

# Калориметрические исследования квазижидкого слоя на поверхности гранул льда

Г. Д. Копосов, А. В. Тягунин<sup>1)</sup>

Северный (Арктический) федеральный университет, 163002 Архангельск, Россия

Поступила в редакцию 30 мая 2011 г.

После переработки 12 июля 2011 г.

Представлены результаты калориметрических исследований квазижидкого слоя на поверхности льда. Найдено значение энергии активации в тепловой генерации квазижидкого слоя. Обнаружено гравитационное стекание квазижидкого слоя по поверхности льда. Обнаружен переход квазижидкого слоя на гранулы гидрофильтрального материала, сопровождаемый выделением энергии.

Проблема квазижидкого слоя (КЖС) на поверхности льда существует в физике льда со временем великого Фараадея. Однако решение этой проблемы еще далеко от совершенства. Об этом свидетельствует анализ монографии по физике льда [1]. Об актуальности решения этой проблемы позволяют судить публикации последнего десятилетия, как теоретические [2], так и экспериментальные [3].

Термодинамический анализ позволяет связать эту проблему с размытым фазовым переходом лед–вода, проходящим на поверхности льда. Учитывая, что пленка воды существует при отрицательных температурах, факт ее существования можно рассматривать как результат предплавления льда. Превращение  $g$  молекул фазы “лед” в фазу “вода”, согласно флюктуационной модели [4], соответствует возрастанию термодинамического потенциала

$$\Delta\Phi = (\varphi_B - \varphi_A)g + \alpha g,$$

где  $\varphi_B - \varphi_A$  – разность химических потенциалов воды и льда,  $\alpha$  – энергия поверхностного натяжения в расчете на одну молекулу (на границе лед–вода она составляет 0.029 эВ),  $g$  – число молекул в флюктуации. В соответствии с [4] величина  $\varphi_B - \varphi_A$  равна  $\varphi_B - \varphi_A = \lambda \frac{T_0 - T}{T_0}$ , где  $\lambda$  – теплопроводность плавления на одну молекулу льда, а  $T_0$  – температура плавления. Для льда  $\lambda = 0.0622$  эВ.

Тогда вероятность перехода определяется как

$$\omega = \exp \left\{ - \left[ \frac{\lambda}{kT} \left( \frac{T_0 - T}{T_0} \right) g + \frac{\alpha}{kT} g \right] \right\}. \quad (1)$$

Выражение (1) можно привести к виду

$$\omega = \exp \left( \frac{\lambda g}{kT_0} \right) \exp \left[ - \frac{(\lambda + \alpha)g}{kT} \right]. \quad (2)$$

В итоге вероятность перехода можно представить в виде

$$\omega = A e^{-\frac{(\lambda + \alpha)g}{kT}} = A e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (3)$$

где  $\Delta E$  – энергия активации процесса переноса молекул льда в КЖС.

Авторы [5] по результатам исследований методом ядерного магнитного резонанса приводят значения  $\Delta E = 0.069–0.077$  эВ. В работе [5] из рисунка, изображающего температурную зависимость толщины жидкой пленки воды, следует, что толщина пленки воды при  $T = 260$  К составляет 0.5 нм. Это значение соответствует двум молекулярным слоям воды, что маловероятно. В работе [6] при исследовании методом ЯМР порошкообразного льда наблюдается сигнал от КЖС вплоть до температур  $-100$  °С с энергией активации 0.12 эВ. Сказанное позволяет судить о неоднозначности в ответах, получаемых разными авторами. Это обстоятельство делает актуальным продолжение исследований, направленных на познание свойств КЖС. Так, например, остается невыясненной возможность перехода КЖС на поверхность других тел.

Для увеличения возможностей калориметрии в плане исследования энергетики поверхностных явлений необходимо увеличение отношения площади поверхности к объему. Поэтому объектом исследования в настоящей работе является гранулированный лед.

