

05:06

Экспериментальное доказательство существования линии Видома по особенностям поведения водорода в нанопористом силикате при -45°C и атмосферном давлении

© Г.С. Бордонский, А.А. Гурулев

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита
E-mail: lgc225@mail.ru

Поступило в Редакцию 19 мая 2016 г.

Выполнен эксперимент по изучению тепловых и микроволновых свойств нанопористой среды (силикагеля), поры которой заполнены водородом. При охлаждении такой среды в окрестности -45°C при атмосферном давлении наблюдали: химические превращения и фазовый переход первого рода с выделением тепла, а также резкое изменение мощности проходящего через образец микроволнового излучения на частоте 34 GHz. Сделан вывод о том, что данная точка на фазовой диаграмме соответствует точке на линии Видома, где резко вырастают флуктуации энтропии и плотности переохлажденной воды, которая образовалась при взаимодействии водорода с поверхностью пор силикагеля. Эксперимент подтверждает существование второй критической точки воды, из которой выходит линия Видома.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.08.44532.16338

В настоящее время распространено мнение, основанное на компьютерном моделировании, о том, что при глубоком переохлаждении воды может существовать вторая критическая точка разделения жидкость–жидкость при -53°C и давлении 30 МПа [1,2]. Если критическая точка воды пар–жидкость (при температуре 374°C и давлении 21.8 МПа) хорошо изучена, то экспериментальное исследование второй критической точки при современных технологиях переохлаждения затруднено из-за кристаллизации воды при -42°C .

Вместе с тем при низких давлениях при понижении температуры, доступной в экспериментах, наблюдали тенденцию к расходимости

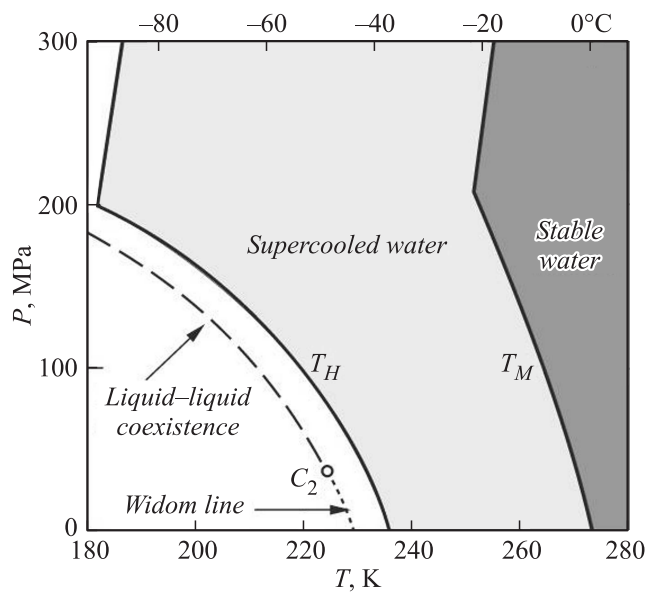


Рис. 1. Фазовая диаграмма холодной воды [4]. C_2 — расположение предполагаемой второй критической точки воды. Widom line — линия Видома — линия максимальных флуктуаций в однофазной области. T_H — температура гомогенной нуклеации, ниже которой жидкая фаза не существует, T_M — температура таяния (фазового перехода лед–вода).

функций отклика воды — теплоемкости при постоянном давлении, изотермической сжимаемости, коэффициента теплового расширения при температуре -45°C . Этот рост удалось проследить до -26°C [3].

Объяснение наблюдаемых аномалий связали с критической точкой фазового перехода между двумя жидкими фазами. Фазовая диаграмма холодной воды приведена на рис. 1 [4]. Продолжение кривой перехода между двумя жидкостями в однофазную область известно как линия Видома (Widom line [5]). Особенность состояния жидкости вдоль линии Видома — максимальные флуктуации энтропии и плотности. Линия Видома при давлении 0.1 МПа соответствует температуре -45°C .

Однако концепция существования второй критической точки воды поддерживается не всеми исследователями [6]. Решение данного вопро-

са представляется важным, так как позволяет как объяснить причину известных аномалий воды, так и предсказать другие ее особенности.

Если в точке -45°C молекулы из-за усиления флуктуаций могут преодолевать отталкивание, то можно попробовать получить некоторое количество жидкой воды из газовых и твердых компонентов при этой температуре. Образование жидкой воды в узкой области температур можно зарегистрировать при тепловых и радиоспектроскопических измерениях при относительно медленном прохождении температуры через -45°C .

