5515
К 30

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени А. А. ЖДАНОВА

Л. Г. КАЧУРИН, В. Г. МОРАЧЕВСКИЙ

КИНЕТИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВОДЫ В АТМОСФЕРЕ

204426

БИБЛИОТЕКА
Ленинградского
Гидрометеорологического
Института

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1965

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Ленинградского университета

В монографии рассматриваются фазовые переходы в
в атмосфере, преимущественно в аэродисперсных систе
Особое внимание уделено проблеме искусственного регул
вания состояния аэродисперсных систем.

Часть полученных результатов может быть распростр
на кроме воды и на другие вещества. Это в первую оче
относится к теории управления кристаллизацией.

Книга предназначена для научных работников и инж
ров, занимающихся проблемами физики атмосферы, фазо
переходов веществ, физики аэрозолей и смежными пробл
ми, а также для аспирантов и студентов соответствую
специальностей.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что многие атмосферные явления сопровождаются фазовыми превращениями воды. Более того, можно привести ряд примеров, когда фазовые превращения воды определяют основные закономерности процессов в атмосфере. Достаточно указать на образование и распад облаков и туманов, обледенение самолетов, возникновение конденсационных следов за самолетами, формирование интенсивных осадков в облаках, наземную конденсацию, искусственное регулирование развития облаков и туманов и т. п.

При этом следует иметь в виду, что только отдельные, сравнительно простые задачи, возникающие при исследовании перечисленных процессов, удается удовлетворительно решать, применяя к ним уравнения бесконечно медленных, обратимых процессов. Ряд задач даже в самом грубом приближении поддается анализу только с помощью уравнений физической кинетики. Так, например, принципиально невозможно применение обычных термодинамических уравнений к расчетам кристаллизации переохлажденных облаков. Не применимы уравнения бесконечно медленных процессов и к расчету образования конденсированных частиц в пересыщенном паре при быстром понижении температуры. Процесс обледенения самолетов термодинамически необратим. Между тем, с такими расчетами связано решение ряда проблем физики атмосферы и смежных с нею наук.

Авторы поставили перед собой цель рассмотреть возможности применения уравнений кинетики фазовых превращений к анализу явлений в водных аэрозолях и во влажном воздухе, в первую очередь применительно к естественным процессам в атмосфере.

Отдельные вопросы рассматриваются в книге гораздо шире, чем это необходимо для обсуждения проблем физики атмосферы. К таким вопросам относится, например, теория управления структурой кристаллов, растущих в потоке.

В отношении терминологии, принятой в книге, необходимо сделать следующее замечание. Обычно под термодинамическими законами понимают законы равновесных (статических) состояний. В связи с этим некоторые исследователи, чтобы избежать путаницы, вводят дополнительный термин «термостатические», разделяя тем самым все процессы и соответствующие законы на равновесные (обратимые), изучением которых занимается термостатика, и неравновесные (необратимые), являющиеся предметом изучения собственно термодинамики. Последнюю называют обычно или термодинамикой необратимых процессов или кинетикой. В своей работе авторы используют термин «термодинамика» во всех тех случаях, когда не применяются законы неравновесных состояний. Особо выделяются законы кинетики.

Книга написана по материалам работ авторов, в ней нет обзора литературы по рассматриваемым вопросам.

Авторы признательны д-ру хим. наук А. И. Русанову, который просмотрел книгу в рукописи и сделал ряд замечаний по гл. I и IV.

ГЛАВА I

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

§ 1. Основные положения

Будем понимать под равновесными стабильными состояниями физических систем такие системы, в которых они могут находиться неопределенно долго. Для замкнутых систем формально стабильность определяется условием постоянства во времени энтропии. (Здесь, как и далее, если не будет специальных оговорок, имеются в виду не мгновенные значения термодинамических параметров системы и, в частности, энтропии, а усредненные по интервалам времени, соизмеримые со временем, в течение которого развивается исследуемый процесс.)

Если под действием внешних сил или внешнего теплообмена система в процессе превращений проходит ряд последовательных равновесных состояний, то такой процесс является обратимым. Это означает, что если менять внешние параметры систем в обратной последовательности, то система пойдет по тому же пути в обратном направлении от конечного состояния к начальному. Фазовые превращения по своей природе — процессы необратимые вне зависимости от того, равновесными или неравновесными являются начальные и конечные состояния. Формальным признаком необратимости для замкнутых систем является такой: процесс идет таким образом, что энтропия системы растет, приближаясь к максимальному значению, соответствующему равновесному состоянию.

Замкнутая система, предоставленная сама себе, рано или поздно придет к стабильному состоянию — состоянию равновесия. Время, в течение которого это произойдет, называется временем релаксации равновесного состояния.

Необратимость процессов фазовых превращений, вообще говоря, требует применения законов неравновесных состояний, тем не менее, многие практически важные результаты теории фазовых превращений получены с помощью законов стабильных состояний. Это, как правило, оказывается допустимым в тех случаях, когда время релаксации стабильного состояния мало по

сравнению со временем, характерным для данного процесса. Будем называть такие состояния квазиравновесными, соответственно процессы перехода из одного квазиравновесного состояния в другие будем называть квазиобратимыми. Если время релаксации стабильного состояния сравнительно велико, то говорят, что система находится в особого рода нестабильном состоянии, так называемом метастабильном состоянии. Следует отличать метастабильное равновесие от нестабильного состояния вообще. Аналогично этому следует отличать степень устойчивости метастабильного равновесия от скорости собственно перехода от метастабильного равновесия к стабильному после того, как этот переход начался.

Время релаксации стабильного равновесия зависит как от степени устойчивости системы, так и от скорости собственно перехода. Соотношение между ними зависит от конкретных условий, в которых развивается процесс. В примерах, которые будут рассматриваться далее, встречаются случаи самых различных соотношений между степенью устойчивости метастабильного равновесия и скоростью собственно перехода.

В настоящей работе используется в основном флуктуационная теория фазовых превращений, которая кратко может быть сформулирована следующим образом: в любой термодинамической системе, кроме медленного изменения во времени энтропии, постулированного вторым началом термодинамики, происходят быстрые флуктуационные изменения параметров системы, а следовательно, и энтропии; вероятность флуктуаций является непрерывной (но не обязательно монотонной) функцией параметров системы.

Если система находится в стабильном равновесии, то никакие (конечные) флуктуации вывести ее из этого состояния не могут. Система, находящаяся в метастабильном равновесии, рано или поздно перейдет в состояние стабильного равновесия. Для того чтобы переход был возможен, необходимо, чтобы в результате флуктуаций параметров системы образовался зародыш стабильной фазы, дальнейший рост которого связан не с уменьшением энтропии, которое для замкнутой системы может иметь место только в результате флуктуаций, а с увеличением энтропии, т. е. с необратимым приближением системы к более устойчивому стабильному равновесию. Такие зародыши называются гетерофазными, в отличие от гомофазных, распад которых происходит при увеличивающейся энтропии системы.

Перепад энтропии, соответствующий образованию гетерофазного зародыша, представляет собой потенциальный энтропийный барьер, причем в общем случае система может иметь несколько различных барьеров. Преодоление любого из них выводит систему из метастабильного равновесия. Барьер может быть преодолен только в результате флуктуаций, так как в замкнутых системах только флуктуации могут вызывать уменьшение энтропии.

Применительно к фазовым превращениям можно провести некоторую аналогию между стабильным и нестабильным состояниями, с одной стороны, и условиями механического равновесия — с другой. На рис. 1 показано несколько положений шара в поле силы тяжести, причем предполагается, что шар обладает некоторой внутренней энергией, под влиянием которой он может совершать беспорядочные движения (флуктуации) во всех направлениях. Представим себе, например, что внутри достаточно прочного эластичного шара заключено большое количество энергичных неразумных живых существ, которые пытаются, ударяясь об оболочку шара, прорвать ее и вырваться наружу.

Положение *а* соответствует стабильному равновесию, положение *б* — метастабильному. Каковы бы ни были флуктуации, до тех пор, пока они не слишком велики, система в положении *а* в среднем останется в состоянии стабильного равновесия. В случае механической системы — это безразличное равновесие.

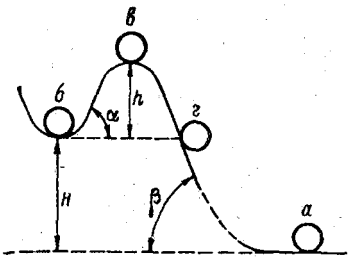

Рис. 1. Механический аналог кинетических соотношений.

Высота барьера H много больше высоты барьера h, однако это все же конечная величина, и поэтому, вообще говоря, в тех случаях, когда внутренняя энергия системы (суммарная энергия живых существ) сравнительно велика, имеется некоторая вероятность того, что система перейдет из стабильного состояния в метастабильное — шар из положения *а* перейдет в положение *б*. Однако вероятность этого события мала, она практически равна нулю. Соответственно время ожидания события практически равно бесконечности.

Положение шара *б* характеризуется существенно отличной от нуля вероятностью такого события, когда, благодаря случайно согласованным действиям существ внутри шара, последний окажется на гребне котловины в положении неустойчивого равновесия *в*. По прошествии некоторого конечного времени совершится событие, в результате которого шар, находившийся в положении *б*, окажется на вершине гребня и либо преодолеет барьер, либо вернется в исходное состояние. Высота h в сочетании с внутренней энергией шара может служить аналогом степени устойчивости метастабильного равновесия.

Шар на гребне между двумя котловинами символизирует неустойчивое равновесие. Такое положение является аналогом момента образования гетерофазного зародыша. Перевалив через барьер, шар покатится в положение стабильного равновесия. В положении *г* он символизирует собственно переход из метастабильного равновесия в стабильное. Можно рассматривать угол наклона β в совокупности со степенью шероховатости поверхно-

сти, по которой движется шар, как параметр, характеризующий скорость собственно перехода системы из метастабильного состояния в стабильное.

Время релаксации стабильного равновесия определяется на аналоговой схеме суммой времен, необходимых для преодоления барьера h и последующего прохождения разности высот от уровня $H+h$ до нуля. Эти времена могут быть соизмеримы. Можно, однако, представить себе случаи, когда одно из них сравнительно мало и соответствующий процесс в практическом расчете может не учитываться. Подобные случаи будут рассматриваться ниже.

Остановимся на некоторых примерах фазовых превращений, иллюстрирующих основные положения теории.

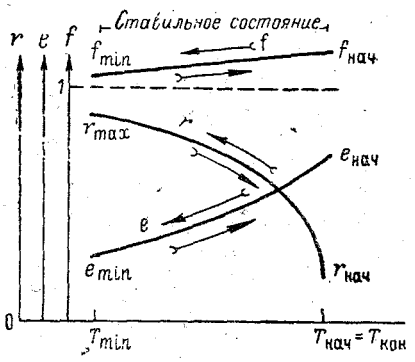

Рис. 2. Обратимый процесс в аэрозоле.

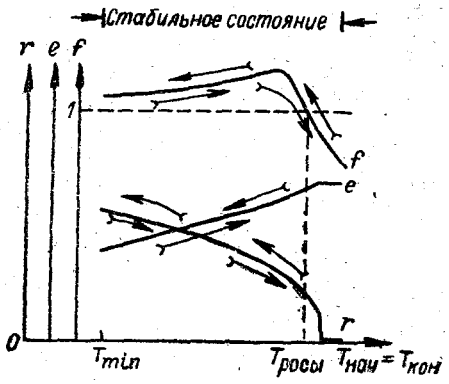

Рис. 3. Обратимый процесс во влажном воздухе и аэрозоле.

Предположим, что имеется некоторый объем, заполненный водным аэрозолем при начальной температуре $T_{нач}$ (рис. 2). Для определенности будем говорить о монодисперсном аэрозоле. Будем постепенно изобарически понижать температуру, причем настолько медленно, чтобы в каждый данный момент времени успевало устанавливаться равновесие между конденсатом и паром. Понизим температуру до значения T_{min} и затем повысим ее вновь в том же темпе до конечного значения $T_{кон}$, равного начальному значению $T_{нач}$. Система при повышении температуры пройдет все те же положения, что и при понижении. Конечное состояние будет в точности совпадать с исходным (рис. 2).

В процессе понижения температуры радиус частиц r будет возрастать и достигнет при минимальной температуре некоторого максимального значения r_{max}. Упругость пара e вслед за понижением температуры будет уменьшаться и достигнет некоторого значения e_{min}. Далее в гл. II будет показано, что упругость пара e при таком процессе убывает несколько быстрее, чем упругость насыщенного пара E. Поэтому пересыщение пара $e—E$ и относительная влажность f будут несколько понижаться вслед за

увеличением размеров капель, оставаясь все время в пределах малых долей процента. (Для наглядности на рис. 2, 3 вертикальный масштаб вблизи $f=1$ сильно увеличен.) При повышении температуры до $T_{нач}$, как уже было сказано, положение полностью восстановится. Рассмотренный процесс будет обратимым.

Рассмотрим второй случай, когда в исходном положении имеется влажный воздух, содержащий достаточное количество крупных растворимых ядер конденсации. Понижать, а затем повышать температуру будем и в этом случае изобарически и притом достаточно медленно, чтобы в каждый данный момент времени успевало установиться равновесие между водяным паром и конденсатом или ядрами конденсации (рис. 3).

Некоторое время упругость пара e будет постоянной, а относительная влажность f будет расти. Затем при относительной влажности, меньшей единицы, начнется конденсация на ядрах. Далее относительная влажность достигнет единицы (при температуре точки росы), затем несколько превысит единицу и, постепенно уменьшаясь, начнет приближаться к единице, не достигнув, однако, ее. Далее процесс пойдет так же, как и в первом случае. При повышении температуры он будет воспроизводиться в обратном порядке. И в этом случае процесс будет обратимым.

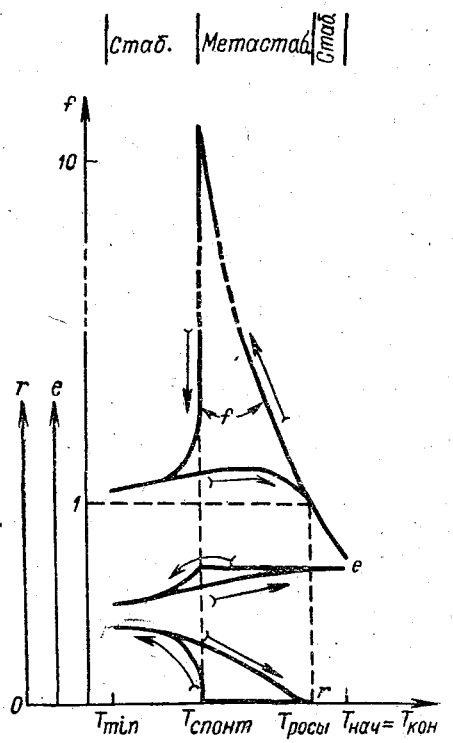

Рис. 4. Необратимый процесс во влажном воздухе и аэрозоле.

Рассмотрим третий случай, когда в исходном положении имеется чистый влажный воздух без ядер конденсации (рис. 4). При понижении температуры до точки росы и немного ниже характер процесса будет такой же, как в предыдущем случае. Однако в данном случае конденсация начнется при значительно более высокой относительной влажности, в несколько раз превышающей единицу, и процесс конденсации будет необратимым (спонтанным, см. гл. II). После образования конденсированных частиц аэрозоля при дальнейшем понижении температуры процесс пойдет так же, как и в первых двух случаях.

После достижения минимальной температуры, как и в предыдущих случаях, вновь начнем повышать температуру. Теперь, при достижении температуры $T_{спонт}$, характер процесса не изменится. Вплоть до относительной влажности, близкой к единице, будет происходить постепенное уменьшение размера частиц аэрозоля. При влажности, лишь незначительно отличающейся от единицы, исчезнут капли, и далее процесс пойдет обратимо.

Процесс в целом в третьем случае оказался существенно необратимым, а изображающие его графики — замкнутыми кривыми, составленными из восходящих и нисходящих ветвей.

Следует заметить, что если изменять температуру бесконечно медленно, то во всех случаях процесс окажется обратимым. Таким образом, необратимость процесса — результат конечности скорости изменения внешних параметров системы. Характер процесса определяется соотношением между временем релаксации стабильного равновесия и скоростью изменения внешних параметров системы. Процесс будет обратимым, если скорость релаксации существенно больше скорости изменения параметров.

§ 2. Равновесие фаз

Выведем уравнение равновесия фаз в случае криволинейной поверхности раздела между фазами. Равновесие будет неустойчивым в том смысле, что малейшее изменение радиуса кривизны в сторону уменьшения или увеличения приведет систему, в результате нарушения равновесия, либо к стабильному, либо к метастабильному равновесию (см. § 1). Только в предельном случае бесконечно большого радиуса кривизны поверхности раздела между фазами равновесие окажется абсолютно устойчивым: изменение положения границы раздела фаз не будет менять условий равновесия.

Создадим в метастабильной фазе сферический зародыш стабильной фазы радиуса r. Работа образования зародыша R определяется изменением термодинамического потенциала всех молекул, образующих зародыш

$$-(\varphi_м - \varphi_с)\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho_с N}{\mu}$$

и величиной поверхностной энергии

$$4\pi r^2 \sigma,$$

где $\varphi_м$, $\varphi_с$ — термодинамические потенциалы метастабильной и стабильной фаз, отнесенные к одной молекуле (без учета поверхностных явлений), причем $\varphi_м > \varphi_с$; r — радиус зародыша; $\rho_с$ — плотность стабильной фазы; N — число Авогадро; μ — молекулярный вес; σ — удельная поверхностная энергия на границе фаз (поверхностное натяжение).

Таким образом,

$$R = -(\varphi_м - \varphi_с)\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho_с N}{\mu} + 4\pi r^2 \sigma. \qquad (1)$$

Работа R увеличивается с увеличением радиуса зародыша до некоторого предела, затем уменьшается до нуля и далее до $-\infty$ (рис. 5).

Нулевая работа, $R=0$, соответствует радиусу

$$r = \frac{3\sigma\mu}{\rho_с N(\varphi_м - \varphi_с)}. \qquad (2)$$

Равновесие между фазами определяется условием

$$\frac{dR}{dr} = 0 \quad \text{при} \quad \frac{d^2R}{dr^2} < 0. \qquad (3)$$

Применив (3) к (1), получим

$$\varphi_м - \varphi_с = \frac{2\sigma\mu}{r\rho_с N}. \qquad (4)$$

Подставив (4) в (1), получим экстремальное значение работы образования зародыша

$$R = \frac{4}{3}\pi r^2 \sigma. \qquad (5)$$

Из сравнения (2) и (4) видно, что для любых веществ

$$r|_{R=\max} = \frac{2}{3} r|_{R=0}.$$

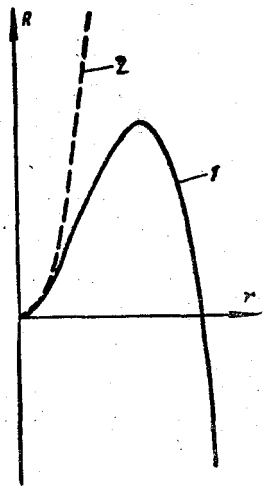

Рис. 5. Работа образования зародыша стабильной фазы в метастабильной (*1*) и метастабильной фазы в стабильной (*2*).

Если в результате флуктуаций образуется зародыш метастабильной фазы в стабильной, что, вообще говоря, в соответствии со сказанным в § 1, может иметь место, то

$$R = -(\varphi_с - \varphi_м)\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho_с N}{\mu} + 4\pi r^2 \sigma. \qquad (6)$$

Эта величина не экстремальна, так как слагаемые одного знака. С увеличением r она неограниченно возрастает (рис. 5).

Таким образом, зародыш метастабильной фазы в стабильной не может быть устойчивым и тем более не может расти без затраты внешней (по отношению к зародышу) энергии.

Продифференцируем (4). Тогда, пренебрегая изменением $\rho_с$ по сравнению с изменением r и $\varphi_м - \varphi_с$ при изменении температуры T и давления P, получим

$$d\varphi_м - d\varphi_с = \frac{2\sigma\mu}{\rho_с N} d\left(\frac{1}{r}\right). \qquad (7)$$

Так как для изотропных фаз

$$d\varphi(P,\ T)=\frac{\partial\varphi}{\partial T}dT+\frac{\partial\varphi}{\partial P}dP=-SdT+\frac{\mu}{\rho N}dP, \qquad (8)$$

где S — энтропия, то

$$d\varphi_{\text{м}}-d\varphi_{\text{с}}=-(S_{\text{м}}-S_{\text{с}})\,dT+\frac{\mu}{N}\left(\frac{1}{\rho_{\text{м}}}-\frac{1}{\rho_{\text{с}}}\right)dP. \qquad (9)$$

Имея в виду $S_{\text{м}}-S_{\text{с}}=\frac{L}{T}$, где L — энергия превращения фаз, получим приближенное дифференциальное уравнение Клаузиуса—Клапейрона, обобщенное на случай криволинейной поверхности раздела фаз,

$$\frac{2\sigma\mu}{\rho_{\text{с}}N}d\left(\frac{1}{r}\right)=-\frac{L}{T}dT+\frac{\mu}{N}\left(\frac{1}{\rho_{\text{м}}}-\frac{1}{\rho_{\text{с}}}\right)dP. \qquad (10)$$

Если $r\to\infty$, то приходим к обычному выражению этого же закона

$$\frac{dT}{dP}=\frac{\mu T}{NL}\left(\frac{1}{\rho_{\text{м}}}-\frac{1}{\rho_{\text{с}}}\right). \qquad (11)$$

Конкретизируем уравнение (10) для некоторых частных случаев.

а) *Изобарическое понижение температуры пара.* В этом случае в уравнении (10) $dP=0$, поэтому

$$\frac{2\sigma\mu}{\rho_{\text{к}}N}d\left(\frac{1}{r}\right)=-\frac{L}{T}dT,$$

где индекс «к» означает „конденсированное".

Интегрируя последнее выражение от ∞ до r и от $T_{\text{н}}$ до T, где $T_{\text{н}}$ — температура, соответствующая насыщению при данном давлении пара, получим

$$\frac{2\sigma\mu}{\rho_{\text{к}}N}\cdot\frac{1}{r}=L\ln\frac{T_{\text{н}}}{T}. \qquad (12)$$

При $T\to T_{\text{н}}$ $r\to\infty$; при $T\to 0$ $r\to 0$.

б) *Изотермическое повышение давления пара.* В этом случае в уравнении (10) $dT=0$, поэтому

$$\frac{2\sigma\mu}{\rho_{\text{к}}N}d\left(\frac{1}{r}\right)=\frac{\mu}{N}\left(\frac{1}{\rho'}-\frac{1}{\rho_{\text{к}}}\right)dP'. \qquad (13)$$

Пренебрегая $\frac{1}{\rho_{\text{к}}}$ по сравнению с $\frac{1}{\rho'}$ * и заменяя

$$\rho'=\frac{P'\mu}{kNT}, \qquad (14)$$

где k — постоянная Больцмана, получим

$$\frac{2\sigma}{\rho_{\text{к}}}d\left(\frac{1}{r}\right)=\frac{kNT}{\mu}\cdot\frac{dP'}{P'}. \qquad (15)$$

---

* Здесь и далее в § 3 значком „штрих" будем отмечать параметры метастабильной фазы.

Интегрируя (15) от ∞ до r и от $P_н$ до P', где $P_н$ — упругость насыщения пара при данной температуре, получим

$$\frac{2\sigma}{\rho_к}\cdot\frac{1}{r}=\frac{kNT}{\mu}\ln\frac{P'}{P_н}. \qquad (16)$$

При $P'\to P_н$ $r\to\infty$; при $P'\to\infty$ $r\to 0$.

в) *Адиабатическое расширение пара.* Адиабатическое соотношение между dP' и dT имеет вид

$$\frac{dT}{T}=\frac{n-1}{n}\cdot\frac{dP'}{P'}, \qquad (17)$$

где n — отношение теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме.

Подставив (17) в (10), пренебрегая величиной $\frac{1}{\rho_к}$ и заменяя ρ по уравнению (14), получим

$$\frac{2\sigma\mu}{\rho_к N}d\left(\frac{1}{r}\right)=\left(-\frac{n-1}{n}L+kT\right)\frac{dP'}{P'}. \qquad (18)$$

Подставив $T=T_н\left(\frac{P'}{P_н}\right)^{\frac{n-1}{n}}$ и интегрируя (18) от ∞ до r и от $P_н$ до P', получим

$$\frac{2\sigma\mu}{\rho_к N}\cdot\frac{n}{n-1}\cdot\frac{1}{r}=L\ln\frac{P_н}{P'}+kT_н\left[\left(\frac{P'}{P_н}\right)^{\frac{n-1}{n}}-1\right] \qquad (19)$$

или

$$\frac{2\sigma\mu}{\rho_к N}\cdot\frac{n}{n-1}\cdot\frac{1}{r}=nL\ln\frac{V_2}{V_1}+kT_н\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}-1\right], \qquad (20)$$

где V_1 — начальный, V_2 — конечный объем.

При $V_2\to V_1$, $P'\to P_н$ $r\to\infty$; при $V_2\to\infty$, $P'\to 0$ $r\to 0$.

г) *Адиабатическое расширение газа, содержащего пар.* Если пар находится в газе, то адиабатическое расширение объема смеси влечет за собой неадиабатическое охлаждение пара.

При адиабатических изменениях состояния наиболее консервативной характеристикой смеси (если содержание пара сравнительно невелико) является величина $\frac{p'}{P}$, где p' — давление пара, а P — давление смеси.

Продифференцировав $\frac{p'}{P}=\text{const}$, получим

$$\frac{dp'}{p'}=\frac{dP}{P}. \qquad (21)$$

Из сопоставления (21), (17) и (10) следует, что изменение r для пара в газе при адиабатических изменениях состояния смеси (если содержание пара не слишком велико) может быть описано уравнениями (19) и (20), где p' относится к смеси или пару, T и V — к пару и смеси, а n — к смеси.

д) *Понижение температуры жидкости.* Для подавляющего большинства жидкостей слагаемые в правой части (10) становятся соизмеримыми лишь в тех процессах, в которых $\frac{\partial p}{\partial T} \approx 10$ *атм/град* и более. Отбрасывая второе слагаемое в (10) для меньших изменений давления и выполняя интегрирование от температуры стабильного равновесия фаз T_0 и $r=\infty$ до T и r, получим (если пренебречь температурной зависимостью L)

$$\frac{2\sigma\mu}{\rho_{\text{тв}}N}\cdot\frac{1}{r}=L\ln\frac{T_0}{T}, \tag{22}$$

где σ — удельная поверхностная энергия между кристаллом и его расплавом; L — энергия плавления; $\rho_{\text{тв}}$ — плотность твердой фазы; остальные обозначения прежние.

§ 3. Кинетика превращения фаз

Вероятность флуктуаций энтропии приближенно определяется уравнением (см. [2])

$$w\sim\exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right), \tag{1}$$

где w — вероятность состояния, соответствующая изменению энтропии системы фаз на величину ΔS, k — постоянная Больцмана.

Если в уравнение (1) подставить

$$\Delta S=-\frac{\Delta R}{T},$$

где R определяется уравнением (5) из § 2, то мы придем к известному [11, 17] соотношению между размером равновесного зародыша стабильной фазы и вероятностью его образования

$$w\sim\exp\left[-\frac{4\pi r^2\sigma}{3kT}\right]. \tag{2}$$

Уравнение (2) определяет вероятность флуктуационного образования молекулярных скоплений с плотностью и структурой стабильной фазы, притом таких скоплений, дальнейший рост которых идет при увеличивающейся энтропии системы фаз (условие гетерофазности). Существенно, что при выводе (2) рассматриваются флуктуации плотности, каждая из которых, сколь бы мала она ни была, сопровождается фазовым переходом.

Однако, кроме таких флуктуаций, в метастабильной фазе должны иметь место флуктуации плотности, которые не сопровождаются фазовым переходом до тех пор, пока они захватывают достаточно малые области, вне зависимости от значений плотности в этих областях. Очевидно, что вероятность таких флуктуаций, являющихся флуктуациями плотности, но

не флуктуациями порядка, должна подчиняться тем же уравнениям, что и вероятность флуктуаций плотности фазы при условиях, соответствующих стабильности [5, 6].

Так, например, в воде как при положительных, так и при отрицательных температурах должны иметь место флуктуации плотности, в результате которых создаются области с плотностью, равной плотности льда, но не имеющие структуры льда. Очевидно, что вероятность таких флуктуаций должна монотонно убывать с увеличением их размеров при любых температурах как выше, так и ниже 0° С. Все ли флуктуации плотности воды будут исчезать? При положительных температурах — да; при отрицательных температурах — нет.

Для того чтобы узнать, гомофазна ли флуктуация в области, имеющей плотность, равную плотности льда, нужно мысленно заставить „оледенеть" группу молекул, составляющих область, захваченную флуктуацией, и затем несколько увеличить эту область в размерах. Если увеличение размера будет сопровождаться увеличением энтропии системы фаз, значит флуктуация гетерофазна, если уменьшением — флуктуация гомофазна. Критерием здесь служит уравнение (10) из § 2.

Аналогичным образом обстоит дело и в случае других метастабильных фаз. В соответствии с данной трактовкой, при образовании зародышей стабильной фазы в метастабильной процесс может идти таким образом, что флуктуационным будет только процесс изменения плотности метастабильной фазы. Энтропийно он всегда „невыгоден". Вероятность его осуществления определяется вероятностью соответствующих флуктуаций энтропии. Фазовый же переход внутри областей, захваченных флуктуациями плотности, или будет иметь место (если он приводит к образованию зародыша с радиусом $r \geqslant r_{\text{гетер}}$), или не будет иметь места (если он приводит к образованию зародыша с радиусом $r \leqslant r_{\text{гетер}}$). В последнем случае флуктуации плотности исчезают.

Выведем формулу для расчета вероятности гетерофазных флуктуаций плотности метастабильной фазы в соответствии с данной трактовкой.

Если некоторый континиум молекул метастабильной фазы изотермически изменит свой объем от v' до v, причем плотность в объеме v будет равна плотности стабильной фазы, то энтропия системы фаз изменится на величину, равную

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_{v'}^{v} (p - p')\, dv, \tag{3}$$

где p' — среднее давление в метастабильной фазе, а p — давление внутри объема v.*

* Без учета поверхностных явлений на границе слоев различной плотности, но одинаковой структуры.

Напишем уравнение состояния парообразной метастабильной фазы в виде

$$\frac{p-p'}{p'}=\frac{v'-v}{v}. \tag{4}$$

Подставив (4) в (3), получим

$$\Delta S=\frac{p'}{T}\int\limits_{v'}^{v}\left(\frac{v'}{v}-1\right)dv=\frac{p'v'}{T}\ln\frac{v}{v'}-\frac{p'}{T}(v-v'). \tag{5}$$

Если во втором слагаемом в (5) пренебречь v по сравнению с v' и заменить, кроме того, v' на

$$v'=v\frac{\rho}{\rho'},$$

то

$$\Delta S=\frac{p'v\rho}{T\rho'}\left(\ln\frac{\rho'}{\rho}+1\right). \tag{6}$$

Подстановка в (6) $\frac{p'}{T\rho'}=\frac{kN}{\mu}$ дает

$$\Delta S=\frac{kNv\rho}{\mu}\left(\ln\frac{\rho'}{\rho}+1\right). \tag{7}$$

Заменив, наконец, v на $v=4/3\ \pi r^3$, где r — радиус гетерофазного зародыша, получаем окончательно изменение энтропии, соответствующее образованию гетерофазного зародыша:

$$\Delta S=\frac{4}{3}\pi\frac{kN}{\mu}\rho\left(\ln\frac{\rho'}{\rho}+1\right)r^3 \tag{8}$$

и соответствующую вероятность состояния

$$w\sim\exp\left[\frac{4}{3}\pi\frac{N}{\mu}\rho\left(\ln\frac{\rho'}{\rho}+1\right)r^3\right]. \tag{9}$$

Если плотность пара велика и если нельзя пренебречь v по сравнению с v', то

$$\Delta S=\frac{4}{3}\pi\frac{kN}{\mu}\rho\left(\ln\frac{\rho'}{\rho}+1-\frac{p'\mu}{\rho kNT}\right)r^3. \tag{10}$$

Зависимость радиуса зародыша от пересыщения получена в § 2:

$$r=\frac{2\sigma\mu}{\rho kNT\ln\frac{p'}{p_н}}. \tag{11}$$

Тогда для пересыщенного пара [11, 17]

$$\Delta S=-\frac{4}{3}\pi\frac{\sigma}{T}\left(\frac{2\sigma\mu}{\rho kNT\ln\frac{p'}{p_н}}\right)^2. \tag{12}$$

Применяя же уравнение (8), получим [6]

$$\Delta S=\frac{4}{3}\pi\frac{kN}{\mu}\rho\left(\ln\frac{p_н\mu}{\rho kNT}+\ln\frac{p'}{p_н}+1\right)\left(\frac{2\sigma\mu}{\rho kNT\ln\frac{p'}{p}}\right). \tag{13}$$

Для жидкостей уравнение состояния напишем в виде

$$-\frac{v-v'}{p-p'}=\frac{v'}{\rho'}\cdot\frac{\partial\rho'}{\partial p'}. \tag{14}$$

Подставив $p-p'$ из (14) в (3), получим

$$\Delta S=-\frac{1}{\frac{T}{\rho'}\cdot\frac{\partial\rho'}{\partial p'}}\int\limits_{v'}^{v}\frac{v-v'}{v'}dv=-\frac{(v-v')^2}{\frac{2T}{\rho'}\cdot\frac{\partial\rho'}{\partial p'}v'}=$$

$$=-\frac{2}{3}\frac{\pi(\rho'-\rho)^2}{\rho T\frac{\partial\rho'}{\partial p'}}r^3, \tag{15}$$

откуда

$$w\sim\exp\left[-\frac{2}{3}\frac{\pi(\rho'-\rho)^2}{kT\rho\frac{\partial\rho'}{\partial p'}}\cdot r^3,\right]. \tag{16}$$

Используя уравнение (22) из § 2

$$r=\frac{2\sigma\mu}{\rho NL\ln\frac{T_0}{T}}, \tag{17}$$

получим

$$\Delta S=-\frac{2}{3}\frac{\pi(\rho'-\rho)^2}{T\rho\frac{\partial\rho'}{\partial p'}}\left(\frac{2\sigma\mu}{\rho NL\ln\frac{T_0}{T}}\right)^3, \tag{18}$$

$$w\sim\exp\left[-\frac{2}{3}\frac{\pi(\rho'-\rho)^2}{kT\rho\frac{\partial\rho'}{\partial p'}}\left(\frac{2\sigma\mu}{\rho NL\ln\frac{T_0}{T}}\right)^3\right]. \tag{19}$$

Для жидкостей [11, 17]

$$\Delta S=-\frac{4}{3}\cdot\frac{\pi\sigma}{T}\left(\frac{2\sigma\mu}{\rho NL\ln\frac{T_0}{T}}\right)^2. \tag{20}$$

Уравнение (19) позволяет при классификации переохлаждаемости жидкостей ввести в рассмотрение, кроме поверхностной энергии и вязкости, сжимаемость жидкости и разность плотностей фаз. При прочих равных условиях в тех случаях, когда справедливо уравнение (19), скорость образования кристаллических зародышей в переохлажденной жидкости тем больше, чем больше сжимаемость жидкости и чем меньше разность плотностей фаз. Это согласуется с представлениями о физике процесса спонтанной кристаллизации. Сравнение развитой теории с опытом дано в работе [6].

Развитый метод может быть применен и для уточнения уравнений флуктуационного образования плоскостных зародышей стабильной фазы в метастабильной.

В уравнениях вероятности образования зародышей, которые рассматривались выше, отсутствовал пока множитель,

БИБЛИОТЕКА Ленинградского Гидрометеорологического Института

209426

учитывающий зависимость вероятности от подвижности молекул метастабильной фазы. Для паров эта зависимость оказывается мало существенной, соответствующий множитель в уравнении вероятности сравнительно слабо меняется вслед за изменением температуры и давления пара. Поэтому при расчетах спонтанной конденсации эта зависимость обычно не принимается во внимание, хотя способы ее учета известны (они достаточно удовлетворительно обоснованы теоретически). Для жидкостей обычно вводят множитель вида

$$\exp\left[-\frac{u}{kT}\right], \tag{21}$$

где u — некая константа вещества или, во всяком случае, величина, относительно слабо меняющаяся с изменением температуры. Эту величину обычно называют энергией активации молекул.

Множитель (21) был введен Френкелем [11] и Фольмером [17]. Интересно, что Я. И. Френкель сначала ввел его [9] с целью объяснения известной из опыта температурной зависимости скорости роста кристаллов. Однако позже этот множитель стал фигурировать и в уравнениях вероятности образования объемных зародышей [10, 11].

Методов расчета величины u не существует. По Фольмеру [17] и Данилову [4], она характеризует скорость перехода молекул в особое „предкристаллизационное" состояние и должна определяться из опытов кристаллизации жидкостей при достаточно глубоких переохлаждениях.

При такой постановке вопроса величина u превращается в сильнейший параметр подгонки, который до тех пор, пока экспериментальные данные о кристаллизации жидкостей при глубоких переохлаждениях не станут достаточно надежными, будет позволять аппроксимировать практически любые, не слишком неразумные экспериментальные результаты зависимостью вида (21).

По Я. И. Френкелю величина u во множителе совпадает с параметром, определяющим температурную зависимость диффузии жидкости в формуле

$$D \sim \exp\left(-\frac{u}{kT}\right), \tag{22}$$

и должна определяться по результатам измерения вязкости жидкостей. По мнению Френкеля [11], величина u примерно равна скрытой теплоте плавления.

Подвижность молекул метастабильной фазы может быть введена в уравнение вероятности образования зародышей в виде множителя [5]

$$\exp\frac{S-S_0}{k}, \tag{23}$$

где $S - S_0$ — изменение энтропии, отсчитанное от некоторого фиксированного значения S_0. Как и постоянная Больцмана, это изменение рассчитывается на одну молекулу. По своему физическому смыслу множитель должен учитывать изменение подвижности молекул метастабильной фазы, вызванное изменением внешних параметров метастабильной фазы — давления и температуры, если ведется расчет для паров, или только температуры, если ведется расчет для жидкостей в относительно небольшом диапазоне давлений.

При расчете вероятности флуктуаций мы оперируем изменением энтропии, соответствующим данной флуктуации. В частности, при расчете вероятности образования гетерофазного зародыша в расчет вводится изменение энтропии, соответствующее образованию такого зародыша. Аналогичным образом подвижность молекул учитывается путем введения в расчет изменения энтропии, соответствующего переходу молекулы в состояние с новыми внешними параметрами — давлением и температурой. Тогда множитель вида (23) будет учитывать изменение подвижности молекул, вызванное изменением внешних параметров.

Как и в случае (22), множитель (23) исключает возможность подгонки теоретической формулы под экспериментальные данные, так как $S - S_0$ определяется по опытам, не связанным с явлением кристаллизации. Величина $S - S_0$ может быть также рассчитана теоретически.

Для определения $S - S_0$ для паров обратимся к первому началу термодинамики, согласно которому

$$S - S_0 = c_p \ln \frac{T}{T_0} - k \ln \frac{p'}{p_0},$$

где c_p — теплоемкость при постоянном давлении.

Тогда (23) для паров примет вид

$$\exp\left(\frac{S - S_0}{k}\right) = \exp\left(\frac{c_p}{k} \ln \frac{T}{T_0} - \ln \frac{p'}{p_0}\right) = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{c_p}{k}} \left(\frac{p_0}{p'}\right). \quad (24)$$

Для жидкостей, если пренебречь относительной ролью давления,

$$\exp\left(\frac{S - S_0}{k}\right) = \exp\left(\frac{c}{k} \ln \frac{T}{T_0}\right) = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{c}{k}}. \quad (25)$$

Сравнение (24) и (25) сразу же позволяет заключить, что температурная зависимость подвижности молекул жидкости значительно сильнее, чем аналогичная зависимость для паров, что, как известно, наблюдается в действительности. Известно также, что жидкости по удельной теплоемкости (рассчитанной на 1 *г*) отличаются друг от друга значительно меньше, чем по молекулярным весам. Поэтому в соответствии с (25) для жидкостей температурная зависимость подвижности должна быть, как правило, тем сильнее, чем больше их молекулярный вес, что также согласуется с действительностью.

В заключение отметим, что в последние годы были существенно уточнены уравнения равновесия фаз в случае малых радиусов кривизны [8], что позволяет соответственно уточнить некоторые из полученных выше уравнений.

§ 4. Параметры воды, привлекаемые для расчета фазовых превращений

Бо́льшая часть параметров воды, необходимых для расчетов фазовых превращений (плотность, поверхностная энергия и т. п.), достаточно хорошо изучена при положительных температурах и в значительно меньшей мере — при отрицательных, когда нередко приходится прибегать к экстраполяции или другим приближенным методам определения параметров. При этом не всегда удается дать оценку степени приближения к действительным значениям. Это следует иметь в виду при оценке степени достоверности тех или иных результатов расчетов.

Таблица 1

Параметры льда и воды при отрицательных температурах

Температура, °С	Плотность, *г/см³*		Скрытая теплота испарения, *кал/г*		Поверхностная энергия *э/см²*		
	вода	лед	вода	лед	вода—пар	лед—пар	лед—вода
—70	—	0,9270	—	675,8	—	—	—
—60	0,952	0,9256	—	676,6	82,6	85,6	5,3
—50	0,967	0,9241	630,0	677,1	82,0	84,8	6,0
—40	0,979	0,9227	624,0	677,4	80,9	84,0	6,6
—30	0,988	0,9212	617,0	677,5	79,7	83,1	7,4
—20	0,994	0,9198	608,7	677,6	78,4	82,2	8,2
—15	0,996	0,9191	605,8	677,4	77,6	81,7	8,6
—10	0,998	0,9183	603,3	677,3	76,9	81,3	8,9
— 5	0,999	0,9176	600,2	677,2	76,2	80,9	9,2
0	0,99987	0,9169	597,3	677,1	75,49	80,5	9,5

Плотность переохлажденной воды определялась экспериментально различными авторами (см. [1]) вплоть до —12° С. Сводный результат представлен в табл. 1. В ней дан также результат экстраполяции в области более низких температур. Экстраполяция выполняется в относительно далекую область. Однако следует иметь в виду, что плотность воды во всей области меняется мало.

Для расчета поверхностной энергии будем считать, как это предложено, по-видимому, впервые в работе [3], что поверхностная энергия на границе фаз пропорциональна энергии фазового перехода молекул, образующих поверхность.

Так как на квадратном сантиметре поверхности «находится»

$$\frac{1}{\pi}\left(\frac{4}{3}\cdot\frac{\pi\rho N}{\mu}\right)^{2/3} \qquad (1)$$

молекул, то

$$\sigma \sim \frac{L}{\pi}\left(\frac{4}{3}\cdot\frac{\pi\rho N}{\mu}\right)^{2/3} \qquad (2)$$

или

$$\frac{\sigma}{L\rho^{2/3}} \sim \frac{1}{\pi}\left(\frac{4}{3}\cdot\frac{\pi N}{\mu}\right)^{2/3}. \qquad (3)$$

Эта величина в соответствии со сделанным выше предположением должна быть не зависящей от температуры, так как в правой части (3) стоят строго постоянные величины.

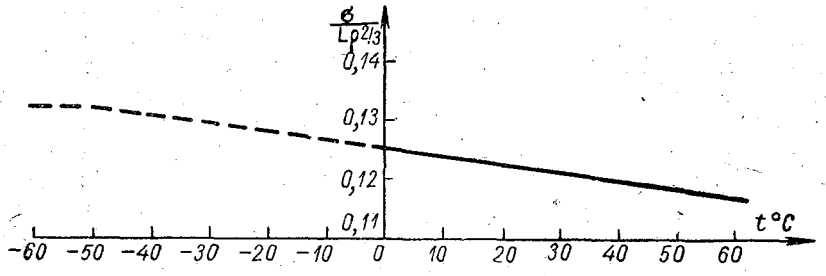

Рис. 6. Зависимость величины $\frac{\sigma}{L\rho^{2/3}}$ от температуры.

