

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МЕРЗЛЫХ ПОРОДАХ И ВО ЛЬДУ

УДК: 551.345

DOI: 10.15372/KZ20240303

EDN: VWPFLW

“МЕЖДОУЗЕЛЬНАЯ” МОДЕЛЬ МЕЖФАЗНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ЗАМЕРЗАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

А.В. Шавлов*, А.А. Яковенко, Е.С. Яковенко

Институт криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН, 625026, Тюмень, ул. Малыгина, 86, Россия

*Автор для контакта; e-mail: shavlov@ikz.ru

Новая модель потенциала замерзания чистой воды (потенциала Воркмана–Рейнольдса) объяснила положительный электрический заряд льда относительно воды при кристаллизации тем, что протоны быстрее, чем гидроксид-ионы, захватывались многочисленными ловушками заряда во льду – междоузлиями. В эту модель внесены дополнения, позволяющие расширить применение модели от чистой воды до водных растворов с концентрацией примесей в материнском растворе 10^{-4} моль/л и более. Дополнения учитывают способность примесных анионов и катионов выступать в роли акцепторов для протонов и гидроксид-ионов во льду. В результате захвата акцепторами равновесие концентраций протонов и гидроксид-ионов может значительно смещаться в пользу первых или вторых. Последнее радикально повлияет на кинетику заполнения ловушек заряда (междоузлий) протонами или гидроксид-ионами и на знак электрического заряда льда по отношению к раствору. В частности, модель объясняет отрицательный заряд льда при кристаллизации 10^{-4} моль/л растворов KCl. Обсуждается применение модели к известным геокриологическим явлениям, таким как миграция влаги в мерзлых грунтах, морозное пучение, ускорение коррозии металлов.

Ключевые слова: лед, потенциал Воркмана–Рейнольдса, скорость кристаллизации, протон, междоузлие, акцептор.

Ссылка для цитирования: Шавлов А.В., Яковенко А.А., Яковенко Е.С. “Междоузельная” модель межфазного электрического потенциала замерзания водных растворов // Криосфера Земли, 2024, т. XXVIII, № 3, с. 33–42. DOI: 10.15372/KZ20240303. EDN: VWPFLW.

AN INTERSTITIAL MODEL OF THE INTERFACIAL ELECTRIC POTENTIAL OF FREEZING OF AQUEOUS SOLUTIONS

A.V. Shavlov*, A.A. Yakovenko, E.S. Yakovenko

Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Centre Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Malygina St. 86, Tyumen, 625026 Russia

*Corresponding author; e-mail: shavlov@ikz.ru

A new model of pure water freezing potential (Workman–Reynolds potential) explained the positive electric charge of ice relative to water during crystallization by the fact that protons were captured faster than hydroxide ions by numerous traps of charge in ice – interstitials. In the present article, additions have been made to this model to extend its application from pure water to aqueous solutions with an impurity concentration in the parent solution of 10^{-4} mol/L or more. The additions take into account the ability of impurity anions and cations to act as acceptors for protons and hydroxide ions in ice. As a result of capture by acceptors, the equilibrium concentrations of protons and hydroxide ions can shift significantly in favor of the former or the latter. This shift should radically affect the kinetics of filling the charge traps (interstitials) with protons or hydroxide ions and the sign of the electric charge of ice relative to the solution. In particular, the model explains the negative ice charge during crystallization of 10^{-4} mol/L KCl solutions.

Keywords: ice, Workman–Reynolds potential, crystallization rate, proton, interstitial, acceptor.

ВВЕДЕНИЕ

Электрический потенциал замерзания Воркмана–Рейнольдса возникает между льдом и жидкой фазой при замораживании чистой воды и раз-

бавленных водных растворов [Workman, Reynolds, 1950]. Этот феномен открыт более полувека назад и вызывает неослабевающий интерес в научном

сообществе. С данным феноменом связывают происхождение грозового электричества [Workman, Reynolds, 1950; Pruppacher et al., 1968; Orville, 2001], ускорение химических реакций при замораживании растворов [Сергеев, Батюк, 1978; Московец, Озин, 1979; Казаков, Лотник, 1987]. В геокриологии рассматривают возможную связь потенциалов Воркмана–Рейнольдса с ускорением коррозии металлических сооружений и конструкций, контактирующих со льдом [Шавлов и др., 2006; Великоцкий, 2010; Hanley, 1985]. С потенциалами Воркмана–Рейнольдса также связывают возможность ускорения миграции воды и увеличения интенсивности морозного пучения грунтов [Коркина, 1965; Яркин, 1982]. Последнее согласуется с экспериментально установленным фактом усиления морозного пучения во внешнем электрическом поле [Новикова, 1985]. Таким образом, интерес исследователей к изучению механизма возникновения потенциала замерзания Воркмана–Рейнольдса обоснован важностью решения многих прикладных задач.

Потенциал замерзания Воркмана–Рейнольдса имеет следующие физические характеристики. Потенциал достигает наибольших значений $\sim 10^2$ В при замораживании чистой воды и разбавленных растворов со значением водородного показателя, близким к показателю чистой воды [Качурин и др., 1967]. Лед при этом заряжается положительно по отношению к воде. При замораживании некоторых растворов с концентрацией 10^{-5} – 10^{-4} моль/л и более лед приобретает отрицательный заряд относительно раствора [Gross, 1965; Osterkamp, Weber, 1970; Haymet, Wilson, 2017]. В зависимости от времени после начала кристаллизации потенциал возрастает от нуля до максимального значения в течение $\sim 10^2$ с и далее медленно уменьшается [Wilson, Haymet, 2008a,b, 2010; Haymet, Wilson, 2017]. В зависимости от скорости кристаллизации потенциал проходит через максимум при значении скорости $\sim 10^{-5}$ м/с [Lodge et al., 1956; Gross, 1965]. Толщина заряженного слоя льда, примыкающего к фронту кристаллизации, составляет $\sim 10^{-3}$ м [LeFebvre, 1967]. Именно в этом заряженном слое сосредоточена почти вся величина потенциала замерзания. Толщина заряженного слоя перед фронтом кристаллизации в растворе не превышает нескольких молекулярных слоев [Мельникова, 1969]. Вклад данного слоя в величину потенциала замерзания незначителен. При плавлении льда межфазные потенциалы не наблюдаются [Розенталь, Четин, 1974].