Методика калориметрических исследований была описана в работе [7]. Сущность методики основана на двухкамерном подходе с поддержанием нулевого теплового обмена между камерами. Индикатором нулевого теплового обмена является батарея из 256 анизотропных термоэлементов из висмута. Мощность, расходуемая на нагревание внутренней камеры, определялась по формуле

<sup>1)</sup> e-mail: alastor15@yandex.ru

$$P = JU + b\varepsilon,$$

где  $JU$  – мощность электрического нагревателя,  $b\varepsilon$  – поправка при разбалансировке нулевого потока ( $b$  – ватт-вольтная чувствительность батареи анизотропных термоэлементов, а  $\varepsilon$  – поперечная термоэдс, возникающая на батарее). Данная методика позволяет исследовать температурные зависимости теплоемкости.

На рис. 1 представлен результат изучения температурных зависимостей удельной теплоемкости объ-

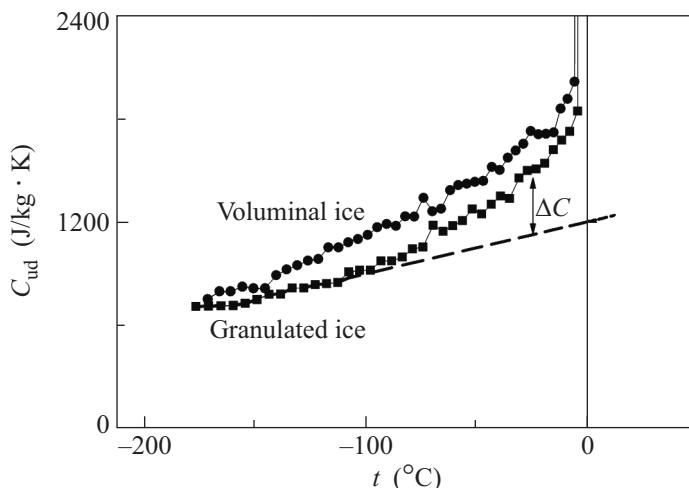


Рис. 1. Температурные зависимости удельной теплоемкости объемного и гранулированного льда

емного и гранулированного льда. Обращают на себя внимание два факта, требующих объяснения. Первый факт – различие в температурных зависимостях удельной теплоемкости объемного и гранулированного льда. Если для объемного льда функция  $C = f(T)$  практически линейна, то для гранулированного она явно нелинейна. Второй факт связан с различием общей энергии, расходуемой на нагревание образцов,  $Q = \int C dT$ .

Нами высказано предположение о том, что нарушение линейности связано с затратами энергии на тепловую генерацию КЖС. При формировании пленки по флюктуационному механизму температурная зависимость концентрации флюктуаций имеет вид

$$n_f = n_0 e^{-\Delta E/kT}. \quad (4)$$

Тогда вклад в теплоемкость процесса образования пленки КЖС можно представить в виде

$$\Delta C = \Delta E \frac{dn}{dT}. \quad (5)$$

Используя (4) и (5), получаем

$$\Delta C = \frac{\Delta E^2 n_0}{k T^2} e^{-\Delta E/kT}. \quad (6)$$

Для нахождения  $\Delta C$  строим линейную зависимость для интервала температур от  $-165$  до  $-107$  °С и экстраполируем ее на область  $t > -100$  °С. В результате находим  $\Delta C$  (см. рис. 1). Далее находим зависимость  $\ln(\Delta C T^2) = f(1/T)$ , представленную на рис. 2.

