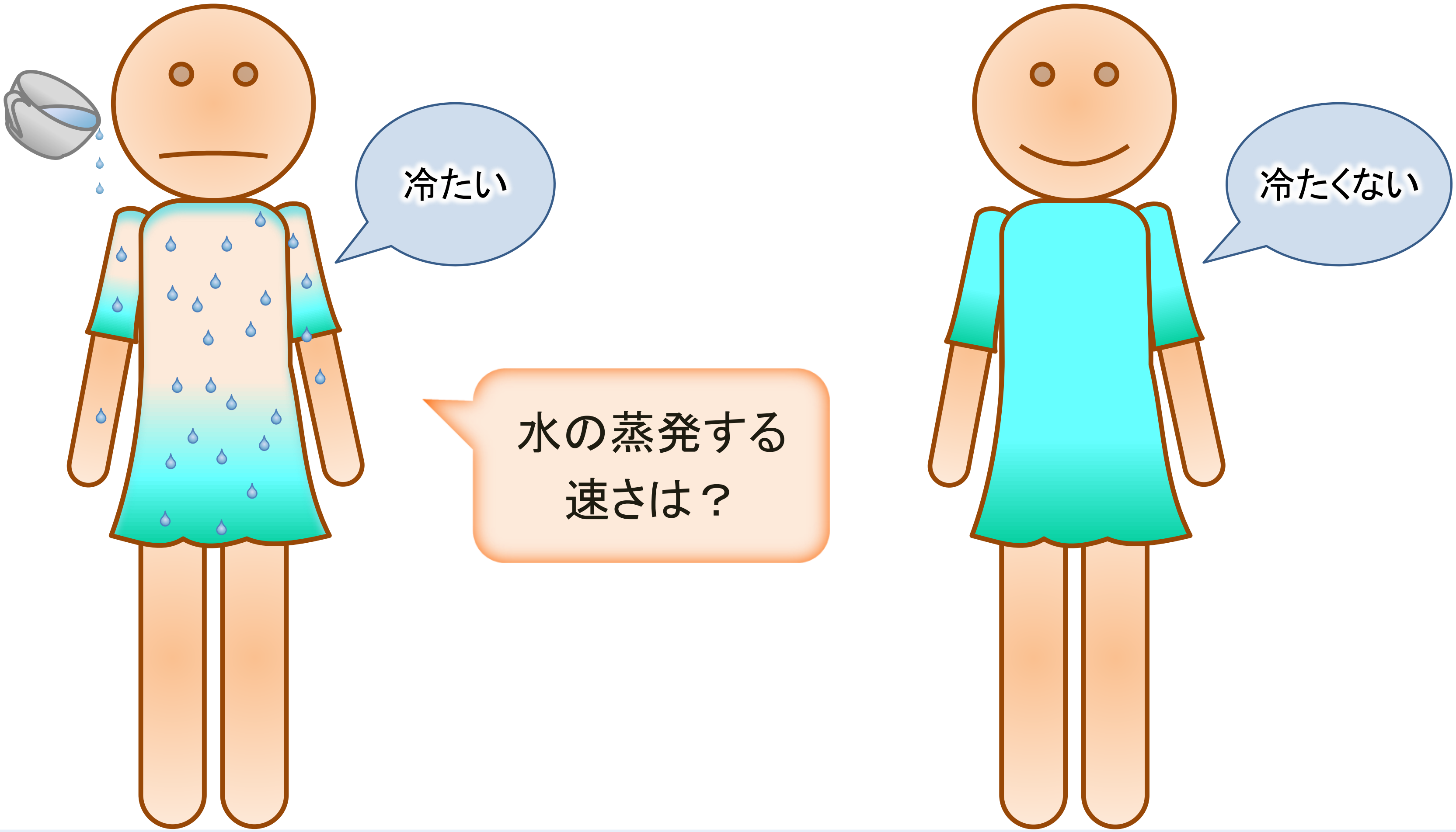
蒸発速度

界面律速のモデル

ぬれた服は冷たい

水が蒸発して服を冷やす。



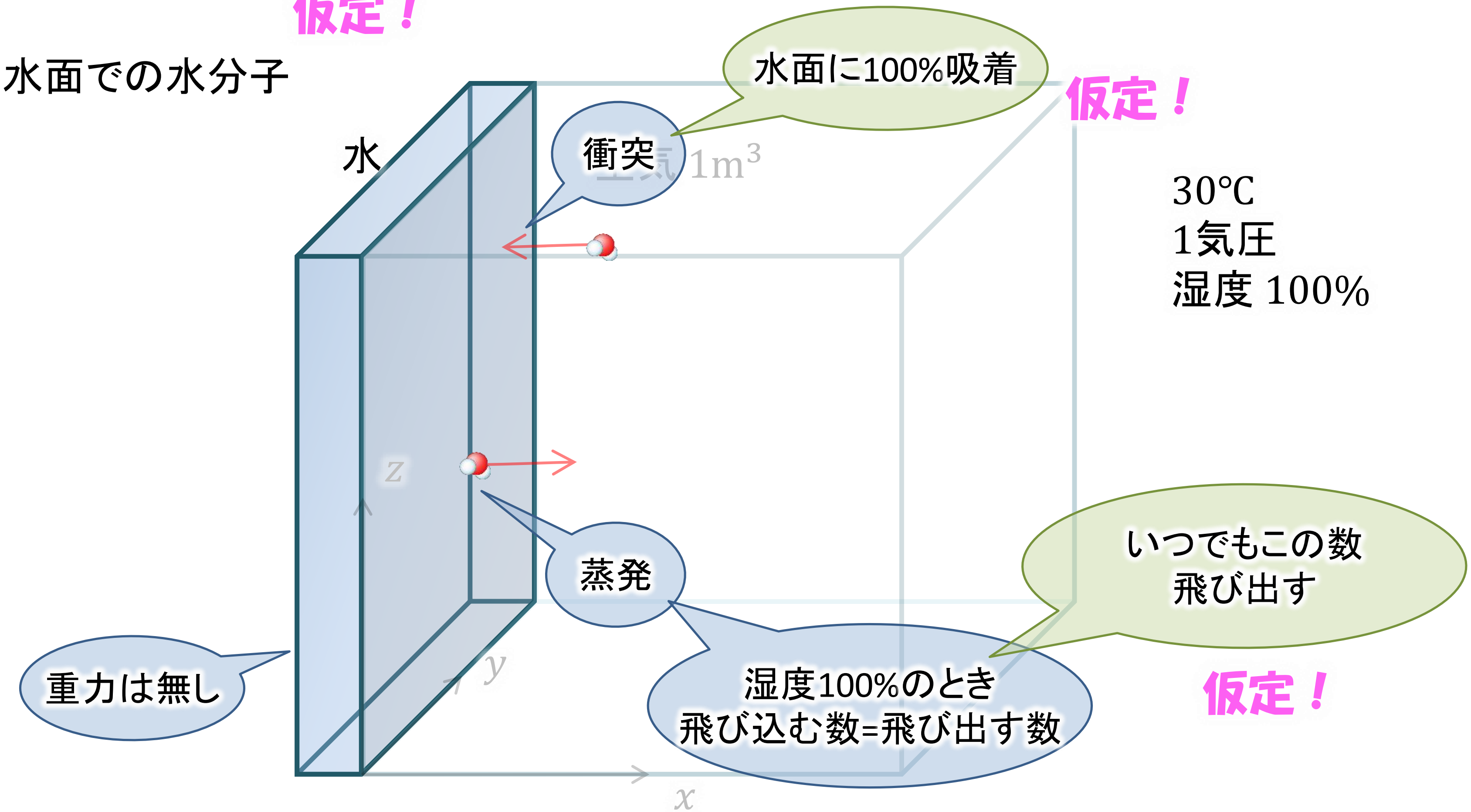
水の蒸発する速さは？

モデル

30℃の 理想気体 空気$1\mathrm{m}^3$と水の壁

仮定！

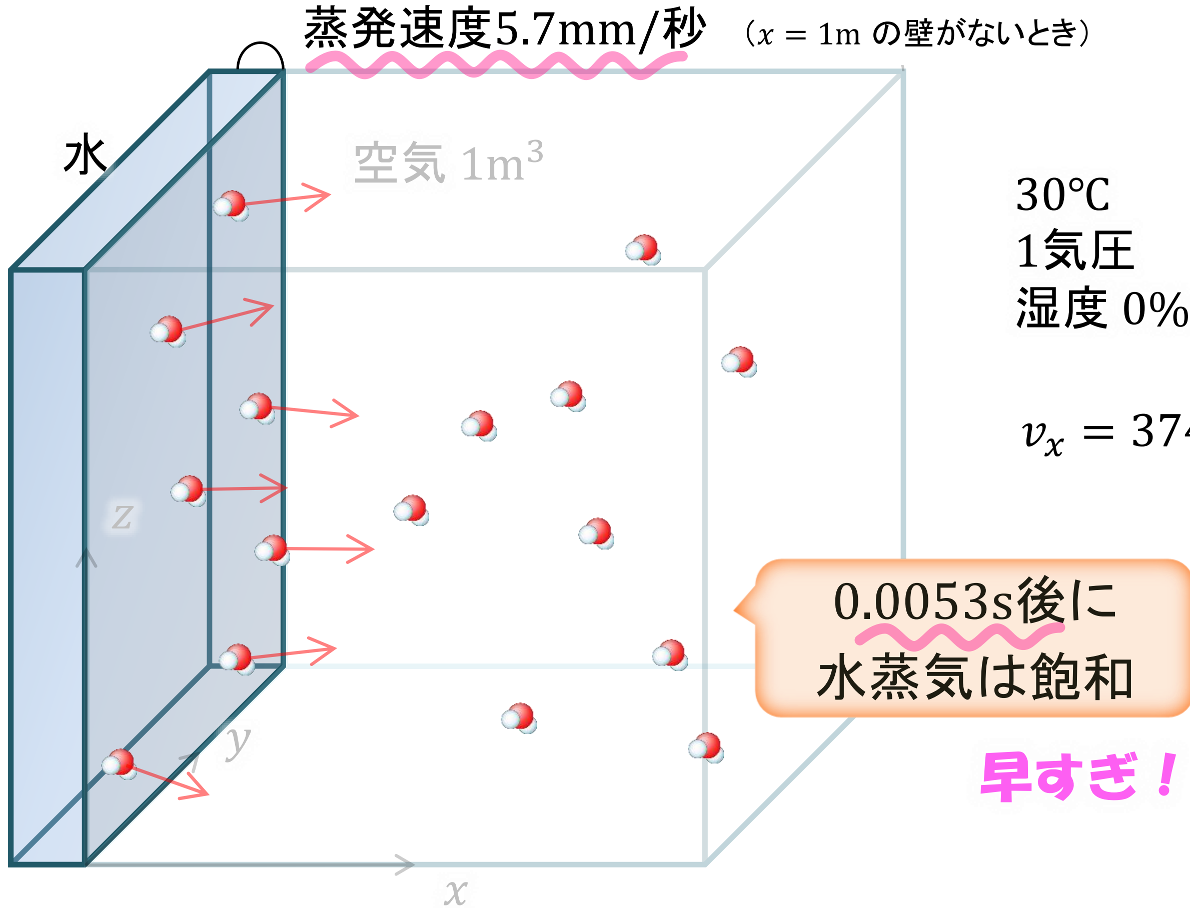
水面での水分子



湿度0%のときの蒸発速度

蒸発速度5.7mm/秒

乾くの早すぎ！



30℃
1気圧
湿度 0%

$v_x = 374[\mathrm{m/s}]$

