunku mas według wzoru  $\Delta = (1+Z)^{1/2} \ell$ , zaproponowanym przez Bradleya i in.<sup>86/</sup> Wzór Fuchsa w tej postaci stosunkowo dobrze odtwarzał dane doświadczalne uzyskane przez grupę Davisa<sup>89-92/</sup> dla parowania DOP w  $N_2$  i He oraz sebacynianu dwubutylu /DBS/ w  $N_2$ , He i  $CO_2$ . Widoczna jest bardzo wyraźna zależność obu wyrażeń od stosunku mas  $Z$ . W przeciwieństwie do tego zilustrowane na Rysunku 4 numeryczne wyniki Loyalki<sup>84/</sup> odpowiadają  $Z = 0$  i, jak widać, nie mogą być stosowane przy skończonych stosunkach mas cząsteczek. Jest to konsekwencją własności zastosowanego przez tego autora modelowego równania kinetycznego. Wykresy obliczeń według wzoru /III.39/ oraz wzoru Fuchsa /II.15/ zgadzają się dość dobrze prawie do górnej granicy obszaru przejściowego, jednakże dla większych  $Kn$  strumień kondensacji określony wzorem /III.39/ opada i zbliża się asymptotycznie do dwóch trzecich właściwej wartości wolnocząsteczkowej.



Rysunek 4. Strumień kondensacji  $\varphi$  w stosunku do granicznej wartości wolnocząsteczkowej  $\varphi_{fm}$  w funkcji liczby Knudsena  $Kn$  przewidywany przez równanie /III.39/ (—), równanie Fuchsa /II.15/ z  $\Delta = \sqrt{1+z} l$  (---), numeryczne wyniki Loyalki<sup>84</sup> (— · —). Poszczególne wartości  $z$  odpowiadają następującym układom: amoniak w ksenonie / $z = 0.13$ /,  $CO_2$  w  $N_2O$  / $z = 1$ /, DOP w  $N_2$  / $z = 13.9$ /. Współczynnik akomodacji  $\alpha = 1$ .

#### IV. ROZWIĄZANIE RÓWNANIA BOLTZMANNA DLA PROCESU NIEIZOTERMICZNEJ KONDENSACJI PARY NA CZĄS- TCE AEROZOLU

##### IV.1. Wprowadzenie

Zrezygnujemy obecnie z założenia o izotermiczności środowiska gazowego i będziemy rozważać kondensację pary na cząstce aerozolu, wokół której powstaje gradient temperatury w otaczającym, obojętnym gazie w wyniku wydzielania się ciepła podczas pochłaniania cząsteczek pary przez fazę skondensowaną. Niekoniecznie musi to być ciepło kondensacji w ścisłym tego słowa znaczeniu, lecz może być np. ciepłem reakcji chemicznej, w której jednym z reagentów są kondensujące cząsteczki pary. Pozostałe założenia stosowane w rozdziale III zostają utrzymane, a więc kropelka aerozolu w dalszym ciągu traktowana jest jako nieruchomy, sferyczny absorber. Proces przebiega quasistacjonarnie przy założeniu, że temperatura kropli przyjmuje określoną wartość, zależną ewentualnie od promienia kropli, lecz niezależną od przebiegu historii zjawiska.

Transport masy i energii w fazie gazowej opisują równania Boltzmann'a dla funkcji rozkładu prędkości cząsteczek pary i obojętnego gazu. Rozwiążemy układ równań kinetycznych dla tych dwóch składników stosując konsekwentnie metodę Grada. Aktualne zagadnienie jest znacznie bardziej złożone niż poprzednio rozwiązywany przypadek kondensacji w ośrodku izotermicznym. Z tego względu ograniczymy się do rozważenia



układu dwuskładnikowego: para i jednoskładnikowy gaz obojętny. Dla większej przejrzystości tekstu podstawowego bardziej szczegółowe obliczenia całek kolizyjnych równań Boltzmana zostały przeniesione do Dodatku umieszczonego na końcu pracy.

#### IV.2. Równania momentów i ich rozwiązania

##### IV.2.1. Gaz obojętny

Obecność gradientu temperatury i związany z nim przepływ ciepła zaburza funkcję rozkładu prędkości cząsteczek gazu, o której nie można w tym wypadku zakładać, że jest równowagowym rozkładem maxwellowskim. Rozważany obecnie problem wymaga rozwiązania układu równań Boltzmana dla obu składników - gazu obojętnego i kondensującej pary. Ponieważ w dalszym ciągu obowiązuje założenie, że względne stężenie pary w stosunku do stężenia obojętnego gazu jest niewielkie:

$n/n_s \ll 1$ , zderzenia typu gaz - para są o czynnik  $n/n_s$  mniej prawdopodobne od zderzeń pomiędzy cząsteczkami gazu. Wobec tego w stacjonarnym równaniu Boltzmana dla funkcji rozkładu prędkości  $f_1$  cząsteczek gazu

$$\underline{v}_1 \frac{\partial f_1}{\partial \underline{x}} = \mathcal{J}_{11}(f_1 \bar{f}_1) + \mathcal{J}_{10}(f_1 f) \quad /IV.1/$$

całkę kolizyjną  $\mathcal{J}_{10}$  opisującą zderzenia mieszane można zaniedbać w stosunku do odpowiedniej całki  $\mathcal{J}_{11}$  reprezentującej zderzenia pomiędzy cząsteczkami gazu. Jest istotne, że w wyniku tego przybliżenia otrzymujemy zamknięte rów-

nanie dla funkcji  $f_1$ . Pozwala to rozwiązywać najpierw równanie kinetyczne dla funkcji rozkładu prędkości cząsteczek gazu przy określonych warunkach brzegowych, a następnie uzyskane rozwiązanie wykorzystać przy rozwiązywaniu równania kinetycznego dla funkcji rozkładu prędkości cząsteczek pary.

Uwzględniając brak przepływu cząsteczek gazu,  $j_1 = 0$ , stacjonarne równania momentów funkcji dystrybucyjnej  $f_1$  w metodzie Grada /I.34-37/ przyjmują następującą postać

$$\frac{\partial}{\partial x_i} n_1 kT - \frac{\partial p_{1ik}}{\partial x_k} = 0 \quad /IV.2/$$

$$\frac{2}{5} \left( \frac{\partial q_{1i}}{\partial x_i} + \frac{\partial q_{1j}}{\partial x_i} + \frac{\partial q_{1k}}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) = I_{11ij}^{(2)} \quad /IV.3/$$

$$\frac{5}{2} n_1 kT \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{7}{2} p_{1ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} - T \frac{\partial}{\partial x_i} n_1 kT = \frac{m_1}{k} I_{11i}^{(3)} \quad /IV.4/$$

W układzie współrzędnych wprowadzonym w rozdziale III całki kolizyjne równań /IV.34/ przedstawiają się zgodnie z wzorem /I.39/ następująco

$$I_{11ij}^{(2)} = m_1 \int_0^{2\pi} d\gamma \int_{\pi}^{\pi/2} d\theta \int d\underline{v}_1 d\underline{\tilde{v}}_1 u_1 B(\theta, u) f_1(\underline{v}_1) f_1(\underline{\tilde{v}}_1) \times \left[ u_1 \cos \theta (e_i v_{1j} + e_j v_{1i}) + e_i e_j u_1^2 \cos^2 \theta \right] \quad /IV.5/$$

$$I_{11i}^{(3)} = m_1 \int_0^{2\pi} d\gamma \int_{\pi}^{\pi/2} d\theta \int d\underline{v}_1 d\tilde{\underline{v}}_1 u_1 B(\theta, u_1) f_1(\underline{v}_1) f_1(\tilde{\underline{v}}_1)$$

$$\times \left[ (\underline{e} \cdot \underline{w}) u_1 \cos \theta v_{1i} + (\underline{e} \cdot \underline{w}) u_1^2 \cos^2 \theta e_i + \frac{1}{2} u_1 \cos \theta v_{1i}^2 e_i \right]_{IV.6/}$$

gdzie  $\underline{w} = (\underline{v}_1 + \tilde{\underline{v}}_1)/2$

Powyższe całki obliczono /por. Dodatek/ dla modelu sztywnych kul o średnicy  $\sigma_1$ . Po podstawieniu wyrażeń dla  $I_{11ij}^{(2)}$ ,  $I_{11i}^{(3)}$  równania /IV.3,4/ mają następującą postać

$$\frac{2}{5} \left( \frac{\partial q_{1i}}{\partial X_j} + \frac{\partial q_{1j}}{\partial X_i} + \frac{\partial q_{1k}}{\partial X_k} \delta_{ij} \right) = \frac{l_1^{-1} n_1 k T \bar{v}_1}{15}$$

$$\times \left\{ \frac{12 p_{1ij}}{n_1 k T} + \frac{2}{7(n_1 k T)^2} (p_{1ik} p_{1ek} \delta_{ij} - 3 p_{1ik} p_{1kj}) + \frac{m_1}{25 n_1^2 (k T)^3} (q_{1i}^2 \delta_{ij} - 3 q_{1i} q_{1j}) \right\}$$

/IV.7/

$$\frac{5}{2} n_1 k T \frac{\partial T}{\partial X_i} - \frac{7}{2} p_{1ik} \frac{\partial T}{\partial X_k} - T \frac{\partial}{\partial X_i} n_1 k T =$$

$$\frac{2^6 l_1^{-1} n_1 k T^2}{15 \pi} \left\{ - \frac{q_{1i}}{n_1 k T \bar{v}_1} + \frac{3}{20} \frac{p_{1ik} q_{1k}}{(n_1 k T)^2 \bar{v}_1} \right\}$$

/IV.8/

gdzie

$$l_1 = (\pi \sigma_1^2 n_1 \sqrt{2})^{-1} \quad /IV.9/$$

jest średnią drogą swobodną cząsteczek gazu oraz

$$\bar{v}_1 = \left( \frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} \quad /IV.10/$$

jest ich średnią prędkością termiczną. Dla innych modeli oddziaływań międzycząsteczkowych forma zależności funkcyjnej równań /IV.7,8/ od strumieni termodynamicznych jest identyczna, różnice występują w postaci odmiennych współczynników /funkcyjnych/ przy strumieniach. Równania /IV.2,7,8/ tworzą skomplikowany układ nieliniowych równań różniczkowych cząstkowych. W celu uproszczenia tego układu wykorzystamy następujące własności:

1. Bezwymiarowe strumienie termodynamiczne,  $p_{ij}/n_1 kT$ ,  $q_{ij}/n_1 kT \bar{v}_1$  charakteryzują stopień wychylenia układu od stanu równowagi termodynamicznej. W warunkach niewielkiego zaburzenia równowagi wielkości te są małe, tzn.

$$\frac{p_{ij}}{n_1 kT}, \frac{q_{ij}}{n_1 kT \bar{v}_1} \ll 1$$

2. Współczynniki liczbowe przy wyrażeniach kwadratowych względem bezwymiarowych strumieni są znacznie mniejsze od współczynników przy odpowiednich wyrazach liniowych w równaniach /IV.7,8/.

Ograniczając się do stanów niezbyt odległych od równowagi termodynamicznej można w związku z tym pominąć w całkach kolizyjnych wyrazy kwadratowe względem strumieni. Kontrak-

cja równania /IV.7/ prowadzi bezpośrednio do równania

$$\frac{\partial q_{1k}}{\partial x_k} = 0 \quad /IV.11/$$

Jak wiadomo z rozdziału III rozwiązanie równania /IV.11/ w warunkach sferycznej symetrii można zapisać w postaci

$$\begin{aligned} q_{1i} &= \text{const} \frac{x_i}{r^3} \\ &= \alpha_1 n_{1\infty} k T_\infty \bar{v}_{100} \frac{l_{100}^2 x_i}{r^3} \end{aligned} \quad /IV.12/$$

$n_{1\infty}$ ,  $T_\infty$  są niezaburzonymi wielkościami stężenia i temperatury, w nieskończonej odległości od kropli,  $l_{100}$  i  $\bar{v}_{100}$  oznaczają odpowiednio średnią drogę swobodną i średnią prędkość termiczną obliczoną według równań /IV.9,10/ przy  $n_1 = n_{1\infty}$  i  $T = T_\infty$ ,  $\alpha_1$  - bezwymiarowa stała. Konkretna postać rozwiązania /IV.12/ została wybrana dla ułatwienia dalszych przekształceń. Definiujemy bezwymiarowe zmienne  $\tau(r)$ ,  $\tilde{p}_1(r)$ ,  $\tilde{p}_{1ij}(r)$  za pomocą równań

$$T(r) = T_\infty (1 + \tau(r)) \quad /IV.13/$$

$$n_1(r) k T(r) = n_{1\infty} k T_\infty (1 + \tilde{p}_1(r)) \quad /IV.14/$$

$$p_{1ij} = n_{1\infty} k T_\infty \tilde{p}_{1ij} \quad /IV.15/$$

Po podstawieniu /IV.13-15/ do równań /IV.2,7,8/ i zachowa-

niu jedynie liniowych wyrazów rozwinięcia względem  $\tau$ ,  $\tilde{p}_1$  i strumieni termodynamicznych otrzymujemy następujący układ równań

$$\frac{\partial \tilde{p}_1}{\partial x'_i} - \frac{\partial \tilde{p}_{1ik}}{\partial x'_k} = 0$$

/IV.16/

$$\begin{aligned} \frac{5}{2} \frac{d\tau}{d\tau'} + 7 \frac{a_1}{r'^3} \frac{d\tau}{d\tau'} - \frac{d\tilde{p}_1}{d\tau'} = \\ - \frac{2^6 a_1}{15 \pi} \left( 1 + \tilde{p}_1 - \frac{1}{2} \tau \right) r'^{-2} \end{aligned}$$

/IV.17/

$$\tilde{p}_{1ij} = \frac{a_1}{r'^3} \left( \delta_{ij} - \frac{3x'_i x'_j}{r'^2} \right) \left( 1 - \tilde{p}_1 + \frac{1}{2} \tau \right)$$

/IV.18/

gdzie wprowadzono bezwymiarowe współrzędne  $\underline{x}' = \underline{x} / l_{100}$ . Przy otrzymywaniu /IV.17,18/ wykorzystano postać rozwiązania /IV.12/ dla wektora strumienia ciepła. Zastosowane rozwinięcie względem  $\tau(r)$  i  $\tilde{p}_1(r)$  i ograniczenie do liniowych wyrazów szeregu zawęży zakres stosowalności równań /IV.16-18/ do stanów względnie bliskich równowagi termodynamicznej. Dla rozwiązania równań /IV.16,17/ przeprowadzamy liniową transformację funkcji

$$\Phi = 1 + \tilde{p}_1 - \frac{1}{2} \tau$$

/IV.19/

$$\Psi = \frac{1}{2} (\tau - \tilde{p}_1)$$

/IV.20/

Równania /IV.16,17/ przekształcają się w układ równań dla  $\Phi, \Psi$  względem zmiennej  $y = a_1^{1/3}/r'$

$$\frac{1}{Aa_1^{2/3}} \left(1 + \frac{6}{5}y^3 - \frac{28}{5}y^6\right) \frac{d\Phi}{dy} + \Phi = 0 \quad /IV.21/$$

$$\frac{d\Psi}{dy} + (1 - y^3) \frac{d\Phi}{dy} = 0 \quad /IV.22/$$

$$A = 2^6/75\pi$$

Rozwiązanie /IV.21/ wyraża się bezpośrednio przez kwadraturę

$$\Phi(y) = \exp \left[ - \int_0^y 5Aa_1^{2/3} \frac{d\tilde{y}}{5 + 6\tilde{y}^3 - 28\tilde{y}^6} \right] \quad /IV.23/$$

Na podstawie /IV.23/ można wyznaczyć  $\Psi$  z równania /IV.22/. Rozwijając  $\Phi, \Psi$  wokół  $y=0$  otrzymujemy po przejściu do oryginalnych funkcji rozwiązania

$$\tau(r) = 2 \left( A \frac{a_1}{r'} - \frac{1}{2!} A^2 \frac{a_1^2}{r'^2} + \frac{1}{3!} A^3 \frac{a_1^3}{r'^3} + \dots \right) /IV.24/$$

$$\tilde{p}_1(r) = -\frac{1}{2} A \frac{a_1^2}{r'^4} + \frac{2}{5} A^2 \frac{a_1^3}{r'^5} - \frac{1}{6} A^3 \frac{a_1^4}{r'^6} + \dots \quad /IV.25/$$

Bezwymiarowy współczynnik  $a_1$  jest miarą wielkości strumienia cieplnego  $q_1$ , a więc miarą odchylenia od stanu równowag



W warunkach niewielkiego zaburzenia równowagi dostateczne przybliżenie uzyskujemy uwzględniając jedynie liniowe względem  $\alpha_1$  wyrazy w /IV.24,25/.

Stałą  $\alpha_1$ , od której zależą rozwiązania momentów /IV.12,18,24,25/, wyznaczamy z warunku brzegowego na powierzchni kropli aerozolu. Zakładamy, że ułamek  $\alpha_T$  cząsteczek gazu uderzających w cząstkę aerozolu ulega akomodacji na jej powierzchni i jest następnie emitowany dyfuzyjnie z rozkładem maxwellovskim o temperaturze kropli  $T_l$ . Pozostała część  $/1 - \alpha_T /$  cząsteczek odbija się zwierciedlanie od powierzchni cząstki.  $\alpha_T$  jest współczynnikiem termicznej akomodacji energii, który określa następujące równanie dla strumienia cieplnego na powierzchni kropli

$$q_1(R) = \frac{\alpha_T}{2R} \int_{\underline{R} \cdot \underline{v}_1 < 0} (\underline{R} \cdot \underline{v}_1) m_1 v_1^2 f_1 d\underline{v}_1 + \frac{\alpha_T}{2R} \int_{\underline{R} \cdot \underline{v}_1 > 0} (\underline{R} \cdot \underline{v}_1) m_1 v_1^2 f_1^{(0)} d\underline{v}_1$$

/IV.26/

gdzie  $f_1^{(0)}$  jest rozkładem maxwellovskim o temperaturze  $T_l$  i gęstości  $n_1(R)$ . Po wykorzystaniu postaci momentów /IV.12,18,24,25/ otrzymujemy w przybliżeniu liniowym następujące rozwiązanie równania /IV.26/

$$\alpha_1 = \frac{\left[ \left( \frac{T_l}{T_\infty} \right)^{3/2} - 1 \right] Kn_1^{-1}}{A + 2A \left( \frac{T_l}{T_\infty} \right)^{3/2} + \left[ \left( \frac{2}{\alpha_T} - 1 \right) Kn_1 + \frac{3}{2} Kn_1^2 \right]}$$

/IV.27/

które zależy od liczby Knudsena dla gazu  $Kn_1 = l_{1\infty}/R$ .  
 Po przejściu do wygodniejszego parametru  $2A\alpha_1 Kn_1 = \varepsilon$  ostateczne rozwiązania dla momentów funkcji  $f_1$ , w liniowym względem  $\varepsilon$  przybliżeniu, przyjmują następującą postać

$$T(r) = T_\infty \left( 1 + \varepsilon \frac{R}{r} \right) \quad /IV.28/$$

$$n_1(r)kT(r) = n_{1\infty}kT_\infty \quad /IV.29/$$

$$P_{1ij} = n_1 k T \frac{\varepsilon Kn_1^2}{2A} \frac{R^3}{r^3} \left( \delta_{ij} - \frac{3x_i x_j}{r^2} \right) \quad /IV.30/$$

$$q_{1i} = n_1 k T \nabla_{1\infty} \frac{\varepsilon Kn_1}{2A} \frac{R^2 x_i}{r^3} \quad /IV.31/$$

$$\varepsilon = \frac{\left( \frac{T_i}{T_\infty} \right)^{3/2} - 1}{\frac{1}{2} + \left( \frac{T_i}{T_\infty} \right)^{3/2} + \frac{1}{2A} \left[ \left( \frac{2}{\alpha_\tau} - 1 \right) Kn_1 + \frac{3}{2} Kn_1^2 \right]} \quad /IV.32/$$

Z równań /IV.28-32/ wynika, że czynnikiem wyprowadzającym gaz ze stanu równowagi termodynamicznej jest różnica temperatur,  $\delta\tau = (T_i - T_\infty)/T_\infty$ . Rozwinięcie liniowe, poczynione w trakcie rozwiązywania równań /IV.2,7,8/, można uzasadnić a posteriori, jeżeli przyjąć, że wielkość parametru  $\delta\tau$  jest mała,  $\delta\tau \ll 1$ . Rozwiązania momentów w formie /IV.28-31/ można również uzyskać poprzez rozwinięcie wszy-

tkich momentów w szereg potęgowy względem pewnego formalnego parametru  $\sim \varepsilon$  / wokół stanu równowagi i zachowując następnie jedynie wyrazy liniowe w równaniach wyjściowych /IV.2,7,8/.

Równania /IV.28-32/ stanowią rozwiązanie samodzielnego problemu transportu ciepła wokół rozgrzanego /lub oziębnego/ kulistego ciała umieszczonego w obojętnym ośrodku gazowym. Z równań /IV.28/ i /IV.31/ wynika, że strumień ciepły jest związany z gradientem temperatury równaniem przewodnictwa cieplnego (prawem Fouriera),  $q_{,i} = -\lambda \partial T / \partial x_i$  z następującym współczynnikiem

$$\lambda = \frac{75k}{64\sigma_1^2} \sqrt{\frac{kT}{\pi m_1}} \quad /IV.33/$$

Wynik ten jest zgodny z pierwszym przybliżeniem dla  $\lambda$  uzyskiwanym metodą Chapmana - Enskog<sup>30/</sup>. Zależność strumienia ciepła od liczby Knudsena można przedstawić w postaci

$$q_1 = \frac{q_{1c}}{1 + \left\{ A \left[ 1 + 2 \left( \frac{T_c}{T_\infty} \right)^{3/2} \right] \right\}^{-1} \left[ \left( \frac{2}{\alpha_T} - 1 \right) Kn + \frac{3}{2} Kn^2 \right]} \quad /IV.34/$$

gdzie  $q_{1c}$  oznacza wyrażenie asymptotyczne dla strumienia energii w granicy continuum,  $Kn \ll 1$ .

Problem transportu energii od kropli o temperaturze różnej od temperatury ośrodka był również analizowany metodą momentów Leesa<sup>116/</sup>. Otrzymano następujący wynik

$$q_1 = \frac{q_{1c}}{1 + Kn B} \quad /IV.35/$$

Stała  $B$ , przy  $\alpha_T = 1$ , przyjmuje wartość  $15/4$  dla gazów jednoatomowych. W porównaniu z wzorem /IV.35/ równanie /IV.34/ wykazuje odmienną zależność funkcyjną dla większych liczb Knudsena /  $\sim Kn^{-2}$  /. Również współczynnik przy wyrazie liniowym względem  $Kn$  w mianowniku /IV.34/ jest różny od  $B$  i wynosi  $1.23$  przy  $T_l \approx T_\infty$  i  $\alpha_T = 1$ .

