

УДК 546.06

О. В. СОБОЛЬ

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА РАБОТУ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

На основе анализа изменения энергии Гиббса при кристаллизации жидкостей получены выражения, характеризующие уменьшение величины критических размеров зародышей и работы их образования под действием ультразвукового поля, что коррелирует с экспериментальными исследованиями. Оценена степень влияния ультразвука на перечисленные характеристики зародышеобразования при кристаллизации переохлажденной воды.

кристаллизация, зародыш, работа образования, критический размер, энергия Гиббса, ультразвук, вода, лед, степень переохлаждения, интенсивность и время ультразвукового воздействия

Движущей силой кристаллизации в отсутствие внешних воздействий является разность свободных энергий Гиббса $\Delta G_{LS}^0 = G_L^0 - G_S^0$ между жидкой (G_L^0) и твердой (G_S^0) фазами [1]. Она связана с переохлаждением ΔT^- относительно температуры плавления T_L ($\Delta T^- = T_L - T, T < T_L$), т. к.

$$\Delta G_{LS}^0 = \Delta H_{LS}^0 - T\Delta S_{LS}^0 = \Delta H_{LS}^0 \Delta T_0^- / T_L, \quad (1)$$

где $\Delta H_{LS}^0, \Delta S_{LS}^0$ – энтальпия и энтропия фазового превращения,
 ΔT_0^- – переохлаждение в отсутствие внешнего воздействия,
 ΔG_{LS}^0 и ΔH_{LS}^0 измеряются в Дж/моль.

Для целей данной работы запишем выражение (1) в виде

$$\Delta G_{LS}^0 = (\rho \Delta H_{LS}^0 \Delta T_0^- / T_L) V, \quad (2)$$

где $[\Delta G_{LS}^0] = \text{Дж}$, а $[\Delta H_{LS}^0] = \text{Дж/кг}$,
 ρ – плотность,
 V – объем тела.

Вклад ультразвукового поля в процесс фазового превращения можно определить следующим образом. Пусть интенсивность ультразвука ослабевает при его прохождении через твердое тело по закону [2]

$$J_S = J_0 e^{-2\mu_S l}, \quad (3)$$

а через жидкость

$$J_L = J_0 e^{-2\mu_L l}, \quad (4)$$

где J_0 – интенсивность падающих на тело лучей,
 μ_S, μ_L – коэффициенты поглощения УЗ в твердой и жидкой среде соответственно,
 l – линейный размер тела вдоль направления лучей.

Интенсивности J_S и J_L лучей, поглощенных конденсированными средами, очевидно, будут равны

$$J_S = J_0 (1 - e^{-2\mu_L l}), \quad (5)$$

$$J_L = J_0 (1 - e^{-2\mu_S l}). \quad (6)$$

Разность ΔJ характеризует интенсивность волн, влияющая на энергетику фазового превращения жидкость-твердое тело

$$\Delta J = J_0 (e^{-2\mu_L l} - e^{-2\mu_S l}). \quad (7)$$

В первом приближении

$$\Delta J \approx 2J_0 \Delta \mu l, \quad (8)$$

где $\Delta \mu = \mu_L - \mu_S$.

Для равномерного потока, поглощаемого телом через площадь сечения F за время t , $\Delta J = \Delta W / Ft$. Тогда поглощенная телом энергия ΔW ультразвука в процессе кристаллизации может быть выражена в виде

$$\Delta W = \Delta J Ft \approx 2\varpi V \Delta \mu. \quad (9)$$

где $\varpi = J_0 t$ – энергия на единицу площади.

Объединяя (2) и (9), можно найти изменение энергии Гиббса ΔG_{LS}^{y3} при фазовом превращении с учетом вклада энергии ΔW ультразвука

$$\Delta G_{LS}^{y3} = \Delta G_{LS}^0 + 2\varpi V \Delta \mu. \quad (10)$$

Воспользовавшись полученными характеристиками фазового превращения под действием ультразвука, проанализируем выражение для ΔG в случае образования зародышей кристаллов в переохлажденной воде по методике, изложенной в работе [9]. Величина ΔG при кристаллизации зародыша в ультразвуковом поле может быть представлена в виде объемной ΔG_V^{y3} и поверхностной ΔG_F^{y3} составляющих:

$$\Delta G_{LS}^{y3} = -\Delta G_V^{y3} + \Delta G_F^{y3}. \quad (11)$$

Величина ΔG_V имеет вид (1), а в случае столь малого объекта, как зародыш, конкурентом ΔG_V выступает поверхностная энергия $\Delta G_F = \sigma_{LS} \cdot F$ (где $\sigma_{LS} = 32,0$ МДж/м² – межфазная поверхностная энергия на границе раздела лед-вода [1], F – площадь поверхности зародыша).

