

03;05.3

Анализ предплавления льда во влагосодержащих дисперсных средах

© Г.Д. Копосов, Д.Ю. Бардюг

Поморский государственный университет, Архангельск

E-mail: fc.genphys@pomorsu.ru

Поступило в Редакцию 16 ноября 2006 г.

Калориметрические исследования температурных зависимостей теплоемкости мерзлых дисперсных сред на основе углеродсодержащих материалов выявили наличие выраженного предплавления льда. Анализ добавки к теплоемкости, обусловленной предплавлением, позволил определить энергию активации флуктуобразования во льду, температуру начала предплавления, число молекул во флуктуации, концентрацию флуктуаций. Обработка результатов на основе модели Френкеля–Хайта выявила двумерность флуктуаций. Установлено, что концентрация флуктуаций убывает с увеличением влажности. Приведена оценка относительной доли молекул, участвующих во флуктуообразовании.

PACS: 65.40.Ва

Физическая природа процесса перехода вещества из твердого состояния в жидкое является до настоящего времени одной из важнейших проблем физики конденсированного состояния. Внутренняя сложность процесса плавления настолько значительна, что в настоящее время не существует единой теории плавления, адекватной эксперименту. Настоящая статья посвящена проблеме предплавления льда, находящегося в дисперсной фазе в дисперсных средах. Сущность предплавления заключается в возникновении характерных предваряющих явлений в кристаллической структуре при приближении к точке плавления.

Для объяснения предпереходных процессов Я.И. Френкелем [1] предложена модель гетерофазных флуктуаций, в соответствии с которой в твердой фазе возникают микрообласти жидкой фазы. Однако в применении теории Я.И. Френкеля к объяснению предплавления льда встретились затруднения, связанные с нестабильностью образующихся зародышей жидкой фазы [2]. Ю.Л. Хайт [3,4] предложил модель, согласно которой ангармонизм колебаний кристаллической решетки в области предплавления приводит к возникновению коррелированных

состояний в системе, приводящих к распаду кристалла на кластеры. На существование областей с коррелированными колебаниями протонов по водородным связям и соответственно с либрациями молекул во льду обращает внимание Г.Н. Зацепина [5]. В этом случае гетерофазные флуктуации должны возникать в межкластерных областях. Становление, развитие теории невозможно без экспериментальных исследований, поставляющих новые эмпирические факты, подтверждающие или опровергающие следствия из теории.

Экспериментальное исследование предплавления базировалось на изучении температурных зависимостей удельной теплоемкости влагосодержащих дисперсных сред (ВДС) в диапазоне температур 77–300 К. Калориметрическая установка для исследований описана в работе [6]. Объектом исследования служили ВДС с углеродсодержащей матрицей с гранулами, имеющими каналы проникновения воды внутрь их (активированный уголь, бумага, микрокристаллическая целлюлоза — МКЦ), а также с гранулами без таких каналов (мел, порошок оргстекла). Материалы первой группы имеют некоторые особенности. Во-первых, для них существует предел гигроскопичности по влажности $W_{\text{пр}}$, когда при влажностях, меньших $W_{\text{пр}}$, не наблюдается плавления, так как связанная вода не замерзает. Вторая особенность связана с существованием небольшого интервала влажностей, когда существует предплавление при отсутствии плавления в 0°C (целлюлоза), либо существует фазовый переход во льду в области отрицательных температур (активированный уголь).

Вклад предплавления в теплоемкость ΔC ВДС определялся по разнице между наблюдаемыми значениями (кривая 1 рис. 1) и экстраполированными из области более низких температур по линейным зависимостям (линии 2 рис. 1) теплоемкости от температуры.

