

АНОМАЛИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЫ И ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ ПОРОВОГО ЛДА

В.П. Воронов, В.Э. Поднек
Институт проблем нефти и газа РАН (Москва)
e-mail: podnek77@gmail.com

Аномалии теплофизических свойств глубоко переохлажденной объемной воды стали объектом серьезного экспериментального и теоретического изучения в последние двадцать лет в связи с разработкой гипотезы о существовании в низкотемпературной области второй критической точки воды, связанной с ее расслоением на воду высокой и низкой плотности [1]. По современным представлениям, обзор которых дал бывший сотрудник ИПНГ РАН, М.А. Анисимов, ныне профессор Мэрилендского университета (США), в статье [2], указанная точка находится при температуре около 228 К (-45°C) и давлении порядка 30 МПа. Хотя, согласно [1, 2], обсуждаемая низкотемпературная критическая точка воды и выходящие из нее линия переходов расслоения жидкость – жидкость и линия максимумов изобарной теплоемкости переохлажденной воды (линия Видома) физически вряд ли достижимы по причине предшествующей им гомогенной нуклеации льда (см. рис. 1а), предполагается, что наблюдаемые аномалии основных теплофизических свойств переохлажденной воды и, в частности, изобарной теплоемкости и тепловыделения при замерзании, целиком определяются ее присутствием.

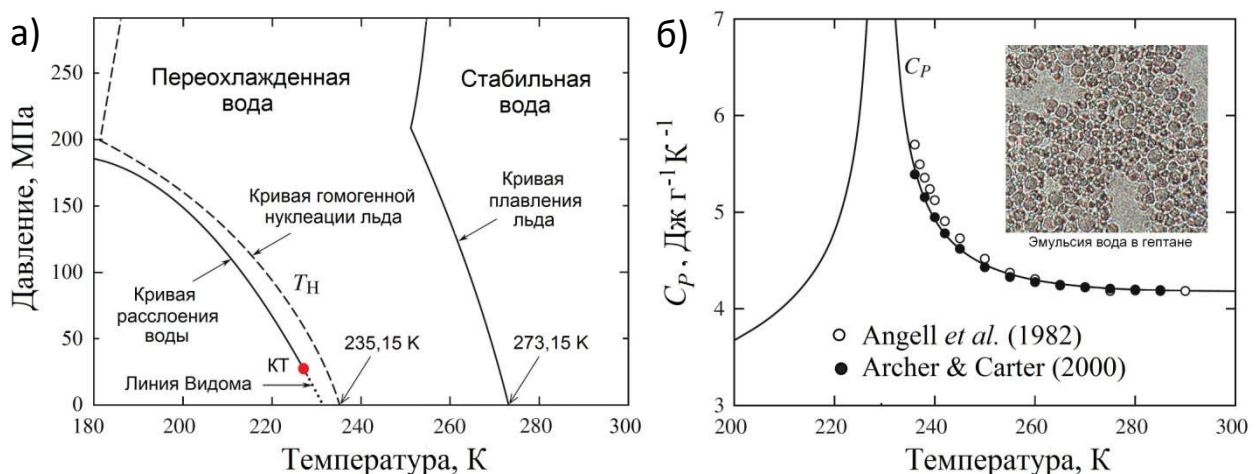


Рис. 1. а) Гипотетическая фазовая диаграмма переохлажденной объемной воды в переменных давление – температура [1, 2]. Штриховая линия – предел возможного переохлаждения. КТ – вторая критическая точка воды. б) Изобарная теплоемкость переохлажденной воды при давлении 0,1 МПа в каплях эмульсифицированной воды [6, 7]. Сплошная линия – расчет по уравнению состояния переохлажденной воды [2]. Предполагаемый максимум теплоемкости соответствует пересечению линии Видома

В данной статье представлены результаты экспериментального изучения аномалий теплофизических величин глубоко переохлажденной воды в объеме и в пористой среде, выполненного на прецизионном адиабатическом калориметре ИПНГ РАН, оснащенный цифровой контрольно-измерительной системой «Аксамит 6» (ВНИИФТРИ, Россия). Указанный калориметр использовался нами ранее при исследовании фазовых переходов и критических явлений в жидких кристаллах, полимерах, парафинах, газовых гидратах, многокомпонентных углеводородных смесях, а также при изучении ряда поверхностных явлений, в том числе предплавления льда в пористых средах. Конструкция адиабатического калориметра и методика проведения калориметрических измерений подробно описаны в [3, 4]. Адиабатический калориметр позволяет измерять теплоемкость исследуемых веществ и теплоты фазовых переходов, а также оценивать характерные времена установления термодинамического равновесия. Измерения могут проводиться как при нагревании, так и при охлаждении, как в дискретном режиме калориметрических ступенек, так и в режиме адиабатического сканирующего калориметра. В данной работе все измерения проведены в сканирующем режиме. При этом скорость изменения температуры выбиралась исходя из требования адиабатичности указанных измерений.