Одной из известных математических моделей потенциала замерзания является ионная модель [Чернов, Мельникова, 1971a,б], основанная на неодинаковых коэффициентах диффузии катионов и анионов в растворе и неодинаковом захвате катионов и анионов растущим льдом. В этой модели

падение потенциала в жидком растворе составило 0.1 В. Во льду падение потенциала равнялось 1 В, что на один-два порядка меньше, чем в опыте. Согласно расчету, разность потенциалов слабо зависела от концентрации примеси в исходном растворе и не зависела от скорости кристаллизации, тогда как в опыте такая зависимость есть. Таким образом, ионная модель нуждается в доработке.

В работе [Качурин, 1970] была предложена модель, основанная на собственных носителях заряда воды и льда – протонах и гидроксид-ионах, присутствующих в чистой воде и во льду. Потенциал замерзания между водой и льдом появлялся благодаря гипотетически беспрепятственному проникновению протонов в твердую фазу, а также дополнительной их генерации на фронте кристаллизации. Потенциал достигал 10 – 10^2 В, что близко к опытному значению. Толщина заряженного слоя льда в данной модели равна длине экранирования Дебая около 1 мкм. В опыте толщина заряженного слоя на три порядка больше. Таким образом, данная модель также нуждается в доработке. В работе [Шавлов, 2005] была предложена более сложная модель, учитывающая не только протоны и гидроксид-ионы в воде и во льду, но также ориентационные L- и D-дефекты. И те и другие носители заряда имели индивидуальные коэффициенты распределения и диффузии во льду и в воде и могли накапливаться перед фронтом кристаллизации. Потенциал замерзания в модели мог достигать 10^2 В. Недостатком модели также являлась невозможность корректно описать толщину заряженного слоя во льду и время достижения максимального значения потенциала после начала кристаллизации.

В работе [Шавлов и др., 2022] была предложена “междоузельная” модель потенциала замерзания, основанная на новых экспериментальных данных, полученных при изучении электрических процессов при замерзании чистой воды и плавлении льда. Была измерена величина тока от внешнего электрического источника, протекающего через фазовый фронт при плавлении льда (образец льда представлял собой замороженную каплю воды). В момент плавления ток резко увеличивался, проходил через максимум, а затем, при окончании плавления, уменьшался в несколько раз, достигая равновесного значения для воды. Максимум тока свидетельствовал о том, что при плавлении льда освобождались протоны и гидроксид-ионы с концентрацией во много раз большей, чем их равновесная концентрация в воде (равновесная концентрация в воде равна 10^{20} м $^{-3}$). В роли ловушек для протонов и гидроксид-ионов во льду могли выступать междоузлия, концентрация которых составляет 10^{22} – 10^{23} м $^{-3}$ [Hondon et al., 1987; Koning, Antonelli, 2008; Truffer, 2013]. Новая “междоузельная” модель учитывает существ-

вание этих ловушек заряда. Модель способна полуколичественно описать большинство наблюдаемых особенностей поведения потенциала замерзания в чистой воде и разбавленных растворах, в частности, величину и знак потенциала, толщину заряженного слоя льда, время достижения потенциалом максимального значения после начала кристаллизации.

Целью настоящей работы явилось развитие “междоузельной” модели для ее применения к описанию потенциалов замерзания не только в чистой воде, но и в растворах с концентрацией примесей 10^{-4} моль/л и выше.

ДОПОЛНЕННАЯ “МЕЖДОУЗЕЛЬНАЯ” МОДЕЛЬ ПОТЕНЦИАЛА ЗАМЕРЗАНИЯ

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена энергетическая диаграмма протонов и гидроксид-ионов, поясняющая суть “междоузельной” модели. Эта диаграмма подобна электронно-дырочной зонной диаграмме в физике полупроводников [Smith, 1978]. Во льду энергия свободных протонов и гидроксид-ионов обозначена цифрами 1 и 4 соответственно. Эти носители заряда образуются парами вследствие тепловой ионизации молекул воды. Энергия образования пары равна 0.98 эВ. Протоны и гидроксид-ионы могут захватываться междоузлиями на уровни энергии 2 и 3 соответственно. Процессы захвата обозначены стрелками. Характерные времена заполнения междоузлий протонами и гидроксид-ионами равны

$$\tau_H = 1/(v_H \sigma_H N_H) = 0.3 \text{ с};$$

$$\tau_{OH} = 1/(v_{OH} \sigma_{OH} N_{OH}) = 30 \text{ с},$$

где $v_H = 10^3$ м/с, $\sigma_H = 3 \cdot 10^{-20}$ м², $N_H = 10^{17}$ м⁻³ – тепловая скорость, сечение захвата и концентрация протонов соответственно; $v_{OH} = 10$ м/с, $\sigma_{OH} = 3 \cdot 10^{-20}$ м², $N_{OH} = 10^{17}$ м⁻³ – то же для гидроксид-ионов [Шавлов и др., 2022].

Обратные термоактивированные переходы из захваченного состояния в свободное учитывать не будем, так как считаем их маловероятными. Для этого уровни 2 и 3 должны находиться как можно дальше от уровней 1 и 4, например, в середине расстояния между ними (как изображено на диаграмме). В воде энергии свободных протонов и гидроксид-ионов обозначены цифрами 6 и 5 соответственно. Энергия образования пары данных носителей заряда в воде составляет ~0.5 эВ.

Модель работает следующим образом. Междоузлия во льду образуются в процессе кристаллизации воды. Спустя время τ_H после образования междоузлий они заполняются протонами, а спустя время τ_{OH} заполняются гидроксид-ионами. Таким образом, в интервале времени от τ_H до τ_{OH} междо-

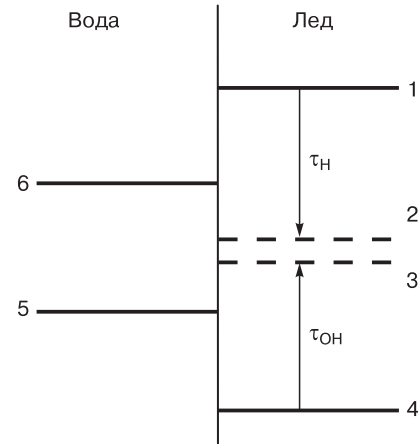


Рис. 1. Энергетическая диаграмма протонов и гидроксид-ионов во льду и в воде.

