БІОФІЗИЧНИЙ ВІСНИК Вип. 19 (2). 2007

БІОФІЗИКА СКЛАДНИХ СИСТЕМ

УДК 57.043

РОСТ КРИСТАЛЛА ЛЬДА В БИНАРНОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ КАК ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНЫЙ ПРОЦЕСС

Е.А. Гордиенко, Т.М. Гурина
Институт проблем криобиологии и криомедицины НАН Украины, ул. Переяславская, 23, г.Харьков, 61015
Поступила в редакцию 6 октября 2007 г.

Исходя из общих положений неравновесной термодинамики, получено дифференциальное уравнение, которое описывает эволюцию размера кристалла льда в переохлажденном бинарном водном растворе. Определен критический радиус кристаллического зародыша и зависимость скорости роста кристалла от вязкости раствора, в котором растет кристалл. Показано, что скорость роста кристалла в переохлажденном растворе лимитируется процессом диффузии молекул растворенного вещества от границы растущего кристалла вглубь раствора.
КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: бинарный водный раствор, кристалл льда, скорость роста зародыша, вязкость раствора.

Рассмотрим кристалл льда сферической формы, который помещен в бинарный водный раствор при некоторой абсолютной температуре T и внешнем атмосферном давлении p_A. Пусть c_{Wo} - исходная массовая концентрация воды в этом растворе, M_i и R - масса и радиус сферического кристалла льда. Поскольку при образовании и росте этого кристалла растворенное вещество вытесняется из занимаемого им объема, то концентрация воды в непосредственной близости от кристалла понижается. Однако, на достаточно большом расстоянии от него, если объем кристалла достаточно мал по сравнению с объемом раствора, в котором он находится, концентрация воды остается практически неизменной и равной исходному значению $c_{W\infty} = c_{Wo}$. Давление внутри кристалла p_i отличается от атмосферного и в соответствии с формулой Лапласа превышает его на величину

$$p_i - p_A = \frac{2\sigma}{R} \qquad (1)$$

где σ - поверхностное натяжение межфазной границы. Толщина δ поверхностного слоя, на протяжении которого давление падает от значения p_i до p_A (назовем его δ- слоем) составляет только несколько межмолекулярных расстояний, так что его можно рассматривать как сферическую поверхность радиуса R, на которой давление скачкообразно падает на величину $p_i - p_A$ (рис.1). Толщина h- слоя, прилегающего к поверхности кристалла льда, в котором концентрация воды увеличивается от значения c_{WR} на поверхности кристалла до значения $c_{W\infty} = c_{Wo}$, в процессе его роста может значительно превышать межмолекулярное расстояние δ и обращается в нуль только при нулевой скорости роста кристалла.

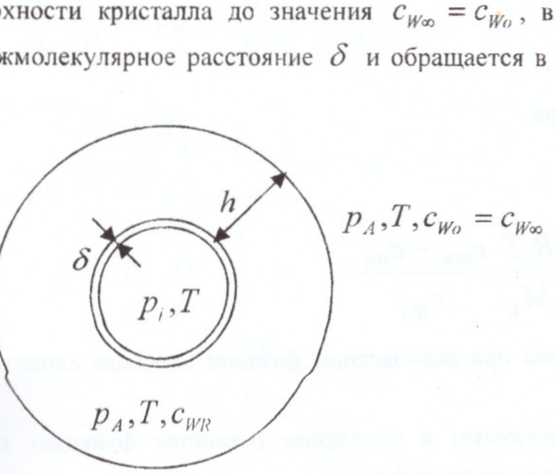

Рис.1. Схематическое изображение кристалла льда в бинарном водном растворе. δ - толщина слоя, в котором давление падает от p_i до p_A; h -толщина слоя, в котором концентрация воды увеличивается от c_{WR} до $c_{Wo} = c_{W\infty}$; p_i и p_A - давление внутри кристалла и внешнее атмосферное; T -температура

В общем случае кристалл льда не находится в термодинамическом равновесии с окружающим его раствором. Поэтому для анализа его эволюции со временем используем аппарат термодинамики необратимых процессов. Как известно из неравновесной термодинамики прерывных систем [1], производство энтропии в δ - слое равно

$$\sigma = -\frac{d}{dt} M_i (\mu_i - \mu_W)_T \qquad (2)$$

где μ_i, c_{WR} и μ_W - отнесенный к единице массы химический потенциал льда, массовая концентрация воды и химический потенциал воды на внешней поверхности этого слоя.

