

5. Gorjaev M. A. Termoprojavljaemye fotomaterialy na osnove neorganicheskikh system // Zhurn. nauchn. i prikl. fotogr. i kinematogr. 1991. T. 36. № 5. S. 421–430.
6. Gorjaev M. A. Svetovodnyj mehanizm spektral'noj sensibilizatsii krasiteljami fotoprocessov v sisteme poluprovodnik—dijelektrik. // Pis'ma v ZhTF. 1994. T. 20. № 21. S. 40–43.
7. Gorjaev M. A. Upravlenie fotohimicheskoj chuvstvitel'nost'ju termicheski projavljaemyh serebrjanyh materialov // Zhurn. prikl. himii, 1994. T. 67. № 6. S. 963–966.
8. Gorjaev M. A. Dopolnitel'nye puti povyshenija effektivnosti spektral'noj sensibilizatsii fototermograficheskikh system // Zhurn. nauchn. i prikl. fotogr. 1998. T. 43. № 3. S. 1–8.
9. Gorjaev M. A. Sensibilizatsija fotoprotsessov v registrirovushchih sredah // Fizika neuporjadochennyh i nanostrukturirovannyh oksidov i hal'kogenidov metallov. SPb.: Izd-vo RGPU, 2011. S. 306–325.
10. Gorjaev M. A., Shapiro B. I. Sensibilizatsija serebrjanyh termoprojavljaemyh fotomaterialov v blizhnej infrakrasnoj oblasti // Zhurn. nauchn. i prikl. fotogr. 1997. T. 42. № 2. S. 65–67.
11. Gorjaev M. A., Smirnov A. P. Refraktometrija poroshkoobraznyh tverdyh tel // Mater. XI Mezhd. konf. «Sovremennyy fizicheskij praktikum», Minsk, 2010. S. 225–227.
12. Dzhejms T. H. Teoriya fotograficheskogo processa. L.: Himija, 1980. 672 s.
13. Ivanov A. P. Optika rasseivajushchih sred. Minsk: Nauka i tehnika, 1969. 592 s.
14. Ioffe B. V. Refraktometricheskie metody himii. L.: Himija, 1983. 260 s.
15. Morgan D. A. 3M's Dry Silver technology — an ideal medium for electronic imaging // J. Phot. Sci. 1993. V. 41. № 1. S. 108–109.
16. Patent № 2054705, 1996.
17. Patent № 2134708, 1999.

Г. Д. Копосов, А. В. Тягунин

ВЛИЯНИЕ ПЛЕНОК КВАЗИЖИДКОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛЬДА НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЛЬДА

Обнаружено, что существуют различия в значениях удельной теплоемкости для гранулированного и объемного льда. В ходе дополнительных экспериментов был обнаружен факт перехода квазизжидкого слоя (КЖС) с поверхности гранул льда на поверхность измерительной ячейки и на гранулы песка в механической смеси гранулированный лед — песок, а также эффект гравитационного стекания КЖС на дно измерительной ячейки. Установлено, что с течением времени система «гранулированный лед — песок» релаксирует к равновесному состоянию, характеризующему аддитивной теплоемкостью.

Ключевые слова: гранулированный лед, объемный лед, калориметрия, удельная теплоемкость, температурные зависимости, механическая смесь гранулированный лед — песок.

G. Kopusov, A. Tyagunin

THE INFLUENCE OF FILMS OF QUASILIQUID ICE SURFACE LAYER ON THERMAL PROPERTIES OF DISPERSE SYSTEMS ON THE BASIS OF GRANULATED ICE

It has been found that there are distinctions in values of a specific thermal capacity for the granulated and volume ice. Additional experiments gave evidence that quasiliquid layer (QLL) passes from ice granules surface to the measuring cell surface and to the sand granules in the mechanical mix the granulated ice — sand, and that there is an effect of gravitational running off QLL on a measuring cell bottom. Eventually system «the granulated ice — sand» is relaxed to the equilibrium condition characterised by an additive thermal capacity.