Во льду: 1, 4 – уровни энергии свободных протонов и гидроксид-иона; 2, 3 – уровни энергии захваченных междоузлем протона и гидроксид-иона; τ_H , τ_{OH} – времена заполнения междоузлий протонами и гидроксид-ионами соответственно. В воде: 6, 5 – уровни энергии свободных протонов и гидроксид-иона. Стрелками, направленными вниз и вверх, обозначены процессы захвата протонов и гидроксид-ионов междоузлиями соответственно.

узлия положительно заряжены, а вне этого интервала времени заряд междоузлий равен нулю. Вследствие этого слой льда толщиной $v\tau_{OH}$ (v – линейная скорость кристаллизации), прилегающий к фронту кристаллизации, положительно заряжен (рис. 2). Равный по величине отрицательный заряд сосредоточен у фронта кристаллизации в жидкой фазе.

Составим систему уравнений, описывающих концентрации связанных на междоузлиях протонов и гидроксид-ионов (уровни энергии 2 и 3 соответственно) и затем найдем заряд, электрическое поле и потенциал льда. Воспользуемся уравнением непрерывности, например, для протонов (на уровне 2)

$$\frac{dp}{dt} = -\text{div}(j_p) + v_H \sigma_H N_H (S - p), \quad (1)$$

где p – концентрация захваченных протонов; S – концентрация ловушек (междоузлий); $j_p = vp$ – поток связанных протонов от фронта кристаллизации; t – время.

Второе слагаемое в правой части (1) описывает прибыль протонов на уровне 2 за счет захвата с уровня 1. Эта прибыль прямо пропорциональна концентрации свободных мест на ловушках ($S - p$) на уровне 2 и концентрации протонов N_H на уровне 1. В стационарных условиях $\partial p / \partial t = 0$.

Из уравнения (1) получим

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{p - S}{v\tau_H}. \quad (2)$$

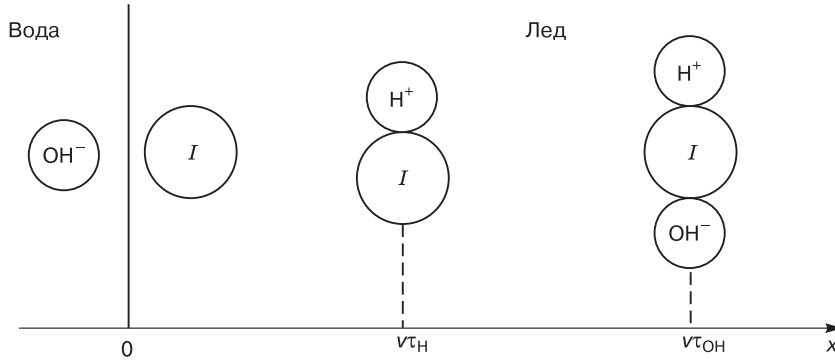


Рис. 2. Схема заполнения междоузлий I протонами H^+ и гидроксид-ионами OH^- в слое льда толщиной $v\tau_{OH}$ у фронта кристаллизации.

Аналогично получим уравнение для концентрации захваченных гидроксид-ионов (n) на уровне 3

$$\frac{dn}{dx} = -\frac{n-s}{v\tau_{OH}}. \quad (3)$$

При граничных условиях $p|_0 = 0$, $n|_0 = 0$ решения уравнений (2), (3) имеют вид

$$p = S \left(1 - \exp\left(\frac{-x}{v\tau_H}\right) \right); \quad (4)$$

$$n = S \left(1 - \exp\left(\frac{-x}{v\tau_{OH}}\right) \right). \quad (5)$$

Плотность объемного заряда льда равна $e(p - n)$, где e – элементарный заряд. Выражение для электрического поля E и потенциала U заряженных ловушек во льду найдем с помощью уравнения Пуассона

$$\frac{dE}{dx} = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} (p - n)$$

с граничными условиями

$$E|_{x=\infty}, U|_{x=0} = 0,$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная; ϵ – диэлектрическая проницаемость льда.

Получим

$$E = \frac{eS}{\epsilon\epsilon_0} \left[v\tau_H \exp\left(\frac{-x}{v\tau_H}\right) - v\tau_{OH} \exp\left(\frac{-x}{v\tau_{OH}}\right) \right]; \quad (6)$$

$$U = -\frac{eS}{\epsilon\epsilon_0} \left[(v\tau_H)^2 \left(1 - \exp\left(\frac{-x}{v\tau_H}\right) \right) - (v\tau_{OH})^2 \left(1 - \exp\left(\frac{-x}{v\tau_{OH}}\right) \right) \right]. \quad (7)$$

На рис. 3 изображены рассчитанные по формулам (4)–(7) концентрации p , n , $(p - n)$, электрическое поле E и потенциал U во льду в зависимости от расстояния x до фронта кристаллизации.

Из рис. 3, а следует, что на малом расстоянии от фронта кристаллизации ($x < 10^{-6}$ м) ловушки

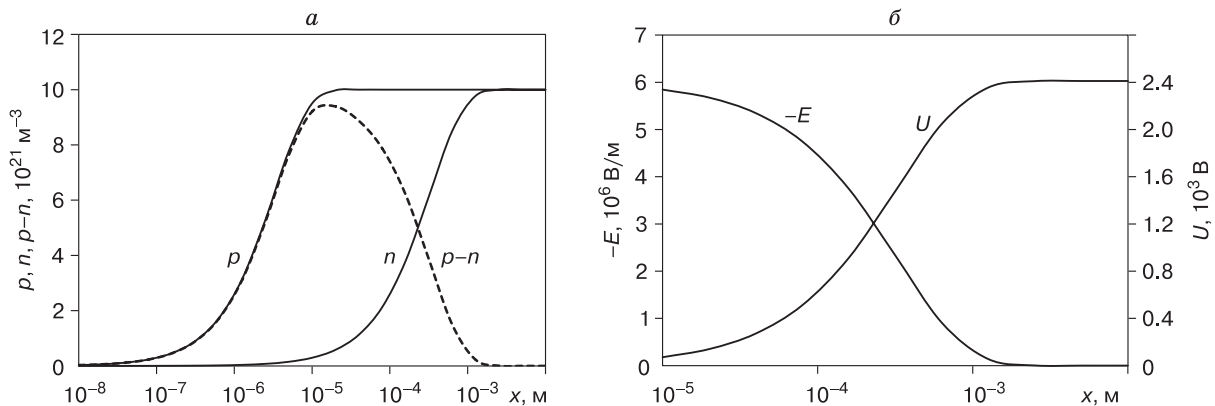


Рис. 3. Пространственное распределение концентраций p , n , $(p - n)$ (а), поля E и потенциала U во льду (б) при скорости кристаллизации $v = 10^{-5}$ м/с.