Разлагая $\mu_i(p_i, T)$ и $\mu_W(p_A, T, c_{WR})$ по степеням отклонения от кривой равновесия твердой и жидкой фаз

$$\mu_i(p_A, \widetilde{T}) = \mu_W(p_A, \widetilde{T}, c_{Wo}) \qquad (3)$$

где $\widetilde{T}$ - равновесная температура плавления раствора с массовой концентрацией c_{Wo} при атмосферном давлении, получаем

$$\mu_i(p_i, T) = \mu_i(p_A, \widetilde{T}) + \left.\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right|_{p_A, \widetilde{T}} (p_i - p_A) + \left.\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right|_{p_A, \widetilde{T}} (T - \widetilde{T}) = \qquad (4)$$
$$= \mu_i(p_A, \widetilde{T}) + \upsilon_i (p_i - p_A) - S_i (T - \widetilde{T})$$

где υ_i - удельный объем льда, то есть объем единицы его массы,

S_i - удельная энтропия льда.

Аналогично,

$$\mu_W(p_A, T, c_{WR}) = \mu_W(p_A, \widetilde{T}, c_{Wo}) - S_W (T - \widetilde{T}) + \left.\frac{\partial \mu_W}{\partial c_W}\right|_{p_A, \widetilde{T}, c_{Wo}} (c_{WR} - c_{Wo}) \qquad (5)$$

где S_W - удельная энтропия воды,

c_{WR} - массовая концентрация воды у поверхности кристалла.

Из (1) – (5) и

$$\mu_W = \frac{R_o T}{M_W} \ln \frac{c_W \rho_s}{M_W} + const \quad [1],$$

где R_o - универсальная газовая постоянная,

M_W - молекулярная масса воды,

c_W - массовая концентрация воды в растворе,

ρ_l - плотность раствора,

получаем

$$(\mu_i - \mu_W)_T = \upsilon_i \frac{2\sigma}{R} + q \frac{T - \widetilde{T}}{\widetilde{T}} - \frac{R_o \widetilde{T}}{M_W} \frac{c_{WR} - c_{Wo}}{c_{Wo}} \qquad (6)$$

где $q = -(S_i - S_W)\widetilde{T}$ - теплота, выделяющаяся при равновесном фазовом переходе единицы массы воды в лед.

Для того, чтобы определить фигурирующую в последнем равенстве функцию $c_{WR} - c_{Wo}$, воспользуемся квазистационарным решением уравнения диффузии

$$\frac{\partial c_W}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} c_W\right)$$

для области $r \geq R$, где r радиальная компонента сферической системы координат с началом в центре сферического кристалла. Это решение имеет вид

$$c_W = c_{W\infty} + \frac{A}{r}$$

Для того, чтобы определить неизвестную константу A, воспользуемся известными динамическими соотношениями на движущейся границе раздела фаз, которые являются следствием законов сохранения массы растворителя и раствора в целом [1]

$$V_R = \frac{\rho_l - \rho_i}{\rho_l}\frac{dR}{dt} \tag{7}$$

$$-\rho_i \dot{R} = J_{WR} + \rho_{WR}(V_R - \dot{R}) \tag{8}$$

где ρ_l и ρ_i - плотность раствора и льда соответственно,

V_R - радиальная составляющая скорости движения жидкого раствора на границе с кристаллом,

$\dot{R}$ - скорость изменения радиуса кристалла,

ρ_{WR} - плотность воды у поверхности кристалла,

J_{WR} - радиальная составляющая диффузионного потока воды на поверхности кристалла.

