

Б.З.Горбунов, Л.С.Лазарева, Н.А.Осипов,
В.И.Петухов

Новосибирский государственный университет

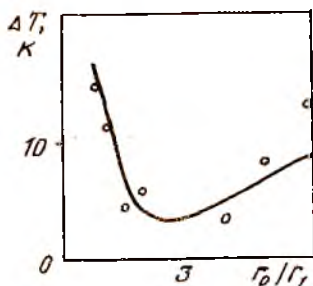
МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГИСТЕРЕЗИСА
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТОНКОМ АДсорБИРОВАННОМ СЛОЕ ВОДЫ

Рассмотрена математическая модель для расчета характеристик фазовых переходов в тонких слоях воды, адсорбированной в пористых матрицах. По модели проведено исследование температурного гистерезиса фазового состава для разных заполнений пор. Предложена и введена в модель зависимость свободной поверхностной энергии от величины адсорбированного слоя. Исследовано поведение температурного гистерезиса по новой модели для разных заполнений. С помощью модели на примере подложки хлорида серебра описаны экспериментальные зависимости фазового состава адсорбированной воды от температуры. Модель реализована на базе терминальной системы "TEBUS".

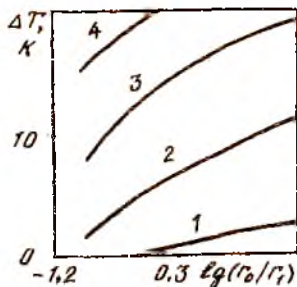
В [1] предложена математическая модель для описания фазовых переходов в тонких слоях воды, адсорбированной в пористых матрицах, и также показана возможность применения модели для расчета фазовых переходов адсорбированной воды на порошке хлорида серебра. В данной работе исследовано влияние заполнения порошка водой на фазовые превращения в адсорбированных слоях.

Экспериментальные зависимости фазового состава адсорбированного слоя воды от температуры обнаруживают гистерезис [1]. Ширина петли гистерезиса ΔT является важной характеристикой фазового перехода. По методике [2] получена экспериментальная зависимость ΔT от заполнения ρ_0 для воды, адсорбированной на хлориде серебра. Она имеет вид немонотонной зависимости (рис. 1).

Автоматизация научных исследований. Куйбышев, 1990.



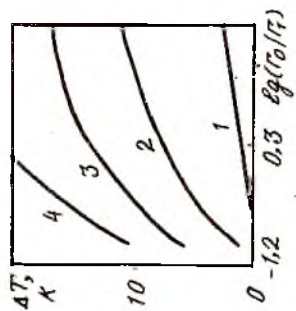
Р и с. 1. Экспериментальная (кружки) и рассчитанная по новой модели (сплошная линия) зависимости температурного гистерезиса фазового состава от величины γ_0/γ_1 на подложке хлорида серебра (нормировочная константа $\gamma_1 = 1,7 \cdot 10^{-9}$ моль/см²)



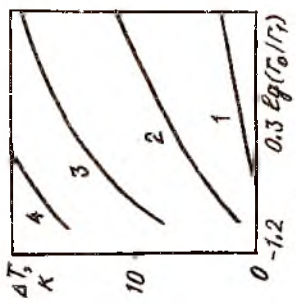
Р и с. 2. Рассчитанные по старой модели зависимости температурного гистерезиса фазового состава ΔT от величины γ_0/γ_1 при фиксированных значениях параметров: $\eta = 0,6$; $V_n = S_0 = 4,85 \cdot 10^8$; $\alpha = -3,857$; $\beta = -1,534$; $S_0 = 1,0 \cdot 10^{-10}$ см² и изменении параметра σ : 1 - $\sigma = 10$ эрг/см²; 2 - 20; 3 - 30; 4 - 40

По модели, предложенной в работе [1], были вычислены зависимости температурного гистерезиса от γ_0 . При этом варьировали параметры, входящие в модель, с тем, чтобы расчетные кривые приблизить к экспериментальной. Обнаружено, что увеличение γ_0 приводит к росту ΔT при разных значениях поверхностной свободной энергии (рис. 2). Изменение величины контактного угла не влияет на характер зависимостей - они остаются монотонными (рис. 3). Были вычислены зависимости ΔT от γ_0 при разных величинах параметра, ответственного за частоту присоединения молекул к кристаллическому зародышу. Все они оказались монотонными (рис. 4). Варьирование площади поры также не изменяло качественного вида кривых (рис. 5). Таким образом, рассмотренная в работе 1 модель при любых значениях параметров дает только монотонные зависимости ΔT от γ_0 , качественно отличающиеся от экспериментальной.