свободны от носителей заряда и электронейтральны. При расстояниях $10^{-6} \text{ м} < x < 10^{-3} \text{ м}$ ловушки заполнены протонами, т. е. положительно заряжены. При расстоянии $x > 10^{-3} \text{ м}$ ловушки заполнены протонами и гидроксид-ионами и являются электронейтральными. Из рис. 3, б следует, что напряженность поля изменяется от максимального по модулю значения до нуля в слое льда толщиной 10^{-3} м , а потенциал в этом слое увеличивается от нуля до максимального значения около 10^3 В . Графики на рис. 3 можно было бы изобразить не в зависимости от расстояния x до фронта кристаллизации, а в зависимости от времени $t = x/v$, прошедшего с начала кристаллизации. Тогда можно было бы увидеть, что потенциал замерзания достигает максимального значения через 10^2 с после начала кристаллизации. Таким образом, рассчитанная толщина заряженного слоя льда 10^{-3} м , время достижения потенциалом максимального значения 10^2 с и большая величина потенциала 10^3 В удовлетворительно согласуются с экспериментами, описанными выше.

Далее рассмотренную “междоузельную” модель потенциала замерзания дополним новыми элементами, которые позволят применить эту модель не только для чистой воды, но и для водных растворов.

Для этого воспользуемся, например, опытными данными по раствору соли KCl с концентрацией $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ [Osterkamp, Weber, 1970], при замораживании которого лед заряжался отрицательно по отношению к раствору (по другим природным (поровым) растворам достаточно подробную информацию авторам найти не удалось). Коэффициенты распределения анионов и катионов

между льдом и раствором KCl имели значения

$$K_{\text{Cl}^-} \approx K_{\text{K}^+} = 4 \cdot 10^{-3}, \quad (K_{\text{Cl}^-} - K_{\text{K}^+}) = 2 \cdot 10^{-5}.$$

Так как коэффициент распределения анионов превышает таковой катионов, то по крайней мере в первое время после начала кристаллизации концентрация анионов хлора во льду будет превышать концентрацию ионов калия. Анионы хлора во льду могут служить акцепторами для протонов (с образованием молекул HCl), а ионы калия могут выполнять роль акцепторов для гидроксид-ионов (с образованием молекул KOH). Отметим, что времена заполнения акцепторов протонами и гидроксид-ионами на один-два порядка меньше времен заполнения междоузлий, так как акцепторы электрически заряжены и имеют на один-два порядка большие сечения захвата. Другими словами, равновесие заселенностей акцепторов устанавливается намного раньше начала заселения междоузлий. Вследствие акцепции ионное произведение для свободных протонов и гидроксид-ионов ($N_{\text{H}^+} \cdot N_{\text{OH}^-} = \text{const}$) может заметно сместиться в пользу гидроксид-ионов. Из-за изменения концентраций N_{H^+} и N_{OH^-} изменятся времена τ_{H^+} и τ_{OH^-} заполнения междоузлий протонами и гидроксид-ионами. При достижении неравенства $\tau_{\text{H}^+} > \tau_{\text{OH}^-}$ междоузлия будут заряжаться отрицательно, и лед будет иметь отрицательный заряд относительно раствора (рис. 4).

На рис. 5 изображена энергетическая диаграмма протонов и гидроксид-ионов во льду, дополненная уровнем энергии протона, захваченного анионом хлора (Cl^-), и уровнем энергии гидроксид-иона, захваченного ионом калия (K^+).

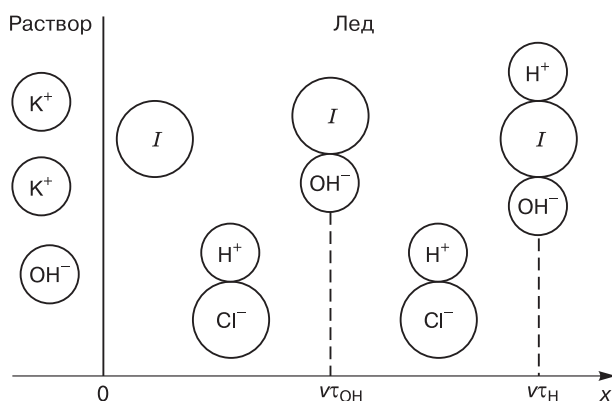


Рис. 4. Схема заполнения междоузлий I протонами H^+ и гидроксид-ионами OH^- в слое льда толщиной $v\tau_{\text{H}}$ у фронта кристаллизации в присутствии ионов хлора.

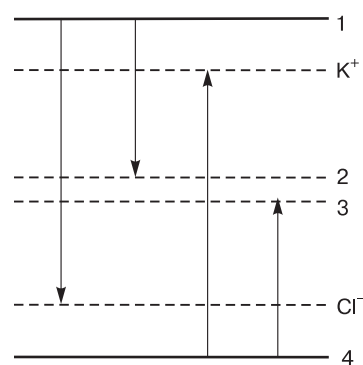


Рис. 5. Энергетическая диаграмма протонов и гидроксид-ионов во льду.

K^+ – уровень энергии гидроксид-иона, захваченного калием, Cl^- – уровень энергии протона, захваченного хлором. Стрелками, направленными вниз, обозначены процессы захвата протонов анионами хлора и междоузлиями; стрелками, направленными вверх, обозначены процессы захвата гидроксид-ионов катионами калия и междоузлиями. Обозначения 1–4 см. на рис. 1.

Эnergии связи молекул H₂O, HCl, KOH

Молекула	Эnergия связи изолированной молекулы*, кДж/моль	Расстояние между уровнями	Эnergия связи молекулы во льду, эВ
H–OH	495	1 и 4**	0.98
H–Cl	431	1 и (Cl [–])	0.85
K–OH	425.8	(K ⁺) и 4	0.84

* [Химическая энциклопедия, 1988–1998].

** [Эйзенберг, Кауцман, 1975].

В таблице приведены значения энергии изолированных молекул H₂O, HCl, KOH и таких же молекул во льду, поясняющие схему расположения уровней на энергетической диаграмме.