#### IV.2.2. Kondensująca para

Równanie Boltzmana dla funkcji dystrybucyjnej cząsteczek pary nie jest w przypadku nieizotermicznym równaniem Boltzmana - Lorentza /III.2/, pomimo zaniedbania całki kolizyjnej reprezentującej zderzenia pomiędzy cząsteczkami pary, ponieważ funkcja rozkładu prędkości cząsteczek gazu nie jest maxwellowska. Mieszany człon kolizyjny  $\mathcal{J}_{01}$  zawiera również momenty funkcji rozkładu cząsteczek gazu. Przy założeniu braku konwekcji,  $\underline{V} = 0$ , układ równań dla momentów funkcji dystrybucyjnej prędkości cząsteczek pary, w przybliżeniu  $n/n_s \ll 1$ , jest następujący

$$\frac{\partial j_k}{\partial x_k} = 0 \quad /IV.36/$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i} n k T - \frac{\partial p_{ik}}{\partial x_k} = I_{01i}^{(1)} \quad /IV.37/$$

$$\frac{2}{5} \left( \frac{\partial q_i}{\partial x_j} + \frac{\partial q_j}{\partial x_i} + \frac{\partial q_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) = I_{01ij}^{(2)} \quad /IV.38/$$

$$\frac{5}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} n k T^2 - \frac{7}{2} \frac{\partial}{\partial x_k} p_{ik} T = \frac{m}{k} I_{01i}^{(3)}$$

/IV.39/

Całki kolizyjne  $I_{01i}^{(1)}$ ,  $I_{01ij}^{(2)}$  określone są równaniami /III.15,16/ z zastrzeżeniem, że  $f_1(\underline{v}_1)$  nie jest w tym wypadku rozkładem maxwellowskim  $f_1^{(0)}$ , całka  $I_{01i}^{(3)}$ , stosując poprzednie oznaczenia dla parametrów zderzenia binarnego, wyraża się wzorem

$$I_{01i}^{(3)} = \int_0^{2\pi} d\gamma \int_{\pi}^{\pi/2} d\theta \int d\underline{v} d\underline{v}_1 u B(\theta, u) f(\underline{v}) f_1(\underline{v}_1) \times \left[ 2 \mu (\underline{e} \cdot \underline{w}) u \cos \theta v_i + \frac{4\mu^2}{m} (\underline{e} \cdot \underline{w}) u^2 \cos^2 \theta e_i + \mu u \cos \theta v^2 e_i \right]$$

$$\underline{w} = (m \underline{v} + m_1 \underline{v}_1) / (m + m_1) \quad /IV.40/$$

W Dodatku obliczono całki kolizyjne równań /IV.37-39/ dla modelu cząsteczek sztywnych kul o średnicach  $\sigma$  i  $\sigma_1$ . Dla tego modelu równania /IV.37-39/ przyjmują następującą postać

$$\frac{\partial}{\partial x_i} n k T - \frac{\partial p_{ik}}{\partial x_k} = - \frac{16 l^{-1} n k T}{3\pi(1+z)^2} \left\{ (1+2z) \frac{j_i}{n \bar{v}} + \frac{2}{5} \left( \frac{q_i}{n k T \bar{v}} - \frac{q_{1i}}{n_1 k T \bar{v}_1} z^{3/2} \right) - \frac{z(3+2z)}{5(1+z)} \frac{j_k}{n \bar{v}} \frac{p_{ki}}{n_1 k T} \right.$$

$$+ \frac{2z}{25(1+z)} \left\{ \frac{p_{ik}}{n_1 kT} \frac{q_k}{n kT \bar{v}} - \frac{p_{ik}}{n kT} \frac{q_{1k}}{n_1 kT \bar{v}_1} z^{3/2} \right\}$$

/IV.41/

$$\frac{2}{5} \left( \frac{\partial q_i}{\partial x_j} + \frac{\partial q_j}{\partial x_i} + \frac{\partial q_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) = \frac{4z l^{-1} n kT \bar{v}}{5(1+z)^2}$$

$$\times \left\{ \frac{2(3+5z)}{3z} \frac{p_{ij}}{n kT} - \frac{4 p_{ij}}{3 n_1 kT} + \frac{-9+13z+10z^2}{15(1+z)^2} \frac{m_{ji} q_{1j}}{n n_1 (kT)^2} \right.$$

$$+ \frac{2-6z}{25(1+z)^2} \frac{m q_i q_{1j}}{n n_1 (kT)^3} - \frac{4+2z}{5(1+z)^2} \frac{m_{jk} q_{1k}}{n n_1 (kT)^2} \delta_{ij}$$

$$+ \frac{8-4z}{75(1+z)^2} \frac{m q_k q_{1k}}{n n_1 (kT)^3} \delta_{ij} + \frac{2-14z}{21(1+z)} \frac{p_{ik} p_{1kj}}{n n_1 (kT)^2}$$

$$\left. + \frac{4}{21(1+z)} \frac{p_{ki} p_{1kl}}{n n_1 (kT)^2} \delta_{ij} \right\}$$

/IV.42/

$$\frac{5}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} n kT^2 - \frac{7}{2} p_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} - \frac{7}{2} T \frac{\partial p_{ik}}{\partial x_k} = \frac{16 l^{-1} n kT^2}{\pi(1+z)^3}$$

$$\times \left\{ \frac{6-z+20z^2}{6} \frac{j_i}{n \bar{v}} - \frac{6+7z+10z^2}{5} \frac{q_{i\bar{v}}}{n kT \bar{v}} \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{(32+5z)z^{3/2}}{15} \frac{q_{1i}}{n_1 k T \bar{v}_1} - \frac{6-134z-90z^2+29z^3}{12(1+z)} \frac{p_{1ik}}{n_1 k T} \frac{j_k}{n \bar{v}} \\
 & + \frac{18-42z-23z^2+17z^3}{30(1+z)} \frac{p_{1\bar{i}k}}{n_1 k T} \frac{q_k}{n k T \bar{v}} \\
 & + \left. \frac{(15-14z+40z^2)z^{3/2}}{25(1+z)} \frac{p_{\bar{i}k}}{n k T} \frac{q_{1k}}{n_1 k T \bar{v}_1} \right\} \quad /IV.43/
 \end{aligned}$$

Przyjmując założenie o niewielkim odchyleniu od równowagi termodynamicznej możemy pominąć - podobnie jak poprzednio - wyrazy kwadratowe względem bezwymiarowych strumieni termodynamicznych w całkach kolizyjnych prawej strony. Otrzymany w ten sposób układ jest liniowy względem strumieni  $j_i$ ,  $q_i$ ,  $p_{ij}$ , natomiast jest w dalszym ciągu nieliniowy względem zmiennych termodynamicznych  $n$ ,  $T$ . Zakładamy, że temperatura jest jednakowa dla obu składników, co jest uzasadnione uwzględnieniem jedynie zderzeń mieszanych para - gaz dla cząsteczek pary, które są w ten sposób lokalnie termalizowane przez otaczający gaz. Rozwiązanie charakterystycznego równania dywergencji /IV.36/ dla wektora strumienia cząsteczek pary  $j_i$  przedstawimy w postaci

$$j_i = \frac{\alpha n_\infty \bar{v}_\infty x_i}{r^3} \quad /IV.44/$$

gdzie przyjęto bezwymiarowe współrzędne przestrzenne,  $x \leftarrow x/R$ ,  $n_\infty$  - niezaburzone stężenie pary,  $\bar{v}_\infty$  - średnia prędkość termiczna liczona dla wielkości niezaburzonych /  $T_\infty$  /,  $\alpha$  - bezwymiarowa stała. Równanie /IV.36/ jest



jedynym, które ma bezpośrednie rozwiązanie. Wprowadzimy nierównowagową składową ciśnienia cząstkowego pary  $\tilde{p}(r)$  za pomocą równania

$$n(r)kT(r) = n_{\infty}kT_{\infty}(1 + \tilde{p}(r)) \quad /IV.45/$$

W celu koniecznego dalszego uproszczenia równań /IV.41-43/ podstawimy równanie /IV.45/ dla ciśnienia oraz /IV.13/ dla temperatury do równań momentów i zastosujemy rozwinięcie potęgowe względem  $\tau$ ,  $\tilde{p}$ . Ograniczając się do stanów bliskich równowagi termodynamicznej zachowujemy jedynie liniowe człony względem  $\tau$ ,  $\tilde{p}$  i strumieni termodynamicznych. W efekcie wszystkie współczynniki przy strumieniach są stałymi zależnymi od  $n_{\infty}$ ,  $T_{\infty}$

$$\frac{\partial \tilde{p}}{\partial x_i} - (n_{\infty}kT_{\infty})^{-1} \frac{\partial p_{ik}}{\partial x_k} = - \frac{16}{3\pi(1+z)^2 Kn} \times \left\{ (1+2z) \frac{j_i}{n_{\infty} \bar{v}_{\infty}} + \frac{2}{5} \left( \frac{q_i}{n_{\infty} k T_{\infty} \bar{v}_{\infty}} - \frac{q_{,i} z^{3/2}}{n_{\infty} k T_{\infty} \bar{v}_{\infty}} \right) \right\} \quad /IV.46/$$

$$\frac{2}{5} \left( \frac{\partial q_i}{\partial x_j} + \frac{\partial q_j}{\partial x_i} + \frac{\partial q_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) = \frac{8z n_{\infty} k T_{\infty} \bar{v}_{\infty}}{15(1+z)^2 Kn} \left\{ \frac{3+5z}{z} \frac{p_{ij}}{n_{\infty} k T_{\infty}} - 2 \frac{p_{,ij}}{n_{\infty} k T_{\infty}} \right\} \quad /IV.47/$$

$$\frac{5}{2} \left( \frac{\partial \tau}{\partial x_i} - \frac{\partial \tilde{p}}{\partial x_i} \right) = \frac{16z}{\pi(1+z)^3 Kn} \left\{ \frac{6-z+20z^2}{6} \frac{j_i}{n_{\infty} \bar{v}_{\infty}} - \frac{6+7z+10z^2}{5} \frac{q_i}{n_{\infty} k T_{\infty} \bar{v}_{\infty}} + \frac{(32+5z)z^{3/2}}{15} \frac{q_{1i}}{n_{\infty} k T_{\infty} \bar{v}_{\infty}} \right\}$$

/IV.48/

W równaniach /IV.46-48/ wprowadzono bezwymiarowe współrzędne przestrzenne,  $X \leftarrow x/R$ . Biorąc pod uwagę bezśladowość tensorów ciśnienia  $p_{ij}$ ,  $p_{1ij}$ , w wyniku kontrakcji równania /IV.47/ otrzymujemy

$$\frac{\partial q_k}{\partial X_k} = 0 \quad /IV.49/$$

Oznacza to, że  $q_i \sim x_i/r^3$ , a wtedy z równania /IV.47/ wynika

$$\frac{\partial p_{ik}}{\partial X_k} = 0 \quad /IV.50/$$

Rezultat ten podstawiamy do równania /IV.46/. Z kolei równanie /IV.46/ może posłużyć do wyznaczenia gradientu ciśnienia  $\partial \tilde{p} / \partial x_i$ , który wykorzystujemy w /IV.48/ i otrzymujemy równanie

$$\begin{aligned} \frac{5}{2} \frac{\partial \tau}{\partial x_i} - \frac{40}{3\pi(1+z)^2 Kn} \left\{ (1+2z) \frac{j_i}{n_{\infty} \bar{v}_{\infty}} + \frac{2}{5} \left( \frac{q_i}{n_{\infty} k T_{\infty} \bar{v}_{\infty}} - \frac{q_{1i} z^{3/2}}{n_{\infty} k T_{\infty} \bar{v}_{\infty}} \right) \right\} \\ = \frac{16}{\pi(1+z)^2 Kn} \left\{ \frac{6-z+20z^2}{6} \frac{j_i}{n_{\infty} \bar{v}_{\infty}} \right\} \end{aligned}$$

$$\left. - \frac{6+7z+10z^2}{5} \frac{q_i}{n_{\infty} k T_{\infty} \bar{v}_{\infty}} + \frac{(32+5z)z^{3/2} + 4(1+z)^3}{15} \frac{q_{1i}}{n_{1\infty} k T_{\infty} \bar{v}_{1\infty}} \right\}$$

/IV.51/

Z równania /IV.24/ wyznaczamy pochodną  $\partial\tau/\partial x_i$  i podstawiamy do równania /IV.51/. Konsekwencją równania /IV.51/ jest liniowy związek pomiędzy strumieniami

$$\frac{q_i}{n_{\infty} k T_{\infty} \bar{v}_{\infty}} = C \frac{j_i}{n_{\infty} \bar{v}_{\infty}} + C_1 \frac{q_{1i}}{n_{1\infty} k T_{\infty} \bar{v}_{1\infty}} \quad /IV.52/$$

gdzie

$$C = \frac{5(11+14z+30z^2)}{26+32z+60z^2} \quad /IV.53/$$

$$C_1 = \frac{54z^{3/2} + 8(1+z)^3}{26+32z+60z^2} \quad /IV.54/$$

W równaniach /IV.51-54/ przyjęto przybliżenie  $Kn_1 \approx Kn$ . Po podstawieniu /IV.52/ do zlinearyzowanych równań /IV.46-47/ otrzymujemy rozwiązania dla  $n(r)$  i  $p_{ij}$ , które mają następującą postać

$$n(r) = n_{\infty} \frac{1 + \frac{32}{3\pi(1+z)^2 Kn} \left( a B_1 + \frac{B_2 \epsilon Kn}{2A} \right) \frac{1}{r}}{1 + \frac{\epsilon}{r}} \quad /IV.55/$$

gdzie

$$B_1 = (1+z) \frac{12+16z+30z^2}{13+16z+30z^2} \quad /IV.56/$$

$$B_2 = \frac{2(7-8z-15z^2)z^{3/2} + 4(1+z)^3}{5(13+16z+30z^2)}$$

/IV.57/

$$p_{ij} = n_{\infty} k T_{\infty} \left[ \frac{z \varepsilon Kn^2}{A(3+5z)} + \frac{3(1+z)^2 Kn}{2(3+5z)} \left( ca + c_1 \frac{\varepsilon Kn}{2A} \right) \right]$$

$$\times \left( \delta_{ij} - \frac{3x_i x_j}{r^2} \right) r^{-3}$$

/IV.58/

Stałą  $a$  występującą w rozwiązaniach momentów /IV.44/, /IV.52/, /IV.55/ i /IV.58/ wyznaczamy z warunku brzegowego, który formułujemy identycznie jak w przypadku kondensacji w ośrodku izotermicznym

$$j(R) = \frac{\alpha}{R} \int_{\underline{R \cdot \underline{y}} < 0} (\underline{R \cdot \underline{y}}) f(\underline{y}) d\underline{y} + \frac{\alpha}{R} \int_{\underline{R \cdot \underline{y}} > 0} (\underline{R \cdot \underline{y}}) f^{(0)} d\underline{y}$$

/IV.59/

$f^{(0)}$  jest maxwellianem, którego parametrami są temperatura kropli  $T_L$  i gęstość pary nasyconej  $n_s$  w temperaturze  $T_L$ ,  $\alpha$  jest prawdopodobieństwem absorpcji cząsteczki uderzającej w powierzchnię kropelki aerozolu. Wykorzystując postać rozwiązań dla momentów, z równania /IV.59/ otrzymujemy następującą wartość stałej

$$a = F_1 Kn \frac{\frac{n_s - n_{\infty}}{n_{\infty}} + \varepsilon F_2 + \varepsilon F_3 Kn + \varepsilon F_4 Kn^2}{F_5 + F_6 Kn + F_7 Kn^2}$$

/IV.60/

gdzie

$$F_1 = 6\pi(1+z)(3+5z) \quad /IV.61/$$

$$F_2 = - \frac{32[(7-8z-30z^2)z^{3/2} + 2(1+z)^3]}{15\pi A(1+z)^2(13+16z+30z^2)} \quad /IV.62/$$

$$F_3 = \frac{1}{6A} \left( \frac{2}{\alpha_T} - 1 \right) \quad /IV.63/$$

$$F_4 = \frac{1}{4A} \left[ 1 - \frac{4z + 3(1+z)^2 c_1}{3+5z} \right] \quad /IV.64/$$

$$F_5 = 64(3+5z) \frac{12 + 16z + 30z^2}{13 + 16z + 30z^2} \quad /IV.65/$$

$$F_6 = \frac{12(2-\alpha)}{\alpha} (1+z)(3+5z) \quad /IV.66/$$

$$F_7 = \frac{45\pi(1+z)^2(11+14z+30z^2)}{26+32z+60z^2} \quad /IV.67/$$

### IV.3. Kinetyka kondensacji

Jednoznaczne rozwiązanie zagadnienia transportu masy i energii w procesie kondensacji wymaga określenia parametru  $\varepsilon$ , od którego zależą poprzez stałą a daną równaniem /IV.60/ wielkości odpowiednich strumieni  $\dot{j}$ , /IV.44/, oraz  $q$ , /IV.52/. Zgodnie z równaniem /IV.33/ parametr  $\varepsilon$  jest funkcją gradientu temperatury. Badany układ znajduje się w stanie stacjonarnym, jeżeli temperatura kropli po przejściu pewnej fazy początkowej osiąga stałą wartość  $T_l > T_\infty$ . Przebiegająca w dalszym ciągu kondensacja wyzwala co prawda kolejne, dodatkowe ilości energii, lecz nie powoduje to podwyższenia temperatury kropli, gdyż zwiększyłoby to strumień ciepła przewodzonego przez obojętny gaz, co z kolei prowadzi do studzenia aerozolu. Warunek stacjonarności jest spełniony w wyniku zrównoważenia bilansu ciepła kondensacji i ciepła odprowadzanego od kropli przez gaz

$$Q_c \dot{j} + q_1 = 0 \quad /IV.68/$$

$Q_c$  oznacza ciepło kondensacji na cząsteczkę pary. Ze względu na założenie  $n \ll n_1$  pominięto w równaniu /IV.68/ udział pary w przewodnictwie cieplnym,  $q \ll q_1$ . Po podstawieniu wyników /IV.44/, /IV.60/ oraz /IV.31/ do /IV.68/ otrzymujemy następujące rozwiązanie

$$\varepsilon = - \frac{n_s - n_\infty}{n_\infty} \frac{E_1}{E_2 + E_3 Kn + E_4 Kn^2} \quad /IV.69/$$

gdzie

$$E_1 = \frac{n_{\infty} Q_c}{n_{100} k T_{\infty}} F_1 \quad /IV.70/$$

$$E_2 = \frac{\sqrt{Z}}{2A} F_5 + E_1 F_2 \quad /IV.71/$$

$$E_3 = \frac{\sqrt{Z}}{2A} F_6 + E_1 F_3 \quad /IV.72/$$

$$E_4 = \frac{\sqrt{Z}}{2A} F_7 + E_1 F_4 \quad /IV.73/$$

W granicy continuum,  $Kn \ll 1$ ,  $\varepsilon$  dąży do stałej wartości, różnej od zera. Natomiast w granicy wolnocząsteczkowej,  $Kn \rightarrow \infty$ ,  $\varepsilon$  dąży asymptotycznie do zera, co oznacza, że zanika również różnica temperatur pomiędzy kroplą a gazowym otoczeniem. Z równań /IV.69,70/ wynika, że przy przyjętych założeniach fizycznych efekt cieplny kondensacji można zaobserwować w warunkach gdy  $Q_c \gg kT$ . W przeciwnym wypadku wielkość  $\varepsilon$  jest rzędu  $n_{\infty}/n_{100}$ , a wyrazy tego rzędu konsekwentnie pomijamy w przedstawionym rozwiązaniu.

Stosując się do wprowadzonej poprzednio definicji strumienia kondensacji  $\varphi$ , /III.38/, po wykorzystaniu równań /IV.44/, /IV.60/ i /IV.69/ otrzymujemy następujący wynik

$$\varphi = 4\pi R^2 (n_{\infty} - n_s) \bar{v}_{\infty} Kn F_1 \frac{E_2 - E_1 F_2 + (E_3 - E_1 F_3) Kn + (E_4 - E_1 F_4) Kn^2}{(E_2 + E_3 Kn + E_4 Kn^2)(F_5 + F_6 Kn + F_7 Kn^2)} \quad /IV.74/$$



Sprawdzimy graniczne zachowanie się wyrażenia /IV.74/ dla bardzo małych i bardzo dużych liczb Knudsena. W granicy continuum otrzymujemy

$$\varphi = 4\pi R(n_{\infty} - n_s) \left[ \frac{3\pi(1+z)l_{\infty}\bar{v}_{\infty}}{32} \frac{13+16z+30z^2}{12+16z+30z^2} \right]$$

$$\times \frac{1}{1 + \frac{n_{\infty} Q_c 2A}{n_{100} k T_{100} z^{1/2}} \frac{F_1 F_2}{F_5}}$$

/IV.75/

W zależności od znaku czynnika  $F_2$  efekt cieplny zwiększa lub zmniejsza szybkość procesu kondensacji.  $F_2$  zmienia znak przy  $z_0 \approx 0,76$ , przy czym  $F_2 > 0$  dla  $z > z_0$  oraz  $F_2 < 0$  dla  $z < z_0$ . Wpływ ciepła kondensacji na proces transportu masy podczas kondensacji zależy więc od stosunku mas cząsteczek pary i obojętnego gazu, co odpowiada zależności współczynnika termodyfuzji od stosunku mas cząsteczek mieszaniny gazowej<sup>30/</sup>. Przy braku efektu cieplnego ( $Q_c = 0$ ) z równania /IV.75/ otrzymujemy klasyczny rezultat Maxwella dla zakresu continuum, /II.9/, z następującym współczynnikiem dyfuzji

$$D = \frac{1}{1-\Delta} \frac{3\pi(1+z)l_{\infty}\bar{v}_{\infty}}{32}$$

/IV.76/

gdzie poprawka  $\Delta$  określona jest wzorem

$$\Delta = (13 + 16z + 30z^2)^{-1} \quad /IV.77/$$

Rezultat /IV.76,77/ jest dokładnie zgodny ze współczynnikiem dyfuzji  $D$  otrzymywanym w drugim przybliżeniu metody Chapmana - Enskoga<sup>30/</sup> przy założeniu  $n/n_1 \ll 1$ . Równanie /IV.76/ ma również identyczną postać jak poprzedni wynik dla  $D$  uzyskany w przypadku izotermicznym, lecz poprzednio otrzymano poprawkę  $\Delta = [10(1+z)]^{-1}$ .

W granicy wolnocząsteczkowej strumień kondensacji dąży asymptotycznie do zera jak  $Kn^{-1}$  /przy stałym promieniu kropli  $R$ /. Ten wynik nie jest poprawny.

Zgodnie z równaniem /IV.60/ zależność strumienia kondensacji od liczby Knudsena przy braku efektu cieplnego,  $\varepsilon = 0$ , jest następująca

$$\varphi = 4\pi R^2 (n_\infty - n_s) \bar{v}_0 Kn \frac{F_1}{F_5 + F_6 Kn + F_7 Kn^2} \quad /IV.78/$$

Wyrażenie to ma odmienną formę w stosunku do poprzedniego wyniku otrzymanego dla kondensacji w ośrodku izotermicznym, /III.39/. Zasadnicza różnica występuje w funkcyjnej zależności od liczby Knudsena, ponieważ obecne rozwiązanie w granicy wolnocząsteczkowej dąży do zera proporcjonalnie do  $Kn^{-1}$ , podczas gdy na podstawie równania /III.39/ oraz poprawnego wyniku wolnocząsteczkowego /II.12/ granica ta jest różna od zera i skończona. Uzyskane rozwiązanie problemu kondensacji z uwzględnieniem efektu cieplnego nie może być więc stosowane w zakresie dużych liczb Knudsen.

#### IV.4. Dyskusja otrzymanych wyników

Zastosowano metodę Grada w celu rozwiązania równań Boltzmann dla funkcji dystrybucyjnych prędkości cząsteczek pary i obojętnego gazu dla problemu kondensacji pary o względnie niewielkim stężeniu z uwzględnieniem gradientu temperatury wywołanego efektem cieplnym kondensacji. Niestety metoda Grada prowadzi do układu nieliniowych równań różniczkowych znacznie bardziej skomplikowanych niż jakiekolwiek równania hydrodynamiki. W celu analitycznego rozwiązania tych równań przeprowadzono ich kompletną linearyzację względem nierównowagowych składowych momentów funkcji rozkładu prędkości. Zastosowane przybliżenie jest równoważne rozwinięciu momentów w szereg względem formalnego parametru z konsekwentnym zachowaniem co najwyżej liniowych wyrazów w równaniach i rozwiązaniach. Podobna metoda została zastosowana przy rozwiązywaniu równań momentów dla problemu kondensacji w środowisku czystej pary<sup>96/</sup> oraz równania BGK dla przepływu ściśliwej, lepkiej, przewodzącej ciepło cieczy<sup>119/</sup>. W konsekwencji przyjętej metody rozwiązania zakres stosowalności otrzymanych wyników jest ograniczony do stanów niezbyt odległych od równowagi termodynamicznej.

Proces przebiega /quasi/ stacjonarnie, jeżeli następuje zrównoważenie intensywności wytwarzania ciepła kondensacji z szybkością jego odprowadzania na zewnątrz kropli przez obojętny gaz. W tych warunkach można wyznaczyć szybkość procesu kondensacji  $\varphi$ , która określona jest wzorem /IV.74/. O ile granica continuum wyrażenia /IV.74/ wydaje się poprawna /choć brak ścisłych wyników nawet dla przypadków

granicznych rozważanego problemu uniemożliwia dokładną ocenę otrzymanego rezultatu/, o tyle granica wolnocząsteczkowa wykazuje niewłaściwą zależność względem liczby Knudsena. Potwierdza to analiza równania /IV.74/ dla przypadku braku efektu cieplnego,  $Q_c = 0$ . W tej granicy wzór /IV.74/ nie odtwarza poprzednio otrzymanego rezultatu /III.39/ dla kondensacji w ośrodku izotermicznym, lecz przyjmuje odmienną postać /IV.78/. Granica continuum tego równania odpowiada klasycznemu wynikowi Maxwella ze współczynnikiem dyfuzji /IV.76/ zgodnym w przybliżeniu z poprzednim wynikiem /III.42/ oraz rezultatem metody Chapmana - Enskogą. Natomiast granica wolnocząsteczkowa jest niepoprawna, bowiem dla dużych liczb Knudsena względny strumień kondensacji  $\varphi/\varphi_{fm}$  monotonicznie zanika, zgodnie z równaniem /IV.78/, proporcjonalnie do  $Kn^{-1}$ . Jest to zależność zdecydowanie różna od poprzedniego wyniku dla przypadku izotermicznego, który wykazywał w granicy wolnocząsteczkowej jedynie niepoprawny czynnik liczbowy 2/3. Tą rozbieżność obu wyników należy wytłumaczyć odmienną metodą rozwiązań stosowaną w poszczególnych przypadkach. W przypadku izotermicznym układ równań różniczkowych obejmował jedynie trzy równania metody Grada, które pozwalały na otrzymanie jednoznacznego rozwiązania z uwagi na mniejszą liczbę niezależnych momentów. Natomiast dla problemu kondensacji nieizotermicznej z konieczności wykorzystywany był pełny układ równań momentów. W tym drugim przypadku znacznie silniej uwidocznił się fakt, że metoda momentów daje rozwiązania stosunkowo najbardziej niedokładne w zakresie dużych liczb Knudsena<sup>120,121,122/</sup>. W zakresie wolnocząsteczkowym

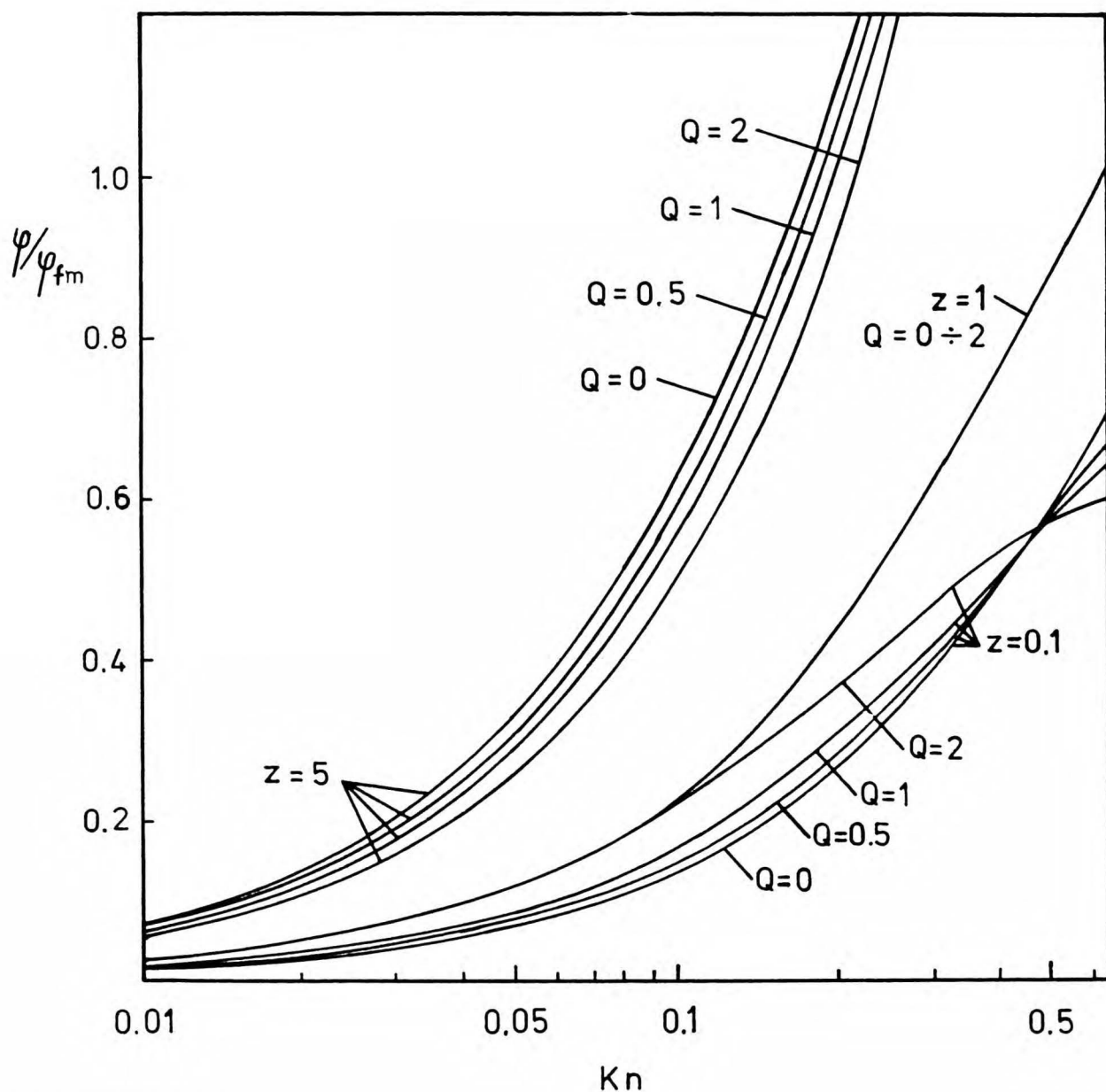
przedstawienie funkcji rozkładu w postaci skończonej sumy momentów nie potrafi oddać bimodalnego, nieciągłego charakteru funkcji rozkładu prędkości bezpośrednio przy powierzchni cząstki aerozolu.

