

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Г. КАЧУРИН

**ВЕРОЯТНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ЛЕДЯНЫХ ЗАРОДЫШЕЙ
В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 6 X 1953)

Вероятность образования объемных кристаллических зародышей в переохлажденной жидкости рассчитывается, как известно, по уравнению:

$$w = \exp \left[C - \frac{u}{kT} - \frac{4\pi\sigma}{3kT} \left(\frac{2\sigma\mu}{N\rho L \ln \frac{T_0}{T}} \right) \right], \quad (1)$$

где w — вероятность образования в 1 см^3 в секунду при температуре T ; T_0 — температура стабильного равновесия твердой и жидкой фаз; C — постоянная вещества; u — энергия активации молекул, характеризующая их подвижность в жидкости; k — постоянная Больцмана; σ — поверхностная энергия на границе фаз; μ — молекулярный вес; N — число Авогадро; L — энергия фазового перехода; ρ — плотность твердой фазы.

Для практического применения (1) необходимо знание C , u , σ . Эти величины могут быть сравнительно просто определены в тех случаях, когда удастся экспериментально получить либо величину $w(T)$ в достаточно широком диапазоне температур, либо величину и температуру максимума $w(T)$.

Однако для воды доступная измерению скорость кристаллизации соответствует чрезвычайно резкому возрастанию $w(T)$, вследствие чего опыты с водой удастся провести на сравнительно узком участке температуры.

В настоящей работе рассматривается метод определения постоянных уравнения (1) на основании сравнения (1) с большим числом опытов измерения температур замерзания капель при охлаждении*. Такой метод применим как для воды, так и для других жидкостей, обладающих большой скоростью линейной кристаллизации и хорошей теплопроводностью.

Опыты проводятся с каждой каплей в отдельности. Тем не менее, при обработке результатов опытов мы можем, очевидно, считать, что все капли охлаждаются одновременно, но с различными скоростями.

Будем характеризовать распределение капель до начала замерзания функцией Ω , показывающей какая часть капель определяется числом

$$\Omega = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{dT/dt},$$

где r — радиус капли, dT/dt — скорость охлаждения.

Как было показано в работе (2), замерзание капель воды происходит, как правило, в результате образования и дальнейшего роста ле-

* О методике подобных опытов см. (1,2). В работе (2) были использованы для определения констант лишь опыты с двумя скоростями охлаждения.

данного монокристалла, и вероятность замерзания капель воды практически совпадает с вероятностью образования гетерофазных ледяных зародышей.

Таким образом, скорость замерзания капель с данным значением Ω :

$$\frac{dW_{\Omega}}{dT} = [\eta(\Omega) - W_{\Omega}] \omega \frac{4}{3} \pi r^3, \quad (2)$$

где W_{Ω} — относительное число замерзших капель с данным значением Ω .

Разделив левую и правую части (2) на dT/dt , получим число капель, замерзающих при охлаждении на 1° :

$$\frac{dW_{\Omega}}{dT} = [\eta(\Omega) - W_{\Omega}] \omega \Omega. \quad (3)$$

Проинтегрировав (3) от T_0 до T , получим:

$$W_{\Omega} = \eta(\Omega) \left\{ 1 - \exp \left[- \int_{T_0}^T \omega \Omega dT \right] \right\}. \quad (4)$$

Просуммировав по всем Ω , получим относительное число замерзших капель для всех Ω :

$$W = \int_0^{-\infty} W_{\Omega} d\Omega = 1 - \int_0^{-\infty} \eta(\Omega) \exp \left[- \int_{T_0}^T \omega \Omega dT \right] d\Omega. \quad (5)$$

Продифференцировав (5) по температуре, получим относительное число капель, замерзающих при охлаждении на 1° :

$$\frac{dW}{dT} = - \omega \int_0^{-\infty} \eta(\Omega) \Omega \exp \left(- \int_{T_0}^T \omega \Omega dT \right) d\Omega. \quad (6)$$

Продифференцировав еще раз по температуре и приравняв результат нулю, мы получим уравнение, определяющее температуру максимума dW/dT . При дифференцировании можно считать $dT/dt = \text{const}$. Если в опытах dT/dt несколько меняется с температурой, то при вычислениях следует брать эту величину средней из значений, близких к температуре замерзания. Такая операция является вполне допустимой ввиду чрезвычайно сильной температурной зависимости остальных функций (W и ω). Изменением величины r в течение опыта можно пренебречь.

