

王明康  
编著

# 云和降水物理学

科学出版社

# 云和降水物理学

王明康编著

科学出版社

1991

## 内 容 简 介

本书系统地论述云和降水物理学的基础知识和重要的研究成果,包括大气中云滴和冰晶形成的相变热力学,各种降水粒子增长的微物理过程,人工影响天气的基本原理及其数学模拟方法。

本书可作为高等院校大气物理专业和气象专业的教材和教学参考书,也可供广大从事气象业务、科研和教学人员参考。

## 云和降水物理学

王明康 编著

责任编辑 赵徐懿

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码 100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1991年6月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1991年6月第一次印刷 印张: 22 3/4

印数: 0001—6200 字数: 523 000

ISBN 7-03-001423-5/P·263

定价: 22.50 元



## 前 言

云和降水物理学是大气科学的重要分支之一,它以自然界中云与降水的生成、发展与消散过程为其研究对象。云和降水物理学包括以下两部分:以流体力学和热力学为基础的云动力学,研究整个云体演变的热力与动力过程;以热力学和物理化学为基础的云微物理学,研究单个云粒与降水粒子生成的各种物理过程。在本书的这两个组成部分之间存在着紧密的联系。云粒与降水粒子的生成过程势必受到云的宏观特征条件的支配,反之,它也可以影响云体的演变过程。

云和降水物理学还与以下的大气科学分支存在着密切的联系,例如,研究云的电结构以及云粒和降水粒子带电过程的大气电学,研究电磁波与云粒和降水粒子相互作用的大气光学与雷达气象学,研究地球大气辐射传输过程的大气辐射学,以及研究大气化学组成及其循环过程的大气化学等。但以上各种分支的讨论已超出本书的范围。

自从1946年美国的人工影响天气的试验研究获得成功以来,人工降水、人工消雹以及人工消雾等各种试验工作在很多国家蓬勃地开展起来,我国也不例外。云和降水物理学无疑是这些试验研究的理论基础。由于人工影响天气的试验研究具有重大的、潜在的经济价值,因而,这些试验工作的广泛的开展势必有力地推动云和降水物理学的发展。

本书的主要任务是描述云和降水物理学的基本理论和主要的研究成果。在编写过程中注意到:1. 微物理学和动力学相结合,2. 基本概念和近期研究成果的介绍相结合,3. 同时兼顾本科生和研究生的学习基础。限于篇幅,大量的实验和外场工作未予以详尽描述,只能对很少数的专题在书内评述。作者的部分研究工作也反映在书内。书中收集了部分的文献,其目的在于帮助读者进一步钻研原文。

同类型的著作在国内外已有几本问世。但环顾各种著作,或内容陈旧,或失于过分的简单,或取材太专门。作者认为仍然有必要编写一本系统阐述基本理论和深入介绍近期研究成果的云和降水物理学。作者结合教学和科研工作,在浩瀚的材料中选择其精华,数易其稿,才形成本书的体系。书中错误与不当之处有待于读者指正。

# 目 录

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 前言                                   | v  |
| 第一章 云滴的形成                            | 1  |
| 1.1 纯洁大气中云滴的形成                       | 1  |
| 1.1.1 相平衡的条件                         | 1  |
| 1.1.2 球面上的相平衡                        | 6  |
| 1.1.3 成核过程                           | 9  |
| 1.2 大气气溶胶                            | 16 |
| 1.2.1 大气气溶胶生成的机制                     | 16 |
| 1.2.2 Brown 凝并                       | 20 |
| 1.2.3 气溶胶粒子的大小分布                     | 23 |
| 1.3 实际大气中云滴的形成                       | 23 |
| 1.3.1 离子上的成核                         | 23 |
| 1.3.2 不可溶粒子上的成核                      | 24 |
| 1.3.3 可溶粒子上云滴的形成                     | 27 |
| 1.3.4 混合粒子上云滴的形成                     | 32 |
| 1.4 云凝结核(CON)                        | 33 |
| 第二章 云滴的扩散增长                          | 37 |
| 2.1 单个云滴的扩散增长                        | 37 |
| 2.1.1 Maxwell 公式                     | 37 |
| 2.1.2 凝结潜热的影响                        | 39 |
| 2.1.3 云滴表面上的水汽密度和温度的跃变               | 41 |
| 2.1.4 运动中云滴的扩散增长率                    | 46 |
| 2.2 积云内云滴浓度的计算                       | 48 |
| 2.3 云滴群的凝结增长                         | 52 |
| 2.3.1 绝热模式                           | 52 |
| 2.3.2 夹卷模式                           | 53 |
| 2.4 凝结核的化学成分对云滴谱的影响                  | 55 |
| 2.5 云顶和非均匀混合对云滴谱的影响                  | 61 |
| 2.6 随机凝结理论                           | 68 |
| 第三章 碰并增长                             | 76 |
| 3.1 云滴和雨滴的下降速度                       | 76 |
| 3.1.1 云滴和球状雨滴的下降速度                   | 76 |
| 3.1.2 雨滴的变形                          | 78 |
| 3.2 重力碰并效率                           | 80 |
| 3.2.1 大滴与极小滴( $a_L \gg a_S$ )之间的碰撞效率 | 81 |
| 3.2.2 相近大、小滴之间的碰撞效率                  | 82 |