Рис. 2. а) Калориметрическая ячейка с находящейся в ней запаянной стеклянной ампулой с водой для инъекций (слева) и сама запаянная стеклянная ампула с 1 мл воды; б) разборная стальная калориметрическая ячейка внутренним объемом 15 см³ для измерений в объеме и в пористых средах; в) образцы сухой нанопористой матрицы синтетического опала, использовавшейся при измерениях

Измерения изобарной теплоемкости переохлажденной объемной воды при давлении 0,1 МПа проводились с использованием воды для инъекций в запаянных стеклянных ампулах объемом 1 мл производства компании Микроген, Иркутск (см. рис. 2а). Отбор ампул с водой проводился из числа находившихся в течение нескольких суток в морозильной камере при

температуре $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$, вода в которых оставалась не замершей. Помимо исключения контакта с воздухом, содержащим хорошо растворимый в холодной воде углекислый газ, и подавления эффекта гетерогенной нуклеации льда на гладкой ограничивающей поверхности (плавленом кварце), преимущество тонкостенных запаянных стеклянных ампул состоит в том, что они редко лопаются при замерзании воды, что имеет важное значение для возможности многократного повторения эксперимента, особенно с учетом растущего с увеличением переохлаждения риска спонтанного замерзания воды.

Для измерения теплоемкости переохлажденной воды в стандартных запаянных стеклянных ампулах из медной фольги толщиной 0,1 мм была специально изготовлена миниатюрная калориметрическая ячейка (гильза) внутренним диаметром 11 мм (см. рис. 2а). На поверхности гильзы равномерно и с хорошим тепловым контактом был намотан проволоочный нагреватель из манганина сопротивлением 100 Ом. Для измерения температуры использовался платиновый пленочный термометр HEL-705-T-1-12 номинальным сопротивлением 100 Ом, размещенный в кармане, находящимся на внешней поверхности гильзы. Все подводящие провода к нагревателю и термометру имели хороший тепловой контакт с внутренней ширмой калориметра. По окончании измерений теплоемкости всей системы определялась масса пустой стеклянной ампулы (для чего она разбивалась и сушилась) и измерялась суммарная теплоемкость пустой калориметрической ячейки и стекла использованной ампулы. С учетом этого находилась масса исследованной воды и температурная зависимость ее удельной теплоемкости.

Идея использования для калориметрических измерений воды в запаянных стеклянных ампулах была позаимствована из работы Томбари и др. [5], в которой запаянные стеклянные ампулы содержали по 10 мл воды. Указанная работа до последнего времени оставались единственным примером измерения теплоемкости глубоко переохлажденной объемной воды методом адиабатической калориметрии. Все другие известные калориметрические измерения изобарной теплоемкости переохлажденной объемной воды проводились гораздо менее точным методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на микронного размера каплях эмульсифицированной воды в гептане [6, 7]. Результаты указанных ДСК экспериментов положены в основу полуэмпирического уравнения состояния переохлажденной объемной воды, принятого IAPWS в 1995 г. и уточненного в 2014 г. [9].

Измерения изобарной теплоемкости переохлажденной объемной воды в запаянных стеклянных ампулах проводились в режиме медленного нагрева из области низких

температур. Начальная температура, 243,25 К, при которой система выдерживалась перед началом измерений в течение нескольких часов для установления термодинамического равновесия после охлаждения, выбиралась из условия, чтобы при ней исследуемая вода оставалась жидкой в течение достаточного длительного периода времени, необходимого для начала измерений и ухода в область более высоких температур, где риск спонтанного замерзания воды становился заметно меньшим. Учитывая значительную ширину температурного интервала измерений (порядка 50 градусов), последний был разбит на 5 последовательных этапов (см. рис. 3), на каждом из которых дополнительно измерялась величина тепловых потерь на излучение, теплопередачу через окружающий калориметрическую ячейку остаточный газ и прочие трудно контролируемые механизмы. Температурные интервалы последовательных этапов измерений перекрывались, так что соответствующие им температурные зависимости теплоемкости складывались в одну единую гладкую кривую. С началом нагрева на каждом из этапов измерений выход системы на стационарный сканирующий режим занимал несколько часов (см. рис. 3). Соответствующие переходные (нестационарные) участки экспериментальных кривых исключались из рассмотрения и не участвовали в формировании единой гладкой температурной зависимости изобарной теплоемкости переохлажденной воды, представленной на рис. 4.

