

нии давления от 6,1078 до 1013,2 гПа температура плавления уменьшается от 0,01 до 0°C, т. е. до температуры плавления льда при нормальном давлении (1013,2 гПа).

3 Другие факторы, влияющие на давление насыщения

Кривизна испаряющей поверхности. Рассмотрим три вида испаряющих поверхностей: выпуклую, плоскую и вогнутую. Каждая молекула водяного пара взаимодействует с молекулами жидкости. Введем понятие радиуса сферы взаимодействия отдельной молекулы. Если поверхность выпуклая, то в сферу взаимодействия попадает меньше молекул жидкости, чем при плоской поверхности (если вогнутая, то больше). Это приводит к тому, что вылет молекул из выпуклой поверхности облегчен (из вогнутой — затруднен) по сравнению с плоской поверхностью. По этой причине давление насыщения над выпуклой поверхностью больше, чем над плоской, а давление насыщения над плоской поверхностью в свою очередь больше, чем над вогнутой, т. е. $E_{\text{вып}} > E > E_{\text{вог}}$.

В условиях атмосферы выпуклую поверхность имеют капли воды. Обозначим давление насыщения над каплей радиусом r через E_r . Согласно известной формуле Томсона, E_r и E связаны соотношением

$$\ln \frac{E_r}{E} = \frac{2\sigma}{R_{\text{п}} \rho_{\text{к}} T r}, \quad (3.1)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения на границе вода—водяной пар, или удельная поверхностная энергия (Дж/м²), $\rho_{\text{к}}$ — плотность воды (капли). В зависимости от температуры значения σ изменяются следующим образом:

$t^\circ\text{C}$	—5	0	10	20	30
σ мДж/м ²	76,42	75,64	72,22	72,75	71,18

Из этих данных следует, что коэффициент поверхностного натяжения очень медленно убывает при возрастании температуры.

Формула (3.1) справедлива как для выпуклой ($r > 0$), так и для вогнутой ($r < 0$) поверхности. Введем в рассмотрение разность $\Delta E_r = E_r - E$. Тогда $E_r = E + \Delta E_r$, и формула (3.1) принимает вид

$$\ln \frac{E_r}{E} = \ln \left(1 + \frac{\Delta E_r}{E} \right) = \frac{2\sigma}{R_{\text{п}} \rho_{\text{к}} T r}. \quad (3.2)$$

Так как $\Delta E_r/E$ значительно меньше единицы, то, разлагая левую

часть (3.2) в ряд и сохраняя в нем малые первого порядка величины, получаем

$$\ln\left(1 + \frac{\Delta E_r}{E}\right) \approx \frac{\Delta E_r}{E} = \frac{c_r}{r} \quad \text{или} \quad E_r = E\left(1 + \frac{c_r}{r}\right), \quad (3.3)$$

где $c_r = 2\sigma/R_{\text{п}}\rho_{\text{к}}T$ — величина, которую практически можно считать постоянной ($c_r \approx 1,2 \cdot 10^{-7}$ см).

Отношение E_r/E в зависимости от r принимает следующие значения:

r см	10^{-7}	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-6}$
(E_r/E) %	332	182	135	113	106
r см	$4 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}	10^{-4}	$4 \cdot 10^{-4}$	
(E_r/E) %	103	101,2	100,12	100,03	

Эти данные показывают, что для начала конденсации водяного пара на очень мелких частицах (например, на комплексах молекул и подвижных ионах радиусом порядка 10^{-7} см) необходимо большое пересыщение водяного пара (трех- и четырехкратное). Однако если радиус капли больше 10^{-4} см (1 мкм), то отношение E_r/E для такой капли практически равно единице, т. е. кривизна не влияет на насыщение. Это говорит о том, что в облаках и туманах, если они достаточно устойчивы и не рассеиваются, относительная влажность должна быть близка к 100 % (поскольку радиус большинства капель больше 1 мкм).

Растворы солей. В реальных условиях атмосферы водяной пар конденсируется на так называемых *ядрах конденсации*, которые представляют собой частицы всевозможных солей (прежде всего NaCl) и других веществ. Давление насыщения над раствором всегда меньше (при одной и той же температуре) давления насыщения над чистой водой. Если $E_{r,m}$ означает равновесное давление пара над каплей раствора радиусом r , то, как это следует из теории,

$$E_{r,m} = E_r \left(1 + \frac{c_m m}{M - m}\right)^{-\rho_{\text{к}}/\rho'_{\text{к}}}. \quad (3.4)$$

В этой формуле m — масса соли, растворенной в капле; M — масса раствора, т. е. капли; $\rho'_{\text{к}}$ — плотность раствора; $\rho_{\text{к}}$ — плотность чистой воды; c_m — некоторый коэффициент, зависящий от химической природы соли и растворителя, а также от температуры.

