

Российская академия наук
Институт вычислительной математики
Кафедра математического моделирования
физических процессов МФТИ

А.Е. Алюян

**ДИНАМИКА И КИНЕТИКА
ГАЗОВЫХ ПРИМЕСЕЙ И АЭРОЗОЛЕЙ
В АТМОСФЕРЕ**

Курс лекций

Москва 2002

УДК 519.21
ББК 22.16
А51

*Издано при финансовой поддержке
Российской академии наук
по программе целевых расходов
Президиума РАН*

Алоян А.Е.

Динамика и кинетика газовых примесей и аэрозолей в атмосфере / Курс лекций. – М.: ИВМ РАН, 2002. – 201 с. – ISBN 5-901854-05-5

Изложен курс лекций по математическому моделированию динамики и кинетики малых газовых примесей и аэрозолей в атмосфере, читаемый автором студентам пятого курса кафедры математического моделирования физических процессов факультета проблем физики и энергетики Московского физико-технического института.

Приведены базовые математические модели для совместного описания динамических и кинетических процессов, определяющих изменчивость газовых примесей и аэрозолей в атмосфере. Значительное внимание уделено атмосферным химическим процессам в газовой и жидкой фазах, а также кинетике формирования атмосферных аэрозолей. Также рассмотрено применение сопряженных уравнений переноса для решения оптимизационных задач охраны окружающей среды.

Курс предназначен для студентов и аспирантов, специализирующихся в области геофизических исследований и математического моделирования в задачах охраны окружающей среды.

Рецензент доктор физико-математических наук *Г.И. Горчаков*

*Печатается по решению Ученого совета
Института вычислительной математики
Российской академии наук.*

*Рекомендовано кафедрой математического моделирования
физических процессов Московского физико-технического института
для использования в учебном процессе.*

ISBN 5-901854-05-5

© ИВМ РАН, 2002
© А.Е. Алоян, 2002

Оглавление

Предисловие	7
1 Уравнения гидротермодинамики мезомасштабных атмосферных процессов	10
1.1. Энергетический спектр атмосферных движений	10
<i>Пространственно-временные масштабы атмосферных процессов</i>	<i>14</i>
1.2. Основные уравнения	17
<i>Уравнение Навье-Стокса</i>	<i>17</i>
<i>Уравнения Рейнольдса</i>	<i>19</i>
<i>Уравнения притока тепла и удельной влажности</i>	<i>21</i>
<i>Напряжения Рейнольдса подсеточного масштаба</i>	<i>23</i>
<i>Приземный слой атмосферы</i>	<i>26</i>
1.3. Расчет коэффициента вертикального турбулентного обмена ($k-\epsilon$ модель)	29
<i>Параметризация кинетической энергии турбулентности в приземном слое атмосферы</i>	<i>30</i>
1.4. Численный алгоритм решения уравнений гидротермодинамики	34
1.5. Модель мезомасштабных атмосферных процессов при наличии орографии	38
1.6. Модель турбулентной диффузии в мезомасштабном пограничном слое	40
1.7. Численный алгоритм решения уравнений распространения примесей в атмосфере	48

2	Кинетические процессы аэрозолеобразования	52
2.1.	Функция распределения	53
2.2.	Кинетические процессы нуклеации и конденсации	55
	<i>Бинарная нуклеация</i>	63
2.3.	Численный алгоритм решения уравнения конденсации	65
2.4.	Феноменологическое уравнение коагуляции	69
	<i>Ядра коагуляции</i>	72
2.5.	Уравнение коагуляции–дробления	73
2.6.	Численный алгоритм решения уравнения коагуляции	75
3	Химические процессы в атмосфере	80
3.1.	Газофазные процессы	80
3.2.	Жидкофазные процессы	87
	<i>Уравнения и соотношения равновесия</i>	88
	<i>Химическое равновесие в жидкой фазе</i>	99
	<i>Растворение двуокиси серы в воде</i>	102
	<i>Решение кинетических уравнений жидкофазной химии</i>	104
3.3.	Химия тропосферы	106
	<i>Нелинейные модели трансформации примесей</i>	111
3.4.	Химическая кинетика	111
	<i>Численные алгоритмы моделей трансформации</i>	111
3.5.	Химия стратосферы	113
	<i>Фотохимические процессы и формирование озонового слоя</i>	113
	<i>Хлорфторуглероды</i>	118
	<i>Время жизни ХФУ и галонов в атмосфере</i>	121
	<i>Антарктическая "озонная дыра"</i>	123
	<i>Полярные стратосферные облака (ПСО)</i>	125
	<i>Влияние вулканических извержений</i>	129
	<i>Разрушение озона в Арктике</i>	130
	<i>Разрушение озона в средних широтах</i>	131

4	Взаимодействие газ-аэрозоль	133
4.1.	Кинетика жидкой фазы	136
4.2.	Диффузионно-контролируемые реакции	139
4.3.	Реакции в растворах электролитов	140
4.4.	Совместное рассмотрение процессов в жидкой фазе и на поверхности раздела	143
4.5.	Модель сопротивления для описания взаимодействий газ-капля	146
4.6.	Определение скорости гетерогенной нуклеации по классической теории	150
5	Влажная конвекция и формирование облачности	152
5.1.	Уравнения гидротермодинамики влажной конвекции	154
5.2.	Описание микрофизических процессов в модели влажной конвекции	155
	<i>Нуклеация</i>	156
	<i>Конденсация и испарение водяных капель</i>	158
	<i>Коагуляция и дробление</i>	159
5.3.	Схема численного решения уравнений в модели конвективного облака	161
6	Численная модель глобального переноса паров серной кислоты и образования сульфатных частиц	162
6.1.	Потоки газовых примесей и аэрозолей в приземном слое атмосферы	164
6.2.	Влажное осаждение	166
6.3.	Численный алгоритм	167
7	Численное моделирование переноса стойких органических веществ в северном полушарии	170
7.1.	Постановка задачи	171
7.2.	Поток СОВ в приземном слое атмосферы, в почве и воде	172
7.3.	Деградация в атмосфере	173
7.4.	Обмен между почвой и атмосферой	173
7.5.	Миграция СОВ в почве	175
7.6.	Газофазный обмен между атмосферой и морем . .	176

8	Сопряженные уравнения переноса примесей	180
8.1.	Применение сопряженных функций в задачах окружающей среды	185
8.2.	Задачи оптимизации и регулировки мощности источников	189
	<i>Модель управления мощностью источников</i> . . .	190
	<i>Задача линейного программирования</i>	190
	<i>Задача нелинейного программирования</i>	195
	Библиография	199

Предисловие

Одной из центральных проблем современной физики атмосферы является математическое моделирование изменчивости газового и аэрозольного состава атмосферы, а также оценка влияния атмосферных примесей на окружающую среду. Атмосфера представляет собой сложную динамическую систему, в которой протекают различные динамические и физико-химические процессы. Эти процессы обусловлены как атмосферной циркуляцией, так и трансформацией газовых и аэрозольных примесей. Основные механизмы – это химические и фотохимические реакции, протекающие в газовой и жидкой фазах, а также кинетические процессы формирования и эволюции аэрозолей. Все эти процессы взаимосвязаны между собой, и поэтому их целесообразно рассматривать в рамках единой модели. В зависимости от пространственно-временного масштаба рассматриваемых процессов используются модели различной степени детализации.

Эта книга ставит перед собой цель ознакомить студентов старших курсов с основными математическими моделями, позволяющими описать все эти процессы и показать их взаимосвязь. Некоторые из затрагиваемых в книге вопросов широко освещены в литературе.

Поскольку рассматриваемые проблемы имеют междисциплинарный характер, от читателя требуются определенные познания в различных областях науки (гидродинамике, термодинамике, химической физике, вычислительной математике, и др.).

В частности, для мезомасштабных атмосферных процессов рассматриваются как динамические модели, так и модели таких кинетических процессов трансформации газовых примесей

и аэрозолей, как нуклеация, конденсация/испарение и коагуляция. Такой путь выбран для того, чтобы ориентировать студентов на решение конкретных физических задач и показать им, как решаются такого типа задачи.

Особое внимание уделено гидродинамическим моделям мезомасштабных атмосферных процессов, влажной конвекции и формирования облачности, поскольку такие входные параметры кинетических моделей, как поле течения, коэффициенты турбулентной диффузии, скорости диссипации энергии турбулентности, изменчивость степени пересыщения водяных паров и газовых примесей и другие, определяются из моделей гидродинамики и имеют принципиальное значение для протекания кинетических процессов.

Курс разбит на восемь глав.

В первой главе даны принципы построения гидродинамической модели для описания мезомасштабных атмосферных процессов, развивающихся как над ровной подстилающей поверхностью, так и при наличии орографии. Приводится математическая модель переноса пассивных примесей в атмосфере. Модель основана на полуэмпирическом уравнении турбулентной диффузии. Обсуждаются вопросы, связанные с определением коэффициентов тензора диффузии. Также излагаются соответствующие численные алгоритмы.

Во второй главе рассматриваются процессы аэрозолеобразования с учетом кинетических процессов нуклеации, конденсации, испарения и коагуляции. Излагаются основные физические принципы построения кинетических уравнений и приводятся алгоритмы численного интегрирования этих уравнений.

В третьей главе приводятся основные сведения из атмосферной химии, необходимые для построения математической модели газофазной и жидкофазной химической кинетики процессов, протекающих в атмосфере. Рассматриваются химические реакции, оказывающие существенное воздействие на окружающую среду, такие как образование сульфатов, разрушение озона и др.

В четвертой главе книги рассматриваются основные физические механизмы, ответственные за взаимодействие в системе газ-

частица. Рассматриваются процессы взаимодействия газовых молекул с твердыми и жидкими аэрозольными частицами. Рассмотрение ведется применительно к условиям тропосферы и стратосферы.

Пятая глава содержит пример построения математической модели влажной конвекции и формирования конвективной облачности. Модель включает описание динамических и кинетических процессов, изложенных в предшествующих главах.

Следующие две главы посвящены решению конкретных задач охраны окружающей среды. В шестой главе изложена модель формирования сульфатного аэрозоля, а в седьмой построена модель распространения стойких органических веществ в северном полушарии.

Поскольку многие газовые примеси и аэрозоли так или иначе приводят к загрязнению окружающей среды, возникает проблема уменьшения их негативного воздействия. Поэтому восьмая глава посвящена вопросам, связанным с исследованием функции чувствительности отдельных регионов к загрязнению. В этой главе рассматриваются сопряженные уравнения переноса примесей, а также приводятся некоторые задачи оптимизации по регулированию мощности источников с целью уменьшения ущерба, наносимого окружающей среде.

Идея создания этого курса лекций принадлежит академикам Г.И. Марчуку и В.П. Дымникову. Автор выражает им глубокую признательность. Ряд изложенных в книге математических моделей разработан с участием В.О. Арутюняна и П.И. Лузана. Автор благодарит их за помощь в работе над книгой, а также выражает признательность д.ф.-м.н Г.И. Горчакову, прочитавшему рукопись и сделавшему ценные замечания. Отдельная благодарность В.В. Лебедевой, взявшей на себя нелегкий труд редактирования рукописи.

Глава 1

Уравнения гидротермодинамики мезомасштабных атмосферных процессов

1.1. Энергетический спектр атмосферных движений

Известно, что атмосферные процессы – это суперпозиция колебаний различных пространственно-временных масштабов. Для задач физики атмосферы характерен широкий спектр атмосферных движений: от микромасштабных (наименьший масштаб – тепловое движение молекул) до макромасштабных (наибольший масштаб имеет зональный поток). Вследствие того что в атмосфере одновременно существуют движения различных масштабов, можно провести пространственно-временное осреднение уравнений динамики и энергетики так, что в них будут содержаться лишь средние значения физических величин. При этом будут отфильтрованы те турбулентные движения, масштаб которых меньше пространственного и временного интервалов осреднения. Эти движения представляют собой флуктуации физических ве-

личин по отношению к соответствующим средним движениям.

Уравнения гидротермодинамики описывают весь спектр атмосферных движений, однако построить на их основе математическую модель, воспроизводящую движения всех возможных масштабов, на практике оказывается невозможным. Действительно, рассмотрим энергетический спектр флуктуаций скорости ветра в приземном слое, приведенный на рис. 1.1. Аналогичные спектры других метеорологических полей имеют схожий вид. Этот энергетический спектр определяется в данном случае как косинус-преобразования Фурье от автоковариационной функции горизонтальной скорости

$$R_u(\tau) = \overline{u'(t)u'(t+\tau)};$$

$$F(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} R_u(\tau) \cos \omega \tau d\tau,$$

где $\omega = 2\pi/T$ – круговая частота, а T – соответствующий период. Функцию $F(\omega)$ вследствие чрезвычайно широкого диапазона изменения ω в атмосфере удобно представлять в виде зависимости $\omega F(\omega)$ от $\ln \omega$, при этом очевидно, что

$$\int_0^{\infty} \omega F(\omega) d \ln \omega = \int_0^{\infty} F(\omega) d\omega = \sigma_u^2,$$

где σ_u^2 – дисперсия флуктуаций горизонтальной скорости. На рис. 1.1 общая площадь, ограниченная кривой и осями координат, представляет собой суммарную энергию случайного процесса $u'(t)$, а площадь криволинейной трапеции с основанием $\delta \ln \omega$ (заштрихованная часть) – вклад этого частотного диапазона в величину σ_u^2 .

Теперь представим себе, что перед нами стоит задача построить модель атмосферы, описывающую движения в диапазоне временных масштабов T от 10^{-2} с до 50 сут, что в переводе на пространственные масштабы L соответствует приблизительно

$L = 0.1 \text{ м} - 4 \times 10^4 \text{ км}$. Для этого при численном решении задачи следует выбрать пространственную сетку с шагом $\Delta \leq 5 \text{ см}$ и временной шаг интегрирования системы уравнений гидротермодинамики $\Delta t \leq 0.5 \times 10^{-2} \text{ с}$. Число узлов вычислительной сетки составит при этом $N \approx 10^{22}$. Ясно, что расчет по такой модели практически невозможен, потому что адекватных вычислительных ресурсов в настоящее время нет и в обозримом будущем не предвидится, даже при существующих темпах роста производительности вычислительных систем.

Все это приводит к необходимости использования некоторого набора разнообразных моделей атмосферы, каждая из которых нацелена на описание фиксированного диапазона атмосферных движений. На рис. 1.1 видны три максимума функции $\omega F(\omega)$ в различных частотных диапазонах:

1. *Высокочастотный экстремум* соответствует трехмерным турбулентным возмущениям. Для него характерны линейные масштабы от 10 до 300–400 м. С высотой над поверхностью Земли экстремум смещается в область более низких частот.

2. *Низкочастотный экстремум* имеет характерный период $T = 5\text{--}10$ суток. Это время существования крупномасштабных вихрей, для которых характерна "плоская" турбулентность когда горизонтальный размер вихрей много больше вертикального ($L \gg H$).

3. *Промежуточный узкий пик максимума* в этом спектре соответствует частоте суточного хода и не вносит заметного вклада в энергетику атмосферных процессов.

В основу этой классификации явлений крупного, промежуточного и малого масштабов положены преимущественно горизонтальные размеры систем движения. Подразделять явления по их вертикальным масштабам, по-видимому, затруднительно.

Интервал частот от ω_T до ω_M на рис. 1.1 представляет собой *мезомасштабный диапазон*, соответствующий пространственным масштабам от единиц до тысяч километров. Основной особенностью мезодиапазона является его переходный характер. Возмущения обладают частично свойствами трехмерной турбулентности и частично – свойствами квазидвумерных крупномасштаб-

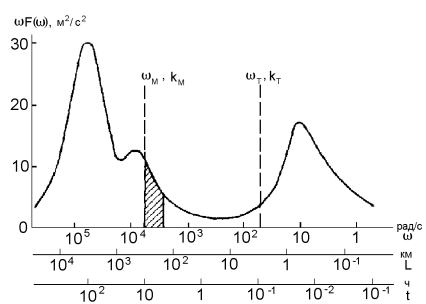


Рис. 1.1.

ных образований. Явления такого масштаба слишком малы, чтобы можно было изучать их посредством наблюдений на существующей сети станций, и слишком велики для того, чтобы исследовать их по данным локальных измерений на метеорологических маяках. Поэтому для решения задачи в мезодиапазоне необходимо преобразовать уравнения гидротермодинамики так, чтобы исключить колебания крупномасштабного и микротурбулентного режимов.

На энергетику мезопроцессов влияют следующие основные факторы:

- 1) бароклинная неустойчивость, способствующая образованию молодых циклонов, тропических циклонов, бризов и т.д.;
- 2) конвективная неустойчивость, ячеистая облачная структура;
- 3) орографические и термические неоднородности подстилающей поверхности.

На фоне атмосферной динамики протекает ряд физико-химических процессов, связанных с переносом и трансформацией газовых примесей и аэрозолей в атмосфере. Таким образом, атмосферу можно уподобить гигантскому химическому реактору, где большое количество разнообразных веществ претерпевает химические и фазовые превращения.

Пространственно-временные масштабы атмосферных процессов

Как отмечалось выше, пространственные масштабы атмосферных движений меняются в пределах семи-восьми порядков – от мелких вихрей сантиметровых размеров до движений крупных воздушных масс с континентальными размерами. Пространственная изменчивость газовых примесей и аэрозолей также характеризуется широким разнообразием масштабов (рис. 1.2). В табл. 1.1 приведены пространственные масштабы различных характерных для атмосферы процессов, которые рассматриваются в задачах охраны окружающей среды.

Отметим, что масштабы многих явлений перекрываются. Время жизни атмосферных веществ меняется в диапазоне от секунд

Таблица 1.1. Характерные масштабы атмосферных процессов

Явления	Масштаб (км)
Загрязнение городского воздуха	1–100
Региональное загрязнение воздуха	10–1000
Кислотные осадки	100–2000
Загрязнение воздуха токсичными веществами	0.1–100
Разрушение стратосферного озона	1000–40000
Увеличение парниковых газов	1000–40000
Взаимодействие аэрозоль-климат	100–40000
Процессы переноса и окисления в тропосфере	1–40000
Стратосферно-тропосферный обмен	0.1–100
Процессы переноса и окисления в стратосфере	1–40000

(для наиболее реакционноспособных свободных радикалов) до несколько лет (для стабильных молекул). Время жизни гидроксил-радикала составляет менее 0.01 с, а его пространственный масштаб переноса – примерно 1 см. С другой стороны, у метана время жизни около 10 лет, и он может существовать в более-менее однородно перемешанном виде по всему земному шару.

Из вышесказанного следует, что при решении конкретной физической задачи в зависимости от пространственно-временных масштабов рассматриваемых процессов необходимо выбрать как соответствующие гидротермодинамические модели, так и модели трансформации газовых примесей и аэрозолей в атмосфере. В этой книге мы будем рассматривать главным образом мезомасштабные атмосферные процессы. Именно в этом масштабе решаются задачи, связанные с охраной окружающей среды на региональном уровне. Однако главы 6 и 7 посвящены распространению примесей в масштабах полушария и земного шара в целом, и там мы затронем вопросы построения глобальных моделей динамики атмосферы.

Основная трудность построения прогностических мезомоделей связана с заданием начальных полей метеоэлементов для интегрирования системы уравнений гидротермодинамики атмосферы. Метеостанции существующей сети располагаются на рас-

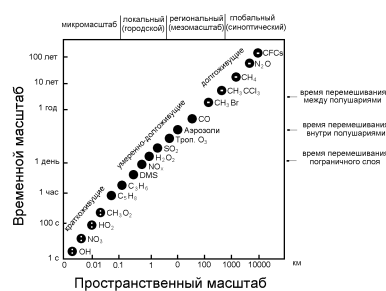


Рис. 1.2.

стоянии 50–100 км друг от друга, что не позволяет с необходимой точностью воспроизвести структуру метеополей. Основной метод решения проблемы диагноза состояния атмосферы в этом случае состоит в построении алгоритма усвоения разнообразной доступной метеоинформации с использованием мезомодели в качестве пространственно-временного интерполянта.

1.2. Основные уравнения

Многие процессы трансформации газовых примесей и аэрозолей протекают в турбулентной атмосфере. Поэтому, чтобы воспроизвести пространственно-временную изменчивость полей метео-элементов и турбулентных характеристик атмосферы, решение задачи о распространении примесей необходимо проводить совместно с гидродинамическими моделями. Это особенно важно для процессов в мезомасштабе. Сформулируем уравнения гидродинамической модели мезомасштабных атмосферных процессов.

Уравнение Навье-Стокса

Как известно, применяя закон сохранения массы к жидкости, протекающей через фиксированный бесконечно малый контрольный объем, получим уравнение неразрывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho(\nabla \cdot \mathbf{v}) = 0, \quad (1.1)$$

где ρ – плотность жидкости, \mathbf{v} – вектор скорости. Аналогичным образом из второго закона Ньютона следует уравнение для количества движения

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \mathbf{v} = \rho \mathbf{g} + \nabla \cdot \Pi_{ij}, \quad (1.2)$$

где \mathbf{g} – ускорение свободного падения, Π_{ij} – тензор напряжений. Первый член этого уравнения дает отнесенное к единичному объему изменение количества движения за единицу времени. Второй член есть отнесенное к единичному объему изменение

количества движения в единицу времени, обусловленное конвекцией. Заметим, что $\nabla \cdot \rho \mathbf{v} \mathbf{v}$ не есть просто дивергенция. Однако этот член можно разложить на два слагаемых:

$$\nabla \cdot \rho \mathbf{v} \mathbf{v} = \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} + \mathbf{v}(\nabla \cdot \rho \mathbf{v}), \quad (1.3)$$

где ρ – плотность жидкости. Первый член этого уравнения учитывает увеличение плотности в контрольном объеме за единицу времени, второй – поток массы через поверхность. Подставляя выражение (1.3) в уравнение (1.2), с учетом (1.1) получим

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \rho \mathbf{g} + \nabla \cdot \Pi_{ij} \quad (1.4)$$

Первый член в правой части уравнения (1.4) есть отнесенная к единице объема массовая сила, которая действует на расстоянии и приложена ко всей массе (сила тяжести). Второй член описывает отнесенные к единице объема поверхностные силы, представляющие собой механические напряжения, действующие на выделенный жидкий объем со стороны внешней по отношению к нему жидкости. Они образованы нормальными и сдвиговыми напряжениями и задаются компонентами тензора напряжений Π_{ij} . Приведенное выше уравнение выписано для общего случая и пригодно как для течений с разрывами, так и без таковых. Но как только для тензора напряжений мы принимаем какую-либо аппроксимацию, уравнение (1.4) теряет свою общность. Для всех газов, которые можно считать сплошной средой, а также для большинства жидкостей замечено, что напряжение в некоторой точке линейно зависит от скорости деформации жидкости. Такая жидкость называется ньютоновской. При этом допущении можно вывести общий закон деформации, который связывает тензор напряжений с давлением и компонентами скорости. В индексных обозначениях он записывается в виде

$$\Pi_{ij} = -p\delta_{ij} + \mu\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) + \delta_{ij}\mu'\frac{\partial u_k}{\partial x_k}, \quad i, j, k = 1, 2, 3, \quad (1.5)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера; u_1, u_2, u_3 – компоненты вектора скорости; μ – коэффициент динамической вязкости; μ' – второй коэффициент вязкости. Эти два коэффициента вязкости связаны

с коэффициентом объемной вязкости ς выражением

$$\varsigma = \frac{2}{3}\mu + \mu'. \quad (1.6)$$

Обычно коэффициент объемной вязкости полагают пренебрежимо малым, и в дальнейшем мы будем им пренебрегать. При $\varsigma = 0$ второй коэффициент вязкости можно определить из выражения

$$\mu' = -\frac{2}{3}\mu. \quad (1.7)$$

Тогда тензор напряжений можно представить в виде

$$\Pi_{ij} = -p\delta_{ij} + \mu\left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) - \frac{2}{3}\delta_{ij}\frac{\partial u_k}{\partial x_k}\right], \quad i, j, k = 1, 2, 3. \quad (1.8)$$

Тензор напряжений обычно разделяют на две части:

$$\Pi_{ij} = -p\delta_{ij} + \tau_{ij}, \quad (1.9)$$

где τ_{ij} - тензор вязких напряжений, имеющий вид

$$\tau_{ij} = \mu\left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) - \frac{2}{3}\delta_{ij}\frac{\partial u_k}{\partial x_k}\right], \quad i, j, k = 1, 2, 3. \quad (1.10)$$

Теперь, подставляя (1.8) в (1.4), получим известное уравнение Навье-Стокса

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \rho \mathbf{g} - \nabla p + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right]. \quad (1.11)$$

Уравнения Рейнольдса

Основываясь на уравнениях Навье-Стокса, выведем основные уравнения гидротермодинамики мезомасштабных атмосферных процессов для вращающейся Земли.

Система уравнений (1.11) описывает атмосферные процессы во всем спектре атмосферных движений и требует специальных преобразований, необходимых для решения задач в мезодиапазоне. Для получения соответствующих уравнений необходимо

исключить из рассмотрения высокочастотные флуктуации микротурбулентного происхождения и низкочастотные возмущений синоптического масштаба.

В настоящее время основное направление численных методов расчета турбулентных течений состоит в решении осредненных уравнений Навье-Стокса. Эти уравнения называют также уравнениями Рейнольдса. Чтобы перейти к уравнениям Рейнольдса, представим поля метеоэлементов в виде суммы средних значений, описывающих крупномасштабное течение, и флуктуаций, представляющих турбулентные течения более мелкого масштаба

$$\varphi = \overline{\varphi} + \varphi', \quad \varphi = (u, v, w). \quad (1.12)$$

Подставляя (1.12) в уравнение Навье-Стокса (1.11) с учетом силы Кориолиса и полагая, что атмосфера несжимаема ($\partial\rho/\partial t = 0$), получим

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \overline{u_i u_j})}{\partial x_j} = \\ & = -\frac{\partial p'}{\partial x_i} - \frac{\partial \overline{u'_i u'_j}}{\partial x_j} + \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} \right)_{\text{лам.}} - 2\epsilon_{i\alpha\beta} \omega_\alpha \overline{u_\beta} - \delta_{iz} \frac{\rho'}{\rho} g. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Третий член в уравнении (1.13), связанный с молекулярной вязкостью, обычно полагают малым по сравнению с $\frac{\partial \overline{u'_i u'_j}}{\partial x_j}$.

Теперь необходимо выразить напряжения Рейнольдса через осредненные скорости так, чтобы в уравнение (1.13) входили только средние скорости и давление. Один из наиболее принятых и в то же время наиболее грубых способов решения основан на том представлении, что турбулентные движения действуют на среднее (крупномасштабное) течение подобно тому, как молекулярные движения действуют на мелкомасштабное течение. Это означает, что напряжения Рейнольдса линейным образом зависят от пространственных производных скоростей крупномасштабного течения.

Отметим, что хотя средние значения u' , v' и w' равны нулю, флуктуационный поток импульса, квадратичный относительно скоростей, не обязательно обращается в нуль в среднем. Здесь

имеется полная аналогия с ненулевым потоком импульса из-за случайного теплового движения молекул газа. Например, член

$$\overline{w'u'} = -\frac{\tau_{xz}}{\rho} \quad (1.14)$$

дает средний поток x -компоненты импульса, обусловленный мелкомасштабными движениями, параллельно поверхности (x, y) . Из уравнения (1.14) видно, что для среднего движения поток импульса, обусловленный мелкомасштабными движениями, эквивалентен действию напряжения τ_{ij} .

Уравнения притока тепла и удельной влажности

Дополним систему (1.13) уравнением для притока тепла. Это уравнение представляет собой дифференциальную форму первого начала термодинамики в случае сплошной среды. Оно может быть представлено в виде

$$c_p \frac{dT}{dt} - \frac{ART}{p} \frac{dp}{dt} = \frac{\varepsilon}{\rho}. \quad (1.15)$$

Здесь T – абсолютная температура воздуха, c_p – удельная теплоемкость воздуха при постоянном давлении, A – термический эквивалент работы, R – газовая постоянная воздуха, ε – приток тепла к единичному объему воздуха за единицу времени. В зависимости от рассматриваемой задачи уравнение притока тепла представляют в различных формах. В частности, во многих случаях оказывается целесообразным ввести в рассмотрение новую функцию, называемую потенциальной температурой Θ :

$$\Theta = T \left(\frac{P}{p} \right)^\lambda, \quad (1.16)$$

где P – так называемое стандартное давление, равное 1000мб, а постоянная λ определяется соотношением

$$\lambda = \frac{AR}{c_p}. \quad (1.17)$$

Приведем значения входящих в (1.17) постоянных для чистого сухого воздуха: $c_p = 0.24$ кал/г.град., $R = 2.87 \times 10^6$ см² × с⁻² × град.⁻¹ $A = 2.39 \times 10^{-8}$ кал/эрг, $\lambda = 0.286$.

Удельная теплоемкость при постоянном объеме $c_v = 0.171$ кал/эрг, так что в атмосфере достаточно точно выполняется известное термодинамическое соотношение для идеального газа $c_p - c_v = AR$. Логарифмируя и дифференцируя (1.16), получим

$$\frac{d\Theta}{\Theta} = \frac{dT}{T} - \lambda \frac{dp}{p}. \quad (1.18)$$

Сравнив (1.18) с уравнением притока тепла (1.15), которое перепишем в форме

$$\frac{dT}{dt} - \frac{\lambda T}{p} \frac{dp}{dt} = \frac{\varepsilon}{c_p \rho}, \quad (1.19)$$

найдем

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{\Theta}{T} \frac{\varepsilon}{c_p \rho}. \quad (1.20)$$

Отсюда следует, что в случае отсутствия притока тепла (адиабатический процесс) потенциальная температура сохраняется. Если воспользоваться уравнением неразрывности (1.1), уравнение (1.20) можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial \hat{\Theta}}{\partial t} + \frac{\partial u \hat{\Theta}}{\partial x} + \frac{\partial v \hat{\Theta}}{\partial y} + \frac{\partial w \hat{\Theta}}{\partial z} = 0, \quad (1.21)$$

где $\hat{\Theta} = \rho \Theta$. Теперь представим функцию $\hat{\Theta}$, как и выше, в виде суммы

$$\hat{\Theta} = \hat{\theta} + \hat{\theta}', \quad (1.22)$$

где $\hat{\theta}$ соответствует средним значениям потенциальной температуры. Подставляя (1.12) и (1.22) в уравнение (1.21) и осредняя его, приходим к следующему уравнению притока тепла в турбулентной атмосфере:

$$\frac{\partial \hat{\theta}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{u \hat{\theta}}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{v \hat{\theta}}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{w \hat{\theta}}}{\partial z} = -\frac{\partial H_1}{\partial x} - \frac{\partial H_2}{\partial y} - \frac{\partial H_3}{\partial z}. \quad (1.23)$$

Аналогичным образом выводится и уравнение для удельной влажности (q):

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{u\hat{q}}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{v\hat{q}}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{w\hat{q}}}{\partial z} = -\frac{\partial Q_1}{\partial x} - \frac{\partial Q_2}{\partial y} - \frac{\partial Q_3}{\partial z}, \quad (1.24)$$

где

$$H_i = -\overline{u'_i \hat{\theta}'}, \quad Q_i = -\overline{u'_i \hat{q}'} \quad (i = 1, 2, 3). \quad (1.25)$$

Напряжения Рейнольдса подсеточного масштаба

Выпишем общие слагаемые, описывающие напряжения Рейнольдса подсеточного масштаба. Симметричный тензор напряжения $\tau_{i,j}$ представляется в виде функции, зависящей от тензора деформации $D_{i,j}$ среднего движения следующим образом:

$$\tau_{i,j} = \bar{\rho} K_M D_{i,j}, \quad (1.26)$$

где

$$D_{i,j} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\delta_{ij}}{\delta_{ii}} \nabla u_i \quad (i = 1, 3; \quad j = 1, 3), \quad (1.27)$$

а поток тепла определяется по формуле

$$H = \bar{\rho} K_h \delta_{ii} \frac{\partial \vartheta}{\partial x_j}, \quad Q = \bar{\rho} K_q \delta_{ii} \frac{\partial \vartheta}{\partial x_j}. \quad (1.28)$$

Здесь K_M , в отличие от μ в (1.10), является коэффициентом вихревой вязкости, а K_h и K_q – коэффициенты вихревой диффузии для тепла и влаги соответственно. В (1.26)–(1.28) использованы тензорные обозначения суммирования по повторяющимся индексам.

Для определения пространственно-временных изменений параметра K_M используется следующая формулировка схемы замыкания:

$$K_M = \begin{cases} (\tilde{K}\bar{\Delta})^2 |Def|, & \text{если } Ri > 1, \\ (\tilde{K}\bar{\Delta})^2 |Def| (1 - (K_h/K_M) Ri), & \text{если } Ri \leq 1. \end{cases} \quad (1.29)$$

Эта нелинейная форма пригодна для трехмерной изотропной турбулентности.

Здесь $1 \leq \frac{K_h}{K_M} = 1/\text{Pr} \approx 2$ (предполагается, что $K_q = K_h$), $\bar{\Delta} = A^{1/3}$, $A = \Delta x \Delta y \Delta z$ – объем расчетной ячейки сеточной области, \tilde{K} – числовая константа. Деформация Def определяется по формуле

$$(Def)^2 = \frac{1}{2} (D_{11}^2 + D_{22}^2 + D_{33}^2 + D_{12}^2 + D_{13}^2 + D_{23}^2). \quad (1.30)$$

Число Ричардсона Ri представляется в следующем виде:

$$Ri = \frac{g}{\Theta} \frac{\partial \vartheta}{\partial z} / (Def)^2. \quad (1.31)$$

Уравнение (1.29) фактически предполагает, что существует мгновенное приспособление подсеточной турбулентности к среднему потоку количества движения, а также к турбулентному потоку тепла.

Данные наблюдений показывают, что в атмосфере для явлений вынужденной конвекции турбулентные пульсации плотности ρ' , давления p' и температуры T' имеют следующий порядок величины:

$$(|\rho'| / \bar{\rho}) \sim (|T'| / \bar{T}) \sim 10^{-4} - 10^{-3}, \quad (|p'| / \bar{p}) \sim 10^{-5}.$$

Из приведенного порядка величин следует, что пульсациями давления p'/\bar{p} можно пренебречь по сравнению с относительными пульсациями плотности $\rho'/\bar{\rho}$ и температуры T'/\bar{T} во всех членах уравнений движения, неразрывности и баланса энергии, кроме тех случаев, которые выражают влияние гравитационного поля на пульсации плотности ρ' . Отсюда

$$\frac{-\rho'}{\bar{\rho}} \approx \frac{T'}{\bar{T}} \approx \frac{\vartheta'}{\bar{\vartheta}},$$

что является следствием уравнения состояния сухого воздуха. Кроме того, будем полагать, что атмосфера несжимаемая, т.е. $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$.

Учитывая вышеуказанные ограничения, запишем уравнения гидротермодинамики для мезомасштабных атмосферных процессов в системе декартовых координат x_i , направив ось $x_1 \equiv x$ на восток, ось $x_2 \equiv y$ – на север, а $x_3 \equiv z$ – вертикально вверх:

$$\frac{\partial \hat{u}}{\partial t} + \text{div} \vec{u} \hat{u}_i = -\frac{\partial p'}{\partial x_i} + l \hat{v}' + F_u, \quad (1.32)$$

$$\frac{\partial \hat{v}}{\partial t} + \text{div} \vec{u} \hat{v} = -\frac{\partial p'}{\partial y} - l \hat{u}' + F_v, \quad (1.33)$$

$$\frac{\partial \hat{w}}{\partial t} + \text{div} \vec{u} \hat{w} = -\frac{\partial P'}{\partial z} + \lambda \vartheta' (1 + 0.61q) + F_w, \quad (1.34)$$

$$\frac{\partial \hat{\vartheta}}{\partial t} + \text{div} \vec{u} \hat{\vartheta} + S \hat{w}' = \frac{L_w \Phi \bar{\rho}}{c_p} + F_{\vartheta}, \quad (1.35)$$

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial t} + \text{div} \vec{u} \hat{q} = -\hat{w} \frac{\partial Q}{\partial z} - \Phi \bar{\rho} + F_q, \quad (1.36)$$

$$\frac{\partial \hat{u}'}{\partial x} + \frac{\partial \hat{v}'}{\partial y} + \frac{\partial \hat{w}'}{\partial z} = 0, \quad (1.37)$$

$$\text{div} \vec{u} \hat{\varphi} = \frac{\partial u \hat{\varphi}}{\partial x} + \frac{\partial v \hat{\varphi}}{\partial y} + \frac{\partial w \hat{\varphi}}{\partial z}, \quad \hat{\varphi} = \rho \varphi, \quad \varphi = (u, v, w, \vartheta', q'), \quad (1.38)$$

$$F_u = \frac{\partial \tau_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{12}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{13}}{\partial z}, \quad (1.39)$$

$$F_v = \frac{\partial \tau_{21}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{22}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{23}}{\partial z}, \quad (1.40)$$

$$F_w = \frac{\partial \tau_{31}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{32}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{33}}{\partial z}, \quad (1.41)$$

$$F_{\vartheta} = \frac{\partial H_1}{\partial x} + \frac{\partial H_2}{\partial y} + \frac{\partial H_3}{\partial z}, \quad (1.42)$$

$$F_q = \frac{\partial Q_1}{\partial x} + \frac{\partial Q_2}{\partial y} + \frac{\partial Q_3}{\partial z}, \quad (1.43)$$

$$\theta = T \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{R}{c_p}}, \quad (1.44)$$

$$p = \rho R T. \quad (1.45)$$

Здесь принята индексная форма записи, подразумевающая суммирование по повторяющимся индексам. Первое уравнение – уравнение динамики атмосферы – следствие закона сохранения количества движения, второе – уравнение переноса потенциальной температуры θ – следствие первого начала термодинамики, третье – перенос массовой доли водяного пара q и уравнение неразрывности, которое является следствием закона сохранения массы. Здесь u_i – компоненты вектора скорости вдоль осей x, y, z соответственно; $\hat{u}_i = \rho u_i$; p – давление; ρ – плотность воздуха; c_p – теплоемкость при постоянном давлении; g – ускорение свободного падения, Ω – угловая скорость вращения Земли; ϵ_{ijk} – полностью антисимметричный тензор третьего ранга; δ_{ij} – символ Кронекера; Φ – скорость образования жидкой фазы в атмосфере; ϵ_R – радиационный приток тепла; T – абсолютная температура воздуха; R – газовая постоянная воздуха; L – удельная теплота парообразования; $p_0 = 1000$ гПа; $S = (\gamma_a - \gamma)$ – параметр стратификации; γ_a – влажно-адиабатический градиент температуры; γ – вертикальный градиент температуры стандартной атмосферы; $\lambda = g/T$ – параметр плавучести; $\bar{\rho}(z)$ – фоновая плотность.

Приземный слой атмосферы

Граничные условия на верхней границе приземного слоя получим с помощью модели квазиоднородного слоя атмосферы, где турбулентные потоки количества движения, тепла и влаги выражаются через соответствующие пульсации следующим образом:

$$\tau = -\rho \overline{\mathbf{v}'w'} = \rho k_m \partial \mathbf{v} / \partial z, \quad (1.46)$$

$$H_i = \rho c_p \overline{w'\theta'} = \rho c_p k_h \partial \theta / \partial z, \quad (1.47)$$

$$Q_i = \rho \overline{w'q'} = \rho k_q \partial q / \partial z, \quad (1.48)$$

k_m, k_h, k_q – коэффициенты диффузии по вертикали для моментов количества движения, тепла и влаги соответственно. Основой для физического описания приземного слоя атмосферы является теория подобия для турбулентного режима в стратифицированной среде. В соответствии с этой теорией для приземного слоя атмосферы все статистические характеристики, нормированные на масштабы длины $L = -u_*^2 / (\kappa^2 \lambda T_*)$, скорости

$u_* = \sqrt{\tau/\rho}$ и температуры $T_* = -H_1/u_*$ – универсальные функции безразмерной высоты $\zeta = z/L$, которая обычно принимается в качестве параметра гидростатической устойчивости. Здесь κ – постоянная Кармана. Тогда вертикальные градиенты средних полей метеозадающих элементов находятся с помощью некоторых функций $\varphi_m(\zeta)$, $\varphi_h(\zeta)$, зависящих от безразмерного аргумента ζ . Поэтому знание вида этих функций позволяет определить турбулентные потоки тепла и количества движения в приземном слое атмосферы.

Для описания структуры приземного слоя используется теория подобия Монина-Обухова и эмпирические функции Бузингера. При условии сильной неустойчивости для аппроксимации вертикальных профилей метеополей в приземном слое используется "закон-1/3" а при сильной устойчивости линейная зависимость. Окончательно модель приземного слоя записывается в следующем виде:

$$\begin{aligned} \kappa z \frac{\partial |\vec{u}|}{\partial z} &= u_* \varphi_u(\zeta), \quad \kappa \frac{\partial \tilde{P}}{\partial z} = \tilde{P}_* \varphi_\vartheta(\zeta) \quad (P = \vartheta, q), \\ \kappa |\vec{u}| &= u_* f_u(\zeta, \zeta_u), \quad P - P_0 = \tilde{P}_* f_\vartheta(\zeta, \zeta_\vartheta), \quad \zeta = \frac{z}{L}, \quad \zeta_h = \frac{h}{L}, \\ \nu_i &= \frac{u_* \kappa z}{u_i(\zeta)}, \quad (\nu_i)_h = \frac{u_* \kappa h}{\varphi_i(\zeta_h)}, \quad a_i = \frac{\varphi_i(\zeta)}{f_i(\zeta_h, \zeta_i)}, \quad L = \frac{u_*^2}{\kappa^2 \lambda \varphi_*} \quad (i = u, \theta), \\ f_u(\zeta, \zeta_0) &= \int_{\zeta_0}^{\zeta} \frac{\varphi_u(\zeta)}{\zeta} d\zeta, \quad f_\vartheta(\zeta, \zeta_0) = \int_{\zeta_0}^{\zeta} \frac{\varphi_\vartheta(\zeta)}{\zeta} d\zeta, \end{aligned} \quad (1.49)$$

где $|\vec{u}| = (u^2 + v^2)^{1/2}$ – модуль вектора скорости; u_* – скорость трения; ϑ_* , q_* – масштабы потенциальной температуры и удельной влажности; h – высота приземного слоя; L – масштаб длины; ζ_u , ζ_ϑ – параметры шероховатости для ветра и температуры; ζ – безразмерная высота, представляющая собой параметр гидростатической устойчивости; φ_i , f_i – направленные универсальные функции.

В приземном слое при этом будем учитывать поправку к потенциальной температуре за счет влаги. При этом несколько изменится значение масштаба длины L . Введем масштаб длины

$L_* = L(J_* + 1)$ и соответственно безразмерную высоту $\zeta^* = z/L_* = \zeta(1 + J_*)$, где $J_* = 0.61T(q_h - q_{z_0}) / (\vartheta_h - \vartheta_{z_0})$ – безразмерное число, являющееся мерой относительной значимости эффектов стратификации влажности и температуры. Вид универсальных функций φ_i и f_i , разумеется, останется прежним.

Система уравнений (1.32)–(1.37) решается при следующих начальных и краевых условиях:

$$\hat{u}' = \hat{v}' = \hat{w}' = 0, \quad \hat{\vartheta}' = 0, \quad \hat{q}' = 0 \quad \text{при} \quad t = 0; \quad (1.50)$$

$$\frac{\partial \hat{u}'}{\partial x} = \frac{\partial \hat{v}'}{\partial x} = \frac{\partial \hat{w}'}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \hat{\vartheta}'}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \hat{q}'}{\partial x} = 0 \quad \text{при} \quad x = \pm X; \quad (1.51)$$

$$\frac{\partial \hat{u}'}{\partial y} = \frac{\partial \hat{v}'}{\partial y} = \frac{\partial \hat{w}'}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial \hat{\vartheta}'}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial \hat{q}'}{\partial y} = 0 \quad \text{при} \quad y = \pm Y; \quad (1.52)$$

$$\hat{u}' = \hat{v}' = \hat{w}' = 0, \quad \hat{\vartheta}' = 0, \quad \hat{q}' = 0 \quad \text{при} \quad z = H; \quad (1.53)$$

$$h \frac{\partial \hat{u}}{\partial z} = a_u \hat{u}, \quad h \frac{\partial \hat{v}}{\partial z} = a_u \hat{v}, \quad h \frac{\partial \hat{\vartheta}}{\partial z} = a_\vartheta (\hat{\vartheta} - \hat{\vartheta}_0),$$

$$h \frac{\partial \hat{q}}{\partial z} = a_\vartheta (\hat{q} - \hat{q}_0), \quad \frac{\hat{w}}{h} = - \left(\frac{\partial \hat{u}}{\partial x} + \frac{\partial \hat{v}}{\partial y} \right) \quad \text{при} \quad z = h; \quad (1.54)$$

$$\hat{w}' = 0 \quad \text{при} \quad z = 0. \quad (1.55)$$

Температура над водной поверхностью предполагается заданной, а удельная влажность вычисляется по формуле Магнуса. Температура поверхности Земли определяется из совместного решения уравнения теплового баланса и уравнения теплопроводности в почве. Баланс тепла на границе раздела атмосфера–почва учитывается с помощью уравнения

$$G_s - \rho c_p \left(\nu_\vartheta \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right)_o - \rho L_w \left(\nu_\vartheta \frac{\partial q}{\partial z} \right)_o = I_o(1 - A_s) - F_\vartheta, \quad (1.56)$$

где $G_s = \lambda_s \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_s$ – теплопередача через поверхность почвы (индексом s обозначены величины при $z = 0$, $\lambda_s = c_s \rho_s K_s$, ρ_s , c_s , K_s , T – плотность, удельная теплоемкость, коэффициент теплопроводности и абсолютная температура почвы соответственно,

ρ – плотность воздуха, I_o – коротковолновая солнечная радиация, A_s – альбеда подстилающей поверхности, F_Σ – эффективное длинноволновое излучение.

