

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.

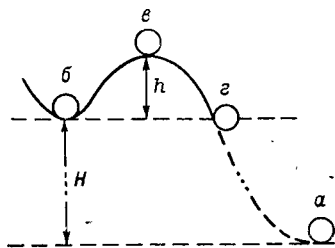


Рис. 15.1. Механический аналог стабильного (*a*) и метастабильного (*б*) состояния переохлажденной воды.

## 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.

Рассмотрим условия гомогенного фазового перехода. В результате случайных (флуктуационных) движений молекул жидкости внутри нее могут образоваться скопления, имеющие плотность и структуру льда. Вероятность образования таких скоплений увеличивается с понижением температуры. Образовавшиеся зародыши ледяной фазы становятся устойчивыми лишь при некоторых условиях, а именно при достижении определенного размера. На формирование зародыша необходимо затратить энергию, которая пропорциональна его поверхности. В то же время при возникновении ледяной фазы выделяется энергия скрытой теплоты замерзания. Пока зародыш очень мал, скрытая теплота, пропорциональная его объему, меньше, чем энергия образования поверхности, и возникший зародыш снова распадается. Чтобы это не произошло, необходимо совершить внешнюю работу. Работа образования зародыша вначале растет с увеличением его размера. По достижении некоторого критического размера  $r_{кр}$  работа достигает максимума. Если размер больше критического, то в дальнейшем увеличение размера ведет к уменьшению необходимой работы.

Найдем критический размер и максимальную работу образования зародыша, исходя из термодинамических представлений. Будем считать, что ледяной зародыш имеет форму сферы радиусом  $r$ . Пусть  $\Phi_v$  и  $\Phi_l$  — удельные термодинамические потенциалы воды и льда соответственно. Работа образования зародыша  $A$  будет определяться изменением термодинамического потенциала  $(\Phi_l - \Phi_v) \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_l$  и поверхностной энергией зародыша  $4\pi r^2 \sigma_l$  ( $\sigma_l$  — коэффициент поверхностного натяжения на границе лед—вода,  $\rho_l$  — плотность льда). Общая работа образования зародыша

$$A = (\Phi_l - \Phi_v) \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_l + 4\pi r^2 \sigma_l. \quad (2.1)$$

Ледяная фаза при отрицательных температурах является более устойчивым состоянием, чем переохлажденная вода. Известно, что при переходе некоторой системы в более устойчивое состояние термодинамический потенциал уменьшается, поэтому  $\Phi_v > \Phi_l$ .

Чтобы определить критический радиус зародыша  $r_{кр}$ , используем известное условие достижения максимума  $(dA/dr)_{r=r_{кр}} = 0$ , которое с учетом (2.1) принимает вид

$$8\pi r_{кр} \sigma_l - (\Phi_v - \Phi_l) 4\pi r_{кр}^2 \rho_l = 0.$$

Отсюда

$$\Phi_v - \Phi_l = \frac{2\sigma_l}{\rho_l r_{кр}}. \quad (2.2)$$

Таким образом, критический радиус зародыша определяется разностью термодинамических потенциалов, зависящих от температуры и давления. Для установления связи  $r_{кр}$  с последними величинами перепишем (2.2) в дифференциальном виде:

$$d\Phi_{в} - d\Phi_{л} = \frac{2\sigma_{л}}{\rho_{л}} d\left(\frac{1}{r_{кр}}\right), \quad (2.3)$$

при этом мы пренебрегли зависимостью  $\sigma_{л}$  и  $\rho_{л}$  от температуры и давления. Согласно формуле (2.10) главы 13, вошедшие в (2.3) дифференциалы равны

$$d\Phi_{в} = -\varphi_{в} dT + v_{в} dp, \quad (2.4)$$

$$d\Phi_{л} = -\varphi_{л} dT + v_{л} dp. \quad (2.5)$$

Здесь  $\varphi_{в}$  и  $\varphi_{л}$  — энтропии соответственно воды и льда,  $v_{в}$  и  $v_{л}$  — их удельные объемы.

