

Лекция 2

Фазовые переходы в атмосфере

1. Агрегатные состояния вещества и переходы между ними

Почти все вещества в зависимости от температуры и давления могут находиться в трех агрегатных состояниях – *газообразном, жидком и твердом*. Вещество может переходить из одного агрегатного состояния в другое. Эти смены состояния называют *фазовыми переходами*.

Фазовый переход того или иного вещества из жидкого состояния в газообразное называют *парообразованием* или *испарением* (особым случаем парообразования является *кипение*, обратный переход называют *конденсацией в жидкое состояние* или проще – *конденсацией*. Фазовый переход вещества из твердого состояния в жидкое называют *плавлением*, обратный переход – *отвердеванием*. Если вещество превращается из жидкости в твердое тело, обладающее кристаллической атомной решеткой, т. е. являющееся *кристаллом*, то в этом случае процесс отвердевания называют также *кристаллизацией*. Фазовый переход вещества из твердого состояния сразу в газообразное называют *сублимацией* или *возгонкой* обратный переход называют *конденсацией в твердое состояние*. Схема фазовых переходов оксида водорода приведена на рис. 1а Для всех веществ подобная схема фазовых переходов показана на рис. 1б.

При нормальном атмосферном давлении (760 мм рт. ст., 101325 Па) вода переходит в твёрдое состояние при температуре в 0 °С и кипит (превращается в водяной пар) при температуре 100 °С. При снижении давления температура таяния (плавления) льда медленно растёт, а температура кипения воды – падает. При давлении в 611,73 Па (около 0,006 атм) температура кипения и плавления совпадает и становится равной 0,01 °С. Такие давление и температура называются *тройной точкой воды* (рис. 2).