1.3. Расчет коэффициента вертикального турбулентного обмена ($k-\epsilon$ модель)

При моделировании ряда атмосферных процессов, когда горизонтальные масштабы исследуемых процессов больше, чем по вертикали, целесообразно использовать некоторый комбинированный подход, а именно: горизонтальные коэффициенты турбулентного обмена определяются из (1.26)–(1.31), а вертикальные – из уравнений баланса энергии турбулентности и скорости диссипации

$$\begin{aligned} \frac{\partial b}{\partial t} + \vec{u} \text{grad}(b) = \nu_u \left[\left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 - \lambda \alpha_T \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial z} + \frac{\partial q}{\partial z} \right) \right] + \\ + \alpha_b \frac{\partial}{\partial z} \nu_u \frac{\partial b}{\partial z} - \alpha_\epsilon \frac{b^2}{\nu_u}, \end{aligned} \quad (1.57)$$

где $\alpha_T = \nu_\vartheta / \nu_u = \varphi_u(\zeta) / \varphi_\vartheta(\zeta)$, $\alpha_b = 0.7$ – турбулентное число Прандтля для b и $\alpha_\epsilon = 0.06$ – безразмерная универсальная константа, а также уравнения скорости диссипации турбулентной энергии в тепло

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \vec{u} \text{grad}(\epsilon) = \alpha_1 \frac{\epsilon}{b} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 - \alpha_\vartheta \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial z} + \frac{\partial q}{\partial z} \right) \right] + \\ + \alpha_2 \frac{\partial}{\partial z} \nu \frac{\partial \epsilon}{\partial z} - \alpha_3 \frac{\epsilon^2}{b}, \quad \text{где } \alpha_1 = 1.35, \alpha_2 = 1.15, \alpha_3 = 1.8. \end{aligned} \quad (1.58)$$

Слагаемые в квадратных скобках в (1.57) описывают сдвиговую генерацию и генерацию за счет сил плавучести. Второе слагаемое описывает диффузию, а третье – скорость диссипации в тепло. В уравнении (1.58) слагаемые в квадратных скобках также описывают сдвиговую генерацию, второе слагаемое – турбулентный перенос, и третье – разрушение. После нахождения

b и ϵ определяется коэффициент вертикального турбулентного обмена из соотношения

$$\nu_u = \alpha_\epsilon \frac{b^2}{\epsilon}. \quad (1.59)$$

Сформулируем граничные условия для (1.57)–(1.58). Известно, что метеорологические поля вблизи подстилающей поверхности могут иметь большие градиенты, что при численном решении приводит к увеличению разрешения по вертикали. Следовательно, непосредственное включение (1.57)–(1.58) в пространственные модели сопряжено с вычислительными трудностями. Чтобы обойти их, используем параметризационные формулы для определения энергии турбулентности в приземном слое атмосферы и на его верхней границе. При этих предположениях граничными условиями будут

$$\begin{aligned} \epsilon &= 0, \quad b = 0 \quad \text{при} \quad t = 0, \\ \epsilon &= \tilde{\epsilon}^2(\zeta_h, \zeta_0), \quad b = \tilde{b}^2(\zeta_h, \zeta_0) \quad \text{при} \quad z = h, \\ \frac{\partial \epsilon}{\partial z} &= 0 \quad \frac{\partial b}{\partial z} = 0 \quad \text{при} \quad z = H, \\ \frac{\partial \epsilon}{\partial x} &= 0 \quad \frac{\partial b}{\partial x} = 0 \quad \text{при} \quad x = \pm X, \\ \frac{\partial \epsilon}{\partial y} &= 0 \quad \frac{\partial b}{\partial y} = 0 \quad \text{при} \quad y = \pm Y, \end{aligned} \quad (1.60)$$

где \tilde{b}^2 – значение энергии турбулентных пульсаций на верхней границе приземного слоя $z = h$, $\zeta = z/L$ – безразмерная высота $\zeta_h = h/L$, $\zeta_0 = z_0/L$. Выражение $\tilde{\epsilon}^2$ определяется через \tilde{b} с использованием соотношения Колмогорова.

Параметризация кинетической энергии турбулентности в приземном слое атмосферы

Теперь приведем метод для параметризации средней кинетической энергии турбулентных пульсаций $b_u^2 = (\overline{u'u'} + \overline{v'u'} + \overline{w'u'})/2$ в приземном слое атмосферы. Значение b_u^2 при $z = h$ может служить краевым условием для решения уравнения баланса энергии

турбулентности выше приземного слоя. Используем обобщенную гипотезу Кармана

$$l = -\kappa \frac{\Psi}{\partial \Psi / \partial z}, \quad (1.61)$$

где κ – постоянная Кармана, а Ψ – так называемая "характеристическая функция имеющая размерность градиента скорости.

Согласно гипотезе приближенного подобия Колмогорова функция Ψ и коэффициент вертикального турбулентного обмена количеством движения ν_u в первом приближении полностью определяются двумя основными характеристиками турбулентности – средней кинетической энергией турбулентности пульсаций b_u^2 и длиной пути смешения l . Тогда из соображения размерностей следует

$$\nu_u = cb_u l, \quad \Psi = b/l, \quad (1.62)$$

и систему (1.61)–(1.62) можно привести к виду

$$\frac{\partial b_u}{\partial z} - f_u b_u + g_u b_u^2 = 0, \quad (1.63)$$

при этом

$$f_u = \frac{\partial \nu_u / \partial z}{2\nu_u}, \quad g_u = \frac{\kappa c}{2\nu_u}. \quad (1.64)$$

Если f_u и g_u – известные функции высоты, то из (1.63) можно определить b_u , приняв в качестве краевого условия отсутствие потока энергии на уровне шероховатости, т.е.

$$\frac{\partial b_u^2}{\partial z} = 2b_u \left(\frac{\partial b_u}{\partial z} \right) = 0 \quad \text{при} \quad z = z_0. \quad (1.65)$$

Предполагая, что $b_u \neq 0$ при $z = z_0$, и используя уравнение (1.63), получим окончательно:

$$b_u = f_u / g_u \quad \text{при} \quad z = z_0. \quad (1.66)$$

Как известно, в приземном слое выполняется соотношение

$$\nu_u = u_* \kappa z / \varphi(\zeta), \quad (1.67)$$

связывающее коэффициент турбулентности с универсальной функцией

$$\varphi(\zeta) = \frac{\kappa z}{u_*} \cdot \frac{\partial V}{\partial z}, \quad (1.68)$$

где V – модуль вектора средней скорости ветра, u_* – скорость трения, $\zeta = z/L$ – безразмерная длина, $L = \frac{u_*^2}{\lambda \kappa^2 \theta_*}$ – масштаб длины Монины-Обухова, θ_* – масштаб для измерения потенциальной температуры, λ – параметр конвекции. Из (1.63), (1.64), (1.67) видно, что функции f_u , g_u и b_u параметрически зависят от u_* и L . Для удобства последующего изложения перейдем к безразмерным переменным:

$$\begin{aligned} b &= \frac{cb_u}{u_*}, \quad \nu = \frac{\nu_u}{\kappa u_* L} = \frac{\zeta}{\varphi(\zeta)}, \\ f &= L f_u = \frac{\partial \ln \nu}{2 \partial \zeta} = \frac{1}{2 \zeta} - \frac{\partial \ln \varphi(\zeta)}{2 \partial \zeta}, \\ g &= \frac{u_* L}{c} g_u = \frac{1}{2 \nu} = \frac{\varphi(\zeta)}{2 \zeta}. \end{aligned} \quad (1.69)$$

В новых обозначениях формулы (1.63), (1.64) и (1.66) принимают вид

$$\frac{\partial b}{\partial \zeta} - f b + g b^2 = 0, \quad (1.70)$$

$$b = f/g \quad \text{п} \quad \zeta = \zeta_o (\zeta_o = z_o/L). \quad (1.71)$$

Уравнение (1.70) подстановкой $y = b^{-1}$ приводится к линейному дифференциальному уравнению первого порядка, решение которого имеет вид

$$y = b(\zeta, \zeta_o)^{-1} = \exp\left[-\int_{\zeta_o}^{\zeta} f(\zeta) d\zeta\right] \cdot \left\{ \frac{g(\zeta_o)}{f(\zeta_o)} + \int_{\zeta_o}^{\zeta} g(\zeta) d\zeta \exp\left[\int_{\zeta_o}^{\zeta} f(\zeta) d\zeta\right] \right\}. \quad (1.72)$$

Подставив (1.69) в (1.72), а затем положив $z = h$, получим

$$b(\zeta_h, \zeta_o)^{-1} = \Phi(\zeta_h, \zeta_o) + \sqrt{\frac{\varphi(\zeta_h)}{4 |\zeta_h|}} \int_{|\zeta_o|}^{|\zeta_h|} \sqrt{\frac{\varphi(\zeta)}{|\zeta|}} d|\zeta|, \quad (1.73)$$

где

$$\Phi(\zeta, \zeta_0) = \frac{\sqrt{\varphi(\zeta)\varphi(\zeta_0)^3}}{\sqrt{\zeta/\zeta_0} \left\{ \varphi(\zeta_0) - \zeta_0 \left[\frac{\partial \varphi(\zeta)}{\partial \zeta} \right]_{\zeta=\zeta_0} \right\}},$$

$$\zeta_h = \frac{h}{L}, \quad \zeta_0 = \frac{\zeta_h}{H}, \quad H = \frac{h}{z_0}. \quad (1.74)$$

При выводе (1.73) мы учли, что функция φ всегда положительная, а ζ меняет знак в зависимости от стратификации. Заметим, что ζ_0 уже не является независимой переменной и, следовательно, функции фактически зависят от ζ_h и H , хотя в записи по-прежнему фигурирует ζ_0 .

Конкретные выражения для $\varphi(\zeta_0)$, построенные на основе современных экспериментальных данных и асимптотических законов теории подобия, а также функции $\Phi(\zeta, \zeta_0)$, полученные по формуле (1.74), представлены с помощью таблицы, в которой приняты следующие обозначения:

$$\eta(x) = (1 - \gamma x)^{-1/4}, \quad (1.75)$$

$$\xi(x) = \eta(x) (\zeta'/x)^{1/3}, \quad (1.76)$$

$$\delta(x) = (1 + \beta x)^{1/2}, \quad (1.77)$$

$$\sigma(x) = [(1/\zeta'' + \beta)x]^{1/2}, \quad (1.78)$$

где $\gamma, \zeta', \zeta'', \beta$ – эмпирические константы. При расчетах использовались значения: $\gamma = 15$, $\zeta' = -8.21$, $\zeta'' = 1$, $\beta = 4.7$.

Если учесть, что ζ_h меняется в интервале $\zeta'H \leq \zeta_h \leq \zeta''H$, то из соотношения $\zeta_0 = \zeta_h/H$ следует $\zeta' \leq \zeta_0 \leq \zeta''$. Поэтому в табл. 1.2 в выражении для $\Phi(\zeta, \zeta_0)$ фигурируют только $\eta(\zeta_0)$ и $\delta(\zeta_0)$.

Подставляя функции $\varphi(\zeta)$ и $\Phi(\zeta, \zeta_0)$ из табл. 2 в формулу (1.73), получим выражения для $\tilde{b}^{-1}(\zeta_h, \zeta_0)$, соответствующие различным областям изменения ζ_h .

Выражение для ϵ получается из уравнения (1.59) с использованием значения \tilde{b} .

Таблица 1.2. Вид универсальных эмпирических функций

Функция	$\varphi(\zeta)$	$\sqrt{\frac{\zeta}{\zeta_0}}\Phi(\zeta, \zeta_0)$
Неустойчивость		
Сильная ($\zeta' H \leq \zeta \leq \zeta'$)	$\xi(\zeta)$	$\frac{4\sqrt{\xi(\zeta)}\eta(\zeta_0)}{5-\eta^4(\zeta_0)}$
Слабая ($\zeta' \leq \zeta \leq 0$)	$\eta(\zeta)$	$\frac{4\sqrt{\eta(\zeta)}\eta(\zeta_0)}{5-\eta^4(\zeta_0)}$
Устойчивость		
Сильная ($0 \leq \zeta \leq \zeta''$)	$\delta^2(\zeta)$	$\delta(\zeta)\delta^3(\zeta_0)$
Слабая ($\zeta'' \leq \zeta \leq \zeta'' H$)	$\sigma^2(\zeta)$	$\sigma(\zeta)\delta^3(\zeta_0)$

Задача 1.1. Найти выражение для \tilde{b}^{-1} для различных стратификаций приземного слоя атмосферы в зависимости от параметра ζ_h :

- 1) устойчивая стратификация ($0 \leq \zeta_h \leq \zeta''$);
- 2) сильно устойчивая стратификация ($\zeta'' \leq \zeta_h \leq \zeta'' H$);
- 3) неустойчивая стратификация ($\zeta' \leq \zeta_h \leq 0$);
- 4) сильно неустойчивая стратификация ($\zeta' H \leq \zeta_h \leq \zeta'$).

1.4. Численный алгоритм решения уравнений гидротермодинамики

Для решения задачи (1.32)–(1.37) и (1.50)–(1.55) по времени применяется метод расщепления. Задача рассматривается в области $D_t = D \times [0, \bar{t}]$, где $D = \{|x| \leq X, |y| \leq Y, 0 \leq z \leq H\}$ – область изменения пространственных переменных, а $[0, \bar{t}]$ – интервал времени. Размеры области D_t являются переменными параметрами модели.

Для дискретизации по времени используется метод слабой аппроксимации с дробными шагами. Дробные шаги и схема аппроксимации по времени вводятся так, чтобы в соответствии с принципами расщепления по физическим процессам на каждом

временном интервале $[t_j, t_{j+1}]$ получилось два основных этапа:

1) перенос субстанций вдоль траекторий и турбулентный обмен;

2) согласование метеорологических полей.

Все операции расщепления проводятся для уравнений в дискретной форме, однако для удобства они демонстрируются здесь в дифференциальном виде.

На первом этапе расщепления система уравнений в дифференциальной постановке имеет вид:

$$\frac{\partial \hat{u}}{\partial t} + \text{div} \vec{u} \hat{u} = \frac{\partial \tau_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{12}}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \rho \nu_u \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\hat{u}}{\bar{\rho}} \right); \quad (1.79)$$

$$\frac{\partial \hat{v}}{\partial t} + \text{div} \vec{u} \hat{v} = \frac{\partial \tau_{21}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{22}}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \rho \nu_u \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\hat{v}}{\bar{\rho}} \right); \quad (1.80)$$

$$\frac{\partial \hat{w}}{\partial t} + \text{div} \vec{u} \hat{w} = \frac{\partial \tau_{31}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{32}}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \rho \nu_u \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\hat{w}}{\bar{\rho}} \right); \quad (1.81)$$

$$\frac{\partial \hat{\vartheta}}{\partial t} + \text{div} \vec{u} \hat{\vartheta} = \frac{\partial H_1}{\partial x} + \frac{\partial H_2}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \rho \nu_{\vartheta} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\hat{\vartheta}}{\bar{\rho}} \right); \quad (1.82)$$

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial t} + \text{div} \vec{u} \hat{q} = \frac{\partial Q_1}{\partial x} + \frac{\partial Q_2}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \rho \nu_q \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\hat{q}}{\bar{\rho}} \right). \quad (1.83)$$

с граничными условиями (1.50)–(1.55). На втором этапе решается задача согласования метеорологических полей:

$$\frac{\partial \hat{u}'}{\partial t} = -\frac{\partial p'}{\partial x} + l \hat{v}'; \quad (1.84)$$

$$\frac{\partial \hat{v}'}{\partial t} = -\frac{\partial p'}{\partial y} + -l \hat{u}'; \quad (1.85)$$

$$\frac{\partial \hat{w}'}{\partial t} = -\frac{\partial p'}{\partial z} + \lambda \hat{\vartheta}'; \quad (1.86)$$

$$\frac{\partial \hat{\vartheta}'}{\partial t} + \tilde{S} \hat{w} = \frac{L_w}{c_p} \bar{\rho} \Phi; \quad (1.87)$$

$$\frac{\partial \hat{u}'}{\partial x} + \frac{\partial \hat{v}'}{\partial y} + \frac{\partial \hat{w}'}{\partial z} = 0. \quad (1.88)$$

Система (1.84)–(1.88) решается при следующих краевых условиях:

$$\frac{\partial p'}{\partial x} = 0 \quad \text{при} \quad x = \pm X; \quad (1.89)$$

$$\frac{\partial p'}{\partial y} = 0 \quad \text{при} \quad y = \pm Y; \quad (1.90)$$

$$w = 0 \quad \text{при} \quad z = 0 \text{ и } z = z_u, \quad (1.91)$$

где z_u – шероховатость.

Система уравнений (1.79)–(1.83) с граничными условиями (1.34)–(1.38) решается с помощью двуциклической схемы расщепления:

$$\frac{\varphi_i^{j+\alpha/6} - \varphi_i^{j+(\alpha-1)/6}}{\Delta t/2} + \frac{1}{2} \left[\Lambda_\alpha^h \varphi_i^{j+2/6} + \Lambda_2^h \varphi_i^{j+(\alpha-1)/6} \right] = 0, \quad \alpha = 1, 2; \quad (1.92)$$

$$\frac{\varphi_i^{j+4/6} - \varphi_i^{j+2/6}}{\Delta t} + \frac{1}{2} \left[\Lambda_3^h \varphi_i^{j+4/6} + \Lambda_3^h \varphi_i^{j+2/6} \right] = \frac{\partial F_i^{j+2/6}}{\partial \sigma}, \quad i = \overline{1, 5}; \quad (1.93)$$

$$\frac{\varphi_i^{j+(7-\alpha)/6} - \varphi_i^{j+(\alpha-1)/6}}{\Delta t/2} + \frac{1}{2} \left[\Lambda_\alpha^h \varphi_i^{j+(7-\alpha)/6} + \Lambda_2^h \varphi_i^{j+(6-\alpha)/6} \right] = 0, \quad (1.94)$$

где Λ_α^h – разностные аналоги задачи (1.79)–(1.83), $\alpha = \overline{1, 3}$; $\varphi_i = (\hat{u}, \hat{v}, \hat{w}, \hat{\vartheta}, \hat{q})$.

Устойчивость численной схемы обеспечивается условием $\Lambda_\alpha^h(\vec{\varphi}, \vec{\varphi}) \geq 0, \alpha = \overline{1, 3}$; где $\vec{\varphi}$ – произвольная вектор-функция из области определения оператора Λ_α^h , удовлетворяющая однородным условиям. Используемая численная схема имеет второй порядок точности по пространственным переменным и времени.

Подставляя конечно-разностные аналоги (1.84)–(1.86) в уравнение неразрывности в дискретной форме, придем к уравнению для определения давления:

$$Lp'^{j+1} = F, \quad (1.95)$$

где $L = L_x + L_y + L_z$ — разностные аналоги дифференциального оператора по пространственным координатам x, y, z соответственно, а F получается по значениям функций с предыдущих шагов во времени. Условия на границах учитываются в коэффициентах оператора L и вектора F . Дискретный аналог уравнения (1.95) решается прямым методом. Для (1.95) определим скалярное произведение в пространстве сеточных функций выражением

$$(p', p') = \sum_{ijk} p'_{1ijk} p'_{2ijk} \delta_i r_j d_k. \quad (1.96)$$

Чтобы вычислительный алгоритм был экономичным по числу арифметических операций, возникающих при разделении переменных, спектральные задачи решаются для двух матриц, имеющих меньший порядок. Если этому требованию удовлетворяют, например, операторы матриц L_x и L_y , то решаются следующие спектральные задачи:

$$L_x \omega = \lambda \omega, \quad (1.97)$$

$$L_y \Omega = \tilde{\lambda} \Omega. \quad (1.98)$$

В силу самосопряженности операторов L_x и L_y в пространстве функций со скалярным произведением (1.96), эти задачи определяют полные ортонормированные системы собственных функций ω_q и Ω_η и последовательности неотрицательных собственных значений λ_q и $\tilde{\lambda}_\eta$ ($q = \overline{1, K}$, $\eta = \overline{1, J}$) соответственно.

Представив векторы F и p' из (1.95) в виде рядов Фурье по собственным функциям ω_q и Ω_η

$$F_k = \sum_{q=1}^K \sum_{\eta=1}^J F_{q\eta k} \omega_q \Omega_\eta, \quad (1.99)$$

$$p_k = \sum_{q=1}^K \sum_{\eta=1}^J p'_{q\eta k} \omega_q \Omega_\eta, \quad (1.100)$$

где $F_{q\eta k}$ и $p'_{q\eta k}$ — коэффициенты Фурье, приходим к системе уравнений

$$(L_k p'_{q\eta})_k + \lambda_q p'_{q\eta k} + \tilde{\lambda}_\eta p'_{q\eta k} = Q_{q\eta k}, \quad (i = \overline{1, I}, q = \overline{1, K}, \eta = \overline{1, J}). \quad (1.101)$$

Система (1.101) для каждой пары значений индексов q и η решается методом прогонки в направлении оси z . По найденной функции p' вычисляются остальные функции.

Для решения уравнений (1.57)–(1.58) в начальный момент задается $\nu(z)$ в виде функции, убывающей по высоте по квадратичному закону. На первом этапе решается задача адвективного переноса энергии турбулентности и диссипации по монотонной схеме, а на втором этапе – задача их локального изменения. Прежде чем аппроксимировать, уравнения (1.57)–(1.58) записываются в следующем виде:

$$\frac{1}{2b^o} \frac{\partial b^2}{\partial t} = \alpha_b \frac{\partial}{\partial z} \frac{\nu}{2b^o} \frac{\partial b^2}{\partial z} + G_1 - \epsilon, \quad (1.102)$$

$$\frac{1}{2\epsilon^o} \frac{\partial \epsilon^{o2}}{\partial t} = \alpha_2 \frac{\partial}{\partial z} \frac{\nu}{2\epsilon^{o2}} \frac{\partial \epsilon^{o2}}{\partial z} + \alpha_1 \frac{\epsilon^o}{b^o} G_2 - \alpha_3 \frac{\epsilon^{o2}}{b^o}, \quad (1.103)$$

где G_1 и G_2 соответствуют выражениям в квадратных скобках в уравнениях (1.57) и (1.58) соответственно.

Численные эксперименты показали, что использование этих энергетических уравнений турбулентности относительно квадратов искомых величин приводит к лучшим результатам в смысле сходимости итераций, где ϵ^o и b^o берутся с предыдущего шага времени. Уравнения (1.102) и (1.103) решаются методом прогонки и итераций. Решение уравнений повторяется до тех пор, пока не выполнится условие

$$\max \frac{\nu_{ijk}^o - \nu_{ijk}}{\nu_{ijk}} < 0.01. \quad (1.104)$$

1.5. Модель мезомасштабных атмосферных процессов при наличии орографии

Учет орографии осуществляется с помощью перехода к новой системе, в которой искривленная поверхность Земли становится координатной плоскостью. Для этого перейдем из декартовой системы координат (x, y, z) к обобщенной системе координат $(\bar{x}, \bar{y}, \sigma)$ с помощью следующих формул:

$$\bar{x} = x, \quad \bar{y} = y, \quad \sigma = \frac{z - \tilde{\delta}(x, y)}{H - \tilde{\delta}(x, y)} H, \quad (1.105)$$

где H — высота верхней границы расчетной области, а $\tilde{\delta}(x, y)$ — функция, описывающая рельеф.

В новой системе координат уравнения гидротермодинамики в негидростатическом приближении примут следующий вид:

$$\frac{\partial \hat{u}}{\partial t} + \text{div} \vec{u} \hat{u} = -\frac{\partial P'}{\partial x} + a_1 \frac{\partial P'}{\partial \sigma} + l \hat{v}' + F_u + a_3^2 \frac{\partial}{\partial \sigma} \rho \nu_u \frac{\partial}{\partial \sigma} \left(\frac{\hat{u}}{\bar{\rho}} \right), \quad (1.106)$$

$$\frac{\partial \hat{v}}{\partial t} + \text{div} \vec{u} \hat{v} = -\frac{\partial P'}{\partial y} + a_2 \frac{\partial P'}{\partial \sigma} - l \hat{u}' + F_v + a_3^2 \frac{\partial}{\partial \sigma} \rho \nu_u \frac{\partial}{\partial \sigma} \left(\frac{\hat{v}}{\bar{\rho}} \right), \quad (1.107)$$

$$\frac{\partial \hat{w}}{\partial t} + \text{div} \vec{u} \hat{w} = -a_3 \frac{\partial P'}{\partial \sigma} + \lambda \vartheta' (1 + 0.61q) + F_w + a_3^2 \frac{\partial}{\partial \sigma} \rho \nu_u \frac{\partial}{\partial \sigma} \left(\frac{\hat{w}}{\bar{\rho}} \right), \quad (1.108)$$

$$\frac{\partial \hat{\vartheta}}{\partial t} + \text{div} \vec{u} \hat{\vartheta} + \frac{S}{a_3} (\hat{w}' + \tilde{\delta}_x \hat{u}' + \tilde{\delta}_y \hat{v}') = \frac{L_w \Phi \bar{\rho}}{C_p} + F_\vartheta + a_3^2 \frac{\partial}{\partial \sigma} \rho \nu_\vartheta \frac{\partial}{\partial \sigma} \left(\frac{\hat{\vartheta}}{\bar{\rho}} \right), \quad (1.109)$$

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial t} + \text{div} \vec{u} \hat{q} = -a_3 \hat{w} \frac{\partial Q}{\partial \sigma} - \Phi \bar{\rho} + F_q + a_3^2 \frac{\partial}{\partial \sigma} \rho \nu_q \frac{\partial}{\partial \sigma} \left(\frac{\hat{q}}{\bar{\rho}} \right), \quad (1.110)$$

$$\frac{\partial \hat{u}'}{\partial x} + \frac{\partial \hat{v}'}{\partial y} + \frac{\partial \hat{w}'}{\partial \sigma} = 0. \quad (1.111)$$

Здесь приняты следующие обозначения:

$$a_1 = \tilde{\delta}_x \frac{\sigma - H}{H - \tilde{\delta}(x, y)}, \quad a_2 = \tilde{\delta}_y \frac{\sigma - H}{H - \tilde{\delta}(x, y)}, \quad a_3 = \frac{H}{H - \tilde{\delta}(x, y)},$$

$$\text{div} \vec{u} \hat{\varphi} = \frac{\partial u \hat{\varphi}}{\partial x} + \frac{\partial v \hat{\varphi}}{\partial y} + \frac{\partial w \hat{\varphi}}{\partial \sigma}, \quad \hat{\varphi} = \rho \varphi, \quad \varphi = (u, v, w, \vartheta', q'),$$

$$\tilde{\delta}_x = \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial x}, \quad \tilde{\delta}_y = \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial y}, \quad w = a_1 u + a_2 v + a_3 w,$$

$$F_u = \frac{\partial \tau_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{12}}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \sigma} (a_1 \tau_{11} + a_2 \tau_{12}), \quad (1.112)$$

$$F_v = \frac{\partial \tau_{21}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{22}}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \sigma}(a_1 \tau_{21} + a_2 \tau_{22}),$$

$$F_w = \frac{\partial \tau_{31}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{32}}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \sigma}(a_1 \tau_{31} + a_2 \tau_{32}),$$

$$F_\vartheta = \frac{\partial H_1}{\partial x} + \frac{\partial H_2}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \sigma}(a_1 H_1 + a_2 H_2),$$

$$F_q = \frac{\partial Q_1}{\partial x} + \frac{\partial Q_2}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \sigma}(a_1 Q_1 + a_2 Q_2).$$

Для численного решения этой задачи используется некоторая модификация алгоритма, изложенного в (1.79)–(1.101).

1.6. Модель турбулентной диффузии в мезомасштабном пограничном слое

Движение большого числа мелких частиц (вихрей) сопровождается турбулентной диффузией, т.е. в процессе мелкомасштабного турбулентного перемешивания наблюдается перенос таких субстанций, как водяной пар, тепло, примеси и, до некоторой степени, количества движения, из областей с избытком этих свойств в области с недостатком тех же самых свойств. Мелкомасштабная диффузия стремится сгладить контрасты в полях метеовеличин и примесей. Турбулентная диффузия играет важную роль, поскольку весь водяной пар, большая часть тепла и различные примеси поступают в тропосферу от земной поверхности под влиянием турбулентности. Любой турбулентный вихрь может распасться на более мелкие, и этот процесс может продолжаться в принципе до тех пор, пока вихрь не распадется на молекулы воздуха. Молекулу можно рассматривать как наименьший возможный вихрь, а беспорядочное движение молекул – как нижний предел турбулентного движения на мелкомасштабном конце спектра. Взаимодействие движущихся молекул порождает перенос вещества (молекулярная диффузия), в то время как смешение небольших движущихся вихрей с окружающей средой сопровождается переносом вещества (турбулентная диффузия).

Отметим, что молекулярная диффузия характеризует свойства жидкости (физические свойства), а турбулентная диффузия – это свойства движения (динамические свойства). В тех случаях, когда в выделенном объеме присутствует очень большое число мелких движущихся вихрей, это может привести к установлению статистической однородности и изотропности. Однородность означает, что турбулентное движение имеет одинаковую структуру во всех частях жидкости. В расслоенном по вертикали потоке однородность сохраняется в горизонтальном направлении. Однородная турбулентность называется изотропной в том случае, когда статистические свойства турбулентного движения не зависят от направления. Изотропность возможна при отсутствии градиента скорости или потока импульса; однако под влиянием турбулентности все еще происходит перенос инертных свойств, таких как водяной пар, примеси и др.

Устойчивая стратификация плотности и наличие земной поверхности налагают ограничение на движение вихрей. Размер вихрей увеличивается по мере удаления от земной поверхности. Осредненный воздушный поток, как правило, обладает градиентом скорости, что препятствует возникновению изотропной турбулентности в атмосфере. Анизотропность систем движения возрастает с увеличением масштаба. Многие факторы вносят вклад в анизотропность систем движения; это – изменчивость статической устойчивости, уменьшение плотности воздуха с высотой, рост скорости ветра с высотой, шероховатость и др.

После осреднения исходных уравнений появляются новые слагаемые, описывающие корреляционные функции флуктуаций различных метеополей, а также примеси, то есть система становится незамкнутой. Основная особенность этих вновь появившихся членов состоит в том, что их происхождение непосредственно связано с преобразованием исходной системы уравнений. Эти слагаемые включают турбулентные потоки количества движения, тепла, водяного пара и различных примесей, определяемые в результате применения оператора дивергенции к тензору турбулентных напряжений Рейнольдса, векторам турбулентных потоков температуры, массовой доли водяного пара и примесей со-

ответственно.

Эти величины называют вторыми одноточечными моментами турбулентных флуктуаций. Остановимся на некоторых их свойствах. Прежде всего, тензор напряжений Рейнольдса симметричен, что позволяет ограничить его рассмотрение не девятью, а лишь шестью независимыми компонентами. Последние могут быть разделены на две группы: нормальные напряжения (диагональные компоненты тензора), полусумма которых представляет собой среднюю кинетическую энергию турбулентных пульсаций, и тангенциальные напряжения (недиагональные элементы). Вторым важнейшим свойством тензора напряжений Рейнольдса является его неотрицательная определенность.

Отсутствие в численной модели гарантии соблюдения этих свойств может привести к тому, что при моделировании возникнет ситуация, когда дисперсия флуктуаций температуры примеси или же средняя кинетическая энергия турбулентности станут отрицательными, а какой-либо из коэффициентов корреляции превзойдет единицу.

На практике применяются самые разнообразные методы замыкания, и их условно можно разделить на элементарные, двухпараметрические, а также методы второго и высшего порядков.

Как элементарные, так и двухпараметрические методы базируются на использовании так называемой градиентной гипотезы – предположения о линейной связи напряжений и потоков с соответствующими градиентами осредненных величин, где в качестве коэффициента пропорциональности выступает имеющий тензорную природу коэффициент турбулентного обмена и диффузии (так называемая К-теория). Принципиальным отличием методов замыкания второго порядка является отказ от градиентной гипотезы и использование уравнений переноса непосредственно для одноточечных моментов рейнольдсова тензора напряжений, векторов турбулентных потоков тепла, влаги и примеси.

Использование уравнений для моментов третьего порядка – наиболее естественный путь параметризации диффузионных членов в уравнениях для вторых моментов. Однако он приводит к

заметному усложнению общей задачи, поскольку число дифференциальных уравнений при этом существенно возрастает. Тем не менее с ростом возможностей вычислительной техники этот подход находит все более широкое применение на практике. Основные принципы замыкания вновь полученной системы уравнений для третьих моментов остаются в целом такими же, как и для вторых моментов. При этом используется предположение о незначительном отличии взаимной плотности распределения турбулентных пульсаций от гауссовой (при точном выполнении этого условия все моменты третьего порядка обращаются в нуль).

Вследствие включения уравнения для третьих моментов в общую систему уравнений гидротермодинамики турбулентного потока последняя приобретает качественно новые свойства. Система становится квазилинейной гиперболической, в то время как использование градиентной гипотезы для аппроксимации перпендикулярного турбулентного потока приводит к уравнению параболического типа.

Каждый из этих методов обладает определенными преимуществами и недостатками, и выбор одного из них при создании той или иной математической модели диктуется задачами, которые модель призвана решать. Сложность задач кинетики атмосферных дисперсных систем требует одновременного учета турбулентных процессов различных пространственно-временных масштабов.

Теперь приведем один из способов для вычисления коэффициентов тензора диффузии на основе K -теории.

Для моделирования переноса примесей рассмотрим уравнение турбулентной диффузии, получаемое осреднением уравнения молекулярной диффузии

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + u \frac{\partial \varphi}{\partial x} + v \frac{\partial \varphi}{\partial y} + w \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{\partial \overline{u' \varphi'}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{v' \varphi'}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{w' \varphi'}}{\partial z} = \nu_m \Delta \varphi, \quad (1.113)$$

где $\Delta \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}$, ν_m – коэффициент молекулярной диффузии.

Поток примеси определяется с помощью аппроксимации гра-

диентного типа

$$\overline{u'_i \varphi'} = -k_{ij} \frac{\partial \varphi}{\partial x_j}, \quad (1.114)$$

где k_{ij} – тензор коэффициентов турбулентной диффузии, а черта – знак осреднения; $i, j = 1, 2, 3$ – индексы компонентов тензора по координатным осям x, y, z соответственно. Предполагается, что компоненты вектора скорости удовлетворяют уравнению неразрывности.

При определении коэффициентов турбулентной диффузии наиболее важным является учет одноточечных вторых моментов турбулентных пульсаций. Известно, что предположение стационарности и горизонтальной однородности атмосферных процессов, а также приближение второго порядка в теории замыкания турбулентности могут привести к алгебраической формулировке определяющих уравнений. Такой подход позволяет определить коэффициенты тензора диффузии в зависимости от средних параметров атмосферы, сдвига воздушного потока, стратификации и энергии турбулентности. Поэтому уравнение переноса и диффузии решается совместно с уравнениями гидротермодинамики.

Рассмотрим один из простейших вариантов для определения коэффициентов тензора диффузии. Предположим, что все метеорологические характеристики пограничного слоя атмосферы зависят только от высоты (при дискретизации модели в пределах одной ячейки сеточной области), а концентрация примеси имеет пространственную структуру. Тогда соответствующие уравнения, учитывающие связь потоков примесей с метеорологическими полями, можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \overline{u'_i \varphi'} &= -\frac{3l_2}{\sqrt{b}} [\overline{u_i u_j} \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} + \overline{u_3 \varphi} \frac{\partial u}{\partial x_3}], \quad i = 1, 2, \\ \overline{u'_3 \varphi'} &= -\frac{1.5l_2}{\sqrt{b}} \left[\overline{u'_i \varphi'} \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} + \overline{u_3 \varphi} \frac{\partial \vartheta}{\partial x_3} \right], \end{aligned} \quad (1.115)$$

где l_2 и Λ_2 – величины, пропорциональные единственной величине – масштабу длины l ($l_2, \Lambda_2 = (A_2, B_2)l$). В уравнении (1.115) присутствуют компоненты напряжения Рейнольдса $\overline{u'_i u'_j}$ в сравнительно простом виде, что позволяет легко определить все иско-

мые величины в (1.115). Из (1.114)–(1.115) компоненты тензора диффузии определим следующим образом:

$$K_{3j} = \frac{3l_2}{\sqrt{b}}(\overline{u'_3 u'_j} + (1 - c_3) \frac{\beta g \Lambda_2}{2\sqrt{b}} \overline{u'_j \vartheta'}); \quad (1.116)$$

$$K_{ij} = \frac{3l_2}{\sqrt{b}}(\overline{u'_i u'_j} - K_{3j} \frac{\partial u}{\partial x}), \quad i = 1, 2, \quad j = \overline{1, 3}; \quad (1.117)$$

$$K_{xx} = \delta(k'' + (2\delta K_m - k')(\frac{\partial u}{\partial z})^2), \quad (1.118)$$

$$K_{yz} = -\delta(K_m + K_H) \frac{\partial v}{\partial z}, \quad (1.119)$$

$$K_{xy} = K_{yx} = \delta(2\delta K_m - k') \frac{\partial u}{\partial z} \frac{\partial v}{\partial z}, \quad (1.120)$$

$$K_{zx} = k' \frac{\partial u}{\partial z}, \quad K_{zz} = K_H, \quad (1.121)$$

$$K_{xz} = -\delta(K_m + K_H) \frac{\partial u}{\partial z}, \quad K_{zy} = k' \frac{\partial v}{\partial z}, \quad (1.122)$$

$$K_{yy} = \delta[k'' + (2\delta' K_m - k')(\frac{\partial v}{\partial z})^2], \quad (1.123)$$

где

$$K_H = \frac{A_2 D_4 \sqrt{b} \overline{S} l^2}{1 + D_1 \text{Ri}/b} = \frac{A_2 l \sqrt{b} D_4}{1 + D_1 \text{Ri}/b}, \quad (1.124)$$

$$K_m = \frac{K_H A_1 / A_2}{1 + D_2 \text{Ri}/b} [1 + \frac{D_3 \text{Ri}}{b} - \frac{3C_1}{D_4} (1 + \frac{D_1 \text{Ri}}{b})], \quad (1.125)$$

$$K' = \frac{6}{2 + D_5 \text{Ri}/b} \frac{A_2}{\sqrt{b} \overline{S}} [\frac{3D_5 \text{Ri}}{2b} (K_m + K_H) - K_m], \quad (1.126)$$

$$K'' = \frac{D_4 B \overline{S}^2 l^2}{3} - \frac{2C_2 A_1 \text{Ri} \overline{S} K_H}{\sqrt{b}}, \quad (1.127)$$

$$\delta = \frac{3A_2}{\sqrt{b} \overline{S}}, \quad \delta' = \frac{3A_1}{\sqrt{b} \overline{S}}, \quad (1.128)$$

$$D_1 = 9A_2 B_2 \left[2(1 - \frac{2}{3}c_2) \frac{A_1}{B_2} + \frac{1 - c_3}{3} \right], \quad (1.129)$$

$$D_2 = 9(1 - c_2)A_1A_2, \quad (1.130)$$

$$D_3 = 3A_2^2 [B_2/A_2(1 - c_3) - 3(1 - c_2)], \quad (1.131)$$

$$D_4 = 1 - \frac{6A_1}{B_1}, \quad D_5 = (1 - c_3)A_2/B_2, \quad (1.132)$$

где $A_1 = 0.78$, $A_2 = 0.79$, $B_1 = 15$, $B_2 = 8$, $c_1 = 0.056$, $c_2 = 0.3$, $c_3 = 1/3$ – эмпирические константы. Безразмерная турбулентная энергия (b) и число Ричардсона (Ri) имеют вид

$$b = \frac{b}{l^2 \overline{S^2}}, \quad Ri = \frac{g}{\vartheta \overline{S^2}} \frac{\partial \vartheta}{\partial z}, \quad (1.133)$$

где $b = \overline{u'^2} + \overline{v'^2} + \overline{w'^2}$ – турбулентная кинетическая энергия; $\overline{S^2} = (\frac{\partial u}{\partial z})^2 + (\frac{\partial v}{\partial z})^2$ – сдвиг ветра; g – ускорение силы тяжести; ϑ – потенциальная температура. Поскольку все коэффициенты диффузии пропорциональны вертикальному сдвигу ветра, то целесообразно рассмотреть предельные случаи, когда сдвиг ветра равен нулю. Если атмосфера стратифицирована неустойчиво, при больших отрицательных Ri имеет место свободная конвекция. Тогда масштаб кинетической энергии становится пропорциональным Ri . Это очень важно для ограничения свободной конвекции. В пределе диагональные компоненты тензора диффузии становятся пропорциональными $(\frac{g}{\vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial z})^{\frac{1}{2}} l^2$, а недиагональные равными нулю, поэтому главные оси компонентов тензора диффузии можно полагать совпадающими с осями декартовой системы координат. При $Ri > R_{kr}$ турбулентная кинетическая энергия исчезает ($R_{kr} \approx 0.25$), и соответственно все коэффициенты тензора диффузии также нулевые. Из уравнений (1.119)–(1.133) следует, что некоторые из компонентов тензора диффузии могут быть отрицательными в зависимости от сдвига ветра. Поэтому необходимо изучать, при каких обстоятельствах возможны отрицательные величины компонентов тензора диффузии и какие условия соответствуют требованию, чтобы в целом оператор диффузии был диссипативным. Такие условия можно получить из функционала энергии, соответствующей полуэмпирическому уравнению турбулентной диффузии.

Таким образом, по известным значениям функций пути смещения, энергии турбулентности и средних метеорологических

полей можно найти все необходимые коэффициенты турбулентной диффузии.

Чтобы не слишком усложнять задачу, будем предполагать, что главные оси тензора диффузии совпадают с осями декартовой координатной системы, и тем самым ограничимся учетом только диагональных элементов. Тогда уравнение турбулентной диффузии можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \varphi}{\partial t} + u \frac{\partial \varphi}{\partial x} + v \frac{\partial \varphi}{\partial y} + (w - \tilde{w}_g) \frac{\partial \varphi}{\partial z} = \\ & = I(\varphi_i, x, y, z, t) + \frac{\partial}{\partial x} k_{xx} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} k_{yy} \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} k_{zz} \frac{\partial \varphi}{\partial z}, \end{aligned} \quad (1.134)$$

Здесь приняты следующие значения; $I(x, y, z, t)$ – функция, описывающая распределение и мощность источников примесей; \tilde{w}_g описывает гравитационное оседание субстанций.

Уравнение (1.134) решается в области $D_t = D \times [t_j, t_{j+1}]$, $D = \{-X \leq x \leq X, -Y \leq y \leq Y, h \leq z \leq H\}$ при следующих условиях:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0 \quad \text{при} \quad x = \pm X, y = \pm Y, \quad (1.135)$$

$$\varphi_i = \varphi_{\text{фон}} \quad \text{при} \quad z = H. \quad (1.136)$$

На нижней границе области интегрирования краевое условие зададим в следующем параметризованном виде:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = a_g \frac{\tilde{\beta}_i \varphi_h - f_s}{\tilde{\beta} + a_g k_{zz}} \quad \text{при} \quad z = h, \quad (1.137)$$

где $\tilde{\beta} = \beta u_* - w_g$; X, Y, H – боковые границы области интегрирования по пространственным переменным x, y, z соответственно; β – величины, характеризующие взаимодействие примесей с подстилающей поверхностью. Функция $f_s(x, y, t)$ описывает источники примесей на уровне шероховатости, φ_h – концентрация примеси на верхней границе приземного слоя.

Решение (1.134)–(1.137) ищется в интервале $t \in [0, T]$ на множестве неотрицательных решений, удовлетворяющих граничным условиям (1.135) и (1.137).

1.7. Численный алгоритм решения уравнений распространения примесей в атмосфере

При численном моделировании распространения примесей предъявляются дополнительные требования к конечно-разностным аппроксимациям уравнения (1.134) и методам их решения. Так как концентрация по физическому смыслу является неотрицательной величиной, целесообразно использовать так называемые *монотонные* схемы, позволяющие получать неотрицательные решения. Для построения вычислительного алгоритма решения дискретных аналогов уравнения (1.134) воспользуемся методом расщепления по физическим процессам и на каждом малом интервале времени $[t_j, t_{j+1}]$ длиной Δt рассмотрим схему, состоящую из двух этапов:

1. Перенос примеси по траекториям

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + u \frac{\partial \varphi}{\partial x} + v \frac{\partial \varphi}{\partial y} + (w - \tilde{w}_g) \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0. \quad (1.138)$$

2. Турбулентная диффузия примесей

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = I(\varphi_i, x, y, z, t) + \frac{\partial}{\partial x} k_{xx} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} k_{yy} \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} k_{zz} \frac{\partial \varphi}{\partial z}. \quad (1.139)$$

Первый этап является одним из основных в процессе переноса. Для простоты изложения рассмотрим основной элемент схемы на примере одномерного уравнения

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + u \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0, \quad (1.140)$$

полученного из (1.138) с помощью расщепления по пространственным переменным. Запишем для него конечно-разностную аппроксимацию, обладающую свойством монотонности.