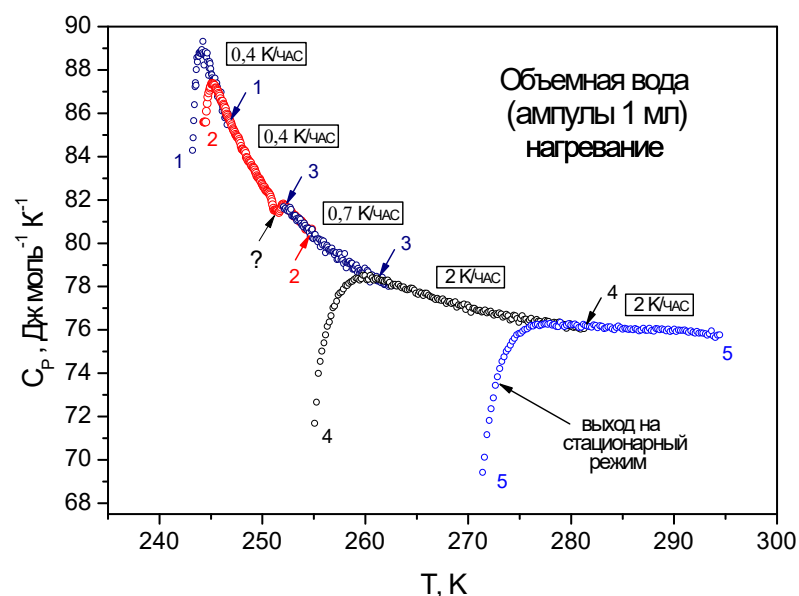


Рис. 3. Температурные зависимости удельной теплоемкости объемной переохлажденной воды в запаянной стеклянной ампуле на пяти последовательных этапах измерений в режиме нагрева. Цифрами помечены начальные и конечные экспериментальные точки соответствующих этапов. Точки, соответствующие переходным (нестационарным) режимам измерений, в дальнейшем игнорируются

К сожалению, аномальный рост времени релаксации неоднородностей плотности и температуры в переохлажденной воде не позволил при выполнении условий адиабатичности (медленности изменения температуры) провести измерения при более низких температурах, по причине того, что указанное время превышало характерное время ожидания рождения критического зародыша льда, вызывающего спонтанное замерзание (кристаллизацию) всего объема воды.

Результаты, представленные на рис. 4, подтверждают, что изобарная теплоемкость переохлажденной объемной воды при давлении 0,1 МПа аномально растет с понижением температуры. Указанная теплоемкость измерена нами в режиме нагрева начиная с температуры 244,0 К, что на 0,8 градуса ниже «рекорда» Томбари и др. [5], составляющего 244,8 К. При этом максимальное значение теплоемкости объемной переохлажденной воды в наших экспериментах составило $89,3 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ против значения $86,8 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ в работе [5]. Достигнутое нами, более глубокое чем в [5], переохлаждение воды, находящейся в запаянной стеклянной ампуле, объясняется ее меньшим объемом и, как следствие, меньшей вероятностью рождения критического зародыша льда за одно и тоже время измерения.

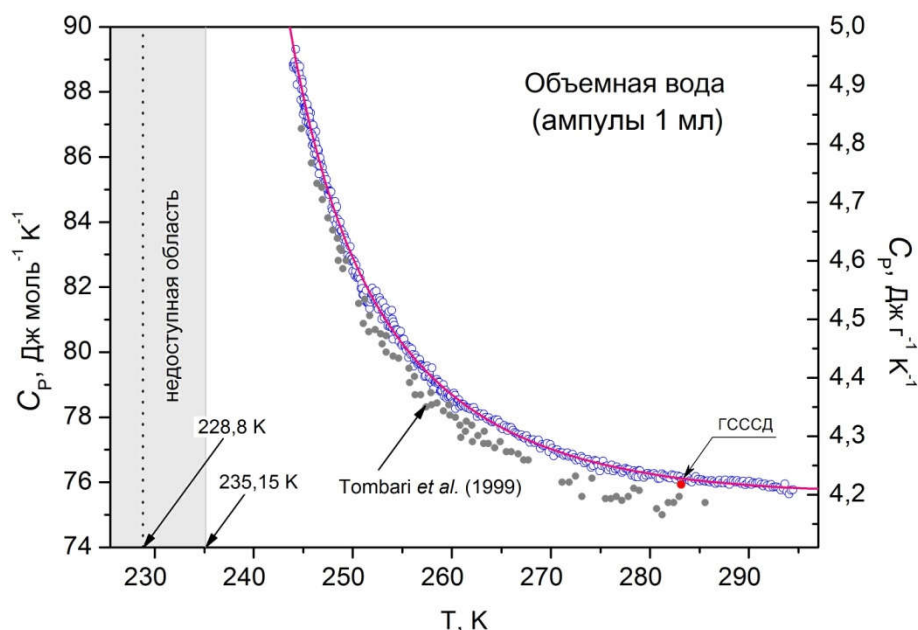


Рис. 4. Удельная теплоемкость 1 мл объемной воды в запаянной стеклянной ампуле при атмосферном давлении (0,1 МПа), определенная калориметрическим способом. Для сравнения приведены экспериментальные данные Томбари и др. [5] и одно из значений теплоемкости ($75,93 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ при $283,15 \text{ К}$) рекомендованных ГСССД [8]. Красная кривая – аппроксимация экспериментальных данных зависимостью (1). Пунктир – асимптота при кажущейся температуре расходимости теплоемкости. Серым цветом выделена область, лежащая ниже температуры гомогенной нуклеации льда