Если воспользоваться соотношением (3.1), то формулу (3.4) можно переписать в виде

$$\frac{E_{r,m}}{E} = \frac{f_m}{100} = \left(1 + \frac{c_m m}{\frac{4}{3} \pi r^3 \rho'_{\text{к}} - m}\right)^{-\rho_{\text{к}}/\rho'_{\text{к}}} \exp\left(\frac{2\sigma'}{R_{\text{п}}\rho_{\text{к}}Tr}\right). \quad (3.5)$$

Здесь $\frac{4}{3}\pi r^3 \rho'_k = M$; σ' — поверхностное натяжение раствора; f_m — относительная влажность воздуха, находящегося в равновесии с каплей раствора.

Графически зависимость f_m от r при различных значениях массы соли NaCl (массы m ядра конденсации) изображена на рис. 13.2. К толкованию этого рисунка и формулы (3.5) можно подходить с двух точек зрения. С одной стороны, f_m можно рас-

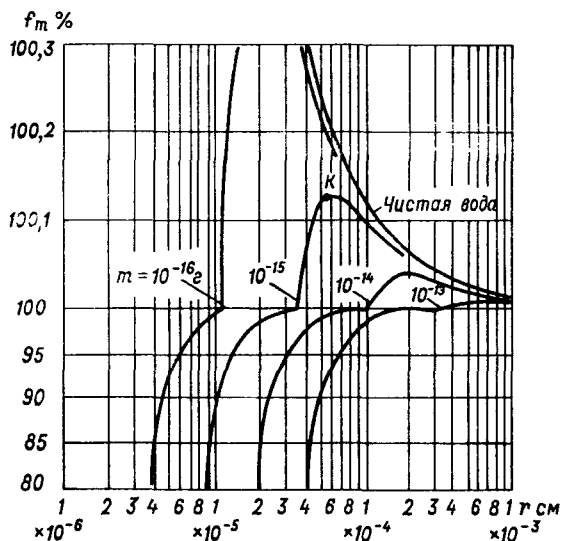


Рис. 13.2. Равновесная относительная влажность над каплями раствора, содержащего массу m хлористого натрия.

сматривать как относительную влажность воздуха, при которой капля радиусом r , рассчитанным по (3.5), находится в равновесии с окружающей ее атмосферой. Рисунок 13.2 показывает, что чем больше относительная влажность, тем больше размер капли (при заданном m), находящейся в равновесии с атмосферой.

С другой стороны, рис. 13.2 можно толковать как график роста капли, образовавшейся на ядре конденсации массой m . Если относительная влажность воздуха f превышает рассчитанное по (3.5) значение f_m , то на капле начнется конденсация водяного пара. При этом, во-первых, уменьшается концентрация раствора и увеличивается равновесное давление, во-вторых, увеличивается радиус капли, что приводит к падению равновесного давления. Но на начальном этапе фактор, описываемый первым множителем в формуле (3.5), оказывает преобладающее влияние (заметим, что с ростом r первый множитель в (3.5) увеличивается). Если относительная влажность воздуха меньше 100%, то при обычных массах ядер конденсации ($m = 10^{-16} \div 10^{-14}$ г) образуются лишь

очень мелкие капли, радиус которых меньше 1 мкм. Для продолжения роста капли необходимо, чтобы вместе с ростом ее увеличивалась относительная влажность воздуха, окружающего каплю. Это наблюдается, например, при адиабатическом подъеме частицы воздуха или притоке водяного пара в объем, содержащий каплю.