В качестве примера нелинейных разностных схем решения уравнения переноса рассмотрим монотонную схему, разработанную Ван Лиром и основанную на нелинейной схеме Фромма, которая аппроксимирует исходное дифференциальное уравнение

со вторым порядком точности по пространственным переменным и по времени. Идея схемы Фромма заключается в использовании того известного факта, что решение уравнения переноса по схеме Лакса-Вендроффа, имеющего вид

$$\varphi^{j+1} = L(r)\varphi^j, \quad r \leq 1 \quad (r - \text{число Куранта}), \quad (1.141)$$

"отстает" по времени от решения дифференциальной задачи. Заметим, что при $r = 1$ схема абсолютно точна. Переход с j -го на $(j+1)$ -й уровень можно осуществить, предварительно пройдя по характеристике с $r = 1$, а затем двигаясь по времени назад, т.е. осуществив следующее преобразование:

$$\tilde{\varphi}^{j+1} = L(r-1)L(1)\varphi^j. \quad (1.142)$$

Ясно, что в этом случае $\tilde{\varphi}^{j+1}$ будет опережать на шаг по времени решение дифференциальной задачи. Если в качестве решения взять полусумму решений (1.141) и (1.142), то фазовая ошибка существенно будет уменьшена. Таким образом, схема, предложенная Фроммом, имеет вид

$$\varphi^{j+1} = \frac{1}{2} (L(r) + L(r-1)L(1)) \varphi^j. \quad (1.143)$$

Прежде чем построить монотонную схему на основе (1.143), представим в развернутом виде конечно-разностную аппроксимацию (1.141) и (1.142):

$$\varphi_{1i}^{j+1} = \varphi_{1i}^j - r\Delta_{i-1/2}\varphi_1^j - \frac{r}{2}(1-r) \left(\Delta_{i+1/2}\varphi_1^j - \Delta_{i-1/2}\varphi_1^j \right) \quad (1.144)$$

$$\varphi_{2i}^{j+1} = \varphi_{2i}^j - r\Delta_{i-1/2}\varphi_2^j - \frac{r}{2}(1-r) \left(\Delta_{i-1/2}\varphi_2^j - \Delta_{i-3/2}\varphi_2^j \right), \quad (1.145)$$

где φ_1, φ_2 – решения задач (1.142) и (1.143) соответственно, и

$$\Delta_{i-1/2}\varphi = \varphi_i - \varphi_{i-1}.$$

Мы будем рассматривать класс монотонных схем, решения которых удовлетворяют следующему условию:

$$0 \leq \frac{\varphi_i^{j+1} - \varphi_i^j}{\varphi_i - \varphi_{i-1}} \leq 1. \quad (1.146)$$

Если специальным образом выбирать соответствующие управляющие функции, то удастся построить монотонную версию схемы для (1.144) и (1.145).

Выбирая ориентацию сеточного шаблона в зависимости от знака функции u_i , получим схему, состоящую из двух выражений:

если $u_i \geq 0$, то

$$\begin{aligned} \varphi_i^{j+1} = & \varphi_i^j - \Delta t u_i \Delta_{i-1/2} \varphi_i - \frac{r}{4}(1-r)(\Delta_{i+1/2} \varphi - \Delta_{i-3/2} \varphi) + \\ & + \frac{r}{4}(1-r) \left[S(\zeta_i)(\Delta_{i-1/2} \varphi - \Delta_{i+1/2} \varphi) - \right. \\ & \left. - \frac{r}{4} S(\zeta_{i-1})(\Delta_{i-1/2} \varphi - \Delta_{i-3/2} \varphi) \right], \end{aligned} \quad (1.147)$$

а при $u_i < 0$

$$\begin{aligned} \varphi_i^{j+1} = & \varphi_i^j - \alpha_1 \Delta t u_i \Delta_{i+1/2} \varphi_i - \alpha_2 \frac{r}{4}(1+r)(\Delta_{i-1/2} \varphi - \Delta_{i+1/2} \varphi) + \\ & + \alpha_3 \frac{r}{4}(1+r) \left[S(\zeta_i)(\Delta_{i-1/2} \varphi - \Delta_{i+1/2} \varphi) - \right. \\ & \left. - S(\zeta_{i-1})(\Delta_{i+1/2} \varphi - \Delta_{i+3/2} \varphi) \right], \end{aligned} \quad (1.148)$$

где $r = \frac{\Delta t}{\Delta x} u_i$ – число Куранта,

$$\Delta_{i-3/2} \varphi = \varphi_{i-1} - \varphi_{i-2}, \quad \Delta_{i-1/2} \varphi = \varphi_i - \varphi_{i-1},$$

$$\Delta_{i+1/2} \varphi = \varphi_{i+1} - \varphi_i, \quad \Delta_{i+3/2} \varphi = \varphi_{i+2} - \varphi_{i+1},$$

$$S(\zeta_i) = \frac{|\Delta_{i+1/2} \varphi| - |\Delta_{i-1/2} \varphi|}{|\Delta_{i+1/2} \varphi| + |\Delta_{i-3/2} \varphi|},$$

$$S(\zeta_{i-1}) = \frac{|\Delta_{i-1/2} \varphi| - |\Delta_{i-3/2} \varphi|}{|\Delta_{i-1/2} \varphi| + |\Delta_{i-3/2} \varphi|}.$$

В данном случае слагаемые в квадратных скобках представляют собой разности третьего порядка, поэтому не нарушают точности аппроксимации второго порядка в линейных членах.

Схема (1.147) устойчива, если $r = \frac{\Delta t}{\Delta x} u_i \leq 1$. При $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = \alpha_3 = 0$ получаем схему Годунова. При $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$, $\alpha_3 =$

0 получаем немонотонную консервативную схему Фромма (2-го порядка). При $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1$ получаем монотонную схему Ван Лира (2-го порядка).

На втором этапе уравнение (1.139) решается методом расщепления по пространственным переменным с использованием неявных аппроксимаций:

$$\begin{aligned} \frac{\varphi^{j+\alpha/6} - \varphi^{j+\frac{\alpha-1}{6}}}{\Delta t/2} + \frac{1}{2} \left(\Lambda_\alpha^h \varphi^{j+\alpha/6} + \Lambda_\alpha^h \varphi^{j+\frac{\alpha-1}{6}} \right) &= 0, \quad \alpha = 1, 2, \\ \frac{\varphi^{j+4/6} - \varphi^{j+2/6}}{\Delta t} + \frac{1}{2} \left(\Lambda_3^h \varphi^{j+4/6} + \Lambda_3^h \varphi^{j+2/6} \right) &= 0, \quad (1.149) \\ \frac{\varphi^{j+\frac{7-\alpha}{6}} - \varphi^{j+\frac{6-\alpha}{6}}}{\Delta t/2} + \frac{1}{2} \left(\Lambda_\alpha^h \varphi^{j+\frac{7-\alpha}{6}} + \Lambda_\alpha^h \varphi^{j+\frac{6-\alpha}{6}} \right) &= 0, \quad \alpha = 2, 1, \end{aligned}$$

где

$$\Lambda_1 \varphi = \frac{\partial}{\partial x} K_{xx} \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad \Lambda_2 \varphi = \frac{\partial}{\partial y} K_{yy} \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad \Lambda_3 \varphi = \frac{\partial}{\partial z} K_{zz} \frac{\partial \varphi}{\partial z}.$$

Численная схема (1.149) имеет второй порядок точности по пространственным переменным и времени.

Глава 2

Кинетические процессы аэрозолеобразования

В атмосферу выбрасывается большое количество химических веществ, находящихся в газовом и аэрозольном состоянии. В атмосфере эти вещества претерпевают ряд физико-химических изменений за счет механизмов фотохимической трансформации, нуклеации, конденсации/испарения и коагуляции. Все эти механизмы взаимосвязаны между собой, а каждый из них является частью общей, комплексной, экологической задачи. Среди антропогенных выбросов особо опасны окислы серы, азота, металлическая пыль и др. Например, выбросы окислов серы, переходя в аэрозольную фазу, способствуют выпадению кислотных дождей, которые, в свою очередь, причиняют значительный ущерб биосфере. Кроме того, они приводят к появлению некоторых токсичных эффектов, наблюдающихся в смоге.

Дисперсность и численная концентрация являются основными показателями, определяющими основные специфические свойства процессов конденсации и коагуляции. Размер капель и численная концентрация в атмосферных дисперсных системах варьируется от нескольких молекул до крупных капель радиусом, измеряемым миллиметрами, а численная концентрация – до 10^{12} капель в 1см^3 газа.

2.1. Функция распределения

Дисперсная система представляет собой механическую смесь среды (газообразной или жидкой) с твердыми или жидкими частицами. Частицы в диспергированной фазе характеризуется обобщенным вектором \vec{a} с компонентами, характеризующими свойства частицы (плотность, радиус, поступательная и угловая скорости, положение ее центра тяжести, заряд и др.). При этом сумма компонент (m) всех векторов и всех частиц (N) дисперсной фазы составляет обобщенное фазовое (Nm) -мерное пространство Q . В большинстве случаев для описания процессов коагуляции в дисперсных системах ограничиваются рассмотрением унарной функцией ($\varphi = N \times \psi$), зависящей от пространственных переменных r , радиуса частиц R и времени t . Вероятность попадания частицы с радиусом в интервале $(R, R+dR)$ и объемом $d\vec{r}$ с помощью функции $\frac{1}{N}\varphi(\vec{r}, R, t)dRd\vec{r}$. Очевидно, что вывод кинетического уравнения можно привести для статистического ансамбля.

Функцию, описывающую микрофизическое состояние диспергированной фазы, можно представить в виде некоторой изображающей точки в обобщенном фазовом пространстве. При непрерывном изменении микрофизического состояния со временем изображающие точки образуют в пространстве Q траектории. Соответствующее уравнение можно представить в виде

$$\vec{a}_t = \varphi_i(a_1, a_2, \dots, a_N, t),$$

где a_i – обобщенный вектор i -й частицы. Таким образом, число уравнений будет равно $m \cdot N$. Поэтому для получения общих физических закономерностей необходимо использовать статистико-вероятностное описание. Теперь выберем в начальный момент времени M различных дисперсных систем, в каждой из которых находится N частиц диспергированной фазы. Все эти системы представляются точками в пространстве Q . Пусть M настолько велико и системы выбираются таким образом, что можно ввести в Q непрерывную функцию ρ_N , равную плотности систем (плотности точек изображенных систем).

Совокупность систем, для которых можно ввести непрерывную функцию ρ_N , составляет статистический ансамбль; его отдельные системы называют индивидуальной реализацией. Существуют различные способы построения статистического ансамбля, например по начальному расположению точек в фазовом пространстве. Введем обозначения

$$\psi_N(a_1, a_2, \dots, a_N) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{\rho_n(M)}{M}.$$

Функция ψ_N представляет собой многоточечную плотность вероятности, т.е. $\psi_N dQ_1 \dots dQ_N$ есть вероятность того, что в заданный момент времени первая частица находится в бесконечно малом объеме dQ_1 , вторая – в dQ_2 и т.д. Эту функцию называют N -частичной функцией распределения. Она определяет коллектив частиц в целом. Для решения конкретных физических задач достаточно использовать упрощенное описание функции распределения вместо N -частичной. Примерами упрощенных функций распределения являются, например, унарная (одночастотная) и бинарная (двухчастотная) функции распределения.

Унарная функция определяется через N -частичную с помощью соотношения

$$\psi(\vec{a}, t) = \frac{1}{N} \sum_{(1 \leq i < j \leq N)} \int \psi_N(a_1, a_2, \dots, a_N, t) da_1 \dots da_{i-1} da_{i+1} \dots da_N.$$

Бинарная и последующие функции находятся аналогичным способом. Для решения довольно большого числа физических задач достаточно только информации об эволюции со временем унарной функции (седиментация, рост облачных капель под влиянием стохастической конденсации, взаимная парная коагуляция и др.).

Кинетическое уравнение, описывающее эволюцию со временем унарной функции, в некоторых случаях записывают исходя из феноменологических соображений, основанных на общих законах сохранения.

При изучении коагуляции в дисперсных системах, как правило, имеют дело с унарной функцией $\varphi = N\psi$, зависящей от пространственных переменных \vec{r} , радиуса частиц R и времени t . По

определению функция $\frac{1}{N} \varphi(\vec{r}, R, t) dR d\vec{r}$ представляет собой вероятность попадания произвольной частицы диспергированной фазы с радиусом в интервале $(R, R + dR)$ в момент времени t в достаточно малый объем $d\vec{r}$, в котором расположена точка с радиус-вектором \vec{r} .

Отметим некоторые общие свойства унарной функции. Как правило, ее нормируют таким образом, что

$$\int dR \varphi(\vec{r}, R, t) = n(\vec{r}, t) \int dr n(\vec{r}, t) = N(t),$$

где $n(\vec{r}, t)$ – концентрация частиц в системе, N – полное число частиц.

2.2. Кинетические процессы нуклеации и конденсации

При соприкосновении поверхности жидкости с ее паром при данной температуре устанавливается определенное для каждой жидкости равновесное давление пара, называемое давлением насыщенного пара. При этом даже бесконечное малое увеличение давления пара над поверхностью жидкости приводит к конденсации пара на этой поверхности, а бесконечное малое уменьшение давления вызывает испарение жидкости с ее поверхности.

Если давление пара в газовой фазе больше давления насыщенного пара, пар называют пересыщенным. Степень пересыщения пара выражается уравнением $S = \frac{p}{p_\infty(T)}$, где S – пересыщение пара; p – давление пара в газовой смеси; $p_\infty(T)$ – давление насыщенного пара над плоской поверхностью той же жидкости при температуре T .

Если $S \geq 1$, пар является пересыщенным, при $S \leq 1$ – ненасыщенным, при $S = 1$ – насыщенным.

Для описания зависимости давления пара от температуры воспользуемся упрощенной формулой Клаузиуса-Клапейрона

$$\ln p_\infty(T) = C - \frac{E}{T}; \quad p_\infty(T) = e^{C - \frac{E}{T}}$$

или

$$\lg p_{\infty}(T) = A - \frac{B}{T}; \quad p_{\infty}(T) = 10^{A - \frac{B}{T}}.$$

Здесь

$$E = \frac{Q}{R} = \frac{ML}{8.314},$$

где C , E , A и B – коэффициенты, Q – мольная теплота испарения в Дж/моль, M – масса одного моля в г, L – удельная теплота испарения в Дж/г, R – газовая постоянная в Дж/(моль К).

В тех случаях, когда образование капель происходит в результате конденсации пара на ядрах конденсации или газовых ионах, процесс называется гетерогенной конденсацией. Если же образование капель происходит в результате конденсации пара на самопроизвольно образующихся зародышах, процесс называют гомогенной (спонтанной) конденсацией пара. Конденсация пара в объеме начинается при определенном пересыщении, $S_{кр}$. При гомогенной конденсации центрами конденсации служат зародыши жидкости, образующиеся в результате гомогенной конденсации пара, при гетерогенной центрами конденсации являются ядра конденсации.

Как известно, увеличение размеров аэрозольных частиц происходит в процессах коагуляции и превращений газ-частица, а изменение спектра размеров частиц происходит под влиянием этих двух механизмов. Скорость превращений газ-частица может определяться скоростью диффузии молекул пара к поверхности частицы и скоростью реакции, в которой участвует молекула адсорбированного пара и вещество поверхности частицы. При этом очень важно выявить механизмы превращений газ-частица, которые приводят к образованию веществ, способных к конденсации, таких, как серная кислота, сульфат аммония, нитрат аммония и др.

Как правило, атмосферные примеси имеют полидисперсный характер, поэтому для математического моделирования их динамики необходимо учитывать следующие два механизма:

- 1) перенос и турбулентная диффузия примеси и
- 2) изменение дисперсного состава и концентрации аэрозоля

за счет кинетических процессов – конденсации, коагуляции, осаждения и др.

Так как эти процессы протекают в турбулентной атмосфере, а земная поверхность, в большинстве случаев, орографически и термически неоднородна, то задачу динамики аэрозоля необходимо решать с использованием гидротермодинамических моделей. Это позволяет более точно воспроизвести пространственно-временную изменчивость полей метеоэлементов, турбулентных характеристик течений и параметров аэрозольных частиц.

Флуктуационное зародышеобразование и дальнейший конденсационный рост частиц в пересыщенном паре является одним из наиболее важных процессов, приводящих к зарождению и развитию дисперсной фазы. При наличии инородных частиц в основном происходит поглощение пара частицами примеси – при этом достаточно лишь создать состояние пересыщения. В чистом же пересыщенном паре начальное состояние метастабильно и процесс конденсации начинается только при появлении частиц, имеющих размер больше некоторого критического. Закритические частицы устойчивы, и им термодинамически выгодно расти в дальнейшем.

Считается, что изменение свободной энергии $\Phi(r)$ при образовании в паре капельки с радиусом r выражается суммой

$$\Phi(r) = (\mu_L - \mu_g)g + 4\pi r^2\sigma, \quad (2.1)$$

где g – число молекул в капле $g = \frac{4\pi r^3}{v_{\text{ж}}}$, r – радиус капли, $v_{\text{ж}}$ – объем молекулы в жидкой фазе, σ – поверхностное натяжение, μ_L , μ_g – химические потенциалы молекулы в жидкой и газовой фазе. При этом важно, что для пересыщения пара, то есть при $\mu_g \geq \mu_L$, функция $\Phi(r)$ имеет максимум в точке r_* , называемой критическим радиусом

$$r_* = \frac{2v_{\text{ж}}}{\mu_g - \mu_{\text{ж}}}, \quad \Phi(r_*) = \frac{16\pi V_L^2 \sigma^3}{3(\mu_g - \mu_{\text{ж}})}. \quad (2.2)$$

Пар перенасыщен по отношению ко всем каплям, у которых $r \geq r_*$, поэтому такие капли должны расти, а меньшие – испаряться. Если капля (или зародыши) при гомогенной конденсации имеет критический размер, она находится в равновесии с

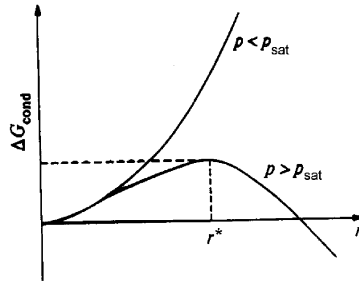


Рис. 2.1.

паром. Такое равновесие является неустойчивым, т.е. незначительное увеличение размера капли (или увеличение пересыщения) приводит к уменьшению свободной энергии и росту капли. Незначительное уменьшение размера капли (или уменьшение пересыщения) приводит к увеличению свободной энергии и испарению капли.

Изменение свободной энергии Φ в зависимости от размера капли показано на рис. 2.1. Кривая 1 соответствует насыщенному пару, когда $\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{г}}$, а кривая 2 – пересыщенному пару, для которого $\mu_{\text{ж}} \leq \mu_{\text{г}}$.

Если n – концентрация пара, то равновесная функция распределения частиц по размерам выражается следующим образом:

$$n_g = n_0(g) \exp \left(-\frac{\Phi(g)}{kT} \right), \quad (2.3)$$

где $n_0(g)$ – слабоменяющийся нормировочный множитель порядка n_g , а $\Phi(g)$ находится по формуле (2.1). Для пересыщен-

ного пара функция n_g имеет максимум в окрестности $g = g_*$ и затем экспоненциально растет. Очевидно, что растущая часть кривой не может реализоваться и на самом деле процесс носит динамический характер. Конечный итог – это отслоение избыточного количества пара $n - n_\infty$ в отдельную фазу (n_∞ – концентрация насыщенного пара над плоской поверхностью).

Рассмотрим уравнение кинетики зародышеобразования в конденсации в пересыщенном паре. Обозначим через f_g неравновесную функцию распределения, I_g – результирующее число зародышей, переходящих в единицу времени от размера $g - 1$ к размеру g . Получим

$$\frac{\partial f_g}{\partial t} = I_g - I_{g+1}; \quad f_1 + \sum_{g=2}^{\infty} g f_g = n. \quad (2.4)$$

Обозначим через β_g число молекул пара, поглощаемых в единицу времени каплей из g молекул, а через γ_g – число молекул, испаряющихся с поверхности. Тогда

$$I_g = \beta_{g-1} f_{g-1} - \gamma_g f_g.$$

Для равновесной функции распределения n_g выполняется принцип детального равновесия

$$\beta_{g-1} n_{g-1} = \gamma_g n_g,$$

что позволяет выразить γ_g через коэффициенты β_g и равновесную функцию распределения:

$$\gamma_g = \frac{\beta_{g-1} n_{g-1}}{n_g}. \quad (2.5)$$

Следовательно, поток в пространстве размеров имеет вид

$$I_g = \beta_{g-1} (f_{g-1} - \frac{n_{g-1}}{n_g} f_g) \approx -\beta_g n_g \frac{\partial}{\partial g} \left(\frac{f_g}{n_g} \right), \quad (2.6)$$

а уравнение (2.4) превращается в уравнение Фоккера–Планка

$$\frac{\partial f_g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial g} \left[\beta_g n_g \frac{\partial}{\partial g} \left(\frac{f_g}{n_g} \right) \right]. \quad (2.7)$$

Предположение о том, что $f_g = n_g$ при малых g и $\frac{f_g}{n_g} \rightarrow 0$ при $g \rightarrow \infty$ означает, что в ходе процессов пар не исчерпывается, а пополняется за счет разрушения закритических зародышей. Для постоянного потока I

$$\frac{\partial}{\partial g} \left(\frac{f_g}{n_g} \right) = -\frac{I}{\beta_g n_g}; \quad \frac{f_g}{n_g} = I \int_0^\infty \frac{dg}{\beta_g n_g}. \quad (2.8)$$

Поскольку $f_g \rightarrow n_g$ при $g \rightarrow 0$, находим выражение для величины стационарного потока

$$I = \left\{ \left(\int_0^\infty \frac{dg}{\beta_g n_g} \right) \right\}^{-1}. \quad (2.9)$$

Подынтегральное выражение имеет в окрестности $g = g_*$ резкий максимум.

Ясно, что процесс конденсации носит динамический характер и изменение размеров капель должно описываться скоростями $v_g = \frac{\partial g}{\partial t}$, которые определяют баланс между увеличением и уменьшением числа молекул в капле g . Кроме того, следует учитывать процесс флуктуационного зародышеобразования частиц, то есть случайного образования закритических кластеров, способных к дальнейшему росту. Определено квазистационарное значение потока частиц в область больших размеров:

$$J = \frac{v_{\text{ж}} \beta_{g_*} n_{g_*}}{2\pi r_*^2} \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}},$$

где g_* – число молекул в критической капле, а функция β_g задает скорость поглощения пара каплей g . Отнормируем функции f_g и J на молекулу вещества в исходном состоянии. Будем считать, что рождаются только капли размера $\gamma g_* c$, ($c > 1$), а интенсивность J и критический размер зависят от времени; необходимо также следить за изменением термодинамических величин. Тогда кинетическое уравнение для пространственно однородного случая примет вид

$$\frac{\partial f_g}{\partial t} + \frac{\partial(v_g f_g)}{\partial g} = J(t) \delta[g - \gamma g_*(t)], \quad (2.10)$$

где $f_g(t)$ – неравновесная функция распределения (спектр частиц).

$$J(g, t) = J(t) \delta(g - \gamma g_*(t)), J(t) = \frac{V_L \beta_{g_*}}{2\pi r_*^2} \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}} \exp \left[\frac{\Phi(g_*)}{Kt} \right], \quad (2.11)$$

где $v_g = \frac{\partial g}{\partial t}$ – скорость конденсационного роста частицы.

При гомогенной нуклеации частицы критического размера образуются в результате случайных столкновений молекул веществ. Если частицы захватывают еще одну молекулу, то становятся сверхкритическими, так как с увеличением размера жидких частиц насыщающее давление e_s уменьшается и скорость их роста, которая пропорциональна $e - e_s(r)$, увеличивается. Частицы сверхкритического размера, следовательно, растут самопроизвольно. Скорость нуклеации – это просто скорость, с которой образуются капли сверхкритического размера; она равна произведению концентрации капель критического размера на скорость, с которой такая капля захватывает еще одну молекулу и становится сверхкритической.

Для практических задач физики атмосферы важным является наличие в воздухе атмосферных ядер конденсации, ускоряющих процессы формирования аэрозолей. Конденсацию на частицах примеси в такой постановке рассчитать несложно, задавая эти частицы в качестве начального спектра и запрещая испарение, если их размер становится меньше исходного. Тем самым частицы примеси будут служить неким остовом, на котором происходит конденсация; спектр частиц, возникших из-за источника, должен рассчитываться отдельно. Решение кинетического уравнения (2.10) позволяет определить степень конденсации $\chi(t)$ и число образовавшихся капель на молекулу исходного вещества $v(t)$

$$\chi(t) = \int_0^\infty g f_g(t) dg; \quad v(t) = \int_0^\infty f_g(t) dg. \quad (2.12)$$

Перейдем к конкретному определению основных величин, входящих в уравнение (2.10). В качестве независимых термодинамических переменных выберем давление и температуру пара, пар

будем считать идеальным газом, для разности $\mu_\Gamma - \mu_{\text{ж}}$ и критического размера r_* используем выражения

$$\mu_\Gamma - \mu_{\text{ж}} = \lambda_1 \ln \frac{T_p}{T} \equiv \lambda_1 \vartheta; r_{\text{ж}} = \frac{2\sigma v_{\text{ж}}}{\lambda_1 \vartheta}, \quad (2.13)$$

где λ_1 – теплота конденсации на молекулу, T_p – температура насыщения при данном давлении p , ϑ – переохлаждение пара. Для определения конкретного вида источника $J(t)$ в (2.13) воспользуемся тем фактом, что рождающиеся частицы практически всегда имеют размер гораздо меньший, чем пробег молекул пара в среде l_1 . В этом случае скорость поглощения пара определяется газокинетическим потоком (свободномолекулярный режим поглощения):

$$\beta_g = \frac{\alpha \pi d^2 n v_T}{4}; \quad v_T = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad (2.14)$$

где $d = \frac{6v_{\text{ж}}}{\pi}$ – диаметр молекулы, v_T – ее тепловая скорость, $n = \frac{p}{k_B T}$ – концентрация пара, α – коэффициент аккомодации (доля молекул пара, прилипающих при столкновении к поверхности капли). Пользуясь (2.13), (2.14), получим для $J(t)$

$$J = \alpha \frac{n v_T v_{\text{ж}}}{2} \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}} \exp \left[-\frac{b}{T \vartheta^2} \right]; \quad b = \frac{16\pi \sigma^3 v_{\text{ж}}^2}{3k \lambda^2}; \quad (2.15)$$

значение $g_{\text{ж}} = \frac{2bk}{\lambda \vartheta^3}$.

Режим роста и испарения частицы зависит от соотношения между ее размером и длиной пробега молекул пара в среде l_1 . Приведем упрощенную зависимость скорости v_g , применимую для произвольного режима обмена между паром и поверхностью частицы

$$v_g = \frac{\alpha \pi d^2 n v_T g^{2/3}}{4(1 + 3dg^{1/3}/81)} \left\{ 1 - \exp \left(\frac{\lambda \theta}{k_B T} \left[\frac{g_*^{1/3}}{g^{1/3}} - 1 \right] \right) \right\}. \quad (2.16)$$

При больших g ($g \geq (1/d)^{1/3}$), формула (2.16) дает скорость роста в диффузионном режиме, а при малых $g_* \geq g \geq (1/d)^3 -$

в свободномолекулярном. Формула (2.16) применима и для процесса испарения частиц в ненасыщенном паре, если считать критический размер отрицательным. Для этого в (2.16) следует произвести замену $g_{\text{ж}}^{1/3} \rightarrow -|g_{\text{ж}}^{1/3}|$.

Приведенный выше подход позволяет моделировать процессы объемной конденсации в разнообразных ситуациях, если известны законы изменения термодинамических переменных $T(t)$, $p(t)$. Следует подчеркнуть, что само давление паров меняется за счет конденсации.

Бинарная нуклеация

В атмосферных дисперсных системах особое место занимают сульфатные аэрозоли. Сульфатные частицы в атмосфере могут оказать косвенное и прямое влияние на климатическую систему. Эти частицы формируются в разных частях атмосферы: в свободной тропосфере, в морском пограничном слое, в арктических областях и др. Численные эксперименты показывают, что новые сульфатные частицы могут нуклеироваться как в стратосфере, так и в городском загрязненном воздухе. В большинстве примеров ясно, что эти частицы образуются через гомогенную нуклеацию, например нуклеацию воды и серной кислоты и др.

Образование новых ядер из паров происходит в основном через бинарную гомогенную нуклеацию капель серной кислоты и воды. Скорость нуклеации J зависит от трех переменных: массовой концентрации кислоты в паровой фазе (c), относительной влажности воздуха (Rh) и температуры (T). Частицы нуклеационной моды первоначально имеют субмикронный размер и могут расти как за счет конденсации низколетучих паров, так и за счет внутримодовой коагуляции.

Пусть в атмосфере в пересыщенном паре при температуре T и давлении P_v имеется бинарный кластер, состоящий из n_w молекул вещества w и n_a молекул вещества a с мольными фракциями x_{iw} ($i = w, a$). Будем считать, что частицы имеют сферическую форму и находятся в жидкой фазе. Тогда свободную энергию для образования жидкого зародыша в бинарной смеси можно представить в следующем виде:

$$W = \Delta G = n_w \Delta \mu_w + n_a \Delta \mu_a + A \sigma, \quad (2.17)$$

где ΔG – изменения свободной энергии Гиббса, A – площадь поверхности, σ – поверхностное натяжение, $\Delta \mu_i = \mu_{il}(T, P_v, x_{il}) - \mu_{iv}(T, P_v, x_{iv})$, при этом μ_{il} и μ_{iv} – химические потенциалы в жидкой и паровой фазах соответственно. Для пересыщенного пара функция ΔG имеет максимум в точке с критическим радиусом r^* . Пар пересыщен по отношению ко всем каплям, у которых $r > r^*$. Определив критический радиус по значению седловой точки трехмерной поверхности $(n_a, n_w, \Delta G)$ путем решения задачи $(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i})_{n_j} = 0$, получим

$$(\Delta \mu_i + \sigma \frac{\partial A}{\partial n_i}) dn_i + n_i d\mu_{il} + n_j d\mu_{jl} + A d\sigma = 0. \quad (2.18)$$

Из (2.18) можно получить уравнения Кельвина

$$\Delta \mu_i + \frac{\sigma v_i}{r^*} = 0 \quad (i = w, a) \quad (2.19)$$

и свободную энергию для критического кластера

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi r^* \sigma. \quad (2.20)$$

Известно, что серная кислота способна образовать в жидкой фазе гидраты, что, в свою очередь, влияет на активность самой серной кислоты. Выражая разность химических потенциалов вещества i через активации жидкости и пара, получим

$$\Delta \mu_i = -kT \ln \frac{A_{iv}}{A_{il}}, \quad (2.21)$$

где $A_{il} = \frac{p_{i,sol}}{p_{i,s}}$ и $A_{iv} = \frac{p_i}{p_{i,s}}$, $p_i, p_{i,s}, p_{i,sol}$ – парциальное давление, давление пересыщенного пара и давление пара соответственно. Поправки гидратации на активацию кислотности можно представить в виде

$$(\ln \frac{A_{av}}{A_{al}})_{cor} = \ln \frac{A_{av}}{A_{al}} + \ln C. \quad (2.22)$$

Далее эти поправки учитываются при вычислении разности химического потенциала, которая необходима для уравнения (2.21). Итак, формула бинарной нуклеации представляется в виде

$$J = N_v A B_{AV} Z \exp \left(-\frac{\Delta G}{k_B T} \right). \quad (2.23)$$

Здесь $N_v = N_{vv} + N_{av} + \sum_{n=1}^l$ – суммарная численная плотность паровой фазы, A – площадь поверхности ядра, B_{AV} – средняя скорость роста, Z – неравновесный коэффициент Зельдовича. Предположим, что пар состоит из мономеров воды и серной кислоты, а также гидратов, содержащих одну молекулу кислоты и от 1 до l ($l = 10$) молекул воды. Если рассматривать критическое ядро как сумму средних объемов мономеров $v_{AV} = x_w v_w + x_a v_a$, то в этом случае коэффициент Зельдовича можно определить как

$$Z = \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}} \frac{v_{AV}}{2\pi r^*{}^2}. \quad (2.24)$$

При этом алгоритм решения задачи конденсации остается прежним.

2.3. Численный алгоритм решения уравнения конденсации

Для решения уравнения (2.10) будем использовать метод частиц, широко применяемый, например, при моделировании физических процессов в плазме. Поскольку спектр f_g будет представляться в виде комбинации δ -функций, удобно перейти от уравнения (2.10) к некоторому его интегральному аналогу. Для этого умножим (2.10) на произвольную гладкую функцию $\varphi(g)$ и проинтегрируем по g :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^\infty \varphi f_g dg - \int_0^\infty v_g f_g \frac{\partial \varphi}{\partial g} = J \varphi[\gamma g_*(t)], \quad (2.25)$$

При интегрировании учтены граничные условия для f_g :

$$\frac{\partial f}{\partial g} \Big|_{g=0} = \frac{\partial f}{\partial g} \Big|_{g=\infty} = 0.$$

Предположим, что на промежутке $[t^n, t^{n+1}]$ ($t^{n+1} = t^n + \Delta t$) функцию f_g можно представить в виде

$$f_g = \sum_{i=1}^N N_i(t) \delta[g - g_i(t)] + N_{N+1}(t) \delta[g - g_{N+1}(t)], \quad (2.26)$$

причем $N_{N+1}(t^n) = 0$. Подставив (2.26) в (2.25) и проинтегрировав, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{i=1}^N N_i \varphi(g_i) + N_{N+1} \varphi(g_{N+1}) \right] - \sum_{i=1}^N N_i v_g(g_i) \frac{\partial \varphi}{\partial g_i} + \\ + N_{N+1} v_g(g_{N+1}) \frac{\partial \varphi}{\partial g_{N+1}} = J \varphi[g_*(t)]; \\ \frac{\partial \varphi}{\partial g_i} = \frac{\partial \varphi}{\partial g} \Big|_{g=g_i}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Интегрируя это соотношение по Δt и используя произвольность $\varphi(g)$, приходим к системе уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial N}{\partial t} &= 0, i = 1, \dots, N; \\ \varphi(g_{N+1}) \frac{\partial N_{N+1}}{\partial t} &= J \varphi(g_*); \\ \frac{\partial g_i}{\partial t} &= v_g(g_i), i = 1, \dots, N + 1. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Второе уравнение означает, что на отрезке кривой $g_*(t)$ при $t^n \leq t \leq t_{n+1}$ происходит "рождение" частиц с интенсивностью J . Проинтегрируем его по t

$$\int_{t^n}^{t^{n+1}} \varphi[g_{N+1}(t)] \frac{\partial N_{N+1}}{\partial t} dt = \int_{t^n}^{t^{n+1}} J \varphi[g_*(t)] dt.$$

Поскольку, согласно (2.26), мы всю совокупность частиц, родившихся на промежутке $[t^n, t^{n+1}]$, заменяем одной модельной частицей, то важно при этом выполнить равенство

$$N_{N+1}(t^{n+1}) = \int_{t^n}^{t^{n+1}} J(t) dt, \quad (2.29)$$

то есть правильно передать число родившихся частиц. Очевидно, что начальная координата модельной частицы должна быть выбрана на отрезке кривой $g_*(t)$ при $t \in [t^n, t^{n+1}]$. При численном решении уравнений для g будем использовать схему Рунге-Кутты второго порядка

$$\begin{aligned} g_i^{n+1/2} &= g_i^n + \frac{\Delta t}{2} v_g^n; \\ g_i^{n+1} &= g_i^n + \Delta t v_g^{n+1/2}; \quad i = \overline{1, N}, \end{aligned} \quad (2.30)$$

где верхний индекс показывает, к какому моменту времени данная величина относится, а $t^{N+1/2} \leq 2t^n + \Delta/2$. Вес родившейся частицы вычисляется по формуле $N_{N+1}^{n+1} = J^{n+1/2} \Delta t$. После того как на момент $t = t^{n+1}$ будет определено значение J^{n+1} , вес ее корректируется: $N_{N+1}^{n+1} = J^{N+1} + J^n \Delta t/2$. Как показывают расчеты, это заметно повышает точность алгоритма. Начальная координата $(N+1)$ -й частицы полагается равной $g_{N+1} = g_*^{n+1/2}$, а ее координата на момент времени $t = t^{n+1}$ вычисляется по формуле

$$g_{N+1}^{n+1} = g_{N+1}^{n+1/2} + \frac{\Delta t}{2} v_g^{n+1/2}. \quad (2.31)$$

Отметим следующее обстоятельство. Поскольку частицы рождаются на каждом шаге Δt , их число может оказаться слишком большим для эффективного проведения расчетов. Чтобы избежать этого, применяется следующая процедура уменьшения числа модельных частиц: из каждой пары частиц $(2i, 2i-1)$ образуются одна частица с весом N_i и координатой g_i

$$N_i = N_{2i-1} + N_{2i}, \quad g_i = (g_{2i-1} N_{2i-1} + g_{2i} N_{2i}) / N_i. \quad (2.32)$$

Эта процедура сохраняет счетную концентрацию частиц ν в системе и степень конденсации χ , вычисляемую по формуле $\chi = \sum g_i N_i$.

В заключение этого раздела рассмотрим вопрос о задании начального спектра частиц примеси. При расчете процесса конденсации на частицах примеси в качестве остова часто будут использоваться степенные спектры Юнге атмосферных аэрозолей, имеющие вид

$$f_g = A g^{-\nu}, \quad r_{\min} \leq r \leq r_{\max}, \quad g = \frac{4\pi r^3}{3v_{\text{ж}}}, \quad (2.33)$$

где объем частиц остова g измеряется в числе молекул конденсирующегося пара. Константу определим из условия нормировки функции f_g :

$$\nu_0 = \frac{N}{n_0} = A \int_{g_{\min}}^{g_{\max}} g^{-\nu} dg,$$

где N – суммарная концентрация частиц примеси, n_0 – начальная концентрация пара.

При задании модельных частиц, соответствующих спектру (2.33), нужно прежде всего определить способ разбиения интервала $[r_{\min}, r_{\max}]$ на элементарные отрезки. Пусть таких отрезков должно быть N . Практика расчетов показала, что целесообразно строить разбиение по одному из следующих способов:

- а) делим интервал $[r_{\min}, r_{\max}]$ на N_p одинаковых отрезков $[r_i, r_{i+1}]$, соответствующие им границы g_i находим из (2.33);
- б) строим разбиение по g так, чтобы в каждый интервал $[g_i, g_{i+1}]$ попало одинаковое число частиц примеси $\frac{N}{n_0 N_p}$; нетрудно видеть, что g_{i+1} в этом случае следует находить из соотношения

$$g_{i+1}^{1-\nu} = g_i^{1-\nu} - N_p^{-1}(g_{\min}^{1-\nu} - g_{\max}^{1-\nu}), \quad \nu \neq 1.$$

После того как построены интервалы $[g_i, g_{i+1}]$, необходимо выбрать внутри каждого из них значение начальной координаты g_{0i} для модельных частиц и приписать им соответствующие веса

N_i . Очевидно, что при этом должны выполняться условия

$$N_i = A \int_{g_i}^{g_{i+1}} g_{-\nu} dg, \quad g_{0i} = A \int_{g_i}^{g_{i+1}} g_{1-\nu} dg / N_i,$$

которые гарантируют совпадение суммарной счетной и массовой концентраций примеси с величинами, вычисленными по набору модельных частиц.

2.4. Феноменологическое уравнение коагуляции

Допустим, что в некотором объеме D находится N частиц объемами v_i , и предположим что расстояние между частицами намного больше, чем размер частиц. Тогда имеет место следующее соотношение

$$v = \sum_{i=1}^N \ll D. \quad (2.34)$$

Обозначим через функцию $\psi(\vec{x}, v, t)$ вероятность того, что конкретная частица имеет координаты $(\vec{x}, \vec{x} + d\vec{x})$ и объем $(v, v + dv)$. При этом плотность вероятности нормирована так, что

$$\int_D \int \int_0^\infty \psi(\vec{x}, v, t) dv d\vec{x} = 1. \quad (2.35)$$

Для однородного случая, учитывая, что в процессе коагуляции число частиц меняется, можно использовать функцию

$$\varphi(v, t) = \varphi(\vec{x}, v, t) = N\psi(\vec{x}, v, t), \quad (2.36)$$

характеризующую количество частиц в единичном интервале объемов, приходящееся на единицу пространства. Учитывая, что для однородного случая

$$\int_0^\infty \psi(\vec{x}, v, t) dv = L^{-3}$$

и используя определение концентрации частиц $n(t) = \frac{N}{L^3}$, из (2.35) и (2.36) имеем следующее равенство:

$$n(t) = \int_0^\infty \varphi(v, t) dv. \quad (2.37)$$

Ограничимся рассмотрением парных столкновений частиц. Отметим, что при сближении частиц проявляется действие сил гидродинамического взаимодействия, учет которых при вычислении коэффициента захвата проведен лишь для сближения двух частиц (задача двух тел). Будем рассматривать системы, удовлетворяющие условию

$$\int_0^\infty v \varphi(v, t) dv \ll 1, \quad (2.38)$$

что означает, что объем, занимаемый частицами, мал по сравнению с объемом пространств, в котором они находятся.

В силу (2.38) вероятность одновременного сближения трех и более частиц много меньше, чем вероятность сближения двух частиц. Второй класс ограничений связан с необходимостью использования гипотезы о хорошей перемешиваемости в системе. Гипотеза о перемешиваемости ведет к возможности рассмотрения процесса как марковского и вследствие этого позволяет не учитывать предысторию процесса при построении уравнения коагуляции.

Используя предположение о том, что столкновения парные и процесс марковский, можно перейти к построению уравнения коагуляции, исходя из соображения баланса.

Введем функцию $\varphi_1(v_1, v_2, t)$, характеризующую количество пар частиц объемами v_1 и v_2 в единичном интервале объемов в единичном элементе пространства. Изменение функции $\varphi(v, t)$ обусловлено двумя факторами – образованием частиц объемом v из более мелких и исчезновением их за счет слияния с другими. Слагаемое, учитывающее рождение частиц за промежутки

времени Δt , можно представить в виде

$$I_n^+ = \frac{1}{2} \int_0^v \int_0^v \varphi_1(v_1, v_2, t) w(v_1, v_2, t) \delta(v - v_1 - v_2) dv_1 dv_2. \quad (2.39)$$

Здесь функция w характеризует частоту столкновений частиц (считается, что при столкновении они сливаются) объемами v_1 и v_2 при их единичной концентрации за промежуток времени Δt в единичном объеме. Функции φ_1 и w предполагаются симметричными. Аналогичным образом выражение, описывающее уход частиц из данного диапазона размеров, записывается в виде

$$I_0 = \int_0^\infty \varphi_1(v, v_1, t) w(v, v_1, \Delta t) dv_1. \quad (2.40)$$

С учетом (2.39) и (2.40) уравнение коагуляции можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \varphi(v, t + \Delta t) - \varphi(v, t) = \\ &= \frac{1}{2} \int_0^v \int_0^v \varphi_1(v_1, v_2, t) w(v_1, v_2, t) \delta(v - v_1 - v_2) dv_1 dv_2 - \\ & \quad - \int_0^\infty \varphi_1(v, v_1, t) w(v, v_1, \Delta t) dv_1 \end{aligned} \quad (2.41)$$

Если учесть, что частицы благодаря перемешиванию распределены независимо, то функцию φ_1 можно представить в виде

$$\varphi_1(v_1, v_2, t) = \varphi(v_1, t) \varphi(v_2, t) \quad (2.42)$$

и получить уравнение относительно только одной неизвестной функции

$$\begin{aligned} & \varphi(v, t + \Delta t) - \varphi(v, t) = \\ &= \frac{1}{2} \int_0^v \int_0^v \varphi(v_1, t) \varphi(v_2, t) w(v_1, v_2, \Delta t) \delta(v - v_1 - v_2) dv_1 dv_2 - \end{aligned}$$

$$-\varphi(v, t) \int_0^\infty \varphi(v_1, t) w(v, v_1, \Delta t) dv_1. \quad (2.43)$$

Теперь, если обозначить частоту парных столкновений в единице объема через функцию β и перейти к дифференциальной форме записи уравнения коагуляции, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \int_0^v \varphi(v_1, t) \varphi(v_2, t) \beta(v_1, v_2) \delta(v - v_1 - v_2) dv_1 dv_2 - \\ & - \varphi(v, t) \int_0^\infty \varphi(v_1, t) \beta(v, v_1) dv_1. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Если интегрировать первый член в правой части по v_2 , получим обычно используемое в различных исследованиях нелинейное интегро-дифференциальное уравнение коагуляции (Смолуховского)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v - v_1, v_1) \varphi(v - v_1, t) \varphi(v_1, t) dv_1 - \\ & - \varphi(v, t) \int_0^\infty \beta(v, v_1) \varphi(v_1, t) dv_1. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Отметим, что для функции $\beta(v_1, v_2)$ имеет место следующее соотношение для симметрии:

$$\beta = \begin{cases} \beta(v_1, v_2), & v_1 \geq v_2, \\ \beta(v_2, v_1), & v_2 \geq v_1. \end{cases}$$

Ядра коагуляции

Предположим, что сталкиваются частицы шарообразной формы и длина свободного пробега в газе-носителе намного больше их размера. В этом случае $K(x, y)$ можно представить в виде

$$\tilde{K}(x, y) = A(x^{1/3} + y^{1/3})(D_x + D_y)\beta_{xy}, \quad (2.46)$$

где D_x – коэффициент диффузии частицы массы x

$$D_x = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_x} \left[1 + \text{Kn}_x \left(A + Q \exp\left(-\frac{b_3}{\text{Kn}_x}\right) \right) \right]; \quad (2.47)$$

k_B – постоянная Больцмана; b_3, A, Q – эмпирические постоянные; $A = 1.25$, $Q = 0.4$, $b_3 = 1.1$. Фактор коррекции β_{xy} определяется из

$$\beta_{xy} = \left(\frac{R_x + R_y}{R_x + R_y + d_{xy}} + \frac{4(D_x + D_y)}{(V_x^2 + V_y^2)^{1/2}(R_x + R_y)} \right)^{-1};$$

$$\text{Kn}_x = \frac{l_x}{R_x}; \quad d_{xy} = (d_x^2 + d_y^2)^{\frac{1}{2}};$$

$$d_x = \frac{1}{6R_x l_x} \left((2R_x + l_x)^3 - (4R_x^2 + l_x^2)^{\frac{3}{2}} \right) - 2R_x;$$

$$l_x = \frac{8D_x}{\pi V_x}; \quad V_x = \left(\frac{8k_B T}{\pi x} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad x = \frac{4}{3}\pi R_x^3 \rho.$$

Здесь D_x – коэффициент диффузии частицы i с радиусом R_x ; T – температура; l_x – средняя длина пробега; V_x – средняя скорость частицы; x – масса частицы; ρ – плотность частицы; η – вязкость газа.

