

ACA0324 - Meteorologia Física I (Microfísica de Nuvens)

Profa. Rachel Ifanger Albrecht
(sala 346, rachel.albrecht@iag.usp.br)

SUMÁRIO

Aula 1 – Formação das gotas de nuvem

Aula 2 – Crescimento de gotas por difusão de vapor

Aula 3 – Crescimento de gotas por colisão-coalescência

Aula 4 – Formação e crescimento de cristais de gelo

Aula 5 – Distribuição de tamanho de hidrometeoros

Aula 6 – Eletricidade atmosférica

Aula 7 – Modelo de Nuvens

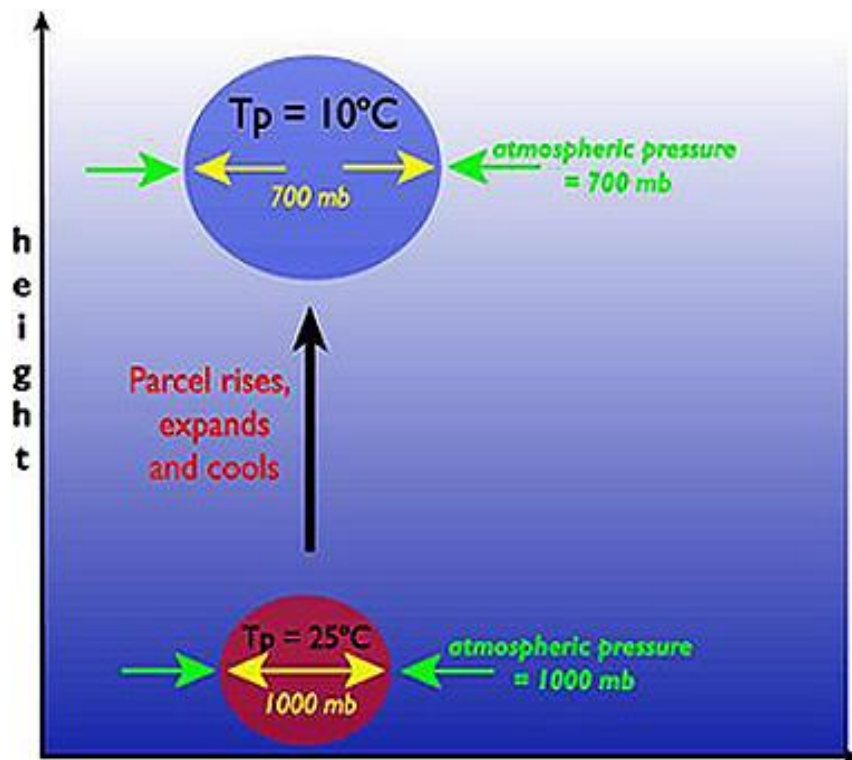
FORMAÇÃO DAS GOTAS DE NUVEM

- ❖ Aspectos gerais
- ❖ Nucleação de vapor d'água em gotas de nuvem
- ❖ Aerossóis e núcleos de condensação

Aspectos gerais

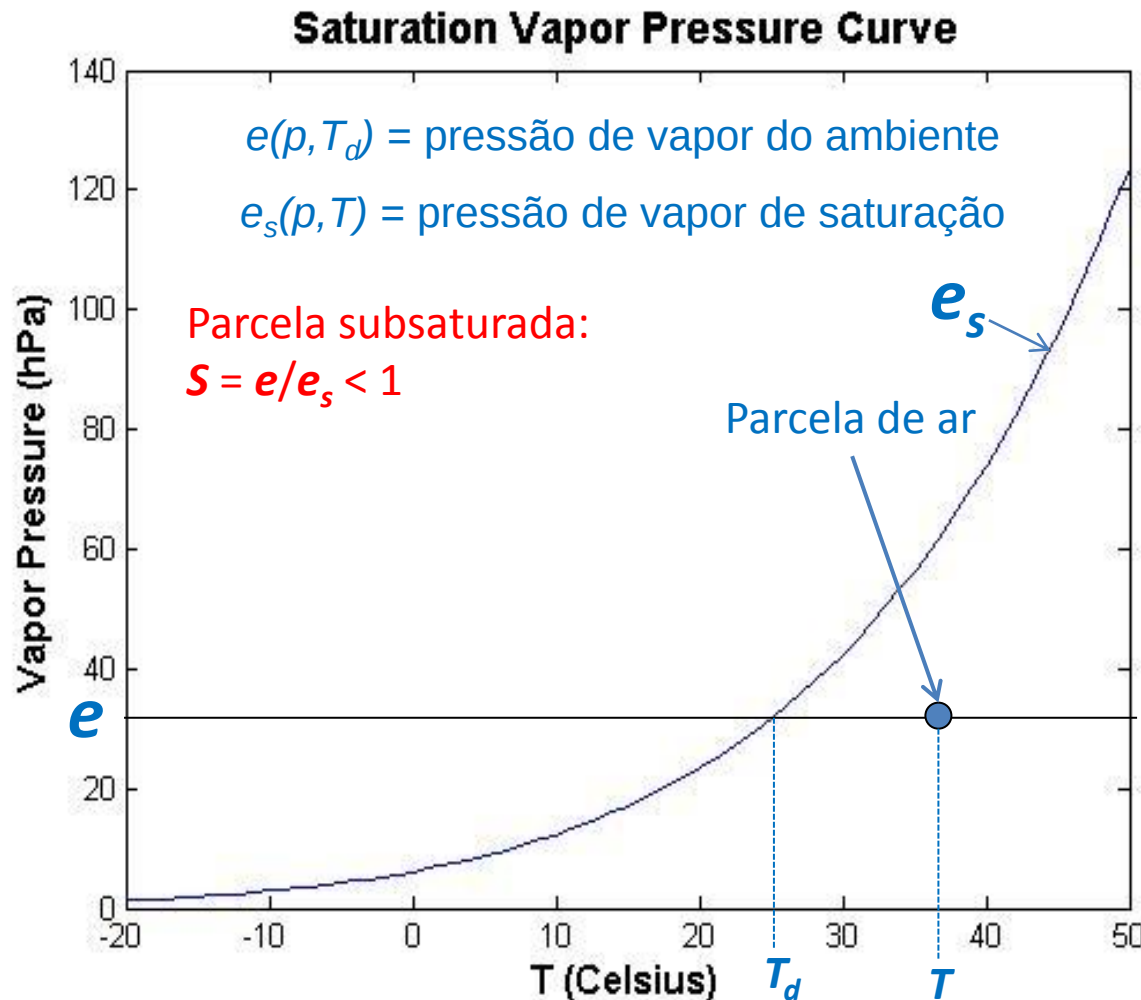
- REVISÃO:

- Quando uma parcela de ar ascende na atmosfera (se desloca de um nível de pressão mais alto para outro mais baixo), ela se expande realizando um trabalho no ambiente o qual reduz sua temperatura (T_p) adiabaticamente ($\Gamma_d = -dT/dz = -g/c_p = 9,8^\circ\text{C/km}$).



- Como a T_p decaiu, a pressão de vapor de saturação ($e_s(T_p)$) também decai (equação de Clausius-Clapeyron). Ou seja, a quantidade de água no estado de vapor que a parcela pode reter também diminui.
- A quantidade de água dentro da parcela continua a mesma, mas se $e(T_d) > e_s(T_p)$, o excesso de água que a parcela não pode reter no estado de vapor irá condensar em gotículas de água, formando uma nuvem.

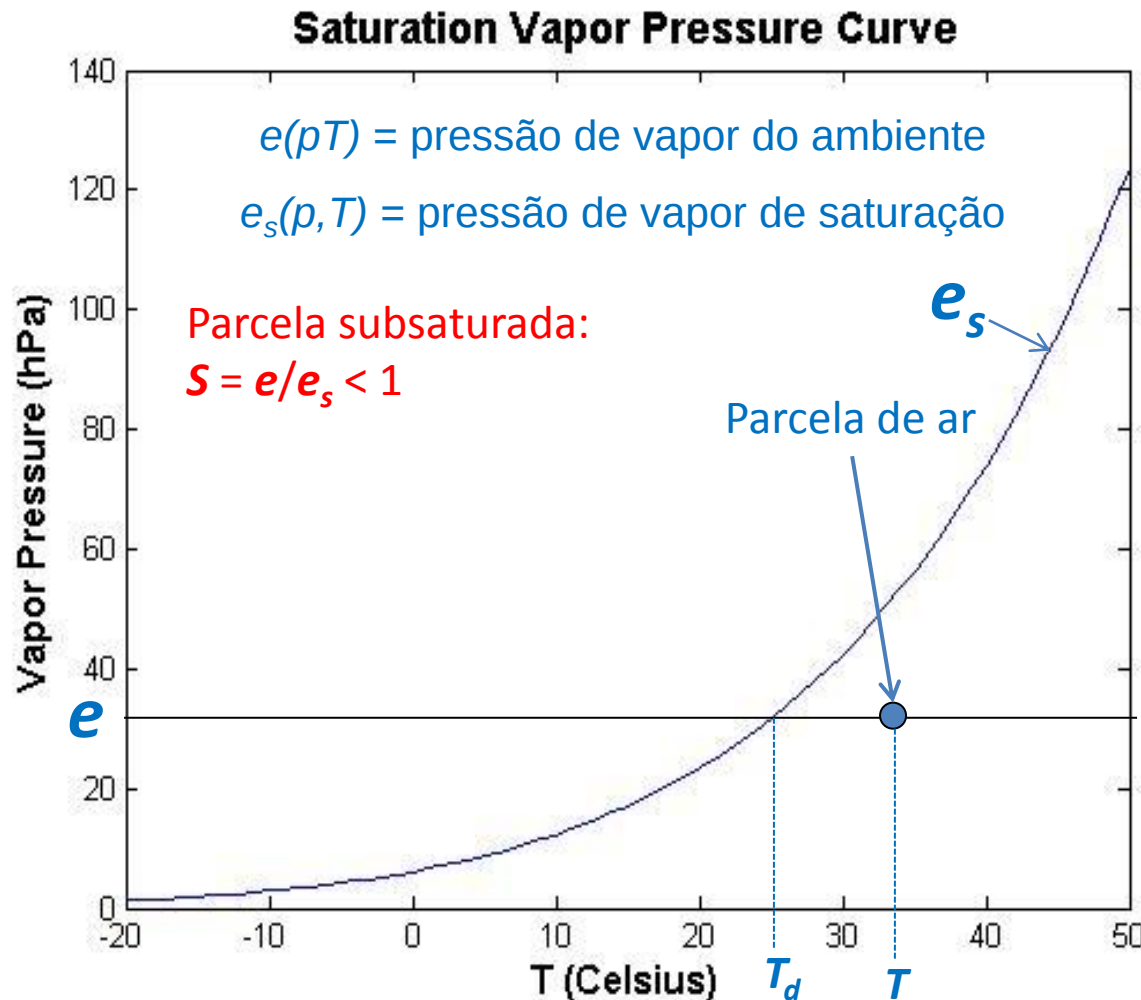
- Relembrando a definição de saturação:
 - Como saturar uma parcela de ar: **Resfriar a pressão constante.**



e_s é dada pela integral da equação de Claussius-Clapeyron, ou

$$e_s \cong 611 \exp \left(\frac{17,27 T}{237,3 + T} \right)$$

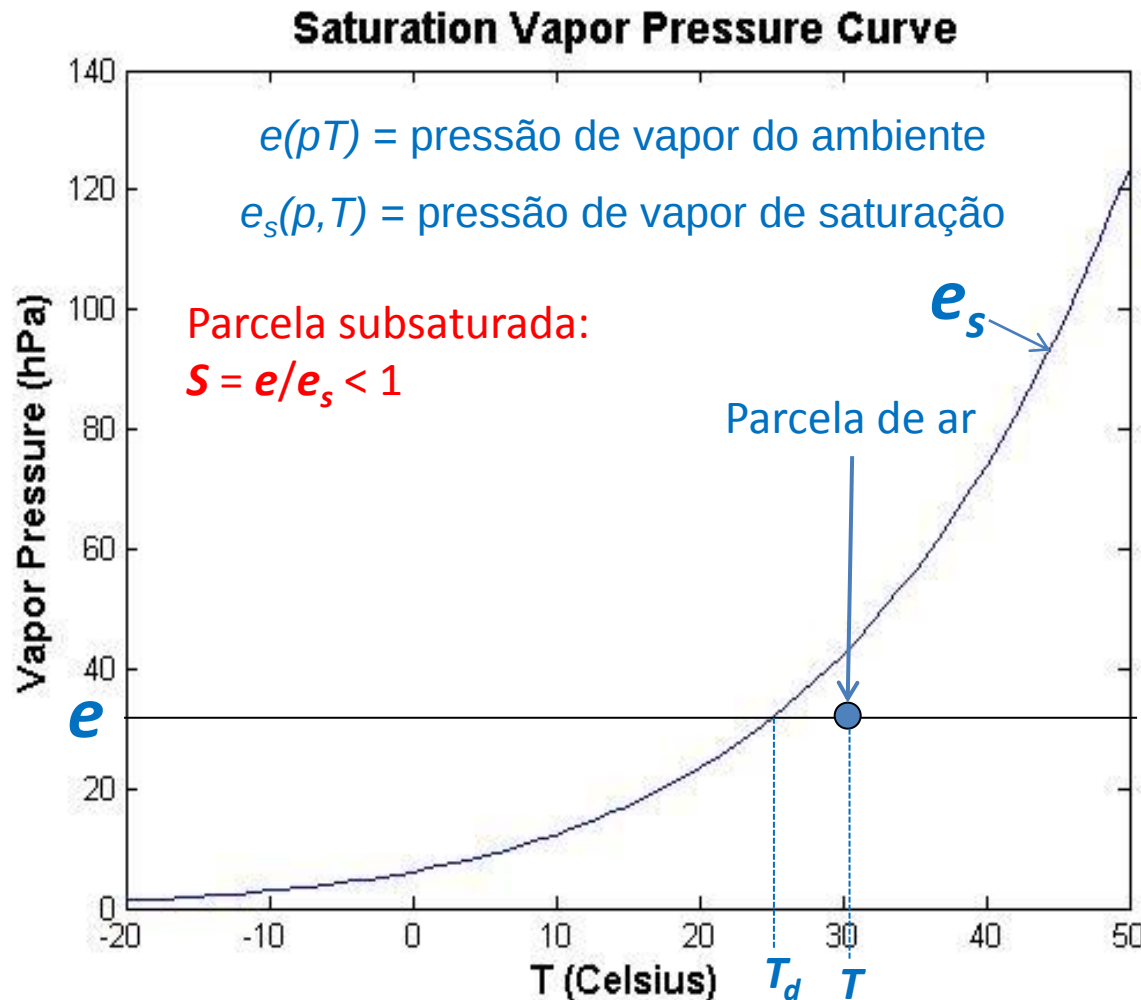
- Relembrando a definição de saturação:
 - Como saturar uma parcela de ar: **Resfriar a pressão constante.**



e_s é dada pela integral da equação de Claussius-Clapeyron, ou

$$e_s \cong 611 \exp \left(\frac{17,27 T}{237,3 + T} \right)$$

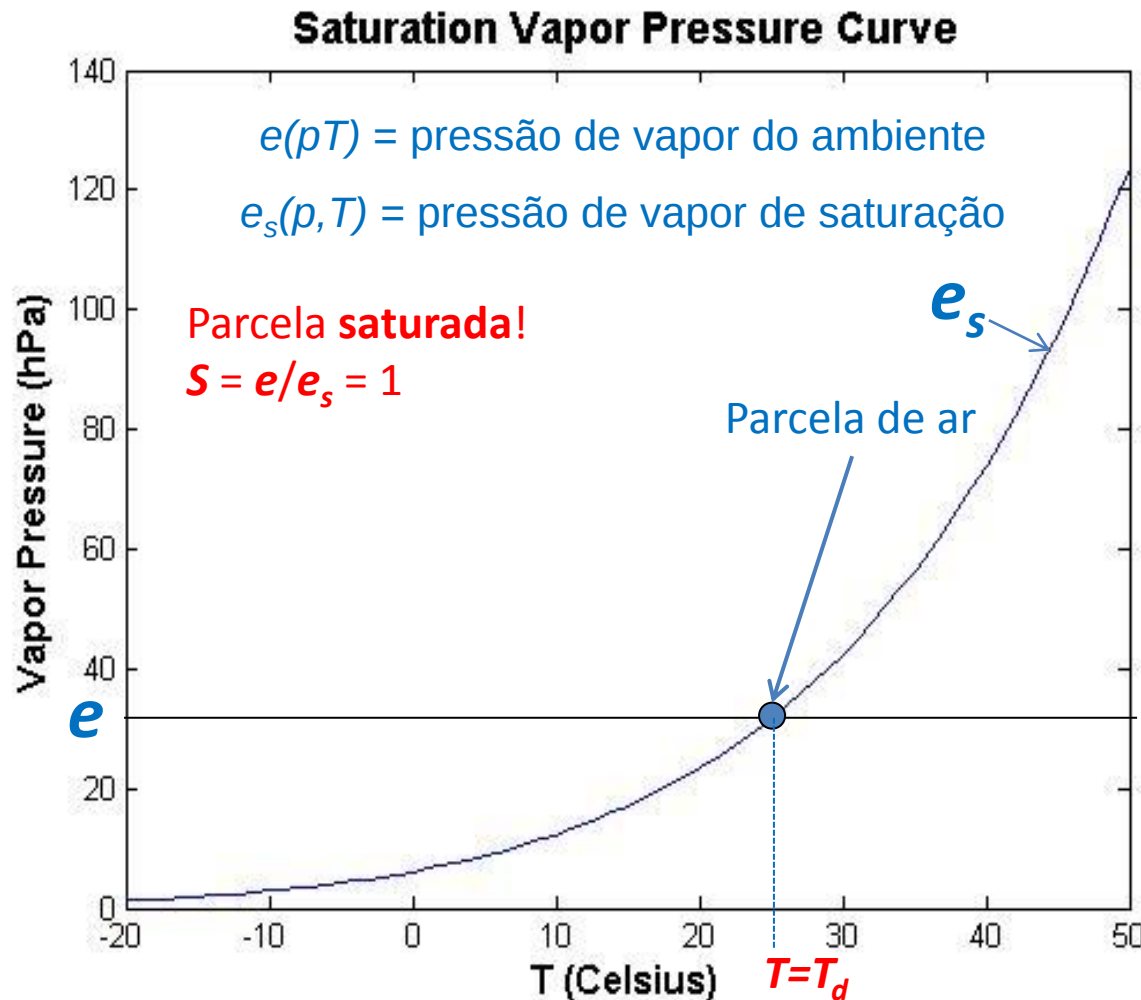
- Relembrando a definição de saturação:
 - Como saturar uma parcela de ar: **Resfriar a pressão constante.**



e_s é dada pela integral da equação de Claussius-Clapeyron, ou

$$e_s \cong 611 \exp \left(\frac{17,27 T}{237,3 + T} \right)$$

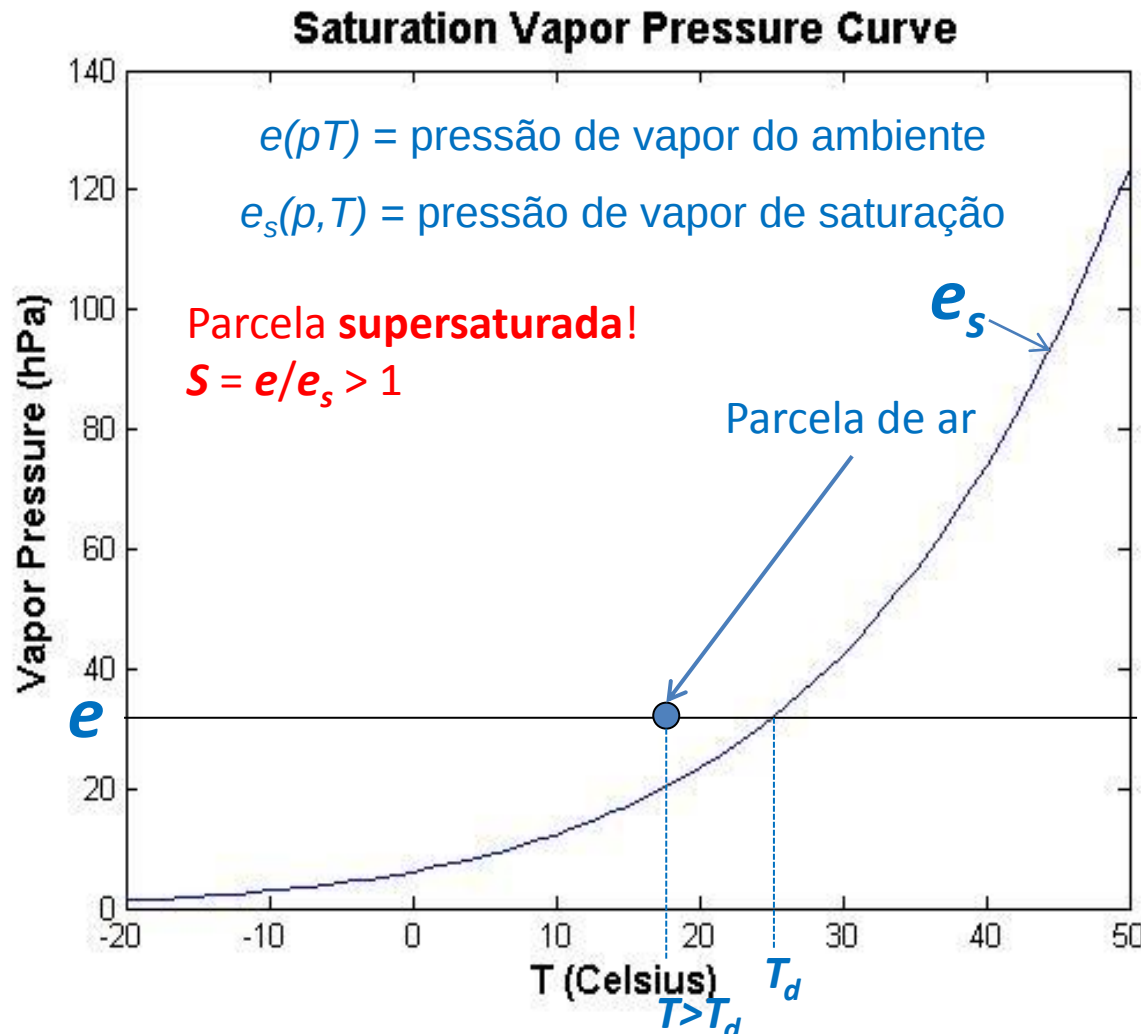
- Relembrando a definição de saturação:
 - Como saturar uma parcela de ar: **Resfriar a pressão constante.**