Концентрации свободных протонов N_H и гидроксид-ионов N_{OH} во льду можно определить с помощью уровня энергии Ферми (по аналогии с определением концентраций электронов и дырок в полупроводниках [Smith, 1978]). Положение уровня энергии Ферми определим из условия равенства суммарной концентрации свободных и захваченных акцепторами протонов и суммарной концентрации свободных и захваченных акцепторами гидроксид-ионов

$$N_H + N_{HCl} = N_{OH} + N_{KOH} \quad (8)$$

или перепишем (8) в развернутом виде [Smith, 1978]

$$N_C \exp\left(-\frac{E_1 - F}{kT}\right) + N_{Cl} \left(1 + \exp\left(\frac{E_{Cl} - F}{kT}\right)\right)^{-1} = N_V \exp\left(-\frac{F - E_4}{kT}\right) + N_K \left(1 + \exp\left(\frac{F - E_K}{kT}\right)\right)^{-1}, \quad (9)$$

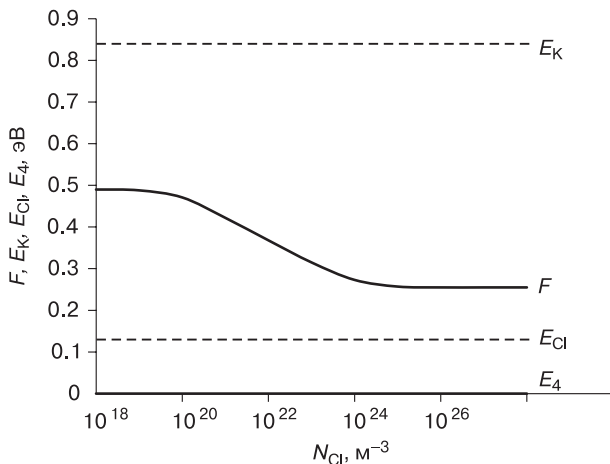


Рис. 6. Зависимость энергии Ферми F от концентрации ионов хлора во льду N_{Cl} .

где в единицах измерений системы СИ: N_{HCl} – концентрация протонов, захваченных акцепторами (Cl[–]); N_{KOH} – концентрация гидроксид-ионов, захваченных акцепторами (K⁺); N_{Cl} – концентрация анионов хлора во льду; N_K – концентрация ионов калия; $N_C \approx 3 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ – плотность состояний протонов на уровне 1; $N_V \approx 3 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ – плотность состояний гидроксид-ионов на уровне 4; E_1 – энергия уровня 1; E_{Cl} – энергия уровня (Cl[–]); E_K – энергия уровня (K⁺); E_4 – энергия уровня 4; F – энергия уровня Ферми; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Энергию Ферми F определяли из уравнения (9) численным методом. Относительную разность концентраций анионов и катионов во льду полагали равной $\frac{N_{Cl} - N_K}{N_{Cl}} \approx 10^{-2}$ в соответствии с

величиной относительного различия коэффициентов распределения анионов и катионов $\frac{K_{Cl^-} - K_{K^+}}{K_{Cl^-}} \approx 10^{-2}$ [Osterkamp, Weber, 1970]. На

рис. 6 приведена зависимость энергии уровня Ферми F от концентрации ионов хлора во льду N_{Cl} . При низкой концентрации ионов уровень энергии Ферми располагается посередине между уровнями 1 и 4. При этом концентрации свободных протонов и гидроксид-ионов равны между

собой $N_H = N_{OH} = N_C \exp\left(-\frac{E_1 - E_4}{2kT}\right)$. При больших

концентрациях уровень Ферми смещается к уровню энергии E_{Cl} . При этом концентрация гидроксид-ионов $N_{OH} = N_V \exp\left(-\frac{F - E_4}{kT}\right)$ намного

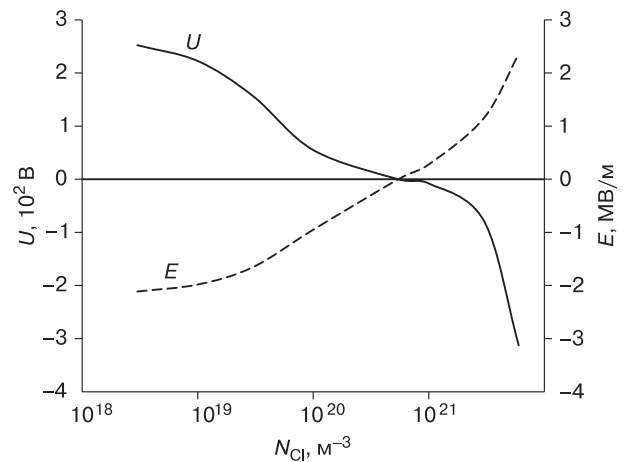


Рис. 7. Максимальная напряженность электрического поля E и максимальный потенциал замерзания U в зависимости от концентрации ионов хлора во льду N_{Cl} .

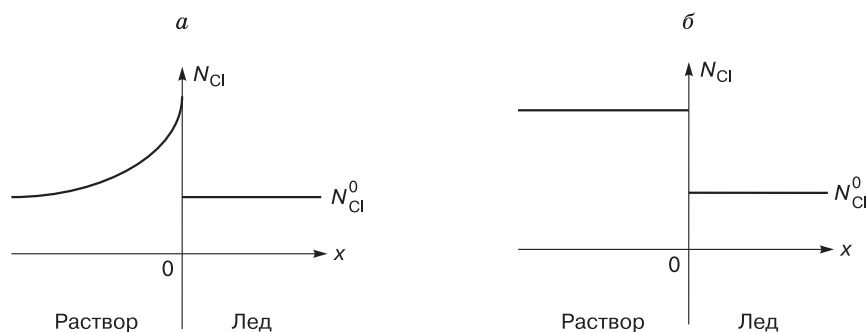


Рис. 8. Распределение концентрации ионов хлора во льду и в растворе при кристаллизации (фронт кристаллизации движется справа налево) и при отсутствии концентрационного переохлаждения.

a – в отсутствие перемешивания раствора; *б* – при перемешивании раствора.

превышает концентрацию протонов $N_H = N_C \exp\left(-\frac{E_1 - F}{kT}\right)$.

Определим, при какой концентрации ионов хлора становятся одинаковыми времена заселения междоузлий протонами и гидроксид-ионами и происходит смена знака потенциала замерзания. На рис. 7 приведены рассчитанные по формулам (6) и (7) максимальная напряженность электрического поля (E) и максимальный потенциал замерзания (U) в зависимости от концентрации ионов хлора во льду (N_{Cl}).