На рис. 6 сплошной линией показана величина изменения $\frac{\sigma}{L\rho^{2/3}}$ в зависимости от температуры при положительных ее значениях. Видно, что эта величина не постоянная. Однако она сравнительно слабо и практически линейно меняется вслед за температурой, что позволяет достаточно надежно проэкстраполировать эту величину в область отрицательных температур (показано пунктиром) и определить тем самым с помощью экстраполированных значений плотности воды поверхностную энергию на границе между переохлажденной водой и водяным паром. Результат расчета приведен в табл. 1.

Для определения $\sigma_{л-п}$ воспользуемся пропорцией

$$\frac{\sigma_{л-п}}{\sigma_{в-п}} = \frac{L_{л-п}}{L_{в-п}}\left(\frac{\rho_л}{\rho_в}\right)^{2/3}, \qquad (4)$$

справедливость которой вытекает из соотношения (3) (буквы „л“, „п“, „в“ в индексе означают соответственно лед, пар, вода).

Поверхностная энергия между льдом и переохлажденной водой может быть определена в соответствии с (3) по соотношению

$$\frac{\sigma_{л-в}}{\sigma_{л-п}} = \frac{L_{л-в}}{L_{л-п}} = 1 - \frac{L_{в-п}}{L_{л-п}}. \qquad (5)$$

Рассчитанные по соотношению (5) значения $\sigma_{л-в}$ также помещены в табл. 1.

В последующих главах будут использоваться сведения о линейной скорости кристаллизации жидкости (ЛСК). Уравнения для ЛСК, вытекающие из флуктуационной теории фазовых превращений, аналогичны приведенным выше уравнениям образования гетерофазных кристаллических зародышей в переохлажденной жидкости. Здесь речь идет об образовании так называемых двумерных гетерофазных зародышей, скорость образования которых в первом приближении равна ЛСК.

Имеются многочисленные экспериментальные данные об ЛСК различных веществ; для воды они опубликованы в работах [1, 13, 14]. Наблюдается существенное несоответствие как между данными различных авторов, так и между флуктуационной теорией и опытом. По-видимому, основной причиной расхождения между результатами опытов различных авторов является то обстоятельство, что результаты измерения ЛСК авторы относят к температуре переохлажденной жидкости, в то время как температура фронта кристаллизации может существенно отличаться от нее. При этом разница между этими температурами существенно зависит от условий отвода тепла от фронта кристаллизации: чем менее интенсивен теплоотвод и чем больше ЛСК, тем больше разница между упомянутыми температурами. Ниже будет использовано несколько вариантов зависимостей ЛСК от температуры.

Сведения о других параметрах, необходимых для расчета кинетики фазовых превращений воды, и частичный их анализ содержатся в работах [5, 7, 12, 15, 16, 18].

ГЛАВА II

КОНДЕНСАЦИЯ ВОДЯНОГО ПАРА

§ 1. Равновесная конденсация пара в аэрозолях

В настоящем параграфе рассчитаны концентрация пара и скорость конденсационного роста капель в водных аэрозолях без учета коагуляции и психрометрического эффекта [11]. Развитый метод решения может быть применен не только для водных аэрозолей, но и для аэрозолей других жидкостей.

Рассмотрим сначала монодисперсные аэрозоли. Пусть при температуре T в монодисперсном аэрозоле в единице массы облака содержится n капель радиуса r. Рассчитаем, как будут меняться концентрация пара и размер капель, если температура аэрозоля вследствие внешних причин понижается со скоростью $dT/d\tau$.

Согласно диффузионной теории, поток пара к сферической капле определяется уравнением Максвелла—Стефана

$$\frac{di}{d\tau}=4\pi rD\Delta c_r, \tag{1}$$

где $\frac{di}{d\tau}$ — поток пара к капле радиуса r в единицу времени; D — коэффициент диффузии пара; Δc_r — разность концентрации пара в аэрозоле и у поверхности капли.

Перейдем от концентрации пара к упругостям. Тогда

$$\Delta c_r=\frac{\mu}{kNT}(e-E_r)=\frac{\mu}{kNT}\Delta e_r, \tag{2}$$

где μ — молекулярный вес воды; k — постоянная Больцмана; N — число Авогадро; T — абсолютная температура; Δe_r — разность упругостей пара в аэрозоле (e) и у поверхности капли (E_r). Как известно, упругость насыщения пара над поверхностью водяной капли радиуса r определяется формулой Томсона

$$\ln\frac{E_r}{E}=\frac{2\sigma\mu}{\rho kNTr}, \tag{3}$$

которая для капель воды размерами 10^{-5} *см* и более с точностью до 1% может быть представлена в виде

$$E_r = E\left(1 + \frac{2\sigma\mu}{\rho kNTr}\right), \tag{3a}$$

где ρ — плотность воды; σ — поверхностное натяжение воды при температуре T; E — упругость насыщения пара относительно плоской поверхности воды при температуре T.

Подставив (3а) в (2) и заменив e на fE (f — относительная влажность), приходим к выражению

$$\frac{di}{d\tau} = \frac{4\pi D\mu r E}{kNT}\left[(f-1) - \frac{2\sigma\mu}{\rho kNTr}\right]. \tag{4}$$

Если концентрацию водяного пара характеризовать величиной пересыщения пара в аэрозоле относительно плоской поверхности воды

$$\Delta e = e - E = (f-1)E, \tag{5}$$

то соответственно

$$\frac{di}{d\tau} = \frac{4\pi D\mu}{kNT}\left[r\Delta e - \frac{2\sigma\mu}{\rho kNT}E\right]. \tag{6}$$

Приравняв $\frac{di}{d\tau}$ (поток пара к капле) к увеличению ее массы, получим

$$\frac{di}{d\tau} = 4\pi r^2\rho\frac{dr}{d\tau} = 4\pi rD\frac{\mu}{kNT}\Delta e, \tag{7}$$

где ρ — плотность воды; r — радиус капли.

Общий поток ко всем каплям $dJ/d\tau$ по закону сохранения массы должен быть равен уменьшению удельной концентрации пара в аэрозоле $-\frac{dS}{d\tau}$:

$$\frac{dJ}{d\tau} = -\frac{dS}{d\tau}.$$

Так как $\frac{di}{d\tau} = \frac{1}{n}\cdot\frac{dJ}{d\tau}$, то

$$\frac{di}{d\tau} = -\frac{1}{n}\frac{dS}{d\tau}.$$

С другой стороны,

$$\frac{dS}{d\tau} = \frac{\mu}{Mp}\cdot\frac{de}{d\tau}, \tag{8}$$

где e — упругость водяного пара в аэрозоле; μ — молекулярный вес водяного пара; M — молекулярный вес воздуха; p — давление воздуха.

Используя уравнение (5) и уравнение Клаузиуса—Клапейрона

$$\frac{dE}{dT} = \frac{LE}{kT^2},$$

где L — удельная теплота парообразования; k — постоянная Больцмана, преобразуем уравнение (1) следующим образом:

$$\frac{de}{d\tau}=\frac{de}{dT}\cdot\frac{dT}{d\tau}=\frac{d(fE)}{dT}\cdot\frac{dT}{d\tau}=\left[E\frac{df}{dT}+f\frac{dE}{dT}\right]\frac{dT}{d\tau}=$$
$$=\left[E\frac{df}{dT}+f\frac{LE}{kT^2}\right]\frac{dT}{d\tau}.$$

Подставив полученное выражение для $\frac{de}{d\tau}$ в (8), приводим его к виду

$$\frac{dS}{d\tau}=\frac{\mu E}{Mp}\left(\frac{df}{dT}+f\frac{L}{kT^2}\right)\frac{dT}{d\tau}. \qquad (8a)$$

Аналогично получим

$$\frac{di}{d\tau}=-\frac{1}{n}\cdot\frac{dS}{d\tau}=-\frac{1}{n}\cdot\frac{\mu E}{Mp}\left(\frac{df}{dT}+f\frac{L}{kT^2}\right)\frac{dT}{d\tau}. \qquad (9)$$

Чтобы найти связь между изменениями температуры и влажности, а также между изменениями температуры и скоростью роста капель, решим совместно уравнения (6), (7) и (9).

Приравняв уравнения (6) и (9), после преобразований получим

$$\frac{df}{d\tau}+f\left[\frac{L}{kT^2}+\frac{4\pi DnMrp}{kNT\frac{dT}{d\tau}}\right]-\frac{4\pi DnMrp}{kNT\frac{dT}{d\tau}}-\frac{8\pi DnM\mu\sigma p}{\rho(kNT)^2\frac{dT}{d\tau}}=0. \qquad (10)$$

Приравняв уравнения (6) и (7), соответственно получим

$$\frac{dr}{dT}+\frac{1}{r^2}\frac{2\sigma\mu^2DE}{(\rho kNT)^2\frac{dT}{d\tau}}-\frac{1}{r}(f-1)\frac{D\mu E}{kNT\rho\frac{dT}{d\tau}}=0. \qquad (11)$$

Найдя из (10) r и дифференцируя результат по T, подставив затем r и dr/dT в (11), после простых преобразований получим для f нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка

$$\frac{d^2f}{dT^2}+\frac{df}{dT}\left[\frac{1}{T}+\frac{L}{kT^2}+\frac{1}{(1-f)}\left(\frac{Lf}{k}+\frac{df}{dT}\right)-\frac{8\pi DnM\mu\sigma p}{\rho(kN)^2\frac{dT}{d\tau}(1-f)T^2}\right]+$$
$$+\frac{1}{T^3}\left(\frac{8\pi DnM\mu\sigma p}{\rho(kN)^2\frac{dT}{d\tau}}-\frac{L}{k}f\right)+\left[\frac{(1-f)D}{kN\frac{dT}{d\tau}}\right]^3\left(\frac{4\pi nMp}{T}\right)^2\frac{\mu E}{\rho}\times$$
$$\times\frac{1}{T\frac{df}{dT}+\left(\frac{L}{k}f-\frac{8\pi Dn\mu\sigma Mp}{\rho(kN)^2\frac{dT}{d\tau}}\right)\frac{1}{T}}\times$$
$$\times\left[1+\frac{8\pi Dn\mu M\sigma p}{(kN)^2\rho\frac{dT}{d\tau}T}\cdot\frac{1}{T\frac{df}{dT}+\frac{1}{T}\left(\frac{fL}{k}-\frac{8\pi DnM\mu\sigma p}{\rho(kN)^2\frac{dT}{d\tau}}\right)}\right]=0. \qquad (12)$$

Аналогично из (11), найдя f и дифференцируя f по T, затем подставив f и df/dT в (10), можно получить и для r соответствующее нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка.

С целью упрощения выкладок при нахождении dr/dT и df/dT величины E, σ, ρ и D были приняты постоянными. Если учесть их температурную зависимость, то уравнение (12) окажется несколько сложнее, однако развитый метод расчета имеет место и в этом случае. Величина $dT/d\tau$ здесь и ниже принимается постоянной. Задание какого-либо закона изменения во времени этой величины также усложняет решение, но не меняет его существа. Из уравнения (12) видно, что решение для f в случае монодисперсного аэрозоля, вообще говоря, может быть выполнено независимо от r.

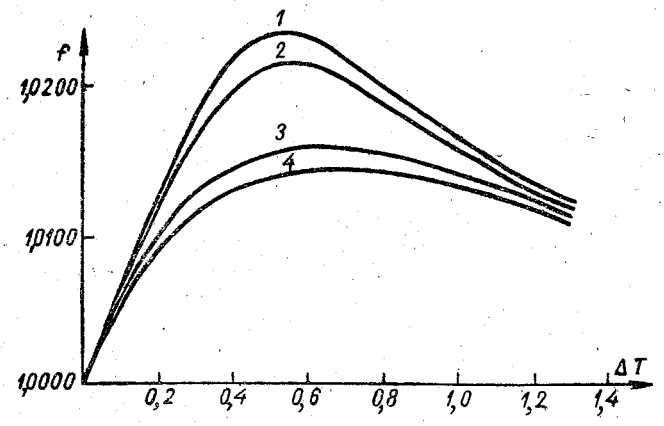

Рис. 7. Изменение концентрации пара при охлаждении аэрозолей (монодисперсных — *1*, *2*, *3* и полидисперсного — *4*): *1* — $f_0=1$, $t_0=20°$ C, $-\frac{dT}{d\tau}=0{,}1\,\frac{град}{сек}$, $r_0=1$ *мк*; *2* — $f_0=1$, $t_0=20°$ C, $-\frac{dT}{d\tau}=0{,}1\,\frac{град}{сек}$, $r_0=4$ *мк*; *3* — $f_0=1$, $t_0=20°$ C, $-\frac{dT}{d\tau}=1\,\frac{град}{сек}$, $r_0=1$ *мк*; *4* — $f_0=1$, $t_0=20°$ C, $-\frac{dT}{d\tau}=0{,}1\,\frac{град}{сек}$, $r_0=1$ *мк*.

Однако практически при численных расчетах удобнее решать систему уравнений (10) и (11). Результаты решения системы уравнений (10), (11) показаны на рис. 7, 8, 9.

Из рис. 7 и 8 видно, что если начальная влажность мала, то в результате понижения температуры относительная влажность растет, быстро достигает максимума и вслед за увеличением размеров капель падает, приближаясь к единице, но никогда этого значения не достигая. Если процесс начинается при большом пересыщении пара (например, в случае спонтанной конденсации), то кривая f будет по мере понижения температуры монотонно убывать (рис. 8). Из рис. 7 видно также,

что при прочих равных условиях в облаках пересыщение (концентрация) пара f сильно зависит от скорости охлаждения $dT/d\tau$. Как и в случае постоянного пересыщения, скорость конденсационного роста капель монотонно уменьшается. Рис. 9 показывает, что роль начального значения влажности и скорости охлаждения, а также начального размера оказывается большой лишь в начальной стадии процесса. Так, например, при большой начальной влажности (кривая *4*) в начальной стадии скорость роста капли гораздо больше, чем в остальных трех случаях, однако при понижении температуры на 0,8—1°0 скорость конденсационного роста для всех случаев приближается к нулю, причем размеры, до которых вырастают капли при таком охлаждении, слабо зависят от начальной влажности. Этот предельный размер, до которого вырастают капли за счет конденсации, определяется в первую очередь температурой облака.

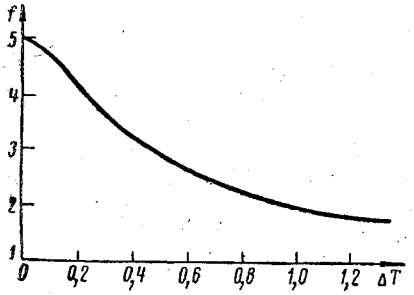

Рис. 8. Изменение концентрации пара при охлаждении монодисперсного аэрозоля при $f_0 = 5$, остальные параметры те же, что и на рис. 7, *1*.

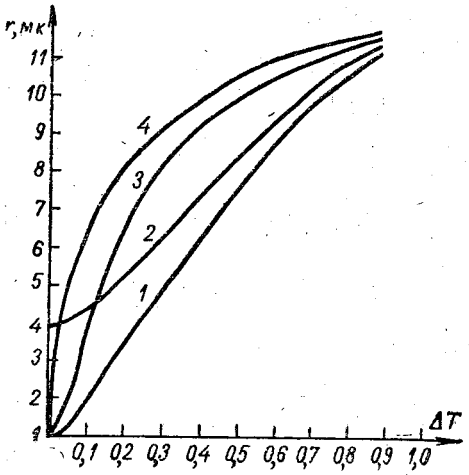

Рис. 9. Конденсационный рост капель в монодисперсных аэрозолях при их охлаждении.

(*1*, *2*, *3* — см. на рис. 7, параметры в *1*, *2*, *3* — соответственно те же; *4* — см. на рис. 8).

Переходим к полидисперсным аэрозолям. Пусть в аэрозоле в единице массы находится n капель и $\eta(r)$ — относительная концентрация капель радиуса r. В случае полидисперсного аэрозоля поток пара к каплям разного размера будет различным. Если к каждой капле облака идет поток

$$\frac{di}{d\tau} = \frac{4\pi D\mu E r}{kNT}\left[(f-1) - \frac{2\sigma\mu}{\rho kNTr}\right] = 4\pi\rho r^2 \frac{dT}{d\tau}\cdot\frac{dr}{dT}, \qquad (13)$$

то суммарный поток пара ко всем каплям, отнесенный к 1 *г* аэрозоля, будет

$$\frac{dJ}{d\tau} = n\int_0^\infty \eta(r)\frac{di}{d\tau}\,dr. \qquad (14)$$

Подставив в (14) $di/d\tau$ из уравнения (13), получим выражение для потока в виде

$$\frac{dJ}{d\tau} = \frac{4\pi Dn\mu E}{kNT}\left[(f-1)\int_0^\infty \eta(r)\,rdr - \frac{2\sigma\mu}{\rho kNT}\int_0^\infty \eta(r)\,dr\right].$$

Так как по определению

$$\int_0^\infty \eta(r)\,dr = 1 \quad \text{и} \quad \int_0^\infty \eta(r)\,rdr = \bar{r},$$

то

$$\frac{dJ}{d\tau} = \frac{4\pi Dn\mu E}{kNT}\left[(f-1)\bar{r} - \frac{2\sigma\mu}{\rho kNT}\right]. \tag{15}$$

Приравняв суммарный поток пара изменению массы капель, получим

$$\frac{dJ}{d\tau} = 4\pi\rho\frac{dT}{d\tau}\int_0^\infty r^2\frac{dr}{dT}\eta(r)\,dr. \tag{16}$$

Приравняв поток изменению удельной концентрации пара, получим

$$\frac{dJ}{d\tau} = -\frac{dS}{d\tau} = -\frac{\mu E}{Mp}\left(\frac{df}{dT} + f\frac{L}{kT^2}\right)\frac{dT}{d\tau}. \tag{17}$$

Решаем совместно уравнения (15)—(17). Приравняв уравнения (15) и (16), после преобразований получим

$$\frac{4\pi Dn\mu E}{kNT}\left[(f-1)\bar{r} - \frac{2\sigma\mu}{\rho kNT}\right] - 4\pi\rho\frac{dT}{d\tau}\int_0^\infty r^2\frac{dr}{dT}\eta(r)\,dr = 0. \tag{18}$$

Приравняв (15) и (17), соответственно получим

$$\frac{df}{d\tau} + f\frac{L}{kT^2} + \frac{4\pi Dn\mu Mp}{kNT\frac{dT}{d\tau}}\left[(f-1)\int_0^\infty \eta(r)\,rdr - \frac{2\sigma\mu}{\rho kNT}\right] = 0. \tag{19}$$

Любое из уравнений (18), (19) совместно с уравнением (13) позволяет вести расчет f и r. Выполнив преобразование, аналогичное случаю монодисперсных аэрозолей, получим для r интегро-дифференциальное уравнение

$$\frac{d^2r}{dT^2} + \frac{1}{T}\left[1 + \frac{dr}{dT}\cdot\frac{1}{r} + \frac{2\sigma\mu^2 DE}{(\rho kN)^2\frac{dT}{d\tau}r^3} + \frac{Lr}{kT}\right]\frac{dr}{dT} +$$

$$+ \frac{4\pi DnMp}{kNT\frac{dT}{d\tau}}\int_0^\infty \eta(r)\,rdr + \frac{D\mu}{r^3T^4kN\frac{dT}{d\tau}} \times$$

$$\times\left[r^2T\frac{LE}{\rho k}+\frac{2\sigma\mu E}{\rho^2kN}\left(\frac{4\pi DnMpr^2}{kN\frac{dT}{d\tau}}+\frac{Lr}{k}-rT\right)-\frac{8\pi nM\sigma pr^2T^2}{k\rho N}\right]+$$

$$+4\pi nMp\left[\frac{D}{kN\frac{dT}{d\tau}T^3}\int\limits_0^\infty\eta(r)\frac{dr}{r^2}-\frac{1}{T}\right]=0. \qquad (20)$$

Аналогичное уравнение для f в явном виде получить не удается. Для полидисперсных аэрозолей важной характеристикой является функция распределения капель по размерам. Примем ее в виде [3]

$$\eta(r)=Ar^2e^{-Br^C}, \qquad (21)$$

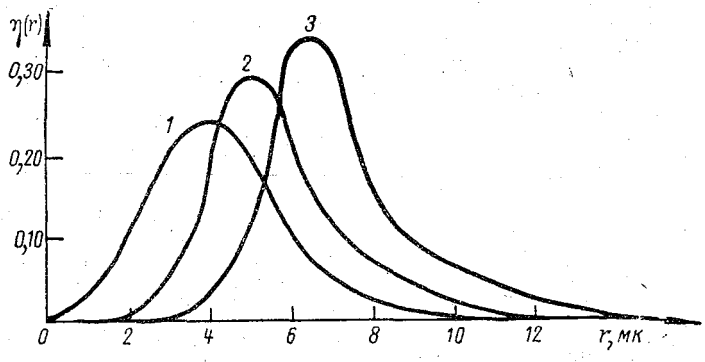

Рис. 10. Изменение спектра капель в полидисперсном аэрозоле при его охлаждении на 0°,05 С (*2*) и на 0°,1 С (*3*). *1* — начальное распределение.

где A, B, C — положительные числа. Нормируя распределение (21), приведем его к виду [6]

$$\eta(r)=\frac{r^2\exp\left[-\frac{2}{C}\left(\frac{r}{r_m}\right)^C\right]}{\frac{r_m^3}{C}\left(\frac{C}{2}\right)^{3/C}\Gamma\left(\frac{3}{C}\right)}, \qquad (22)$$

где Γ — гамма-функция; r_m — мода функции $\eta(r)$. Видно, что константа C характеризует остроту максимума. Обычно для облаков и туманов $0<C<4$.

Если решение выполняется численным методом, то при необходимости функция $\eta(r)$ может быть задана в самом общем виде. Как и в случае монодисперсного облака, может быть использован приближенный метод решения системы уравнений. Результат расчета $\eta(r)$ при понижении температуры показан на рис. 10.

Расчет проводился для следующих начальных условий: функция распределения капель по размерам определяется (22) при

$C_0=3$ и $r_m=4\cdot10^{-4}$ *см*, температура облака $T_0=293°$ K, $n=10^5$ *г*$^{-1}$, $f_0=1=100\%$, скорость охлаждения $dT/d\tau=1°/$*мин*. Из рис. 10 видно, что при понижении температуры кривая распределения капель по размерам смещается вправо и становится более острой.

Смещение кривой $\eta(r)$ вправо объясняется тем, что мелкие капли испаряются ($E_r>e$), а крупные растут ($E_r<e$). Обострение кривой связано с тем, что мелкие капли испаряются быстрее, чем растут крупные.

Результат расчета концентрации пара в полидисперсном облаке показан на рис. 7. Из рисунка видно, что в полидисперсном облаке влажность достигает бо́льших максимальных значений, чем в монодисперсном при аналогичных условиях.

Рассмотрим, как изменяются решения при условии стационарности решения. Подставив в уравнение (18) условие $dr/dT=0$, получим

$$\frac{4\pi Dn\mu E}{kNT}\left[(f-1)\,\bar{r}-\frac{2\sigma\mu}{\rho kNT}\right]=0. \tag{23}$$

Учтя, что $E\ (f-1)=e-E$, найдем из (23) соотношение

$$\Delta e=e-E=E\,\frac{2\sigma\mu}{\rho kNT\bar{r}}. \tag{23a}$$

Если в уравнении (19) принять $\frac{df}{dT}=0$, то после преобразований получим

$$f=\frac{1+\frac{2\sigma\mu}{\rho kNT\bar{r}}}{1+\frac{L}{T^2}\cdot\frac{TN\frac{dT}{d\tau}}{4\pi D\mu Mp\bar{r}}}. \tag{24}$$

Учтя, что из (5) и (8а) следует

$$f=1+\frac{e-E}{E}=1+\frac{\Delta e}{E},\quad \frac{dT}{d\tau}=\frac{Mp}{\mu E}\cdot\frac{kT^2}{fL}\cdot\frac{dS}{d\tau}\ \left(\text{при}\ \frac{df}{dT}=0\right),$$

приведем (24) к виду

$$\frac{\Delta e}{E}=\frac{2\sigma\mu}{\rho kNT\bar{r}}\left[1-\frac{dS}{d\tau}\cdot\frac{\rho\,(kNT)^2}{8\pi n\sigma\mu^2E}\right]. \tag{25}$$

Если $dS/d\tau$ настолько мало, что вторым слагаемым в квадратных скобках можно пренебречь по сравнению с единицей, то приходим к (23).

Часто используют формулу (см. [21])

$$\frac{\varepsilon D}{u}\approx\lambda, \tag{26}$$

где ε — пересыщение; D — коэффициент диффузии; u — скорость восходящего потока; λ — постоянная величина. Если в уравнении (18) обозначить

$$(f-1)\,E=\Delta e=\varepsilon \quad \text{и} \quad \frac{dT}{d\tau}=\frac{dT}{dz}\cdot\frac{dz}{d\tau}$$

($dz/d\tau$ — скорость восходящего потока, dT/dz — градиент температуры в облаке), то оно приводится к виду

$$\frac{4\pi Dn}{kNT}\left[\varepsilon\int_0^\infty \eta(r)\,r\,dr-\frac{2\sigma\mu E}{\rho kNT}\right]-4\pi\rho\frac{dz}{d\tau}\cdot\frac{dT}{dz}\int_0^\infty r^2\frac{dr}{d\tau}\eta(r)\,dr=0$$

или

$$\varepsilon=\frac{2\sigma\mu E}{\rho kNT\bar{r}}+\frac{\rho kNT\dfrac{dz}{d\tau}\cdot\dfrac{dT}{dz}\displaystyle\int_0^\infty r^2\frac{dr}{dT}\eta(r)\,dr}{Dn\bar{r}}, \tag{27}$$

откуда видно, что соотношение между ε и $\frac{dz}{d\tau}=u$ значительно сложнее, чем предполагается в [21].

§ 2. Спонтанная конденсация пара в аэрозолях

В классической физике рассматривается спонтанная конденсация пара при отсутствии в исходном состоянии капель или ядер конденсации [29]. В аэрозолях, в частности в реальных развивающихся облаках, конденсация пара может происходить как на каплях, так и на ядрах конденсации. При охлаждении водяного пара в облаке с помощью охлаждающих веществ или при введении в облако перегретого водяного пара последний может конденсироваться на ядрах и каплях, однако при определенных условиях может конденсироваться в основном спонтанно. Определим условия спонтанной конденсации [5,9].

В предыдущем параграфе выведены уравнения конденсационного роста капель в аэрозолях, разрешив которые относительно значений относительной влажности как функции времени или температуры, можно определить характер процесса конденсации. Действительно, если из решения следует, что влажность с большой скоростью стремится к установившейся, то это означает, что водяной пар конденсируется на каплях и ядрах. Если же относительная влажность непрерывно возрастает, удаляясь от установившейся, то это приведет к тому, что она достигнет таких значений, при которых начнется спонтанная конденсация. При этом чем больше скорость роста влажности, тем бо́льшая часть пара конденсируется спонтанно, так как не успевает оседать на ядрах и каплях. Чтобы оценить условия спонтанной конденсации в облаке, нет необходимости решать уравнения предыдущего параграфа полностью.

Перепишем уравнение (10) § 1, вместо df/dT подставив $\frac{df}{d\tau}:\frac{dT}{d\tau}$, и обозначим группу величин значком λ:

$$\lambda=\frac{kNT^2}{L_{\text{в}}N\frac{dT}{d\tau}+4\pi nDMprT}. \qquad (1)$$

Тогда уравнение примет вид

$$\frac{df}{f-\lambda\frac{4\pi nDMpr}{kNT}\left(1+\frac{2\sigma_{\text{в}}\mu}{r\rho_{\text{в}}kNT}\right)}=-\frac{d\tau}{\lambda}. \qquad (2)$$

Теперь видно, что λ — постоянная времени, характеризующая скорость обратимого изменения концентрации пара.

Все величины, входящие в уравнение (2), кроме величины λ, существенно положительные. Знак же λ зависит от знака $dT/d\tau$. При нагревании облака $dT/d\tau>0$ и λ всегда величина положительная. Это означает, что при повышении температуры облака влажность стремится к некоторому установившемуся состоянию. При этом накопления пара нет, и, следовательно, спонтанная конденсация невозможна. Величину $\lambda>0$ можно рассматривать как аналог коэффициента термической инерции термометров (см., например, [8]).

При охлаждении облака могут встретиться случаи, когда $\lambda<0$. Если при этом знаменатель левой части уравнения (2) положительный, то это означает, что облако удаляется от равновесного состояния; влажность растет, водяной пар накапливается, не успевая конденсироваться, создаются условия для спонтанной конденсации.

Для естественных облаков и туманов в наибольших пределах меняются величины $dT/d\tau$ и nr. Типовое характерное время λ при различных значениях этих величин показано в табл. 2. Температура принята равной 0° С, давление 10^3 *мб*.

Таблица 2

Характерное время λ при различных значениях nr и $dT/d\tau<0$

$-dT/d\tau$, $\frac{град}{сек}$	nr, $см\cdot г^{-1}$							
	10^5	10^4	10^3	10^2	10^1	10^0	10^{-1}	10^{-2}
1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	3,5	—26	— 14	—14	—13
10^{-1}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	2,9	35	—260	— 140	—140
10^{-2}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	2,8	29	350	—2600	—1400
10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	2,8	28	280	2900	35000
10^{-6}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	2,8	28	280	2800	28000

Рассмотрим прежде всего столбцы 2—5 в табл. 2. Легко видеть, что для этих столбцов $\lambda nr \approx 10^2$ *см·сек/г*, а второе слагаемое в знаменателе левой части уравнения (2) по порядку величины не более 10^{-1}. Если при оценке уравнения (2) пренебречь упомянутым слагаемым по сравнению с f, которое во всяком случае не меньше единицы, то станет ясно, что в этом случае влажность f экспоненциально стремится к установившемуся состоянию. Действительно, в этом случае

$$\frac{df}{f} \approx -\frac{d\tau}{\lambda}, \tag{3}$$

$$f = f_0 e^{-\frac{\tau}{\lambda}}, \tag{4}$$

где e — основание натуральных логарифмов, а f_0 — значение f в начальный момент времени.

При реальных параметрах естественных облаков и туманов λ лежит в пределах 3—5-го столбцов таблицы. Характерное время λ в этих столбцах мало. Это означает, что в облаках и туманах в ходе естественных метеорологических процессов обычно быстро достигается установившееся состояние, и спонтанной конденсации не может быть.

Переместимся по табл. 2 в правую верхнюю часть, где λ отрицательное. Произведение λnr по абсолютной величине стало еще меньше. С тем большим правом мы можем пренебречь вторым слагаемым в знаменателе левой части. Однако теперь правая часть (2) больше нуля. Это означает, что влажность f экспоненциально возрастает во времени, удаляясь от равновесного состояния, притом тем быстрее, чем больше скорость охлаждения, чем мельче капли и чем меньше их количество.

Рост относительной влажности в этом случае ограничен во времени порогом спонтанной конденсации. Очевидно, что чем меньше λ, т. е. чем быстрее достигается этот порог, тем большая часть пара конденсируется спонтанно. Именно такой процесс и наблюдается при искусственном воздействии на облака и туманы с помощью охлаждающих веществ или при введении в облако перегретого пара (этот вопрос рассмотрен ниже).

В аэродинамических трубах больших скоростей наблюдается явление так называемых скачков конденсации (см. [2, 24, 27]), когда при движении в трубе влажного воздуха, не очищенного от ядер конденсации, воздух, испытывая сильное разряжение, охлаждается, и тем не менее конденсация не наблюдается до тех пор, пока не наступает порог спонтанной конденсации. Наиболее полно такое явление было экспериментально исследовано в последние годы в работе [16]. Оно объясняется тем, что при больших скоростях разряжения воздуха вели-

чина λ оказывается малой отрицательной, и конденсации на ядрах конденсации практически нет.

Отметим, что выполненный приближенный анализ уравнения (1) может быть заменен детальным численным решением при различных значениях входящих в него величин. Однако такой анализ чрезвычайно громоздок. Практически он необходим лишь в отдельных случаях, лежащих между рассмотренными выше крайними случаями, т. е. в тех случаях, когда λ по абсолютной величине велико.

Перейдем теперь к рассмотрению вопроса о том, от чего зависит фаза спонтанно конденсирующейся воды. В работе [10] экспериментально показано, что положение температурной границы, разделяющей области образования воды и льда при спонтанной конденсации, зависит от характера процесса, в результате которого создается пересыщение пара.

При теоретическом рассмотрении этого вопроса следует сравнить между собой потенциальные барьеры образования ледяных и водяных зародышей при различных температурах и пересыщениях пара.

По классической теории (см. гл. I) этот барьер (назовем его классическим) равен

$$\Delta S = c\,\sigma \left[\frac{\sigma}{\rho \ln \frac{p}{p_{н}}} \right]^2. \tag{5}$$

В коэффициент пропорциональности c включены все параметры, одинаковые для воды и для льда. Тогда отношение классических барьеров для льда и воды равно

$$K_{кл} = \frac{\Delta S_{л}}{\Delta S_{в}} = \frac{\sigma_{л}}{\sigma_{в}} \left[\frac{\sigma_{л}\,\rho_{в} \ln \frac{p}{p_{н,\,в}}}{\sigma_{в}\,\rho_{л} \ln \frac{p}{p_{н,\,л}}} \right]^2, \tag{6}$$

где буквы „в“ и „л“ в индексе означают соответственно вода и лед.

Примем, как и в гл. I, что поверхностная энергия на границе фаз пропорциональна энергии фазового перехода молекул, образующих поверхность. Тогда

$$\frac{\sigma_{л}}{L_{л}\rho_{л}^{2/3}} = \frac{\sigma_{в}}{L_{в}\,\rho_{в}^{2/3}}. \tag{7}$$

Используя (7) для исключения σ из (6), получим

$$K_{кл} = \left(\frac{L_{л}}{L_{в}}\right)^3 \cdot \left(\frac{\ln \frac{p}{p_{н,\,в}}}{\ln \frac{p}{p_{н,\,л}}} \right)^2. \tag{8}$$

Теперь видно, что отношение потенциальных барьеров, для ледяного и водяного конденсатов зависит от температуры и упругости пара.

В работе [7] дано уравнение для барьеров, с помощью которого, проделав выкладки, аналогичные сделанным выше, можно получить критерий K, аналогичный $K_{кл}$:

$$K = \left(\frac{L_л \ln \frac{p}{p_{н,\,в}}}{L_в \ln \frac{p}{p_{н,\,л}}} \right)^3 \frac{1 + \ln \frac{p\mu}{\rho_л kNT}}{1 + \ln \frac{p\mu}{\rho_в kNT}}. \qquad (9)$$

Величины $K_{кл}$ и K при различных температурах и пересыщениях даны на рис. 11, который показывает, что соотношение между водяным и ледяным потенциальными барьерами, препятствующими спонтанному образованию водяных и ледяных частиц, существенно зависит не только от температуры, но и от упругости пара в момент спонтанной конденсации, которая в свою очередь зависит, как это следует из § 1, от скорости понижения температуры пара. Чем больше скорость охлаждения, тем бо́льших пересыщений достигает пар и тем вероятнее образование водяных частиц. Уменьшение скорости охлаждения (в пределах отрицательных значений λ) приводит к тому, что спонтанная конденсация идет при меньших пересыщениях. Так, если сравнить адиабатическое охлаждение пара, создающееся в результате резкого понижения давления воздуха, и изобарическое — при соприкосновении пара, содержащегося в облаке, с охлаждающей поверхностью, которое распространяется от охлаждающей поверхности гораздо медленнее, то следует ожидать преимущественного образования водяных частиц вплоть до очень низких температур в первом случае и преимущественного образования ледяных частиц вплоть до высоких отрицательных температур во втором случае.

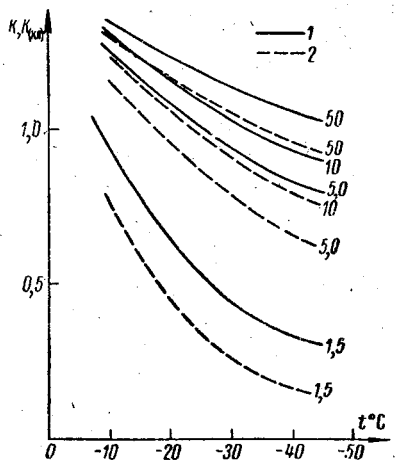

Рис. 11. Соотношение между потенциальными барьерами ледяного и водяного конденсата.

1 — с использованием классических уравнений [20, 28]; *2* — по уравнению [7].

Для определения численных значений температурных границ для обоих случаев необходимо провести громоздкие вычисления, включающие в себя расчеты скорости спонтанного образованая водяных и ледяных частиц, скорости конденса-

ционного роста спонтанно образовавшихся частиц, капель и ядер конденсаций, содержащихся в облаке до воздействия на него.

§ 3. Конденсационные „факелы“ в атмосфере

В настоящем параграфе рассматриваются конденсационные „факелы“, образующиеся в атмосфере в струе бьющего вверх влажного воздуха. Это, собственно говоря, кучевые облака, которые по кинетике своего образования ничем не отличаются от естественных облаков. Выполним расчет вертикального профиля температуры, скорости и водности „факела“, а также его траектории [12—13].

Выделим в струе три участка: активный, на котором скорость движения струи значительно больше скорости ветра; пассивный, на котором скорость движения струи по своей оси относительно воздуха ничтожна; и промежуточный.

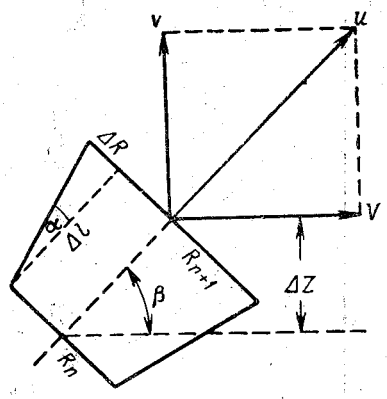

Рис. 12. Элемент струи (вид сбоку).

Введем следующие основные обозначения (рис. 12): R — радиус струи; α — угол раствора струи; l — расстояние по оси струи; β — угол наклона оси струи к горизонту; V — горизонтальная составляющая скорости ветра; v — вертикальная составляющая скорости потока в струе; u — скорость потока по оси струи; ось z направим вертикально вверх.

Значения величин на срезе сопла будем снабжать значком нуль. При решении задачи пренебрегаем усредненной вертикальной составляющей скорости ветра по сравнению с v.

Из рис. 12 можно найти

$$\frac{dR}{dz}=\frac{dR}{dl}:\frac{dz}{dl}=\frac{\operatorname{tg}\alpha}{\sin\beta}=\operatorname{tg}\alpha\sqrt{1+\left(\frac{V}{v}\right)^2}. \qquad (1)$$

Площадь сечения струи, перпендикулярного оси струи, обозначим через S, площадь горизонтального сечения струи — через S'. Предположим, что в первом приближении сечение, перпендикулярное оси, можно считать кругом, а горизонтальное сечение — его проекцией. Тогда

$$\frac{S}{S'}=\sin\beta=\frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{V}{v}\right)^2}}, \qquad (2)$$

$$\frac{1}{S'}\cdot\frac{dS'}{dz}=\frac{1}{S}\cdot\frac{dS}{dz}-\frac{1}{\sin\beta}\cdot\frac{d\sin\beta}{dz}=\frac{2}{R}\operatorname{tg}\alpha\sqrt{1+\left(\frac{V}{v}\right)^2}+$$
$$+\frac{V}{v^3}\frac{v\frac{dV}{dz}-V\frac{dv}{dz}}{1+\left(\frac{V}{v}\right)^2}. \qquad (3)$$

Ускорение, которое испытывает воздух в струе, составляется из ускорения Архимеда, направленного в нагретой струе вверх, и ускорения перемешивания, направленного вниз, и обязанного своим происхождением потере скорости струи за счет перемешивания с окружающим воздухом. Ускорение перемешивания равно произведению из относительного приращения секундной массы воздуха в струе на приращение скорости, которое приносит с собой присоединенная масса. Чтобы довести выкладки до численных результатов и выяснить роль отдельных факторов, управляющих движением нагретых струй в атмосфере, откажемся от рассмотрения горизонтальных распределений T' и v в струе. Будем считать их однозначными функциями высоты z. Тогда ускорение воздуха в струе

$$\frac{dv}{d\tau}=g\frac{T'-T}{T}-v\frac{d}{d\tau}[\rho' S' v]\frac{1}{\rho' S' v}, \qquad (4)$$

или

$$\frac{dv}{dz}=\frac{g}{v}\cdot\frac{T'-T}{T}-\frac{d}{dz}[\rho' S' v]\frac{1}{\rho' S'}, \qquad (5)$$

где g — ускорение силы тяжести; T' и T — температура струи и атмосферы соответственно; τ — время; ρ' — плотность воздуха в струе.

Заметим, что уравнения (4), (5) могут быть получены также из уравнений Мещерского для тел переменной массы [14].

Положив в (5)

$$T'=T, \qquad (6)$$

получим закон сохранения количества движения секундной массы в обычном виде [1]:

$$\frac{d}{dz}[\rho' S' v^2]=0. \qquad (7)$$

Подставив в (5) плотность воздуха из уравнения состояния

$$\rho'=\frac{PM}{kNT'} \qquad (8)$$

(P — давление воздуха; M — молекулярный вес воздуха; k — постоянная Больцмана; N — постоянная Авогадро), давление воздуха (для не слишком больших скоростей струи) — из уравнения статики атмосферы

$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dz}=-\frac{Mg}{kNT}, \qquad (9)$$

а изменение площади сечения струи — из (3), получим после несложных преобразований первое расчетное уравнение

$$-\frac{dv}{dz}=\left[\frac{V^2+v^2}{V^2+2v^2}\right]\cdot\left[\frac{2v}{R}\operatorname{tg}\alpha\sqrt{1+\left(\frac{V}{v}\right)^2}-\frac{v}{T'}\cdot\frac{dT'}{dz}-\right.$$
$$\left.-\frac{g}{v}\cdot\frac{T'-T}{T}-\frac{Mgv}{kNT}+\frac{Vv}{V^2+v^2}\cdot\frac{dV}{dz}\right]. \qquad (10)$$

Из слагаемых во второй квадратной скобке наибольшее значение для нагретых струй обычно имеют первые три. Четвертое учитывает изменение плотности воздуха с высотой, обязанное изменению давления с высотой. Оно становится соизмеримым с первыми тремя обычно для „факелов" высотой около километра и более.

Чтобы обобщить закон сохранения теплосодержания струи [1] для рассматриваемого случая, необходимо учесть изменение температуры среды, внешней по отношению к струе, и понижение температуры в результате падения давления с высотой. Тогда без учета возможности конденсации пара в струе получим дифференциальное уравнение

$$-(T'-T)\frac{d}{dz}[\rho' S' v]\frac{1}{\rho' S' v}=\frac{dT'}{dz}+\frac{g}{c_p'}\cdot\frac{T'}{T}, \qquad (11)$$

где c_p' — удельная теплоемкость воздуха в струе.

Второе слагаемое в правой части учитывает адиабатическое понижение температуры в результате падения давления при подъеме воздуха на единицу высоты. Если пренебречь им и считать, кроме того, постоянной температуру внешней среды, то оставшаяся часть уравнения (11) приводится к обычному виду [1]

$$\frac{d}{dz}[\rho' S' v(T'-T)]=0. \qquad (12)$$

Подставив в (11) ρ' из уравнения состояния (8), выполнив дифференцирование и использовав (3), после несложных преобразований получим второе расчетное уравнение

$$-\frac{dT'}{dz}=\frac{T'}{T}(T'-T)\left[\frac{2}{R}\operatorname{tg}\alpha\sqrt{1+\left(\frac{V}{v}\right)^2}+\frac{v}{V^2+v^2}\cdot\frac{dv}{dz}-\right.$$
$$\left.-\frac{Mg}{kNT}+\frac{V}{V^2+v^2}\cdot\frac{dV}{dz}\right]+\frac{g}{c_p'}\left(\frac{T'}{T}\right)^2. \qquad (13)$$

На малых высотах наибольшую роль для нагретых струй обычно играет первое слагаемое в квадратной скобке. По мере убывания с высотой разности температур $(T'-T)$ на первый план начинает выступать последнее в правой части слагаемое. На больших высотах величина $(T'-T)$ меняет знак; начиная с этой высоты градиент скорости dv/dz возрастает, скорость быстро уменьшается и становится равной нулю на конечной

высоте (если градиент температуры в атмосфере меньше адиабатического).