e_s é dada pela integral da equação de Claussius-Clapeyron, ou

$$e_s \cong 611 \exp \left(\frac{17,27 T}{237,3 + T} \right)$$

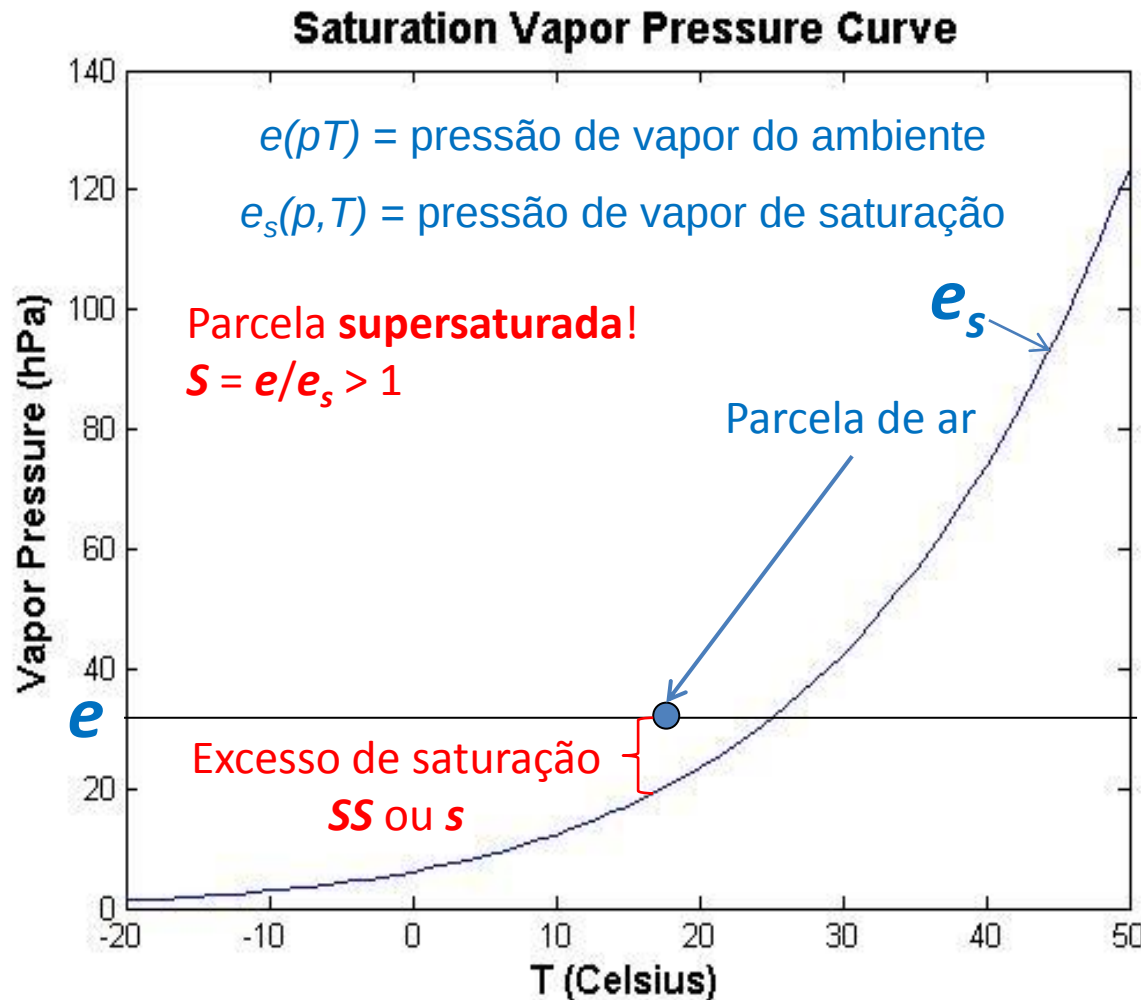
- Relembrando a definição de saturação:
 - Como saturar uma parcela de ar: **Resfriar a pressão constante.**



e_s é dada pela integral da equação de Claussius-Clapeyron, ou

$$e_s \cong 611 \exp \left(\frac{17,27 T}{237,3 + T} \right)$$

- Relembrando a definição de saturação:
 - Como saturar uma parcela de ar: **Resfriar a pressão constante.**



e_s é dada pela integral da equação de Claussius-Clapeyron, ou

$$e_s \cong 611 \exp \left(\frac{17,27 T}{237,3 + T} \right)$$

- Relembrando a definição de saturação:

- Razão de saturação: $s = \frac{e}{e_s}$

- Umidade relativa: $UR = 100 \frac{w}{w_s} \approx 100 \frac{e}{e_s}$, quando $p \gg e$.

Vide notas de aula

- Supersaturação: s ou $SS = (S - 1) \times 100 \%$

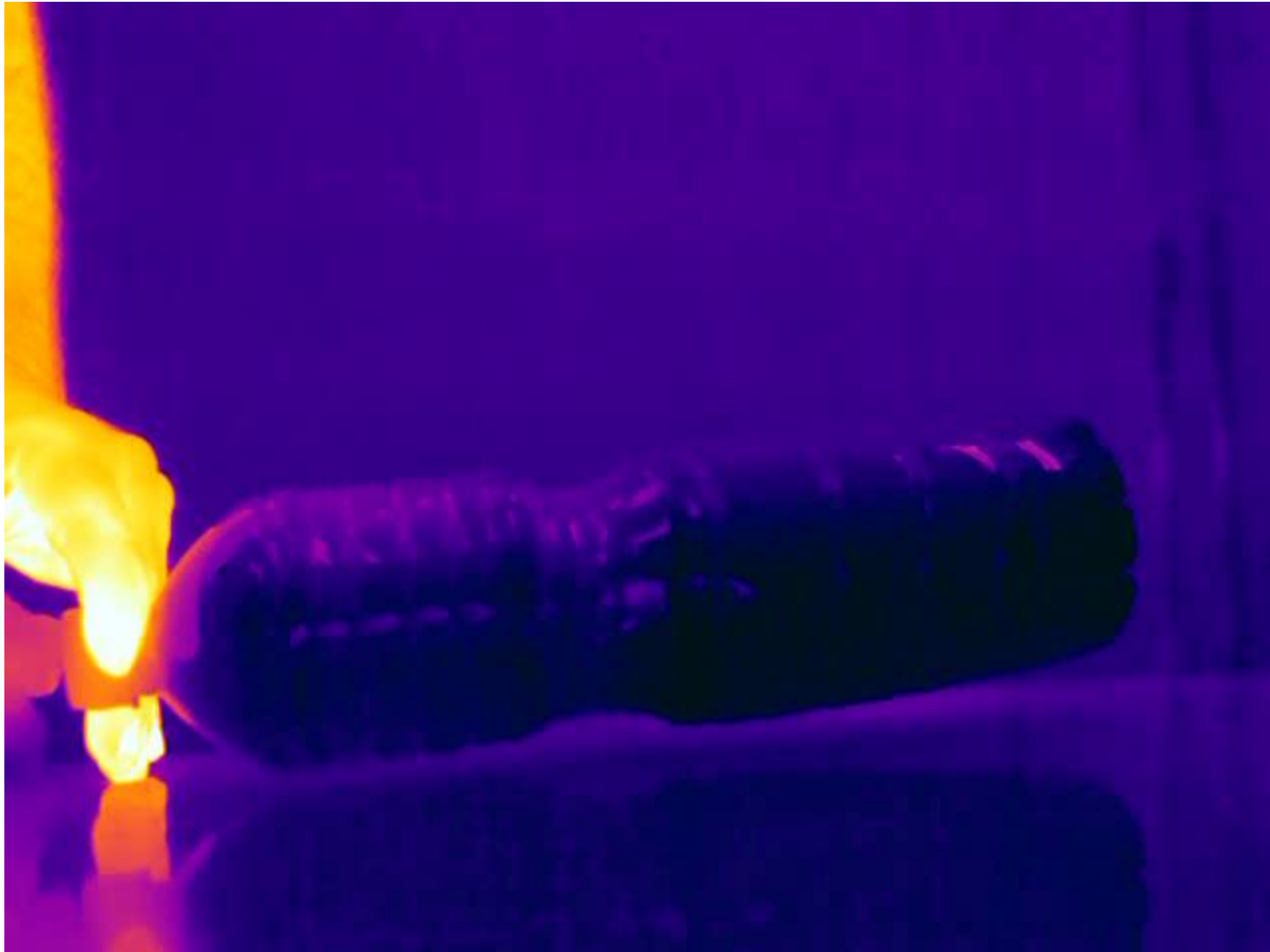
- Relembrando a definição de saturação:

- Razão de saturação: $s = \frac{e}{e_s}$

- Umidade relativa: $UR = 100 \frac{w}{w_s} \approx 100 \frac{e}{e_s}$, quando $p \gg e$.

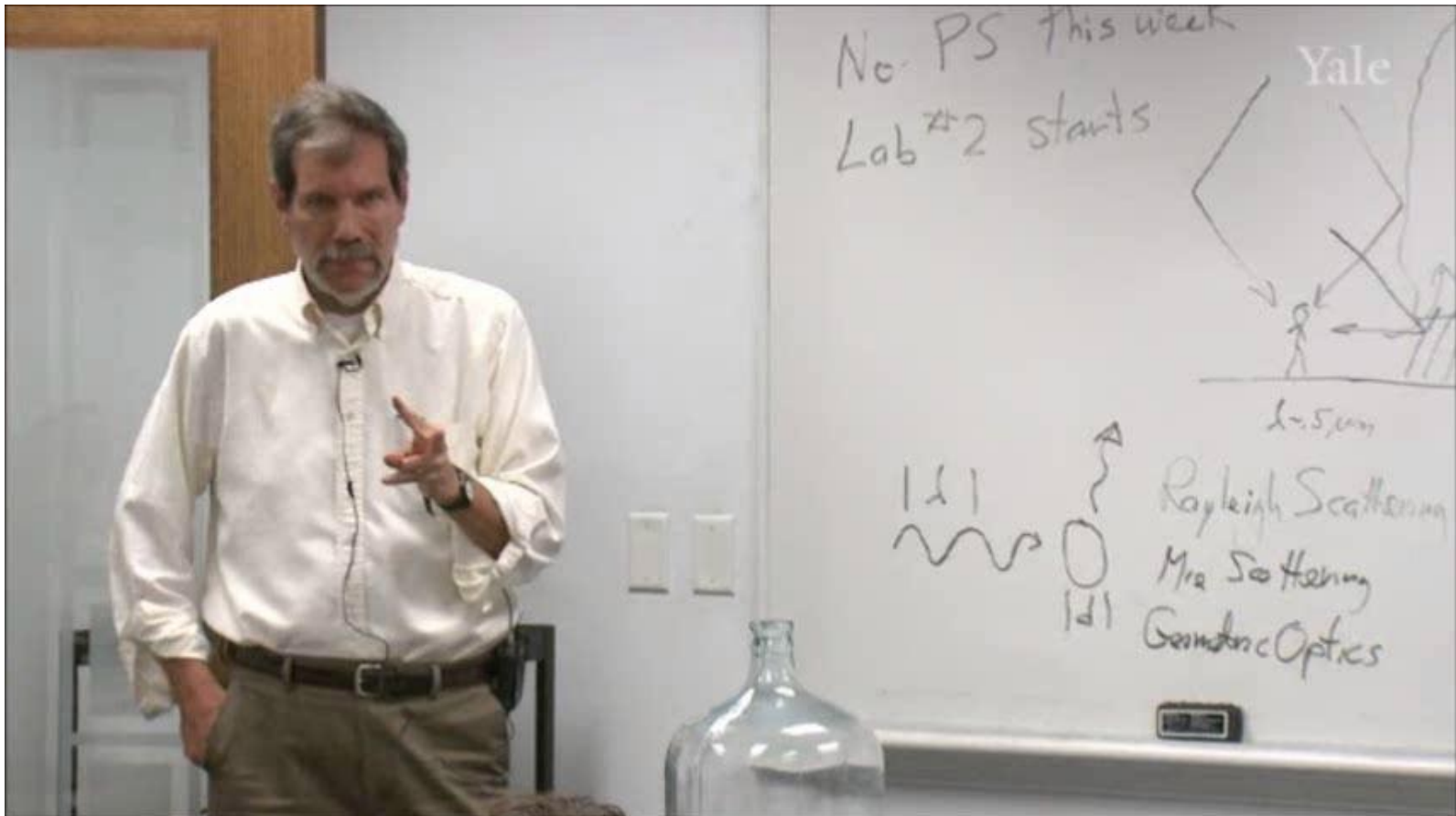
Vide notas de aula

- Supersaturação: s ou $SS = (S - 1) \times 100 \%$



<https://youtu.be/Yz3OYMhbg1A>

- Um exemplo prático: A retirada de ar de um garrafão por um aspirador ($p \downarrow, V = \text{cte}, T \downarrow, e_s(T_p) \downarrow$), simula a expansão da uma parcela de ar ($p \downarrow, V \uparrow, T \downarrow, e_s(T_p) \downarrow$), em um ambiente com núcleos de condensação, formando uma nuvem.



https://youtu.be/vMOC_O6x6qs

- Logo, vimos que na escala **macrofísica**, para uma nuvem se formar, em geral, a pressão de vapor do ambiente tem que ser maior do que a pressão de vapor de saturação: $e(T) > e_s(T)$
- Mas, na escala **microfísica**, como o vapor d'água condensa em pequenas gotículas de nuvem?
- As mudanças de fase da água são a base da microfísica de nuvens. As possíveis mudanças de fase são:

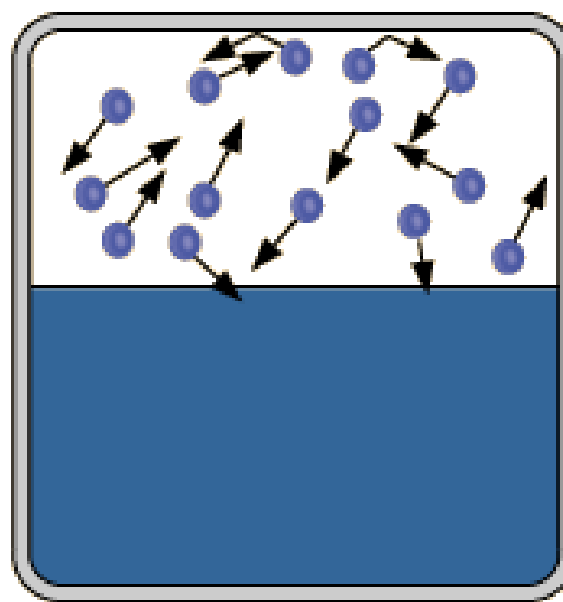
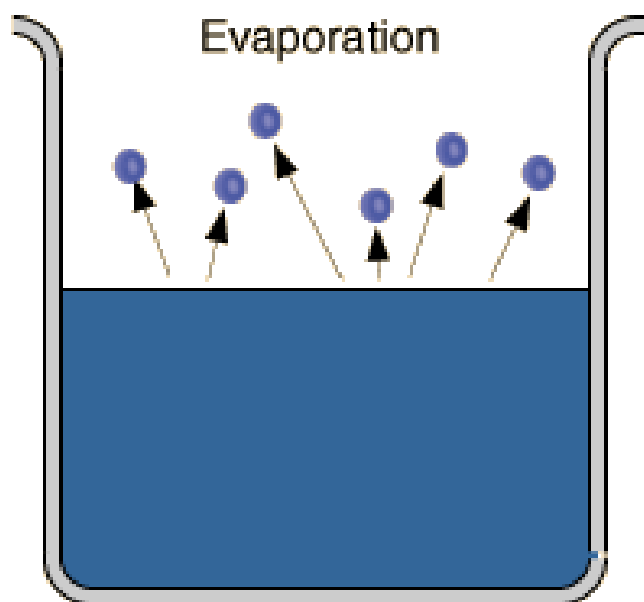
Vapor $\leftrightarrow$ Líquido { condensação/evaporação }

Líquido $\leftrightarrow$ Sólido { fusão/derretimento }

Vapor $\leftrightarrow$ Sólido { deposição/sublimação }

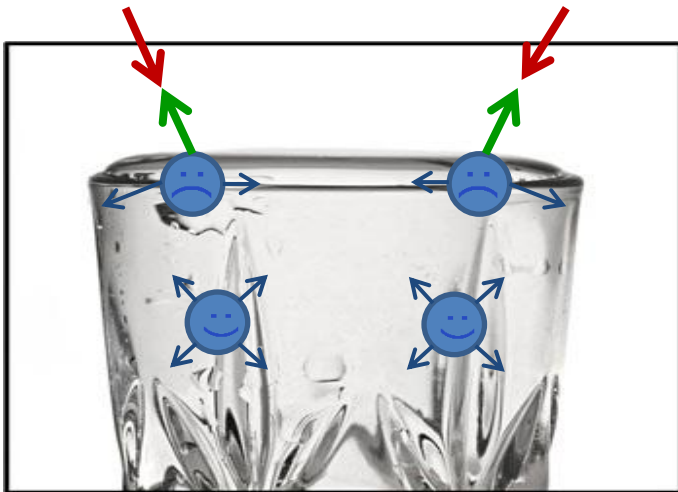
- A equação de Clausius-Clapeyron descreve a condição de equilíbrio para um sistema termodinâmico que consiste de água e vapor.

- **A SATURAÇÃO é definida como a situação de equilíbrio no qual as taxas de evaporação e condensação são iguais.**



Evaporation which has reached equilibrium with the liquid surface is said to have reached saturation.

- Estas mudanças **não ocorrem em equilíbrio termodinâmico**, mas na presença de uma **forte barreira de energia livre**.



- Gotas de água, por exemplo, são caracterizadas por uma **força de tensão superficial** grande. Para as gotas se formarem por condensação a partir do vapor, a tensão superficial deve exceder o forte gradiente entre a **pressão de vapor de saturação sobre a superfície da gota** e a **pressão de vapor do ambiente**.

- Em outras palavras, se uma amostra de ar úmido for esfriado adiabaticamente ao ponto de equilíbrio de saturação da água ($e = e_s$), não deve-se esperar a formação de gotas.