早すぎ！

モデルの改善

水分子は**①平均自由行程の範囲で往復**するため、拡散で全体に充満する

→拡散律速のモデル

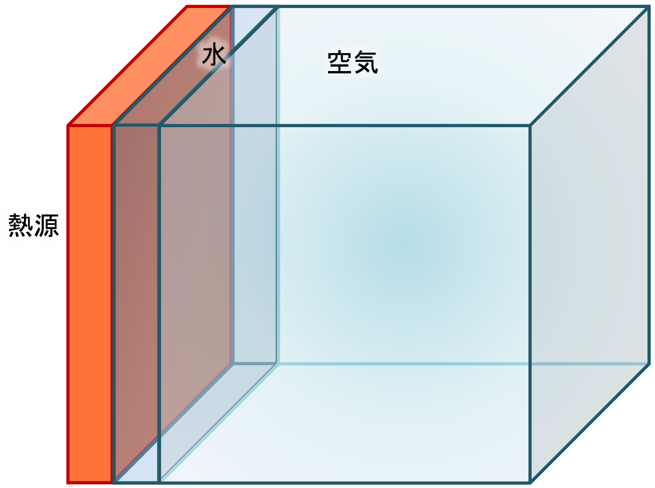
水分子は水面に100% **②吸着しないかもしれない**

→界面律速のモデル

今回はここを検討

③蒸発の潜熱で気温は下がるため、30.40gも蒸発しない

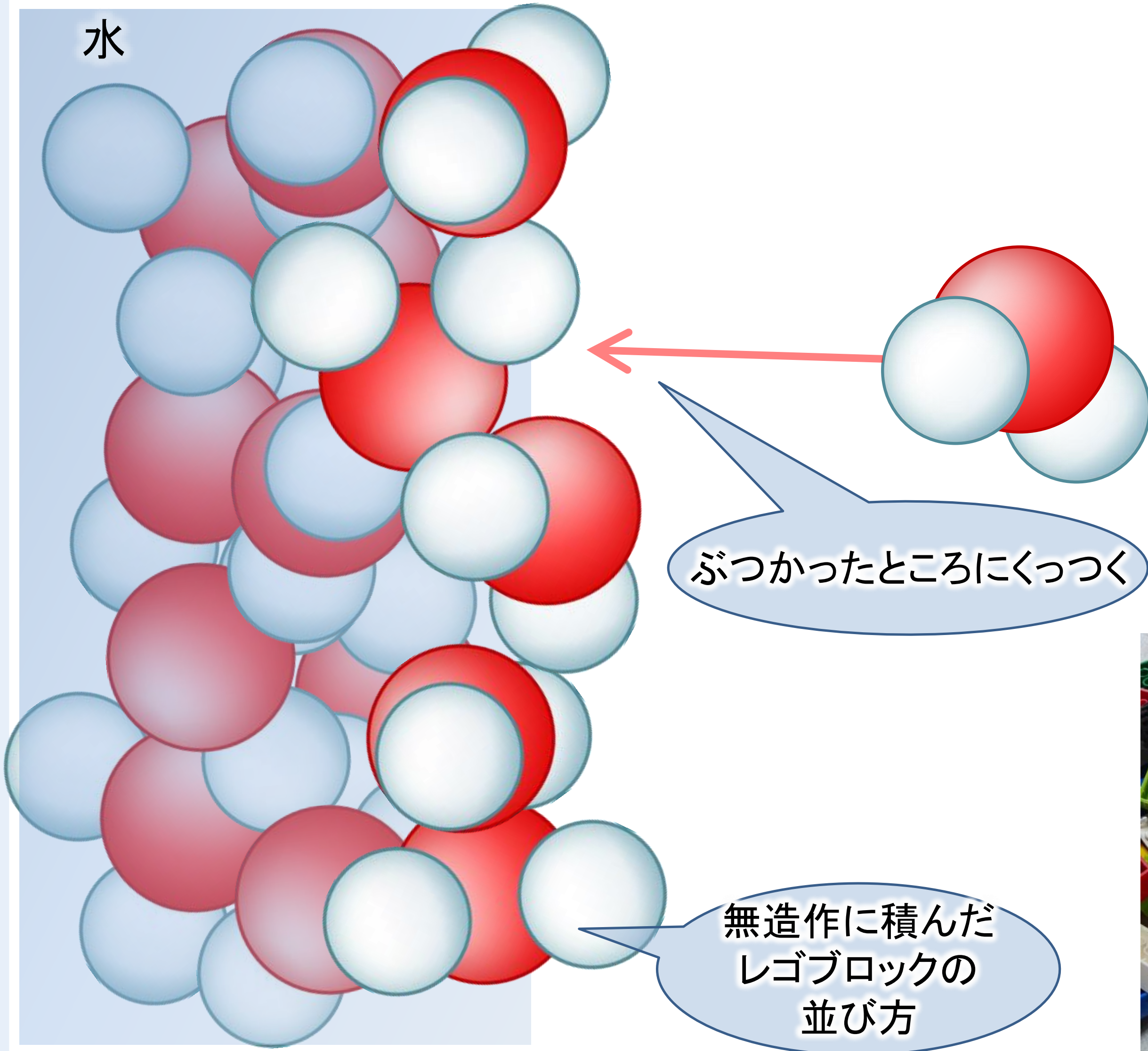
→水側に熱源を想定



30℃
1気圧
湿度 0%

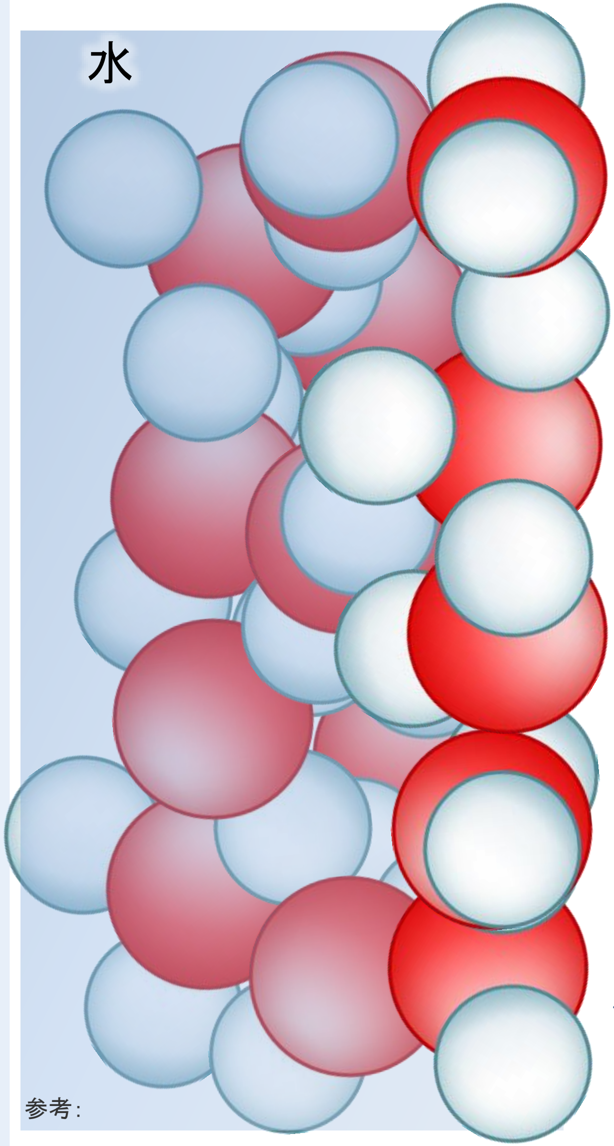
水分子が水面に当たったとき