Keywords: granulated ice, volume ice, calorimetry, specific thermal capacity, temperature dependences, mechanical mix of granulated ice — sand.

В литературе имеется значительное количество монографий и статей, посвященных изучению объемного моно- или поликристаллического льда [3; 5; 8]. Это связано с тем, что вода и лед являются широко распространенными веществами, с которыми человек имеет дело в повседневной жизни.

Физические свойства воды и льда весьма необычны и поэтому постоянно привлекают к себе внимание исследователей. Одним из таких свойств является квазизидкий слой, который существует на поверхности льда в достаточно широком интервале отрицательных температур. О его существовании еще в 1850 году говорил М. Фарадей [7], открывший явление «перезамораживания льда», и с тех пор данный слой стал объектом познания в науке о льде. Проблемой обнаружения тонкой пленки воды на поверхности льда занимаются многие ученые всего мира, и последние несколько лет в этом направлении стали происходить заметные сдвиги. Так, например, в работе [7] при температуре -1°C наблюдалась интерференционная картина при отражении света от поверхности льда. Авторам удалось определить толщину поверхностной пленки воды, она составила 200 \AA . В работе [1] наблюдался эффект восстановления поверхности льда после идентификации льда при измерениях микротвердости. Поверхностный квазизидкий слой льда (КЖС), стремясь к минимуму поверхностной энергии, «залечивает раны» на поверхности льда. Этому факту способствует текучесть КЖС в гравитационном поле Земли. Скатывающаяся в лунки вода является переохлажденной, и начинается типичный процесс роста микрокристаллов льда и их последующая перекристаллизация.

Однако анализ литературы показал, что, несмотря на многообразие исследований объемного льда, мало внимания уделено изучению диспергированных льдов и, в частности, гранулированного льда. А между тем хочется отметить, что лед в диспергированном виде встречается в природе не реже, чем объемный лед, — это снег, град, а также снежная шуга, образующаяся из выпавшего снега, снежный наст и т. д.

Замысел исследования, результаты которого представлены в данной статье, был связан с необходимостью получения ответов на вопрос, как меняются теплофизические свойства льда при переходе от объемного состояния к гранулированному.

Гранулированный лед получался путем осаждения капель дистиллированной воды, полученных с помощью пульверизатора, в жидкий азот. Размер полученных гранул составлял не более 90 мкм и достигался настройкой пульверизатора и контрольными измерениями размеров гранул.

Эксперименты по изучению тепловых свойств льда (удельной теплоемкости) проводились в диапазоне температур $-180 \dots -10^{\circ}\text{C}$, с использованием калориметра, построенного по двухкамерной схеме с наружной (фоновой) и внутренней (измерительной) камерами. Между ними с помощью электрического нагревателя на наружной камере поддерживается нулевая разность температур. Количество теплоты, идущей на нагревание внутренней камеры с исследуемым образцом, определяется по мощности встроенного в нее электрического нагревателя. Для контроля равенства температур камер используются анизотропные термоэлементы (АТЭ) из висмута, расположенные между камерами и позволяющие измерять тепловые потоки между ними по значениям поперечной термоЭДС. Измерения осуществлялись в парах жидкого азота при нагревании измерительной ячейки со скоростью $0,3\text{--}1 \text{ К/мин}$. С учетом возможного ненулевого (малого) теплового потока через АТЭ:

$$C\Delta T = JU\tau + \Delta P\tau, \quad (1)$$

где J и U — сила тока и напряжение на внутренней печи; ε — поперечная термоЭДС батареи АТЭ, B — вольт-ваттная чувствительность батареи АТЭ при данной температуре; $\Delta P = \varepsilon/B$ — поправочный член, учитывающий приток или отток тепла при неполном тепловом равновесии; τ — временной интервал между измерениями.