По отношению к первому слагаемому в квадратной скобке третье и четвертое слагаемые находятся в таком же положении, как и соответствующие слагаемые в уравнении (10). Второе слагаемое в квадратной скобке играет большую роль, но, как правило, все же меньшую, чем первое и последнее.

Выше рассматривалась струя сухого воздуха. До тех пор, пока относительная влажность в струе $f' < 1$, рассмотренные выше уравнения (10), (13) практически пригодны и для струи влажного воздуха. Однако выше уровня конденсации (который в условиях данной задачи можно считать практически совпадающим с уровнем $f' = 1$) в уравнение (11), в его правую часть, следует добавить слагаемое, учитывающее выделение тепла конденсации:

$$\frac{L}{c_p'}\left[(Q' - q)\frac{d}{dz}(\rho' S' v)\frac{1}{\rho' S' v} + \frac{dQ'}{dT'}\cdot\frac{dT'}{dz}\right], \tag{14}$$

где L — теплота парообразования; Q' — удельная влажность насыщения в струе.

Ниже уровня конденсации расчет влажности воздуха в струе можно вести по уравнению, аналогичному (11):

$$-(q' - q)\frac{d}{dz}(\rho' S' v)\frac{1}{\rho' S' v} = \frac{dq'}{dz}, \tag{15}$$

где q и q' — удельная влажность в атмосфере и в струе соответственно.

Величину q' получим, разделив плотность пара на плотность влажного воздуха:

$$q' = \frac{e'\mu}{kNT'} : \frac{PM}{kNT'}\left[1 - \frac{e'}{P}\left(1 - \frac{\mu}{M}\right)\right] = \frac{\mu}{M}\cdot\frac{f'E'}{P}\left[1 - \frac{f'E'}{P}\left(1 - \frac{\mu}{M}\right)\right]^{-1}, \tag{16}$$

где e' — упругость водяного пара в струе; μ — молекулярный вес водяного пара.

Это уравнение справедливо, пока можно считать M не зависящим от упругости водяного пара в воздухе, т. е. вплоть до довольно высоких температур.

При условии насыщения

$$f' = 1;\ q' = Q'. \tag{17}$$

Уравнения, аналогичные (16), (17), можно написать для окружающего воздуха. При этом на любом уровне выражение, стоящее в квадратных скобках в (16), можно положить равной единице. В струе подобное упрощение допустимо лишь при достаточном понижении ее температуры.

Подставив (16) в (15), после несложных преобразований получим третье расчетное уравнение

$$\frac{df'}{dz}=-\left(f'-f\frac{E}{E'}\right)\left[1-\frac{f'E'}{P}\left(1-\frac{\mu}{M}\right)\right]\cdot\left[\frac{2}{R}\operatorname{tg}\alpha\sqrt{1+\left(\frac{V}{v}\right)^2}-\right.$$

$$\left.-\frac{Mg}{kNT}-\frac{1}{T'}\cdot\frac{dT'}{dz}+\frac{v}{V^2+v^2}\cdot\frac{dv}{dz}+\frac{V}{V^2+v^2}\cdot\frac{dV}{dz}\right]-\frac{Lf'\mu}{kNT'^2}\cdot\frac{dT'}{dz}, \quad (18)$$

где E' — упругость насыщения в струе; E — упругость насыщения в атмосфере.

Уравнение (18) совместно с (1), (10), (13) позволяет определить вертикальное распределение влажности в струе до уровня конденсации. При этом уравнения (1), (10), (13) практически решаются независимо от (18).

Выше уровня конденсации, добавив в уравнение (11) слагаемое (14) и использовав уравнение Клаузиуса—Клапейрона в виде

$$\frac{dE'}{dT'}=\frac{LE'\mu}{kNT'^2}, \quad (19)$$

после несложных преобразований получим уравнение

$$-\frac{dT'}{dz}=\left\{\frac{T'}{T}\left\{(T'-T)+\frac{L\mu(E'-fE)}{Mc_p'\left[P-\left(1-\frac{\mu}{M}\right)E'\right]}\right\}\times\right.$$

$$\times\left[\frac{2}{R}\operatorname{tg}\alpha\sqrt{1+\left(\frac{V}{v}\right)^2}-\frac{Mg}{kNT}+\frac{v}{V^2+v^2}\cdot\frac{dv}{dz}+\frac{V}{V^2+v^2}\cdot\frac{dV}{dz}\right]+$$

$$\left.+\frac{g}{c_p'}\left(\frac{T'}{T}\right)^2\right\}\times$$

$$\times\left\{1-\frac{L\mu(E'-fE)}{Mc_p'T\left[P-\left(1-\frac{\mu}{M}\right)E'\right]}+\frac{L^2\mu^2PE'}{Mc_p'\left[P-\left(1-\frac{\mu}{M}\right)E'\right]^2kNT'T}\right\}^{-1}. \quad (20)$$

Положив в (20) с целью проверки $E=E'=0$, вернемся к исходному уравнению (13).

Система четырех дифференциальных уравнений (1), (10), (18), (20) с четырьмя неизвестными R, T', v, f' решает при сделанных допущениях и упрощениях поставленную задачу, так как позволяет найти их зависимости от высоты.

В принятой схеме струи угол раствора на активном участке должен несколько зависеть от соотношения параметров струи и сносящего потока. На рис. 13 показана зависимость угла раствора факела от скорости сносящего потока $\alpha=\alpha(V)$ для участка, на котором вертикальная скорость в струе уменьшается в e раз. Зависимость получена по результатам наблюдений за дымовыми факелами ГРЭС (при сравнительно небольшом изменении параметров выброса).

Строго говоря, угол раствора меняется вдоль по факелу от значений на активном участке, характерных для затопленной струи на начальном участке, до значений, характерных для пассивного участка и определяемых интенсивностью атмосферной турбулентности. В работе [12] для промежуточного участка получена формула

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{2A^2 D}{R\sqrt{V^2+v^2}}, \qquad (21)$$

где D — коэффициент турбулентной диффузии; A — величина, которую в первом приближении можно считать константой $A = 1{,}16$. Для пассивного участка в (21) следует положить $v = 0$.

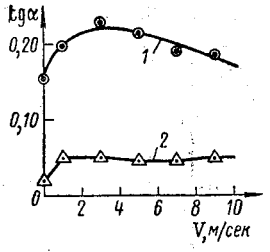

Рис. 13. Зависимость угла раствора струи на активном участке от скорости сносящего потока.

1—средние значения; 2—средние абсолютные отклонения от средних.

При практических расчетах высоты подъема факела величина угла раствора может быть принята равной степени расширения затопленной струи на основном участке $\operatorname{tg}\alpha = 0{,}22$ [1] в тех случаях, когда турбулентность в струе значительно больше турбулентности в сносящем потоке. Если это условие не выполняется, то угол раствора факела следует определять из опытов, выполненных в характерных условиях.

На рис. 14 показан типовой конденсационный факел, образовавшийся в струе насыщенного воздуха. На рис. 15 пред-

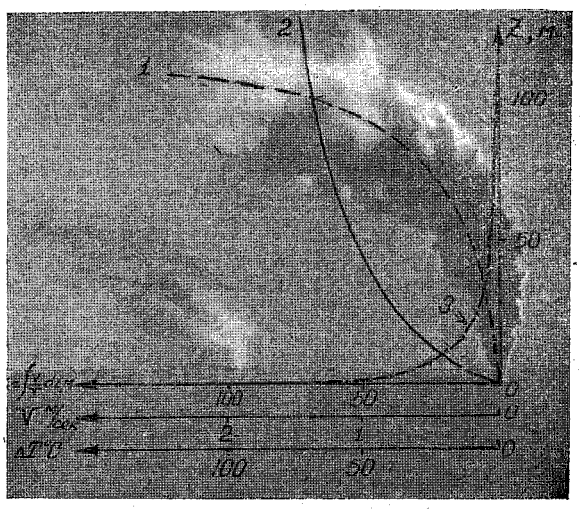

Рис. 14. Типовой конденсационный факел.

1 — траектория оси факела; 2 — профиль скорости ветра; 3 — изменение температуры по оси факела с высотой (расчет).

ставлен сводный график сравнения безразмерных высот подъема „факелов“ (отношение высоты подъема h к диаметру сопла $2R_0$), рассчитанных теоретически и полученных экспериментально в лаборатории ($R_0 = 0{,}57$ *см*; 1,0 *см*), с помощью моделирующей установки ($R_0 = 1{,}56$ *м*) и по наблюдениям за дымовыми факелами ГРЭС ($R_0 = 3{,}5$ *м*). В целом для всех опытов исходные параметры менялись в следующих пределах:

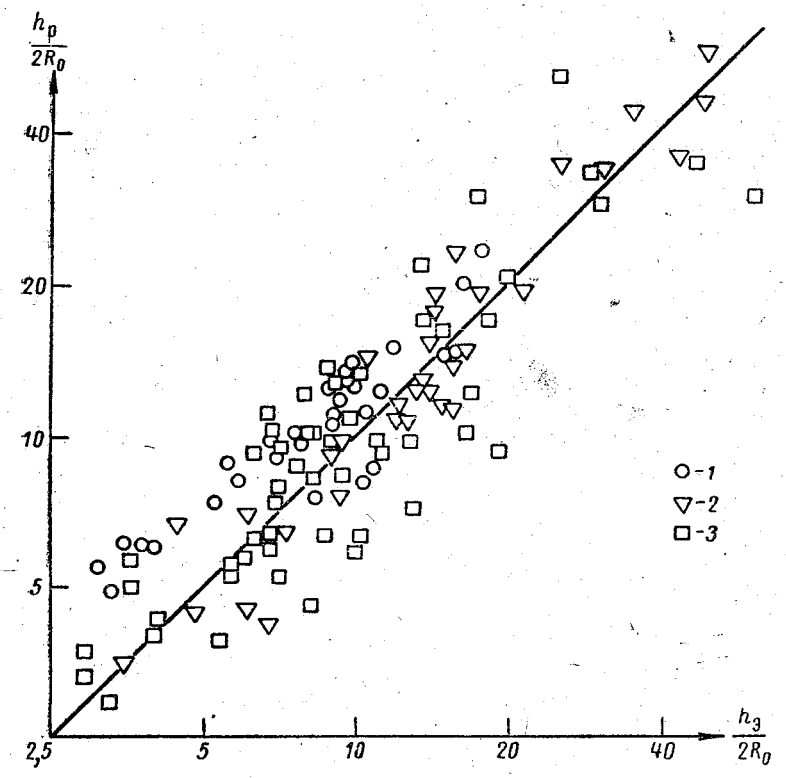

Рис. 15. Рассчитанные и действительные высоты подъема факелов.

1 — в лаборатории; *2* — на моделирующей установке; *3* — на тепловой электростанции.

начальная скорость струи v_0 — от 1 до 35 *м/сек*, начальный перегрев струи ΔT_0 — от 0 до 150°, температура воздуха T — от 267 до 297°К, скорость сносящего потока V — от 0,3 до 15 *м/сек*. В качестве конечной рассчитанной высоты $h_р$ бралась высота, где выполнялось условие $\frac{v}{V} = 0{,}05$. Фактическая высота бралась на том же удалении по горизонтали от трубы. В случае, если фактический „факел“ нельзя было проследить до уровня, где выполняется указанное соотношение, то $h_э$

и h_p брались на удалении от трубы, соответствующем видимому концу „факела".

Как видно из графика, экспериментальные данные вполне удовлетворительно согласуются с расчетными. Некоторый разброс точек может быть в значительной мере отнесен за счет неизбежных в таких случаях ошибок в определении исходных параметров и экспериментальных высот.

На рис. 16 показан пример расчета траектории ненасыщенного „факела" при наличии в атмосфере инверсии температуры. Рисунок иллюстрирует условия, при которых струя может пробить инверсию. Расчет таких условий необходим при осуществлении метода управления погодой, который развивает в своих работах Дессан [22]. Расчет пробивания инверсии конденсационным „факелом" аналогичен.

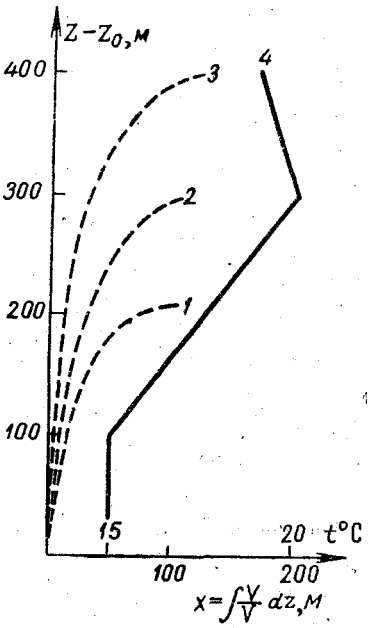

Рис. 16. Типовой расчет условий пробивания инверсии вертикальной струей сухого воздуха ($V = 1$ *м/сек*; $R_0 = 3{,}5$ *м*).

1 — инверсия не пробита, $v_0 = 25$ *м/сек*; $\Delta T_0 = 100°$ С;
2 — инверсия не пробита, $v_0 = 50$ *м/сек*; $\Delta T_0 = 200°$ С;
3 — инверсия пробита, $v_0 = 100$ *м/сек*; $\Delta T_0 = 200°$ С.
4 — вертикальный профиль температуры.

В заключение отметим, что, как показывает численный анализ, при определенных условиях увеличение начального перегрева струи при неизменных остальных параметрах струи и атмосферы вызывает снижение траектории. Этот на первый взгляд парадоксальный факт подтверждается опытом.

При уточнении развитой теории необходимо учесть радиальное распределение параметров и заменить соотношение (2) более точным.

§ 4. Конденсационные следы за самолетами

В результате сгорания в реактивных двигателях самолетов топлива в атмосферу выбрасывается большое количество нагретого сильно увлажненного воздуха. Так, например, в результате горения одного грамма топлива, обычно применяющегося в реактивных двигателях, образуется примерно столько же водяного пара и выделяется около 10^4 *кал*. При смешении с окружающим воздухом понижается как влажность в выбрасываемой струе, так и температура. В зависимости от параметров двигателя и атмосферы могут встретиться различные случаи изменения дефицита влажности воздуха за выходным

соплом двигателя. Если преобладает падение температуры, то дефицит стремится к нулю: начинается конденсация на том или ином расстоянии от сопла. Если же падение температуры относительно мало, то водяной пар в струе не достигает насыщения, а в некоторых случаях по мере смещения самолета будет даже удаляться от насыщения.

Выполним приближенный расчет конденсационного облачного факела за двигателем реактивного самолета.

Рассмотрим случаи, когда самолет летит по горизонтали, причем будем оперировать с параметрами, осредненными по радиусу струи. Примем, кроме того, температуру и влажность воздуха и скорость спутного потока в окружающей среде постоянными. Тогда закон сохранения избыточного теплосодержания струи запишется в виде (см. § 3):

$$\frac{d}{dx}\left[(T'-T)\rho' R^2 V\right]=0, \tag{1}$$

где под V следует понимать скорость струи, направленную по оси x-ов, т. е. по горизонтали.

Закон сохранения количества пассивной примеси запишется в виде

$$\frac{d}{dx}\left[(q'-q)\rho' R^2 V\right]=0, \tag{2}$$

а закон сохранения количества движения при отсутствии спутного потока —

$$\frac{d}{dx}\left[\rho' R^2 V^2\right]=0. \tag{3}$$

Если имеет место спутный или встречный поток с составляющей по оси x, равной V^*, то

$$\frac{d}{dx}\left[(V\pm V^*)\rho' R^2 V\right]=0. \tag{4}$$

Решая совместно (1), (2), (3), после несложных преобразований получим такое соотношение:

$$\frac{V}{V_0}=\frac{T'-T}{T_0'-T}=\frac{q'-q}{q_0'-q}=\frac{f'E'-fE}{f_0'E_0'-fE}=\frac{R_0}{R}\left(\frac{T'}{T_0'}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{5}$$

где значком нуль снабжены значения параметров на любом расстоянии от сопла, выбранном в качестве начального (в частном случае — это значения на срезе сопла). Для активных участков свободных затопленных струй установлены достаточно общие и в то же время простые соотношения, определяющие положение границ струй, что позволяет переходить от радиусов струй к их горизонтальным размерам, а по соотношению (5) — к внутренним параметрам струи.

На рис. 17 показаны результаты расчета температуры и влажности в струе при температуре на срезе сопла двигателя

$T_0'=800°$ К и упругости пара $e_0'=10$ *мб*. Рисунок показывает, что эффект конденсации в струе существенно зависит от температуры: облачный след за двигателем реактивного самолета может образоваться только при достаточно низкой температуре.

Так, в наших примерах при $T=220°$ К конденсация начинается на расстоянии, где ширина следа примерно в 20 раз больше колибра сопла за двигателем, а при температурах 250° и 280° К влажность в струе нигде не превышает влажности окружающего воздуха.

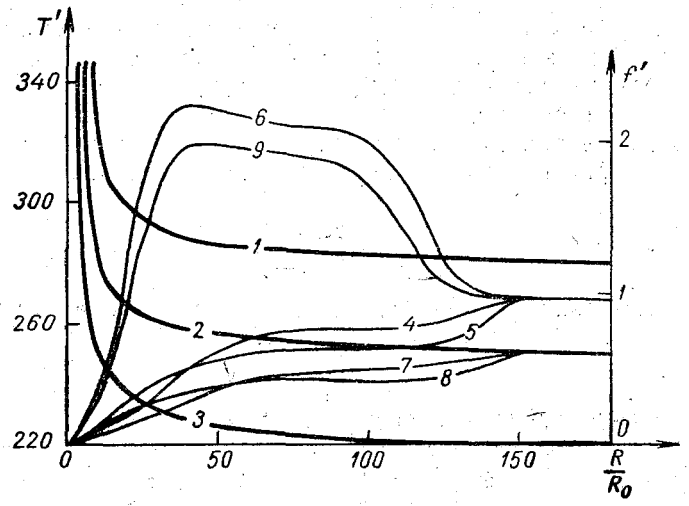

Рис. 17. Относительная влажность и температура в струе как функции расстояния от сопла, выраженного „числом калибров".

1, 2, 3 — температура в струе при температуре атмосферы 280, 250, 220° К соответственно; *4, 5, 6* — влажность в струе при тех же температурах и влажности в атмосфере 0,95; *7, 8, 9*, — влажность в струе при тех же температурах и влажности в атмосфере 0,6.

Зависимость эффекта конденсации от величины влажности окружающего воздуха, как и следовало ожидать, гораздо слабее.

Детальное решение задачи облачных следов за самолетами выполнено в работе [15].

§ 5. Воздействие на переохлажденные облака сверхзвуковой струей пересыщенного водяного пара

При воздействии на переохлажденные облака охлаждающими веществами часть содержащегося в облаках водяного пара изобарически охлаждается до температуры, лежащей ниже границы устойчивости метастабильного состояния, что приводит к образованию ледяных частиц, при наличии которых характер развития облака существенно меняется [4, 19, 25].

Расчет параметра λ (см. § 2) показывает, что основная часть пара конденсируется спонтанно. Зона образования ледяных частиц при этом ограничивается изотермой, при которой пересыщение достаточно для спонтанной конденсации ледяной фазы. В зависимости от температуры охлаждающей поверхности критическая температура конденсации может изменяться в широких пределах.

Предположим, что в облако с температурой $T_{об}$ введен шар радиусом R, причем температура его поверхности T_R=const, а образующийся вокруг нее конденсат мгновенно удаляется и заменяется водяным паром. Рассчитаем вероятность спонтанной конденсации пара вокруг шара при таких условиях, иными словами, рассчитаем вероятность спонтанной конденсации в момент введения шара в облако.

Полагая в приближенном решении процесс установившимся, получим уравнение для температуры T вокруг шара на расстоянии $r > R$

$$\frac{r}{R} = \frac{T_{об} - T_R}{T_{об} - T}. \qquad (1)$$

Расчет температурного возмущения вокруг шара по уравнению (1) представлен в табл. 3 при $T_R = 195°$ К и $T_{об} = 263°$ К.

Таблица 3

Температура облака на различных расстояниях от шара

r/R	1	1,2	1,5	5	10	50	100	∞
$T_{об}-T$, °С	68	57	45	13,6	6,8	1,4	0,7	0

Таблица показывает, что температурное возмущение, вносимое шаром, распространяется на расстояние, равное нескольким десяткам радиусов. Однако спонтанная конденсация имеет место лишь на значительно меньших расстояниях. Это будет видно из последующих расчетов.

Считая процесс охлаждения водяного пара в зоне возмущения изобарическим, рассчитаем радиус гетерофазного ледяного зародыша и вероятность образования ледяных частиц как функцию температуры, которая в свою очередь является функцией расстояния от поверхности шара.

Примем для вероятности образования гетерофазных конденсированных зародышей в паре формулу (в [28] эта формула дана с опечатками)

$$w(T) = \frac{1}{\rho (kN)^2} \left(\frac{2N^3\mu\sigma}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{T}\right)^2 \exp\left[-\frac{16\pi\mu^2\sigma^3}{3\rho^2k^3N^2T^3 \ln^2 \frac{p}{p_н}}\right]. \qquad (2)$$

Для получения общей вероятности образования частиц во всей зоне температурного возмущения W необходимо проинтегрировать w (T) по зоне температурного возмущения:

$$W = 4\pi \int_{R}^{\infty} w(T)\, r^2 dr. \tag{3}$$

Подставив вместо r его значение из (1), после несложных преобразований получим

$$W = 4\pi R^3 (T_{об} - T_R)^3 \int_{T_R}^{T_{об}} \frac{w(T)\, dT}{(T_{об} - T)^4}. \tag{4}$$

Подставив w (T) из (2), приходим к окончательному уравнению

$$W = 4\pi R^3 (T_{об} - T_R)^3 \int_{T_R}^{T_{об}} \frac{1}{\rho (kN)^2} \left(\frac{2N^3 \mu\sigma}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{T}\right)^2 \times$$
$$\times \exp\left[-\frac{16\pi\mu^2\sigma^3}{3\rho^2 k^3 N^2 T^3 \ln^2 \frac{p}{p_н}}\right] \frac{dT}{(T_{об} - T)^4}. \tag{5}$$

Подынтегральное выражение (4) как функция относительного радиуса и температуры показана на рис. 18. Заштрихованная площадь на рисунке с точностью до постоянного множителя равна суммарной вероятности образования ледяных зародышей. Эта величина при расчете концентрации частиц может быть уточнена с помощью понятия о максимально возможной концентрации конденсата при спонтанной конденсации. В связи с тем, что одновременно с ледяными частицами образуются и водяные при любом соотношении между вероятностями образования водяных и ледяных частиц (однако до значительных размеров вырастают только первые), должен быть введен для w (T) дополнительный коэффициент, меньший единицы, не меняющий, однако, порядка величины W.

Спонтанная конденсация происходит в очень узком слое воздуха вблизи поверхности, в основном на расстоянии, примерно на порядок меньшем, чем радиус шара (рис. 18). Температура спонтанной конденсации оказалась в нашем примере около 215° К.

Подставив полученное на рис. 18 значение интеграла в формулу (4) при $R = 10^{-1}$ *см*, получим $W \approx 10^{16}$ *сек*$^{-1}$. Нетрудно выполнить оценку вероятности образования ледяных частиц, которая создается реальным охлаждающим телом, если известен закон изменения его размера и температуры поверхности.

Если тело, создающее охлаждение, установлено на реактивном самолете, то частицы, образующиеся в зоне возмущения

температурного поля облака, попадая в спутную струю за телом, а затем в струю за соплом двигателя, быстро распространяются до границ струи, а далее рассеиваются, как правило, сравнительно медленнее, но на значительно бо́льшие расстояния турбулентными атмосферными вихрями.

Выполним оценку скорости образования ледяных частиц в температурном поле углекислотного шара радиусом 10 *см* на самолете, летящем со скоростью 100 *м/сек* в переохлажденном облаке при температуре —10° С. Число Рейнольдса для шара при выбранных параметрах будет равно

$$\mathrm{Re} = \frac{V2R}{\nu} \approx 10^6, \qquad (6)$$

где ν—коэффициент кинематической вязкости воздуха.

Формула (1) и все последующие, вообще говоря, становятся несправедливыми, так как в воздушном потоке у поверхности углекислотного шара образуется турбулентный пограничный слой, а у кормовой части может происходить срыв вихрей.

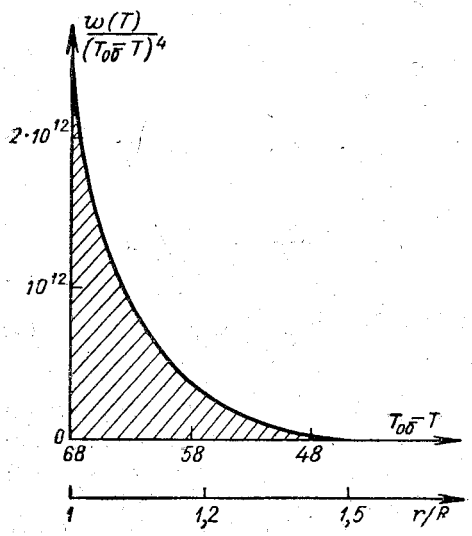

Рис. 18. К расчету вероятности образования ледяных частиц вокруг охлажденного пара.

Порядок толщины динамического пограничного турбулентного слоя δ может быть получен по формуле [26]

$$\frac{\delta}{R} = 0{,}37\left(\frac{VR}{\nu}\right)^{-\frac{1}{5}}. \qquad (7)$$

Для $R = 10$ *см* $\frac{\delta}{R} = 0{,}03$, для $R = 1$ *см* $\frac{\delta}{R} = 0{,}04$. Принимая равными по толщине динамический и температурный пограничные слои [26] и сравнив полученный результат для $\frac{\delta}{R}$ с результатами, представленными на рис. 18, приходим к заключению, что формула (5) дает правильный порядок величины слоя возмущения, в котором практически образуются ледяные частицы, а следовательно, последующие расчеты для грубых оценок могут быть использованы.

В следе за шаром создаются быстрые турбулентные пульсации. Благодаря этому обеспечивается быстрое перемешивание в следе за шаром частиц, образующихся у различных участков

поверхности шара и на различных расстояниях от его поверхности. Поэтому при грубом расчете концентрации ледяных частиц можно оперировать с величиной вероятности, просуммированной по всей зоне вокруг шара, где охлаждение воздуха обеспечивает спонтанную конденсацию пара.

Попадая в струю за самолетом, частицы распространяются в направлении, перпендикулярном оси струи, благодаря чему концентрация частиц как вдоль, так и поперек оси струи монотонно уменьшается.

Концентрация частиц в следе за шаром равна

$$\bar{n}_0 = \frac{W}{\pi R^2 V}. \tag{8}$$

Учет снижения упругости пара в результате образования частиц [17, 18, 23] приводит к следующему значению концентрации:

$$n_0 \approx (\bar{n}_0)^{\frac{3}{5}} = \left[\frac{W}{\pi R^2 V}\right]^{\frac{3}{5}}. \tag{9}$$

Если использовать закон (4), то при $R = 10$ *см* получим $W \approx 10^{22}$ *сек*$^{-1}$ и соответственно

$$n_0 = \left[\frac{10^{22}}{\pi \cdot 10^2 \cdot 10^4}\right]^{\frac{3}{5}} \approx 10^{10} \text{ см}^{-3}. \tag{10}$$

Благодаря турбулентному перемешиванию, которое создается струей, концентрация по оси струи n на расстояниях, больших нескольких калибров сопла, уменьшается по мере удаления от сопла по закону [1]

$$\frac{n}{n_0} = \frac{0{,}7}{\frac{\alpha x}{R_c} + 0{,}29}, \tag{11}$$

где R_c — радиус сопла; α — экспериментальная константа ($\alpha \approx 0{,}1$); x — расстояние от сопла по оси струи. Так, при $R_c = 10$ *см* на расстоянии 100 *м* концентрация составляет 1% от начальной.

Перейдем теперь к рассмотрению условий спонтанной конденсации при впуске относительно теплого пара в переохлажденное облако. При впуске пара в облако температура последнего повышается. Таким образом, имеют место два противоположно направленных эффекта: повышение относительной влажности за счет увеличения количества пара и понижение за счет увеличения упругости насыщения. Облако может приближаться к стадии спонтанной конденсации, а может и удаляться от него.

Чем больше пересыщение пара на входе в облако при воздействии, тем вероятнее, при прочих равных условиях, достижение порога спонтанной конденсации, когда относительное число спонтанно образующихся ледяных частиц достаточно велико.

Чтобы получить на входе в облако пересыщенный пар, необходимо либо очищать его от ядер конденсации, что практически

осуществить для больших объемов, по-видимому, довольно трудно, либо использовать для ввода в облако сверхзвуковые сопла. В последнем случае, в соответствии с материалом § 2, можно получить пересыщение, сколь угодно близкое к порогу спонтанной конденсации.

Выполним расчет поля спонтанной конденсации в свободной турбулентной струе. Предположим, что водяной пар вводится в облако в виде струи при следующих параметрах облака и струи: температура облака — 15° С, радиус сопла 0,2 *см*, температура на срезе сопла 15° С, температура насыщения на срезе сопла 50° С.

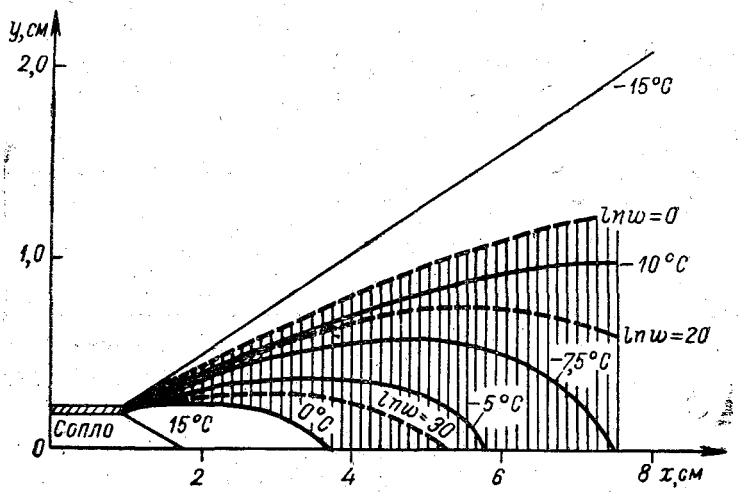

Рис. 19. Распределение температуры и вероятности спонтанного образования конденсированных частиц на различных расстояниях от полюса и оси струи (заштрихована область $\ln \omega > 0$ при $t < 0$).

Поле температуры и влажности рассчитывается по известным уравнениям свободных турбулентных струй [1], а вероятность спонтанной конденсации — по уравнению (2) настоящего параграфа.

Распределение температуры и вероятности спонтанной конденсации приведено на рис. 19. Область конденсации (область искусственного воздействия) оказалась довольно значительной.

При движении самолета эта область будет смещаться со скоростью самолета, ее распространение поперек траектории полета будет определяться интенсивностью атмосферной турбулентности. Если скорость ветра в облаке — несколько метров в секунду и более, то для расчета поперечного расширения области, содержащей продукты конденсации, пригодно уравнение (21) из § 3, где D — однозначная функция скорости ветра.

ГЛАВА III

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЫ

§ 1. Рост кристалла в расплаве

Рассмотрим прежде всего физическую схему роста кристалла в расплаве.

Наряду с установившимися представлениями о росте кристаллов в результате флуктуационного образования плоскостных кристаллических зародышей на их гранях [38, 54] в последние годы получила широкое распространение дислокационная теория роста кристаллов [37, 5]. Надо полагать, что в действительности могут иметь место оба механизма роста кристалла: флуктуационный и дислокационный. Соотношение между их вероятностями определяется как свойствами кристаллизующихся веществ, так и температурой фронта кристаллизации. Последняя в свою очередь существенно зависит от интенсивности отвода тепла от фронта. Существуют, по-видимому, вещества, у которых флуктуационный рост наблюдается при достаточно глубоких переохлаждениях, в то время как при малых переохлаждениях преобладает дислокационный рост.

При той степени детализации расчетов роста кристалла в расплаве, которая в настоящее время практически осуществима при рассмотрении (применительно к геофизическим задачам) вопроса о том, каково должно быть распределение температуры вблизи фронта кристаллизации, нет необходимости делать различие между флуктуационным и дислокационным механизмами роста, если не интересоваться деталями формы фронта кристаллизации.

В классических решениях задач теплопроводности с учетом превращения фаз [28, 42, 53] температура границы фаз T' (фронта кристаллизации) считается постоянной и равной температуре равновесия фаз T_0. Соответствующее распределение температур для плоской поверхности раздела фаз (одномерный случай) показано на рис. 20.

Однако, как это следует из материала гл. I, кристаллизация не может происходить при отсутствии переохлаждения на фронте кристаллизации. В связи с этим в последние годы было предпринято несколько попыток решения задач о кристаллизации с учетом переохлаждения расплава на фронте [21, 29, 32—34].

В работе [15] дано решение задачи о затвердевании шара с учетом изменения температуры фронта кристаллизации в процессе затвердевания. Метод решения легко распространяется и на тела другой формы, однако с теми же ограничениями, что и для шара. Решение изложено в § 2. Сейчас рассмотрим распределение температур на фронте кристаллизации, принятое в работе [15] (см. рис. 20). В принятой схеме температура фронта T'

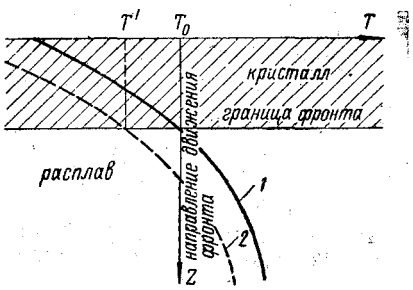

Рис. 20. Распределение температуры при $T' = T_0 = \text{const}$ (1) и при $T' \neq T_0$ (2).

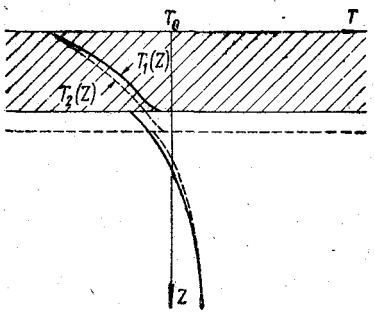

Рис. 21. Распределение температур при $T' \neq T_0$ и наличии скачка на фронте кристаллизации.

ниже температуры равновесия, причем, как показывает решение (см. § 2), постепенно приближается к ней по мере увеличения толщины затвердевшей части, если температура внешней поверхности твердой части постоянна.

В следующем приближении к действительному распределению необходимо учесть скачок температур на фронте кристаллизации (рис. 21). Этот скачок должен иметь место, так как скачкообразно выделяется тепло при переходе слоя из расплавленного состояния в твердое. Ниже будет показано, что формальные соображения также требуют введения в уравнение кристаллизации скачка температур на фронте.

Схему, приведенную на рис. 21, рассмотрим несколько подробнее. Во-первых, отметим, что скачок температур, как и скачки других физических величин на поверхностях раздела в других физических схемах, является лишь математической абстракцией. На самом деле разрыва температур нет, имеет место сравнительно резкое изменение температур в узком слое вещества.

По мере продвижения вперед затвердевшей части температура на фронте и по этой схеме, как и по предыдущей, прибли-

жается к T_0, при этом температуры на поверхности раздела — затвердевшей части кристалла $T'_к$ и расплавленной $T'_р$ — сближаются. На рис. 21 показаны два следующих друг за другом с некоторым интервалом времени распределения температур T_1 (z) и T_2 (z) в случае постоянства внешней температуры твердой части.

На фиксированной глубине по этой схеме температура должна резко повыситься в момент подхода фронта, а затем более плавно понизиться вслед за прохождением фронта. Именно такое явление наблюдалось в работе [39] при кристаллизации органических веществ, для которых скачок достигал нескольких градусов или даже нескольких десятков градусов. На рис. 22, *а*

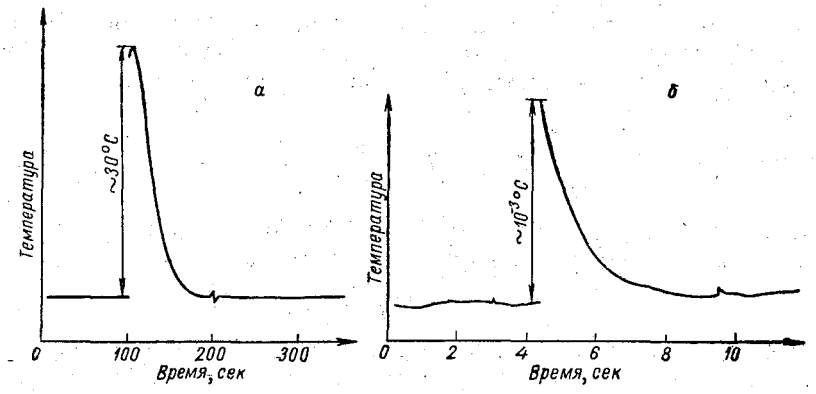

Рис. 22. Скачок температуры на фронте кристаллизации:
а — бензофенона; *б* — воды.

показан температурный скачок в бензофеноне [39]. Измерения скачка на фронте кристаллизации воды дают аналогичную картину (рис. 22, *б*). При скорости охлаждения воды $\sim 10^{-2}$ *град/сек* скачок температуры лежит в пределах 10^{-2}—10^{-3}° С.

Составим уравнения распространения фронта кристаллизации в глубь расплава в соответствии со схемой, показанной на рис. 21. Введем следующие основные обозначения: T_1 — температура внешней поверхности льда; $T'_к$ — температура кристалла на фронте кристаллизации; $T'_р$ — температура расплава на фронте кристаллизации; T_2 — температура дна; z' — толщина затвердевшей части; z — сумма толщин кристалла и расплава; λ — коэффициент теплопроводности расплава; α — коэффициент теплообмена между кристаллической и расплавленной частями; ρ — плотность кристалла; c — удельная теплоемкость кристалла; L — удельная теплота плавления. Время будем обозначать через τ.

Составим прежде всего уравнение баланса тепла для единицы поверхности фронта кристаллизации в единицу времени. В балансе необходимо учесть следующие источники, стоки и потоки тепла:

1. Выделение тепла кристаллизации. Если фронт продвинется на $dz'/d\tau$, то при этом выделится количество тепла, равное

$$Q_L = \rho L \frac{dz'}{d\tau}. \tag{1}$$

2. Поток тепла через кристалл. Он равен

$$Q_к = -\lambda \frac{dT_к}{dz}\bigg|_{z=z'}. \tag{2}$$

3. Поток тепла к поверхности фронта кристаллизации из глубины расплава. Если этот поток характеризовать коэффициентом теплопроводности расплава и градиентом температур в нем, то

$$Q_р = -\lambda_р \frac{dT_р}{dz}\bigg|_{z=z'}. \tag{3}$$

Если поток характеризовать коэффициентом теплоотдачи и разностью температур между кристаллом и расплавом, то

$$Q_р = -\alpha (T_р - T_к). \tag{4}$$

Следует иметь в виду, что в (4) под разностью температур следует понимать не величину скачка температур на фронте кристаллизации, а некоторую эффективную разность температур, которая измеряется в опытах при определении коэффициента теплоотдачи α.

4. Поглощение тепла в результате изменения температуры вновь образовавшегося слоя льда на величину $(T_к - T_р)$. Мощность соответствующего стока тепла равна

$$Q_с = \rho c (T_к - T_р)\big|_{z=z'} \frac{dz'}{d\tau}. \tag{5}$$

Как уже было указано, изменение температуры при переходе вещества из жидкого состояния в твердое должно происходить скачкообразно, ибо скачкообразно происходит выделение тепла в кристаллизующемся слое жидкости. Формальные соображения также требуют, чтобы в уравнении (5) множитель, учитывающий изменение температуры, имел вид разности, а не градиента, ибо только в этом случае размерности левой и правой частей уравнения будут одинаковыми.

Будем, как обычно, знак плюс приписывать источникам тепла и тепловым потокам, направленным к фронтальной поверхности, притом в сторону увеличения значений z; знак минус — стокам тепла и тепловым потокам, направленным от фронталь-

ной поверхности в сторону уменьшения значений z. В нашем случае оба тепловых потока направлены против оси z, поэтому уравнение баланса тепла имеет вид

$$Q_L - Q_c + Q_к - Q_р = 0. \tag{6}$$

Подставляя вместо Q их значения, получим

$$\rho L \frac{dz'}{d\tau} - \rho c (T_к - T_р)|_{z=z'} \frac{dz'}{d\tau} - \lambda \frac{dT_к}{dz}\Big|_{z=z'} + \lambda_р \frac{dT_р}{dz}\Big|_{z=z'} = 0 \tag{7}$$

или

$$\rho L \frac{dz'}{d\tau} - \rho c (T_к - T_р)|_{z=z'} \frac{dz'}{d\tau} - \lambda \frac{dT_к}{dz}\Big|_{z=z'} + \alpha (T_р - T_к) = 0. \tag{8}$$

Будем далее оперировать с уравнением (8). В случае уравнения (7) выкладки окажутся аналогичными.

Перепишем уравнение (8) в виде

$$\rho \frac{dz'}{d\tau} \left[L - c (T_к - T_р)|_{z=z'}\right] - \lambda \frac{dT_к}{dz}\Big|_{z=z'} + \alpha (T_р - T_к) = 0. \tag{9}$$

В частности, для водоемов (см. ниже § 3), где наблюдаются лишь небольшие переохлаждения воды, можно положить

$$L \gg c (T_р - T_к)|_{z=z'}. \tag{10}$$

Тогда уравнение существенно упростится:

$$\rho L \frac{dz'}{d\tau} - \lambda \frac{dT_к}{dz}\Big|_{z=z'} + \alpha (T_р - T_к) = 0. \tag{11}$$

Для решения уравнения относительно z' или T' необходимо установить закон распределения температур и использовать тот или иной закон связи между температурой фронта кристаллизации и линейной скоростью кристаллизации (см. гл. I, § 4).

Выполним решение для нескольких наиболее интересных случаев.

§ 2. Решение задачи о затвердевании шара с учетом изменения температуры фронта кристаллизации в процессе затвердевания

Задача о затвердевании шара в предположении, что температура фронта кристаллизации в точности равна температуре стабильного равновесия между жидкой и твердой фазами вещества, из которого состоит шар, решалась неоднократно. При этом считают, что фронт кристаллизации представляет собой сферу (с переменным радиусом) и что распределение температуры в шаре подчиняется закону стационарного распределения (см., например, [28]).

При указанных условиях и постоянной температуре поверхности шара время его полного затвердевания определяется формулой

$$\tau = \frac{\rho L R^2}{6\lambda (T_0 - T_1)}, \tag{1}$$

где τ — время полного затвердевания шара радиусом R; ρ — плотность вещества в твердой фазе; L — скрытая удельная теплота плавления вещества; λ — коэффициент теплопроводности жидкости, если затвердевание начинается с центра шара, или коэффициент теплопроводности твердой фазы, если затвердевание начинается с поверхности; T_0 — температура стабильного равновесия между жидкой и твердой фазами; T_1 — температура поверхности шара.

Формула (1) может быть легко обобщена на случай, когда температура поверхности шара понижается с постоянной, причем сравнительно небольшой, скоростью γ.

Для этого случая

$$\tau = \frac{1}{\gamma}\left[\sqrt{(T_0 - T_1)^2 + \frac{\rho L R^2}{3\lambda}\gamma} - (T_0 - T_1)\right]. \tag{2}$$

Легко показать, что, полагая в (2) $\gamma \to 0$, получим (1).

Выполним кинетическое решение задачи, дающее возможность определить скорость затвердевания шара с учетом действительной температуры фронта кристаллизации [14].

Пусть, как и в случае (1), (2), поверхность шара поддерживается при постоянной температуре, но температура фронта кристаллизации T уже не является постоянной величиной. Фронт кристаллизации будем считать сферическим и распределение температуры в шаре — подчиняющимся закону стационарного распределения. Обозначим радиус поверхности фронта кристаллизации через r.