UR = 100% ~~X~~ condensação de gotículas

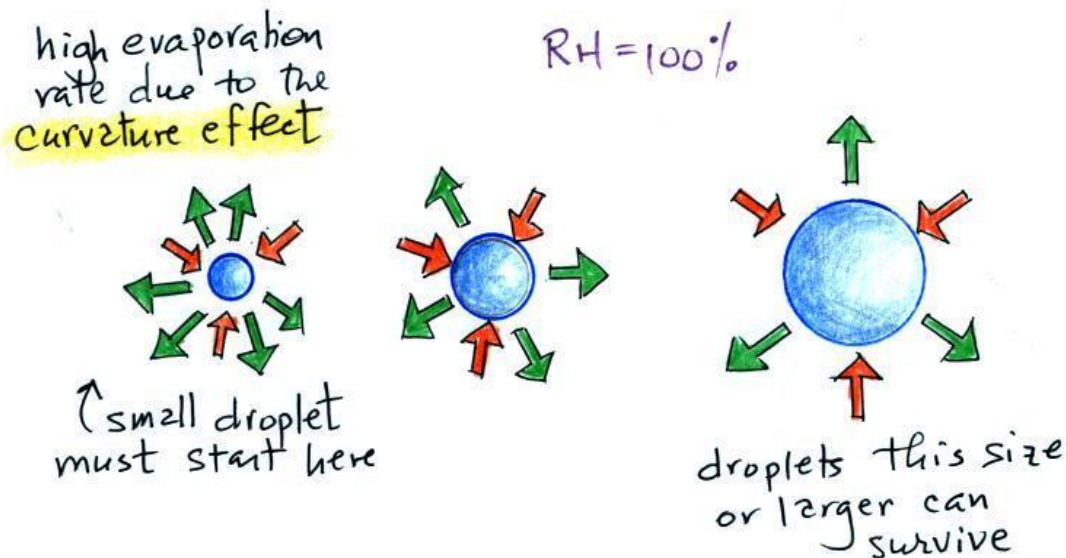
- Logo, para gotas pequenas onde a barreira de energia livre é alta (i.e, **tensão superficial é muito alta**), a transição de vapor para líquido não ocorre geralmente no equilíbrio de saturação da água.
- Na verdade, as gotas de água começam a condensar a partir do vapor de *água pura* somente quando a umidade relativa alcançar algumas centenas de por cento ($>>100\%$)!!!

- ***Então, por que as gotas de nuvem se formam na atmosfera quando o ar ascendido atinge aproximadamente o equilíbrio de saturação (NCL)?***
 - Resposta: Por causa da presença de partículas (aerossóis) de tamanho de micron e submicron que tem afinidade com a água servem como centros de condensação. Estas partículas são chamadas de núcleos de condensação de nuvens (**CCN – do inglês, cloud condensation nuclei**).
- O processo no qual as gotas de água se formam em núcleos de condensação a partir da fase vapor é conhecido como **nucleação heterogênea**.
- A formação de gotas a partir do vapor em um ambiente puro (sem aerossóis) é conhecido como **nucleação homogênea** e requer uma supersaturação extremamente alta.

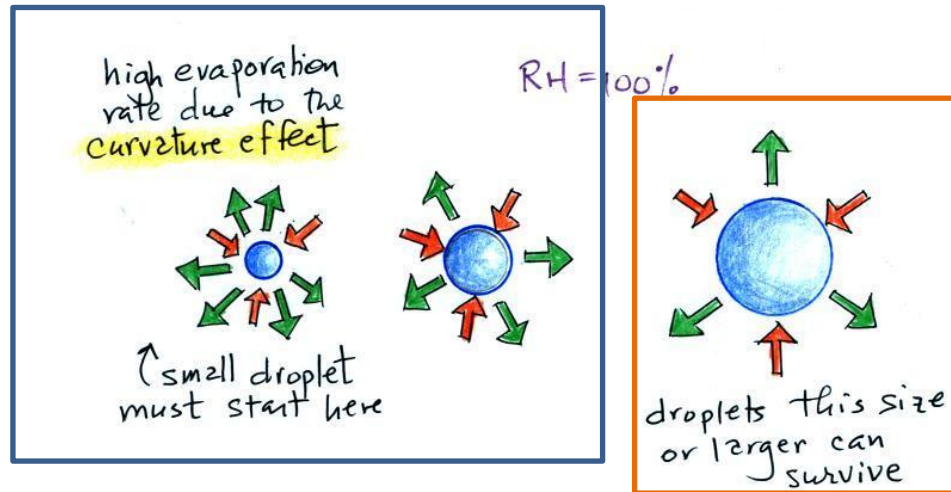
Nucleação de vapor d'água em gotas de nuvem

- O processo da nucleação pode ser resumido na seguinte pergunta:

Qual é pressão de vapor ambiente necessária para que haja colisões e agregações de moléculas de água e então a formação de gotas embriônicas que estejam estáveis e continuem a existir sob uma dada pressão de vapor ambiente?



- A gota embriônica estará estável se o seu tamanho exceder um valor crítico. Na média, as gotas **maiores que um tamanho crítico crescerão**, enquanto que as **menores irão diminuir**.



- O que determina o tamanho crítico é o balanço entre as taxas opostas de crescimento e decaimento (ou seja, a **pressão de vapor do ambiente e a pressão de vapor na superfície da gota**). Estas taxas, dependem se a gota se forma somente por colisões de moléculas de água (**nucleação homogênea**) ou em contato com outro corpo (**nucleação heterogênea**).

- Para a nucleação homogênea de água pura, a taxa de crescimento depende da pressão parcial do vapor d'água nas vizinhanças, porque isso determina a taxa a qual as moléculas de água se aglutinam na gota.
- O processo de decaimento, ou seja a evaporação, depende altamente da temperatura da gota e a sua respectiva tensão superficial. As moléculas de água que “querem” se aderir à superfície da gota devem ter energia grande o suficiente para exceder a energia livre de Gibbs.
- Se o equilíbrio é estabelecido entre o líquido e o vapor, as taxas de condensação e evaporação são exatamente balanceadas e a pressão de vapor é igual a do equilíbrio ou o da pressão de vapor de saturação ($e = e_s$).

- A pressão de vapor de equilíbrio sobre a superfície de uma gota depende da sua curvatura. Quanto maior for a gotícula, ou a área superficial, menor será a pressão de vapor necessária para condensar.
- Por exemplo, é possível observar a formação de gotas sobre os azulejos, espelhos e ou superfícies planas em ambientes extremamente saturados, as quais possuem um grande área superficial (plana $\equiv$ infinita). (Aqui também tem o fato dessas superfícies também estarem mais frias)
- Este processo foi derivado por William Thomson (se tornando mais tarde o Lord Kelvin) em 1870 quando tentava explicar o processo de capilaridade (ou seja, como os líquidos sobem em tubos capilares), resultando na ***equação de Kelvin***.

Vide notas de aula

Fim da 1ª aula

Derivação da Equação de Kelvin:

- Suponha que temos um sistema composto por uma gotícula de água líquida em equilíbrio com o vapor do ambiente, e que o vapor irá se condensar sobre a superfície da gota através de um *processo isotérmico e reversível*. Ou seja, haverá uma mudança de fase: vapor do ambiente $\rightarrow$ líquido na superfície da gota.
- Durante esta mudança de fase, esta gotícula de água irá crescer de um tamanho r a um $r+dr$ e, conseqüentemente, a sua pressão de vapor de saturação em equilíbrio e_s irá aumentar para $e_s + de_s$.
- Como existe uma mudança de fase (no caso, vapor $\rightarrow$ líquido) para formar uma gotícula, haverá *uma variação da energia livre de Gibbs sobre uma gotícula*.

- A energia livre de Gibbs (g , ou função de Gibbs) é dada por:

$$g = u + p\alpha - T\phi,$$

onde u = energia interna, p = pressão, α = volume específico, T = temperatura, e ϕ = entropia. (A energia livre de Gibbs (J/mol) é a quantidade máxima de trabalho *sem expansão* que pode ser extraído a partir de um sistema fechado, em um processo reversível.)

- Em uma *condição de equilíbrio* entre o vapor (2) e o líquido (1) temos que:

$$g_1 = g_2$$

e em um *processo reversível* temos que:

$$g_1 \leftrightarrow g_1 + dg_1$$

$$g_2 \leftrightarrow g_2 + dg_2$$

mas como $g_1 = g_2$ (condição de equilíbrio), temos que $dg_1 = dg_2$

$$g = u + p\alpha - T\phi \quad \rightarrow \quad dg = du + pd\alpha + \alpha dp - Td\phi - \phi dT \quad (1)$$

- Da 1ª e 2ª leis da termodinâmica temos, respectivamente:

$$\left. \begin{array}{l} dq = du + pd\alpha \\ dq = Td\phi \end{array} \right\} Td\phi = du + pd\alpha \rightarrow du = Td\phi - pd\alpha \quad (2)$$

- Substituindo (2) em (1):

$$dg = \alpha dp - \phi dT$$

- Logo temos as seguintes variações da energia livre de Gibbs quando o vapor (**1**) se condensa sobre a gotícula líquida (**2**) em equilíbrio de saturação ($p = e_s$):

$$\text{vapor: } dg_2 = \alpha_2 de_s \quad (3)$$

$$\text{líquido: } dg_1 = \alpha_1 d(e_s + p_i) \quad (4)$$

onde p_i é a pressão interna da gotícula de água com raio r .

- A pressão interna de uma gotícula de água com raio r (p_i) é definida como:

$$p_i = \frac{2\sigma}{r} \quad (5)$$

onde σ é a tensão superficial da água. Para a água a uma $T=0^\circ\text{C}$ temos que $\sigma = 75 \text{ dynes cm}^{-1}$ ou $7,5 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$.

- A tensão superficial é a energia livre por unidade de área superficial do líquido e ou o trabalho (por unidade de área) necessário para expandir a área do líquido a uma temperatura constante.

- Substituindo (5) em (4), temos que:

$$dg_1 = \alpha_1 \left(de_s + d \left(\frac{2\sigma}{r} \right) \right)$$

$$dg_1 = \alpha_1 \left(de_s - \frac{2\sigma dr}{r^2} \right) \quad (6)$$

- Como **$dg_1 = dg_2$** , usando (6) e (3):

$$\alpha_2 de_s = \alpha_1 de_s - \alpha_1 \frac{2\sigma dr}{r^2}$$

$$(\alpha_2 - \alpha_1) de_s = -\alpha_1 \frac{2\sigma dr}{r^2} \quad (7)$$

- Como o volume específico do vapor (α_2) é muito maior do que o volume específico do líquido (α_1):

$$\alpha_2 \gg \alpha_1 \rightarrow (\alpha_2 - \alpha_1) \approx \alpha_2$$

- E a equação (7) fica:

$$\alpha_2 de_s = -\alpha_1 \frac{2\sigma dr}{r^2} \quad \rightarrow \quad \frac{\alpha_2}{\alpha_1} de_s = -\frac{2\sigma dr}{r^2}$$

- Lembrando que $\alpha_1 = 1/\rho_L$ e $\alpha_2 = R_v T/e_s$:

$$\frac{R_v T \rho_L}{e_s} de_s = -\frac{2\sigma dr}{r^2} \quad \rightarrow \quad \frac{de_s}{e_s} = -\frac{2\sigma}{R_v T \rho_L} \frac{dr}{r^2}$$

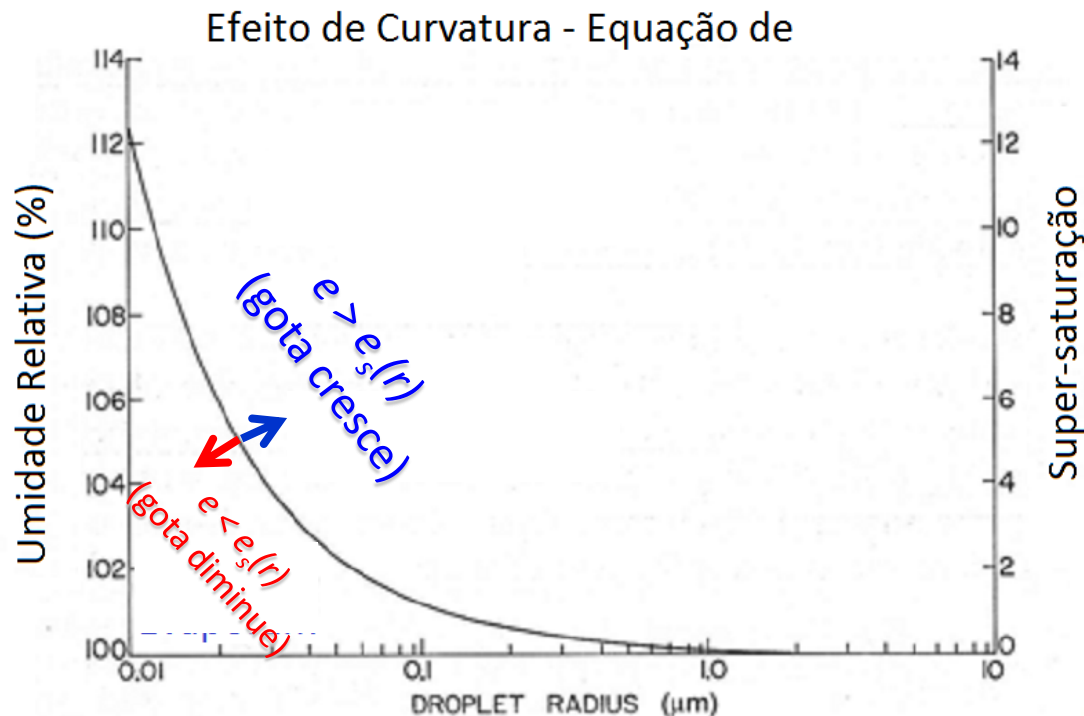
e integrando desde plano ($r \rightarrow \infty$, $e_s = e_{s\infty}$) até a superfície da gota ($r=r$, $e_s = e_s(r)$):

$$\int_{e_{s\infty}}^{e_s(r)} \frac{de_s}{e_s} = -\frac{2\sigma}{R_v T \rho_L} \int_{\infty}^r \frac{dr}{r^2}$$

$$e_s(r) = e_{s\infty} \exp \left(\frac{2\sigma}{R_v T \rho_L r} \right)$$

➡ Equação de Kelvin

- Logo, a equação de Kelvin descreve a pressão de vapor de equilíbrio (e_s) sobre a superfície de uma gota de raio r : $e_s(r)$
- Note que a medida que o raio da gota diminui, a pressão de vapor necessária para o equilíbrio aumenta.



e : pressão de vapor ambiente

$e < e_s(r) \rightarrow$ evaporação (gota diminui)

$e > e_s(r) \rightarrow$ condensação (gota cresce)

Assim quando $e = e_s(r)$, a gota estará em equilíbrio e o raio crítico r_c será:

$$\frac{e_s(r)}{e_{s\infty}} = S = \exp \left(\frac{2\sigma}{R_v \rho_L T r_c} \right) \rightarrow r_c = \frac{2\sigma}{R_v \rho_L T \ln S}$$

onde $S = e_s(r)/e_{s\infty}$: razão de saturação

$r < r_c \rightarrow$ evaporação (gota diminui)

$r > r_c \rightarrow$ condensação (gota cresce)

- Para que uma gotícula de água formada a partir das colisões entre as moléculas de água fique estável, ela deve crescer a uma raio maior que r_c :

TABLE 6.1. Radii and Number of Molecules in Droplets of Pure Water in Equilibrium with the Vapor at 0°C

Saturation ratio S	Critical radius r_c (μm)	Number of molecules n
1	∞	∞
1.01	1.208×10^{-1}	2.468×10^8
1.10	1.261×10^{-2}	2.807×10^5
1.5	2.964×10^{-3}	3.645×10^3
2	1.734×10^{-3}	730
3	1.094×10^{-3}	183
4	8.671×10^{-4}	91
5	7.468×10^{-4}	58
10	5.221×10^{-4}	20

- A tabela acima mostra que são necessárias altas S para que pequenas gotículas se tornem estáveis. Por exemplo, quando $S = 1.01$ (UR=101%, SS=1%), as gotas com raio menor que 0.121 μm são instáveis e tenderão a evaporar.

- Em nucleação homogênea, gotas de tamanho crítico são formadas por colisões aleatórias das moléculas de água.
- Se estas gotas capturam outra molécula, elas se tornam supercríticas, ou seja:
 - com o aumento do tamanho, $e_s(r)$ diminui e a taxa de crescimento, a qual é proporcional à $e - e_s(r)$, aumenta.
 - gotas supercríticas crescem espontaneamente.
- A taxa de nucleação é simplesmente a taxa na qual as gotas supercríticas são formadas e é dado pelo produto da concentração de gotas críticas e taxa com a qual a gota crítica ganha outra molécula e se torna supercrítica.

- A partir da termodinâmica estatística, a taxa de nucleação por unidade de volume pode ser expressa aproximadamente por:

$$J = 4 \pi r_c^2 \frac{e}{\sqrt{2 \pi m k T}} Z_n \exp \left\{ - \frac{4 \pi r_c^2 \sigma}{3 k T} \right\}$$

onde ***m*** é a massa da molécula de água, ***k*** é constante de Boltzmann, ***n*** é o número de densidade de moléculas de vapor, ***Z_n*** é o fator de Zeldovich ou de não equilíbrio ($\sim 10^{-2}$ em unidade de CGS).

- Substituindo $r_c = 2\sigma / (R_v \rho_L T \ln S)$, temos ***J*** em função de ***S***. Para uma dada ***T*** constante, a taxa de nucleação ***J*** cresce rapidamente de valores desprezíveis para valores extremamente grandes ao longo de variações pequenas de ***S***.

- Por convenção, uma taxa de nucleação homogênea significativa é da ordem $1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ e é denominado de razão de saturação crítica S_c .
- Teoria e dados experimentais mostram que S_c diminui com o aumento da T , e tem um valor de
 - 4,3% a 273 K,
 - 6,3% a 250 K,
 - 3,5% a 290 K.
- Tais valores de S não são nunca observados na atmosfera, aonde a supersaturação raramente excede 1 ou 2%.
- Logo, *a nucleação homogênea de água líquida a partir do vapor não é possível nas condições da atmosfera terrestre.*

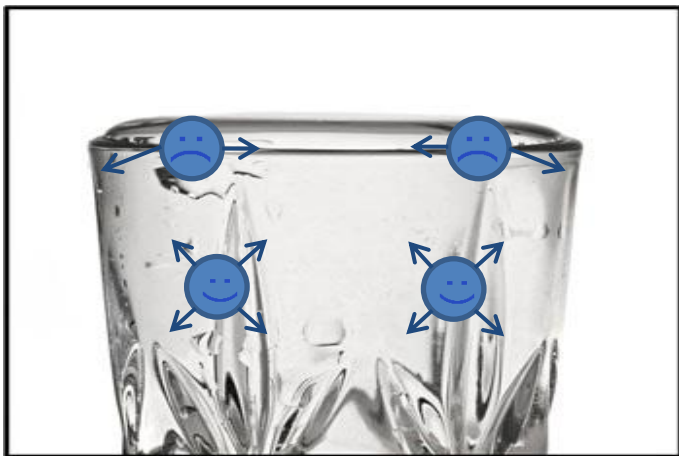
- PARA ENTENDER MELHOR A TENSÃO SUPERFICIAL:

- A tensão superficial (ou energia superficial) é **uma força de tensão** ou contração dada em N/m ou J/m² (energia por unidade área).



- Por exemplo, a tensão superficial age como uma membrana elástica (como de um balão). Como a tensão superficial é uma força de contração, cada seção do balão está “puxando” umas às outras resistindo à mudanças na sua forma.

- O que causa essas forças de tensão em uma gota de nuvem é a atração ou **forças coesivas** (aderentes) entre as moléculas de água.



- Por exemplo, um copo cheio de água:
 - As moléculas no interior do copo estão sob ação de forças coesivas das moléculas vizinhas, distribuídas igualmente para todos os lados. Essas interações diminuem o estado de energia dessas moléculas (“são moléculas felizes”).
 - As moléculas da superfície do copo estão rodeadas por moléculas de água somente em metade da sua superfície, experimentando apenas metade das forças coesivas, deixando-as em um estado de energia maior do que as moléculas do interior do copo (“são moléculas infelizes”).

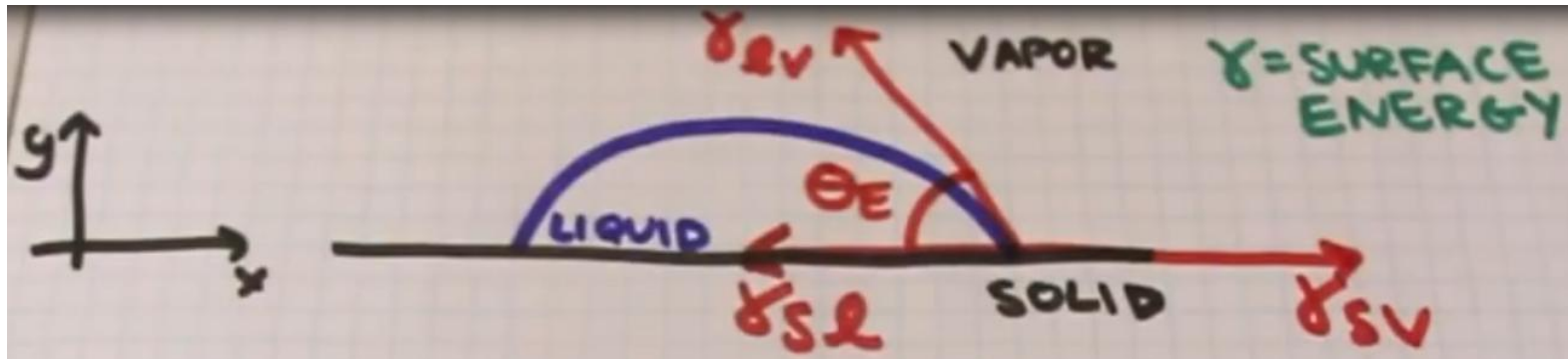
- Afim de minimizar o número de moléculas em um estado maior de energia, os líquidos ajustam suas formas para expor o mínimo possível de área superficial, ou seja, se ajustam em esferas, como as gotículas de água.