На рис. 7 видно, что потенциал замерзания и напряженность электрического поля во льду меняют знаки при концентрации ионов хлора $N_{Cl}^0 = 5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$. При такой концентрации времена заселения междоузлий протонами и гидроксид-ионами совпадают ($\tau_H \approx \tau_{OH}$). Оценим, чему при этом равна концентрация анионов и катионов в растворе. Она может равняться минимально возможному значению, равному концентрации ионов хлора во льду $N_{Cl}^0 = 5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$. Для этого необходимо, чтобы раствор перед фронтом кристаллизации не перемешивался, концентрационное переохлаждение в растворе отсутствовало, распределение примесей перед фронтом кристаллизации было стационарным и определялось диффузией (рис. 8, *a*). Максимально возможное значение кон-

центрации раствора $\frac{N_{Cl}^0}{K_{Cl}} = 10^{23} \text{ м}^{-3}$ достигается

при перемешивании раствора. Распределение концентрации в этом случае иллюстрирует рис. 8, *б*. Диапазон концентраций раствора $5 \cdot 10^{20} - 10^{23} \text{ м}^{-3}$, в котором потенциал замерзания может менять знак, в молярных единицах равен $10^{-6} - 10^{-4} \text{ моль/л}$. В работе [Osterkamp, Weber, 1970] концентрация раствора в опытах составляла $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, т. е. была выше верхней границы указанного диапазона. Поэтому при концентрации

раствора $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ при любых физических условиях на фронте кристаллизации потенциал льда должен был гарантированно иметь отрицательный знак по отношению к раствору. В описываемом опыте потенциал льда действительно имел отрицательный знак. Таким образом, применение “междоузельной” модели расширено от чистой воды до растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложено усовершенствование новой “междоузельной” модели потенциала замерзания (потенциала Воркмана–Рейнольдса) с целью расширения возможности ее применения от чистой воды до растворов с концентрацией 10^{-4} моль/л и выше. В исходной “междоузельной” модели ловушки заряда во льду (междоузлия) быстрее заполнялись высокоподвижными протонами, чем гидроксид-ионами, и лед заряжался положительно относительно воды. Усовершенствование “междоузельной” модели заключалось в дополнении ее уровнями акцепторов (их роль выполняют примесные анионы и катионы) для протонов и гидроксид-ионов. Вследствие акцепции равновесие концентраций протонов и гидроксид-ионов может значительно смещаться в пользу первых или вторых. При кристаллизации, например, раствора KCl с концентрацией $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ равновесие смещается в пользу гидроксид-ионов. В результате этого время заполнения междоузлий гидроксид-ионами становится меньше времени заполнения протонами, и лед заряжается отрицательно относительно раствора. Оценен диапазон концентраций раствора KCl, в котором может происходить смена знака заряда льда при том или ином режиме замораживания. Этот диапазон концентраций равен $10^{-6} - 10^{-4} \text{ моль/л}$. Таким образом, применение “междоузельной” модели было расширено от чистой воды до растворов. Для расчета потенциала замерзания растворов, содер-

жащих ионы различных солей, необходимо учесть вклад всех типов ионов в уравнение электронейтральности. Наибольшее влияние окажут ионы соли с наиболее высокой концентрацией. Результат будет зависеть от коэффициента распределения ионов между льдом и раствором, от концентрации ионов, от энергии связи ионов солей с протонами и гидроксид-ионами.

Рассмотренная авторами “междоузельная” модель явления Воркмана–Рейнольдса может инициировать дальнейшие экспериментальные исследования электрических процессов при замерзании воды и растворов. Может также послужить дальнейшему развитию прикладных исследований, например, лучшему пониманию механизмов ускорения химических реакций на фронте кристаллизации растворов. Последнее является важным с точки зрения совершенствования технологий неразрушающего хранения в замороженном состоянии продуктов питания, биологических объектов и лекарственных препаратов. В предложенной модели свободные протоны, гидроксид-ионы, ионы солей накапливаются перед фронтом кристаллизации из-за низких значений коэффициентов распределения данных частиц и могут ускорять те реакции в жидкой фазе, в которых они участвуют в качестве реагентов.

Модель также может быть полезной для понимания механизма и совершенствования технологии снижения коррозии металлических сооружений, находящихся в контакте со льдом. Механизм воздействия на коррозию тоже связан с повышением концентрации протонов/гидроксид-ионов перед фронтом кристаллизации. Протон, как известно, контролирует полуреакцию восста-

новления кислорода $\frac{1}{4}\text{O}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ в коррозионном процессе. При увеличении концентрации протонов увеличивается скорость коррозии.

Предложенная модель также может способствовать углублению понимания механизмов и управлению популярными в геофизиологии явлениями ускорения миграции воды в промерзающих грунтах и морозного пучения. Физической причиной данных процессов может являться осмос, вызываемый градиентом концентрации собственных и примесных носителей заряда, накапливающихся перед фронтом кристаллизации. Концентрация увеличивается при приближении к фронту кристаллизации, поэтому вода осмотически мигрирует сквозь грунт в направлении фронта. Потенциал замерзания не участвует напрямую в миграции влаги, но он отражает интенсивность накопления заряда в растворе у фронта кристаллизации.

Работа выполнена по госзаданию № 121041600047-2.