Rysunek 5 przedstawia strumień kondensacji  $\varphi$ , obliczany według równania /IV.74/, względem /izotermicznej/ wartości wolnocząsteczkowej  $\varphi_{fm}$  w funkcji liczby Knudsen, dla wybranych wartości bezwymiarowego parametru

$$Q = \frac{n_{\infty} Q_c}{n_{100} k T_{\infty}} \quad \text{/IV.79/}$$

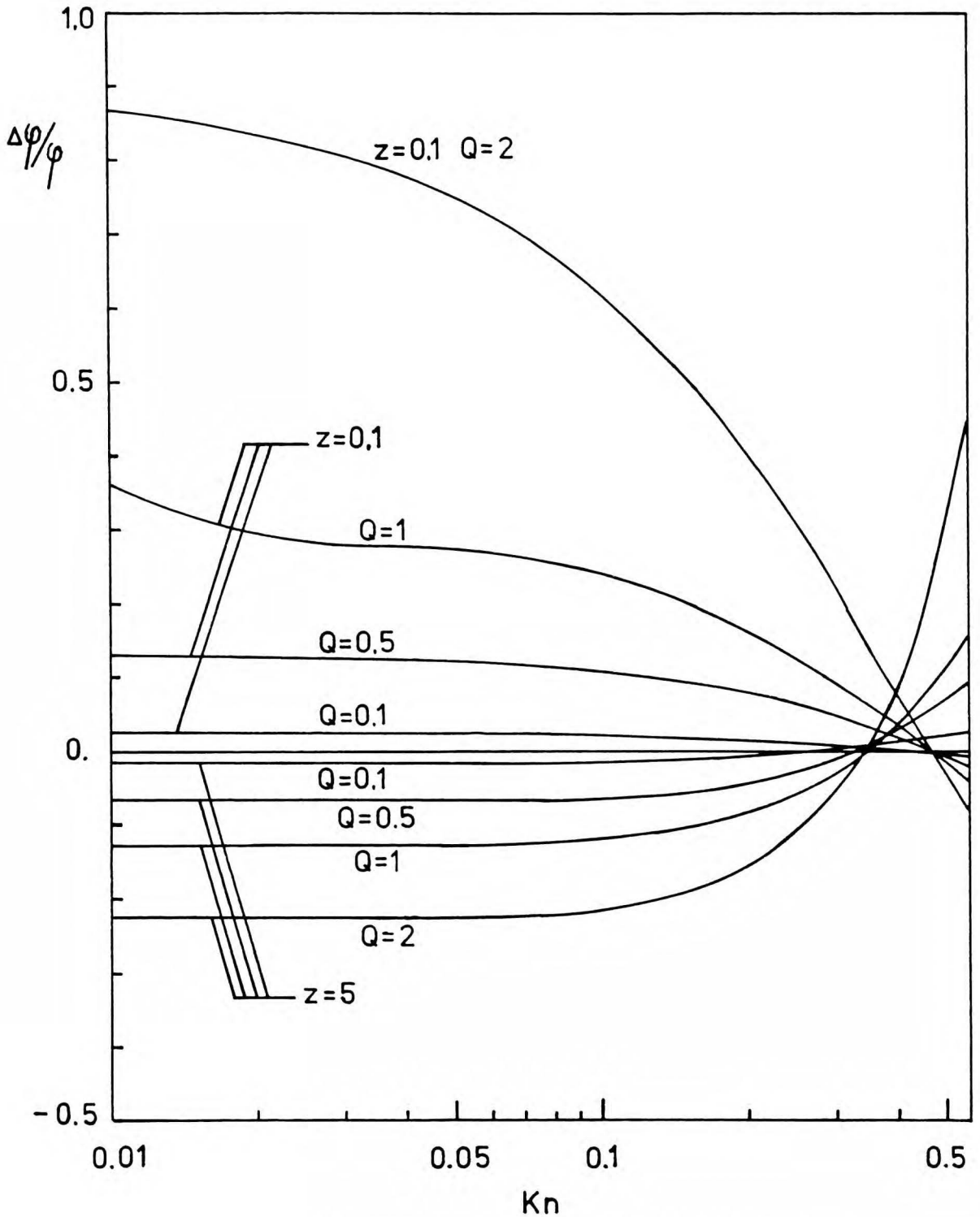
Rysunek 6 przedstawia względną zmianę strumienia kondensacji  $(\varphi(Q) - \varphi(Q=0)) / \varphi(Q=0) = \Delta\varphi / \varphi$ , wywołaną efektem cieplnym kondensacji, przy założeniu  $\alpha = 1$ ,  $\alpha_T = 1$ . Widoczna jest wyraźna zależność wielkości i znaku  $\Delta\varphi$  od wartości stosunku mas  $z$ , przy czym dla cząsteczek pary i obojętnego gazu o zbliżonych masach efekt cieplny jest najmniejszy /  $\Delta\varphi$  przechodzi przez zero/.

Otrzymane zależności mogą posłużyć jako podstawa dla pewnych, przynajmniej jakościowych przewidywań. Można oczekiwać, że przy odpowiednim stosunku  $n_{\infty} / n_{100}$  efekt cieplny będzie istotny dla procesu kondensacji stowarzyszonego z reakcją chemiczną, dla której np.  $Q_c / kT \approx 100$ , co nie jest bardzo wygórowanym oszacowaniem dla typowych reakcji w naturalnych temperaturach. Natomiast dla wyłącznie fizycznej kondensacji, której typowe ciepło jest o rząd wielkości mniejsze od reakcji chemicznej, uwidocznienie się wpływu efektu cieplnego wymaga znacznie wyższych względnych



Rysunek 5. Strumień kondensacji  $\varphi$  obliczony zgodnie z równaniem /IV.74/ w stosunku do izotermicznej wartości wolnocząsteczkowej  $\varphi_{fm}$  w funkcji liczby Knudsena  $Kn$ , dla różnych stosunków mas  $z$  i różnych wielkości ciepła  $Q$  /IV.79/. Przyjęto współczynniki akomodacji  $\alpha = \alpha_T = 1$ .





Rysunek 6. Względna zmiana strumienia kondensacji  $(\varphi(Q) - \varphi(Q=0)) / \varphi(Q=0) = \Delta\varphi/\varphi$  wywołana efektem cieplnym wg równania /IV.74/ w funkcji liczby Knudscena  $Kn$ , dla różnych stosunków mas  $z$  oraz różnych wielkości ciepła  $Q$  /IV.79/. Przyjęto współczynniki akomodacji  $\alpha = \alpha_T = 1$ .



stężeń kondensującej pary, leżących blisko granicy stosowalności przedstawionej teorii.

Trudno jest dokładniej ustalić zakres liczb Knudsena, w którym stosuje się otrzymane równanie /IV.74/, ponieważ brak jest bardziej precyzyjnych danych doświadczalnych, które mogłyby posłużyć do ilościowego porównania z teorią. Efekt cieplny kondensacji badano eksperymentalnie w doświadczeniach Merrita i Weatherstona<sup>94/</sup> dla kondensacji par rtęci w atmosferze azotu. Stosunek stężeń par i gazu wynosił w tych doświadczeniach  $n/n_1 = 0,0167$ . Zostały one jednak przeprowadzone mało dokładną metodą badania ilości całkowitej masy skondensowanej w funkcji czasu, a ich interpretacja wymaga określenia koncentracji cząstek aerozolu,  $N$ , której autorom nie udało się jednoznacznie ustalić. Ponieważ zależność kinetyki procesu od tego parametru jest bardzo istotna, zrezygnujemy z przytaczania danych eksperymentalnych Merrita i Weatherstona i ich dopasowywania /przez dobór odpowiedniego  $N$ / do przewidywań opracowanej teorii. Autorzy doświadczeń porównywali wyniki eksperymentów z pół-empirycznym równaniem, otrzymanym przez Kanga<sup>93/</sup> metodą łączenia strumieni masy i energii. Chociaż w pewnym wypadku zauważono jakościową zgodność rezultatów doświadczeń z przewidywaniami wzoru Kanga, jednakże przy innych parametryzacjach stwierdzono ich wyraźną rozbieżność<sup>94/</sup>. Z powodu nieokreśloności wartości  $N$  trudno jest sformułować na tej podstawie bardziej wiążące wnioski. Wzór Kanga przewiduje, że efektowi cieplnemu odpowiada poprawka w stosunku do wyniku

izotermicznego rzędu  $nQ/n_L$ , gdzie  $n_L$  jest stężeniem cząsteczek w fazie skondensowanej. Zgodnie z założeniami przedstawionej w tej pracy teorii jest to wielkość całkowicie zaniedbywalna. Równanie Kanga wykazuje również dla przypadku  $Q_c=0$  niepoprawną granicę wolnocząsteczkową.

CZĘŚĆ III

## V. SYMULACJA MONTE CARLO PROCESU KONDENSACJI PARY NA CZĄSTCE AEROCZOLU W IZOTERMICZNYM ODRODKU GAZOWYM

### V.1. Wprowadzenie

Uzyskane w rozdziałach III i IV analityczne wyniki dla kinetyki procesu kondensacji nie są całkowicie poprawne, ponieważ wykazują niewłaściwą granicę wolnocząsteczkową. Z dwóch rozważanych przypadków stosunkowo lepszy jest wynik dla kondensacji w środowisku izotermicznym, który różni się od prawidłowego rezultatu jedynie czynnikiem liczbowym  $2/3$ . Dla tego izotermicznego modelu przedstawimy obecnie metodę bezpośredniej symulacji Monte Carlo procesu kondensacji. Będąc uniwersalną metodą dla całego zakresu liczb Knudsen, stanowi ona uzupełnienie wyniku analitycznego dla obszaru, w którym on zawodzi. Symulacja opiera się na tych samych założeniach fizycznych o układzie, które były stosowane przy podejściu analitycznym, może więc - z drugiej strony - dostarczyć odpowiedzi na pytanie, czy rozbieżności w obszarze wolnocząsteczkowym wzoru /III.39/ są spowodowane przybliżonym charakterem użytej metody rozwiązania równania Boltzmann, czy też są konsekwencją przyjętych założeń o modelu, a w szczególności założenia o nieruchomości cząstki aeroczu.

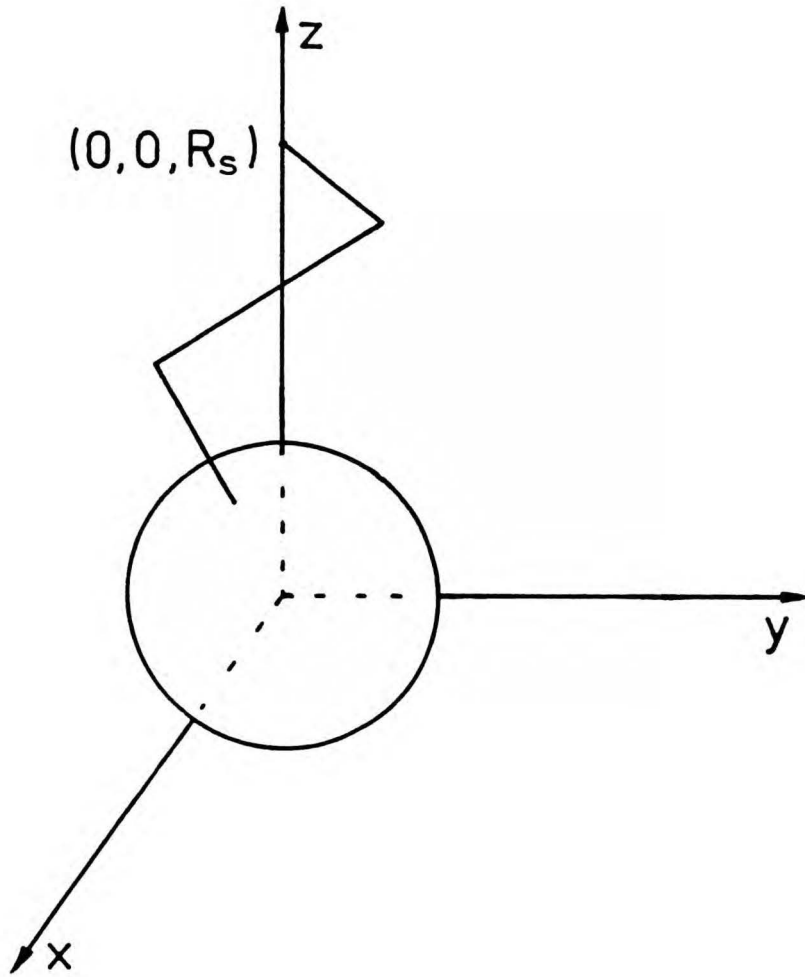
W fizyce statystycznej metoda Monte Carlo znana jest przede wszystkim jako standartowa technika teorii równowagowej<sup>123,124/</sup>. Opracowana została również metoda symulacji zjawisk nierównowagowych w gazach, która jest równoważna

rozwiązywaniu równania Boltzmanna<sup>125/</sup>. Ocenia się, że uzyskane tą metodą rozwiązania pewnych problemów /np. fal uderzeniowych dużej mocy/ są dokładniejsze od wszystkich dostępnych wyników analitycznych<sup>22/</sup>. Prezentowana obecnie metoda Monte Carlo jest specyficzna dla rozważanego zagadnienia transportowego i stanowi rozwinięcie koncepcji łączenia strumieni zaproponowanej przez Fuchsa. Bliskich analogii dla tej metody można szukać w stosowanych w fizyce jądrowej technikach modelowania przechodzenia promieniowania przez ośrodek<sup>126/</sup>.

Przedstawimy teraz podstawy metody symulacji Monte Carlo<sup>127,128/</sup>, jej realizację w postaci programu komputerowego oraz wyniki obliczeń numerycznych dla kondensacji ftalanu dwuoktylu /DOP/ w N<sub>2</sub>. Uzyskane rezultaty zostaną porównane z wynikami eksperymentalnych prac Davisa i in.<sup>90-9</sup> i z przewidywaniami opartymi o poprzednio otrzymany wzór analityczny /III.39/.

## V.2. Zasady metody symulacyjnej i struktura programu

Wykorzystujemy omówioną poprzednio ideę łączenia strumieni Fuchsa z tą podstawową różnicą, że strumień kondensacji wewnątrz sfery granicznej nie wyraża się przez prosty wzór wolnocząsteczkowy / II.12/, lecz jest uzyskiwany za pomocą bezpośredniej symulacji procesu kondensacji metodą Monte Carlo. W eksperymencie komputerowym, przedstawionym schematycznie na Rys. 7, generujemy losowo trajektorie poszczególnych cząsteczek wewnątrz sfery granicznej



Rysunek 7.

o promieniu  $R_s = R + \beta l$ , gdzie  $\beta$  jest bezwymiarowym parametrem rzędu jedności. W celu otrzymania wyrażenia łączącego strumienie na zewnątrz i wewnątrz sfery granicznej przyjmujemy następujące założenia.

1. Transport cząsteczek pary na zewnątrz sfery granicznej określony jest równaniem /III.39/ otrzymanym przez rozwiązanie równania Boltzmann'a metodą momentów Grada, które

można przedstawić w postaci przypominającej klasyczny wzór dyfuzyjny dla obszaru continuum

$$\varphi = 4\pi D_s R_s (n_\infty - n'_s) \quad /V.1/$$

gdzie  $n'_s$  oznacza stężenie liczbowe cząsteczek kondensującej pary w punkcie leżącym na sferze granicznej,  $r = R_s$ ,  $D_s$  możemy nazwać efektywnym współczynnikiem dyfuzji, który wynika z zastosowania równania /III.39/ do strumienia kondensacji na sferze granicznej

$$D_s = D \frac{1 + \frac{3(1+z)^2}{4(3+5z)} Kn_s}{1 + \left[ \frac{1+2z}{\pi(3+5z)} + \frac{1}{2} \right] \frac{15\pi(1+z)^2}{4(9+10z)} Kn_s + \frac{135\pi(1+z)^4}{32(9+10z)(3+5z)} Kn_s^2}$$

/V.2/

$Kn_s = l/R_s$  jest liczbą Knudsena dla sfery granicznej. Wykorzystanie poprzednio otrzymanego wyniku analitycznego pozwala na zmniejszenie promienia sfery granicznej /zwiększenie  $Kn_s$  /, ponieważ zakres stosowalności wzoru /III.39/ sięga włąb obszaru przejściowego, gdzie prosty wzór dyfuzyjny, stosowany w oryginalnym podejściu Fuchsa, nie jest poprawny. Ma to istotne znaczenie dla zmniejszenia długości generowanych trajektorii cząsteczek i w związku z tym wpływa na czas egzekucji programu komputerowego.

2. Cząsteczki pary przechodzące przez sferę graniczną zarówno do wewnątrz jak i na zewnątrz sfery mają połówkowo-maxwellowskie rozkłady prędkości. Założenie to jest spełnione



tym lepiej, im większe są rozmiary sfery symulacyjnej  $R_s$ , ponieważ w miarę oddalania się od powierzchni cząstki aerozolu słabnie efekt ekranowania, jaki wywiera ona na pewne kierunki prędkości skierowane na zewnątrz sfery. Jeżeli promień  $R_s$  jest dostatecznie duży, to cząsteczki pary przed dotarciem do sfery symulacyjnej od wewnątrz symulowanego obszaru,  $r < R_s$ , doznają kilku zderzeń z cząsteczkami obojętnego gazu, co powoduje relaksację ich rozkładu prędkości do maxwellianu. Istnienie wypadkowego strumienia kondensacji na sferze granicznej jest wynikiem jedynie różnicy pomiędzy stężeniami liczbowymi cząsteczek poruszających się w kierunku do i od kropelki aerozolu, wynoszącymi odpowiednio  $n_s^{(+)}$  i  $n_s^{(-)}$ . Korzystając bezpośrednio z definicji /III.38/ strumień kondensacji wyraża się następującym wzorem

$$\varphi = 2\pi R_s^2 \bar{v} (n_s^{(+)} - n_s^{(-)}) \quad /V.3/$$

Symulując trajektorie możemy zliczać cząsteczki pary trafiające w cząstkę aerozolu, o której zakładamy, że jest doskonałym absorberem. W ten sposób obliczamy numerycznie całkę wyrażającą strumień kondensacji na powierzchni sfery

$$\varphi = 4\pi R_s^2 n_s^{(+)} \int_{v_z < 0} v_z p(\underline{v}) f^{(0)}(\underline{v}) d\underline{v} \quad /V.4/$$

gdzie  $p(\underline{v})$  jest prawdopodobieństwem kondensacji cząsteczki która na sferze granicznej ma prędkość  $\underline{v}$ . Całkę występującą we wzorze /V.4/ możemy uważać za średni wkład do stru-

mienia kondensacji na jedną cząsteczkę pary spełniającą warunek  $v_z < 0$  na sferze granicznej i oznaczymy tę wielkość jako  $\bar{v}_z$ . Aby wyznaczyć nieznaną stężenie  $n_s^{'+}$  łączymy strumienie /V.1/, /V.3/ i /V.4/ na powierzchni sfery. Ponieważ  $n_s^{'+}$  jest stężeniem cząsteczek pary, których prędkość na sferze leży w półprzestrzeni obszaru całkowania w równaniu /V.4/,  $v_z < 0$ , a  $n_s^i$  jest całkowitym stężeniem pary na tej sferze, pomiędzy tymi stężeniami zachodzi związek  $n_s^i = 2n_s^{'+}$ . Wykorzystując tę relację otrzymujemy z równań /V.1-4/ następujące wyrażenie dla strumienia kondensacji

$$\psi = \psi_{fm} \frac{2Kn_s^2}{\bar{v}_z - 2 + \frac{R_s \bar{v}}{2D_s}} \quad /V.5/$$

Równanie /V.5/ można również otrzymać w inny sposób. Przyjmując, że sfera graniczna jest doskonałym absorberem, strumień cząsteczek pary pochłanianych przez nią wyraża się równaniem

$$\psi_0 = 4\pi D_s R_s n_\infty \quad /V.6/$$

Ułamek  $y = 2\bar{v}_z/\bar{v}$  cząsteczek wnikających do wnętrza sfery ulega rzeczywiście kondensacji, pozostałe  $\psi_0(1-y)$  wychodzi z powrotem na zewnątrz sfery. Część spośród nich na skutek zderzeń ulega "odbiciu" i powraca ponownie na powierzchnię sfery. Liczbę cząsteczek zasilających powtórnie strumień do wnętrza sfery określa równanie bilansu

$$\psi_1 = \psi_0(1-y) - 8\pi D_s R_s n_\infty^2 \quad /V.7/$$

gdzie  $n_1''$  oznacza stężenie cząsteczek opuszczających sferę. Możemy je obliczyć korzystając z założenia o połówkowomax-wellowskim rozkładzie prędkości

$$n_1'' = \varphi_0(1-y)/(2\pi R_s^2 \bar{v}) \quad /V.8/$$

Na podstawie /V.7,8/ otrzymujemy

$$\varphi_1 = \varphi_0(1-y)(1 - 4D_s/R_s\bar{v}) \quad /V.9/$$

Ułamek  $y$  cząsteczek "odbitego" strumienia  $\varphi_1$  kondensuje, pozostałe znowu opuszczają sferę, część z nich "odbija się" powtórnie itd. Strumień cząsteczek po  $i$ -tym "odbiciu" wynosi

$$\varphi_i = \varphi_0(1-y)^i (1 - 4D_s/R_s\bar{v})^i \quad /V.10/$$

Całkowity strumień kondensacji otrzymujemy sumując ułamki cząsteczek kondensujących we wszystkich strumieniach

$$\varphi = y \sum_{i=0}^{\infty} \varphi_i \quad /V.11/$$

Równanie /V.11/ po wykorzystaniu /V.10/ odtwarza poprzedni wzór /V.5/.

Dla uzyskania odpowiednio dokładnej statystyki dla  $\bar{v}_z$  trzeba wygenerować losowo trajektorie kilku tysięcy cząsteczek lub nawet więcej w zależności od parametrów symulowanego układu. Przy zaniedbaniu wzajemnych zderzeń pomiędzy cząsteczkami pary /niskie stężenie/ poruszają się one wzajemnie niezależnie i można śledzić kolejno ruch pojedynczych

cząsteczek pary zamiast jednoczesnego badania trajektorii wszystkich cząsteczek zawartych wewnątrz symulowanej sfery granicznej.

Przedstawiona metoda została po raz pierwszy zastosowana do symulacji procesu kondensacji dla modelu sztywnych kul<sup>127/</sup>. Ponieważ jednak podejście numeryczne stwarza możliwość badania układów o bardziej realistycznych potencjałach międzycząsteczkowych, w celu dokładniejszego porównania wyników numerycznych z rezultatami doświadczalnych prac grupy Davisa<sup>90-92/</sup> opracowano program eksperymentu komputerowego procesu kondensacji cząsteczek oddziaływujących potencjałem Lennarda - Jonesa<sup>31/</sup>

$$V_{\alpha\beta}(r) = 4\varepsilon_{\alpha\beta} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^6 \right] \quad /V.12/$$

gdzie  $r$  jest odległością pomiędzy cząsteczkami  $\alpha$  i  $\beta$ ,  
 $\varepsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\varepsilon_{\alpha}\varepsilon_{\beta}}$ ,  $\sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta})/2$ ,  $\varepsilon_{\alpha}$ ,  $\sigma_{\alpha}$ ,  
 $\varepsilon_{\beta}$ ,  $\sigma_{\beta}$  są stałymi zależnymi od rodzaju cząsteczek  $\alpha$   
oraz  $\beta$  odpowiednio.

Dla potencjałów o nieskończonym zasięgu oddziaływania, do jakich należy potencjał Lennarda - Jonesa, pewną trudność stanowi określenie średniej drogi swobodnej. Ścisła definicja średniej drogi swobodnej może być podana jedynie dla sił o skończonym promieniu oddziaływania, np. dla sztywnych kul. W przypadku sił dalekozasięgowych cząsteczki oddziałują na dowolnych odległościach i, dokładnie rzecz biorąc, średnia droga swobodna jest równa zeru. Bez

względu na to pojęcie średniej drogi swobodnej ma sens również dla tego typu potencjałów. Dla ilościowego określenia tej wielkości wykorzystuje się zależność współczynników transportowych od średniej drogi swobodnej /zachodzącą explicite dla skończonych potencjałów/. Zwykle używa się w tym celu współczynnika lepkości<sup>41/</sup>; w tym wypadku jednak, ponieważ rozważane zagadnienie dotyczy transportu masy, oprzemy definicję o związek zachodzący według równania /III.42/ pomiędzy  $l$  a współczynnikiem dyfuzji  $D$  dla modelu sztywnych kul

$$l = (1 - \Delta) \frac{32D}{3\pi(1+z)\bar{v}} \quad /V.13/$$

Schemat blokowy programu komputerowego przedstawia Rys. 8. Cząsteczki pary są wstrzeliwane do wnętrza sfery granicznej w punkcie o współrzędnych  $(0, 0, R_s)$  /por. Rys. 7/. Ich składowe prędkości losowane są zgodnie z rozkładem półówkowo-maxwellovskim. Następnie cząsteczka przebywa swobodnie dystans, którego długość jest losowana z rozkładu wykładniczego

$$l_1 = l(v) \text{REXP} \quad /V.14/$$

gdzie REXP jest liczbą losową z rozkładu o gęstości  $e^{-x}$ ,

$l(v)$  jest średnią drogą swobodną cząsteczek pary o prędkości  $v$  <sup>30/</sup>

$$l(v) = \sqrt{\left[ \pi \int_0^\infty \sigma^2(u) f_1^{(0)} u \, d\underline{v}_1 \right]} \quad /V.15/$$

$f_1^{(0)}(\underline{v}_1)$  jest maxwellovskim rozkładem prędkości cząsteczek gazu,  $u = |\underline{v} - \underline{v}_1|$  oznacza względną prędkość zderza-

jących się cząsteczek. Przy określaniu całkowitego przekroju czynnego dla zderzenia,  $\int \sigma^2(u)$  /będącego funkcją  $u$  /, stajemy przed koniecznością obcięcia nieskończonego promienia oddziaływania potencjału Lennarda - Jonesa do pewnej maksymalnej odległości  $\sigma(u)$ . Jeżeli parametr zderzenia  $b$  przedstawiony na Rys. 3 /str. 79/ przekracza tę wartość, przyjmujemy, że oddziaływanie cząsteczek jest zaniedbywalne i zderzeń tego typu nie uwzględniamy. Funkcję  $\sigma(u)$  wyznaczono posługując się numerycznymi wynikami Hirschfeldera i in.<sup>31/</sup>, którzy obliczyli kąt rozproszenia  $\chi$  w zderzeniu binarnym cząsteczek Lennarda - Jonesa w funkcji parametru  $b$  przy różnych wartościach prędkości względnej  $u$ . Na podstawie przedstawionych przez tych autorów stabelaryzowanych rezultatów przyjęto przybliżenie dla średnicy kolizyjnej  $\sigma(u) = b_{max}$ , gdzie  $b_{max}$  jest maksymalną wartością  $b$ , dla której notuje się jeszcze istotny kąt rozproszenia, podczas gdy dla  $b > b_{max}$  kąt rozproszenia jest zaniedbywalnie mały,  $\chi \approx 0$ . Jest to znana w teorii kinetycznej procedura ucięcia przekroju czynnego ze względu na kąt rozproszenia<sup>22,125/</sup>. Występująca w równaniu /V.15/ całka ze stabilizowaną w ten sposób funkcją  $\sigma(u)$  była obliczona numerycznie dla każdego odcinka generowanej trajektorii cząsteczki. Po przebyciu przez cząsteczkę odległości  $l_1$  sprawdzane są dwa warunki:

1. Czy cząsteczka uderzyła w cząstkę aerozolu? Jeżeli tak, zakładamy jej kondensację i wliczamy jej prędkość na sferze granicznej,  $V_2$ , do strumienia kondensacji. Rozpoczynamy generację trajektorii następnej cząsteczki.