2.5. Уравнение коагуляции–дробления

В дисперсных системах, кроме процесса коагуляции, который ведет к укрупнению частиц, встречаются случаи, когда укрупненная частица распадается на мелкие самопроизвольно или под воздействием внешних сил. Теперь по аналогии с процессом коагуляции выпишем уравнение для дробления:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v - v_1, v_1) \varphi(v - v_1, t) \varphi(v_1, t) dv_1 - \\ & - \varphi(v, t) \int_0^\infty \beta(v, v_1) \varphi(v_1, t) dv_1 + \int_0^\infty \gamma(v, v_1) \varphi(v_1, t) dv_1 - \end{aligned}$$

$$-\frac{\varphi(v, t)}{v} \int_0^v v_1 \gamma(v_1, v) dv_1, \quad (2.48)$$

где $\gamma(v, v_1)$ – функция, описывающая плотность распределения частиц, которые образовались в объеме v за единицу времени, из-за разрушения частиц объемом v_1 . При этом среднее число частиц, образовавшихся в объеме dv за счет дробления частиц объемом dv_1 за промежуток времени dt , можно представить в виде $\varphi(v_1, t) \gamma(v, v_1) dv_1 dv dt$. Последний член в уравнении (2.48) описывает уход частиц из данного интервала частиц в результате дробления. В отличие от функции $\beta(v, v_1)$, $\gamma(v, v_1)$ несимметрична относительно аргументов. Из физических соображений ясно, что $\gamma(v, v_1) \geq 0$ при $v \leq v_1$ и $\gamma(v, v_1) = 0$ при $v > v_1$. Кроме того, если представить $\gamma(v, v_1) = p(v_1)\theta(v, v_1)$, где p есть величина, обратная времени существования частицы объемом v_1 , а $\theta(v, v_1)$ будет просто функцией распределения разрушающихся частиц, то

$$\int_0^v v \theta(v, v_1) dv = v_1. \quad (2.49)$$

Уравнение, записанное в форме (2.49), удовлетворяет условию сохранения общего объема. Действительно,

$$\int_0^\infty v \int_0^\infty \gamma(v, v_1) \varphi(v_1, t) dv_1 = \int_0^\infty \varphi(v_1, t) \int_0^{v_1} v \gamma(v, v_1) dv, \quad (2.50)$$

что в точности равно последнему слагаемому, умноженному на v и проинтегрированному по всей области изменения переменных.

Уравнение (2.50) накладывает некоторые физические ограничения на процесс дробления частиц. Во-первых, предполагается, что частица объемом v_1 является неустойчивой, но реализация этой неустойчивости имеет марковский характер, т.е. разрушение частиц не зависит от времени существования в данном интервале размеров. Во-вторых, полагается, что разрушившиеся частицы дают новые мелкие, которые являются устойчивыми в данном интервале размеров. Поэтому удобно переформулировать уравнение (2.50).

Предположим, что имеется некоторый критический размер частиц v , а все частицы большего размера являются неустойчивыми и мгновенно разрушаются. Тогда дробление будет проходить в интервале v и $2v$. Это связано с тем, что две частицы размерами ближе к v после слияния образуют неустойчивую частицу размером ближе к $2v$. В этом случае для всех частиц $v < v$ можно записать следующее уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v - v_1, v_1) \varphi(v - v_1, t) \varphi(v_1, t) dv_1 - \\ & - \varphi(v, t) \int_0^v \beta(v, v_1) \varphi(v_1, t) dv_1 + \\ & + \frac{1}{2} \int_v^{2v} \theta(v, v_1) \int_0^v \beta(v_1 - v_2, v_2) \varphi(v_1 - v_2, t) \varphi(v_2, t) dv_2 dv_1, \end{aligned} \quad (2.51)$$

где $\theta(v, v_1)$ описывает спектр частиц, на которые дробятся частицы объемом v_1 , а все частицы, попавшие в интервал $[v, v_{2v}]$, мгновенно разрушаются. При этом необходимо, чтобы $\theta(v, v_1)$ удовлетворяла условию

$$\int_0^v v \theta(v, v_1) dv = v_1. \quad (2.52)$$

Тогда уравнение (2.51) будет удовлетворять закону сохранения, а функция $\theta(v, v_1)$ в этом случае характеризует образовавшийся после дробления частицы спектр.

2.6. Численный алгоритм решения уравнения коагуляции

Рассмотрим численный алгоритм решения следующей задачи коагуляции. Перенос аэрозолей в атмосфере всегда сопровождается процессом роста частиц. Изменение концентрации и спектра

размеров частиц описывается уравнением Смолуховского

$$\frac{\partial \varphi_g}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^g \tilde{K}(g, g_1) \varphi_{g-g_1} \varphi_{g_1} dg_1 - \varphi_g \int_0^\infty \tilde{K}(g, g_1) \varphi_{g_1} dg_1 + I(\varphi_g, t), \quad (2.53)$$

где g_1 – текущая переменная (масса), по которой производится интегрирование, φ_g – концентрация частиц с массой, заключенной в интервале от g до $g + dg$; $\tilde{K}(x, y)$ – частота столкновения частиц с массами x и y ; $I(\varphi_g, t)$ – интенсивность образования новых частиц с массой g . Этот член добавляется в правую часть (2.53). Первый член в правой части (2.53) описывает приход частиц в размер g за счет коагуляции меньших частиц, второй – уход частиц из размера g за счет коагуляции со всеми остальными частицами.

Систему уравнений (2.53) будем решать при начальных условиях

$$\varphi_g|_{t=0} = \varphi_g^0,$$

которые должны удовлетворять следующим требованиям: во-первых, должен быть охвачен как можно более широкий спектр частиц, а во-вторых, численная схема должна достаточно экономно использовать ресурсы компьютера. С этой целью спектр размеров частиц задается следующим образом:

1. Вводится частица предельной массы G , которая при дальнейшей коагуляции выводится из системы. Пока масса самой крупной фракции пренебрежимо мала по сравнению с массой всей системы, отток массы из последней фракции мал, но когда он становится сопоставимым со всей массой системы, то убыль массы системы через последнюю фракцию становится заметной. Это можно рассматривать как естественный для системы сток частиц, например, в результате осаждения частиц, за счет гравитации.

2. Интервал $(0, G)$ разбивается на фракции в логарифмическом масштабе путем удвоения масс $2g_i = g_{i+1}$.

Количество частиц в i -й фракции N_i удовлетворяет уравнению, получающемуся после интегрирования (2.53) в интервале

масс (g_i, g_{i+1}) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_i}{\partial t} = & \frac{1}{2} \sum_{j \neq 1}^{i-2} \tilde{K}_{i-1,j}^1 N_{i-1,j} N_j + \frac{1}{2} \tilde{K}_{i-1,i-1}^0 N_{i-1}^2 + \\ & + \sum_{j=1}^{i-1} (\tilde{K}_{ij}^0 - \tilde{K}_{ij}^1) N_i N_j - \sum_{j=1}^I \tilde{K}_{ij}^0 N_i N_j \end{aligned} \quad (2.54)$$

с начальными условиями

$$N_i(t=0) = N_i^0, \quad (2.55)$$

где

$$\tilde{K}_{ij}^1 = (g_{i+1} - g_i)^{-1} (g_{j+1} - g_j)^{-1} \int_{x+y > g_{i+1}}^{g_{i+1}} \int_{g_j}^{g_{j+1}} \tilde{K}(x, y) dx dy, \quad (2.56)$$

$$\tilde{K}_{ij}^0 = (g_{i+1} - g_i)^{-1} (g_{j+1} - g_j)^{-1} \int_{g_i}^{g_{i+1}} \int_{g_j}^{g_{j+1}} \tilde{K}(x, y) dx dy. \quad (2.57)$$

При аппроксимации для получения (2.54) предполагается, что K заменяются их средними значениями \tilde{K} на соответствующих интервалах масс (2.55)–(2.56).

В правую часть уравнения (2.54) можно включить члены, отвечающие источнику новых частиц $I(g, \mathbf{r}, t)$ произвольной формы и стоку частиц. Здесь источник частиц вводится в самую мелкую фракцию. В дальнейшем этот источник имитирует возникновение новых частиц за счет нуклеации.

Применяя предложенную модель, необходимо следить за сохранением массы в системе. Дело в том, что если при удвоении массы, как это сделано в нашем случае, использовать 30 фракций, то в коагуляции будет участвовать диапазон масс частиц более 9 порядков. Таким образом, если мы будем удерживать по счетной концентрации точность даже в 6 порядков, то по массовой концентрации этого недостаточно, т.к. небольшая

погрешность в счетной концентрации в крупных фракциях может вызвать заметные массовые погрешности для системы в целом. Можно избежать этих трудностей, если исходное уравнение представить для массовых концентраций. Оно получается сходным образом: умножая уравнение (2.53) на g , после несложных преобразований получим следующее эволюционное уравнение для массовых концентраций:

$$\begin{aligned} \frac{\partial m_g}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^g \left(\tilde{K}^m(g_1, (g - g_1)) + \tilde{K}((g - g_1), g_1) \right) m_{g_1} m_{g-g_1} dg_1 - \\ & - m_g \int_0^\infty \tilde{K}(g, g_1) m_{g_1} dg_1, \end{aligned} \quad (2.58)$$

где $g\varphi_g = m_g^0$, $\tilde{K}^m(x, y) = \tilde{K}(x, y)y^{-1}$. Соответственно начальное условие примет вид

$$m_g|_{t=0} = m_g^0.$$

Теперь проинтегрируем обе части уравнения (2.53) в пределах i -й фракции от g до g_{i+1} и, вынося из знака интеграла среднее произведение масс \bar{m}_i и \bar{m}_j , получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_i}{\partial t} = & \sum_{j=1}^{i-2} (\tilde{K}_{i-1,j}^{m,1} + \tilde{K}_{j,i-1}^{m,1}) M_i M_j + \tilde{K}_{i-1,i-1}^{m,0} M_{i-1}^2 + \\ & + \sum_{j=1}^{i-1} (\tilde{K}_{ij}^{m,0} - \tilde{K}_{ij}^{m,1} + \tilde{K}_{ij}^{m,0} - \tilde{K}_{ji}^{m,0}) M_i M_j - \sum_{j=1}^I \tilde{K}_{ij}^{m,0} M_i M_j \end{aligned} \quad (2.59)$$

с начальными условиями

$$M_i|_{t=0} = M_i^0, \quad (2.60)$$

где

$$\tilde{K}_{ij}^1 = (g_{i+1} - g_i)^{-1} (g_{j+1} - g_j)^{-1} \int_{x+y > g_{i+1}}^{g_{i+1}} \int_{g_j+1}^{g_{j+1}} \tilde{K}(x, y) y^{-1} dx dy, \quad (2.61)$$

$$\tilde{K}_{ij}^0 = (g_{i+1} - g_i)^{-1} (g_{j+1} - g_j)^{-1} \int_{g_i}^{g_{i+1}} \int_{g_j}^{g_{j+1}} \tilde{K}(x, y) y^{-1} dx dy. \quad (2.62)$$

Проконтролировать решение задачи довольно просто, поскольку если оно корректно, то полная масса системы должна сохраняться, а если в системе имеются источники и стоки, то закон сохранения массы должен выполняться с учетом этих источников и стоков. Концентрация частиц системы в относительных единицах сохраняется с точностью до 10^{-4} (для количества частиц) и 10^{-2} (для массовой концентрации). Поэтому численная схема может быть использована для более сложных вычислений.

Задача 2.1. Вычислить критический радиус нуклирующей водной капли, когда пересыщение равно а) 4 и б) 1.1. Принимается, что $\rho = 1.0 \text{ г см}^{-3}$ и $T = 298.15 \text{ К}$.

Задача 2.2. Используя входные данные задачи 5.8, вычислить по классической теории скорость нуклеации для водных капель.

Задача 2.3. С использованием входных данных задачи 5.8, вычислить скорость гетерогенной нуклеации для:

$\Theta_c = 90^\circ$, $R_h = 0.5 \text{ }\mu\text{m}$, $\tau_0 = 2.4 \times 10^{-16} \text{ с}$,
 $E = 45.188 \text{ mol}^{-1}$ и $T = 298.15 \text{ К}$.

Глава 3

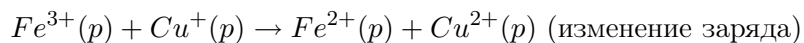
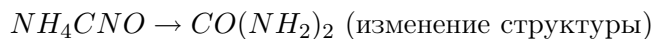
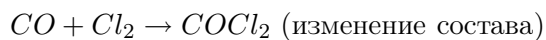
Химические процессы в атмосфере

3.1. Газофазные процессы

В атмосфере протекает ряд сложных химических реакций, в результате которых происходит последовательное образование различных промежуточных веществ. Превращение реагента в иную химическую форму промежуточного вещества составляет стадии сложной реакции. Каждая стадия включает преодоление потенциального барьера – энергии активации. Если реагенты превращаются в продукт без образования промежуточного вещества, реакцию называют одностадийной, например:



Во время химических реакций имеет место превращение веществ, в результате которого изменяются состав, структура или заряд частиц, при неизменности природы атомов. Эти свойства химических реакций покажем на примере следующих уравнений:



(индексом (р) отмечена реакция в растворе).

Все химические превращения протекают либо в объеме одной фазы – гомогенные реакции, либо на поверхности раздела фаз – гетерогенные реакции. В 1899 г. Аррениус изучил температурную зависимость скорости химических реакций и предложил следующее уравнение:

$$d \ln k / dt = \Delta Q_A / RT^2, \quad \text{или} \quad k = A e^{-E_a / RT}, \quad (3.1)$$

где A – фактор соударений; ΔQ_A – энергия активации, E_a – избыточная по сравнению со средней энергией, которой должны обладать частицы реагентов, чтобы их столкновение сопровождалось химической реакцией. По сути дела, Аррениус выявил фундаментальную основу кинетики – законы Максвелла и Больцмана о распределении частиц по скоростям и энергиям. Согласно этому закону, скорость реакции пропорциональна не концентрациям частиц, а концентрациям частиц с энергией больше некоторого порогового значения. Если скорость убыли таких частиц в результате реакции меньше скорости их образования в результате энергообмена между частицами при соударениях, то соблюдается постоянство доли реакционно-способных частиц в объеме вещества и их концентрация пропорциональна концентрации реагирующих веществ. Уравнения равновесной кинетики хорошо описывают динамику процессов в газах и растворах при относительно высоких давлениях и не слишком высоких температурах. Нарушение условия применимости равновесной кинетики имеет место для реакций в разреженных газах при высоких температурах. К таким системам закон действующих масс в канонической форме неприменим. Вместо общих концентраций в этом случае необходимо пользоваться концентрациями возбужденных частиц с энергиями, превышающими значение пороговой энергии E_a . Отметим, что фундаментальными основами химической термодинамики и кинетики являются законы действующих масс и распределения частиц по энергиям.

Выпишем разность энергии активации прямой (\vec{E}_a) и (\overleftarrow{E}_a)

$$\Delta_r H = \vec{E}_a - \overleftarrow{E}_a. \quad (3.2)$$

Очевидно, что реакциям с одним и тем же значением $\Delta_r H$ могут соответствовать самые разные значения активации прямой и обратной реакции, разность которых удовлетворяют (3.2). Основное различие термодинамических и кинетических выражений в том, что кинетические уравнения в явном виде учитывают изменчивость процесса во времени.

Термодинамика позволяет отличить потенциально реализуемые превращения веществ от нереализуемого. Химическая кинетика позволяет во многих случаях предсказывать скорость простой реакции по порядку величины, объяснить и предсказывать нетривиальные явления типа взрыва, самоускорения и самоторможения процесса, колебательного режима химического превращения и др.

Возбужденные частицы. В задачах химии атмосферы важную роль играют возбужденные частицы. Для атомов и одноатомных ионов – это состояния электронного возбуждения, для всех остальных – электронного, колебательного и вращательного возбуждения. В любом равновесном ансамбле энергию частиц характеризует некая средняя величина. Наряду с основной массой частиц, энергия которых близка к этой средней энергии, всегда присутствуют и частицы с энергией, превышающей среднюю. Однако существование этих частиц не нарушает равновесного распределения энергии по степеням свободы. Возбужденными же принято считать лишь те частицы, у которых та или иная степень свободы возбуждена неравновесно. Так, в ансамбле молекулярных частиц со средней кинетической энергией $\frac{3}{2}k_B T$ возбужденными будут частицы с той кинетической энергией, колебательная энергия которых выше равновесной и соответствует колебательной энергии частиц с кинетической энергией $\frac{3}{2}k_B T'$ при $T' > T$. Для возбужденных частиц вводится поэтому условное понятие об их электронной, колебательной или вращательной температурах, превышающих их "поступательную" температуру. Избыточная энергия возбуждения частиц в газе достаточно быстро теряется в результате столкновений с другими частицами другого сорта. В целом возбужденные частицы являются коротко-

живущими, подобно большинству радикалов, газовых ионов.

Обратимые реакции. Рассмотрим простейший пример обратимой реакции:



Изменчивость вещества A можно представить в виде

$$\frac{dA}{dt} = k_{-3}[C][D] - k_3[A][B],$$

но так как $[A] = [A]_0 - x$, $[B] = [B]_0 - x$, $[C] = [C]_0 + x$, $[D] = [D]_0 + x$, где x – концентрация вещества A , перешедшего в форму продуктов реакции $[C]$ и $[D]$ к моменту времени t , то

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} = \frac{dx}{dt} &= k_{-3}([C]_0 + x)([D]_0 + x) - k_3([A]_0 - x)([B]_0 - x) = \\ &= \alpha x^2 + \beta x + \gamma, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \alpha &= k_{-3} - k_3, \\ \beta &= k_3[A]_0 + [B]_0 \cdot k_3 + k_{-3}[C]_0 + k_{-3}[D]_0, \\ \gamma &= k_{-3}[C]_0[D]_0 - k_3[A]_0[B]_0. \end{aligned}$$

К тому же виду сводятся и дифференциальные уравнения для широкого класса обратимых реакций.

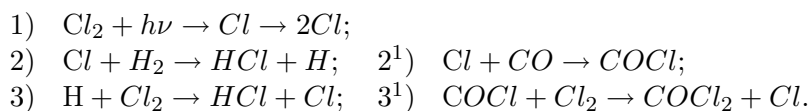
Каталитические реакции. Катализ – это ускорение реакции в присутствии некоторых веществ. Обычно катализом называется ускорение химических реакций в присутствии определенных веществ, многократно химически взаимодействующих с реагентами, но не входящих в состав продуктов реакции. Такие реакции имеют циклический характер.

Если в некотором сложном процессе лимитирующей стадией является превращение $A \rightarrow B$, то при введении E возникает параллельный путь превращения A в B , $A + E \leftrightarrow AE$, $AE \rightarrow E + B$. При этом

$$[AE]_{\text{стац}} = \frac{k_2[A][E]}{k_2[A] + k_2 + k_3} < [AE]_e = \frac{k_2[A][E]_0}{1 + k_2[A]}.$$

Важнейшими природными гомогенно-каталитическими процессами являются разложение стратосферного озона, окисление метана в тропосфере и стратосфере, более двух тысяч химических превращений в живой клетке, ускоряемых биологическими катализаторами-ферментами, и др.

Цепные реакции. В некоторых фотохимических реакциях поглощение одного кванта света приводит к превращению десятков и сотен тысяч молекул реагентов. Поскольку один поглощенный квант активирует не более одной частицы, остальные частицы вступают в реакцию без непосредственного светового излучения, например:



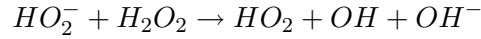
Атом хлора, образовавшийся в реакциях 2, 2^1 , идентичен атому хлора, участвующему в реакциях 3, 3^1 , и последовательность реакций 1, 2 или $1^1, 2^1$ будет многократно повторяться. Реакция с участием некоторой активной частицы (переносчика цепи) начинается, а реакция, в результате которой образуется продукт и та же самая активная частица, завершает цикл реакций продолжения цепи (реакции 2, 3 или $2^1, 3^1$). Превышение скорости реакции над скоростью инициирования – основной признак цепных реакций.

Цепные реакции включают три стадии: инициирования, генерации активных частиц из стабильных веществ (I), продолжение цепи (II) и ее обрыва – гибели переносчиков цепи (III). К гибели переносчиков цепи могут приводить следующие механизмы: а) взаимодействие друг с другом, т.е. реакции квадратичного ($Cl + Cl + M \rightarrow Cl_2 + M$) или перекрестного обрыва цепи ($Cl + CCl_3 \rightarrow CCl_4$);

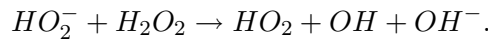
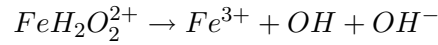
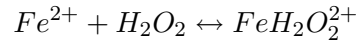
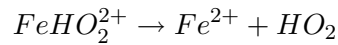
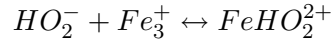
б) реакции с вводимым или присутствующим в качестве примеси тем или иным веществом, приводящие к образованию малоактивных радикалов RM , не участвующих в реакциях продолжения цепи:



Во время цепных окислительно-восстановительных реакций в жидкой фазе катализаторами инициирования служат обычно ионы металлов переменной валентности. Так, например, темновое цепное разложение H_2O_2 ускоряется микроколичеством ионов железа. В их присутствии возможное медленное образование переносчиков цепи в реакции

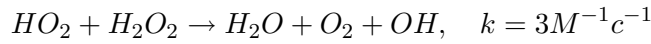


сменяется более длинным, но более быстрым каталитическим путем:

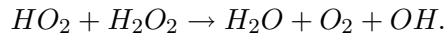
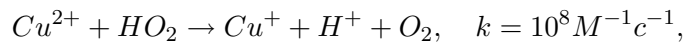


Каталитический механизм инициирования доминирует даже при ничтожных концентрациях ионов железа ($\approx 10^{-8}M$), присутствующих в воде высшей степени очистки. Каталитической может стать и лимитирующая реакция цикла продолжения цепи. Тот же процесс разложения H_2O_2 эффективно ускоряют добавки ионов Cu^{2+} .

Лимитирующая стадия продолжения цепи



протекает при малых добавках Cu^{2+} с большой скоростью, в результате каталитических реакций



Задача 3.1. Вывести кинетические выражения для скорости образования $C_2H_4Br_2$ в результате процессов:

1. $Br_2 \rightarrow 2Br$
2. $Br + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4Br$
3. $C_2H_4Br + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2 + Br$
4. $C_2H_4Br \rightarrow$ обрыв цепи

Задача 3.2. Фотохимическое разложение H_2O_2 осуществляется в результате последовательности реакций

1. $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH, w_1 = 10^{-7} M c^{-1}$
2. $OH^* + H_2O_2 \rightarrow 2HO_2 + H_2O, k_2 = 3 \cdot 10^7 M^{-1} c^{-1}$
3. $HO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + OH, k_3 = 3 \cdot M^{-1} c^{-1}$
4. $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2, k_4 = 2 \cdot 10^6 M^{-1} c^{-1}$

Рассчитать скорость разложения H_2O_2 при $[H_2O_2] = 0.3 M$.

Задача 3.3. В системе H_2, Br_2, CH_4 идут реакции:

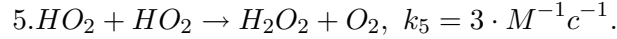
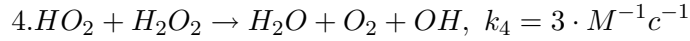
1. $Br_2 \rightarrow 2Br$
2. $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$
3. $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$
4. $H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$
5. $CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3Br + Br$
6. $Br + Br \rightarrow Br_2$

Определите отношение

скоростей образования HBr и CH_3Br через концентрации стабильных веществ и константы скоростей одностадийных реакций.

Задача 3.4. В растворе H_2O_2 из-за микропримесей ионов железа происходит медленное каталитическое разложение H_2O_2 по механизму

1. $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2 + H, k_1 = 1 \cdot M^{-1} \cdot c^{-1}$
2. $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH, k_2 = 50 \cdot M^{-1} c^{-1}$
3. $OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2, k_3 = 3 \cdot 10^7 M^{-1} c^{-1}$



Рассчитайте стационарную скорость образования O_2 в растворе с $[H_2O_2] = 10 \text{ М}$ и $[Fe]_0 = [Fe^{3+}] = 10^{-7} \text{ М}$.

3.2. Жидкофазные процессы

Рассматриваются основные химические и физические механизмы, ответственные за протекание реакций в жидкой фазе в атмосфере и облачных системах. Излагаются основные принципы построения кинетических уравнений, описывающие временную изменчивость примесей в газовой и жидкой фазах.

Коэффициент распределения между газовой и жидкой фазами. Равновесие вещества A между газовой и жидкой фазами можно записать в форме

$$A() \leftrightarrow A(.). \quad (3.4)$$

Равновесие между газовым и растворенным веществом A обычно выражается с помощью коэффициента Генри H_A

$$[A()] = H_A p_A, \quad (3.5)$$

где p_A – парциальное давление вещества A в газовой фазе (атм.), а жидкофазная концентрация при равновесии A (моль·л⁻¹). Единица измерения константы Генри H_A – моль/(л·атм.).

Коэффициент распределения f_A для вещества A определяется как отношение жидкофазной массовой концентрации C [гр. (л в атм.)⁻¹] к газовой массовой концентрации C [гр. (л в атм.)⁻¹]

$$f_A = \frac{C}{C}.$$

Учитывая равновесный закон Генри, получим

$$f_A = 10^{-6} H_A R T L = H_A R T w_L, \quad (3.6)$$

где H_A задается в $M_{\text{атм.}}^{-1}$, R – универсальная константа идеального газа, T – температура, К, Π – содержание жидкой воды в облаке гр. м^{-3}), множитель 10^{-6} является результатом используемых единиц.

Содержание фракции A в газовой и жидкой фазах определяются следующими соотношениями:

$$X^A = \frac{1}{1 + f_A}; \quad X^A = \frac{f_A}{1 + f_A}. \quad (3.7)$$

Комбинируя (3.6) и (3.7), получим

$$X^A = \frac{H_A R T w_L}{1 + H_A R T w_L}. \quad (3.8)$$

Уравнения и соотношения равновесия

Реакции равновесия описывают обратимые химические процессы между твердыми веществами, жидкостями, ионами или газами. Изменение количества молей dn_i каждого реагента $i = A, B, D, E$ и т.д. описывается

$$dn_D D + dn_E E + \dots \rightleftharpoons dn_A A + dn_B B + \dots \quad (3.9)$$

В каждой реакции равновесия должен выполняться закон сохранения масс. Поэтому

$$\sum_i k_i (dn_i) m_i = 0, \quad (3.10)$$

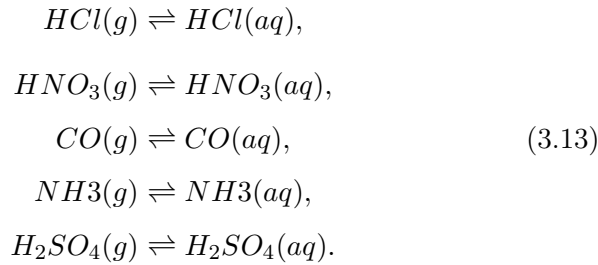
где m_i – молекулярный вес вещества i ; $k_i = +1$ для продуктов и -1 для реагентов. Разделяя каждую dn_i на наименьший из всех веществ в (3.9), получаем систему безразмерных стехиометрических коэффициентов ν_i . Вставляя их в (3.9), получим реакцию

$$\nu_D D + \nu_E E + \dots \rightleftharpoons \nu_A A + \nu_B B + \dots \quad (3.11)$$

Это реакция равновесия:

$$AB(g) \rightleftharpoons AB(aq), \quad (3.12)$$

где (g) обозначает газ, а (aq) – растворенное вещество (стехиометрические коэффициенты в данном случае равны единице). Приведем некоторые реакции растворения:



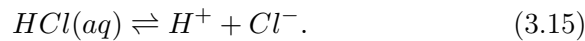
В равновесии почти вся серная кислота разделяется на жидкую фазу, поэтому последняя из этих реакций используется редко. Вместо этого перенос серной кислоты в жидкую фазу трактуется как процесс конденсационного роста, обусловленный диффузией.

В растворе растворенные вещества в (3.13) диссоциируют обратно в ионы. Вещества, подвергшиеся полной или частичной диссоциации в растворе, являются электролитами. Степень диссоциации зависит от кислотности раствора, силы электролита и концентрации других ионов в растворе.

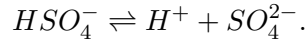
Кислотность раствора является мерой концентрации ионов водорода (протонов или H^+ ионов) в растворе

$$pH = -\log_{10}[H^+], \quad (3.14)$$

где $[H^+]$ – молярность H^+ (количество молей H^+ в литре раствора). Чем больше кислот в растворе, тем больше молярность протонов и тем ниже значение кислотности. Различают сильные (быстро диссоциирующие) и слабые (медленно диссоциирующие) кислоты. Поскольку все кислоты являются электролитами, то сильная кислота является сильным электролитом, а слабая кислота – слабым электролитом. Гидрохлорная кислота – сильная в воде, поскольку почти всегда полностью диссоциирует при $pH > -6$ обратимой реакцией:



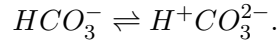
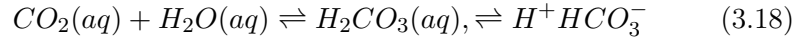
Серная кислота также сильная и диссоциирует в другую сильную кислоту, бисульфат (HSO_4^-), при $pH > -3$. Бисульфат диссоциирует в сульфат (SO_4^{2-}) при $pH > +2$. Соответствующие реакции диссоциации таковы:



Другая сильная кислота, азотная, диссоциирует в нитрат при $pH > -1$ через



Двуокись углерода является слабой кислотой и электролитом. Она превращается в уголекислоту, которая диссоциирует в бикарбонат при $pH > +6$. Диссоциация бикарбоната происходит при $pH > +10$. Соответствующие реакции таковы:



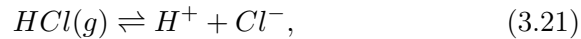
В то время как кислоты дают ионы водорода, основы дают гидроксил-ионы OH^- . Эти ионы входят в реакцию ионами водорода, образуя нейтральную воду:

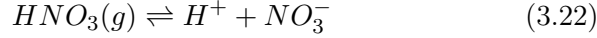


Важным веществом в аэрозолях является аммиак, который входит в реакцию с водой в растворе и получается аммоний:



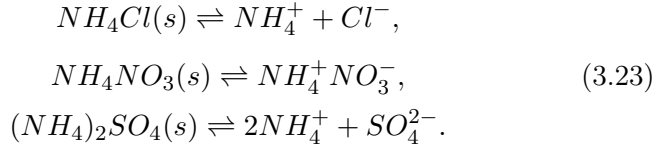
Такие сильные электролиты, как $HCl(aq)$ и $HNO_3(aq)$, полностью диссоциируют в атмосферных частицах, поэтому их недиссоциированная форма часто не учитывается в моделях равновесия. Вместо уравнений равновесия газ-ион используются совместные уравнения газ-жидкость и жидкость-ион. Например,



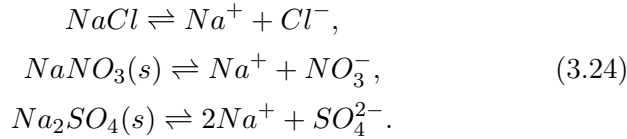


заменяют пары уравнений (3.13)/(3.15) и (3.13)/(3.17) соответственно.

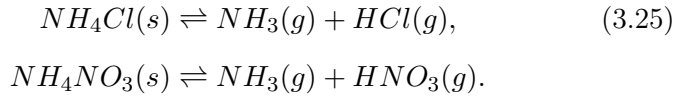
При подходящих условиях ионы могут осаждаться из раствора и образовывать твердые электролиты. Если содержание жидкой воды в растворе увеличивается в достаточной степени, то существующие сильные электролиты могут диссоциировать в ионы. Примерами реакций твердых осадков и диссоциации для электролитов, содержащих аммоний, являются



Соответствующие реакции для электролитов, содержащих натрий, имеют вид



Если относительная влажность низкая, газ может входить в гетерогенную реакцию с другим адсорбированным газом на поверхности частиц, что приводит к образованию твердого вещества. Такие реакции можно моделировать как реакции равновесия газ-твердое вещество:



Таким образом, соотношения равновесия описывают обратимые реакции жидкость-ион, ион-ион, ион-твердое вещество, газ-твердое вещество и газ-ион.

Термодинамическая активность в обратимой реакции, такой как (3.11), связана с неким коэффициентом равновесия соотношением

$$\prod_i a_i^{k_i \nu_i} = \frac{\{A\}^{\nu_A} \{B\}^{\nu_B} \dots}{\{D\}^{\nu_D} \{E\}^{\nu_E} \dots} = K_{eq}(T), \quad (3.26)$$

где $K_{eq}(T)$ – коэффициент равновесия, зависящий от времени; $\{a_i\}$ – термодинамическая активность вещества i ; $\{A\}$ – термодинамическая активность индивидуальных веществ; $k_i = +1$ для продуктов и -1 для реагентов.

Активность – это относительное количество вещества, определяемое по-разному в каждом фазовом состоянии. Активность газа над поверхностью частицы представляет из себя ее давление пара насыщения (атм). Поэтому

$$\{A(g)\} = p_{A,s} \quad (3.27)$$

Активность иона в растворе или электролита – это мольность m_A (моль раствора на килограмм растворителя), умноженная на коэффициент активности γ (безразмерная величина). Поэтому

$$A^+ = m_A + \gamma_{A^+}, \quad A(aq) = m_A \gamma_A \quad (3.28)$$

соответственно. Коэффициент активности представляет из себя отклонение от идеального поведения раствора. Это – безразмерная величина, которая умножается на мольность вещества в растворе для определения термодинамической активности вещества. В идеальном, бесконечно разбавленном растворе коэффициент активности равняется единице. В неидеальном, концентрированном растворе коэффициент активности может быть больше единицы.

Активность жидкой воды в частице представляет из себя относительную влажность окружающей среды. Поэтому

$$\{H_2O(aq)\} = a_w = \frac{p_v}{p_{v,s}} = f_r, \quad (3.29)$$

где a_w – активность воды, p_w – парциальное давление водяного пара, $p_{v,s}$ – насыщающее давление пара воды над поверхностью жидкости, f_r – относительная влажность, выраженная в долях. Для чистой жидкой воды в состоянии равновесия с водяным паром $p_v = p_{v,s}$ и a_w становится равной единице. Когда жидкая вода содержит раствор, часть этого раствора заменяет жидкую воду на поверхности капли. Молекулы воды связываются к раствору, при этом для конденсации из фазы пара и поддержания насыщения над раствором необходимо больше воды.

Твердые тела не находятся в растворе, и их концентрации не влияют на мольность или активность коэффициентов электролитов в растворе. Активность чистого твердого тела составляет

$$A(s) = 1 \quad (3.30)$$

и представляет из себя мольную фракцию чистого твердого тела.

Уравнение (3.26) получается путем минимизации изменения энергии Гиббса системы (Дж):

$$G^* = H^* - TS^* = U^* + p_a V - TS^*, \quad (3.31)$$

где $H^* = U^* + p_a V$ – энтальпия (Дж), T – абсолютная температура, S^* – энтропия (Дж К⁻¹), U^* – внутренняя энергия (Дж), p_a – давление, V – объем системы. Изменение свободной энергии Гиббса является мерой максимального количества полезной работы, которую можно получить от изменения энтальпии или энтропии системы:

$$dG^* = d(H^* - TS^*) = dU^* + p_a dV + V dp_a - T dS^* - S^* dT, \quad (3.32)$$

где $dS^* = dQ^*/T$. Таким образом, изменение энтропии в системе равняется дополнительной энергии, полученной или потерянной системой, разделенной на величину абсолютной температуры. Для системы с неизменным химическим составом можно записать:

$$dU^* = dQ^* - p_a dV = T dS^* - p_a dV. \quad (3.33)$$

Для системы, где протекают обратимые химические реакции, это уравнение принимает вид

$$dU^* = T dS^* - p_a dV + \sum_i k_i (dn_i) \mu_i, \quad (3.34)$$

где μ_i – химический потенциал вещества i . Химический потенциал является мерой интенсивности вещества и функцией от температуры и давления. Разности в химических потенциалах двух веществ могут привести к химическим реакциям между ними. Подставляя (3.34) в (3.32), получаем

$$dG^* = V dp_a - S^* dT + \sum_i k_i (dn_i) \mu_i. \quad (3.35)$$

Для постоянной температуры и давления имеет место

$$dG^* = \sum_i k_i (dn_i) \mu_i. \quad (3.36)$$

Химический потенциал можно также определить через стандартный химический потенциал и член отклонения:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i^*}{\partial n_i} \right)_{T, p_a} = \mu_i^\circ(T) + R^* T \ln\{a_i\}, \quad (3.37)$$

где dG_i^* – изменение свободной энергии Гиббса отдельного вещества при постоянной температуре и давлении. Величина μ_i° (Дж·моль⁻¹), зависящая от температуры, является стандартным химическим потенциалом вещества, а $R^* T \ln\{a_i\}$ учитывает отклонение химического потенциала от стандартного состояния, обусловленного активностью вещества.

Термодинамическое равновесие имеет место при $dG^* = 0$. Приравняв (3.36) к нулю и разделив на наименьшее значение dn_i , получим

$$\sum_i k_i \nu_i \mu_i = 0, \quad (3.38)$$

где ν_i – безразмерный стехиометрический коэффициент. Подставляя (3.37) в (3.38), предполагая, что $T = T_0 = 298.15$ К, определяя $\Delta_f G_i^\circ = \mu_i^\circ(T_0)$ как стандартную мольную свободную энергию Гиббса (Дж·моль⁻¹) вещества i при $T = T_0$ и имея в виду, что $\sum_i k_i \nu_i \ln\{a_i\} = \ln \prod_i \{a_i\}^{k_i \nu_i}$, получаем

$$\begin{aligned} & \sum_i k_i \nu_i \mu_i^\circ(T_0) + R^* T_0 \sum_i k_i \nu_i \ln\{a_i\} = \\ & = \sum_i k_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ + R^* T_0 \ln \prod_i \{a_i\}^{k_i \nu_i} = 0. \end{aligned} \quad (3.39)$$

После некоторых преобразований уравнения (3.39), получим

$$\prod_i \{a_i\}^{k_i \nu_i} = \exp \left(-\frac{1}{R^* T_0} \sum_i k_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ \right). \quad (3.40)$$

Правая часть (3.40) представляет из себя коэффициент равновесия при $T = T_0$, поэтому

$$K_{eq}(T_0) = \exp \left(-\frac{1}{R^*T_0} \sum_i k_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ \right), \quad (3.41)$$

что не зависит от концентрации вещества. Подставив (3.41) в (3.40) при $T = T_0$, получим уравнение коэффициента равновесия (3.26).

Температурная зависимость коэффициента равновесия. Зависимость коэффициента равновесия от температуры можно оценить путем решения уравнения Вант Гоффа:

$$\frac{d \ln K_{eq}(T)}{dT} = \frac{1}{R^*T^2} \sum_i k_i \nu_i \Delta_f H_i, \quad (3.42)$$

где $\Delta_f H_i$ – мольная энтальпия образования (Дж·моль⁻¹) вещества. Это уравнение по форме похоже на уравнение Аррениуса. $\Delta_f H_i$ можно аппроксимировать как функцию от температуры

$$\Delta_f H_i \approx \Delta_f H_i^\circ + c_{p,i}^\circ (T - T_0), \quad (3.43)$$

где $\Delta_f H_i^\circ$ – стандартная мольная энтальпия образования (Дж·моль⁻¹) при $T_0 = 298.15$ К и $c_{p,i}^\circ$ – стандартная мольная теплопроводность (стандартная скрытая теплота) при постоянном давлении (Дж·моль⁻¹ К⁻¹). Несмотря на то что $c_{p,i}^\circ$ несколько зависит от температуры, в уравнении (3.43) этот факт не учитывается. Соединяя уравнения (3.42) и (3.43) и используя интегральную форму записи, получим

$$\int_{T_0}^T d \ln K_{eq}(T) = \int_{T_0}^T \frac{1}{R^*T^2} \sum_i k_i \nu_i [\Delta_f H_i^\circ + c_{p,i}^\circ (T - T_0)] dT. \quad (3.44)$$

Интегрирование приводит к следующему выражению для коэффициента равновесия:

$$K_{eq}(T) = K_{eq}(T_0) \exp \left\{ - \sum_i k_i \nu_i \left[\frac{\Delta_f H_i^\circ}{R^*T_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) + \right. \right.$$

$$+ \frac{c_{p,i}^\circ}{R^*} \left(1 - \frac{T_0}{T} + \ln \frac{T_0}{T} \right) \Big] \Big\} \quad (3.45)$$

где $K_{eq}(T_0)$ – коэффициент равновесия при $T = T_0$, найденный в (3.41). Значения $\Delta_f H_i^\circ$ и $c_{p,i}^\circ$ измеряются экспериментально.

Вид уравнений коэффициента равновесия. Реакция равновесия характеризуется через значения термодинамической активности и коэффициента равновесия с помощью уравнения (3.26). Для реакции растворения, например $HNO_3 \rightleftharpoons HNO_3(aq)$, коэффициент равновесия связывает давление газа на границе раздела газ-жидкость с мольностью растворенного газа. Коэффициент равновесия определяется таким образом:

$$\frac{\{HNO_3(aq)\}}{\{HNO_3(g)\}} = \frac{m_{HNO_3(aq)} \gamma_{HNO_3(aq)}}{p_{HNO_3(g),s}} = K_{eq}(T) \frac{\text{моль}}{\text{кг} \cdot \text{атм}}, \quad (3.46)$$

где $m_{HNO_3(aq)}$ – мольность азотной кислоты в растворе (моль/кг), $p_{HNO_3(g),s}$ – давление пара насыщения (атм) азотной кислоты, $\gamma_{HNO_3(aq)}$ – коэффициент равновесия растворенной недиссоциированной азотной кислоты (безразмерная величина).

Среди веществ с большими константами Генри можно упомянуть NH_3 , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_2O_2 и SO_2 . Для этих и многих других газов выполняется $\sum_i k_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ < 0$. Согласно уравнению (3.45), значения их растворимости и констант Генри возрастают с температурой.

В растворах некоторые вещества диссоциируют, например для азотной кислоты имеем: $HNO_3(aq) \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$. Коэффициент равновесия для этой реакции определяется таким образом:

$$\begin{aligned} \frac{\{H^+\}\{NO_3^-\}}{\{HNO_3(aq)\}} &= \frac{m_{H^+} \gamma_{H^+} m_{NO_3^-} \gamma_{NO_3^-}}{m_{HNO_3(aq)} \gamma_{HNO_3(aq)}} = \\ &= \frac{m_{H^+} m_{NO_3^-} \gamma_{H^+, NO_3^-}^2}{m_{HNO_3(aq)} \gamma_{HNO_3(aq)}} = K_{eq}(T) \frac{\text{моль}}{\text{кг}}. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Коэффициенты активности в (3.47) являются смешанными, поскольку определяются из смеси всех диссоциированных и недиссоциированных электролитов в растворе. Параметры γ_{H^+} и $\gamma_{HNO_3^-}$

– коэффициенты одноионной смешанной активности, а γ_{H^+, NO_3^-} – средний (геометрически) коэффициент смешанной активности. Когда $HNO_3(aq)$, H^+ и NO_3^- единственные в растворе, γ_{H^+} и $\gamma_{NO_3^-}$ являются коэффициентами одноионной бинарной активности, а γ_{H^+, NO_3^-} – средний (геометрически) коэффициент бинарной активности. Коэффициенты активности для одного иона трудно измерить, поскольку ионы невозможно изолировать от раствора, легче измерить коэффициенты одноионной активности математически. Средние коэффициенты бинарной активности измеряют в лабораторных условиях, а смешанной активности – с использованием средних коэффициентов бинарной активности посредством правила смещения.

Среднегеометрический коэффициент активности γ_{\pm} связан с коэффициентами одноионной активности соотношением:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)}, \quad (3.48)$$

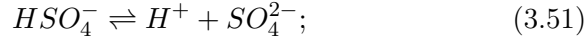
где γ_+ и γ_- – коэффициенты активности катиона и аниона соответственно, а ν_+ и ν_- – их стехиометрические коэффициенты, соответственно. В реакции (3.47) $\nu_+ = 1$ и $\nu_- = 1$, поэтому электролит называется одновалентным. Когда $\nu_+ > 1$ и $\nu_- > 1$, электролит называется многовалентным. Если $\nu_+ = \nu_-$, электролит симметричный, в противном случае – несимметричный. Во всех случаях реакция диссоциации должна удовлетворять требованию баланса заряда: $z_+ \nu_+ + z_- \nu_- = 0$, где z_+ – положительный заряд на катионе, а z_- – отрицательный заряд на анионе.