Вычисления теплоемкости образцов производились по разностной методике между теплоемкостью заполненной веществом измерительной ячейки $C_{\text{заполн}}$ и теплоемкостью пустой измерительной ячейки $C_{\text{пуст}}$ ($C_x = C_{\text{заполн}} - C_{\text{пуст}}$). Удельная теплоемкость дисперсной системы определялась по формуле $c_{\text{уд}} = C_x/m_{\text{ДС}}$. Объектом исследований были механические смеси: гранулированный лед — песок с различным соотношением компонент.

На рис. 1 представлены результаты изучения температурных зависимостей удельной теплоемкости объемного и гранулированного льдов. Первой отличительной особенностью в поведении температурных зависимостей является то, что значения теплоемкости гранулированного льда меньше, чем у объемного льда во всем интервале температур. Это может быть связано с существованием в гранулированном льду процессов, которые сопровождаются выделением энергии и которых нет в объемном льду.

Вторым фактом является различие в характере температурных зависимостей удельных теплоемкостей объемного и гранулированного льдов. Если для объемного льда функция $C_{\text{уд}} = f(t)$ практически линейна, то для гранулированного льда $C_{\text{уд}}$ как функция от температуры явно нелинейная. Наиболее вероятным объяснением наблюдаемых различий может послужить предположение о формировании квазижидкого слоя на поверхности гранул льда.

Для выявления проходящих в гранулированном льду процессов была проведена серия двояких экспериментов. Данная серия отличалась от первой тем, что в ходе эксперимента образец подвергался повторному замораживанию, т. е. измерения проводились в два прохода. Первый проход начинался сразу же после получения гранулированного льда и длился до тех пор, пока система не нагреется до температуры $-15 \dots -10$ °С. При достижении обозначенной температуры образец повторно охлаждался до температуры жидкого азота, и эксперимент повторялся в обычном режиме.

Результаты данной серии экспериментов представлены на рис. 2.

Анализ графиков показал, что температурная зависимость удельной теплоемкости гранулированного льда при первом проходе во всей области температур ведет себя аналогичным образом, что и при первой серии экспериментов, т. е. значения теплоемкости меньше, чем у объемного льда. При повторном проходе наблюдается увеличение теплоемкости до значений, близких к объемному льду.

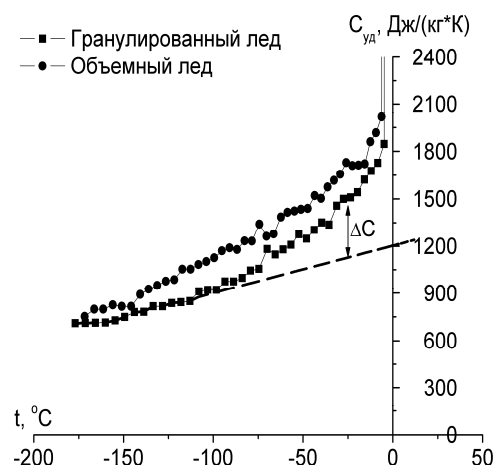


Рис. 1. Температурные зависимости удельной теплоемкости объемного и гранулированного льдов

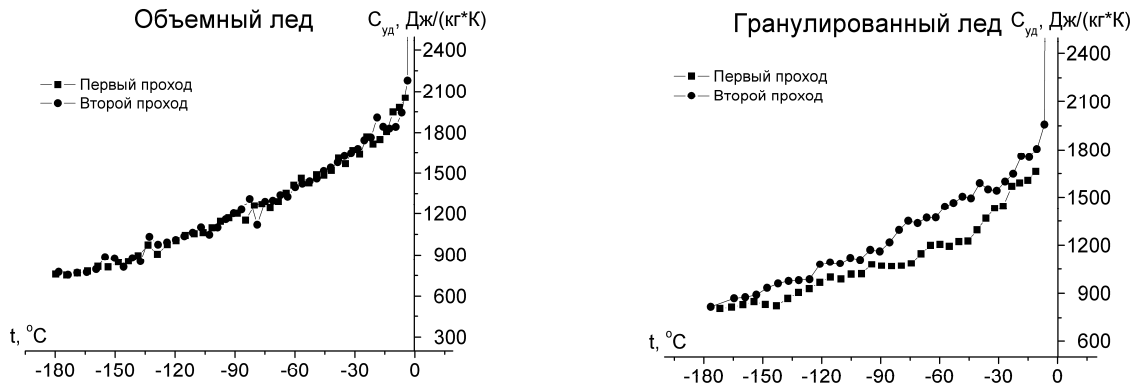


Рис. 2. Температурные зависимости удельной теплоемкости объемного и гранулированного льдов при сдвоенных экспериментах