2. Czy cząsteczka wyszła poza sferę graniczną? Jeżeli tak, rozpoczynamy generację trajektorii następnej cząsteczki.

Jeżeli nie zachodzi żaden z powyższych warunków, symulujemy zderzenie cząsteczki pary z cząsteczką gazu, której prędkość  $v_1$  jest losowana z rozkładu maxwellowskiego. Losujemy również punkt na powierzchni całkowitego przekroju czynnego zderzenia /kole o średnicy  $2\sigma(u)$ / za pomocą dwóch liczb losowych  $RU1$  i  $RU2$  o rozkładzie równomiernym w przedziale  $[-1, 1]$ , spełniających warunek

$$RB^2 = (RU1)^2 + (RU2)^2 \leq 1 \quad /V.16/$$

W układzie odniesienia z Rys. 3 geometria zderzenia jest jednoznacznie określona przez parametry  $b$ ,  $\gamma$ , które wyrażają się za pomocą liczb losowych równaniami

$$b = \sigma(u)\sqrt{RB^2} \quad /V.17/$$

$$\cos \gamma = RU1/\sqrt{RB^2} \quad /V.18/$$

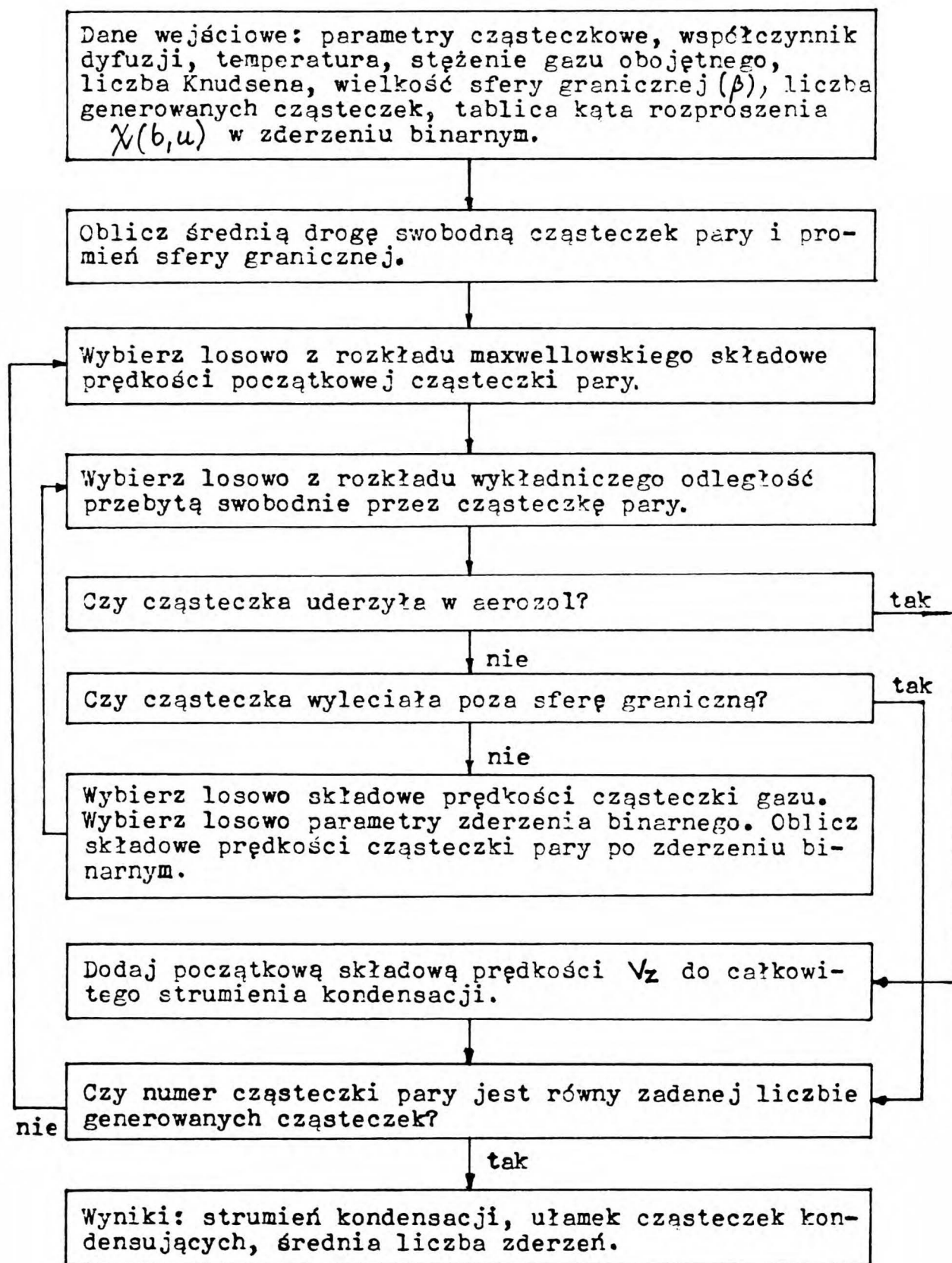
$$\sin \gamma = RU2/\sqrt{RB^2} \quad /V.19/$$

Kąt rozproszenia  $\chi$  jest funkcją parametru  $b$

$$\chi = \pi - 2 \int_{r_0}^{\infty} \frac{b dr}{r^2 \sqrt{1 - \left(\frac{b}{r}\right)^2 - \frac{2V(r)}{E}}} \quad /V.20/$$

gdzie  $r_0$  jest pierwiastkiem wyrażenia podcałkowego,  $E$  jest





Rysunek 8. Schemat blokowy programu symulacji procesu kondensacji.

energiją cząsteczek w układzie środka masy. Kąt  $\chi$  obliczany był w programie przez interpolację liniową stabilizowanych wyników Hirschfeldera i in. Kąt rozproszenia określa kąt biegunowy  $\Theta$  wektora zmiany prędkości  $\underline{e}$  /Rys. 3/

$$\Theta = (\pi + \chi)/2 \quad /V.21/$$

Są to wszystkie wielkości, które są potrzebne do wyznaczenia explicite wektora  $\underline{e}$  w układzie współrzędnych zorientowanym zgodnie z  $\underline{u}$

$$\underline{e} = (\cos \Theta, \sin \Theta \cos \gamma, \sin \Theta \sin \gamma) \quad /V.22/$$

Składowe  $\underline{e}$  w układzie laboratoryjnym otrzymuje się przez obrót osi współrzędnych o odpowiednie kąty Eulera. Wynikiem końcowym wszystkich przekształceń są składowe prędkości cząsteczki pary po zderzeniu, które obliczamy według równania /III.8/.

Następnie generowany jest kolejny odcinek trajektorii cząsteczki i tak dalej aż do momentu gdy spełniony zostanie jeden z wymienionych warunków.

Zliczając liczbę prób zakończonych sukcesem, tzn. kondensacją cząsteczki pary na aerozolu, otrzymujemy następującą statystyczną ocenę całki w równaniu /V.3/, oznaczonej jako  $\bar{V}_z$

$$\bar{V}_z = \frac{1}{I} \sum_{p=1}^L V_z(p) \quad /V.23/$$

$I$  jest całkowitą liczbą cząsteczek w eksperymencie komputerowym,  $p$  jest indeksem numerującym  $L$  cząsteczek, które

skondensowały. Określone w ten sposób  $\bar{v}_z$  jest nieobciążonym estymatorem<sup>129/</sup> całki równania /V.4/. Ponieważ  $\bar{v}_z$  jest średnią arytmetyczną pewnej próby liczb losowych o jednakowym rozkładzie, przy dużych  $I$  rozkład prawdopodobieństwa  $\bar{v}_z$  jest asymptotycznie normalny z odchyleniem standardowym określonym przez dyspersję  $\sigma$  pojedynczego rozkładu  $v_z$ . Dla  $\sigma$  mamy estymator<sup>129/</sup>

$$\sigma^2 = \frac{1}{I} \sum_{p=1}^L v_z^2(p) - \bar{v}_z^2 \quad /V.24/$$

Kompletny program komputerowy symulacji kondensacji w języku Fortran /częściowo Asembler/ jest przedstawiony w Załączniku.

### V.3. Wyniki symulacji procesu kondensacji<sup>x/</sup>

Przeprowadzono eksperyment komputerowy procesu kondensacji cząsteczek ftalanu dwuoktylu /DOP/ na cząstce aerozolu zawieszanej w atmosferze  $N_2$ . Związek kondensujący charakteryzuje się bardzo niską lotnością, co odpowiada przyjętemu w modelu założeniu, że cząstka aerozolu jest doskonałym absorberem. Kondensacja w układzie DOP/ $N_2$  została przebadana doświadczalnie w pracach Davisa i in.<sup>90-92/</sup>, skąd zaczerpnięto wartości parametrów cząsteczkowych obu związków

-----  
x/ Wstępne wyniki zostały opublikowane w pozycji literaturowej 128. W porównaniu z nimi wyniki przedstawione w tej pracy zostały rozszerzone na większy zakres liczb Knudsen'a /dwie nowe serie wyników dla  $Kn = 0.01$  oraz  $0.7$ /, a także zmniejszono wielkość błędów statystycznych niemal wszystkich rezultatów symulacji /wykonano obliczenia dla większej liczby cząsteczek  $I$  /.

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{DOP}} &= 1.04 \times 10^{-7} \text{ cm} \\ \varepsilon_{\text{DOP}}/k &= 550 \text{ K} \\ \sigma_{\text{N}_2} &= 3.681 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ \varepsilon_{\text{N}_2}/k &= 91.5 \text{ K} \\ D_{\text{DOP}/\text{N}_2} &= 0.0318 \text{ cm}^2/\text{s}\end{aligned}$$

Współczynnik dyfuzji DOP jest konieczny dla określenia średniej drogi swobodnej cząsteczek DOP zgodnie z równaniem /V.13/. Symulowano kondensację w warunkach termodynamicznych, w których przebiegały rzeczywiste doświadczenia<sup>90-92/</sup>

$$T = 308 \text{ K}$$

$$n_{\text{N}_2} = 2.382 \times 10^{19} \text{ cząsteczek/cm}^3$$

Dla każdej z pięciu liczb Knudsena :  $Kn = 0.01, 0.1, 0.25, 0.5, 0.7$ , przeprowadzono obliczenia przy różnych wielkościach sfery granicznej,  $\beta = 1, 2, 3$ . Tabela 1 zawiera zestawienie wyników numerycznych wraz z błędami liczonymi metodą  $3\sigma$

$$B\tau_{\alpha d} = \frac{3\sigma}{\sqrt{I}} \quad /V.25/$$

Równanie /V.25/ ocenia wielkość błędu ze znaczną ostrożnością, bowiem rzeczywista wartość zawiera się w przedziale błędu z prawdopodobieństwem 0,997. Przy standartowym oszacowaniu błędu za pomocą  $\sigma$  prawdopodobieństwo to wynosi 0,68. Obliczenia zostały wykonane na maszynach CDC Cyber 73

oraz RIAD 1035.

W pracach Davisa i in.<sup>90-92/</sup> nie podano explicite wartości liczbowych uzyskanych wyników doświadczalnych, co uniemożliwia bezpośrednie porównanie z rezultatami symulacji Monte Carlo. Jednakże autorzy doświadczeń stwierdzili, że wyniki eksperymentalne zgadzają się ze znaczną dokładnością z przewidywaniami opartymi na wzorze Fuchsa /II.15/ z parametrem  $\Delta$  zaproponowanym przez Bradleya i in.<sup>86/</sup>

$$\Delta = (1 + z)^{1/2} \ell \quad /V.26/$$

Dla porównania więc umieszczono w Tabeli 1 odpowiednie wartości  $\varphi/\varphi_{fm}$  uzyskane na podstawie wzoru Fuchsa - Bradleya. W zestawieniu uwzględniono również wyniki symulacji kondensacji w tym samym układzie dla modelu sztywnych kul<sup>127/</sup>. Rysunek 9 przedstawia zależność uzyskanego w wyniku symulacji względnego strumienia kondensacji,  $\varphi/\varphi_{fm}$ , od parametru  $\beta$  określającego wielkość sfery granicznej. Jako poziom odniesienia linią ciągłą przedstawiono przewidywania wzoru Fuchsa - Bradleya dla odpowiednich liczb Knudsen.

#### V.4. Dyskusja wyników numerycznych

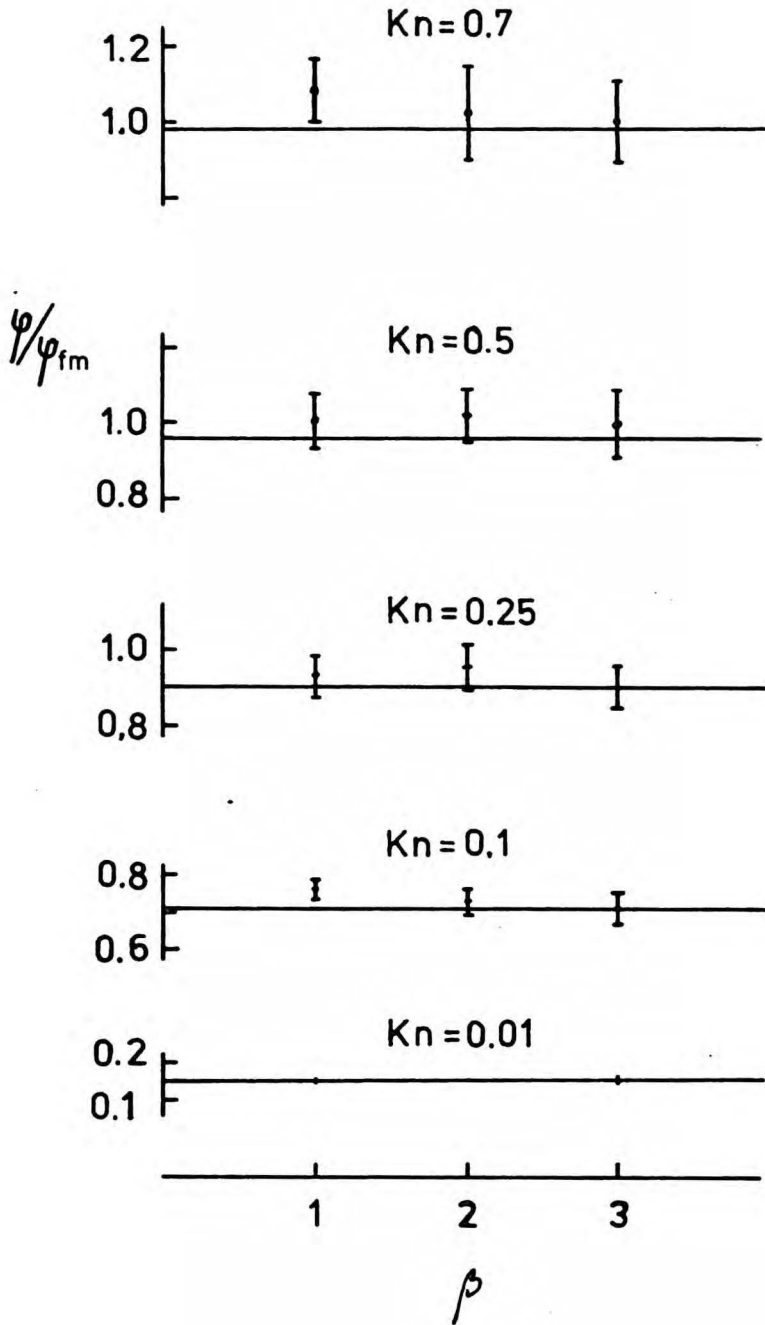
Numeryczne wyniki symulacji Monte Carlo procesu kondensacji zgadzają się w granicach błędu statystycznego z wartościami uzyskanymi na podstawie półempirycznego wzoru Fuchsa - Bradleya. Rysunek 10 ilustruje zależność względnego strumienia kondensacji  $\varphi/\varphi_{fm}$  w funkcji liczby Knudsen

Tabela 1

Względny strumień kondensacji  $\varphi/\varphi_{fm}$  otrzymany w wyniku symulacji Monte Carlo oraz przewidywany równaniem Fuchsa-Bradleya /II.15,V.26/ i równaniem /III.39/ dla kondensacji DOP w  $N_2$ <sup>a/</sup>.

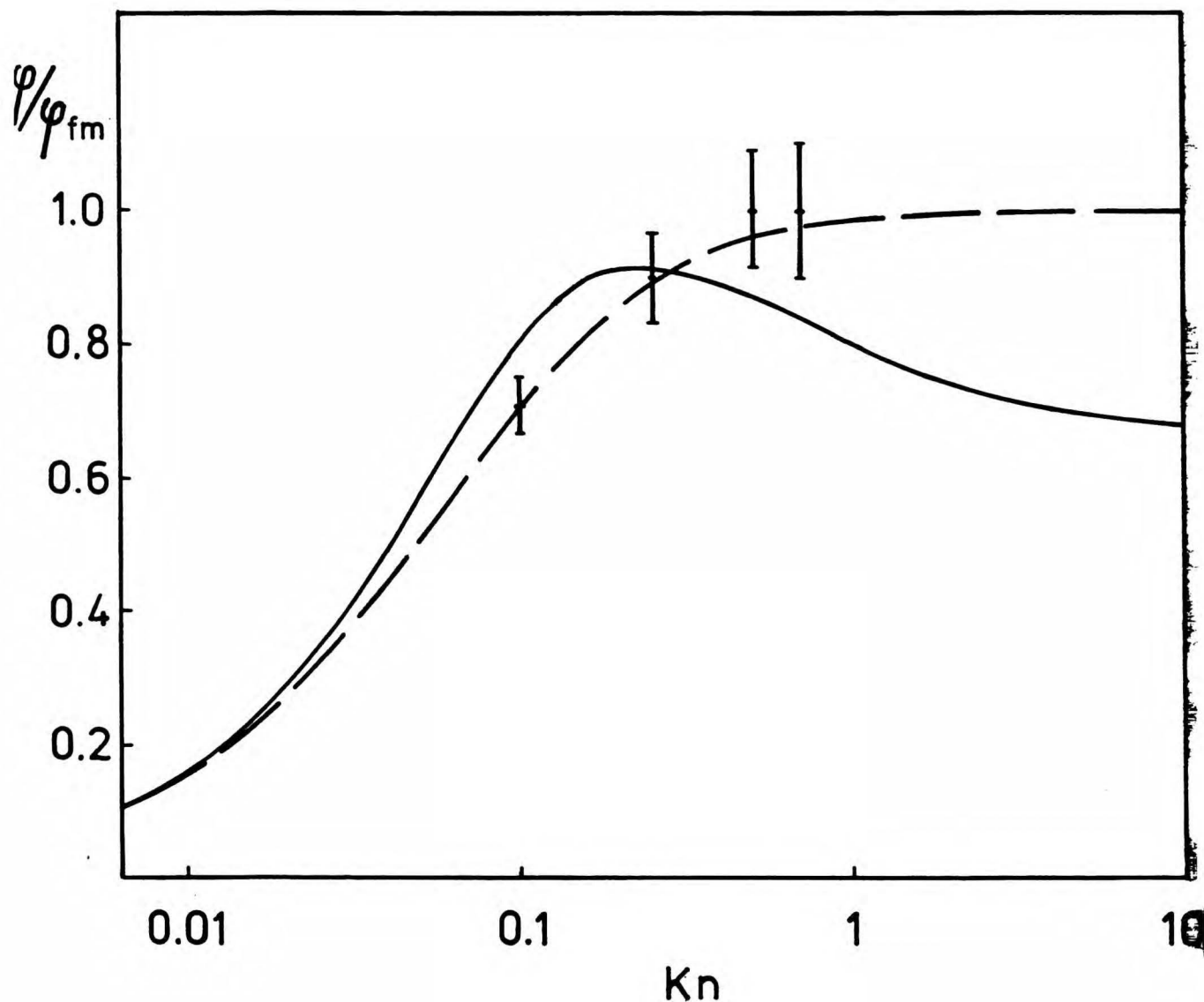
| Kn   | symulacja                  |                          |                          |                          |                          | Fuchs-<br>Bradley | równ.<br>/III.39/ |
|------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|
|      | cząsteczki Lennarda-Jonesa |                          |                          | sztywne kule             |                          |                   |                   |
|      | $\beta = 1$                | 2                        | 3                        | 1                        | 5                        |                   |                   |
| 0.01 | 0.159 <sup>±</sup> 0.003   | —                        | 0.157 <sup>±</sup> 0.002 | 0.161 <sup>±</sup> 0.002 | 0.159 <sup>±</sup> 0.001 | 0.156             | 0.162             |
| 0.1  | 0.759 <sup>±</sup> 0.03    | 0.728 <sup>±</sup> 0.034 | 0.710 <sup>±</sup> 0.043 | 0.761 <sup>±</sup> 0.023 | 0.728 <sup>±</sup> 0.042 | 0.712             | 0.8               |
| 0.25 | 0.924 <sup>±</sup> 0.055   | 0.950 <sup>±</sup> 0.06  | 0.897 <sup>±</sup> 0.06  | 0.911 <sup>±</sup> 0.036 | 0.923 <sup>±</sup> 0.087 | 0.898             | 0.913             |
| 0.5  | 1.0 <sup>±</sup> 0.07      | 1.02 <sup>±</sup> 0.07   | 1.0 <sup>±</sup> 0.09    | 0.943 <sup>±</sup> 0.058 | 1.04 <sup>±</sup> 0.15   | 0.963             | 0.873             |
| 0.7  | 1.08 <sup>±</sup> 0.09     | 1.02 <sup>±</sup> 0.13   | 1.0 <sup>±</sup> 0.11    | 1.01 <sup>±</sup> 0.07   | 1.0 <sup>±</sup> 0.19    | 0.979             | 0.84              |

a/ Fizykochemiczne warunki układu określone na str. 140.



Rysunek 9. Strumień kondensacji  $\varphi$  w stosunku do granicznej wartości wolnocząsteczkowej  $\varphi_{fm}$  otrzymany w wyniku symulacji Monte Carlo procesu kondensacji DOP w  $N_2$  dla różnych liczb Knudsena  $Kn$  w zależności od wielkości sfery granicznej  $R_s = R + \beta l$ . Linie ciągłe przedstawiają odpowiednie wartości  $\varphi/\varphi_{fm}$  obliczone zgodnie z równaniem Fuchsa - Bradleya /II.15, V.26/.





Rysunek 10. Strumień kondensacji  $\varphi$  w stosunku do granicznej wartości wolnocząsteczkowej  $\varphi_{fm}$  w funkcji liczby Knudsena  $Kn$  otrzymany metodą symulacji Monte Carlo ( $\bar{I}$ ), przewidywany równaniem Fuchsa - Bradleya /II.15, V.26/(— — —), i równaniem /III.39/(————) dla kondensacji DOP w  $N_2$ .

według równania Fuchsa oraz rezultaty symulacji przy największym promieniu sfery granicznej /  $\beta = 3$ /. Natomiast przedstawione na tym Rysunku przewidywania oparte o uzyskany w rozdziale III wynik analityczny, równanie /III.39/, są dla większych liczb Knudsena ( $Kn > 0.25$ ) wyraźnie rozbieżne zarówno w stosunku do numerycznych wyników symulacji, jak również krzywej półempirycznej. Na tej podstawie możemy stwierdzić, że niewłaściwy czynnik liczbowy wyniku analitycznego w granicy wolnocząsteczkowej jest spowodowany przybliżonym charakterem zastosowanej metody rozwiązania równania Boltzmann'a, a nie jest następstwem przyjętych założeń o modelu fizycznym, które były jednakowe dla metody analitycznej i symulacji Monte Carlo. Chociaż porównanie dotyczy modelu sztywnych kul dla wyniku analitycznego i cząsteczek Lennarda - Jonesa dla rezultatów numerycznych, lecz identyczny wniosek można wysunąć na podstawie zestawienia z wynikami symulacji dla modelu sztywnych kul<sup>127/</sup> /por. Tabela 1/. Metoda symulacyjna może być stosowana z powodzeniem w całym zakresie liczb Knudsena. Jednakże przy większych wartościach  $Kn$  maleje prawdopodobieństwo trafienia pojedynczej śledzonej cząsteczki pary w cząstkę aerozolu i w związku z tym rośnie istotnie statystyczny błąd wyniku. W celu otrzymania rezultatu o pożądanej statystycznej dokładności należy zwiększyć liczbę generowanych cząsteczek, co powoduje wydłużenie czasu egzekucji programu. W podobny sposób na błąd rezultatu i szybkość programu wpływa zwiększenie parametru  $\beta$ , który decyduje o długości generowanych trajektorii cząsteczkowych, a więc liczbie zderzeń. Dla przykładu: przy

$Kn = 0,01$  oraz  $\beta = 1$  liczba badanych cząsteczek wynosiła  $I = 2000$ , natomiast przy  $Kn = 0,7$  oraz  $\beta = 3$ ,  $I = 15000$ .

