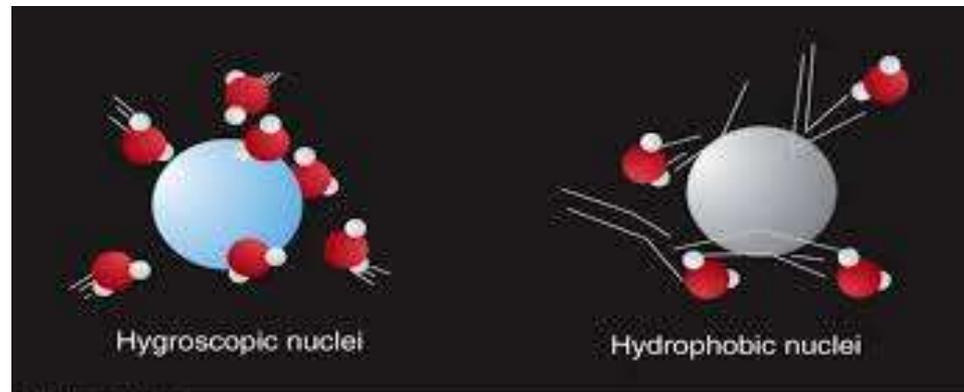


# 6

## Microfísica de nubes. Nucleación



© 2003 Thomson Digital Resources

Las gotas de lluvia y los copos de nieve están entre las más pequeñas entidades meteorológicas observables sin equipo especial. Para formar gotas de lluvia, las partículas de nube tienen que aumentar su masa un millón de veces o más, y estas mismas partículas de nube se nuclean sobre aerosoles tan pequeño como  $0.01 \mu\text{m}$ . Para explicar el crecimiento en una extensión tan amplia de tamaños en períodos de tiempo tan breves como 10 minutos para algunas nubes convectivas, es necesario considerar varios procesos físicos. Las investigaciones científicas de estos procesos son el dominio de la microfísica de nubes.

## **Nucleación del vapor de agua**

Las nubes se forman cuando el aire se vuelve supersaturado con respecto al agua líquida (o en algunos casos con respecto al hielo). El proceso más común por el que se produce supersaturación en la atmósfera es a través del ascenso de parcelas de aire, que resulta en la expansión del aire y enfriamiento adiabático. Bajo estas condiciones, el vapor de agua se condensa en algunas de las partículas disueltas en el aire para formar una nube de las gotitas de agua pequeñas o congelar partículas.

## Teoría de la nucleación

Consideramos primero la formación hipotética de una gotita de agua pura por condensación de vapor sobresaturado sin la ayuda de partículas en el aire (i.e., en aire perfectamente limpio). En este proceso, al cual llamamos *nucleación homogénea* de la condensación, el primer escenario corresponde a las colisiones casuales de varias moléculas de agua en la fase de vapor para constituir pequeñas gotitas de agua en estado embrionario que sean lo suficientemente grandes como para permanecer intactas.

Supongamos que una pequeña gotita de agua en estado embrionario de volumen  $V$  y área  $A$  se forma del vapor de agua sobresaturado puro a temperatura y presión constante. Si  $\mu_l$  y  $\mu_v$  son las energías libres de Gibbs por molécula en las fases líquido y vapor, respectivamente, y  $n$  es el número de moléculas de agua por unidad de volumen de líquido, el decrecimiento en la energía libre de Gibbs del sistema debido a la condensación es  $nV(\mu_v - \mu_l)$ . El trabajo es realizado para crear el área de la superficie de la gotita. Este trabajo puede escribirse como  $A\sigma$ , adónde  $\sigma$  es el trabajo requerido para crear una unidad de área de la interfaz vapor-líquido (llamada la *energía interfacial* entre el vapor y el líquido, o la *energía superficial* del líquido). Ver del Ejercicio 6.9 que la energía superficial de un líquido tiene el mismo valor numérico que su tensión superficial.