|       |                       |     |
|-------|-----------------------|-----|
| 3.2.3 | 滑流理论的应用 .....         | 84  |
| 3.2.4 | 碰撞效率计算值的拟合 .....      | 85  |
| 3.3   | 电场和电荷对碰撞效率的影响 .....   | 86  |
| 3.3.1 | 云内的电荷分离 .....         | 86  |
| 3.3.2 | 电场和电荷影响的数值试验 .....    | 87  |
| 3.4   | 湍流对重力碰撞效率的影响 .....    | 91  |
| 3.5   | 合并效率 .....            | 93  |
| 3.5.1 | 碰撞后的反跳 .....          | 93  |
| 3.5.2 | 碰撞后的破碎 .....          | 95  |
| 3.6   | 重力碰并增长 .....          | 98  |
| 3.6.1 | 碰并增长的连续模式 .....       | 98  |
| 3.6.2 | 碰并增长的随机模式 .....       | 101 |
| 3.7   | 凝结和破碎对重力碰并增长的影响 ..... | 106 |
| 3.7.1 | 雨滴增长的凝结和碰并作用 .....    | 106 |
| 3.7.2 | 雨滴的破碎对雨滴谱的影响 .....    | 111 |
| 第四章   | 暖云模式及其应用 .....        | 114 |
| 4.1   | 积云动力学方程组 .....        | 114 |
| 4.2   | 巨核在暖雨中的作用 .....       | 120 |
| 4.3   | 参数化微物理模式 .....        | 126 |
| 4.4   | 轴对称和面对称模式 .....       | 129 |
| 4.5   | 风速切变对积云发展的影响 .....    | 133 |
| 4.6   | 山地积云的暖雨 .....         | 145 |
| 4.7   | 暖雨的三维模式 .....         | 150 |
| 第五章   | 大气中的冰相 .....          | 154 |
| 5.1   | 大气中冰粒的形成 .....        | 154 |
| 5.1.1 | 纯洁大气中冰粒的形成 .....      | 154 |
| 5.1.2 | 实际大气中冰粒的形成 .....      | 156 |
| 5.2   | 大气冰核 .....            | 160 |
| 5.2.1 | 冰核的浓度、大小及其源地 .....    | 160 |
| 5.2.2 | 冰核的作用方式 .....         | 162 |
| 5.2.3 | 大气冰核的测量 .....         | 165 |
| 5.3   | 冰晶的扩散增长 .....         | 168 |
| 5.3.1 | 冰晶的形状 .....           | 168 |
| 5.3.2 | 冰晶的扩散增长率 .....        | 170 |
| 5.4   | 冰晶与过冷却水滴的碰并 .....     | 178 |
| 5.4.1 | 冰晶的末速度 .....          | 178 |
| 5.4.2 | 冰晶与过冷却水滴的碰撞效率 .....   | 180 |
| 5.5   | 淞结破碎与次级冰晶 .....       | 183 |
| 5.6   | 冰粒的淞结增长 .....         | 189 |
| 5.7   | 雪片的形成 .....           | 197 |

|                             |            |
|-----------------------------|------------|
| <b>第六章 过冷却积云的数值模式 .....</b> | <b>203</b> |
| 6.1 一维定常模式.....             | 203        |
| 6.2 一维非定常模式.....            | 209        |
| 6.3 二维非定常模式.....            | 222        |
| <b>第七章 冰雹的生长及其模式 .....</b>  | <b>231</b> |
| 7.1 强风暴系统.....              | 231        |
| 7.1.1 雷达气象学的基本概念 .....      | 231        |
| 7.1.2 强风暴的分类及其特征 .....      | 236        |
| 7.2 雹胚和雹谱.....              | 237        |
| 7.3 冰雹的湿增长与融化.....          | 241        |
| 7.4 二维非定常模式.....            | 245        |
| 7.5 弗来敏地区风暴的数值模拟.....       | 250        |
| 7.6 雹云模式中雪场的参数化.....        | 254        |
| 7.7 三维积云模式中的冰雹增长.....       | 264        |
| <b>第八章 人工影响天气 .....</b>     | <b>269</b> |
| 8.1 人工冰核.....               | 269        |
| 8.2 地形云人工降水.....            | 271        |
| 8.3 积云人工降水.....             | 275        |
| 8.3.1 吸湿核播云 .....           | 275        |
| 8.3.2 人工冰核播云 .....          | 282        |
| 8.3.3 动力播云 .....            | 293        |
| 8.4 人工防雹.....               | 307        |
| 8.5 人工消雾.....               | 322        |
| 8.5.1 过冷却雾的人工消除 .....       | 323        |
| 8.5.2 暖雾的人工消除 .....         | 328        |
| <b>参考文献 .....</b>           | <b>340</b> |

# 第一章 云滴的形成

为了揭示云滴形成过程的实质,本章首先讨论纯洁大气中云滴的形成,暂不考虑大气离子和气溶胶粒子的影响,其次讨论大气气溶胶的生长过程及其主要的物理性质。在此基础上,再讨论在离子、不可溶和可溶粒子上的凝结。

## 1.1 纯洁大气中云滴的形成

云滴的形成过程实际上是一种非平衡过程,但考虑到相变理论是在平衡态理论的基础上发展起来,看来还是应该从了解相平衡的基本概念入手,然后再阐明相变动力学问题。

### 1.1.1 相平衡的条件

如果一个系统可以分割成彼此各不相同的几个子系统,其中每个子系统具有相同的成分、结构及其性质,则其中每个均匀的子系统称为相。在不同相之间可以存在各种不同形状和厚度的界面。

一个系统往往由几种不同的元素或化合物所组成。每一种元素或化合物是某一种类型的分子,称为一种组分。所谓系统的成分,是指各组分之间的相对数量。应该指出:并非每个组分都可以独立地变化。例如,氧、一氧化碳和二氧化碳三种气体的混合物中,系统的组分数无疑是3。但一氧化碳可以和氧结合成二氧化碳。在平衡态场合,这三种气体的相对数量决定于质量作用定律。因而三个组分中只有其中任意两个可以独立地变化。凡可以独立地变化又可以决定一个相的组分的组分称为组元。