Предположим, что затвердевание начинается с поверхности шара и далее концентрически распространяется вглубь. Тогда температура T' в затвердевшей части на расстоянии r' от центра будет равна

$$T' = T_1 + \frac{T - T_1}{R - r} r \left(\frac{R}{r'} - 1\right). \tag{3}$$

Градиент температуры на расстоянии r' от центра равен

$$\frac{dT'}{dr'} = -\frac{T - T_1}{R - r} r \frac{R}{r'^2}. \tag{4}$$

При $r = r'$, т. е. вблизи фронта кристаллизации,

$$\frac{dT'}{dr'} = -\frac{T' - T_1}{R - r'} \cdot \frac{R}{r'},$$

или, если опустить значок „штрих“:

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{T - T_1}{R - r} \cdot \frac{R}{r}. \tag{5}$$

Пренебрегая потоком тепла во внутрь шара и опустив в связи с этим последнее слагаемое в уравнении (11) § 1, получим уравнение баланса тепла на фронте кристаллизации приближенно в виде

$$-\rho L \frac{dr}{d\tau} + \lambda \frac{dT}{dr} = 0. \tag{6}$$

Решая его относительно $-\frac{dr}{d\tau}$, с учетом (5) получим

$$-\frac{dr}{d\tau} = \frac{\lambda}{\rho L} \cdot \frac{R}{r} \cdot \frac{T - T_1}{R - r}. \tag{7}$$

Отсюда время полного затвердевания шара равно

$$\tau = \int_0^{\tau} d\tau = \int_0^{R} \frac{\rho L}{\lambda} \cdot \frac{r}{R} \cdot \frac{R - r}{T - T_1} dr. \tag{8}$$

Уравнение имеет такой же вид, если затвердевание начинается с центра. Под λ в этом случае следует понимать коэффициент теплопроводности воды.

Если в (8) положить $T = \text{const}$, то придем к формуле вида (1). В случае же $T \neq \text{const}$ для выполнения интегрирования необходимо установить связь между T и r.

Будем считать, что рост кристалла в переохлажденной жидкости происходит в результате образования и дальнейшего роста плоскостных (двумерных) кристаллических зародышей на гранях кристалла. Скорость распространения плоскостных зародышей по граням сравнительно велика, поэтому скорость $\varphi(T)$ изотермического роста кристалла по направлению, перпендикулярному к грани, оказывается практически прямо пропорциональной скорости образования плоскостных зародышей. Примем ее для малых переохлаждений равной ([38])

$$\varphi(T) = \frac{C}{\eta(T)} \exp\left[-\frac{\pi\alpha^2}{kLn(T_0 - T)}\right], \tag{9}$$

где C — постоянная данного вещества; $\eta(T)$ — коэффициент, учитывающий подвижность молекул жидкости, из которых строится кристалл; α — удельная линейная энергия на грани между жидкой и твердой фазами; k — постоянная Больцмана; n — число молекул, образующих единицу поверхности грани кристалла; T_0 — температура стабильного равновесия между жидкой и твердой фазами.

Так как $-\frac{dr}{d\tau} = \varphi(T)$, то, используя (7) и (9), получим трансцендентное уравнение

$$\frac{C}{\eta(T)} \exp\left[-\frac{\pi\alpha^2}{kLn(T_0 - T)}\right] = \frac{\lambda}{\rho L} \cdot \frac{R}{r} \cdot \frac{T - T_1}{R - r}, \tag{10}$$

решение которого относительно T при различных значениях r дает возможность построить функцию $T=f(r)$ (2) и получить окончательное решение в виде

$$\tau = \int_0^R \frac{\rho L}{\lambda} \cdot \frac{r}{R} \cdot \frac{R-r}{f(r)-T_1}\, dr. \qquad (11)$$

Чтобы оценить, насколько может решение (11) отличаться от решения (1), выполним расчет времени затвердевания переохлажденных капель воды.

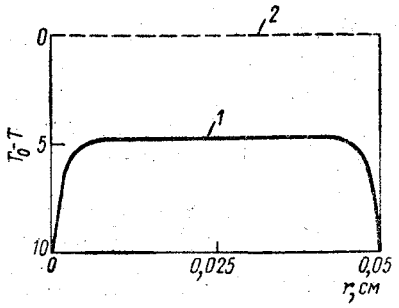

Рис. 23. Температура фронта кристаллизации $T=f(r)$ в капле переохлажденной воды радиусом 0,05 *см* при температуре поверхности капли — 10° С.

1 — расчет по уравнению (12); *2* — линия, соответствующая значению температуры фронта, принятому при выводе уравнения (1).

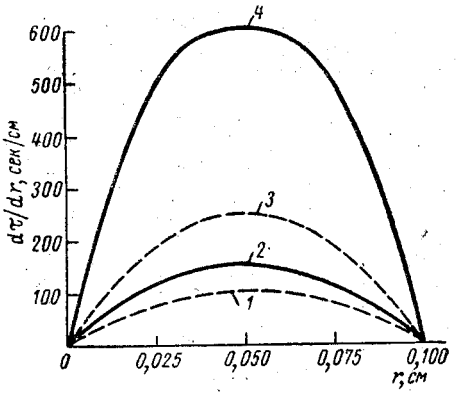

Рис. 24. Распространение фронта кристаллизации в капле радиусом 0,1 *см* при температуре поверхности — 15° С (*1* и *2*) и — 6° С (*3* и *4*).

В случае *1* и *3* температура фронта постоянная и равна 0° С, а в случае *2* и *4* — меняется в соответствии с уравнением (10).

Величину $\eta(T)$ примем пропорциональной вязкости воды

$$\eta(T) \sim \exp\frac{\Delta u}{kT}, \qquad (12)$$

где Δu — параметр, характеризующий температурную зависимость вязкости воды [38]. Величины C и α были определены путем сравнения уравнения (9) с обобщенными результатами опытов измерения линейной скорости кристаллизации воды. Уравнение (9) для воды приняло вид

$$\ln\varphi(T) = C' - \frac{\Delta u}{kT} - \frac{\pi\alpha^2}{kLn(T_0-T)} = 15{,}7 - \frac{1540}{T} - \frac{59{,}6}{T_0-T}. \qquad (13)$$

Уравнение (13) весьма приближенное. Можно, однако, думать, что для оценки возможной разницы между решениями (1) и (11) оно вполне пригодно.

На рис. 23 представлена функция $T=f(r)$, полученная в результате решения уравнения (10) для капли радиусом 0,05 *см* при температуре поверхности капли, равной —10° С, для того случая, когда замерзание начинается с центра. Видно, что температура фронта для большого диапазона изменения r меняется сравнительно слабо, значительно, однако, отличаясь от температуры стабильного равновесия фаз T_0.

Представление о разнице между скоростями движения фронта кристаллизации, рассчитанным с учетом и без учета действительной температуры фронта кристаллизации, дает рис. 24, по

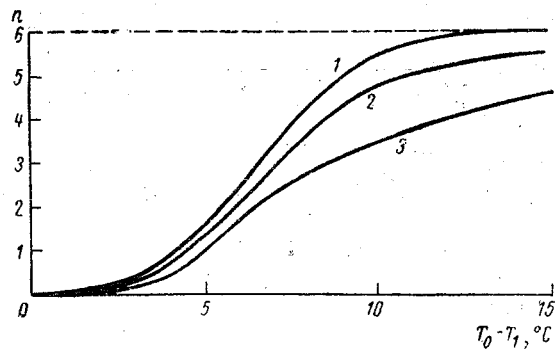

Рис. 25. Значения $n=\frac{\rho LR^2}{\tau\lambda(T_0-T_1)}$ для капель различных размеров.

1 — $R=10^{-1}$ *см*; *2* — $R=5\cdot10^{-2}$ *см*; *3* — $R=5\cdot10^{-3}$ *см*.

оси ординат которого отложены величины, обратные скоростям радиального распространения фронта. Площади, ограниченные кривыми на этих рисунках и выраженные в единицах времени, численно равны временам затвердевания капель. При —15° С, когда среднее значение $T-T_1$ близко к значению T_0-T_1, результаты расчетов по уравнениям (1) и (11) близки. При меньших переохлаждениях отличие становится бо́льшим. При температуре — 6° С площади, соответствующие решениям (1) и (11), отличаются друг от друга более чем в два раза. При дальнейшем уменьшении переохлаждения разница возрастает еще значительнее. Это хорошо видно из рис. 25, на котором дана величина

$$n=\frac{\rho LR^2}{\tau\lambda(T_0-T)} \qquad (14)$$

для значений τ, рассчитанных по уравнению (11). При увеличении переохлаждения и радиуса шара величина n приближается к значению $n=6$, что соответствует вырождению уравнения (11) в формулу (1).

Если вместо (9) принять зависимость вида [45]

$$\frac{dz}{d\tau}=\varphi(T)=A(T_0-T)^2, \tag{15}$$

где A — константа жидкости (для воды $A=1{,}3\cdot10^{-2}$ *см сек*$^{-1}$/*град*$^{-2}$), то, приравняв правые части (5) и (15), решив результат относительно T, подставив затем T в (8) и выполнив интегрирование, получим решение

$$\tau=\frac{\rho LR^2}{6\lambda(T_0-T_1)}+\frac{R}{2A(T_0-T_1)^2}\left[\frac{3}{2}+\frac{\frac{\lambda}{A\rho L}+R(T_0-T_1)}{2\sqrt{\frac{\lambda R}{A\rho L}(T_0-T_1)}}\times\right.$$
$$\left.\times\arcsin\frac{R(T_0-T_1)}{\sqrt{(T_0-T_1)\left[\frac{\lambda R}{A\rho L}+R^2(T_0-T_1)\right]}}\right]. \tag{16}$$

При глубоких переохлаждениях и больших радиусах сферы второе слагаемое становится малым по сравнению с первым и (16) вырождается в (1).

Таким образом, выполненные расчеты показывают, что решение задачи о затвердевании шара, не учитывающее отличия температуры фронта кристаллизации от температуры стабильного равновесия фаз, должно давать результаты, в ряде случаев значительно отличающиеся от действительных. Это отличие должно быть особенно большим при малых скоростях линейной кристаллизации и интенсивном теплоотводе, когда температура фронта кристаллизации оказывается практически близкой к температуре поверхности шара.

Аналогичным образом могут быть пересмотрены решения задач о затвердевании полуограниченного тела, неограниченной пластины, неограниченного цилиндра и тел другой формы.

§ 3. Расчет переохлаждения воды подо льдом и скорости роста льда в водоемах с учетом действительной температуры фронта кристаллизации [16]

Уравнение баланса тепла на фронте кристаллизации примем в виде (11) из § 1, линейную скорость кристаллизации будем определять по экспериментальным данным [46]. При переохлаждениях, выходящих за пределы данных [46], применим экстраполяцию. Распределение температур во льду примем подчиняющимся закону стационарного распределения

$$\frac{dT_л}{dz}=\frac{T'-T_1}{z'}. \tag{1}$$

Подставляя (1) в уравнение вида (11) § 1 для воды, получим

$$\frac{dz'}{d\tau}-\frac{\lambda}{\rho L}\cdot\frac{T'-T_1}{z'}+\frac{\alpha}{\rho L}(T_в-T')=0. \tag{2}$$

Решая его относительно τ, получим формулу для расчета времени роста льда от толщины z_0' до z'

$$\tau = \int_{z_0'}^{z'} \left[\frac{\lambda}{\rho L} \cdot \frac{T' - T_1}{z'} - \frac{\alpha}{\rho L} (T_в - T') \right]^{-1} dz'. \qquad (3)$$

Представив опытные данные о линейной скорости кристаллизации в виде

$$\frac{dz''}{d\tau} = \varphi(T') \qquad (4)$$

и решая уравнение, получившееся после подстановки (4) в (2) относительно z', получим уравнение

$$z' = \frac{\lambda (T' - T_1)}{\rho L \varphi (T') + \alpha (T_в - T')}, \qquad (5)$$

позволяющее рассчитывать толщину льда z', соответствующую температуре фронта кристаллизации T'. Рассчитав z'' при различных значениях T' и построив на основании этого функцию $T' = T'(z')$, мы получаем возможность выполнить численное интегрирование в (3), необходимое для определения τ, т. е. полностью решить поставленную задачу при сделанных выше ограничениях.

На рис. 26 представлен результат расчета температуры фронта кристаллизации (*1*) при заданном изменении температуры внешней поверхности льда (*2*). На рис. 27, заимствованном из работы [1], представлен для сравнения ход температуры воды и воздуха, наблюдавшийся 12, 22 и 23 ноября 1925 г. на р. Неве. Рис. 26 и 27 качественно хорошо согласуются между собой, что говорит в пользу основных положений развиваемой теории.

Так же как и в случае шара, расчеты для плоской поверхности раздела фаз могут быть существенно упрощены, если принять температуру кристаллизации постоянной — равной температуре стабильного равновесия — и пренебречь теплообменом с водой. Тогда, положив в (3) $\alpha = 0$ и $T' = T_0$, получим после интегрирования известную формулу

$$\tau = \frac{\rho L z^2}{2\lambda (T_0 - T_1)}. \qquad (6)$$

Сравнение этой формулы с результатами выполненного выше решения не дает ничего принципиально нового по сравнению с теми результатами, которые были получены в § 2 для шара. Для плоской поверхности раздела, так же как и для сферической, результаты расчетов при $T' = T_0$ и $T' \neq T_0$ отличаются друг от друга тем сильнее, чем ближе температура внешней поверхности льда к T_0.

Довольно подробные наблюдения за температурой льда и его толщиной были выполнены на р. Обь в г. Новосибирске в 1951—

1952 гг. [23]. Результат расчета толщин льда по формуле (3) и для сравнения по формуле (6) приведен на рис. 28. Совпадение расчетов и фактических результатов с 1 XII 1951 г. по 20 I 1952 г. оказалось хорошим. Формула (6) дает несколько худшие, однако тоже вполне удовлетворительные результаты. Наблюдения

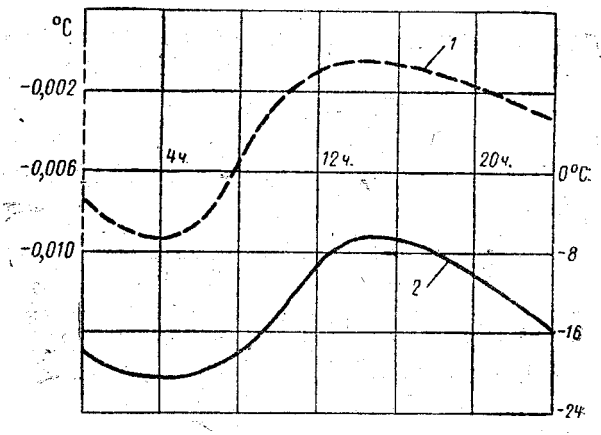

Рис. 26. Изменение во времени температуры фронта кристаллизации воды (*1*) при различных температурах внешней поверхности льда (*2*). Расчет.

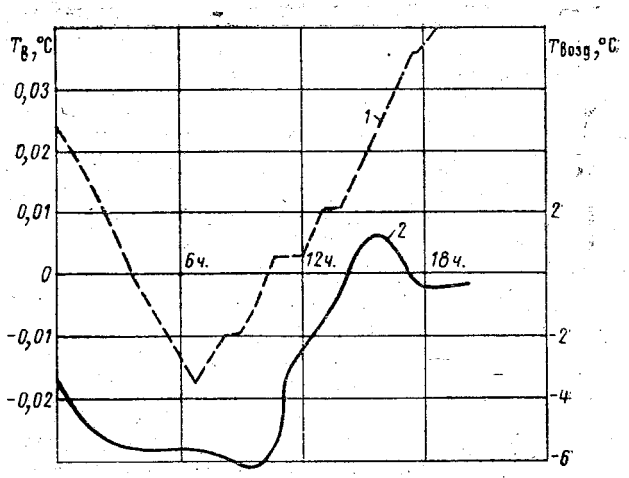

Рис. 27. Изменение во времени температуры воды (*1*) при различных температурах воздуха (*2*). Опыт.

за льдом выполнялись и в оставшиеся зимние месяцы, но результаты измерений для этого периода оказались, как указано в [23], недоброкачественными, так как площадку залило водой. Расчет толщины льда для этого периода дал завышенный результат.

Расчет по рассмотренному методу или по формуле (6) может быть выполнен и в том случае, если задан ход не температуры поверхности льда, а воздуха вблизи поверхности льда, если только температура воздуха не очень близка к нулю. Даже самый грубый переход от температуры воздуха к температуре поверхности льда дает возможность в таких случаях выполнять расчет толщины льда с удовлетворительной точностью.

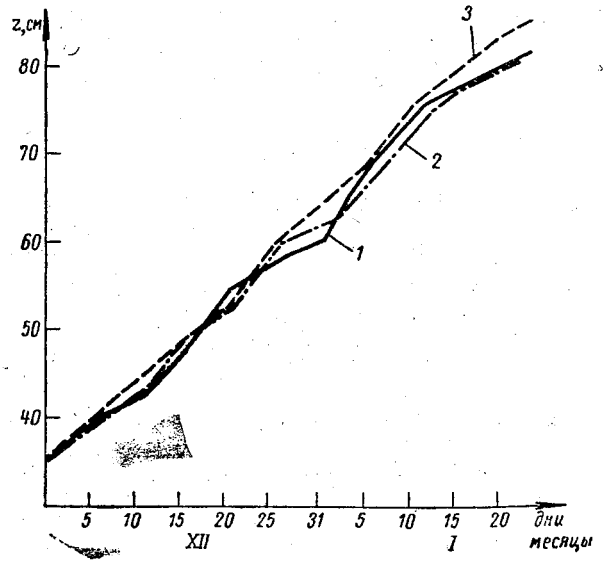

Рис. 28. Рост льда на р. Обь с 1 XII 1951 г. по 20 I 1952 г.

1 — фактическая толщина льда; *2* — расчетная по формуле (3); *3* — расчетная по формуле (6).

Анализ решения позволяет утверждать, что теплоотвод от фронта кристаллизации поверхностного льда (во всяком случае при не слишком высоких температурах внешней поверхности льда) определяется главным образом потоком тепла через лед. Действительно, положив в решениях $\alpha=0$, мы получили результаты, близкие к результатам при реальных значениях α.

При расчете роста льда внутри водоема или на дне отвод тепла от фронта кристаллизации будет осуществляться главным образом в результате теплообмена с водой. Особенно велика должна быть относительная роль теплообмена с водой в водоемах с сильно развитой турбулентностью.

Предположим, что лед растет на дне водоема. Тогда, переписав (7) из § 1 при условии (10) из того же параграфа, получим

$$\rho L \frac{dz'}{d\tau} - \lambda \frac{dT_л}{dz}\bigg|_{z=z'} + \lambda_в \frac{dT_в}{dz}\bigg|_{z=z'} = 0. \qquad (7)$$

Пренебрегая потоком тепла через лед по сравнению с потоком тепла через воду и принимая закон стационарного распределения температуры в воде и соответственно градиент температуры в воде

$$\frac{dT_в}{dz} = \frac{T' - T_в}{Z - z'}, \tag{8}$$

где $T_в$ — теперь температура поверхности воды, а Z — глубина водоема, получим

$$\rho L \frac{dz'}{d\tau} + \lambda_в \frac{T' - T_в}{Z - z'} = 0. \tag{9}$$

Принимая

$$-\frac{dz'}{d\tau} = \varphi(T'), \tag{10}$$

где знак минус в левой части указывает на то, что рассматривая рост льда не по направлению оси z, а в противоположную сторону, т. е. вверх, получим уравнение, решение которого относительно z' дает возможность рассчитать температуру фронта кристаллизации T' как функцию толщины льда

$$z' = \frac{\rho L Z \varphi(T') - \lambda_в (T' - T_в)}{\rho L \varphi(T')} \tag{11}$$

и далее время роста слоя донного льда от значения z'_0 до z':

$$\tau = -\int_{z'_0}^{z'} \frac{\rho L (Z - z')}{\lambda_в (T' - T_в)} dz'. \tag{12}$$

В расчетах учитывается турбулентная теплопроводность воды, по сравнению с которой молекулярная теплопроводность настолько мала, что ею можно пренебречь.

Расчет скорости роста донного льда при различных значениях температуры поверхности воды и коэффициентов турбулентной теплопроводности воды показывает [16], что даже относительно слабое выхолаживание поверхности воды вызывает сильные изменения скорости роста донного льда. Можно думать, что подобное явление наблюдается в природе, когда незаметные для наблюдателя (при современной технике наблюдений) изменения составляющих теплового баланса внешней поверхности воды вызывают резкое увеличение скорости роста донного или внутриводного льда. Решение [16] свидетельствует также и о том, что изменение турбулентной теплопроводности оказывает существенное влияние на скорость роста внутриводного льда. Подобная зависимость скорости роста льда от турбулентности потока качественно подтверждается опытными данными [1, 6].

Таким образом, в развитом решении находит свое объяснение наблюдающееся в естественных водоемах длительное сосу-

ществование льда и переохлажденной воды. Интересно отметить, что если переохлаждение воды в облаках и туманах связано с малостью объемов капель и зависит поэтому главным образом от степени дисперсности облаков и туманов (см. ниже), то переохлаждение воды в естественных водоемах при наличии льда связано с несовершенством теплообмена между кристаллизующейся водой и окружающей средой и существенно зависит поэтому от теплофизических характеристик водоемов. В связи с этим методы расчета переохлаждения в облаках и водоемах коренным образом отличаются друг от друга.

§ 4. Кристаллизация переохлажденных водных аэрозолей

Уравнения, полученные в § 2, позволяют рассчитывать время кристаллизации капли после того, как в ней образовался гетерофазный зародыш. В соответствии с терминологией, принятой в гл. I, это время следует называть временем собственно кристаллизации капель.

В настоящем параграфе рассматривается кристаллизация аэрозолей при температурах, не очень близких к нулю градусов. Результаты расчета, представленные на рис. 22, и аналогичные результаты для других размеров капель свидетельствуют о том, что при таких температурах (во всяком случае при $t \ll -5°$ С) время собственно кристаллизации мало по сравнению со временем протекания основных естественных метеорологических процессов, ход которых определяется кристаллизацией облаков и туманов. Для таких процессов можно полагать, что капля кристаллизуется практически мгновенно после образования в ней гетерофазного ледяного зародыша. Подобное допущение нельзя использовать, однако при расчетах образования гололеда как в туманах и дожде (на проводах, строениях и т. п.), так и в облаках (на поверхности самолетов), так как эти процессы протекают при температурах, близких к нулю градусов (см. § 5, 6).

Если для не слишком быстрых процессов пренебречь временем собственно кристаллизации капель, то вероятность образования гетерофазных ледяных зародышей оказывается прямо пропорциональной скорости кристаллизации переохлажденных водных аэрозолей, если понимать под последней относительное число капель, замерзающих в единицу времени. Принципиально возможны две трактовки этого положения и соответственно две трактовки вероятности гетерофазных флуктуаций применительно к кристаллизации аэрозолей [11—13].

По первой трактовке вероятность гетерофазных флуктуаций и соответственно относительное число кристаллизующихся капель рассчитывается по отношению к числу капель, переохлажденных в данный момент времени.

По второй трактовке относительное число кристаллизующихся капель и вероятность гетерофазных флуктуаций рассчиты-

вается по отношению к начальному числу переохлажденных капель.

Рассмотрим сначала методику расчета кристаллизации переохлажденных водных аэрозолей в соответствии с первой трактовкой. Скорость замерзания монодисперсного аэрозоля равна

$$\frac{dW}{d\tau} = (1 - W) w \frac{4}{3} \pi r^3, \tag{1}$$

где W — относительное число замерзших капель (в долях от единицы); τ — время; w — вероятность образования гетерофазных зародышей в единице объема в единицу времени; r — радиус капли.

Проинтегрировав уравнение (1) при неизменном общем количестве капель (без учета времени собственно кристаллизации) по времени от 0 до τ, а по вероятности от 0 до W, получим

$$1 - W = \exp\left[-\int_0^\tau w \frac{4}{3} \pi r^3 d\tau\right], \tag{2}$$

$$\frac{dW}{d\tau} = w \frac{4}{3} \pi r^3 \exp\left[-\int_0^\tau w \frac{4}{3} \pi r^3 d\tau\right]. \tag{3}$$

При постоянной температуре скорость кристаллизации приближается к нулю, а относительное число закристаллизовавшихся капель — к единице. При понижающейся температуре скорость кристаллизации как функция температуры (или времени) экстремальна. Предположим, что температура понижается равномерно, притом не слишком быстро. Тогда

$$\frac{dW}{d\tau} = w \frac{4}{3} \pi r^3 \exp\left[-\frac{1}{\frac{dT}{d\tau}} \int_{T_0}^{T} w \frac{4}{3} \pi r^3 dT\right] =$$

$$= w \frac{4}{3} \pi r^3 \exp\left[-\frac{4\pi r^3}{3 \frac{dT}{d\tau}} \int_{T_0}^{T} w dT\right]. \tag{4}$$

При понижении температуры вероятность w увеличивается (рассматриваются не слишком низкие температуры: пока w не достигает максимума, см. гл. I), а число переохлажденных капель (величина пропорциональная экспоненциальному сомножителю) уменьшается. Их произведение, определяющее $\frac{dW}{d\tau}$, оказывается величиной экстремальной. Удобной характеристикой интенсивности кристаллизации монодисперсного аэрозоля оказывается иногда время, в течение которого при данной температуре замерзает $\left(1 - \frac{1}{e}\right)$-я часть от общего числа капель. Это время

зависит только от температуры и размера капель. Оно определяется из условия

$$1 = \int_0^{\tau} w \frac{4}{3} \pi r^3 d\tau, \tag{5}$$

которое при постоянной температуре вырождается в формулу

$$\tau = \frac{1}{w \frac{4}{3} \pi r^3}. \tag{6}$$

Для полидисперсных аэрозолей исходное уравнение, аналогичное (1), имеет вид

$$\frac{dW_r}{d\tau} = [\eta(r) - W_r]\, w \frac{4}{3} \pi r^3, \tag{7}$$

где W_r — относительное число капель радиуса r, замерзших ко времени τ; $\eta(r)$ — относительное число капель радиуса r в исходном распределении капель по размерам.

Интегрируя (7) по времени, получим относительное число капель радиуса r, закристаллизовавшихся ко времени τ:

$$W_r = \eta(r) \left\{ 1 - \exp\left[-\int_0^{\tau} w \frac{4}{3} \pi r^3 d\tau \right] \right\}. \tag{8}$$

Просуммировав (8) по всем размерам капель, получим относительное число капель всех размеров

$$W = \int_0^{\infty} W_r dr = \int_0^{\infty} \eta(r) \left\{ 1 - \exp\left[-\int_0^{\tau} w \frac{4}{3} \pi r^3 d\tau \right] \right\} dr. \tag{9}$$

Так как по определению

$$\int_0^{\infty} \eta(r) dr = 1, \tag{10}$$

то

$$1 - W = \int_0^{\infty} \eta(r) \exp\left[-\int_0^{\tau} w \frac{4}{3} \pi r^3 d\tau \right] dr. \tag{11}$$

Продифференцировав (11) по времени, получим скорость кристаллизации переохлажденного аэрозоля

$$\frac{dW}{d\tau} = w \int_0^{\infty} \eta(r) \frac{4}{3} \pi r^3 \exp\left[-\int_0^{\tau} w \frac{4}{3} \pi r^3 d\tau \right] dr. \tag{12}$$

Как при постоянной, так и при понижающейся температуре относительное число закристаллизовавшихся капель полидисперсного аэрозоля (как и монодисперсного) стремится к единице.

Скорость кристаллизации полидисперсного аэрозоля как функция температуры при ее понижении экстремальна. Отличие от монодисперсного заключается в том, что положение максимума скорости зависит дополнительно от вида распределения $\eta(r)$.

По второй трактовке скорость кристаллизации для капель каждого фиксированного размера равна

$$\frac{dW_r}{d\tau} = \eta(r)\, w\, \frac{4}{3}\pi r^3, \tag{13}$$

а число закристаллизовавшихся капель

$$W_r = \int_0^{\tau} \eta(r)\, w\, \frac{4}{3}\pi r^3 d\tau. \tag{14}$$

Для полидисперсного аэрозоля

$$\frac{dW}{d\tau} = \int_0^{\infty} \eta(r) \frac{dW_r}{d\tau} dr = \int_0^{\infty} \eta(r)\, w\, \frac{4}{3}\pi r^3 dr. \tag{15}$$

Относительное число закристаллизовавшихся капель равно

$$W = \int_0^{\tau}\int_0^{\infty} \eta(r)\, w\, \frac{4}{3}\pi r^3 dr d\tau. \tag{16}$$

Для капель каждого размера должно выполняться условие

$$W_r \leqslant \eta(r). \tag{17}$$

Введем параметрический радиус r^*, для которого имеет место знак равенства в уравнении (17). Тогда (14) может быть представлено в виде

$$W = \int_0^{r^*} dr \int_0^{\tau} \eta(r)\, w\, \frac{4}{3}\pi r^3 d\tau + \int_{r^*}^{\infty} \eta(r)\, dr. \tag{18}$$

Со временем

$$r^* \to 0 \tag{19}$$

и соответственно

$$W \to 1. \tag{20}$$

Скорость кристаллизации оказывается величиной экстремальной. Положение максимума скорости зависит от распределения $\eta(r)$ и вида зависимости температуры от времени.

С целью иллюстрации выведенных уравнений рассчитаем несколько примеров кристаллизации аэрозолей. Прежде всего определим время, в течение которого кристаллизуется половина всех капель монодисперсного аэрозоля с различными размерами капель при различных температурах (без учета вторичных эффектов — конденсации и коагуляции). Как показывает расчет (рис. 29), это время для естественных облаков и туманов может

меняться от долей секунды до интервалов, больших, чем время их существования.

Если расчет вести не при постоянной, а при понижающейся температуре, то при прочих равных условиях глубина переохлаждения окажется тем большей, чем больше скорость охлаждения. На рис. 30 показан результат расчета кристаллизации полидисперсного аэрозоля при равномерно понижающейся температуре.

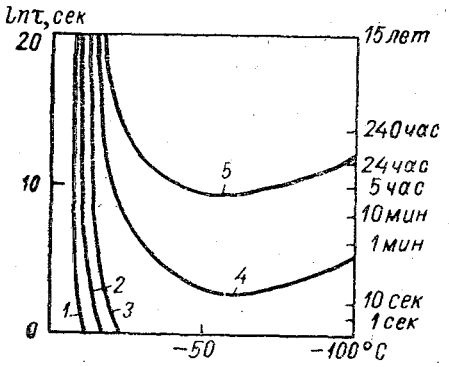

Рис. 29. Время кристаллизации половины капель различного размера при различных температурах.

1, 2, 3, 4, 5 — соответственно для радиусов капель 10^{-1}; 10^{-2}; 10^{-3}; 10^{-4}; 10^{-5} *см*.

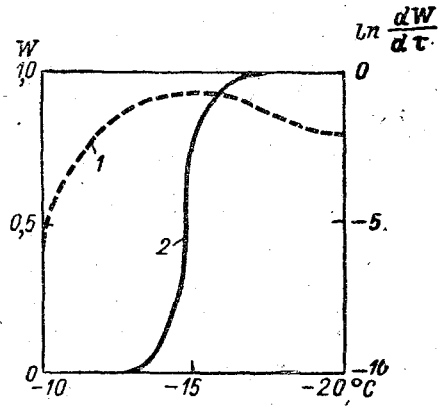

Рис. 30. Скорость кристаллизации переохлажденного водного аэрозоля (*1*) и относительное число закристаллизовавшихся капель (*2*) при охлаждении аэрозоля.

Для распределения капель по размерам использовано уравнение (22) из § 1 гл. II при $r_m = 10$ *мк* и $B = 3$, скорость охлаждения аэрозоля принята постоянной и равной 1 *град/мин*. Скорость кристаллизации достигает максимума при температуре около — 15° С, после чего аэрозоль быстро кристаллизуется нацело. При учете вторичных эффектов, о которых упоминалось выше, кривая W пошла бы несколько круче.

§ 5. Управление структурой кристаллов, растущих в потоке переохлажденного аэрозоля. Обледенение самолетов

Если предмет поместить в поток переохлажденного аэрозоля, то на его поверхности образуется пленка жидкости, характер кристаллизации которой зависит от свойств потока аэрозоля. Так, например, при обледенении самолетов в переохлажденных облаках наблюдаются два основных вида структур ледяных покрытий: прозрачное однородное и матовое неоднородное [30, 31, 41].

Рассмотрим кинетику кристаллизации тонких пленок жидкости применительно, во-первых, к обледенению самолетов и, во-вторых, к управлению структурой растущих кристаллов [17—20].

Предположим, что поверхность предмета, находящегося в потоке переохлажденного аэрозоля, покрыта тонкой пленкой жидкости, причем прилегающий к предмету слой жидкости закристаллизовался (рис. 31). С целью упрощения выкладок и их физической интерпретации рассматривается плоский одномерный случай, однако методика решения применима и в случае других, неплоских предметов конечных размеров.

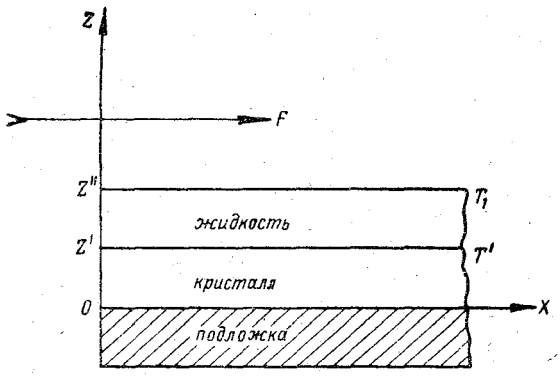

Рис. 31. Кристаллизующаяся пленка на твердой подложке.

Если на поверхность жидкой пленки действует постоянное касательное напряжение F (оно создается воздушным потоком, обтекающим предмет), а объемные силы отсутствуют, то уравнение Навье — Стокса имеет вид [25] (рис. 31)

$$\nu \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} = 0, \tag{1}$$

где ν — кинематический коэффициент вязкости жидкости, u — скорость движения пленки. Граничные условия: на внешней поверхности жидкости

$$\frac{\partial u_x}{\partial z} = \frac{F}{\mu}, \tag{2}$$

где μ — коэффициент вязкости жидкости; на границе с твердой подложкой

$$u_x = u_z = 0. \tag{3}$$

Решение (1) при условии (2), (3) имеет вид *

* В работе [25], очевидно, опечатка, там $u_x = \frac{F}{\mu} \cdot \frac{z}{h}$ (h — толщина пленки).

$$u_x = \frac{F}{\mu} z, \tag{4}$$

где z — ордината, отсчитанная от поверхности раздела между кристаллом и жидкостью. Среднее значение скорости

$$\bar{u}_x = \frac{1}{h} \int_0^h \frac{F}{\mu} z dz = \frac{Fh}{2\mu}. \tag{5}$$

Сила F складывается из двух касательных напряжений трения: создаваемого потоком воздуха F_1 и создаваемого частицами аэрозоля F_2. Первое слагаемое может быть рассчитано, если известны аэродинамические характеристики тела. Примем сначала, что обтекается плоская пластинка и пограничный воздушный слой турбулентный. (В случае ламинарного или смешанного пограничного слоя выкладки аналогичны.) Тогда, не считаясь с особенностью обтекания смоченного тела, запишем [8, 44]

$$F_1 = 0{,}0294\, \rho_{\text{возд}} V^2 \left(\frac{\nu_{\text{возд}}}{VX}\right)^{0,2},$$

где $\rho_{\text{возд}}$ — плотность воздуха; $\nu_{\text{возд}}$ — кинематический коэффициент вязкости воздуха; X — характерный размер предмета. Будем считать, что число внутри круглых скобок равно величине, обратной числу Рейнольдса R воздушного потока для той точки предмета, для которой выполняются расчеты. Тогда, округляя численный коэффициент, напишем

$$F_1 = 0{,}03\, \rho_{\text{возд}} V^2 R^{-0,2}. \tag{6}$$

Второе слагаемое F_2 должно рассчитываться по очевидному уравнению

$$F_2 = 4c\pi\rho \frac{V^2}{2} n \int_0^\infty E(V, r)\, \eta(r)\, r^2 dr, \tag{7}$$

где c — безразмерный аэродинамический коэффициент, характеризующий трение, возникающее при ударе частиц аэрозоля о поверхность жидкости; ρ — плотность жидкости; n — число капель в единице объема аэрозоля; $E(V, r)$ — коэффициент захвата капель телом; $\eta(r)$ — относительное число капель радиуса r.

Сравнительная численная оценка (6) и (7) показывает, что обычно в аэрозолях, в частности в облаках,

$$F_1 \gg F_2. \tag{8}$$

Тогда

$$\bar{u}_x = \frac{Fh}{2\mu} = \frac{0{,}03\, h \rho_{\text{возд}} V^2}{2\mu R^{0,2}}. \tag{9}$$

Число Рейнольдса для пленки равно

$$\mathrm{Re} = \frac{\bar{u}_x h}{\nu} = \frac{0{,}03\, h^2 \rho_{\text{возд}} V^2}{2\mu\nu R^{0,2}} = \frac{0{,}03\, h^2 \rho_{\text{возд}} V^2}{2\rho\nu^2 R^{0,2}}. \qquad (10)$$

Сделаем расчеты Re применительно к пленкам воды, обтекаемым воздушным потоком. Для таких параметров $\rho_{\text{возд}} = 10^{-3}$ *г/см*^{3}; $\rho = 1$ *г/см*^{3}; $\nu = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ *см*^{2}*/сек*; $h = 5 \cdot 10^{-1}$, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} *см*; $V = 10$, 100, 500 *м/сек* или 10^3, 10^4, $5 \cdot 10^4$ *см/сек*; $\nu_{\text{возд}} = 0{,}17$ *см*^{2}*/сек*, характерный размер $x = 10$ *см*. Расчет чисел Re представлен в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что при реальных параметрах h и V движение водяной пленки может быть как турбулентным ($\mathrm{Re} \geqslant 1500$), так и вязким ($\mathrm{Re} \leqslant 20 - 30$). Левая верхняя часть таблицы соответствует сильно развитой турбулентности, правая нижняя часть — вязкому движению. Ломаные жирные линии на этой и следующей таблицах разделяют области турбулентного, волнового и вязкого движений.

Чтобы окончательно убедиться в правильности оценки характера движения пленки, подойдем к оценке характера движения исходя из несколько других соображений [25]. Для того чтобы турбулентное движение быстро затухало, необходимо, чтобы капиллярное давление $\frac{\sigma}{h}$, где σ — удельное поверхностное натяжение, было больше динамического давления, создаваемого пульсационной составляющей скорости потока,

$$\rho \frac{\bar{u}_{\text{п}}^2}{2}.$$

Известно, что пульсационная скорость в турбулентном потоке составляет от нескольких процентов до нескольких десятков процентов от модуля. Будем считать при оценке характера движения пленки, что

$$\bar{u}_{\text{п}} \approx 0{,}2\, \bar{u}_x, \qquad (11)$$

$$\frac{\rho \bar{u}_{\text{п}}^2}{2} \approx \frac{\rho \bar{u}_x^2}{50}.$$

Тогда условие, о котором говорилось выше, примет вид

$$\frac{\sigma}{h} > \frac{\rho \bar{u}_x^2}{50}. \qquad (12)$$

Введем безразмерный коэффициент

$$\gamma = \frac{\rho \bar{u}_x^2}{50} : \frac{\sigma}{h} = 4{,}5 \cdot 10^{-6} \frac{\rho \rho_{\text{возд}}^2 h^3 V^4}{\mu^2 \sigma R^{0,4}}. \qquad (13)$$

Тогда $\gamma \gg 1$ будет соответствовать турбулентному движению, а $\gamma \ll 1$ — вязкому.

Расчет γ дан в табл. 5 для тех же условий, что и в табл. 4, и при $\sigma = 75$ *эрг/см*^{2}.

Табл. 4 и 5 довольно хорошо согласуются друг с другом: левая верхняя часть обеих таблиц соответствует турбулентному движению, правая нижняя — вязкому. Легко видеть, что изменение в разумных пределах численного коэффициента в (11) не изменит существенно положение границы между этими частями таблицы. Таким образом, характер движения пленки при реальных параметрах скоростей обдувания в полете существенно зависит от ее толщины. Так, например, при $V = 100$ *м/сек* при изменении толщины водяной пленки от 10^{-3} до 10^{-1} *см* движение проходит стадии от вязкого до сильно турбулентного. Соответственно и коэффициент теплопередачи в пленке должен меняться в чрезвычайно широких пределах: от молекулярного до значения, соответствующего сильно развитой турбулентности.

Таблица 4

Числа Re для водяных пленок различных толщин h при различных скоростях обдувания воздушным потоком V

h, *см*	V, *см/сек*		
	$5 \cdot 10^4$	10^4	10^3
$5 \cdot 10^{-1}$	10^6	10^5	10^3
10^{-1}	10^5	10^4	10^2
10^{-2}	10^3	10^2	1
10^{-3}	10	1	10^{-2}

Таблица 5

Числа γ для водяных пленок различных толщин при различных скоростях обдувания V

h, *см*	V, *см/сек*		
	$5 \cdot 10^4$	10^4	10^3
$5 \cdot 10^{-1}$	10^6	10^4	10^{-1}
10^{-1}	10^3	10^2	10^{-3}
10^{-2}	10	10^{-1}	10^{-6}
10^{-3}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-9}

Будем считать численно равными коэффициенты турбулентной диффузии $D_{\text{турб}}$ и теплопередачи $K_{\text{турб}}$. Первый из них может быть оценен по формуле [25]

$$D_{\text{турб}} \approx u_{\text{п}} \frac{z^2}{\lambda}, \tag{14}$$

где λ определяется условием

$$\frac{\sigma}{\lambda} = \frac{\rho u_{\text{п}}^2}{2}, \tag{15}$$

или

$$D_{\text{турб}} = u_{\text{п}}^3 \frac{\rho z^2}{2\sigma}. \tag{16}$$

Примем, аналогично тому, как это было сделано выше при оценке коэффициента γ, что

$$u_{\text{п}} = \alpha u_x, \tag{17}$$

где α — некий коэффициент, меньший единицы. Используя (4) и (6), напишем

$$u_{\text{п}} = \alpha \frac{Fz}{\mu} = \alpha\, 0{,}03 \frac{\rho_{\text{возд}} V^2 z}{2\mu R^{0,2}} = 0{,}015 \frac{\alpha \rho_{\text{возд}} V^2 z}{\mu R^{0,2}}. \qquad (18)$$

Тогда коэффициент турбулентности *

$$K_{\text{турб}} \approx D_{\text{турб}} \approx 13{,}5 \cdot 10^{-6} \frac{\alpha^3 \rho z^5 \rho^3_{\text{возд}} V^6}{\sigma \mu^3 R^{0,6}}. \qquad (19)$$

Осредняя коэффициент турбулентной теплопередачи по z от 0 до h, получим

$$K_T = \frac{13{,}5 \cdot 10^{-6}}{h} \int_0^h \frac{\alpha^3 \rho \rho^3_{\text{возд}} V^6 z^5}{\sigma \mu^3 R^{0,6}} dz \approx \frac{2{,}25 \cdot 10^{-6} \alpha^3 \rho \rho^3_{\text{возд}} h^5 V^6}{\sigma \mu^3 R^{0,6}} \frac{см^2}{сек}. \qquad (20)$$

Выполним расчет K_T при разумном значении $\alpha = 0{,}2$ для тех же значений, для которых рассчитывались табл. 4 и 5.

Коэффициент теплопроводности, разумеется, не может быть меньше молекулярного, поэтому значения K_T в нижней части табл. 6 (отделены жирной линией) должны быть заменены коэффициентом молекулярной теплопроводности. В области, прилежащей к этим значениям, принципиальная неточность определения расчета K_T связана с тем, что движение оказывается не турбулентным, а волновым. Однако соответствующие уточнения на сегодня вряд ли были бы оправданы. По-видимому, при практических оценкак K_T их значения следует интерполировать от значений, соответствующих развитой турбулентности, до значений, соответствующих молекулярному переносу тепла.

Определив K_T, мы получаем возможность выполнять расчет скорости роста льда в пленке. Введем дополнительные обозначения: температуру внешней поверхности жидкости обозначим через T_1, температуру фронта кристаллизации — через T'. Тогда система уравнений, описывающих движение фронта кристаллизации, может быть представлена в виде (см. [16])

$$\rho_{\text{к}} L \frac{dz'}{d\tau} - \rho_{\text{к}} c_{\text{к}} \frac{dz'}{d\tau} (T'_{\text{к}} - T') - \lambda_{\text{к}} \frac{dT'_{\text{к}}}{dz} + \lambda \frac{dT'}{dz} = 0, \qquad (21)$$

$$\frac{dz'}{d\tau} = \varphi(T'), \qquad (22$$

где $\rho_{\text{к}}$, L, $c_{\text{к}}$, $\lambda_{\text{к}}$ — соответственно плотность, теплота плавления, теплоемкость, теплопроводность кристалла; ρ, λ — плотность и теплопроводность жидкости; $\varphi(T')$ — скорость линейной кристаллизации жидкости.