水面の水分子がランダムな向きならば

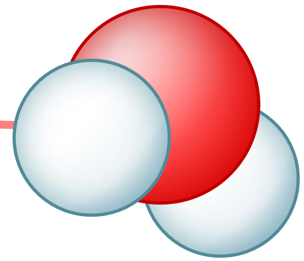


表面張力があると

水面の水分子は表面に沿って安定構造



界面律速のモデル



場所や角度によって
跳ね返される

水面にαの割合で吸着

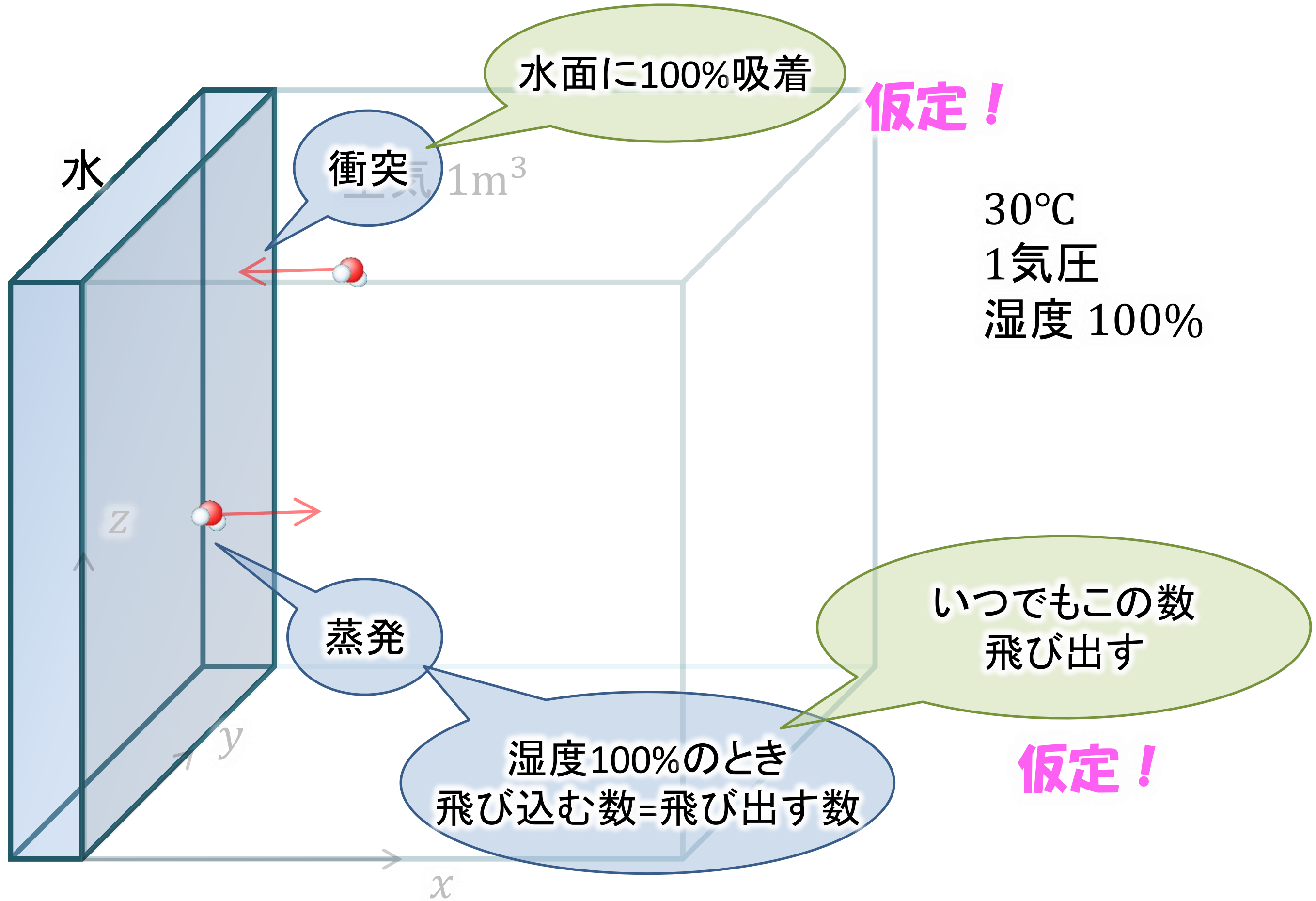
仮定変更！

組み立てた
レゴブロックの
並び方

表面が
つるつる

凝縮係数　黒田登志雄(1984)『結晶は生きている　～ その成長と形の変化のしくみ ～』サイエンス社　p.94

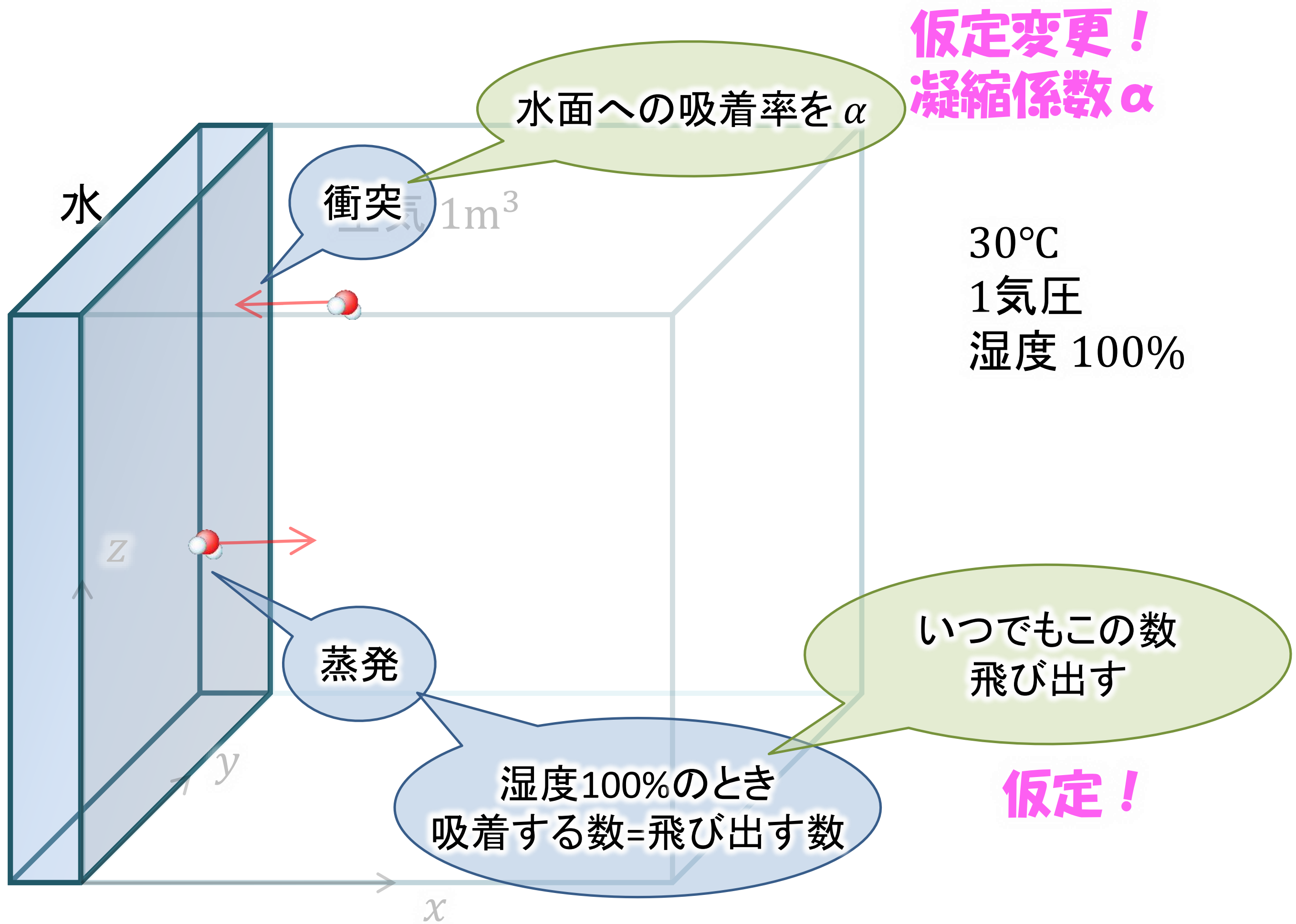
水面での水分子