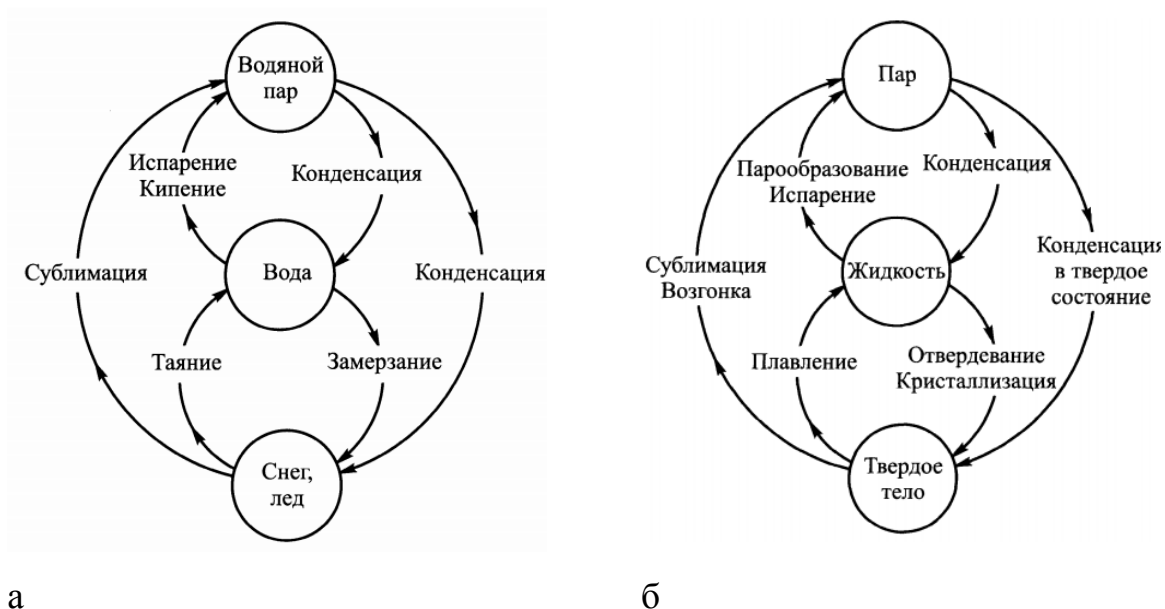


Рис. 1. Схема фазовых переходов веществ: а – воды, б – других веществ

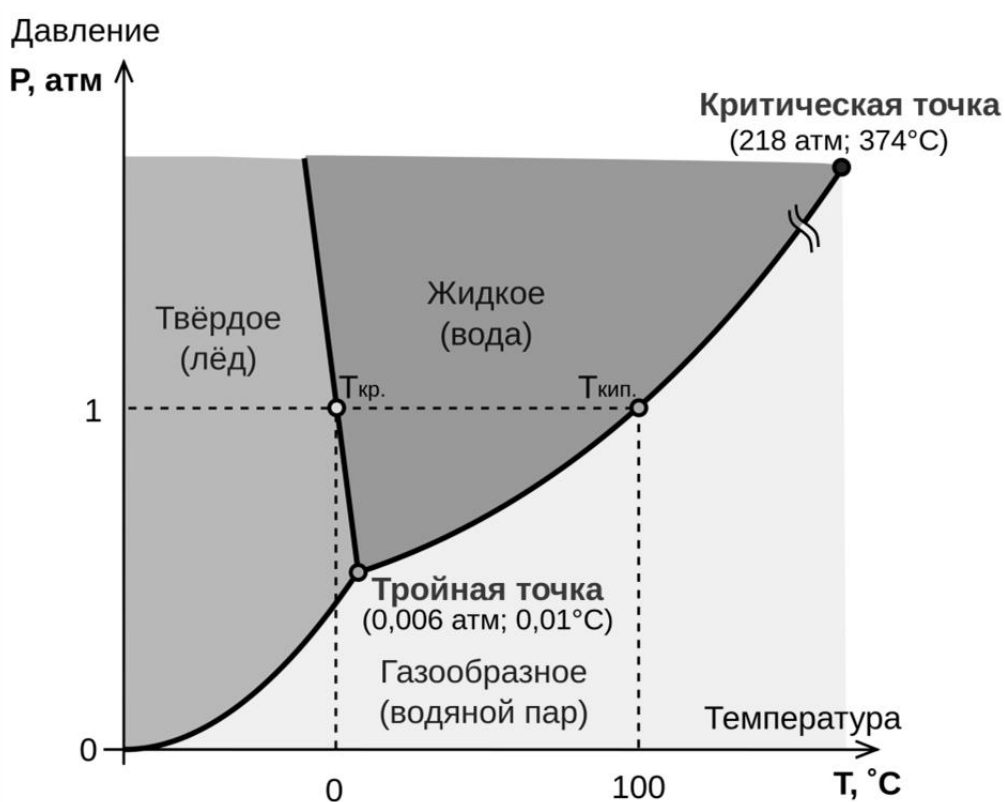


Рис. 2. Диаграмма фазовых состояний воды

При более низком давлении вода не может находиться в жидком состоянии, и лёд превращается непосредственно в пар. Температура возгонки (сублимации) льда падает со снижением давления.

С ростом давления температура кипения воды растёт.

При росте давления плотность насыщенного водяного пара в точке кипения тоже растёт, а жидкой воды – падает. При температуре 374 °С (647 К) и давлении 22,064 МПа (218 атм) вода проходит *критическую точку*. В этой точке плотность и другие свойства жидкой и газообразной воды совпадают. При более высоком давлении и/или температуре исчезает разница между жидкой водой и водяным паром. Такое агрегатное состояние называют «сверхкритическая жидкость».

Вода может находиться в *метастабильных состояниях* – *пересыщенный пар, перегретая жидкость, переохлаждённая жидкость*. Эти состояния могут существовать длительное время, однако они неустойчивы и при соприкосновении с более устойчивой фазой происходит переход.