Полученные экспериментальные значения изобарной теплоемкости переохлажденной объемной воды в запаянных стеклянных ампулах (при давлении 0,1 МПа) обрабатывались на расходящуюся степенную зависимость, обычно применяемую в окрестности критической точки [2]. При этом индекс (показатель) степенной расходимости теплоемкости не варьировался, а полагался равным $3/2$, что соответствует начальному флуктуационному режиму слабой кристаллизации Ландау (в работе [5] этот индекс безосновательно выбирался равным $5/2$). Экспериментальные значения изобарной теплоемкости переохлажденной объемной воды в единицах Дж моль⁻¹ К⁻¹ хорошо описываются следующей температурной зависимостью:

$$C_p(T) = 65,37 + 0,029 T + 0,29 \left((T - T_*)/T_* \right)^{-3/2}, \quad (1)$$

где $T_* = 228,8$ К – кажущееся значение температуры расходимости теплоемкости. Указанное значение близко к оценке критической температуры расслоения переохлажденной объемной воды, сделанной М.А. Анисимовым и др. [2], и чуть ниже температуры гомогенной нуклеации льда при атмосферном давлении, $T_H \approx 235,15$ К, выступающей в качестве предела возможного переохлаждения объемной воды в запаянной стеклянной ампуле.

Заметим, что в окрестности температуры $T = 251,7$ К в узком температурном интервале шириной порядка 2 К наблюдается слабое отклонение экспериментальных значений изобарной теплоемкости переохлажденной воды от регулярной зависимости (1), воспроизводившееся при повторном измерении (см. рис. 3). Причину такого поведения теплоемкости выяснить не удалось. Однако, в силу своей слабости и ограниченности по температуре, указанное отклонение не влияет на общий сингулярный характер поведения изобарной теплоемкости. Если исключить эту область из обработки экспериментальных данных, то коэффициенты обработки (параметры уравнения (1)) изменятся в пределах статистической ошибки их определения.

Полученные данные, вместе с данными Томбари и др. [5], демонстрируют значительное превышение изобарной теплоемкости переохлажденной объемной воды в запаянных стеклянных ампулах, над значениями, полученными на микронных каплях эмульсифицированной воды в известных ДСК экспериментах Анжела и др. [6] и Арчера и Картера [7]. Поскольку при одной и той же температуре большее значение теплоемкости переохлажденной воды свидетельствует о ее более высокой чистоте и лучшем качестве калориметрических измерений, данные по теплоемкости эмульсифицированной воды [6, 7]

должны быть поставлены под сомнение, во всяком случае, при определении кажущейся температуры расходимости изобарной теплоемкости и, соответственно, оценке возможной позиции второй (низкотемпературной) критической точки воды и выходящей из нее в сторону более низких давлений линии Видома [2]. Таким образом, данные по теплоемкости воды в запаянных стеклянных ампулах указывают на необходимость уточнения параметров полуэмпирического уравнения состояния переохлажденной воды [9], принятого IAPWS.

Аномальный рост теплоемкости переохлажденной объемной воды при слабом, почти линейном, уменьшении теплоемкости объемного льда (см. [10]) означает, что разность энтропий объемных воды и льда стремительно уменьшается с понижением температуры. Соответственно, теплота замерзания переохлажденной воды с образованием обычного (гексагонального) льда, также, стремительно уменьшается с понижением температуры, а теплота плавления порового льда, плавящегося в соответствии с известной формулой Кельвина ниже нуля градусов Цельсия, уменьшается с уменьшением размеров пор. Для исследования указанных эффектов, а также, эффекта влияния пористой среды на устойчивость глубоко переохлажденной воды, нами изучено замерзание воды и плавление льда в нанопористой матрице синтетического опала (см. рис. 5), что дополняет аналогичные исследования, выполненные Томбари и др. [11] в нанопористом стекле Vycor с характерным размером цилиндрических пор 4 нм.