如果所考虑的系统只包含一种组元,则称为单元系。在不同的外部条件(温度、压力)下,单元系中可出现不同的相,称为单元复相系。例如,在不同的温度和压力条件下,纯水系统可以呈现为固相(冰)、液相(水)和气相(水汽),在高压下,冰还可以表现为六种不同的相。因而纯水系统是一种单元复相系。

如果系统中包含二种以上的组元,则称为多元系,例如:二元系,三元系,……。显然,湿空气是一种二元系,其组元为干空气和水。

设想在单相系统中共包含 $k$ 个组元,各组元的摩尔数为 $n_1, n_2, \dots, n_k$ 。显然,单相系是一种均匀系统。描写均匀系的变量和函数可以分成两大类。一类变量与其总质量成比例,称为广延量,例如:摩尔数、热容量、体积、熵、焓和 Gibbs 自由能等。另一类变量决定于物质的内在性质,与总质量无关,称为强度量,例如:密度、温度和压强等。显然,一个广延量除以总质量或总摩尔数后便成为强度量。



设想单相系的质量增加  $\lambda$  倍而系统的内在性质保持不变, 则各组元的摩尔数相应地增加  $\lambda$  倍, 即  $n'_i = \lambda n_i$ 。同样, 体积  $V$  和内能  $U$  也相应地变成:  $V' = \lambda V$ ,  $U' = \lambda U$ 。但强度量温度  $T$  和压强  $P$  则保持不变。变化前的  $V$  和  $U$  分别是  $T, P, n_i$  的函数, 变化后的  $V'$  和  $U'$  分别是  $T, P$ , 和  $n'_i$  的函数。作为广延量的体积和内能应满足以下关系:

$$V'(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (1.1)$$

$$U'(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda U(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (1.2)$$

方程(1.1)和(1.2)是广延量  $V$  和  $U$  的数学表现形式。在数学上凡是一个函数  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  满足以下的关系:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda^m f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1.3)$$

则  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  称为自变量  $x_1, x_2, \dots, x_n$  的  $m$  阶齐次函数。因而, 从数学的角度来看, 方程(1.1)和(1.2)表示广延函数  $V$  和  $U$  应是广延变量  $n_1, n_2, \dots, n_k$  的齐次函数。

数学上已证明: 如果函数  $f$  为  $m$  阶齐次函数, 而且对  $x_1, x_2, \dots, x_n$  的偏导数为连续函数, 则存在下列的偏微分方程:

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = m f \quad (1.4)$$

方程(1.4)称为齐次函数的 Euler 定理。

对广延量体积  $V$  和内能  $U$  分别应用 Euler 定理, 可得:

$$V = \sum_{i=1}^k n_i \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \sum_{i=1}^k n_i v_i \quad (1.5)$$

$$U = \sum_{i=1}^k n_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \sum_{i=1}^k n_i u_i \quad (1.6)$$

式中  $v_i$  和  $u_i$  分别为:

$$v_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (1.7)$$

$$u_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (1.8)$$

称为组元  $i$  的偏摩尔体积和偏摩尔内能。

同样, 对于其它的广延量: 焓  $H$ 、Helmholtz 自由能  $F$  和 Gibbs 自由能  $G$  也有类似的关系式:

$$H = \sum_{i=1}^k n_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \sum_{i=1}^k n_i h_i \quad (1.9)$$

$$F = \sum_{i=1}^k n_i \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \sum_{i=1}^k n_i f_i \quad (1.10)$$

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \sum_{i=1}^k n_i g_i \quad (1.11)$$

组元  $i$  的偏摩尔焓  $h_i$ , 偏摩尔 Helmholtz 自由能以及偏摩尔 Gibbs 自由能  $g_i$  分别为:

$$h_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (1.12)$$

$$f_i = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (1.13)$$

$$g_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (1.14)$$

在单相系中组元  $i$  的偏摩尔 Gibbs 自由能称为该组元的化学势, 记作  $\mu_i$ ,

$$\mu_i = g_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, n_k} \quad (1.15)$$

由上式可知, 组元  $i$  的化学势  $\mu_i$  是指在等温和等压条件下, 在无限大的系统中加入 1 mol 的  $i$  组元后系统内 Gibbs 自由能的增加。由于系统是如此之大, 加入 1 mol 的  $i$  组元后, 系统的成分可看成未起变化。以后将看到, 化学势的概念广泛地应用在相平衡以及相变动力学的讨论中。将(1.15)式代入(1.11)式, 可得:

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i \quad (1.16)$$

上式表示, 一个由  $k$  组元构成的相的 Gibbs 自由能应是各组元化学势与其相应的摩尔数的乘积的总和。

我们再引入平均化学势  $\mu$  的概念。一个相的 Gibbs 自由能除以总摩尔数便可求得该相的平均化学势  $\mu$ 。考虑到  $n = \sum_{i=1}^k n_i$  以及摩尔分数  $x_i = n_i / \sum n_i$ , 可得:

$$\mu = \frac{G}{n} = \frac{\sum n_i \mu_i}{n} = \sum x_i \mu_i \quad (1.17)$$

以上在单相系中得到的结论无疑地可以推广到复相系。对于复相系中任何一个相, 以  $\alpha$  相为例, 组元  $i$  的化学势  $\mu_i^\alpha$ , 相的平均化学势  $\mu^\alpha$  以及相的 Gibbs 自由能  $G^\alpha$  分别可写成:

$$\mu_i^\alpha = \left( \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T, P, n_j^\alpha, n_k^\alpha} \quad (1.18)$$

$$\mu^\alpha = \sum_{i=1}^k x_i^\alpha \mu_i^\alpha \quad (1.19)$$

$$G^\alpha = \sum_{i=1}^k n_i^\alpha \mu_i^\alpha \quad (1.20)$$

显然, 非均匀系统中任一个相可以看成是一个均匀系统。我们考虑一个共包含  $k$  组元的均匀系统, 其内能  $U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$  的变化可写成:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (1.21)$$