Escribamos

$$\Delta E = A\sigma - nV(\mu_v - \mu_l) \quad (6.1)$$

donde  $\Delta E$  es el incremento neto de energía del sistema debido a la formación de la gotita. Puede probarse que

$$\mu_v - \mu_l = kT \ln \frac{e}{e_s} \quad (6.2) \quad *$$

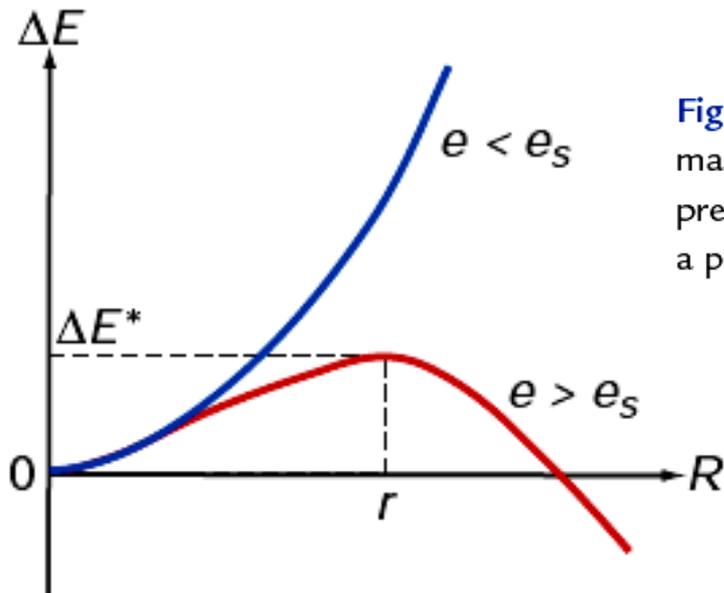
donde  $e$  y  $T$  son la presión de vapor y la temperatura del sistema, y  $e_s$  es la presión de vapor de saturación sobre una superficie plana de agua a temperatura  $T$ . Por lo tanto,

$$\Delta E = A\sigma - nVkT \ln \frac{e}{e_s} \quad (6.3)$$

Para una gota de radio  $R$ ,

$$\Delta E = 4\pi R^2\sigma - \frac{4}{3}\pi R^3nkT \ln \frac{e}{e_s} \quad (6.4)$$

Bajo condiciones subsaturadas,  $e < e_s$ . En este caso,  $\ln (e/e_s)$  es negativo y  $\Delta E$  es siempre positivo y aumenta con  $R$  (la curva azul en la Fig. 6.1). En otras palabras, cuanto más grande la gotita en estado embrionario que se forma en un vapor subsaturado, más grande el aumento en la energía  $\Delta E$  del sistema. Debido a que un sistema se aproxima al equilibrio reduciendo su energía, la formación de las gotitas no es evidentemente predilecta bajo condiciones subsaturadas. Aún así, debido a las colisiones aleatorias de moléculas de agua, las gotitas en estado embrionario muy pequeñas se forman continuamente (y se evaporan) en un ambiente subsaturado, pero no crecen lo suficiente como para hacerse visibles como una nube de gotitas grandes.



**Fig. 6.1** Increase  $\Delta E$  in the energy of a system due to the formation of a water droplet of radius  $R$  from water vapor with pressure  $e$ ;  $e_s$  is the saturation vapor pressure with respect to a plane surface of water at the temperature of the system.

