

АНОМАЛИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЫ И ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ ПОРОВОГО ЛЬДА

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

Аномалии теплофизических свойств переохлажденной воды в объеме и в пористой среде стали объектом серьезного экспериментального и теоретического изучения в последние двадцать лет в связи с развитием представлений о существовании второй критической точки воды, лежащей в глубоко низкотемпературной области [1]. По современным представлениям, обзор которых дал бывший сотрудник ИПНГ РАН М.А. Анисимов, ныне профессор Мерилендского университета (США), в статье [2], указанная точка находится при температуре около $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении порядка 30 МПа. Хотя обсуждаемая критическая точка физически недостижима по причине предшествующей ей гомогенной нуклеации объемного льда, основные теплофизические свойства переохлажденной воды и, в частности, теплоемкость и тепловыделение при замерзании, существенно определяются ее присутствием.

В предлагаемой работе методом адиабатического калориметра измерена теплоемкость объемной переохлажденной воды в интервале температур 244,5–273,15 К. Вода находилась в запаянных стеклянных ампулах объемом 1 мл. Измерения проводились в режиме нагрева, что предполагало предварительное охлаждение жидкой воды и последующее ее выдерживание в течение нескольких часов для установления термодинамического равновесия. Аномальное нарастание времени установления термодинамического равновесия в переохлажденной воде с понижением температуры не позволило провести измерения теплоемкости при более низких температурах по причине ее спонтанного замерзания. Помимо подавления эффекта гетерогенной нуклеации льда на поверхности плавленого кварца, преимущество тонкостенных стеклянных ампул состоит в том, что они редко лопаются при замерзании воды, что имеет важное значение для возможности многократного повторения эксперимента. Фактически, наши измерения теплоемкости переохлажденной воды аналогичны известным экспериментам Томбари и др. [3], проводившимся в стеклянных ампулах объемом 10 мл. Указанные эксперименты до последнего времени были единственной попыткой прямого измерения теплоемкости глубоко переохлажденной объемной воды методом адиабатического калориметра. Все

другие известные калориметрические (DSC) эксперименты проводились на каплях водной эмульсии микронных размеров в углеводородном окружении в присутствии слаборастворимых в воде поверхностно-активных веществ [4].

Полученные калориметрические данные свидетельствуют о том, что теплоемкость переохлажденной воды заметно растет с понижением температуры (рис. 1). По нашим оценкам, при индексе степенной расходимости теплоемкости $3/2$, температура второй критической точки объемной воды $228,8\text{ K}$, что близко к оценке, сделанной М.А. Анисимовым и др. [2], и чуть ниже предельной температуры гомогенной нуклеации объемного льда, оцениваемой в 233 K .