- Quando em contato com uma superfície (ou um CCN) as gotas (ou moléculas de água) podem não interagir com superfície e rolar ou permanecerem intactas (hidrofóbicas), podem interagir parcialmente e manterem uma parte arredondada, ou podem se esparramar completamente sobre a superfície (higroscópica).



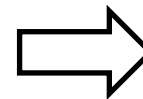
- Quando uma gotícula de água entra em contato com a superfície, ela toma a forma de uma calota esférica.
- Todos os líquidos possuem energia superficial (γ):
 - Uma superfície pode ser entendida como uma interface entre duas fases.
 - Quando falamos da energia superficial de um líquido, estamos falando da energia superficial entre o líquido e o ar (γ_{lv}). Da mesma forma, temos a energia superficial entre o sólido e o ar (γ_{sv}) e o sólido e o líquido (γ_{sl}).
 - O ângulo de contato entre γ_{lv} e γ_{sl} é denominado ângulo de equilíbrio (θ_E).



- O balanço das forças na linha de contato da gota com a superfície na direção x é dada por:

$$\sum F_x = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \cos \theta_E$$

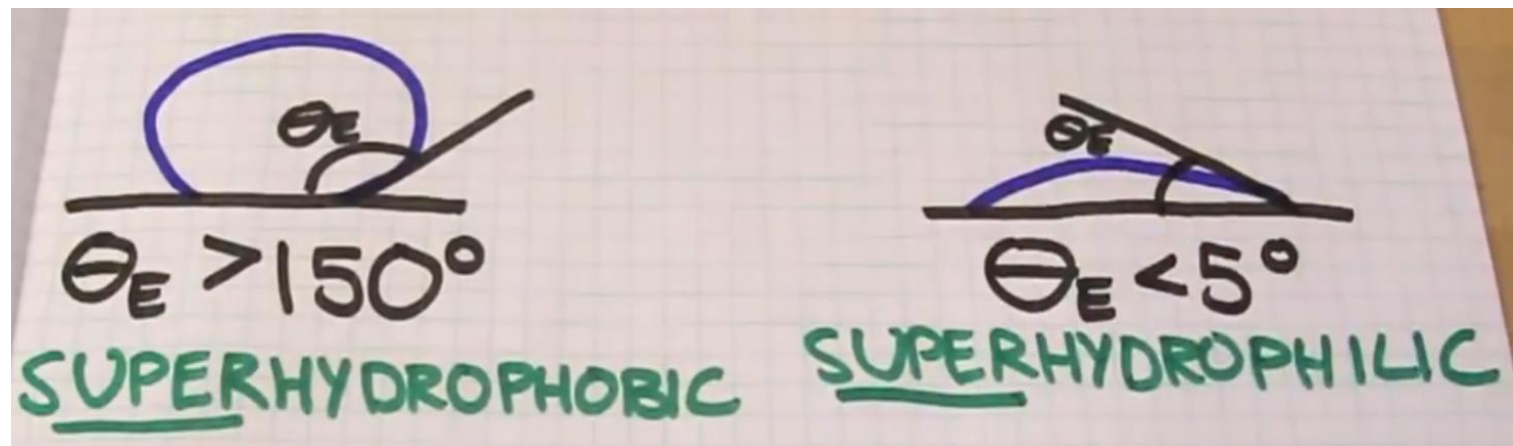
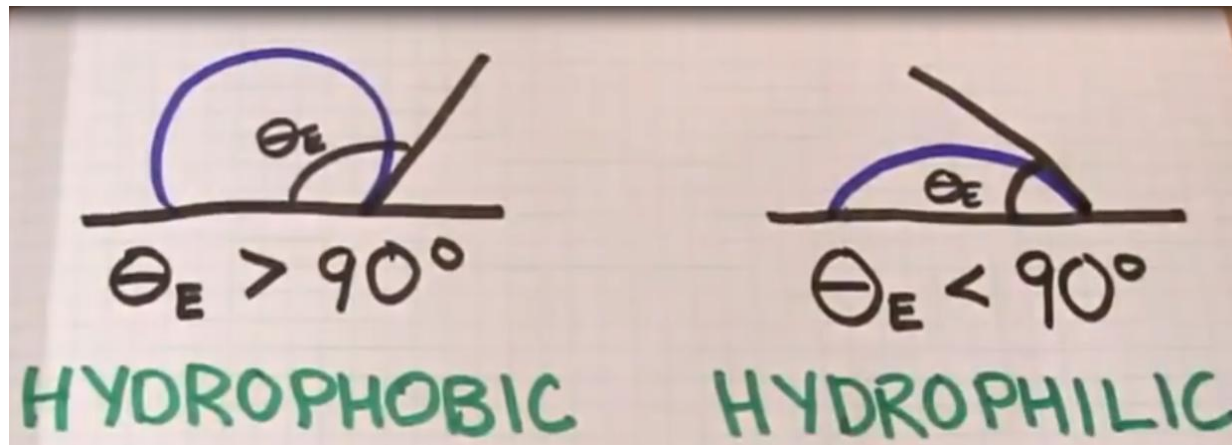
$$\gamma_{lv} \cos \theta_E = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$



Relação de Young:

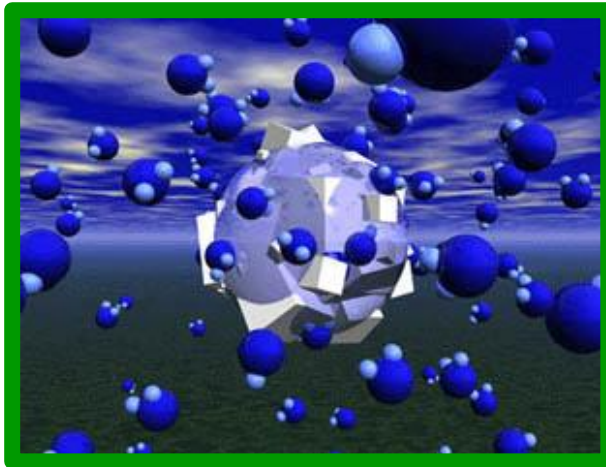
ângulo de contato da gota líquida com a superfície está relacionada com todas as energias superficiais.

- Se $\theta_E > 90^\circ$ a superfície é hidrofóbica
- Se $\theta_E < 90^\circ$ a superfície é hidrofílica (ou higroscópica)
- Se $\theta_E > 150^\circ$ a superfície é super-hidrofóbica
- Se $\theta_E < 5^\circ$ a superfície é super-hidrofílica



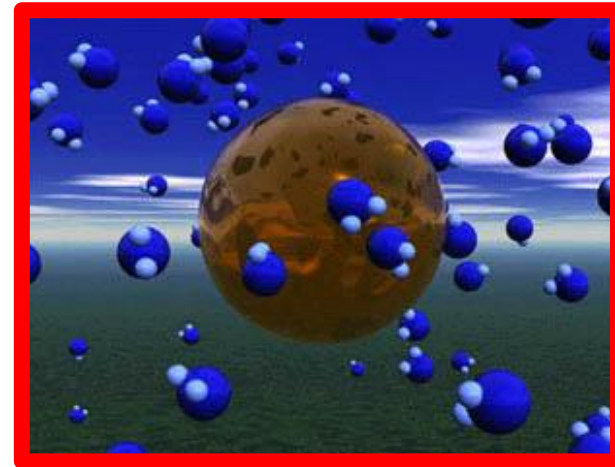
- A mesma analogia é válida para um núcleo de condensação.
- O que determina uma superfície/núcleo ser **hidrofóbico** ou **hidrofílico** é:
 - Química da superfície/núcleo: a química determinará a energia da superfície. Superfície com baixa energia são hidrofóbicas e superfícies com alta energia são hidrofílicas.
 - Rugosidade da superfície: quanto maior a rugosidade, maior é a hidrofobia.

hidrofílico



i.e, sal (NaCl)

hidrofóbico

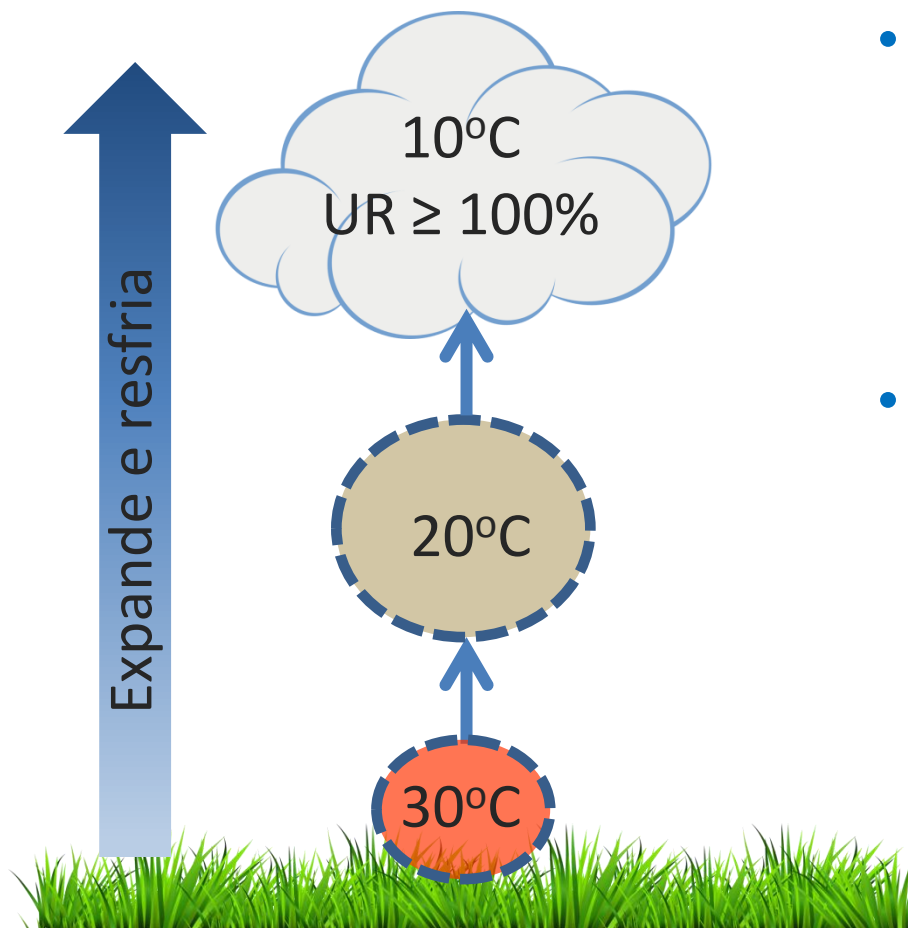


i.e, óleos, teflon

Referência: <https://www.youtube.com/watch?v=PPJ0Khs7uWs>

Fim da 2ª aula

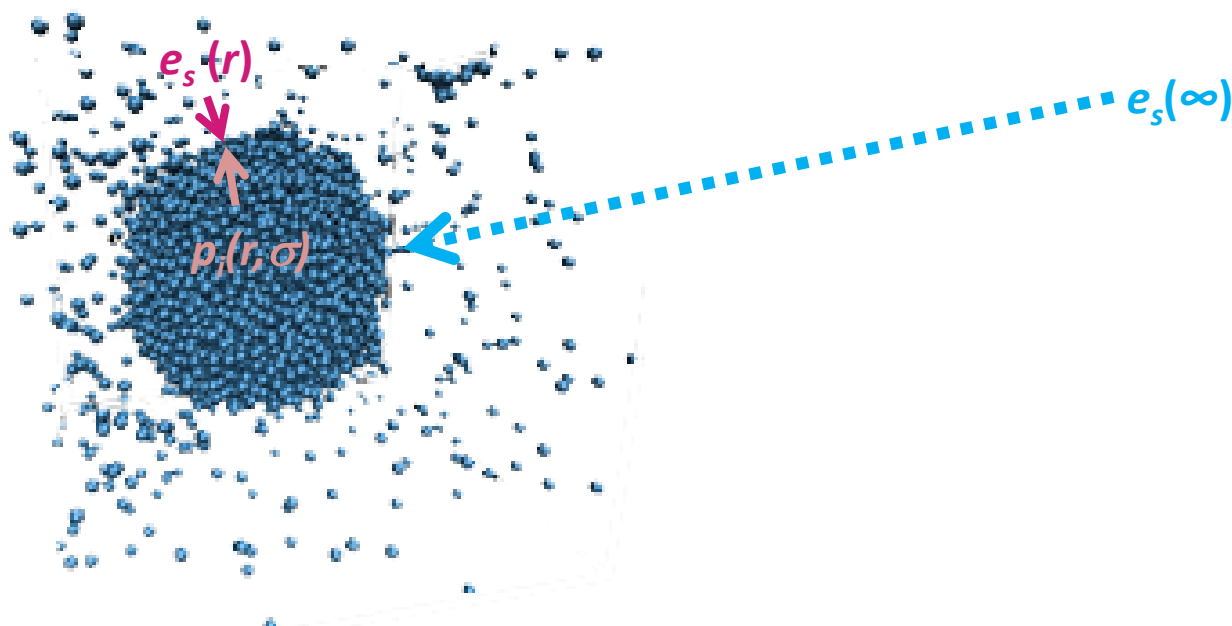
- Ao resfriarmos uma parcela por levantamento adiabático seco na atmosfera ela pode ficar saturada: $UR = e(T_d)/e_s(T) \geq 100\%$



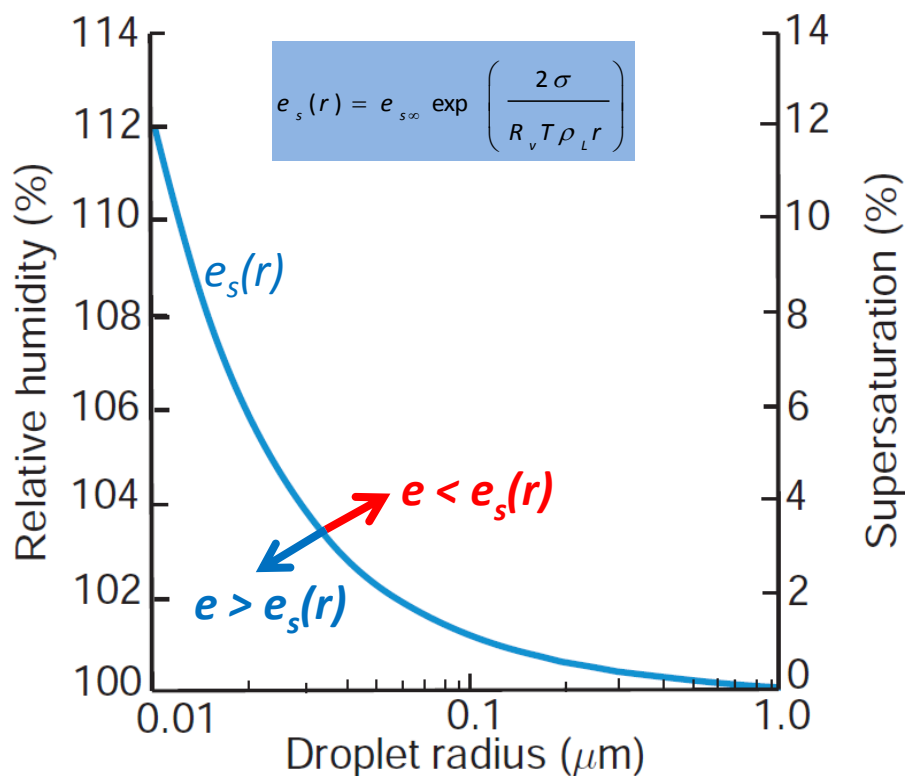
- A **saturação** é definida como a situação de equilíbrio na qual as **taxas de evaporação e condensação são iguais**.
- Quando a parcela estiver saturada ($UR = 100\%$), podemos ter condensação de vapor d'água em gotículas de nuvem. **Porém, a condensação não ocorre na saturação (i.e., $UR=100\%$)**.

- Para o vapor d'água condensar em gotículas pequenas de água pura (**nucleação homogênea**), **uma barreira de energia livre muito alta deve ser quebrada** (***energia livre de Gibbs*** – **proporcional à tensão superficial σ da gota**).
- A pressão de vapor de saturação na superfície da gota $e_s(r)$ de raio r deve ser grande o suficiente para superar a pressão interna da gota $p_i(r, \sigma)$:

$$p_i = \frac{2\sigma}{r}$$



- A **equação de Kelvin** descreve a pressão de vapor necessária para que ocorra nucleação de moléculas de vapor d'água em uma gota de água pura:



e : pressão de vapor ambiente

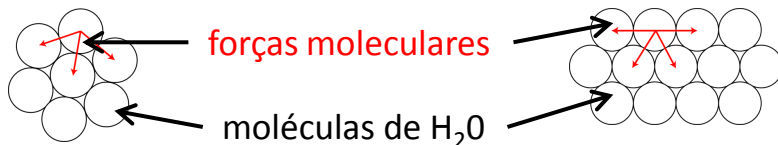
$e_s(r)$: pressão de vapor de saturação na superfície da gota de raio r

$e < e_s(r)$ → evaporação (gota diminui)

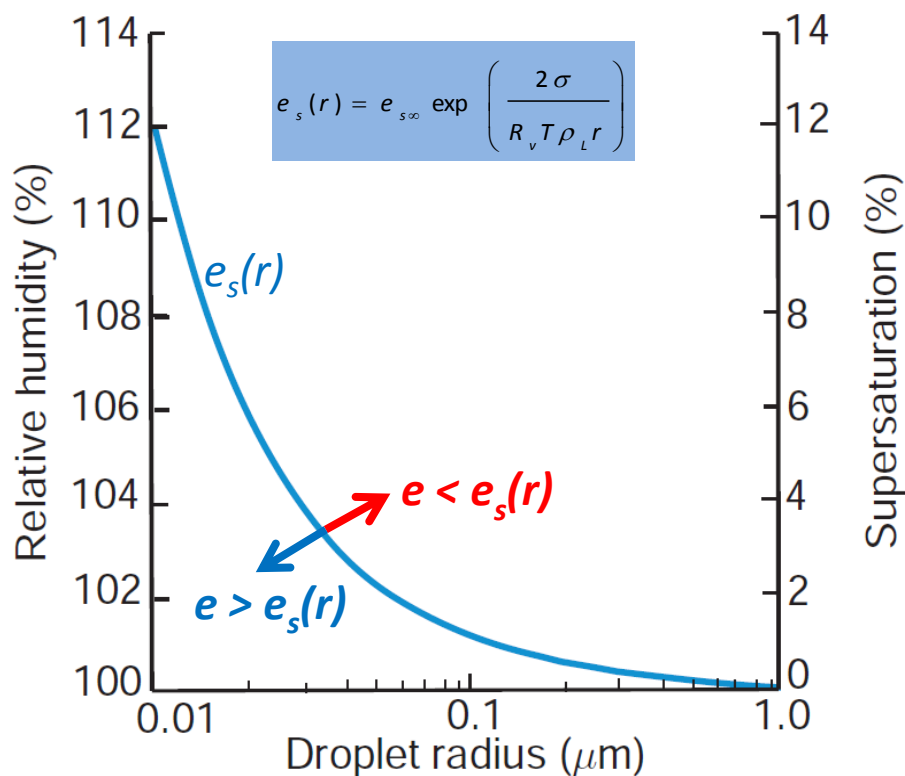
$e > e_s(r)$ → condensação (gota cresce)

Superfície curva, água pura

Superfície plana, água pura



- A **equação de Kelvin** descreve a pressão de vapor necessária para que ocorra nucleação de moléculas de vapor d'água em uma gota de água pura:



O raio crítico r_c : que a gota deve ter para que esteja em equilíbrio com o ambiente pode ser descrito então em função da razão de saturação do ambiente $S = e_s(r)/e_{s\infty}$:

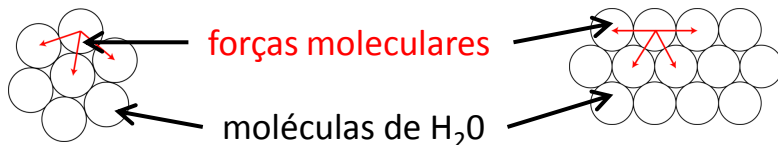
$$\frac{e_s(r)}{e_{s\infty}} = \frac{e}{e_{s\infty}} = S = \exp\left(\frac{2\sigma}{R_v \rho_L T r_c}\right)$$

$$r_c = \frac{2\sigma}{R_v \rho_L T \ln S}$$

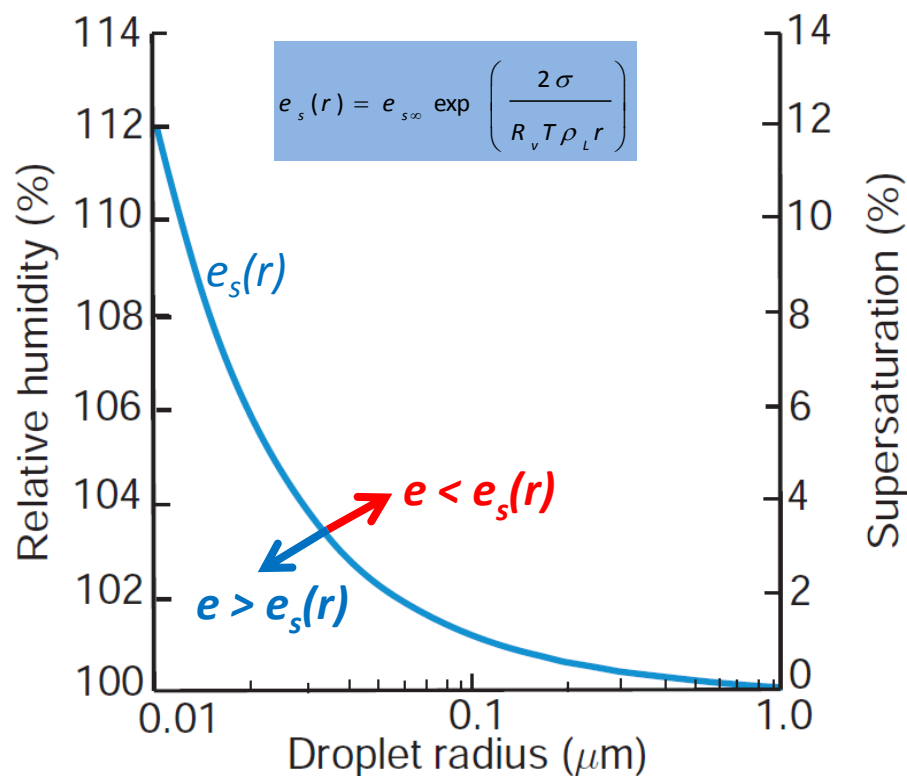
(supersaturação = SS = (S-1) x 100%)

Superfície curva, água pura

Superfície plana, água pura



- A **equação de Kelvin** descreve a pressão de vapor necessária para que ocorra nucleação de moléculas de vapor d'água em uma gota de água pura:



$$r_c = \frac{2\sigma}{R_v \rho_L T \ln S}$$

Logo, a expressão de r_c nos dá, o raio na qual uma gota está em equilíbrio* com o ambiente a uma determinada pressão de vapor (e) (ou uma determinada S).