Рассматриваемые фазовые переходы сопровождаются либо *поглощением*, либо *выделением* энергии. Предположим, что требуется превратить некоторую массу жидкости в пар той же температуры, что и у жидкости. Для этого надо затратить определенную энергию, зависящую не только от выбора жидкости, но и от ее температуры. Эта энергия пойдет на увеличение внутренней энергии вещества. *Энергию, требующуюся для превращения единичной массы жидкости в пар той же температуры, называют удельной теплотой парообразования данной жидкости*. Ее единица измерения – Дж/кг. Парообразование (испарение) *может происходить при любой температуре ниже критической*. Лишь в случае кипения требуется определенная для каждого вещества температура (*точка кипения*), которая зависит от внешнего давления.

При повышении температуры удельная теплота парообразования уменьшается и в конечном счете обращается в нуль, когда достигается критическая температура.

При конденсации единичной массы пара в жидкость той же температуры происходит высвобождение энергии, равной удельной теплоте парообразования.

Из сказанного можно сделать вывод: чтобы испарить некоторую массу жидкости, необходимо сообщить ей соответствующую энергию, а для конденсации пара надо, соответственно, позаботиться об отводе соответствующего количества энергии. На практике все это происходит без специального вмешательства извне. Необходимая для парообразования энергия заимствуется из окружающей среды. Ведь в процессе парообразования жидкость покидают в первую очередь молекулы с большей энергией, жидкость начинает охлаждаться, что стимулирует теплопередачу со стороны окружения. Если же эта теплопередача не успевает произойти достаточно быстро (что как раз и наблюдается в адиабатных процессах), то испарение будет сопровождаться понижением температуры вещества. Соответственно, при конденсации пара в жидкость высвободившаяся энергия приводит к повышению температуры.

Уменьшение внутренней энергии воды и понижение ее температуры при испарении, равно как и возрастание внутренней энергии и повышение температуры при конденсации водяных паров, играют весьма важную роль в атмосферных процессах. Испарение с поверхности морей и океанов в теплую погоду сопровождается заметным понижением температуры (говорят о поглощении большого количества теплоты). Конденсация пара в процессах образования облаков и выпадения осадков сопровождается повышением температуры (говорят о выделении большого количества теплоты).

Высвобождение энергии при конденсации и ее поглощение при парообразовании весьма просто объясняется с точки зрения молекулярно-кинетических представлений. Дадим еще одно объяснение, воспользовавшись *принципом Ле-Шателье*. Согласно этому принципу, *внешнее воздействие, выводящее систему из состояния термодинамического равновесия, стимулирует в ней процессы, стремящиеся ослабить результаты этого воздействия*. Допустим, результатом некоторого воздействия явилось усиление испарения жидкости. В соответствии с принципом Ле-Шателье

происходит поглощение теплоты; температура жидкости понижается, что, естественно, тормозит процесс усиления испарения.

При плавлении единичной массы твердого тела происходит поглощение энергии, называемой *удельной теплотой плавления*. При отвердевании единичной массы жидкости происходит такое же высвобождение энергии. Обратим внимание на то, что, в отличие от испарения и конденсации, плавление вещества, являющегося в твердом состоянии кристаллом, равно как и отвердевание такого вещества, оказавшегося в жидком состоянии, *происходит при строго определенной температуре, называемой температурой плавления* (она же *температура кристаллизации*). Эта температура различна для разных веществ и зависит от внешнего давления.

Для оксида водорода H_2O температура плавления равна $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ при нормальном внешнем давлении (оно равно 1 атм, т.е. 760 мм рт. ст.). Удельная теплота плавления составляет 0,33 МДж/кг. Отметим, что это заметно меньше, чем удельная теплота парообразования для температур до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Мы говорили о фазовых переходах между жидким и твердым состояниями для веществ, которые в твердом состоянии являются кристаллами. *Аморфные тела* постепенно переходят из одного состояния в другое и не имеют определенной температуры плавления. К таким телам относятся, например, стекла, смолы, пластмассы.

