

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗЫ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ ЛЬДА  
ВО ВЛАГОСОДЕРЖАЩИХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕДАХ  
С ДИССОЦИИРУЮЩИМИ ПРИМЕСЯМИ**

С.Г. Копосов\*, Г.Д. Копосов\*, Л.Н. Шестаков\*

\*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

Исследования на льду имеют существенные преимущества в связи с низкой точкой плавления и низким уровнем тепловых флуктуаций, маскирующих наблюдение в веществах с высокой температурой плавления. Предметом исследования в настоящей статье являются мерзлые дискретные структуры с диссоциирующими примесями в воде. Одна из задач исследования – определение энергии образования флуктуаций. Для этого создана теория эксперимента, в основе которого лежит исследование температурных зависимостей удельной теплоемкости с последующим выделением добавки к теплоемкости  $\Delta C$  по причине предплавления. Энергия активации определялась из математической зависимости  $\ln(\Delta CT^2) = f(1/T)$ . Установлено, что энергия образования флуктуаций  $\Delta E$  уменьшается при приближении концентрации примеси к эвтектической точке. По результатам экспериментального определения температурной зависимости добавки к теплоемкости найдена теплота, расходуемая на предплавление, и концентрация флуктуаций перед плавлением. Число молекул во флуктуации  $g$  определяется из  $\Delta E = \lambda g$ , где  $\lambda$  – теплота плавления на одну молекулу. Численный анализ результатов (на примере NaOH) позволил установить долю молекул, участвующих во флуктуациях перед плавлением, которая оказалась близкой к ранее полученным результатам по разрыву водородных связей. Впервые обращено внимание на необходимость различения энергии активации в кооперативном процессе и энергии активации процесса разрыва связей определенными молекулами. Числовой расчет показал, что последняя величина близка к  $\lambda$ .

**Ключевые слова:** предплавление, ВДС, примесь, калориметрия, удельная теплоемкость, энергия предплавления.

*Теоретические сведения о предплавлении*

Фаза предплавления является проявлением размытости фазовых переходов [1], когда плавление начинается при температуре ниже точки плавления. Согласно А. Уббелюде [2], пред-

плавление может быть представлено в двух видах: гомофазное и гетерофазное.

Гомофазное предплавление связано с переходом молекул из твердого состояния в жидкое на границе жидкой и твердой фаз. Во влаго-

---

**Контактное лицо:** Копосов Сергей Геннадьевич, адрес: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17; e-mail: koposov@live.com

содержащих дисперсных средах (ВДС) гомофазное предплавление связано с расширением жидкого слоя пленки воды на переходном слое между поверхностью гранул и льдом, заполняющим межгранульное пространство. Этот переход связан, в частности, с понижением температуры замерзания связанной воды [3]. Энергия активации для гомофазного предплавления, с точки зрения флуктуационной модели плавления,  $\Delta E = (\varphi_{\text{т}} - \varphi_{\text{ж}})g - \beta g \Delta E$ , где  $\varphi_{\text{т}}$ ,  $\varphi_{\text{ж}}$  – термодинамический потенциал соответственно твердой и жидкой фазы;  $g$  – число молекул во флуктуации;  $\beta$  – поверхностная энергия в расчете на одну молекулу поверхностного слоя,  $\beta = \sigma \frac{\pi d^2}{4}$  ( $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения на границе «лед–вода»,  $d$  – диаметр молекулы воды),  $\beta = 0,029$  эВ [4].

Вероятность перехода [4]

$$W = \exp\left(\frac{\lambda g}{kT_o}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - \beta)g}{kT}\right).$$

Первая модель гетерофазного предплавления была предложена Я.И. Френкелем [5]. В соответствии с этой моделью в объеме твердой фазы возникают микрокапли жидкого состояния. Энергия активации гетерофазного предплавления может быть представлена как [5]

$$\Delta E = (\varphi_{\text{т}} - \varphi_{\text{ж}})g + \alpha g^{\frac{2}{3}},$$

при этом разность термодинамических потенциалов может быть оценена как [5]

$$\varphi_{\text{т}} - \varphi_{\text{ж}} \cong \lambda \left(1 - \frac{T}{T_o}\right),$$

где  $\lambda$  – теплота плавления в расчете на одну молекулу;  $T_o$  – температура плавления.