* В работе [17] в формуле (19) и соответственно в последующих формулах численный коэффициент необходимо увеличить в 10 раз.

Упростим (21), пренебрегая при практических расчетах потоком тепла через кристалл по сравнению с потоком тепла через жидкость и величиной $c_к(T'_к - T)$ — по сравнению с величиной L, что для воды, безусловно, допустимо, а для других веществ требует дополнительных численных оценок. Кроме того, заменим для пленки коэффициент λ величиной $c\rho K_T$. Тогда уравнение (21) примет вид

$$\rho_к L \frac{dz'}{d\tau} + c\rho K_T \frac{dT'}{dz} = 0. \tag{23}$$

Таблица 6

Усредненный коэффициент турбулентной теплопередачи K_T для водяных пленок различных толщин при различных скоростях обдувания воздушным потоком V

h, *см*	V, *см/сек*		
	$5\cdot10^4$	10^4	10^3
$5\cdot10^{-1}$	$9{,}4\cdot10^9$	$15{,}3\cdot10^5$	6,1
10^{-1}	$3{,}1\cdot10^6$	$4{,}8\cdot10^2$	$2{,}0\cdot10^{-3}$
10^{-2}	3,1	$4{,}8\cdot10^{-3}$	$2{,}0\cdot10^{-8}$
10^{-3}	$3{,}1\cdot10^{-4}$	$4{,}8\cdot10^{-8}$	$2{,}0\cdot10^{-13}$

Если принять закон стационарного распределения температуры в жидкой пленке, то

$$\frac{dT'}{dz} = \frac{T_1 - T'}{z'' - z'} \tag{24}$$

и соответственно

$$\rho_к L \frac{dz'}{d\tau} + c\rho K_T \frac{T_1 - T'}{z'' - z'} = 0. \tag{25}$$

Примем для ЛСК уравнение ([45])

$$\frac{dz'}{d\tau} = \varphi(T') = a(T_0 - T')^b \frac{см}{сек}, \tag{26}$$

где T_0 — температура стабильной кристаллизации; a и b — константы данной жидкости.

Присоединим к рабочим уравнениям (25) и (26) уравнение баланса жидкости на границе между внешней поверхностью жидкости и аэрозолем в виде

$$\frac{dz''}{d\tau} = V\frac{n}{\rho}\int_0^\infty E(r, V)\eta(r)4\pi r^2 dr = V\frac{q}{\rho}\bar{E}(V), \tag{27}$$

где n — число капель в единице объема аэрозоля; $E(r, V)$ — коэффициент, показывающий, какая доля капель сталкивается с предметом [24, 47]; $\eta(r)$ — относительное число капель радиуса r; q — масса жидкости в единице объема; $\bar{E}(V)$ — среднеинтегральный коэффициент $E(V, r)$.

При постоянных параметрах правой части

$$z'' = V\frac{q}{\rho}\bar{E}\tau. \tag{28}$$

Подставив в (25) T' из (22) и z'' из (28), получим уравнение, позволяющее рассчитать z' как функцию времени:

$$\rho_к L + c\rho K_T \frac{T_1 - \psi\left(\frac{dz'}{d\tau}\right)}{V\frac{q}{\rho}\bar{E}\tau - z'} = 0, \tag{29}$$

где ψ — результат решения (22) относительно T'. Использовав для ψ зависимость (26) и подставив K_T из (20), получим для случая турбулентного теплообмена в пленке рабочее уравнение

$$\rho_к L\frac{dz'}{d\tau} + \frac{\alpha^3 c\rho^2\rho^3_{возд}V^6\left(V\frac{q}{\rho}\bar{E}\tau - z'\right)^4\left[T_1 - T_0 + a^{-\frac{1}{b}}\left(\frac{dz'}{d\tau}\right)^{\frac{1}{b}}\right]}{5{,}08\cdot 10^6\sigma\mu^3 R^{0,6}} = 0. \tag{30}$$

Если соотношение между V и $z'' - z'$ таково, что движение в пленке становится вязким (см. табл. 4 — 6), то уравнение (30) примет вид

$$\rho_к L\frac{dz'}{d\tau} + \lambda\frac{T_1 - T_0 + a^{-\frac{1}{b}}\left(\frac{dz'}{d\tau}\right)^{\frac{1}{b}}}{V\frac{q}{\rho}\bar{E}\tau - z'} = 0. \tag{31}$$

Продифференцируем (30) по времени при постоянных параметрах аэрозоля и предмета и разрешим результат относительно $\frac{d^2z'}{d\tau^2}$. Тогда, переходя с помощью (28) обратно к z'', получим

$$\frac{d^2z'}{d\tau^2} = 4\frac{\frac{dz'}{d\tau}\left(\frac{dz''}{d\tau} - \frac{dz'}{d\tau}\right)}{(z'' - z')\left[1 + \frac{\frac{1}{b}a^{-\frac{1}{b}}}{\rho_к L}(z'' - z')^4\left(\frac{dz'}{d\tau}\right)^{\frac{1}{b}-1}\frac{c\rho^2\rho^3_{возд}V^6\alpha^3}{5{,}08\cdot 10^6\sigma\mu^3 R^{0,6}}\right]}. \tag{32}$$

Все величины, стоящие в правой части, за исключением величины, стоящей в числителе в скобках, существенно положи-

тельные. Поэтому знак $\frac{d^2z'}{d\tau^2}$ будет определяться знаком этой скобки. Толщина жидкой пленки $h = z'' - z'$ установится, если

$$\frac{d^2z'}{d\tau^2} = 0, \tag{33}$$

$$\left(\frac{dz'}{d\tau}\right)_y = \frac{dz''}{d\tau} = \frac{VqE}{\rho}. \tag{34}$$

Соответствующая температура фронта кристаллизации может быть найдена из (22):

$$\varphi(T') = V\frac{q}{\rho}\overline{E},$$

или с учетом (26)

$$T_0 - T' = \left(\frac{1}{a}V\frac{q}{\rho}\overline{E}\right)^b = a^{-\frac{1}{b}}\left(V\frac{q}{\rho}\overline{E}\right)^{\frac{1}{b}}. \tag{35}$$

Так, например, для воды при $V = 10^4$ *см/сек* и $qE = 10^{-6}$ *г/см*^{3} установившееся переохлаждение на фронте кристаллизации $T_0 - T' = 0{,}19°$ С, а установившаяся скорость обледенения

$$\frac{dz'}{d\tau} = 2{,}96\left(V\frac{q}{\rho}\overline{E}\right)^{0{,}596} \approx 10^{-2} \text{ см/сек}.$$

Интересно, что установившаяся скорость нарастания льда при принятых выше упрощениях задачи оказалась непосредственно не зависящей от температуры. В естественных облаках, как правило, водность существенно уменьшается с понижением температуры, что влечет за собой соответствующее уменьшение установившейся скорости обледенения.

Подставив в (30) $\frac{dz'}{d\tau}$ из (34) и разрешив результат относительно $h = z'' - z'$, получим установившуюся толщину жидкой пленки для случая турбулентного режима

$$h_y = \left\{\frac{5{,}08\cdot 10^6\rho_{\text{к}}Lq\sigma\mu^3R^{0{,}6}}{\alpha^3c\rho^3\rho^3_{\text{возд}}V^5\left[T_0 - T_1 - a^{-\frac{1}{b}}\left(V\frac{q}{\rho}\overline{E}\right)^{\frac{1}{b}}\right]}\right\}^{1/4}. \tag{36}$$

Пример расчета z'' и z'_y для воды дан на рис. 32.

Исключив из (30) $T_0 - T_1$ с помощью (36) и используя (34), получим

$$\frac{\frac{dz'}{d\tau}}{\left(\frac{dz'}{d\tau}\right)_y} = \frac{\frac{dz'}{d\tau}}{\frac{dz''}{d\tau}} = \left[\frac{z'' - z'}{(z'' - z')_y}\right]^4. \tag{37}$$

Теперь становится ясным, что знак $\frac{d^2z'}{d\tau^2}$ определяется соотношением между толщиной жидкой пленки в данный момент

и ее установившейся толщиной. Если толщина пленки меньше установившейся

$$z'' - z' < (z'' - z')_y, \tag{38}$$

то

$$\frac{dz'}{d\tau} < \frac{dz''}{d\tau} \tag{39}$$

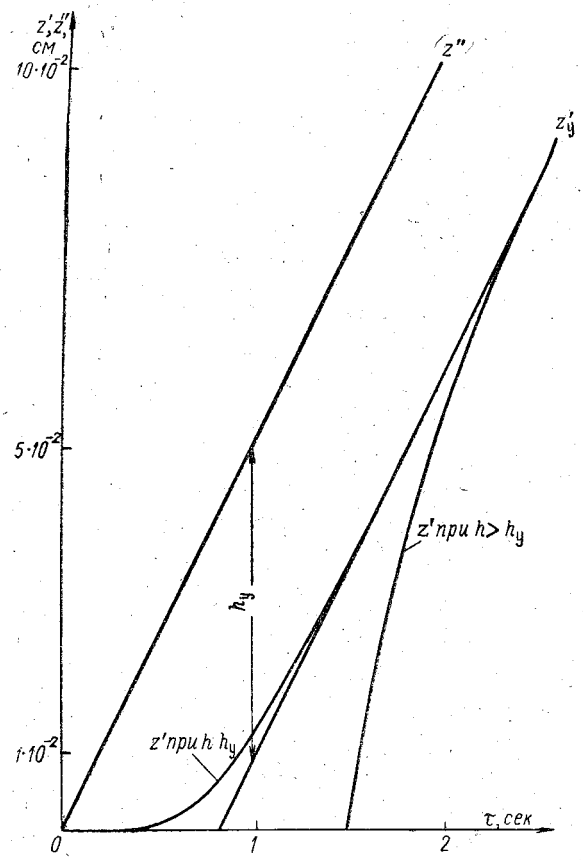

Рис. 32. Обледенение при турбулентном режиме движения воды в пленке ($qE = 5$ г/м³, $\Delta T = 1°$ С).

и

$$\frac{d^2z'}{d\tau^2} > 0. \tag{40}$$

В этом случае скорость роста z' будет меньше установившейся, но затем по мере роста $z'' - z'$ будет, увеличиваясь, приближаться к установившейся (линия при $h < h_y$ на рис. 32). Если

$$z'' - z' > (z'' - z')_y, \tag{41}$$

то

$$\frac{dz'}{d\tau} > \frac{dz''}{d\tau}, \tag{42}$$

а

$$\frac{d^2z'}{d\tau^2} < 0. \tag{43}$$

В этом случае скорость роста кристалла постепенно замедляется и приближается к установившейся (линия z' при $h > h_y$ на рис. 32). Таким образом, при турбулентном режиме движения жидкости в пленке при любых начальных значениях $h = z'' - z'$ при постоянных параметрах аэрозоля и предмета по прошествии некоторого времени устанавливается постоянный режим кристаллизации.

Проанализировав аналогичным образом уравнение (31), получим следующие результаты. Вторая производная z' по τ равна

$$\frac{d^2z'}{d\tau^2} = -\frac{\frac{dz'}{d\tau}\left(\frac{dz''}{d\tau} - \frac{dz'}{d\tau}\right)}{(z'' - z')\left[1 + \frac{1}{b(z''-z')} a^{-\frac{1}{b}} \frac{\lambda}{\rho_к L}\left(\frac{dz'}{d\tau}\right)^{\frac{1}{b}-1}\right]}. \tag{44}$$

Если

$$\frac{d^2z'}{d\tau^2} = 0, \tag{45}$$

то соответствующая (равновесная) толщина пленки равна

$$h_р = (z'' - z')_р = \frac{\rho\lambda}{\rho_к L V q \bar{E}}\left[T_0 - T_1 - a^{-\frac{1}{b}}\left(V\frac{q}{\rho}\bar{E}\right)^{\frac{1}{b}}\right]. \tag{46}$$

Подставив (46) в (31), получим

$$\frac{\frac{dz'}{d\tau}}{\left(\frac{dz'}{d\tau}\right)_р} = \frac{\frac{dz'}{d\tau}}{\frac{dz''}{d\tau}} = \frac{(z'' - z')_р}{z'' - z'}. \tag{47}$$

Из сопоставления (44) и (47) видно, что при толщине жидкой пленки меньше равновесной скорость роста кристалла больше равновесной, и притом она непрерывно возрастает. Возрастание будет продолжаться до тех пор, пока толщина жидкой пленки не окажется равной нулю (линия z' при $h < h_р$ на рис. 33). Если толщина жидкой пленки больше равновесной, то скорость роста кристалла будет меньше равновесной и будет непрерывно убывать (линия z' при $h > h_р$ на рис. 33). Такое положение будет сохраняться до тех пор, пока $h = z'' - z'$ не увеличится настолько, что движение приобретет турбулентный (или переходный — волновой) характер (см. табл. 4, 5). Равновесный вязкий режим является неустойчивым, ибо малейшее отклонение

$z'' - z'$ от равновесного значения $(z'' - z')_р$ будет выводить систему из равновесия: толщина пленки будет монотонно удаляться от равновесной. Из сопоставления вязкого и турбулентного режимов следует, что равновесная толщина жидкой пленки (46) является критической толщиной $h_{кр}$. Если в какой-то момент времени, например в момент начала кристаллизации, в частности, при входе в переохлажденную часть облака, толщина пленки меньше $h_к$, то жидкая пленка быстро исчезнет и капли, попадая на предмет, будут кристаллизоваться, не образуя сплошной устойчивой пленки (при обледенении — непрозрачный, неоднородный по структуре лед [30, 31, 41]).

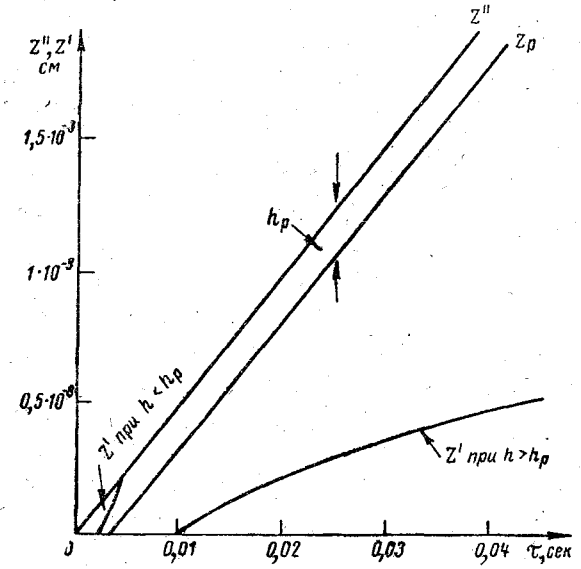

Рис. 33. Обледенение при вязком режиме движения воды в пленке ($qE = 5$ г/м³; $\Delta T = 1°$ С).

При $h > h_{кр}$, вне зависимости от того, каков в начальный момент режим движения — вязкий или турбулентный, — толщина пленки установится и станет равной (36). В таких случаях кристаллизация будет проходить под пленкой жидкости, будет создаваться прочный однородный слой кристалла. При обледенении самолетов это наиболее опасный случай.

Переход от одного режима обледенения к другому может происходить вслед за изменением параметров облака или режима полета самолета.

При температурах поверхности предмета, близких к нулю, и достаточно большом потоке влаги на предмет критическая толщина пленки оказывается небольшой. Крупные облачные или дождевые капли, попадая на предмет, создают условия $h > h_{кр}$,

образуется устойчивая водяная пленка, под которой создается однородный по структуре лед. При понижении температуры, особенно если одновременно уменьшается водность облака, критическая толщина становится значительно больше, чем размеры капель; последние уже не могут создать пленку, соизмеримую по толщине с $h_{кр}$, и кристаллизация идет непосредственно на поверхности. Капли замерзают, не сливаясь, водяной пар, вследствие наличия в облаке дефицита влажности по отношению ко льду, конденсируется на поверхности, что также способствует неоднородности ледяного покрытия. Только при очень большой водности, например, при полете в дожде, однородный лед может образоваться и при низких температурах. Все это качественно согласуется с наблюдениями. Аналогично идет процесс при кристаллизации пленок других жидкостей.

Из изложенной выше теории следует, что существует критическое значение равновесной толщины пленки жидкости, при котором происходит переход от одного вида структуры растущего кристалла к другому. Имеется аналогия между числом Рейнольдса и равновесной толщиной в том смысле, что величина и того и другого определяет характер процесса, причем и в том, и в другом случае критическое значение определяется из опыта. Существенная разница заключается прежде всего в том, что толщина, в отличие от Re, — величина размерная, и это является недостатком теории, породившей этот критерий.

С целью определения критических значений равновесной толщины $h_{кр}$, при которой происходит переход от одной структуры к другой, создавался поток водного или салолового аэрозоля в незамкнутой аэродинамической трубе, в рабочей части которой устанавливался шаблон. Распыленная вода (или салол) впрыскивалась в поток на входе трубы на таком расстоянии от шаблона, чтобы капли успели принять температуру воздуха до столкновения с шаблоном. Для измерения размера капель они улавливались стеклянной пластинкой, покрытой тонким слоем масла, и затем фотографировались под микроскопом. Масса капель, оседающих на шаблон из единицы объема аэрозоля (qE), определялась путем периодического измерения толщины кристалла на шаблоне. Температура в опытах с водой менялась от —4,2 до —8°,5 С, скорость потока — от 10 до 36 *м/сек*, средний размер капель — от 4 до 17 *мк*, величина qE — от 0,02 до 1,2 *г/м*³.

Результаты опытов с водой показаны на рис. 34. Величины a и b при расчете h принимались равными соответственно 0,16 и 1,69 [45]. На том же рисунке нанесены результаты наблюдений за обледенением самолетов в облаках, выполненные И. П. Мазиным. Рисунок показывает, что при критическом значении $h_{кр}$=0,1 *см* имеется довольно четкая граница, разделяющая два вида обледенения. Граница проводится тем уверенней, чем больше величина $\bar{r}/h$. Применение изодисперсных аэрозолей приве-

дет, по-видимому, к еще более четкому разделению двух видов структур.

Чтобы окончательно убедиться в возможности управлять структурой льда путем изменения любого из параметров, входящих в уравнение (46), параметры аэрозоля менялись таким образом, чтобы на шаблоне последовательно образовывалось несколько слоев льда, различных по структуре (как на градине) (рис. 35). Слои *1* и *3* получены при $h=0{,}07$ *см*$<h_{кр}$ ($t=6°$), $V=33$ *м/сек*, $qE=0{,}5$ *г/м*^{3}, $\bar{r}=5{,}2$ *мк*; слой *2* — при $h=0{,}22$ *см*$>h_{кр}$, $V=11$ *м/сек* (остальные параметры те же).

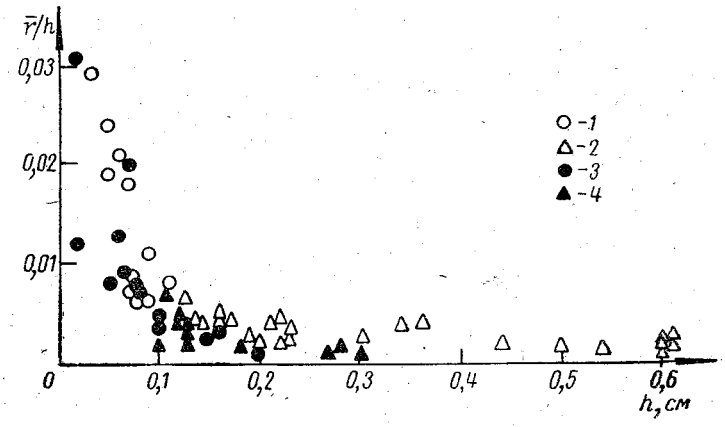

Рис. 34. Структуры льда при обледенении при различных значениях равновесной толщины пленки h и среднего радиуса капель аэрозоля $\bar{r}$.

1 и *2* — лабораторные опыты (точки $h>0{,}6$ *см* помещены на ординате $h=0{,}6$ *см*); *3* и *4* — наблюдения в облаках; *1* и *3* — однородный прозрачный лед; *2* и *4* — неоднородный матовый лед.

Результаты лабораторных опытов с салолом показаны на рис. 36, 37, 38. Температура менялась от —1 до 20° С, скорость потока — от 5 до 23 *м/сек*, средние размеры капель — от 1 до 3 *мк*, величина qE — от 0,2 до 10 *г/м*^{3}. Величины a и b в формуле (26) и последующих принимались соответственно $4\cdot10^{-4}$ и 1,69 [45]. Критическое значение для салола, как показывает рис. 36, равно 0,2 *см*.

На рис. 37 показана граница между двумя структурами салола. Слой *1* образован при $t=11°$ *С*, $V=20$ *м/сек*, $qE=8{,}5$ *г/м*^{3}, $\bar{r}=1{,}5$ *мк*; слой *2* — при $V=11$ *м/сек*, $\bar{r}=1{,}5$ *мк*, $qE=1{,}1$ *г/м*^{3}, $t=11°$ С. При наблюдении с помощью микроскопа хорошо видно, как кристаллы растут навстречу потоку, причем при уменьшении h размеры кристаллов увеличиваются (рис. 38). По оси ординат рис. 38 отложен диаметр сечения кристалла; в правой части рисунка при $h>h_{кр}$ — средний диаметр кристаллических зерен, составляющих покрытие, в левой части при $h<h_{кр}$ —

средний диаметр сечения столбчатых кристаллов, растущих навстречу потоку, о которых говорилось выше.

Опыты в потоке, содержащем не аэрозоль, а пары воды или салола, показывают, что и в этом случае возможно управление структурой кристаллической пленки, образующейся на шаблоне, однако методика опытов несколько усложняется.

Интересно, что измерения плотности льда, оседающего на шаблоне в потоке водного аэрозоля, выполненные в работе [48]

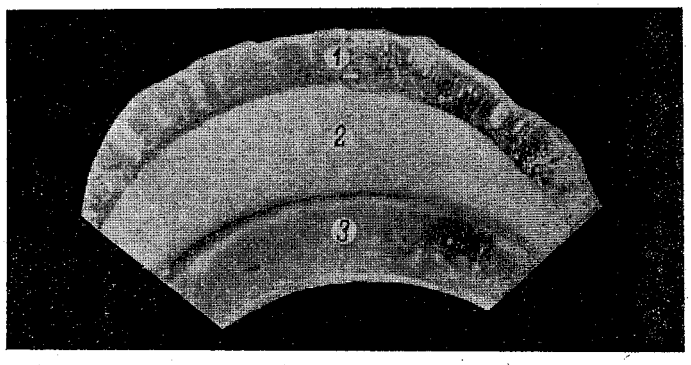

Рис. 35. Модель слоистой градины.

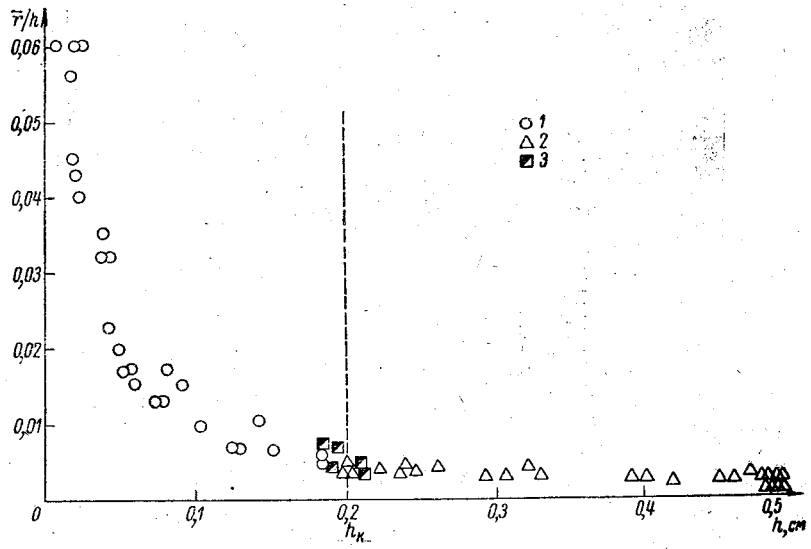

Рис. 36. Структура кристаллического салола при различных значениях равновесной толщины пленки и среднего радиуса капель аэрозоля $\bar{r}$ (точки $h \geqslant 0{,}5$ *см* помещены на ординате $h = 0{,}5$ *см*).

1 — однородный салол; *2* — неоднородный; *3* — переходная форма.

в широком диапазоне условий, удовлетворительно апроксимируются зависимостью, аргументом которой является величина h. Это иллюстрируется графиком 39, построенным по результатам работы [48].

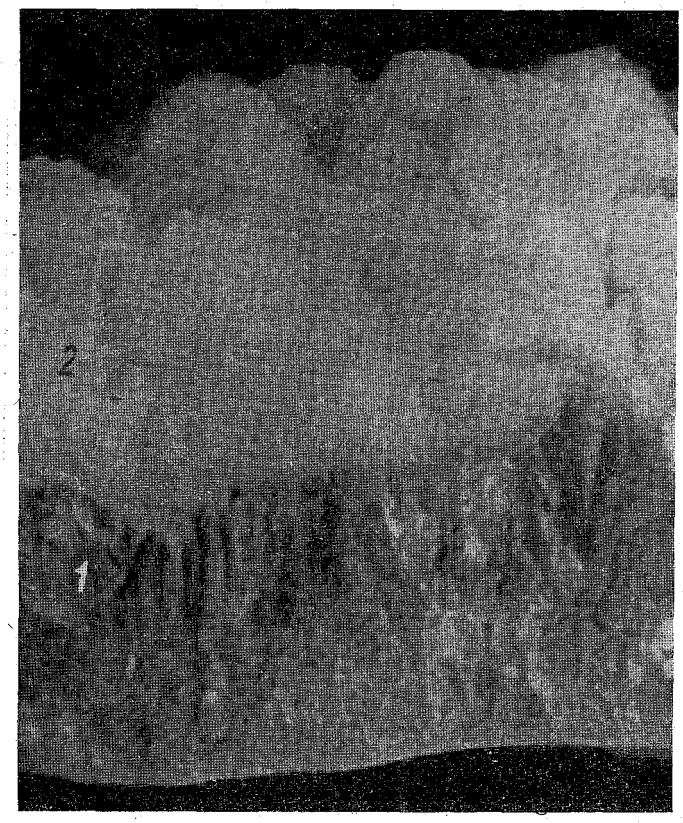

Рис. 37. Микрофотография слоев салола с различной кристаллической структурой.
$1 - h < h_{кр}$; $2 - h > h_{кр}$.

Выше говорилось об управлении структурой кристалла, растущего в потоке аэрозоля. Однако аналогичный метод управления может быть реализован и в других случаях. Во-первых, поток аэрозоля может быть заменен потоком пара; во-вторых, турбулизация пленки жидкости может создаваться не за счет касательного напряжения трения, а по-другому, например в результате акустического воздействия на пленку. Заметим, что такое воздействие принципиально отличается от акустического воздействия на фронт кристаллизации (см., например, [22]).

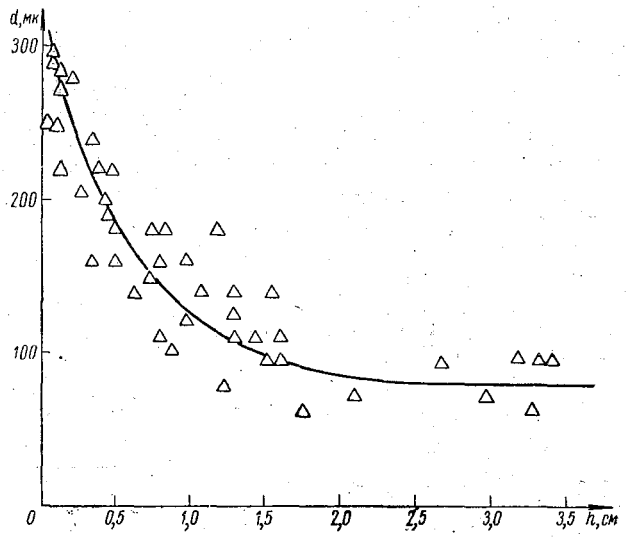

Рис. 38. Диаметр сечения кристаллов салола d как функция равновесной толщины h.

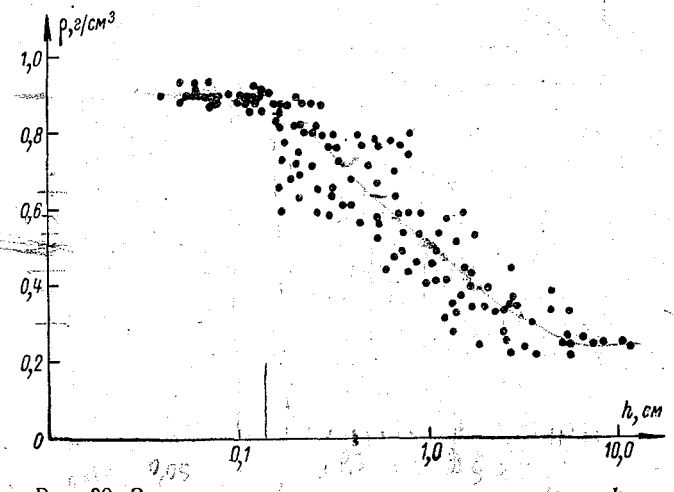

Рис. 39. Зависимость плотности льда от параметра h.

§ 6. Образование града в облаках, гололеда и изморози — в туманах

Развитая в предыдущем параграфе теория позволяет по-новому подойти к объяснению строения града и гололедно-изморозевых образований. Принято считать [36, 49], что слоистая структура града образуется в результате того, что растущая градина несколько раз пересекает нулевую изотерму в облаке, каждый раз после прохождения этой изотермы либо замерзая (при движении вверх), либо оттаивая с поверхности (при движении вниз), а затем вновь при движении вверх замерзая. Таким образом, количество слоев, различающихся по структуре, должно свидетельствовать о том, сколько раз менялось направление движения градины в процессе роста. Такая схема, однако, не согласуется с наблюдениями за вертикальными движениями в облаках [35, 49].

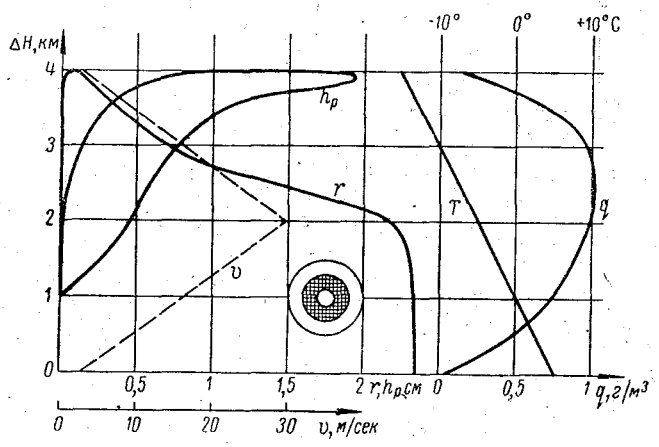

Рис. 40. Рост градины при типовых распределениях температуры T, водности q и вертикальной скорости v.

Показанная на рис. 35 типичная градина создана в лаборатории, но и в облаках сочетание параметров может быть таким, что величина h (формула (46) § 5) при движении градины только в переохлажденной части облака несколько раз перейдет через критическое значение 0,1 *см*.

Типовое вертикальное распределение температуры, водности и вертикальной скорости в мощном кучевом облаке приведено на рис. 40.* На том же рисунке показан результат расчета укрупнения градины (ее радиус обозначим через r) и величины $h_р$. Величина V в формуле для $h_р$ рассчитывалась как разность между вертикальной скоростью в облаке и скоростью падения гра-

* Рассчитано Ван Мин-каном и Л. И. Гашиным.

дины. Оказалось, что величина $h_р$ два раза перешла через критическое значение, соответственно градина должна иметь три слоя. При других распределениях по высоте параметров облака может образовываться пять-шесть и более слоев; причем в зависимости от того, каково сочетание параметров, центральная часть градины может иметь либо однородную, либо неоднородную структуру.

Процесс образования гололеда и изморози в переохлажденном тумане и дожде аналогичен. На рис. 41, заимствованном из

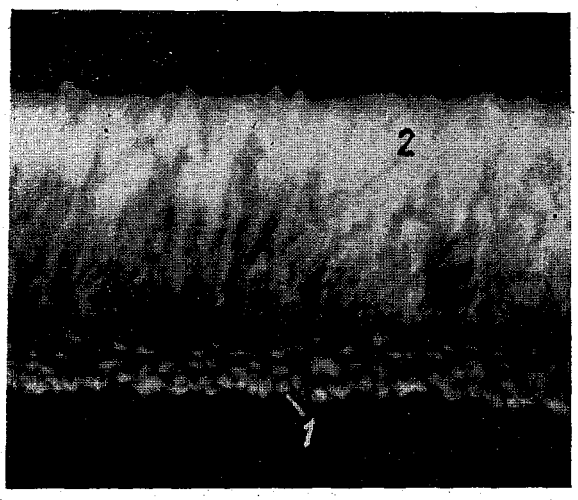

Рис. 41. Изменение структуры нарастающего льда при изменении внешних условий [3].
1 — гололед ($h < h_{кр}$); 2 — изморозь ($h > h_{кр}$).

Атласа обледенения проводов [4], показаны два слоя льда. Сначала в дожде образовался однородный по структуре лед (гололед), затем дождь сменился туманом, резко снизилась водность и несколько понизилась температура, и в результате образующийся лед стал неоднородным по структуре (зернистая изморозь). На других фотографиях в том же Атласе [4] имеется до пяти слоев льда на проводе.

На рис. 42 показано, как на одном и том же предмете при одинаковых внешних условиях одновременно образуется и гололед, и изморозь: в центре, где коэффициент захвата капель E велик, образуется гололед, а по мере перехода к краям и уменьшения коэффициента захвата происходит переход от плотного льда ($h<h_{кр}$) к изморози ($h>h_{кр}$).

Количественное исследование характеристик гололедно-изморозевых образований может идти по двум направлениям. Первое связано с построением теории, позволяющей вести расчет

структуры образований при различных физических условиях (температура, размер капель, форма предмета, свойства обтекающего потока и т. п.). Эта теория не должна иметь каких-либо принципиальных особенностей по сравнению с теорией обледенения самолетов, изложенной в предыдущем параграфе. Второе

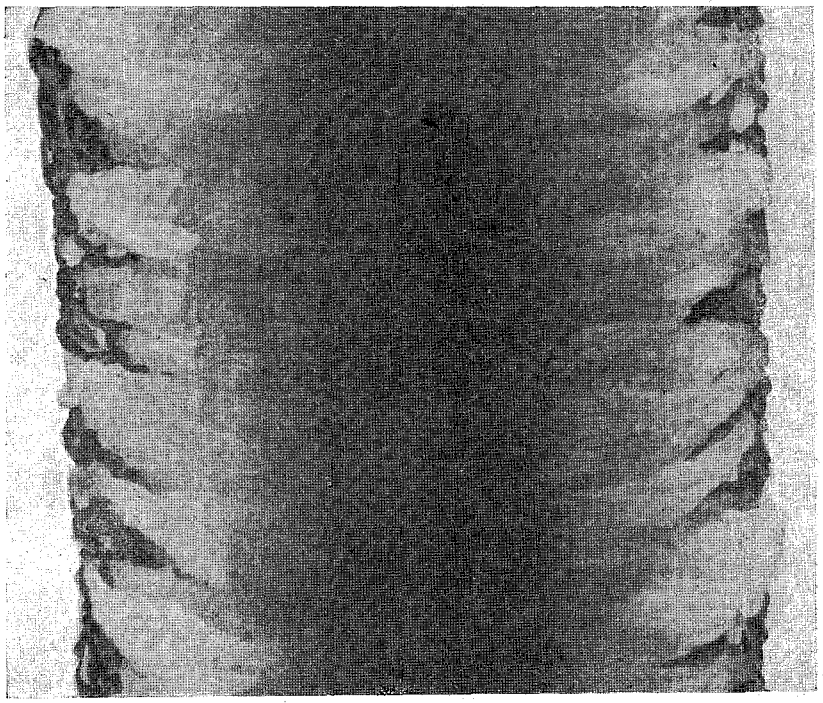

Рис. 42. Одновременное образование гололеда и изморози вследствие различного коэффициента захвата E.

направление связано с исследованием связи между повторяемостью переохлажденного тумана и дождя, с одной стороны, и гололеда и изморози в них, с другой стороны. Если такая связь будет найдена, то окажется возможным по многолетним наблюдениям за туманами и дождями делать выводы об опасности гололедно-изморозевых образований. На рис. 43 дан объединенный график повторяемости гололеда и изморози в тумане [3, 7, 14].

По наблюдениям повторяемости гололеда и изморози на этом графике рассчитаны, как обычно принято, независимо друг от друга. Условие нормировки (сумма повторяемостей при всех температурах равна единице) выполняется отдельно для гололеда и отдельно для изморози.

Перестроим теперь этот график таким образом, чтобы при каждом значении температуры сумма повторяемостей гололеда и изморози равнялась единице (рис. 44).

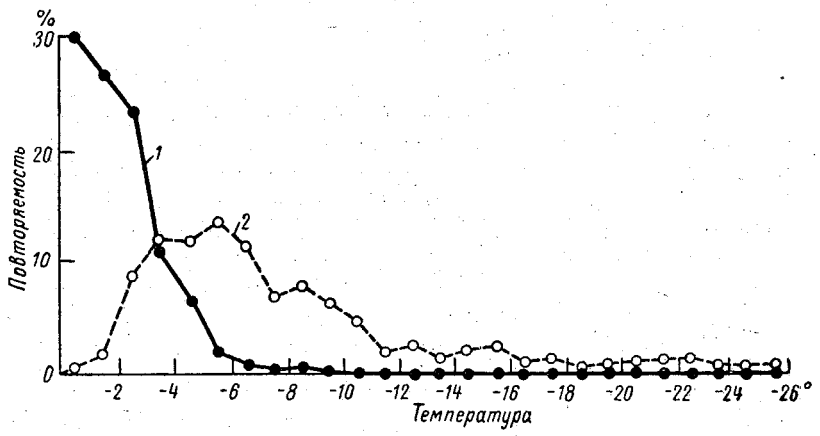

Рис. 43. Повторяемость гололеда (*1*) и изморози (2) в тумане (по 697 случаям гололеда и изморози).

В соответствии со сказанным выше, вид графика на рис. 43 существенно зависит от повторяемости туманов при отрицательных температурах, для различных местностей такие графики должны быть существенно различными. В то же время вид

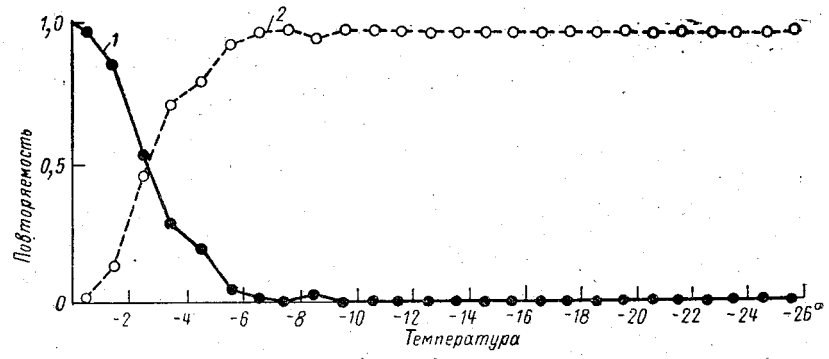

Рис. 44. Относительная повторяемость гололеда (*1*) и изморози (*2*) в тумане (по 697 случаям гололеда и изморози).

рис. 43 определяется температурной зависимостью обсуждавшихся выше факторов, от которых зависит структура гололедно-изморозевого осадка. Этот график в значительно меньшей степени должен зависеть от повторяемости туманов и других климатических характеристик местности. Логично графики на

рис. 44, в отличие от графиков на рис. 43, называть графиками относительной повторяемости гололеда и изморози.

Установив относительную повторяемость гололеда и изморози, мы для мест с известной климатологической повторяемостью туманов должны получить климатологическую повторяемость гололеда и изморози, перемножив для каждой данной температуры климатологическую повторяемость туманов и относительную повторяемость гололеда или изморози. Условием нормирования графиков должно служить условие равенства единице всей суммы случаев гололеда или изморози. Это подтверждается анализом повторяемости тумана, гололеда и изморози для отдельных станций [14]. Было бы интересно построить график относительной повторяемости гололеда и изморози в тумане на основании всех имеющихся в настоящее время данных и попытаться связать далее повторяемость туманов с повторяемостью гололеда и изморози для местностей с различными климатическими характеристиками.

Роль отдельных факторов, определяющих вид гололедно-изморозевого осадка в переохлажденном тумане, рассмотрена в соответствии с развитыми представлениями в работе [14].

§ 7. Электризация кристаллизующихся водных аэрозолей *

Известно, что развитие природных водных аэрозолей, облаков и туманов, сопровождается образованием в них электрических зарядов. В интенсивно развивающихся облаках напряженность электрического поля может достигать значений 10^2—10^3 *в/см* и более.

Объяснение атмосферных электрических явлений впервые предлагалось М. В. Ломоносовым [27] и Ф. Франклином [43]. Любопытно, что знаменитый физик Д. Томсон еще в 1910 г. на конференции британской Ассоциации прикладных знаний доложил о возможности управления грозовыми облаками с помощью электрических сил (см. [26]). Однако его теория не получила подтверждения.

Теория атмосферного электричества интенсивно развивается и в настоящее время, тем не менее до сих пор отсутствует количественная теория грозового электричества. Известные механизмы образования зарядов в облаках оказываются недостаточно мощными для генерирования зарядов, в действительности наблюдающихся в грозовых облаках [10, 49].

Еще в 30-х годах было обнаружено [52], что граница, разделяющая области положительных и отрицательных зарядов в облаках, лежит, как правило, в сравнительно узком диапазоне температур $-10 \div -15°$ С. Последующие исследования подтвердили это.

---

* Данный параграф написан совместно с В. И. Бекряевым.

Как следует из наблюдений и теории (см. § 4), диапазон температур —10 ÷ —15° С примерно соответствует типичным температурам кристаллизации облаков. С другой стороны, И. М. Имянитов с сотрудниками во время экспериментальных полетов, привлекая радиолокационные наблюдения за облаками, обнаружил, что образование мощных электрических полей в облаках непосредственно связано с их кристаллизацией [10].

В 1944 г. бразильский ученый Рибейро [51] открыл, что при кристаллизации некоторых жидкостей, в том числе воды, создаются разности потенциалов, значительно большие, чем при других фазовых превращениях. Рибейро назвал открытый эффект термодиэлектрическим.

Благодаря вышеперечисленным работам появилась возможность привлечь для расчета электризации облаков новый механизм, значительно более мощный, чем известные ранее. Нехватало только одного звена, замыкающего цепь теоретических построений. Неясно было, как разделяются возникающие положительные и отрицательные заряды. Воркман и Рейнольдс [55] объясняли разделение зарядов так: ледяные частицы, падая сквозь облако и захватывая переохлажденные капли, при определенных условиях покрываются пленкой воды, которая не успевает замерзнуть и сдувается, унося с собой положительный заряд, приобретенный водой в процессе замерзания. Однако до сих пор этот механизм не был обнаружен в естественных условиях и не воспроизведен в лаборатории.

В 1960 г. почти одновременно были опубликованы независимо друг от друга две работы [19, 50], посвященные одному и тому же механизму разделения зарядов — взрыву кристаллизующихся капель воды. Взрывоподобное раскалывание кристаллизующихся капель обнаружено сравнительно давно [6]. В работах [19, 50] было установлено, что такое раскалывание сопровождается сильной электризацией образующихся осколков, притом были получены количественные характеристики явления.

Ниже более подробно излагаются результаты работы [19] и экспериментов, выполненных позже [2].

Электрическая разность потенциалов возникает при механическом перемещении одной фазы вещества относительно другой. Наиболее полно электрические явления в однокомпонентных системах изучены для тех случаев, когда одна из фаз является твердой [40].

Возникновение разности потенциалов на границе фаз связано с несимметричным распределением ионов вблизи поверхности раздела. Такое распределение эквивалентно образованию так называемого двойного электрического слоя, который в первом приближении можно трактовать как электрический конденсатор. Более детальное рассмотрение свойств двойного электрического слоя приводит к заключению о том, что электрические заряды

распределены на значительную глубину и что «пластины конденсатора» можно трактовать лишь как места расположения максимумов плотности зарядов [40].