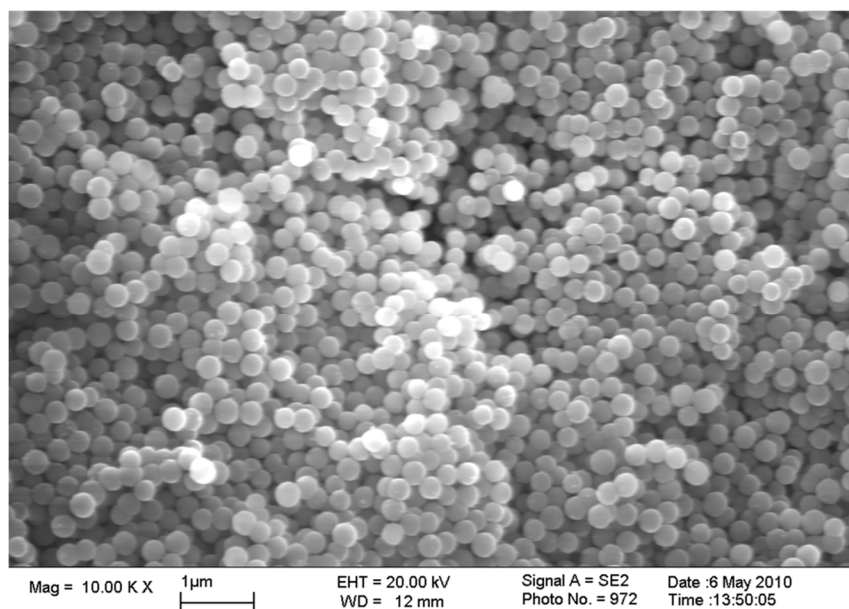


Рис. 5. Изображение внутренней структуры пористой матрицы синтетического опала, полученное с помощью электронного микроскопа (В.А. Кузьмин, ИПНГ РАН). Хорошо видны большие сферы аморфного кремнезема диаметром около 300 нм, состоящие в свою очередь из плотной упаковки малых наноразмерных сфер

Напомним, что нанопористая матрица синтетического опала представляет собой среду с двойной пористостью, образованную плотной упаковкой сферических частиц аморфного кремнезема диаметром 270–350 нм (см. рис. 5), которые, в свою очередь, образованы плотной фрактальной упаковкой наноразмерных сферических частиц того же аморфного кремнезема диаметром 8–13 нм [12]. Соответственно, в такой системе имеются октаэдрические и тетраэдрические пустоты с характерными размерами 0,414 и 0,225 от размеров соответствующих сферических частиц. Из геометрических соображений следует, что теоретическая пористость плотно упакованной опаловой матрицы близка к 0,45. На практике плотность пустой опаловой матрицы 1,1–1,3 г/см³, что при плотности аморфного кремнезема 2,2 г/см³ соответствует реальной пористости опаловой матрицы 0,5–0,59.

Методом адиабатического калориметра мы исследовали замерзание воды и плавление льда в нанопористой матрице синтетического опала (см. рис. 2в) в температурном интервале от 160 до 275 К. Скорость охлаждения и последующего нагрева исследуемого образца была порядка 1 К/час. На рис. 6 представлены температурные зависимости относительной энтальпии и удельной теплоемкости воды в пористой матрице синтетического опала при достаточно глубоком охлаждении (рис. 6а и 6в) и последующем нагревании (рис. 6б и 6г). Полное количество воды в опаловой матрице, $m_0 = 1,753$ г, определялось простым взвешиванием последней до и после заполнения водой. Процедура заполнения не представляла проблем по причине высокой амфифильности опаловой матрицы. Количество воды в больших порах опаловой матрицы, $m_b = 1,013$ г (57,8%), определялось делением разности энтальпий воды и льда при $T = 273,15$ К (0 °С), $\Delta H_{melt}^{(0)} = 336,9$ Дж (см. рис. 6а), на предварительно определенную удельную теплоту плавления объемного льда $\lambda_{melt}^{(0)} = 332,5$ Дж/г (см. Приложение). Соответственно, оставшееся количество воды, $m_s = 0,74$ г (42,2%), относилось к малым порам опаловой матрицы. Указанное распределение воды по большим и малым порам опаловой матрицы (в пропорции 42/58) в точности соответствует геометрической модели ее строения [12].

Замерзание переохлажденной воды и плавление льда в больших порах опаловой матрицы (см. рис. 6) согласуются с традиционными представлениями о замерзании объемной воды и плавлении льда в порах большого диаметра. В самом деле, величина переохлаждения при замерзании воды в больших порах опаловой матрицы порядка 10 °С (см. рис. 6а), т.е. того же порядка, что и при замерзании воды в большой калориметрической ячейке. Вместе с тем,

наблюдаемая температура плавления льда в больших порах опаловой матрицы (см. рис. 6б), смещена на 0,76 °С в сторону более низких температур по сравнению с температурой плавления объемного льда, что согласуется с оценкой указанного смещения, следуемой из формулы Кельвина для плавления льда в октаэдрических пустотах плотной упаковки сферических частиц аморфного кремнезема диаметром 330 нм.