Комбинируя (7) и (8), получаем

$$J_{WR} = \rho_i \dot{R}(c_{WR} - 1)$$

С другой стороны, диффузионный поток воды пропорционален градиенту концентрации

$$J_{WR} = -\rho_l D\left(\frac{\partial}{\partial r}c_W\right)_R$$

где D - коэффициент диффузии. Следовательно,

$$\left(\frac{\partial c_W}{\partial r}\right)_R = \frac{\rho_i}{\rho_l}\frac{\dot{R}}{D}(1 - c_{WR}) = -\frac{A}{R^2}$$

Поскольку, кроме того,

$$c_{WR} = c_{W\infty} + \frac{A}{R}$$

получаем

$$\frac{\rho_i}{\rho_l}\frac{\dot{R}}{D}\left(1 - c_{W\infty} - \frac{A}{R}\right) = -\frac{A}{R^2}$$

откуда следует

$$A = \frac{\dfrac{\rho_i}{\rho_l}\dfrac{R^2\dot{R}}{D}(1 - c_{W\infty})}{\dfrac{\rho_i}{\rho_l}\dfrac{R\dot{R}}{D} - 1}$$

и

$$c_{WR} - c_{W\infty} = -\frac{\dfrac{\rho_i}{\rho_l}\dfrac{R\dot{R}}{D}(1 - c_{W\infty})}{1 - \dfrac{\rho_i}{\rho_l}\dfrac{R\dot{R}}{D}} \tag{9}$$

Очевидно, $1 - c_{W\infty} = c_o$, где c_o - массовая концентрация растворенного вещества в бинарном растворе вдали от поверхности кристалла, то есть его начальная концентрация. Подставляя (9) в (6), находим

$$(\mu_i-\mu_W)_T=\upsilon_i\frac{2\sigma}{R}-q\frac{\tilde{T}-T}{\tilde{T}}+\frac{R_o\tilde{T}}{M_Wc_{Wo}}\frac{\frac{\rho_i}{\rho_l}\frac{R\dot{R}}{D}c_o}{1-\frac{\rho_i}{\rho_l}\frac{R\dot{R}}{D}}\approx$$

$$\approx\upsilon_i\frac{2\sigma}{R}-q\frac{\tilde{T}-T}{\tilde{T}}+\frac{R_o\tilde{T}c_o}{M_Wc_{Wo}}\frac{\rho_i}{\rho_l}\frac{R\dot{R}}{D}$$

Таким образом, производство энтропии в δ - слое (2) можно представить в виде

$$\sigma=-\upsilon_i\frac{d}{dt}M_i\left[\frac{2\sigma}{R}-\frac{q(\tilde{T}-T)}{\upsilon_i\tilde{T}}+\frac{R_o\tilde{T}c_o}{\upsilon_iM_Wc_{Wo}}\frac{\rho_i}{\rho_l}\frac{R\dot{R}}{D}\right]\tag{10}$$

Очевидно, масса кристалла льда равна $M_i=\rho_iV$, где $V=\frac{4}{3}\pi R^3$ - объем кристалла льда. Ввиду чрезвычайно малой сжимаемости льда, можно внести υ_i в (10) под знак производной по времени. Учитывая, кроме того, что $\upsilon_i\rho_i=1$, представим (10) в виде

$$\sigma=-\frac{dV}{dt}\left[\frac{2\sigma}{R}-\frac{q(\tilde{T}-T)}{\upsilon_i\tilde{T}}+\frac{R_o\tilde{T}c_o}{\upsilon_iM_Wc_{Wo}}\frac{\rho_i}{\rho_l}\frac{R\dot{R}}{D}\right]\tag{11}$$

Как видно, производство энтропии на поверхности (δ - слой) кристалла является произведением потока $\frac{dV}{dt}$ на термодинамическую движущую силу

$$-\left[\frac{2\sigma}{R}-\frac{q(\tilde{T}-T)}{\upsilon_i\tilde{T}}-\frac{R_o\tilde{T}c_o}{\upsilon_iM_Wc_{Wo}}\frac{\rho_i}{\rho_l}\frac{R\dot{R}}{D}\right]$$

Из общих положений термодинамики необратимых процессов следует, что феноменологическое уравнение, соответствующее производству энтропии (11), можно представить в виде

$$\frac{dV}{dt}=-\alpha S\left[\frac{2\sigma}{R}-\frac{q(\tilde{T}-T)}{\upsilon_i\tilde{T}}+\frac{R_o\tilde{T}c_o}{\upsilon_iM_Wc_{Wo}}\frac{\rho_i}{\rho_l}\frac{R\dot{R}}{D}\right]\tag{12}$$

где α - положительно определенный феноменологический коэффициент,

$S=4\pi R^2$ - площадь поверхности кристалла.