Нами был проведен ряд дополнительных экспериментов:

а) Эксперимент с переходом водной пленки с гранул льда на промокательную бумагу при температуре $-12 \dots -10$ °С [3].

б) Эксперимент с гидрофобной пленкой на стенках измерительной ячейки, в котором исчезло различие между объемным и гранулированным льдами при повторном температурном проходе.

в) Эксперимент по гравитационному стеканию КЖС с ледяных стержней, проводившийся в течение 86 суток при температуре -20 °С [4].

г) Эксперимент по измерению дополнительного выделения энергии при стекании слоя воды с поверхности гранул льда и последующим ее замерзанием у дна измерительной ячейки. В течение 1000 часов наблюдалась повышенная на $1-2$ °С температура по сравнению с температурой окружающей среды -20 °С (рис. 3).

д) Эксперимент при -12 °С с послойной засыпкой в измерительную ячейку гранулированного льда и песка. В этом эксперименте наблюдалось выделение энергии и разогрев измерительной ячейки (рис. 4). Через 1,5 часа система переходит в равновесное состояние.

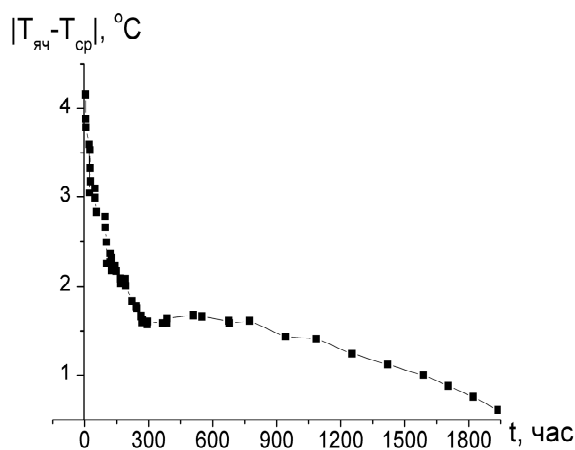


Рис. 3. Временная зависимость разности температур между ячейкой с гранулированным льдом и окружающей средой

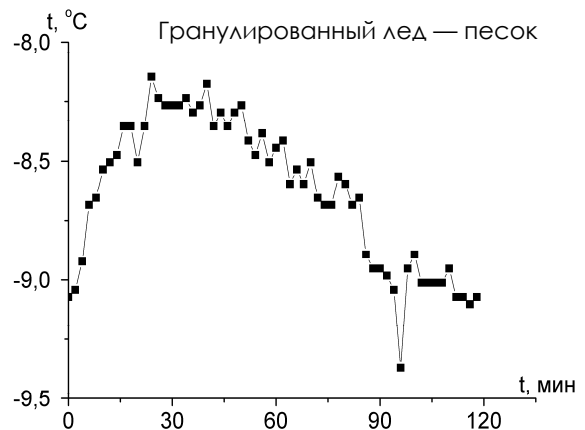


Рис. 4. Временная зависимость изменения температуры механической смеси гранулированный лед — песок при соотношении компонент 6:4

В результате анализа полученных данных было высказано предположение, что в гранулированном льду существует:

1. Эффект смачивания, который связан с переходом КЖС с поверхности льда на стенки измерительной ячейки.
2. Эффект стекания, происходящий под действием силы тяжести. Этот эффект приводит к образованию свободной воды у дна измерительной ячейки, которая начинает замерзать.
3. Эффект перехода КЖС с гранул льда на гранулы песка в результате смачивания, сопровождаемый выделением энергии.