Если пренебречь влиянием ультразвука на межфазную поверхностную энергию σ_{LS} , то для зародыша, например, кубической формы можно записать с учетом (10)

$$\Delta G_{LS}^{y3} = -\Delta q_{LS}^{y3} \cdot l^3 + 6\sigma_{LS} \cdot l^2, \quad (12)$$

$$\Delta q_{LS}^{y3} = \Delta q_{LS}^0 + 2\varpi \Delta \mu, \quad (13)$$

где Δq_{LS}^{y3} , Δq_{LS}^0 – плотности энергии Гиббса в присутствии и отсутствии ультразвука соответственно;

l – длина ребра куба. Анализируя (12) на предмет наличия экстремальных значений

$\left. \frac{\partial(\Delta G^{y3})}{\partial l} \right|_{l=l_k} = 0$, находим выражение для критических размеров зародышей кристаллов при

кристаллизации в ультразвуковом поле

$$l_k^{y3} = 4\sigma_{LS}^2 / \Delta q_{LS}^{y3}, \quad (14)$$

а с учетом (13) получим

$$l_k^{y3} = \frac{4\sigma_{LS}}{\Delta q_{LS}^0 + 2\varpi \Delta \mu}, \quad (15)$$

где $\Delta q_{LS}^0 = \frac{\rho \Delta H_{LS} \Delta T^-}{T_L}$.

Подставляя (15) в (16), находим работу образования критического зародыша в ультразвуковом поле

$$A_k^{y3} = \Delta G^{y3} = \frac{32\sigma_{LS}^3}{(\Delta q_{LS}^0 + 2\varpi \Delta \mu)^2}. \quad (16)$$

Из (15) и (16) следует, что при увеличении интенсивности звука J_0 и времени t его воздействия на фазовый переход, величины l_k^{y3} и A_k^{y3} уменьшаются. Т. е. под воздействием звуковых волн облегчается

процесс зародышеобразования, что и наблюдается в целом ряде экспериментальных исследований [3, 10].

Расчеты показывают, что при кристаллизации переохлажденной воды при $\varpi = 1,9$ МДж/м² $l_k^{V3} \approx 5,2$ нм и $A_k^{V3} \approx 10,87$ эВ, а без воздействия ультразвука ($\varpi = 0$) $l_k \approx 10,3$ нм, $A_k \approx 111,36$ эВ. Физический смысл, очевидно, имеет работа образования зародыша в расчете на одну элементарную ячейку $A_k(\text{яч}) = A_k / N_{\text{яч}}$, где $N_{\text{яч}}$ – число элементарных ячеек, приходящихся на один зародыш критического размера. $N_{\text{яч}} = V_k / V_{\text{яч}}$, где $V_k = l_k^3$ – объем критического зародыша, $V_{\text{яч}}$ – объем элементарной ячейки. Расчеты дают $V_k^{V3} \approx 140$ нм³ в УЗ поле при $\varpi = 1,9$ МДж/м² и $V_k^0 \approx 1\,092,7$ нм³ в его отсутствие. Объем ячейки оценивали по параметрам $a = 0,45$, $c = 0,735$ нм [11]: $V_{\text{яч}} \approx 0,15$ нм³. Тогда в отсутствие ультразвука формируется зародыш критических размеров, состоящий из 7 285, а в присутствии УЗ из элементарных ячеек. Следовательно, $A_k^0 \approx 0,015$ эВ, $A_k^{V3} \approx 0,012$ эВ. Эти значения близки к энергиям, способствующим деформации химических связей между молекулами H_2O и переходу льда в льдоподобную воду при плавлении, либо выпрямлению этих связей при кристаллизации [12].

