

03

Влияние нерастворимых органических кислот и заряда на конденсацию пара на аэрозольных частицах

© С.И. Кошоридзе

Институт прикладной механики РАН, Москва, Россия
E-mail. koshoridze-semen@yandex.ru

Поступило в Редакцию 1 июня 2026 г.
В окончательной редакции 29 июня 2026 г.
Принято к публикации 29 июня 2026 г.

Проведен теоретический анализ влияния заряда и нерастворимых органических кислот на активацию аэрозольной частицы путем адсорбции воды. Традиционная модель Кёлера дополнена теорией многослойной адсорбции Френкеля–Халси–Хилла, также рассмотрено влияние пленки поверхностно-активных веществ на поверхностное натяжение воды и впервые учтен заряд частицы. Показано, что с ростом заряда и количества нерастворимых кислот уменьшается критическое перенасыщение и растет вероятность образования дождевых капель.

Ключевые слова: аэрозольная частица, многослойная адсорбция, перенасыщение, поверхностно-активные вещества.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.19.63600.20795

Известно, что аэрозольные частицы обладают свойством конденсировать на своей поверхности водяной пар, образуя облака и туманы, частично или полностью растворяясь в воде. Они оказывают охлаждающее воздействие на климат Земли как непосредственно, рассеивая поступающую солнечную радиацию, так и косвенно, выступая в качестве ядер конденсации, влияя на альбедо облаков [1]. Главной нерешенной проблемой на данный момент является отсутствие понимания (как на качественном, так и на количественном уровне) влияния органических поверхностно-активных веществ (ПАВ), содержащихся в аэрозольных частицах, на физико-химические процессы при образовании облаков, в частности на зависимость поверхностного натяжения и активности аэрозольных капель от их размеров [2,3]. Кроме того, почти не изучена роль заряда аэрозольных частиц при образовании облаков. Теоретическому изучению данных проблем посвящена настоящая работа.

Амфифильные органические вещества, практически не смешивающиеся с водой (например, длинноцепные жирные кислоты), образуют на поверхности воды так называемые ленгмюровские пленки (однослойная адсорбция). В работе [4] на основе адсорбционного уравнения Гиббса показано, что пленка нерастворимых ПАВ уменьшает поверхностное натяжение воды на величину

$$\Pi = \frac{k_B T}{\omega_w} \ln \left(1 + \frac{\omega_w}{\Omega_s - \omega_s} \right). \quad (1)$$

При выводе (1) предполагалось, что пленка достаточно разбавленная; следовательно, можно пренебречь коэффициентом активности воды в ней. Здесь k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, Ω_s — площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ,

ω_w и ω_s — так называемые площади молекул воды и ПАВ соответственно.

Пусть на гигроскопической аэрозольной частице с сухим радиусом R_d конденсируется водяной пар. В результате радиус мокрой аэрозольной частицы увеличивается до R (радиуса капли). Если p — давление насыщенного пара над каплей, содержащей растворенные в воде компоненты аэрозоля, p_0 — давление насыщенного пара над плоской поверхностью чистой воды, то перенасыщение, определяемое как

$$S = \frac{p - p_0}{p_0} \ll 1, \quad (2)$$

равно [5]:

$$S = -A\theta^{-B} + \frac{2\gamma v_w}{k_B T R} - \frac{\varepsilon_o k R_d^3}{R^3 - \varepsilon R_d^3}. \quad (3)$$

Графики зависимости перенасыщения S от радиуса капли R обычно называются кривыми Кёлера. Здесь первое слагаемое справа учитывает многослойную адсорбцию согласно теории Френкеля–Халси–Хилла (Frenkel–Halsey–Hill, FHH) (см. далее), в обычной модели Кёлера оно отсутствует [1,3], второе слагаемое определяет увеличение перенасыщения S с уменьшением радиуса капли R (эффект Кельвина), а третий член описывает уменьшение давления насыщенного пара над раствором по сравнению со случаем чистого растворителя (эффект Рауля). Здесь

$$k = \frac{\rho_o M_w}{M_o \rho_w} \quad (4)$$

— так называемый параметр гигроскопичности для легкорастворимого органического компонента [6], ρ_w и M_w — массовая плотность и молярная масса воды,

