

*В.В. Чукин, А.С. Платонова*

## **СКОРОСТЬ ГОМОГЕННОГО ЛЬДООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

*V.V. Chukin, A.S. Platonova*

## **HOMOGENIUS ICE NUCLEATION RATE OF AQUEOUS SOLUTIONS**

*В работе исследуется скорость гомогенного образования ледяных ядер в чистой воде и водных растворах. Проводится сравнительный анализ экспериментальных исследований различных авторов. На основе проанализированного материала предпринята попытка единого теоретического описания процесса кристаллизации водных растворов.*

*Ключевые слова: гомогенное льдообразование, переохлажденная вода, кристаллизация раствора.*

*Homogeneous formation rate of ice nucleus in pure water and aqueous solutions was investigated in the paper. Experimental data of different authors is analyzed. We attempt to build theoretical model of homogeneous crystallization of aqueous solutions on basis of analyzed data.*

*Key words: homogeneous ice formation, supercooled water, solution crystallization.*

### **Введение**

Хорошо известно, что вода может находиться в переохлажденном состоянии, то есть оставаться жидкой при температуре значительно ниже температуры плавления, особенно если вода не находится в контакте с какой-либо твердой поверхностью, которая могла бы способствовать процессу кристаллизации. В стратосфере и верхней тропосфере может находиться большое количество переохлажденных капель, что объясняется условиями фазового перехода воды, поскольку гомогенная скорость кристаллизации является контролирующим механизмом для формирования облаков верхнего яруса, которые в верхней тропосфере оказывают значительное влияние на климат Земли посредством рассеяния и поглощения солнечной и земной радиации.

Фазовое равновесие системы «вода–лед» очень хорошо изучено, о чем свидетельствуют многочисленные данные. Имеется подробное теоретическое описание этого процесса, основанное на принципах термодинамики. Однако совершенно иная ситуация складывается при описании скорости гомогенного фазового перехода. Согласно классической теории фазовый переход инициируется образованием ядра твердой фазы внутри жидкой фазы. Для дальнейшего роста и завершения фазового перехода эти ядра должны быть больше критического размера, то есть должен быть преодолен энергетический барьер. Количество ядер критического размера, образующихся в единице объема за единицу времени, является мерой скорости образования ледяных ядер.

За последние 50 лет было проведено множество опытов по исследованию скорости гомогенного ядрообразования в переохлажденной воде. Но до сих пор процесс, при котором капли облаков гомогенно кристаллизуются, изучен не до конца. Многие экспериментальные данные согласуются с теоретическими расчетами, но со значительными ошибками. Различие между наблюдаемыми и рассчитанными данными является большой проблемой, не существует физической модели жидкой воды, в которой принимались бы во внимание все ее исключительные свойства.

Данная работа является попыткой единого теоретического описания большого многообразия экспериментальных данных по скорости гомогенного образования ледяных ядер в переохлажденной воде. Основной целью является обобщение проведенных исследований в течение нескольких последних десятилетий и вывод корректной формулы для описания скорости гомогенного образования ледяных ядер в каплях водного раствора.

### Зависимость температуры плавления льда от активности воды

В используемом в данной работе подходе важную роль играет зависимость температуры плавления льда от наличия растворенных веществ. Значение температуры плавления  $T_0$  может быть получено из условия, когда давление насыщения водяного пара над поверхностью раствора и давление насыщения над поверхностью льда равны между собой:  $E_{ng}(T_0) \times a_w = E_{nl}(T_0)$ , где  $a_w$  – активность воды, являющаяся количественной мерой растворенных веществ в воде. Для чистой воды ( $a_w = 1$ ) температура плавления равна 273.16 К. При увеличении содержания растворенных веществ в воде ( $a_w < 1$ ) давление насыщения над поверхностью раствора уменьшается, следовательно, равенство давлений над раствором и льдом наблюдается при более низких температурах, что проиллюстрировано на рис. 1.