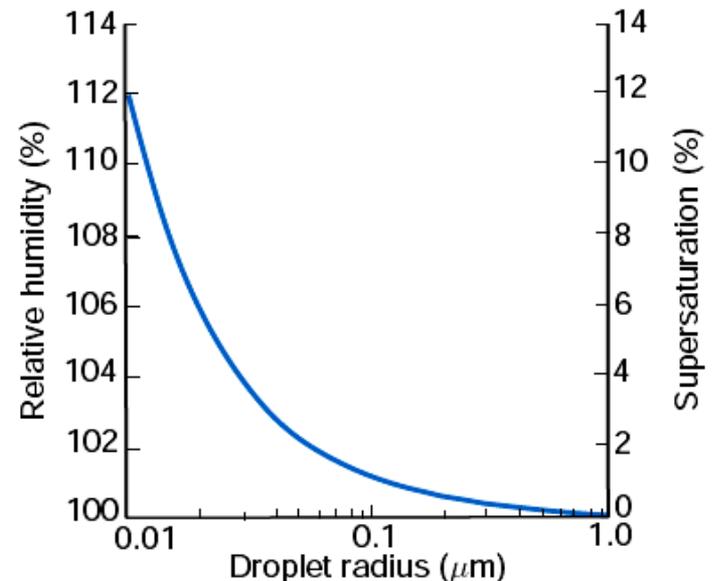
Bajo condiciones sobresaturadas,  $e > e_s$ , y  $\ln(e/e_s)$  es positivo. En este caso,  $\Delta E$  en (6.4) puede ser positivo o negativo dependiendo de  $R$ .  $\Delta E$  inicialmente aumenta con  $R$ , llega a un valor máximo en  $R = r$ , y luego disminuye (Fig. 6.1 curva roja). Por lo tanto, bajo las condiciones sobresaturadas las gotitas en estado embrionario con  $R < r$  tienden a evaporarse, ya que haciéndolo reducen  $\Delta E$ . Sin embargo, las gotitas que se las arreglan para crecer por colisiones casuales a un radio que excede  $r$  continuarán creciendo espontáneamente por la condensación de la fase de vapor, ya que esto causará un decrecimiento en  $\Delta E$ . Podemos obtener una expresión para  $r$  en función de  $e$  haciendo  $d(\Delta E) / dR = 0$  en  $R = r$ . Por lo tanto, de (6.4),

$$r = \frac{2\sigma}{nkT \ln \frac{e}{e_s}} \quad (6.5)$$

### Ecuación de Kelvin

La humedad relativa a la cual una gotita de radio  $r$  está en equilibrio (inestable) es  $100e/e_s$ , donde  $e/e_s$  se despeja de (6.5).

**Fig. 6.2** The relative humidity and supersaturation (both with respect to a plane surface of water) at which pure water droplets are in (unstable) equilibrium at 5 °C.



Una gotita de agua pura de radio  $0.01 \mu\text{m}$  requiere una humedad relativa de  $\sim 112\%$  para estar en equilibrio (inestable) con su entorno, mientras una de radio  $1 \mu\text{m}$  requiere de sólo  $100.12\%$ .

**Ejercicio 6.1.** (a) *Mostrar que la altura de la barrera de energía crítica  $\Delta E^*$  en la Fig. 6.1 viene dada por*

$$\Delta E^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\left(nkT \ln \frac{e}{e_s}\right)^2}$$

(b) *Determine los cambios fraccionales en  $\Delta E^*$  y  $r$  si la tensión superficial  $\sigma$  se reduce un  $10\%$  añadiendo sulfato de sodio (un ingrediente común en el jabón) al agua pura. Despreciar el efecto del sulfato de sodio sobre  $n$  y  $e$ . (c) *¿Qué efecto tendría la adición del sulfato de sodio sobre la nucleación homogénea de las gotitas?**

Debido a que las sobresaturaciones que se desarrollan en las nubes reales por ascenso adiabático de aire rara vez exceden de un pequeño porcentaje, aun cuando se formen gotitas de agua pura embrionarias de  $0,01 \mu\text{m}$  de radio por la colisión casual de moléculas de agua, estarían muy por debajo del radio crítico requerido para su supervivencia en aire con sólo un pequeño porcentaje de sobresaturación. En consecuencia, las gotitas no se forman en las nubes reales por nucleación homogénea de agua pura, sino por la presencia de aerosol atmosférico, lo que se conoce como *nucleación heterogénea*.

La atmósfera contiene muchas partículas que varían en tamaño, desde sub-micrómetros a varias decenas de micrómetros. Aquellas partículas que son “humectables” pueden servir como centros en los que se condensa vapor de agua. Por otra parte, las gotitas pueden formarse y crecer en estas partículas con sobresaturaciones mucho más bajas que las requeridas para la nucleación homogénea. Por ejemplo, si suficiente agua condensa sobre una partícula completamente humectable de  $0,3 \mu\text{m}$  de radio para formar una película delgada de agua sobre su superficie, vemos de la Fig. 6.2 que la película de agua estará en equilibrio (inestable) con aire que tenga una sobresaturación de  $0,4\%$ . Si la sobresaturación fuera ligeramente mayor, el agua se condensará sobre la película de agua y la gotita aumentará de tamaño.