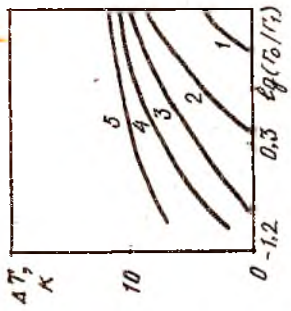
Анализ причин расхождения модели с экспериментом позволил предположить, что поверхностная свободная энергия кристалла σ не является величиной постоянной. Для нее предложена функция вида



Р и с. 3. То же, что и на рис. 2 при $\sigma = 20 \text{ эрг/см}^2$ и изменении параметра m :
 1 - $m = 0,9$; 2 - $m = 0,6$; 3 - $m = 0,3$; 4 - $m = 0$



Р и с. 4. То же, что и на рис. 2 при $\sigma = 20 \text{ эрг/см}^2$ и изменении параметров B_1 и B_2 :
 1 - $B_1 = 4,85 \cdot 10^8$; $B_2 = 4,85 \cdot 10^8$
 2 - $B_1 = 4,85 \cdot 10^8$; $B_2 = 5,54 \cdot 10^8$
 3 - $B_1 = 4,85 \cdot 10^8$; $B_2 = 4,85 \cdot 10^8$
 4 - $B_1 = 4,85 \cdot 10^8$; $B_2 = 5,54 \cdot 10^8$
 5 - $B_1 = 4,85 \cdot 10^8$; $B_2 = 1,48 \cdot 10^8$



Р и с. 5. То же, что и на рис. 2 при $\sigma = 20 \text{ эрг/см}^2$ и изменении параметра S_0 :
 1 - $S_0 = 10^{-13} \text{ см}^2$; 2 - 10^{-12}
 3 - 10^{-11} ; 4 - 10^{-10} ; 5 - 10^{-9}

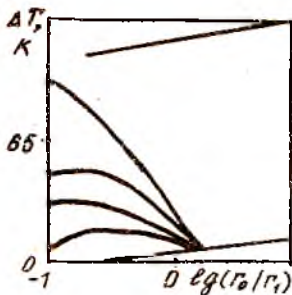
$$\sigma(r) = \sigma_1 + (\sigma_2 - \sigma_1) \left[\frac{1 + \exp\left(-\frac{c}{\Delta r} r_p\right)}{1 + \exp\left(-\frac{c}{\Delta r} (r_p - r)\right)} \right], \quad (1)$$

где $c = \Delta r \frac{3 + \sqrt{8}}{3 - \sqrt{8}}$.

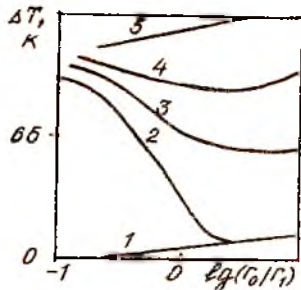
Такая форма кривой $\sigma(r)$ имеет следующее объяснение. В начале своего роста кристалл находится полностью внутри адсорбированного слоя (большие r), и поверхностная энергия на границе кристалла с неупорядоченной фазой имеет некоторое значение σ_1 . По мере увеличения объема наступает момент, когда кристалл выходит наружу из адсорбированного слоя и растет дальше. В этом случае значение σ будет расти и приближаться к некоторой величине σ_2 ($\sigma_1 < \sigma_2$), характерной для границы лед-газ.