Если бы все ионы, содержащиеся в капле воды, участвовали в создании заряда, то последний оказался бы равным

$$Q = \frac{[H^{\bullet}]N}{10^3} \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 e,$$

где $[H^{\bullet}]$ — концентрация ионов гидроксония; N — число Авогадро; r — радиус капли; e — заряд электрона.

Приняв для чистой воды $[H^{\bullet}] = 10^{-7}$ *г-ион/л* и положив

$$N = 6{,}023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1},$$
$$e = 1{,}601 \cdot 10^{-19} \text{ к},$$
$$r = 10^{-2} \text{ см},$$

получим

$$Q = \frac{10^{-7} \cdot 6 \cdot 10^{23}}{10^3} \cdot \frac{4}{3} \cdot 3{,}14 \cdot 10^{-6} \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19} = 4 \cdot 10^{-11} \text{ к}.$$

Величины зарядов, полученные экспериментально при наблюдении за взрывающимися каплями, дают значения, существенно меньшие (см. ниже). Таким образом, достаточно, чтобы в создании заряда участвовала лишь небольшая часть диссоциированных молекул воды.

Разность потенциалов, возникающая в процессе кристаллизации, исчезает после того, как движение границы раздела фаз прекращается. Разделение зарядов может происходить только вместе с разделением массы. При кристаллизации больших масс жидкостей такого разделения, по-видимому, наблюдаться не может. Однако кристаллизация капель и пленок при определенных условиях может вызвать их разрушение, сопровождающееся разделением масс и, как следствие, разделением зарядов. Это явление было исследовано в работе [19] с помощью экспериментальной установки, приведенной на рис. 45.

Исследуемая капля воды насаживается на проволочную петельку *1*, установленную в фокусе микроскопа *10*. Проволочка через изолятор жестко скреплена с объективом микроскопа, так что при опускании тубуса микроскопа вниз капля входит в шахту *2* термостата *3*, оставаясь в фокусе микроскопа. Процесс кристаллизации капли может фиксироваться фото- или кинофотоаппаратом *9*. Поле зрения микроскопа освещается лампочкой *14*. Проволочка с каплей своим концом *8* может подключаться либо к электрометру *4*, либо к электрометрическому предусилителю *7*, откуда сигнал поступает на усилитель постоянного тока *6* и далее на шлейфовый осциллограф *5*.

Для определения температурного режима кристаллизации капля насаживается на спай термопары *12*, которая может при-

крепляться вместо проволочки к объективу микроскопа. Второй спай термопары помещается в термостат *11*. Снизу шахта закрывается фильтром *13*, поглощающим длинноволновую часть излучения лампы и препятствующим конвективным движениям воздуха в шахте. Охлаждение термостата *3* осуществляется углекислотой, температура воздуха в шахте может меняться в пределах от 0 до —35° С. Капля опускается в шахту обычно достаточно медленно, так что она практически успевает принимать

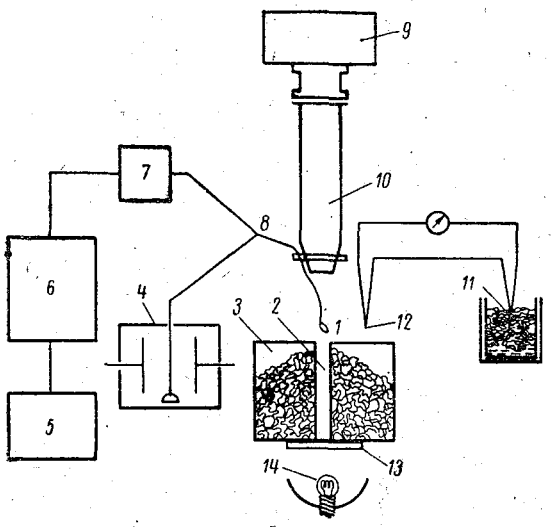

Рис. 45. Схема экспериментальной установки.

температуру воздуха в шахте на соответствующем уровне. Как правило, с появлением в капле ледяного зародыша погружение капли в поле более низких температур прекращается и кристаллизация капли происходит при температуре на этом уровне. В тех случаях, когда по условиям опыта требуется, чтобы капля замерзла при небольших переохлаждениях, после достижения заданной температуры положение капли фиксируется и капля выдерживается при этой температуре до тех пор, пока она не замерзнет.

Опыты показали, что характер кристаллизации переохлажденных капель существенно зависит от условий, при которых начинается процесс кристаллизации. Обычно кристаллизация начинается на поверхности капли, и фронт кристаллизации, охватив всю каплю, начинает далее распространяться к центру, сжимая находящуюся внутри незакристаллизовавшуюся воду. В определенный момент вода прорывает ледяную корку капли. Если процесс протекает достаточно энергично, то происходит взрывоподобное раскалывание ледяной корки на части. После-

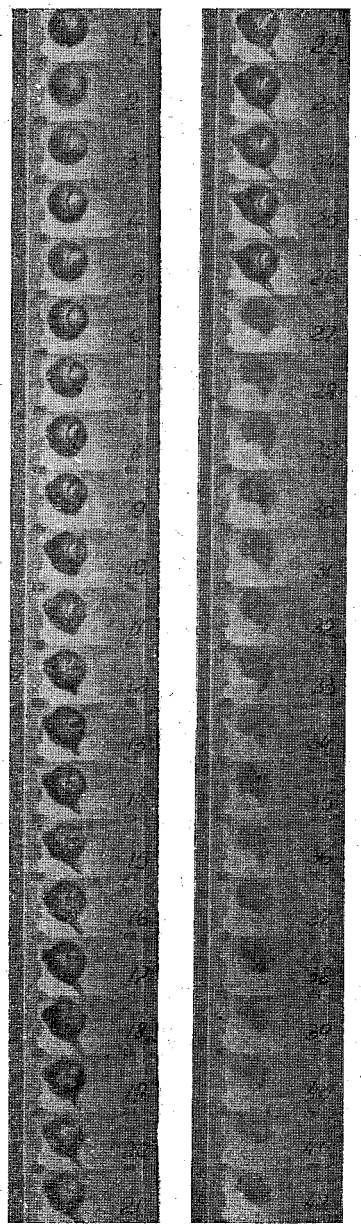

Рис. 46. Последовательные стадии кристаллизации и взрыва капли.

довательные стадии кристаллизации капли и взрыв показаны на рис. 46. Кадры 1—15 следуют друг за другом с интервалами от 1 до 3 *сек*, а кадры 16—42 следуют друг за другом через $\frac{1}{16}$ *сек*. Видно, как постепенно выпучиваются рога, как кристаллизуется вода внутри рогов (кадры 22—26), как происходит взрыв (кадры 26—39) и, наконец, что остается от капли после взрыва (кадры 40—42).

Аналогичен рис. 47. Он интересен тем, что на нем удалось зафиксировать смещение капли под действием сил деформации (кадр 2) и момент отрыва части капли (кадр 3). Кадр 1 показывает каплю перед взрывом, кадр 4 — после взрыва. Снимки следуют с интервалом в $\frac{1}{24}$ *сек* один за другим.

Впрочем, разделение массы может иметь и другой характер (рис. 48). Сначала от капли отрывается небольшой кусок льда, открывая путь находящейся внутри ледяного панциря воде, которая и вылетает струей микроскопических капель. Нечеткость снимка объясняется тем, что капля еще колеблется на проволочке после взрыва.

Не все капли при кристаллизации взрываются; здесь наблюдаются определенные закономерности.

При замерзании капель с поверхности можно различить два типа замерзания: 1) кристаллизация начинается где-то в одной точке на поверхности, и капля в течение нескольких секунд покрывается тонким прозрачным слоем льда (упорядоченная кристаллизация); 2) скорость распространения фронта кристаллизации настолько велика, что трудно отметить место появления зародышевого кристалла. В этом

случае капля практически моментально покрывается неровным матовым слоем льда.

Результаты специально проведенной серии наблюдений показали, что различие в типах замерзания зависит прежде всего от степени переохлаждения. Граничной температурой переохлаждения, выше которой для капель диаметром 0,5—2 *мм* наблюдается замерзание первого типа, а ниже — второго, является температура —6, — 8° С. По-видимому, одной из причин такого различия в характере кристаллизации является обусловленное различной скоростью кристаллизации изменение характера выделения растворенного в воде воздуха (растворимость которого во льду примерно в 100 раз меньше, чем в воде).

При медленном замерзании избыток растворенного в воде воздуха успевает выделиться перед фронтом кристаллизации, и ледяная корка образуется из прозрачного однородного льда. При большой скорости кристаллизации (обусловленной сильным переохлаждением) образуется лед, содержащий большое количество мельчайших пузырьков воздуха. Такой лед обладает меньшей прочностью, о чем свидетельствует, например, тот факт, что сквозь него при дальнейшем продвижении фронта в глубь капли обычно на поверхность выступает вытесненная изнутри вода. После того как эта вода замерзнет, поверхность капли становится гладкой.

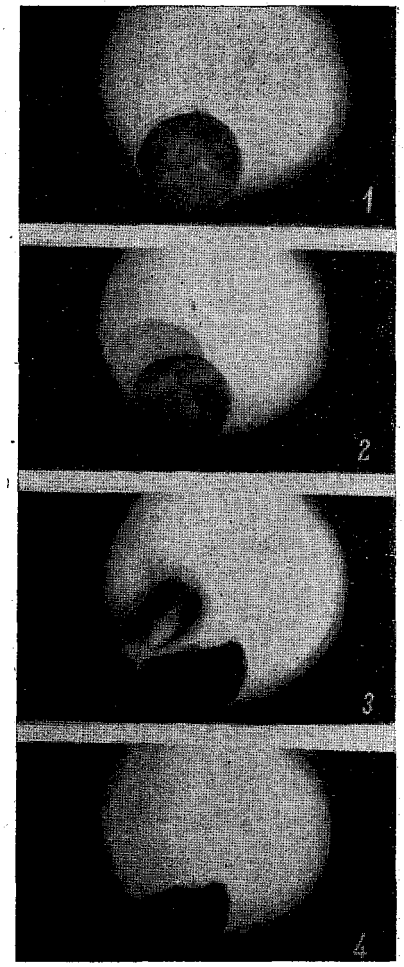

Рис. 47. Отделение части капли при взрыве.

Эти различия в типах начального замерзания объясняют полученный из наблюдений вывод о том, что взрываются только те капли, которые кристаллизуются по первому типу. Капли, кристаллизующиеся по второму типу, в последней стадии кристаллизации пересекаются многочисленными трещинами, но, как правило, не взрываются.

Было замечено, что замерзание капли происходит по первому типу всегда, когда на поверхность капли при переохлаждении ее не ниже граничной температуры попадал извне ледяной кристалл, который и давал начало ледяному лидеру. Если капля, не замерзая, переохлаждалась ниже указанной граничной температуры, а затем происходило ее замерзание — спонтанное или в результате соприкосновения с внешней ледяной частицей, — то замерзание всегда шло по второму типу и взрыва капель не происходило.

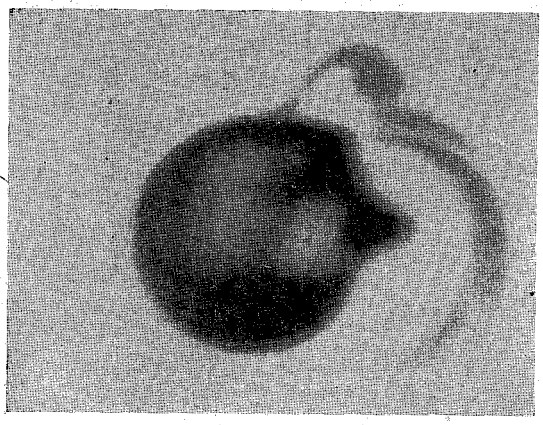

Рис. 48. Микроскопические частицы воды, вылетающие из капли в процессе взрыва.

При температурах —1° С и более высоких взрывов не наблюдается, что связано, очевидно, с малой линейной скоростью кристаллизации воды при этих температурах.

Первые измерения зарядов производились с помощью однонитного струнного электрометра, который фиксировал заряд на оставшейся после взрыва части капли. Чувствительность электрометра была такой, что позволяла измерять минимальный заряд, равный $1 \cdot 10^{-13}$ *к*, и максимальный $-5 \cdot 10^{-11}$ *к*. Из 70 проанализированных случаев только в одном образовавшийся заряд оказался меньше порога чувствительности. В 35 случаях измеренный заряд оказался положительным, причем максимальное значение было $+15 \cdot 10^{-12}$ *к*, минимальное $+0{,}1 \cdot 10^{-12}$ *к* и среднее $+1{,}9 \cdot 10^{-12}$ *к*. В 33 случаях наблюдался отрицательный заряд с максимумом $-30 \cdot 10^{-12}$ *к*, минимумом $-0{,}1 \cdot 10^{-12}$ *к* и средним значением $-4{,}1 \cdot 10^{-12}$ *к*.

Среднее абсолютное значение заряда по всем опытам оказалось равным $3{,}0 \cdot 10^{-12}$ *к*. Результаты измерений с помощью электрометра (подробнее см. [19]) показывают, что как число случаев, так и средние значения зарядов того и другого знака

отличаются сравнительно мало. Однако сами величины зарядов от случая к случаю меняются в довольно широких пределах. Такой разброс величин зарядов определяется как характером явления, так, по-видимому, и тем, что электрометр, обладая инерцией, большей, чем характерное время взрыва, показывает алгебраическую сумму зарядов, отлетающих от капли в процессе взрыва. Эта сумма по абсолютной величине может оказаться во много раз меньше значений зарядов, уносимых осколками. Об этом, например, говорит тот факт, что в одном случае вслед за появлением положительного заряда $+0{,}4 \cdot 10^{-12}$ *к* через некоторое время произошло изменение заряда до $-0{,}5 \cdot 10^{-12}$ *к*. (Причина этого явления становится вполне очевидной при рассмотрении процесса взрыва, представленного на рис. 46.)

Для более точного измерения зарядов и изучения характера их разделения использовался электронный усилитель и достаточно малоинерционный регистрирующий прибор. В соответствии с рекомендациями [9] такой усилитель должен иметь большое входное сопротивление при малой входной емкости. Для уменьшения входной емкости установки электрометрический предусилитель монтировался непосредственно на микроскопе. Суммарная входная емкость предусилителя оказалась равной 10 *см*, что с входным сопротивлением, равным $5 \cdot 10^{11}$ *ом*, обеспечивало достаточно медленную (по сравнению с процессом взрыва) утечку заряда со входа усилителя (постоянная времени $RC = 10^{-11} \cdot 5 \cdot 10^{11} = 5$ *сек*). Это обстоятельство позволило в дальнейшем при обработке осциллограмм производить сложение последовательных однополярных импульсов — положительных и отрицательных отдельно.

Несколько осциллограмм взрывов представлено на рис. 49. Непосредственно на осциллограмме фиксируется изменение потенциала на входе предусилителя, при умножении которого на величину входной емкости получаем величину заряда.

Анализируя осциллограммы, можно заметить, что резкие выбросы, означающие скачкообразное нарастание заряда, чередуются с более медленными процессами заряжения. В соответствии с изложенными выше представлениями о механизме разделения зарядов следует считать, что скачкообразное нарастание заряда происходит при отделении от капли сравнительно большой массы, т. е. осколков льда, в то время как струя микроскопических частиц воды, выделяющихся при взрыве, вызывает плавное изменение заряда на входе предусилителя. Однако анализ осциллограмм показал, что как резкие, так и плавные импульсы могут быть того и другого знака. Это объясняется, по-видимому, тем, что отделяющиеся в результате взрывов ледяные частицы могут заключать внутри себя жидкую воду, и знак импульса определяется алгебраической суммой разнополярных зарядов; кроме того, скорость нарастания зарядов определяется скоростью разделения масс.

Для выяснения вопроса о носителях разноименных зарядов был проведен анализ 61 случая взрывов, в которых наряду с регистрацией процесса электризации на ленте осциллографа проводились фотографирование или зарисовка оставшихся после взрыва на проволочке частей капель. В табл. 7 в качестве примера приведено несколько случаев такого анализа (подробнее см.

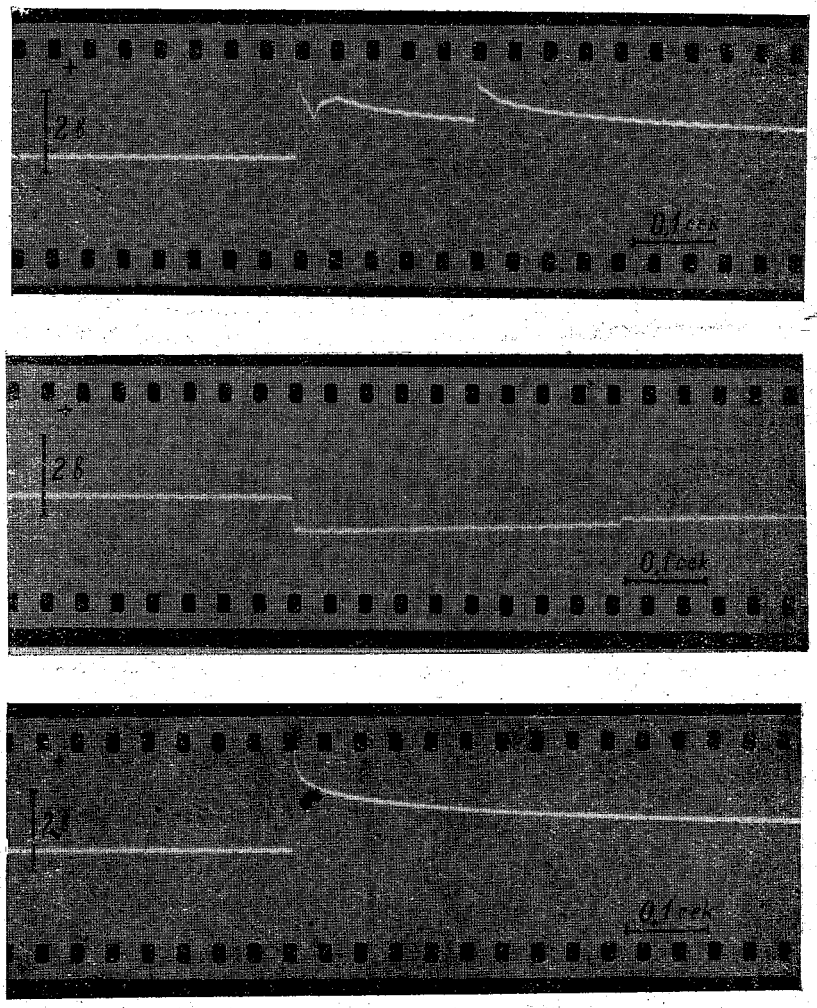

Рис. 49. Осциллограммы взрывов.

[2]). Сравнивались преобладающий заряд — алгебраическая сумма выделившихся при взрыве зарядов той и другой полярности — и оставшаяся часть — величина оставшейся после взрыва на про-

волочке части капли. Если после взрыва осталась бо́льшая часть капли (в табл. 7 в графе «Оставшаяся часть» такой случай обозначен буквой «б»), то наиболее вероятно, что отлетел ледяной осколок, и суммарный заряд оставшейся части должен соответствовать заряду воды, т. е. быть положительным. Если после взрыва осталась меньшая часть капли — «м», то ее заряд должен соответствовать заряду ледяной структуры, т. е. быть отрицательным. В случае равномерного раскалывания — «р» или сильных трещин — «т» равновероятен любой результат.

Таблица 7

Несколько примеров обработки результатов наблюдений

№ опыта	Радиус капли, r, *мм*	Сумма однополярных зарядов, $q \cdot 10^{-11}$ k		Абсолютный заряд $\lvert +q \rvert + \lvert -q \rvert$	Преобладающий заряд $(+q) + (-q)$	Оставшаяся часть	Оценка
		$+q$	$-q$				
4	1,0	1,10	2,48	3,58	—1,38	м	Да
9	0,25	0,16	0,02	0,18	+0,14	б	Да
15	0,8	0,12	0,00	0,12	+0,12	т	Р/в
23	0,4	0,22	0,22	0,44	0,00	р	Да
24	0,5	0,00	0,82	0,82	—0,82	б	Нет
25	0,5	0,56	0,00	0,56	+0,56	м	Нет
29	0,5	2,66	0,90	3,56	+1,76	р	Р/в

В табл. 7, кроме упомянутых двух характеристик, приводятся величины зарядов, выделившихся при взрыве той и другой полярности: сумма однополярных зарядов и абсолютный заряд — сумма абсолютных значений зарядов обоих знаков. В графе

Таблица 8

Соответствие предполагаемого механизма разделения зарядов и результатов наблюдений

Степень совпадения	Число случаев	% от общего числа случаев
Совпадает	25	41
Не совпадает	14	23
Равновероятны	22	36
Итого	61	100

«Оценка» «да» означает совпадение с предполагаемым механизмом, «нет» — несовпадение и «р/в» — равновероятность.

В табл. 8 приведены результаты анализа всех случаев, откуда видно, что отношение числа совпадений к числу несовпадений равно 1,8, что, вообще говоря, для процессов такого рода сви-

детельствует в пользу правдоподобности предполагаемого механизма.

Средний абсолютный заряд, полученный при обработке 71 осциллограммы взрывов, для капель дистиллированной воды оказался равным $1{,}16 \cdot 10^{-11}$ *к*, что примерно в 4 раза больше среднего абсолютного заряда, измеренного с помощью электрометра $0{,}3 \cdot 10^{-11}$ *к* (как это собственно и ожидалось при замене электрометра электронным усилителем). Впрочем, средний абсолютный заряд, измеренный электрометром по своему физическому смыслу, эквивалентен среднему преобладающему заряду, вычисленному по результатам измерений с помощью электронной схемы. Средний преобладающий заряд оказался равным $0{,}68 \cdot 10^{-11}$ *к*, что указывает на хорошее соответствие результатов измерений, выполненных двумя различными методами.

Результаты опытов показывают, что исследованный механизм образования и разделения зарядов, который может иметь место в развивающихся аэрозолях, оказался более мощным, чем известные ранее.

В работе [50] в аналогичных экспериментах для капель сравнимых размеров измеренный заряд оказался значительно меньше $2{,}6 \cdot 10^{-13}$ *к*, что дало авторам [50] повод к заключению о невозможности привлечения исследуемого механизма для объяснения процесса генерации грозового электричества. Они использовали для измерения зарядов установку, представляющую собой упрощенную модель электрометра: заряд определялся по степени смещения в электрическом поле полиэтиленовой нити, на которую подвешивалась капля. При вычислении заряда, однако, совершенно не учитывалось упругое противодействие сравнительно короткой нити смещению ее в электрическом поле, что, по-видимому, привело к тому, что измеренный заряд оказался существенно заниженным.

Хорошее соответствие полученных в настоящей работе результатов измерений, проведенных с помощью электрометра и электрометрического усилителя, позволяет считать их более надежными.

В соответствии с приведенными выше результатами схему электрического строения облака, в котором идет процесс кристаллизации, можно представлять следующим образом. В развивающемся облаке заметная кристаллизация начинается при температурах —10, —16° С (в зависимости от параметров облака, см. § 4). Гетерофазные зародыши образуются, как правило, в каплях вблизи центров, процесс кристаллизации идет изнутри по направлению к поверхности, без взрыва.

Замерзшие капли растут, падают вниз и в слое, расположенном примерно между изотермами —8 и —1° С, сталкиваясь с крупными переохлажденными, заставляют последние кристаллизоваться со взрывом. Ледяные осколки, заряженные преимущественно отрицательно, при движении вверх быстро вырастают

до больших размеров, падают вниз (см. гл. IV), и далее цикл повторяется. Для образования в кубическом километре облака заряда — 10^2 *к* достаточно, чтобы взрывалось несколько капель в 1 *дм*^{3}. Так как капля при взрыве, как правило, разлетается на несколько осколков, то процесс возрастания напряженности поля в облаке должен иметь лавинообразный характер.

Достигается ли в процессе развития облака пробойная напряженность поля или устанавливается электрическое состояние — это зависит от интенсивности развития облака и его термодинамических характеристик, по-видимому, в первую очередь от величин водности и вертикальной скорости ветра.

Из сказанного выше следует, что образование (разделение) зарядов происходит не в зоне интенсивной кристаллизации, а на более низких уровнях, что и наблюдается в действительности.

ГЛАВА IV

УСТОЙЧИВОСТЬ ГОМОФАЗНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ И ПУТИ ЕЕ ИСКУССТВЕННОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ

§ 1. Общие сведения о гомофазных аэродисперсных системах

В атмосфере существуют два типа аэродисперсных систем: первый связан с наличием развитой локальной термической конвекции и проявляется в виде облаков кучевых форм (облаков вертикального развития); второй формируется в результате турбулентного переноса водяного пара в слои воздуха, расположенные ниже уровня с инверсионной стратификацией температуры, или в результате резкого понижения теплосодержания влажной воздушной массы (радиационное охлаждение, адвекция холодного воздуха) и проявляется в виде облаков слоистых форм и приземных туманов.

Системы первого типа отличаются резко выраженной макро- и микронеустойчивостью. Микронеустойчивость их разрешается переходом гомофазной системы в гетерофазную путем кристаллизации капель верхней части развивающегося облака (оледенение вершин облака). Макропоследствием такой перестройки системы является образование осадков ливневого характера или града.

В случае небольшой вертикальной мощности облаков кучевых форм, когда уровень конвекции (высота верхней кромки облаков) лежит в области температур, больших $-8 \div -10°$ С, такие облака разрушаются за счет изменения внешних термодинамических параметров среды (изменения условий стратификации температуры, вертикального распределения влажности воздуха и поля давления).

Системы второго типа обладают большей устойчивостью как с точки зрения макро-, так и микропроцессов, сопровождающих их существование и эволюцию. Основной причиной потери устойчивости облаков слоистых форм и туманов является изменение внешних термодинамических параметров среды — изменение полей температуры, влажности и давления воздуха в объеме, занимаемом аэродисперсной средой и в ее окрестностях.

К настоящему времени существует большое число работ, посвященных физике облаков. В них рассматриваются, как правило, следующие вопросы:

а) причины образования и разрушения облаков названных выше двух основных типов с точки зрения анализа макропроцессов (погодных условий);

б) микроструктура этих облаков: характер распределения по размерам и счетная концентрация дисперсной фазы (капель или льдинок), распределение по объему облака водности, распределение электрических зарядов частиц облака;

в) характер объемной кристаллизации и конденсации воды в реальной атмосфере;

г) оптические и радиационные свойства облаков обоих типов;

д) пути активного воздействия на устойчивость облаков обоих типов и условий их рассеяния или дождевания.

Существенным и в значительной степени общим недостатком этих исследований является слабая связь рассматриваемых микроструктурных характеристик облаков с макрофизическими мезомасштабными условиями среды (термодинамическими характеристиками среды), под влиянием которых протекает эволюция внутренних реологических свойств системы. Определяющее влияние последних на степень коллоидальной устойчивости облаков обоих типов очевидно. Заметим, что после выхода в свет в конце 30-х гг. монографии А. Виганда и В. Шмаусса «Атмосфера как коллоид» [55], теперь устаревшей, не делалось попытки рассмотрения атмосферных облаков и туманов с позиций науки о коллоидном состоянии систем.

В работах [5, 14—17, 25, 29, 38—40, 46—49] содержатся результаты исследования микроструктуры облаков кучевых и слоистых форм (туманов).

Кратко можно лишь отметить, что облака кучевых форм характеризуются:

1) распределением капель по размерам, зависящим от высоты над основанием облака, так что облако может быть подразделено на ряд зон. В нижней зоне $\bar{r}=5—7$ *мк*, выше — 20—30 *мк*; при этом облако полидисперсно на всех высотах;

2) водностью, также зависящей от высоты над уровнем основания облака, причем наибольшее ее значение — до 20—30 *г/м*^{3} в центре облака, до 1—5 *г/м*^{3} в среднем по всему объему облака;

3) вертикальными (восходящими) движениями воздуха, достигающими 1—10 *м/сек*;

4) появлением ледяных кристаллов на высотах, где $t \lesssim -20°$ С;

5) наличием осадков в случае большой вертикальной протяженности облаков.

Микроструктурные характеристики кучевых облаков приведены на рис. 50 и 51.

Облака слоистых форм характеризуются:

1) сравнительной монодисперсностью в распределении капель по размерам, сохраняющейся по всему вертикальному разрезу облака (рис. 51—53). Средний радиус капель — 5—7 *мк*. Капли переохлаждены иногда до температуры —20—30° С;

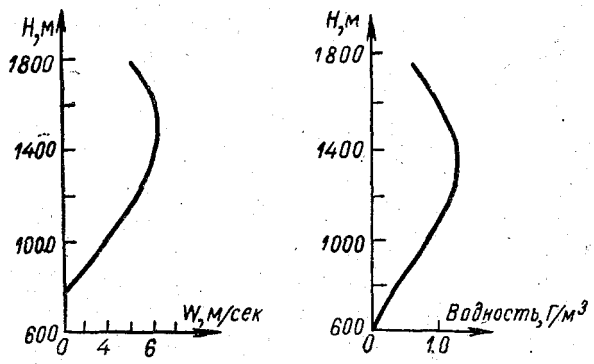

Рис. 50. Изменение вертикальной скорости и водности с высотой в кучевом облаке ($H_{н.\ гр} = 600$ *м*).

2) водностью облаков от 0,1 до 0,3 *г/м*³;

3) упорядоченными восходящими движениями воздуха, характеризующимися малыми скоростями в 1—2 *см/сек*;

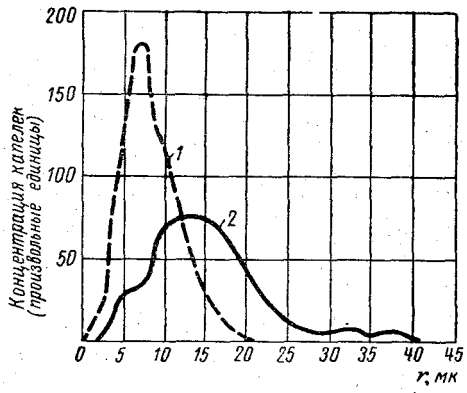

Рис. 51. Распределение капель по размерам в облаках различных типов.
1 — Sc; 2 — Cu.

4) каплями, заряженными преимущественно отрицательно; средний заряд капли соответствует некоторому равновесному его значению, вычисляемому по формуле Френкеля [44] или Брейдо [7];

5) отсутствием выпадения осадков (за исключением облаков атмосферных фронтов, здесь не рассматриваемых).

Ряду исследований последнего времени по изучению макропроцессов образования и эволюции облаков кучевых форм посвящены работы [54, 33, 8, 37, 22, 6]. Образование и эволюция слоистых облаков изучались в последние годы [30, 31, 24].

На основании полученных представлений о естественных процессах разрушения облаков были предприняты попытки созда-

ния теоретических основ активного воздействия на облака с целью искусственного их осаждения или рассеяния.

Значительные успехи были достигнуты при обосновании рациональных способов воздействия на переохлажденные облака как кучевых, так и слоистых форм. Основная идея воздействия состояла здесь в искусственной кристаллизации облаков, т. е., в конечном счете, в переводе системы из гомофазного в гетерофазное состояние.

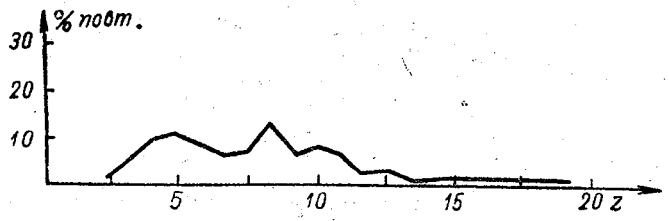

Рис. 52. Распределение капель по размерам в слоистом облаке.

Более трудной представляется задача воздействия на устойчивость аэродисперсных систем второго типа при положительных температурах воздуха. Здесь возможны два пути достиже-

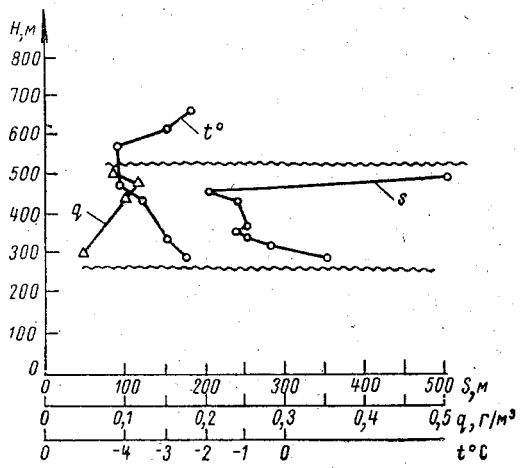

Рис. 53. Изменение температуры, водности и прозрачности с высотой в слоистом облаке.

ния успеха. Необходимо или ускорить процесс коагуляции капель малых размеров, не реализующийся в естественных условиях, или создать условия для изотермической перегонки пара с мелких капель на более крупные, обладающие пониженной величиной упругости насыщения над ними из-за каких-либо зара-

нее изученных специфических свойств их поверхности. Попытки воздействовать на аэродисперсные системы введением в них крупных капель воды или частиц гигроскопических веществ принципиально правильны, но они не достигают уверенных макропоследствий из-за малой вертикальной мощности слоистых облаков.

С другой стороны, использование эффекта раулевского понижения упругости пара над каплями растворов гигроскопических веществ затруднено быстрым разбавлением концентрации растворенных в капле солей при ее конденсационном росте. Нет надежных сведений также и о том, что гигроскопические вещества оказывали какое-либо специфическое воздействие на коагуляцию мелких капель.

По нашему мнению, перспективным может оказаться воздействие на коллоидальную устойчивость гомофазных систем каплями водных растворов поверхностноактивных веществ, обладающих рядом преимуществ по сравнению с гигроскопическими и другими смачиваемыми веществами.

Особенности физико-химических свойств водных растворов поверхностноактивных веществ, исследованные нами достаточно полно, будут рассмотрены ниже.

§ 2. Некоторые свойства капель водных растворов поверхностноактивных веществ

В качестве типовых веществ были изучены четырехзамещенные аммониевые соединения, алкилбензольные соединения и др.

Как известно, основным общим свойством поверхностноактивных веществ является их способность к резкому изменению энергии на поверхности раздела фаз. Эта способность понижать величину поверхностного натяжения σ обусловлена характером адсорбции молекул изучаемых веществ на поверхности раздела. Несимметричные молекулы этих веществ имеют гидрофобную и гидрофильную группы; последние «утоплены» в глубь конденсированной фазы, в то время как гидрофобные «хвосты» молекул обращены в сторону газовой фазы.

Нами в 1958—1962 гг. были получены численные значения для зависимости σ от объемной концентрации некоторых ПАВ в водных растворах. Исследовались ПАВ различных типов, преимущественно катионоактивные.

Зависимость $\sigma(c)$ изучалась двумя методами: сталогмометрическим и по величине наибольшего давления пузырьков. Первый способ оценки σ приводил к ошибке измерения в ± 1 *дин/см*; второй — в $\pm 0{,}1$ *дин/см*.

На рис. 54 показана зависимость поверхностного натяжения (σ) от объемной концентрации ($c_{об}$) катионного поверхностноактивного вещества (хлористого тетраэтиламмония). Заметим,

что при $c_{об} \gg 0{,}5\%$ практически поверхностное натяжение уже не изменяется, т. е.

$$\frac{\partial\sigma}{\partial c} = 0.$$

Попытки непосредственного вычисления изменения равновесного давления над каплей раствора поверхностноактивных веществ при $r \gg 1$ *мк* по уравнению В. Томсона, учитывая $\sigma(c)$, показали, что оно лежит в пределах 10^{-2}—10^{-3} *мб*, т. е. не может оказать сколько-нибудь существенного влияния на кинетику фазовых превращений.

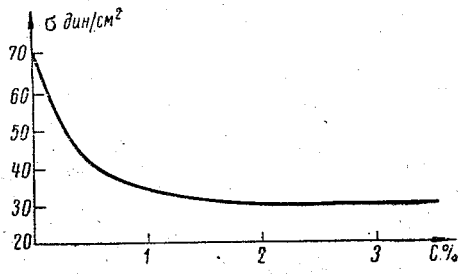

Рис. 54. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения (σ) от объемной концентрации вещества в растворе (*C*).

Более интересным представлялось исследование непосредственной зависимости «критического» (наибольшего) радиуса дробления капель от величины σ. Эти опыты были впервые поставлены Б. В. Кирюхиным и А. Б. Курзнером [21]. Эти авторы использовали установку Бланчарда [51], несколько видоизменив ее. Установка изображена на рис. 55.

Идея эксперимента заключается в том, что капли разного, но вполне фиксированного размера выбрасываются в поток воздуха, «структура» которого близка к естественной для облаков. Попадая в поток и достигая в нем своей установившейся скорости, капля дробится, если размер ее близок к критическому значению.

Экспериментальные исследования авторов [21] подтвердили справедливость формулы Мейсона для величины критического радиуса дробления капель

$$B = \frac{\rho D^2 g}{\sigma}, \tag{1}$$

где B — некоторый параметр, характеризующий условия эксперимента; ρ — плотность жидкости: σ — поверхностное натяжение жидкости; D — критический диаметр капли. Эта формула может быть записана еще и так:

$$D = \sqrt{\frac{B\sigma}{\rho g}} = C\sqrt{\sigma}.$$

Вопрос о критическом радиусе капель рассмотрен также В. Г. Левичем [28]. Ему принадлежит вывод следующего соотношения:

$$R_{кр} = \sqrt[3]{\frac{\sigma}{k_2}} \cdot \frac{\sigma}{\rho_1 u_{кр}^2}, \tag{2}$$

где k_2 — некоторый гидродинамический коэффициент, численно равный 0,5; $u_{кр}$ — скорость капли критического размера, определяемая из уравнения

$$u_{кр} = \sqrt[4]{\frac{4\rho g \sigma}{\rho_1^2}}; \qquad (2')$$

ρ_1 — плотность воздуха.

После подстановки (2′) в (2) получим

$$R_{кр} = \sqrt[3]{\frac{\sigma}{k_2}} \cdot \frac{\sigma}{\rho_1 \sqrt{\frac{4\rho g \sigma}{k_1 \rho_1^2}}} = A\sqrt{\sigma}, \qquad (3)$$

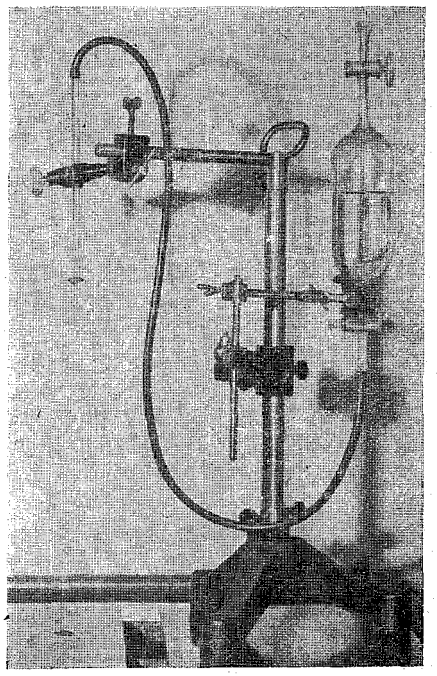

Рис. 55. Общий вид установки Бланчарда по определению степени разбрызгивания капель.

т. е. значения $R_{кр}$ и у Левича, и у Мейсона пропорциональны $\sqrt{\sigma}$.

В табл. 9 приведены результаты опытов, проведенных с каплями дистиллированной воды ($\sigma = 72{,}8$ *дин/см*); из нее следует, что практически все капли с $R_{кр} \geqslant 2{,}8$ *мм* дробятся. Вообще же наблюдалось дробление капель, радиус которых больше 1,8 *мм*, однако число таких случаев очень мало. Для изучения дробления капель водных растворов поверхностноактивных веществ был использован 5%-ный раствор квартолита

$$\sigma|_{C=5\%\ об} = 28{,}5\ дин/см.$$

Результаты этих опытов также приводятся в табл. 9; из нее видно, что капли начинают дробиться уже при $R_{кр} \geqslant 1{,}10$ *мм*, а при $R_{кр} \geqslant 1{,}8$ *мм* практически все капли раствора дробятся.

Очевидно, $\frac{R_{кр\ H_2O}}{R_{кр\ ПАВ}} = 1{,}60 \pm 0{,}08$.

В 1962 г. Э. Гейлер продолжил по этой методике опыты для ряда других веществ и подтвердил справедливость уравнений (1) и (3) и для них.

Формирование и перестройка спектрального распределения капель в слоистых облаках при положительных температурах

Таблица 9

Критический радиус дробления капель водных растворов ПАВ

$\sigma = 28{,}5$ *дин/см*

Радиус капли, *мм*	Кол-во дробящихся капель, %	Радиус капли, *мм*	К-во дробящихся капель, %	Радиус капли, *мм*	Кол-во дробящихся капель, %	Радиус капли, *мм*	Кол-во дробящихся капель, %
0,93	0	1,29	38	1,50	63	1,85	91
1,00	0	1,31	40	1,50	66	1,90	92
1,06	0	1,32	43	1,53	70	1,96	100
1,06	4	1,34	40	1,58	74	1,98	99
1,10	2	1,34	48	1,61	74	1,99	96
1,10	8	1,35	44	1,64	76	2,02	100
1,17	4	1,37	28	1,65	80	2,08	98
1,17	10	1,37	50	1,67	83	2,14	99
1,17	16	1,38	50	1,70	88	2,20	100
1,20	24	1,39	54	1,37	85	2,23	99
1,22	20	1,40	52	1,77	96	2,27	100
1,23	12	1,41	57	1,78	90	2,35	100
1,24	25	1,43	62	1,79	92	2,42	100
1,26	30	1,44	60	1,83	94	2,50	100
1,26	34	1,48	68	1,84	96	2,50	100

могут быть достигнуты за счет процессов конденсации, т. е. в значительной степени в результате перегонки влаги из среды и с капель на капли.

Турбулентное перемешивание в облаке, неоднородность поля влажности и некоторое различие в размерах капель приводят в естественных условиях к различным скоростям испарения и роста капель.

Изучение скорости испарения капель водных растворов позволило нам судить о способности поверхностноактивных веществ влиять на кинетику этого процесса.

В исследованиях [20], выполнявшихся в ЛГУ, для этой цели использовались крутильные микровесы чувствительностью $5 \cdot 10^{-7}$ *г*. К весам присоединялась термогигрокамера объемом в 30 *см*^{3}, в которой поддерживалась относительная влажность в пределах 90—95%, измеряемая аспирационным психрометром.

Капли воды или исследуемого раствора шприцем насаживались на волостоновую нить; изменение веса капли наблюдалось через каждые 1—2 *мин*. Чувствительность весов позволяла проводить опыты с каплями, имеющими радиус от 350 до 60—90 *мк*. Диаметр волостоновой нити при этом составлял 30 *мк*.

Сферичность формы капли оценивалась визуально и путем фотографирования испаряющейся капли длиннофокусным микроскопом с фотокамерой.

На рис. 56 приведены три последовательные фотографии испаряющейся капли.

Известно, что скорость испарения капель может быть рассчитана при помощи уравнения Максвелла—Стефана

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi \rho_к r^2 \frac{dr}{dt} = 4\pi D (a_к - a_в) r, \qquad (4)$$

где m — масса капли; r — ее радиус; t — время; D — коэффициент молекулярной диффузии водяного пара ($D_{20°C} = 0{,}248$ *см²/сек*); $a_к$, $a_в$ — концентрация пара у поверхности капли и в окружающем воздухе в *г/см³*.

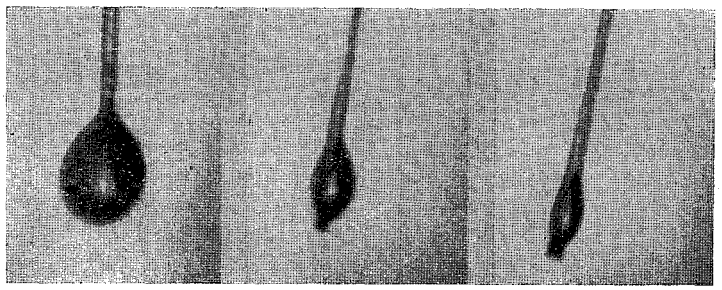

Рис. 56. Три последовательные фотографии испаряющейся капли.