Algunas de las partículas en el aire son solubles en agua. En consecuencia, se disuelven, totalmente o en parte, cuando el agua se condensa sobre ellas, de modo que se forma una gota de solución. Consideremos ahora el comportamiento de una gota de este tipo. La presión de vapor de saturación del agua adyacente a una gota de solución (es decir, una gota de agua que contiene un poco de material disuelto, tal como cloruro de sodio o sulfato de amonio) es menor que la adyacente a una gota de agua pura del mismo tamaño. La reducción fraccionaria en la presión de vapor de agua viene dada por la *ley de Raoult*

$$\frac{e'}{e} = f \quad (6.6)$$

donde  $e'$  es la presión de vapor de saturación del agua adyacente a una gota de solución que contiene una fracción molar  $f$  de agua pura, y  $e$  es la presión de vapor de saturación del agua adyacente a una gota de agua pura del mismo tamaño y a la misma temperatura. La *fracción molar de agua pura* se define como el número de moles de agua pura en la solución dividido por el número total de moles (agua pura más material disuelto) en la solución.

Considere una gota de solución de radio  $r$  que contiene una masa  $m$  de un material disuelto de peso molecular  $M_s$ . Si cada molécula del material se disocia en  $i$  iones en agua, el número efectivo de moles de material en la gotita es  $im/M_s$ . Si la densidad de la solución es  $\rho'$  y el peso molecular del agua  $M_w$ , el número de moles de agua pura en la gota es  $(\frac{4}{3}\pi r^3 \rho' - m)/M_w$ . Por lo tanto, la fracción molar de agua en la gotita es

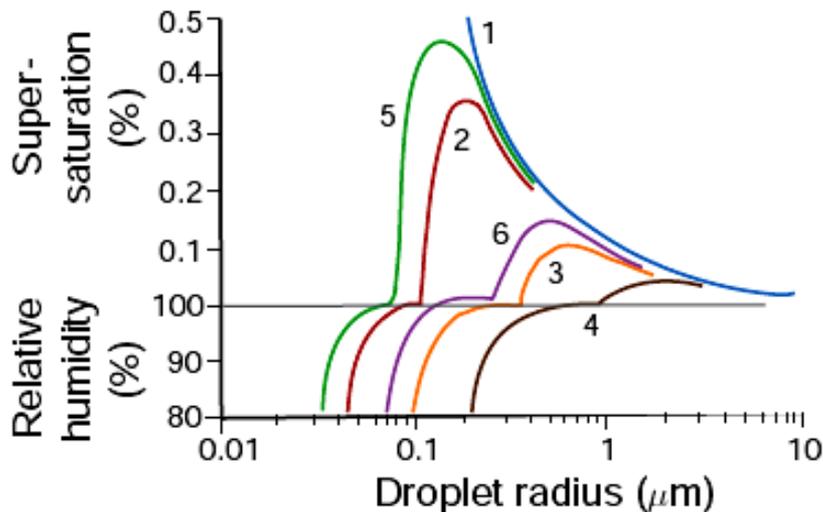
$$f = \frac{(\frac{4}{3}\pi r^3 \rho' - m)/M_w}{[(\frac{4}{3}\pi r^3 \rho' - m)/M_w] + im/M_s}$$

$$= \left[ 1 + \frac{imM_w}{M_s(\frac{4}{3}\pi r^3 \rho' - m)} \right]^{-1} \quad (6.7)$$

La combinación de (6.5) - (6.7) (pero reemplazando  $\sigma$  y  $n$  por  $\sigma'$  y  $n'$  para indicar la energía superficial y la concentración del número de moléculas de agua, respectivamente, para la solución)

$$\frac{e'}{e_s} = \underbrace{\left[ \exp \frac{2\sigma'}{n'kTr} \right]}_{e/e_s} \underbrace{\left[ 1 + \frac{imM_w}{M_s(\frac{4}{3}\pi r^3 \rho' - m)} \right]^{-1}}_{e'/e} \quad (6.8)$$

La ecuación (6.8) se puede usar para calcular la presión de vapor de saturación  $e'$  [o humedad relativa  $100e'/e_s$ , o sobresaturación  $100(e'/e_s - 1)$ ], adyacente a una gota de solución con un radio  $r$  especificado.