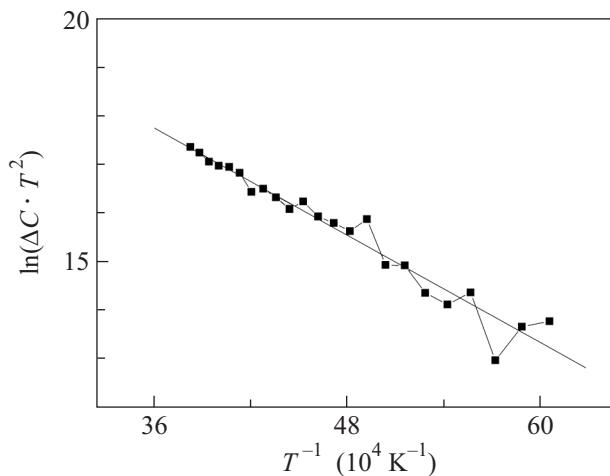


Рис. 2. Температурная зависимость расчетной величины  $\ln(\Delta C T^2)$  для гранулированного льда

Согласно (6),

$$\ln(\Delta C T^2) = \ln\left(\frac{\Delta E^2 n_0}{k}\right) - \frac{\Delta E}{kT}. \quad (7)$$

Обработка функции вида (7) позволила найти  $\Delta E = 0.16$  эВ и  $n_0 = 8.5 \cdot 10^{26} \frac{1}{m^3}$ .

С другой стороны, преобразовав формулу (6) к виду

$$\Delta C = \frac{\Delta E^2 n_f}{k T^2}, \quad (8)$$

где  $n_f$  – число флюктуаций на единицу массы вещества, можно оценить толщину пленки квазижидкого слоя на поверхности гранул льда. Для этого воспользуемся следующей схемой.

Общее число молекул воды во всех флюктуациях будет определяться как

$$n_f^{\text{H}_2\text{O}} = g n_f. \quad (9)$$

Перейдем к объемной концентрации, умножив полученное число на плотность квазижидкого слоя  $\rho_{\text{KGS}}$ :

$$n_V^{\text{H}_2\text{O}} = n_f^{\text{H}_2\text{O}} \rho_{\text{KGS}}. \quad (10)$$

Следует отметить, что  $\rho_{\text{KGS}}$  не должно существенно отличаться от плотности воды. Число молекул, перешедших в КЖС, в расчете на одну гранулу можно найти по формуле

$$N_g = n_{V_g}^{\text{H}_2\text{O}} V_g, \quad (11)$$

где  $V_g$  – объем гранулы. Разделив полученное значение на концентрацию частиц  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  в КЖС, получаем значение объема КЖС  $V_{\text{KGS}}$ , покрывающего гранулу. Разделив его на площадь поверхности гранулы радиусом  $r = 22 \text{ мкм}$ , получаем толщину КЖС на поверхности гранулы ( $d$ ).

Реализовав данную схему расчета для различных температур, получили температурную зависимость толщины КЖС на поверхности гранул льда (рис. 3). Из-за неопределенности в определении количества

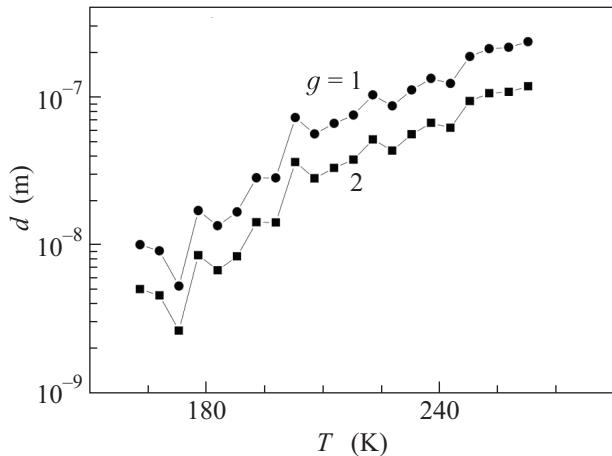


Рис. 3. Температурные зависимости толщины квазижидкого слоя на поверхности гранул льда

молекул в флюктуации ( $g$ ) на рисунке приведены две зависимости.

Заметим, что при расчетах толщины КЖС был уподоблен нами тонкой пленке воды, что, возможно, не вполне соответствует действительности.