式中

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V} \quad (1.22)$$

(1.22)式表示在系统的熵  $S$  和体积  $V$  保持不变的条件下组元  $i$  的偏摩尔内能, 也就是组元  $i$  的化学势。(1.22)式是均匀系统的一个基本方程。

另一方面, 根据 Euler 定理, 均匀系统的内能还可写成:

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (1.23)$$

上式微分后与(1.21)式相比较, 得到下列的 Gibbs-Duhem 方程:

$$\sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = -SdT + VdP \quad (1.24)$$

或写成:

$$\sum_{i=1}^k x_i d\mu_i = -sdT + vdP \quad (1.25)$$

式中  $x_i$  为组元  $i$  的摩尔分数,  $s$  和  $v$  分别是 1 mol 的熵和体积。以后将看到, 方程(1.24)和(1.25)常用于相平衡的讨论。

在某些热力学过程中选用其它的热力学函数, 即焓  $H=U+PV$ , Helmholtz 自由能  $F=U-TS$ , Gibbs 自由能  $G=U+PV-TS$ , 更为适宜。同样可求得下列重要方程:

$$dH=TdS+VdP+\sum_{i=1}^k\mu_i dn_i \quad (1.26)$$

$$dF=-SdT-PdV+\sum_{i=1}^k\mu_i dn_i \quad (1.27)$$

$$dG=-SdT+VdP+\sum_{i=1}^k\mu_i dn_i \quad (1.28)$$

可以看出, 组元  $i$  的化学势不但是组元  $i$  的偏摩尔 Gibbs 自由能, 偏摩尔内能, 也还是偏摩尔焓和偏摩尔 Helmholtz 自由能, 因而有以下的关系:

$$\mu_i=\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V}=\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P}=\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} \quad (1.29)$$

根据热力学第二定律, 一个孤立系统总是沿着熵不断增大的方向演变, 最后, 系统必然进入熵为极大的状态。既然熵已达到极大值, 自发的不可逆过程必须停止。设想此系统在此状态中经历一个假想的、微小而有限的虚变化。热力学中一切的过程不外乎以下三类: (1) 自发过程, (2) 可逆过程和 (3) 不可逆过程。已经指出自发过程不能再出现, 因而平衡状态的虚变化只能限于可逆和不可逆两种过程, 其数学表达式可写成:

$$\delta S \leq 0 \quad (1.30)$$

由上式可知, 在热量保持常数的条件下, 热力学平衡的指标是: 熵的虚变化等于或小于零。

在熵或温度保持常数的条件下同样可求得热力学平衡的指标, 归纳在表 1.1 中。

表 1.1 热力学平衡的指标

| 限制条件 | $dQ=0$            | $dS=0$                                  | $dT=0$                                  |
|------|-------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|      |                   | $dV=0 \quad dP=0$                       | $dV=0 \quad dP=0$                       |
| 基本方程 | $dS \geq 0$       | $dU \leq 0 \quad dH \leq 0$             | $dF \leq 0 \quad dG \leq 0$             |
| 平衡指标 | $\delta S \leq 0$ | $\delta U \geq 0 \quad \delta H \geq 0$ | $\delta F \geq 0 \quad \delta G \geq 0$ |

根据表 1.1 的平衡指标, 可以具体地导出热力学平衡的条件。考虑一个共包含  $\phi$  个相、 $k$  个组元的非均匀系统, 其内能的虚变化可写成:

$$\delta U = \sum_{\alpha=1}^{\phi} [T^{\alpha}\delta S^{\alpha} - P^{\alpha}\delta V^{\alpha} + \sum_{i=1}^k \mu_i^{\alpha}\delta n_i^{\alpha}] \geq 0 \quad (1.31)$$

广延量可满足加法律, 即

$$U = \sum_{\alpha=1}^{\phi} U^{\alpha}, \quad S = \sum_{\alpha=1}^{\phi} S^{\alpha}, \quad V = \sum_{\alpha=1}^{\phi} V^{\alpha}, \quad n_i = \sum_{\alpha=1}^{\phi} n_i^{\alpha} \quad (1.32)$$

再考虑到  $S, V$  和  $n_i$  保持不变, 可得:

$$\delta S = \sum_{\alpha=1}^{\phi} \delta S^{\alpha} = 0, \quad \delta V = \sum_{\alpha=1}^{\phi} \delta V^{\alpha} = 0, \quad \delta n_i = \sum_{\alpha=1}^{\phi} \delta n_i^{\alpha} = 0 \quad (1.33)$$

将(1.33)式代入(1.31)式, 为了简单起见, 以二相系统为例写出平衡条件, 可得:

$$(T'' - T')\delta S'' - (P'' - P')\delta V'' + (\mu_i'' - \mu_i')\delta n_i'' \geq 0 \quad (1.34)$$

显然, 只有当各项系数等于零时, 不等式(1.34)才能成立。将(1.34)式推广到  $\phi$  个相, 热力学平衡条件可写成如下形式:

$$T' = T'' = \dots = T^{\phi} \quad (1.35)$$

$$P' = P'' = \dots = P^\phi \quad (1.36)$$

$$\mu'_i = \mu''_i = \dots = \mu^\phi_i, \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (1.37)$$

方程(1.35)~(1.37)分别表示热平衡、力学平衡和相平衡的条件。在等温和等压的条件下,多元复相系的相平衡条件是:任一组元中所有相的化学势必须相等。

我们在很多的物理学问题中遇到“势”的概念。例如:在重力场中,流体将从势能高处流向低处;在电场中,电流将从导体中电势高处流向低处。同样,在多元复相系统中,如果某组元在某相中的化学势高于其它各相,则该组元的物质将从化学势较高的相向化学势较低的相传输,直到该组元在各相中的化学势完全相等为止。