**Fig. 6.3** Variations of the relative humidity and supersaturation adjacent to droplets of (1) pure water (blue) and adjacent to solution droplets containing the following fixed masses of salt: (2)  $10^{-19}$  kg of NaCl, (3)  $10^{-18}$  kg of NaCl, (4)  $10^{-17}$  kg of NaCl, (5)  $10^{-19}$  kg of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , and (6)  $10^{-18}$  kg of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Note the discontinuity in the ordinate at 100% relative humidity. [Adapted from H. R. Pruppacher, "The role of natural and anthropogenic pollutants in cloud and precipitation formation," in S. I. Rasool, ed., *Chemistry of the Lower Atmosphere*, Plenum Press, New York, 1973, Fig. 5, p. 16, copyright 1973, with kind permission of Springer Science and Business Media.]

**Ejercicio 6.12.** *Mostrar que para una solución muy débil ( $m \ll \frac{4}{3}\pi r^3 \rho' M_s$ ), la ec.*

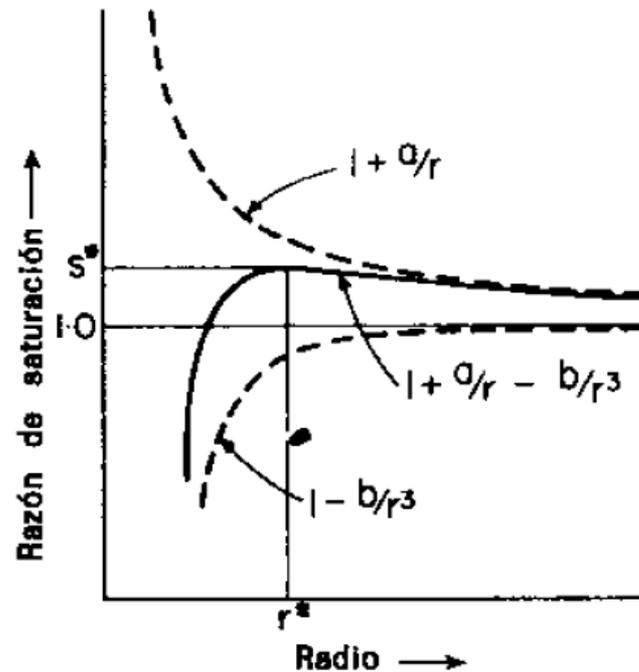
*(6.8) puede escribirse como*

$$\frac{e'}{e_s} \approx 1 + \frac{a}{r} - \frac{b}{r^3}$$

*donde  $a = 2\sigma'/n'kT$  y  $b = imM_w/\frac{4}{3}M_s\pi\rho'$ . Muestre que en este caso el pico en la curva de Köhler aparece para los valores críticos de*

$$r \approx \left(\frac{3b}{a}\right)^{1/2} \quad y \quad \frac{e'}{e_s} \approx 1 + \left(\frac{4a^3}{27b}\right)^{1/2}$$

En esta forma aproximada,  $a/r$  puede ser interpretado como un "término de curvatura" que expresa el aumento de la razón de saturación sobre una gotita, frente al correspondiente a una superficie plana. El término  $b/r^3$  puede considerarse como un "término de disolución", puesto que expresa la disminución de la presión de vapor debida a la presencia del soluto; en unidades c.g.s.,  $a \approx 3,3 \times 10^{-5}/T$  y  $b \approx 4,3im/M_s$ . Para valores de  $T$ ,  $m$ , y  $M$ , dados, la anterior expresa la dependencia de la razón de saturación respecto del tamaño de la gotita de disolución.