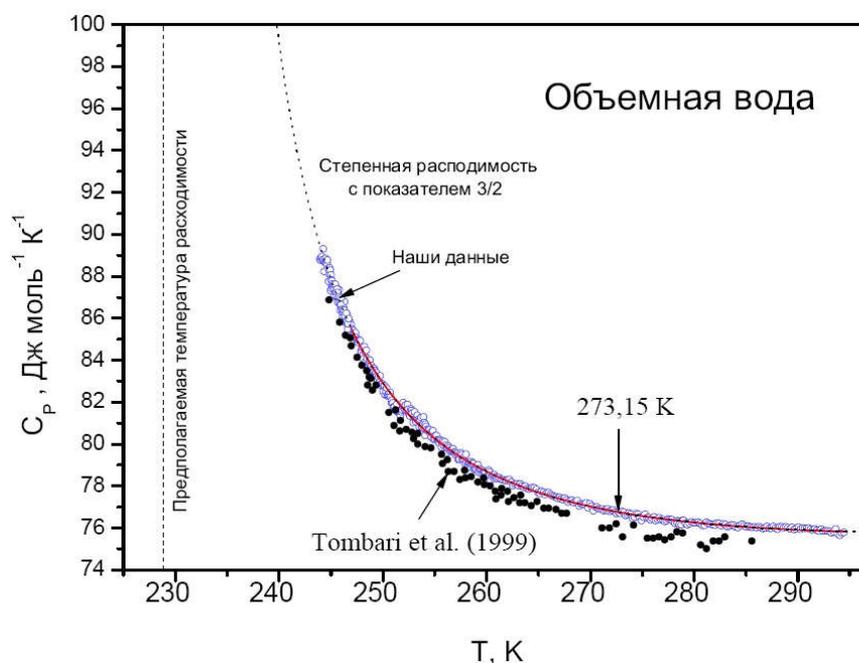


Рис. 1. Низкотемпературная аномалия теплоемкости объемной воды, определенная калориметрическим способом

Аномальный рост теплоемкости переохлажденной воды означает, что разность энтропий объемных воды и льда уменьшается с понижением температуры. Соответственно, теплота плавления порового льда, плавящегося в соответствии с известной формулой Кельвина ниже нуля градусов Цельсия, стремительно уменьшается с уменьшением размеров пор. Для проверки этого утверждения нами изучено плавление льда в нанопористой матрице синтетического опала с характерным размером плотноупакованных сферических частиц аморфного кремнезема 270 и 10 нм (рис. 2).

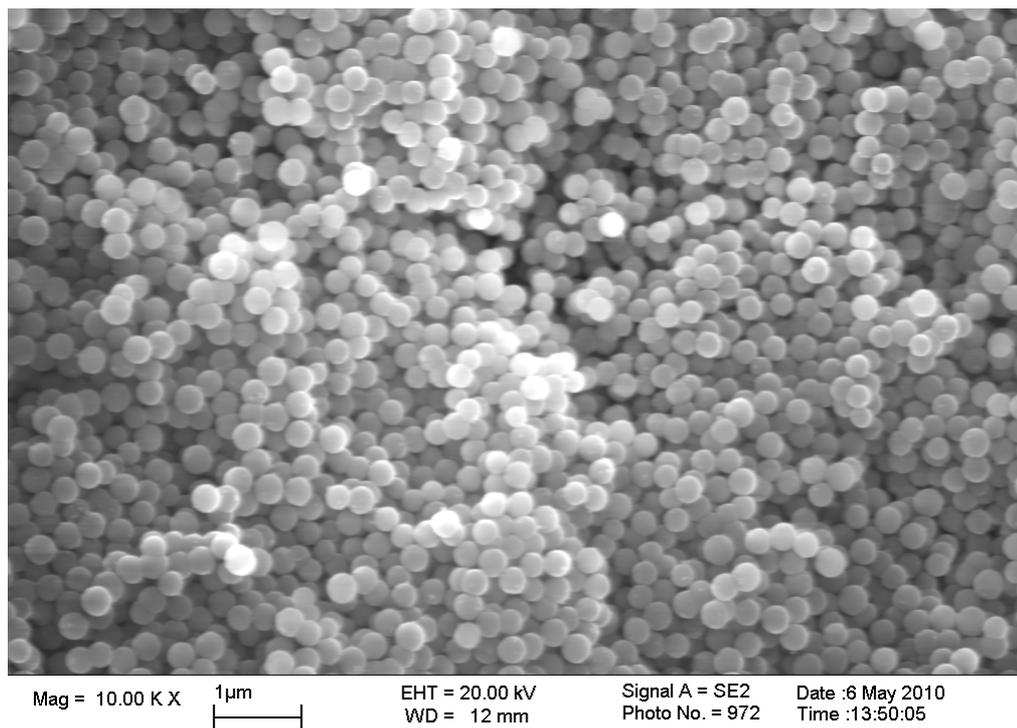


Рис. 2. Изображение скола структуры пористой матрицы синтетического опала, полученное с помощью электронного микроскопа (В. Кузьмин, ИПНГ РАН)