Заметим, что коэффициент  $\alpha$  характеризует форму и поверхностную энергию зародыша новой фазы.

М.Х. Шоршоров [6] сделал попытку уточнения для энергии активации гетерофазных флуктуаций. Он обосновал введение дополнительного члена, учитывающего флуктуации энергии в малых и открытых системах ( $\pm \gamma g^{\frac{1}{2}}$ ).

Установлено, что указанные формулы не позволяют получить условие экстремума для получения стабильных зародышей [7].

Несколько иной подход к проблеме гетерофазных флуктуаций предложен Ю.Л. Хайтом [8, 9]. Согласно Ю.Л. Хайту, ангармонизм колебаний кристаллической решетки в области предплавления ведет к возникновению коррелированных состояний, приводящих к распаду кристалла на кластеры с синхронным колебанием молекул. Ранее о последнем факте упоминалось в работе Г.Н. Зацепиной [10] на основе анализов спектров поглощения ИК-излучений для льда. Л.А. Битюцкая с соавторами [11], базируясь на кластерной модели Ю.Л. Хайта, получила формулу для оценки размеров кластеров:

$$d = aA, \quad A = \sqrt{\frac{T_o^2}{\delta T_{\text{мл}} Z T_{\text{мл}}}},$$

где  $a$  – параметр кристаллической решетки;  $T_o$  – температура начала плавления;  $\delta T_{\text{мл}}$  – интервал температур фазы предплавления;  $Z$  – теплоемкость на одну степень свободы;  $T_{\text{мл}}$  – температура начала предплавления.

С использованием данной формулы на основании экспериментальных фактов нами ранее было показано, что в ВДС флуктуации двумерны [12]. Это позволяет предполагать, что гетерофазные флуктуации возникают на границах хайтовских кластеров.

#### Теория эксперимента.

Для анализа экспериментальных результатов необходимо построение теории эксперимента. Это можно сделать на основе статистического подхода.

В системе с концентрацией  $n_0$  частиц в условиях статистического равновесия число частиц, перешедших в новую фазу [1],

$$n_2 = (n_0 - n_2) \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $\Delta E_1$  – энергия, требуемая на переход, в расчете на одну молекулу.

Из уравнения (1) следует, что концентрация частиц в новой фазе

$$n_2 = \frac{n_0 e^{-\frac{\Delta E_1}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E_1}{kT}}}$$

Учитывая, что  $\exp\left(-\frac{\Delta E_1}{kT}\right) \ll 1$ , имеем:  
 $n_2 = n_0 e^{-\frac{\Delta E_1}{kT}}$ .

Образование флуктуации – коллективный процесс. Энергия образования одной флуктуации  $\Delta E = g\Delta E_1$ . Поэтому концентрация флуктуаций

$$n_{\text{фл}} = (n_0)_{\text{фл}} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

С ростом  $T$  концентрация флуктуаций  $n_{\text{фл}}$  увеличивается, и это приводит к добавке теплоемкости

$$\Delta C = \Delta E \frac{dn_{\text{фл}}}{dT} = \frac{\Delta E^2}{kT^2} (n_0)_{\text{фл}} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2)$$

Экспериментальная проверка уравнения (2) предполагает нахождение

$$\Delta C T^2 = \frac{\Delta E^2}{k} (n_0)_{\text{фл}} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

Методика линеаризации функций предполагает экспериментальную проверку:

$$\ln(\Delta C T^2) = \ln\left(\frac{\Delta E^2}{k}\right) + \ln((n_0)_{\text{фл}}) - \frac{\Delta E}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

Экспериментальная проверка предполагает нахождение

$$\ln(\Delta C T^2) = \alpha + \beta \frac{1}{T},$$

где  $\beta = \frac{\Delta E}{k}$ . Последнее позволяет найти  $\Delta E = \beta k$ .