Poprawność proponowanej metody symulacji Monte Carlo jest również potwierdzana pośrednio przez wyniki prac eksperymentalnych<sup>90-92/</sup>, ponieważ wyniki numeryczne są zbieżne ze zweryfikowanym doświadczalnie półempirycznym równaniem Fuchsa - Bradleya. Metoda symulacyjna łączy w sobie pozytywne własności wyniku analitycznego /III.39/, który dostarcza poprawnych wartości efektywnego współczynnika dyfuzji  $D_s$  nawet w środkowym zakresie obszaru przejściowych liczb Knudsena /por. Rys. 10/, oraz możliwości techniki Monte Carlo, która pozwala na bezpośrednie numeryczne obserwowanie trajektorii pojedynczych cząsteczek. Spośród założeń leżących u podstaw metody punktem najbardziej dyskusyjnym jest przyjęcie połówkowo-maxwellowskiego rozkładu prędkości na sferze granicznej. Asymetria rozkładu prędkości cząsteczek jest największa w bezpośredniej bliskości cząstki aerozolu i jest prawdopodobnie odpowiedzialna za różnicę pomiędzy wynikami symulacji dla  $\beta = 1$  a przewidywaniami wzoru Fuchsa - Bradleya i wynikami symulacji dla  $\beta = 3$ . Jednakże można się spodziewać, że to założenie jest wystarczająco dobrze spełnione dla większych  $\beta$ , kiedy początek symulowanej trajektorii cząsteczki pary znajduje się w odległości kilku dróg swobodnych od powierzchni aerozolu. Wynikiem większej liczby zderzeń z cząsteczkami gazu powinno być ustalenie się maxwellowskiego rozkładu prędkości. Z tego względu najbardziej wiarygodne są wyniki dla większych  $\beta$  i starano się wykonać obliczenia dla możliwie najszerszego

zakresu tego parametru. Na przeszkodzie dalszemu zwiększeniu  $\beta$  stała jednak konieczność dostosowania się do możliwości obliczeniowych dostępnych maszyn cyfrowych i racjonalnego ograniczenia czasu egzekucji programu.

## VI. SYMULACJA MONTE CARLO PROCESU BROWNOWSKIEJ KOAGULACJI

### VI.1. Wprowadzenie

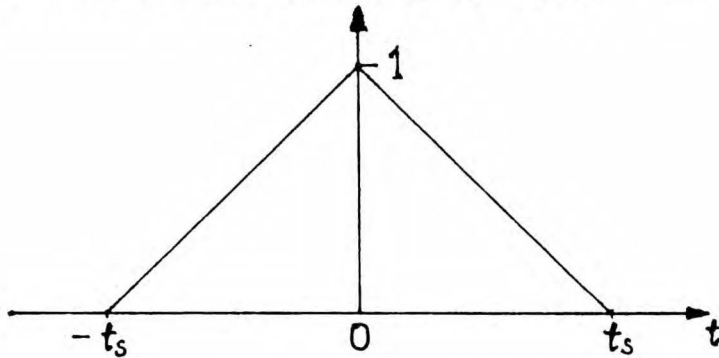
Zaprezentowaną w poprzednim rozdziale metodę Monte Carlo zaadoptujemy obecnie do symulacji procesu koagulacji. Będziemy analizować koagulację kulistych cząstek brownowskich, które zderzają się w wyniku bezładnego ruchu w izotermicznym, obojętnym ośrodku. Zaniedbujemy dalekozasięgowe oddziaływanie cząstek koloidalnych, np. siły elektrostatyczne.

Podstawowa koncepcja metody symulacyjnej pozostaje ta sama jak w przypadku kondensacji, a modyfikacja dotyczy odmiennej, stochastycznej dynamiki cząstek brownowskich. Symulacja procesu koagulacji jest nieco bardziej skomplikowana, ponieważ musi brać pod uwagę względny ruch cząstek, podczas gdy w procesie kondensacji śledzona była pojedyncza cząsteczka pary wokół nieruchomego aerozolu. Przedstawimy zmiany pojawiające się w związku z tym w schemacie symulacji, a następnie wyniki eksperymentu komputerowego koagulacji aerozolu sebacynianu dwuetyloheksylu w azocie w obszarze przejściowych liczb Knudsena<sup>130/</sup>. Parametry fizykochemiczne symulowanego układu są identyczne jak w doświadczeniach przeprowadzonych przez grupę Kerker<sup>109,110/</sup>, co pozwala na bezpośrednie porównanie rezultatów otrzymanych za pomocą obu metod.

### VI.2. Dynamika brownowska

Podstawowym równaniem ruchu cząstek brownowskich jest

uogólnione równanie Langevina /I.42/, które jest ogólniejsze od zwykłego równania Langevina /I.52/, ponieważ uwzględnia skończoną wielkość czasu korelacji  $t_F$  fluktuującej siły  $\underline{F}(t)$ , /I.48/. Symulujemy ruch cząstki brownowskiej zgodnie z równaniem /I.42/ przy założeniu, że fluktuująca siła jest stała w kolejnych krokach o jednakowym czasie trwania  $t_s$ , a jej wartość w danym kroku jest zmienną losową o rozkładzie normalnym. Unormowana funkcja autokorelacji dla wybranego w taki sposób procesu ma kształt trójkąta /Rys. 11/. Znajac



Rysunek 11. Funkcja autokorelacji siły  $\underline{F}(t)$

funkcję autokorelacji dla  $\underline{F}(t)$  można również obliczyć zgodnie z równaniem /I.46/ uogólnioną funkcję oporu

$$s(t) = 2(t_s - |t|)\theta(t_s - |t|)/(t_p t_s^2) \quad /VI.1/$$

$$\theta(\cdot) = 0.5(1 + \text{sgn}(\cdot))$$

W równaniu /VI.1/ wykorzystano zależności /I.47,50/. Czas autokorelacji  $t_F$  fluktuującej siły, wyznaczony bezpośrednio z definicji /I.48/, jest związany z czasem pojedynczego kroku równaniem

$$t_F = 0.5 t_s \quad /VI.2/$$

Przyjmijmy, że w momencie  $t_n = n t_s$  współrzędna x-owa położenia i pędu cząstki brownowskiej wynoszą odpowiednio  $x_n$  i  $p_n$ , a w przedziale czasu  $t_n < t \leq t_{n+1}$  fluktująca siła ma stałą wartość  $F(t) = F_n$ . Wtedy uogólnione równanie Langevina można scałkować /iteracyjnie/ i otrzymać rozwiązanie dla położenia i pędu cząstki podczas  $(n+1)$ -szego kroku /dla uproszczenia rozważamy równanie jednowymiarowe/

$$x(t) = x_n + \left[ p_n(t - t_n) + 0.5(t - t_n)^2 \left( 1 - \frac{t - t_n - t_s}{3t_p} + \dots \right) \bar{\Phi}_n \right] / M$$

/VI.3/

$$p(t) = p_n + (t - t_n) \left( 1 - \frac{3(t - t_n) - 2t_s}{6t_p} + \dots \right) \bar{\Phi}_n$$

/VI.4/

gdzie

$$\bar{\Phi}_n = F_n - p_n/t_p$$

/VI.5/

oraz  $t \in (t_n, t_{n+1}]$ . Równania /VI.3,4/ można również otrzymać rozwiązując uogólnione równanie Langevina metodą transformacji Laplace'a i zachowując jedynie pierwsze wyrazy rozwinięcia dla  $x(t)$ ,  $p(t)$  względem  $t_s/t_p$ . Ze względu na niezależność ruchu analogiczną postać mają rozwiązania dla pozostałych współrzędnych ortogonalnych. Równania /VI.3,4/ tworzą algorytm dla generacji trajektorii cząstki w przestrzeni fazowej. Dążąc do uproszczenia obliczeń numerycznych, w symulacji zakładano na ogół, że cząstki poruszają się po odcinkach prostych łączących początkowy



i końcowy punkt trajektorii dla danego kroku. Otrzymujemy w tym wypadku, np. dla współrzędnej, równanie

$$x(t) = x_n + \left( p_n t_s + 0.5 t_s^2 \Phi_n \right) \frac{t - t_n}{M t_s} \quad /VI.6/$$

Przybliżenie to jest uzasadnione przy założeniu  $t_s \ll t_p$ , ponieważ wtedy z równań /VI.3,4/ wynika, że promień krzywizny trajektorii jest znacznie większy ( $\sim t_p/t_s$ ) w stosunku do długości przemieszczenia w pojedynczym kroku.

Rozkład normalny siły stochastycznej jest jednoznacznie

$$W(F) = (2\pi \langle F^2 \rangle)^{-1/2} \exp(-F^2/2\langle F^2 \rangle) \quad /VI.7/$$

określony przez dyspersję  $\langle F^2 \rangle$ , która zgodnie z równaniami /I.50,47/ oraz /VI.2/ wyraża się następującym wzorem

$$\langle F^2 \rangle = 2MkT/t_p t_s \quad /VI.8/$$

$$= 2(kT)^2/Dt_s \quad /VI.9/$$

W równaniu /VI.9/ wykorzystano klasyczną relację dla współczynnika dyfuzji  $D$  cząstki brownowskiej,  $D = t_p kT/M$ , wynikającą bezpośrednio z równania /I.55/.

Metoda symulacji uogólnionego równania Langevina nazywana została dynamiką brownowską<sup>131/</sup> w nawiązaniu do dynamiki molekularnej, która w ten sam sposób opiera się na równaniach ruchu mechaniki. Jednakże w przeciwieństwie do

determinizmu dynamiki molekularnej z dynamiką brownowską nierozłącznie związany jest element prawdopodobieństwa, ponieważ stanowi ona konkretną realizację procesu stochastycznego /gaussowskiego/.

### VI.3. Metoda symulacji koagulacji

Zasada metody pozostaje taka sama jak w przypadku kondensacji i polega na łączeniu wyrażenia dyfuzyjnego dla stałej koagulacji na zewnątrz pewnej odległości granicznej z rezultatem otrzymanym numerycznie wewnątrz tej odległości. W eksperymencie cyfrowym śledzimy cząstki brownowskie, które zbliżyły się na graniczną odległość symulacyjną  $R_S = R_{12} + \beta g_{12}$  gdzie  $R_{12} = R_1 + R_2$  jest średnicą kolizyjną, a wielkość  $g_{12}$  jest określona równaniami /II.25-27/ i odpowiada w przybliżeniu odcinkowi, o który zmienia się odległość pomiędzy cząstkami w czasie korelacji  $t_p$ . Konieczna jest symulacja obu cząstek, ponieważ ruch względny można odseparować z równań Langevina /lub równania Fokkera - Plancka dla funkcji rozkładu prawdopodobieństwa/ jedynie w przypadku cząstek identycznych. W chwili początkowej cząstki zbliżają się do siebie, co zapewnia następujący warunek

$$(\underline{v}_1 - \underline{v}_2) \cdot (\underline{r}_1 - \underline{r}_2) < 0 \quad /VI.10/$$

Dla wygody położenia początkowe cząstek ustalano w punktach  $\underline{r}_1 = (0, 0, 0)$  i  $\underline{r}_2 = (0, 0, R_S)$ . Problem jest sferycznie symetryczny i względna orientacja cząstek jest nieistotna. Następnie generowano trajektorie cząstek zgodnie z równa-

niami /VI.3,4/ lub /VI.4,6/ aż do momentu, gdy w pewnym kroku spełniony był jeden z warunków:

- odległość pomiędzy cząstkami równa jest średnicy kolizyjnej  $R_{12}$  i cząstki koagulują w wyniku zderzenia;
- cząstki ponownie oddalają się na odległość  $R_s$  i wychodzą poza granicę symulowanej przestrzeni.

Następnie generowano kolejną parę cząstek itd. W zależności od parametrów układu liczba generowanych par dochodziła do  $I = 50\ 000$ .

Obliczając liczbę par cząstek które skoagulowały, uzyskujemy statystyczną ocenę całki wyrażającej szybkość koagulacji /zmianę liczby cząstek/

$$\Delta N = N_{1s}^{(+)} N_{2s}^{(+)} 4\pi R_s^2 \int d\underline{v}_1 d\underline{v}_2 f_1^{(0)} f_2^{(0)} P(\underline{v}_1, \underline{v}_2) |\underline{v}_1 - \underline{v}_2|$$

$$\left\{ \begin{array}{l} |\underline{r}_1 - \underline{r}_2| = R_s \\ (\underline{v}_1 - \underline{v}_2) \cdot (\underline{r}_1 - \underline{r}_2) < 0 \end{array} \right\} \quad \text{/VI.11/}$$

gdzie  $N_{1s}^{(+)}$ ,  $N_{2s}^{(+)}$  oznaczają stężenie cząstek spełniających warunki obszaru całkowania /w klamrach  $\{ \}$  /,

$P(\underline{v}_1, \underline{v}_2)$  jest prawdopodobieństwem koagulacji cząstek o prędkościach początkowych na odległości granicznej  $\underline{v}_1$  i  $\underline{v}_2$ . Podobnie jak w przypadku kondensacji zakładamy, że prędkości te można z wystarczającym przybliżeniem losować z maxwellowskich rozkładów prędkości:  $f_1^{(0)}(\underline{v}_1)$  i  $f_2^{(0)}(\underline{v}_2)$  odpowiednio. Założenie to jest dobrze spełnione, o ile odległość początkowa  $\beta q_{12}$  jest rzędu długości kilku kroków

$(\bar{u}t_s)$  , ponieważ każdy krok daje wkład do relaksacji rozkładu prędkości cząstek do maxwellianu. Przy zwiększeniu odległości pomiędzy cząstkami zmniejsza się ich wzajemne działanie ekranujące /korelacja/ na pewne kierunki prędkości.

Jeżeli  $I$  jest całkowitą liczbą generowanych par cząstek,  $J$  jest liczbą par, które zderzyły się,  $u_z(p)$  jest względną prędkością w odległości granicznej  $p$ -tej zderzającej się pary, to całkę /VI.11/ można wyrazić w postaci zależnej explicite od wielkości wyznaczanych w programie symulacyjnym

$$\Delta N = N_{1s}^{(+)} N_{2s}^{(+)} 4\pi R_s^2 \bar{u}_z \quad /VI.12/$$

gdzie

$$\bar{u}_z = \frac{1}{I} \sum_{p=1}^J u_z(p) \quad /VI.13/$$

$$= \frac{1}{I} \sum_{p=1}^J (v_{z1}(p) - v_{z2}(p)) \quad /VI.14/$$

Nieznane stężenia  $N_{1s}^{(+)} N_{2s}^{(+)}$  należy wyznaczyć metodą łączenia strumieni. Przyjmujemy, że liczba par cząstek zbliżających się z zewnątrz na odległość  $R_s$  określona jest wzorem otrzymanym z rozwiązania równania Fokkera - Plancka metodą momentów Grada<sup>104/</sup>, który przedstawimy w postaci przypominającej równanie Smoluchowskiego /II.17/

$$\Delta N = 4\pi (N_1 N_2 - N_{1s} N_{2s}) R_s D_s \quad /VI.15/$$

gdzie  $N_1, N_2$  oznaczają stężenia cząstek nieskończenie od siebie oddalonych,  $N_{1s}, N_{2s}$  - stężenia cząstek oddalonych o  $R_s$ .  $D_s$  jest efektywnym współczynnikiem względnej dyfuzji, wyznaczonym z równania /II.28/

$$D_s = \sum_{i=1,2} D_i \frac{1 + 0.2 k_{is}}{1 + (0.68 + 0.1\pi) k_{is} + 0.06 k_{is}^2} \quad /VI.16/$$

gdzie

$$k_{is} = 20 D_i / (\pi \bar{v}_i R_s) \quad /VI.17/$$

Zakres stosowalności równania /VI.15/ obejmuje częściowo obszar przejściowy<sup>104/</sup>, co pozwala zmniejszyć początkową odległość symulacji  $R_s$  /a więc liczbę kroków trajektorii/ w stosunku do tej, która mogłaby być stosowana przy wykorzystaniu prostego wzoru dyfuzyjnego, poprawnego jedynie w obszarze continuum. Z drugiej strony, szybkość koagulacji można obliczyć bezpośrednio korzystając z założenia, że w odległości granicznej  $R_s$  cząstki mają maxwellowski rozkład prędkości

$$\begin{aligned} \Delta N &= \Delta N^{(+)} - \Delta N^{(-)} \\ &= 2\pi R_s^2 \bar{u} (N_{1s}^{(+)} N_{2s}^{(+)} - N_{1s}^{(-)} N_{2s}^{(-)}) \end{aligned} \quad /VI.18/$$

gdzie  $N_{1s}^{(-)} N_{2s}^{(-)}$  jest stężeniem par cząstek, które oddalają się od siebie przy przejściu przez odległość graniczną /tzn. spełniają nierówność /VI.10/ z przeciwnym znakiem/,  $\bar{u}$  jest średnią względną prędkością termiczną cząstek.

Nieznane stężenia cząstek należy wyznaczyć, łącząc wyrażenia /VI.11/, /VI.15/ i /VI.18/ w odległości granicznej  $R_s$ . Ponieważ obszar całkowania w równaniu /VI.11/ obejmuje jedynie półprzestrzeń prędkości par cząstek zbliżających się do siebie, pomiędzy stężeniem  $N_{1s}^{(+)} N_{2s}^{(+)}$  i całkowitym stężeniem par cząstek na odległości  $R_s$ ,  $N_{1s} N_{2s}$ , zachodzi związek  $N_{1s} N_{2s} = 2 N_{1s}^{(+)} N_{2s}^{(+)}$ . Korzystając z tej relacji otrzymujemy na podstawie równań /VI.11,15,18/ następujące wyrażenie dla szybkości zmniejszania liczby cząstek, czyli szybkości koagulacji

$$\Delta N = 4\pi N_1 N_2 R_s D_s \left[ 1 + \frac{4D_s}{R_s \bar{u}} \left( \frac{\bar{u}}{2\bar{u}_z} - 1 \right) \right]^{-1} \quad /VI.19/$$

Z równania koagulacji /II.7/ przy punktowym rozkładzie wielkości cząstek ( $R = R_1$  lub  $R_2$ ) wynika następująca zależność dla szybkości zmniejszania się liczby cząstek

$$\Delta N = N_1 N_2 K(R_1, R_2) \quad /VI.20/$$

Z równań /VI.19,20/ otrzymujemy wyrażenie dla stałej koagulacji

$$K(R_1, R_2) = 4\pi R_s D_s \left[ 1 + \frac{4D_s}{R_s \bar{u}} \left( \frac{\bar{u}}{2\bar{u}_z} - 1 \right) \right]^{-1} \quad /VI.21/$$

Wzór /VI.21/ ma postać podobną do równania /V.5/ stosowanego w przypadku kondensacji, ze zmianami, które są konsekwencją



uwzględnienia relatywnego ruchu cząstek w koagulacji.

Tekst źródłowy programu komputerowego, napisanego w języku Fortran, realizującego symulację Monte Carlo procesu koagulacji jest przedstawiony w Załączniku na końcu pracy.

#### VI.4. Wyniki symulacji procesu koagulacji

Przeprowadzono eksperyment komputerowy dla koagulacji cząstek aerozolu sebacynianu dwu /2-etylheksylu/ o jednakowych rozmiarach zawieszonych w azocie. Układ ten był szeroko badany doświadczalnie przez Chatterjee i in.<sup>109/</sup> a później przez Wagnera i Kerker<sup>110/</sup> w obszarze continuum i przejściowych liczb Knudsen. Warunki fizykochemiczne eksperymentu komputerowego ustalone zgodnie z danymi z powyższych prac<sup>109,110/</sup>:

$$\text{dla } Kn = 0,83$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$\eta_{N_2} = 1.974 \cdot 10^{-4} \text{ P}$$

$$R_{12} = 4.56 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$\text{dla } Kn = 4.26, 6.1$$

$$T = 305 \text{ K}$$

$$\eta_{N_2} = 1.992 \cdot 10^{-4} \text{ P}$$

$$R_{12} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$\eta_{N_2}$  oznacza współczynnik lepkości azotu, istotny dla obliczenia współczynnika dyfuzji cząstek. Przeprowadzono serie eksperymentów komputerowych dla parametru odległości

$\beta = 4, 8, 12, 16, 20$ . W większości obliczeń przybliżono krzywoliniowe trajektorie cząstek za pomocą linii łamanej,



określonej równaniem /VI.6/, łączącej punkty początkowe i końcowe kolejnych kroków. W celu sprawdzenia, do jakiego stopnia przybliżenie to jest poprawne, przeprowadzono również obliczenia dla  $\beta = 8$ , w których trajektorie były generowane zgodnie z dokładnym równaniem /VI.3/. We wszystkich symulacjach stosowano poprawkę Phillipsa /II.21/ dla zależności współczynnika dyfuzji od liczby Knudsen, przyjmując  $\alpha_g = 1$ . Czas trwania pojedynczego kroku określono jako  $t_s = 0,15 t_p$ , co pozwala na zaniechanie wyrazów rzędu  $(t_s/t_p)^3$  i wyższych, pominiętych w równaniach /VI.3,4/ i /VI.6/. Symulacje przeprowadzono na komputerze CDC Cyber 73. Wyniki są przedstawione w Tabeli 2 w postaci względnej stałej koagulacji w stosunku do granicznej wartości dla obszaru continuum,  $K_s$ , przewidywanej równaniem Smoluchowskiego /II.17/. Błędy statystyczne rezultatów symulacji oceniono omówioną poprzednio metodą  $3\sigma$ . Liczba par cząstek, które trzeba wygenerować, ażeby zmniejszyć błąd statystyczny do rozsądnej wielkości, zależy od początkowej odległości pomiędzy cząstkami ( $\beta$ ) i wynosi od  $I = 5\ 000$  dla  $\beta = 4$  aż do  $I = 50\ 000$  dla największych  $\beta$ . Odpowiednio do tego czas egzekucji programu rośnie od kilku minut do ok. pół godziny. Jest to również konsekwencją zwiększania się liczby kroków dla większych  $\beta$ . Dla porównania przytoczono w Tabeli 2 eksperymentalnie uzyskane wartości względnej stałej koagulacji<sup>109,110/</sup> oraz przewidywania teoretyczne oparte na wzorze Fuchsa /II.24/ i równaniu /II.28/, otrzymanym przez rozwiązanie równania Fokkera - Plancka

Tabela 2

Względna stała koagulacji  $K/K_s$  otrzymana metodą symulacji Monte Carlo, doświadczalnie <sup>109,110/</sup> oraz przewidywana równaniami Fuchsa /II.24/ i Sitarskiego-Seinfelda /II.28/ dla koagulacji aerozolu sebacynianu dwuetyloheksylu /DEHS/ w azocie <sup>a/</sup>.

| $K_n$ | symulacja       |                 |                  |                 |                 |                 | równ. /II.24/ | równ. /II.28/ | doświad-<br>czenie |
|-------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|--------------------|
|       | $\beta = 4^b/$  | $8^b/$          | $12^b/$          | $16^b/$         | $20^b/$         | $8^c/$          |               |               |                    |
| 0.83  | $2.91 \pm 0.05$ | $2.96 \pm 0.1$  | $2.97 \pm 0.12$  | $2.98 \pm 0.18$ | $2.96 \pm 0.19$ | $2.95 \pm 0.12$ | 2.99          | 2.91          | $2.78 \pm 0.29$    |
| 4.26  | $10.16 \pm 0.8$ | $9.74 \pm 0.75$ | $10.07 \pm 0.95$ | $9.50 \pm 1.0$  |                 | $9.50 \pm 1.0$  | 10.0          | 9.14          | $11.03 \pm 1.1$    |
| 6.10  | $12.42 \pm 1.3$ | $12.33 \pm 1.8$ | $12.48 \pm 1.7$  | $12.80 \pm 1.6$ |                 | $11.9 \pm 1.6$  | 12.42         | 11.12         | $14.4 \pm 1.4$     |

a/ Fizykochemiczne warunki układu określone na str. 157. Współczynnik dyfuzji z poprawką Phillipsa /II.21/ dla poślizgu.

b/ Trajektorie cząstek obliczane wg równania /VI.6/.

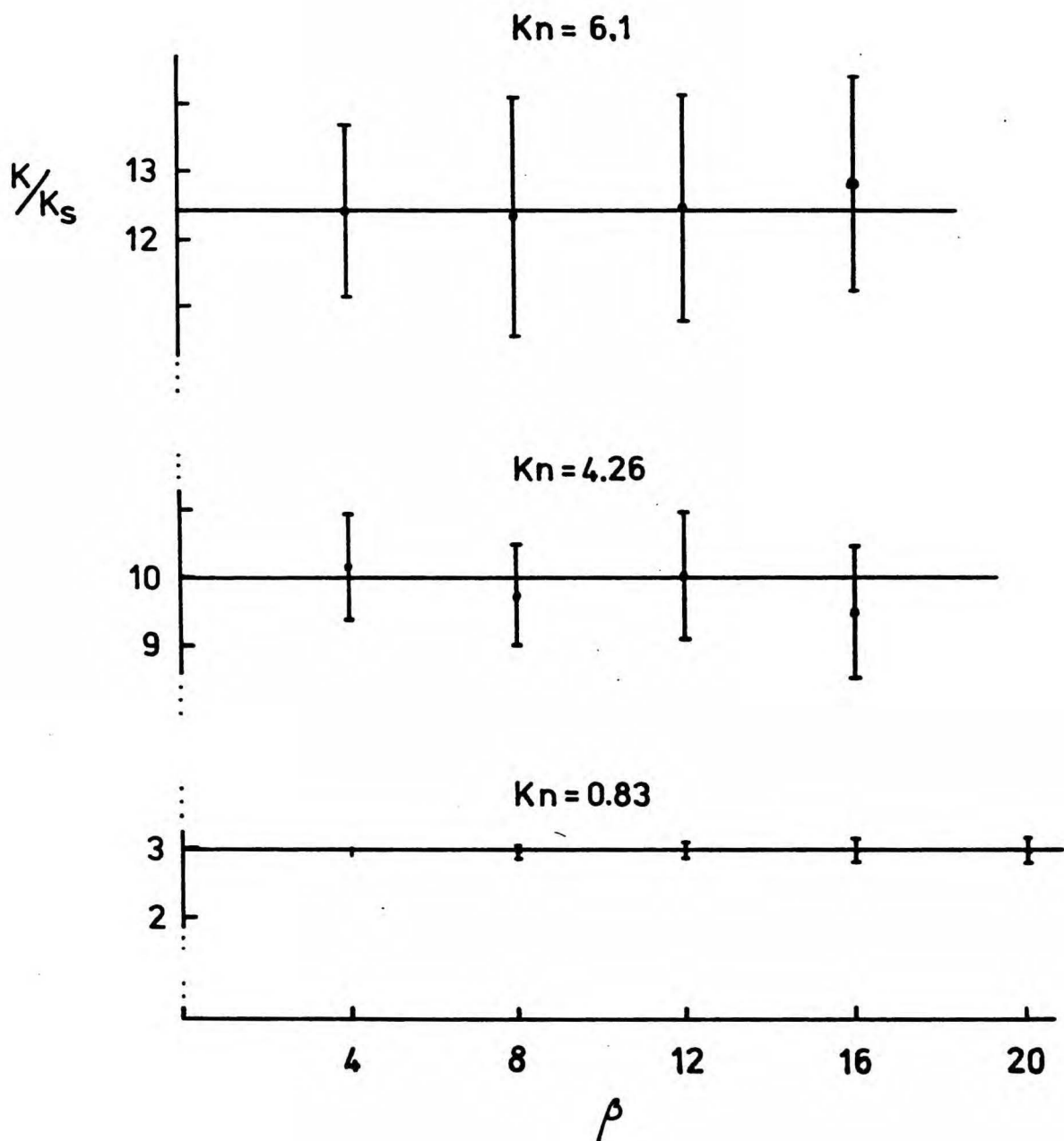
c/ Trajektorie cząstek obliczane wg równania /VI.3/.

metodą momentów Grada<sup>104/</sup>.