Нарушение линейности (см. рис. 1) связано с формированием пленки воды на поверхности льда. Вероятнее всего, что процесс образования пленки воды с изменением температуры происходит по флуктуационному механизму. Температурная зависимость концентрации флуктуаций имеет вид

$$n_f = n_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (2)$$

где ΔE — энергия, затрачиваемая на переход молекул в КЖС (энергия активации), а n_0 — первоначальное количество молекул на поверхности гранулы льда. Тогда вклад в теплоемкость процесса образования пленки воды можно представить в виде

$$\Delta C_{y\partial} = \Delta E \frac{dn_f}{dT}, \quad (3)$$

где n_f — число флуктуаций на единицу массы. Исходя из выражений(2) и (3), получаем

$$\Delta C_{y\partial} = \frac{\Delta E^2 n_0}{T^2 k} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}. \quad (4)$$

Для проверки зависимости строится график $\ln(\Delta C \cdot T^2) = f(1/T)$.

Согласно равенству (4)

$$\ln(\Delta C_{y\partial} \cdot T^2) = \ln\left(\frac{\Delta E^2 n_0}{k}\right) - \frac{\Delta E}{kT}. \quad (5)$$

Для нахождения $\Delta C_{уд}$ в диапазоне температур $-107 \dots -4$ °С строим линейную зависимость $C_{y\partial}(T)$ для интервала температур $-165 \dots -107$ °С и экстраполируем ее на указанный температурный интервал (рис. 5), в результате чего находим $\Delta C_{y\partial} = C_{y\partial}^{эксп} - C_{y\partial}^{расч}$ (см. рис. 1).

График зависимости $\ln(\Delta C_{y\partial} \cdot T^2) = f(1/T)$ представлен на рис. 6.

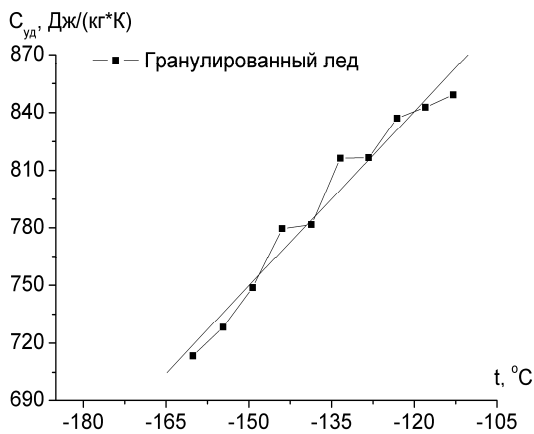


Рис. 5. Температурная зависимость удельной теплоемкости гранулированного льда

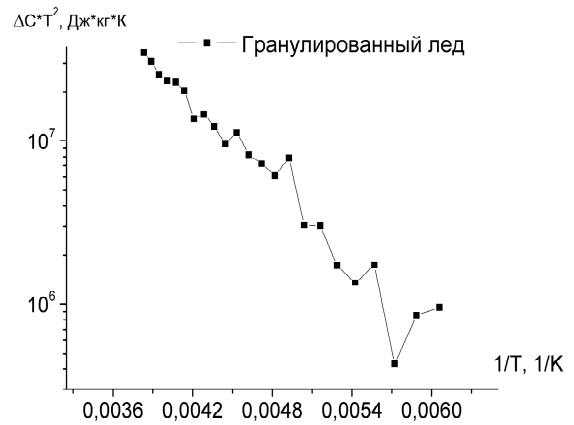


Рис. 6. График зависимости $\ln(\Delta C_{уд} \cdot T^2) = f(1/T)$

Коэффициент линейной функции от $1/T$ составляет $\frac{\Delta E}{k}$, что позволяет найти энергию активации, которая равна $\Delta E = 0,16$ эВ. Заметим, что, обработав результаты по ЯМР на ледяном порошке [8] по похожей методике, мы получили значение $\Delta E = 0,12$ эВ. В отсутствии иных результатов по ΔE такая близость значений свидетельствует об их достоверности.