Экспериментально  $\Delta C$  находится как разность между значениями экспериментальными и экстраполированными из области низких температур:  $\Delta C = C_{\text{уд}} - C_{\text{экстрапол}}$

#### Методика эксперимента.

Основана на изучении температурной зависимости удельной теплоемкости ВДС в диапазоне температур 80–290 К. В измерениях использовалась ячейка, описанная в работе О.Ю. Ешевского и соавторов [13]. В основе конструкции – двухкамерная система. Между камерами помещен измеритель теплового по-

тока в виде 256 соединенных последовательно анизотропных висмутовых термоэлементов с вольт-ваттной чувствительностью около 8,2 мкВ/мВт. В процессе измерения использовался нулевой режим, который достигался регулятором тока нагрева внешней камеры. Внутренняя печь осуществляла нагрев внутренней камеры. Температура внутренней камеры измерялась медь-константановой термопарой. Основное уравнение в эксперименте:  $CdT = (IU + dP)dT$ , где  $I$ ,  $U$  – сила тока и напряжение на нагревательном элементе внутренней камеры;  $dP$  – поправка, определяемая по отклонению от нуля напряжения на батарее анизотропных термоэлементов. Теплоемкость вещества находилась по разнице теплоемкостей заполненной и пустой ячейки:  $C_x = C_{\text{зан}} - C_{\text{пуст}}$ . Измерения проводились при нагревании от 80 К в тепловой камере.

#### Результаты и обсуждение.

Проверка формулы (3) представлена на рис. 1. Результаты нахождения энергии активации флуктуообразования приведены в табл. 1, см. с. 110.

Первое, что следует отметить, это большое  $\Delta E$  по величине и близость значений к беспримесным ВДС. Эти особенности можно связать с атомными радиусами. Ион хлора, радиус которого (1,81 Å) больше радиуса межатомного пространства льда (1,11 Å), не может заместить ион кислорода в воде. Во льду ион  $\text{Cl}^-$  может расположиться в межслоевом пространстве льда при расстоянии между слоями 2,76 Å. Небольшое количество примеси мало влияет на кристаллическую структуру льда.

Увеличение содержания примеси снижает энергию активации  $\Delta E$ . Это естественно вследствие уменьшения размеров флуктуации. Отметим, что среднее расстояние между ионами примеси коррелирует с размерами флуктуаций  $g = \frac{\Delta E}{\lambda}$ , которые указаны в скобках в табл. 1. Кроме этого, заметим, что увеличение концентрации до эвтектического состояния, как известно, уменьшает точку фазового перехода.