Литература

- Великоцкий М.А.** Коррозионная активность грунтов в различных природных зонах // Вестн. МГУ. Сер. 5. География, 2010, № 1, с. 21–27.
- Казаков В.П.** Низкотемпературная хемилюминесценция / В.П. Казаков, С.В. Лотник. М., Наука, 1987, 176 с.
- Качурин Л.Г.** Электрокинетические явления, возникающие при кристаллизации жидкостей // Электрохимия, 1970, т. 6, № 9, с. 1294–1299.
- Качурин Л.Г., Бекряев В.И., Псаломщиков В.Ф.** Экспериментальное исследование электрокинетического явления, возникающего при кристаллизации водных растворов // Докл. АН СССР, 1967, т. 174, № 5, с. 1122–1130.
- Коркина Р.И.** Электрические потенциалы в замерзающих растворах и их влияние на миграцию // Процессы тепло- и массообмена в мерзлых горных породах. М., Изд. АН СССР, 1965, с. 35–39.
- Мельникова А.М.** Разделение зарядов при кристаллизации // Кристаллография, 1969, т. 14, № 3, с. 548–563.
- Московиц М.** Криохимия / М. Московиц, Г. Озин. М., Мир, 1979, 594 с.
- Новикова Э.В.** К методике изучения влияния электрического поля на криогенную миграцию в тонкодисперсных грунтах // Методы изучения сезоннопромерзающих и мерзлых грунтов. М., Стройиздат, 1985, с. 9–13.
- Розенталь О.М.** Многослойное структурное упорядочение в гетерогенных процессах льдообразования / О.М. Розенталь, Ф.Е. Четин. Свердловск, Гос. пед. ин-т, 1974, 134 с.
- Сергеев Г.Б.** Криохимия / Г.Б. Сергеев, В.А. Батюк. М., Химия, 1978, 296 с.
- Химическая энциклопедия** в 5 томах / Под ред. И.Л. Кнунянц, Н.С. Зефирова. М., Сов. энцикл., Бол. рос. энцикл., 1988–1998, 3355 с.
- Чернов А.А., Мельникова А.М.** Теория электрических явлений, сопровождающих кристаллизацию. 1. Электрическое поле в кристаллизующемся водном растворе электролита // Кристаллография, 1971а, т. 16, с. 477–487.
- Чернов А.А., Мельникова А.М.** Теория электрических явлений, сопровождающих кристаллизацию. 2. Разность потенциалов между фазами при кристаллизации льда и нафталина // Кристаллография, 1971б, т. 16, с. 488–491.
- Шавлов А.В.** Электрический потенциал кристаллизации воды и растворов. Роль протонов и ориентационных дефектов // Журн. физ. химии, 2005, т. 79, № 8, с. 1626–1630.
- Шавлов А.В., Писарев А.Д., Рябцева А.А.** Динамика электропроводности пленок металлов во льду при его структурном превращении. Рекомбинационно-фононный механизм ускорения коррозии // Криосфера Земли, 2006, т. X, № 3, с. 42–48.
- Шавлов А.В., Яковенко А.А., Яковенко Е.С.** Экспериментальные исследования и новая модель потенциала замерзания воды Воркмана–Рейнольдса // Криосфера Земли, 2022, т. XXVI, № 5, с. 3–13.
- Эйзенберг Д.** Структура и свойства воды / Д. Эйзенберг, В. Кауцман. Л., Гидрометеиздат, 1975, 280 с.
- Яркин И.Г.** Поляризация грунтов при промерзании и ее взаимосвязь с миграцией воды и морозным пучением // Тр. НИИ оснований и подземных сооружений. Вып. 75. Основания, фундаменты и подземные сооружения. М., Стройиздат, 1982, с. 53–59.
- Gross G.W.** The Workman–Reynolds effect and ionic transfer processes at the ice-solution interface // J. Geophys. Res., 1965, vol. 70, No. 10, p. 2291–2300.

- Hanley T.O.D.** Electrical freezing potentials and corrosion rates in clay sludge // *Can. Geotech. J.*, 1985, vol. 22, p. 599–604.
- Haymet A.D.J., Wilson P.W.** The Workman–Reynolds “Freezing Potential”: A new look at the inherent physical process // *J. Mol. Liquids*, 2017, vol. 228, p. 243–246.
- Hondon T., Azuma K., Higashi A.** Self-interstitials in ice // *J. Phys. (Paris)*, 1987, vol. 48 (3), p. 183–187.
- Koning M., Antonelli A.** Modeling equilibrium concentrations of Bjerrum and molecular point defects and their complexes in ice Ih // *J. Chem. Phys.*, 2008, vol. 128, p. 164502.
- LeFebvre V.** The freezing potential effect // *J. Colloid Interface Sci.*, 1967, vol. 25, No. 2, p. 263–269.
- Lodge J.P., Baker M.L., Pierrard J.M.** Observations on ion separation in dilute solutions by freezing // *J. Chem. Phys.*, 1956, vol. 24 (4), p. 716–719.
- Osterkamp T.E., Weber A.H.** Electrical phenomena accompanying the phase change of dilute KCl solution into single crystals of ice // *J. Glacial.*, 1970, vol. 9 (56), p. 269–277.
- Orville R.** Glossary of meteorology. – <http://www.met.tamu.edu/personnel/faculty/orville/Glossary.htm> (13 Mar. 2001) (дата обращения: 10.08.2022).
- Pruppacher H.R., Steinberger E.H., Wang T.L.** On the electrical effects that accompany the spontaneous growth of ice in supercooled aqueous solutions // *J. Geophys. Res.*, 1968, vol. 73, p. 571–584.
- Smith R.A.** Semiconductors. 2nd ed. Cambridge, UK, Cambridge Univ. Press, 1978, 540 p.
- Truffer M.** Ice physics. Fairbanks, USA, Univ. Alaska, 2013, 120 p.
- Wilson P.W., Haymet A.D.J.** Comment on “Workman–Reynolds Freezing Potential Measurements between Ice and Dilute Salt Solutions for Single Ice Crystal Faces” // *J. Phys. Chem. B*, 2008a, vol. 112 (37), p. 15260–15261.
- Wilson P.W., Haymet A.D.J.** New measurements of the Workman–Reynolds freezing potential between ice and dilute salt solutions for single ice crystal faces // *J. Phys. Chem. B*, 2008b, vol. 112 (37), p. 11750–11755.
- Wilson P.W., Haymet A.D.J.** The effect of ice growth rate on the measured Workman–Reynolds freezing potential between ice and dilute NaCl solutions // *J. Phys. Chem. B*, 2010, vol. 114 (39), p. 12585–12588.
- Workman E.J., Reynolds S.E.** Electrical phenomena occurring during freezing of dilute aqueous solutions, and their possible relationship to thunderstorm activity // *Phys. Rev.*, 1950, vol. 78, p. 254–259.
- Transfer in Frozen Rocks]. Moscow, Izd. AN SSSR, 1965, p. 35–39 (in Russian).
- Mel’nikova A.M. Separation of charges during crystallization. *Kristallografiya* [Crystallography], 1969, vol. 14, No. 3, p. 548–563.
- Moskovits M., Ozin G. *Kriokhimiya* [Cryochemistry]. Moscow, Mir, 1979, 594 p. (in Russian).
- Novikova E.V. On the method of studying the effect of an electric field on cryogenic migration in finely dispersed soils. In: *Metody izucheniya sezonnoy promerzayushchikh i merzlykh gruntov* [Methods for studying seasonally freezing and frozen soils]. Moscow, Stroyizdat, 1985, p. 9–13 (in Russian).
- Rozental’ O.M., Chetin F.Ye. *Mnogosloynnoye strukturnoye uporyadocheniye v geterogennykh protsessakh l’doobrazovaniya* [Multilayer structural ordering in heterogeneous processes of ice formation]. Sverdlovsk, State Pedagogical Institute, 1974, 134 p. (in Russian).
- Sergeev G.B., Batyuk V.A. *Kriokhimiya* [Cryochemistry]. Moscow, Chemistry, 1978, 296 p. (in Russian).
- Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical encyclopedia in 5 vol.]. I.L. Knunyats, N.S. Marshmallows (eds.). Moscow, Soviet Encyclopedia, Great Russian Encyclopedia, 1988–1998, 3355 p. (in Russian).
- Chernov A.A., Melnikova A.M. Theory of electrical phenomena accompanying crystallization. I. Potential difference between phases during crystallization of ice and naphthalene. *Kristallografiya* [Crystallography], 1971a, vol. 16, p. 477–487.
- Chernov A.A., Melnikova A.M. Theory of electrical phenomena accompanying crystallization. II. Potential difference between phases during crystallization of ice and naphthalene. *Kristallografiya* [Crystallography], 1971b, vol. 16, p. 488–491.
- Shavlov A.V. Electric potential of crystallization of water and solutions. The role of protons and orientation defects. *Zhurnal fizicheskoy khimii* [J. Phys. Chemistry], 2005, vol. 79, No. 8, p. 1626–1630.
- Shavlov A.V., Pisarev A.D., Ryabtseva A.A. Electroconductivity dynamics of metal films in ice under its structural transformation. The mechanism of corrosion acceleration. *Kriosfera Zemli* [Earth’s Cryosphere], 2006, vol. X, No. 3, p. 42–48.
- Shavlov A.V., Yakovenko A.A., Yakovenko E.S. Experimental studies and a new model of the Workman–Reynolds freezing potential. *Earth’s Cryosphere*, 2022, vol. XXVI, No. 5, p. 3–11.
- Eisenberg D., Kauzmann W. The structure and properties of water. New York, Oxford Univ. Press, 1969, 280 p.
- Yarkin I.G. Soil polarization during freezing and its relationship with water migration and frost heaving. In: *Trudy NII Osnovaniy i Podzemnykh Sooruzheniy* [Proceedings of the Research Institute of Foundations and Underground Structures. Iss. 75. Foundations and underground structures]. Moscow, Stroyizdat, 1982, p. 53–59 (in Russian).
- Gross G.W. The Workman–Reynolds effect and ionic transfer processes at the ice-solution interface. *J. Geophys. Res.*, 1965, vol. 70, No. 10, p. 2291–2300.
- Hanley T.O.D. Electrical freezing potentials and corrosion rates in clay sludge. *Can. Geotech. J.*, 1985, vol. 22, p. 599–604.
- Haymet A.D.J., Wilson P.W. The Workman–Reynolds “Freezing Potential”: A newlook at the inherent physical process. *J. Mol. Liquids*, 2017, vol. 228, p. 243–246.
- Hondon T., Azuma K., Higashi A. Self-interstitials in ice. *J. Phys. (Paris)*, 1987, vol. 48 (3), p. 183–187.
- Koning M., Antonelli A. Modeling equilibrium concentrations of Bjerrum and molecular point defects and their complexes in ice Ih. *J. Chem. Phys.*, 2008, vol. 128, p. 164502.