Возвращаясь к рис. 1, отметим, что различие общей энергии, расходуемой на нагревание образцов,  $Q = \int C dT$ , является следствием стекания КЖС на дно измерительной ячейки, перехода воды в свободное состояние и дальнейшего замерзания с выделением энергии. Таким образом, в КЖС наблюдается эффект гравитационного стекания.

С целью изучения данного процесса был проведен эксперимент следующего содержания. В герметично закрываемом сосуде наморозили небольшой слой льда и в просверленные в нем отверстия вморозили с использованием жидкого азота три ледяных стержня (рис. 4а). В ходе эксперимента периодически осуществлялась фотосъемка содержимого морозильной

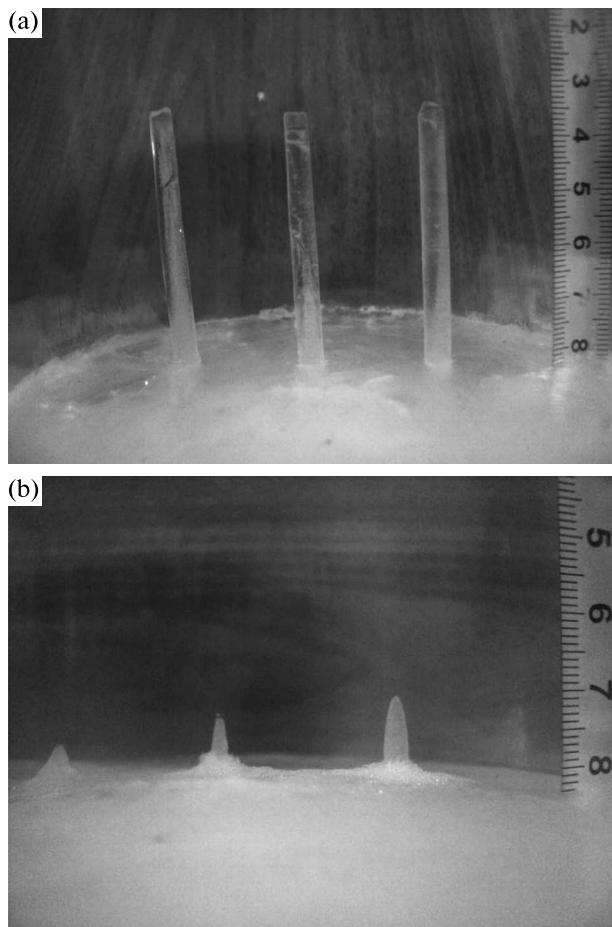


Рис. 4. Вид ледяных стержней в первый день эксперимента (а) и на 86 день эксперимента (б)

камеры холодильника при температуре ниже  $-20^\circ\text{C}$ . Эксперимент проходил в течение 86 дней.

Как видно из рис. 4б, наблюдается укорочение стержней. Можно выдвинуть две гипотезы о механизме происходящего: стекание КЖС по причине предплывления льда; сублимация льда с выступами. Учитывая, что определенная величина энергии активации переноса молекул льда в КЖС составляет  $\Delta E = 0.16 \text{ эВ}$ , а энергия активации процесса перехода молекул воды из твердого льда в пар  $\Delta E_0 = 0.51 \text{ эВ}$ , можно говорить о приоритете первого из названных процессов.

Анализ результатов данного эксперимента показал, что:

- средняя скорость стекания соответствует 1.08 слоя льда [8];
- модель стекания как послойного ламинарного течения вязкой жидкости с коэффициентом вязкости  $\eta$ , равным вязкости воды, при темпе-

ратуре эксперимента дает завышенное значение толщины КЖС в  $8 \mu\text{m}$ ;

- стекание КЖС, скорее всего, представляет процесс соскальзывания КЖС по поверхности льда.