Analogamente:

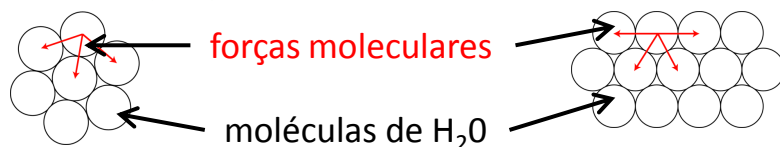
$r < r_c \rightarrow$ evaporação (gota diminui)

$r > r_c \rightarrow$ condensação (gota cresce)

(*) o equilíbrio é instável pois se a gota começar a crescer por condensação ela continuará indefinidamente, e se a gota começar a evaporar ela continuará a evaporar.

Superfície curva, água pura

Superfície plana, água pura



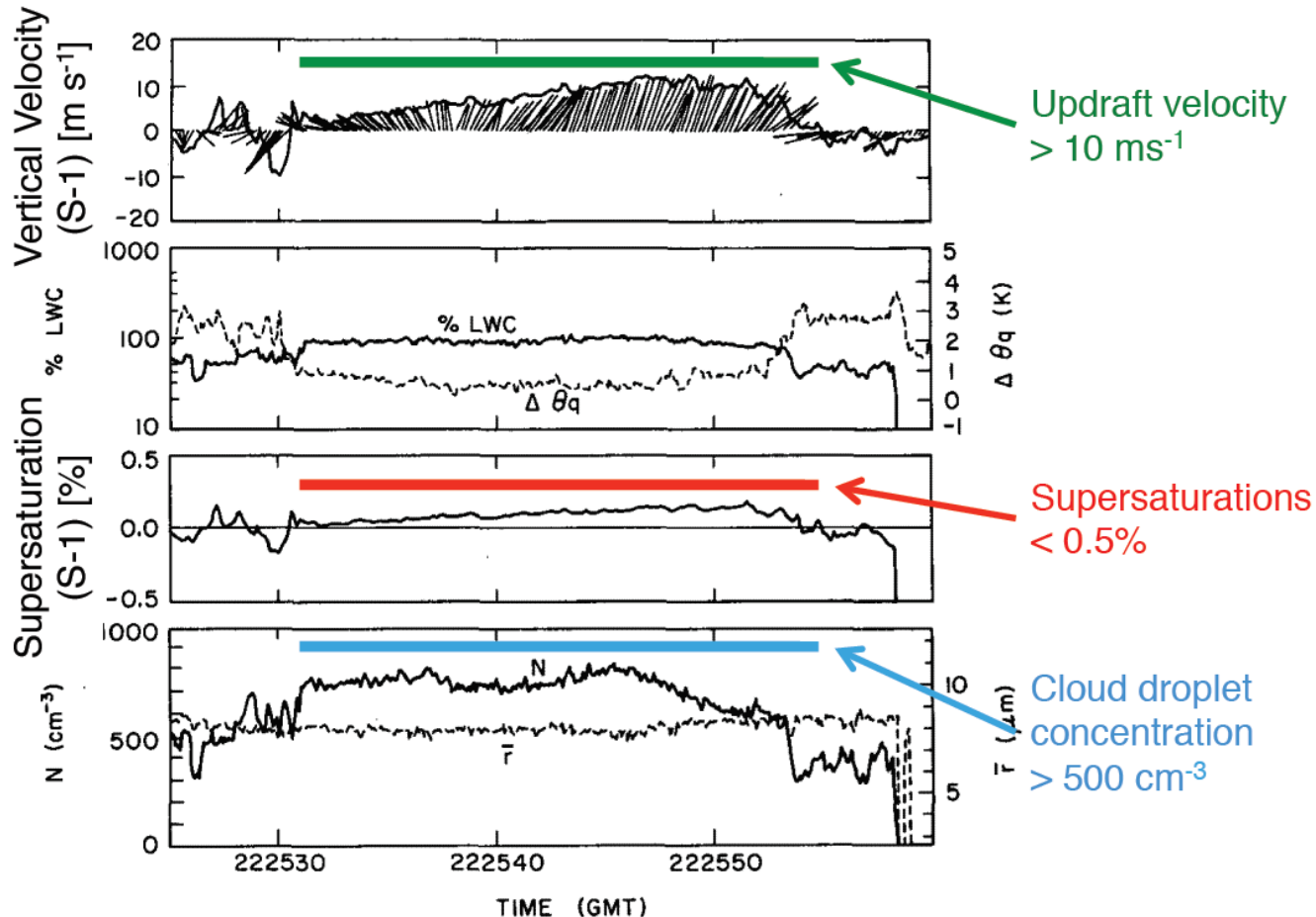
- A taxa de nucleação de moléculas de água por unidade de volume pode ser expressa aproximadamente por:

$$J = 4 \pi r_c^2 \frac{e}{\sqrt{2 \pi m k T}} Z_n \exp \left\{ - \frac{4 \pi r_c^2 \sigma}{3 k T} \right\}, \quad \text{onde} \quad r_c = \frac{2 \sigma}{R_v \rho_L T \ln S}$$

- Taxa de nucleação homogênea significativa $\sim 1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$:
 - $S = 4,3\%$ a 273 K,
 - $S = 6,3\%$ a 250 K,
 - $S = 3,5\%$ a 290 K.
- Tais valores de S não são nunca observados na atmosfera, aonde a supersaturação raramente excede 1 ou 2%.
- Logo, *a nucleação homogênea de água líquida a partir do vapor não é possível nas condições da atmosfera terrestre.*

- Exemplo de valores de S na natureza:

Atmospheric Supersaturation

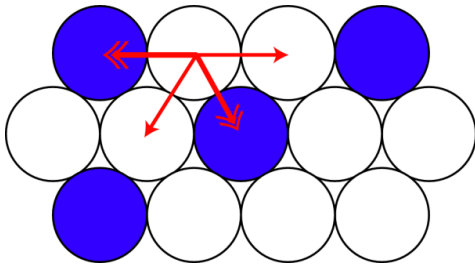


Measurements of atmospheric properties for a typical cumulus cloud.

(From Politovic and Cooper, 1988)

- Na atmosfera, *as gotículas de nuvem se formam em aerossóis chamados de núcleos de condensação de gotas (CCN – do inglês, cloud condensation nuclei)* ou núcleos higroscópicos.
- A taxa de formação de gotículas é determinada pelo número destes núcleos presentes na atmosfera, e não pela colisão estatística de moléculas de água.
- Em geral, os aerossóis podem ser classificados de acordo com a sua afinidade com a água como: *higroscópicos, neutros ou hidrofóbicos*.
 - Nucleação em aerossóis neutros requer a mesma supersaturação que uma nucleação homogênea.
 - Em aerossóis hidrofóbicos, os quais resistem ao molhamento, a nucleação é mais difícil e requer valores mais altos de supersaturação.
 - Mas para partículas higroscópicas, as quais são solúveis e tem afinidade com a água, a supersaturação necessária para a formação das gotículas pode ser bem menor que os valores para nucleação homogênea.

- Sabe-se que uma **substância não volátil dissolvida no líquido**, tende a **diminuir a pressão de vapor de equilíbrio do líquido**.
- De uma maneira geral, o efeito pode ser pensado como:



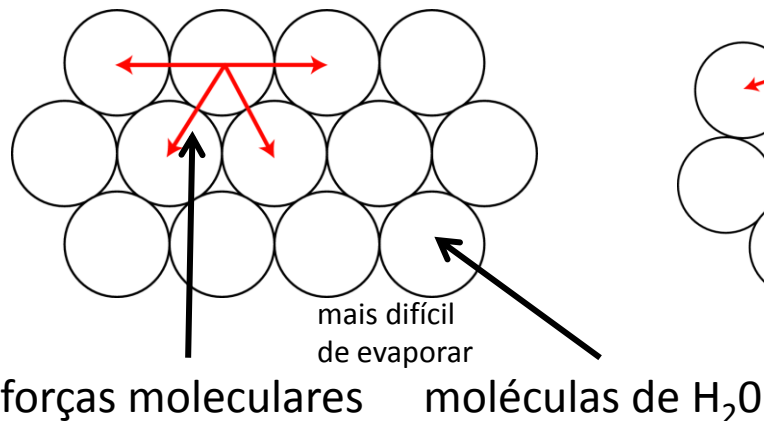
“Quando soluto é adicionado ao líquido, algumas moléculas do líquido que estavam na camada superficial são substituídas pelas moléculas do soluto. Logo, se a pressão de vapor do soluto é menor que a do solvente, a pressão de vapor será reduzida na proporção da quantidade de soluto presente”.

- Portanto, **a adição de soluto (i.e., CCN) pode reduzir drasticamente a pressão de vapor de equilíbrio sobre a gota.**
- Como resultado, **a gota de solução pode estar em equilíbrio com o ambiente a uma supersaturação bem menor do que a da gota de água pura (eq. Kelvin) de um mesmo tamanho.**

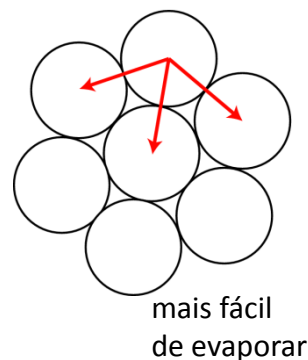
- INTUITIVAMENTE:

- A taxa de evaporação e condensação de moléculas de água sobre um soluto é dependente de:
 - Forma da interface (plano X curvo)
 - Menor curvatura requer maior supersaturação para manter as moléculas de água juntas (maior tensão superficial).
 - Pureza da interface (quantidade de soluto)
 - Adicionam massa, ocupa espaços de moléculas de água que estariam expostas, promovem condensação em baixas umidades.

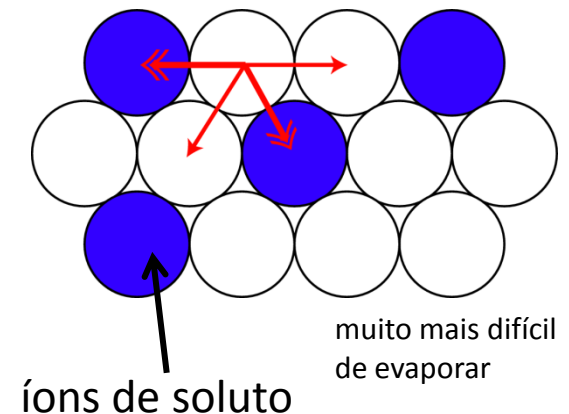
Superfície plana,
água pura



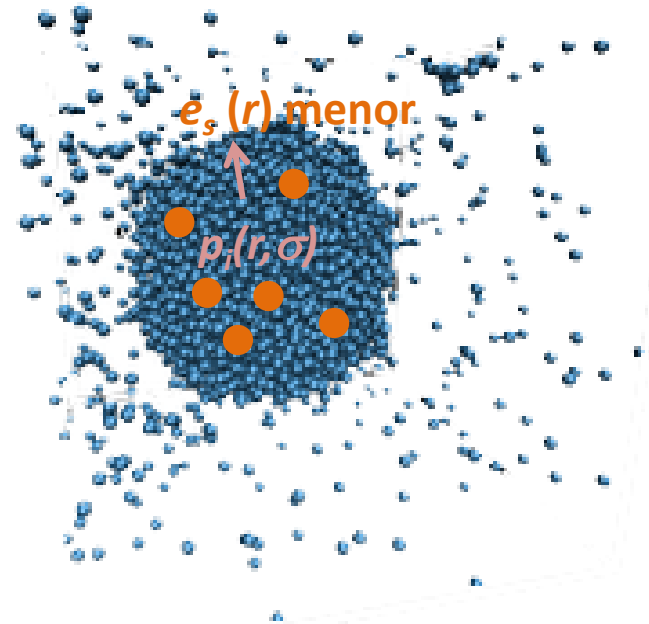
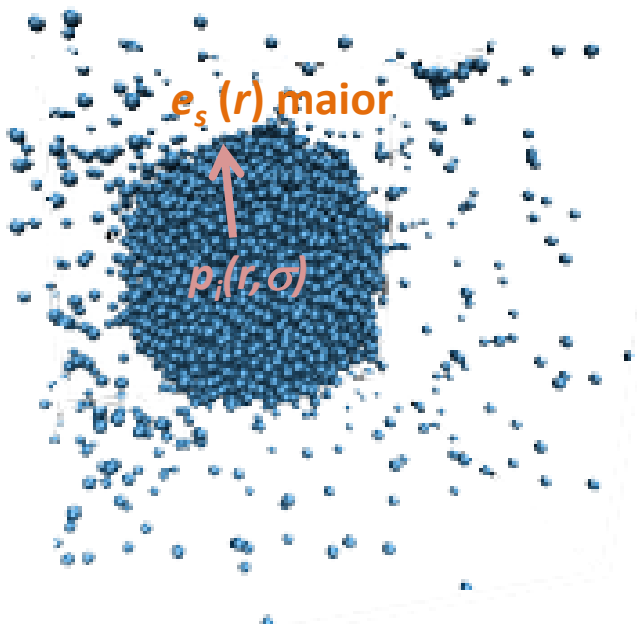
Superfície curva,
água pura



Superfície plana,
água com soluto



- Finalmente, para que tenhamos gotículas de nuvem à S encontradas na atmosfera ($< 2\%$), o vapor d'água condensa em aerossóis chamados de núcleos de condensação (CCN – do inglês, *cloud condensation nuclei*). Ou seja, deve haver **nucleação heterogênea**.
- Ao adicionarmos **soluto** em uma solução aquosa, temos uma **redução na pressão de vapor de saturação na superfície da gota** ($e_s(r)$) quando comparado com uma gotícula de água pura. Ou seja, **o soluto reduz a pressão interna da gota** ($p_i(r, \sigma)$):



- O resultado da adição de soluto em uma solução de água (e.g., gota com CCN) é a diminuição da pressão interna gota, e é descrita pela Equação de Köhler.
- Logo, para uma gota de raio r , essa diminuição pode ser expressa pela razão entre a pressão de vapor de equilíbrio na superfície da gota de solução ($e'(r)$) e a pressão de vapor de saturação na superfície de uma gota de água pura ($e_s(r)$), a qual é dada por:

$$\frac{e'(r)}{e_s(r)} = 1 - \frac{3 m_s M_a}{4 \pi \rho_a M_s r^3}$$

M_a = massa de um mol de água

M_s = massa de um mol de soluto

m_s = massa do soluto

r = raio da gotícula

- Esta equação mostra que pressão de vapor de saturação (ou de equilíbrio) sobre a solução decresce rapidamente com o decréscimo do raio da gota quando um soluto de massa m_s é dissolvido em uma gotícula de água pura.
- Isso implica que uma gotícula de água constituída de uma solução estará em equilíbrio com o meio a uma pressão de saturação bem inferior a aquela de uma gotícula de água pura com mesmo tamanho.

Vide notas de aula

- Se fizermos $b = \frac{3 i m_s M_a}{4 \pi \rho_L M_s}$, temos que $\frac{e'(r)}{e_s(r)} = 1 - \frac{b}{r^3}$ **Efeito do soluto**

- Da equação de Kelvin, temos que:

$$\frac{e_s(r)}{e_{s\infty}} = \exp \left\{ \frac{a}{r} \right\} \quad \text{onde,} \quad a = \frac{2 \sigma}{R_v T \rho_L} \quad \text{Efeito da curvatura}$$

- E combinando então os dois efeitos (**curvatura** X **soluto**):

$$\frac{e_s}{e_{s\infty}} \frac{e'}{e_s} = \left(1 + \frac{a}{r} \right) \left(1 - \frac{b}{r^3} \right)$$

temos que:

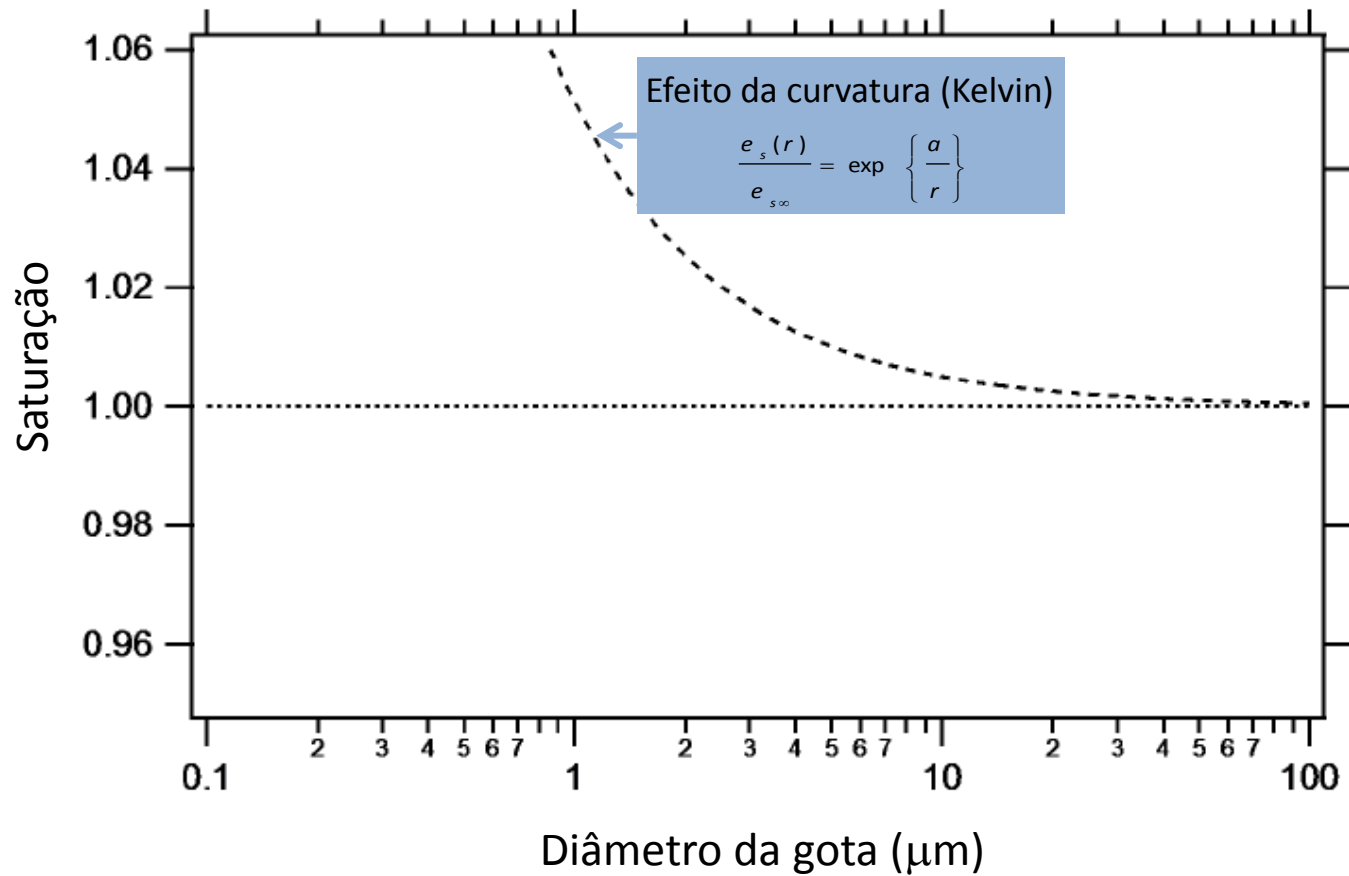
$$\frac{e'}{e_{s\infty}} = 1 + \frac{a}{r} - \frac{b}{r^3} \quad \Rightarrow \quad \text{Equação de Köhler}$$