References

Velikotskiy M.A. Corrosion activity of soils in various natural zones. *Vestnik Moskovskogo Universiteta* [Vestn. Moscow State University. Ser. 5. Geography], 2010, No. 1, p. 21–27.

Kazakov V.P., Lotnik S.V. *Nizkotemperaturnaya khemilyuminestsentsiya* [Low-temperature chemiluminescence]. Moscow, Nauka, 1987, 176 p. (in Russian).

Kachurin L.G. Electrokinetic phenomena arising during the crystallization of liquids. *Elektrokimiya* [Electrochemistry], 1970, vol. 6, No. 9, p. 1294–1299.

Kachurin L.G., Bekryayev V.I., Psalomshchikov V.F. Experimental study of the electrokinetic phenomenon arising during the crystallization of aqueous solutions. *Doklady AN SSSR*, 1967, vol. 174, No. 5, p. 1122–1130.

Korkina R.I. Electric potentials in freezing solutions and their influence on migration. In: *Protsessy teplo- i massoobmena v merzlykh gornykh porodakh* [Processes of Heat and Mass

- LeFebvre V. The freezing potential effect. J. Colloid. Interface Sci., 1967, vol. 25 (2), p. 263–269.
- Lodge J.P., Baker M.L., Pierrard J.M. Observations on ion separation in dilute solutions by freezing. J. Chem. Phys., 1956, vol. 24 (4), p. 716–719.
- Osterkamp T.E., Weber A.H. Electrical phenomena accompanying the phase change of dilute KCl solution into single crystals of ice. J. Glacial., 1970, vol. 9 (56), p. 269–277.
- Orville R. Glossary of meteorology. – <http://www.met.tamu.edu/personnel/faculty/orville/Glossary.htm> (13 Mar. 2001) (last visited: 10.08.2022).
- Pruppacher H.R., Steinberger E.H., Wang T.L. On the electrical effects that accompany the spontaneous growth of ice in supercooled aqueous solutions. J. Geophys. Res., 1968, vol. 73, p. 571–584.
- Smith R.A. Semiconductors. 2nd ed. Cambridge, UK, Cambridge Univ. Press, 1978, 540 p.
- Truffer M. Ice physics. Fairbanks, USA, Univ. Alaska, 2013, 120 p.
- Wilson P.W., Haymet A.D.J. Comment on “Workman–Reynolds freezing potential measurements between ice and dilute salt solutions for single ice crystal faces”. J. Phys. Chem. B, 2008a, vol. 112 (37), p. 15260–15261.
- Wilson P.W., Haymet A.D.F. New measurements of the Workman–Reynolds freezing potential between ice and dilute salt solutions for single ice crystal faces. J. Phys. Chem. B, 2008b, vol. 112 (37), p. 11750–11755.
- Wilson P.W., Haymet A.D.F. The effect of ice growth rate on the measured Workman–Reynolds freezing potential between ice and dilute NaCl solutions. J. Phys. Chem. B, 2010, vol. 114 (39), p. 12585–12588.
- Workman E.J., Reynolds S.E. Electrical phenomena occurring during freezing of dilute aqueous solutions, and their possible relationship to thunderstorm activity. Phys. Rev., 1950, vol. 78, p. 254–259.

*Поступила в редакцию 21 апреля 2023 г.,
после доработки – 5 марта 2024 г.,
принята к публикации 2 апреля 2024 г.*