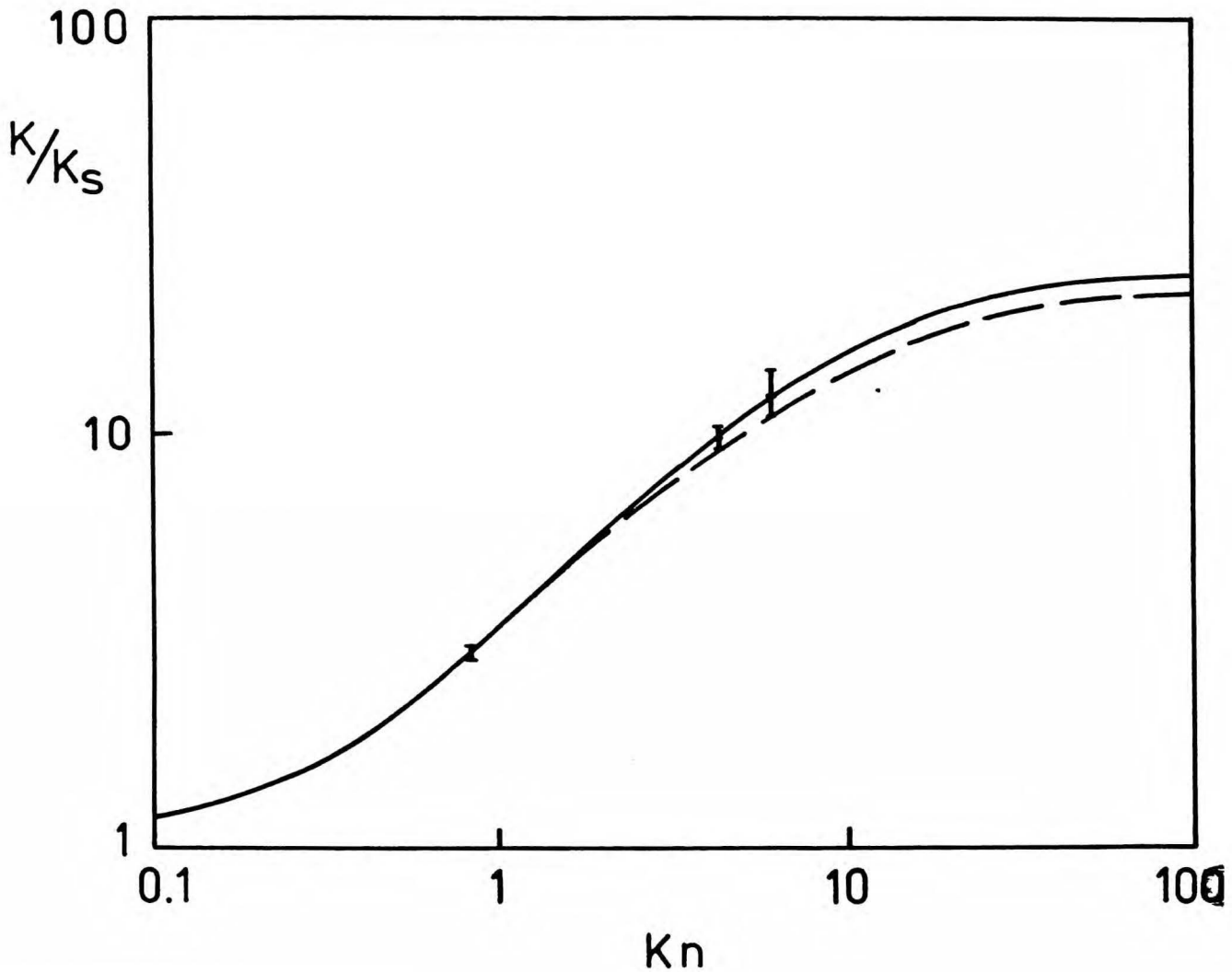
Porównując odpowiednie wyniki symulacji w Tabeli 2, można stwierdzić, że przybliżenie krzywoliniowych torów cząstek liniami łamanymi nie zniekształca w zauważalnym stopniu końcowych rezultatów numerycznych dla stałej koagulacji.

#### VI.5. Dyskusja otrzymanych wyników

Rysunek 12 przedstawia wyniki symulacji w funkcji parametru wielkości odległości granicznej,  $\beta$ , i z odniesieniem do wartości przewidywanych półempirycznym równaniem Fuchsa /II.24/ z poprawką Phillipsa /II.21/ dla współczynnika dyfuzji. Błędy statystyczne rezultatów symulacji zwiększają się wraz ze wzrostem  $\beta$ , ponieważ maleje prawdopodobieństwo zderzenia pojedynczej pary cząstek. Zmusza to do generowania większej liczby par cząstek, co wydłuża czas egzekucji programu. Rysunek 13 przedstawia wyniki symulacji przy największych  $\beta$  /ostatnie punkty z serii na Rys. 12/ oraz wykresy zależności względnej stałej koagulacji  $K/K_5$  w funkcji liczby Knudsena zgodnie z wzorem Fuchsa /II.24/ i rozwiązaniem równania Fokkera - Plancka metodą Grada /II.28/ z wykorzystaniem czynnika korekcyjnego Phillipsa. Przyjęto, że współczynnik efektywności koalescencji jest równy jedności. Wyniki symulacji zgadzają się z przewidywaniami równania Fuchsa, nawet w tych przypadkach, gdy błąd statystyczny wyniku numerycznego jest dość istotny. Zgodność z rezultatami eksperymentalnymi<sup>109,110/</sup> jest



Rysunek 12. Stała koagulacji  $K$  w stosunku do wyniku Smoluchowskiego  $K_s$  otrzymana metodą symulacji Monte Carlo procesu koagulacji cząstek DEHS o jednakowym promieniu w  $N_2$  dla różnych liczb Knudsena  $Kn$  w zależności od wielkości odległości granicznej  $R_s = R_{12} + \beta g_{12}$ . Linie ciągłe przedstawiają odpowiednie wartości  $K/K_s$  obliczone zgodnie z równaniem Fuchsa /II.24/.



Rysunek 13. Stała koagulacji  $K$  w stosunku do wyniku Smoluchowskiego  $K_S$  w funkcji liczby Knudsena  $Kn$  otrzymana metodą symulacji Monte Carlo (I) oraz obliczona zgodnie z równaniem Fuchsa /II.24/ (—) i równaniem Sitarzkiego - Seinfelda /II.28/ (— — —) dla koagulacji cząstek DEHS o jednakowym promieniu w  $N_2$ .

całkiem zadowalająca, chociaż Wagner i Kerker<sup>110/</sup> zauważyli, że wyniki ich doświadczeń przewyższają przewidywania równania Fuchsa o kilka procent dla większych liczb Knudsenów. Eksperyment komputerowy nie potwierdza wyraźnie takiej tendencji, ale różnice mogą być spowodowane oddziaływaniem pomiędzy cząstkami, które zostało zaniedbane w symulacji, a które jest bardziej istotne dla większych  $Kn$ . Z drugiej strony należy zauważyć, że wszelkie błędne oceny doświadczalnych danych koagulacji, wynikające z nieuwzględnienia zmiany liczby cząstek na skutek innych przyczyn /np. depozycji na ściankach układu eksperymentalnego/, prowadzą do zawyżonej wartości stałej koagulacji. Dokładniejsze porównanie pomiędzy wynikami symulacji i doświadczalnymi dla większych  $Kn$  jest utrudnione, ponieważ błąd obu metod w tym obszarze zwiększa się.

W przeciwieństwie do dostępnych wyników teoretycznych przedstawiona metoda symulacji Monte Carlo procesu koagulacji może być stosowana w całym zakresie liczb Knudsenów /gdzie zawodzi w obszarze wolnocząsteczkowym równanie Sitarskiego - Seifelda /II.28//, jak również dla cząstek o różnych rozmiarach /gdzie nie stosuje się równanie Sahniego /II.31//. Ostatnia możliwość jest szczególnie interesująca ze względu na trudności bezpośrednich badań doświadczalnych takich układów. Uwzględnienie w symulacji oddziaływań sił zewnętrznych wymaga wprowadzenia jedynie niewielkich zmian do dynamiki brownowskiej cząstek. Bez większych trudności można również uwzględnić fakt, że współczynnik efektywności koalescencji jest mniejszy od jedności lub nawet że jest

funkcją energii względnej zderzających się cząstek. Pewne wątpliwości może budzić wykorzystywane przy wyprowadzaniu podstawowego równania /VI.19/ założenie, że początkowy rozkład prędkości cząstek /znajdujących się w odległości granicznej  $R_S$  / jest maxwellowski. Jednakże można oczekiwać, że założenie to jest dość dobrze spełnione dla większych  $\beta$ , gdy początkowa odległość pomiędzy cząstkami jest wystarczająco duża dla zaniedbania asymetrii rozkładu prędkości.

Dynamika brownowska, wykorzystana do modelowania ruchu cząstek aerozolu, wymaga jedynie założenia  $(m/M) \ll 1$ , nie narzuca natomiast żadnych warunków na gęstość ośrodka i może być z równym powodzeniem stosowana w przypadku gazów jak i cieczy. Pozwala to na zastosowanie metody symulacji Monte Carlo, wypracowanej dla badania procesu koagulacji aerozoli, do analizy formalnie podobnych problemów w innych dziedzinach. Takim zagadnieniem jest np. kinetyka kontrolowanych dyfuzyjnie reakcji w cieczach, dla której zaadoptowano już teorię koagulacji aerozoli opartą na rozwiązaniu równania Fokkera - Plancka metodą Grada<sup>132/</sup>.



## Zestawienie wyników pracy

Dla realizacji sformułowanego w części I celu pracy badano kinetykę kondensacji i koagulacji metodami analitycznymi i numerycznymi. Przypomnijmy poniżej najważniejsze wyniki niniejszej pracy.

1. Kinetyczne równanie Boltzmanna dla funkcji dystrybucyjnej cząsteczek pary kondensującej na pojedynczej, sferycznej cząstce aerozolu rozwiązano analitycznie metodą momentów Grada dla modelu cząsteczkowego sztywnych kul. Przy założeniu, że stężenie pary jest niewielkie w stosunku do obojętnego gazu, analizowano osobno dwa przypadki: kondensację zachodzącą w izotermicznej, równowagowej kąpieli gazowej, a następnie -uwzględniając ciepło wydzielane podczas kondensacji - w nieizotermicznym ośrodku gazowym.

W przypadku izotermicznym równanie Boltzmanna przekształca się w prostsze równanie Boltzmanna - Lorentza. Na podstawie rozwiązania tego równania uzyskano wyrażenie dla całkowitego strumienia kondensujących cząsteczek pary w jednoskładnikowym gazie obojętnym, równanie /III.39/, a także gazie wieloskładnikowym, równanie /III.57/. Przewidywania tej teorii są zgodne z istniejącymi wynikami eksperymentalnymi oraz z półempirycznym równaniem, otrzymanym metodą tzw. łączenia strumieni, w zakresie continuum i przejściowych liczb Knudsen. W granicy continuum wyznaczono współczynnik dyfuzji cząsteczek pary, który jest zgodny w pierwszym przybliżeniu z wynikiem

uzyskiwanym w pierwszym przybliżeniu metodą Chapmana - Enskoga. Jednakże w granicy wolnocząsteczkowej uzyskujemy z równań /III.39/ i /III.57/ wyrażenia, które różnią się od poprawnego wyniku wolnocząsteczkowego o czynnik liczbowy  $2/3$ .

W przypadku kondensacji w ośrodku nieizotermicznym rozwiązano układ równań Boltzmann dla funkcji rozkładu prędkości jednoskładnikowego gazu obojętnego i kondensującej pary. W oparciu o to rozwiązanie uzyskano równanie dla całkowitego strumienia kondensujących cząsteczek w nieizotermicznym ośrodku gazowym, równanie /IV.74/. W granicy continuum przy zaniedbaniu efektu cieplnego otrzymane wyrażenie przechodzi w klasyczny rezultat dyfuzyjny, ze współczynnikiem dyfuzji dokładnie równym drugiemu przybliżeniu metody Chapmana - Enskoga. W obszarze wolnocząsteczkowym natomiast równanie /IV.74/ wykazuje niewłaściwą asymptotyczną zależność od liczby Knudsen a i jest niepoprawne.

2. Opracowano metodę symulacji Monte Carlo procesu kondensacji i brownowskiej koagulacji, komplementarną w stosunku do rozwiązań analitycznych i stanowiącą ich istotne uzupełnienie w zakresie /około/ wolnocząsteczkowym, gdzie równania /III.39/ i /IV.74/ zachowują się niewłaściwie.

Przeprowadzono eksperyment komputerowy kondensacji cząsteczek ftalanu dwuoktylu w izotermicznej atmosferze  $N_2$ , zakładając, że cząsteczki oddziałują potencjałem Lennarda - Jonesa. Wyniki symulacji są zgodne z rezulta-

tami rzeczywistych doświadczeń wykonanych dla tego układu oraz z przewidywaniami opartymi o półempiryczny wzór metody łączenia strumieni - również w zakresie wolnocząsteczkowym /Tabela 1/.

Podobną metodę zastosowano do symulacji procesu brownowskiej koagulacji kulistych cząstek aerozolowych przy braku długozasięgowych oddziaływań pomiędzy nimi. Wyniki symulacji koagulacji cząstek sebacynianu dwuetyloheksylu w  $N_2$  są zgodne z dokładnymi danymi eksperymentalnymi dla tego układu, uzyskanymi przez Kerkera i in., oraz z przewidywaniami opartymi o półempiryczne równanie, wyprowadzane na zasadzie łączenia strumieni /Tabela 2 /.

DODATEK: Obliczenie całek kolizyjnych

Występujące w równaniach momentów całki kolizyjne mają następującą postać

$$I_{\alpha 1 i}^{(n)} = \int d\sigma_{1\alpha} d\underline{v}_1 d\underline{v}_\alpha u_{1\alpha} f_1(\underline{v}_1) f_\alpha(\underline{v}_\alpha) \times [H_i^{(n)}(\underline{v}'_\alpha) - H_i^{(n)}(\underline{v}_\alpha)] \quad /D.1/$$

gdzie  $\alpha$  jest indeksem wskazującym rodzaj składnika: 0 dla pary i 1 dla gazu obojętnego. Konsekwentnie

$$\underline{v}_\alpha = \begin{cases} \underline{v} & , \alpha = 0 \\ \underline{\tilde{v}}_1 & , \alpha = 1 \end{cases} \quad /D.2/$$

$$f_\alpha(\underline{v}_\alpha) = \begin{cases} f^{(0)}(v) \left[ 1 + \frac{m_{jk} v_k}{2n kT} \left( 7 - \frac{m v^2}{kT} \right) - \frac{m p_{kl} v_k v_l}{2n (kT)^2} - \frac{m q_{jk} v_k}{n (kT)^2} \left( 1 - \frac{m v^2}{5kT} \right) \right] & , \alpha = 0 \\ f_1^{(0)}(\tilde{v}_1) \left[ 1 - \frac{m_1 p_{1kl} \tilde{v}_{1k} \tilde{v}_{1l}}{2n_1 (kT)^2} - \frac{m_1 q_{1jk} \tilde{v}_{1k}}{n_1 (kT)^2} \left( 1 - \frac{m_1 \tilde{v}_1^2}{5kT} \right) \right] & , \alpha = 1 \end{cases} \quad /D.3/$$

Używamy następujących wielomianów prędkości

$$H_i^{(1)}(\underline{v}_\alpha) = m_\alpha v_{\alpha i} \quad /D.4/$$

$$H_{ij}^{(2)}(\underline{v}_\alpha) = m_\alpha v_{\alpha i} v_{\alpha j} \quad /D.5/$$

$$H_i^{(3)}(\underline{v}_\alpha) = \frac{1}{2} m_\alpha v_\alpha^2 v_{\alpha i} \quad /D.6/$$

Obliczymy bardziej ogólną całkę kolizyjną dla różnych składników /tzn. pary i gazu obojętnego/,  $I_{01\underline{i}}^{(n)}$ , z której otrzymamy następnie całkę dla jednakowych składników jako przypadek szczególny.

Przyjmujemy, że cząsteczki pary i obojętnego gazu można traktować jako sztywne kule o średnicach  $\sigma$  i  $\sigma_1$  odpowiednio. Dla tego modelu mamy następującą zależność liniowego parametru zderzenia  $b$  od kąta biegunowego  $\theta$  /por. Rys. 3/

$$b = \sigma_{01} \sin \theta \quad /D.7/$$

gdzie  $\sigma_{01} = (\sigma + \sigma_1)/2$  jest średnicą kolizyjną w zderzeniach para - gaz. Różniczkę przekroju czynnego wyrażamy w postaci zależnej od zmiennych  $\theta$  i  $\gamma$  /Rys. 3/

$$d\sigma = \sigma_{01}^2 d\gamma d\theta \sin \theta \cos \theta \quad /D.8/$$

Całki kolizyjne przyjmują postać

$$I_{01\underline{i}}^{(n)} = \sigma_{01}^2 \int_0^{2\pi} d\gamma \int_{\pi}^{\pi/2} d\theta \sin \theta \cos \theta \int_{\mathbb{R}^3} d\underline{v}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\underline{v} f_1(\underline{v}_1) f(\underline{v}) \times \left[ H_{\underline{i}}^{(n)}(\underline{v}') - H_{\underline{i}}^{(n)}(\underline{v}) \right] \quad /D.9/$$

W równaniu /D.9/ przejdziemy od zmiennych  $\underline{v}$ ,  $\underline{v}_1$  do zmiennych układu środka masy  $\underline{u}$ ,  $\underline{w}$

$$\underline{u} = \underline{v}_1 - \underline{v} \quad /D.10/$$

$$\underline{w} = \frac{m\underline{v} + m_1\underline{v}_1}{m + m_1} \quad /D.11/$$

Po odwróceniu zależności /D.10,11/ otrzymujemy

$$\underline{v} = -\frac{\mu}{m} \underline{u} + \underline{w} \quad /D.12/$$

$$\underline{v}_1 = \frac{\mu}{m_1} \underline{u} + \underline{w} \quad /D.13/$$

Ponieważ jacobian przekształcenia jest jeden zachodzą również związki

$$d\underline{v} d\underline{v}_1 = d\underline{u} d\underline{w} \quad /D.14/$$

oraz

$$m v^2 + m_1 v_1^2 = \mu u^2 + M w^2 \quad /D.15/$$

gdzie  $\mu = m m_1 / (m + m_1)$  jest masą zredukowaną oraz  $M = (m + m_1)$ . Wyrażenia wielomienne występujące w nawiasach [...] całek /D.9/ obliczamy korzystając z zależności /III.3,9/ dla prędkości  $\underline{v}'$ ,  $\underline{v}'_1$  po zderzeniu. Na podstawie /D.4-6/ otrzymujemy kolejno

$$H_i^{(1)}(\underline{v}') - H_i^{(1)}(\underline{v}) = 2\mu (\underline{e} \cdot \underline{u}) e_i \quad /D.16/$$

$$H_{ij}^{(2)}(\underline{v}') - H_{ij}^{(2)}(\underline{v}) = -\frac{2\mu^2}{m} (\underline{e} \cdot \underline{u}) (e_i u_j + e_j u_i) \\ + 2\mu (\underline{e} \cdot \underline{u}) (e_i w_j + e_j w_i) + \frac{4\mu^2}{m} (\underline{e} \cdot \underline{u})^2 e_i e_j \quad /D.17/$$

$$H_i^{(3)}(\underline{v}') - H_i^{(3)}(\underline{v}) = 2\mu(\underline{e} \cdot \underline{w})(\underline{e} \cdot \underline{u})\left(\frac{-\mu}{m}u_i + w_i\right) + \frac{4\mu^2}{m}(\underline{e} \cdot \underline{w})(\underline{e} \cdot \underline{u})^2 e_i + \mu(\underline{e} \cdot \underline{u})\left(\frac{\mu}{m}\underline{u} - \underline{w}\right)^2 e_i \quad /D.18/$$

Układ współrzędnych zorientujemy w sposób przedstawiony na Rys. 3, kierując jedną z osi, np.  $x_1$ , zgodnie z początkową prędkością względną  $\underline{u}$ . W tym układzie wektor  $\underline{e}$  ma współrzędne  $\underline{e} = (\cos \Theta, \sin \Theta \cos \gamma, \sin \Theta \sin \gamma)$ . Całkujemy względem kąta azymutalnego  $\gamma$  po powierzchni przekroju czynnego korzystając z zależności

$$\underline{e} \cdot \underline{u} = u \cos \Theta \quad /D.19/$$

$$u \int_0^{2\pi} d\gamma e_i = 2\pi u_i \cos \Theta \quad /D.20/$$

$$u^2 \int_0^{2\pi} d\gamma e_i e_j = u^2 \pi \sin^2 \Theta \delta_{ij} + \pi (3 \cos^2 \Theta - 1) u_i u_j \quad /D.21/$$

Otrzymujemy w wyniku

$$\int_0^{2\pi} d\gamma [\dots]_i^{(1)} = 4\mu \pi u_i \cos \Theta \quad /D.22/$$

$$\int_0^{2\pi} d\gamma [\dots]_{ij}^{(2)} = \frac{\pi \mu^2}{m} \sin^2 \Theta \cos^2 \Theta (u^2 \delta_{ij} - 3u_i u_j) + 4\pi \mu \cos^2 \Theta (u_i w_j + u_j w_i) \quad /D.23/$$



$$\int_0^{2\pi} d\gamma [\dots]_i^{(3)} = 4\pi\mu \cos^2\theta (\underline{u} \cdot \underline{w}) \left( -\frac{\mu}{m} u_i + w_i \right) \\ + \frac{4\pi\mu^2}{m} u^2 \cos^2\theta \sin^2\theta w_i + \frac{4\pi\mu^2}{m} \cos^2\theta (3\cos^2\theta - 1) (\underline{u} \cdot \underline{w}) u_i \\ + 2\pi\mu \cos^2\theta \left( \frac{\mu}{m} \underline{u} - \underline{w} \right)^2 u_i$$

/D.24/

Podstawiając /D.22-24/ do /D.9/ po całkowaniu względem  $\theta$  otrzymujemy

$$I_{01i}^{(1)} = \sigma_{01}^2 \int_{\mathbb{R}^3} d\underline{u} \int_{\mathbb{R}^3} d\underline{w} u f(\underline{u}, \underline{w}) f_1(\underline{u}, \underline{w}) \left[ -\frac{4\pi\mu}{3} u_i \right] \quad /D.25/$$

$$I_{01ij}^{(2)} = \sigma_{01}^2 \int_{\mathbb{R}^3} d\underline{u} \int_{\mathbb{R}^3} d\underline{w} u f(\underline{u}, \underline{w}) f_1(\underline{u}, \underline{w}) \\ \cdot \left[ \frac{\pi\mu^2}{12m} (u^2 \delta_{ij} - 3u_i u_j) - \frac{4\pi\mu}{3} (u_i w_j + u_j w_i) \right] \quad /D.26/$$

$$I_{01i}^{(3)} = \sigma_{01}^2 \int_{\mathbb{R}^3} d\underline{u} \int_{\mathbb{R}^3} d\underline{w} u f(\underline{u}, \underline{w}) f_1(\underline{u}, \underline{w}) \left[ \pi\mu (\underline{u} \cdot \underline{w}) w_i \right. \\ \left. + \frac{\pi\mu^2}{3m} u^2 w_i + \frac{\pi\mu^3}{2m^2} u^2 u_i + \frac{\pi\mu^2}{m} (\underline{u} \cdot \underline{w}) u_i + \frac{\pi\mu}{2} w^2 u_i \right] \quad /D.27/$$

Po przejściu do bezwymiarowych zmiennych

$$\underline{u} \leftarrow \underline{u} \left( \frac{kT}{\mu} \right)^{1/2} \quad /D.28/$$

$$\underline{w} \leftarrow \underline{w} \left( \frac{kT}{M} \right)^{1/2} \quad /D.29/$$

wykorzystując postać funkcji rozkładu prędkości /D.3/, możemy zapisać całki kolizyjne następująco

$$I_{0i}^{(n)} = C^{(n)} \int_{\mathbb{R}^3} d\underline{u} \int_{\mathbb{R}^3} d\underline{w} u \exp[-(u^2 + w^2)] \cdot W(\underline{u}, \underline{w}) W_1(\underline{u}, \underline{w}) [\dots]_{\underline{i}}^{(n)} \quad /D.30/$$

gdzie  $W, W_1$  są wielomianami zmiennych  $\underline{u}$  i  $\underline{w}$  ze współczynnikami zależnymi od zmiennych i strumieni termodynamicznych,  $n, n_1, T, j$  itd...,  $C^{(n)}$  są stałymi. Do całki dają wkład tylko te wyraży, których własności tensorowe są określone wskaźnikiem  $\underline{i}$ . Eliminując nieistotne składniki, możemy całki kolizyjne przedstawić symbolicznie w postaci

$$I_{0i}^{(n)} = C^{(n)} \int_{\mathbb{R}^3} d\underline{u} \int_{\mathbb{R}^3} d\underline{w} u \exp[-(u^2 + w^2)] \left( ,j_i' + ,q_i' + ,q_{ii}' + ,j_k p_{iki}' + ,q_k p_{iki}' + ,q_{kk} p_{kii}' \right) \quad /D.31/$$

$$n = 1, 3$$

$$I_{01ij}^{(2)} = C^{(2)} \int_{\mathbb{R}^3} d\underline{u} \int_{\mathbb{R}^3} d\underline{w} u \exp[-(u^2 + w^2)] \left( , P_{ij}' + \right. \\ \left. + , P_{ij}' + , j_i q_{ij}' + , q_i q_{ij}' + , P_{ik} P_{kj}' \right) \quad /D.32/$$

gdzie np.  $, j_i'$  oznacza składnik iloczynu wielomianowego  $W W_1[\dots]$ , którego współczynnik jest proporcjonalny do  $j_i$ , analogicznie dla pozostałych wyrazów. Całki /D.31, 32/ obliczamy korzystając z następujących zależności

$$\int_{\mathbb{R}^3} d\underline{x} \underbrace{x_i x_j \dots x_n}_{\text{nieparzysta liczba czynników}} f(|\underline{x}|) = 0 \quad /D.33/$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} d\underline{x} x_i x_j f(|\underline{x}|) = (3!!)^{-1} \delta_{ij} \int_{\mathbb{R}^3} d\underline{x} x^2 f(|\underline{x}|) \quad /D.34/$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} d\underline{x} x_i x_j x_k x_l f(|\underline{x}|) = (5!!)^{-1} (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \\ + \int_{\mathbb{R}^3} d\underline{x} x^4 f(|\underline{x}|) \quad /D.35/$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} d\underline{x} x_i x_j x_k x_l x_m x_n f(|\underline{x}|) =$$

$$\begin{aligned} & (7!!)^{-1} \left( \delta_{ij} \delta_{kl} \delta_{mn} + \delta_{ij} \delta_{km} \delta_{ln} + \delta_{ij} \delta_{kn} \delta_{lm} \right. \\ & + \delta_{ik} \delta_{jl} \delta_{mn} + \delta_{ik} \delta_{jm} \delta_{ln} + \delta_{ik} \delta_{jn} \delta_{lm} \\ & + \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{mn} + \delta_{il} \delta_{jm} \delta_{kn} + \delta_{il} \delta_{jn} \delta_{km} \\ & + \delta_{im} \delta_{jk} \delta_{ln} + \delta_{im} \delta_{jl} \delta_{kn} + \delta_{im} \delta_{jn} \delta_{lk} \\ & \left. + \delta_{in} \delta_{jk} \delta_{lm} + \delta_{in} \delta_{jl} \delta_{km} + \delta_{in} \delta_{jm} \delta_{kl} \right) \\ & \int d\underline{x} x^6 f(|\underline{x}|) \end{aligned}$$