Termo de curvatura **Termo de soluto**

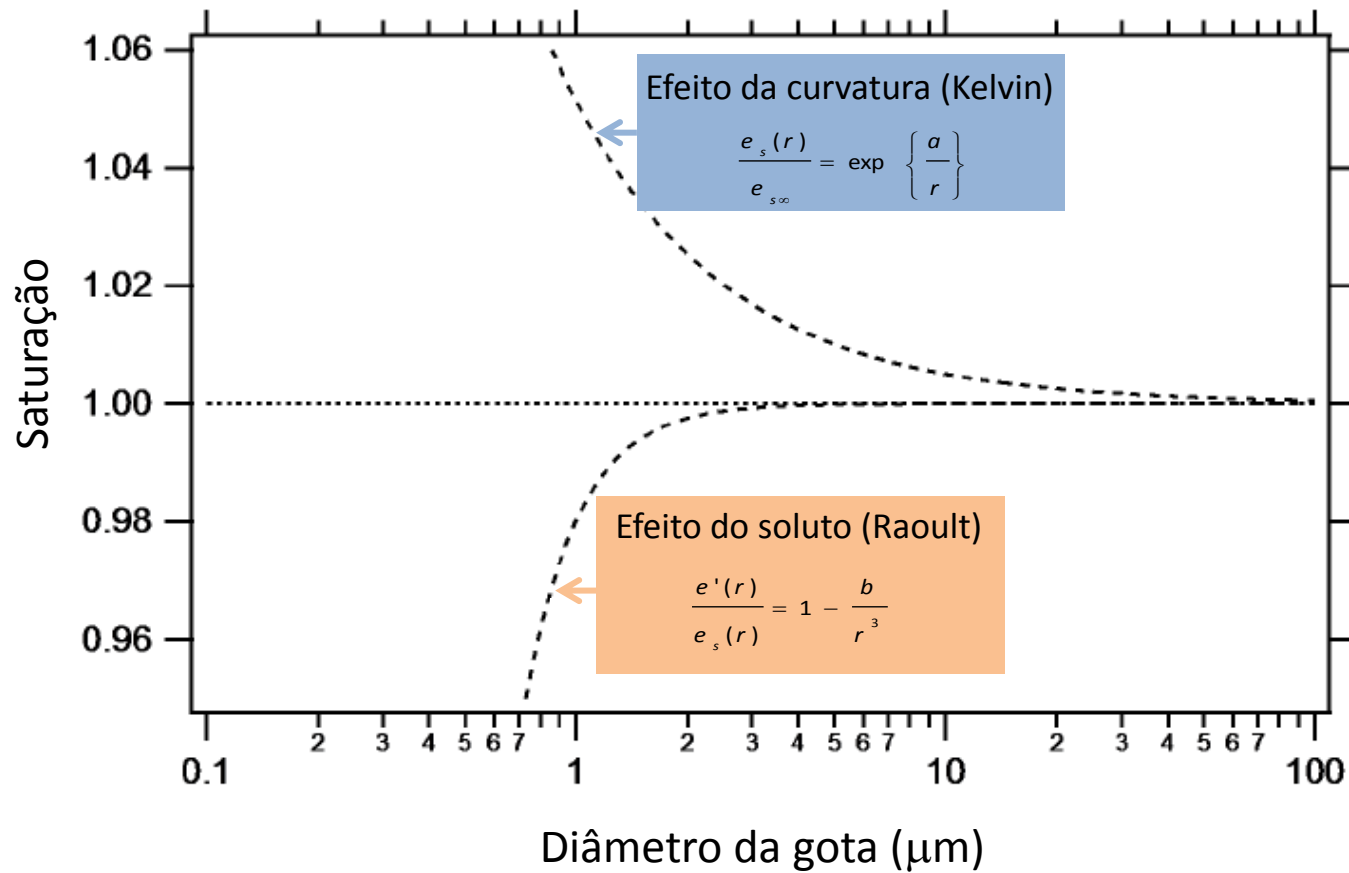
Vide notas de aula

Fim da 3ª aula

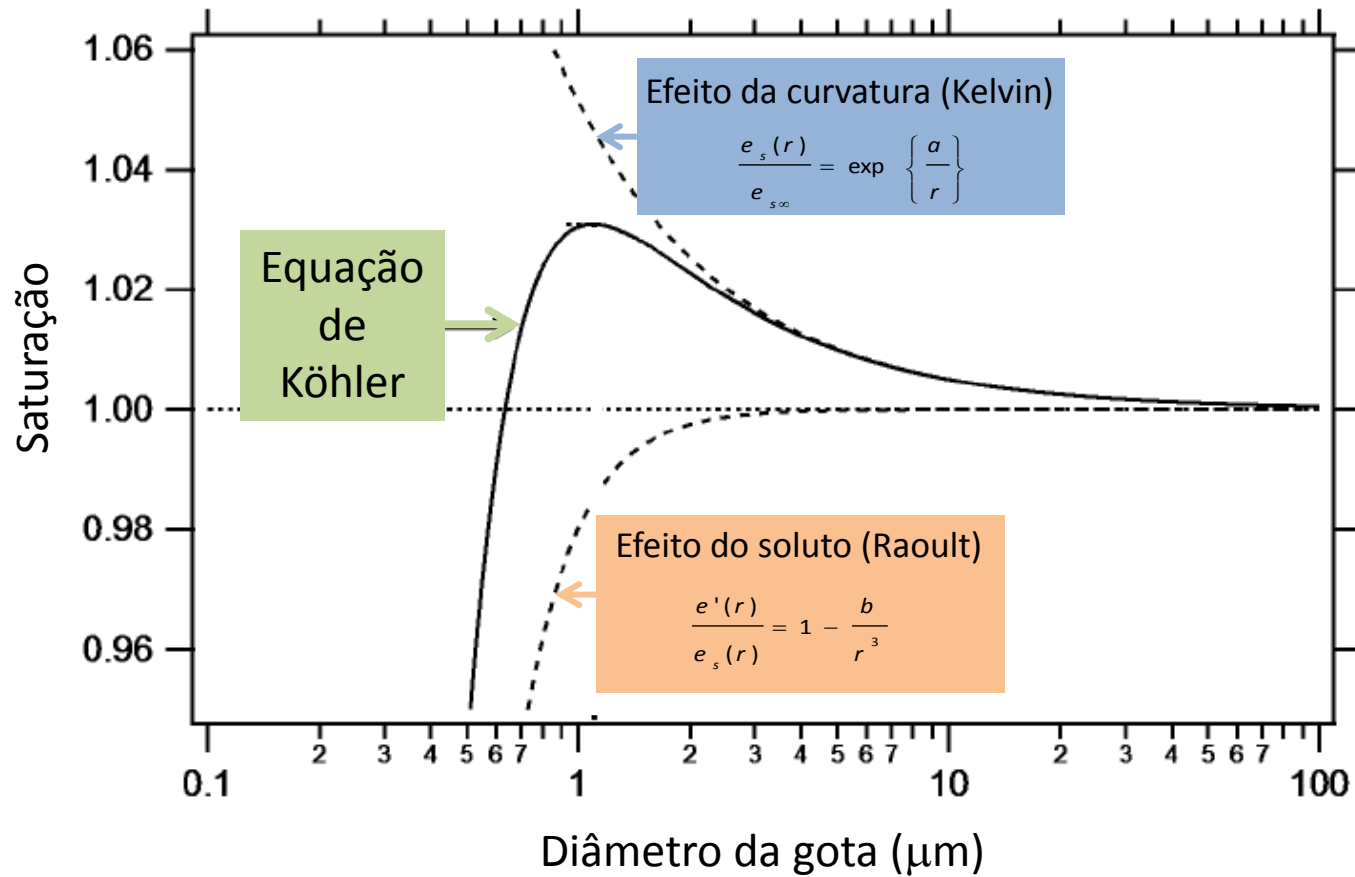
- Equação de Köhler:



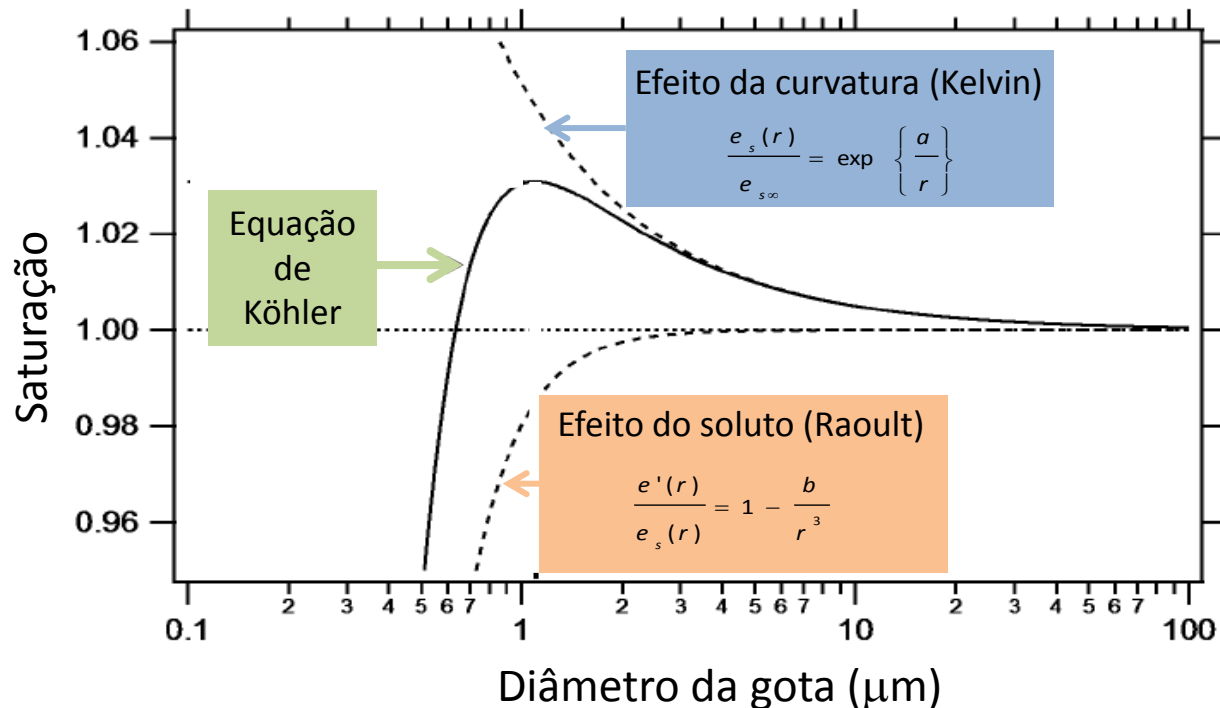
- Equação de Köhler:



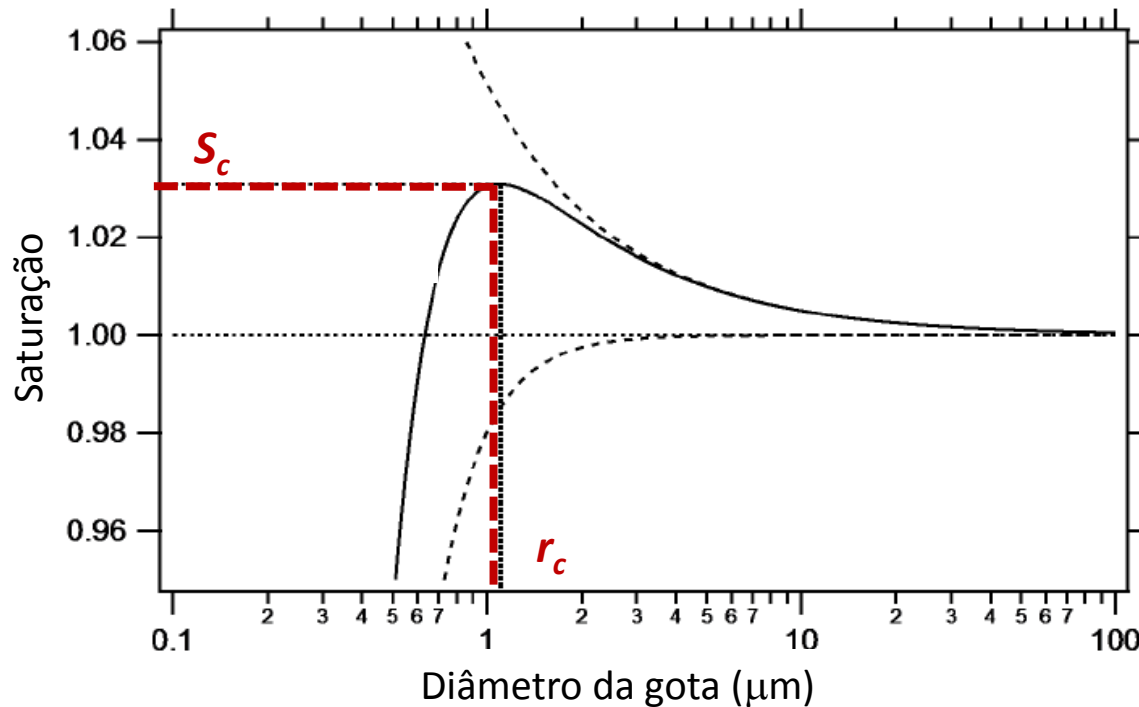
- Equação de Köhler:



- A equação de Köhler mostra que:
 - o **efeito do soluto** domina quando a gota é muito pequena
 - *uma solução em forma de gotícula está em equilíbrio com o vapor à umidades relativas menores que 100%*
 - após o equilíbrio, se a UR aumentar só um pouco, a gotícula irá crescer até atingir o equilíbrio novamente (ou seja, até a UR atingir o valor de $e'(r)$ de equilíbrio novamente)



- O **raio crítico** (r_c) e a **saturação crítica** (S_c) representam o máximo da equação de Köhler. Então basta derivarmos a equação de Köhler em relação ao raio e temos que:



$$\frac{d}{dr} \left(\frac{e_r}{e_s} \right) = \frac{dS}{dr} = 0$$

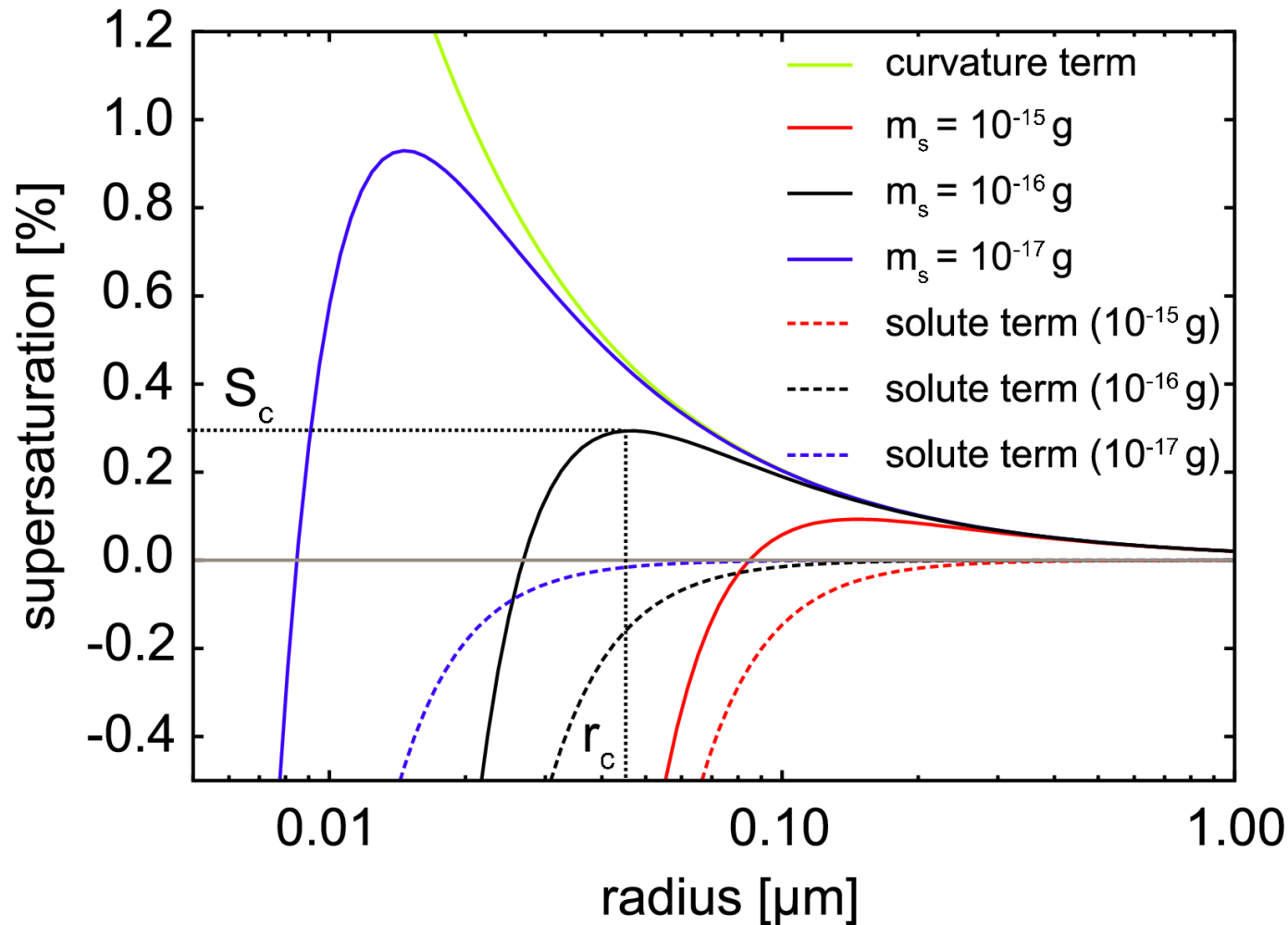
$$r_c = \sqrt{\frac{3b}{a}}$$

$$S_c = 1 + \sqrt{\frac{4a^3}{27b}}$$

- Até ser atingido o ponto onde $S = S_c$, a S tem que ser aumentada para a gotícula crescer. Mas se a umidade exceder só um pouco S_c , permitindo a gota crescer acima de r_c , sua saturação de equilíbrio (e_s/e_{soo}) decai para valores abaixo de S_c . Consequentemente, o vapor irá condensar na gotícula e continuará a crescer sem a necessidade de aumentar S . No exemplo da figura, $S_c = 1,03$ (ou 3% de supersaturação) e $r_c \sim 1 \mu\text{m}$.