设想一个多元复相系统共包含 $\phi$ 个相和 $k$ 个组元,试问此系统在平衡的条件下,可独立地变化的变量,或自由度 $w$ ,有多少个?我们以下推导的相律可回答此问题。

每个相的平衡态应由 $(k+2)$ 个变量描述。例如,对 $\alpha$ 相来说共有变量: $T^\alpha$ ,  $P^\alpha$ ,  $n^\alpha_1$ ,  $n^\alpha_2$ ,  $\dots$ ,  $n^\alpha_k$ 。若以强度量代替广延量,即以摩尔分数 $x^\alpha_i = n^\alpha_i / \sum n^\alpha_i$ 代替摩尔数 $n^\alpha_i$ ,考虑到 $\alpha$ 相的摩尔分数应满足以下关系:

$$\sum_{i=1}^k x^\alpha_i = 1 \quad (1.38)$$

则每个相的平衡态的独立变量应减少到 $(k+1)$ 个。其次,在系统达到相平衡时,根据热平衡和力学平衡条件(1.35)和(1.36)式,独立变量应分别减少 $(\phi-1)$ 个。最后,相平衡的条件(1.37)式共包含 $k(\phi-1)$ 个独立方程。考虑到上述的各种约束条件,系统的自由度 $w$ 应是:

$$\begin{aligned} w &= \phi(k+1) - 2(\phi-1) - k(\phi-1) \\ &= k - \phi + 2 \end{aligned} \quad (1.39)$$

(1.39)式是多元复相系统相律的数学表达式。

在单元二相系统中, $k=1$ , $\phi=2$ ,由相律可知: $w=1$ 。因而,此种系统的平衡压强仅是温度的函数。以压强和温度为坐标,相平衡的条件: $\mu'(P, T) = \mu''(P, T)$ 表示坐标平面上的某一曲线,在曲线上任意一点 $(P, T)$ 系统处在相平衡状态,在曲线以外的任意一点系统处在单相状态。此种曲线称为相平衡曲线,此种用以表示相平衡的图称为相图。

相变势必伴随着一定的热量的吸收或释放,称为相变潜热。我们推导摩尔相变潜热 $\mathcal{L}$ 的数学表达式。由热力学第一定律 $dQ = dU + PdV$ 可得:

$$\mathcal{L} = dq = u'' - u' + P(v'' - v'), \quad (1.40)$$

式中 $u'$ ,  $u''$ ,  $v'$ 和 $v''$ 分别为相'和相''的摩尔内能和摩尔体积。在等温、等压条件下进行相变时,根据Gibbs自由能 $G$ 的微分表达式 $dG = dU + PdV - TdS$ 可得:

$$g' - g' = (u'' - u') + P(v'' - v') - T(s'' - s'), \quad (1.41)$$

式中 $g'$ ,  $g''$ ,  $s'$ 和 $s''$ 分别为相'和相''的摩尔Gibbs自由能和摩尔熵。考虑到单元系中化学势等于摩尔Gibbs自由能以及相平衡条件: $g' = g''$ ,于是有

$$(u'' - u') + P(v'' - v') = T(s'' - s')$$

即

$$\mathcal{L} = T(s'' - s') \quad (1.42)$$

因而摩尔相变潜热等于两个相的摩尔熵的差值乘以相变发生的温度。

在相平衡曲线上相邻两点的化学势为 $\mu'$ ,  $u''$ 以及 $\mu' + d\mu'$ ,  $\mu'' + d\mu''$ ,根据相平衡条

件, 应满足  $\mu' = \mu''$ ,  $\mu' + d\mu' = \mu'' + d\mu''$ , 于是有

$$d\mu' = d\mu'' \quad (1.43)$$

由 Gibbs-Duhem 方程可得:

$$d\mu' = -s'dT + v'dP$$

$$d\mu'' = -s''dT + v''dP$$

式中  $s'$ ,  $s''$ ,  $v'$  和  $v''$  分别为相'和相''的摩尔熵和摩尔体积。将上式代入(1.43)式, 并应用(1.42)式, 即得:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\mathcal{L}}{T(v' - v'')} \quad (1.44)$$

(1.44)式分别由 Clausius 和 Clapeyron 独立地求得, 一般称为 Clausius-Clapeyron 方程。它表示两相平衡时平衡压强随温度而变化, 也就是相平衡曲线斜率的表达式。

在水-水汽以及冰-水汽的相平衡场合, 考虑到水或冰的摩尔体积远小于水汽的摩尔体积, Clausius-Clapeyron 方程可写成:

$$\frac{de_{s,w}}{dT} = \frac{\mathcal{L}_e}{T(v_v - v_w)} \approx \frac{\mathcal{L}_e}{Tv_v} \quad (1.45)$$

$$\frac{de_{s,i}}{dT} = \frac{\mathcal{L}_s}{T(v_v - v_i)} \approx \frac{\mathcal{L}_s}{Tv_v} \quad (1.46)$$

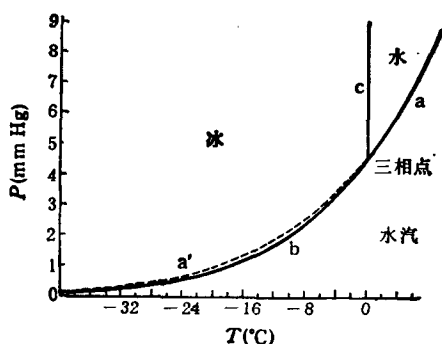


图 1.1 水的  $P$ - $T$  相图<sup>[5]</sup>

a——蒸发曲线 ( $0^\circ\text{C}$  以上); a'——蒸发曲线 ( $0^\circ\text{C}$  以下); b——升华曲线; c——融化曲线  
(1 mmHg=133.322Pa)