Задача данной работы заключалась в обнаружении протекания химической реакции с образованием воды в области линии Видома. Для реализации данного предложения был использован твердый силикатный материал — силикагель, поры которого наполняли газообразным водородом. Этот материал находился в ячейке в виде металлического волновода с сетчатыми стенками. В таком виде образец помещали в герметичную камеру, заполненную водородом, которую охлаждали холодными парами азота. Измеряли температуру среды и интенсивность прошедшего через волновод микроволнового излучения на частоте 34 GHz. Температуру силикагеля определяли термопарой с точностью около 1°C . Регистрацию сигналов осуществляли при помощи системы сбора информации фирмы Agilent.

Предварительно силикагель сушили при температуре $140-160^{\circ}\text{C}$ в течение нескольких часов. Использовали силикагель марки КСКГ со средними размерами пор $6-8\text{ nm}$, а также силикагель для хроматографии фирмы ACROS ORGANICS со средними размерами пор 6 nm . При равномерной подаче холодного газа из записей температуры среды можно определить области фазовых переходов первого рода или химических превращений (по производной температуры по времени как функции температуры). Изменение фазового состояния также предполагали регистрировать по вариациям проходящей мощности микроволнового излучения, так как жидкая вода обладает значительными электромагнитными потерями в этом участке спектра. Важная особенность силикагеля заключается в том, что его поверхностные слои представляют собой гидроксильные группы (группы OH), ориентированные перпендикулярно внутренней поверхности пор [7]. Кроме того, огромная внутренняя поверхность нанопористых силикатов в сотни квадратных метров на грамм сухого вещества приводит к эффективному взаимодействию поверхности с содержимым пор [8]. При заполнении

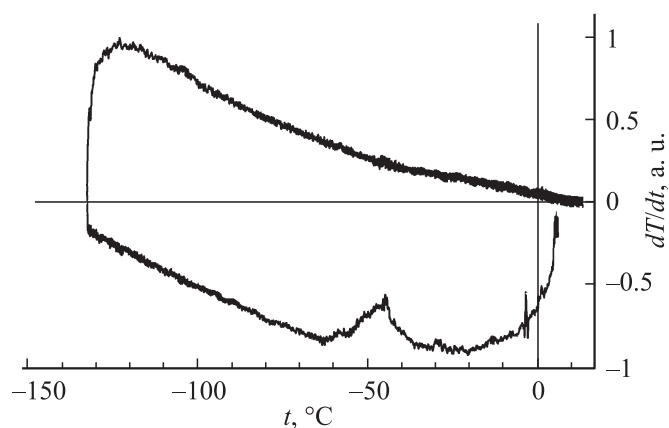


Рис. 2. Изменение производной от температуры по времени (в отн. ед.) при термометрии образца высушенного КСКГ, насыщенного газообразным водородом. Насыщение в атмосфере водорода в течение нескольких часов.

водородом порового пространства некоторое количество газа может адсорбироваться поверхностью силиката. Однако какой-либо аномалии свойств при изменении температуры от $+20$ до -130°C , согласно обычным представлениям о поведении газа вблизи твердой поверхности, не ожидалось. Такие изменения могут возникнуть только в случае, если при некоторой температуре проявится влияние второй критической точки.

Результаты температурных измерений в виде производной от температуры по времени для сухого КСКГ представлены на рис. 2. При измерениях осуществляли последовательно охлаждение и нагревание образца. При температуре вблизи -45°C обнаружился пик производной на участке охлаждения. Уменьшение абсолютного значения производной указывает на замедление процесса охлаждения, т. е. возникновение превращений вещества в порах с выделением тепла. Увлажнение силикагеля до 6–12% приводило к пропорциональному уменьшению амплитуды этого пика, который также появлялся вблизи -45°C , следовательно, наблюдаемый эффект не был связан с возможными реакциями водорода с некоторым количеством остаточной прочно связанной воды.

