

Яворский Владислав Антонович

*Кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры общей физики МФТИ (НИУ)*



Метастабильные состояния

Переохлажденная вода

Одним из наиболее известных экспериментов в области фазовых переходов является получение так называемого метастабильного состояния – переохлажденной воды, температура которой может быть существенно ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ – равновесной температуры плавления льда при атмосферном давлении. Для этого не требуется никакого специального физического оборудования – только бутылка объемом $0,5\text{ л}$ с водопроводной водой, которая помещается в морозильную камеру при температуре $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Через некоторое время (примерно $15\text{--}20$ минут) вода охладится до температуры ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом сохранив жидкое агрегатное состояние и прозрачность, однако дальнейшее длительное пребывание в морозильной камере все-таки приводит к замерзанию воды.

Особенно хорошо этот опыт получается с дистиллированной водой, лишенной микроскопических цен-

тров кристаллизации – её можно охладить и сохранить в жидком виде практически до температуры морозильной камеры.

Более совершенными методами охлаждения удалось получить в эксперименте температуру $-42,55\text{ }^{\circ}\text{C}$ для сверхчистой переохлажденной воды в виде маленьких капелек (метод Тернбулла). Расчеты показали, что теоретически возможно понизить температуру воды вплоть до $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего вода переходит в новое состояние, промежуточное между твердым и жидким состояниями. Основная проблема – неустойчивость метастабильного состояния к встряске, наличию микроскопических центров кристаллизации в объеме жидкости и на границе с другими поверхностями и газами. Это приводит к самопроизвольному фазовому переходу в твердую фазу, причем время существования метастабильного состояния тем меньше, чем больше объем жидкости. Тем не

менее, герметизация небольшого объема воды (100 мл) от внешнего воздуха, созданная с использованием оливкового, парафинового или другого углеводородного масла, продлевает время жизни переохлажденной жидкости до нескольких суток.

Одним из эффектов переохлажденной жидкости является быстрое замерзание, по сравнению с обычной жидкостью в среде даже с очень низкой температурой. Если бутылку

с переохлажденной водой сильно встряхнуть или ударить о твердую поверхность, то начнется образование непрозрачной твердой массы (которую для простоты будем называть льдом, хотя это скорее рыхлый мокрый снег, чем кристаллы льда). Этот фазовый переход практически с постоянной скоростью будет распространяться по емкости, что особенно заметно в случае длинного узкого прозрачного цилиндра.

Метастабильные состояния в других системах

Согласно определению, метастабильное состояние – это состояние квазиустойчивого равновесия физической, химической или иной системы, в котором она может находиться длительное время. Метастабильное состояние устойчиво к малым возмущениям со стороны внешних факторов и сил, однако большие возмущения вызывают переход в более устойчивое состояние (переохлажденная жидкость переходит в лед). Поскольку возникновение таких больших флуктуаций – лишь вопрос времени, то для любой метастабильной системы существует характерное время её распада, зависящее от объема системы, наличия центров кристаллизации, интенсивности внешнего воздействия и т.д.

Метастабильные состояния широко встречаются в природе и используются в науке и технике. Помимо переохлажденной жидкости, бывает переохлажденный пар, перегретая жидкость, явления магнитного и электрического гистерезиса, некоторые квантовые состояния с «запрещенными» видами фотонных переходов в основное состояние.

Одним из известных примеров являются химические солевые грелки, в которых содержится перенасыщенный солевой раствор (десятиводный сульфат натрия, ацетат натрия с добавками для регулировки длительности нагрева, тиосульфат натрия и т.п.). При запуске активатора, создающего избыточное давление, запускается процесс кристаллизации соли, сопровождающийся выделением тепла. Грелка при этом быстро нагревается до температуры плавления (для десятиводного сульфата натрия – примерно 58 °С) и поддерживает её 15-30 минут (в зависимости от объема) до окончания процесса кристаллизации соли, после чего грелка остывает до температуры окружающей среды. Для приведения грелки в исходное состояние её опускают в воду, которую нагревают до 100 °С и кипятят примерно 15 минут. Далее грелку вынимают и оборачивают полотенцем, чтобы процесс её остывания шел медленно. Область применения таких грелок – как обогрев человека и животных, так и прогрев частей ма-

шин, в частности, электронной техники и автомобилей зимой.

К метастабильным состояниям можно отнести и атмосферу нашей планеты – молекулярные кислород и азот должны были бы вступать в химическую реакцию с образованием оксидов азота по цепному радикальному механизму, однако текущие давление и температура атмосферы таковы, что данная реакция

идет очень медленно (даже в размерах планеты). Тем не менее, в двигателях внутреннего сгорания и реактивных двигателях, работающих на атмосферном воздухе в качестве окислителя, температура уже достаточна для эффективного прохождения реакции, что приводит к экологически вредным выбросам оксидов азота, серы и других элементов.

«Школьная» задача

В задачнике для 8 класса по олимпиадной физике под редакцией М.Ю. Замятнина есть такая задача:

«В теплоизолированном сосуде находится переохлажденная вода при температуре $T_0 < 0$ °С. Сосуд встряхивают, запуская процесс фазового перехода. Какая доля воды превратится в лед при наступлении равновесия? Какой будет равновесная температура в сосуде? Теплоемкостью сосуда можно пренебречь».