式中  $e_{s,w}$  和  $e_{s,i}$  分别表示水平面和冰面上的饱和水汽压,  $\mathcal{L}_e$  和  $\mathcal{L}_s$  分别表示摩尔蒸发和升华潜热。水汽可看成是理想气体, 在(1.45)和(1.46)式中代入气体状态方程后可得:

$$\frac{d \ln e_{s,w}}{dT} \approx \frac{\mathcal{L}_e}{RT^2} \quad (1.47)$$

$$\frac{d \ln e_{s,i}}{dT} \approx \frac{\mathcal{L}_s}{RT^2} \quad (1.48)$$

在水-冰平衡的场合, Clausius-Clapeyron 方程可写成:

$$\frac{dP_m}{dT} = \frac{\mathcal{L}_m}{T(v_w - v_i)} \quad (1.49)$$

式中  $P_m$  表示冰的融化压力,  $\mathcal{L}_m$  表示摩尔融化潜热。图 1.1 表示在不同压强和温度下水的平衡性质。

由图 1.1 可知, 水汽-水, 水-冰以及水汽-冰之间的相平衡曲线, 即蒸发曲线、融化曲线以及升华曲线, 相交于水的三相点, 相应的温度和压强分别为:  $T = 0.00981 \pm 0.00005^\circ\text{C}$ ,  $P = 6.107 \text{ hPa}$ 。图中的虚线表示在  $T < 0^\circ\text{C}$  条件下水-水汽的平衡。由图可知: 当  $T < 0^\circ\text{C}$  时, 在同一温度中  $e_{s,w} > e_{s,i}$ 。虽然两者的差值并非很大, 但以后将看到: 此种差值在降水理论中具有重要的意义。

### 1.1.2 球面上的相平衡

以上讨论复相系统的热力学平衡时得到如下的结论: 为了达到热平衡、力学平衡以及

相平衡, 各相的温度、压力以及化学势必须相等。但是, 在推导过程中全然忽略界面效应。实际上, 在上一节的讨论中隐含着重要的简化条件, 即假设两相之间的界面能远小于体相的能量, 因而前者可忽略不计。但是, 以后将看到: 在相变过程中最初出现的新相的尺度极其微小, 因而势必引起重大的界面效应。

我们不妨进一步分析水的相图, 其目的在于强调界面能的重要性。设想, 在三相点以上, 等压地冷却水汽。当水汽冷却到与蒸发曲线相对应的温度时, 则水汽达到饱和状态。如果进一步冷却水汽, 在越过蒸发曲线后, 水成为稳定相。如果继续降低水温, 在越过融化曲线后, 冰成为稳定相。实际上, 当温度分别下降到与蒸发和融化曲线相对应的数值时, 并未出现水和冰。除非在系统的内部存在特殊的杂质, 在上述温度中仍然分别是水汽和水。更精确地说, 分别是过饱和水汽和过冷却水。引起此种矛盾的根本原因在于: 在相变时新相首先以曲率极大的微粒形式出现在母相中。但在推导 Clausius-Clapeyron 方程时曲率的影响未予以考虑。

其次, 在三相点以下, 等压地冷却水汽, 由图 1.1 可知, 首先与升华曲线相交, 然后再与蒸发曲线相交, 也就是说, 等压地冷却水汽后, 冰的出现似乎应早于水。但以后将看到: 从能量的角度考虑, 在水汽中形成水滴的温度应高于冰晶, 除非在系统中存在某种适宜的杂质。此种分歧的原因也是在于: 最初出现的新相表面具有极大的曲率。

在这一节中考虑界面效应, 推广上一节的热力学平衡条件以及相律, 在此基础上导出重要的 Kelvin 方程。

两个相之间的界面显然可按照一个独立的相加以处理。因而, 类似于体相, 界面的性质由一系列热力学变量确定。一个由  $k$  个组元构成的表面相  $\sigma$  的内能变化可写成:

$$dU^\sigma = T^\sigma dS^\sigma + \sigma dA + \sum_{i=1}^k \mu_i^\sigma dn_i^\sigma \quad (1.50)$$

式中  $\sigma dA$  表示扩大液相表面积  $A$  所作的功;  $\sigma$  为表面张力, 与表面温度、压力及其组元等有关; 上标  $\sigma$  表示表面相。

已经指出, 在相'和相''构成的系统中热力学平衡指标为

$$\delta U_{S, V, A, n_i} \geq 0$$

显然, 系统的总内能等于相'和相''内能以及表面相内能的总和, 即  $U = U' + U'' + U^\sigma$ , 因而上式可写成:

$$\begin{aligned} \delta U = T' \delta S' + T'' \delta S'' + T^\sigma \delta S^\sigma - P' \delta V' - P'' \delta V'' \\ + \sigma \delta A + \sum_{i=1}^k \mu_i' \delta n_i' + \sum_{i=1}^k \mu_i'' \delta n_i'' + \sum_{i=1}^k \mu_i^\sigma \delta n_i^\sigma \geq 0 \end{aligned} \quad (1.51)$$

考虑到  $V = V' + V''$ ,  $S = S' + S'' + S^\sigma$ ,  $n_i = n_i' + n_i'' + n_i^\sigma$ , 由于  $V$ ,  $S$  和  $n_i$  保持常数, 可得:

$$\delta V = \delta V' + \delta V'' = 0$$

$$\delta S = \delta S' + \delta S'' + \delta S^\sigma = 0$$

$$\delta n_i = \delta n_i' + \delta n_i'' + \delta n_i^\sigma = 0$$

分别代入(1.51)式中, 又假设体相''呈球状, 半径为  $a$ ,  $dA = 2dV''/a$ , 为了便于讨论, 令  $\delta S' = 0$ ,  $\delta n_i' = 0$ , 则(1.51)式简化成如下形式:

$$(T'' - T^\sigma) \delta S'' + (P' - P'' + \frac{2\sigma}{a}) \delta V'' + (\mu_i'' - \mu_i^\sigma) \delta n_i'' \geq 0$$