Из (4) время испарения капли Δt от значения ее радиуса r_1 до r_2 окажется равным

$$\frac{\rho_к \cdot 10^3}{E_к - e_в} = C_п, \qquad (5)$$

где

$$C_п = \frac{\rho_к \cdot 10^3}{2D(T) R_п T} \approx 2{,}7 \cdot 10^6 \text{ мб} \cdot \text{сек/см}^2.$$

Разность $E_к - e_в$ (в величинах упругости пара) определялась по значению относительной влажности и температуры воздуха по диаграмме Б. В. Кирюхина [19]. Диаграмма приведена на рис. 57. Изменение температуры испаряющейся капли учитывается в уравнении (4) Мейсоном [33] следующим образом:

$$C_M = \frac{L^2 \rho_к}{K A R_п T^2} + \frac{\rho R_п T}{De}, \qquad (6)$$

где L — скрытая теплота парообразования. Сравнение $C_п$ в (5) и C_M в (6) при принятых значениях величин $D = 0{,}24$ *см²/сек*; $e = 21{,}2$ *мб*; $T = 293°K$; $K = 0{,}17$ *см²/сек*; $L = 596$ *ккал/г* и $AR = 0{,}1$ может привести к равенству $C_M = C_п \frac{T_к}{T_0}$. Здесь температура капли в начале опыта T_0 ($r = r_1$); в конце — $T_к$

($r = r_2$). Найдено хорошее согласие между величинами $E_к - e_в$, вычисленными по Мейсону и по диаграмме Б. В. Кирюхина.

Большая серия опытов, выполненных на микровесах, по изучению скорости испарения капель воды показала, что экспериментальные кривые $r^2(t)$ очень близки к теоретическим, рассчитанным по (4). Отклонение наблюдалось лишь для капель с $r \leqslant 190$ *мк*, где может сказываться как несферичность капли, так и роль самой ее подвески. Зависимость $r^2(t)$ для воды приведена на рис. 58.

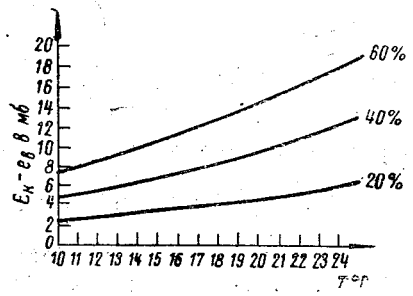

Рис. 57. Диаграмма Б. В. Кирюхина для определения разностей упругостей пара над поверхностью капли и в окружающем воздухе.

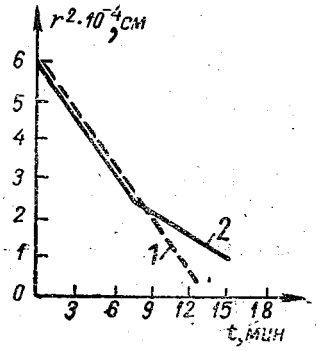

Рис. 58. Скорость испарения капель воды.
1 — теоретическая кривая; 2 — экспериментальная.

Вторая серия опытов проведена с каплями водных растворов веществ, причем концентрации их брались от 0,01 до 1% (по объему). Выбор такого диапазона концентраций объясняется тем, что при

$$C \geqslant 1\% \quad \frac{\partial \sigma}{\partial C} \approx 0.$$

Результаты опытов для тетраэтиламмоний хлорида (*а*) и алкилбензолсульфоната + H_2O_2 (*б*) приведены на рис. 59.

Зависимости $r^2(t)$ четвертичных аммониевых соединений, квартолита и др. имеют примерно такой же вид, как и зависимости на рис. 58.

Приведенные данные убедительно показывают влияние растворимых поверхностноактивных веществ на кинетику испарения, сказывающееся в его замедлении по сравнению с водой. Можно отметить, что зависимость $r^2(t)$ имеет вид прямых линий, т. е. уравнение Максвелла выполняется для испарения капель растворов поверхностноактивных веществ. Качественно результаты Б. В. Кирюхина, М. П. Орловой и одного из авторов данной работы согласуются с выводами Брадлэя [52], изучавшего скорости испарения мелких капель

(с $r \leqslant 1$ *мк*), покрытых пленкой нерастворимых поверхностно-активных веществ.

Зная из опыта зависимость времени испарения капли Δt от значения радиуса r_2 до r_1, можно рассчитать величину

$$\Delta E_{\text{ПАВ}} = E_{\text{к}} - e_{\text{в}},$$
$$\Delta E_{\text{ПАВ}} = C_{M} \frac{r_2^2 - r_1^2}{\Delta t}. \qquad (7)$$

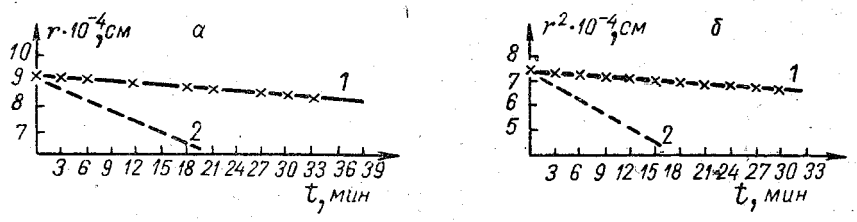

Рис. 59. Скорость испарения капель растворов поверхностноактивных веществ.

а — алкилбензолсульфонат; *б* — хлорид тетраэтиламмония. *1* — реагент, *2* — вода.

Сравнивая $\Delta E_{\text{ПАВ}}$, рассчитанную по данным эксперимента, и ΔE_{H_2O}, найденную по диаграмме Б. В. Кирюхина, мы можем сделать выводы об условиях, определяющих скорости испарения капель растворов. Эти данные приведены в табл. 10.

Полученные результаты являются чрезвычайно важными для обоснования возможности воздействия на устойчивость аэродисперсных систем, но требуют объяснений, которые могут быть сделаны с привлечением гипотез о трех возможных меха-

Таблица 10

Данные вычисленных разностей $\Delta E_{H_2O} - \Delta E_{\text{ПАВ}}$

Название вещества	Концентрация, %	ΔE_{H_2O}, *мб*	$\Delta E_{\text{ПАВ}}$, *мб*	$\Delta E_{H_2O} - \Delta E_{\text{ПАВ}}$, *мб*
Хлорид триметил-β-оксиэтиламина	0,1	0,7	0,5	0,2
		1,0	0,7	0,3
		0,6	0,4	0,2
	0,01	0,6	0,5	0,1
		0,6	0,5	0,1
		0,6	0,6	0,0
Додецилбензолсульфонат + H_2O_2	5,00	0,65	0,29	0,36
		0,65	0,13	0,52
Додецилбензолсульфонат	5,00	0,7	0,07	0,63
		0,7	0,13	0,57

Примечание. В таблице указана начальная концентрация раствора в каплях.

низмах влияния молекул поверхностноактивных веществ. Они заключаются в следующем:

1. Пленка молекул поверхностноактивных веществ может быть представлена как дополнительный энергетический (механический) барьер, затрудняющий выход молекул из конденсированной среды и существенно влияющий на кинетику испарения (об этом ранее были высказаны соображения в [45] и [3]). Необходимым условием такого замедления скорости испарения являлось бы существенное (на несколько порядков) уменьшение коэффициента испарения α.

2. Растворенные молекулы поверхностноактивных веществ, имеющие положительный характер адсорбции, существенно понижают величину равновесной упругости пара над поверхностью капли, но соотношения Рауля остаются при этом справедливыми.

3. Молекулы, растворенные в капле и имеющие положительный характер адсорбции, существенно понижают упругость насыщения пара над поверхностью капли на величину, большую чем понижение, определяемое по расчету молярной доли (по закону Рауля).

Обоснование последнего механизма замедления скорости испарения капли раствора теоретически представляет сложную задачу, ибо исследование переходит из области кинетики испарения в область квазитермодинамического равновесия на поверхности раздела.

Прежде всего надо выяснить правомерность первой гипотезы, оценить величину коэффициента испарения (аккомодации) для растворов ПАВ.

Коэффициент испарения ПАВ измерялся Б. М. Шиняевым и одним из авторов [34] с использованием методики Олти [50].

Известно, что максимальная возможная скорость испарения жидкости определяется числом молекул, вылетающих с ее поверхности в вакуум. Однако это число остается тем же и при равновесных условиях, только поток молекул (i) будет компенсироваться встречным потоком конденсирующихся молекул, который составляет некоторую часть от всего потока попадающих на поверхность молекул. Последняя величина определяется из кинетических соображений:

$$i = \alpha \frac{E(T)}{\sqrt{2\pi m k T_s}}, \tag{8}$$

где $E(T)$ — равновесная упругость пара; m — масса молекулы; k — постоянная Больцмана; T_s — равновесная температура; α — коэффициент испарения.

Общий вид экспериментальной установки для определения α приведен на рис. 60. В нижнем сосуде, воздух из которого непрерывно откачивался насосом, производилось испарение капель исследуемой жидкости, образующихся на конце стек-

лянного капилляра и собираемых в одном из стаканчиков, заполненных маслом для предотвращения дальнейшего испарения. До испарения вес капли определялся по понижению уровня жидкости в верхней мерной трубке, после испарения — на аналитических весах с точностью до $5 \cdot 10^{-5}$ *г*. Положение уровня жидкости определялось с помощью катетометра с точностью до 0,005 *см*.

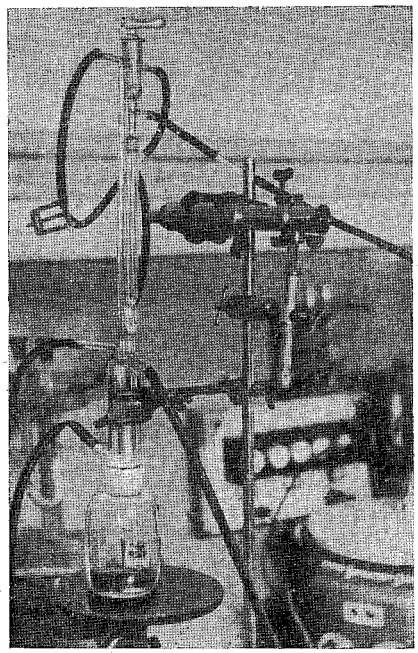

Рис. 60. Общий вид установки по определению коэффициента испарения α.

Непосредственное испарение в вакууме такого летучего вещества, как вода, невозможно из-за ее закипания. Опыт ведется при давлении P, близком к давлению насыщенного пара E, соответствующего температуре поверхности жидкости; T_s определяют по величине измеряемого поверхностного натяжения σ. В таком случае скорость испарения определяется разностью давлений $E - P$, и после подстановки соответствующих значений постоянных величин в формулу (8) окончательная формула для определения коэффициента испарения α имеет вид

$$\alpha = \frac{M\sqrt{T_s}}{0{,}1834\,(E - P)}, \qquad (8')$$

где M — масса молекул, испарившихся с 1 *см*^{2} в 1 *сек*.

Зависимость разности температур поверхности капли и термостата от величины остаточного давления была построена Олти [50].

Поскольку E для исследуемых веществ не было известно, мы использовали для них величину $E(T)$, полученную микровесовым методом при изучении скорости испарения.

Установка была хорошо протарирована по воде, величина коэффициента испарения которой определялась ранее рядом авторов (α_{H_2O}, по литературным данным, равнялась 0,037). В опытах Б. М. Шиняева она оказалась в среднем равной 0,0368.

Результаты опытов с растворами двух видов поверхностно-активных веществ с радикалами C_2H_5 и C_3H_7 различных концентраций приведены в табл. 11. Как видно из нее, полученные значения величины коэффициента испарения не соответ-

ствуют численно уменьшению скорости испарения капель этих растворов.

Остановимся на численном использовании измеренных коэффициентов испарения растворов.

Таблица 11

Результаты измерения коэффициентов испарения α для поверхностноактивных веществ двух типов

Концентрация, об. %	α	
	$R=C_3H_7$	$R=C_2H_5$
0,1	0,0189	0,0235
0,25	0,0176	0,0212
0,3	0,0155	0,0178
1,0	0,0135	0,0170

Сравнение скорости испарения капель по формуле Максвелла ($W_{\text{Макс в}}$) со скоростью испарения по Кнудсену ($W_{\text{факт}}$), введшему в нее некоторый коэффициент α (коэффициент испарения), описывается Фуксом [45] так:

$$W_{\text{факт}} = \frac{W_{\text{Макс в}}}{\frac{D}{rA(T)\alpha} + \frac{r}{r+\lambda}}. \qquad (9)$$

Здесь $A(T) = \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}}$; α — коэффициент испарения (коэффициент аккомодации); λ — длина свободного пробега молекулы; D — коэффициент молекулярной диффузии.

Имея в виду, что $r \gg \lambda$, (9) преобразуется в

$$\frac{W_{\text{факт}}}{W_{\text{Макс в}}} = \frac{1}{\frac{D}{\alpha A(T) r} + 1}. \qquad (9')$$

Используя полученные для растворов значения α, можно было произвести расчеты по (9′). Оказалось, что коэффициенты испарения водных растворов ПАВ в 2—3 раза меньше коэффициента испарения воды и способны уменьшить скорость испарения капель лишь на несколько процентов от ее максимального значения (табл. 12).

Табл. 12 свидетельствует о необходимости отказа от первой гипотезы механической пленки молекул поверхностноактивных веществ. По-видимому, эта гипотеза справедлива лишь для очень мелких капель ($r < 1$ *мк*), покрытых монослоем нерастворимых веществ, для которых $\alpha = (10^{-4} - 10^{-5})\alpha_{H_2O}$.

Рассмотрим далее величины понижения упругости насыщения над растворами поверхностноактивных веществ, предсказываемые уравнением Рауля (ΔE_p).

Таблица 12

Соотношение фактической и максвелловой скоростей испарения с учетом измеренного коэффициента испарения по (9) для воды и 0,01%-ного раствора хлорида пиридиния додецилового эфира уксусной кислоты

Параметры	r, см			Примечания
	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	
		Вода		
$\frac{D}{r\nu\alpha}$	4,65	0,46	0,046	$\nu = \sqrt{\frac{\mathrm{Rn}\,T}{2\pi\mu}} = 1{,}47\cdot10^4$
$\frac{D}{r\nu\alpha}+1$	5,65	1,46	1,046	$T = 293°$, $a = 0{,}036$
$W_{\text{Макс}}$	5,65	1,46	1,046	—
		0,01%-ный р-р ПАВ		
$\frac{D}{r\nu\alpha}$	1,38	0,138	0,0138	$\nu = 1{,}47\cdot10^4$
$\frac{D}{r\nu\alpha}+1$	2,38	1,138	1,014	$T = 293°$
$W_{\text{Макс}}$	2,38	1,138	1,014	$\alpha = 0{,}012$

Сравнение той необходимой разности упругости $E_{\text{факт}} = E_{\text{к}} - e_{\text{в}}$, которая объяснила бы замедленную скорость испарения капель исследуемых веществ, наблюдающуюся в опытах с $\Delta E_{\text{р}}$, показывает, что $(E_{\text{к}} - e_{\text{в}}) > \Delta E_{\text{р}}$ (табл. 13).

Таблица 13

Понижение упругости насыщения по закону Рауля над растворами хлорида триметил-β-оксиэтиламина в *мб*

Название реагента	$\Delta E_{\text{р}}$	$(E_{\text{к}} - e_{\text{в}})_{\text{ф}}$	$\Delta E^* = \Delta E_{\text{р}} - \Delta E_{\text{ф}}$
Хлорид триметил-β-оксиэтиламин	0,05	0,31	—0,26

Для того чтобы убедиться в правильности принятого нами за рабочую гипотезу третьего варианта возможного механизма замедления скорости испарения капли, необходимо было: а) экспериментально определить независимым методом понижение упругости насыщения над плоской поверхностью водного раствора вещества; б) исследовать возможность роста капли вещества в условиях, когда существует насыщение паром относительно воды в ее ближайших окрестностях.

Оба эти вида экспериментального изучения свойств капель водных растворов были осуществлены одним из авторов с по-

мощью сотрудников кафедры физики атмосферы ЛГУ; независимо условия роста капель изучались В. А. Федосеевым в Одесском государственном университете [43].

Рассмотрим экспериментальные пути проверки рабочей гипотезы о существенном понижении упругости насыщения пара над поверхностью капли, содержащей молекулы растворимого поверхностноактивного вещества.

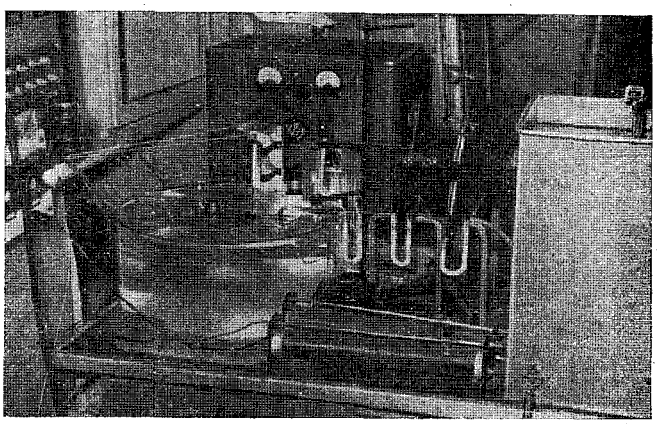

Рис. 61. Общий вид установки по определению упругости пара над растворами.

Авторами [2] была разработана установка, реализующая в своей схеме динамический метод струи инертного газа [41]. Метод основан на увлечении воздухом паров летучих веществ исследуемого раствора. На рис. 61 показан общий вид установки.

Она состоит из погруженного в термостат сатуратора с исследуемым раствором, где происходит насыщение воздуха парами летучих веществ (для растворов веществ в парах присутствует только вода), ловушек, где происходит адсорбция паров, и двух респираторов, с помощью которых воздух просасывается через систему.

Ловушки наполнялись безводным хлористым кальцием и пятиокисью фосфора. Во избежание конденсации паров, выходящих из сатуратора, отвод последнего и трубки, соединяющих его с первой ловушкой, слегка нагревались. Вся система термостатировалась. Опыт проводился так: при открывании крана из бутыли начинала вытекать вода, что создавало некоторое разрежение, вызывавшее прохождение воздуха через систему; при прохождении через сатуратор воздух насыщался парами воды, улавливаемыми затем ловушками; через систему в течение опыта протекало 20 *л* воздуха со скоростью 3—4 *л/час*.

Такое количество прошедшего через систему воздуха приводило к привесу в ловушках 0,3—0,4 *г*.

Расчет упругости паров производился по следующим соотношениям:

$$P_{H_2O} = \frac{V_{H_2O}}{V + V_{H_2O}} P_{атм},$$

$$V_{H_2O} = \frac{W_{H_2O}}{P_{атм}} C_{H_2O}, \qquad (10)$$

где V — объем сухого воздуха, прошедшего через сатуратор в литрах; W_{H_2O} — вес воды, поглощенной в ловушках в граммах (измерялось W_{H_2O} с точностью до $10 г^{-5}$); $P_{атм}$ — атмосферное давление в *мм рт. ст.*

В величину $P_{атм}$ вносились поправки на широту местности, и она приводилась к уровню моря и температуре 0°С.

$$C_{H_2O} = \frac{V_0 P_0 T}{T_0 \mu_{H_2O}} = 1014{,}7 \ \frac{л \cdot мм\ рт.\ ст.}{г}.$$

Объем сухого воздуха, прошедшего через систему V_1, меньше объема вытекшей воды на величину $\frac{P_{H_2O}}{P_{атм}} V_1$, так как пространство, занимаемое сухим воздухом взамен вытекшей воды, насыщается парами воды. Необходимо учитывать, что объем сухого воздуха при температуре термостата (20°С) больше объема, занимаемого тем же количеством воздуха при температуре респиратора, в $\frac{T}{T'}$ раз, где T' — температура воздуха в респираторе (в °К). Таким образом,

$$V = \left(V_1 - \frac{P_{H_2O}}{P_{атм}} V_1\right) \frac{T}{T'}.$$

Надежность методики была проверена измерением насыщающей упругости пара при $t = 20°С$. Ошибка оказалась меньше $\pm 0{,}3\%$. Тарировка установки проводилась перед каждой серией опытов, выполняемых с исследуемыми растворами: показано также, что при скорости протекания воздуха в 5 *л/час* уже достигается насыщение его паром.

На рис. 62, *а*, *б* приведены полученные результаты, свидетельствующие о заметном отклонении величины равновесной упругости от рассчитанного ее значения по закону Рауля. Расчеты эти также приведены в табл. 14. По-видимому, особенности характера адсорбции поверхностноактивных веществ требуют использования в уравнении Рауля не среднеобъемной молярной доли, а молярной доли растворенного вещества в пограничном слое максимальной концентрации.

Зависимость же поверхностной концентрации от объемной, в свою очередь, не позволяет считать полученные результаты

стационарным состоянием системы паровоздушная смесь — раствор с адсорбционным слоем.

Заметим, что величина $\Delta E_ф$, найденная по замедлению скорости испарения капель, оказалась подтвержденной непосредственными измерениями как по своему знаку, так и по величине.

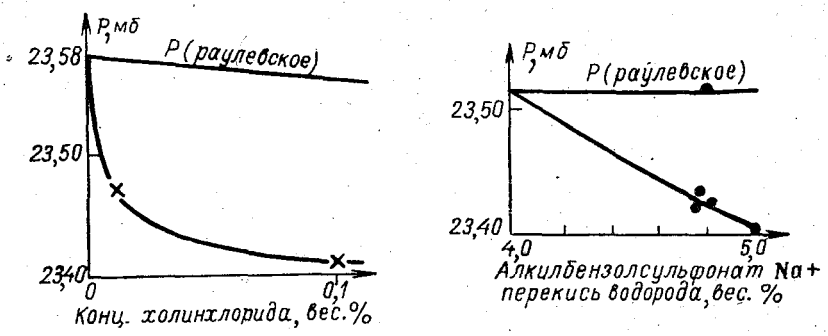

Рис. 62. Зависимость упругости пара от концентрации вещества в растворе.

Цикл исследований по изучению изменений условия диффузионного равновесия на поверхности раздела паровоздушная смесь — адсорбционный слой в растворе был заключен нами проведением опытов по оценке скорости роста капель

Таблица 14

Экспериментальные значения равновесной упругости пара в сравнении с величинами понижения упругости пара, рассчитанными по закону Рауля

Название вещества	Молек. вес	Конц., об. %	P, *мм*	$P_{ср}$, *мм*	P, *мб*	$\Delta P_р$, *мб*	$\Delta P_ф$, *мб*
Вода	—	—	17,69	—	23,58	—	—
Триметилоксиэтиламид хлорид	139,5	0,01	17,65 17,54 17,59	17,61	23,47	—0,0018	—0,11
		0,1	17,52 17,57 17,57	17,56	23,41	—0,018	—0,16
Вода	—	—	17,45	—	23,27	—	—
Алкилбензолсульфонат 4,55% основания 0,25% H_2O_2	348,0	5,0	17,37 17,28 17,34	17,34	23,12	—0,09 —0,15	—0,15
2,86% алкилбензолсульфонат 1,91% H_2O_2	348,0	5,0	17,55 17,13	17,34	23,12	—0,28	—0,15

раствора поверхностноактивных и гигроскопических веществ на специально изготовленной аппаратуре, воспроизводящей установку В. А. Федосеева в Одесском государственном университете [43].

Установка, принципиальная схема которой приведена на рис. 63, обеспечивала возможность наблюдения за поведением индивидуальной капли, помещенной в искусственно ламинизированный поток влажного, насыщенного паром воздуха,

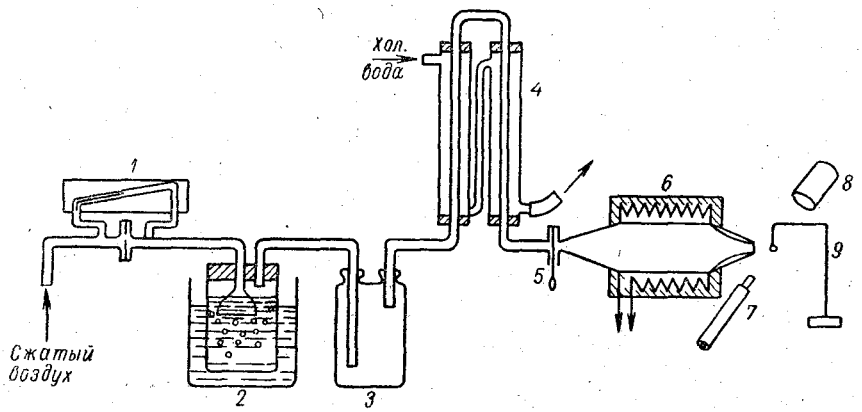

Рис. 63. Принципиальная схема установки (ОГУ) для определения скорости роста капель.

1 — реометр, *2* — барометр, *3* — отстойник, *4* — холодильник, *5* — фильтр, *6* — нагреватель, *7* — микроскоп, *8* — освещение, *9* — подвес.

обеспыленного сложной системой фильтров. Капля дистиллированной воды, подвешенная на волостоновой нити, при таких условиях длительное время не изменяла своего объема (при наблюдении в стереоскопический микроскоп в течение более 3 — 5 часов). Это обстоятельство явилось свидетельством прецизиозности установки. На рис. 64 и 65 показаны результаты опытов с водой, гигроскопическими и несколькими видами поверхностноактивных веществ.*

Анализ двух серий опытов [43, 2] показывает качественную сравнимость полученных результатов. Однако в обеих сериях опытов рост капель наблюдался лишь при концентрациях водных растворов, больших 3 — 5%.

На поведение капель в аэрозольных системах чрезвычайно сильно влияют электрические заряды капель. Существует много возможных механизмов электризации капель в атмосфере. Они подробно рассмотрены в работах [55, 32, 35]. Влияние зарядов сказывается на величине электрической коагуляции капель. В работе [27] рассмотрена теория этого явления.

* Реагенты № 3 и № 5 — алкилбензолсульфонаты с различным добавлением перекиси водорода; № 156 — холинхлорид.

Представляется интересным заметить, что величина ζ-потенциала на поверхности раздела воздух — раствор поверхностно-активного вещества изучалась рядом авторов [26, 36, 53, 4]. Судя по полученным ими значениям ζ-потенциала можно было бы ожидать, что при вычислении равновесного заряда капель по соотношению Френкеля [44] они окажутся большими для капель водных растворов ионогенных веществ.

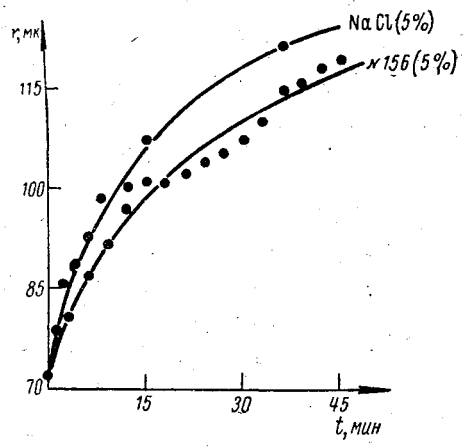

Рис. 64. Результаты измерений скорости роста капель растворов гигроскопических (хлористого натрия) и поверхностноактивного вещества (холинхлорид).

Нами были выполнены первоначально качественные опыты на установке Махоткина и Соловьева [32]. Они показали, что для капли растворов катионного вещества в статистическом распределении преобладают (78%) положительные заряды. Степень электризации капель измерялась на установке, созданной в ЦАО А. Д. Соловьевым. Принципиальная схема установки изображена на рис. 66. В аэрозольной камере небольшого объема распыленные капли исследуемого вещества под действием силы тяжести направляются на индукционное кольцо, заключенное в специальный патрубок, установленный на дне камеры. Камера

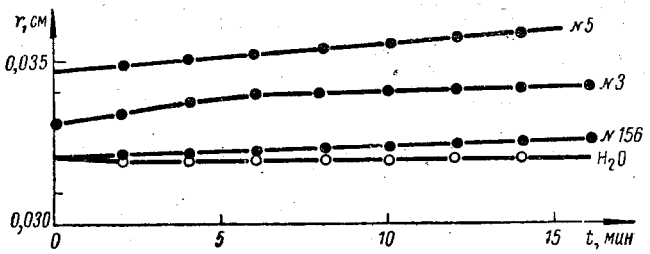

Рис. 65. Результаты измерений скорости роста капель воды и растворов поверхностноактивных веществ.

заключена в футляр из жести, служащий экраном от электромагнитной и электростатической наводки поля. Поток воздуха для пульверизации капель создавался компрессором.

Индукционное кольцо, на которое осаждались пары аэрозольных частиц, заряжается до определенного потенциала и

передает через стержень заряд на усилитель типа ДН. Усиленный сигнал поступает на пересчетную схему ВСП и параллельно на осциллограф ЭО-7 и через блок управления БО-2 — на шлейфовый осциллограф Н-10.

Таким образом, наличие в схеме электронного осциллографа ЭО-7 позволяет визуально наблюдать за характером и величиной амплитуды зарядов аэрозольных частиц. С помощью же шлейфового осциллографа можно получить фотографию сигналов, дающих представление о величине возникающих при пульверизации воды и растворов зарядов.

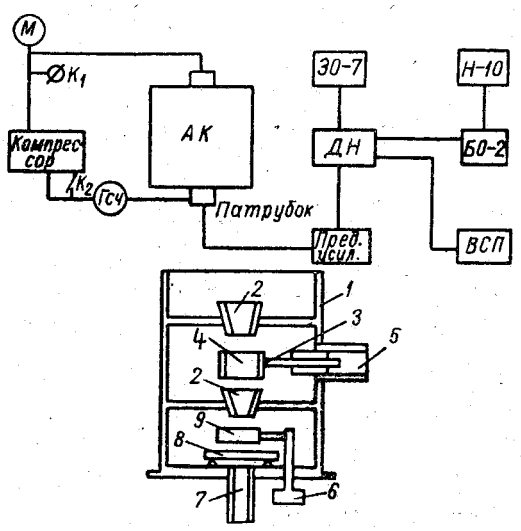

Рис. 66. Принципиальная схема установки по определению электризации капель при разбрызгивании.

На установке такого типа были измерены заряды капель воды и растворов ряда поверхностноактивных веществ (табл. 15).

Заметим, что капли растворов поверхностноактивных веществ имеют на 1—2 порядка бо́льшие заряды, чем капли воды того же радиуса. Эти результаты согласуются с данными работы [14].

Вопрос о природе заряда капель растворов поверхностноактивных веществ не вполне ясен. В последние годы опубликован ряд статей [12, 13], где рассматривалось электрическое поле падающей капли, содержащей поверхностноактивное вещество. Однако исследования Натансона [35] свидетельствуют о существенном влиянии на образование заряда самого метода диспергирования раствора и степени дисперсности частиц. Так или иначе, заряды капель веществ, большие чем у капель воды тех же размеров, несколько изменяют условия коагуля-

Таблица 15

Электризация распыляемых частей различных реагентов (заряды в ед. CGSE)

Реагент	Концентрация, %		
	0,1	0,01	0,005
Бромид четвертичного диметилдецилгидразиниевого основания	$3{,}0\cdot10^{-6}$	$9{,}0\cdot10^{-6}$	$1{,}1\cdot10^{-5}$
Хлорид триметил-β-оксиэтиламина	$3{,}2\cdot10^{-5}$	$3{,}6\cdot10^{-5}$	$3{,}9\cdot10^{-5}$
Тетраэтиламмоний иодид	$2{,}3\cdot10^{-6}$	$2{,}8\cdot10^{-6}$	$4{,}5\cdot10^{-6}$
Триэтиламмоний иодид	$3{,}1\cdot10^{-6}$	$3{,}2\cdot10^{-6}$	$3{,}5\cdot10^{-6}$
Триэтилдодециламмоний бромид	$1{,}6\cdot10^{-6}$	$3{,}3\cdot10^{-6}$	$4{,}0\cdot10^{-6}$
Пиридинил	$1{,}1\cdot10^{-5}$	$1{,}8\cdot10^{-5}$	$2{,}2\cdot10^{-5}$
Хлориды эфира уксусной кислоты	$2{,}9\cdot10^{-6}$	$8{,}6\cdot10^{-6}$	$9{,}7\cdot10^{-6}$
Хлорид додециламида диметилбензил-аминоуксусной кислоты	$1{,}6\cdot10^{-5}$	$2{,}8\cdot10^{-5}$	$3{,}2\cdot10^{-5}$
Алкилбензолсульфонаты с различным добавлением	$3{,}5\cdot10^{-6}$	$4{,}2\cdot10^{-6}$	$5{,}5\cdot10^{-6}$
	$1{,}2\cdot10^{-5}$	$1{,}8\cdot10^{-5}$	$2{,}2\cdot10^{-5}$
	$3{,}0\cdot10^{-6}$	$9{,}0\cdot10^{-6}$	$1{,}1\cdot10^{-5}$
	$3{,}2\cdot10^{-6}$	$7{,}2\cdot10^{-6}$	$7{,}8\cdot10^{-6}$

ции их с облачными каплями, усиливая ее. Это следует и из вычисленных в [27] значений критериев σ_1 и q_1 для капель поверхностноактивных веществ.

§ 3. Процессы, развивающиеся в относительно монодисперсной гомофазной системе при воздействии на нее поверхностноактивными веществами

Как видно из рис. 51, слоистое облако (туман) характеризуется достаточно монодисперсным распределением капель и трехмерной однородностью полей влажности, водности и объемного электрического заряда системы.

При отсутствии существенных изменений внешних макроусловий (значений P, T, S и их производных по x, y, z, t) такая система существует длительное время и не седиментируется. Полная свободная энергия ее

$$E=\sum_{i=1}^{N}\sigma S_i,$$

где N — совокупность всех частиц дисперсной фазы, обладающих элементарными поверхностями раздела S_i; σ — коэффи-

циент поверхностного натяжения на межфазной поверхности раздела вода — паровоздушная смесь.

Уменьшение свободной энергии системы или, что то же самое, увеличение неустойчивости системы может быть достигнуто уменьшением суммарной поверхности раздела (коагуляцией капель) или испарением части капель, приводящим к большой полидисперсности, вызывающей в свою очередь гравитационную коагуляцию и седиментацию системы.

При вводе в такую первоначально устойчивую систему капель растворов поверхностноактивных веществ в ней должны одновременно развиться следующие процессы (не оцененные еще в достаточной степени количественно):

конденсационный рост капель водных растворов за счет обнаруженного эффекта отрицательного отклонения от закона Рауля;

испарение части капель за счет изотермической перегонки пара с них на растущие капли реагента, а также из-за уменьшения влагосодержания объема воздуха;

коагуляционный рост капель за счет эффектов электростатического взаимодействия капель водных растворов реагента и капель облака, а также из-за возникшей полидисперсности системы;

изменение характера первоначальной стратификации температуры в подоблачном слое, приводящее к уменьшению интенсивности вертикального переноса пара.

Прежде чем пытаться количественно оценить эти четыре развивающихся в облаке процесса и частично проиллюстрировать их анализом камерных опытов, заметим, что оценку успешности или неуспешности воздействия на систему с целью ее разрушения произвел Кожарин [24]; эта интересная работа будет рассмотрена нами несколько позже

Рассмотрим конденсационный рост капель поверхностноактивных веществ на примере роста капель раствора тетроизоамиламмония, для которого обнаружено $\Delta E_{ф} = 0{,}2$ *мб*, при объемной концентрации раствора 1%.

Пусть трехмерно-однородная система характеризуется некоторой высотой z, а объем, занимаемый ею, насыщен паром при данной температуре, не изменяющейся в течение некоторого времени τ.

Тогда, как известно, скорость конденсационного роста капель будет

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D}{\rho_к} \cdot \frac{0{,}8}{1 + \alpha t} 10^6 \frac{e - E_к}{r}, \qquad (11)$$

$$K_к = \frac{D}{\rho_к R_п T_0}.$$

Величина $K_к$ при заданных условиях составляет

$$1{,}7\cdot 10^{-7}\,\frac{см^2}{сек/мб}.$$

Полагая скорость падения капель стоксовой, заметим, что время, за которое она, падая, пересечет с уровня верхней границы весь слой облака, определится

$$t=\frac{z}{cr^2}.$$

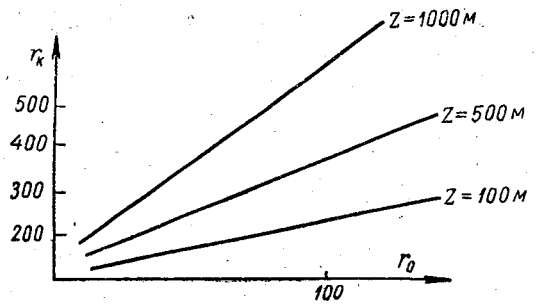

Рис. 67. Конденсационный рост капель при различных начальных радиусах r_0 и мощностях облака z.

За это время изменение радиуса капли

$$\frac{dr}{dz}=\frac{K_к}{c}\cdot\frac{\Delta E}{r^3}$$

и

$$\int_{r_0}^{r_{кон}} r^3dr=\int_{z_0}^{z}\frac{K_к\Delta E}{c}dz, \qquad (12)$$

откуда

$$r_{кон}=\sqrt[4]{r_0^4+\frac{4K_к\Delta E}{c}z}.$$

На рис. 67 показан конденсационный рост капель, рассчитанный при различных r_0 и z.

При решении (12) сделано допущение, что величина ΔE не изменяется при разбавлении начальной концентрации раствора, и, кроме того, ΔE мало зависит от температуры среды.

Результаты вычисления роста капли в зависимости от r_0, ΔE и Δz представлены на рис. 68.

Для сравнения на рис. 68 показан конденсационный рост капель при известном пересыщении ε из [48] и рост капель гигроскопического вещества, где $\Delta E \neq \text{const}$.

Следовало бы отметить, что данные рис. 67 не являются вполне точными, так как предположение о том, что $\frac{\Delta E}{\Delta T}=0$, экспериментально не проверено.*

Легко видеть, что при сделанных выше предположениях конденсационный рост капель растворов реагента приводит объем, занятый облаком, к некоторому дефициту влагосодержания. Расчет удаленной из облака влаги (ΔM) может быть сделан довольно просто, если считать изменение массы (Δm) каждой из N капель одинаковым. Тогда $\Delta M = N\Delta m$. Более подробная оценка величины ΔM будет сделана ниже, при рассмотрении результатов камерных опытов с моделированными в них аэрозолями.

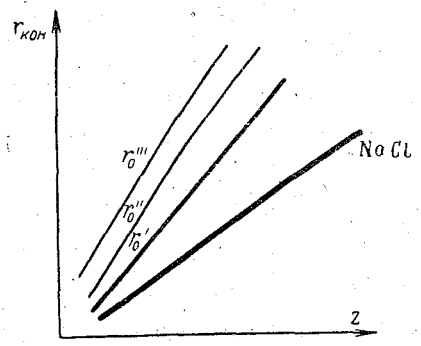

Рис 68. Конденсационный рост капель раствора хлористого натрия и поверхностноактивного вещества при различных начальных радиусах.

Коагуляционный рост капель происходит главным образом за счет гравиатационных и электростатических эффектов.

Гравиатационная коагуляция, обусловленная захватом крупными падающими каплями r_1 более мелких, облачных, r_0, принимаемых за неподвижные, является во многом зависящей от величины E^* так называемого коэффициента эффективности соударений. Известно, что E^* зависит от ряда причин: от соотношения $\frac{r_1}{r_0}$, от влагосодержания системы $\varepsilon \gtreqless 0$, от формы капель [28], от уровня турбулентности среды [30] и, наконец, от специфических свойств поверхности капель.

В общем виде

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_{коаг} = E^*\pi q_w \Delta v (r + r_к)^2, \qquad (13)$$

где E^* — коэффициент эффективности соударений; q_w — водность облака в $г/м^3$; Δv — разность скоростей крупной ($r_к$) и малой (r) капель. Сравнивая (4) и (13), можно установить, что коагуляционный рост начинает преобладать над величиной конденсационного роста при $r \geqslant 25-30$ *мк*.

Характеристику электростатической коагуляции можно вычислить и совместно с гравиатационной, решая следующую

* К моменту корректуры книги опыты были выполнены. Они показали возможность такого допущения.

задачу: пусть сильно заряженная капля большего радиуса, чем облачная, падает с верхней границы облака со скоростью u_∞. Тогда малые капли облака с массой m, неподвижные относительно среды и находящиеся вблизи траектории падения большой капли, окажутся в поле действия ее электростатических сил притяжения и приобретут некоторую равноускоренную скорость в ее направлении.

Пусть крупная капля за время t проходит с постоянной скоростью путь $u_\infty t$ и имеет текущие координаты $y = L - ut$, где L — высота, с которой начала падать капля, и $x = 0$. Тогда на малую каплю, находящуюся в точке A (рис. 69), с некоторого момента времени начинает действовать сила электростатического притяжения $F = \frac{e_1 e_2}{l^2}$. Но $l^2 = r^2 + y^2$, или $l^2 = r^2 + (L - u_\infty t)^2$.

Составляющие силы по осям x и y будут:

$$F_x = F\cos\alpha = F\frac{r}{l} = \frac{e_1 e_2 r}{l^3} = \frac{e_1 e_2 r}{[r^2 + (L - ut)^2]^{3/2}},$$

$$F_y = F\sin\alpha = F\frac{y}{l} = F\frac{L - ut}{l} = \frac{e_1 e_2 (L - ut)}{[r^2 + (L - ut)^2]^{3/2}}, \qquad (14)$$

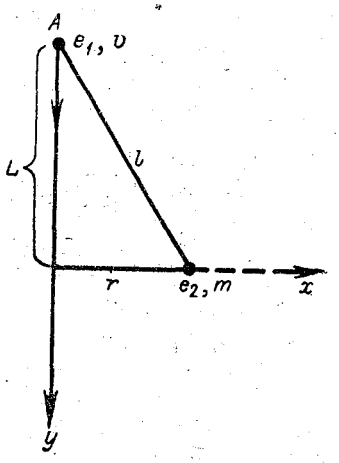

Рис. 69. Взаимодействие сильно заряженной крупной капли с более мелкими облачными каплями.

а составляющие ускорения, приобретенные каплей:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{1}{m}F_x = \frac{e_1 e_2 r}{m}\cdot\frac{1}{[r^2 + (L - ut)^2]^{3/2}},$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{1}{m}F_y = \frac{e_1 e_2}{m}\cdot\frac{L - ut}{[r^2 + (L - ut)^2]^{3/2}}, \qquad (15)$$

и скоростей:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{e_1 e_2 r}{m}\int\frac{1}{[r^2 + (L - ut)^2]^{3/2}} = I_1,$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{e_1 e_2}{m}\int\frac{L - ut}{[r^2 + (L - ut)^2]^{3/2}} = I_2, \qquad (16)$$

где m — масса малой капли.

Решая интегралы I_1 и I_2 подстановкой вида

$$L - ut = r\,\mathrm{tg}\,\varphi,$$

получаем

$$I_1 = \frac{ut - L}{ur^2\sqrt{r^2 + (L - ut)^2}} + C_1. \qquad (17)$$

Задаваясь условием $\left.\frac{dx}{dt}\right|_{t=0}=0$, определяем постоянную интегрирования C_1

$$C_1=\frac{e_1e_2r}{m}\cdot\frac{L}{ur^2\sqrt{r^2+L^2}} \tag{18}$$

и

$$\frac{dx}{dt}=\frac{e_1e_2r}{m}\left[\frac{ut-L}{ur^2\sqrt{r^2+(L-ut)^2}}+\frac{L}{ur^2\sqrt{r^2+L^2}}\right]. \tag{19}$$

Решая аналогично (18), получим

$$\frac{dy}{dt}=\frac{e_1e_2}{mu}\left(\frac{1}{\sqrt{r^2+(L-ut)^2}}-\frac{1}{\sqrt{r^2+L^2}}\right). \tag{20}$$

Координаты малой капли через промежуток времени, в зависимости от действующей силы и скорости падения большой капли, определяются из уравнений:

$$x=\frac{e_1e_2}{mru}\int\frac{ut-L}{\sqrt{r^2+(L-ut)^2}}dt+\frac{e_1e_2}{mru}\int\frac{1}{\sqrt{r^2+L^2}}dt,$$

$$y=\frac{e_1e_2}{mu}\int\frac{1}{\sqrt{r^2+(L-ut)^2}}dt-\frac{e_1e_2}{mu}\int\frac{1}{\sqrt{r^2+L^2}}dt. \tag{21}$$

Решение интегралов, стоящих первыми справа в уравнениях (21), производится подстановкой вида

$$L-ut=r\operatorname{tg}\varphi,$$

а постоянные интегрирования находятся из условий $y|_{t=0}=0$. Вторые интегралы правой части, как легко видеть, являются табличными.