Следующее исследование имело своей целью обоснование перехода квазижидкого слоя на гидрофильтрующую поверхность песка. Ранее [9] при исследовании электрофизических свойств нами было обнаружено отсутствие перколяционного скачка на концентрационных зависимостях для механической смеси гранулированного льда с песком. На основании этого факта было высказано предположение о переходе КЖС с гранул льда на гранулы песка.

Сущность эксперимента при втором исследовании состояла в следующем. В специальной термокамере при температуре от  $-12$  до  $-10^\circ\text{C}$  располагались измерительная ячейка и смешиваемые объемы песка и гранулированного льда.

Далее осуществлялась послойная засыпка гранул льда и песка. При этом наблюдался рост показа-

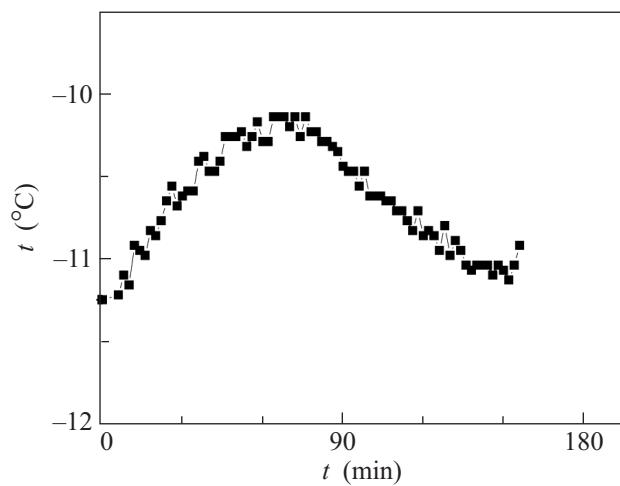


Рис. 5. Временная зависимость температуры смеси гранулированный лед/песок с соотношением компонент 7/3

ний термопары и поперечного эффекта с батареи анизотропных термоэлементов. Полученная временная зависимость температуры смеси представлена на рис. 5.

Причина повышения температуры очевидна: при переходе воды на гранулы песка происходит выделение поверхностной энергии  $Q = \sigma S$ , где  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения, а  $S$  – поверхность гранул песка. Следует отметить, что локальный разогрев в системе за счет трения исключается ввиду отсутствия относительного перемещения гранул песка и льда.

Итак, можно заключить, что в результате калориметрических исследований:

- обнаружено возрастание толщины квазижидкого слоя на поверхности льда в диапазоне температур  $t > -107^\circ\text{C}$ ;
- найдено значение энергии активации тепловой генерации КЖС;
- произведена оценка толщины КЖС;
- обнаружено гравитационное стекание КЖС по поверхности льда;
- обнаружен переход КЖС на гранулы гидрофильтрующего материала, сопровождаемый выделением энергии.

1. V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of ice*, (N.Y.: Oxford Univ. Press, 2006, 373).
2. И. А. Рыжкин В. Ф. Петренко, ЖЭТФ **135**(1), 77 (2009).
3. Ю. И. Головин, А. А. Шибков, О. В. Шишкова, ФТТ **42**(7), 1250 (2000).
4. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Л.: Наука, 1975.
5. В. И. Квливидзе, А. Б. Курзаев, *Свойства тонких слоев воды по данным метода ЯМР*, В кн.: *Поверхностные силы в тонких пленках*, Сб. докл. VI конф. по поверхностным силам, Отв. ред. Б. В. Дерягин, М.: Наука, 1979.
6. Y. Mizino and N. Hanafusa, J. de Phys. **48**, 511 (1987).
7. О. Ю. Ешевский, В. А. Ильин, Г. Д. Копосов, Приборы и техника эксперимента **5**, 132 (2001).
8. Г. Д. Копосов, А. Н. Суровцев, А. В. Тягунин, Вестник физ. фак. Поморского университета, Сб. научн. тр. **9**, 59 (2010).
9. А. В. Тягунин, Г. Д. Копосов, Физический вестник Поморского университета, Сб. научн. тр. **6**, 110 (2007).