Преобразовав (3.48), получим вид средних коэффициентов активности, использованных в (3.47). Ниже приводятся выражения для коэффициентов равновесия некоторых реакций:

$$\gamma_{\pm}^{\nu_+ + \nu_-} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}; \quad (3.49)$$

$$Na_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2Na^+ + SO_4^{2-}; \quad (3.50)$$

$$\begin{aligned} \frac{\{Na^+\}^2 \{SO_4^{2-}\}}{\{Na_2SO_4(s)\}} &= \frac{m_{Na^+}^2 \gamma_{Na^+}^2 m_{SO_4^{2-}} \gamma_{SO_4^{2-}}}{1.0} = \\ &= m_{Na^+}^2 m_{SO_4^{2-}} \gamma_{2Na^+, SO_4^{2-}} = K_{eq}(T) \frac{\text{моль}^3}{\text{кг}^3}; \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \frac{\{H^+\}^2\{SO_4^{2-}\}}{\{H^+\}\{HSO_4^-\}} &= \frac{m_{H^+}^2 \gamma_{H^+}^2 m_{SO_4^{2-}} \gamma_{SO_4^{2-}}}{m_{H^+} \gamma_{H^+} m_{HSO_4^-} \gamma_{HSO_4^-}} = \\ &= \frac{m_{H^+} m_{SO_4^{2-}} \gamma_{2H^+, SO_4^{2-}}^3}{m_{HSO_4^-} \gamma_{H^+, HSO_4^-}^2} = K_{eq}(T) \frac{\text{моль}}{\text{кг}}; \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \frac{\{NH_4^+\}\{NO_3^-\}}{\{NH_3(g)\}\{HNO_3(g)\}} &= \frac{m_{NH_4^+} \gamma_{NH_4^+} m_{NO_3^-} \gamma_{NO_3^-}}{p_{NH_3(g),s} p_{HNO_3(g),s}} = \\ &= \frac{m_{NH_4^+} m_{NO_3^-} \gamma_{NH_4^+, NO_3^-}^2}{p_{NH_3(g),s} p_{HNO_3(g),s}} = K_{eq}(T) \frac{\text{моль}^2}{\text{кг}^2 \text{ атм}^2}; \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \frac{\{NH_4^+\}\{OH^-\}}{\{NH_3(aq)\}\{H_2O(aq)\}} &= \frac{m_{NH_4^+} \gamma_{NH_4^+} m_{OH^-} \gamma_{OH^-}}{m_{NH_3(aq)} \gamma_{NH_3(aq)} \times f_r} = \\ &= \frac{m_{NH_4^+} m_{OH^-} \gamma_{NH_4^+, OH^-}^2}{m_{NH_3(aq)} \gamma_{NH_3(aq)} \times f_r} = K_{eq}(T) \frac{\text{моль}}{\text{кг}}. \end{aligned}$$

Пример 1. Определим коэффициенты равновесия для реакции



Подставив в (3.45) и (3.41) значения

$$\sum_i k_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ = 1820 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}},$$

$$\sum_i k_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -2430 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}},$$

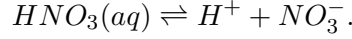
$$\sum_i k_i \nu_i c_{p,i}^\circ = -328.4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

получаем

$$K_{eq}(T) = 0.4799 \exp \left\{ 0.8902 \left(\frac{T_o}{T} - 1 \right) - \right.$$

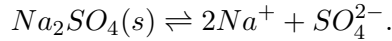
$$-39.497 \left[1 + \ln \left(\frac{T_o}{T} \right) - \frac{T_o}{T} \right] \left\} \frac{\text{моль}^2}{\text{кг}^2}.$$

Пример 2. $HNO_3(aq)$ диссоциирует в результате реакции



Поскольку $\nu_+ = 1$ и $\nu_- = 1$, $HNO_3(aq)$ – одновалентный симметричный электролит. Поскольку $z_+ = +1$ и $z_- = -1$, для диссоциации азотной кислоты верно $z_+\nu_+ + z_-\nu_- = 0$.

$Na_2SO_4(s)$ диссоциирует в результате реакции



Поскольку $\nu_+ = 2$ и $\nu_- = 1$, $Na_2SO_4(s)$ – многовалентный несимметричный электролит. Поскольку $z_+ = +1$ и $z_- = -2$, для диссоциации сульфата натрия верно $z_+\nu_+ + z_-\nu_- = 0$.

Химическое равновесие в жидкой фазе

Растворенные в воде вещества в дальнейшем диссоциируют на ионы. Рассмотрим состояния равновесия различных веществ.

Вода. При ионизации воды появляются ионы водорода H^+ и гидроксила OH^- :



При равновесии получим

$$K'_w = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}, \quad (3.55)$$

где $K'_w = 1,82 \times 10^{-16} M$ при $T = 298$ К. Хотя концентрация молекул в воде достаточно большая, в ней формируется лишь несколько ионов. Поэтому $[H_2O]$ можно полагать постоянной. В этом случае молярную концентрацию чистой воды можно представить в виде

$$K_w = [H^+][OH^-], \quad (3.56)$$

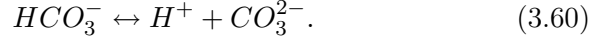
где $K_w = K'_w[H_2O] = 10^{-14}M^2$ при $T = 298$ К. Значения K_w определяются из термодинамики.

Для чистой воды каждая молекула воды диссоциирует с образованием одного иона водорода и одного иона гидроксила, т.е. $[H^+] = [OH^-]$. Таким образом, при температуре 298 К, $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}M$. Общая концентрация ионов в чистой воде составляет $0.2\mu M$, а общее количество молекул – 55.4 М (т.е. в 3×10^8 раз больше). Поэтому кислотность (pH) чистой воды можно представить в виде

$$pH = -\log_{10}[H^+], \quad (3.57)$$

т.е. $pH = 7$ для чистой воды при температуре $T = 298$ К.

Равновесие углекислый газ-вода. Углекислый газ (CO_2) после растворения в воде подвергается гидролизу, то есть молекула CO_2 соединяется с молекулой воды, возникшая молекула $CO_2 \cdot H_2O \cdot CO_2()$ (или $CO_2 \cdot H_2O$) далее дважды диссоциирует, приводя к образованию ионов карбоната и бикарбоната:



При равновесии константы скорости реакции имеют вид:

$$K_{hc} = H_{CO_2} = \frac{[CO_2 \cdot H_2O]}{p_{CO_2}}, \quad (3.61)$$

$$K_{c1} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_2 \cdot H_2O]}, \quad (3.62)$$

$$K_{c2} = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}, \quad (3.63)$$

где K_{hc} – константа равновесия для гидролиза CO_2 , а K_{c1} и K_{c2} – равновесные константы диссоциации для растворенного CO_2 .

Концентрации растворенных веществ определяются следующим образом:

$$[CO_2 \cdot H_2O] = H_{CO_2} \cdot p_{CO_2}, \quad (3.64)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{K_{c1}[CO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]} = \frac{H_{CO_2}K_{c1}K_{c2}p_{CO_2}}{[H^+]}, \quad (3.65)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{c2}[HCO_3^-]}{[H^+]} = \frac{H_{CO_2}K_{c1}K_{c2}p_{CO_2}}{[H^+]^2}. \quad (3.66)$$

Общее количество растворенного $[CO_2]$ определяется как

$$\begin{aligned} [CO_2] &= [CO_2 \cdot H_2O] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = \\ &= H_{CO_2}p_{CO_2} \left(1 + \frac{K_{c1}}{[H^+]} + \frac{K_{c1}K_{c2}}{[H^+]^2} \right). \end{aligned} \quad (3.67)$$

Учитывая схожесть этого выражения с законом Генри, можно определить эффективные коэффициенты Генри для CO_2 и $H_{CO_2}^*$:

$$H_{CO_2}^* = H_{CO_2} \left(1 + \frac{K_{c1}}{[H^+]} + \frac{K_{c1}K_{c2}}{[H^+]^2} \right) \quad (3.68)$$

и общее количество растворенного CO_2 можно записать как

$$[CO_2^{Tot}] = H_{CO_2}^* p_{CO_2}, \quad (3.69)$$

$$H_{CO_2}^* > H_{CO_2}. \quad (3.70)$$

Общее количество растворенного CO_2 всегда превышает вытекающее из закона Генри значение, когда учитывается только CO_2 . Отметим, что константа Генри зависит лишь от температуры, а эффективная константа еще и от кислотности раствора.

Предположим, что наша система состоит только из CO_2 и воды. Даже если некоторое количество CO_2 будет растворяться в воде, это не приведет к существенному изменению газовой концентрации CO_2 , поэтому $[CO_2]$ можно считать постоянной. В этом случае концентрации ионов будут удовлетворять уравнению электронейтральности

$$[H^+] = [OH^-] + 2[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]. \quad (3.71)$$

Учитывая (3.64)–(3.66), уравнение (3.71) можно представить в виде

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{H_{CO_2} K_{c1} p_{CO_2}}{[H^+]} + \frac{2H_{CO_2} K_{c1} K_{c2} p_{CO_2}}{[H^+]^2} \quad (3.72)$$

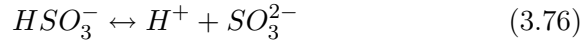
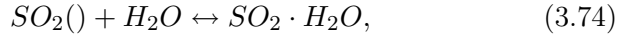
или

$$[H^+]^3 - (K_w + H_{CO_2} K_{c1} p_{CO_2})[H^+] - 2H_{CO_2} K_{c1} K_{c2} p_{CO_2} = 0. \quad (3.73)$$

Зная температуру в растворе, можно определить значения K_w , H_{CO_2} , K_{c1} , K_{c2} и давление паров $CO_2(p_{CO_2})$. Значение $[H^+]$ можно вычислить из уравнения (3.72), а потом вычислить концентрации всех ионов. При характерных значениях отношения смеси для CO_2 (примерно 350 ppm) и при $T = 298$ К значение кислотности составляет $pH = 5.6$, которое обычно называют кислотностью чистой дождевой воды.

Растворение двуокиси серы в воде

Адсорбция SO_2 в воде приводит к следующим реакциям:



с соответствующими константами

$$H_{SO_2} = \frac{[SO_2 \cdot H_2O]}{p_{SO_2}}, \quad (3.77)$$

$$K_{s1} = \frac{[H^+] \cdot [HSO_3^-]}{[SO_2 \cdot H_2O]}, \quad (3.78)$$

$$K_{s2} = \frac{[H^+] \cdot [SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}, \quad (3.79)$$

где $K_{s1} = 1.3 \times 10^{-2}$ М и $K_{s2} = 6.61 \times 10^{-8}$ М при $T = 298$ К.

Концентрации растворенных веществ определяются уравнениями:

$$[SO_2 \cdot H_2O] = H_{SO_2} \cdot p_{SO_2}, \quad (3.80)$$

$$[HSO_3^-] = \frac{K_{s1}[SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]} = \frac{H_{so2}K_{s1}p_{SO_2}}{[H^+]}, \quad (3.81)$$

$$[SO_3^{2-}] = \frac{K_{s2}[HSO_3^-]}{[H^+]} = \frac{H_{SO_2}K_{s1}K_{s2}p_{SO_2}}{[H^+]^2}. \quad (3.82)$$

Общее количество растворенной серы $S(IV)$ определяется как

$$[S(IV)] = [SO_2 \cdot H_2O] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}]. \quad (3.83)$$

Его можно выразить через парциальное давление SO_2 над раствором с помощью формулы

$$[S(IV)] = H_{SO_2}p_{SO_2}\left[1 + \frac{K_{s1}}{[H^+]} + \frac{K_{s1}K_{s2}}{[H^+]^2}\right] \quad (3.84)$$

или

$$H_{S(IV)}^* = H_{SO_2}\left[1 + \frac{K_{s1}}{[H^+]} + \frac{K_{s1}K_{s2}}{[H^+]^2}\right]. \quad (3.85)$$

Тогда уравнение (3.84) можно записать в виде

$$[S(IV)] = H_{S(IV)}^*p_{SO_2}. \quad (3.86)$$

При этом эффективный коэффициент Генри увеличивается на 7 порядков при увеличении кислотности от 1 до 8. Если учитывать только SO_2 , то при $T = 298$ K, $H_{SO_2} = 23 \text{ Матм}^{-1}$, $H_{S(IV)}^* = 16.4 \text{ Матм}^{-1}$ (для pH=3), $H_{S(IV)}^* = 152 \text{ Матм}^{-1}$ (для pH=4) и $H_{S(IV)}^* = 1524 \text{ Матм}^{-1}$ (для pH=5).

С увеличением кислотности pH увеличивается и концентрация $S(IV)$. Концентрация $SO_2 \cdot H_2O$ не зависит от кислотности, и поэтому увеличение $S(IV)$ происходит благодаря увеличению концентрации ионов HSO_3^- и SO_3^{2-} . Вычислим молярные фракции трех веществ, содержащихся в $S(IV)$, как функции от pH:

$$x_{SO_2 \cdot H_2O} = \frac{[SO_2 \cdot H_2O]}{[S(IV)]} = \left(1 + \frac{K_{s1}}{[H^+]} + \frac{K_{s1}K_{s2}}{[H^+]^2}\right)^{-1}, \quad (3.87)$$

$$x_{SO_3^-} = \frac{[HSO_3^-]}{[S(IV)]} = \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{s1}} + \frac{K_{s2}}{[H^+]}\right)^{-1}, \quad (3.88)$$

$$x_{SO_3^{2-}} = \frac{[SO_3^{2-}]}{[S(IV)]} = \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{s2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{s1}K_{s2}}\right)^{-1}. \quad (3.89)$$

Решение кинетических уравнений жидкофазной химии

Уравнения химических реакций в жидкой фазе схожи с уравнениями газофазных реакций тем, что в обоих случаях они описываются ОДУ первого порядка. Однако решение ОДУ для жидкофазных реакций сложнее – по двум причинам. Во-первых, время жизни жидкофазных веществ обычно короче, чем газофазных веществ. Поэтому жидкофазные ОДУ более жесткие и требуют больше вычислительных ресурсов. Во-вторых, во время химических реакций разрушенные растворенные молекулы быстро пополняются растворенными молекулами из газовой фазы, сохраняя тем самым пересыщение над поверхностью частиц. Таким образом, если в модели процессы образования аэрозолей, облаков и дождевых капель разрешены над интервалами размеров частиц, то жидкофазные ОДУ должны решаться внутри каждого интервала, а ОДУ конденсационного роста частиц должны быть разрешены между газовой фазой и всеми интервалами. Газофазная химия эффективно решается внутри одного интервала размеров.

Положение усложняется еще и тем, что множество растворяющихся молекул обратно диссоциирует в растворе. Поэтому процессы растворения, равновесия и жидкофазных реакций должны происходить почти одновременно. Скорость изменения концентрации фазы частиц будет

$$\left(\frac{dc_{q,i,t}}{dt}\right)_{ge,eq,aq} = \left(\frac{dc_{q,i,t}}{dt}\right)_{ge} + \left(\frac{dc_{q,i,t}}{dt}\right)_{eq} + \left(\frac{dc_{q,i,t}}{dt}\right)_{aq}, \quad (3.90)$$

где $c_{q,i,t}$ – концентрация вещества q в интервале i в момент времени t , а индексы ge , eq и aq обозначают процессы конденсационного роста/испарения, равновесия и жидкофазной химии соответственно. Уравнение сохранения масс, отвечающее (3.90), имеет

вид

$$\frac{dC_{q,t}}{dt} = - \sum_{i=1}^{N_B} \left(\frac{dc_{q,i,t}}{dt} \right)_{ge}, \quad (3.91)$$

где $C_{q,t}$ – газофазная концентрация вещества q , а N_B – количество интервалов. Уравнения (3.90) и (3.91) вместе составляют одну большую систему жестких ОДУ, решение которой затруднено. Равновесие описывается обратимым уравнением и решается итерационными методами. Уравнения роста и жидкофазной химии некоторые решают совместно при использовании одномерных и бокс-моделей. Иногда используются и методы решения жестких ОДУ, в некоторых случаях применяется метод Эйлера с малым временным шагом. Распространен и метод, основанный на том, что из веществ, участвующих в реакциях гидратации и диссоциации, составляются группы. Поскольку эти реакции быстрые и обратимые, сгруппированные вещества быстро входят в циклический процесс. Изменения их концентраций происходят медленнее, чем изменения концентраций отдельных веществ. Здесь используются следующие семейства: S(IV), S(VI), $\text{HO}_{2,T}$, $\text{CO}_{2,T}$, HCHO_T , HCOOH_T и CH_3COOH_T . Их концентрации (в молях на см^3 воздуха) в интервале размеров i представляются таким образом:

$$C_{S(IV),i} = C_{\text{SO}_2(aq),i} + C_{\text{HSO}_3^-,i} + C_{\text{SO}_3^{2-},i}, \quad (3.92)$$

$$C_{S(VI),i} = C_{\text{H}_2\text{SO}_4(aq),i} + C_{\text{HSO}_4^-,i} + C_{\text{SO}_4^{2-},i}, \quad (3.93)$$

$$C_{\text{HO}_{2,T},i} = C_{\text{HO}_2(aq),i} + C_{\text{O}_2^-,i} \quad (3.94)$$

$$C_{\text{CO}_{2,T},i} = C_{\text{CO}_2(aq),i} + C_{\text{HCO}_3^-,i} + C_{\text{CO}_3^{2-},i}, \quad (3.95)$$

$$C_{\text{HCHO},T,i} = C_{\text{HCHO}(aq),i} + C_{\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2,i}, \quad (3.96)$$

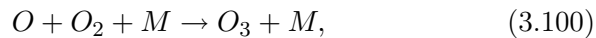
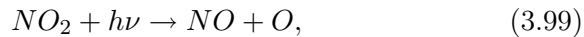
$$C_{\text{HCOOH},T,i} = C_{\text{HCOOH}(aq),i} + C_{\text{HCOO}^-,i}, \quad (3.97)$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH},T,i} = C_{\text{CH}_3\text{COOH}(aq),i} + C_{\text{CH}_3\text{COO}^-,i}. \quad (3.98)$$

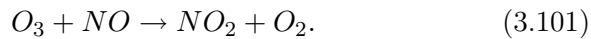
3.3. Химия тропосферы

Химические процессы с участием газовых веществ очень важны в тропосфере. В воздухе над городскими и континентальными районами присутствует огромное количество как антропогенных, так и биогенных химических веществ, которые вступают в различные цепочки реакций. В тропосфере в основном происходит процесс окисления органических веществ с помощью свободных радикалов в присутствии оксидов азота при солнечном свете. Важнейшим и главенствующим углеводородным веществом в тропосфере является метан, хотя присутствует большое количество и других органических веществ. Тропосфера ведет себя как окислительная среда, и в результате углеводороды приводят сначала к альдегидам, потом к кислотам и в конце концов к двуокиси углерода. То же самое происходит и с другими химическими веществами (например, серосодержащие вещества окисляются до SO_2 и серной кислоты, а азотосодержащие вещества – до азотной кислоты). Одним из ключевых химических веществ в тропосфере является озон, источником которого выступает NO_2 . Хотя концентрация оксидов азота в тропосфере невелика, они играют ключевую роль в химии тропосферы.

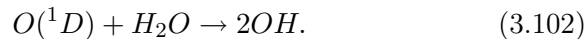
Озон образуется при фотолизе NO_2 при длине волн < 424 нм:



где M – некая молекула (O_2 , N_2 и т.д.), поглощающая избыточную энергию вибрации и тем самым стабилизирующая молекулу образующегося озона. После образования озон вступает в реакцию с NO :



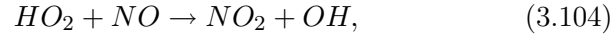
Важную роль играют также углеродсодержащие вещества и особенно свободные радикалы. Радикал OH образуется с помощью следующей реакции:



Он не вступает в реакцию с кислородом и поэтому реагирует на большую часть других химических веществ в атмосфере. Реакция с CO приводит к образованию другого радикала HO_2 :



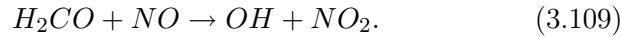
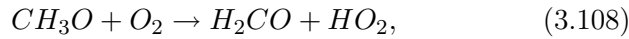
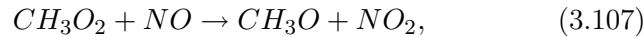
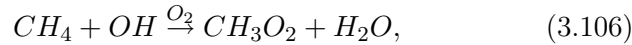
Когда присутствует NO , происходит



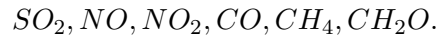
что в дальнейшем приводит к образованию азотной кислоты



Как уже было отмечено, среди газовых веществ в тропосфере важнейшую роль играет метан CH_4 , который окисляется в конечном итоге до CO_2 . Краткий механизм его окисления таков:



Опишем два варианта моделирования процессов трансформации примесей – в нижней тропосфере в линейном и нелинейном приближениях. Для отработки модели и методов ее реализации рассмотрим наиболее характерные газовые выбросы в атмосфере промышленных регионов. Предположим, что в некоторую модельную атмосферу выбрасываются следующие газовые компоненты:



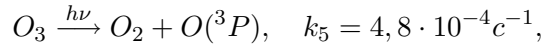
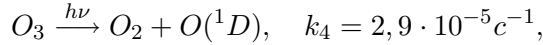
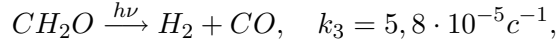
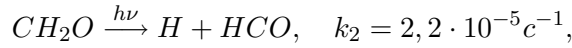
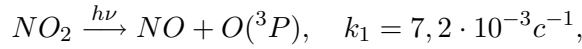
Некоторые из этих веществ, такие как SO_2, NO_2, CH_2O , селективно поглощая солнечный свет в ультрафиолетовом диапазоне, переходят в электронно-возбужденное состояние, что способствует протеканию быстрых фотохимических превращений. В результате возникает ряд новых химически активных атомов, свободных радикалов и других веществ, которые вместе дают





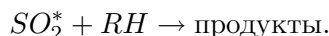
где SO_2^* – электронно-возбужденное состояние SO_2 , а $O(^1D)$, $O(^3P)$ – атомы кислорода в разных электронно-возбужденных состояниях. В этом случае $\vec{\varphi}$ состоит из концентраций, заданных в сеточной области D^h .

Линейное приближение расчета скоростей химических реакций заключается в применении метода квазистационарных концентраций для определения концентраций активных частиц, свободных радикалов и молекул в возбужденном состоянии. Этот метод имеет ограниченное использование, но позволяет легко оценивать вклад фотохимических реакций в общую скорость трансформации веществ в атмосфере. Покажем это на примере некоторых фотохимических процессов. Первичными стадиями фотохимических реакций являются следующие:



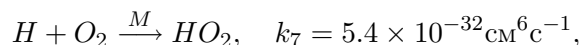
Нумерация констант выбрана из соображений удобства реализации оператора трансформации в численной модели. Константы для электронно-возбужденных веществ рассчитаны исходя из известных спектров поглощения этих веществ, интенсивности солнечного света с учетом зенитного угла падения. Приведенные выше реакции приводят к значительному ускорению реакций с фотохимически неактивными веществами, например реакции SO_2^* с насыщенными углеводородами, которые могут присутствовать в выхлопных газах автотранспорта, не идут в темноте, а под действием света практически каждое столкновение SO_2^* с

молекулой углеводорода (RH) приводит к дальнейшим превращениям:

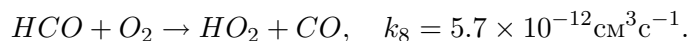


Появление атомов H , O , свободных радикалов HCO , электронно-возбужденного состояния SO_2^* , в свою очередь, приводит к целому ряду вторичных химических превращений, которые сопровождаются возникновением других химически активных частиц в заметных концентрациях, таких как OH , HO_2 , NO_3 . Эти радикалы эффективно реагируют почти со всеми примесями в атмосфере и, как это будет показано ниже, приводят к качественному и количественному изменению химического состава атмосферы.

Например, радикал HO_2 частично возникает при присоединении к молекуле кислорода атомарного водорода, образующегося при фотораспаде формальдегида H_2CO :



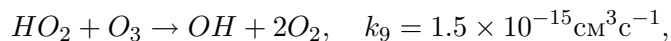
где M – любая молекула воздуха. Другой продукт фотолиза H_2CO – радикал HCO – также очень быстро превращается в радикал HO_2 :



Можно считать, как это принято в химической кинетике, что скорость образования радикала HO_2 равна удвоенной скорости фотолиза формальдегида, т.е.

$$W_{HO_2} = 2W_{H_2CO}.$$

Здесь и в дальнейшем через W обозначается скорость трансформации веществ. С другой стороны, гибель радикала HO_2 при заданном составе примесей происходит главным образом в реакциях с озоном и окисью азота:



При этом эффективная константа скорости гибели радикала HO_2 получается суммированием скоростей этих реакций:

$$k = k_{17}[O_3] + k_{18}[NO].$$

Время жизни радикала HO_2 равно обратной величине эффективной константы скорости гибели

$$\tau_{HO_2} = k^{-1}.$$

Квазистационарная концентрация свободных радикалов HO_2 устанавливается, когда $W_{HO_2} = W_{-HO_2}$, и рассчитывается ниже при анализе спектральных свойств оператора фотохимических превращений

$$[HO_2] = \frac{\sum_{i=1}^3 k_i[\varphi_{i1}][\varphi_{i2}]}{\sum_{j=1}^7 k_j[\varphi_j]},$$

где

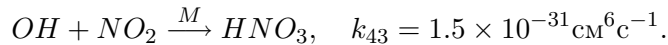
$$\varphi_{i1} = \{OH, H, HCO\},$$

$$\varphi_{i2} = \{O_3, O_2, O_2\},$$

$$\varphi_j = \{O_3, NO, NO_2, SO_2, CO, CH_2O, H_2\}.$$

Аналогично рассчитываются квазистационарные концентрации и других короткоживущих частиц: атомов H , $O(^1D)$, $O(^3P)$, свободных радикалов OH , NO_3 , HCO и электронно-возбужденных частиц SO_2^* .

Помимо атомов и свободных радикалов в результате фотохимических реакций появляются и накапливаются стабильные продукты, которых не было в исходных выбросах. Например, азотная и азотистая кислоты возникают в реакциях радикала OH с NO или NO_2 и накапливаются в воздухе:



Нелинейные модели трансформации примесей

Типичным представителем нелинейной модели трансформации является совокупность азотно-сернистого и углеродного циклов реакций, наиболее характерных для атмосферы промышленных районов. В цепочках превращений в данном случае участвует 35 газовых компонентов. При раздельном моделировании азотно-сернистый цикл включает 96 химических и фотохимических реакций для 20 газовых компонентов, а для описания углеродного цикла сюда вводятся дополнительно 15 новых газовых компонентов, содержащих углерод:

$CH_4, CH_3, CH_3O_2, CH_3O, H_2CO, HCO, CO, CO_2, CH_3NO_2,$
 $CH_3OOH, CH_3O_2NO_2, CH_3OH, HOCH_2O_2, HOCH_2O, HCOOH;$
 и соответственно дополняется и таблица констант.

3.4. Химическая кинетика

Система ОДУ газофазной химии имеет следующий вид:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = P_i - c_i L_i, \quad (3.110)$$

где c_i – концентрации веществ, P_i и $c_i L_i$ – члены, обозначающие генерацию и расход веществ соответственно. Уравнение (3.110) – это система совместных нелинейных дифференциальных уравнений, P_i и L_i – функции, зависящие от концентраций c_i .

Численные алгоритмы моделей трансформации

Анализ системы фундаментальных решений однородной задачи, полученной в результате линеаризации (3.110), показывает, что в ней имеются как быстро, так и слабо убывающие экспоненциальные функции. Аналогичными свойствами обладает и оператор линейной модели трансформации. Поэтому величина шага интегрирования по времени должна быть согласована с характерным масштабом времени жизни для отдельных веществ.

Пусть λ_i , $i = 1, \dots, n$, – собственные числа вариационной матрицы для линеаризованной задачи, которую обозначим через $A_0 \equiv \frac{\partial B}{\partial \vec{c}}$. Так же как и элементы матрицы A_0 , они зависят от некоторого основного состояния вектора \vec{c} , и потребуется выбрать шаг по времени Δt , удовлетворяющий условию $|\lambda_i \Delta t| < 1$. А это, в свою очередь, приведет к большому числу шагов интегрирования, которое вовсе не требуется из физического содержания задачи.

"Нормальный" участок спектра. Соответствующие ему фундаментальные решения убывают слабо. Ограничение на величину шага интегрирования $|\lambda_i \Delta t| < 1$ необременительно и вполне доступно для современных вычислительных машин. Таким образом, на первом участке спектра можно предполагать квазистационарность химических реакций, а на втором – нестационарность. Чтобы согласовать оба этих предположения в рамках одной вычислительной схемы, необходимо использовать неявные по времени аппроксимации задачи (3.110), пригодные для решения "жестких" систем обыкновенных дифференциальных уравнений, и предварительно преобразовать систему (3.110), исключив производные по времени в уравнениях, соответствующих трансформации субстанций с малыми характерными "временами жизни". При этом начальные условия задаются только для "долгоживущих" компонентов.

Простейший метод решения (3.110) основан на конечных разностях. Из схемы

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{c_i^{n+1} - c_i^n}{\Delta t} \quad (3.111)$$

получим

$$c_i^{n+1} = c_i^n + (P_i^n - c_i^n L_i^n) \Delta t, \quad (3.112)$$

где P_i^n и $c_i^n L_i^n$ – генерация и расход веществ для $t = t_n$. Это явный метод Эйлера. Начиная с начальных условий c_i^0 , можно с помощью (3.112) легко вычислить концентрации для интегрирования (3.110), определив c_i^n на каждом шаге. Однако интегрирование уравнений химической кинетики сопряжено с большими трудностями.

Методы обратного дифференцирования. Если скорость изменения c_i в правой части (3.110) аппроксимируется значением не в t_n , а в t_{n+1} , то

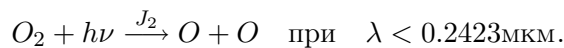
$$c_i^{n+1} = c_i^n + (P_i^{n+1} - c_i^{n+1} L_i^{n+1}) \Delta t. \quad (3.113)$$

Этот алгоритм называется обратным методом Эйлера, или полностью неявным методом Эйлера. Поскольку этот метод неявный, то должна быть решена система алгебраических уравнений для вычисления c_i^{n+1} из c_i^n для $n = 1, 2, \dots, N$. Этот метод трудоемкий, поскольку нужно обращать якобиан системы ОДУ, а это требует порядка N^3 операций. Известны многие формулы обратного дифференцирования, а также численные коды их реализации.

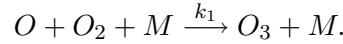
3.5. Химия стратосферы

Фотохимические процессы и формирование озонового слоя

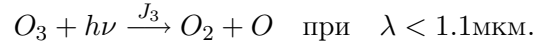
Озон является одним из наиболее важных веществ в стратосфере. Поскольку многие атомы и молекулы обладают спектрами поглощения в диапазоне солнечного ультрафиолетового излучения, в верхней атмосфере наблюдается целый ряд разнообразных фотохимических процессов. Особое значение имеют те процессы, в которых участвует кислород в различных формах. Механизм фотохимического производства озона в стратосфере носит имя английского ученого Сиднея Чэпмена, полагавшего, что озон непрерывно продуцируется с помощью цикла, инициируемого фотолизом O_2 в верхней стратосфере. Ученый предложил учитывать только пять основных реакций. Озон формируется в стратосфере выше 30 км, где солнечная ультрафиолетовая радиация длиной волны менее 242 нм медленно разбивает молекулу кислорода:



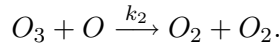
Атом кислорода (O) быстро входит в реакцию с O_2 в присутствии третьей молекулы M и формируется озон:



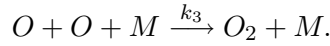
Сформировавшийся в результате этой реакции озон поглощает радиацию в диапазоне волн от 240 до 320 нм, приводя к образованию молекулы кислорода:



Кроме того, O_3 может реагировать и с атомом кислорода, производя две молекулы кислорода:



В то же время атомы кислорода могут участвовать в тройных соударениях по реакции



Все эти реакции протекают одновременно, и процесс достигает равновесного состояния. При этом количество образующихся молекул озона соответствует количеству разрушаемых в единицу времени. Фотохимические процессы изложенных выше реакций можно представить с помощью следующих уравнений:

$$\frac{\partial [O]}{\partial t} = 2[O_2]J_2 - k_1[O][O_2][M] - k_2[O][O_3] + [O_3]J_3 - 2k_3[O][O][M]$$

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = -k_1[O][O_2][M] - [O_2]J_2 + 2k_2[O][O_3] + [O_3]J_3 + k_3[O][O][M],$$

$$\frac{\partial [O_3]}{\partial t} = k_1[O][O_2][M] - k_2[O][O_3] - [O_3]J_3.$$

Константы фотодиссоциации J_2 и J_3 определяются по форме

$$J_2 = \int_0^{0.2423} k_\lambda F_\lambda(\infty) \Gamma_\lambda(O_2) d\lambda,$$

$$J_3 = \int_0^{1.1} k_\lambda F_\lambda(\infty) \Gamma_\lambda(O_3) d\lambda,$$

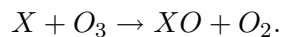
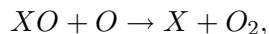
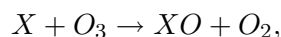
где $F_\lambda(\infty)$ – плотность монохроматического потока излучения на верхней границе атмосферы (в квантах на $\text{см}^2 \cdot \text{с} \times \text{см}^{-1}$, k_λ – поперечник поглощения (см^2) в расчете на одну молекулу, а Γ_λ – безразмерная величина пропускания в направлении на Солнце, которая находится из уравнения

$$\Gamma_\lambda = I_\lambda(s_1)/I_\lambda(0) = e^{-k_\lambda u}.$$

Здесь $u = \int_0^{s_1} \rho ds$, ρ – плотность вещества среды, ds – толщина слоя в направлении распространения излучения. Следовательно, пропускание зависит только от зенитного угла Солнца.

В квадратных скобках указаны счетные концентрации соответствующих газов. Со временем стало ясно, что с помощью простого механизма Чэпмена невозможно точно прогнозировать наблюдаемые профили озона в стратосфере, так как получались слишком большие значения. Поэтому были предложены дополнительные химические реакции, ведущие к разрушению озона, но настоящий прорыв в этой области был достигнут лишь в начале 70-х годов, когда Крутцен выявил роль оксидов азота (NO_x) в процессах химии стратосферы. В дальнейшем проводились исследования по возможному разрушению стратосферного озона в результате каталитического эффекта NO_x . Далее Молина и Роланд предсказали, что на стратосферный озон может влиять и хлор, выбрасываемый в стратосферу ХФУ-веществами.

Для наиболее полного описания фотохимического механизма изменчивости озона необходимо учитывать другие реакции, и особенно те, которые описывают каталитические циклы:



В результате: $O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$, где X – свободный радикал-нейтрализатор (может быть H , OH , NO , Cl , Br и др.).

В 1985 г. группа ученых под руководством англичанина Формана установила наличие антропогенной озоновой дыры. Начиная с этого времени исследователи многократно отмечали значительное годовое снижение озона во время антарктической весны. В начале 90-х годов было установлено, что общее содержание озона вне Антарктики снижается: измерения показали очевидный тренд его падения на средних широтах северного полушария во всех сезонах года. Измерения вертикального профиля изменения концентрации озона показали, что снижения сфокусированы в нижней стратосфере в регионах с высокими концентрациями озона.

Значение различных реакций в химии стратосферы определяется их скоростью. Первичными в стратосфере являются реакции фотодиссоциации – разложение молекул под действием света. Скорость фотодиссоциации каждого из веществ определяется по формуле

$$J^A(z) = \int_{\Delta\lambda} P_\lambda(z) q_\lambda^A \sigma_\lambda^A d\lambda, \quad (3.114)$$

где $J(z)$ – скорость фотодиссоциации газа A на уровне z атмосферы; $P_\lambda(z)$ – монохроматический поток излучения на уровне z ; q_λ^A – квантовый выход реакции; σ_λ^A – сечение поглощения газа A на длине волны λ ; $\Delta\lambda$ – спектральный диапазон фотодиссоциации газа A .

Потоки ультрафиолетового и видимого солнечного излучения (0.13–0.75 мкм) можно определить из известной модели двухпоточного приближения дельта-Эддингтона.

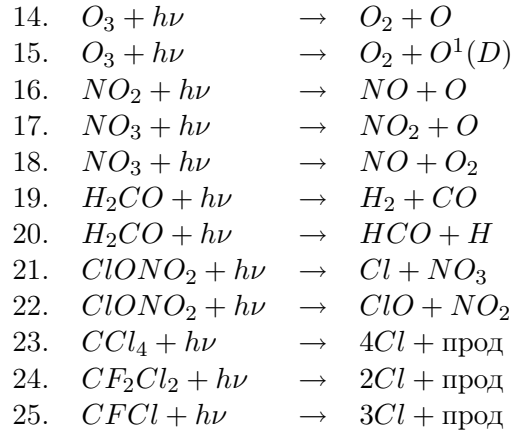
Продукты фотодиссоциации реагируют друг с другом и со стабильными компонентами в атмосфере. Константы скоростей большинства реакций зависят от температуры и описываются уравнением Аррениуса (3.1).

Разнообразие и изменчивость газового состава стратосферы определяются совокупностью химических и фотохимических реакций, происходящих в процессе взаимодействия с тропосферой и под влиянием солнечного излучения. Фотохимические процессы играют ключевую роль в формировании слоя озона и про-

цессов аэрозолеобразования и представляют собой один из важных механизмов воздействия солнечной активности на радиационный режим атмосферы и климат. Активные радикалы, такие как OH , HO_2 и H_2O , играющие важную роль в процессах кинетики аэрозолеобразования и фотохимической трансформации, сами имеют ярко выраженный суточный ход в зависимости от зенитного угла Солнца. Поэтому для более адекватного описания реальных процессов необходимы комплексные трехмерные модели с учетом суточной изменчивости малых газовых компонентов в атмосфере.

В модели рассматриваются следующие газовые компоненты: $O^1(D)$, $O^3(P)$, O_3 , OH , HO_2 , H_2O_2 , NO , NO_2 , NO_3 , N_2O , N_2O_5 , HNO_3 , HNO_4 , CO , CH_2O , CH_4 , CH_3O_2 , CH_3OOH , CH_3 , HCO , H , HNO_2 , Cl , Cl_2 , ClO , $CFCl_3$, CCl_4 , CH_3Cl , CH_3CCl_3 , HCl , $HOCl$, $OCIO$, $ClOO$, $ClONO_2$, CH_3O , CF_2Cl_2 , H_2O , O_2 и процессы фотодиссоциации:

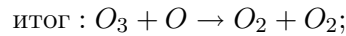
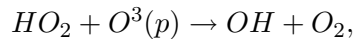
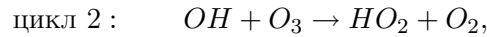
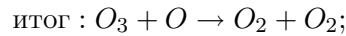
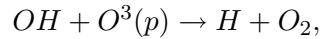
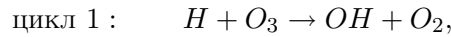
1. $O_2 + h\nu \rightarrow O + O$
2. $HNO_2 + h\nu \rightarrow OH + NO$
3. $HO_2NO_2 + h\nu \rightarrow HO_2 + NO_2$
4. $N_2O_5 + h\nu \rightarrow NO_3 + NO_2$
5. $N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O^1(D)$
6. $CH_3OOH + h\nu \rightarrow CH_3O + OH$
7. $HNO_3 + h\nu \rightarrow OH + NO_2$
8. $H_2O_2 + h\nu \rightarrow OH + OH$
9. $H_2O + h\nu \rightarrow OH + H$
10. $HCl + h\nu \rightarrow H + Cl$
11. $CH_3Cl + h\nu \rightarrow CH_3 + Cl$
12. $ClO + h\nu \rightarrow Cl + O$
13. $CH_3CCl_3 + h\nu \rightarrow CH_3CCl_2 + Cl$



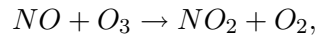
Хлорфторуглероды

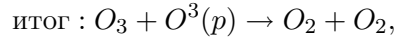
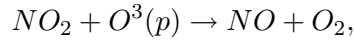
Хлорфторуглероды (соединения, содержащие хлор, фтор, углерод и, возможно, водород) (ХФУ) широко используются в качестве газа-вытеснителя в аэрозольных упаковках, хладагента и пенообразующего вещества. Они идеально подходят для этих целей, потому что в целом нетоксичны и химически инертны, их можно использовать вблизи открытого огня, а утечка из холодильных камер не представляет опасности для здоровья людей. Приведем каталитические циклы для некоторых веществ:

а) циклы HO_x :



б) циклы NO_x :

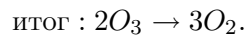
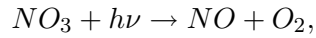
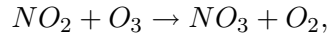
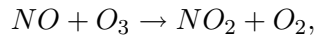




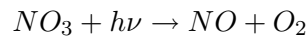
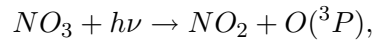
отсюда

$$\frac{[NO_2]}{[NO]} = \frac{k_1[O_3]}{k_2[O^3(p)]}.$$

В нижней стратосфере имеет место

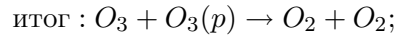
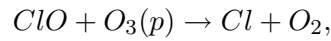
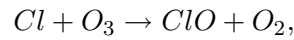


Имеются два канала фотолиза нитрат-радикала NO_3 :

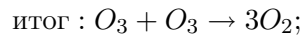
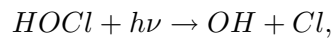
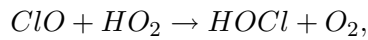
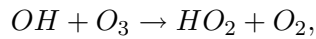
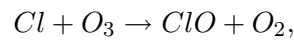


в) цикл для ClO :

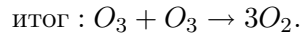
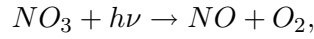
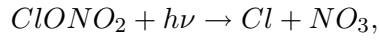
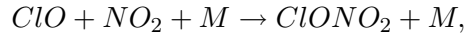
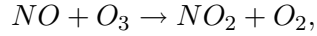
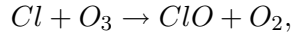
Атом хлора в реакции с O_3 быстро разрушает O_3 с образованием ClO радикала:



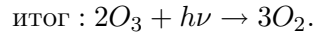
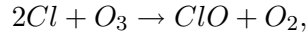
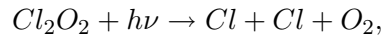
г) цикл для HO_x/ClO :



д) цикл для NO_x/ClO_x :

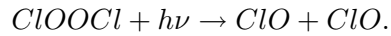
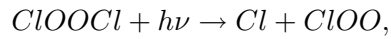


Роль димера ClO и Cl_2O_2 в разрушении O_3 :

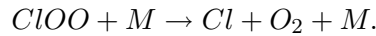


Бимолекулярная реакция ClO и ClO медленная, и ею можно было бы пренебречь. Термомолекулярная реакция ускоряется при высоком давлении, при больших M и низкой температуре.

Рассмотрим симметричную структуру $ClOOCl$ вещества Cl_2O_2 . Фотолиз $ClOOCl$ протекает по двум каналам:



Только реакция (10) может доминировать в разрушении O_3 , так как $ClOO$ быстро превращается в атом Cl и O_2



Время жизни ХФУ и галонов в атмосфере

Рассмотрим полное время жизни вещества X в атмосфере (τ_X). По сути, это время, необходимое для затухания импульса, выпущенного в атмосферу, на $1/e$ уровня его начального значения

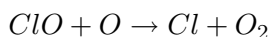
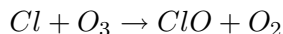
$$\tau_X = \frac{\Sigma \text{Нагрузка}_{\text{атм}}}{\Sigma \text{Скорость потерь}},$$

где $\Sigma \text{Нагрузка}_{\text{атм}}$ – общее количество вещества X в атмосфере, $\Sigma \text{Скорость потерь}$ – суммарная скорость потерь из-за всех процессов, включая химические реакции, поглощение в океаны, сухое и влажное осаждение и т.д. Суммарное время жизни и времена жизни отдельных процессов, вносящих свой вклад в дело удаления вещества, соотносятся между собой так:

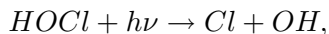
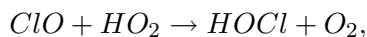
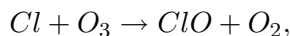
$$\frac{1}{\tau_X} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau}.$$

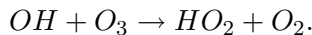
Здесь члены в правой части соответствуют процессам тропосферной химии, стратосферной химии, удаления океанами, оседания и другим процессам.