Независимо от механизма предплавления (гомофазное или гетерофазное) оно имеет флуктуационную природу и с энергетической точки зрения его можно охарактеризовать некоторым значением энергии активации флуктуообразования ε_f . Вероятность образования флуктуации характеризуется бoльцмановским множителем $\omega \sim \exp(-\varepsilon_f/kT)$. Добавка к теплоемкости в результате затрат энергии на флуктуообразование $\Delta C = \varepsilon_j \frac{dn_f}{dT}$ (n_f — концентрация флуктуаций). Поэтому естественно исследовать зависимость $\ln \Delta C = f(1/T)$. Указанная зависимость имеет вид, представленный на рис. 2. График на рис. 2 свидетельствует об удовлетворительном представлении зависимостью $\Delta C \sim \exp(-\varepsilon_f/kT)$.

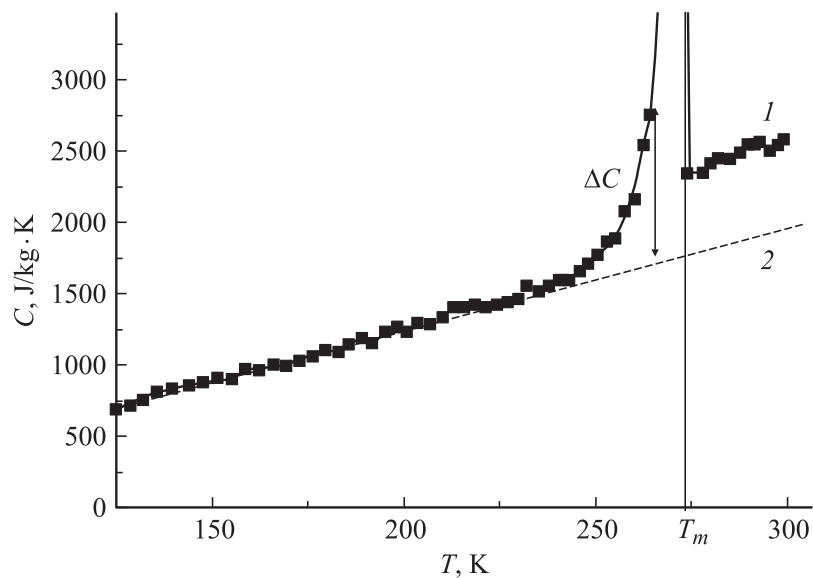


Рис. 1. Вклад предплавления в теплоемкость ΔC дисперсных систем: 1 — экспериментальные значения, 2 — экстраполированные из низкотемпературной области значения теплоемкости, T_m — температура плавления; среда — древесная пыль.

Появление излома на графике рис. 2 указывает на изменение количественных характеристик процесса. Анализ графиков, подобных рис. 2, позволил определить значения ε_f и температуру начала проявления предплавления. Значения ε_f для ВДС с различной матрицей приведены в работе [2]. Значения ε_f зависят от влажности ВДС и, как правило, наблюдается увеличение ε_f при увеличении влажности.

Если воспользоваться теплотой плавления на одну молекулу воды (0.062 eV) и энергией активации образования флуктуации, то нетрудно оценить число молекул g , вовлеченных в одну флуктуацию. Значение g не зависит от температуры. При этом наблюдается значительная зависимость от влажности. Так, в ВДС на основе оргстекла для флуктуации с высоким значением ε_f при $W = 7.2\%$ $g = 68$, а при $W = 60.3\%$ $g = 487$. Для ВДС с активированным углем число молекул,