Учитывая, что

$$g = \frac{\Delta E}{\lambda + \alpha}, \quad (6)$$

где g — число молекул в одной флуктуации; α — энергия поверхностного натяжения в расчете на одну молекулу (на границе лед — вода составляет 0,029 эВ); λ — теплота плавления на одну молекулу льда ($\lambda = 0,0622$ эВ), получаем, что на одну флуктуацию в среднем приходится две молекулы.

Также весьма любопытным было определить число молекул, перешедших из льда в КЖС в диапазоне температур $-107 \dots -4$ °С. Для этого мы нашли общее количество теплоты (Q), израсходованное на увеличение водяной пленки, как

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{уд} dT \quad (7)$$

Расчет показал, что $Q = 22,5$ кДж / кг.

Тогда число молекул воды, участвующих в фазовом переходе, равняется

$$N = \frac{Q}{\lambda + \alpha} \quad (8)$$

и оно составляет $1,54 \cdot 10^{24} \frac{1}{\text{кг}}$. Учитывая размеры используемых в эксперименте гранул

($d = 90$ мкм), можно определить количество гранул в килограмме ($n = 2,8 \cdot 10^9 \frac{1}{\text{кг}}$). Зная поверхность гранул

$$S = 4\pi r^2, \quad (9)$$

определим общую поверхность в расчете на 1 кг гранулированного льда. Она составила $S = 72 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}$. Это означает, что в процессе фазового перехода с единицы поверхности льда

участвовали $2,1 \cdot 10^{22} \frac{1}{\text{м}^2}$ молекул.

Учитывая, что число молекул на единице поверхности можно оценить как

$$N_S = N_V^{2/3}, \quad (10)$$

где N_V — концентрация молекул в 1 м^3 ($N_V = 3 \cdot 10^{28} \frac{1}{\text{м}^3}$), для N_S получаем $9,6 \cdot 10^{18} \frac{1}{\text{м}^2}$. Это позволяет утверждать, что в температурном интервале $-107 \dots -4 \text{ }^\circ\text{C}$ в образовании квазижидкого слоя участвовало 2250 молекулярных слоев льда.

На основе формулы 4 с использованием полученного значения для энергии активации КЖС ΔE стало возможным оценить толщину пленки КЖС на поверхности гранул льда. Для этого число флуктуаций на единицу массы вещества n_f представим в виде

$$n_f = \frac{\Delta C_{\text{вод}} \cdot kT^2}{\Delta E^2}. \quad (11)$$

Домножив полученное значение на число молекул в одной флуктуации (g), получаем общее число молекул воды во всех флуктуациях

$$n_f^{H_2O} = g n_f, \quad (12)$$

Тогда концентрация молекул в объеме выразится формулой

$$n_V^{H_2O} = n_f^{H_2O} \rho_{\text{КЖС}}, \quad (13)$$

где $\rho_{\text{КЖС}}$ — плотность квазижидкого слоя. Данная плотность не должна отличаться от плотности воды, хотя это может быть не совсем так.

Зная объем одной гранулы (V_g), оценим число молекул, перешедших в КЖС:

$$N_g = n_V^{H_2O} \cdot V_g. \quad (14)$$

Концентрацию молекул воды в КЖС можно определить по формуле

$$n_{H_2O} = \frac{\rho_{\text{КЖС}}}{\mu_{H_2O}} N_A. \quad (15)$$

Отсюда определим объем КЖС $V_{\text{КЖС}} = N_g / n_{H_2O}$, покрывающего гранулу. Разделив его на площадь поверхности гранулы радиусом $r = 22 \text{ мкм}$, получаем толщину КЖС (d) на поверхности гранулы.