Время жизни ХФУ в тропосфере велико, потому что они не поглощают света длиной волны больше 290 нм и не входят в реакцию со значительными скоростями с озоном, гидроксил-радикалом или NO_3 . Кроме отсутствия значительных химических стоков, по всей видимости, отсутствуют и значительные физические стоки:

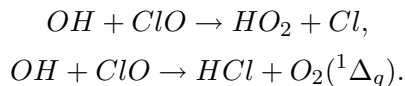


Эта цепочка важна для озона в средней и верхней стратосфере. Однако для нижней стратосферы ее вклад составляет лишь 5%, а около 30% потери озона происходит в цикле:

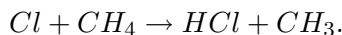




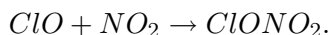
Вклад в соответствующей цепочке брома составляет от 20 до 30%. Вдобавок, циклы ClO_x и BrO_x взаимосвязаны (с суммарным вкладом от 20 до 25% потерь озона из-за химии галогенов в регионе между 16 и 20 км в средних широтах) и важны в полярной стратосфере ниже высоты 14 км. Важной может быть и реакция



Цикл разрушения озона хлором и бромом можно сократить путем удаления либо хлора и брома, либо ClO и BrO . Для атомов хлора это происходит через реакцию с метаном, переносимым из тропосферы:

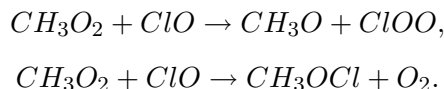


Для ClO , реагентом является диоксид азота:

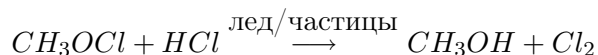


И HCl , и $ClONO_2$ являются резервуарами хлора. Аналогичные реакции имеют место и для брома (с образованием резервуаров брома – HBr и $BrONO_2$).

Согласно Крутцену, определенную роль в газофазной химии галогенов может играть и метильперокси-радикал (CH_3O_2), образованный в результате окисления метана:



Если реакция протекает через первую ветвь, $ClOO$ подвергается термальному распаду, и вновь появляется атом хлора. Такая регенерация хлора может происходить и через вторую ветвь, при этом метиль-гипохлорит CH_3OCl подвергается фотолизу, и получают CH_3 и Cl . Кроме того, полагают, что CH_3OCl может войти в гетерогенную реакцию с HCl :

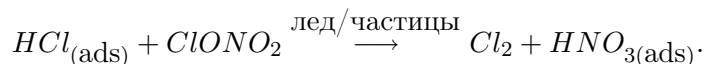


Антарктическая "озонная дыра"

В 1985 году было выявлено, что общий уровень озона над заливом Хэлли в Антарктике существенно уменьшался каждый год в течение примерно 5–10 лет (основное падение пришлось на период с середины до конца 70-х гг.). Поскольку это событие было беспрецедентным, то сразу было обращено внимание на уменьшение стратосферного озона в Антарктике весной.

В настоящее время падение уровня озона в основном объясняется наличием хлора, получающегося из ХФУ, при этом важную роль играют процессы гетерогенной химии в полярных стратосферных облаках.

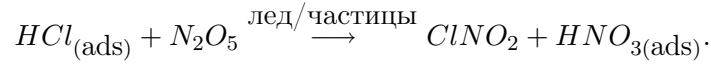
Указанные временные резервуары хлора (HCl и $ClONO_2$) регенерируют атомы хлора, и поэтому они важны при определении количества разрушенного озона. Реакция HCl с $ClONO_2$ в газовой фазе протекает медленно (со скоростью менее 10^{-20} см³ молекул⁻¹ с⁻¹). Однако в середине 80-х гг. было показано, что эта реакция протекает очень быстро на поверхностях льда, найденного в стратосфере:



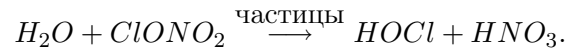
Из-за вязкой (липкой) природы молекулы азотной кислоты остаются на льду или в растворе. Известно, что стратосферные частицы могут быть не только твердыми, но в некоторых условиях и жидкими растворами, состоящими из смесей H_2SO_4 и воды или трехкомпонентных растворов HNO_3 , H_2SO_4 и воды. Тем не менее указанная реакция может протекать не только на поверхности этих жидких частиц, но и в их толще. Но некоторые из этих реакций гораздо быстрее протекают на жидких частицах, чем на льду.

Далее, было высказано предположение, что распространение этой реакции на ледяные поверхности полярных стратосферных облаков может объяснить развитие озонной дыры через образование Cl_2 зимой. Также предполагалось, что схожие химические процессы происходят в перистых облаках вблизи тропопаузы, где значительное количество HCl может поглощаться частицами льда в равновесии.

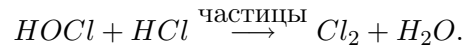
Еще одна реакция, между HCl и N_2O_5 , протекает медленно в газовой фазе, но, как было показано в конце 80-х гг., она протекает быстро на поверхностях частиц льда или в растворах стратосферных частиц:



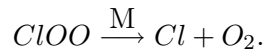
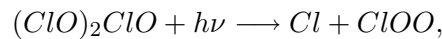
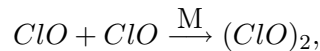
Реакция между HCl и $ClONO_2$ показывает суммарное взаимодействие двух резервуаров хлора. Однако есть предположение, что она может протекать в несколько этапов. Сначала $ClONO_2$ подвергается гидролизу на поверхностях твердых и жидких частиц и появляется $HOCl$:



Далее, $HOCl$ входит в реакцию с HCl на частице, генерируя Cl_2 :

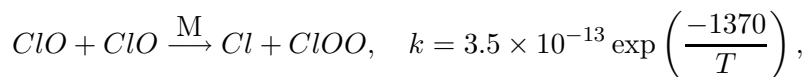
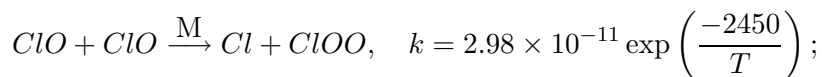
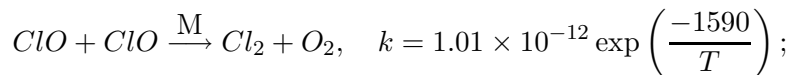


Существуют важные различия между газовой химией антарктической озонной дыры и химией на средних широтах. Одно различие заключается в образовании и фотолизе димера ClO . Весной в Антарктике возвращение ClO к атомам хлора с атомами кислорода не играет большой роли, поскольку концентрация атомов кислорода относительно низка при низком уровне УФ излучения в это время года. Однако есть предположение, что образование димера может привести к регенерации атомного хлора через следующие реакции:



Атмосферные измерения ClO , BrO , O_3 и N_2O подтверждают важность этих реакций в разрушении озона. Первая имеет

как термомолекулярную, так и бимолекулярную составляющую с тремя возможными группами продуктов:



где константы k приведены в $\text{см}^3 \text{молекул}^{-1} \text{с}^{-1}$.

В стратосфере образование димера в термомолекулярной реакции достаточно быстрое и бимолекулярные реакции не столь важны.

Итак, при стратосферных условиях образование димера $(ClO)_2$ в результате реакции ClO с самим собой является наиболее важным каналом разрушения озона, что подтверждается наблюдениями в Антарктике. Считается, что этот цикл ответствен примерно за 75% разрушения озона в диапазоне высот от 13 до 19 км.

Полярные стратосферные облака (ПСО)

Природа аэрозолей и ПСО. Хорошо известно, что сульфатные аэрозольные частицы с диаметром от 0.1 до 0.3 мкм формируются в стратосфере от нескольких источников, образуя так называемый слой Юнге. Карбониль-сульфид (COS) генерируется в тропосфере как антропогенными, так и природными процессами. Он входит в реакцию с OH , однако реакция эта очень медленная, с константой скорости $1.9 \times 10^{-15} \text{ см}^3 \text{молекул}^{-1} \text{с}^{-1}$. Атмосферное время жизни COS оценивается примерно в 4 года. В результате этого значительное количество COS достигает стратосферы, где он окончательно окисляется в серную кислоту. Это основной источник частиц стратосферного аэрозольного сульфата (ЧСАС) при отсутствии вулканических извержений SO_2 .

Эти аэрозоли играют главную роль в стратосферной химии, так как обеспечивают поверхность для гетерогенных химических

реакций, а также являются ядрами для образования ПСО. Концентрация серной кислоты в ЧСАС обычно составляет примерно 50–80 % для условий средне- и низкоширотной стратосферы. Однако по мере снижения температуры эти частицы поглощают влагу, увеличивая количество воды, что приводит к разбавлению частиц до уровня 30 % H_2SO_4 . Газофазная азотная кислота также поглощается этими растворами, образуя трехкомпонентные растворы $H_2SO_4 - H_2O - HNO_3$.

По мере того как все больше и больше H_2O и HNO_3 поглощаются в раствор из газовой фазы, относительное количество H_2SO_4 снижается. Продолжающееся падение температуры приводит к охлаждению гидратов серной и азотной кислот. Предполагается, что первым охлаждается тригидрат азотной кислоты и что могут формироваться и другие гидраты, например дигидрат азотной кислоты, который образует зародыши при стратосферных температурах из 2:1 $H_2O:HNO_3$ растворов. Также могут формироваться и пентагидрат азотной кислоты, другие трехкомпонентные гидраты или высшие гидраты в метастабильной и богатой водой твердой фазе как промежуточные вещества на пути образования более устойчивого тригидрата азотной кислоты. Тетрагидрат серной кислоты также в конечном итоге охлаждается из этих растворов трехкомпонентных гидратов.

Эти ПСО могут быть жидкими или твердыми, и формируются они при температурах примерно 2–5 K выше точки замерзания льда. Они известны под названием ПСО I рода. Считается, что они содержат большое количество азотной кислоты и воды, благодаря поглощению этих веществ первоначальными ЧСАС, по мере того как температура падает. Обычно радиусы этих частиц составляют 0.1–5.0 мкм, а численная концентрация в Антарктике равняется 1–10 частиц/ $см^{-3}$. Нужно отметить, что проведение реальных измерений состава и фазы ПСО и аэрозолей в стратосфере крайне сложная задача. А знание того, являются ли ПСО жидкими или твердыми растворами, важно потому, что вероятности реакций на ПСО могут различаться в зависимости от природы частиц. В результате, активация хлора и разрушение озона также чувствительны к этому.

Поглощение HCl в ПСО. Имеет смысл рассматривать поглощение и последующие реакции HCl с $ClONO_2$, $HOCl$ и N_2O_5 как на твердых поверхностях и в жидких растворах, состоящих из разных сочетаний HNO_3 , H_2O и H_2SO_4 . Сначала обсудим поглощение HCl поверхностью льда, свойственное ПСО II рода, и далее поглощение в растворы, считающиеся представителями аэрозолей и ПСО I рода.

Чтобы роль гетерогенных реакций HCl на ПСО и аэрозолях была важной, должны существовать механизмы непрерывного снабжения HCl к поверхности. Это может случиться, например, если HCl достаточно растворим во льду и если он диффундирует с необходимой скоростью от толщи к поверхности. Однако было показано, что растворимость и скорость диффузии имеют достаточно малые значения, поэтому можно считать, что эти процессы не важны в стратосферных условиях.

Одним из важных аспектов гетерогенной химии HCl является вопрос о том, почему его реакции на ледяных поверхностях гораздо эффективнее, чем в газовой фазе. Это объясняется тем, что HCl ионизирует на твердых поверхностях так, что реакция включает не ковалентно связанный HCl , а ион хлорида. Это согласуется с тем, что ионы хлориды очень быстро входят в реакцию в газовой фазе с соответствующими веществами, такими как $ClONO_2$, а также с данными наблюдений о том, что ионы хлорида из $NaCl$ входят в аналогичные реакции с $ClONO_2$ и N_2O_5 при комнатной температуре.

HCl эффективно абсорбируется в растворы H_2SO_4 – H_2O и HNO_3 – H_2SO_4 – H_2O , которые в стратосфере находятся в виде аэрозольных частиц и ПСО I рода при некоторых условиях. Растворимость HCl в этих жидкостях можно выразить через константу закона Генри. Для бинарного раствора H_2SO_4 – H_2O имеет место

$$H_{HCl}^* = [e_0 + e_1x + e_2x^2] \exp \left[c_0 + \frac{d_0 + d_1x}{T} \right],$$

где x – мольная фракция H_2SO_4 , $d_0 = +6922$, $d_1 = -9800$, $c_0 = -9.021$, $e_0 = +0.363$, $e_1 = -2.616$, $e_2 = +4.995$. Константы закона Генри здесь увеличиваются при снижении температуры и

возрастании разжиженности раствора. Возрастание растворимости HCl при падении температуры является основным фактором поддержания высокой эффективности преобразования временных резервуаров хлора в фотохимически активные атомы.

Гетерогенная химия в ПСО и аэрозоли. Если газофазные реакции протекают с той или иной интенсивностью во всем объеме атмосферы, то гетерогенные - только на поверхности жидких и твердых частиц, которые содержатся в тропосфере и стратосфере. В настоящее время известно, что реакции, протекающие в жидкой фазе и на поверхности твердых частиц или жидкостей, играют важную роль, в частности, в процессе разрушения стратосферного озона.

Следует отметить, что природные аэрозоли играют значительную роль в гетерогенной химии нижней стратосферы: стратосферных сульфатных аэрозолей (ССА), частиц тройных сверхохлажденных растворов и частиц полярных стратосферных облаков в виде замороженного раствора (ПСО-1) и кристалла (ПСО-2). На средних широтах при $205^\circ < T < 220^\circ$ К ССА существуют в виде бинарных сверхохлажденных растворов H_2SO_4/H_2O .

Гидролиз N_2O_5 на поверхностях является важным, так как обеспечивает путь "денитрификации (оздоровления)" стратосферы, т.е. для преобразования NO и NO_2 в другие окислы азота, такие как HNO_3 . Это не до конца выводит NO_x из стратосферы (как это имеет место в случае с денитрификацией), поскольку HNO_3 может в конечном итоге подвергнуться обратному фотолизу в газовой фазе до $OH + NO_2$. Однако из-за относительной медленности этого процесса денитрификация по крайней мере помогает временно связывать NO_x , и таким образом цепочка разрушения озона через реакцию с хлором может протекать быстрее благодаря тому, что связывается меньшее количество ClO в форме $ClONO_2$.

Реакции эти протекают быстрее на льду, а также на жидких растворах, присущих тропосфере. Это означает, что они должны происходить в ПСО II рода, в смесях $H_2SO_4-H_2O$, собственных ЧСАС, и в трехкомпонентных растворах $HNO_3-H_2SO_4-H_2O$,

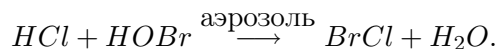
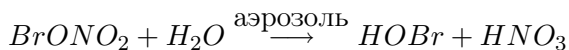
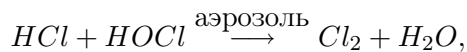
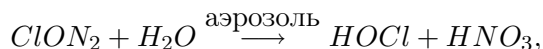
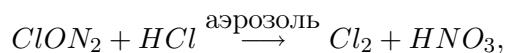
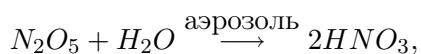
которые могут быть характерными ПСО I рода при некоторых условиях.

Могут существовать и дополнительные механизмы, способствующие образованию активного хлора в стратосфере. Например, $NO^+HSO_4^-$ может формироваться в стратосфере и входить в реакцию HCl , приводящего к $ClNO$. Также важной может быть гетерогенная реакция $ClOOC$ с HCl , в зависимости от судьбы продукта $HOOC$.

Итак, процессы гетерогенной химии, связанные с антарктической озонной дырой, могут происходить не только на твердых поверхностях, но и в жидких растворах, содержащих сочетания HNO_3 , H_2SO_4 и H_2O .

Влияние вулканических извержений

Возникающие из-за вулканических извержений жидкие частицы имеют обычно 60–80 % $H_2SO_4-H_2O$, поэтому такие же химические процессы возможны в этих частицах. Энергия вулканических извержений может быть значительной, так как в стратосферу напрямую выбрасывается огромное количество газов и частиц. В частицах могут быть неорганические минералы, например силикаты, хлоридные соли и сульфаты. Дополнительные сульфатные частицы формируются и после извержения, когда газофазный SO_2 окисляется до серной кислоты и сульфата. Возрастание количества сульфата существенно влияет на всю гетерогенную химию стратосферы. На аэрозолях или ПСО могут протекать многие гетерогенные реакции, например



Некоторые исследователи полагают, что возможна и гетерогенная реакция ClO на аэрозолях серной кислоты, приводящая к образованию перхлорной кислоты $HClO_4$.

Кинетика этих реакций в жидких растворах, характерных для стратосферы, таких как бинарный раствор $H_2SO_4-H_2O$ или трехкомпонентный раствор с добавлением сюда HNO_3 , зависит от температуры и от кислотности, по крайней мере в некоторых случаях.

Данные некоторых измерений показывают, что концентрации NO_x и NO_y в стратосфере после извержения вулкана Пинатубо изменяются, что объясняется удалением окислов азота из-за реакций на аэрозолях. Реакция гетерогенного гидролиза ($N_2O_5 + H_2O$), представляющая особую важность на средних широтах, не только влияет на реакции NO_x , которые могут привести к разрушению или формированию озона, но и воздействует на галогенные циклы. Кроме того, возрастают уровни HO_x . Таким образом, ClO относительно много, и циклы ClO_x , приводящие к разрушению озона, становятся более эффективными.

На основании результатов численных исследований было выдвинуто предположение о том, что присутствие вулканических аэрозолей вместе с ПСО может также изменять глубину антарктической озонной дыры. Также, согласно численным оценкам, совмещение высоких концентраций аэрозоля с низкими температурами может приводить к развитию особенно крупных озонных дыр.

Несмотря на сложности при количественной оценке влияния вулканических выбросов на стратосферный озон и выяснении неопределенностей в относительной важности прямых и косвенных воздействий, все же имеются в достаточном количестве данные, чтобы утверждать, что из-за вулканических извержений концентрации стратосферного озона снижаются.

Разрушение озона в Арктике

В отличие от Антарктики, в Арктике, несмотря на качественно похожие химические процессы в стратосфере, озонная дыра отсутствует. Основная причина этому – метеорологические и ди-

намические отличия. Во первых, значения температуры в арктической стратосфере примерно на 10 К выше по сравнению с Антарктикой. Во-вторых, северный полярный вихрь имеет гораздо слабую устойчивость и, следовательно, менее изолирован от перемешивания со внешними воздушными массами по сравнению с Антарктикой. И наконец, динамика: концентрации озона в арктической стратосфере обычно возрастают в декабре и к ранней весне благодаря переносу на дальние расстояния воздуха с высоким содержанием озона из тропиков на высоких широтах и последующему переносу вниз.

Несмотря на все эти различия, разрушение озона из-за ХФУ и галогенов происходит и в нижней стратосфере Арктики. Так же как и случае антарктического полярного вихря, степень разрушения озона в основном зависит от длительности времени, когда присутствует солнечный свет для протекания химических процессов. В Арктике, в отличие от антарктического полярного вихря, где денитрификация и дегидратация – очень распространенные явления, по всей видимости, эти явления не так распространены (существует относительно небольшое количество данных наблюдений).

Разрушение озона в средних широтах

Химические процессы в средних широтах стратосферы соответствуют вышеописанным. Химия HO_x , а также взаимодействия ClO_x-HO_x и ClO_x-BrO_x в основном характерны для нижней стратосферы, химия NO_x важна на высотах выше 25 км. Удаление NO_2 из газовой фазы происходит через реакцию с образованием N_2O_5 , за этим следует гидролиз на стратосферных сульфатных аэрозолях, что значительно увеличивается после вулканических извержений. Другие гетерогенные реакции, как, например гидролиз $ClONO_2$, становятся важными при низких температурах.

Конечно, не только химия, но и динамика определяет суммарное воздействие на общее содержание озона в средних широтах. Кроме переноса тропического воздуха к средним широтам, есть еще сведения о влиянии высокоширотного воздуха на озон в

средних широтах. Например, предполагают, что арктический полярный вихрь действует скорее как "подвижной процессор чем изолированная воздушная масса. Второй механизм влияния полярного вихря в средних широтах заключается в учете периода весеннего дробления вихря, когда вихревой воздух перемешивается с воздухом низких широт. Подобным образом предполагается, что в некоторых случаях наблюдаемое в средних широтах разрушение озона можно объяснить переносом воздуха с пониженным содержанием озона из антарктической озонной дыры. И наконец, на химию в средних широтах могут влиять химические процессы на ПСО и аэрозолях в регионе вне границ вихря и последующий перенос к нижним слоям.

ё

Глава 4

Взаимодействие газ-аэрозоль

В задачах атмосферной физики и химии большую роль играют высокодисперсные аэрозоли. Эти аэрозоли служат эффективными ядрами конденсации при формировании облачности, а также взаимодействуют с газовыми примесями. Под высокодисперсными аэрозолями (ВДА) подразумевают аэродисперсные системы с диаметрами частиц меньше 1000 \AA . В атмосфере это соответствует числу Кнудсена $Kn > 1$. В этом случае частицы можно рассматривать как гигантские газовые молекулы, для описания которых применимы газокинетические формулы. Поэтому сопротивление среды движению частиц, скорость испарения и т.д. пропорциональны квадрату радиуса частиц. Так называемое *аэрозольное число Кнудсена*, т.е. отношение средней кажущейся длины свободного пробега самих частиц к их радиусу, при $Kn \gg 1$ также больше единицы, и поэтому скорость коагуляции ВДА выражается формулой для числа столкновений между газовыми молекулами, а константа коагуляции возрастает с размером частиц. Для ВДА с $Kn \gg 1$ в формулах вводятся поправочные факторы, возрастающие с убыванием Kn . При малых Kn , т.е. в грубодисперсных аэрозолях, все перечисленные процессы управляются совершенно другими законами, которые следуют из уравнений гидродинамики, теплопроводности и диффузии в

сплошных средах. Броуновское движение частиц ВДА очень интенсивно, а скорость седиментации под действием сил тяжести мала, и поэтому осаждение ВДА на стенках обтекаемых препятствий происходит исключительно за счет диффузии.

Рассмотрим условия, в которых при конденсации пара могут образоваться мельчайшие частицы, составляющие ВДА. Средняя масса частиц равна отношению массы сконденсировавшегося пара к числу образования частиц. Скорость нуклеации (т.е. образования зародышей новой фазы) возрастает быстрее, чем первая степень пересыщения, тогда как скорость конденсационного роста примерно пропорциональна пересыщению (см. уравнения (2.10–2.16) в главе 2). Поэтому средний размер частиц в образовавшемся аэрозоле в отсутствие коагуляции должен быть тем меньше, чем выше пересыщение, т.е. чем больше переохлаждение пара. Если концентрация образовавшегося ВДА не очень мала, то ВДА будет крайне неустойчив. В таком аэрозоле с большой скоростью протекает процесс поглощения более мелких частиц и сильны эффекты локальных флуктуаций. Процессы переноса массы, энергии, импульса и заряда от среды к частицам и обратно имеют фундаментальное значение в физике аэрозолей. Как отмечалось выше, при $Kn \rightarrow 0$ процессы эти точно описываются уравнениями гидротермодинамики сплошных сред. При $Kn \rightarrow \infty$ частицы не нарушают максвелловского распределения скоростей газовых молекул, движущихся по направлению к частицам. Процессы переноса в этом "молекулярном" режиме выражаются формулами, выводимыми из молекулярно-кинетической теории газов. При промежуточных значениях Kn функцию распределения можно найти лишь путем решения кинетического уравнения Больцмана, а для этого приходится вводить некоторые упрощения. Для явлений переноса в аэрозолях, как правило, пользуются разложением функции распределения f в ряд по степеням Kn^{-1}

$$f = f_0 + f_1^{-1} + \dots, \quad (4.1)$$

где f_0 – максвелловская функция распределения. Подставляя это выражение в линеаризованное уравнение Больцмана и сохраняя первые два члена разложения, находят f_1 , т.е. первое приближе-

ние к функции распределения, после чего определяют скорость переноса или поток соответствующей величины к сферической поверхности частицы. Полученные таким образом формулы для потоков имеют вид

$$\phi = \phi_k / (1 + \lambda \text{Kn}^{-1}), \quad (4.2)$$

где ϕ_0 – поток в свободномолекулярном режиме, а λ – некоторая постоянная. Эти формулы точны лишь при $\lambda \text{Kn}^{-1} \ll 1$. Теперь рассмотрим процессы испарения и конденсационного роста частиц при $\text{Kn} \rightarrow 0$; они точно описываются диффузионным уравнением. Поскольку парциальное давление пара меньше, чем газа, задача упрощается. Это связано с тем, что можно пренебречь столкновениями между молекулами пара и считать процесс квазистационарным, так как время релаксации распределения концентрации пара вокруг частицы намного меньше времени полного испарения частицы. На достаточно большом расстоянии от частицы перенос пара происходит только за счет диффузии.

Дифференциальное уравнение стационарной диффузии пара от сферы или к ней имеет вид

$$x^2 \frac{dn}{dt} = I, \quad (4.3)$$

где n – концентрация пара на расстоянии x от центра сферы, I – константа, определяемая из граничного условия на поверхности сферы.

Рассмотрим два простейших случая – испарение частицы в не содержащей пара среде и конденсацию на "черной" т.е. поглощающей все ударяющиеся об нее молекулы пара, сфере. Так как в этих случаях n пропорционально соответственно концентрации $n_{\text{нас}}$ насыщенного пара частицы или концентрации n_{∞} пара при $x \rightarrow \infty$, то, интегрируя уравнение (4.3), получим в первом случае

$$n = -\delta n_{\text{нас}} / \rho, \quad (4.4)$$

во втором

$$n = n_{\infty} (1 - \delta / \rho), \quad (4.5)$$

где δ – константа, положительная при конденсации и отрицательная при испарении.

Для диффузионных потоков к сфере и от нее получим формулы

$$\Phi = 4\pi D\delta n_\infty \quad \text{и} \quad \Phi = 4\pi D\delta n_{\text{нас}}. \quad (4.6)$$

Если концентрация пара на бесконечности при испарении равна не нулю, а n_∞ , то во всех соответствующих формулах надо заменить n на $n - n_\infty$ и $n_{\text{нас}}$ на $n_{\text{нас}} - n_\infty$. Все эти формулы справедливы при любом Kn , но лишь на большом расстоянии от сферы. Однако при $Kn \rightarrow 0$ перенос пара носит чисто диффузионный характер вплоть до самой поверхности сферы, и граничным условием при испарении будет $n_{x=a} = n$, а при конденсации на черной сфере $n_{x=a} = 0$. Таким образом, в этом случае $\delta = \pm a$, и выражения (4.6) переходят в известные формулы Максвелла

$$\Phi_c = 4\pi D a n_\infty \quad \text{и} \quad \Phi_c = 4\pi D a n. \quad (4.7)$$

При $Kn \rightarrow 0$ скорость переноса массы не зависит от коэффициента испарения (конденсации) α_c .

4.1. Кинетика жидкой фазы

Жидкая фаза присутствует в атмосфере в виде облаков, туманов, осадков и аэрозольных частиц, которые либо состоят из жидкого раствора примеси, либо имеют пленку воды, покрывающую нерастворимое ядро. При типичных значениях относительной влажности от 30 до 50% массы атмосферного аэрозоля состоит из воды. Однако многие вещества (например, SO_2 , O_3 , H_2O_2 , NO_x), участвующие в жидкофазных химических реакциях, поступают в атмосферу в газовой фазе. Чтобы эти вещества прореагировали в растворе, должны пройти следующие процессы (рис. 4.1):

- 1) диффузия газа к поверхности капли;
- 2) перенос газа через поверхность раздела воздух–вода;
- 3) диффузия вещества внутрь объема капли;



Рис. 4.1.

4) реакция вещества в жидкой фазе или на самой поверхности раздела.

Диффузия веществ в газовой фазе протекает быстрее, чем в жидкой фазе: коэффициенты диффузии для газов при давлении 1 атм составляют примерно от 0.1 до 1.0 см²/с, а для жидкостей – 10⁻⁵ см²/с (для мелких молекул). Скорости растворения различных газов отличаются друг от друга в зависимости от химической природы последних. На достаточно больших временных интервалах может установиться состояние равновесия между концентрациями в жидкой и газовой фазах, описываемое законом Генри

$$[X] = H_X P_X,$$

где $[X]$ – равновесная концентрация X в растворе (в моль/л), P_X – равновесное давление в газовой фазе (атм) и H_X – константа

Генри (в моль/(л·атм)). Значения константы Генри меняются в диапазоне от 10^{-3} моль/(л·атм) для относительно нерастворимых газов, таких как O_2 , до 10^5 моль/(л·атм) для сильно растворимых газов, таких как H_2O_2 и HNO_3 .

Закон Генри можно применять лишь в условиях, когда в системе отсутствуют необратимые химические реакции, скорость которых настолько велика, что может помешать установлению равновесия. Кроме того, предполагается, что поверхность капли является свободной поверхностью раздела воздух-вода. Высокие концентрации ионов в растворах с высокой ионной силой (например, в морских соляных частицах) могут изменить растворимость газа. В этом случае необходимо модифицировать константу Генри с использованием коэффициентов Сеченова. В некоторых случаях из растворенного газа могут образоваться ионизированные и/или гидролизированные вещества. Важный пример – SO_2 , который растворяется подобно CO_2 , так что устанавливается равновесие, включающее HSO_3^- и SO_3^{2-} .

Важным фактором, отличающим реакции в растворе от реакций в газовой фазе, является участие молекул растворителя. В жидкой фазе молекулы входят в тесный контакт, при этом пространство между молекулами составляет около 10% от расстояния между их центрами. Поэтому реагирующие молекулы имеют несколько ближайших соседей (примерно от 4 до 12), с которыми они могут сталкиваться. Можно считать, что сталкивающиеся между собой молекулы существуют в *клетке* растворителя, где они испытывают множество столкновений, прежде чем покинуть данную среду. Серию столкновений в такой клетке называют *встречей*. Благодаря этому *клеточному эффекту* вещества с высокой реакционной способностью (такие как атомы и свободные радикалы), формирующиеся в данной клетке, например, из-за фотолиза, обладают более высокой эффективностью рекомбинации, чем если бы они пребывали в газовой фазе. Следовательно, для диффузии реагентов требуется больше времени по сравнению с газовой фазой, но как только они оказываются ближайшими соседями, частицы испытывают серию соударений, а не разлетаются в результате одного единственного столкнове-

ния. Поэтому для нейтральных неполярных частиц (в отличие от ионов) скорости реакций в растворе приблизительно равны скоростям в газовой фазе.

4.2. Диффузионно-контролируемые реакции

Рассмотрим очень быструю реакцию с участием незаряженных неполярных молекул A и B в растворе. В этом случае скорость реакции определяется частотой встреч. Как только A и B диффундируют в одну и ту же клетку растворителя, они вступят в реакцию. Поэтому и скорость реакции здесь будет зависеть от того, насколько быстро A и B окажутся рядом.

Согласно первому закону Фика, скорость диффузии J (молекул/с) вещества A через поверхность площади E в направлении оси x диффузии выражается следующим образом:

$$J \equiv \frac{dN}{dt} = -DE \frac{\delta[n_A]}{\delta x}, \quad (4.8)$$

где dN – число молекул A , пересекающее площадь E (см²) за время dt , D – коэффициент диффузии (см²/с), и $\frac{\delta[n_A]}{\delta x}$ – градиент (молекул/см⁴) концентрации A в направлении оси x .

Основываясь на законе Фика, можно вычислить частоту встреч между A и B , которая представляет из себя константу скорости диффузионно-контролируемых реакций (л/(моль·с)):

$$k = 4\pi r_{AB} D_{AB} N_A \times 10^{-3}, \quad (4.9)$$

где r_{AB} – расстояние между центрами молекул, $D_{AB} = (D_A + D_B)$, D_A и D_B – коэффициенты диффузии A и B соответственно, а $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ – число Авогадро. Типичные значения таковы: $r_{AB} = 0.4$ нм, $D_A = D_B = 2 \times 10^{-5}$ см²/с, $k \sim 10^{10}$ л/(моль·с). Для реакций со значительной энергией активации значение констант соответственно ниже. Поэтому взаимодействие между реагентами и растворителем мало. Таким образом, диффузионно-контролируемые реакции в газовой фазе имеют скорости $\sim 10^{10}$ см³/(молекул·с), то есть $\sim 6 \times 10^{10}$ л/(моль·с), что практически

равняется скоростям диффузионно-контролируемых реакций в растворе.

4.3. Реакции в растворах электролитов

Если реакции являются ионными с противоположными зарядами, то константа скорости этой реакции может превышать 10^{10} л/(моль·с) из-за наличия сил притяжения. Например, константа скорости реакции H^+ с OH^- в жидких растворах при 25°C составляет примерно 10^{11} л/(моль·с). С другой стороны, электростатическое отталкивание между ионами с одинаковыми знаками может значительно замедлить их реакцию. Схожим образом, если реагенты являются полярными молекулами, то определенную роль могут сыграть электростатические силы между ними и раствором.

Для ионов и полярных молекул природа растворителя является важным фактором, влияющим на протекание жидкофазных реакций. Электростатическая сила между двумя ионами A и B подчиняется закону Кулона:

$$F = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (4.10)$$

где Z_A и Z_B – количество единичных зарядов в соответствующих ионах, e – единица электронного заряда, r – расстояние между ионами, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная. Если среда растворителя характеризуется диэлектрической постоянной ϵ , формула 4.10 принимает следующий вид:

$$F = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2}. \quad (4.11)$$

При этом чем больше ϵ , тем больше сокращается электростатическая сила. Соответственно работа, затраченная на приведение двух ионов из бесконечности на расстояние $r = d_{AB}$, необходимое для протекания реакции, равна изменению свободной энергии благодаря электростатическим силам $\Delta G_{эс}$. При этом изменение

общей свободной энергии ΔG_0 состоит из суммы двух слагаемых для электростатических и неэлектростатических сил:

$$\Delta G_{\text{общ}} = \Delta G_0 + \Delta \epsilon_{\text{с}} = \Delta G_0 + \frac{(N_A Z_A Z_B e^2)}{4\pi\epsilon_0 d_{AB}}. \quad (4.12)$$

Здесь ΔG_0 – неэлектростатический член, $\Delta G_{\text{общ}}$ – общее изменение свободной энергии, а число Авогадро служит здесь для преобразования единиц от молекул к молям.

Переходное состояние константы скорости удовлетворяет следующему уравнению

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}. \quad (4.13)$$

Свободная энергия активации ΔG^{\ddagger} задается уравнением (4.12). Поэтому для константы скорости получим уравнение

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d_{AB} k_B T}, \quad (4.14)$$

где

$$\ln k_0 = \frac{k_B T}{h} - \frac{\Delta G_0}{RT},$$

k_B – константа Больцмана; d_{AB} – расстояние, необходимое для вхождения в реакцию; ΔG_0 – изменение свободной энергии (неэлектростатическая часть).

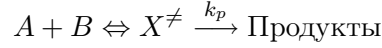
Это означает, что константа скорости между двумя ионами в растворе будет зависеть от диэлектрической константы ϵ и, следовательно, от природы растворителя. Экспериментально было выявлено, что это соотношение во многих случаях выполняется. В атмосфере большинство растворов, доступных для реакций, являются жидкими. Диэлектрическая константа для воды при 25°C составляет 78.3.

Вторым важным фактором для реакций в растворах между ионами и полярными молекулами является ионная сила раствора (I):

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2,$$

где C_i – молярная концентрация i -го иона, Z_i – его заряд.

Влияние ионной силы на скорость реакции можно выявить с помощью теории равновесия. Для реакции



скорость реакции задается $k_p[X^\ddagger]$, где $[X^\ddagger]$ – концентрация активированного комплекса в переходном состоянии. Концентрацию активированных комплексов можно получить из предполагаемого равновесия между реагентами в переходном состоянии:

$$K^\ddagger = \frac{a_{X^\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{\gamma_{X^\ddagger}^\ddagger [X^\ddagger]}{\gamma_A [A] \gamma_B [B]}.$$

Поэтому

$$\text{скорость} = k_p K^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B [A][B]}{\gamma_{X^\ddagger}^\ddagger} = k [A][B],$$

где скорость реакции определяется из

$$k = k_p K^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger}^\ddagger}.$$

Отсюда

$$\ln k = \ln(k_p K^\ddagger) + \ln \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger}^\ddagger}.$$

Используя предельный закон Дебая-Хюккеля ($\ln \gamma = -BZ^2 I^{1/2}$), получаем

$$\ln k = \ln k_0 + \ln \gamma_A + \ln \gamma_B - \ln \gamma_{X^\ddagger}^\ddagger = \ln k_0 + 2BZ_A Z_B I^{1/2}.$$

Для $B = 0.51 \text{ л}^{1/2} \text{ моль}^{-1/2}$ в жидких растворах при 25°C , это уравнение становится

$$\ln k = \ln k_0 + 1.02 Z_A Z_B I^{1/2}.$$

Из этого уравнения следует, что реакции между ионами одинакового знака ускоряются по мере увеличения ионной силы, в

то время как реакции между ионами противоположного знака, наоборот, замедляются. Для реакций между ионом и незаряженной молекулой ($Z_B = 0$) ионная сила не меняет значение скорости реакции. Эти соотношения выполняются для растворов, разбавленных до такой степени, чтобы был применим закон Дебая-Хюккеля. Как и следовало ожидать, отклонения от этого закона наблюдаются при высоких значениях ионной силы.

Скорости жидкофазных реакций, важных для атмосферной химии, существенно зависят от ионной силы. Поэтому необходимо изучать эффекты, связанные с ионной силой, на всем характерном для атмосферы диапазоне изменения последней. А диапазон этот весьма широк. Так, в загрязненных городских районах аэрозольные частицы могут содержать высококонцентрированные растворы со значениями ионной силы в диапазоне от 8 до 19 моль/л, и реакции в этих растворах могут не подчиняться соотношениям, приведенным выше. С другой стороны, концентрация растворов в облачной воде и в дождевой воде в незагрязненных районах гораздо меньше. Например, по результатам одного из измерений для образцов дождевой влаги у австралийского побережья было получено значение ионной силы $\sim 10^{-3}$ моль/л.

4.4. Совместное рассмотрение процессов в жидкой фазе и на поверхности раздела

Поглощение газа жидкостью с последующей реакцией включает несколько различных физических и химических процессов (см. рис. 4.1). Рассмотрим их подробнее.

1. *Перенос газа к поверхности и начало взаимодействия.* Первой стадией в гетерогенных реакциях, включающих поглощение газов жидкостью, является диффузия газа к поверхности раздела. Здесь молекула газа либо отскакивает от поверхности, либо поглощается ею. Эти процессы количественно характеризуются коэффициентом газофазной диффузии и частотой столкновений молекул газа с поверхностью, определяемой из молекулярно-кинетической теории.

2. *Поглощение поверхностью.* Если молекула газа поглощается на поверхности, то она входит в пограничный слой жидкости, а затем и в объем. Эффективность захвата на границе раздела определяется коэффициентом масс-аккомодации.

3. *Диффузия в жидкости.* Диффузия в толще жидкой фазы намного медленнее, чем газофазная диффузия, и может ограничивать скорость в условиях высоких концентраций реагентов, когда скорость самой химической реакции высока. Это может привести к определенным затруднениям при изучении некоторых жидкофазных реакций. Количественной характеристикой процесса является коэффициент диффузии.

4. *Установление равновесия согласно закону Генри.* Если в жидкой фазе не происходит реакций (или реакция происходит медленнее, чем поглощение и диффузия), система газ-жидкость в конце концов приходит в состояние равновесия (как правило, последнее описывается законом Генри).

5. *Реакции в объеме.* Реакции могут происходить в растворе вблизи поверхности раздела либо по всему объему жидкой фазы, в зависимости от скорости реакции по сравнению со скоростью диффузии. Если реакция протекает вблизи поверхности, то скорость ее зависит от площади поверхности частицы, а если по всему объему, то она зависит от объема частицы. Это обстоятельство имеет важные кинетические последствия.

6. *Реакции на поверхности раздела.* Такие вещества, как SO_2 , NH_3 и органические вещества, не просто физически переносятся через зону раздела двух сред, а скорее образуют в этой зоне особые химические соединения. В дальнейшем эти соединения могут вступать в реакции на границе раздела, не проникая в объем капли. Эти явления сравнительно мало изучены, но известно, что такие "реакции в четвертой фазе" бывают весьма существенными в некоторых атмосферных процессах (например, при образовании $HONO$ в реакции NO_2 с водой).

Физико-химические процессы, протекающие в системе газ-жидкость, часто описываются с помощью модели сопротивления. Суммарное поглощение газа (γ) в некоторых условиях можно описать в терминах "сопротивления" (ϱ), нормированного к

частоте столкновений молекул с поверхностью. Отдельные составляющие связаны с газофазной диффузией к поверхности (ϱ), масс-аккомодацией через поверхность раздела (α), растворимостью (ϱ_s) и реакциями в толще жидкой фазы (ϱ_v). Это приводит к уравнению:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\varrho_v + \varrho_s}.$$

Итак,

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\frac{4HRT}{u_{\text{ср}}} \left(\sqrt{\frac{D_1}{\pi t}} + \sqrt{D_1 k} \right)}.$$

Рассмотрим несколько предельных случаев этого уравнения:

1. *Быстрый перенос газа, высокая растворимость и/или быстрая реакция.* В этом случае $\frac{1}{\gamma_{\text{сум}}} \rightarrow \frac{1}{\alpha}$, т.е. максимальное значение измеренного поглощения стремится к коэффициенту масс-аккомодации.

2. *Быстрый перенос газа, низкая растворимость и быстрая реакция.* В этом случае $\Gamma_{\text{жид}} \ll \Gamma_{\text{ркц}}$ и, следовательно, уравнение принимает вид

$$\frac{1}{\gamma_{\text{сум}}} = \frac{1}{\gamma_{\text{изм}}} = \frac{1}{\alpha} + \frac{u_{\text{ср}}}{4HRT\sqrt{D_1 k}},$$

где $\gamma_{\text{изм}}$ – измеренный коэффициент поглощения для газа.

3. *Высокая растворимость (и/или короткое время воздействия) и отсутствие реакции.* В этом случае скорость масс-переноса из-за диффузии и растворимости большая и уравнение принимает вид

$$\frac{1}{\gamma_{\text{сум}}} = \frac{1}{\gamma_{\text{изм}}} = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_{\text{газ}}}.$$

4. *Быстрые перенос газа и аккомодация, слабая растворимость и медленная реакция.* В этом случае $\gamma_{\text{изм}}$ определяется растворимостью и медленной реакцией:

$$\gamma_{\text{сум}} = \gamma_{\text{изм}} = \frac{4HRT\sqrt{D_1}}{u_{\text{ср}}} \left(\sqrt{\frac{1}{\pi t}} + \sqrt{k} \right).$$

Однако следует отметить, что, поскольку здесь процессы растворения и реакции не являются несвязанными, эта формула не представляет точного решения и может применяться только в тех условиях, когда $(kt)^{1/2} < 1$.

5. *Слабая растворимость и отсутствие реакций.* В этом случае уравнение принимает вид

$$\frac{1}{\gamma_{\text{сум}}} = \frac{1}{\gamma_{\text{изм}}} = \frac{1}{\Gamma_{\text{газ}}} + \frac{1}{\alpha} + \frac{u_{\text{ср}}\sqrt{\pi t}}{4HRT\sqrt{D_1}}.$$

6. *Реакции на границе раздела.* Все больше и больше свидетельств о том, что реакции протекают не только в толще жидкости, но и на самой поверхности (например, ClONO_2 с HCl в стратосфере). Некоторые исследователи поэтому добавляют новый член сопротивления $\frac{1}{\Gamma_{\text{разд}}}$ в уравнение. Кроме того, есть экспериментальные свидетельства о наличии реакций органических веществ на поверхности (например, $(\text{CHO})_2$ с глиоксалем на кислотных поверхностях при температурах ниже 273 K).

4.5. Модель сопротивления для описания взаимодействий газ-капля

Рассматриваемые процессы мы будем трактовать в терминах скорости переноса газа через поверхность единичной площади за секунду. Однако эта скорость будет выражаться относительно числа столкновений газ-поверхность за секунду, которое, согласно кинетической молекулярной теории, задается следующим образом:

$$\frac{N_{\text{газ}}u_{\text{ср}}}{4} = \frac{N_{\text{газ}}}{4} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = N_{\text{газ}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}},$$

где $N_{\text{газ}}$ – концентрация газа (молекул/см³), $u_{\text{ср}}$ – средняя скорость молекул в газовой фазе, R – газовая постоянная

(Дж/(моль·К)), T – температура (К), M – молекулярный вес газа (кг). Нормированные значения скоростей (т.е. деленные на частоту столкновений газ-поверхность) будем называть "проводимостью". Однако нужно иметь в виду, что эти "проводимости" отражают лишь скорости отдельных процессов.

Поглощение газа жидкостью и последующие химические реакции можно описать с помощью нескольких совместных дифференциальных уравнений, которые можно точно решить только в некоторых специальных случаях.

Однако во многих случаях отдельные процессы могут трактоваться таким образом, как если бы они не зависели друг от друга. В этом случае, широко применяется подход электрической цепи (см. рис. 4.2, где используются безразмерные "проводимости" Γ [проводимость = (сопротивление) $^{-1}$], связанные с каждым индивидуальным процессом и отражающие скорости, нормированные на частоту столкновений между газом и жидкостью. Суммарное измеренное сопротивление тогда представляется в виде

$$\frac{1}{\Gamma_{\text{сум}}} = \frac{1}{\Gamma_{\text{газ}}} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_{\text{ркц}} + \Gamma_{\text{жид}}},$$

$\Gamma_{\text{сум}}$ представляет из себя суммарную вероятность, нормированную к числу столкновений между газом и жидкостью, и является параметром, реально измеренным в экспериментах.

Опишем кратко каждую составляющую в этом уравнении.

1. *Диффузия газа к поверхности* ($\Gamma_{\text{газ}}$). Скорость переноса массы к поверхности сферической частицы описывается уравнением

$$x^2 \frac{dN}{dx} = \text{const},$$

где N – концентрация газа на расстоянии x от центра частицы, а константа зависит от граничных условий на поверхности частицы.