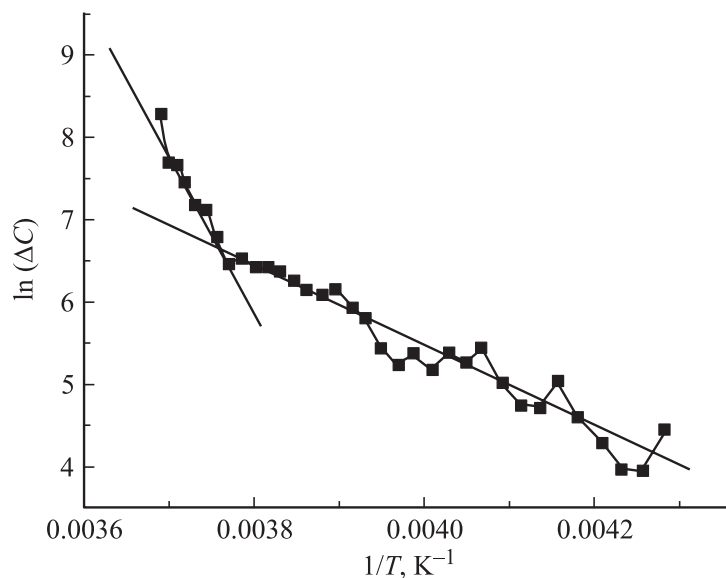


Рис. 2. Зависимость логарифма добавки к теплоемкости в результате предплавления от обратной температуры, для среды с активированным углем.

составляющих флуктуации, в высокотемпературной области изменяется от 20 при $W = 60\%$ до 74 при $W = 140\%$.

Количество теплоты, расходуемое на предплавление, определялось компьютерной обработкой графиков, подобных рис. 1:

$$Q = \int_{T_n}^{T_0} \Delta C dT,$$

где T_0 — температура плавления, T_n — температура начала предплавления. Знание величины Q позволяет оценить число флуктуаций в объеме вблизи точки плавления $N_f = Q/\varepsilon_f$ и соответственно концентрацию флуктуаций. На рис. 3 представлены влажностные зависимости концентрации флуктуаций n_f^0 вблизи 0°C для ряда некоторых ВДС на основе углеродсодержащих материалов в логарифмическом масштабе по осям координат. Из рис. 3 следует, что концентрация флуктуаций убывает с

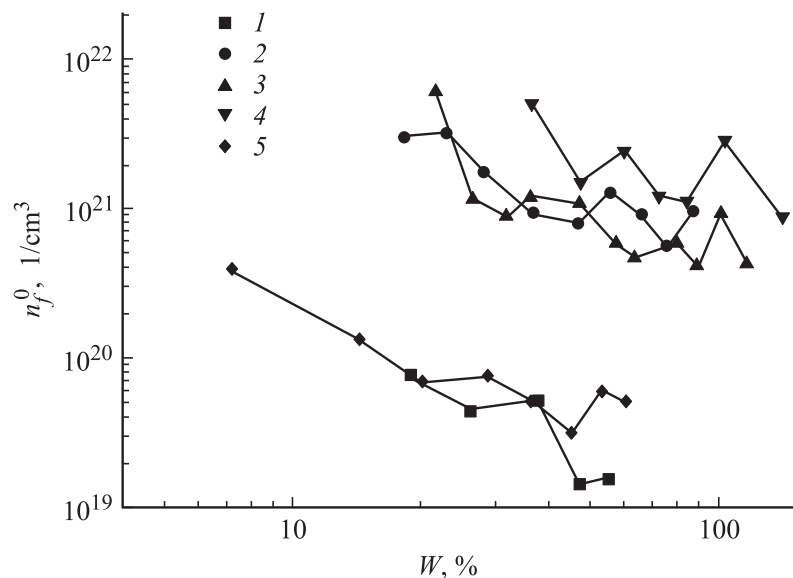


Рис. 3. Влажностные зависимости концентрации флуктуаций n_f^0 вблизи 0°C для ряда дисперсных систем на основе углеродсодержащих материалов: 1 — мел, 2 — МКЦ, 3 — бумага, 4 — гранулированный активированный уголь, 5 — органическое стекло в гранулах.

увеличением влажности. Это свидетельствует о том, что на образование флуктуаций оказывает влияние толщина водной пленки, покрывающей гранулы дисперсной среды. Данный факт с позиций теории Я.И. Френкеля качественно может быть объяснен изменением термодинамического потенциала поверхностно расположенных молекул [2] и уменьшением относительного числа молекул, расположенных на межфазных границах с увеличением толщины пленки. Вторая особенность состоит в том, что концентрация флуктуаций в ВДС с основой из гранул, содержащих внутри систему капилляров и пор (микрористаллическая целлюлоза, активированный уголь, бумага), на порядок больше, чем у ДС, где они отсутствуют (мел, оргстекло).