由于  $\delta S''$ ,  $\delta V''$  和  $\delta n_i''$  都是相互独立的、任意选择的变量, 因而各项系数必须等于零才能使不等式成立, 于是得到:

$$T'' = T^\sigma$$

$$P'' = P' + \frac{2\sigma}{a}$$

$$\mu_i'' = \mu_i^\sigma$$

同理, 令  $\delta S'' = 0$ ,  $\delta n_i'' = 0$ , 可得:

$$T' = T^\sigma$$

$$P'' = P' + \frac{2\sigma}{a}$$

$$\mu_i' = \mu_i^\sigma$$

因而, 推广后的热力学平衡条件可写成:

$$T' = T'' = \dots = T^\sigma \quad (1.52)$$

$$P'' = P' + \frac{2\sigma}{a} \quad (1.53)$$

$$\mu_i' = \mu_i'' = \dots = \mu_i^\sigma, \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (1.54)$$

显而易见, 推广前后热平衡和相平衡条件在形式上保持一致, 但应包括表面相, 而力学平衡条件则由 Laplace 公式取而代之。

设想某热力学系统中共存在  $\phi$  个体相,  $\psi$  个表面相, 各包含  $k$  个组元。为了确定此种系统的性质, 应知道下列的强度量:

- (1) 共同的温度  $T$ ;
- (2) 体相的压强  $P^\alpha$ ,  $\alpha = 1, 2, \dots, \phi$ ;
- (3) 体相的摩尔分数  $x_i^\alpha$ ,  $\alpha = 1, 2, \dots, \phi$ ,  $i = 1, 2, \dots, k$ ;
- (4) 表面相的曲率半径  $a^\sigma$ ,  $\sigma = 1, 2, \dots, \psi$ ;
- (5) 表面相的吸附  $I_i^\sigma = \frac{n_i^\sigma}{A^\sigma}$ ,  $\sigma = 1, 2, \dots, \psi$ ,  $i = 1, 2, \dots, k$ 。

以上五种变量的总数应是  $1 + \phi + k\phi + \psi + k\psi = (\phi + \psi)(1 + k) + 1$ 。但在热力学平衡的场合这些变量并非独立, 还应考虑以下变量之间的联系:

- (1) 体相与表面相之间的力学平衡条件, 共  $\psi$  个,
- (2) 相平衡条件, 即各种组元中所有的体相和表面相的化学势必须相等, 共  $k(\phi + \psi - 1)$  个,
- (3) 每一体相中摩尔分数之和等于 1, 共  $\phi$  个,

以上共减少变量  $(\phi + \psi)(1 + k) - k$ 。显然, 该系统的独立变量的个数必须是:

$$W = k + 1 \quad (1.55)$$

推广后的相律表明: 系统的自由度, 即独立变量的个数, 与体相以及表面相的个数无关, 仅决定于组元的个数。

在纯水汽和纯水滴构成的系统中, 由相律可知:  $W = 2$ 。因而, 在有关的变量(温度、水汽压和水滴半径  $a$ )之中, 令系统的温度保持常数, 我们推导纯水滴表面上平衡水汽压  $e_{a,w}$  随着半径而变化的方程。

根据相平衡的条件, 纯水汽的化学势  $\mu'$  必须等于纯水滴的化学势  $\mu''$ , 于是有:

$$d\mu' = d\mu'' \quad (1.56)$$

在单元系中, 在等温的条件下, Gibbs-Duhem 方程可简化为:

$$\begin{aligned} d\mu' &= v' dP' \\ d\mu'' &= v'' dP'' \end{aligned}$$

式中  $v'$  和  $v''$  分别表示水汽和水滴的摩尔体积。考虑到力学平衡的条件  $P'' = P' + 2\sigma/a$ , 并沿用习惯的表示法, 即  $P' = e_{a,w}$ ,  $v' = v_v$ ,  $v'' = v_w$ , 由 (1.56) 式可得:

$$(v_v - v_w) de_{a,w} - v_w d\left(\frac{2\sigma}{a}\right) = 0$$

应用气体状态方程, 并在  $\infty$  与  $a$  之间对上式进行积分, 于是有:

$$\ln\left(\frac{e_{a,w}}{e_{s,w}}\right) = \ln S_{v,w} = \frac{2M_w \sigma_{v/w}}{\rho_w RT a} + \frac{M_w}{\rho_w RT} (e_{a,w} - e_{s,w})$$

由于上式右方第二项远小于前一项, 故可略去不计, 从而得到重要的 Kelvin 方程:

$$\ln \frac{e_{a,w}}{e_{s,w}} = \ln S_{v,w} \simeq \frac{2M_w \sigma_{v/w}}{\rho_w RT a} \quad (1.57)$$

式中  $M_w$  为水的分子量,  $\rho_w$  为水的密度,  $e_{s,w}$  为平面水的饱和水汽压,  $S_{v,w}$  为湿空气相对于平面水的饱和比,  $\sigma_{v/w}$  为水和水汽之间的表面张力。

由 (1.57) 式可知, 在一定的温度中, 水滴表面上的饱和水汽压大于平面水的饱和水汽压, 而且此种差值随着半径的减小而增大。

从 Kelvin 方程还可得到另一个重要的结论: 对应于系统中一定的过饱和度, 必定存在水滴的最小临界半径, 任何半径小于此种临界值的水滴势必趋于消失。在相变过程中新相的出现依赖于亚稳相 (例如过饱和水汽、过冷水) 中的密度起伏, 在局部区域某些分子聚集成团, 常称为胚团。胚团由于热运动往往趋于消散。但一旦胚团的尺度超过某种临界半径, 便可自发地、不断地增大。此种临界半径就是由 Kelvin 方程所确定。这种类型相变的特征是: 在空间上为不连续, 但在时间上为连续。在亚稳相中某些局部区域内出现新相的过程称为成核过程, 这是下节所讨论的内容。