/D.36/

Przytoczymy wyniki końcowe

$$\begin{aligned} I_{01i}^{(1)} = & - \frac{16l^{-1} n k T}{3\pi(1+z)^2} \left\{ (1+2z) \frac{j_i}{n \bar{v}} \right. \\ & \frac{2}{5} \left( \frac{q_i}{n k T \bar{v}} - \frac{q_{1i}}{n_1 k T \bar{v}_1} z^{3/2} \right) - \frac{z(3+2z)}{5(1+z)} \frac{j_k}{n \bar{v}} \frac{p_{1ki}}{n_1 k T} \\ & \left. \frac{2z}{25(1+z)} \left( \frac{p_{1ik}}{n_1 k T} \frac{q_k}{n k T \bar{v}} - \frac{p_{ik}}{n k T} \frac{q_{1k}}{n_1 k T \bar{v}_1} z^{3/2} \right) \right\} \end{aligned}$$

/D.37/

$$\begin{aligned}
 I_{01ij}^{(2)} = & \frac{4z\ell^{-1}nkT\bar{v}}{5(1+z)^2} \left\{ \frac{2(3+5z)}{3z} \frac{p_{ij}}{nkT} - \frac{4p_{1ij}}{3n_1kT} \right. \\
 & + \frac{-9+13z+10z^2}{15(1+z)^2} \frac{m_{ji}q_{1j}}{nn_1(kT)^2} + \frac{2-6z}{25(1+z)^2} \frac{mq_iq_{1j}}{nn_1(kT)^3} \\
 & - \frac{4+2z}{5(1+z)^2} \frac{m_{jk}q_{1k}}{nn_1(kT)^2} \delta_{ij} + \frac{8-4z}{75(1+z)^2} \frac{mq_kq_{1k}}{nn_1(kT)^3} \delta_{ij} \\
 & \left. + \frac{2-14z}{21(1+z)} \frac{p_{ik}p_{1kj}}{nn_1(kT)^2} + \frac{4}{21(1+z)} \frac{p_{kk}p_{1kk}}{nn_1(kT)^2} \delta_{ij} \right\}
 \end{aligned}$$

/D. 38/

$$\begin{aligned}
 I_{01i}^{(3)} = & \frac{16\ell^{-1}n(kT)^2}{\pi(1+z)^3 m} \left\{ \frac{6-z+20z^2}{6} \frac{j_i}{n\bar{v}} - \frac{6+7z+10z^2}{5} \frac{q_i}{nkT\bar{v}} \right. \\
 & + \frac{(32+5z)z^{3/2}}{15} \frac{q_{1i}}{n_1kT\bar{v}_1} - \frac{6-134z-90z^2+29z^3}{12(1+z)} \frac{p_{1ik}j_k}{n_1kTn\bar{v}} \\
 & \left. + \frac{18-42z-23z^2+17z^3}{30(1+z)} \frac{p_{1ik}}{n_1kT} \frac{q_k}{nkT\bar{v}} \right\}
 \end{aligned}$$

$$+ \left. \frac{(15 - 14z + 40z^2)z^{3/2}}{25(1+z)} \frac{p_{ik}}{n k T} \frac{q_{ik}}{n_1 k T \bar{v}_1} \right\}$$

/D.39/

gdzie

$$l = \left[ \pi n_1 \sigma_{oi}^2 (1+z)^{1/2} \right]^{-1}$$

/D.40/

jest średnią drogą swobodną cząsteczek "0" /pary/,

$$\bar{v} = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

/D.41/

$$\bar{v}_1 = \left( \frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2}$$

/D.42/

są średnimi prędkościami termicznymi cząsteczek pary i gazu odpowiednio,  $z$  jest stosunkiem mas cząsteczkowych,  $z = m/m_1$ . Wyrażenia /D.37-39/ są całkami kolizyjnymi równań /IV.37-39/. Możemy z nich również otrzymać całki kolizyjne dla zderzeń pomiędzy cząsteczkami gazu obojętnego,  $I_{ii}^{(n)}$ , podstawiając  $z=1$ ,  $n = n_1$ ,  $j_i = 0$ ,  $p_{ij} = p_{iij}$ ,  $q_i = q_{ii}$ . Otrzymujemy w rezultacie człony kolizyjne równań /IV.3-4/ dla momentów gazu obojętnego

$$I_{ii}^{(1)} = 0$$

/D.43/

$$I_{iij}^{(2)} = \frac{l_1^{-1} n_1 k T \bar{v}_1}{15} \left\{ \frac{12 p_{iij}}{n_1 k T} \right.$$

$$+ \frac{2}{7(n_1 k T)^2} (p_{1kl} p_{1kl} \delta_{ij} - 3 p_{1ik} p_{1kj})$$

$$+ \frac{m_1}{25 n_1^2 (k T)^3} (q_{1i}^2 \delta_{ij} - 3 q_{1i} q_{1j}) \}$$

/D.44/

$$I_{11i}^{(3)} = \frac{64 l_1^{-1} n_1 (k T)^2}{15 \pi m_1} \left\{ - \frac{q_{1i}}{n_1 k T \bar{v}_1} + \frac{3}{20} \frac{p_{1ik} q_{1k}}{(n_1 k T)^2 \bar{v}_1} \right\}$$

/D.45/

Całki kolizyjne /III.6,7/ dla równania Boltzmann-Lorentza uzyskujemy z /D.37,38/, przyjmując dla funkcji dystrybucyjnej prędkości gazu obojętnego rozkład maxwellowski, tzn.

$$q_{1i}, p_{1ij} = 0$$

$$I_i^{(1)BL} = - \frac{2 m (1+2z)}{3(1+z)^2} l^{-1} \bar{v} j_i - \frac{32}{15 \pi (1+z)^2} (\bar{v} l)^{-1} q_i \quad /D.46/$$

$$I_{\bar{v}j}^{(2)BL} = \frac{8(3+5z)}{15(1+z)^2} l^{-1} \bar{v} p_{ij}$$

/D.47/



LITERATURA

1. Boltzmann, L., Wien. Ber., 66, 275 /1872/.
2. Balescu, R., Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics, Wiley, New York, 1975.
3. Bogoliubow, N. , Problemy dinamičeskoj teorii w statističeskoj fizikie, Moskwa, 1946.
4. Born, M., Green, M.S., Proc. Roy. Soc. /London/, A188, 10 /1946/.
5. Kirkwood, J.G., J. Chem. Phys., 14, 190 /1946/.
6. Yvon, J. , La Theorie Statistique des Fluides et l'Equation d'Etat, Herman, Paris, 1935.
7. Choch, S.T. , Uhlenbeck, G.E., The Kinetic Theory of Dense Gases, Univ. Michigan Rep., 1958.
8. Sengers, J.V., Phys. Fluids, 9, 1333, 1685 /1966/.
9. Zwanzig, R. Lectures in Theoretical Physics, vol. 3, Wiley-Interscience, New York, 1961.
10. Lebowitz, J., Resibois, P., Phys. Rev., 129A, 1101 /1965/.
11. Muriel, A., Dresden, M., Physica, 43, 424 /1969/.
12. Mori, H., Progr. Theor. Phys., 33, 423 /1965/.
13. Frigogine, I., Non-Equilibrium Statistical Mechanics, Wiley-Interscience, New York, 1963.
14. Balescu, R., Statistical Mechanics of Charged Particles, Wiley-Interscience, New York, 1963.
15. Resibois, P., Electrolyte Theory, Harper and Row, New York, 1968.
16. Allen, P., Cole, G.H.A., Mol. Phys., 15, 549 /1963/.
17. Kubo, R., J. Phys. Soc. Japan, 12, 570 /1957/.

18. Green, M.S., J. Chem. Phys., 19, 1036 /1951/.
19. Resibcis, P., J. Chem. Phys., 41, 2979 /1964/.
20. Waldmann, L., Z. Naturforsch., 12a, 660 /1957/.
21. Snider, R.F., J. Chem. Phys., 32, 1051 /1960/.
22. Ferziger, J.H., Kaper, H.G., Mathematical Theory  
of Transport Processes in Gases,  
North-Holland, Amsterdam, 1972.
23. Grad, H., Comm. Pure Appl. Math., 2, 331 /1949/.
24. Bobylew, A.W., Sov. Phys. Dokl., 20, 822 /1976/.
25. Krook, M., Wu, T.T., Phys. Rev. Lett., 36, 1107 /1976/.
26. Ernst, M.H., Phys. Reports, 78, 1 /1981/.
27. Hilbert, D., Götting. Nachr., 355 /1910/; Math. Ann.,  
72, 562 /1912/.
28. Chapman, S., Trans. Roy. Soc., A216, 279 /1916/;  
A217, 115 /1917/.
29. Enskog, D., Svensk. Vet. Akad. Arkiv. Mat. Ast. Fys.,  
16, 1 /1921/.
30. Chapman, S., Cowling, T.G., The Mathematical Theory  
of Non-Uniform Gases, Cambridge Univ. Press,  
London, 1970.
31. Hirschfelder, J., Curtiss, C., Bird, R., Molecular Theory  
of Gases and Liquids, Wiley, New York, 1954.
32. Grad, H., w: Handbuch der Physik, vol. 12, /S. Flugge, wyd./  
Springer, Berlin, 1958.
33. Baranowski, B., Bull. Acad. Roy. Belg. Cl. Sci.,  
94, 647 /1958/.
34. Baranowski, B., Popielawski, J., Acta Phys. Pol.,  
30, 821 /1966/.

35. Grad, H., *Comm. Pure Appl. Math.*, 2, 325 /1949/.
36. Reed, M., Simon, B., *Methods of Modern Mathematical Physics*, Academic, New York, 1972.
37. Kogan, M.N., *Rarefied Gas Dynamics*, Plenum, New York, 1969.
38. Schaaf, S.A., Chambre, P.L., *Flow of Rarefied Gases*, Princeton Univ., Princeton, 1955.
39. Burgers, J.H., *Flow Equations for Composite Gases*, Academic, New York, 1969.
40. Goebel, C.J., Harris, S.M., Johnson, E.A., *Phys. Fluids*, 19, 627 /1976/.
41. Cercignani, C., *Theory and Application of the Boltzmann Equation*, Scottish Academic Press, Edinburgh, 1975.
42. Kirij, A.J., Silin, W.P., *J. Theor. Fiz.*, 39, 773 /1969/.
43. Eu, B.C., Li, K.W., *Physica*, 38A, 135 /1977/.
44. Xystris, M., Dahler, J.S., *J. Chem. Phys.*, 53, 354 /1973/.
45. Bhatnagar, P., Gross, E.P., Krook, H., *Phys. Rev.*, 94, 511, /1954/.
46. Anderson, D.G., *J. Fluid Mech.*, 25, 271 /1966/.
47. Lees, L., *Guggenheim Aero. Lab. Memorandum*, no. 51, California Inst. Tech., 1959.
48. Einstein, A., *Ann. Physik*, 17, 549 /1905/.
49. Smoluchowski, M., *Ann. Physik*, 21, 756 /1906/.
50. Adelman, S., *J. Chem. Phys.*, 64, 124 /1976/.
51. Mazo, R.M., *w: Stochastic Processes in Nonequilibrium Systems*, Springer, Berlin, 1978.
52. Bedeux, D., Mazur, P., *Physica*, 76, 247 /1974/.
53. Kubo, R., *Rep. Progr. Phys.*, 29, 255 /1966/.

54. Chandrasekhar, S., Rev. Mod. Phys., 15, 1 /1943/.
55. Mazo, R.M., J. Stat. Phys., 1, 559 /1969/.
56. Mazo, R.M., J. Chem. Phys., 60, 2634 /1974/.
57. Hidy, G.M., Brock, J.R., The Dynamics of Aerocolloidal Systems, Pergamon, Oxford, 1970.
58. Marlow, W.H., w: Aerosol Microphysics I. Particle Interaction /W.H. Marlow, wyd/, Springer, Berlin, 1980.
59. Fennely, P.F., American Scientist, 64, 46 /1976/.
60. Sitarski, M., Wiadomości Chemiczne, 11, 709 /1979/.
61. Lushnikov, A.A., J. Colloid Interface Sci., 54, 94 /1976/.
62. Seinfeld, J.H., Air Pollution, Physical and Chemical Fundamentals, Mc Graw-Hill, 1975.
63. Whitby, K.T., Cautrell, B., Particle Technology Lab., Univ. Minnesota, Rep. No. 272.
64. Chu, K.J., Seinfeld, J.H., Atmos. Environ., 9, 375 /1975/.
65. Twomey, S., Atmospheric Aerosols, Elsevier, Amsterdam, 1977.
66. Felderhof, B.U., Deutch, J.M., J. Chem. Phys., 54, 4551 /1976/.
67. Deutch, J.M., Felderhof, B.U., Saxton, M.J., J. Chem. Phys., 64, 4559 /1976/.
68. Drake, R., w: Topics in Current Aerosol Research, Vol. 3, /G. Hidy i J. Brock, wyd./, Pergamon Press, Oxford, 1972.
69. Brock, J., R., w: Aerosol Microphysics I. Particle Interaction /W.H. Marlow, wyd./, Springer, Berlin, 1980.
70. Smoluchowski, M., Phys. Z., 17, 557 /1916/.

71. White W., Proc. Am. Math. Soc., 80, 273 /1980/.
72. Leyvraz, F., Tschudi, H.R., J. Phys. A, 14, 3389 /1981/.
73. van Dongen, P.G.J., Ernst, M.H., J. Phys. A, 17, 2281/1984/.
74. Leyvraz, F., Tschudi, H.R., J. Phys. A, 15, 1951 /1982/.
75. Hendriks, E.M., Ernst, M.H., Ziff, R.M., J. Stat. Phys.,  
31, 519 /1983/.
76. Ziff, R.M., Ernst, M.H., Hendriks, E.M., J. Colloid  
Interface Sci., 97, 266 /1984/.
77. Ziff, R.M., Ernst, M.H., Hendriks, E.M., J. Phys. A,  
16, 2293 /1983/.
78. Davis, E.J., Ravindran, P., Ray, A.K., Chem. Eng.  
Commun., 5, 251 /1980/.
79. Maxwell, J.C., Phil. Trans., 170, 248 /1879/.
80. Fuchs, N.A., Sutugin, A.G., Highly Dispersed Aerosols,  
Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, 1970.
81. Brock, J.R., J. Colloid Interface Sci., 22, 513 /1966/.
82. Sahni, D.C., J. Nucl. Energy, 20, 915 /1966/.
83. Sahni, D.C., J. Aerosol Sci., 11, 293 /1980/.
84. Loyalka, S.K., J. Chem. Phys., 58, 354 /1973/.
85. Loyalka, S.K., J. Colloid Interface Sci., 87, 216 /1982/.
86. Bradley, R.S., Evans, N.G., Whytlaw - Gray, R.W., Proc.  
Roy. Soc. /London/, 186, 368 /1946/.
87. Frössling, N., Gerlands Bertr. Geophys., 52, 195 /1938/.
88. Monchick, L., Reiss, H., J. Chem. Phys., 22, 831 /1954/.
89. Davis, E.J., Chorbaijan, E., Ind. Eng. Chem. Fundam.  
13, 272 /1974/.
90. Cheng, R., Davis, E.J., J. Colloid Interface Sci.,  
54, 352 /1976/.

91. Davis, E.J., Ray, A.K., Chang, R., AIChE Symp. Ser.,  
74, 130 /1978/.
92. Davis, E.J., Ray, A.K., J. Aerosol Sci., 9, 411 /1978/.
93. Kang, S.W., AIAA J., 5, 1288 /1967/.
94. Merrit, C., Weatherston, R., AIAA J., 5, 721 /1967/.
95. Lou, Y.S., Yang, L.S., J. Appl. Phys., 50, 5331 /1979/.
96. Budziński, W., Sitarski, M., J. Colloid Interface Sci.,  
106, 163 /1985/.
97. Soga, T., J. Phys. Soc. Japan, 54, 2494 /1985/.
98. Smoluchowski, M., Z. Phys. Chem. Leipzig, 92, 129 /1917/.
99. Millikan, R.A., Phys. Rev., 22, 1 /1923/.
100. Phillips, W.F., Phys. Fluids, 18, 1039 /1975/.
101. Mason, E., Chapman, S., J. Chem. Phys., 36, 627 /1962/.
102. Brock, J.R., Hidy, G., J. Appl. Phys., 36, 1357 /1965/.
103. Asztakow, A.W., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 161, 1114 /1964/.
104. Sitarski, M., Seinfeld, J.H., J. Colloid Interface Sci.,  
61, 261 /1977/.
105. Sahni, D.C., J. Colloid Interface Sci., 91, 413 /1983/.
106. Fuchs, N.A., Sutugin, A.G., J. Colloid Interface Sci.,  
20, 492 /1965/.
107. Mercer, T.T., Tillery, M.I., J. Colloid Interface Sci.,  
37, 735 /1971/.
108. Nicolacn, G.A., Kerker, M., Cooke, D.D., Matijević, E.J.,  
J. Colloid Interface Sci., 38, 460 /1972/.
109. Chatterjee, A., Kerker, M., Cooke, D.D., J. Colloid  
Interface Sci., 53, 71 /1975/.
110. Wagner, P.E., Kerker, M., J. Chem. Phys., 56, 638 /1977/.
111. Shon, S.N., Kasper, G., Shaw, D.T., J. Colloid Interface  
Sci., 73, 233 /1979/.



112. Lindsay, A.I., Chem. Ind. /London/, 14, 378 /1971/.
113. Sitarski, M., Nowakowski, B., J. Colloid Interface Sci.,  
72, 113 /1979/.
114. Sitarski, M., Pol. J. Chem., 53, 665 /1979/.
115. Goldberg, D., Ph. D. Thesis, New York Univ. /1964/.
116. Lees, L., J. Soc. Ind. Appl. Math., 13, 278 /1965/.
117. Street, R.E., w: Rarefied Gas Dynamics /L. Talbot, wyd./,  
Academic, New York, 1961.
118. Liu, C., Sugimura, T., w: Rarefied Gas Dynamics  
/L. Trilling, wyd./, Academic, New York, 1961.
119. Kwok - I, A.D., w: Rarefied Gas Dynamics /L. Talbot, wyd./  
Academic, New York, 1961.
120. Willis, D., University of California Aero. Sci. Rep.  
No. A5-65-16 /1965/.
121. Kogan, M., w: Annual Reviews of Fluid Mechanics, vol. 5,  
/M. van Dyke, wyd./, Palo Alto, 1973.
122. Lees, L., J. Appl. Math. Phys., 28, 835 /1977/.
123. Monte Carlo Methods in Statistical Physics /K. Binder,  
wyd./, Springer, Berlin, 1979.
124. Valleau, J.P., Whittington, S.G., w: Modern Theoretical  
Chemistry /B.J. Berne, wyd./, Pergamon,  
New York, 1977.
125. Bird, G.A., Molecular Gas Dynamics, Clarendon Press,  
Oxford, 1976.
126. Jermakow, S.M., Metoda Monte Carlo i zagadnienia pokrewne  
PWN, Warszawa, 1976.
127. Sitarski, M., J. Colloid Interface Sci., 73, 152 /1980/.
128. Sitarski, M., Nowakowski, B., Pol. J. Chem.,  
55, 1075 /1981/.



129. Fisz, M., Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka  
matematyczna, PWN, Warszawa, 1958.
130. Nowakowski, B., Sitariski, M., J. Colloid Interface Sci.,  
83, 614 /1981/.
131. Turq, P., Lantelme, F., Friedman, H.L., J. Chem. Phys.  
66, 3039 /1977/.
132. Sitariski, M., Intern. J. Chem. Kinetics, XIII, 125 /1981/.
133. Marsaglia, G., Random Number Generation, w: Encyclopedia  
of Computer Science, New York, 1976.
134. Ahrens, J.H., Dieter, U., Math, Comp., 27, 927 /1973/.
135. Ahrens, J.H., Dieter, U., Comm. ACM, 15, 873 /1972/.