※このイラストは大きさが不正確

界面律速のモデル

凝縮係数αを導入



参考：

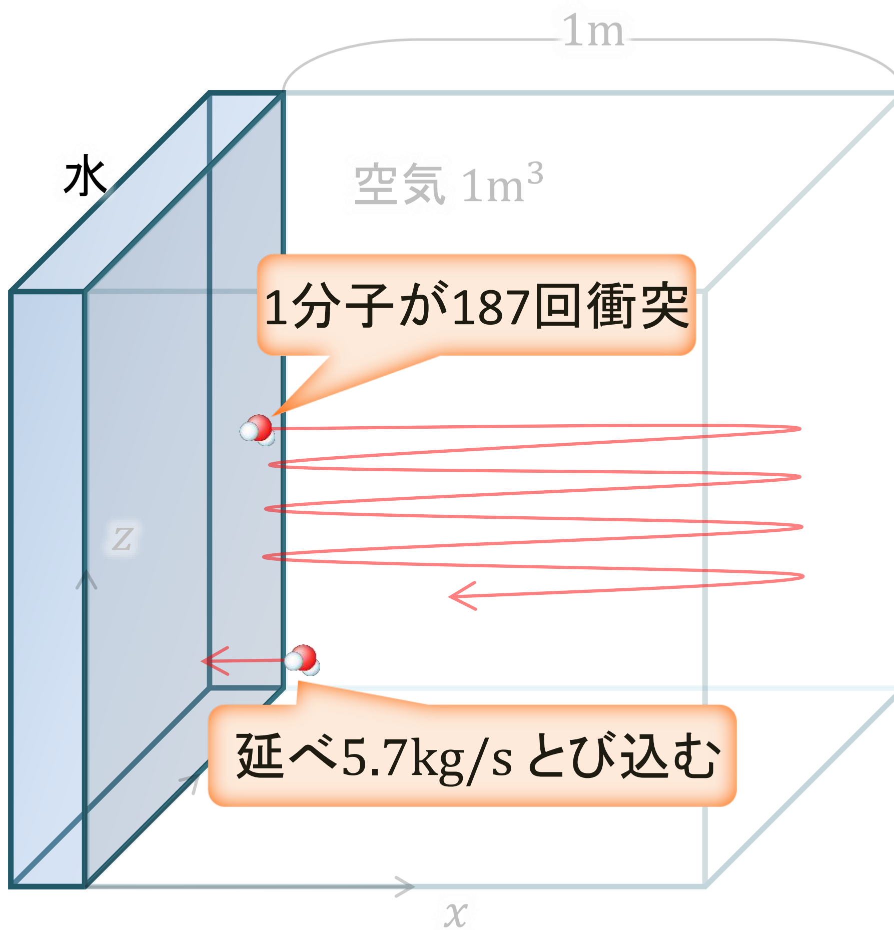
凝縮係数　黒田登志雄(1984).『結晶は生きている　～ その成長と形の変化のしくみ ～』サイエンス社　p.94

※このイラストは大きさが不正確

理想気体水分子が水面に飛び込む数

ここまでの話

1秒間の衝突量 187往復 × 30.40g = 5680g



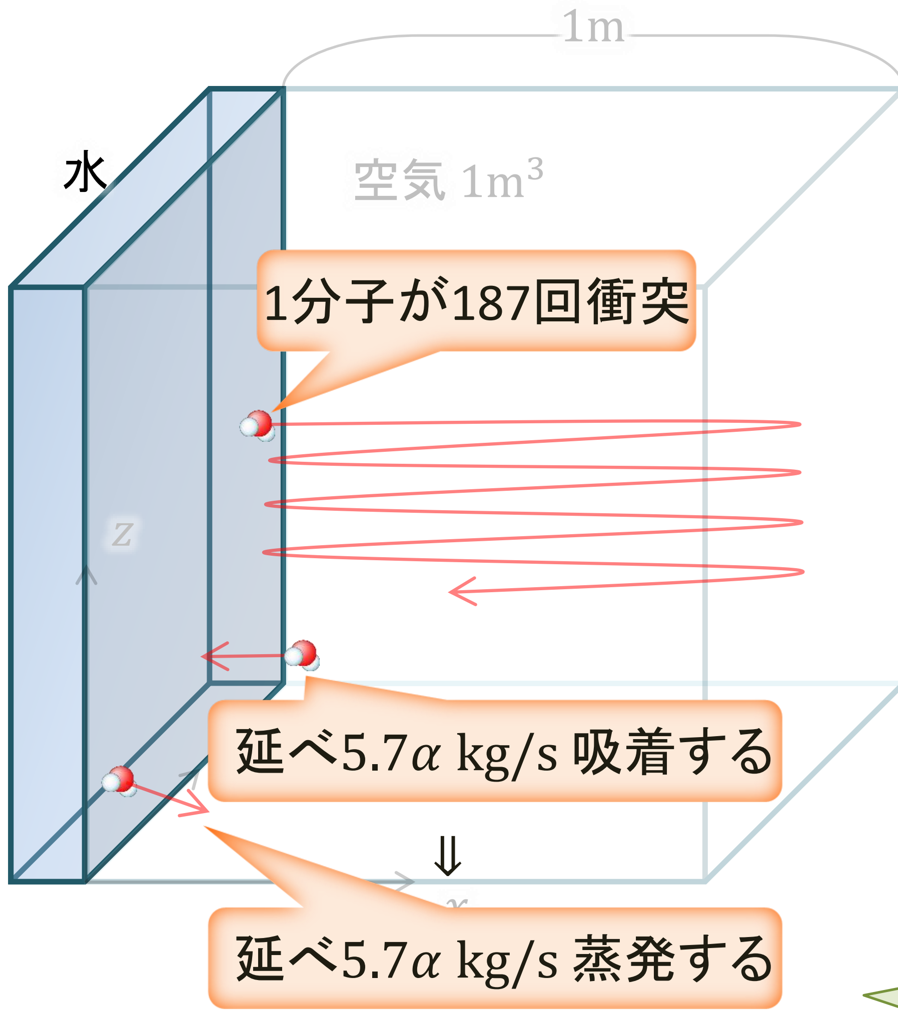
30℃
1気圧
湿度 100%
水分子30.40g
$v_x = 374[\mathrm{m/s}]$