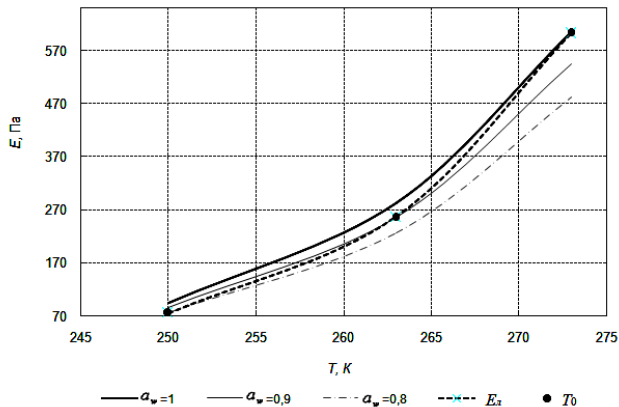


Рис. 1. Влияние растворенных веществ на температуру плавления

Так, например, при  $a_w = 1$  давление насыщения надо льдом и давление насыщения над раствором оказываются равны при  $T_0 = 273,16$  К, а при  $a_w = 0,8$  уже при  $T_0 = 250,16$  К.

На основе данных работы [Larson, 2006] нами была предложена формула, описывающая зависимость температуры плавления льда от активности воды:

$$T_0 = 273,16 + 103,6 \ln(a_w) + 15,613 \ln^2(a_w) + 54,118 \ln^3(a_w). \quad (1)$$

На рис. 2 показана зависимость температуры плавления от активности воды. Видно, что наличие в воде растворенных веществ приводит к существенному понижению температуры плавления.

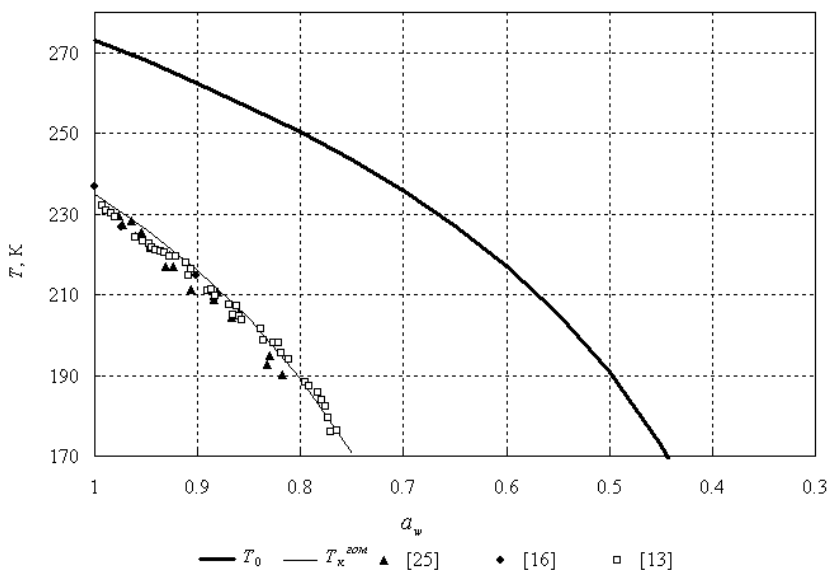


Рис. 2. Зависимость температуры плавления и температуры кристаллизации от активности воды

### **Зависимость температуры кристаллизации капель раствора от активности воды**

В настоящей работе под температурой гомогенной кристаллизации  $T_k$  понимается температура, при которой наблюдается скорость образования ядер кристаллизации, равная  $10^{+16} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$ . В результате недавних исследований процесса кристаллизации [Bertram, 2000; Koop, 2000; Zuberi, 2002] были получены экспериментальные данные о температуре гомогенной кристаллизации растворов. Анализ опытных данных для некоторых растворов показал прямую зависимость между понижением температуры гомогенной кристаллизации и температуры плавления. В результате, на основе данных работы [Koop, 2000], нами

была предложена формула для расчета температуры гомогенной кристаллизации, аналогичная формуле (1):

$$T_{\text{к}}^{\text{ГОМ}} = 273,16 + 103,6 \ln(a_w - 0,305) + 15,613 \ln^2(a_w - 0,305) + 54,118 \ln^3(a_w - 0,305). \quad (2)$$

Числовое значение 0,305 получено в работе [Кооп, 2000]. На рис. 2 представлены результаты опытных данных по определению температуры гомогенной кристаллизации и результаты аппроксимации по формуле (2). Из анализа графика видно, что аппроксимирующая зависимость может с достаточной для практики точностью описывать данные экспериментальных исследований.