### 1.1.3 成核过程

当一个系统处于平衡态时, 系统的 Gibbs 自由能具有最小值。当一个单元复相系达到相平衡时, 各个体相和表面相的化学势必须相等。当一个多元复相系达到相平衡时, 任一组元在各个体相和表面相中的化学势必须相等。如果一个系统处于非平衡态时, 则系统中的亚稳相, 例如过饱和水汽、过冷水等, 将向稳定相转变, 使系统过渡到平衡态。在亚稳相 (也称为母相或旧相) 中出现稳定相 (新相) 的动力来自亚稳相和稳定相之间自由能的差值。我们以过饱和水汽为例说明相变的动力。

图 1.2 中的曲线表示水和水汽之间相平衡曲线,  $a(P_1, T_0)$  点表示过饱和水汽系统的状态。当过饱和水汽从状态  $a$  等温地转变为平衡态  $b(P_0, T_0)$  时, 根据 Gibbs-Duhem 方程, 化学势的变化可写成:

$$\mu_v(P_1, T_0) - \mu_v(P_0, T_0) = \int_{P_0}^{P_1} v dP = \int_{P_0}^{P_1} RT_0 \frac{dP}{P} = RT_0 \ln \frac{P_1}{P_0} \quad (1.58)$$

在状态  $b(P_0, T_0)$  中, 水汽应该和水达到平衡。由单元系相平衡条件可知: 在状态  $b$ , 水汽

和水的化学势必须相等, 即  $\mu_v(P_0, T_0) = \mu_w(P_0, T_0)$ 。因而亚稳相与稳定相之间化学势的差值可写成:

$$\mu_v(P_1, T_0) - \mu_w(P_0, T_0) = RT_0 \ln \frac{P_1}{P_0} = RT_0 \ln S_{v,w} \quad (1.59)$$

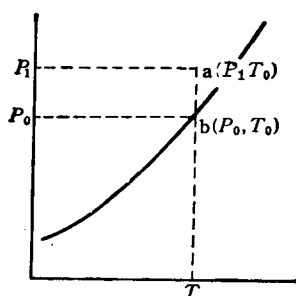


图 1.2 过饱和水汽(亚稳相)与水(稳定相)之间自由能的差值

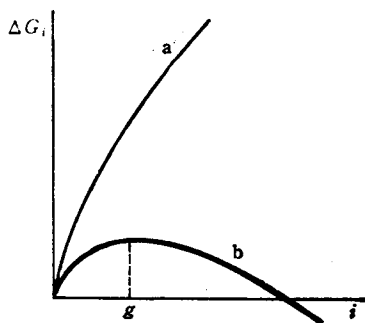


图 1.3  $i$  个分子组成的水滴形成时所需的自由能  $\Delta G_i$  [21]

曲线 a 为未饱和空气, b 为过饱和空气。当  $i=g$  时,  $\Delta G_i$  达到极大值

单元系中 1 mol 的 Gibbs 自由能便是化学势。显然, 在过饱和水汽系统中, 此种自由能的差值恒为正。单个分子由过饱和水汽转变为水时所引起的自由能的差值可写成:

$$\dot{\mu}_v(P_1, T_0) - \dot{\mu}_w(P_0, T_0) = kT_0 \ln \frac{P_1}{P_0} = kT_0 \ln S_{v,w} \quad (1.60)$$

式中  $\dot{\mu}_v$  和  $\dot{\mu}_w$  分别指单个水汽和水分子的化学势,  $k$  为 Boltzmann 常数

我们进一步阐明成核过程的微观机制。设想在亚稳相的过饱和水汽中出现一个半径为  $a$ 、分子数为  $i$  的水滴或球状胚团, 系统中 Gibbs 自由能的变化  $\Delta G_i$ , 除了上述的体相自由能变化  $\Delta G_v$  之外, 还必须包括表面相 Gibbs 自由能的变化  $\Delta G_s$ , 因而可写成:

$$\Delta G_i = i(\dot{\mu}_w - \dot{\mu}_v) + 4\pi a^2 \sigma_{v/w} \quad (1.61)$$

将(1.60)式代入(1.61)式, 于是有:

$$\Delta G_i = -\frac{4\pi a^3}{3v_w} kT \ln S_{v,w} + 4\pi a^2 \sigma_{v/w} \quad (1.62)$$

式中  $v_w$  表示一个水分子的体积。

在未饱和空气中, 体自由能和表面自由能项恒为正值, 因而, 如图 1.3 曲线 a 所示,  $\Delta G_i$  随着半径  $a$  的增大而增大。总之, 在未饱和空气中, 水滴不可能出现, 即使已经出现, 也必然趋于消失。

在过饱和的空气中, 体自由能项变成负值, 而表面自由能项仍然是恒为正值。但体自由能项随着半径的立方而减小, 而表面自由能项则随着半径的平方而增加。因而, 在半径较小时, 表面自由能项占优势, 即  $\Delta G_i$  随着半径的增大而增大。当半径达到某一临界值以后, 体自由能项超过表面自由能项。于是, 如图 1.3 曲线 b 所示,  $\Delta G_i$  随着半径的增大反而减小。

将(1.62)式对半径求导数, 再令其等于零, 即可求得临界半径  $a_g$ :

$$a_g = \frac{2v_w \sigma_{v/w}}{kT \ln S_{v,w}} = \frac{2M_w \sigma_{v/w}}{\rho_w RT \ln S_{v,w}} \quad (1.63)$$