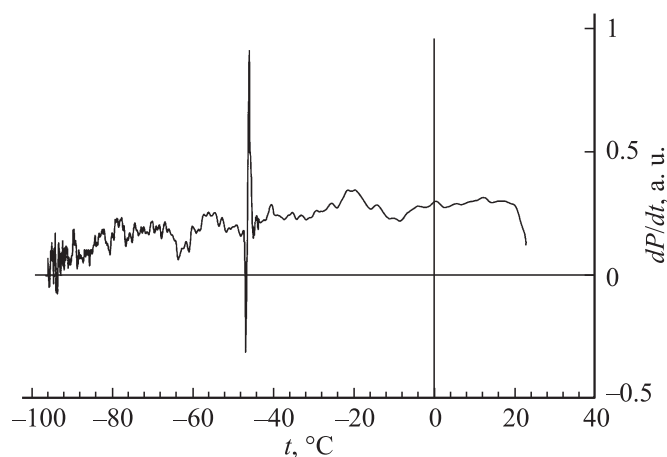


Рис. 3. График производной от проходящей через образец сухого силикагеля, насыщенного водородом, мощности микроволнового излучения на частоте 34 GHz в зависимости от температуры при охлаждении среды. Значение производной в отн. ед. Силикагель для хроматографии.

Измерения тепловых свойств для других газов Ar и CO₂ в силикагеле показали отсутствие эффектов на ветви охлаждения. Для случая заполнения пор углекислым газом немонотонная производная наблюдалась при фазе нагревания в интервале от -120 до -79 °C, что, по-видимому, связано с плавной конденсацией CO₂ в порах при температуре ниже -78.5 °C (температуре фазового перехода газ–твердое тело при атмосферном давлении) и последующей его трансформацией при нагревании образца.

Измерение микроволновой пропускающей способности выявило ее резкое изменение вблизи $-(45-46)$ °C. На рис. 3 приведен фрагмент производной от проходящей мощности по времени в зависимости от температуры среды. Скорость охлаждения в экспериментах составляла ~ 50 K/h. Особенность полученного результата состоит в том, что выброс проходящей мощности происходил в интервале температур порядка 1°С. На графике этот интервал около 2°С, но из-за некоторого градиента температуры в образце это значение, скорее всего, меньше. Само приращение мощности составляло приблизительно 4% от про-

пускаемой мощности вблизи данной температуры. Другая особенность заключается в положительном приращении мощности микроволнового излучения.

Результаты экспериментального исследования, представленные на рис. 2, 3, можно объяснить существованием сингулярности параметров воды при -45°C и атмосферном давлении. Поверхность пор сухого силикагеля содержит группы ОН. В критической точке происходило присоединение водорода с преодолением потенциального барьера и образованием молекул воды. В этом процессе происходило возбуждение вращательных степеней свободы молекул воды, закрепленной одним концом к твердой среде. Для водяного пара низшая резонансная частота, связанная с вращением свободных молекул, находится вблизи 22 GHz. Возбужденные молекулы могут отдавать энергию в некотором интервале частот. Это уширение и сдвиг центральной частоты определяются динамикой молекул на линии Видома.

Таким образом, выполненные эксперименты показали возникновение синтеза воды на поверхности пор сухого силикагеля в атмосфере водорода при охлаждении образца до -45°C и атмосферном давлении. Полученные результаты поддерживают представление о том, что эта температура является точкой на линии Видома, а не точкой фазового перехода второго или первого рода. Во-первых, тепловая аномалия в виде выделения тепла при охлаждении наблюдалась для сухой поверхности (увлажнение среды приводило к уменьшению эффекта). Во-вторых, резкий выброс мощности проходящего микроволнового излучения вблизи -45°C указывает на образование возбужденных молекул воды, что может определяться усилением флуктуаций термодинамических величин, при которых возбуждаются вращательные уровни энергии при данной температуре.

Список литературы

- [1] *Mishima O.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. P. 144503.
- [2] *Holten V., Bertrand C.E., Anisimov M.A., Sengers J.V.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. P. 094507.
- [3] *Speedy R.J., Angell C.A.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 65 (3). P. 851–858.
- [4] *Анисимов М.А.* // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012. Т. 7. № 2. С. 19–37.

- [5] *Xu L.M., Kumar P., Buldyrev S.V. et al. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2005. V. 102. N 46. P. 16558–16562.*
- [6] *Limmer D.T., Chandler D. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. P. 214504/15.*
- [7] *Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма. М.: Типография Паладин, ООО „Принта“, 2008. 172 с.*
- [8] *Бордонский Г.С., Орлов А.О. // ФГТ. 2014. Т. 56. № 8. С. 1575–1582.*