Данная схема была реализована для различных температур. Результат в форме температурной зависимости толщины КЖС на поверхности гранул льда представлен на рис. 7. Ранее было показано, что количество молекул во флуктуации $g = 1 \dots 2$, в связи с этим на рисунке приведены две зависимости для каждого из значений.

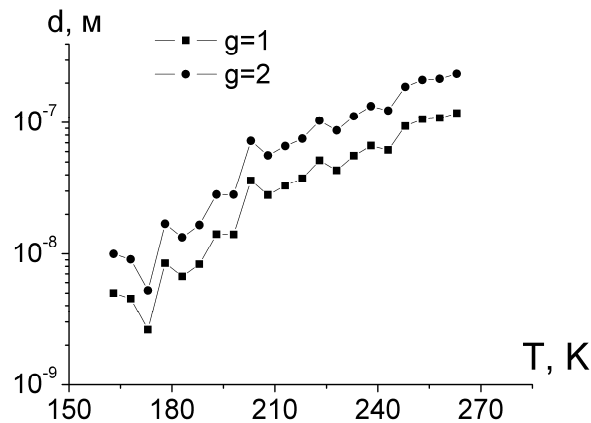


Рис. 7. Температурные зависимости расчетных и экспериментальных значений удельной теплоемкости механической смеси гранулированный лед — песок при соотношениях компонент 7:3

Интересные факты показала проверка формул смеси. Удельная теплоемкость смеси складывается из удельных теплоемкостей каждой компоненты в отдельности, т. е.

$$C_{\text{расч}} = C_{\text{л}}\alpha_{\text{л}} + C_{\text{п}}\alpha_{\text{п}},$$

где $C_{\text{л}}$ и $C_{\text{п}}$ — удельные теплоемкости льда и песка соответственно, $\alpha_{\text{л}}$ и $\alpha_{\text{п}}$ — процентные соотношения компонент в смеси, вычисляемые по формулам:

$$\alpha_{\text{л}} = \frac{m_{\text{л}}}{m_{\text{л}} + m_{\text{п}}}, \quad \alpha_{\text{п}} = \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{л}} + m_{\text{п}}}.$$

В качестве $C_{\text{л}}$ использовались значения удельной теплоемкости объемного льда $C_{\text{л}}^{\text{об}}$.

На рис. 8 представлены результаты расчета.

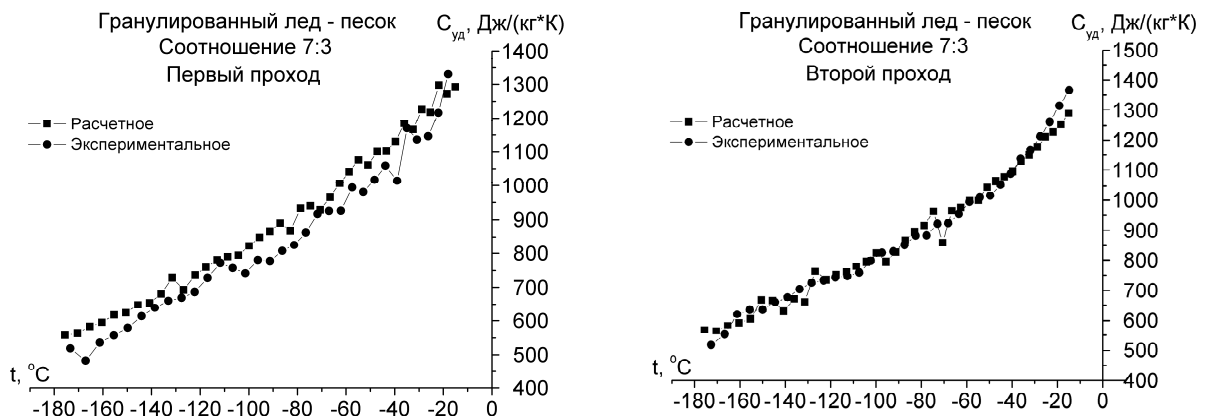


Рис. 8

Из рисунков видно, что при первом проходе график температурной зависимости расчетной удельной теплоемкости лежит выше по сравнению с экспериментально снятой зависимостью. При втором проходе для приведенных соотношений различия между расчетной и экспериментально снятой температурными зависимостями удельной теплоемкости не наблюдается. Это свидетельствует о том, что с течением времени механическая смесь

гранулированного льда и песка переходит в стационарное состояние, при котором теплоемкость системы становится аддитивной величиной, причем время перехода составляет 1,5 часа (см. рис. 4).