После достижения значения $f_m = 100\%$ дальнейшее увеличение размеров капли возможно только при наличии некоторого пересыщения водяного пара ($f > 100\%$). На этой стадии раствор настолько уже разбавлен, что формула (3.5) может быть существенно упрощена. Прежде всего $\rho'_k \approx \rho_k$, $m \ll \frac{4}{3}\pi r^3 \rho'_k$, а если еще воспользоваться соотношением (3.3), то формулу (3.5) можно записать для этой стадии ($f_m > 100\%$) в виде

$$\frac{f_m}{100} \approx \left(1 + \frac{a_m}{r^3}\right)^{-1} \left(1 + \frac{c_r}{r}\right)$$

или

$$\frac{f_m}{100} \approx \left(1 - \frac{a_m}{r^3}\right) \left(1 + \frac{c_r}{r}\right) \approx 1 + \frac{c_r}{r} - \frac{a_m}{r^3}. \quad (3.6)$$

Здесь $a_m = 3c_m m / 4\pi \rho'_k$ — постоянная для данной капли.

Формула (3.6) позволяет наиболее просто найти тот радиус капли r_m , при котором равновесная относительная влажность f_m достигает максимума. Для этого, как известно, достаточно найти производную df_m/dr и приравнять ее нулю. Поступая так, находим:

$$r_m^3 = \frac{3a_m}{c_r}, \quad \frac{f_m^*}{100} = 1 + \left(\frac{4c_r^3}{27a_m}\right)^{1/2}. \quad (3.7)$$

Здесь f_m^* — максимальное (критическое) значение относительной влажности f_m при радиусе капли r_m .

В результате расчета r_m и разности $f_m^* - 100$ по соотношениям (3.7) для раствора хлористого натрия при различных значениях m получено:

m г	10^{-16}	10^{-15}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}
r_m мкм	0,20	0,62	2,0	6,2	20
$f_m^* - 100\%$	0,42	0,13	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$
m г	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	
r_m мкм	62	200	620	2000	
$f_m^* - 100\%$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	

Если ядрами являются другие вещества с относительной молекулярной массой μ_c , то приведенные значения r_m нужно умножить, а значения $f_m^* - 100$ разделить на $(58,5/\mu_c)^{1/2}$. Конденсация водяного пара на ядрах начинается при определенном значении

относительной влажности, зависящей от природы ядра. В случае хлористого натрия это значение составляет 78 %.

Согласно приведенным данным, критические пересыщения не превышают 0,4—0,5 %. До критической точки (точка K на рис. 13.2) разность между фактическим давлением водяного пара e в воздухе и давлением насыщения $E_{r,m}$ на поверхности капли по мере увеличения размеров капли уменьшается. Вследствие этого процесс конденсации водяного пара и рост капли со временем замедляются. В целом рост капли на этой (предоблачной) стадии протекает медленно. Но как только критическая точка пройдена, условия роста капли изменяются: при увеличении радиуса разность $e - E_{r,m}$, а вместе с этим и скорость конденсации со временем возрастают (при том, конечно, условии, что давление водяного пара в воздухе остается постоянным, несколько превышающим критическое давление). Это приводит к быстрому укрупнению капель и образованию облака. Однако надо иметь в виду, что такие простые закономерности роста капли, которые следуют из анализа формулы (3.5), справедливы лишь в отношении одной изолированной капли. В реальных условиях (в облаках) происходит рост огромной совокупности капель. Закономерности их роста, совершенно естественно, более сложны, чем закономерности, установленные для одной капли.

Электрические заряды. Наличие на капле электрического заряда того или другого знака приводит, как показывает теория, к уменьшению равновесного давления водяного пара. Если капля радиусом r несет на себе заряд Q , то равновесное давление $E_{r,q}$ для такой капли рассчитывается по соотношению

$$\ln \frac{E_{r,q}}{E} = \frac{2\sigma}{R_{\text{нпк}} T r} - \frac{Q^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_r r^4} \frac{1}{R_{\text{нпк}} T}, \quad (3.8)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость воздуха, ϵ_0 — электрическая постоянная.

Оценка $E_{r,q}/E$ по формуле (3.8) показывает, что с влиянием электрических зарядов необходимо считаться лишь в случаях очень мелких капель (радиусом порядка 10^{-6} — 10^{-7} см).

4 Ядра конденсации

Наблюдения в камере Вильсона показывают, что конденсация водяного пара в абсолютно чистом воздухе может происходить лишь при очень больших пересыщениях (от четырех- до восьми-кратных). Причиной образования зародышевых капель в отсутствии каких-либо примесей являются колебания (флуктуации) плотности водяного пара: при этих колебаниях образуются комплексы молекул, которые в определенных условиях могут приобрести устойчивость и стать зародышами капель воды.