Переходы между разными агрегатными состояниями вещества относят к категории *фазовых переходов 1-го рода*. При таких переходах скачкообразно изменяется плотность вещества и происходит либо поглощение, либо выделение теплоты. Существенно, что при фазовых переходах 1-го рода новое состояние *не возникает сразу во всем рассматриваемом объеме вещества*. Сначала образуются зародыши, которые постепенно растут и распространяются на весь объем (мы уже встречались с этим, когда изучали роль аэрозольных частиц как ядер конденсации при образовании облаков и туманов). Водяной пар в отсутствие ядер конденсации и вода в отсутствие центров кристаллизации могут находиться в переохлажденном состоянии.

Можно, например, длительное время наблюдать воду при температурах 10...20 °С ниже нуля, если вода особенно чистая.

Существуют также фазовые переходы, при которых не происходит ни поглощения, ни выделения теплоты. Их называют *фазовыми переходами 2-го рода*. В таких переходах превращение охватывает сразу весь объем тела (переходы происходят между состояниями твердого тела). Это может быть, например, изменение симметрии кристаллической решетки твердого тела, превращение парамагнетика в ферромагнетик, переход металлов и сплавов в сверхпроводящее состояние.

1. 2. Первопричина фазовых переходов в атмосфере

Важную роль играют в атмосферных процессах фазовые переходы *водяной пар – вода* (испарение воды и конденсация пара) и *водяной пар – лед* (сублимация льда и конденсация пара в твердое состояние). Первопричиной этих фазовых переходов являются *нарушения равновесия* в системах пар-вода и пар-лед.

Насыщенный водяной пар. В природных условиях можем встретить систему водяной пар–вода, наблюдая, например, поверхность воды пруда или глядя на туман или облако. Обе системы схематично представлены на рис. 2. Здесь условно выделен некоторый объем; внутри него одна часть оксида водорода находится в жидком состоянии, т. е. в виде воды (она заштрихована), а другая пребывает в газообразном состоянии, т.е. в виде водяного пара (она не заштрихована). В случае *а* на рис. 2 имеем дело с водяным паром в воздухе над плоской поверхностью воды; случай *б* – капли воды, взвешенные в воздухе, содержащем некоторое количество водяного пара. Конечно, кроме пара, в воздухе есть азот, кислород и ряд других газов, но в данной ситуации их можно не принимать во внимание. Их следовало бы учитывать (точнее говоря, следовало бы учитывать атмосферное давление), если бы в переходе вода–пар участвовал процесс кипения воды.

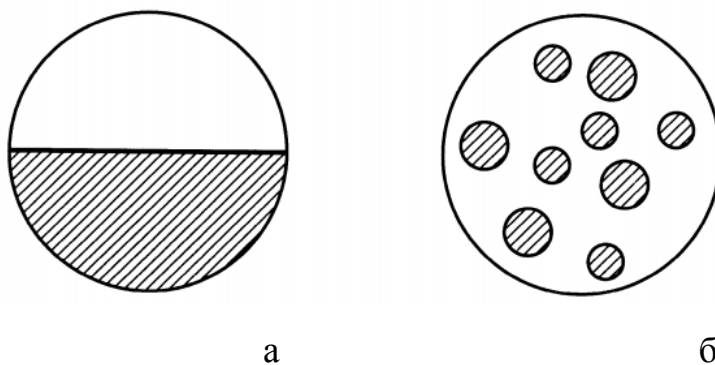


Рис. 2. Система водяной пар-вода: а – поверхность пруда; б – облако (штриховкой показан оксид водорода в жидком состоянии, незаштрихованная область – оксид водорода в виде пара)

Итак, отправимся мысленно на берег пруда. В отсутствие ветра водная гладь кажется совершенно спокойной. Но в действительности перед нами совершается великое множество микрособытий, недоступных нашему взору. Наиболее быстрые молекулы H_2O , преодолев притяжение со стороны других молекул, вылетают из водной массы и образуют пар над поверхностью воды. Это и есть *испарение воды*. Молекулы водяного пара сталкиваются с молекулами воздуха, и часть молекул H_2O возвращается обратно в жидкость. Это *конденсация пара*. При данной температуре устанавливается своеобразное *равновесие* в системе пар-вода, когда число молекул H_2O , покидающих за единицу времени жидкость, равно в среднем числу молекул H_2O , возвращающихся за то же время обратно. Такое равновесие называют *динамическим*. При наличии равновесия процессы испарения и конденсации оказываются взаимно скомпенсированными. Водяной пар, находящийся в этом случае над поверхностью воды, называют *насыщенным паром*. Можно сказать, что насыщенный пар – это пар, который находится в равновесии с водой, над которой он образовался. При данной температуре насыщенный пар имеет определенное парциальное давление, иначе говоря, определенную упругость. Ее называют *упругостью насыщенного пара* или, проще,