**FIG. 5.2.** Razón de saturación de equilibrio, en función del tamaño de la gotita de disolución.

Esta curva pone de manifiesto que el efecto de la disolución domina para valores de  $r$  suficientemente pequeños, de modo que una gota de disolución muy pequeña puede encontrarse en equilibrio a humedades relativas inferiores al 100 %. A medida que la humedad relativa va aumentando, la gotita tenderá a crecer hasta que sea lo bastante grande para quedar de nuevo en equilibrio. Este proceso de humedad relativa creciente, con el correspondiente aumento de tamaño de la gota, puede continuar hasta humedades relativas superiores al 100 %, hasta que finalmente, se alcanza la razón de saturación crítica,  $S^*$ , que corresponde al pico de la curva de Köhler, para el cual el radio de equilibrio es  $r^*$ . Hasta este punto, para que la gota creciera era preciso que la humedad relativa fuera aumentando. Pero adviértase que cuando la gotita adquiere un radio ligeramente superior al  $r^*$ , su razón de saturación necesaria para el equilibrio es inferior a  $S^*$ . En consecuencia, el vapor se difundirá hacia la gota que continuará creciendo de tamaño, sin necesidad de un nuevo aumento adicional de la razón de saturación ambiental. Así pues, dichas gotitas pueden seguir creciendo hasta alcanzar el tamaño de gotitas de nube. Las gotitas tamaño inferior a  $r^*$  pueden crecer únicamente como respuesta a una humedad relativa creciente y se denominan "partículas de calima". Se dice que un núcleo de condensación está "activado" cuando la gotita formada sobre el mismo alcanza el tamaño  $r^*$ ; una vez que supere este tamaño crítico, su crecimiento puede continuar indefinidamente de acuerdo con la sencilla teoría

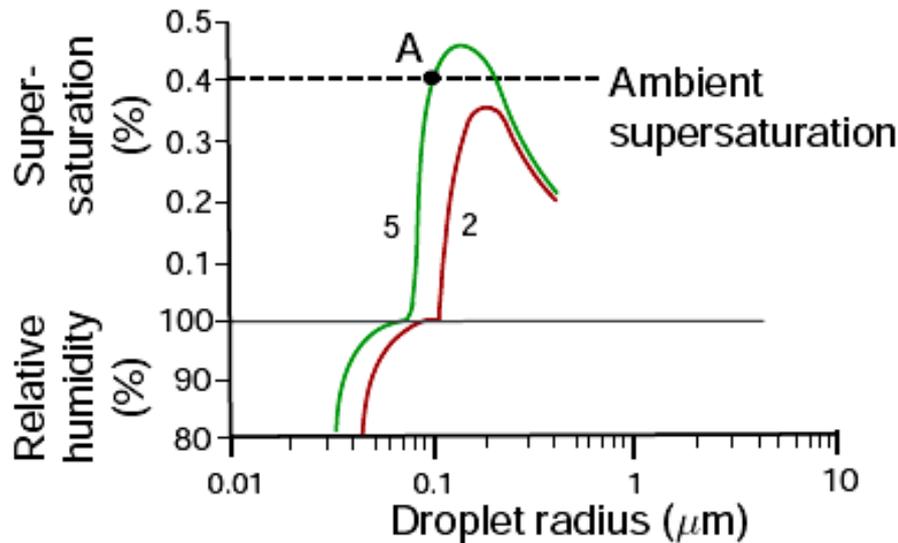
expuesta. Realmente, en las propias nubes este crecimiento indefinido no tiene lugar, debido a que existen muchas gotitas de características análogas, compitiendo entre ellas para la captación de vapor, lo que da lugar a una disminución de la razón de saturación que se inicia tan pronto como la condensación es más rápida que la producción de sobresaturación, por efecto de la ascensión adiabática.

En la tabla 5.2 se dan ejemplos de radios y sobresaturaciones críticas para gotitas formadas sobre núcleos de sal común.

**TABLA 5.2.** *Valores de  $r^*$  y  $(S^* - 1)$  en función de la masa y radio de los núcleos, en el supuesto de esferas de sal común (NaCl) a la temperatura de 273 K*

Masa de sal disuelta (en g)	$r_c$ (micras)	$r^*$ (micras)	$(S^* - 1)$ (%)
$10^{-16}$	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

Por debajo de un cierto radio de las gotas, la humedad relativa adyacente a una gota de solución es menor que el que está en equilibrio con una superficie plana de agua pura a la misma temperatura (es decir, 100%). Como la gotita aumenta de tamaño, la solución se vuelve más débil, el efecto curvatura de Kelvin se convierte en la influencia dominante y, finalmente, la humedad relativa del aire adyacente a la gotita se vuelve esencialmente la misma que la adyacente a una gota de agua pura del mismo tamaño.