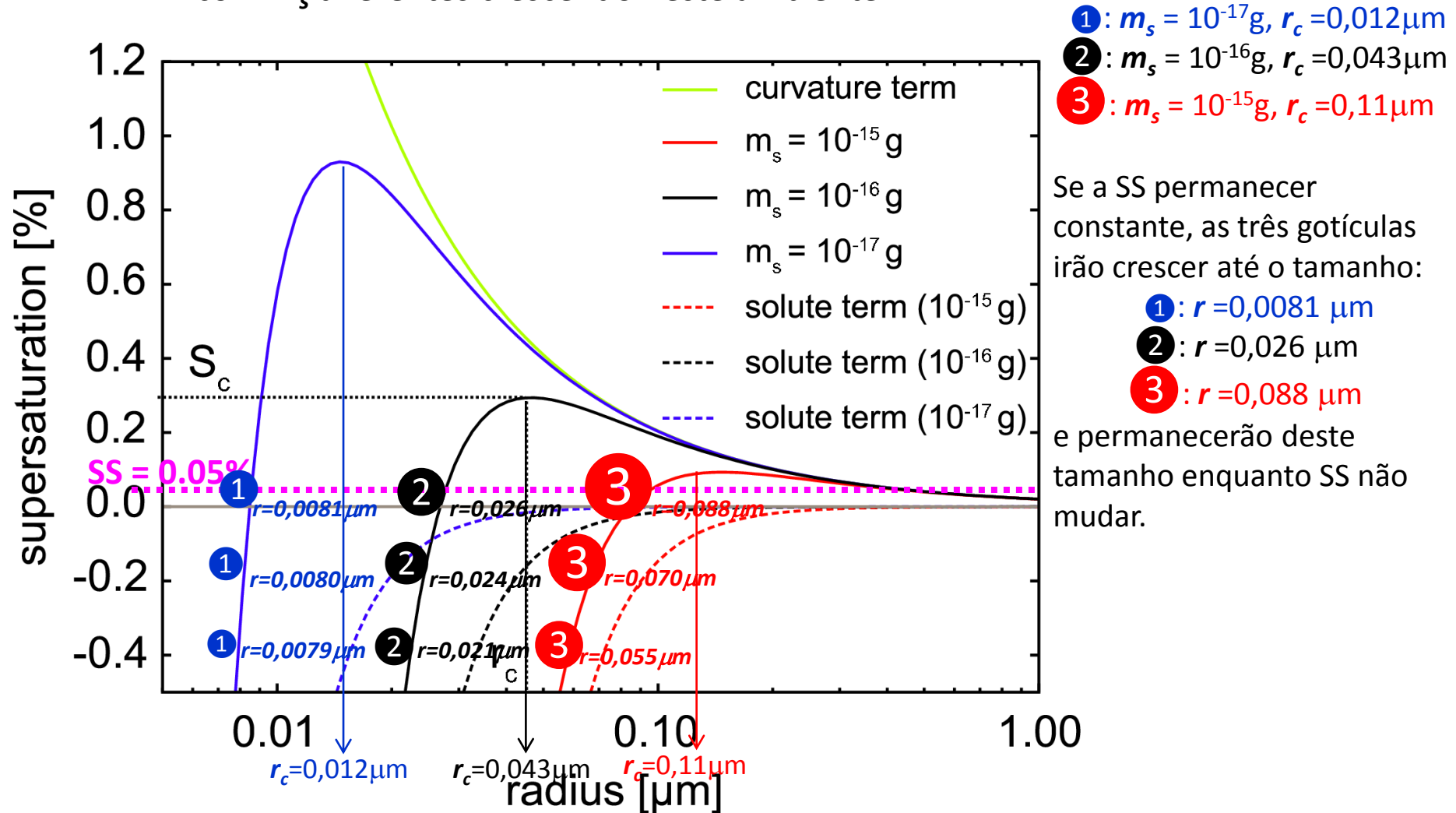
Vide notas de aula

- Exemplo para vários valores de quantidade de soluto (m_s) de NaCl:

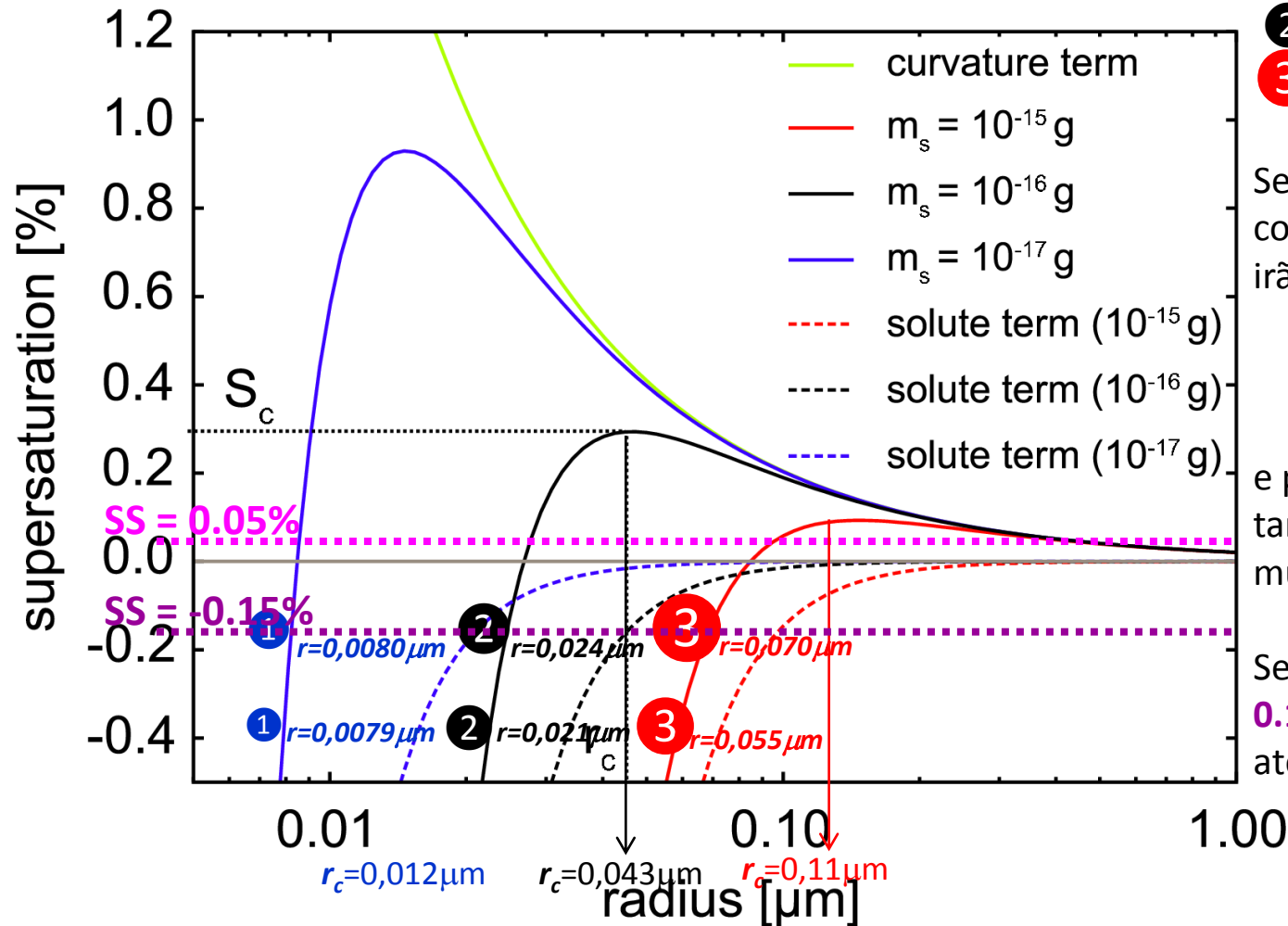


Quanto maior m_s menor é a S_c necessária para uma gotícula crescer sem a necessidade de aumentar a S ambiente.

- Exemplo para vários valores de quantidade de soluto (m_s) de NaCl:
 - considere o ambiente com constante de $SS = 0.05\%$, e três gotículas ① ② ③, com m_s diferentes crescendo neste ambiente.



- Exemplo para vários valores de quantidade de soluto (m_s) de NaCl:
 - considere o ambiente com constante de $SS = 0.05\%$, e três gotículas ① ② ③, com m_s diferentes crescendo neste ambiente.



- ①: $m_s = 10^{-17} \text{ g}$, $r_c = 0.012 \mu\text{m}$
- ②: $m_s = 10^{-16} \text{ g}$, $r_c = 0.043 \mu\text{m}$
- ③: $m_s = 10^{-15} \text{ g}$, $r_c = 0.11 \mu\text{m}$

Se a SS permanecer constante, as três gotículas irão crescer até o tamanho:

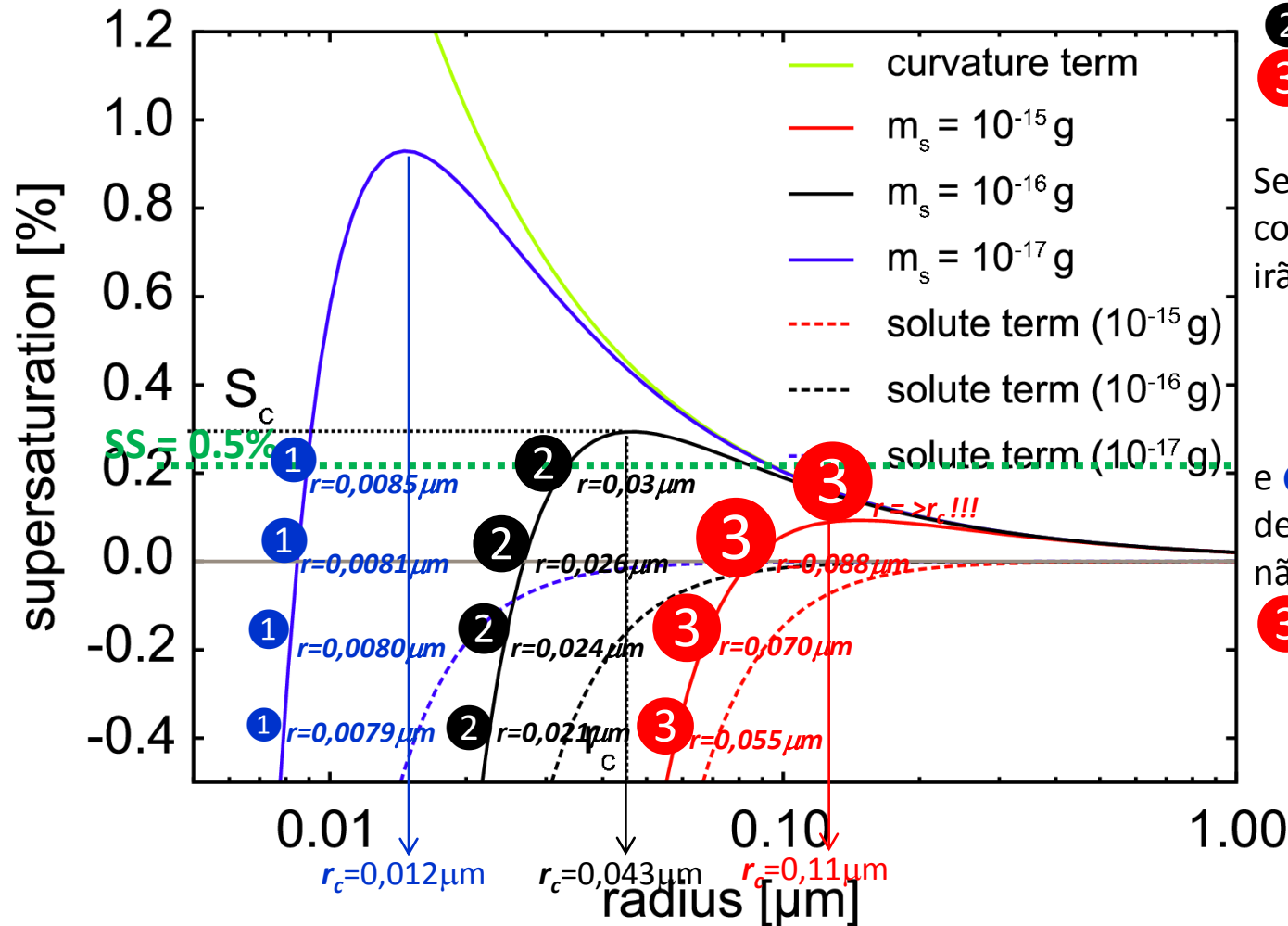
- ①: $r = 0.0081 \mu\text{m}$
- ②: $r = 0.026 \mu\text{m}$
- ③: $r = 0.088 \mu\text{m}$

e permanecerão deste tamanho enquanto SS não mudar.

Se a SS diminuir para $SS = -0.15\%$, as gotas evaporarão até o tamanho:

- ①: $r = 0.0080 \mu\text{m}$
- ②: $r = 0.024 \mu\text{m}$
- ③: $r = 0.055 \mu\text{m}$

- Exemplo para vários valores de quantidade de soluto (m_s) de NaCl:
 - Agora, se o ambiente $SS = 0.5\%$ constante (10x mais), e três gotículas ① ② ③, com m_s diferentes crescendo neste ambiente.



- ①: $m_s = 10^{-17}\text{g}$, $r_c = 0.012\mu\text{m}$
- ②: $m_s = 10^{-16}\text{g}$, $r_c = 0.043\mu\text{m}$
- ③: $m_s = 10^{-15}\text{g}$, $r_c = 0.11\mu\text{m}$

Se a SS permanecer constante, as três gotículas irão crescer até o tamanho:

- ①: $r = 0.0085\mu\text{m}$
- ②: $r = 0.030\mu\text{m}$
- ③: $r > r_c$!!!

e ① e ② permanecerão deste tamanho enquanto SS não mudar, enquanto que ③ continuará crescendo.

Formation of Cloud Droplets**TABLE 6.2. Values of r^* and $(S^* - 1)$ as Functions of Nucleus Mass and Radius, assuming NaCl Spheres at a Temperature of 273°K**

Mass of dissolved salt (g)	$r_s (\mu\text{m})$	$r^* (\mu\text{m})$	$(S^* - 1) (\%)$
10^{-16}	0.0223	0.19	0.42
10^{-15}	0.0479	0.61	0.13
10^{-14}	0.103	1.9	0.042
10^{-13}	0.223	6.1	0.013
10^{-12}	0.479	19	0.0042

- Um núcleo de condensação é dito **ativo** quando a gotícula ao seu redor **atingir o raio crítico**.
- Uma vez que a gotícula atingir esse tamanho, ela irá continuar a crescer até o tamanho de gotas de nuvem se a S ambiente se manter em um valor acima da curva de equilíbrio da equação de Köhler.
- Em nuvens reais, o crescimento não continua indefinidamente, porque várias gotículas estão presentes, as quais competem pelo vapor disponível, tendendo a reduzir a S uma vez que a condensação se torna mais rápida do que a produção de S .
- PERGUNTA: Como aumentamos a produção de S ?

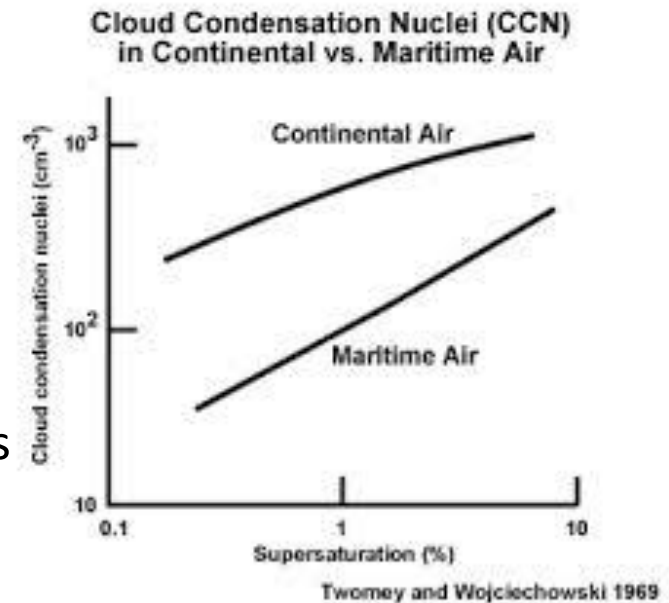
Fim da 3ª aula

- O núcleos ativados geralmente podem ser aproximados por uma relação de potência da forma:

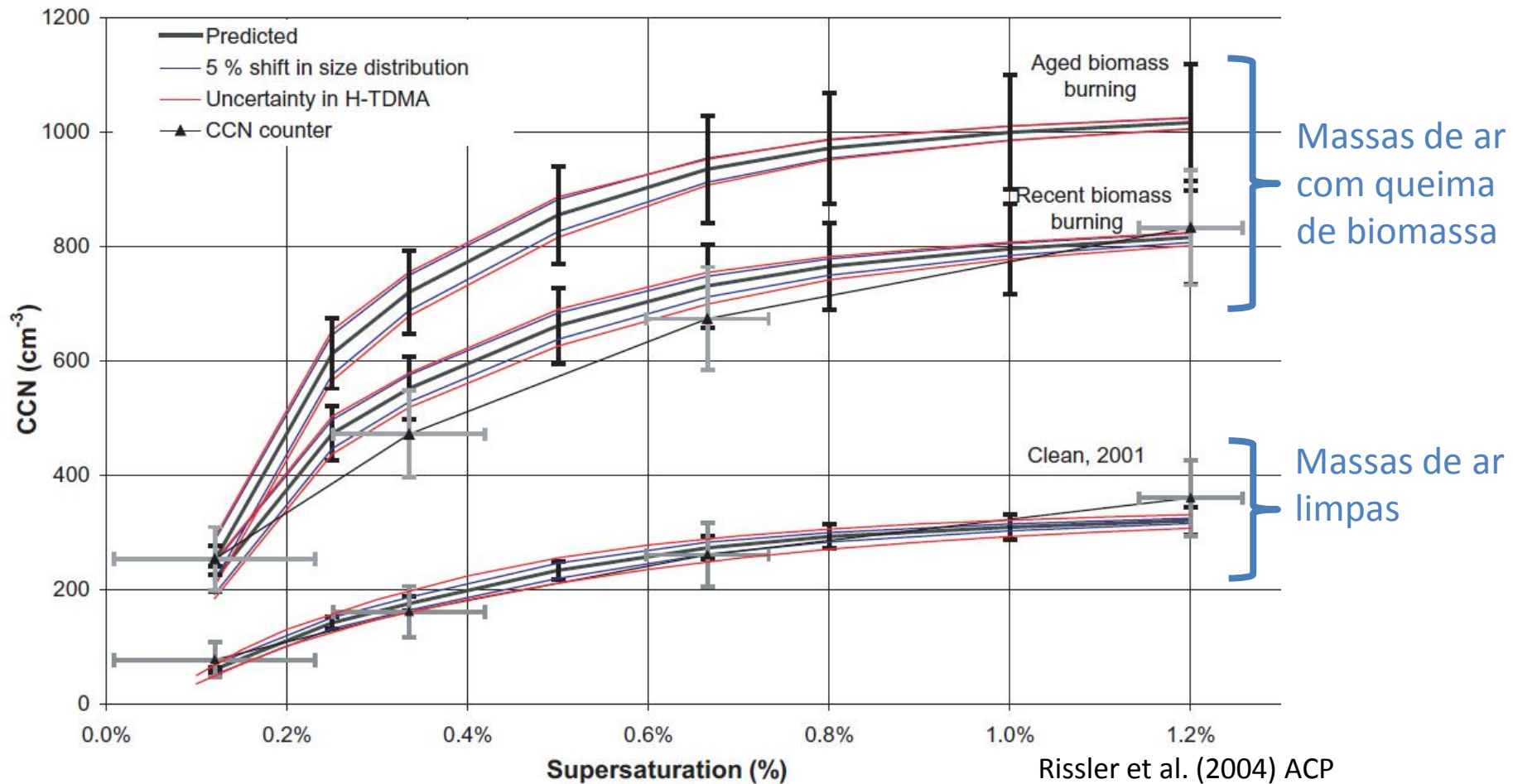
$$N_c = C s^k$$

onde $s = (S-1) \times 100\%$ é a supersaturação em porcentagem, N_c = número de núcleos ativados por unidade de volume a supersaturações menores do que s , e C e k são parâmetros que dependem do tipo de massa de ar.

- Valores típicos de C e k são:
 - Marítimo: $C = 30$ à 300 cm^{-3} , $k = 0,3$ a $1,0$
 - Continental: $C = 300$ a 3000 cm^{-3} , $k = 0,2$ a $2,0$
- Massas de ar continental possuem um número maior de aerossóis do que as massas marítimas (porém de tamanhos menores), nucleando um número maior de CCNs.



- Valores para a Amazônia:



- PERGUNTA: O que vocês podem me dizer sobre os CCN em massas de ar limpas e com queima de biomassa na Amazônia?

- Apesar das câmaras de nuvem medirem a quantidade de CCN para supersaturações de mais de 3%, tipicamente em uma nuvem real a supersaturação raramente chega a 1%.
- Assumindo um espectro ativo da forma $N_c = C s^k$, Twomey (1959) mostrou que a concentração de gotículas **N** formadas em uma corrente ascendente de velocidade **U** pode ser expressa em termos de **U**, **C** e **k**. Para k entre 0,4 e 1,0, o resultado encontrado por esse autor pode ser aproximado por:

$$N = 0,88 C^{2/(k+2)} \left[7 \times 10^{-2} U^{3/2} \right]^{k/(k+2)}$$

onde **N** é em cm⁻³ e **U** em cm s⁻¹.