Когда диффузия происходит на плоской поверхности в непрерывном режиме и число Кнудсена мало ($\text{Kn} \rightarrow 0$), формула для $\Gamma_{\text{газ}}$ выглядит следующим образом:

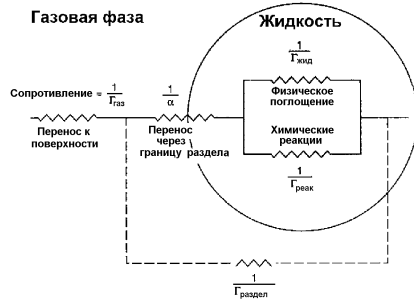


Рис. 4.2.

$$\frac{1}{\Gamma_{\text{газ}}} = \frac{u_{\text{ср}} d}{8D_{\text{газ}}} - \frac{1}{2}.$$

При этом число молекул, диффундирующих к поверхности за секунду, составляет

$$4\pi D_{\text{газ}} a N_{\text{газ}}. \quad (4.15)$$

Площадь поверхности сферической частицы радиуса a равняется $4\pi a^2$. Следовательно, скорость диффузии к поверхности 1 см² за секунду равна

$$\frac{4\pi D_{\text{газ}} a N_{\text{газ}}}{4\pi a^2} = \frac{2D_{\text{газ}} N_{\text{газ}}}{d},$$

где $d = 2a$ – диаметр частицы.

Для свободно-молекулярного режима ($\text{Kn} \rightarrow \infty$) число молекул, диффундирующих к поверхности сферической частицы за секунду, составляет $\pi a^2 \alpha_c u_{\text{ср}} N_{\text{газ}}$, где α_c – вероятность поглощения на поверхности и $u_{\text{ср}}$ – средняя температурная скорость.

Для промежуточных режимов числа Кнудсена, типичных как для атмосферы, так и для лабораторных исследований, точных вычислений не было проведено. Фукс и Сутугин предложили следующее выражение для числа диффундирующих молекул к поверхности:

$$4\pi D_{\text{газ}} a N_{\text{газ}} / (1 + \lambda \text{Kn}).$$

При $\text{Kn} \rightarrow 0$, это выражение стремится к (4.15). Значения λ определяются из литературы (Фукс и Сутугин) следующим образом:

$$\lambda = \frac{1.33 + 0.71/\text{Kn}}{1 + \text{Kn}}.$$

2. *Поглощение жидкой фазой через поверхность раздела (α).* Значение этого параметра определяется коэффициентом масс-аккомодации, и $1/\alpha$ представляет из себя *граничное сопротивление*.

3. *Растворение и диффузия в жидкой фазе ($\Gamma_{\text{жид}}$).* Для диффузии растворенного вещества в одном измерении в объем раствора из зоны раздела двух фаз мы имеем следующую формулу:

$$\Gamma_{\text{жид}} = \frac{4HRT}{u_{\text{ср}}} \sqrt{\frac{D_1}{\pi t}},$$

где R – газовая постоянная, D_1 – коэффициент диффузии в жидкой фазе ($\text{см}^2/\text{с}$), H – константа Генри.

4. *Реакции в жидкой фазе ($\Gamma_{\text{ркц}}$).* Предположим, что протекает необратимая реакция первого порядка с константой скорости k (с^{-1}), вдобавок к диффузии и растворению. Нормированная скорость реакции определяется таким образом:

$$\Gamma_{\text{ркц}} = \frac{4HRT}{u_{\text{ср}}} \sqrt{D_1 k}.$$

Отметим, что эта формула применима, когда растворимость продукта реакции очень велика.

4.6. Определение скорости гетерогенной нуклеации по классической теории

Во время гетерогенной нуклеации формируется критический зародыш на поверхности существующей частицы. Способность этого зародыша переживать дробление зависит от угла контакта θ_c (это угол, при котором зародыш входит в контакт с субстратом на его поверхности). Если этот угол нулевой, то поверхность полностью покрывается (увлажняется) вместе с зародышем. Если этот угол равняется 180° , поверхность не увлажняется, и никакого зародыша не будет. Поверхность называется гидрофильной, если она легко увлажняется водой, и гидрофобной в противном случае. Угол контакта меняется от поверхности к поверхности. Так, для воды угол контакта с песком составляет $43\text{--}52^\circ$, с почвой – $65.2\text{--}68.9^\circ$, а с йодидом серебра – $9\text{--}17^\circ$. Угол контакта воды с каким-либо субстратом вычисляется по формуле Юнга:

$$\theta_c = \cos^{-1} \left(\frac{\sigma_{S,a} - \sigma_{S,w}}{\sigma_{w,a}} \right),$$

где $\sigma_{S,a}$, $\sigma_{S,w}$, $\sigma_{w,a}$ – поверхностные натяжения на границе раздела субстрат-воздух, субстрат-вода и вода-воздух соответственно.

Свободная энергия, необходимая для гетерогенной нуклеации, параметризуется через свободную энергию, необходимую для гомогенной нуклеации, с помощью формулы

$$\Delta G_{\text{ГТР}}^* = \Delta G_{\text{ГМГ}}^* f_h(x_h, m_h),$$

где f_h – поправочный коэффициент, зависящий от $x_h = r_h/r_c$ (отношения радиуса принимающей частицы к критическому радиусу) и от $m_h = \cos \theta_c$. Для этого коэффициента верна следующая параметризационная формула:

$$\begin{aligned} f_h(x_h, m_h) = 1 + \left(\frac{1 - m_h x_h}{g_h} \right)^3 + x_h^3 \left[2 - 3 \left(\frac{x_h - m_h}{g_h} \right) + \right. \\ \left. + \left(\frac{x_h - m_h}{g_h} \right)^3 \right] + 3m_h x_h^2 \left(\frac{x_h - m_h}{g_h} - 1 \right), \end{aligned}$$

где $g_h = (1 + x_h^2 - 2m_h x_h)^{1/2}$.

По классической теории формула для скорости гетерогенной нуклеации (количества зародышей новых частиц на поверхности ($\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$)) имеет следующий вид:

$$J_{\text{Гтр}} = 4\pi r_c^2 \beta_y \beta_x \tau \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{Гтр}}^*}{k_B T}\right),$$

где $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{R^* T}\right)$ – характерное время (в секундах), затрачиваемое газовой молекулой на поверхности, прежде чем отскочить от нее. Здесь τ_0 – характерное время адсорбции (в секундах), которое зависит от природы поверхности и конденсирующегося газа, а E – теплота адсорбции (в Дж/моль), которая зависит от типа поверхности и свойств конденсирующегося газа. Для воды, нуклеирующей на твердых частицах углерода, $\tau_0 \approx 2.4 \times 10^{-16} \text{ с}$ и $E \approx 45.188 \text{ Дж/моль}$.

β_A и β_B – число молекул газов A и B соответственно, ударяющихся об поверхность субстрата за секунду (молекулы $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$). Если газы A и B различны, то нуклеация является гетерогенно-бинарной. Если это один и тот же газ, нуклеация является гетерогенно-гомомолекулярной. В атмосфере бинарная нуклеация наиболее характерна для серной кислоты и водяного пара, поскольку у серной кислоты низкое давление пересыщения пара, а вода легко входит в равновесие с серной кислотой при ее конденсации.

Значение $\beta_A \tau \leq n_m$ – число молекул газа A на единичной площади поверхности частицы (молекулы см^{-2}), где $n_m \approx 10^{15}$ точек на см^2 , представляет из себя максимальное количество точек на единичной площади, доступной на поверхности. Газ A выбирается потому, что в случае бинарной нуклеации предполагается, что его концентрация больше. $J_{\text{Гтр}}$ дает скорость образования зародышей на единичной площади поверхности, когда молекулы газа переносятся к поверхности со скоростью β_B и соединяются с адсорбированными на поверхности молекулами A .

Глава 5

Влажная конвекция и формирование облачности

Облака вносят значительный вклад в изменчивость газовых примесей и аэрозолей в атмосфере. Многочисленные исследования, проведенные в последние годы, показали, что важным климатообразующим фактором служит изменчивость длинноволновых (тепловых) и коротковолновых (солнечных) радиационных потоков в атмосфере под воздействием облачности. Облака играют важную косвенную роль в формировании глобального климата и существенно влияют на процессы тропосферной химии. Среди основных механизмов этого влияния можно выделить следующие:

- 1) изменение концентрации следовых газов и аэрозолей путем переноса веществ из нижних слоев атмосферы в верхние слои с помощью конвективного движения;
- 2) удаление из пограничного слоя газовых и аэрозольных примесей облаками и осадками;
- 3) гетерогенные химические реакции, протекающие в облаках;
- 4) влияние облачного покрова на скорость фотохимических реакций.

Эти процессы находят подтверждение во многих модельных экспериментах, однако полностью механизмы и условия их про-

текания пока не ясны. Особенно важны серосодержащие вещества, поскольку, окисляясь до сульфата, они порождают аэрозольную фазу. Эти вещества очень хорошо растворимы и потому являются эффективными облачными ядрами конденсации. Вдобавок, преобразование серы в сульфат происходит также в жидкой фазе. Поэтому наличие серосодержащих веществ в облаках оказывает существенное влияние на распределение аэрозольных частиц по размерам. Вблизи конвективных облаков наблюдаются повышенные концентрации реакционно-способных газов. Глубокие конвективные штормы могут переносить следовые газы и аэрозоли даже в стратосферу, создавая благоприятные условия для формирования частиц из газовой фазы. Поскольку следовые газы перераспределяются вместе с теплом и влагой, те же самые процессы должны учитываться в моделях тропосферной химии. Разработка полной трехмерной модели облака является сложной задачей. Это обусловлено прежде всего тем, что спектр размеров капель в облаке изменяется в широких пределах – от тысячных долей микрона для ядер конденсации до десятков миллиметров для капель дождя. Изменчивость размеров частиц в столь широком диапазоне обусловлена сложным взаимодействием таких физических факторов, как нуклеация, конденсация / испарение, коагуляция и распад облачных капель, и потому ее весьма сложно описать и воспроизвести в модели. Параметризация отдельных физических процессов существенно упрощает описание микрофизики облачных систем, однако существующие в настоящее время схемы параметризации слишком грубы для адекватного описания процессов облако- и осадкообразования, а также их взаимодействия с динамическими процессами. Такое описание можно получить только в рамках многомерных нестационарных моделей, учитывающих как динамические, так и микрофизические процессы.

5.1. Уравнения гидротермодинамики влажной конвекции

Основные уравнения запишем в дивергентной (потокковой) форме. Представим термодинамические величины в виде суммы двух слагаемых.

$$\varphi = \bar{\varphi}(z) + \varphi'(x, y, z, t), \quad \varphi = \rho, \vartheta, q_v, P,$$

где ρ – плотность, ϑ – потенциальная температура, q_v – удельная влажность, P – давление.

Тогда уравнения движения для влажной конвекции можно представить в индексных обозначениях

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{\rho}u_ju_i) = & -\frac{\partial P'}{\partial x_i} - 2\epsilon_{ijk}\bar{\rho}\Omega_ju_k + \\ & + \delta_{iz}\bar{\rho}g \left(\frac{\vartheta'}{\bar{\vartheta}} + \varepsilon q'_v - Q_w - \frac{P'}{k\bar{P}} \right) + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j}. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Здесь ϵ_{ijk} – абсолютно антисимметричный тензор, δ_{ij} – функция Кронекера, Ω_i – вектор угловой скорости вращения Земли, g – ускорение свободного падения, $k = c_p/c_v$ – показатель адиабаты, $\varepsilon = 0.608 = R_d/R_v$, где R_d и R_v – удельные газовые постоянные для сухого воздуха и водяного пара соответственно, Q_w – отношение смеси жидкой воды, τ_{ij} – тензор вязких напряжений Рейнольдса. Вид симметричного тензора напряжений приведен в главе 1.

Уравнение неразрывности имеет вид:

$$\frac{\partial \bar{\rho}u_j}{\partial x_j} = 0. \quad (5.2)$$

Законы сохранения энергии и массы водяного пара задаются в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\vartheta) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{\rho}u_j\vartheta) = \frac{L\vartheta}{c_p\bar{T}}\Phi + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(gK_H \frac{\partial \vartheta}{\partial x_j} \right), \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}q_v) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{\rho}u_jq_v) = -\Phi + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(gK_H \frac{\partial q_v}{\partial x_j} \right), \quad (5.4)$$

где Φ – масса водяного пара, сконденсировавшегося в единичном объеме за единицу времени, T – абсолютная температура, L – удельная теплота конденсации. Отрицательные значения Φ означают, что в данной точке в данный момент испарение преобладает над конденсацией.

5.2. Описание микрофизических процессов в модели влажной конвекции

Для учета микрофизических процессов в облачной системе используются две функции распределения $n_1(x_i, r_n, t)$ для облачных ядер конденсации и $n_2(x_i, m, t)$ для облачных капель, так что $n_1(x_i, r_n, t)dr_n$ дает в точке (x_i) в момент времени t концентрацию ядер конденсации радиусом от r_n до $r_n + dr_n$, а $n_2(x_i, m, t)dm$ – концентрацию облачных капель массой от m до $m + dm$. Зная $n_2(x_i, m, t)$, можно определить удельную водность для жидкой воды в каждой точке пространства:

$$q_L = \frac{1}{\rho_o(z)} \int_{m_0}^{\infty} m n_2(x_i, m, t) dm.$$

Уравнение для облачных ядер конденсации можно записать в виде

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (u_j n_1) = - \left[\frac{\partial n_1}{\partial t} \right]_{nucl} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(K_H \frac{\partial n_1}{\partial x_j} \right), \quad (5.5)$$

где слагаемое $[\partial n_1 / \partial t]_{nucl}$ описывает уменьшение концентрации ядер конденсации из-за активации при пересыщении сверх критического значения.

Уравнение для функции распределения капель описывается с учетом адвективного и турбулентного переноса, а также локального изменения под действием седиментации, конденсации/испарения, распада и коагуляции

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} ((u_j - w_g(m) \delta_{i3}) n_2) = \left[\frac{\partial n_2}{\partial t} \right]_{nucl} +$$

$$+ \left[\frac{\partial n_2}{\partial t} \right]_{cond} + \left[\frac{\partial n_2}{\partial t} \right]_{coag} + \left[\frac{\partial n_2}{\partial t} \right]_{dec} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(K_H \frac{\partial n_2}{\partial x_j} \right). \quad (5.6)$$

где $w_g(m)$ – скорость падения капли массы m .

Рассмотрим по отдельности локальные микрофизические процессы.

Нуклеация

Значение влажности воздуха, при котором облачная капля пребывает в равновесии с окружающим паром, отличается от насыщающей влажности над плоской поверхностью. Это обусловлено, во-первых, кривизной поверхности капли и связанным с этим поверхностным натяжением, а во-вторых, соленостью капли. Вклады этих эффектов противоположны по знаку, и равновесное для данной капли значение влажности определяется формулой Кёлера

$$S = 1 + \frac{2\sigma}{\rho_w R_v T r} - \frac{2\rho_n M_w r_n^3}{\rho_w M_n r^3}. \quad (5.7)$$

Здесь $S = q/q_S(T)$ – относительная влажность, выраженная в долях от насыщающего значения $q_S(T)$; ρ_w, ρ_n, M_w, M_n – плотность и молекулярная масса воды и сухой соли соответственно, σ – поверхностное натяжение воды; r и r_n – радиусы облачной капли и ее солевого ядра соответственно. В наших численных экспериментах будем полагать, что ядра состоят из NaCl.

В естественных условиях формирующейся облачной системы капли, растущие на небольших ядрах, приходят в равновесие с имеющимся пересыщением довольно быстро (за секунды), вырастая при этом до размеров, удовлетворяющих уравнению (5.7). При этом для каждого r_n существует критическое значение

$$r_c(r_n) = \sqrt{\frac{3M_w \rho_n r_n^3 R_v T}{M_n \sigma}}, \quad (5.8)$$

такое что $\frac{dS}{dr}|_{r=r_c} = 0$. Как только относительная влажность превысит критическое значение

$$S_c(r_n) = S(r_c(r_n)) = 1 + \sqrt{\frac{16\sigma^3 M_n}{27\rho_w^2 (R_v T)^3 M_w \rho_n r_n^3}},$$

становится возможным последующий конденсационный рост капля, чей радиус равен либо превышает r_c , вне зависимости от дальнейшего увеличения пересыщения. Таким образом, при $S = S_c(r_n)$ ядра конденсации размера r_n активируются, порождая облачные капли начального радиуса $r_0 = r_c(r_n)$.

Однако наблюдения показывают, что достаточно крупные облачные ядра конденсации активируются в поле водяного пара до вхождения в облако, даже при пересыщении меньше критического. Этот процесс обусловлен иными физическими механизмами, нежели описанная выше гетерогенная нуклеация, и связан с вертикальным движением ядер относительно среды. Для описания конвективной облачности используется параметризация этого процесса, которая заключается в том, что активация ядер, меньших некоторого размера r_n^* , происходит в соответствии с уравнениями (5.7)–(5.8), и радиус образующейся капли r_0 равен r_c . Если же $r_n > r_n^*$, активация происходит уже при нулевом пересыщении ($S = 1$) и параметризуется формулой $r_0 = Kr_n$. Для r_n и K использованы эмпирические выражения

$$r_n^* = 0.09w^{-0.16}, \quad (5.9)$$

$$K = 5.8w^{-0.12}r_n^{-0.214}, \quad (5.10)$$

где вертикальная скорость w в м/с, r_n и r_n^* в микронах. Как видно, r_n^* находится в степенной зависимости от вертикальной скорости, а фактор K нелинейно зависит как от величины вертикальной скорости, так и от радиуса ядра конденсации.

После того как облачные ядра конденсации активируются, их дальнейший рост описывается уравнением роста капли

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D_V E_S F_V}{\rho_w R_v T} \frac{\left(S - \frac{2\sigma}{\rho_w R_v T r} + \frac{2\rho_n M_w r_n^3}{\rho_w M_n r^3}\right)}{(r + r^*) \left(1 + \frac{D_V E_S L^2}{\chi R_v^2 T^3}\right)}, \quad (5.11)$$

где

$$r^* = \frac{D_V}{\alpha \sqrt{\frac{2\pi}{R_v T}} \left(1 + \frac{D_V E_S L^2}{\chi R_v^2 T^3}\right)}, \quad \alpha = 0.036.$$

Здесь D_V – коэффициент диффузии, E_S – давление насыщения. χ – коэффициент теплопроводности воздуха, r^* учитывает влияние газокинетических процессов на коэффициент диффузии для мелких капель, α – коэффициент конденсации. Коэффициент вентиляции F_V определяется следующей формулой:

$$F_V = \begin{cases} 1.0 + 0.108(\text{Re}^{\frac{1}{2}} \text{Sc}^{\frac{1}{3}})^2, & \text{Re} < 2.5, \\ 0.78 + 0.308\text{Re}^{\frac{1}{2}} \text{Sc}^{\frac{1}{3}}, & \text{Re} \geq 2.5, \end{cases}$$

где $\text{Sc} = \nu/D_V$ – число Шмидта, $\text{Re} = 2rw_g(m)/\nu$ – число Рейнольдса, ν – кинематическая вязкость воздуха.

Конденсация и испарение водяных капель

Рост облачных капель в конвективных облаках определяется совместным влиянием различных взаимодействующих факторов. Простые оценки показывают, что при сильных вертикальных движениях и при больших пересыщениях, типичных для глубокой конвекции, облачные капли могут удваиваться в размерах за время от 10 до 50 с. Исключение составляют лишь частицы, растущие на гигантских ядрах. Это означает, что даже на начальной стадии образования облака влияние растворимости дает вклад $\sim 1\%$ в тонком слое вблизи облачной границы. Если принять за границу облака значение водности 0.1 г/м^3 , то соотношение плотности соли к содержанию воды составит $\sim 10^{-6} - 10^{-5}$, что, несомненно, незначительно по сравнению с пересыщением. Поэтому целесообразно учитывать растворенные вещества лишь в течение небольшого промежутка времени после активации ядер конденсации, а в дальнейшем ими можно пренебречь. Численные эксперименты многих авторов показали, что распределение размеров облачных капель во многих случаях не чувствительно к химическому составу и доле растворенного вещества в аэрозольных частицах. Эти результаты подтверждают правомерность выбранного нами подхода. По этой же причине нет необходимости

вводить двумерную функцию распределения облачных капель, где независимыми переменными служили бы масса капли и доля растворенной соли.

Коагуляция и дробление

Коэффициент коагуляции для броуновского движения частиц в диффузионном режиме имеет вид:

$$K_d(r_1, r_2) = 4\pi(D_1 + D_2)(r_1 + r_2), \quad (5.12)$$

где D_i , $i = 1, 2$ – коэффициенты броуновской диффузии в среде для первой и второй частиц соответственно, r_i – радиусы частиц. Эксперименты показывают, что в переходной области размеров частиц ($r \approx \lambda$, где λ – средняя длина свободного пробега молекул среды) скорость коагуляции обычно выше, чем дает выражение (5.12) с классическими коэффициентами диффузии $D = k_B T / 6\pi\eta r$, где η – динамическая вязкость среды. Для лучшего согласования применяется поправка Стокса-Каннингема к коэффициенту диффузии в виде

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \left(1 + \text{Kn} \left(A + B \exp \left(-\frac{b}{\text{Kn}} \right) \right) \right), \quad (5.13)$$

где $A = 1.257$, $B = 0.4$, $b = 1.10$ – эмпирические константы, $\text{Kn} = \lambda/r$ – число Кнудсена. Средняя длина свободного пробега молекул среды определяется выражением:

$$\lambda = \frac{1}{(\sqrt{2}\pi d_m^2 n_m)}, \quad n_m = \frac{\rho N_A}{M_m}.$$

Здесь d_m – диаметр молекулы, n_m – счетная концентрация молекул среды, $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ – число Авогадро, ρ и M_m – плотность и молярная масса среды соответственно. Для воздуха полагаем $d_m = 3.6 \times 10^{-8}$ см, $M_m = 28.95$ г/моль.

Зависимость динамической вязкости газовой среды от температуры задается формулой Сазерленда

$$\eta(T) = \eta(T_0) \sqrt{\frac{T}{T_0} \frac{1 + \frac{C}{T_0}}{1 + \frac{C}{T}}},$$

где C – постоянная Сазерленда. Динамическая вязкость слабо зависит от давления. Для воздуха $C = 111$, $\eta(T_0) = 1.812 \times 10^{-4}$ г/(см с) при $T_0 = 293.15$ К.

С учетом поправки Стокса-Каннингема, коэффициент коагуляции для диффузионного режима K_d имеет вид (5.12).

В свободномолекулярном режиме, когда пробег частиц в среде много больше размеров самих частиц, коэффициент коагуляции определяется выражением

$$K_{fm}(r_1, r_2) = \left[\frac{8\pi k_B T (m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \right]^{\frac{1}{2}} (r_1 + r_2)^2, \quad (5.14)$$

где $m_i = 4/3\rho_w\pi r_i^3$, $i = 1, 2$ – массы частиц. Для сшивки (5.12) и (5.14) используется следующая формула, дающая общее выражение для коэффициентов броуновской коагуляции:

$$K_b(r_1, r_2) = K_d(r_1, r_2) \left[1 + \text{Kn}_{12} \frac{G + \frac{4}{3} \frac{K_d(r_1, r_2)}{K_{fm}(r_1, r_2)}}{1 + \frac{4}{3} \text{Kn}_{12}} \right]^{-1}, \quad (5.15)$$

где $G = 1.0161$, $\text{Kn}_{12} = \lambda_{12}/(r_1 + r_2)$. Здесь относительный пробег частиц λ_{12} определяется выражением:

$$\lambda_{12} = \lambda_1 \sqrt{\frac{m_2}{m_1 + m_2}} + \lambda_2 \sqrt{\frac{m_1}{m_1 + m_2}}, \quad \lambda_i = 3D_i / \left(\frac{8k_B T}{\pi m_i} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где λ_i – эффективные пробеги частиц в среде.

Из расчетов видно, что при $\rho = 1.23 \times 10^{-3}$ г/см³, $T = 293.15$ К, $\lambda = 0.07$ мкм для частиц радиусом меньше 0.01 мкм определяющим процессом является броуновская коагуляция в свободномолекулярном режиме, а для частиц, больших 0.1 мкм – в диффузионном режиме.

Коэффициент градиентной коагуляции K_g вычисляется в предположении, что движущиеся с различными скоростями v_1 и v_2 частицы сливаются, если расстояние между их центрами меньше, чем сумма радиусов частиц. Частота столкновений определяется произведением суммарного поперечника частиц на их относительную скорость (эффектами обтекания пренебрегаем)

$$K_g(r_1, r_2) = \pi(r_1 + r_2)^2 |v_1 - v_2| E(r_1, r_2), \quad (5.16)$$

где $E(r_1, r_2)$ – коэффициент захвата.

Распад облачных капель с течением времени рассчитывается с помощью следующего уравнения:

$$\left[\frac{\partial n_2}{\partial t} \right]_{dec} = -n_2(m)P(m) + \int_m^{\infty} P(m')Q(m', m)f(m')dm',$$

где $P(m)$ определяет вероятность распада в единицу времени облачной капли массы m , $Q(m', m)dm$ – доля капель, образовавшихся при распаде капли массой $m' > m$, попадающих в интервал масс от m до $m + dm$. $P(m)$ вычисляется по формуле:

$$P(m) = 2.94 \times 10^{-7} \exp(34r_m),$$

где r_m – радиус (в мкм) капли массой m .

Выражение для $Q(m', m)$ имеет вид:

$$Q(m', m) = \frac{145.37}{m} \frac{r_m}{r'_m} \exp(-7 \frac{r_m}{r'_m}).$$

5.3. Схема численного решения уравнений в модели конвективного облака

Для решения системы уравнений (5.1)–(5.4) используется метод расщепления по физическим процессам, после чего решается задача микрофизики по следующей схеме:

- 1) рассчитывается перенос примеси по траекториям и турбулентная диффузия;
- 2) определяется пересыщение $S - 1$;
- 3) вычисляется масса сконденсировавшейся (испарившейся) влаги;
- 4) определяется изменение температуры и удельной влажности из-за конденсации и испарения;
- 5) в конце динамического шага $t_{n+1} = t_n + \Delta t$ определяются новые значения функций n_1 и n_2 ;
- 6) решаются уравнения коагуляции и седиментации;
- 7) производится согласование метеополей.

Глава 6

Численная модель глобального переноса паров серной кислоты и образования сульфатных частиц

Образование и удаление аэрозольных частиц описываются несколькими сложными процессами, включающими нуклеацию, конденсацию, коагуляцию, химическую трансформацию в газовой и жидкой фазах, гидротермодинамические процессы, а также межфазные обмены, сухое и мокрое осаждение. Химический состав частиц существенно изменяется в зависимости от размера, что имеет принципиальное значение для физики аэрозолей и химии атмосферы.

Как известно, увеличение размеров аэрозольных частиц происходит в процессах коагуляции и превращений газ-частица, а изменение спектра размеров частиц происходит под влиянием этих двух механизмов.

В большинстве трехмерных моделей динамики аэрозолей предполагается, что существует мгновенное равновесие в системе газ-аэрозоль. Однако в определенных условиях равновесие устанавли-

ливается довольно медленно по отношению к временному масштабу протекания других процессов. Поэтому необходимо построить соответствующие численные модели с использованием неравновесной функции распределения. При этом одним из важных требований к моделям является соблюдение законов сохранения массы и числа частиц.

Для моделирования процессов образования аэрозолей исключительное значение имеют получающиеся после фотохимической трансформации вещества. Пересыщение паров этих веществ приводит к образованию первичных кластеров, которые являются основой для образования аэрозолей. Затем они могут взаимодействовать с ядрами фоновой атмосферы и объединяться с каплями воды определенных размеров с последующей коагуляцией этих частиц. В этой главе излагается глобальная численная модель переноса и трансформации паров серной кислоты в тропосфере северного полушария.

Приведем постановку задачи глобального переноса многокомпонентных газовых примесей и аэрозолей в тропосфере северного полушария. Модель рассматривается применительно к сферической Земле в системе координат (λ, ψ, z) , где λ – долгота, ψ – дополнение широты до $\pi/2$, z – высота от подстилающей поверхности.

Основные уравнения для скорости изменения концентрации газовых примесей и аэрозолей запишем в следующем виде :

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{u}{a \sin \psi} \frac{\partial C_i}{\partial \lambda} + \frac{v}{a} \frac{\partial C_i}{\partial \psi} + w \frac{\partial C_i}{\partial z} = \\
 & = F - P_{nucl} - P_{cond} + P_{phot} + \frac{\partial}{\partial z} \nu \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{1}{a^2 \sin^2 \psi} \frac{\partial}{\partial \lambda} \mu \frac{\partial C_i}{\partial \lambda} + \\
 & \quad + \frac{1}{a^2 \sin \psi} \frac{\partial}{\partial \psi} \mu \sin \psi \frac{\partial C_i}{\partial \psi}. \tag{6.1} \\
 & \frac{\partial \varphi_k}{\partial t} + \frac{u}{a \sin \psi} \frac{\partial \varphi_k}{\partial \lambda} + \frac{v}{a} \frac{\partial \varphi_k}{\partial \psi} + (w - w_g) \frac{\partial \varphi_k}{\partial z} = \\
 & = F_{aer} + P_{cond} + P_{coag} + P_{nucl} + \frac{\partial}{\partial z} \nu \frac{\partial \varphi_k}{\partial z} + \frac{1}{a^2 \sin^2 \psi} \frac{\partial}{\partial \lambda} \mu \frac{\partial \varphi_k}{\partial \lambda} +
 \end{aligned}$$

$$\frac{1}{a^2 \sin \psi} \frac{\partial}{\partial \psi} \mu \sin \psi \frac{\partial \varphi_k}{\partial \psi}. \quad (6.2)$$

Здесь $C_i, (i = \overline{1, N_g})$, $\varphi_k, (k = \overline{1, N_a})$ – концентрации газовых примесей и аэрозолей соответственно; N_g и N_a – число газовых компонент и число аэрозольных фракций соответственно; (u, v, w) – компоненты вектора скорости ветра в направлении λ , ψ , z соответственно; w_g – скорость гравитационного оседания; a – средний радиус Земли; μ, ν коэффициенты турбулентного обмена в горизонтальном и вертикальном направлениях соответственно; F_{gas} и F_{aer} – источники газовых примесей и аэрозолей; P_{nucl} , P_{cond} , P_{coag} , P_{phot} – операторы, описывающие процессы нуклеации, конденсации, коагуляции и фотохимической трансформации соответственно. Вид этих операторов будет приведен ниже.

Уравнения (6.1) и (6.2) рассматриваются в области $D_t = G \times \times [(0, T)]$, где $G = S \times [0, H]$; $S = \{(\lambda, \psi): 0 \leq \lambda \leq 2\pi, 0 \leq \psi \leq \pi/2\}$, H – верхняя граница расчетной области. Задаются периодические граничные условия:

$$\begin{aligned} \varphi(0, \psi, z, t) &= \varphi(2\pi, \psi, z, t), \quad \varphi(\lambda, -\psi, z, t) = \varphi(\lambda + \pi, \psi, z, t), \\ \varphi(\lambda, \pi + \psi, z, t) &= \varphi(\lambda + \pi, \pi - \psi, z, t) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \psi} = 0 \quad \text{при} \quad \psi = \pi/2. \end{aligned}$$

Для определения коэффициентов горизонтального турбулентного обмена используется метод, предложенный Смагоринским. Метеорологические характеристики в пограничном слое рассчитываются с помощью параметризации планетарного пограничного слоя атмосферы.

Сформулируем краевые условия задач (6.1) и (6.2) на первом расчетном уровне (на верхней границе приземного слоя атмосферы) $z = h$.

6.1. Потоки газовых примесей и аэрозолей в приземном слое атмосферы

Для задания краевого условия на высоте $z = h$ используется уравнение для описания сопротивления примесей с поверхно-

стью Земли как совокупность следующих трех членов: аэродинамическое сопротивление r_a , квазиламинарное сопротивление пограничного слоя r_b , обусловленное процессами молекулярной диффузии вблизи поверхности Земли и поверхностное сопротивление r_c , связанное с процессами на поверхности осаждения. Выражение для r_c будет приведено ниже.

Итак, потоки примесей в приземном слое атмосферы представим в виде

$$\nu \frac{\partial \varphi}{\partial z} = \frac{1}{r_a + r_b + r_c} (\varphi - \varphi_s), \quad \text{где} \quad r_b = \frac{2}{\kappa u_*} \left(\frac{\text{Sc}}{\text{Pr}} \right)^{2/3}, \quad (6.3)$$

$\text{Sc} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ – число Шмидта; $\text{Pr} = 0.71$ – число Прандтля.

Воспользуемся теорией Монина-Обухова и эмпирическими функциями Бузингера, конкретный вид которых приведен в главе 1. Предполагается, что примеси (как и потоки тепла и количества движения) можно принять постоянными по высоте. Тогда для $z \leq h$ имеют место соотношения

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = \frac{\varphi_*}{z} \eta_\varphi(\zeta), \quad (6.4)$$

$$\varphi - \varphi_0 = \varphi_* \int_{\zeta_0}^{\zeta} \frac{\eta_\varphi(\zeta)}{\zeta} d\zeta = \varphi_* f_\varphi(\zeta, \zeta_0), \quad (6.5)$$

$$\nu_\varphi(\zeta) = \frac{u_* \kappa z}{\eta_\varphi(\zeta)}, \quad u_* = \frac{\kappa |\vec{u}_h|}{f_u(\zeta_h, \zeta_0)} \equiv c_u |\vec{u}|_h, \quad c_u = \frac{\kappa}{f_u(\zeta_h, \zeta_0)} \quad (6.6)$$

где φ_* – масштаб изменения концентрации; η_φ, f_φ – непрерывные универсальные функции; $\zeta = z/L$ – безразмерная высота, характеризующая устойчивость атмосферы; индексы 0 и h относятся к уровням $z = z_0$ и $z = h$ соответственно; L – масштаб длины; z_0 – параметр шероховатости; κ – постоянная Кармана; ν_φ – коэффициент вертикального турбулентного обмена; u_* – динамическая скорость. Здесь η_φ и f_φ – соответствующие универсальные функции для температуры. При $z = h$ уравнения (6.4)-(6.6) дают

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{\eta_\varphi(\zeta, \zeta_0)}{f_\varphi(\zeta_h, \zeta_0)} \quad (6.7)$$

$$h \frac{\partial \varphi}{\partial z} = \frac{\eta_{\varphi}(\zeta_h)}{f_{\varphi}(\zeta_h, \zeta_0)} \quad (6.8)$$

Умножая (6.8) на $(\nu_{\varphi})_h$, получим

$$\nu_{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial z} = c_u c_{\vartheta} (\varphi_h - \varphi_0) |\vec{u}| \quad \text{при } z = h, \quad (6.9)$$

что вместе с уравнением (6.8) можно рассматривать как граничное условие для $z \geq h$. Аэродинамическое сопротивление вычисляется по формуле

$$r_a = \frac{1}{c_u c_{\vartheta} |\vec{u}|}.$$

Коэффициент поверхностного сопротивления (r_c) над сушей определяется из модели переноса примесей в почве, использующей одновременно потоки на разделе атмосфера-почва.

6.2. Влажное осаждение

Удаление паров серной кислоты из атмосферы осадками характеризуется отношением вымывания W_{sc} . Молекулы газа, войдя в каплю, растворяются так быстро, что этот процесс можно считать мгновенным, учитывая пространственно-временные масштабы изучаемой задачи. Поскольку константа Генри K_H обратно пропорциональна отношению вымывания, равновесное разделение на газофазную ($\varphi_{a,g}$) и жидкофазную ($\varphi_{a,w}$) составляющие концентрации паров серной кислоты имеет вид

$$\varphi_{a,g} = K_H \varphi_{a,w} \quad (6.10)$$

Изменения во времени концентрации паров серной кислоты представим в следующем виде:

$$\frac{\partial \varphi_{a,g}}{\partial t} = \frac{R_i W_{sc} (\varphi_{a,g} - \varphi_u)}{\Delta z_a}, \quad (6.11)$$

где R_i – интенсивность дождя; φ_u – концентрация на уровне, расположенном непосредственно выше, которая принимается кон-

стантой за один шаг по времени. При этих предположениях уравнение (6.11) решается аналитически:

$$\varphi_{a,g} = \varphi_u (1 - e^{-\alpha t}) + \varphi_{a,g}^0 e^{-\alpha t} \quad (6.12)$$

где $\alpha = RW_{sc}/\Delta z_a$; $\varphi_{a,g}^0$ – концентрация при $t = t_0$. Поэтому поток влажного осаждения имеет вид

$$F_i = R_i \varphi_{a,w} \quad (6.13)$$

Напомним основные кинетические механизмы, вызывающие трансформацию газовых примесей и аэрозолей в атмосфере (см. гл. 2–4):

- 1) атмосферные химические процессы;
- 2) сухое и влажное осаждение примесей;
- 3) кинетические процессы нуклеации, конденсации/испарения и коагуляции.

Рассматриваются фотохимические превращения веществ азотосернистого и углеродного циклов в тропосфере северного полушария. Источниками газовых примесей являются глобальные значения эмиссий, заданных на поверхности Земли для SO_2 , NO_x и CH_4 .

6.3. Численный алгоритм

Как и в главе 5, для построения вычислительного алгоритма модели воспользуемся методом расщепления по физическим процессам. На каждом шаге по времени получится схема, состоящая из пяти этапов:

- 1) перенос примеси по траекториям;
- 2) турбулентная диффузия;
- 3) фотохимическая трансформация;
- 4) кинетические процессы нуклеации, конденсации и испарения;
- 5) процессы коагуляции.

Численные алгоритмы микрофизических процессов изложены в предыдущих главах.

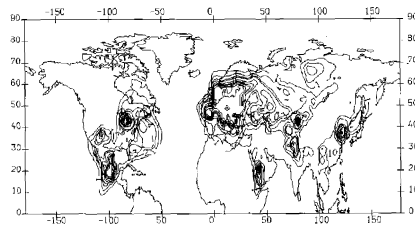


Рис. 6.1.

Для решения уравнения адвективного переноса используется численная схема, конечно-разностная аппроксимация которой имеет второй порядок точности по пространственным переменным и времени и обладает свойствами монотонности и консервативности. Уравнение турбулентной диффузии решается по методу покомпонентного расщепления.

Данная модель позволяет провести численные эксперименты для расчета распространения двуокиси серы и образующихся паров серной кислоты, а также конденсации этих паров на естественных атмосферных частицах. При этом определяются концентрации серы, паров серной кислоты и функция распределения кислотосодержащих частиц по размерам в каждой точке трехмерной сеточной области, охватывающей территорию северного полушария.

На рис. 6.1 изображены изолинии фракции атмосферного аэрозоля радиусом 0.11 мкм, на высоте 1460 м от поверхности через

10 суток модельного счета, для января. Максимальное значение концентраций – 1100 частиц/см³.

На разных континентах смена типа циркуляций и развитие кинетических процессов трансформации приводят к существенному изменению характеристик распределения максимальной концентрации кислотных аэрозольных частиц. Выпадение осадков в промежутке времени, к которому относятся результаты расчета, приводит к вымыванию кислотосодержащих частиц и повышенной кислотности дождевой воды.

Следует отметить, что учет кинетических процессов трансформации при моделировании распространения газовых примесей и аэрозолей в атмосфере позволяет выделить локальные области повышенного присутствия кислотосодержащих аэрозольных частиц и конденсационные следы в атмосфере.

Глава 7

Численное моделирование переноса стойких органических веществ в северном полушарии

Рассмотрим численную модель глобального переноса стойких органических веществ (СОВ) в северном полушарии. В модели учитываются ряд физических механизмов, ответственных за эволюцию этих веществ в атмосфере с учетом их деградации, а также процессы их миграции в почве и водной среде.

Стойкие органические вещества имеют антропогенное происхождение (продукты химической промышленности, сгорания топлива, транспорта, сельского хозяйства и пр.) и могут накапливаться и находиться в атмосфере достаточно долгое время. Эти вещества обладают способностью переноситься на дальние расстояния благодаря низкой летучести, высокой устойчивости и биоаккумуляции.

В окружающем воздухе СОВ находятся в основном в газовом состоянии и подвергаются сухому и влажному осаждению, а также деградации в атмосфере. В атмосфере они могут держаться достаточно долгое время, а в почве и воде проходят через различного рода трансформации и под действием бактерий

превращаются в менее токсичные вещества.

Приведем постановку задачи для моделирования переноса СОВ в северном полушарии с учетом их взаимодействия с подстилающей поверхностью, включая сушу и воду.

7.1. Постановка задачи

Модель рассматривается применительно к сферической Земле в системе координат (λ, ψ, z) , где λ – долгота, ψ – дополнение до широты, z – высота от подстилающей поверхности.

Основное уравнение переноса СОВ в северном полушарии запишем в виде

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{u}{a \sin \psi} \frac{\partial \varphi}{\partial \lambda} + \frac{v}{a} \frac{\partial \varphi}{\partial \psi} + w \frac{\partial \varphi}{\partial z} = \\ & = F - P_1 \varphi - P_2 \varphi + \frac{\partial}{\partial z} \nu \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{1}{a^2 \sin^2 \psi} \frac{\partial}{\partial \lambda} \mu \frac{\partial \varphi}{\partial \lambda} + \\ & + \frac{1}{a^2 \sin \psi} \frac{\partial}{\partial \psi} \mu \sin \psi \frac{\partial \varphi}{\partial \psi}. \end{aligned} \quad (7.1)$$

Здесь $\varphi = \varphi(\lambda, \psi, z, t)$ – концентрация примеси; (u, v, w) – компоненты вектора скорости ветра в направлении λ, ψ, z , соответственно; μ, ν – коэффициенты турбулентного обмена в горизонтальном и вертикальном направлениях соответственно; F – функция размещения и мощности источников выбросов; P_1 описывает величину осаждения примеси из атмосферы; P_2 – деградацию примеси в атмосфере; a – средний радиус Земли.

Уравнение (7.1) рассматривается в области $D_t = G \times [(0, T)]$, где $G = S \times [0, H]$; $S = \{(\lambda, \psi): 0 \leq \lambda \leq 2\pi, 0 \leq \psi \leq \pi/2\}$, H – верхняя граница расчетной области.

Сформулируем краевое условие задачи (7.1) на уровне высоты приземного слоя атмосферы $z = \delta(\lambda, \psi) + h$

$$\begin{aligned} \varphi(0, \psi, z, t) &= \varphi(2\pi, \psi, z, t), \\ \varphi(\lambda, -\psi, z, t) &= \varphi(\lambda + \pi, \psi, z, t), \\ \varphi(\lambda, \pi + \psi, z, t) &= \varphi(\lambda + \pi, \pi - \psi, z, t), \end{aligned} \quad (7.2)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \psi} = 0 \quad \text{for} \quad \psi = \pi/2.$$

7.2. Поток СОВ в приземном слое атмосферы, в почве и воде

Сухое осаждение является одним из важных процессов, описывающих распределение атмосферных примесей и в частности СОВ в системе "атмосфера–почва–море". Газовый поток СОВ у поверхности определяется так же, как в главе 6.

В почве полный поток СОВ определяется как

$$J_T = V_E \varphi_T - D_E \frac{\partial \varphi_T}{\partial z}, \quad (7.3)$$

где V_E – скорость растворения; D_E – эффективный коэффициент диффузии газ-жидкость; φ_T – суммарная концентрация СОВ во всех фазах. Почва считается горизонтально однородной, и поэтому горизонтальный перенос в почве не учитывается. Тогда уравнение, описывающее динамику по времени концентрации СОВ в почве имеет вид

$$\frac{\partial \varphi_T}{\partial t} = -\frac{\partial J_T}{\partial z} + S_s(z). \quad (7.4)$$

При определении F_g начальное значение r_c принимается равным 400 с/м.

Предполагается, что на границе раздела воздух-вода СОВ находятся в состоянии равновесия. Если субстанция подчиняется закону Генри, то

$$\varphi_{zoc} = K_H \varphi_{w,i}. \quad (7.5)$$

Предполагая, что

$$F_w = F_g, \quad (7.6)$$

где F_w – поток СОВ в воде, $\varphi_{w,i}$ – концентрация СОВ на интерфейсе воздух-вода, φ_{zoc} – концентрация СОВ в атмосфере ближе к поверхности, и сделав некоторые преобразования для F_w , изменение φ_w можно представить в виде

$$\frac{\partial \varphi_w}{\partial t} = -\frac{\partial J_T}{\partial z} + S_w(z), \quad (7.7)$$

где S_w описывает сумму источников и стоков воды (S_s – это то же самое для почвы); J_T – суммарный поток в воде. Нужно отметить, что в предварительных численных экспериментах этот блок не учитывался.

Алгоритм удаления СОВ из атмосферы осадками идентичен методу, изложенному в главе 6.

7.3. Деградация а атмосфере

Поскольку наша цель в основном сосредоточена на изучении долгосрочной изменчивости СОВ в атмосфере, то их химические и биологические механизмы здесь не учитываются. Трансформации СОВ в атмосфере описываются с помощью эффективного коэффициента деградации k_d в кинетическом уравнении

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -k_d \varphi. \quad (7.8)$$

Здесь рассматривается простая форма k_d , хотя для детерминистического описания деградации должны быть учтены более сложные взаимоотношения.

7.4. Обмен между почвой и атмосферой

В почве СОВ существуют в основном в трех состояниях: вода (в растворенном виде) (φ_L), газ (φ_g), и адсорбированное состояние (φ_s). Кристаллическое состояние не учитывается.

Концентрацию СОВ можно представить в виде

$$\varphi_T = \rho_S \varphi_S + \vartheta \varphi_L + (\Phi - \vartheta) \varphi_g, \quad (7.9)$$

где ρ_S – объемная плотность почвы; ϑ – объемная влажность почвы; Φ – пористость почвы.