ВЫВОД

Проведенный термодинамический анализ процесса кристаллизации жидкости позволил вывести уравнения зависимости критических размеров кристаллических зародышей и работы их образования и выявить закономерности их изменения в зависимости от параметров ультразвукового воздействия. Оценена степень влияния ультразвука на перечисленные характеристики зародышеобразования при кристаллизации переохлажденной воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чалмерс, Б. Теория затвердевания [Текст] / Б. Чалмерс. – М. : Металлургия, 1968. – 288 с.
2. Михайлов, И. Г. Основы молекулярной акустики [Текст] / И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. – М. : Наука, 1964. – 514 с.
3. Данилов, В. И. Строение и кристаллизация жидкости [Текст] / В. И. Данилов. – Киев : АН УССР, 1956. – 568 с.
4. Кузнецов, Д. М. Акустическая эмиссия при фазовых превращениях в воде [Текст] / Д. М. Кузнецов, А. Н. Смирнов, А. В. Сыроежкин // Российский химический журнал (Журнал Росс. хим. общества им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. LII, № 1. – С. 114–121.
5. Епифанов, В. П. Акустические характеристики как индикаторы особенностей движения льда в ледниках [Текст] / В. П. Епифанов, А. Ф. Глазовский // Криосфера Земли. – 2010. – Т. XIV, № 4. – С. 42–55.
6. Таблица физических величин [Текст] / Под редакцией И. К. Кикоина. – М. : Атомиздат, 1976. – 1008 с.
7. Богородский, В. В. Затухание звуковых волн во льду в диапазоне частот 200–100 кГц [Текст] / В. В. Богородский, А. В. Гусев // Акустический журнал. – 1973. – Т. XIX, В. 2. – С. 133–139.
8. Зарембо, Л. К. О распространении ультразвуковых волн конечной амплитуды в жидкостях [Текст] / Л. К. Зарембо, В. А. Красильников, В. В. Шкловская-Корди // Акустический журнал. – 1957. – Т. III, В. 1. – С. 29–36.
9. Александров, В. Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред [Текст] : (сборник избранных трудов) / В. Д. Александров. – Донецк : Донбасс, 2011. – 590 с.
10. Киани, Х. Исследование влияния ультразвука на зародышеобразование воды при замораживании образцов геля агар в флаконах [Текст] / Х. Киани, А. Дельгадо, З. Чанг // Ultrason Sonochem. – 2012. – V. 19, № 3. – P. 35–41.
11. Коган, В. С. Изотопические эффекты в структурных свойствах твердых тел [Текст] / В. С. Коган // Успехи физических наук. – 1962. – Т. LXXXVII, В. 4. – С. 579–617.
12. Особенности кристаллизации и плавления льда в водных растворах изопропилового спирта [Текст] / О. Б. Яценко, В. А. Шульгин, О. В. Дуванова, Ж. Б. Кравченко // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11, № 2. – С. 166–172.

Получено 22.05.2013

О. В. СОБОЛЕВ

ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКУ НА РОБОТУ УТВОРЕННЯ ЗАРОДКІВ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

На основі аналізу зміни енергії Гіббса при кристалізації рідин отримані вирази, що характеризують зменшення величини критичних розмірів зародків і роботи їх утворення під дією ультразвукового поля, що корелює з експериментальними дослідженнями. Оцінений ступінь впливу ультразвуку на перераховані характеристики зародкоутворення, та роботи утворення при кристалізації переохладженої води.

кристалізація, зародок, робота утворення, критичний розмір, енергія Гіббса, ультразвук, вода, лід, ступінь переохладження, інтенсивність і час ультразвукового впливу

OXSANA SOBOL
INFLUENCE OF ULTRASOUND ON WORK OF FORMATION OF GERMS AT
CRYSTALLIZATION

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

On the basis of the analysis of change of energy of Gibbs at crystallization of liquids, the expressions characterizing reduction of size of the critical sizes of germs and work their education under the influence of an ultrasonic field that correlates with pilot studies have been obtained. Extent of influence of ultrasound on the listed characteristics at crystallization of the overcooled water has been evaluated.

crystallization, germ, education work, critical size, Gibbs's energy, ultrasound, water, ice, extent of overcooling, intensity and time of ultrasonic influence

Соболь Оксана Вікторівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

Соболь Оксана Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

Oksana Sobol – PhD (Chem. Sc.), Associate Professor, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.