**Fig. 6.4** Köhler curves 2 and 5 from Fig. 6.3. Curve 2 is for a solution droplet containing  $10^{-19}$  kg of NaCl, and curve 5 is for a solution droplet containing  $10^{-19}$  kg of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . The dashed line is an assumed ambient supersaturation discussed in the text.

Supongamos que una partícula de NaCl con masa  $10^{-19}$  kg se coloca en el aire con una sobresaturación de 0,4% (línea de trazos en la Fig. 6.4). Se produciría condensación en esta partícula para formar una gota de solución y la gotita crecería a lo largo de la curva roja. Al hacerlo, la sobresaturación adyacente a la superficie de esta gota de solución aumentará inicialmente, pero incluso en el pico en su curva de Köhler, la sobresaturación adyacente a la gota es menor que la sobresaturación ambiental.

En consecuencia, la gotita crecerá por sobre el pico de su curva de Köhler y seguirá por la parte derecha de esta curva para formar una gota de niebla o nube. Una gota que ha pasado por encima del pico de su curva de Köhler y continúa creciendo se dice que está *activada*.

Considere una partícula de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . En este caso, la condensación ocurrirá sobre la partícula y crecerá como una gotita de solución a lo largo de su curva de Köhler (la curva verde en la Fig. 6.4) hasta alcanzar el punto A. En A la supersaturación adyacente a la gotita es igual a la ambiental. Si la gotita en A creciera ligeramente, la supersaturación adyacente a ella aumentaría por encima de la ambiental, y por lo tanto la gotita se evaporaría retornando a A. Si la gotita en A se evaporara ligeramente, la sobresaturación adyacente disminuiría por debajo de la ambiental, y la gotita crecería por la condensación de vuelta hacia A. Por lo tanto, la gotita de solución en A está en el equilibrio estable con la sobresaturación ambiental. Las gotitas en este estado se dicen *inactivas* o gotitas de niebla, y pueden reducir la visibilidad considerablemente esparciendo la luz.