Для большинства жидкостей и твердых тел при наблюдаемых в атмосфере  $dT$  и  $dp$  вторые слагаемые в правых частях последних соотношений на несколько порядков меньше первых. Пренебрегая по этой причине членами с  $dp$ , запишем уравнение (2.3) с учетом (2.4) и (2.5) в виде

$$-(\varphi_{в} - \varphi_{л}) dT = \frac{2\sigma_{л}}{\rho_{л}} d\left(\frac{1}{r_{кр}}\right). \quad (2.6)$$

Если еще воспользоваться формулой (2.3) главы 13, то последнее уравнение примет вид

$$\frac{2\sigma_{л}}{\rho_{л}} d\left(\frac{1}{r_{кр}}\right) = -L_{пл} \frac{dT}{T}, \quad (2.7)$$

где  $L_{пл}$  — удельная теплота плавления льда.

Если проинтегрировать левую часть (2.7) от 0 до  $r_{кр}$ , а правую часть от  $T_0$  до  $T$ , то получим

$$r_{кр} = \frac{2\sigma_{л}}{\rho_{л} L_{пл} \ln \frac{T_0}{T}}, \quad (2.8)$$

где  $T_0 = 273,15$  К.

Максимальная работа образования зародыша, согласно (2.1) и (2.2), определяется выражением

$$A_{\max} = \frac{4}{3} \pi r^2 \sigma_{л} \quad (2.9)$$

или

$$A_{\max} = \frac{1}{3} \sigma_{л} S, \quad (2.10)$$

где  $S$  — поверхность зародыша.

Формула (2.10) пригодна и в том случае, если зародыш не имеет сферической формы.

Из формулы (2.8) следует, что критический радиус зародыша существенно зависит от переохлаждения ( $T_0 - T$ ). Чем больше переохлаждение, тем меньше критический радиус, тем легче образоваться устойчивому зародышу. В свободной атмосфере активных ядер кристаллизации мало, поэтому замерзание капель начинается при достаточно большом переохлаждении.

### 3 Особенности самопроизвольного (спонтанного) образования ледяных зародышей в переохлажденной воде

Экспериментальные исследования показывают, что мелкие переохлажденные капли ( $r < 5$  мкм) могут не замерзнуть при охлаждении до  $-40^\circ\text{C}$ . Квилонг и Фурье д'Альб, подвергая расширенную атмосферный воздух в небольших конденсационных камерах, установили, что при температурах выше  $-40^\circ\text{C}$  появляется лишь несколько кристаллов среди большого числа капель воды. При понижении температуры ниже  $-41^\circ\text{C}$  происходит быстрое увеличение числа кристаллов. Опыты в камере Вильсона по изучению замерзания очень мелких капель показали, что все капли замерзли после того, как в течение 0,6 с они пребыли при температуре около  $-41^\circ\text{C}$ .

Процесс самопроизвольного образования ледяных зародышей в переохлажденной воде называют *спонтанной* кристаллизацией. Последняя представляет собой статистическое явление. Вероятность образования ядра пропорциональна произведению объема капли и времени, в течение которого она находится при фиксированной температуре. С понижением температуры вероятность льдообразования возрастает, сначала медленно, а затем все быстрее. При температурах от  $-39$  до  $-41^\circ\text{C}$  скорость образования ледяных зародышей резко увеличивается. Различия в температурах, которые определяют начало резкого ее возрастания, зависят от условий проведения экспериментов (числа и размера капель; времени, в течение которого они охлаждаются).

В реальных условиях атмосферы, а также при постановке лабораторных опытов исследование процесса замерзания капель осложняется тем, что приходится иметь дело с очень широким спектром капель (от нескольких микрометров до 5 мм), различными скоростями охлаждения, наличием инородных частиц и др. Совершенно естественно, что результаты экспериментов, проведенных в неодинаковых условиях, существенно различаются между собой.