Коэффициент α является аналогом коэффициента фильтрации в теории трансмембранного переноса веществ и имеет размерность м^3/сН.

Итак, дифференциальное уравнение, описывающее изменение размера кристалла в бинарном водном растворе со временем, есть

$$\frac{dR}{dt}=\frac{\alpha\left[\frac{q(\tilde{T}-T)}{\upsilon_i\tilde{T}}-\frac{2\sigma}{R}\right]}{1+\alpha\frac{R_o\tilde{T}c_o}{\upsilon_iM_Wc_{Wo}}\frac{\rho_i}{\rho_l}\frac{R}{D}}\tag{13}$$

Если $\alpha\frac{R_o\tilde{T}c_o}{\upsilon_iM_Wc_{Wo}}\frac{\rho_i}{\rho_l}\frac{R}{D}>>1$, то

$$\frac{dR}{dt}=\frac{D}{R}\frac{\rho_l}{\rho_i}\frac{\upsilon_iM_Wc_{Wo}}{R\tilde{T}c_o}\left[\frac{q(\tilde{T}-T)}{\upsilon_i\tilde{T}}-\frac{2\sigma}{R}\right]\tag{14}$$

Из (13) следует, что если кристалл льда находиться в термодинамическом равновесии со льдом $\left(\dfrac{dR}{dt}=0\right)$, то его размер $\widetilde{R}$ определяется равенством

$$\widetilde{R}=\frac{2\sigma\upsilon_i\widetilde{T}}{q(\widetilde{T}-T)} \qquad (15)$$

Очевидно, при заданной величине переохлаждения $\widetilde{T}-T$ кристаллы, размер которых меньше, чем $\widetilde{R}$, растворяются $\left(\dfrac{dR}{dt}<0\right)$, а размер кристаллов с радиусом, превышающим $\widetilde{R}$, со временем увеличивается $\left(\dfrac{dR}{dt}>0\right)$. Радиус кристалла $\widetilde{R}$, определяемый равенством (15), называется критическим. Как видно, критический радиус уменьшается с ростом переохлаждения. Выражение (15) для радиуса критического зародыша совпадает с классическим выражением, которое обычно получается как условие термодинамического равновесия кристалла с окружающим его раствором. Полученное нами дифференциальное уравнение для скорости роста кристалла льда в безграничном бинарном водном растворе позволяет также установить зависимость скорости роста кристалла от вязкости раствора, из которого он растет.

Как известно, при температурах близких к температуре кристаллизации, вязкость жидкости обратно пропорциональна коэффициенту диффузии [2]. Следовательно,

$$\frac{dR}{dt}\sim\frac{1}{\eta R}\frac{\rho_l}{\rho_i}\frac{c_{Wo}}{c_o}\left[\frac{q(\widetilde{T}-T)}{\upsilon_i\widetilde{T}}-\frac{2\sigma}{R}\right]$$

то есть скорость роста кристалла увеличивается с ростом переохлаждения раствора $\widetilde{T}-T$ и уменьшается с ростом вязкости раствора, в котором кристалл находится. Поскольку с ростом переохлаждения $\widetilde{T}-T$, то есть с понижением температуры раствора, вязкость последнего экспоненциально увеличивается, то в области низких температур скорость роста кристалла падает почти до нуля даже при большом переохлаждении жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. де Гроот, Мазур П. Неравновесная термодинамика. - М.: Мир, 1964.- 456 с.
2. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. – Л.: Наука, Ленингр. отд., 1975.- 592с.