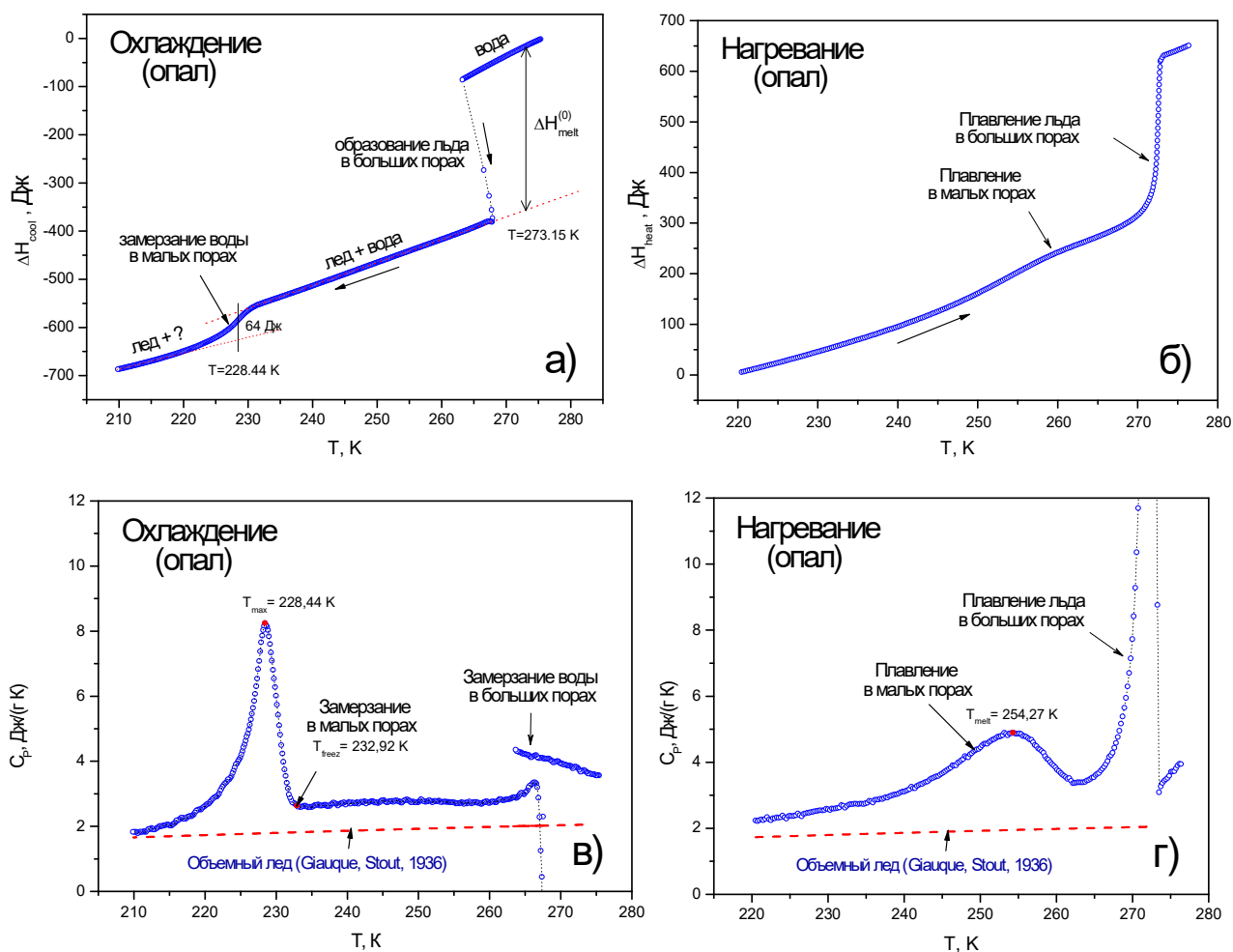


Рис. 6. Относительная энтальпия и удельная теплоемкость 1,753 г воды в пористой матрице синтетического опала при охлаждении (а, в) и последующем нагревании (б, г). Для сравнения приведена температурная зависимость удельной теплоемкости объемного льда [10]

Температура замерзания воды в малых порах опаловой матрицы, $T_{freez} = 232,92$ К (см. рис. 6в), определена как температура спонтанной потери устойчивости жидкой фазы. Пик теплоемкости, сопровождающий замерзанию воды в указанных порах имеет характерную λ -форму и не похож на пики теплоемкости при замерзании воды в объеме и в больших порах той же опаловой матрицы. Оценивая тепловой эффект при замерзании воды в малых порах

опаловой матрицы в 64 Дж (см. рис. 6а), находим удельную теплоту замерзания воды в указанных порах $\lambda_{melt}^{(small)} = 86,5$ Дж/г, что почти в 4 раза меньше удельной теплоты замерзания объемной воды (и плавления льда) при 0 °С (см. Приложение).