упругостью насыщения. Упругость насыщения есть парциальное давление насыщенного пара.

Если по какой-то причине упругость пара станет меньше упругости насыщения (например, если вдоль поверхности воды подует сухой ветер), то *равновесие в системе пар-вода нарушится*. Процесс испарения начнет преобладать над процессом конденсации. В результате упругость пара начнет расти. Это будет продолжаться, пока снова не установится динамическое равновесие между испарением и конденсацией; иначе говоря, пока пар снова не станет насыщенным.

Если упругость пара станет больше упругости насыщения (например, если над водой подует влажный ветер), то начнет преобладать процесс конденсации над процессом испарения. Упругость пара начнет уменьшаться, пока не установится динамическое равновесие и пар не станет насыщенным.

Водяной пар, упругость которого *меньше* упругости насыщения при данной температуре, называют *ненасыщенным* или *перегретым*. Пар, упругость которого больше упругости насыщения при данной температуре, называют *пересыщенным*.

Воздух, содержащий ненасыщенный (перегретый) пар, характеризуют физической величиной, называемой *относительной влажностью воздуха*.

Зависимость упругости насыщения от температуры. Точка росы. Упругость насыщения монотонно возрастает с увеличением температуры. Причем возрастает не линейно, как того требует закон Шарля, а существенно быстрее, поскольку у насыщенного пара с ростом температуры возрастает не только кинетическая энергия молекул, но и их концентрация (за счет испарения).

Отметим, что упругость насыщения над поверхностью льда немного ниже, чем при той же температуре над поверхностью воды. Это объясняется тем, что силы сцепления между молекулами H_2O во льду больше, чем в воде. Чистая вода может находиться в переохлажденном состоянии при отрицательных температурах даже до $(-30)^\circ\text{C}$.

Две принципиальные возможности нарушения равновесия в системе пар-вода. Фазовые переходы – испарение и конденсация, происходят при нарушении равновесия в системе пар-вода, т. е. когда водяной пар отклоняется от состояния насыщения в соответствующую сторону. Испарение происходит, когда пар становится ненасыщенным (перегретым), а конденсация – когда он становится пересыщенным.

В равновесной системе пар-вода упругость пара равна упругости насыщения при данной температуре. Легко сообразить, что существуют две принципиальные возможности нарушения равновесия в этой системе.

Первая предполагает *изменение упругости пара при неизменной упругости насыщения, т. е. при неизменной температуре*. Если при этом упругость пара стала *ниже* упругости насыщения, возникает *нескомпенсированное испарение*, а если упругость пара стала выше упругости насыщения, наступает *нескомпенсированная конденсация*.

Вторая принципиальная возможность предполагает *изменение температуры системы и, следовательно, упругости насыщения при неизменной упругости пара*. Если при этом температура повысилась (а значит, упругость насыщения стала больше упругости пара), возникает *нескомпенсированное испарение*, а если температура понизилась (упругость насыщения стала меньше упругости пара) – *нескомпенсированная конденсация*.

Разумеется, возможен и смешанный вариант – когда *и упругость пара, и упругость насыщения изменяются*. Если они изменяются одинаковым образом, равновесие системы пар–вода сохраняется. Оно нарушается, когда упругость пара и упругость насыщения изменяются *различным образом* (особенно если одна растет, а другая уменьшается). Испарение можно резко усилить, если одновременно понижать упругость пара (например, с помощью сухого ветра над водной поверхностью) и увеличивать упругость насыщения, повышая температуру. Конденсацию можно особенно усилить, если

одновременно повышать упругость пара (например, с помощью влажного ветра над водой) и уменьшать упругость насыщения, понижая температуру.