計算
$v_x/2 \times a = 5680$
1秒間に往復できる距離から

※このイラストは大きさが不正確

水分子が水面から飛び出す数

1秒間の衝突量 187往復 × 30.40g = 5680g



30℃
1気圧
湿度 100%
水分子30.40g
$v_x = 374[\mathrm{m/s}]$

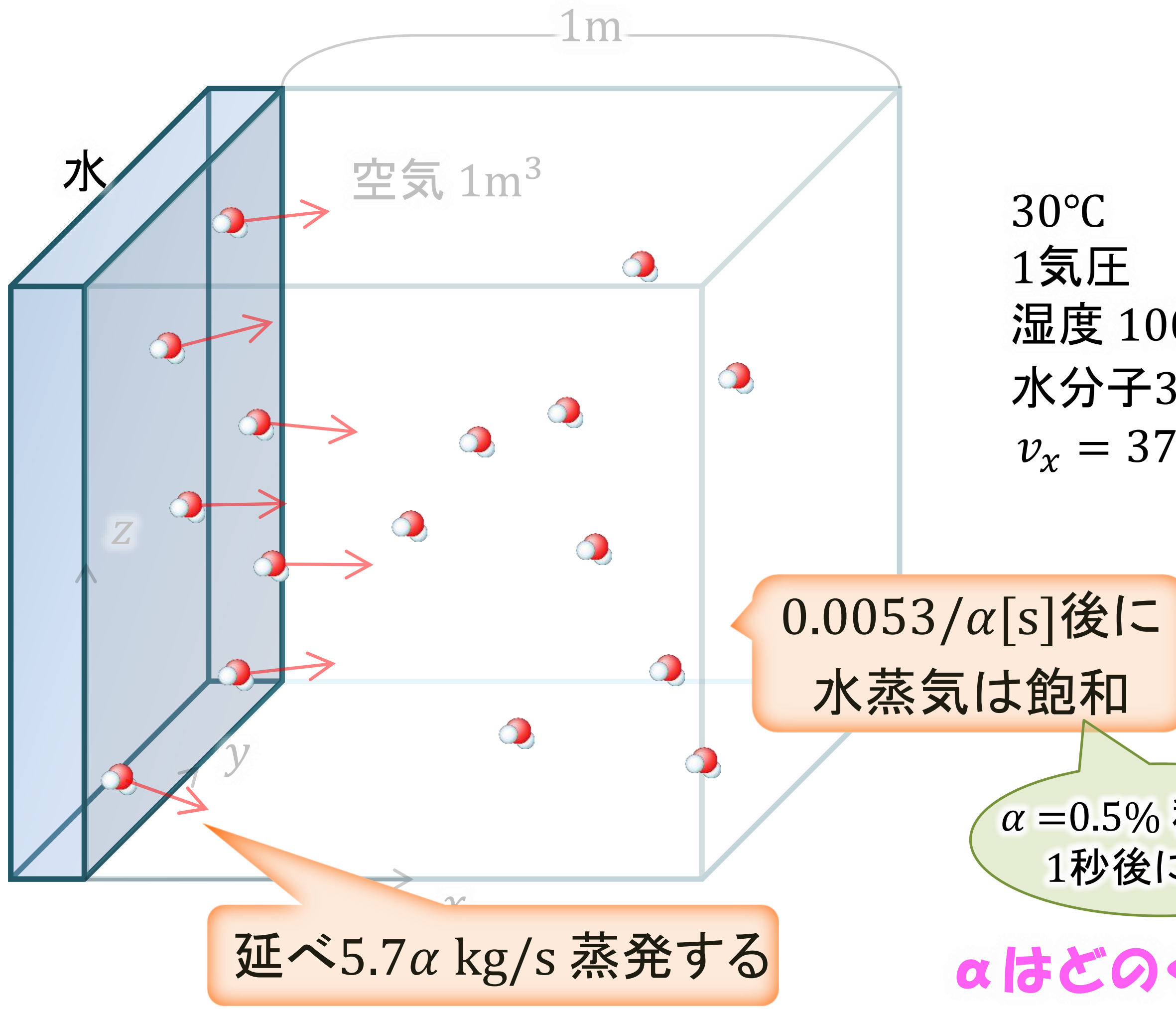
計算
延べ5.7kgの水は
$\frac{5700}{18} \times 6.0 \times 10^{23} = 1.9 \times 10^{26}$
1.9×10^{26}個の水分子である。

$1.9 \times 10^{26} \alpha$個/s
蒸発する

※このイラストは大きさが不正確

湿度0%のときの蒸発速度

1秒間の蒸発量 $\alpha \times 5680$g
飽和水蒸気量30.40g



30℃
1気圧
湿度 100%
水分子30.40g
$v_x = 374$[m/s]

αはどのくらい？

※このイラストは大きさが不正確

凝縮係数 α を氷の成長速度から予測

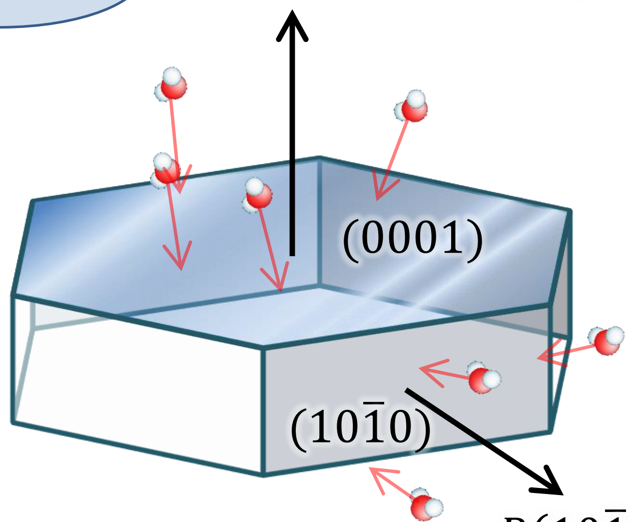
水飽和のとき、表面はラフでもO.K.

氷結晶の成長の場合
−15℃、水蒸気量は水飽和 ($1.61\mathrm{g/m^3}$)
最大成長速度 $R_{\max} = 30\mu\mathrm{m/s}$