### Скорость гомогенного образования ледяных ядер в чистой воде

Количество кристаллов льда, которое образуется в единице объема чистой переохлажденной воды за единицу времени, называется скоростью гомогенного ядрообразования в чистой воде, зависимость которой от температуры описывается классической формулой [Мейсон, 1961; Kramer, 1999; Larson, 2006; Pruppacher, 1995]

$$J_{\text{вл}}^{\text{ГОМ}} = J_0^{\text{ГОМ}} \exp \left[ \frac{-\Delta G_{\text{вл}}^{\text{max}}}{kT} \right] \exp \left[ \frac{-\Delta G_{\text{act}}}{kT} \right], \quad (3)$$

где  $J_{\text{вл}}^{\text{ГОМ}}$  – скорость гомогенной кристаллизации,  $\text{м}^{-3}\text{с}^{-1}$ ;  $J_0^{\text{ГОМ}}$  – множитель,  $\text{м}^{-3}\text{с}^{-1}$ ;  $\Delta G_{\text{вл}}^{\text{max}}$  – энергия, затрачиваемая для образования кристаллов льда критического размера в воде, Дж;  $k$  – постоянная Больцмана, Дж/К;  $T$  – температура, К;  $\Delta G_{\text{act}}$  – энергия активации, Дж.

Множитель  $J_0^{\text{ГОМ}}$  в формуле (3) определяется выражением [Kramer, 1999; Larson, 2006; Pruppacher, 1995]

$$J_0^{\text{ГОМ}} = 2 \left( \frac{\rho_{\text{в}}}{m_{\text{в}}} \right)^{2/3} \left( \frac{\rho_{\text{в}}}{\rho_{\text{л}}} \right) \left( \frac{kT}{h} \right) \left( \frac{\sigma_{\text{вл}}}{kT} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где  $m_{\text{в}}$  – масса молекулы воды, кг;  $\rho_{\text{в}}$  – плотность воды,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\rho_{\text{л}}$  – плотность льда,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\sigma_{\text{вл}}$  – удельная поверхностная энергия на границе «вода–лед», Дж/м<sup>2</sup>;  $h$  – постоянная Планка, Дж/с.

Фазовый переход начинается с образования ядра твердой фазы внутри жидкой фазы. Эти ядра должны быть размером более критического, чтобы происходил их дальнейший рост и был завершен фазовый переход. Радиус ледяного зародыша критического размера описывается следующим выражением [Мейсон, 1961]:

$$r_{кр} = \frac{2 \sigma_{вл} m_v}{\rho_l L_{вл} \ln \left( \frac{T_0}{T} \right)}, \quad (5)$$

где  $L_{вл}$  – скрытая теплота кристаллизации,  $6,7 \cdot 10^{-21}$  Дж.

Энергия, затрачиваемая для образования кристаллов льда критического размера в воде, определяется формулой [Мейсон, 1961]:

$$\Delta G_{вл}^{max} = \frac{4}{3} \pi r_{кр}^2 \sigma_{вл} \omega, \quad (6)$$

где  $\omega$  – коэффициент, зависящий от формы образующегося кристалла ( $\omega \geq 1$ ).

Зависимость удельной поверхностной энергии и плотности льда от температуры может быть аппроксимирована формулами [Чукин, 2005]:

$$\sigma_{вл} = -0,0397875 + 0,00025T, \quad (7)$$

$$\rho_l = 956,57 - 0,1449T. \quad (8)$$

Энергия, которую необходимо затратить для разрыва водородной связи в жидкости, называется энергией активации –  $\Delta G_{act}$  и определяется следующим выражением [Young, 1993]:

$$\Delta G_{act} = [3,6 - 0,073(T - T_0)]10^{-20}. \quad (9)$$

### **Скорость гомогенного образования ледяных ядер в водном растворе**

Недавно Куп и другие [Коор, 2000] разработали термодинамическую модель для гомогенной кристаллизации водного раствора. Авторы показали, что гомогенное образование ледяных ядер в водных растворах зависит только от активности раствора, а не от его природы. Также авторами работы [Коор, 2000] было установлено, что наличие раствора или учет давления имеют очень схожее влияние на скорость ядрообразования. Мы предлагаем рассчитывать скорость гомогенной кристаллизации переохлажденных капель раствора ( $a_w < 1$ ) по формуле, аналогичной формуле расчета скорости образования ледяных ядер в чистой воде:

$$J_{вл}^{гом} = J_0^{гом} \exp \left[ \frac{-\Delta G_{вл}^{max}}{kT'} \right] \exp \left[ \frac{-\Delta G_{act}}{kT'} \right], \quad (10)$$