Такие же соображения можно привести, рассматривая возможности нарушения равновесия в системе пар–лед.

Зависимость упругости насыщения от кривизны водной поверхности и концентрации солей в воде. До сих пор мы предполагали, что водяной пар находится над плоской поверхностью воды (или льда) (рис. 2а). Что изменится, если водяной пар будет контактировать с *выпуклой* водной поверхностью, например, когда вода находится внутри шарообразных капель, взвешенных в воздухе, содержащем водяной пар (рис. 2б)?

В случае *выпуклой* поверхности жидкости испарение происходит интенсивнее, чем в случае плоской, поскольку выпуклость поверхности облегчает молекулам вылет из жидкости. Это означает, что при одной и той же температуре *упругость насыщения над выпуклой поверхностью воды больше, нежели над плоской поверхностью*. Она будет тем больше, чем меньше радиус кривизны поверхности, например, чем меньше радиус r водяных капель.

Известно, что капли очень малого радиуса легко испаряются. Если маленькие капли находятся в воздухе вблизи больших капель, то происходит их испарение, сопровождающееся конденсацией образовавшегося пара на больших каплях. Получается, что *большие капли как бы поглощают маленькие*.

Если бы рассматривалась не выпуклая, а *вогнутая* водная поверхность, то упругость насыщения была бы *меньше* по сравнению со случаем плоской поверхности (поскольку вогнутость поверхности затрудняет вылет молекул из жидкости). Недаром при сырой погоде прежде всего отсыревают пористые материалы, смачиваемые водой.

Упругость насыщения в случае, когда в воде растворены соли, меньше упругости насыщения над пресной водой. Измерения показывают, что над морской водой насыщение водяного пара достигается при упругости пара,

которая примерно на 2 % ниже, чем над пресной водой. Заметим, что капли в облаках действительно содержат соли, так как они образуются, в частности, на солевых ядрах конденсации.

1.3. Значение фазовых переходов воды в атмосфере

Фазовые переходы воды сопровождаются выделением или поглощением тепла, поэтому они играют огромную роль в энергетике и термодинамике атмосферы.

Фазовые переходы воды в атмосфере формируют ее водный режим, который определяется и регулируется двумя процессами: 1) испарением воды с поверхности океанов и суши и 2) конденсацией пара в воздухе.

Первый из этих процессов обеспечивает непрерывное поступление водяного пара в атмосферу; второй – возникновение облаков и выпадение воды на земную поверхность в виде осадков.

Превращение воды в атмосфере связано с двумя принципиально различными типами процессов:

1. Крупномасштабные движения воздушных масс и конвективный подъем воздуха. Процессы этого типа определяют охлаждение влажного воздуха до температуры точки росы (т.е. до температуры насыщения пара).

Крупномасштабные процессы создают необходимые термодинамические условия конденсации пара.

- 2) Крупномасштабные процессы возникновения зародышевых капель на ядрах конденсации, рост капель за счет диффузии пара или их слияния.

Описание этой группы процессов обычно объединяют термином «микроструктура облаков и осадков».

Основные соотношения теории фазовых переходов воды:

1. В каждой системе, состоящей из нескольких фаз, происходит переход молекул вещества из одной фазы в другую. Часто при этом наступает

некоторое установившееся состояние без внешних проявлений фазовых превращений – равновесие фаз.

2. Такое равновесие носит подвижный характер: обмен молекулами между фазами существует, но преимущественного перехода вещества из одной фазы в другую нет.

3. Система может находиться в фазовом равновесии сколь угодно долго без всяких видимых изменений ее свойств до тех пор, пока внешние условия среды постоянны.

4. Характер и интенсивность фазовых переходов зависят от термодинамических параметров внешней среды и от количественных характеристик самих агрегатных состояний.