Напомним, что нанопористая матрица синтетического опала представляет собой среду с двойной пористостью, а именно, плотную упаковку сферических частиц аморфного кремнезема диаметром 270 нм, которые, в свою очередь, состоят из плотной упаковки наноразмерных частиц диаметром 8–9 нм. На температурной зависимости теплоемкости льда в опаловой матрице (рис. 3) наблюдаются пики, соответствующие кельвиновскому плавлению порового льда в полостях плотной упаковки больших и малых частиц кремнезема. Температуры указанных пиков связаны с размерами соответствующих полостей классической формулой Кельвина для размерного сдвига температуры плавления малых сферических частиц. Поведение теплоемкости при низких температурах и в температурном интервале между пиками соответствует комбинации кельвиновского плавления, определяемого кривизной межфазной границы лед–вода и поверхностного плавления, являющегося выражением эффекта смачивания границы льда его расплавом – водой.

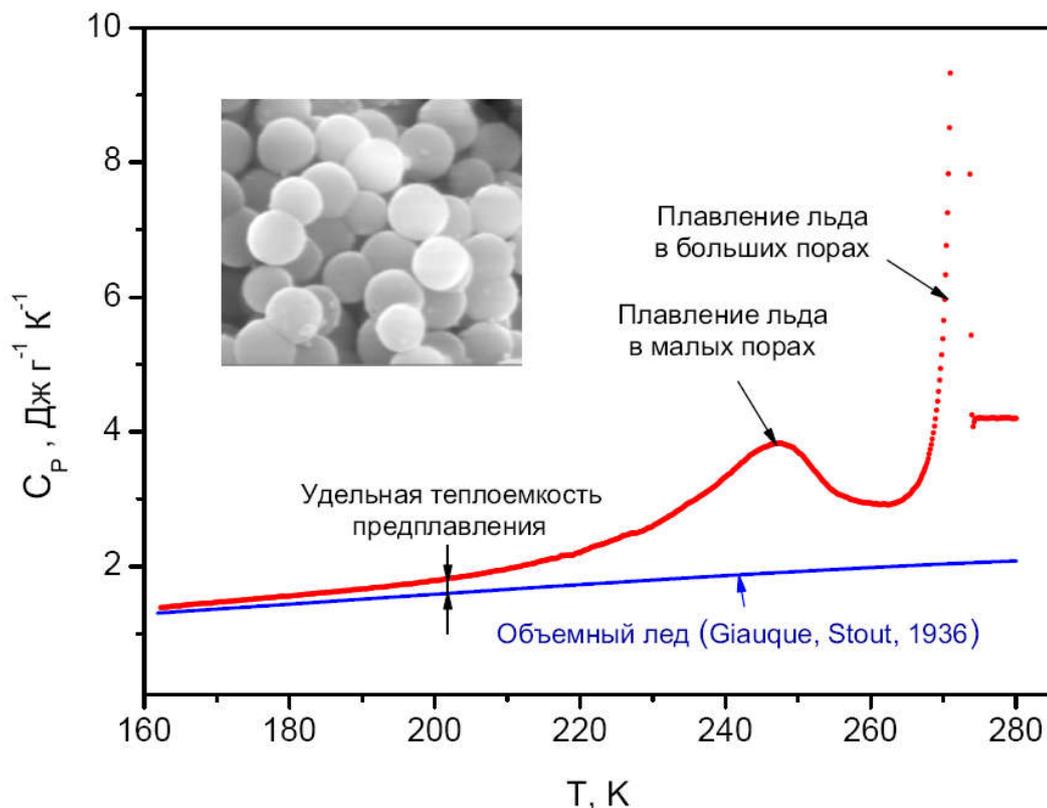


Рис. 3. Удельная теплоемкость льда в пористой матрице синтетического опала при нагревании из области низких температур. Для сравнения приведена удельная теплоемкость объемного льда

Большая величина переохлаждения воды в малых полостях пористой матрицы синтетического опала позволяет замораживать воду как во всех порах, так и только в крупных, образованных плотной упаковкой больших частиц кремнезема. Соответственно, удастся оценить теплоту плавления льда в порах существенно разного размера. На рис. 4 приведена температурная зависимость удельной энтальпии порового льда в пористой матрице синтетического опала. Учитывая, что количество воды в больших и малых порах матрицы опала примерно одинаково, можно сделать вывод, что теплота плавления льда в малых порах диаметром порядка 2 нм примерно в 4÷5 раз меньше, чем теплота плавления льда в больших порах диаметром 20÷30 нм.