Введение в модель зависимости $\sigma = \sigma(r)$ меняет поведение свободной энергии образования кристалла ΔF . Теперь вместо двух экстремумов функции ΔF , как это было в случае с фиксированным значением σ , может быть до четырех экстремумов [1]. Местоположение дополнительных экстремумов зависит от точки перегиба r_p функции $\sigma(r)$. В начале, когда кристалл находится полностью в адсорбированном слое, график функции ΔF совпадает с графиком ΔF для модели с фиксированной σ , когда $\sigma = \sigma_1$. С выходом кристалла наружу из адсорбированного слоя значение σ меняется и, начиная с какого-то момента, устанавливается равным σ_2 . С этого момента график функции ΔF совпадает с графиком функции ΔF для модели с фиксированной σ , когда $\sigma = \sigma_2$. Положение и ширина (плавность) перехода графика функции ΔF с одного значения $\sigma = \sigma_1$ на другое значение $\sigma = \sigma_2$ моделируется параметрами r_p и Δr в выражении (1). В качестве значений ΔF_{max} и ΔF_{min} , используемых для вычислений выражений фазового состава [1], в данном случае выбираются соответственно наибольшее и наименьшее значения из экстремумов функции ΔF .

Были проведены исследования зависимости температурного гистерезиса от величины адсорбированного слоя r_0 в новой модели. Величины σ_1 и σ_2 определяют асимптоты графика $(\Delta F, r_0)$. С уменьшением r_0 кривая $(\Delta F, r_0)$ переходит с кривой, соответствующей значению поверхностной энергии σ_1 на кривую, соответствующую значению σ_2 — это соответствует выходу кристалла наружу из адсорбированного слоя. Место и плавность перехода со значения σ_1



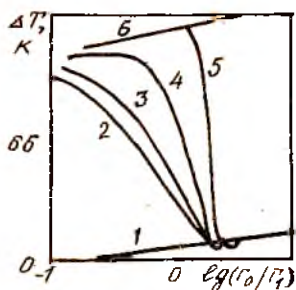
Р и с. 6. Рассчитанные по новой модели зависимости температурного гистерезиса фазового состава ΔT от величины $\lg(\Gamma_0/\Gamma_1)$ при фиксированных значениях параметров: $m = 0,6$, $B_1 = B_2 = 2,35 \cdot 10^{17}$, $a = -3,857$, $b = -1,534$, $S_0 = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2$, $\sigma_1 = 20 \text{ эрг/см}^2$, $\Gamma_0 = 1$, $\Delta T = 3$ и изменении параметра σ_2 : 1 - $\sigma_2 = 20 \text{ эрг/см}^2$, 2 - 40, 3 - 60, 4 - 80, 5 - 100, 6 - соответствует случаю $\sigma_1 = 100$, $\sigma_2 = 100$



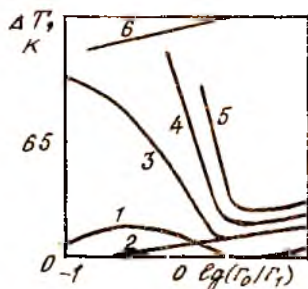
Р и с. 7. То же, что и на рис. 6 при $\sigma_2 = 100$, меняется параметр σ_1 : 2 - $\sigma_1 = 20$, 3 - 60, 4 - 90, 5 - 100, 1 - соответствует случаю $\sigma_1 = 20$, $\sigma_2 = 20$

на σ_2 определяются параметрами Γ_0 и ΔT в выражении (1). Увеличение значения параметра σ_2 в формуле для $\sigma(\Gamma)$ приводит к подъему левой ветви графика $(\Delta T, \Gamma_0)$, как показано на рис. 6. При уменьшении величины σ_1 происходит опускание правой ветви графика $(\Delta T, \Gamma_0)$, как показано на рис. 7. Рост значения параметра Γ_0 приводит к резкому переходу кривой $(\Delta T, \Gamma_0)$ с кривой, соответствующей значению $\sigma = \sigma_2$, на кривую, соответствующую $\sigma = \sigma_1$, как показано на рис. 8. Уменьшение величины контактного угла приводит к увеличению ΔT , существенно влияет на левую ветвь графика (рис. 9).

Были подобраны параметры новой модели с переменной межфазной энергией в расчете температурного гистерезиса фазового состава на примере подложки хлорида серебра (см. рис. 1): $m = 0,65$; $S_0 = 0,015 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2$, $B_1 = 2,35 \cdot 10^{17}$, $B_2 = 2,7$, $a = -3,857$, $b = -1,534$, $\sigma_2 = 60 \text{ эрг/см}^2$, $\sigma_1 = 20 \text{ эрг/см}^2$, $\Gamma_0 = 0,8$, $\Delta T = 4$.