ρ_o и M_o — то же для растворимого органического компонента. В (3) $v_w = \frac{M_w}{N_A \rho_w}$ — объем, приходящийся на одну молекулу воды в капле, A и B — параметры адсорбционного потенциала многослойной изотермы адсорбции в теории ФНН (краткое и ясное изложение данной теории и ссылки на оригинальные работы можно найти, например, в монографии [7]). Параметр A характеризует взаимодействие между поверхностью твердой частицы и первым слоем адсорбата: чем выше значение A , тем больше количество адсорбированной воды. Параметр B описывает взаимодействие между поверхностью и последующими слоями адсорбата (воды). Меньшие значения B характеризуют более сильное притяжение на больших расстояниях от поверхности адсорбента (аэрозольной частицы) [8]. Адсорбция наиболее чувствительна к значению параметра B (данное утверждение подтверждают наши расчеты, см. далее).

$$\theta = \frac{R - \varepsilon^{1/3} R_d}{d_w} \quad (5)$$

— количество адсорбированных монослоев воды, d_w — толщина одного монослоя.

$$\gamma = \gamma_w - \Pi \quad (6)$$

— поверхностное натяжение капли с учетом поправки (1), γ_w — поверхностное натяжение чистой воды. Далее для определенности в качестве аэрозольной частицы будем рассматривать черный углерод. Эти частицы могут содержать в небольшом количестве легко-растворимые органические компоненты с параметром гигроскопичности k и объемной долей ε_o , а также нерастворимые длинноцепные жирные кислоты ПАВ (для определенности рассматривается стеариновая кислота, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) с объемной долей ε_s . Общая доля органических примесей в сухой аэрозольной частице равна

$$\varepsilon = \varepsilon_o + \varepsilon_s. \quad (7)$$

После активации (покрытия водой) аэрозольной частицы эти вещества растворяются в воде. Растворимый компонент оказывается в объеме воды, а нерастворимый — на ее внешней поверхности на границе с воздухом.

Количество молекул нерастворимого ПАВ находится из условия

$$N_s = \frac{\varepsilon_s \frac{4}{3} \pi R_d^3 \rho_s N_A}{M_s}. \quad (8)$$

Здесь ρ_s и M_s — плотность и молярная масса стеариновой кислоты. Для оценки количества полностью растворимых в аэрозольной капле молекул ПАВ N_o используем выражение

$$N_o = \frac{\varepsilon_o \frac{4}{3} \pi R_d^3 \rho_o N_A}{M_o} = \frac{\varepsilon_o \frac{4}{3} \pi R_d^3 N_A k \rho_w}{M_w}.$$

Для мольной концентрации ПАВ в растворе капли тогда получаем

$$c_0 = \frac{N_o}{\frac{4}{3} \pi (R^3 - R_d^3) N_A}.$$

Если подставить типичные значения: $R_d = 105$ nm, $R = 200$ nm, $\varepsilon_o = 0.05$, $k = 0.09$, получаем $c_0 = 42$ mol/m³ = 0.042 М. Для сравнения неорганическая соль — хлорид натрия (NaCl) — при комнатной температуре имеет растворимость в воде 6.1 М, а слаборастворимая органическая натриевая соль лауриновой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$ имеет растворимость $0.275 \cdot 10^{-3}$ М.

Для мольной концентрации ПАВ в растворе капли тогда получаем

$$c_0 = \frac{N_o}{\frac{4}{3} \pi (R^3 - R_d^3) N_A}.$$

С помощью (8) находим фигурирующую в (1) величину Ω_s — площадь, приходящуюся на одну молекулу ПАВ:

$$\Omega_s = \frac{4\pi R^2}{N_s}. \quad (9)$$

На рис. 1 представлены зависимости поверхностного натяжения капли γ при наличии на ее поверхности пленки нерастворимого ПАВ — стеариновой кислоты — от радиуса R . Расчет проводился по формулам (1), (6), (8), (9). При фиксированной объемной доле стеариновой кислоты ε_s рост размера аэрозольной частицы R_d способствует понижению поверхностного