где  $T'$  – температура воздуха, при которой скорость гомогенного ядрообразования в растворе равна скорости ядрообразования в чистой воде при температуре

$T$ . Введенный параметр  $T'$  одновременно учитывает влияние температуры и активности раствора воды. Для его расчета нами предлагается использовать следующую формулу:

$$T' = 273,16 + 103,6 \ln(1 - a_w + a_w^*) + 15,613 \ln^2(1 - a_w + a_w^*) + 54,118 \ln^3(1 - a_w + a_w^*) \quad (11)$$

где  $a_w^*$  – равновесное значение активности воды, которое определяется формулой [Lohman, 2003]:

$$a_w^* = \exp \left( \frac{210368 + 131,48T - \frac{3323730}{T} - 41729,1 \ln(T)}{8,31441T} \right) \quad (12)$$

На рис. 3 представлена зависимость скорости гомогенного образования ядер от температуры и активности воды, рассчитанная по формуле (10). Также на графике нанесены данные экспериментов, проведенных за несколько десятилетий. Видно, что наибольшее количество опытов проводилось для чистой воды и для начальной стадии гомогенной кристаллизации. Более современные данные работ [DeMott, 1990; Hagen, 1981; Kramer, 1999; Larson, 2006; Tabazadeh, 2002] намного ближе к результатам наших расчетов по теоретической зависимости для скорости ядрообразования, это дает основание предполагать, что более ранние эксперименты [Bigg, 1953; Broto, 1976, 1978; Butorin, 1972; Carte, 1956; Jacobi, 1955; Langham, 1958; Massop, 1955, Nordwall, 1954] были произведены с недостаточно чистыми образцами проб, активность воды которых была менее единицы. В принципе, предложенная нами теоретическая зависимость достаточно точно описывает современные опытные данные. Также на графике представлены экспериментальные данные, полученные Ларсоном и Свенсоном [Larson, 2006]. В данной работе авторы определяли температуру гомогенной кристаллизации раствора при равенстве скорости ядрообразования значению  $10^{+14} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Проведенные ими опыты с водными растворами несколько разнятся с теорией Купа [Кoop, 2000], в которой смещение кривой температуры гомогенной кристаллизации от кривой температуры плавления по оси, соответствующей активности воды, составляет 0,305, в то время как Ларсон и Свенсон [Larson, 2006] определили, что данное смещение составляет 0,320. Из-за этого их опытные данные для скорости гомогенной ядрообразования в растворе отличаются от предложенной нами теоретической зависимости, что видно из рис. 3.

В целом видно, что при увеличении содержания растворенных веществ в воде скорость ядрообразования значительно понижается и кристаллизация капель происходит при более низких температурах.