$\alpha = 1$の場合

実験値

$R(0001) = 0.05\ \mu\mathrm{m/s} \quad \Rightarrow \quad \alpha = 0.0017$



実験値

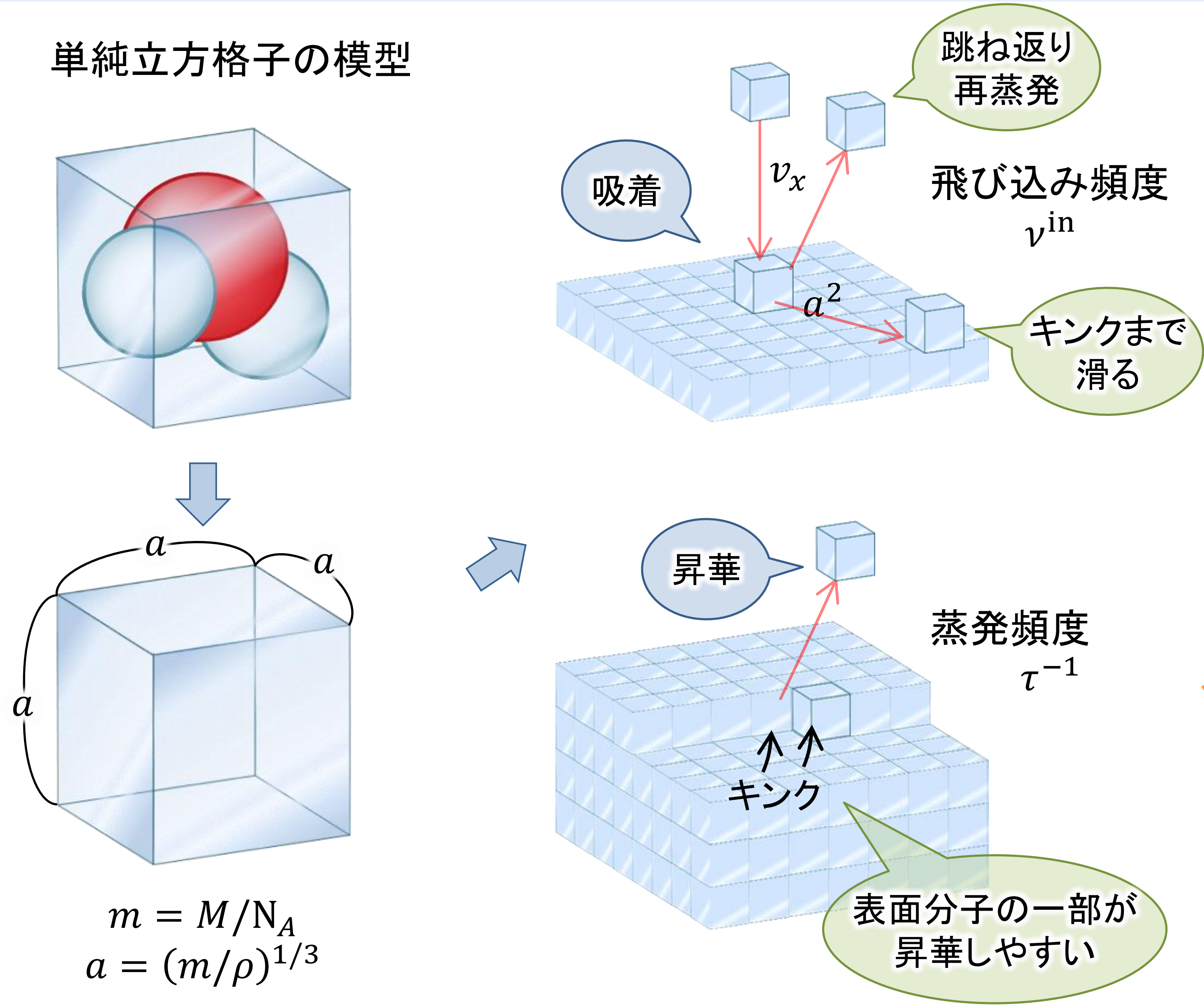
$R(10\bar{1}0) = 0.5\ \mu\mathrm{m/s} \quad \Rightarrow \quad \alpha = 0.017$

水の吸着率が氷より大きいならば
$\alpha \geq O(0.001)$

参考:

氷の成長速度 黒田登志雄(1984).『結晶は生きている ～ その成長と形の変化のしくみ ～』サイエンス社 p.96
※このイラストは大きさが不正確

凝縮係数 α を昇華熱から見積もる



凝縮係数
$\alpha = \tau^{-1}/\nu^{\mathrm{in}}$

※このイラストは結晶構造が不正確

飛び込み頻度の計算

飛び込み頻度

$$\nu^{\mathrm{in}} = \frac{1}{2} n v_x a^2$$

ν^{in} ：水蒸気の飛び込み頻度
p ：水蒸気圧
ρ ：氷の質量密度
$k_B T$ ：温度エネルギー
M/N_A ：1分子の質量

温度で表現

$$\nu^{\mathrm{in}} = \frac{1}{2} p \rho^{-\frac{2}{3}} (k_B\, T)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{M}{N_A}\right)^{1/6}$$

計算
水蒸気の数密度n

$$n = \frac{p}{k_B T}$$

分子の飛び込み方向の平均速度v_x

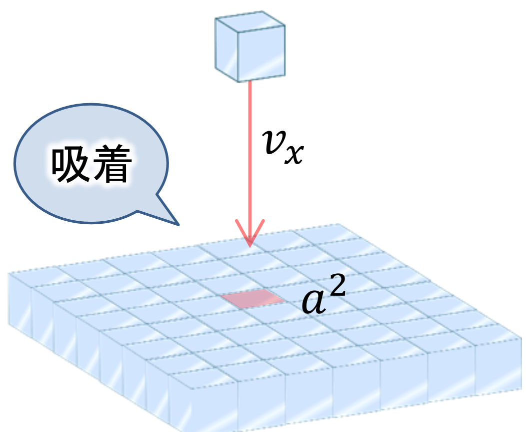
$$v_x = \sqrt{\frac{k_B T N_A}{M}}$$

一様の仮定！

マクスウェル分布では、
$v_x^2 = 2k_BT/\pi m$
ちょっとずれる

結晶表面の分子間隔a (単純立方格子を仮定)

$$a = \left(\frac{M}{\rho N_A}\right)^{\frac{1}{3}}$$



※このイラストは結晶構造が不正確

飛び込み頻度の計算

飛び込み頻度

$$\nu^{\mathrm{in}} = \frac{1}{2} n v_x a^2$$

(-15℃、氷との平衡蒸気圧)

ν^{in} : 水蒸気の飛び込み頻度

$p = 1.65 \times 10^2 [\mathrm{N/m^2}]$

$\rho = 919.4 [\mathrm{kg/m^3}]$

$k_B T = 3.76 \times 10^{-21} [\mathrm{J}]$

$M/N_A = 2.99 \times 10^{-26} [\mathrm{kg}]$

飛び込み頻度　(1格子点当たり)

$$\nu^{\mathrm{in}} = 2.55 \times 10^5 \ [/\mathrm{s}]$$

計算

水蒸気の数密度n

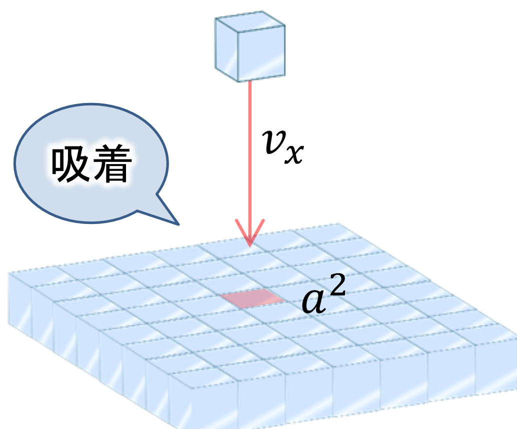
$$n = \frac{p}{k_B T} = 4.63 \times 10^{22} [/\mathrm{m^3}]$$

分子の飛び込み方向の平均速度v_x

$$v_x = \sqrt{\frac{k_B T N_A}{M}} = 345 [\mathrm{m/s}]$$

結晶表面の分子間隔a　(単純立方格子を仮定)

$$a = \left(\frac{M}{\rho N_A}\right)^{\frac{1}{3}} = 3.19 \times 10^{-10} [\mathrm{m}]$$



参考：（参照日2019年07月8日）

1気圧−15℃の水蒸気圧　黒田登志雄(1984).『結晶は生きている　～ その成長と形の変化のしくみ ～』サイエンス社　p.87

氷の密度　The Engeenering ToolBox – Ice – Thermal Properties

ボルツマン定数　Wikipedia – ボルツマン定数

アボガドロ定数　Wikipedia – アボガドロ定数

水のモル質量　モル質量 – Wikipedia

※このイラストは結晶構造が不正確

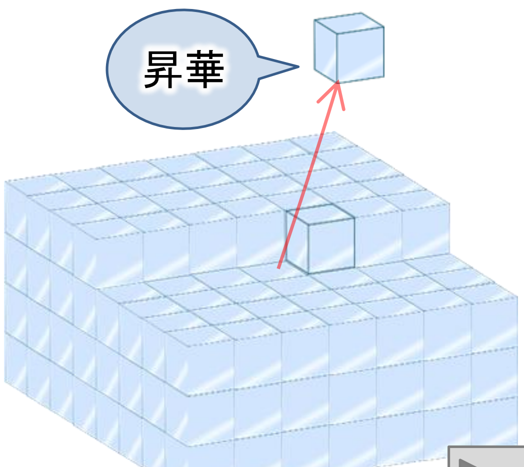
蒸発頻度の計算

蒸発時間

$$\tau = \frac{1}{\nu}\exp\left(\frac{\varphi_{1/2}}{k_B T}\right)$$

ν ：表面分子の振動数
$\varphi_{1/2}$ ：1分子あたりの昇華熱
$k_B T$ ：温度エネルギー
$\Delta_{\mathrm{vap}} H$ ：蒸発エンタルピー