ZALĄCZNIK

Program 1 - program symulacji procesu kondensacji pary w izotermicznym ośrodku gazowym. Został on napisany na maszynie RIAD 1035 i składa się z zasadniczej części w języku Fortran oraz podprogramu RANDOM w języku Asemblera, zawierającego generatory liczb losowych o rozkładzie jednostajnym<sup>133/</sup>, normalnym<sup>134/</sup> i wykładniczym<sup>135/</sup>.

```
INTEGER*2 L, NCOL, LP, NF, NS, JK, J, I, NTOT, LMAX
REAL KN, K, MFP, KAPPA, KY, KY, KZ, KX1, KY1, KZ1, KYZ1XY
DIMENSION W(2), D(2), E(2)
DIMENSION RE(22), RB(37, 22), KAPPA(37, 22), LP(22)
DIMENSION EPT(22), DR2(22), DEXR2(22), AC(22)
DIMENSION ZX(12), WG(12)
COMMON/TAR/LP, RE, RB, KAPPA
COMMON/CF1/EPT, DR2, DEXR2, AC
COMMON/PWC/ZX, WG
F(T1)=2./(RA*RA*(2./T1-2.+2./SA))
DATA K/1.3806E-16/
DATA PI/3.1416/
NAMELIST/DANE/NF, NS, KN, I, C, X, D, E, DIF
NAMELIST/WYNIKI/N, L, XI, EROR, XL, XCOL, CZTM, V1M, CPM, ERP, FLE,
DIF1, FF, FF1, FF2, FB, FW
300 FORMAT(2I3)
500 FORMAT(F5.3, 3(F8.4, F8.3, 0X)/(5X, 3(F8.4, F8.3, 0X)))
600 FORMAT(5X, 3I12, 4E16.8)
READ(5, DANE)
READ(5, 300) LP
DO 10 I=1, 22
JK=LP(I)
READ(5, 500) RE(I), (RB(J, I), KAPPA(J, I), J=1, JK)
10 CONTINUE
DO 9 I=1, 21
9 EPT(I)=RF(I)
EPT(22)=0
CALL GSET(3., 12., 1, 6, ZX, JG, NTOT)
CALL GSET(0., 3., 1, 6, ZX(2), WJ(2), NTOT)
A1=SQRT(W(2)/W(1))
V1M=SQRT(8.*K*T/(PI*W(1)))
H=W(1)/W(2)
MFP=32.*(1.-1./(10.*(1.+H)))*DIF/(3.*PI*(1.+H)*V1M)
SVEC=W(1)*T/(2.*(W(1)+W(2))*SQRT(E(1)*E(2)))
VEC=SQRT(SVEC)
CVI=SQRT(2.)*VEC
S=0.5*(D(1)+D(2))
AP1=SQRT(PI)*C*S*S/(3.*CVI*VEC)
DR2(2)=0.6*(RB(1, 1)*RB(1, 1)-RB(1, 2)*RB(1, 2))/(RE(1)-RE(2))
DEXR2(2)=(RE(1)*RB(1, 2)*RB(1, 2)-RE(2)*RB(1, 1)*RB(1, 1))
D/(RE(1)-RE(2))
DO 211 J=3, 22
DR2(J)=0.6*(RB(1, J-1)*RB(1, J-1)-RB(1, J)*RB(1, J))/(RE(J-1)-RE(J))
DEXR2(J)=(RE(J-1)*RB(1, J)*RB(1, J)-RE(J)*RB(1, J-1)*RB(1, J-1))/
D/(RE(J-1)-RE(J))
211 AC(J-1)=(2./3.)*RE(J-1)*RE(J-1)*SQRT(RE(J-1))*(DR2(J-1)-DR2(J))
WRITE(6, DANE)
DO 91 N=1, 22
LMAX=LP(N)/2
DO 91 J=1, LMAX
POM1=RB(J, N)
POM2=KAPPA(J, N)
RB(J, N)=RB(LP(N)+1-J, N)
```

```
KAPPA(J,N)=KAPPA(LP(N)+1-J,N)
RB(LP(N)+1-J,N)=POM1
91 KAPPA(LP(N)+1-J,N)=POM2
DO 225 I=1,12
WG(I)=WG(I)*EXP(-ZX(I))
225 ZX(I)=SQRT(ZX(I))*CVT
DO 3 I=1,22
R RE(I)=RE(I)/SVEC
WSK=2.*W(2)/(W(1)+W(2))
R=MFP/KN
RS=R+MFP*NS
HN=MFP/RS
R1=R
G=15.*PI*(1.+H)*(1.+H)/(4.+(9.+10.*H))
GM=3.+5.*H
GL=0.75*(1.+H)*(1.+H)/G4
CORR=(1.+GL*HN)/(1.+(1.+2.*H)/(PI*GM)+0.5)*G*HN+1.5*G*GL*HN*HN)
800 WRITE(6,800)MFP,R,RS,HN,CORR
FORMAT(/' MEAN FREE PATH =',E12.5//
D' RADIUS OF THE AEROSOL =',E12.5//
D' RADIUS OF THE SYSTEM =',E12.5//
D' "KNUDSEN NUMBER" OF THE SYSTEM =',F12.5//
D' CORRECTION OF THE DIFFUSION COEFFICIENT FOR THE SYSTEM =',E12.5
601 WRITE(6,601)
FORMAT(/'14X,'N =',9X,'L =',5X,'MCOL =',7X,'CP =',11X,'L2 =')
R=R+0.5*D(1)
PSDR2=RS*RS-R*R
M=0
L=0
MCOL=0
LCOL=0
CZT=0.
CP=0.
CP2=0.
114 MCOL=0
X=0.
Y=0.
Z=RS
ODL=0.
VX=A1*RNOR(1)
VY=A1*RNOR(2)
41 VZ=-A1*ABS(RNOR(3))
IF(VZ.EQ.0.)GOTO 41
CZ=-VZ
112 SV=VX*VX+VY*VY+VZ*VZ
V1=VFC*SQRT(SV)
RANEX=REXP(1)
TFP=RANEX*V1/(AP1*QGP1(V1))
BE=X*VX+Y*VY+Z*VZ
IF(BE.GE.0.)GOTO 35
DEL=RE*BF-SV*(ODL+RSDR2)
IF(DEL.LT.0.)GOTO 35
TSEC=-(BE+SQRT(DEL))/SY
IF(TSEC.LE.TFP)GOTO 111
35 ODL=ODL+(BE+BE+SV*TFP)*TFP
IF(ODL.GE.0.)GOTO 113
X=X+TFP*VX
Y=Y+TFP*VY
Z=Z+TFP*VZ
NCOL=NCOL+1
UX=RNOR(1)-VX
UY=RNOR(2)-VY
UZ=RNOR(3)-VZ
SUOXY=UX*UX+UY*UY
SU=SUOXY+UZ*UZ
UOXY=SQRT(SUOXY)
U=SQRT(SU)
SVE=UOXY/U
SVE=UZ/U
SPSI=UX/UOXY
38 CPSI=-UY/UOXY
RIPX=RUNF(1)-0.5
RIPY=RUNF(2)-0.5
RIP2=RIPX*RIPX+RIPY*RIPY
IF(RIP2.GT.0.25)GOTO 38
RIP=SQRT(RIP2)
CETA=RIPX/RIP
SETA=RIPY/RIP
```

```
RIP=RIP+RIP
AGLUK=TETA(SU,RIP)
CTETA=CCS(AGLUK)
STETA=SIN(AGLUK)
KX1=STETA*CTETA
KY1=STETA*SETA
KZ1=CTETA
KYZ1XY=CVE*KY1-SVE*KZ1
KX=CPSI*KY1-SPSI*KYZ1XY
KY=SPSI*KX1+CPSI*KYZ1XY
KZ=SVE*KY1+CVE*KZ1
A=USK*U*CTETA
VX=VX+A*KX
VY=VY+A*KY
VZ=VZ+A*KZ
GOTO 112
111 N=N+1
L=L+1
MCOL=MCOL+NCOL
LCOL=LCOL+NCOL
CZT=CZT+CZ
CP=CP+CZ
CP2=CP2+CZ+CZ
IF(MOD(N,100).EQ.0)WRITE(6,600)N,L,MCOL,CP,CP2
IF(N.LT.NF)GOTO 114
GOTO 99
113 N=N+1
CZT=CZT+CZ
MCOL=MCOL+NCOL
IF(MOD(N,100).EQ.0)WRITE(6,600)N,L,MCOL,CP,CP2
IF(N.LT.NF)GOTO 114
99 A2=SQRT(K*T/W(2))
CZT=CZT*A2
CP=CP*A2
CP2=CP2*A2*A2
R=R1
FLN=N
FLL=L
XI=L/FLN
XCOL=MCOL/FLN
XL=LCOL/FLL
SIGMA=SQRT(XI*(1.-XI))
ERROR=3.*SIGMA/SQRT(FLN)
CZTM=CZT/FLN
CPM=CP/FLN
CP2M=CP2/FLN
SIGP=SQRT(CP2M-CPM*CPM)
FRP=3.*SIGP/SQRT(FLN)
RA=R/RS
AS=4.*DIF/(R+V1M)
FCF=AS/(RA+AS)
ST=2.*CPM/V1M
ST1=2.*(CPM-ERP)/V1M
ST2=2.*(CPM+ERP)/V1M
DIF1=DIF*CORR
SA=4.*DIF1/(RS*V1M)
FF=F(ST)
FF1=F(ST1)
FF2=F(ST2)
FB=1./(1.+1./(AS*(1.+SQRT(1.+H)*KN)))
FW=1./(1.+1./(AS*(1.+0.5*AS)))
WRITE(6,WYNIKI)
END
SUBROUTINE GSET(A,B,N,M,X,W,NTOT)
INTEGER*2 NTOT
DIMENSION X0(6),W0(6),X(M),W(M)
W0(1)=0.1713244924
W0(2)=0.3607615730
W0(3)=0.4679139346
W0(4)=W0(3)
W0(5)=W0(2)
W0(6)=W0(1)
X0(6)=-0.9324695142
X0(5)=-0.6612093865
X0(4)=-0.2386191861
```

```

X0(3)=-X0(4)
X0(2)=-X0(5)
X0(1)=-X0(6)
H=(G-A)/N
A1=A
J=G
DO 1 L=1,N
B1=A1+H
DO 2 I=1,6
J=J+1
X(J)=0.5*(B1-A1)*X0(I)+0.5*(B1+A1)
2 W(J)=0.5*(B1-A1)*W0(I)
1 A1=B1
NTOT=6*A
RETURN
END
FUNCTION QGP1(V1)
INTEGER*2 J1,J2,I,K
COMMON/CF1/E(22),DR2(22),DEXR2(22),SSUM(22)
COMMON/PWC/ZX(12),WG(12)
QGP1=0.
J2=2
DO 1 I=1,12
X1=ABS(ZX(I)-V1)
G1=X1*X1
X2=ZX(I)+V1
G2=X2*X2
9 IF(G2.GE.E(J2))GOTO 8
J2=J2+1
GOTO 9
8 A=X2*G2*(DR2(J2)+G2+DEXR2(J2))
J1=J2
7 IF(G1.GE.E(J1))GOTO 6
J1=J1+1
GOTO 7
6 A=A-X1*G1*(DR2(J1)+G1+DEXR2(J1))
IF(J1.EQ.J2)GOTO 5
J1=J1-1
DO 2 K=J2,J1
2 A=A+SSUM(K)
5 QGP1=QGP1+A*WG(I)
1 CONTINUE
RETURN
END
FUNCTION TETA(EI1,R)
INTEGER*2 LP,I,J,N
COMMON/TAB7/LP(22),E(22),R(814),CHI(814)
DATA PI/3.1416/
N=22
1 N=N-1
IF(EI1.GT.E(N))GOTO 1
J=1+37*N
I=J-37
PC=R*B(LP(N+1)+J-1)
IF(RC.GT.B(LP(N)+I-1))GOTO 10
2 I=I+1
IF(RC.GT.B(I))GOTO 2
4 TETA1=((R(I)-RC)*CHI(I-1)+(RC-B(I-1))*CHI(I))/
  (B(I)-B(I-1))
3 J=J+1
IF(RC.GT.B(J))GOTO 3
TETA2=((B(J)-RC)*CHI(J-1)+(RC-B(J-1))*CHI(J))/
  (B(J)-B(J-1))
TETA=(PI*((EI1-E(N+1))*TETA1+(E(N)-EI1)*TETA2)/
  (E(N)-E(N+1)))/2.
RETURN
10 J=J+13
I=LP(N)-51+J
GOTO 4
END

```

```
MACRO
&ADR RAND BRINT
&ADR M 2,IX
LR 2,4
SRL 4,15
YR 2,4
LR 4,2
SLL 2,17
XR 4,2
AIF (T'BRINT EQ '0').K
LR &RINT,3
ALR &RINT,4
.K MEND
&ADR MACRO
&ADR ODUDOXIT &R,&T,&ARG=
ST &R,MSAU1
LE 0,U1
ME&T 0,&ARG
AIF (T'&T EQ '0').K1
HEP 4,0
AER 4,6
MER 4,0
.K1 MEND
RANDOM CSECT
ENTRY RNOR,REXP,RUNF
* RNOR - GENERATOR LICZB LOSOWYCH O ROZKLADZIE NORMALNYM N(0,1)
* WYWOLYWANY W FORTRANIE JAKO FUNKCJA RNOR(#) ZE SLEPYM PARAMETREM
* WYMAGA ZAMASKOWANIA PRZERWANIA ZE WZGLEDU NA NADMIAR STALOPOZYCJYN
* WYKORZYSTUJE GENERATOR LICZB LOSOWYCH O ROZKLADZIE ROWNOMIERNYM
* ZDEFINIOWANY W MACRO RAND
RNOR USING RNOR,15
SAVE (2,4)
LM 3,4,I1
RAND
STM 3,4,I1
ALR 3,4
SLDL 2,6
SLL 2,26
LPR 4,2
BC 9,RESZTA
SRL 4,24
CL 3,IMAX-4(4)
RH RESZTA
ODUDOXIT 3,,ARG=BI-4(4)
AE 0,AI-4(4)
LTR 2,2
SNM PLUS
LNER 0,0
PLUS RETURN (2,4),T
RESZTA SAVE (5,8)
LR 5,3
LR 7,4
LM 3,4,I1
BC 9,OGON
OR 7,2
LE 2,AI(7)
LE 6,AI-4(7)
SER 2,6
GNT LCR 5,5
RU6 LA 8,DALEJ1
DALEJ1 RAND 6
BR 8
ODUDOXIT 6,R,ARG=2
ST 5,MSAU1
CE 4,U1
AMS BL WY
BAL 8,RU6
CLR 5,6
BL NSEK
BAL 8,RUS
CLR 6,5
BL WY
B AMS
```

```

NSEK      LA 2,DALEJ2
RUS       RAN 5
          RR 5
DALEJ2    CL 5,TMAX-4(7)
          BH GNT
          ODUDOXIT 5,,ARG=BI-4(7)
WY        AER 0,6
          STM 3,4,I1
          ITR 7,7
          BNM PLUS1
          LNER 0,0
PLUS1     RETURN (2,8),1
OGON      LE 6,AI+124
          ALR 5,5
          BC 11,REZP
PTL       AE 6,D(2)
          LA 2,4(2)
          ALR 5,5
          BC 4,PTL
REZP      LE 2,D(2)
          SRA 2,6
          BP GNUO
PSO       ODUDOXIT 5,R,ARG=2
          AU 4,UNZERO
          STE 4,U1
          L 5,MSAU1
AMO       BAL 8,RU6
          CLR 5,6
          BL WY
          BAL 8,RU5
          CLR 6,5
          BNL AMO
GNUO      LA 6,FSU
          B RUS
          CNOP 0,4
U1        DC X'40'
MSAU1     DS AL6
UNZERO    DC X'40'
AI        DC E'0,0.039176085,0.078412413,0.11776987'
          DC E'0.15731068,0.19709908,0.23720211,0.27769044'
          DC E'0.31863936,0.35012989,0.40225006,0.44509652'
          DC E'0.48877641,0.53340971,0.57913216,0.62609901'
          DC E'0.67442975,0.72451438,0.77642176,0.83051088'
          DC E'0.88714656,0.94678176,1.0099902,1.0775156'
          DC E'1.1503494,1.2298588,1.3180109,1.4177971'
          DC E'1.5341205,1.6759397,1.8627319,2.1538747'
BI        DC E'0.039206172,0.079327050,0.039509995,0.039757027'
          DC E'0.040070928,0.040455326,0.040914809,0.041455071'
          DC E'0.04208311,0.042807481,0.043638627,0.044589318'
          DC E'0.045675228,0.046915714,0.04833487,0.049962984'
          DC E'0.051838586,0.054011382,0.056546562,0.059531304'
          DC E'0.06308489,0.067375035,0.072645435,0.079264714'
          DC E'0.087819223,0.099303983,0.11555994,0.14043438'
          DC E'0.18361418,0.27900163,0.70104742'
TMAX      DC FS32'.99923262,.99769313,.99613938,.99456155'
          DC FS32'.9929493,.9312916,.98957643,.98779047'
          DC FS32'.98591875,.93394421,.9318471,.97060427'
          DC FS32'.97718823,.97456593,.97169704,.96853178'
          DC FS32'.96500767,.96104517,.95654122,.95135965'
          DC FS32'.94531666,.93815778,.92952017,.91886805'
          DC FS32'.90537556,.88769992,.863502,.82831144'
          DC FS32'.77237595,.64950197,.41529691'
D         DC E'0.26368432,0.24250845,0.22556744,0.21163417'
          DC E'0.1992427,0.18991076,0.18122518,0.1736014'
          DC E'0.16684191,0.16079673,0.15534972,0.15040938'
          DC E'0.14590258,0.14177003,0.13796317,0.13444176'
          DC E'0.13117215,0.12812996,0.12527909,0.12261088'
          DC E'0.12010356,0.11774171,0.11551189,0.11340235'
          DC E'0.11140272,0.10950385'

```



```
* REXP - GENERATOR LICZB LOSOWYCH O ROZKLADZIE WYKŁADNICZYM EXP(-X)
* WYWOŁYWANY W FORTRANIE JAKO FUNKCJA REXP(#) ZE SLEPYM PARAMETREM
* WYKORZYSTUJE GENERATOR LICZB LOSOWYCH O ROZKLADZIE RÓWNOCIERNYM
* ZDEFINIOWANY W MACRO RAND
REXP      USING REXP,15
          SAVE (2,4)
          LM 3,4,I1
          RAND 2
          LE 0, LN2
          LER 2,0
          ALR 2,2
          BC 11,JESTI
SZUI      AER 0,2
          ALR 2,2
          BC 4,SZUI
JESTI     CL 2,0
          BH MAXIM
          ST 2,MSA
          SE 0,U
          STM 3,4,I1
          RETURN (2,4),T
MAXIM     SAVE (5,7)
          LR 7,2
          SR 6,6
          RAND 5
WRU       LA 6,4(0)
          RAND 2
          CLR 5,2
          BNL BZM
          LR 5,2
BZM       CL 7,6(6)
          BH WRU
          ST 5,MSA
          ME 2,U
          SER 0,2
          STM 3,4,I1
          RETURN (2,7),T
          CNOP 0,4
U         DC X'40'
MSA       DS XL7
LN2       DC E'69314718'
Q         DC FS32'.69314718067.9333736875,.9888777962,.9984959253'
          DC FS32'.9998292811,.9999833164,.9999985691,.9999998906'
          DC FS32'.9999999924,.9999999995'
* RUNF - GENERATOR LICZB LOSOWYCH O ROZKLADZIE JEDNOSTAJNYM
* W PRZEDZIALE [0,1)
* WYWOŁYWANY W FORTRANIE JAKO FUNKCJA RUNF(#) ZE SLEPYM PARAMETREM
RUNF      USING RUNF,15
          SAVE (2,4)
          LM 3,4,I1
          RAND
          STM 3,4,I1
          ALR 3,4
          ST 3,UNUU+4
          LE 0,ZERO
          AD 0,UNUU
          RETURN (2,4),T
          CNOP 0,8
I1        DC F'65539,123456789'
IX        DC F'69069'
ZERO      DC X'3D000000'
UNUU      DC X'4600000000000000'
          END
```

Program 2 - program symulacji procesu brownowskiej koagulacji, napisany w języku Fortran na maszynie CDC Cyber 73.

```

PROGRAM MCBC(INPUT,OUTPUT,ER,TAPE3=ER)
REAL M1,M2,MB,L1,L2,KN1,KN2,KN,NS,MFP,K
DIMENSION VX(2),VY(2),VZ(2),CV(2),RFX(2),RFY(2),RFZ(2),CF(2)
DIMENSION NS(10),NF(10)
COMMON/CRG/IX,NSIX
CDR(X)=(15.+12.*H*X+9.*(H2+1.)*X*X+18.*H1*(H2+2.)*X*X*X)/
$(15.-3.*H*X+H1*(8.+PI*AC)*(H2+2.)*X*X)
EFF(EK)=(1.+0.2*EK)/(1.+(0.68+0.1*PI)*EK+0.06*PI*EK*EK)
F(X)=DS*ED/(DCOL*DD*(1.+4.*ED*(1.-X)/(DS*UM*X)))
F1(X)=DS*ED/(DCOL*DD*(1.+2.*ALFA*ED/(DS*X)))
NAMelist/DANE/KM,NEXP,NS,NF,IC,Q,TS,AC,P,T,W,ETA,MB
NAMelist/RESULTS/XI,ERROR,XSTEP,CZTP,CCOLM,ERCOLM,COUTM,ERCOUTM,
SUBUTM,UM,BS1,BS,BS2,BN1,BN,BN2,BA,ERBA,BF,BT,BD,BCCOR,BM
200 FORMAT(* MEAN FREE PATH =*,E15.8//
* COLLISIONAL DIAMETER =*,E15.8//
* MUTUAL STOPPING DISTANCE =*,E15.8//
* AVERAGE LENGTH OF A SINGLE STEP =*,E15.8//
/* RADIUS OF THE FIRST PARTICLE =*,E15.8//
* APPARENT MEAN FREE PATH OF THE FIRST PARTICLE =*,E15.8//
* DIFFUSION COEFFICIENT OF THE FIRST PARTICLE =*,E15.8//
* CORRECTED DIFFUSION COEFFICIENT OF THE FIRST PARTICLE =*,E15.8//
* K-NUMBER OF THE FIRST PARTICLE =*,E15.8//
/* RADIUS OF THE SECOND PARTICLE =*,E15.8//
* APPARENT MEAN FREE PATH OF THE SECOND PARTICLE =*,E15.8//
* DIFFUSION COEFFICIENT OF THE SECOND PARTICLE =*,E15.8//
* CORRECTED DIFFUSION COEFFICIENT OF THE SECOND PARTICLE =*,
E15.8//
* K-NUMBER OF THE SECOND PARTICLE =*,E15.8//)
300 FORMAT(IHI/////32X,*POINT*,I2/25X,21(1H*///
* DISTANCE PARAMETER =*,F6.2//
* NUMBER OF PARTICLES =*,I6//
* DIAMETER OF THE SYSTEM =*,E15.8//
* INITIAL DISTANCE BETWEEN PARTICLES =*,E15.8//
* EFFECTIVE K-NUMBER OF THE FIRST PARTICLE =*,E15.8//
* EFFECTIVE DIFFUSION COEFFICIENT OF THE FIRST PARTICLE =*,E15.8//
* EFFECTIVE K-NUMBER OF THE SECOND PARTICLE =*,E15.8//
* EFFECTIVE DIFFUSION COEFFICIENT OF THE SECOND PARTICLE =*,E15.8//)
700 FORMAT(3(I9,5X)/3(E20.14,5X))
READ DANE
PRINT DANE
PF=AMCON(I1)
K=1.3806E-16
IX=77777775B
NSIX=-6000000000000000000B
IV1=41330025B $ IU1=74612539B
IV2=55053143B $ IU2=20066521B
IV3=21152315B $ IU3=11929329B
IV4=56272757B $ IU4=44205267B
IV5=17324061B $ IU5=65121251B
IV6=35513017B $ IU6=2720343B
DB2=0.1792*SQRT(MB*K*T)/ETA

```

```
MFP=K*T/(SQRT(2.)*PI*P*DB2)
DCOL=MFP/KN
DCOL2=DCOL*DCOL
R1=1./(1+Q)*DCOL
R2=Q/(1.+Q)*DCOL
M1=4./3.*PI*R1*R1*R1*W
M2=4./3.*PI*R2*R2*R2*W
CV(1)=SQRT(K*T/M1)
CV(2)=SQRT(K*T/M2)
KN1=MFP/R1
KN2=MFP/R2
H=(2.-AC)/AC
H2=H*H
H1=1./(2.-AC)
D1=K*T/(6.*PI*R1*ETA)
D2=K*T/(6.*PI*R2*ETA)
DD=D1+D2
DIF1=D1*COR(KN1)
DIF2=D2*COR(KN2)
DIF=DIF1+DIF2
RK1=10.*DIF1*SQRT(M1/(2.*PI*K*T))/DCOL
RK2=10.*DIF2*SQRT(M2/(2.*PI*K*T))/DCOL
TP1=M1*DIF1/(K*T)
TP2=M2*DIF2/(K*T)
TS=TS*AMIN1(TP1,TP2)
TS2=TS*TS
HTS=TS/2.
CF(1)=SQRT(2.*K*T/(M1*TP1*TS))
CF(2)=SQRT(2.*K*T/(M2*TP2*TS))
V1M=SQRT(. *K*T/(PI*M1))
V2M=SQRT(8.*K*T/(PI*M2))
UM=SQRT(V1M*V1M+V2M*V2M)
PE=UM*DCOL/DIF
L1=TP1*V1M
L2=TP2*V2M
G1=((2.*R1+L1)**3-(4.*R1*R1+L1*L1)**1.5)/(6.*R1*L1)-2.*R1
G2=((2.*R2+L2)**3-(4.*R2*R2+L2*L2)**1.5)/(6.*R2*L2)-2.*R2
DIST=SQRT(G1*G1+G2*G2)
PRINT 200,MFP,DCOL,DIST,UM*TS,R1,L1,D1,DIF1,RK1,R2,L2,D2,DIF2,RK2
BF=DIF/(DD*(DCOL/(DCOL+DIST))+4.*DIF/(DCOL*UM))
BT=(DIF1*EFF(RK1))+DIF2*EFF(RK2))/DD
RCCOR=DIF/DD
IF(PE.GT.4.) GO TO 10
BB=BCCOR/(1.+4./PE*EXP(-12.77*PE))
GO TO 11
10 BB=BCCOR
11 BM=DCOL*UM/(4.*DD)
A1=TS*(1.-TS/(6.*TP1))
A2=TS*(1.-TS/(6.*TP2))
AU1=1.-HTS/TP1
AU2=1.-HTS/TP2
AV1=1.-A1/TP1
AV2=1.-A2/TP2
DO 1 IE=1,NEXP
DS=DCOL+NS(IE)*DIST
DS2=DS*DS
EK1=10.*DIF1*SQRT(M1/(2.*PI*K*T))/DS
ED1=DIF1*EFF(EK1)
```

```
EK2=10.*DIF2*SQRT(M2/(2.*PI*K*T))/DS
ED2=DIF2*EFF(EK2)
ED=ED1+ED2
PRINT 300,IE,NS(IE),NF(IE),DS,NS(IE)*DIST,EK1,ED1,EK2,ED2
IF(IE.GT.1) GO TO 99
IF(IC.EQ.0) GO TO 99
READ(3,700)N=L,NST,CZT,CCOL,CCOL2,COUT,COUT2,UOUT
GO TO 111
99 N=L=NST=0
CZT=CCOL=CCOL2=COUT=COUT2=UOUT=0.
111 NSTEP=1
X=Y=0.
Z=DS
ODL=DS2
VX(1)=CV(1)*RG(IV1)
VX(2)=CV(2)*RG(IV2)
VY(1)=CV(1)*RG(IV3)
VY(2)=CV(2)*RG(IV4)
VZ(1)=CV(1)*RG(IV5)
VZ(2)=CV(2)*RG(IV6)
CZ=VZ(2)-VZ(1)
IF(CZ.GE.0.) GO TO 20
VZ(1)=-VZ(1)
VZ(2)=-VZ(2)
CZ=-CZ
20 RFX(1)=CF(1)*RG(IU1)
RFX(2)=CF(2)*RG(IU2)
RFY(1)=CF(1)*RG(IU3)
RFY(2)=CF(2)*RG(IU4)
30 RFZ(1)=CF(1)*RG(IU5)
RFZ(2)=CF(2)*RG(IU6)
UZ=VZ(1)*AU1-VZ(2)*AU2+(RFZ(1)-RFZ(2))*HTS
IF(UZ.GE.0.) GO TO 30
GO TO 40
112 NSTEP=NSTEP+1
RFX(1)=CF(1)*RG(IU1)
RFX(2)=CF(2)*RG(IU2)
RFY(1)=CF(1)*RG(IU3)
RFY(2)=CF(2)*RG(IU4)
RFZ(1)=CF(1)*RG(IU5)
RFZ(2)=CF(2)*RG(IU6)
40 UZ=VZ(1)*AU1-VZ(2)*AU2+(RFZ(1)-RFZ(2))*HTS
UY=VY(1)*AU1-VY(2)*AU2+(RFY(1)-RFY(2))*HTS
UX=VX(1)*AU1-VX(2)*AU2+(RFX(1)-RFX(2))*HTS
SU=UX*UX+UY*UY+UZ*UZ
BE=X*UX+Y*UY+Z*UZ
IF(BE.GE.0.) GO TO 35
DEL=BE*BE-SU*(ODL-DCOL2)
IF(DEL)35,36,37
37 TCOL=(-BE-SQRT(DEL))/SU
IF(TCOL.LE.TS) GO TO 113
GO TO 35
36 TCOL=-BE/SU
IF(TCOL.LE.TS) GO TO 113
35 ODL=ODL+2.*BE*TS+SU*TS2
IF(ODL.GT.DS2) GO TO 114
```

```
X=X+UX*TS
Y=Y+UY*TS
Z=Z+UZ*TS
VX(1)=VX(1)*AV1+RFV(1)*A1
VX(2)=VX(2)*AV2+RFV(2)*A2
VY(1)=VY(1)*AV1+RFY(1)*A1
VY(2)=VY(2)*AV2+RFY(2)*A2
VZ(1)=VZ(1)*AV1+RFZ(1)*A1
VZ(2)=VZ(2)*AV2+RFZ(2)*A2
GO TO 112
113 N=N+1
L=L+1
NST=NST+NSTEP
CZT=CZT+CZ
CCOL=CCOL+CZ
CCOL2=CCOL2+CZ*CZ
IF(N.LT.NF(IE)) GO TO 111
GO TO 98
114 N=N+1
NST=NST+NSTEP
CZT=CZT+CZ
TOUT=(-BE+SQRT(BE*BE-SU*(CE+DCOL2-DS2)))/SU
XI=X+UX*TOUT
YI=Y+UY*TOUT
ZI=Z+UZ*TOUT
CON=(XI*UX+YI*UY+ZI*UZ)/DS
COUT=COUT+CON
COUT2=COUT2+CON*CON
UOUT=UOUT+SQRT(SU)
IF(N.LT.NF(IE)) GO TO 111
98 XI=FLOAT(L)/FLOAT(N)
SIGMA=SQRT(XI*(1.-XI))
ERROR=3.*SIGMA/SQRT(FLOAT(N))
ALFA=1.-XI
XSTEP=FLOAT(NST)/FLOAT(N)
CZTP=CZT/FLOAT(N)
CCOLM=CCOL/N
CCOL2M=CCOL2/N
SGCCOLM=SQRT(CCOL2M-CCOLM*CCOLM)
ERCCOLM=3.*SGCCOLM/SQRT(FLOAT(N))
COUTM=COUT/(N-L)
COUT2M=COUT2/(N-L)
SBCOUTM=SQRT(COUT2M-CCOUTM*COUTM)
ERCOUTM=3.*SBCOUTM/SQRT(FLOAT(N))
UOUTM=UOUT/(N-L)
BS1=F(2.*(CCOLM-ERCCOLM)/UM)
BS=F(2.*CCOLM/UM)
BS2=F(2.*(CCOLM+ERCCOLM)/UM)
BN1=F(XI-ERROR)
BN=F(XI)
BN2=F(XI+ERROR)
BA=F11(CCOLM)
ERBA=2.*BA*BA*DCOL*DD*SQRT((ALFA*ERCCOLM/CCOLM**2)**2+
$(ERROR/CCOLM)**2)/DS2
PRINT RESULTS
1 CONTINUE
STOP
```





Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.253/86**



**80000000004219**