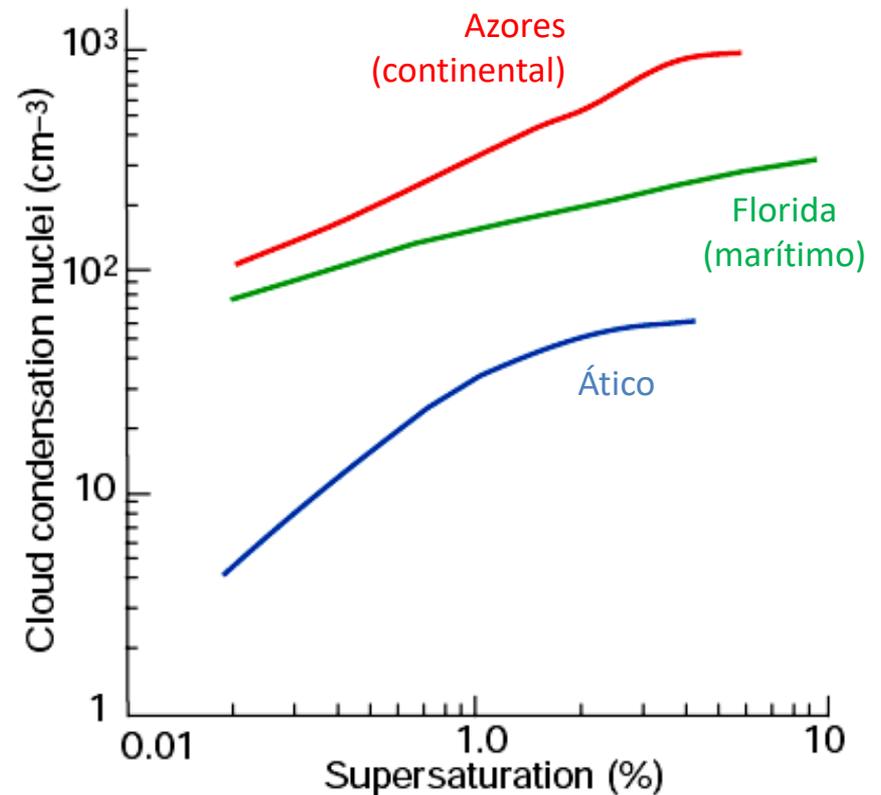
## Núcleos de condensación

Un subconjunto pequeño del aerosoles atmosféricos sirven como partículas sobre las que el vapor de agua condensa para formar gotitas que puedan activarse para sobresaturaciones alcanzadas en las nubes ( $\sim 0.1-1\%$ ), llamados *Núcleos de Condensación de Nubes (CCN)*. Cuanto mayor sea el tamaño de una partícula, más fácilmente se humedecerá por el agua, y cuanto mayor sea su solubilidad, menor será la sobresaturación a la cual la partícula pueda servir como CCN. Por ejemplo, en sobresaturación del 1%, las partículas totalmente humedecibles pero insolubles deben tener al menos  $\sim 0,1 \mu\text{m}$  de radio, mientras que las partículas solubles pueden servir incluso si son tan pequeños como  $\sim 0,01 \mu\text{m}$  de radio. La mayoría de los CCN consta de una mezcla de componentes solubles e insolubles (llamados *núcleos mezclados*).

Las concentraciones de CCN activos para varias sobresaturaciones pueden medirse con una cámara de difusión termal.

Las mediciones mundiales de las concentraciones de CCN no han revelado variaciones latitudinales o estacionales sistemáticas. Sin embargo, cerca de la superficie terrestre, las masas de aire continentales contienen en general concentraciones de CCN mayores que las masas de aire marinas (Fig. 6.5).

La proporción de CCN (en supersaturación de 1%) respecto del número total de partículas en el aire (CN) es ~0,2-0,6 en aire marino y menor que ~0,01 en aire continental aunque puede subir a 0,1. La muy baja proporción de CCN respecto de CN en aire continental es atribuible al gran número de partículas muy pequeñas, que no son activadas para supersaturaciones bajas.



**Fig. 6.5** Cloud condensation nucleus spectra in the boundary layer from measurements near the Azores in a polluted continental air mass (brown line), in Florida in a marine air mass (green line), and in clean air in the Arctic (blue line). [Data from J. G. Hudson and S. S. Yun, “Cloud condensation nuclei spectra and polluted and clean clouds over the Indian Ocean,” *J. Geophys. Res.* 107(D19), 8022, doi:10.1029/2001JD000829, 2002. Copyright 2002 American Geophysical Union. Reproduced/modified by permission of American Geophysical Union.]

Las concentraciones de CCN sobre tierra disminuyen por un factor de cinco entre la capa de límite planetaria y la troposfera libre. En el mismo intervalo de altura, las concentraciones de CCN sobre el océano permanecen bastante estables o aún podrían aumentar con la altura, llegando a una concentración máxima justo por encima de la altura media de las nubes. Las mediciones con base en tierra indican que hay una diferencia diurna en las concentraciones de CCN, con un mínimo a aproximadamente las 6 a.m. y un máximo a aproximadamente las 6 p.m.

La tierra actúa como fuente de CCN, ya que las concentraciones son mayores y disminuyen con la altitud. Algunas de las partículas de tierra y polvo que entran en la atmósfera probablemente sirven como CCN, pero no parecen ser una fuente dominante. La tasa de producción de CCN proveniente de la quema de vegetales es del orden de  $10^{12}$ - $10^{15}$  por kg de material consumido. Por lo tanto, los incendios forestales son fuente de CCN. Aproximadamente el 80% de las partículas emitidas por motores diesel son CCN para sobresaturaciones del 1%. Aunque las partículas de sal marina entran en el aire, no parecen ser una fuente dominante de CCN, incluso sobre los océanos.

Parece que existe una fuente extendida y probablemente bastante uniforme de CCN tanto sobre océanos como tierra, aunque su naturaleza no ha sido definitivamente establecida. Un candidato verosímil es la conversión gas-a-partícula, mecanismo que requiere la radiación solar y podría ser responsable del máximo observado en las concentraciones de CCN a las ~6 p.m. Muchos CCN constan de sulfatos. Sobre los océanos los sulfuros orgánicos constituyen una fuente de CCN.