Расчет точной массы льда, образовавшегося из переохлажденной воды, часто вызывает сложности не только у школьников, но и у студентов технических вузов. Это связано с непониманием, как изменяется теплота замерзания воды и теплоемкость смеси воды со льдом с изменением температуры.

Как самый «простой» случай, рассмотрим приближение, когда теплота кристаллизации λ и удельные теплоемкости воды c_B и льда c_L не зависят от температуры. Поскольку теплообмена с окружающей средой нет, и не выполняется никакой работы, то внутренняя энергия системы остается постоянной. Это значит, что теплота, выделившаяся при образо-

вании льда, идет на нагревание всей системы:

$$dQ = dm_L \cdot \lambda = (c_B m_B + c_L m_L) dT, \quad (1)$$

где m_B и m_L – текущие массы воды и льда соответственно. Данное уравнение записано в виде бесконечно малых приращений, поскольку массы воды и льда являются функциями времени.

Поскольку и лед, и вода – это всё та же H_2O в разных агрегатных состояниях, то для произвольного момента времени можно записать закон сохранения массы:

$$m_0 = m_B + m_L. \quad (2)$$

Выражая массу воды и подставляя в уравнение (1), получаем:

$$\begin{aligned} dm_L \cdot \lambda &= (c_B (m_0 - m_L) + c_L m_L) dT = \\ &= (c_B m_0 - (c_B - c_L) m_L) dT, \text{ при} \\ m_L(T_0) &= 0. \end{aligned}$$

Точное решение этого дифференциального уравнения имеет вид:

$$\begin{aligned} m_x &= \frac{c_B m_0}{c_B - c_L} \times \\ &\times \left[1 - \exp\left(-\frac{(c_B - c_L)(T_e - T_0)}{\lambda}\right) \right], \quad (3) \end{aligned}$$

где m_x — конечная масса образовавшегося льда, T_e — конечная равновесная температура смеси.

Заметим, что для воды

$$\frac{(c_B - c_L)(T_e - T_0)}{\lambda} \ll 1$$

при любых температурах теоретического существования переохлажденной воды ($T_0 > -48^\circ\text{C}$), поэтому уравнение (3) можно упростить, представив экспоненту в виде суммы:

$$\begin{aligned} m_x &\approx \frac{c_B m_0}{c_B - c_L} \left[1 - \left(1 - \frac{(c_B - c_L)(T_e - T_0)}{\lambda} \right) \right] = \\ &= \frac{c_B m_0}{c_B - c_L} \frac{(c_B - c_L)(T_e - T_0)}{\lambda} = \\ &= \frac{c_B m_0 (T_e - T_0)}{\lambda}. \end{aligned} \quad (4)$$

Этот же результат можно получить из уравнения (1), пренебрегая изменением теплоемкости системы во время фазового перехода, и заменяя бесконечно малые величины конечными приращениями:

$$\begin{aligned} dQ &= dm_L \cdot \lambda = (c_B m_B + c_L m_L) dT \approx \\ &\approx c_B m_0 dT; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta m_L \cdot \lambda &= m_x \cdot \lambda = c_B m_0 \Delta T = \\ &= c_B m_0 (T_e - T_0). \end{aligned}$$

Какая же температура установится в системе? Если в равновесии будет еще оставаться вода, то $T_e = 0^\circ\text{C}$. Используем точное решение (3), т.к.

условия для приближенного решения (4) уже не выполняются:

$$m_0 \geq m_x = \frac{c_B m_0}{c_B - c_L} \left[1 - \exp\left(-\frac{(c_B - c_L)|T_0|}{\lambda}\right) \right].$$

Отсюда получаем оценку для модуля температуры T_0 , при которой в системе не будет оставаться воды, а конечная температура T_e будет меньше 0°C :

$$\begin{aligned} |T_0| &= -\frac{\lambda}{c_B - c_L} \ln\left(1 - \frac{c_B - c_L}{c_B}\right) = \\ &= \frac{\lambda}{c_B - c_L} \ln\left(\frac{c_B}{c_L}\right) = \\ &= \frac{330 \text{ кДж/кг}}{2,1 \text{ кДж/кг} \cdot ^\circ\text{C}} \ln 2 \approx 109^\circ\text{C}. \end{aligned} \quad (5)$$

Эта температура существенно ниже как экспериментальной, так и теоретической оценок температуры существования переохлажденной воды, поэтому в равновесии всегда будет присутствовать вода, а $T_e = 0^\circ\text{C}$.

Конечная формула для степени превращения воды в лед для небольших начальных температур T_0 :

$$\alpha = \frac{m_x}{m_0} = \frac{c_B |T_0|}{\lambda}. \quad (6)$$

Оценим это значение для начальной температуры $T_0 = -10^\circ\text{C}$:

$$\alpha = \frac{c_B |T_0|}{\lambda} \approx 0,13.$$

Юмор

Юмор

Юмор

Юмор

* * *

Иван так быстро надевал свой шерстяной свитер, что его убило током.

* * *

— Что Вы можете сказать о корпускулярно-волновой теории света?

— Я не Света, я Лена.