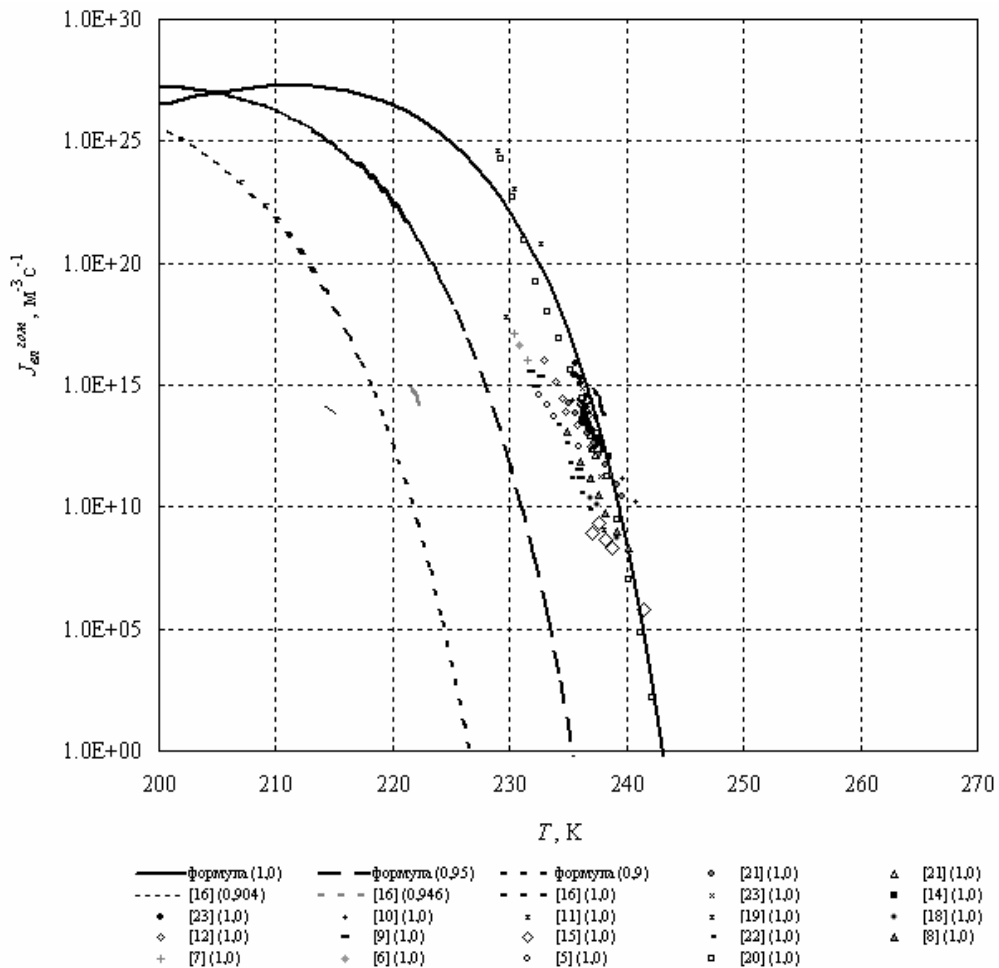


Рис. 3. Зависимость скорости гомогенного образования ледяных ядер от температуры, рассчитанная по формуле (10), и экспериментальные данные. В круглых скобках указаны значения активности воды

### Результаты численного моделирования процесса кристаллизации капель водного раствора

Для исследования процесса кристаллизации была разработана численная модель кристаллизации переохлажденных капель в зависимости от размеров капель, температуры и скорости охлаждения воздуха.

В модели, описываемой в настоящей статье, используются следующие предположения:

- окружающая среда полагается однородной и изотропной;

- термические эффекты, связанные с фазовыми переходами воды, не оказывают влияния на сплошную среду в силу их слабости;
- облако переохлажденных капель является монодисперсным;
- процессы диффузионного роста и коагуляции частиц отсутствуют;
- кристаллизация капель является единственным источником образования кристаллов.

Введем понятие доли замерзших капель, равной

$$W = \frac{N_{\text{л}}}{N_{\text{в}} + N_{\text{л}}}, \quad (13)$$

где  $N_{\text{в}}$  – концентрация капель воды,  $\text{м}^{-3}$ ;  $N_{\text{л}}$  – концентрация кристаллов льда,  $\text{м}^{-3}$ .

Поскольку  $W$  зависит от соотношения концентраций, то  $W = 0$  при отсутствии кристаллов льда ( $N_{\text{л}} = 0$ ), и  $W = 1$  при отсутствии переохлажденных капель воды ( $N_{\text{в}} = 0$ ).

Сделанные выше предположения позволяют записать уравнение для скорости кристаллизации капель [Качурин, 1990]:

$$\frac{dW}{dT} = \frac{4/3 \pi r^3 J_{\text{вл}}^{\text{ГОМ}} (1 - W)}{dT/d\tau}, \quad (14)$$

где  $r$  – радиус капли, м;  $dT/d\tau$  – скорость охлаждения воздуха, К/с.

Моделирование процесса кристаллизации осуществлялось численным интегрированием формулы (14) методом прямоугольников при начальной температуре  $T = 273.15$  К и в предположении, что в начале процесса существуют только капли  $W = 0$ .