- Towmey também obteve uma expressão para o pico de supersaturação **s_{max}** da corrente ascendente, que pode ser aproximada por:

$$s_{\max} \approx 3,6 \left[1,6 \times 10^{-3} U^{3/2} / C \right]^{1/(k+2)}$$

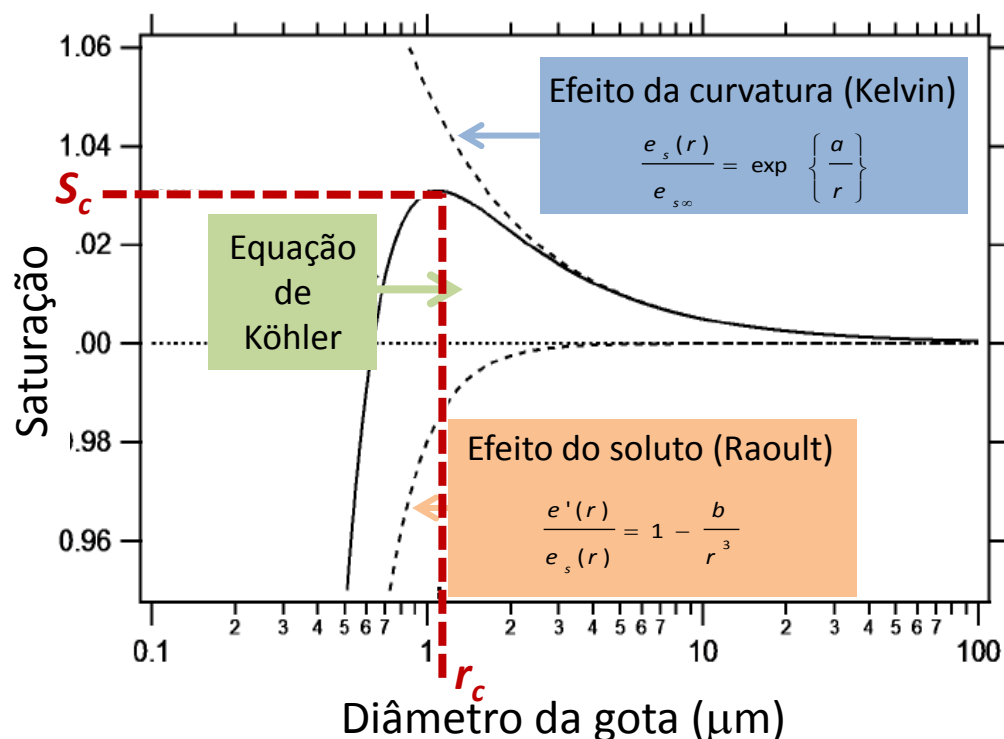
• Equação de Köhler:

$$\frac{e'}{e_{s\infty}} = 1 + \frac{a}{r} - \frac{b}{r^3}$$

efeito
curvatura
efeito
soluto

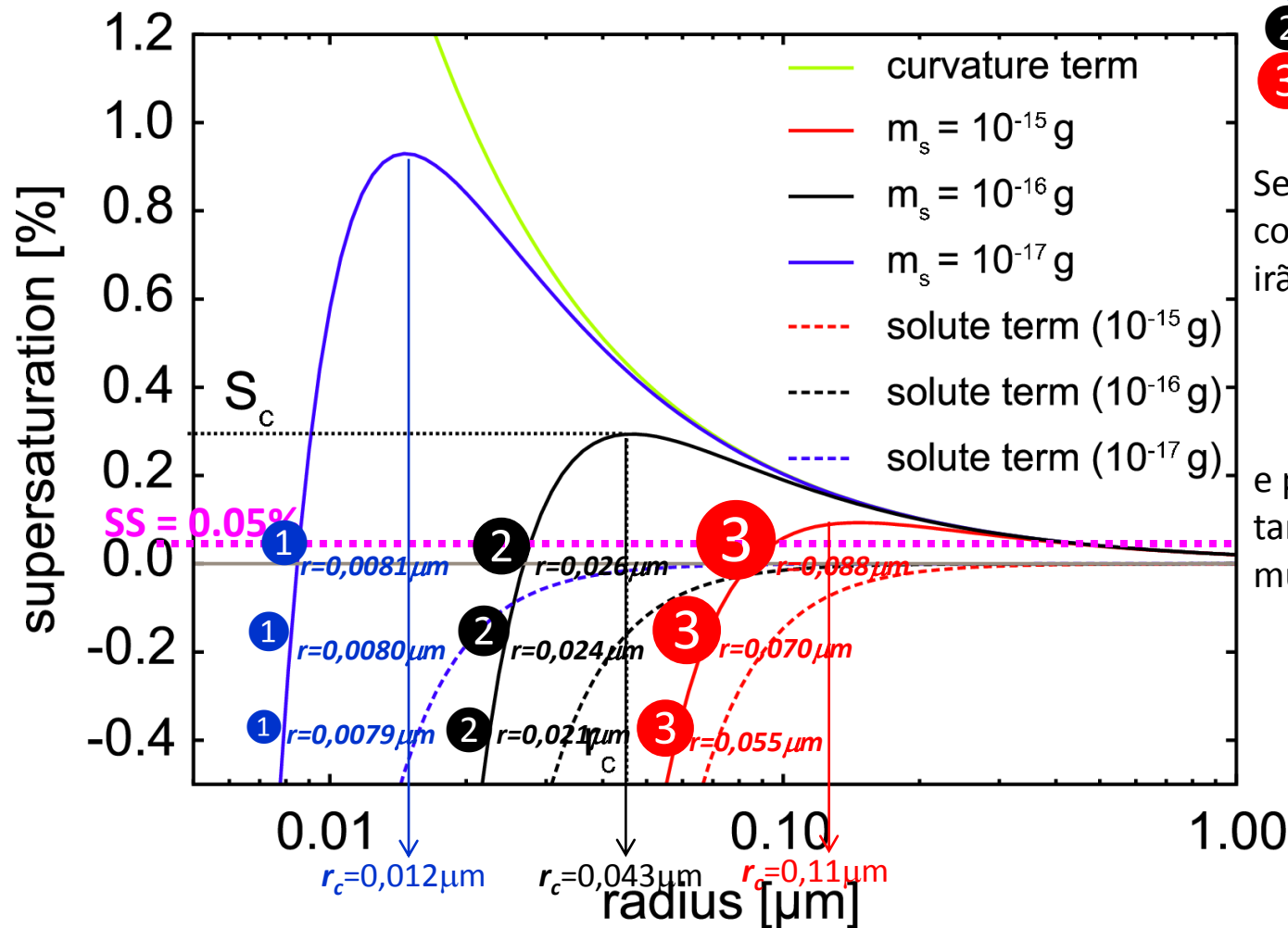
$$\frac{d}{dr} \left(\frac{e_r}{e_s} \right) = \frac{dS}{dr} = 0$$

$$r_c = \sqrt{\frac{3b}{a}}, \quad S_c = 1 + \sqrt{\frac{4a^3}{27b}}$$



- o efeito da solução domina quando a gota é muito pequena
- uma solução em forma de gotícula está em equilíbrio com o vapor à umidades relativas menores que 100%
- se a UR aumentasse só um pouco, a gotícula irá crescer até atingir o equilíbrio novamente (ou seja, até a UR atingir 100% novamente)

- Exemplo para vários valores de quantidade de soluto (m_s) de NaCl:
 - considere o ambiente com constante de $SS = 0.05\%$, e três gotículas ① ② ③, com m_s diferentes crescendo neste ambiente.



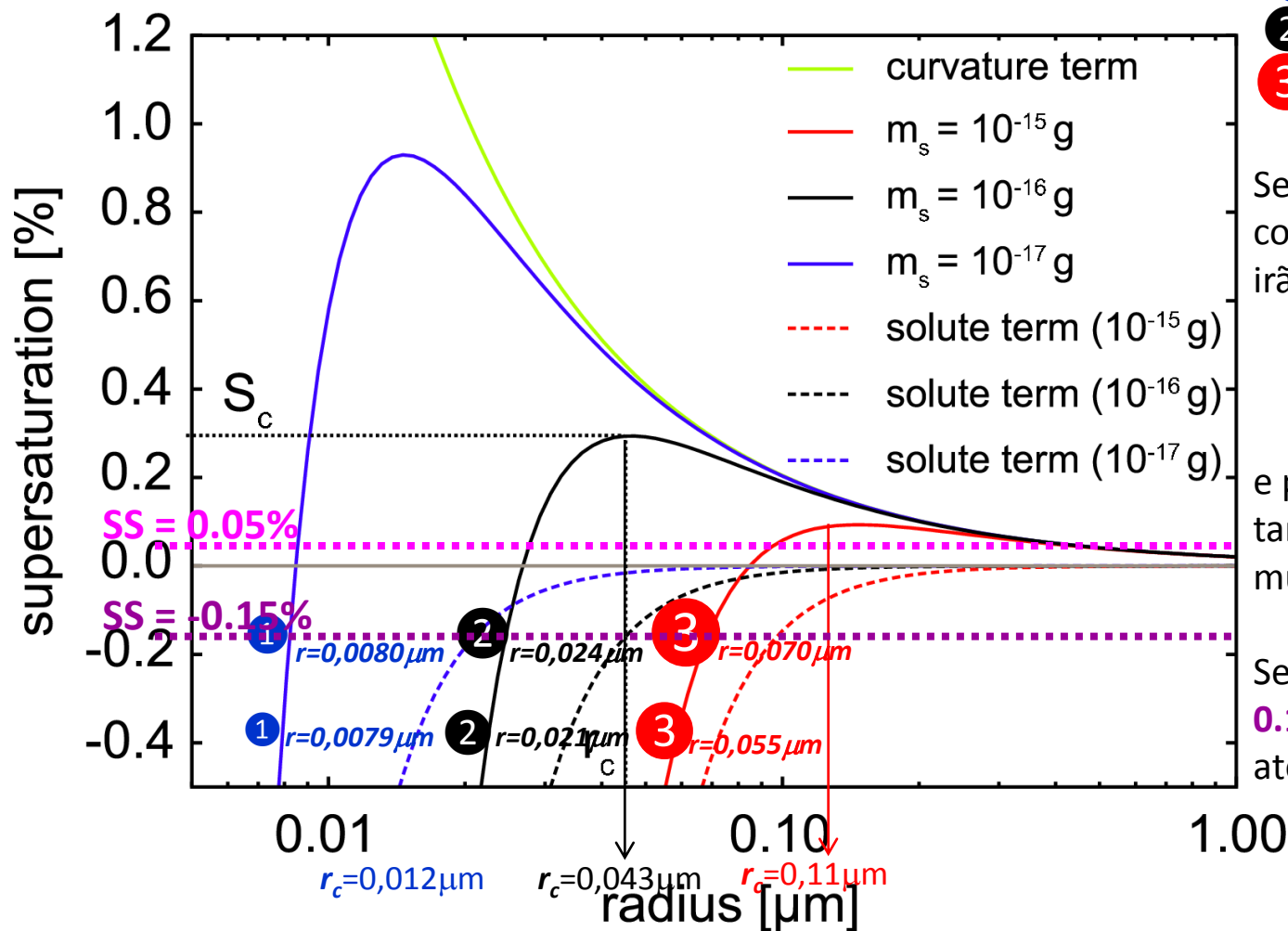
- ①: $m_s = 10^{-17} \text{ g}$, $r_c = 0.012 \mu\text{m}$
- ②: $m_s = 10^{-16} \text{ g}$, $r_c = 0.043 \mu\text{m}$
- ③: $m_s = 10^{-15} \text{ g}$, $r_c = 0.11 \mu\text{m}$

Se a SS permanecer constante, as três gotículas irão crescer até o tamanho:

- ①: $r = 0.0081 \mu\text{m}$
- ②: $r = 0.026 \mu\text{m}$
- ③: $r = 0.088 \mu\text{m}$

e permanecerão deste tamanho enquanto SS não mudar.

- Exemplo para vários valores de quantidade de soluto (m_s) de NaCl:
 - considere o ambiente com constante de $SS = 0.05\%$, e três gotículas ① ② ③, com m_s diferentes crescendo neste ambiente.



- ①: $m_s = 10^{-17} \text{ g}$, $r_c = 0.012 \mu\text{m}$
- ②: $m_s = 10^{-16} \text{ g}$, $r_c = 0.043 \mu\text{m}$
- ③: $m_s = 10^{-15} \text{ g}$, $r_c = 0.11 \mu\text{m}$

Se a SS permanecer constante, as três gotículas irão crescer até o tamanho:

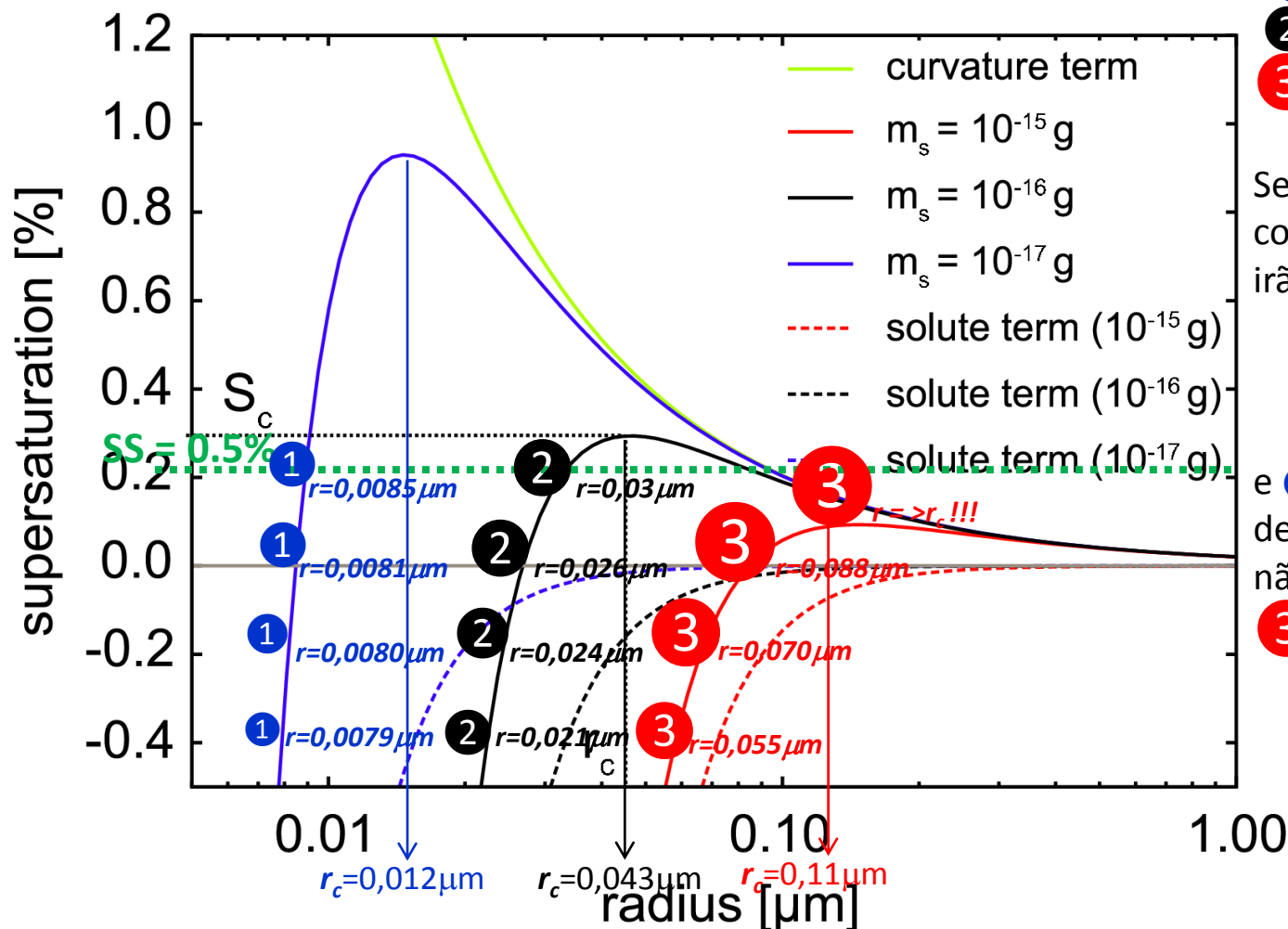
- ①: $r = 0.0081 \mu\text{m}$
- ②: $r = 0.026 \mu\text{m}$
- ③: $r = 0.088 \mu\text{m}$

e permanecerão deste tamanho enquanto SS não mudar.

Se a SS diminuir para $SS = -0.15\%$, as gotas evaporarão até o tamanho:

- ①: $r = 0.0080 \mu\text{m}$
- ②: $r = 0.024 \mu\text{m}$
- ③: $r = 0.055 \mu\text{m}$

- Exemplo para vários valores de quantidade de soluto (m_s) de NaCl:
 - Agora, se o ambiente $SS = 0.5\%$ constante (10x mais), e três gotículas ① ② ③, com m_s diferentes crescendo neste ambiente.



- ①: $m_s = 10^{-17} \text{ g}$, $r_c = 0,012 \mu\text{m}$
- ②: $m_s = 10^{-16} \text{ g}$, $r_c = 0,043 \mu\text{m}$
- ③: $m_s = 10^{-15} \text{ g}$, $r_c = 0,11 \mu\text{m}$

Se a SS permanecer constante, as três gotículas irão crescer até o tamanho:

- ①: $r = 0,0085 \mu\text{m}$
- ②: $r = 0,030 \mu\text{m}$
- ③: $r > r_c !!!$

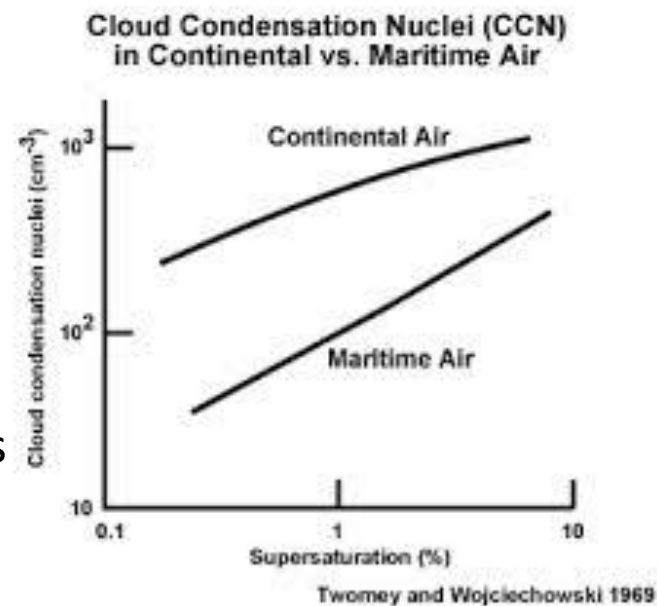
e ① e ② permanecerão deste tamanho enquanto SS não mudar, enquanto que ③ continuará crescendo.

- O núcleos ativados geralmente podem ser aproximados por uma relação de potência da forma:

$$N_c = C s^k$$

onde $s = (S-1) \times 100\%$ é a supersaturação em porcentagem, N_c = número de núcleos ativados por unidade de volume a supersaturações menores do que s , e C e k são parâmetros que dependem do tipo de massa de ar.

- Valores típicos de C e k são:
 - Marítimo: $C = 30$ à 300 cm^{-3} , $k = 0,3$ a $1,0$
 - Continental: $C = 300$ a 3000 cm^{-3} , $k = 0,2$ a $2,0$
- Massas de ar continental possuem um número maior de aerossóis do que as massas marítimas (porém de tamanhos menores), nucleando um número maior de CCNs.



• Exercícios em sala de aula (para entregar):

- 1) Calcule a supersaturação crítica de um CCN de cloreto de sódio [NaCl] com diâmetro de $0,08 \mu\text{m}$.
- 2) Calcule a supersaturação crítica de um CCN de sulfato de amônia $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ com diâmetro de $0,08 \mu\text{m}$.
- 3) Baseado nos exercícios acima, verifique qual CCN (cloreto de sódio ou sulfato de amônia) é mais ou menos eficiente para a nucleação de gotículas de nuvens. Justifique os seus resultados.

Dados:

- Considere o CCN uma esfera em um ambiente com $T = 25^\circ\text{C}$.
- Densidade do sulfato de amônia = $1,760 \text{ g/cm}^3$
- Densidade do cloreto de sódio = $2,165 \text{ g/cm}^3$
- Tensão superficial $\sigma = 7,5 \times 10^{-2} \text{ N/m}$

M_a = massa molecular da água

M_s = massa molecular do soluto

m_s = massa do soluto

ρ_L = Densidade da água

R_v = constante universal do vapor

$$S_c = 1 + \sqrt{\frac{4a^3}{27b}} \quad a = \frac{2\sigma}{R_v T \rho_L} \quad b = \frac{3 m_s M_a}{4 \pi \rho_L M_s}$$

- *(preste atenção nas unidades!)*

REFERÊNCIAS

- Capítulo 6 - Rogers, R. R. e M. K. Yau (1989): A short course in cloud physics. Third edition. Oxford, UK.. 290 p.p.
- Capítulo 6 - Wallace, J. M. e P. V. Hobbs (2006): Atmospheric Science. Second edition. Academic Press. 504 p.p.
- Tensão superficial:
<https://www.youtube.com/watch?v=PPJ0Khs7uWs>
- *(Recomendo a leitura das referências acima!)*