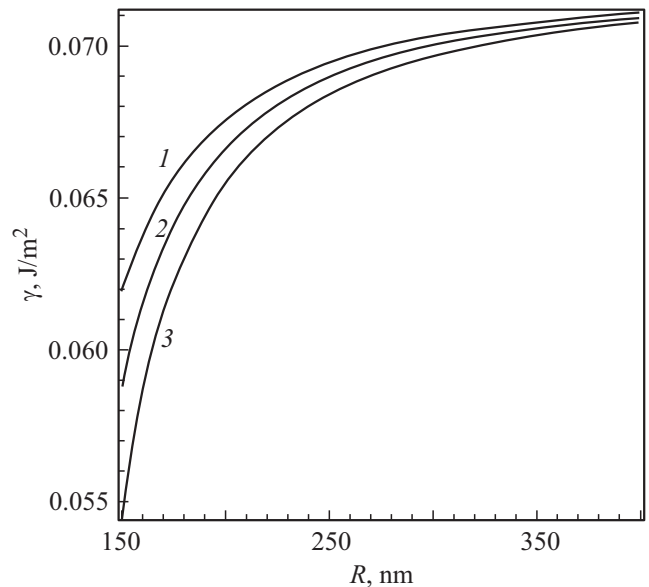


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения активированной аэрозольной частицы (капли) γ от ее радиуса R при наличии на ее поверхности пленки нерастворимого ПАВ — стеариновой кислоты. $R_d = 100$ (1), 105 (2) и 110 nm (3). Расчетные параметры [5]: $T = 300$ К, $\gamma_w = 0.072$ J/m², $\omega_w = 0.097$ nm², $\omega_s = 0.32$ nm², $M_s = 0.2845$ kg/mol, $\rho_s = 940$ kg/m³, $\varepsilon_s = 0.05$, $R_d = 100$ nm.

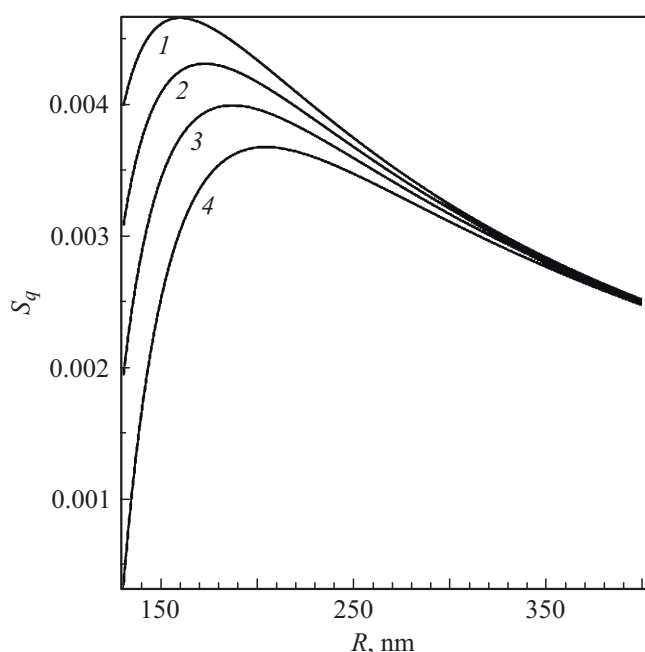


Рис. 2. Зависимость перенасыщения S_q от радиуса конденсированной капли R (кривые Кёлера) при различных значениях заряда капли $q = eN$. $N = 0$ (1), 2000 (2), 3000 (3) и 4000 (4). Расчетные параметры: $\epsilon_o = 0.05$, $k = 0.09$, $d_w = 0.289$ nm, $A = 12$, $B = 1.93$. Остальные параметры те же, что для рис. 1.

натяжения и росту вероятности активации аэрозольной частицы. С уменьшением размера капли поверхностное натяжение γ падает из-за уменьшения параметра Ω_s и соответствующего роста поверхностной концентрации ПАВ.

Для учета эффекта Томсона, т.е. зависимости давления насыщенного пара от заряда капли, добавим в уравнение (3) справа, согласно [9,10], дополнительный член. Тогда оно переписывается в виде

$$S_q = -A\theta^{-B} + \frac{2\gamma v_w}{k_B T R} - \frac{\epsilon_o k R_d^3}{R^3 - \epsilon R_d^3} - \frac{v_w}{k_B T} \frac{(eN)^2}{32\pi^2 R^4 \epsilon_o}. \quad (10)$$

Здесь e — элементарный заряд, N — число элементарных зарядов, ϵ_o — электрическая постоянная. Индекс q указывает на то, что при вычислении перенасыщения учтено дополнительное слагаемое, связанное с зарядом капли $q = eN$. Заряженная аэрозольная частица с адсорбированным слоем воды имеет значительно меньшую электростатическую энергию, чем в сухом состоянии, из-за большой диэлектрической проницаемости воды, поэтому заряд способствует конденсации водяного пара. Данные качественные соображения подтверждаются расчетом, приведенным на рис. 2: с ростом заряда q критическое перенасыщение $S_{q,cr}$ (максимальное значение S_q) монотонно падает.