Результаты моделирования  $W(T)$  при  $r = 1$  мкм и  $dT/d\tau = -1$  К/с представлены на рис. 4, из которого видно, что кристаллизация капель происходит в узком диапазоне значений температуры. Положение этого диапазона зависит от размеров кристаллизующихся капель и скорости охлаждения капель. На рис. 5 представлены результаты моделирования температуры, при которой доля замерзших капель достигает значения  $W = 0,9999$ , для капель в диапазоне от 50 нм до 5 мм при  $dT/d\tau = -1$  К/с и  $-0,1666$  К/с. На этом же графике представлены экспериментальные данные по кристаллизации чистой воды [Pruppacher, 1995]. Можно сделать вывод, что предложенная нами формула (10) достаточно точно описывает данные опытов и может применяться при моделировании процессов кристаллизации.



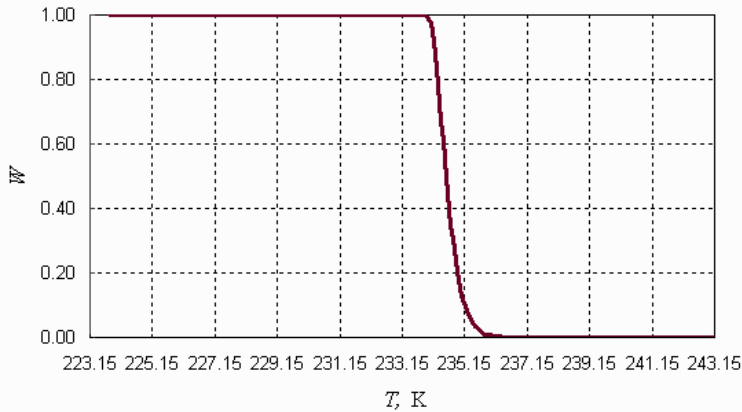


Рис. 4. Зависимость доли замерзших капель раствора радиусом 1 мкм от температуры при скорости охлаждения воздуха 1 К/с

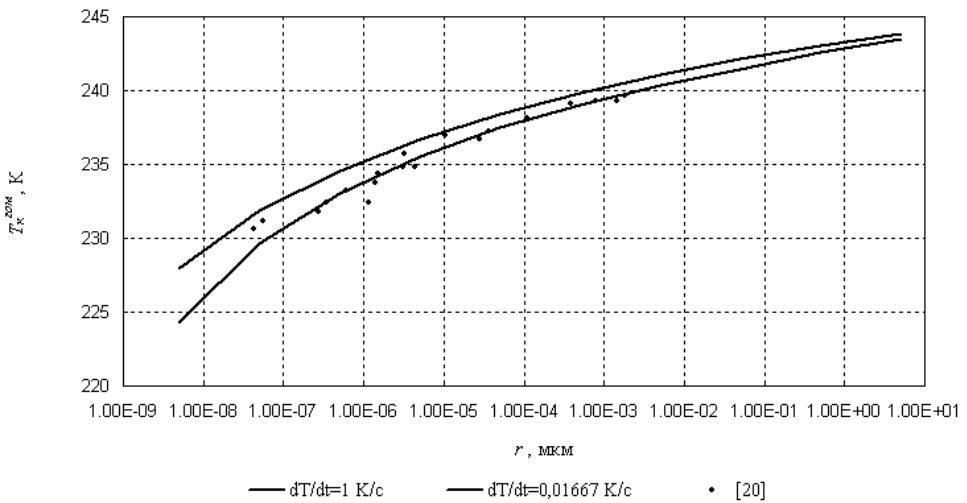


Рис. 5. Зависимость температуры кристаллизации от радиуса капли раствора

**Заключение**

Мы рассматривали процесс гомогенного фазового перехода «вода–лед». В настоящей работе предложена теоретическая формула для расчета скорости гомогенного образования ледяных ядер в переохлажденных каплях растворов, которая достаточно точно описывает большое количество рассмотренных экспериментальных данных.

Результаты численного моделирования процесса кристаллизации с достаточной для практики точностью описывают экспериментальные данные, что позволяет рекомендовать использование предложенной формулы.

