

Глава 15 Переохлаждение и замерзание воды в атмосфере

1 Понятие о равновесном и метастабильном состоянии

Все физические системы могут находиться в разных состояниях. Одни состояния являются неустойчивыми (неравновесными), другие — устойчивыми (равновесными). Если система находится в неравновесном состоянии, то она стремится перейти в более устойчивое состояние. Для механической системы необходимым условием устойчивости служит минимум ее потенциальной энергии. Условием равновесия термодинамической системы является минимум ее термодинамического потенциала или максимум энтропии. Замкнутая термодинамическая система, предоставленная сама себе, рано или поздно придет к стабильному состоянию — состоянию равновесия. Время, в течение которого система переходит в равновесное состояние, называется *временем релаксации* стабильного состояния. Если время релаксации стабильного состояния мало по сравнению с характерным временем какого-либо процесса, то этот процесс будет равновесным и обратимым.

Иногда, однако, переход из нестабильного состояния в стабильное может совершаться в течение длительного времени. Такие состояния называются *метастабильными*. В метастабильном состоянии находятся пересыщенный водяной пар и переохлажденная вода. Для начала конденсации пересыщенного водяного пара при отсутствии в нем примесей необходимо, чтобы внутри него появились зародыши новой фазы (жидкой воды). Такие зародыши могут образоваться в результате флуктуаций плотности, т. е. за счет случайных сближений молекул водяного пара. Однако дальнейший рост этих зародышей может оказаться энергетически невыгодным, и они начнут распадаться. Такое явление произойдет тогда, когда затраты энергии на образование поверхности зародыша будут больше энергии, выделяемой при конденсации. Для того чтобы конденсация стала возможной, необходимо образование такого зародыша стабильной фазы, дальнейший рост которого связан с выделением энергии. Такие зародыши называются гетерофазными. Следовательно, для образования гетерофазного

зародыша нужно преодолеть некий потенциальный энергетический барьер.

Здесь можно провести некоторую аналогию с условиями механического равновесия. На рис. 15.1 показано несколько положений шара в поле силы тяжести. Предполагается, что шар обладает некоторой внутренней энергией, под влиянием которой он может совершать беспорядочные движения во всех направлениях (флуктуации). Положение *a* соответствует стабильному, а положение *б* — метастабильному равновесию. Под влиянием флуктуаций шар в принципе может перейти из стабильного в метастабильное состояние. Однако потенциальный барьер ($H+h$) здесь достаточно велик, и вероятность такого события практически равна нулю. При положении же шара в точке *б* ему нужно преодолеть значительно меньший потенциальный барьер *h*, чтобы очутиться на гребне *в*, где он будет находиться в неустойчивом равновесии. Достаточно небольшого импульса, чтобы он скатился вниз и перешел в положение стабильного равновесия *a*. Точно так же, если образовался зародыш водяной фазы некоторого определенного размера, зависящего от пересыщения, при дальнейшем его росте необходимая энергия будет уменьшаться, и он будет уже расти спонтанно (самопроизвольно), если сохраняется соответствующее пересыщение.

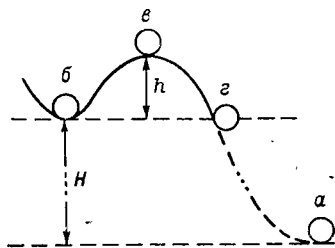


Рис. 15.1. Механический аналог стабильного (*a*) и метастабильного (*б*) состояния переохлажденной воды.

2 Основы теории образования кристаллов льда в атмосфере

Наряду с конденсацией водяного пара в атмосфере наблюдается замерзание водяных капель. Известно, что поверхностная энергия на границе пар—вода меньше, чем на границе пар—лед. Поэтому первичным процессом в естественных условиях при всех температурах является конденсация водяного пара, сопровождающаяся образованием капель воды. Водяные капли при отрицательных температурах могут замерзнуть и образовать ледяные частицы. По современным представлениям, для образования ледяной фазы необходимо, чтобы внутри водяной капли сформировался зародыш новой фазы — льда. Такой фазовый переход называется *гомогенным*. Зародыш новой фазы может образоваться и на некотором инородном ядре, который по аналогии с ядром конденсации носит название *ядра кристаллизации*. В данном случае имеет место *гетерогенный* фазовый переход.