Выводы

В работе представлены результаты исследования теплофизических свойств объемного и гранулированного льдов. Анализ результатов температурной зависимости удельной теплоемкости позволил выявить, что в гранулированном льду существуют процессы, которые не наблюдаются в объемном льду. Эти процессы связаны с существованием квазижидкого слоя на поверхности гранул льда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головин Ю. И. Эффект полного восстановления поверхности льда после индетирования льда в температурном интервале 243–268K / Ю. И. Головин, А. А. Шибков, О. В. Шишкина // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 7. С. 1250–1252.
2. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1987. 170 с.
3. Копосов Г. Д. Диэлькометрия механических смесей гранулированный лед — песок на частотах 0,1, 1 и 10 кГц / Г. Д. Копосов, А. В. Тягунин // Вестник Поморского университета: Сб. научн. тр. Вып. 3. Архангельск: Поморский университет, 2010. С. 101–108.
4. Копосов Г. Д. Стеkanie квазижидкого слоя на поверхности льда в гравитационном поле / Г. Д. Копосов, А. Н. Суровцев, А. В. Тягунин // Вестник физического факультета Поморского университета: Сб. научн. тр. Вып. 9. Архангельск: Поморский университет, 2010. С. 59–65.
5. Маэно Н. Наука о льде. М.: Мир, 1988. 232 с.
6. Elbaum M. Optical study of surface melting on ice / M. Elbaum, S. G. Lipson, J.G. Dash // Journal of Crystal Growth 129. 1993. P. 491–505.
7. Faraday M., Phil. Mag. 17, 162 (1859).
8. Petrenko V. F. Physics of ice / V. F. Petrenko, R. W. Whitworth. NY: Oxford University Press, 2006. 373 p.

REFERENCES

1. Golovin Ju. I. Effekt polnogo vosstanovlenija poverhnosti l'da posle indetirovanija l'da v temperaturnom intervale 243–268K / Ju. I. Golovin, A. A. SHibkov, O. V. SHishkina // FTT. 2000. T. 42. Vyp. 7. S. 1250–1252.
2. Zatsepina G. N. Fizicheskie svojstva i struktura vody. M.: Izd-vo MGU, 1987. 170 s.
3. Kopusov G. D. Dijel'kometrija mehanicheskikh smesej granulirovannyj led — pesok na chastotah 0,1, 1 i 10 kGc / G. D. Kopusov, A. V. Tjagunin // Vestnik Pomorskogo universiteta: Sb. nauchn. tr. Vyp. 3. Arhangelsk: Pomorskij universitet, 2010. S. 101–108.
4. Kopusov G. D. Stekanie kvazizhidkogo sloja na poverhnosti l'da v gravitacionnom pole / G. D. Kopusov, A. N. Surovtsev, A. V. Tjagunin // Vestnik fizicheskogo fakul'teta Pomorskogo universiteta: Sb. nauchn. tr. Vyp. 9. Arhangelsk: Pomorskij universitet, 2010. S. 59–65.
5. Majeno N. Nauka o l'de. M.: Mir, 1988. 232 s.
6. Elbaum M. Optical study of surface melting on ice / M. Elbaum, S. G. Lipson, J. G. Dash // Journal of Crystal Growth 129. 1993. P. 491–505.
7. Faraday M. Phil. Mag. 17, 162 (1859).
8. Petrenko V.F. Physics of ice / V. F. Petrenko, R. W. Whitworth. NY: Oxford University Press, 2006. 373 p.