## Литература

1. Качурин Л.Г. Физические основы воздействия на атмосферные процессы. – Л.: Гидрометеиздат, 1990. – 463 с.
2. Мейсон Б.Дж. Физика облаков. – Л.: Гидрометеиздат, 1961. – 542 с.
3. Чукин В.В. Физические свойства атмосферы. Библиотека функций meteo 19.09.2005. – СПб.: Изд. "Система", 2005. – 112 с.
4. Bertram A.K., Koop T., Molina L.T. Ice formation in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  particles // Journal of Physical Chemistry A, 2000, p. 584–588.
5. Bigg E.K. The supercooling of water // Proc. Phys. Soc., 1953, vol. B66, № 8.
6. Broto F., Clausse D. A study of the freezing of supercooled water dispersed within emulsions by differential scanning calorimetry // Journal of Physical Chemistry, 1976, vol. 9, № 23, p. 4251–4257.
7. Broto F., Clausse D., Babin L., Mercier M. Determination par microscopie electronique de la granulometrie d'eau et leurs diameters // Journal of Physical Chemistry, 1978, vol. 75, № 10, p. 908–910.
8. Butorin G.T., Skripov K.P. Crystallization of supercooled water // Soviet Phys. Crystallogr., 1972, № 17, p. 322–326.
9. Carte A. E. The freezing of water droplets // Proc. Phys. Soc., 1956, Vol. B69, №10, p. 1028–1037.
10. DeMott P.J., Rogers D.C. Freezing nucleation rates of dilute solution droplets measured between  $-30^\circ\text{C}$  and  $-40^\circ\text{C}$  in laboratory simulations of natural clouds // Journal of Atmos. Sci., 1990, № 47, p. 1056–1064.
11. Hagen D.E., Anderson R.J., Kassner J.L. Homogeneous freezing nucleation rates of measurements for small water droplets in an expansion cloud chamber // Journal of Atmos. Sci., 1981, № 38, p. 1236–1243.
12. Jacobi W. Homogeneous nucleation in supercooled water // Journal of Meteorol., 1955, vol. 12, № 14, p. 408–409.
13. Koop T., Luo B., Tsias A, Peter T. Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solution // Nature, 2000, p. 611–614.
14. Kramer B., Hubner O., Vortisch H., Woste L., Leisner T. Homogeneous nucleation rates of supercooled water measured in single levitated microdroplets // Journal of Chemical Physics, 1999, vol. 111, № 14, p. 6521–6527.
15. Langham E.J., Mason B.J. The heterogeneous and homogeneous nucleation of supercooled water // Proc. Roy. Soc., London, 1958, vol. A247, № 1251, p. 493–504.
16. Larson B.H., Swanson B.D. Experimental Investigation of the Homogeneous Freezing of Aqueous Ammonium Sulfate Droplets // Journal of Physical Chemistry A, 2006, vol. 110, № 5, p. 1907–1916.
17. Lohman U., Karcher B. A parametrization of cirrus cloud formation // Heterogeneous freezing, 2003, vol. 108, p. AAC2-1–AAC2-15.
18. Massop S.C. The freezing of supercooled water // Proc. Phys. Soc., 1955, vol. B68, № 1, p. 193–203.
19. Nordwall H.J., Staveley L.A. Further studies of the supercooling of pure water droplets of some molecular liquids // Journal of Chem. Soc., 1954, № 1, p. 224–227.
20. Pruppacher H.R. A new look at homogeneous nucleation kinetics of supercooled water // Journal of the Atmospheric Sciences, 1995, № 52, p. 1924–1933.
21. Tabazadeh A., Djikaev Y. S., Reiss H. Surface crystallization of supercooled water in clouds // PNAS, 2002, p. 15873–15878.
22. Wood G., Walton A.G. Homogeneous nucleation kinetics of ice from water // Journal of Appl. Phys., 1970, vol. 41, № 7, p. 3027–3036.
23. Wood S.E., Bake M.B., Swanson B.D. Instrument for studies of homogeneous and heterogeneous ice nucleation in free-falling supercooled water droplets // Review of scientific instruments, 2002, vol. 73, p. 3988–3996.
24. Young K.C. Microphysical process in clouds. – Oxford: Oxford University Press, 1993.
25. Zuberi B., Bertram A.K., Cassa C.A., Molina L.T., Molina M.J. Heterogeneous nucleation of ice in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  particles with mineral dust immersions // Geophysical research letters, 2002, vol. 29, p. 142-1–142-4.