Концентрации φ_S , φ_L и φ_g относятся к взаимосвязанным величинам соответственно массы раствора почвы, скелета и пространства свободного пара. Используя закон Генри, φ_g и φ_s можно представить так:

$$\varphi_g = K_H \varphi_L, \quad (7.10)$$

где K_H – безразмерный коэффициент Генри.

Адсорбированная и растворенная фазы взаимосвязаны следующим образом:

$$\varphi_S = k_d \varphi_L \quad (7.11)$$

где k_d – наклон изотермы адсорбции.

Используя (7.9)-(7.11), получаем

$$\varphi_T = R_L \varphi_L = R_S \varphi_S = R_g \varphi_g, \quad (7.12)$$

где

$$R_L = \rho_s k_d + \vartheta + (\Phi - \Theta) K_H,$$

$$R_S = \rho_s + \frac{\vartheta}{k_d} + \frac{(\Phi - \Theta) K_H}{k_d},$$

$$R_g = \frac{\rho_s k_d}{K_H} + \frac{\vartheta}{K_H} + (\Phi - \Theta)$$

– коэффициенты различных состояний СОВ.

Коэффициент Генри определяется таким образом:

$$K_H = K_{H0} e^{b_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}, \quad (7.13)$$

где $K_{H0} = K_H(T_0)$; b_1 – эмпирическая константа.

Адсорбция СОВ в почве зависит от свойств почвы, и в частности от содержания органики в ней. Для ее учета вводится в рассмотрение коэффициент распределения углерода (K_{oc}):

$$k_d = f_{oc} K_{oc}, \quad (7.14)$$

где f_{oc} – доля органики в почве.

Для проведения численных экспериментов необходимы данные о содержании органики в северном полушарии, которые имеются в глобальной базе данных о 27 типах почв земного шара с разрешением $1^\circ \times 1^\circ$, а также в карте содержания органики в Европе.

7.5. Миграция СОВ в почве

Как известно, перенос стойких органических веществ в почве обусловлен молекулярными процессами с временем перемешивания более длительным в почве, чем в атмосфере. Предполагая стационарность и однородность по глубине характеристик почв, газовый поток СОВ можно представить в виде

$$I_g = -\xi_g(a)D_g \frac{\partial \varphi_g}{\partial z}, \quad (7.15)$$

где $a = \Phi - \Theta$; D_g – коэффициент двойной диффузии на высоте z ; $\xi_g(a) = a^{1/3}/\Phi^2$.

Подобным образом поток в водной фазе (I_{Ld}) можно записать как

$$I_{Ld} = -\xi_L(\theta)D_L \frac{\partial \varphi_L}{\partial z}. \quad (7.16)$$

Используя (7.15)-(7.16) и эффективный коэффициент диффузии, поток СОВ представим таким образом:

$$I_g + I_{Ld} = -\left(\frac{\xi_g D_g}{R_g} + \frac{\xi_L D_L}{R_L}\right) \frac{\partial \varphi_T}{\partial z} = -D_E \frac{\partial \varphi_T}{\partial z}, \quad (7.17)$$

где D_E – эффективный коэффициент диффузии для системы газ-вода.

Конвективный поток имеет следующий вид:

$$I_w \varphi_L = V_E \varphi_T, \quad (7.18)$$

где $V_E = I_w/R_L$ – скорость растворения.

Теперь полный поток (I_T) в почве будет

$$I_T = V_E \varphi_T - D_E \frac{\partial \varphi_T}{\partial z}. \quad (7.19)$$

Используя (7.15)-(7.19), уравнение для миграции СОВ в почве запишем в виде

$$\frac{\partial \varphi_T}{\partial t} = -\frac{\partial I_T}{\partial z} + S_s(z), \quad (7.20)$$

где $S_s(z)$ описывает источники и стоки на уровне z , учитывающие деградацию в почве.

Поток СОВ на разделе атмосфера-почве представляется

$$I_{T,S} = D_E \frac{\varphi_T - \varphi_L}{0.5\Delta z_L} + V_E(p\varphi_T + q\varphi_L), \quad (7.21)$$

где $\Delta z_L = 0.0005$ м; p и q – весовые коэффициенты ($p+q = 1$), позволяющие сохранять нужный уровень концентрации в верхнем слое почвы. Эти константы являются, по существу, монотонами монотонности для решения с первым порядком аппроксимации. Конвективный член в (7.21), очевидно, должен быть решен с помощью монотонной и консервативной схемы более высокого порядка.

7.6. Газофазный обмен между атмосферой и морем

Предполагается, что состояние равновесия между концентрациями СОВ в атмосфере (φ_{zoc}) и море (φ_w) сохраняется на их разделе. Согласно закону Генри

$$\varphi_{zoc} = K_H \varphi_w \quad (7.22)$$

Потоки в приземном слое атмосферы и интегральном слое воды считаются постоянными:

$$F_w = F_{g,a}. \quad (7.23)$$

Здесь F_w – поток СОВ в воде; его можно представить в виде

$$F_w = D_L \frac{\varphi_{w,k} - \varphi_w}{\Delta z_{wm}} = \frac{\varphi_{w,k} - \varphi_w}{r_w}, \quad (7.24)$$

где $\Delta z_{wm} = 0.00004$ м; r_w – сопротивление контрпереноса в молекулярном слое.

Как и в случае для почвы, уравнение для описания изменчивости СОВ имеет такую форму:

$$\frac{\partial \varphi_w}{\partial t} = -\frac{\partial I_T}{\partial z} + S_w(z), \quad (7.25)$$

где $S_w(z)$ описывает деградацию в воде. При этом предполагается, что $S_w(z)=0$.

Формулы для поверхностного сопротивления r_c над сушей и поверхностью воды таковы:

$$r_c = \frac{1}{R_g \left(\frac{2D_E}{\Delta z_1} + pV_E \right)} \quad \text{над сушей;} \quad (7.26)$$

$$r_c = K_H r_w \quad \text{над морем.} \quad (7.27)$$

Изложенная выше модель позволяет вычислить основные характеристики переноса и трансформации СОВ, выбрасываемых в атмосферу источниками, расположенными в северном полушарии. Метеорологическая информация взята из базы данных Европейского центра по среднесрочным прогнозам (ECMWF), а данные по выбросам линдана – из европейских источников. Общее количество выбросов 2690 тонн за год распределено по месяцам в процентном отношении следующим образом: январь – 0, февраль – 10, март – 15, апрель, май, июнь – 25; июль–декабрь – 0 % (т.е. было предположено, что в последующих месяцах выбросов не было).

Результаты численных расчетов показали, что в период с февраля по июнь СОВ (на примере линдана, представляющего собой γ -изомер гексахлорогексана) могут переноситься достаточно далеко по горизонтали, достигая пределов территории Сибири, а по вертикали доходить до верхней тропосферы, благодаря турбулентному перемешиванию и конвективным процессам. Максимальные концентрации в этот период локализуются в атмосферном пограничном слое Европейского региона. Когда выбросов линдана нет (в нашем примере в июле–декабре), линдан успевает распространяться почти по всему северному полушарию, а его концентрации в тропосфере оказываются даже выше, чем в атмосферном пограничном слое. Это связано с тем, что из-за мокрого осаждения линдан частично вымывается из нижней тропосферы, в то время как в средней тропосфере он подвергается небольшим изменениям из-за активного турбулентного перемешивания и отсутствия осадков. В верхних слоях атмосферы главной составляющей переноса является адвекция.

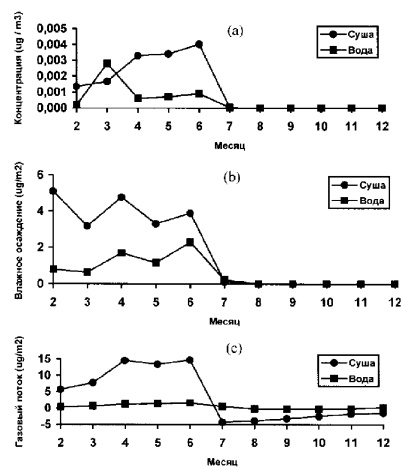


Рис. 7.1.

Начиная с октября концентрация линдана в нижних слоях атмосферы увеличивается, хотя и снижается по высоте из-за реэmissions от почвы. По мере того как эти реэmissions становятся значительными, максимальные концентрации наблюдаются на небольших территориях.

На рис. 7.1 представлены результаты расчетов среднемесячных концентраций СОВ (на примере линдана) на высоте 50 м, чистого газового потока и влажного осаждения на сушу и водную поверхность области ЕМЕР. Из рис. 7.1а видно, что среднемесячные концентрации линдана на суше и над морем существенно отличаются: на суше максимум достигается в июне (0.004 мкг м^{-3}), а над морем – в марте (0.001 мкг м^{-3}). Начиная с июля концентрации линдана становятся незначительными.

На рис. 7.1b дано распределение потоков влажного осаждения над сушей и над морем по месяцам. Как и следовало ожидать, влажное осаждение увеличивается в период с февраля по июнь, что обусловлено увеличивающимися уровнями концентрации линдана. В последующие месяцы, когда эmissions от наземных источников отсутствуют, но осадки есть, влажное осаждение сильно снижается и достигает своего минимального значения. Это объясняется тем, что в этот период количество линдана в атмосфере мало.

Иная ситуация с сухим осаждением, которое в основном подвержено влиянию механизмов турбулентности в пограничном слое. В июле чистый газовый поток меняет знак (т.е. концентрация линдана в почве больше, чем в атмосфере). Благодаря реэmissions суммарный газовый поток постепенно увеличивается, имея все еще отрицательные значения (рис. 7.1c). При отсутствии выбросов, когда реэmission максимальна в июле-августе, ее вклад в концентрацию линдана в атмосфере незначителен. Это можно объяснить тем, что содержание линдана в атмосфере выше, чем значения реэmissions от почвы. В дальнейшем, когда содержание линдана в атмосфере снижается, роль реэmissions возрастает. В средней атмосфере он трансформируется меньше, чем в пограничном слое; в нижнем 2-километровом слое его содержание снижается благодаря влажной конвекции.

Глава 8

Сопряженные уравнения переноса примесей

Для оценки областей влияния удаленных источников загрязнений на экологическое состояние отдельных регионов Земли используются уравнения переноса примесей в атмосфере с учетом турбулентного обмена и взаимодействия примесей с подстилающей поверхностью. Мы будем осуществлять моделирование глобального распространения примесей в атмосфере, с помощью которого можно получить оценку общего количества загрязнения подстилающей поверхности.

Расчеты по модели переноса примесей обычно проводятся на длительные сроки. С целью повышения достоверности результатов расчетов информация о поле скорости ветра и других метеоэлементов используется на основе фактического материала наблюдений. Модель рассматривается применительно к сферической Земле в системе координат (λ, ψ, z) , где λ – долгота; ψ – дополнение до широты; z – высота, отсчитываемая от подстилающей поверхности.

Основное уравнение переноса примесей на сфере запишем в следующем виде:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{u}{a \sin \psi} \frac{\partial \varphi}{\partial \lambda} + \frac{v}{a} \frac{\partial \varphi}{\partial \psi} + (w - w_g) \frac{\partial \varphi}{\partial z}$$

$$-\frac{\partial}{\partial z}\nu\frac{\partial\varphi}{\partial z}-\frac{1}{a^2\sin^2\psi}\frac{\partial}{\partial\lambda}\mu\frac{\partial\varphi}{\partial\lambda}-\frac{1}{a^2\sin\psi}\frac{\partial}{\partial\psi}\mu\sin\psi\frac{\partial\varphi}{\partial\psi}=F, \quad (8.1)$$

или в операторной форме

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t}+A\varphi=F.$$

Здесь $\varphi = \varphi(\lambda, \psi, z, t)$ – концентрация примесей; u, v, w – компоненты скорости ветра в направлении координат λ, ψ, z соответственно, w_g – скорость гравитационного оседания; μ, ν – коэффициенты турбулентного обмена в горизонтальном и вертикальном направлениях; $F = F(\lambda, \psi, z)$ – функция размещения и мощности источников; a – средний радиус Земли. Мощности источников и их распределения задаются как функции от пространственных координат.

Задача рассматривается в области $D_t = G \times [0, T]$, где

$$G = S \times [b, H]; \quad S = \{0 \leq \lambda \leq 2\pi, \quad 0 \leq \psi \leq \pi\}.$$

Здесь $b = b(\lambda, \psi)$ – функция, описывающая рельеф подстилающей поверхности, H – верхняя граница расчетной области.

Краевое условие задачи (8.1) на уровне высоты приземного слоя атмосферы $z = b + h$ формулируются так же, как в главе 7.

Область определения решения заменим на $G = S \times [b + h, H]$, имея в виду, что приземный слой, как было указано выше, может быть исключен из рассмотрения, используя соответствующую параметризацию для задания граничного условия. Концентрации примеси на уровне шероховатости (φ_0) определим из уравнения баланса примеси на подстилающей поверхности

$$-\left(\nu\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)_0 + (\beta_i - w_g)\varphi_0 = \sum_{k=1}^K Q_{0k}\delta(x - x_k)\delta(y - y_k), \quad (8.2)$$

где K – число всех наземных источников с координатами (x_k, y_k) ; Q_{0k} – мощность каждого источника, т.е. количество примеси, поступающей в единицу времени на единичную площадь подстилающей поверхности; β_i ($i = 1, 2$) – коэффициенты, характеризующие взаимодействие примеси с подстилающей поверхностью (β_1

$= 0.01$ м/с соответствует суше, а $\beta_2 = 1$ м/с – водной поверхности).

Для удобства уравнение (8.2) записано в декартовых координатах x, y , поскольку они обычным образом связаны с координатами λ, ψ . С учетом граничного условия уравнение (8.2) примет вид

$$\varphi_0 = \frac{\sum_{k=1}^K Q_{0k} \delta(x - x_k) \delta(y - y_k) + c_u c_\varphi |u_{b+h}| \varphi_{b+h}}{\beta_i - w_g + c_u c_\varphi |u_{b+h}|}, \quad (8.3)$$

где

$$|u_{b+h}| = |u|_{z=b+h}, \quad \varphi_{b+h} = \varphi|_{z=b+h}.$$

На верхней границе атмосферы при $z = H$ рассмотрим следующее краевое условие задачи (8.1):

$$\nu \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \quad \text{при} \quad z = H. \quad (8.4)$$

Начальное условие выберем в виде

$$\varphi = \bar{\varphi} \quad \text{при} \quad t = 0, \quad (8.5)$$

где $\bar{\varphi} = \bar{\varphi}(\lambda, \psi, z)$ – "фоновая" концентрация примеси.

В дальнейшем ради простоты будем считать, что $\bar{\varphi} = 0$. На "боковых" границах задаются условия периодичности всех функций по горизонтальным координатам:

$$\begin{aligned} \varphi(0, \psi, z, t) &= \varphi(2\pi, \psi, z, t), \\ \varphi(\lambda, -\psi, z, t) &= \varphi(\lambda + \pi, \psi, z, t), \\ \varphi(\lambda, \pi + \psi, z, t) &= \varphi(\lambda + \pi, \pi - \psi, z, t). \end{aligned} \quad (8.6)$$

На основе сделанных предположений будем считать, что решение задачи переноса примеси в форме (8.1), (8.6) – функция $\bar{\varphi}$ непрерывна в $G \times [0, T]$ и является дифференцируемой функцией по t . Кроме того, пусть для каждого t функция φ принадлежит множеству функций $D(A)$ из вещественного гильбертова

пространства $L_2(G)$, непрерывных и дифференцируемых в G и таких, что они подчиняются условию $A\varphi \in L_2(\Omega)$.

При этом каждая функция из $D(A)$ удовлетворяет однородным граничным условиям (8.4), (8.6). Относительно вектора скорости \mathbf{u} сделаем предположение, что компоненты этого вектора непрерывны и дифференцируемы, причем ради простоты предположим что $\operatorname{div} \mathbf{u} = 0$. Такое предположение естественно, поскольку наиболее значимой является субстанция, распространяющаяся в слое 1-3 км. В общем случае вместо этого условия следует принять $\operatorname{div} \rho \mathbf{u} = 0$.

Поскольку в глобальных атмосферных моделях пространственное разрешение по вертикали оказывается недостаточным для восстановления полей с нужной точностью в нижних слоях атмосферы, метеорологические характеристики пограничного слоя можно рассчитывать с помощью параметризаций планетарного пограничного слоя атмосферы. Для глобального переноса особый интерес представляют примеси с малыми скоростями гравитационного оседания, которые значительное время находятся во взвешенном состоянии и переносятся вместе с воздушными массами. В этом случае для примесей применимы положения теории турбулентности, используемые в моделях общей циркуляции для описания турбулентного обмена температуры и влажности. В частности, для определения коэффициента горизонтального турбулентного обмена используется следующая модель:

$$\mu = k_1^2 \Delta S |D_N|,$$

где

$$D_N = (D_T^2 + D_S^2)^{1/2}, \quad (8.7)$$

$$D_T = \frac{1}{a \sin \psi} \frac{\partial u}{\partial \lambda} - \frac{\partial v}{2 \partial \psi}, \quad (8.8)$$

$$D_S = \frac{1}{a \sin \psi} \frac{\partial v}{\partial \lambda} + \frac{\partial u}{2 \partial \psi}, \quad (8.9)$$

ΔS – площадь элементарной ячейки сеточной области, k_1 – безразмерный параметр.

Вычислительные алгоритмы, используемые для решения этой задачи, основаны на методе расщепления. При этом на каждом интервале Δt приходим к численной схеме, описывающей дифференциальный оператор переноса примеси по траекториям, и к схеме, аппроксимирующей турбулентную диффузию. На первом этапе используется явная монотонная схема, обладающая свойством консервативности и имеющая второй порядок аппроксимации по пространственным переменным и по времени. На втором этапе используется схема с неявной аппроксимацией.

Перейдем к рассмотрению функционалов от решения φ следующего вида:

$$J = \int_0^T dt \int_G p \varphi dG, \quad (8.10)$$

где $p = p(\lambda, \psi, z, t)$ – заданная функция из $L_2(G \times [0, T])$. Если, например,

$$p = \begin{cases} p_0, & (\lambda, \psi, z) \in \omega \\ 0, & (\lambda, \psi, z) \in G \setminus \omega \end{cases} \quad p_0 > 0, \quad \omega \subset G, \quad (8.11)$$

то функционал J представляет собой суммарную концентрацию примеси в выделенной подобласти ω области G , взвешенную с весом p_0 . Ради простоты будем считать $p = \text{const}$ в ω . Область ω соответствует зоне, где производится оценка загрязнения. В зависимости от задания области мы можем получить различные интегральные характеристики поля загрязнения примесей. Итак, задача сводится к оценке функционалов вида (8.10), определенных на множестве функций состояния, удовлетворяющих исходной задаче (8.1), (8.4)–(8.6). Оценка функционалов требует знания поля функции φ , включая фактическую информацию об источниках примесей, действующих в области $G \times [0, T]$, и о начальном состоянии загрязнения атмосферы области G в фиксированный момент времени $t = 0$.

8.1. Применение сопряженных функций в задачах окружающей среды

Для оценки функционала J целесообразно реализовать подход, основанный на использовании сопряженных задач. С его помощью можно оценить степень потенциальной опасности загрязнения атмосферы в области ω от всех источников, расположенных в области $G \times [0, T]$, при заданных сценариях метеорологического режима атмосферы. Теперь построим сопряженную задачу, соответствующую задаче (8.1), (8.4)–(8.6). Она будет иметь вид

$$-\frac{\partial \varphi^*}{\partial t} - \frac{u}{a \sin \psi} \frac{\partial \varphi^*}{\partial \lambda} - \frac{v}{a} \frac{\partial \varphi^*}{\partial \psi} - (w - w_g) \frac{\partial \varphi^*}{\partial z} - \left(\frac{\partial}{\partial z} \nu \frac{\partial \varphi^*}{\partial z} \frac{1}{a^2 \sin^2 \psi} \frac{\partial}{\partial \lambda} \mu \frac{\partial \varphi^*}{\partial \lambda} + \frac{1}{a^2 \sin \psi} \frac{\partial}{\partial \psi} \mu \sin \psi \frac{\partial \varphi^*}{\partial \psi} \right) = p, \quad (8.12)$$

$$\varphi^* = 0 \quad \text{при} \quad t = T,$$

$$\nu \frac{\partial \varphi^*}{\partial z} = \alpha \varphi^* \quad \text{при} \quad z = 0,$$

$$\nu \frac{\partial \varphi^*}{\partial z} = 0 \quad \text{при} \quad z = H, \quad (8.13)$$

$$\varphi^*(0, \psi, z, t) = \varphi^*(2\pi, \psi, z, t),$$

$$\varphi^*(\lambda, -\psi, z, t) = \varphi^*(\lambda + \pi, \psi, z, t),$$

$$\varphi^*(\lambda, \pi + \psi, z, t) = \varphi^*(\lambda + \pi, \pi - \psi, z, t),$$

где p – функция, определяющая функционал (8.10).

Будем предполагать, что решение $\varphi^*(\lambda, \psi, z, t)$ задачи (8.12)–(8.13) непрерывно в $G \times [0, T]$ и является дифференцируемой по t функцией. Кроме того, пусть для каждого t функция $\varphi^*(\lambda, \psi, z, t)$ принадлежит множеству функций $D(A^*) = D(A)$ из L_2 . Относительно других функций и параметров задачи используется предположение, что они достаточно гладкие, так что существует единственное решение задачи (8.12)–(8.13). Как следует из общей теории, задача (8.12)–(8.13) корректна при решении от $t = T$ к $t = 0$. Поэтому в качестве "начального" условия в (8.13) выбран $\varphi^* = 0$ при $t = T$.

Для обеспечения устойчивости вычислительного алгоритма схема его реализации получается транспонированной по пространству, времени и этапам расщепления относительно схем реализации дискретных аналогов основной задачи (8.1), (8.4)–(8.6).

Проведем некоторые преобразования. Умножим уравнение (8.1) на φ^* скалярно в $L_2(G)$, а уравнение (8.12) на φ , результаты вычтем один из другого и проинтегрируем по t на отрезке $[0, T]$. Интегрированием по частям с учетом граничных условий из полученного соотношения обычным образом приходим к другому представлению для того же функционала J :

$$J = \int_0^T dt \int_G F \varphi^* dG + \int_0^T dt \int_0^{2\pi} d\lambda \int_0^\pi \alpha \varphi_0 \varphi^* \Big|_{z=b} d\psi. \quad (8.14)$$

Имея в виду, что при большом T функция φ^* становится малой, во многих случаях вторым членом в формуле (8.14) можно пренебречь. В результате формулу (8.14) приближенно можно записать в виде

$$J = \int_0^T dt \int_G F \varphi^* dG.$$

Таким образом, общее количество примеси в области можно получить, используя решение φ^* сопряженной задачи (8.12)–(8.13).

Поясним физический смысл функции φ^* . Она является весовой функцией, определяющей вклад каждого источника загрязнения F и начального состояния функции $\varphi = \varphi_0$ в величину загрязнения атмосферы в выделенной подобласти ω . Таким образом, она характеризует степень опасности загрязнения атмосферы в области ω от источника, который может находиться в любой точке области D_t , т.е. вклад источника в функционале равен произведению мощности выброса на значение функции φ^* при каждом t в той области, где размещен источник. По значениям функции φ^* можно районировать область D_t , выделяя опасные зоны по отношению к загрязнению атмосферы в области ω . Конструктивно это районирование определяется с помощью

функции φ^* , нормированной ради простоты на свое максимальное значение.

Рассмотрим функционалы загрязнения для отдельных регионов в виде

$$J_i = \int_0^T dt \int_G p_i \varphi dG = \int_0^T dt \int_G f \varphi_i^* dG,$$

где p_i – весовые функции, вообще говоря, различные для разных регионов. Функцию p_i ($i = \overline{1, 4}$) определим следующим образом:

$$p_i(\lambda, \psi, z, t) = \begin{cases} \frac{1}{\Delta z \text{mes}(\omega_i)}, & \text{если } (\lambda, \psi, z) \in \omega_i, \\ 0, & \text{если } (i = \overline{1, 4}), \end{cases}$$

где $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$ соответствуют различным регионам, а $\text{mes}(\omega_i)$ – площадь ω_i ($i = \overline{1, 4}$).

Функционалы J целесообразно оценивать, используя решение сопряженной задачи (8.12)–(8.13). На рисунках функция влияния φ^* изображена изолиниями с номерами с 1-го по 9-й. Ниже проиллюстрированы результаты численных экспериментов для Арктического региона (ω_1) – области, расположенной в интервале $77.5^\circ \leq \psi \leq 90^\circ$ северной широты.

На рис. 8.1 представлены двумерные разрезы функции чувствительности φ^* в плоскости (λ, ψ) для интервалов времени 60 дней, характеризующей относительный вклад в суммарную концентрацию над выделенным регионом от всех наземных источников в нижнем полуторакилометровом слое атмосферы. Видно, что наибольшее влияние на Арктическую зону оказывают источники, расположенные в Канаде, Сибири, а также в северной части США.

На основе анализа функции φ^* можно сделать заключение, что максимальные значения φ^* , как правило, достигаются в выделенном регионе, размеры которого огромны. Это естественно, поскольку вклад ближних источников всегда больше, а степень опасности загрязнения уменьшается по мере удаления их от рассматриваемых регионов. Поскольку в расчетах функционалов участвует произведение функции чувствительности на мощность

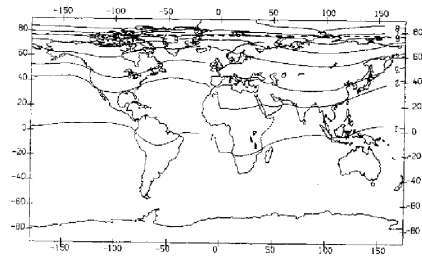


Рис. 8.1.

источника, то может случиться, что источники с низкой степенью опасности дадут большой вклад в суммарный функционал загрязнения региона. Это связано с тем, что может иметь место большой выброс от предприятия. Размеры и конфигурация областей зависят от текущего состояния атмосферы.

Итак, анализ результатов экспериментов показывает, что пространственно-временная структура решений сопряженных задач дает информацию о том, какие зоны могут оказать то или иное влияние на загрязнение конкретного выбранного региона ω . Если в качестве исследуемых выбрать регионы отдельных государств, то на основе расчета сопряженных функций и функционалов можно оценить трансграничный перенос загрязнения области ω всеми другими регионами планеты.

8.2. Задачи оптимизации и регулирования мощности источников

В настоящее время во многих промышленных регионах мира особенно остро стоит проблема загрязнения атмосферы, почвы, водоемов и др. Экономика таких стран терпит значительный ущерб от наличия вредных примесей в окружающей среде. С другой стороны, такие страны не могут полностью отказаться от предприятий, по вине которых в большой степени и происходят эти загрязнения. Таким образом, возникает проблема нахождения оптимума между полным закрытием "грязных" предприятий и бесконтрольным загрязнением окружающей среды. Для решения такого класса задач используется совместная модель гидротермодинамики мезомасштабных атмосферных процессов, переноса и диффузии газовых примесей и модели оптимизации по регулированию мощности источников с использованием аппарата линейного и нелинейного программирования.

В данной задаче главным объектом исследования является функционал от поля концентрации – интеграл от концентрации по заданному объему и по заданному промежутку времени, а не само поле концентрации. В общем случае задача, в которой изучается влияние входных параметров на подобный функционал, может потребовать многократного решения задачи переноса и диффузии примеси. Избежать этой проблемы позволяет аппарат сопряженных уравнений. Так, например, в задаче оптимального расположения предприятий решение сопряженного уравнения переноса и диффузии примеси вместо прямого дает зависимость искомого функционала от расположения источника примеси в явном виде в результате однократного решения. Рассматриваемая нами задача также позволяет ограничиться однократным решением уравнений переноса и диффузии примесей. Задача оптимизации может быть сформулирована по-разному. Чаще всего она состоит в минимизации функционала от поля концентрации с учетом внешних ограничений. Такими ограничениями могут быть, например, ограничения на предельно допустимые нормы загрязнения, технологические ограничения, не позволяю-

щие предприятиям неограниченно снижать мощность выбросов, ограничения, налагаемые экономическими факторами, и др.

Рассмотрим решение таких задач с помощью математического аппарата линейного программирования. Регулирующий орган управляет вредными выбросами N предприятий, минимизируя ущерб в неких охраняемых областях, ограничивая ущерб в остальной области неким допустимым максимумом и позволяя этому ущербу быть выше допустимого минимума.

Ущерб в области считается зависимым от суммарного количества вредных примесей, выпавших в данной области за данный промежуток времени. Если ущерб считался линейно зависящим от такой суммарной концентрации, задача линейного программирования приводила к решению, при котором в оптимуме одно из предприятий обязательно должно было быть закрыто.

Модель управления мощностью источников

Рассмотрим совместную модель гидротермодинамики мезомасштабных атмосферных процессов, переноса и диффузии газовых примесей и модели оптимизации по регулированию мощности источников с использованием аппарата линейного и нелинейного программирования. На фоне атмосферных движений происходит перенос загрязняющих веществ в атмосфере, описываемый уравнением

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\partial u_i \varphi}{\partial x_i} - \frac{\partial \overline{u_i' \varphi'}}{\partial x_i} = Q_i. \quad (8.15)$$

Задача линейного программирования

Рассмотрим оптимизационную задачу управления мощностью выбросов загрязняющих примесей по заданным критериям и ограничениям экологического и экономического характера. Для конкретности в качестве критерия оптимальности выберем условие минимизации величины ущерба, наносимого загрязнениями территории региона (на примере озера Байкал и окружающей его территории).

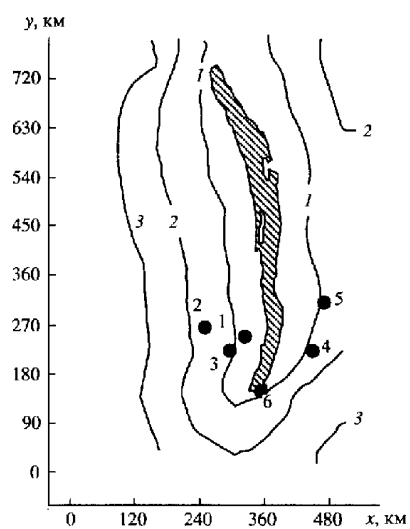


Рис. 8.2.

Пусть в области D_t находится n источников примесей с концентрациями $\varphi_i (i = \overline{1, n})$ с мощностью выбросов $Q_i (i = \overline{1, n})$. В этой же области имеется зона экологического контроля, которую обозначим через G и условно назовем "экологически значимой зоной". Рассмотрим следующие функционалы:

$$\alpha_i^c = \int_{t_0}^{t_1} dt \int_G p_i \varphi_i(\mathbf{x}, t) dG, \quad \alpha_i = \int_{t_0}^{t_1} dt \int_D p_i \varphi_i(\mathbf{x}, t) dD, \quad (8.16)$$

характеризующие суммарную концентрацию примесей в зоне G и во всей области D , где φ_i – концентрация примесей, полученная из решения задачи (8.15) с источником единичной мощности, расположенным в точке \mathbf{x}_i , p_i – весовая функция. Составляющие ущерба, наносимого источником с номером i в экологически значимой зоне и во всей области, представим в виде

$$\alpha_i^c = \alpha_i^c f_1(\varphi), \quad \alpha_i = \alpha_i f_2(\varphi), \quad (8.17)$$

где $f_1(\varphi)$ и $f_2(\varphi)$ являются заданными функциями от суммарной концентрации. Следовательно, общий ущерб можно представить в виде:

$$Y^c = \sum_{i=1}^n \alpha_i^c Q_i (1 - e_i) - \text{в экологически значимой зоне } G, \quad (8.18)$$

$$Y_0 = \sum_{i=1}^n \alpha_i Q_i (1 - e_i) - \text{во всей области } D, \quad (8.19)$$

где $e_i (i = \overline{1, n})$ – коэффициенты относительного снижения мощности источников. Задача оптимизации заключается в нахождении вектора $\mathbf{e} = e_i$, доставляющего минимум функционалу

$$Y^c = \sum_{i=1}^n \alpha_i^c Q_i (1 - e_i) \rightarrow \min_{e_i} \quad (8.20)$$

при ограничениях

$$0 \leq e_i \leq 1, \quad (8.21)$$

$$k_1 Y_0 \leq \sum_{i=1}^n \alpha_i Q_i (1 - e_i) \leq k_2 Y_0, \quad (8.22)$$

где k_1, k_2 – коэффициенты, характеризующие необходимое сокращение ущерба.

После нахождения коэффициентов e_i допустимые мощности источников \overline{Q}_i вычисляется по формуле $\overline{Q}_i = Q_i(1 - e_i)$. Основными критериями для управления являются условия минимизации ущерба в зоне G и ограничения ущерба в области D , т.е. по всей территории региона. Начальные мощности всех источников нормированы на мощность источника с номером 1. На рис. 8.2 дана синтезированная схема области повышенной опасности загрязнения атмосферы над оз. Байкал от источников выброса SO_2 , расположенных в окружающем его регионе. Эта схема построена по результатам сценарных расчетов формирования мезоклимата для четырех преобладающих направлений фоновых потоков (СЗ, ЮВ, СВ, ЮЗ) и функций чувствительности, вычисленных с использованием сопряженных уравнений для модели переноса примесей. По существу, поле изолиний синтезированной функции чувствительности содержит информацию о районировании территории региона по степени влияния расположенных в нем источников на качество атмосферы в охраняемой зоне G . В данном случае она представляет собой акваторию оз. Байкал и приподнятый слой воздуха над ней высотой 150 м. Высота выбрана произвольно, ее можно заменить любой другой высотой, поскольку расчеты ведутся начиная со слоя шероховатости, в приземном слое и выше, до высоты 2100 м. В данном случае мы предполагали, что примеси, расположенные в 150-метровом слое атмосферы, являются потенциальными загрязнителями биосферы и акватории оз. Байкал. На рис. 8.2 выделены также 6 агрегированных источников. Значения функции чувствительности даны в относительных единицах. Если источники расположены в области, ограниченной изолинией 1, то 10-100% объема их выбросов могут попасть в охраняемую зону, от источников, расположенных в полосе между изолиниями 1 и 2, – от 1 до 10%, а в полосе между линиями 2 и 3 – от 0.1 до 1%.

Представим теперь результаты решения оптимизационных за-

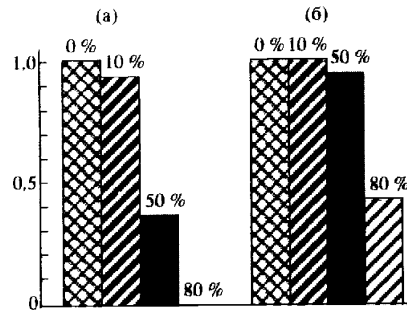


Рис. 8.3.

дач по управлению мощностью источников. Для каждого из направлений оценивался ущерб от загрязнения, а по модели (8.16)–(8.22) находились оптимальные значения мощности источников. Оценивалась также осредненная величина ущерба по всем сценариям.

На рис. 8.3 представлены диаграммы значений коэффициентов регулирования источников $g_i = (1 - e_i)$, $i = 1, 6$, полученные в результате решения задачи минимизации ущерба в области G при условиях снижения ущерба в области D на 10, 50, 80% соответственно. Для рассматриваемых ситуаций загрязнения оказались наиболее чувствительными к интенсивности источников 1 и 6. Шестой источник, расположенный ближе всего к области G , требуется убрать совсем. Первый источник необходимо регулировать при всех ситуациях, а для 80% сокращения ущерба – отключить. Причина заключается в том, что его мощность су-

щественно больше мощностей остальных источников. Наименее опасны источники 2 и 3, их вклад в загрязнение области G незначителен. Вклад источника 3, хотя он и расположен недалеко от области G , мал, поскольку мощность его сравнительно низкая.

Заметим, что в задачах, связанных с оценками экологической безопасности, допустимые антропогенные нагрузки необходимо рассчитывать при ограничениях на концентрации загрязняющих примесей, обеспечивающих соответствующее качество природной среды в каждой точке области D_t . В этом случае система ограничений (8.21) и (8.22) дополняется совокупностью ограничений локального и интегрального характера, задаваемых непосредственно для концентраций загрязняющих веществ от всех источников, включая продукты трансформации. Следует отметить, что при решении задач управления не учитывалась степень токсичности примесей. С учетом токсичности и локальных ограничений на качество атмосферы в регионе оценки допустимых антропогенных нагрузок могут быть другими.

Задача нелинейного программирования

Рассмотрим случай, когда зависимость ущерба от суммарной концентрации является квадратичной. Задача оптимизации здесь приводит к решению, при котором в оптимуме выпуск предприятий остается ненулевым. Во многих случаях зависимость ущерба от суммарной концентрации вредных веществ является функцией выпуклой вниз.

Как известно, реальный ущерб редко имеет линейную зависимость от суммарной концентрации вредных веществ, выпавших за длительный период времени. Как правило, эта зависимость имеет более сложный вид, где вторая производная по суммарной концентрации больше нуля.

Покажем на простых примерах, почему может оказаться, что ущерб нелинейно зависит от концентрации загрязнителей. Пусть над лесом площадью S одновременно в виде осадков выпало Q вредных веществ. При этом пусть из-за этих осадков вымирает доля αQ леса. Ущербом естественно будет называть затраты на восстановление утраченного леса. Пусть, например, эти затра-

ты пропорциональны времени необходимому на восстановление. Найдем это время в предположении, что лес растет в геометрической прогрессии с фактором $\delta = 1 + \beta$, из условия

$$S = S(1 - \alpha Q)(1 + \beta)^t, \quad t = \frac{1}{1 - \alpha Q} \ln(1 + \beta).$$

Так, например, если в результате загрязнения было поражено 20% леса ($\alpha Q = 0.2$), а лес растет со скоростью $\delta = 1.1$, то время, требуемое для восстановления, будет 2.34 года, если поражено 50%, то время восстановления будет уже 7.27 лет. Следует заметить, что характер поражения растительности также имеет зависимость более сложную, чем αQ , а именно выпуклую вниз, следовательно, следует ожидать еще более выпуклый вид зависимости ущерба от концентрации вредных веществ. Статистические данные также подтверждают подобный вид функции ущерба. Так, была построена регрессия, устанавливающая корреляционную зависимость между эксплуатационными издержками необходимых для содержания основных фондов жилищного хозяйства на 1 тыс. человек населения и уровнем загрязнения пылью и сернистым ангидритом на основе данных четырех городов и 14 районов СССР с 1969 по 1973 г. Дело в том, что загрязнения воздуха значительно укорачивают срок службы частей и элементов зданий и сооружений: металлических кровель, транспортных средств, кабельных, контактных сетей и сетей освещения, металлических мостов и т.д. Полученная зависимость имеет вид

$$\ln y = 7.62 + 0.87 \ln x_1 + 1.27 \ln x_2,$$

где y – эксплуатационные издержки на 1000 чел., x_1 – загрязнение пылью, x_2 – загрязнение сернистым ангидритом. Видно, что издержки зависят от загрязнения ангидритом как степенная функция со степенью 1.27, то есть зависимость опять имеет вид функции, выпуклой вниз.

Для удобства дальнейшего изложения будем считать функцию ущерба квадратично зависящей от суммарной концентрации, выпавшей за период времени. Действительно, любую функцию, выпуклую вниз, можно аппроксимировать квадратичной

функцией с положительным коэффициентом при квадратичном члене. Итак, функция ущерба в охраняемой зоне D будет иметь вид

$$\sum_{i=1}^n (\alpha_i Q_i)^2.$$

Ущерб же в остальной области G будет равен

$$\sum_{i=1}^n (\beta_i Q_i)^2.$$

Заметим, что из-за весовой функции $p(x, y)$, содержащейся в коэффициентах β_i , коэффициенты β_i^2 при Q_i^2 в функции ущерба области G в десятки и сотни раз превосходят коэффициенты α_i^2 . Поэтому аппроксимируем квадратичную функцию ущерба в области G линейной функцией методом наименьших квадратов. Таким образом, вместо набора коэффициентов β_i получим набор соответствующих им коэффициентов $\overline{\beta}_i$. Задачу минимизации ущерба (8.16)–(8.22) теперь можно переписать в виде

$$\sum_{i=1}^n (\alpha_i Q_i)^2 \rightarrow \min_{Q_i} \quad (8.23)$$

при условиях

$$0 < Q_i < \overline{Q}_i, \quad (8.24)$$

$$kY_0 \leq \sum_{i=1}^n \overline{\beta}_i Q_i \leq Y_0. \quad (8.25)$$

Задачи такого вида называют задачами квадратичного программирования, и для их решения существует множество методов и программ. Здесь используется программа для решения задач квадратичного программирования, основанная на методе Вульфа. Суть этого метода заключается в том, что для исходной задачи нелинейного программирования вида

$$Q(x) = p^T \mathbf{x} + \mathbf{x}^T \mathbf{C} \mathbf{x} \rightarrow \min \quad (8.26)$$

при условии, что

$$\mathbf{A} \mathbf{x} \leq \mathbf{b},$$

$$\mathbf{x} \geq \mathbf{0},$$

строится задача линейного программирования, решение которой совпадает с решением задачи (8.20). Для этого вводится новый вектор переменных \mathbf{u} размерности k , где k – количество ограничений матрицы A . Далее получаемая задача линейного программирования выглядит следующим образом:

$$I_n \mathbf{x} + I_k \mathbf{u} \rightarrow \min \quad (8.27)$$

при условии, что

$$2C\mathbf{x} + \mathbf{A}^T \mathbf{u} > \mathbf{p},$$

$$A\mathbf{x} \leq \mathbf{b},$$

$$\mathbf{x} \geq \mathbf{0},$$

где I_n и I_k – квадратные единичные матрицы порядка n и k соответственно. Полученная задача линейного программирования решается обычным симплекс-методом.

Таким образом, если предположить, что экономический ущерб квадратично зависит от суммарного объема атмосферных загрязнителей, представляется возможным поставить и решить задачу оптимизации по регулированию мощности источников выброса. Задача оптимизации ущерба имеет ненулевые решения, то есть достижение оптимума задачи (8.23)–(8.25) не требует полного закрытия предприятий ($Q = 0$), а предполагает регулирование выброса в пределах $Q = (0, \overline{Q}_i)$.

Литература

- [1] Андерсон Д., Таннечилл Дж., Плетчер Р. *Вычислительная гидромеханика и теплообмен*. В 2-х т. – Т. 2 – М.: Мир, 1990.
- [2] Волощук В.М. *Кинетическая теория коагуляции*. – Л.: Гидрометеиздат, 1984.
- [3] Гилл А. *Динамика атмосферы и океана*. Т. 1 – М.: Мир, 1986.
- [4] Голубев А.И., Пискунов В.Н., Повышев В.М. Моделирование кинетики объемной конденсации // Вопросы атомной науки и техники. Серия Теоретическая и прикладная физика. 1991. Вып. 2.
- [5] Лиоу К.Н. *Основы радиационных процессов в атмосфере*. – Л.: Гидрометеиздат, 1984.
- [6] Марчук Г.И. *Математическое моделирование в проблеме окружающей среды*. – М.: Наука, 1982.
- [7] Марчук Г.И., Алоян А.Е. Глобальный перенос примеси в атмосфере // Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. 1995. Т. 31, N 5.
- [8] Пененко В.В., Алоян А.Е. *Модели и методы для задач охраны окружающей среды*. – Новосибирск: Наука, 1985.
- [9] Пурмаль А.П. *А, Б, В ... химической кинетики* / Курс лекций. – М.: МФТИ, 2001.

-
- [10] Фукс Н.А. *Успехи механики аэрозолей*. – М.: АН СССР, 1961.
- [11] Aloyan A.E., Marchuk G.I., Egorov V.D., Piskunov V.N. Aerosol formation mathematical modelling with consideration for condensation kinetics // Russian Journal of Numerical Analysis and Mathematical Modelling. 1992. V. 7, N 7, P. 457–471.
- [12] Aloyan A.E., Lushnikov A.A., Makarenko S.V., Marchuk G.I., Zagaynov V.A. Mathematical modelling of the atmospheric aerosol transfer with coagulation taken into account // Russian Journal of Numerical Analysis and Mathematical Modelling. 1993. V. 8, N 1, P. 17–30.
- [13] Aloyan A.E. Mathematical modelling of the interaction of gas species and aerosols in atmospheric dispersive systems // Russian Journal of Numerical Analysis and Mathematical Modelling. 2000. V. 15, N 1–4, P. 211–224.
- [14] Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments, and Applications*. – Cambridge: Academic Press, 1999.
- [15] Jacobson M.Z. *Fundamentals of Atmospheric Modeling*. – Cambridge: Academic Press, 1999.
- [16] Kulmala M., Laaksonen A., Pirjola M. Parameterization for sulfuric acid/water nucleation rates. // J. Geophys. Res. 1998. V. 103, D7. P. 88301–88307.
- [17] Seinfeld J.H., Pandis S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics*. – New York: John Wiley, 1998.
- [18] Ware G.W. *The Pesticide Book*. – Fresno: Thomson Publications, 1994.

Научное издание

Алоян Арташ Еремович

Динамика и кинетика газовых примесей
и аэрозолей в атмосфере

Курс лекций

Лицензия ИД 03991 от 12.02.2001 г.
Институт вычислительной математики
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Губкина, д. 8

Оригинал-макет изготовлен в ИВМ РАН
Компьютерная верстка В.О. Арутюняна, П.И. Лузана

Подписано в печать 18.12.2002 г., формат 60×90 1/16.
Печать офсетная. Бумага газетная. Печ.л. 13,0.
Тираж 225 экз. Заказ

Отпечатано согласно представленному оригинал-макету
в ФГУП "Производственно-издательский комбинат ВИНТИ"
140010 г. Люберцы Московской обл., Октябрьский просп., 403.
Тел. 554-21-86