Согласно кластерной модели Ю.Л. Хайта, флуктуообразование происходит на межкластерных границах, из чего следует двумерность

флуктуаций. Этот факт находит свое подтверждение в эксперименте. В работе [7] авторы, базируясь на кластерной модели, получили выражение для оценки размера кластеров:

$$d = aA; \quad A = \sqrt[3]{\frac{T_0^2}{z(T_0 - T_n)^2}},$$

где a — параметр решетки, A — характеристическая длина корреляции, T_0 — температура плавления, T_n — температура начала предплавления, z — теплоемкость на одну степень свободы. Рассчитав значение A , можно установить связь между g и A в виде $g = g_0 A^x$. Это было сделано для ВДС на основе порошков оргстекла и активированного угля, так как величина g в этих материалах меняется наиболее значительно и имеются две области предплавления. Результаты проверки выполнения функциональной связи между g и A следующие. Для оргстекла с высоким значением ε_f $g_0 = 1.42$ и $x = 1.96$, с низким значением ε_f $g_0 = 1.57$ и $x = 1.88$. Для активированного угля с высоким значением ε_f $g_0 = 1.77$, $x = 1.82$, с низким значением ε_f $g_0 = 1.58$, $x = 1.77$. Близость величины x к 2 свидетельствует о двумерности гетерофазных флуктуаций. То, что x несколько меньше 2, можно связать с анизотропией кристаллической структуры льда.

Учитывая выше приведенные результаты, представляется возможность оценить степень участия молекул, находящихся на поверхности кластеров, в процессе флуктуобразования. Представим объем льда как систему кластеров кубической формы с ребром $d = aA$. Для льда в порошке оргстекла при влажности 28.7% $A = 8.6$, что дает для среднего значения $d = 4.6 \cdot 10^{-7}$ см. Концентрация поверхностно расположенных молекул в этом случае составит $n_s = 2.6 \cdot 10^{22}$ 1/см³. При концентрации флуктуаций, близкой к $n_f = 3 \cdot 10^{19}$ 1/см³, число молекул, участвующих во флуктуациях, составит $n = gn_f$ и при $g = 100$ [8] будет равным $3 \cdot 10^{21}$ 1/см³. Тогда относительная доля молекул, участвующих во флуктуобразовании, получается равной $\alpha = n/n_s \approx 0.115$.

Резюмируя, отметим, что в данном сообщении предложен простой модельный подход для количественного анализа эффекта предплавления во льду, являющегося дисперсной фазой в дисперсных средах. Предложенный подход, в принципе, может быть использован для анализа предплавления в других материалах.

Список литературы

- [1] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. С. 425–434.
- [2] Копосов Г.Д. // Вестник Поморского университета. 2005. В. 7. С. 98–104.
- [3] Khait Y.L. Kinetic and Application of Atomic Diffusion in Solids: Nanoscopic Electron-Affected Stochastic Dynamics.–SCITEC Publications. Switzerland, 1997.
- [4] Khait Y.L. // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V. 131. P. 19–22.
- [5] Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1971. 171 с.
- [6] Ешевский О.Ю., Ильин В.А., Копосов Г.Д. // ПТЭ. 2001. № 5. С. 132–133.
- [7] Битюцкая Л.А., Машкина Е.С., Горлицев А.В. // Материалы II Всерос. конф. „Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах („ФАГРАН-2004“)“. Воронеж, 10–15 октября 2004 г. Т. 2. С. 351–353.
- [8] Бардюг Д.Ю., Копосов Г.Д., Ильин В.А. // Физический вестник Поморского университета. 2005. № 4. С. 49–54.