テキストは
結晶面からの昇華
この計算は
キンクからの昇華



テキストでの計算

参考：（参照日2019年07月8日）

氷表面での水分子の滞在時間　黒田登志雄(1984).『結晶は生きている　～ その成長と形の変化のしくみ ～』サイエンス社　p.100
※このイラストは結晶構造が不正確

蒸発頻度の計算

蒸発時間

$$\tau = \frac{1}{\nu}\exp\left(\frac{\varphi_{1/2}}{k_B T}\right)$$

蒸発時間

$$\tau = 1.09 \times 10^{-3}\ [\mathrm{s}]$$

(-15℃)

$$\nu = 2.03 \times 10^{13}[/\mathrm{s}]$$

νは格子振動を仮定

$$\varphi_{1/2} = 8.46 \times 10^{-13}[\mathrm{erg}]$$

$$k_B T = 3.56 \times 10^{-14}[\mathrm{erg}]$$ (-15℃)

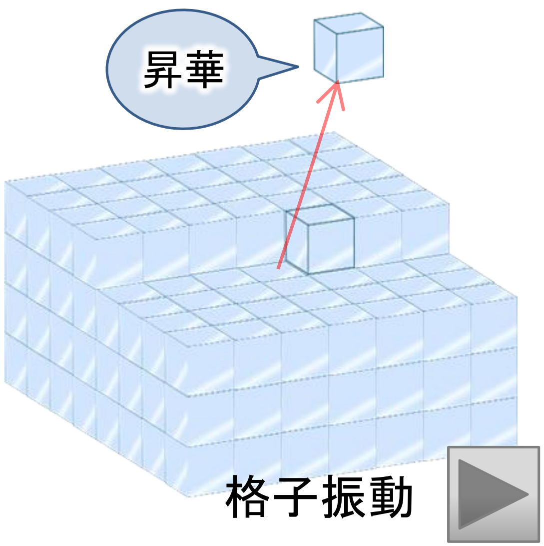
$$\Delta_{\mathrm{vap}}H = 676[\mathrm{cal/g}] = 2.83 \times 10^{10}[\mathrm{erg/g}]$$

単位系はテキストの通り

計算

1分子あたりの気化熱$\varphi_{1/2}$

$$\varphi_{1/2} = \frac{18.0 \times 2.83 \times 10^{10}}{6.02 \times 10^{23}} = 8.46 \times 10^{-13}[\mathrm{erg}]$$



参考：（参照日2019年07月8日）

氷表面での水分子の滞在時間 黒田登志雄(1984).『結晶は生きている ～ その成長と形の変化のしくみ ～』サイエンス社 p.100

※このイラストは結晶構造が不正確

蒸発頻度の計算

(-15℃)

$$\nu = 2.03\times10^{13}[/\mathrm{s}]$$
$$\varphi_{1/2} = 8.46\times10^{-13}[\mathrm{erg}]$$
$$k_B T = 3.56\times10^{-14}[\mathrm{erg}]$$
$$\Delta_{\mathrm{vap}}H = 676[\mathrm{cal/g}] = 2.83\times10^{10}[\mathrm{erg/g}]$$

蒸発頻度

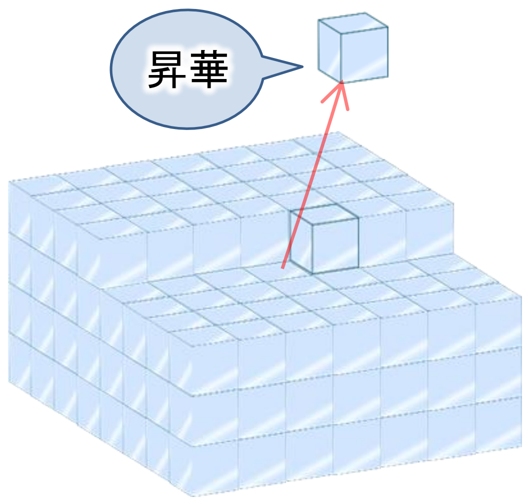
$$\tau^{-1} = \nu\exp\left(-\frac{\varphi_{1/2}}{k_B T}\right)$$

蒸発時間

$$\tau = 1.09\times10^{-3}\ [\mathrm{s}]$$

蒸発頻度

$$\tau^{-1} = 9.18\times10^{2}\ [/\mathrm{s}]$$



参考：(参照日2019年07月8日)

氷表面での水分子の滞在時間　黒田登志雄(1984).『結晶は生きている　～ その成長と形の変化のしくみ ～』サイエンス社　p.100

※このイラストは結晶構造が不正確

凝縮係数

凝縮係数α

$$\alpha = \frac{\tau^{-1}}{\nu^{\mathrm{in}}}$$

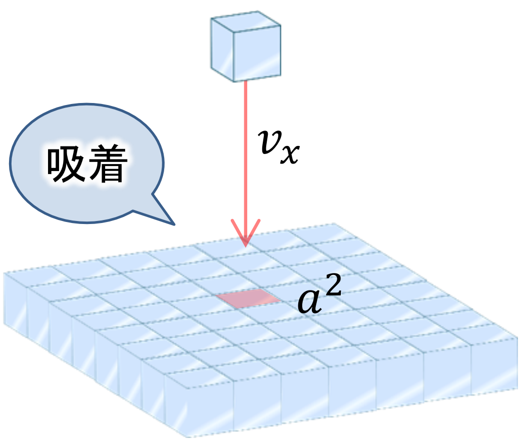
(-15℃、氷との平衡蒸気圧)

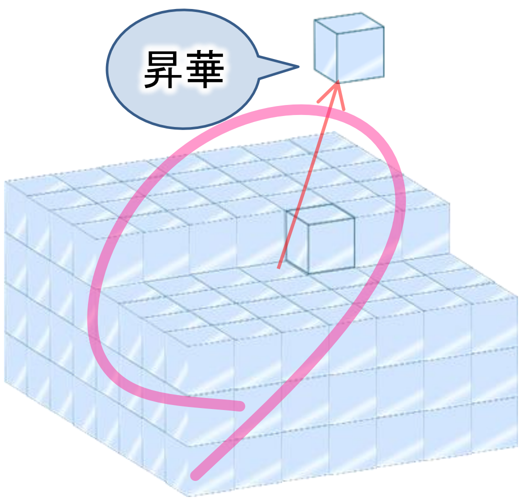
$$\nu^{\mathrm{in}} = 2.55 \times 10^{5}[/\mathrm{s}]$$
$$\tau^{-1} = 9.18 \times 10^{2}[/\mathrm{s}]$$

-15℃、氷と平衡蒸気圧
($p = 1.65 \times 10^{2}[\mathrm{N/m^2}]$)のとき

$$\alpha = 3.6 \times 10^{-3}$$

キンクの密度が入ってないね！





※このイラストは結晶構造が不正確

凝縮係数

凝縮係数α

$$\alpha = \frac{\tau^{-1}}{\nu^{\mathrm{in}}}$$

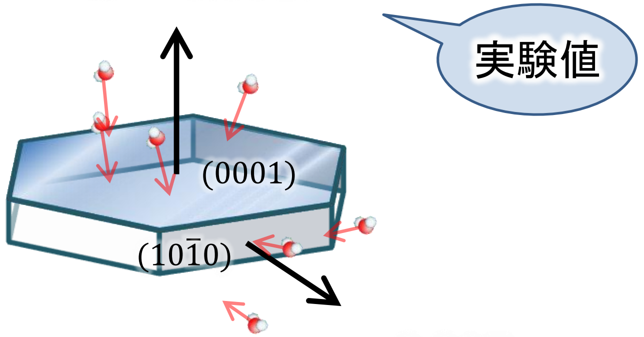
(-15℃、氷との平衡蒸気圧)

$$\nu^{\mathrm{in}} = 2.55 \times 10^{5}[/\mathrm{s}]$$
$$\tau^{-1} = 9.18 \times 10^{2}[/\mathrm{s}]$$