Согласно расчету, представленному на рис. 3, пленка стеариновой кислоты снижает поверхностное натяжение

и уменьшает $S_{q,cr}$. Таким образом, если аэрозольная частица не содержит (или содержит ничтожное количество) легко растворимых в воде органических или неорганических компонентов и не может уменьшать давление насыщенного пара по механизму Рауля, наличие нерастворимых ПАВ способно компенсировать отсутствие эффекта Рауля уменьшением поверхностного натяжения. Данный вывод не является тривиальным, так как некоторые авторы придерживаются мнения, что с уменьшением размера аэрозольной частицы из-за роста влияния поверхности в объеме капли концентрация примесей существенно падает. Так как, согласно изотерме Шишковского, поверхностное натяжение зависит от концентрации примесей в объеме, истощение объема капли примесями (ПАВ) должно ослаблять эффект: чем меньше капля, тем больше ее поверхностное натяжение [11,12]. Даже если данные рассуждения верны (хотя вывод получается из них странный: с уменьшением размера капли растет доля ПАВ на поверхности в сравнении с объемом, несмотря на это поверхностное натяжение увеличивается), у нас другая ситуация — стеариновая кислота нерастворима в воде, она находится на ее поверхности в виде пленки, поэтому адсорбционное уравнение Шишковского и, следовательно, теория [11,12] здесь неприменимы.

Расчет, представленный на рис. 4, показывает, что критическое перенасыщение зависит от параметра B адсорбционного потенциала в теории ГНН. Варьируя параметры $A = 12$, $B = 1.93$, приведенные в литерату-

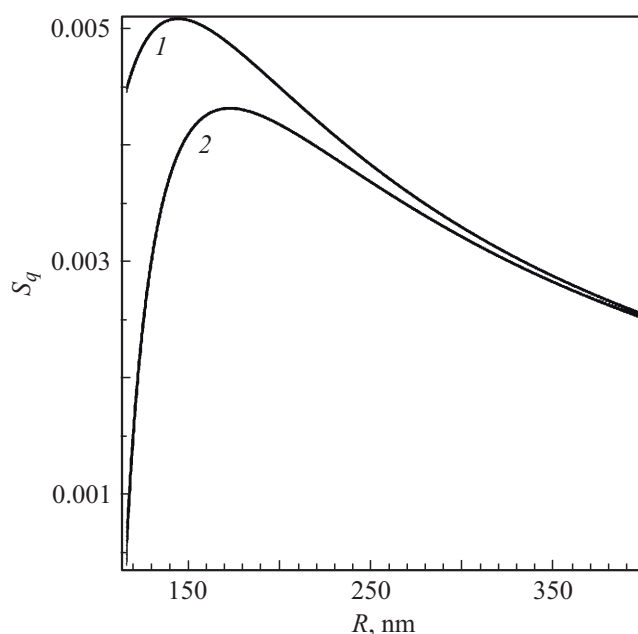


Рис. 3. Зависимость перенасыщения S_q от радиуса конденсированной капли R (кривые Кёлера). 1 — не учтено уменьшение поверхностного натяжения воды ($\Pi = 0$), 2 — поверхностное натяжение воды уменьшается из-за наличия пленки ПАВ. $N = 2000$. Остальные параметры те же, что для рис. 2.

ре [5], получаем, что критическое перенасыщение $S_{q,cr}$ почти не зависит от A , а с уменьшением B падает.

Подводя итоги, отметим, что в настоящей работе не рассматривалось влияние внешних полей (гравитационных, электрических, магнитных) на активацию (конденсацию пара) аэрозольных частиц. Если провести оценку поверхностной плотности заряда $\sigma = \frac{eN}{4\pi R^2}$, при $N = 3000$, $R = 200$ nm получается $\sigma = 0.006$ e/nm², т.е. на каждый квадратный нанометр поверхности капли приходится порядка тысячной доли элементарного заряда. Электрокинетический потенциал порядка $\varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{eN}{R_d} \approx 27.4$ V довольно большой (взята величина $R_d = 105$ nm), и он должен препятствовать коагуляции в процессе конденсации пара.