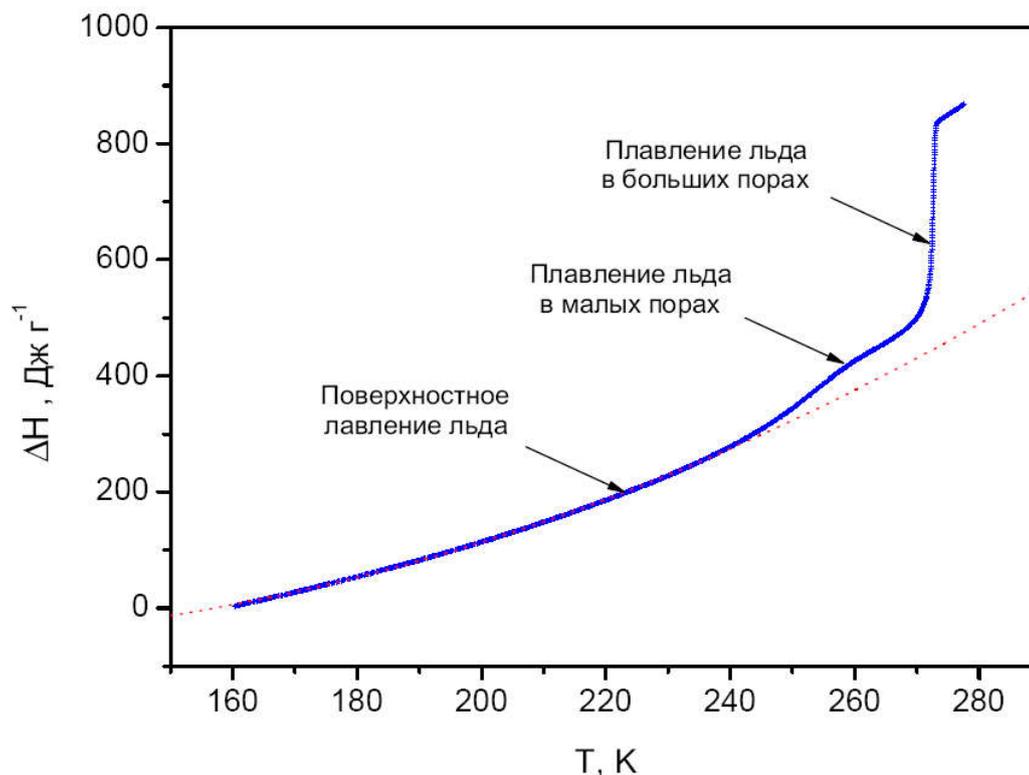


Рис. 4. Относительная удельная энтальпия льда в пористой матрице синтетического опала при нагревании из области низких температур

Полученные результаты можно интерпретировать как свидетельство существенной зависимости теплоты плавления порового льда от распределения пор по размерам. Использование плавления льда для целей порометрии станет возможным лишь после детального установления указанной зависимости, что предполагает существенный объем экспериментальных исследований плавления льда в различных искусственных пористых средах.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Poole P.H., Sciortino F., Essmann U., Stanley H.E. Phase behavior of metastable water // Nature (London). 1992. Vol. 360. P. 324.
2. Holten V., Bertrand C.E., Anisimov M.A., Sengers J.V. Thermodynamics of supercooled water // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 136. P. 094507.
3. Tombari E., Ferrari C., Salvetti G. Heat capacity anomaly in a large sample of supercooled water // Chem. Phys. Lett. 1999. Vol. 300. P. 749.
4. Angell C.A., Oguni M., Sichina W.J. Heat capacity of water at extremes of supercooling and superheating // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. P. 998.