Будем снабжать экстремальные (по температуре) значения величин значками штрих. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{d^2 W}{dT^2} &= \left(\frac{d\omega}{dT} \right)' \int_0^{-\infty} \eta(\Omega) \Omega \exp \left(- \Omega \int_{T_0}^{T'} \omega dT \right) d\Omega - \\ &- \omega'^2 \int_0^{-\infty} \eta(\Omega) \Omega^2 \exp \left(- \Omega \int_{T_0}^{T'} \omega dT \right) d\Omega = 0. \end{aligned}$$

Обозначив

$$Z' = \int_{T_0}^{T'} \omega dT \quad (7)$$

и учитывая, что $\frac{d\omega}{dT} = \omega \frac{d \ln \omega}{dT}$, после простых преобразований получим:

$$0 = \int_0^{-\infty} \eta(\Omega) \Omega \exp(-\Omega Z') \left[\left(\frac{d \ln \omega}{dT} \right)' - \omega' \Omega \right] d\Omega. \quad (8)$$

Подставив (7) в (5) при $T = T'$, получим уравнение для определения z' :

$$1 - \int_{T_0}^{T'} \frac{dW}{dT} dT = \int_0^{\infty} \tau_1(\Omega) \exp(-\Omega z') d\Omega. \quad (9)$$

Подставив в (8) $w' = Z' \left[\int_{T_0}^{T'} \exp(\psi - \psi') dT \right]^{-1}$ и $\left(\frac{d \ln w}{dT} \right)' \cong \left(\frac{d\psi}{dT} \right)'$, где $\psi = -\frac{4\pi\sigma}{3kT} \left(\frac{2\sigma\mu}{N\rho L \ln \frac{T_0}{T}} \right)^2$, получим уравнение для расчета z . Далее с помощью (1) при $T = T'$ рассчитывается $C - \frac{u}{kT}$.

Изменение величины $\frac{u}{kT}$ в диапазоне резкого возрастания $w(T)$ мало. Поэтому $C - \frac{u}{kT}$ и σ могут быть определены с помощью (7), (8), (9) как в том случае, когда считается, что u характеризует температурную зависимость вязкости жидкости⁽³⁾, так и в том случае, когда считается, что величина u подлежит определению из опытов кристаллизации^(4,5). Выделить же величину $\frac{u}{kT}$ из $C - \frac{u}{kT}$ на основании опытов, проведенных в диапазоне незначительного изменения $\frac{u}{kT}$, практически невозможно.

В течение последних трех лет автором совместно с З. Н. Евстигнеевой, Ю. П. Тепловым, Т. И. Ломановой, М. И. Мелеховой и М. А. Сарановой было проведено большое число опытов измерения температур замерзания капель воды при охлаждении. Результаты 976 опытов с дистиллированной водой представлены на рис. 1 и 2.

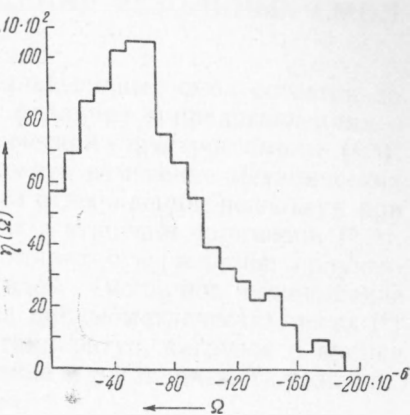


Рис. 1. Повторяемость различных значений Ω

На основании этих опытов были вычислены константы уравнения (1). Они оказались равными: $C - \frac{u}{kT} = 14,2$; $\sigma = 5,6$ эрг·см⁻². Если принять⁽³⁾ $u = 3050$ кал·моль⁻¹, то $C = 20,1$.

Уравнение (9) решалось графически, для чего при различных значениях Z' вычислялся интеграл в правой части и далее отыскивалась разность между левой и правой частями

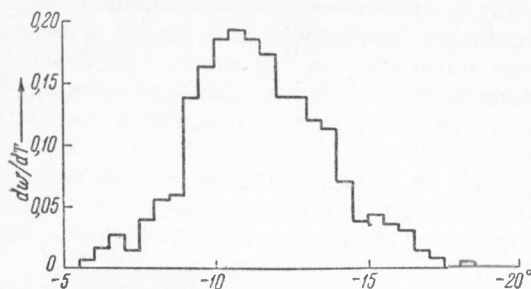


Рис. 2. Температуры замерзания капель

уравнения. Аналогично решалось уравнение (8).

Предварительные опыты с водопроводной водой и водой атмосферных осадков приводят к значениям C и σ , близким к полученным выше, что наводит на мысль о неактивности большинства распространенных в природе нерастворимых примесей воды в процессе ее объемной кристаллизации.

Отметим в заключение, что уравнения (5), (6) решаются элементарно во всех тех случаях, когда можно считать размеры переохлажден-

ных капель не меняющимися во времени, что соответствует обычно аэрозолю, решающая роль в преобразовании которого принадлежит замерзанию.

Ленинградский
гидрометеорологический институт

Поступило
8 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Ф. Боровик-Романова, Тр. Ленингр. ин-та эксп. метеоролог., в. 1 (1937).
² Л. Г. Качурин, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 2 (1951). ³ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, 1945. ⁴ В. И. Данилов, Вопросы металловедения физики металлов, 1949. ⁵ M. Volmer, Kinetik d. Phasenbildung, 1940.