Р и с. 8. То же, что и на рис. 6 при $\sigma_1 = 20$, $\sigma_2 = 100$, меняется параметр Γ_p : 2 - $\Gamma_p = 1$, 3 - 2, 4 - 5, 5 - 12, 1 - соответствует случаю $\sigma_1 = 20$, $\sigma_2 = 20$, Γ_0 - произвольное, 6 - $\sigma_1 = 100$, $\sigma_2 = 100$, Γ_p - произвольное



Р и с. 9. То же, что и на рис. 6 при $\sigma_1 = 20$, $\sigma_2 = 100$, меняется параметр m : 1 - $m = 0,9$, 3 - 0,6, 4 - 0,3, 5 - 0, 2 - соответствует случаю $\sigma_1 = 20$, $\sigma_2 = 20$, $m = 0,6$, 6 - $\sigma_1 = 100$, $\sigma_2 = 100$, $m = 0,6$

Таким образом, с введением в модель зависимости $\sigma = \sigma(r)$ стало возможным моделировать экспериментальные зависимости температурного гистерезиса фазового состава от величины заполнения Γ_0 .

Для исследования модели разработан пакет программ в системе "ТЕВУС" [3], состоящей из центральной ЭВМ типа СМ-4 и присоединенных к ней периферийных интеллектуальных терминалов (рабочих мест) на базе ЭВМ типа "Электроника-60". Использован вариант, когда центральная ЭВМ работает под управлением операционной системы *PSX*, а рабочее место - как обычный (неинтеллектуальный) терминал центральной ЭВМ. На рабочем месте осуществляется набор и редактирование программ, печать текстовых файлов и рисунка с цветного дисплея на принтер рабочего места [4]. На центральной ЭВМ осуществляется трансляция, сборка, счет, хранение программ и результатов счета.

Для исследования модели и анализа результатов в графической форме написана процедура на основе пакета [5]. Из всего многообразия процедур этого пакета использованы три: чистка экрана, рисование отдельной точки и отрезка, соединяющего две точки экрана. Процедура составлена таким образом, чтобы изображаемую поверхность можно было

поворачивать в ту или иную сторону в горизонтальной и вертикальной плоскостях. Это удобно при подборе нужного ракурса в трехмерном изображении. Перед рисованием процедура запрашивает необходимые параметры: размер рисунка, его местоположение на экране, цвета линии сетки, внутренняя и внешняя окраска поверхности и т.п. После прорисовки поверхности процедура возвращается в начало, в запросе параметров, давая возможность повторить рисунок в другом цвете, месте экрана и т.д. Внешними параметрами этой процедуры являются три массива: сетка разбиения осей X , Y и значения искомой функции в узлах этой сетки. Нарисованная поверхность представляет собой вытянутую в соответствии со значениями функции сетку.

Библиографический список

1. Горбунов Б.З., Осипов Н.А., Петухов В.И. Моделирование процессов фазовых переходов первого рода в пористых средах //ЭВМ в учебном процессе. Новосибирск, 1988. С. 143-151.
2. Горбунов Б.З., Лазарева Л.С., Гоголев А.З., Жужгов Э.Л. Фазовые переходы воды в адсорбированных слоях //Коллоидный журнал. 1989. Т.51. № 6. С. 1062-1068.
3. Жижин А.Е., Копылов А.И. Терминальная вузовская система ("ТЕВУС") //Автоматизированные системы управления, научных исследований и обучения. Новосибирск, 1982. С. 49-54.
4. Алсынбаев К.С., Осипов К.А., Хусаинов А.А. Вариант использования интеллектуального терминала в вузе //Анализ разнотипных данных. Сер. выч. системы. Вып. II7. Новосибирск, 1986. С. 123-127.
5. Гилев К.А., Луцевич Л.В. Пакет машинной графики "ТЕВУС" //Автоматизированные системы научных исследований, обучения и управления в вузах. Новосибирск, 1985. С. 110-116.