При нагревании максимум пика теплоемкости, связанного с плавлением замороженной воды в малых порах опаловой матрицы, достигается при температуре $T_{fmelt} = 254,26$ К, что почти на 26 градусов выше температуры ее замерзания и на 18,89 градусов ниже температуры плавления объемного льда. При этом указанный пик сильно размыт на температурном интервале шириной порядка 20 К (см. рис. 6г), что, по-видимому, связано с достаточно широким распределением малых пор опаловой матрицы по размерам. Пользуясь классической формулой Кельвина для сдвига температуры плавления малых сферических частиц льда можно показать, что характерный диаметр малых пор опаловой матрицы порядка 5,4 нм, что применительно к октаэдрическим пустотам плотной упаковки соответствует диаметру малых сферических частиц аморфного кремнезема порядка 13 нм, что качественно согласуется с оценкой указанной величины, данной изготовителем опаловой матрицы [12].

Таким образом, на примере опаловой матрицы при внешнем давлении 0,1 МПа мы показали, что использование нанопористой среды с характерным размером пор порядка нескольких нанометров позволяет переохлаждать жидкую воду ниже предельной температуры ее возможного существования в объеме, т.е. ниже температуры гомогенной нуклеации льда. При этом замерзание воды в малых порах опаловой матрицы, происходящее при температуре $T_{freez} \approx 233$ К (см. рис. 6в), сопровождается малым тепловым эффектом и λ -подобной аномалией изобарной теплоемкости, что не похоже на поведение при замерзании воды в объеме или в больших порах той же опаловой матрицы, происходящее при относительно небольших переохлаждениях. Хотя температура в максимуме пика теплоемкости, сопровождающего замерзание воды в малых порах опаловой матрицы, $T_{max} \approx 228,44$ К (см. рис. 6в), близка к предполагаемой температуре второй критической точки воды (см. [2]) и кажущейся температуре расходимости изобарной теплоемкости объемной переохлажденной воды в запаянных стеклянных ампулах (см. рис. 4), наличие тепловыделения при замерзании воды в малых порах опаловой матрицы не позволяет связать указанный пик с пересечением линии Видома. Кроме того, большой показатель степенной расходимости изобарной теплоемкости переохлажденной объемной воды при давлении 0,1 МПа, отмечаемый также в работах [5–7], несовместим с представлением о существовании в низкотемпературной области критической точки расслоения изинговского класса

универсальности. Сказанное позволяет усомниться в существовании второй критической точки воды и высказать встречную гипотезу, что наблюдаемый с понижением температуры рост теплоемкости переохлажденной объемной воды связан с приближением к спинодали жидкой фазы, а предел возможного переохлаждения объемной воды, выражаемый линией гомогенной нуклеации льда (см. рис. 1а), сам обусловлен растущими флуктуациями. При этом наблюдаемое расширение области стабильности жидкой воды в пористой среде естественно связывать с капиллярным эффектом, а замерзание воды в малых порах опаловой матрицы – с достижением предела устойчивости жидкой воды в присутствии капиллярного давления. В самом деле, пренебрегая поправкой на кривизну к поверхностной энергии границы лед – вода, по формуле Лапласа находим, что на лед в малых порах опаловой матрицы диаметром 5,4 нм действует капиллярное давление порядка 21 МПа. Подставляя это значение в формулу для температуры гомогенной нуклеации объемного льда как функции гидростатического давления [2], получаем для температуры предела устойчивости жидкой фазы значение 233 К, что практически точно совпадает с наблюдаемой температурой замерзания воды в указанных порах (см. рис. 6в). При этом в пользу того, что низкотемпературная фаза в малых порах опаловой матрицы является обычным (гексагональным) льдом свидетельствует схождение при низкой температуре (< 210 К) удельных теплоемкостей замороженной воды в опаловой матрице и обычного объемного льда (см. рис. 6в). Более точный ответ о возможном существовании второй критической точки воды могли бы дать измерения изобарной теплоемкости переохлажденной объемной воды под давлением и температуры замерзания воды в широком интервале диаметров наноразмерных пор.

Благодарим Г.А. Емельченко из Института физики твердого тела РАН (Черноголовка) и М.И. Самойловича из ОАО ЦНИИТИ «Техномаш» (Москва) за предоставленные образцы нанопористых матриц синтетического опала, а М.А. Анисимова за интерес к работе и полезное обсуждение.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант 15-08-08867.

ПРИЛОЖЕНИЕ

В целях проверки правильности работы калориметрической установки нами были исследованы теплофизические свойства объемной воды при стандартном давлении 0,1 МПа в окрестности нуля градусов Цельсия (рис. 7). Методом адиабатического калориметра была измерена относительная удельная энтальпия объемной воды массой 4,45 г, находившейся в герметично закрытой калориметрической ячейке объемом 15 см³, изготовленной из нержавеющей стали (см. рис. 2б). Измерения проводились при нагревании из области низких температур, где объемная вода находилась в замерзшем состоянии в виде обычного льда.