Поэтому

$$x=\frac{e_1e_2}{mru}\sqrt{r^2+(L-ut)^2}-\frac{e_1e_2}{mru}\cdot\frac{L}{\sqrt{r^2+L^2}}t+r-\frac{e_1e_2}{mru}\sqrt{r^2+L^2},$$

$$y=-\frac{e_1e_2}{mu^2}\ln\frac{1}{r}\left[\sqrt{r^2+(L-ut)^2}+(L-ut)\right]-$$

$$-\frac{e_1e_2}{mu}\cdot\frac{t}{\sqrt{r^2+L^2}}+\frac{e_1e_2}{mu^2}\ln\frac{1}{r}\left[\sqrt{r^2+L^2}+L\right]. \tag{22}$$

Координаты крупной капли в момент времени t окажутся $x_1=0$ и $y_1=L-ut$. Очевидно, что условием слияния должно быть выполнение $x=x_1$ и $y=y_1$ или

$$d^2=(x-x_1)^2+(y-y_1)^2=0,$$

т. е.

$$x-x_1=y-y_1$$

и

$$x=y-L+ut,$$

и после подстановки

$$\frac{e_1e_2}{mru^2}\sqrt{r^2+(L-ut)^2}+\frac{e_2e_1}{mru}\cdot\frac{L}{\sqrt{r^2+L^2}}t-\frac{e_1e_2}{mru^2}\sqrt{r^2+L^2}=$$
$$=ut-L-\frac{e_1e_2}{mu^2}\ln\frac{1}{r}\left[\sqrt{r^2+(L-ut)^2}+(L-ut)\right]-$$
$$-\frac{e_1e_2}{mu}\cdot\frac{t}{\sqrt{r^2+L^2}}+\frac{e_1e_2}{mu^3}\ln\frac{1}{r}\left[\sqrt{r^2+L^2}+L\right]. \qquad (23)$$

Подставляя в это уравнение значения скорости падения большой капли, массы малой капли, зарядов обеих капель, получим значения наибольшего $r_{эфф}$ (назовем его эффективным радиусом) при условии, что время слияния (t), соответствующее $r_{эфф}$, равно бесконечности.

Из простых физических соображений следует, что при $t\to\infty$ и $L\to\infty$. Тогда, разделив все члены уравнения на t и раскрывая неопределенность предела $\lim\limits_{t\to\infty}\frac{\ln t}{t}$, получим для отыскиваемого предельного значения $r=r_{эфф}$ уравнение

$$\frac{e_1e_2}{mru}+\frac{e_1e_2}{mru}\cdot\frac{L}{\sqrt{L^2+r^2}}=V-\frac{e_1e_2}{mu}\cdot\frac{1}{\sqrt{r^2+L^2}}. \qquad (24)$$

При условии $\lim\limits_{t\to\infty}L\to\infty$ получим

$$\frac{e_1e_2}{mru}+\frac{e_1e_2}{mru}=u, \qquad (25)$$

откуда

$$r_{эфф}=\frac{2e_1e_2}{mu^2}. \qquad (26)$$

Переходя к подстановке значений равновесных зарядов капель начальных радиусов R_0 (большая капля) и r_0 (малая капля), получим рассчитанные по формуле (26) значения эффективного радиуса $R_{эфф}$, как функцию от r_0 и R_0 (рис. 70).

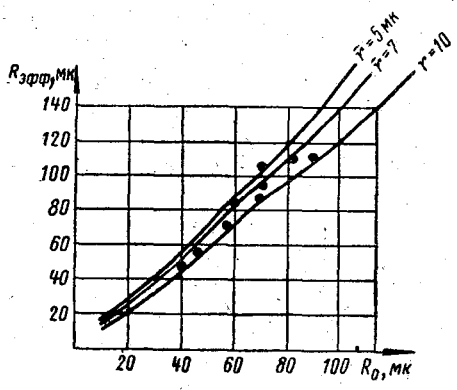

Рис. 70. Зависимость эффективного радиуса капель ($R_{эфф}$) от начальных радиусов (R_0, r_0) одинаково заряженных капель.

Довольно значительное увеличение эффективного радиуса капли в случаях, когда $r_0\leqslant 5$ *мк*, особенно важно, если учесть, что для малых незаряженных капель коэффициент захвата низок ($E^*\simeq 0{,}1-0{,}2$ [27]).

Изложенные соображения, принадлежащие одному из авторов данной работы, нашли определенное подтверждение в работах [18, 42].

В табл. 16 приводятся результаты расчетов суммарного (конденсационного и коагуляционного) роста капель растворов

поверхностноактивных веществ. Эти данные свидетельствуют о существенной перестройке спектра капель облака, возникающей под влиянием специфических свойств воздействующего реагента.

Кожарин [23] разработал схему динамики влагосодержания облака при активном воздействии на него. Им рассмотрены потоки влаги, связанные с существованием упорядоченных

Таблица 16

Результаты расчетов суммарного роста капель поверхностноактивных веществ в камере с моделируемыми аэрозолями

Тип камеры	Теоретический расчет							Эксперимент, $r_{кон} \cdot 10^{-4}$, *см*
	$r_0 \cdot 10^{-4}$, *см*	$r_{кон} \cdot 10^{-4}$, *см*	$\Delta r_{кон} \cdot 10^{-4}$, *см*	$m_0 \cdot 10^{-8}$, *г*	$\Delta m \cdot 10^{-8}$, *г*	$N \cdot 10^8$	$\Delta M_{ПАВ}$, *г*	
Без воздействия (естественное рассеяние)								
ОГУ	7,0	8,5	0					4,6
ЛГУ	11,8	13,3	0					7,7
При воздействии 0,01%-ным холинхлоридом								
ОГУ	15	24,6	9,6	1,35	5,6	3,2	4,3	
ЛГУ	21	20,0	5,0	3,40	3,3	1,7	5,7	4,9
При воздействии 5%-ным додецилбензилсульфонатом + H_2O_2 (№ 3)								
ОГУ	15	32,4	17,4	1,35	12,4	1,4	1,9	8,1
ЛГУ	21	32,6	11,6	3,40	10,2	0,5	1,7	5,2
При воздействии 5%-ным додецилбензилсульфонатом + H_2O_2* (№ 5)								
№ 5								
ОГУ	15	24,6	9,6	1,35	5,6	3,2	4,3	7,5
ЛГУ	21	26,0	5,0	3,40	3,3	1,7	5,7	4,5
№ 3								
ОГУ	15	22,0	7,0	1,35	2,9	2,1	2,8	2,8
ЛГУ	21	25,8	4,8	3,40	3,2	1,7	5,8	3,6

* Содержание H_2O_2 в реагентах № 3 и 5 различно: в № 3—20%, № 5—30%.

вертикальных движений, турбулентного перемешивания и гравиатационного осаждения облачных элементов.

Тогда баланс влаги будет

$$\frac{dq}{dz} + G(z)\,g(z) + R(z) = 0, \qquad (27)$$

где q — удельная водность облака; z — высота;

$$G(z)=G_v(z)-G_w(z),$$

$$G_v(z)=\frac{\rho\varkappa v}{\eta A}, \quad G_w(z)=\frac{\rho w}{\eta A};$$

$\eta(z)=\text{const}$, ρ — плотность воздуха, v — средневзвешенная скорость падения крупных капель, $\varkappa$ — доля водности, приходящаяся на крупные капли, w — скорость упорядоченных вертикальных движений, A — коэффициент турбулентного обмена, η — коэффициент, учитывающий степень увлечения облачных элементов турбулентными вихрями;

$$R(z)=\frac{1}{\eta}\cdot\frac{\partial S}{\partial z}-G_w(z)S+\frac{Q}{\eta A} \tag{28}$$

(здесь S — удельная влажность насыщения, Q — поток влаги через облако).

Для установившегося равновесного состояния $Q=0$ в случае, когда под облаком и в самом облаке выполняются условия $\frac{A}{\rho}(z)=\text{const}$, $w(z)=\text{const}$ и $\partial G_v(z)=\text{const}$ (что справедливо для облаков небольшой вертикальной протяженности), интегрируя (27), получим следующее выражение для распределения водности:

$$w(z)=-\frac{217E_{z_0}}{T(z)}\cdot\frac{(b-c\gamma-\eta G_w)}{\eta(b-c\gamma+G_v)}\left[e^{-c\gamma(z-z_0)}-e^{-(b+G)\Delta z}\right], \tag{29}$$

где E_{z_0} — упругость насыщения на уровне нижней границы облака; $T(z)$ — температура воздуха на уровне z; $b=\frac{g}{R_bT_m}$, g — ускорение силы тяжести, R_b — газовая постоянная воздуха, T_m — средняя температура облака; $c=\frac{17{,}54}{241{,}9+t_{z_0}}$; t_{z_0} — температура на нижней границе облака; γ — вертикальный градиент температуры в облаке.

Из анализа выражения (29) следует, что для существования облака ($w>0$) необходимо и достаточно, чтобы в облаке выполнялось условие

$$b-c\gamma-\eta G_w<0, \tag{30}$$

а для достижения естественного или искусственного рассеяния облака необходимо, чтобы в облаке выполнялось условие

$$b-c\gamma-\eta G_w\geqslant 0. \tag{31}$$

Выражения (30), (31), таким образом, позволяют производить оценку термодинамических условий коллоидальной устойчивости или неустойчивости гомофазных систем. В. С. Кожариным предложена номограмма, позволяющая определить, исходя из данных зондирования атмосферы, заранее успешность

или неуспешность воздействия [23]. Эта работа представляется нам очень важной, ибо она связывает локальный микроэффект (перестройка спектра капель, изменение влагосодержания объема) с вероятным его макропоследствием.

В этом плане важно определение оптимальных количеств вводимых капель активного вещества и среднего размера этих капель. По данным камерных опытов, выполненных в Ленинградском [10] и Одесском университетах, были рассчитаны некоторые характеристики временного изменения микрофизи-

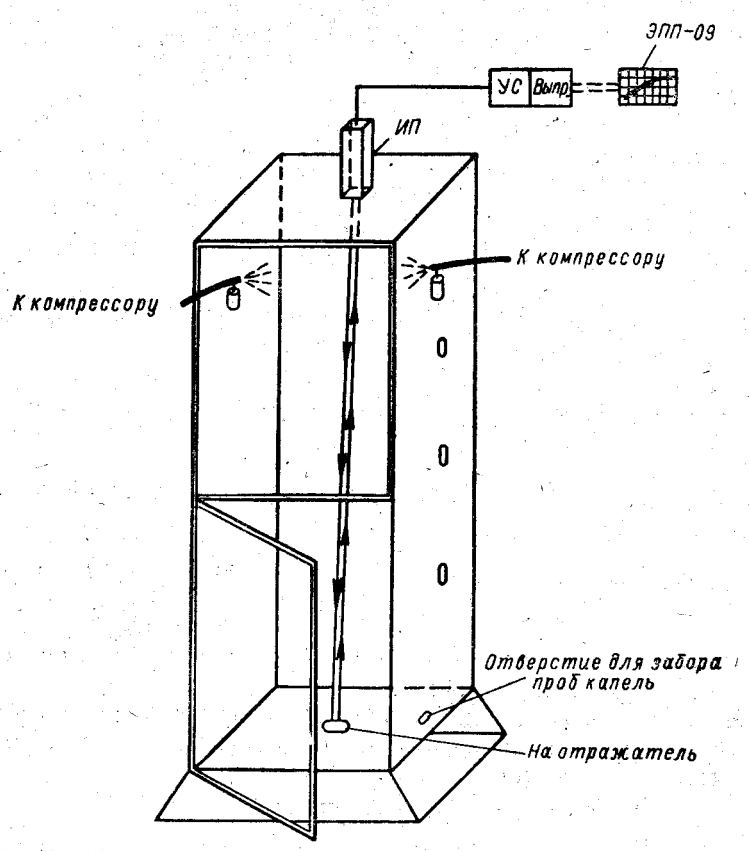

Рис. 71. Принципиальная схема камеры ЛГУ.

ческих характеристик моделированных в камерах туманов. Заметим, что в камере ЛГУ (рис. 71) оценка прозрачности производилась по величине интегральной прозрачности тумана (в видимом участке спектра) и по пробам микроструктуры тумана; в ОГУ метод оценки степени устойчивости аэрозоля определялся по скорости его седиментации. Полагалось, что воздействие было успешным, если значение метеорологической

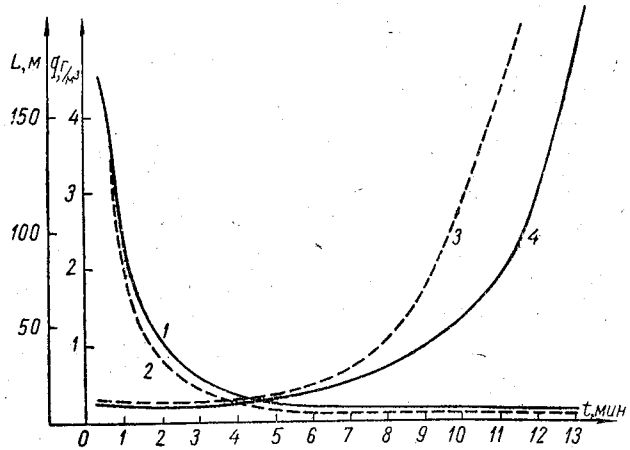

Рис. 72. Изменение микрофизических характеристик тумана при естественном его рассеянии (*1*, *4*) и при воздействии поверхностноактивными веществами (*2*, *3*).

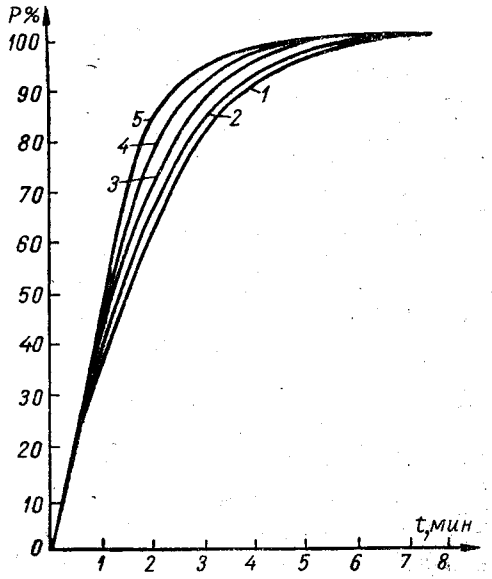

Рис. 73. Седиментационные кривые камеры туманов ОГУ.

1 — без воздействия; *2* — воздействие 5%-ным раствором додецилбензилсульфоната; *3* — воздействие 0,1%-ным раствором додецилбензолсульфоната; *4* — воздействие водой; *5* — воздействие 1%-ным раствором хлористого натрия.

дальности видимости (L) в камере становилось больше 1 *км*.*

Изменение микрофизических характеристик в камере ЛГУ в случаях естественного рассеяния тумана и воздействия поверхностноактивными веществами приведено на рис. 72.

На рис. 73 показаны седиментационные кривые камеры туманов ОГУ, полученные при испытании тех же веществ.

В заключение хотелось бы заметить, что в [1] выполнена интересная работа по оценке влияния введения в аэродисперсную гомофазную систему „смачиваемых" твердых частиц. Результаты работы могут быть интерпретированы так, что вызываемая ими перестройка спектра капель приводит к укрупнению частиц и их выпадению. При попадании их в слой воздуха между нижней границей облака и земной поверхностью, где существует известный дефицит влажности, они испаряются. Скрытая теплота испарения совокупности частиц изменяет теплосодержание слоя воздуха под облаком, приводит к перестройке вертикального градиента температуры и тем самым способствует достижению условия ($w < 0$) (31).

При воздействии на облака вертикального развития, характеризующиеся значительными конвективными восходящими потоками воздуха, скорость которых (w) достигает 20 *м/сек*, поверхностноактивные вещества, в дополнение к рассмотренным выше вероятным механизмам влияния на устойчивость слоистых облаков, вызывают изменение в „цепном" процессе роста капель.

Как известно, необходимыми условиями для возникновения цепной реакции Ленгмюра являются достаточная скорость вертикальных потоков, значительная вертикальная протяженность облака и определенное время развития процесса.

Ленгмюром были рассчитаны критические значения вертикальной мощности облака, необходимые для осуществления искусственного цепного процесса. Они оказались равными 1600 *м* (при сомнительном условии $w(z) = \text{const}$) для $R_0 = 600$ *мк* и облачных капель $r = 6$ *мк*, а для $R_0 = 1000$ *мк* — 1060 *м*.

Однако, как показано в работе [9], эти значения вертикальных мощностей облака, необходимые для цепного процесса, сильно занижены. Были проделаны расчеты с учетом изменения $w(z)$ с высотой по уравнению

$$z_{\text{в.тр}} = \frac{\beta^2 A + 2\alpha w_m}{2\alpha^2} - \sqrt{\frac{(\beta A + 2\alpha w_m)^2}{2\alpha^2} - \frac{w_m^2 - \beta^2 R_0}{\alpha^2}},$$

---

* $L = \frac{3{,}9}{\alpha}$, где α — коэффициент прозрачности, или $L = 2{,}61 \frac{r_{\text{эф}}}{q}$, где $r_{\text{эф}} = \frac{\Sigma n_i r_i^3}{\Sigma n_i r_i^2}$ и q — водность тумана, определенная по методу Зайцева.

где R_0 — начальный радиус капли; $A = \frac{qF}{4\rho}$; $\alpha = 10^{-3}$ *сек*$^{-1}$; $\beta = 10^3$ *см*$^{1/2}$ *сек*.

Например, было получено, что для $R_0 = 600$ *мк* необходима мощность облака 5,4 *км*, а для $R_0 = 1000$ *мк* — 5 *км*.

Таким образом, реальная оценка структуры механизма облака дает возможность сказать, в каких облаках осуществлен цепной процесс, а в каких он сильно затруднен.

Расчеты необходимой вертикальной протяженности облака показали, что, используя поверхностноактивные вещества с целью уменьшения значения критического радиуса дробления капель, можно значительно уменьшить необходимую мощность облака (со значениями от 6 до 3 *км*) и этим облегчить условия развития механизма цепной реакции и усилить его. А это означает, что при достаточном изменении критического радиуса цепная реакция вполне может иметь место даже в средних широтах, приводя к осадкообразованию.

ЛИТЕРАТУРА

К главе 1

1. Вейнберг Б. П. Лед. М.—Л., ГИТТЛ, 1940.
2. Гиббс Д. В. Термодинамические работы. М., Гостехиздат, 1950.
3. Горбачев С. В. Элементарные процессы в аэрозоле. Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 1936.
4. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкости. Киев, Изд. АН УССР, 1956.
5. Качурин Л. Г. Некоторые вопросы кинетической теории образования зародышей стабильной фазы в метастабильной. Труды ЛГМИ, 3, 1954.
6. Качурин Л. Г. Об основном уравнении флуктуационной теории фазовых превращений. ЖФХ, т. 30, № 10, 1956.
7. Качурин Л. Г. Сравнение различных уравнений замерзания переохлажденных водных аэрозолей. Изв. АН СССР, серия геофиз., 1, 1959.
8. Русанов А. И. Термодинамика поверхностных явлений. Изд. ЛГУ, 1960.
9. Френкель Я. И. О соотношении между скоростью кристаллизации и вязкостью. Sow. Phys., 1, 3, 1932.
10. Френкель Я. И. Статистическая теория конденсации (ассоциации) и полимеризации. ЖЭТФ, т. 9, № 2, 1939.
11. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М., Изд. АН СССР, 1945.
12. Hilling W. B., D. Turnbull. Theory of crystal growth in undercooled pure liquids. J. chem. phys., vol. 24, No 4, 1956. (русск. перевод в книге «Элементарные процессы роста кристаллов». Серия проблемы физики. ИЛ, 1939).
13. Kost W. Über die Kristallizationsgeschwindigkeit und Phasengrenztemperatur des Wassers. Zs. Elektrochem., Hft. 57, Nr 6, 1953.
14. Mc Donald, I. E. Homogeneous nucleation of supercooled water drops. J. meteorol., vol. 10, No 6, 1953.
15. Mason B. J. The physics of clouds. Oxford, 1957 (русск. перевод Б. Д. Мейсон. Физика облаков. Л., Гидрометеоиздат, 1961).
16. Organisation météorologique internationale. Publ. 71, Final report. Louisanne (Suisse), Imprimerie la concorde, 1949.
17. Volmer M. Kinetik d. Phasenbildung. Dresden — Leipzig, 1939.
18. White L. F., R. T. Turnning. The viscosity of undercooled water as measured in a new viscosimeter. J. Amer. chem., 50, 1913 (см. в книге N. E. Dorsey. Properties of ordinaty water-substance. Rcinhold Publ. Co N. Y., 1940).

К главе II

1. Абрамович Г. Н. Теория турбулентных струй. М., Физматгиз, 1960.
2. Аэродинамика больших скоростей и реактивная техника. Т. 3. Ред. Г. Эммонс. М., ИЛ, 1963.
3. Дьяченко П. В. Опыт применения методов математической статистики к получению структуры естественных туманов и облаков. Автореферат канд дисс., ЛГУ, 1950.
4. Искусственное воздействие на облака и осадки. Техническая справка № 13 Всемирной метеорологической организации. Л., Гидрометеоиздат, 1957.
5. Качурин Л. Г. Спонтанное образование ледяных частиц при искусственном разрушении переохлажденных облаков. Труды ГГО, вып. 20, 1953.
6. Качурин Л. Г. Образование осадков в облаках с малыми вертикальныти токами. Изв. АН СССР, серия геофиз., № 2, 1956.
7. Качурин Л. Г. Об основном уравнении флуктуационной теории фазовых превращений. ЖФХ, т. 30, № 10, 1956.
8. Качурин Л. Г. Электрические измерения аэрофизических величин. Изд. ЛГУ, 1962.
9. Качурин Л. Г. Нарушение коллоидальной устойчивости переохлажденных облаков пересыщенным паром. Проблемы физики атмосферы. Сб. 2. Изд. ЛГУ, 1963.
10. Качурин Л. Г., Н. А. Зайцева, С. И. Ломанова. О температурных границах образования ледяных частиц в пересыщенном водяном паре. Изв. АН СССР, серия геофиз., № 7, 1956.
11. Качурин Л. Г., Л. Е. Алантьева, Ся Юй-жень. Концентрация пара и скорость роста капель конденсата в водных аэрозолях. Изв. АН СССР, серия геофиз., № 9, 1961.
12. Качурин Л. Г., В. И. Бекряев, Г. П. Дыдина. Траектории нагретых турбулентных струй в атмосфере. Изв. АН СССР, серия геофиз., № 12, 1964.
13. Качурин Л. Г., В. И. Бекряев. Моделирование нагретых турбулентных струй в сносящем потоке. Изв. АН СССР, Физика атмосферы и океана, № 8, 1965.
14. Мещерский Н. В. Работы по механике тел переменной массы. М., ГИТТЛ, 1952.
15. Мушенко П. М. Конденсация водяного пара в свободной турбулентной струе. Труды ЛГМИ, вып. 8. Изд. ЛГУ, 1958.
16. Степчков А. А. Скачок конденсации в сверхзвуковых соплах. Изв. вузов. Авиационная техника, № 3, 1959.
17. Теверовский Е. Н., А. Г. Быков. В сб. Аэрозоли и их применение. Под ред. А. Г. Амелина. М., Сельхозгиз, 1959.
18. Туницкий Н. Н. О конденсации пересыщенных паров. ЖФХ, т. 15, № 10, 1941.
19. Физика облаков. Под ред. А. Х. Хргиана. Л., Гидрометеоиздат, 1961.
20. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М., Изд. АН СССР, 1945.
21. Шишкин Н. С. Облака, осадки и грозовое электричество. Л., Гидрометеоиздат, 1963.
22. Dessens J. Man-made tornadoes. Nature, vol. 193, No 6 (January), 1962.
23. Frey F. Über die Kondensation von Dämpfen in einem Trägergas. Zs. phys. Chem., Bd., 49, 1941.
24. Hosek J. Aerodynamika visokych rychlosti. Nakladatelstvi. Nase Vojskov Praze (русск. перевод А. А. Дородницына и М. М. Богословского. М., ИЛ, 1954).
25. Mason B. J. The physics of clouds. Oxford, 1957 (русский перевод Б. Д. Мейсон. Физика облаков. Л., Гидрометеоиздат, 1961).
26. Schlichting H. Grenzschichttheorie. Karlsruhe, 1951 (русский перевод

Г. А. Вольперта под ред. В. С. Авдулевского и В. Я. Лихушина. Теория пограничного слоя. М., ИЛ, 1956).
27. The Physic chem. of aerosol. Discussion of the Farad. soc., vol. 30, No 12, 1960.
28. Volmer M. Kinetik d. Phasenbildung. Dresden—Leipzig, 1939.
29. Wilson C. Condensation of water vapour. Phil. trans. Roy. soc. London, ser. A., vol. 189, 1897.

К главе III

1. Альтберг В. Я. Подводный лед. М., ГОНТИ, 1939.
2. Бекряев В. И. Электризация кристаллизующихся водных аэрозолей как механизм генерации грозового электричества. Тр. ЛГМИ, вып. 26, 1964.
3. Бургсдорф В. В. Расчет линий передач в сильно гололедных районах. М., Госэнергоиздат, 1947.
4. Бучинский В. Е. Атлас обледенения облаков. Л., Гидрометеоиздат, 1955.
5. Варма А. Рост кристаллов и дислокации. М., ИЛ, 1958.
6. Вейнберг Б. П. Лед. М.—Л., ГТТИ, 1940.
7. Гапонов Б. С. Температурные границы оседания гололеда и изморози из переохлажденного тумана. Изв. АН СССР, серия геофиз., № 2, 1939.
8. Закс Н. А. Экспериментальная аэродинамика. М., Оборонгиз, 1953.
9. Имянитов И. М. Приборы и методы для изучения электричества атмосферы. М., ГИТТЛ, 1957.
10. Имянитов И. М., А. П. Чуваев. К вопросу об основных процессах, ведущих к электризации в грозовых облаках. Труды ГГО, вып. 67 (129), 1957.
11. Качурин Л. Г. Замерзание монодисперсных водных аэрозолей. Изв. АН СССР, серия геофиз., № 2, 1951.
12. Качурин Л. Г. Замерзание полидисперсных водных аэрозолей. Изв. АН СССР, серия геофиз., № 2, 1951.
13. Качурин Л. Г. Вероятность образования ледяных кристаллов в переохлажденной воде. ДАН СССР, т. 43, № 2, 1953.
14. Качурин Л. Г. Образование гололеда и изморози в переохлажденном тумане. Труды ГГО, 57, 1956.
15. Качурин Л. Г. Решение задачи о затвердевании шара с учетом изменения температуры фронта кристаллизации в процессе затвердевания. ЖТФ, т. XXVII, № 3, 1957.
16. Качурин Л. Г. Расчет переохлаждения воды подо льдом и скорости роста внутриводного льда в водоемах с учетом действительной температуры фронта кристаллизации. Изв. АН СССР, серия геофиз., № 10, 1960.
17. Качурин Л. Г. К теории обледенения самолетов. Изв. АН СССР, серия геофиз., № 6, 1962.
18. Качурин Л. Г., Л. И. Гашин. Кристаллизация тонких пленок жидкости. Труды III совещания по росту кристаллов. М., Изд. АН СССР, 1965.
19. Качурин Л. Г., В. И. Бекряев. Исследование процесса электризации кристаллизующейся воды. ДАН СССР, т. 130, № 1, 1960.
20. Качурин Л. Г., Л. И. Гашин, Ю. Г. Осипов. Управление структурой кристаллов, растущих в потоке аэрозоля. ДАН СССР, № 4, 1962.
21. Кристаллизация металлов. Труды IV совещания по теории литейных процессов. Ред. Б. Б. Гуляев. М., Изд. АН СССР, 1960.
22. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. М., ГИТТЛ, 1953.
23. Кузуб Г. Я. Температурные трещины в ледяном покрове. Труды Транс.-энергет. ин-та (Зап.-Сиб. филиал АН СССР), вып. 7, 1958.
24. Левин Л. М. Исследования по физике грубодисперсных аэрозолей. М., АН СССР, 1961.
25. Левич А. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Изд. АН СССР, 1959.
26. Лейст Э. Борьба с градом и искусственный дождь. М., 1912.

27. Ломоносов М. В. Полное собрание сочинений. Т. III. М.—Л., Изд. АН СССР, 1952.
28. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М., ГИТТЛ, 1952.
29. Любов Б. Я., А. Л. Ройтбурд. О влиянии переохлаждения на границе раздела фаз на скорость перемещения фронта. Кристаллизация и фазовые переходы. Под ред. Н. Н. Сироты. Минск, АН БССР, 1962.
30. Мазин И. П. Физические основы обледенения самолетов. М., Гидрометеоиздат, 1957.
31. Обледенение воздушных судов. Под ред. В. Ф. Бончковского. М., Изд. ГВФ, 1938.
32. Палагин Э. Г. Определение положения границы раздела фаз в кристаллизующейся жидкости с учетом кинетики процесса. Тр. ЛГМИ, вып. 26, 1964.
33. Рост кристаллов. Докл. на II совещании по росту кристаллов. Ред. А. В. Шубников, Н. Н. Шефталь. М., Изд. АН СССР, 1959.
34. Рост кристаллов. Докл. на III совещании по росту кристаллов. Ред. А. В. Шубников, Н. Н. Шефталь. М., Изд. АН СССР, 1965.
35. Сулаквелидзе Г. К. Физика образования мощных кучевых облаков и воздействие на них. М., ГИМИЗ, 1965.
36. Физика облаков. Под ред. А. Х. Хргиана. Л., Гидрометеоиздат, 1961.
37. Форти А. Д. Непосредственное наблюдение дислокаций в кристаллах. М., Металлургиздат, 1956.
38. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М., Изд. АН СССР, 1945.
39. Фриндляндер Н. Н., З. Г. Филиппова, М. С. Модель. О зависимости температуры на фронте кристаллизации от степени переохлаждения расплава. Изв. сектора физ.-хим. анализа Ин-та общей и неорг. химии. Т. XXII. 1953.
40. Электрические свойства капиллярных систем. Под ред. П. А. Ребиндер. М., Изв. АН СССР, 1956.
41. Abel G. C. Report of the first (second, third) year's fluing of the development of flight testing techniques for finding and measuring natural icing conditions. Technical rep. aeron. res. council, current papers, No 221 (first year's), No 222 (second year's), No 223 (third year's). London, 1956.
42. Frank F., R. Mises. Die differential und intergral Gleichung der Mechanik und Physik. Braunschweig, 1935 (русск. перевод под ред. Л. О. Гуревича, Ф. Франк, Р. Мизес. Дифференциальные и интегральные уравнения математической физики. М.—Л., ИЛ, 1937).
43. Franklin B. Experiments and observations on electricity. London, 1751.
44. Fundamental formulas of physics. Ed. D. H. Manzel. N. Y., Prentice-Hall, 1955 (русск. перевод под ред. И. С. Шапиро. М., ИЛ, 1957).
45. Hilling W. B., D. Furnbull. Theory of crystal growth in undercooled pure liquids. J. chem. phys., vol. 24, No 4, 1956 (русск. перевод в книге «Элементарные процессы роста кристаллов». Серия проблемы физики. М., ИЛ, 1959).
46. Kost W. Über die Kristallizationsgeschwindigkeit und Phasengrenztemperature des Wassers. Zs. Elektrochem., Bd. 57, Nr 6, 1953.
47. Langmuir J. The production of rain by a chain reaction in cumulus clouds of temperatures above freezing. J. meteor., vol. 5, No 175 (1948) (русск. перевод в сб. «Физика образования осадков». Под ред. Б. В. Дерягина и А. Х. Хргиана. М., ИЛ, 1951).
48. Macklin W. C. The density and structure of ice formed by accretion. Quart. j. Roy. meteor. soc., vol. 88, No 375, 1962.
49. Mason B. J. The physics of clouds. Oxford, 1957 (русск. перевод Б. Д. Мейсон. Физика облаков. Л., Гидрометеоиздат, 1961).
50. Mason B. J., J. Maybank. The fragmentation and electrification of freezing water drops. Quart. J. Roy. meteor. soc., vol. 86, No 368, April, 1960.
51. Ribeiro I. C. On the thermo-dielectric effect. Anais de Academia Brasileira de Ciencias, t. XXII, No 3, 1950.

52. Simpson G., F. Scrase. The distribution of electricity in thunder clouds. I. Proc. Roy. soc., ser. A, vol. 161, No 905, 1937.
53. Stefan. Monatsschrifte für Mathem. und Phys., Bd. 1, Nr 1, 1890.
54. Volmer M. Kinetik d. Phasenbildung. Dresden—Leipzig, 1939.
55. Workman E. I., S. E. Reynolds. Electrical phenomena occuring during the freezing of dilute aqueous solutions and their possible relationship to thunderstorm electricity. Phys. rev., vol. 78, No 3, 1950.

К главе IV

1. Александров Э. Л., С. Л. Лебедев. Искусственное рассеяние кучевого облака при введении в него смачиваемых частиц. Сб. ст. «Исследование облаков, осадков и грозового электричества». М., Изд. АН СССР, 1962.
2. Алцыбеева А. И., В. П. Голубев, В. Г. Морачевский. К вопросу о равновесной упругости пара над растворами поверхностноактивных веществ. Сб. ст. «Проблемы физики атмосферы», вып. 2. Изд. ЛГУ, 1963.
3. Баранаев М. К. О влиянии поверхностных пленок нерастворимых веществ на скорость испарения воды. ЖФХ, т. 9, вып. 69, 1937.
4. Бах Н. А., А. И. Гельман. The electrokinetic potential at gas solution interfaces. Acta physicochimica, URSS, vol. IX, No 1, 1938.
5. Боровиков А. М. Некоторые результаты исследования структуры кристаллических облаков. Труды ЦАО, вып. 12, 1953.
6. Боровиков А. М., Е. Г. Зак. К вопросу об эволюции пространственной структуры и фазового строения фронтальных облаков. Труды ЦАО, вып. 15, 1956.
7. Брейдо Ц. Г. Исследование механизма адсорбции ионов каплями воды. Изв. АН СССР, серия геофиз., № 6, 1955.
8. Вульфсон Н. И. Некоторые результаты исследования конвективных движений в свободной атмосфере. Сб. ст. «Исследование облаков, осадков и грозового электричества». Изд. АН СССР, 1962.
9. Гайдан Э. Н., М. М. Коханович, В. Г. Морачевский, Н. С. Шаповалова. Изучение рассеяния и перестройки микрофизических характеристик туманов, моделированных в камерах. Сб. «Проблемы физики атмосферы», вып. 2. Изд. ЛГУ, 1963.
10. Гейлер Э. И., В. В. Любченко. О возможном варианте воздействия на цепной процесс в кучевых облаках. Вестник ЛГУ, № 3, 1964.
11. Дергач А. Л., Г. М. Забродский, В. Г. Морачевский. Опыт комплексного исследования облаков St—Sc и туманов в Арктике. Изв. АН СССР, серия геофиз., № 1, 1960.
12. Дерягин Б. В., С. С. Духин. Диффузионно-электрический потенциал падающей капли с адсорбционным слоем. ДАН СССР, т. 121, № 3, 1958.
13. Дерягин Б. В., С. С. Духин. Вторичный (диффузионный) двойной электрический слой. Коллоидный журнал, т. XX, № 6, 1958.
14. Духин С. С. Теория взаимодействия испаряющихся капель раствора на больших расстояниях. Коллоидный журнал, № 4—5, 1962.
15. Зайцев В. А. Водность и распределение капель по размерам в кучевых облаках. Труды ГГО, вып. 19 (81), 1950.
16. Зайцев В. А., А. А. Ледохович. Приборы и методика исследования облаков с самолета. Л., Гидрометеоиздат, 1960.
17. Зак Е. Г. Микроструктура фронтальных облаков. Метеорология и гидрология, № 6, 1949.
18. Измайлова Г. И. Влияние поверхностноактивных веществ на кинетику коагуляции в аэрозолях. Коллоидный журнал, № 4, 1962.
19. Кирюхин Б. В. Испарение капель воды и водных растворов соли. Труды НИИУ ГУГМС, вып. 7, 1945.
20. Кирюхин Б. В., В. Г. Морачевский, М. Н. Орлова. Исследование скоростей испарения капель водных растворов поверхностноактив-

ных веществ. Сб. ст. «Проблемы физики атмосферы», вып. 2. Изд. ЛГУ, 1963.
21. Кирюхин Б. В., А. Б. Курзнер. Определение критического размера капель воды и растворов поверхностноактивных веществ при их разбрызгивании. Сб. ст. «Проблемы физики атмосферы», вып. 2. Изд. ЛГУ, 1963.
22. Кирюхин Б. В., Г. К. Сулаквелидзе. О механизме образования града и ливней с учетом изменения скорости восходящих движений в облаках. Труды ВГИ, т. II (5). Изд. АН СССР, 1961.
23. Кожарин В. С. Роль турбулентного обмена в формировании пространственной и внутренней структуры облаков слоистых форм. Метеорология и гидрология, № 2, 1957.
24. Кожарин В. С. Баланс и динамика влаги в облаке при активном воздействии. Сб. ст. «Исследование облаков, осадков и грозового электричества». Изд. АН СССР, 1962.
25. Красногорская Н. В. Исследование процессов электризации облаков и осадков. Сб. ст. «Исследование облаков, осадков и грозового электричества». М., Изд. АН СССР, 1961.
26. Лапинская Е. М. Влияние поверхностноактивных веществ на электрокинетические явления. Автореферат канд. дисс., ЛГУ, 1950.
27. Левин Л. М. Исследования по физике грубодисперсных аэрозолей. Изд. АН СССР, 1961.
28. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1952.
29. Мазин М. П., А. Х. Хргиан. О распределении капель по размерам в облаках. Труды ЦАО, вып. 7, 1952.
30. Матвеев Л. Т. Курс общей метеорологии. Изд. ЛКВВИА им. Можайского, 1958.
31. Матвеев Л. Т. Некоторые вопросы теории образования и эволюции слоистообразной облачности. Труды ААНИИ, вып. 228, 1959.
32. Махоткин Л. Г., В. А. Соловьев. Атмосферно-электрические характеристики при туманах. Сб. ст. «Исследование облаков, осадков и грозовое электричество». Изд. АН СССР, 1962.
33. Мейсон Б. Д. Физика облаков. Под ред. В. Г. Морачевского и Е. С. Селезневой. Л., Гидрометиоиздат, 1961.
34. Морачевский В. Г., Б. М. Шиняев. Экспериментальное исследование величины коэффициента испарения водных растворов поверхностноактивных веществ. Сб. ст. «Проблемы физики атмосферы», вып. 2. Изд. ЛГУ, 1963.
35. Натансон Г. Л. Осаждение аэрозольных частиц на обтекаемом цилиндре под действием электростатического притяжения. ДАН СССР, т. 112, № 4, 1957.
36. Новодранов Ю. К. Электрокинетические явления на поверхности раздела фаз. Уч. зап. ЛГУ, серия хим., т. 131, вып. 9, 1949.
37. Селезнева Е. С. Условия образования кучевых облаков по наблюдениям летом 1946 г. Труды ГГО, вып. 7 (69), 1948.
38. Селезнева Е. С. Распределение температуры и влажности в дни с кучевой облачностью. Труды ГГО, вып. 13 (75), 1948.
39. Селезнева Е. С. Микроструктура облаков. Метеорология и гидрология, № 2, 1948.
40. Сергеева А. П. Об электрических зарядах облачных частиц. Изв. АН СССР, серия геофиз., № 7, 1959.
41. Сусарев М. П., А. В. Сторонкин. Исследование общей и парциальной упругостей пара тройной системы. Вестник ЛГУ, № 6, 1952.
42. Товбин М. В., Д. Ф. Даценко, Л. Ф. Кравцова. К вопросу о захвате частиц водного аэрозоля поверхностью растворов. Коллоидный журнал, т. XXIV, № 1, 1962.
43. Федосеев В. А., А. П. Гребенникова, О. М. Тодес. Измерение конденсационного и коагуляционного роста капель гигроскопических веществ в потоке аэрозоля. Коллоидный журнал, № 4, 1962.

44. Френкель Я. И. Теория явлений атмосферного электричества. М.—Л., Гостехиздат, 1949.
45. Фукс Н. А. Испарение и рост капель в газообразной среде. Изд. АН СССР, 1958.
46. Хргиан А. Х., Н. П. Мазин и др. Физика облаков. Л., Гидрометиздат, 1962.
47. Чуваев А. П., Г. Т. Крюкова. Некоторые результаты исследований мощных кучевых облаков. Труды ГГО, вып. 47 (109), 1954.
48. Шишкин Н. С. Облака, осадки и грозовое электричество. М.—Л., Гостехиздат, 1954.
49. Шишкин Н. С. Об условиях развития конвекции в атмосфере. Труды ГГО, вып. 47 (109), 1954.
50. Alty T., C. Mackay. The accomodation coefficient and the evaporation coefficient of water. Proc. Roy. soc., vol. 149, No 104, 1935.
51. Blanchard D. The behaviour of water drops at terminal velocity in air. Amer. geophys. union, 31 VI 1960.
52. Bradlay. The rate of evaporation of small water drops. J. colloid sci., vol. 10, No 6, 1955.
53. Elton G. A possible method of fog dispersal. Chemistry and industry, No 10, 1953.
54. Ludlam F. H. The composition of coagulation elements in cumulonimbus. Quart. j. Roy. Meteor. soc., vol. 76, No 327, 1950.
55. Schmauss A., A. Wigand. Die Atmosphäre als Kolloid, 1929 (русский перевод 1932. Изд. ЦУГМС).

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Введение 3

Глава I

Физические основы кинетической теории фазовых превращений

§ 1. Основные положения 5
§ 2. Равновесие фаз 10
§ 3. Кинетика превращения фаз 14
§ 4. Параметры воды, привлекаемые для расчета фазовых превращений 20

Глава II

Конденсация водяного пара

§ 1. Равновесная конденсация пара в аэрозолях 23
§ 2. Спонтанная конденсация пара в аэрозолях 31
§ 3. Конденсационные «факелы» в атмосфере 36
§ 4. Конденсационные следы за самолетами 43
§ 5. Воздействие на переохлажденные облака сверхзвуковой струей пересыщенного водяного пара 45

Глава III

Кристаллизация переохлажденной воды

§ 1. Рост кристалла в расплаве 51
§ 2. Решение задачи о затвердевании шара с учетом изменения температуры фронта кристаллизации в процессе затвердевания . . 55
§ 3. Расчет переохлаждения воды подо льдом и скорости роста льда в водоемах с учетом действительной температуры фронта кристаллизации [16] 60
§ 4. Кристаллизация переохлажденных водных аэрозолей . . . 65
§ 5. Управление структурой кристаллов, растущих в потоке переохлажденного аэрозоля. Обледенение самолетов 69
§ 6. Образование града в облаках, гололеда и изморози — в туманах . 86
§ 7. Электризация кристаллизующихся водных аэрозолей . . . 90

Глава IV

Устойчивость гомофазных аэрозолей и пути ее искусственного регулирования

§ 1. Общие сведения о гомофазных аэродисперсных системах . . 102
§ 2. Некоторые свойства капель водных растворов поверхностноактивных веществ 106
§ 3. Процессы, развивающиеся в относительно монодисперсной гомофазной системе при воздействии на нее поверхностноактивными веществами 123
Литература 136

БИБЛИОТЕКА
Ленинградского
Гидрометеорологического
Института

Качурин Лев Григорьевич, Морачевский Виталий Георгиевич
Кинетика фазовых переходов воды в атмосфере
Редактор *З. И. Царькова*
Обложка *Г. И. Гунькина*
Техн. редактор *Н. А. Елизарова* Корректор *В. К. Измайлович*

Сдано в набор 16 II 1965 г. М 29765. Подписано к печати 31 V 1965 г.
Уч.-изд. л. 9,13. Печ. л. 9. Бум. л. 4,5. Формат бум. 60×90¹/₁₆.
Тираж 2200 экз. Заказ 182. Цена 64 к.
Тематический план 1964 г., № 20

Типография ЛОЛГУ. Ленинград, В-164, Университетская наб., 7/9.