-15℃、氷と平衡蒸気圧
($p = 1.65 \times 10^{2}[\mathrm{N/m^{2}}]$)のとき

$$\alpha = 3.6 \times 10^{-3}$$

$\alpha = 0.0017$



$\alpha = 0.017$

キンクがびっしりならば！

実験と同じオーダー
$\alpha = O(0.001)$

※このイラストは結晶構造が不正確

律速過程を組み合わせたら

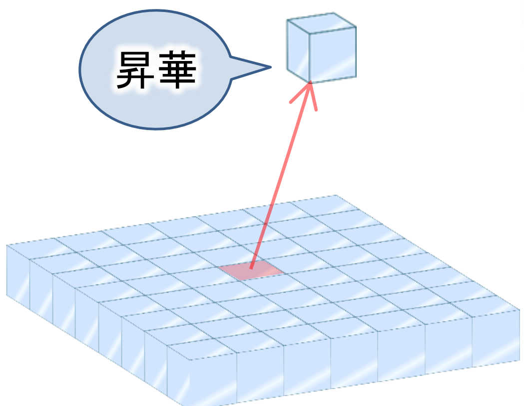
蒸発頻度の計算法(テキスト)

氷表面1分子の蒸発時間

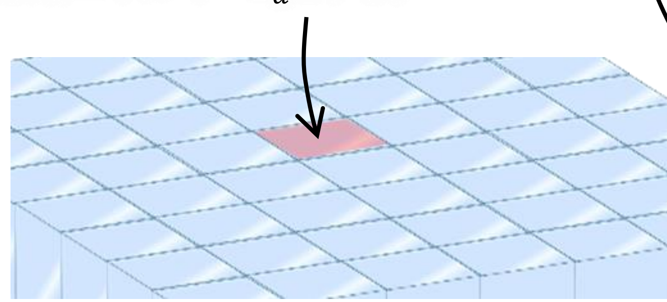
$$\tau = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

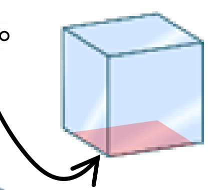
ν : 表面分子の振動数
E_a : 1分子あたりの1/2昇華熱
$k_B T$: 温度エネルギー
$\Delta_{\mathrm{vap}} H$: 蒸発エンタルピー

1/2因子は
テキストの通り



表面では1面くっついている。
はがれた分子の裏面を含めると、結合部位は2面。
これを吸着エネルギーE_aとする。



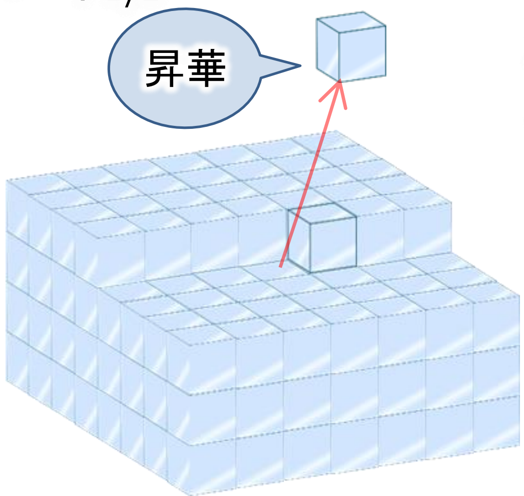


参考：(参照日2019年07月8日)

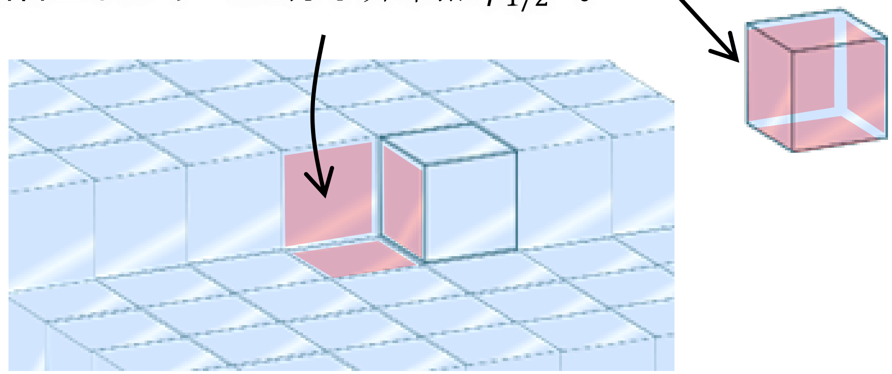
氷表面での水分子の滞在時間　黒田登志雄(1984).『結晶は生きている　～ その成長と形の変化のしくみ ～』サイエンス社　p.100
※このイラストは結晶構造が不正確

蒸発頻度の計算法(テキスト)

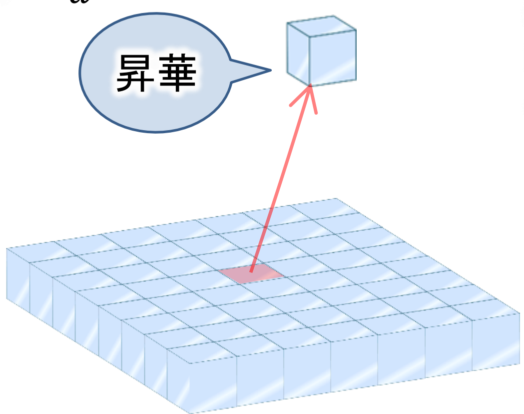
キンク　$\varphi_{1/2}$



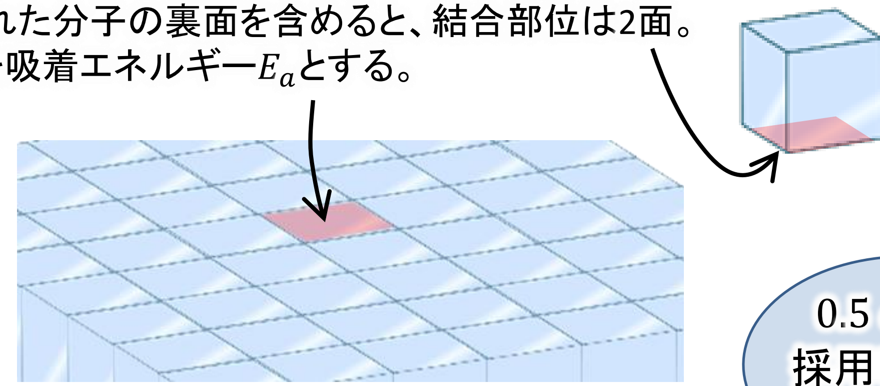
キンクでは3面くっついている。
はがれた分子の裏面を含めると、結合部位は6面。
ちょうど1分子全面分の、切れた結合手ができる。
この結合エネルギーは1分子昇華熱 $\varphi_{1/2}$ 。



表面　E_a



表面では1面くっついている。
はがれた分子の裏面を含めると、結合部位は2面。
これを吸着エネルギーE_aとする。



$0.5\ \varphi_{1/2}$を
採用している
オーダー計算

$$\Rightarrow \quad E_a \sim 0.3\varphi_{1/2} \quad \text{から} \quad E_a \sim 0.5\varphi_{1/2}$$

参考：(参照日2019年07月8日)

氷表面での水分子の滞在時間　黒田登志雄(1984)『結晶は生きている　～ その成長と形の変化のしくみ ～』サイエンス社　p.100

※このイラストは結晶構造が不正確

蒸発頻度の計算法(テキスト)

氷表面1分子の蒸発時間

$$\tau = \frac{1}{\nu}\exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

$\nu = 1 \times 10^{13}$ [/s]
$E_a = 4.25 \times 10^{-13}$ [erg]
$k_B T = 3.56 \times 10^{-14}$ [erg]　(-15℃)
$\Delta_{\mathrm{vap}} H = 676$ [cal/g] $= 2.83 \times 10^{10}$ [erg/g]

ν、E_aはオーダー計算

単位系はテキストから

計算
1分子あたりの気化熱$\varphi_{1/2}$

$$\varphi_{1/2} = \frac{18.0 \times 2.83 \times 10^{10}}{6.02 \times 10^{23}} = 8.46 \times 10^{-13}\,[\mathrm{erg}]$$

$$E_a = 0.5\varphi_{1/2}$$

蒸発頻度

吸着中に10^6回振動

$$\tau^{-1} = 6.7 \times 10^{7}\ [/\mathrm{s}]$$

格子振動数と比較

すぐに蒸発

飛び込み頻度

平衡状態の
飛び込み数と比較

$$\nu^{\mathrm{in}} = 2.55 \times 10^{5}\ [/\mathrm{s}]$$

戻る

参考：（参照日2019年07月8日）

氷表面での水分子の滞在時間　黒田登志雄(1984).『結晶は生きている　～ その成長と形の変化のしくみ ～』サイエンス社　p.100