Основными факторами, повышающими вероятность конденсации воды на аэрозольную частицу, являются: 1) многослойная адсорбция, вызванная взаимодействием молекул адсорбента и адсорбата; 2) пленка из нерастворимого ПАВ на поверхности воды, уменьшающая поверхностное натяжение капли; 3) заряд аэрозольной частицы. Если в капле достаточное количество легкорастворимых органических компонентов, то эффект Рауля (третье слагаемое в правой части (3)) будет способствовать нуклеации. Однако если даже таких веществ нет, то при наличии нерастворимых органических веществ (например, стеариновой кислоты) активация аэрозольной частицы произойдет за счет уменьшения поверхностного натяжения.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V. Shahabadi, C. Lefort, H.T. Law, M.N. Chan, T.C. Preston, *Atmos. Chem. Phys.*, **25**, 14301 (2025). DOI: 10.5194/acp-25-14301-2025
- [2] Y. Ma, C. Chen, X. Zhang, *Chin. Phys. B*, **30**, 010504 (2020). DOI: 10.1088/1674-1056/abca1e
- [3] A. Bain, K. Ghosh, N.L. Prisle, B.R. Bzdek, *ACS Centr. Sci. J.*, **9**, 2076 (2023). DOI: 10.1021/acscentsci.3c00998
- [4] G.L. Gaines, Jr., *J. Chem. Phys.*, **69**, 924 (1978). DOI: 10.1063/1.436608
- [5] A. Laaksonen, *Aerosol Res.*, **2** (2), 343 (2024). DOI: 10.5194/ar-2024-24
- [6] P. Kumar, I.N. Sokolik, A. Nenes, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 8661 (2011). DOI: 10.5194/acp11-8661-2011
- [7] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density* (Springer, Dordrecht, 2004).
- [8] C.D. Hatch, P.R. Tumminello, M.A. Cassingham, A.L. Greenaway, R. Meredith, M.J. Christie, *Atmos. Chem. Phys.*, **19**, 13581 (2019). DOI: 10.5194/acp-19-13581-2019
- [9] B.V. Toshev, *Electron. J. Math. Phys. Sci.*, **1**, 120 (2002).
- [10] A.K. Shchekin, T.S. Podguzova, *Atmos. Res.*, **101**, 493 (2011). DOI: 10.1016/j.atmosres.2010.10.006
- [11] N.L. Prisle, *Atmos. Chem. Phys.*, **21**, 16387 (2021). DOI: 10.5194/acp-21-16387-2021
- [12] H. Bianco, A. Marmur, *J. Coll. Interface Sci.*, **151** (2), 517 (1992). DOI: 10.1016/0021-9797(92)90499-C

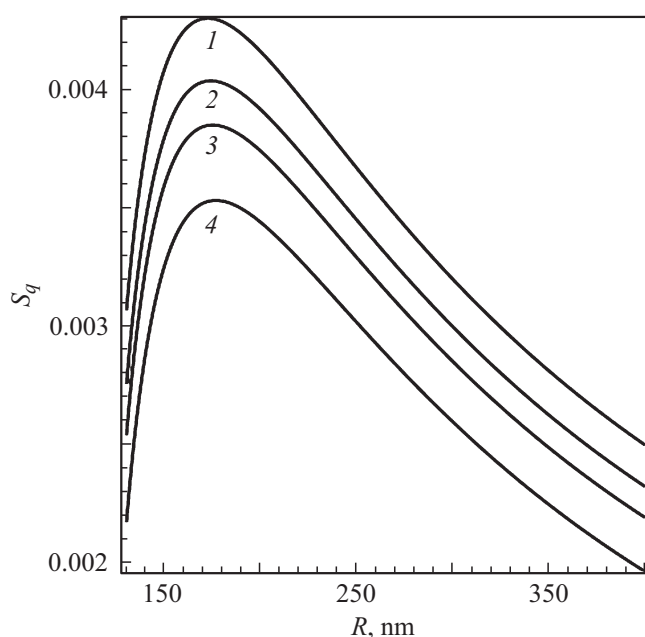


Рис. 4. Зависимость перенасыщения S_q от радиуса конденсированной капли R (кривые Кёлера) при различных значениях параметра B адсорбционного потенциала. $B = 1.93$ (1), 0.40 (2), 0.38 (3), 0.36 (4). Величина $A = 12$ не менялась. Расчетные параметры те же, что для рис. 3.