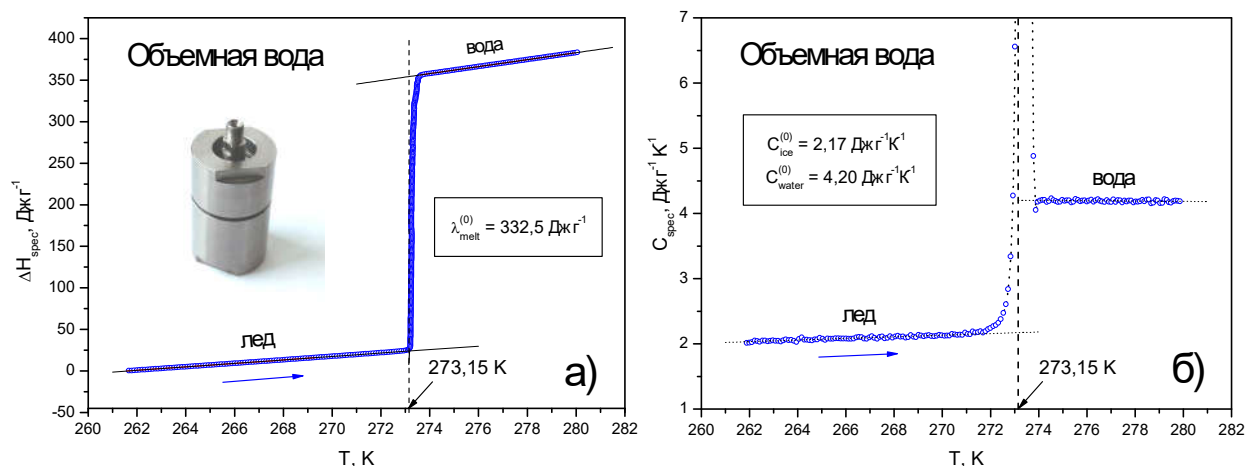


Рис. 7. Относительные удельные энтальпии (а) и удельные теплоемкости воды и льда (б) в окрестности нуля градусов Цельсия на основании объемных измерений в стальной калориметрической ячейке объемом 15 см³

Из проведенных измерений следует, что при 0 °C (273,15 K) и атмосферном давлении (0,1 МПа) удельная теплота плавления объемного льда $\lambda_{\text{melt}}^{(0)} = 332,5 \text{ Дж/г}$, удельная изобарная теплоемкость объемного льда $C_{\text{ice}}^{(0)} = 2,17 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ и удельная изобарная теплоемкость объемной воды $C_{\text{water}}^{(0)} = 4,20 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Полученные значения близки к стандартным значениям, принятым IAPWS и рекомендованным ГСССД [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Poole P.H., Sciortino F., Essmann U., Stanley H.E. Phase behavior of metastable water // Nature (London) **360**, 324 (1992).
2. Holten V., Bertrand C.E., Anisimov M.A., Sengers J.V. Thermodynamics of supercooled water // J. Chem. Phys. **136**, 094507 (2012).

3. *Voronov V.P., Gorodetskii E.E., Safonov S.S.* Thermodynamic properties of methane hydrate in quartz powder // J. Phys. Chem. B **111**, 11486 (2007).
4. Воронов В.П., Попов П.В., В.М. Булейко. Методика ГСССД МЭ 118 – 05. Методика экспериментального исследования пограничных кривых и изохорной теплоемкости углеводородных смесей в диапазоне температур 110...420 К и давлений до 60 МПа. Российский научно-технический центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия. М., 2005. 42 с.
5. *Tombari E., Ferrari C., Salvetti G.* Heat capacity anomaly in a large sample of supercooled water // Chem. Phys. Lett. **300**, 749 (1999).
6. *Angell C.A., Oguni M., Sichina W.J.* Heat capacity of water at extremes of supercooling and superheating // J. Phys. Chem. **86**, 998 (1982).
7. *Archer D.G., Carter R.W.* Thermodynamic properties of the NaCl + H₂O system. Heat capacities of H₂O and NaCl(aq) in cold-stable and supercooled states // J. Phys. Chem. B **104**, 8563 (2000).
8. Александров А.А., Григорьев Б.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: Справочник. Рек. Гос. службой стандартных справочных данных ГСССД Р-776-98. – М.: Издательство МЭИ, 1999. 168 с.
9. *Holten V., Sengers J.V., Anisimov M.A.* Equation of state for supercooled water at pressures up to 400 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data **43**, 043101 (2014).
10. *Giauque W.F., Stout J.W.* The entropy of water and the third law of thermodynamics. The heat capacity of ice from 15 to 273°K // J. Am. Chem. Soc. **58**, 1144 (1936).
11. *Tombari E., Ferrari C., Salvetti G., Johari G.P.* Dynamic and apparent specific heats during transformation of water in partly filled nanopores during slow cooling to 110 K and heating // Thermochim. Acta **492**, 37 (2009).
12. Бардышев И.И., Мокрушин А.Д., Прибылов А.А., Самаров Э.Н., Масалов В.М., Карпов И.А., Емельченко Г.А. Пористая структура синтетических опалов // Коллоидный журнал. 2006. Т. 68. № 1. С. 25–30.