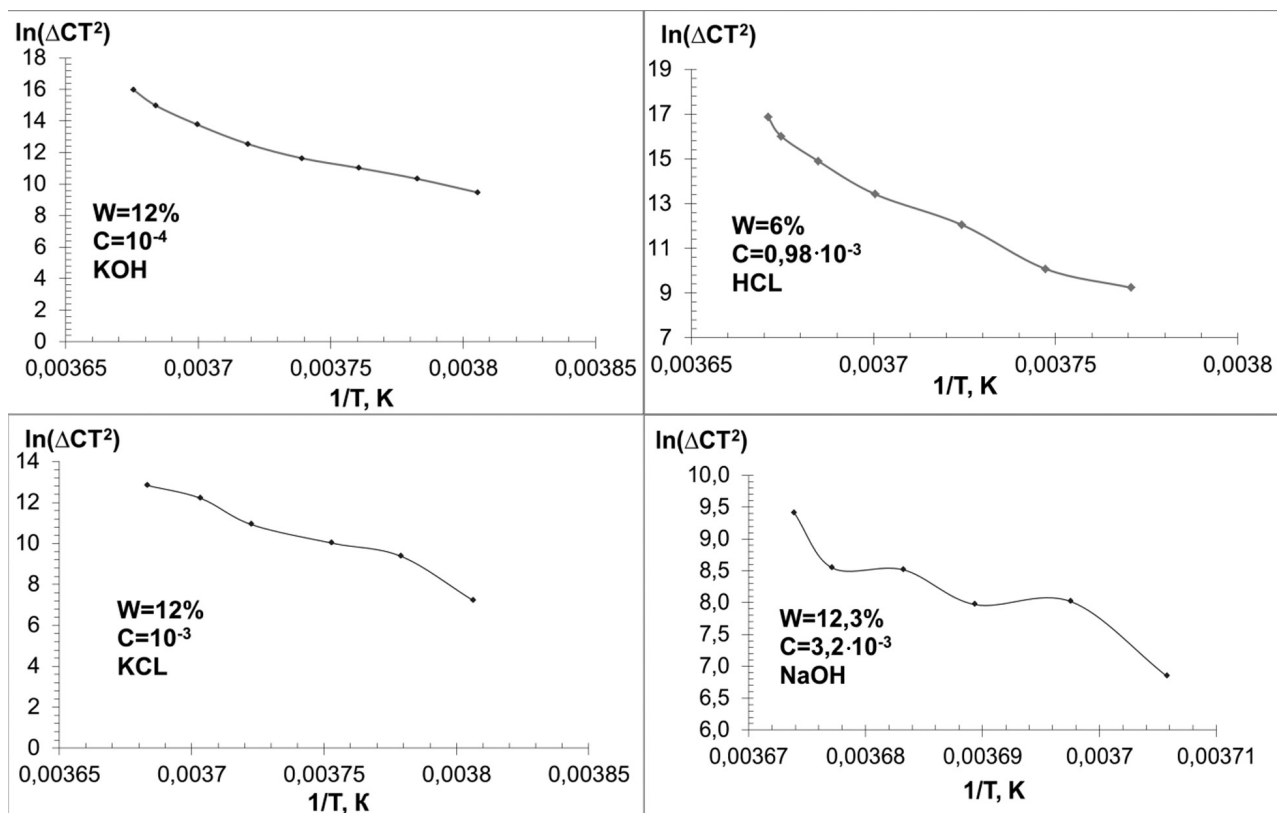


Рис. 1. Проверка линейности функции  $\ln(\Delta CT^2) = f\left(\frac{1}{T}\right)$

Таблица 1

**ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ФЛУКТУАЦИЙ В ВДС  
С ДИССОЦИИРУЮЩИМИ ПРИМЕСЯМИ ПРИ  $W = 6\%$   
И КОЛИЧЕСТВО МОЛЕКУЛ  $H_2O$  ВО ФЛУКТУАЦИИ**

ВДС	Концентрация примесей $C$ , моль				
	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$
КОН, эВ (количество молекул $H_2O$ )	6,54 (105)	3,98 (64)	4,39 (71)	5,45 (88)	2,2 (35)
НСІ, эВ	—	13,2	19,0	6,2	12,1
КСІ, эВ (количество молекул $H_2O$ )	4,98 (80)	3,98 (64)	2,45 (39)	1,35 (22)	1,69 (27)

Концентрация флуктуаций может быть найдена на основе использования формулы (2):

$$\Delta C = \frac{\Delta E^2}{kT^2} n_{\phi\lambda}, \quad n_{\phi\lambda} = \frac{\Delta C k T^2}{\Delta E^2},$$

но для уточнения необходимо перейти от удельной по массе теплоемкости к удельной теплоемкости по объему льда и, соответственно, к удельной теплоемкости по концентрации. Осуществляя этот переход, получаем

$$n_{\phi\lambda}^V = \frac{1+W}{W} \rho \frac{\Delta C_{y\partial} k T^2}{\Delta E^2}, \quad (4)$$

где  $W$  – влажность;  $\rho$  – плотность льда.

Отметим, что при расчете по формуле (4) необходимо комбинацию  $\Delta C_{y\partial} T^2$  взять для определенной температуры.

Другой подход к расчету концентраций флуктуации основан на использовании экспериментально определенных теплот предплавления:

$$Q_{\text{мл}} = \int_T^{T_0} \Delta C_{y\partial} dT$$

или

$$Q_{\text{мл}} = \int_T^{T_0} C_{y\partial} dT - \int_T^{T_0} C_{\text{экстремол}} dT. \quad (5)$$

По формуле (5) найдется  $Q_{\text{мл}}$  в расчете на 1 кг ВДС. Переходя к единице объема льда:

$$Q_{\text{мл}}^V = \frac{1+W}{W} \rho Q_{\text{мл}}.$$

Тогда концентрация флуктуаций перед плавлением

$$n_{\phi\lambda}^V = \frac{Q_{\text{мл}}^V}{\Delta E} = \frac{1+W}{W} \rho \frac{Q_{\text{мл}}}{\Delta E}. \quad (6)$$

Пример расчета по формуле (6) представлен для NaOH при  $W = 12\%$  в табл. 2.

Результат последней строки свидетельствует о том, что в начале плавления небольшая часть молекул участвует во флуктуациях. Ранее М.Л. Белая и В.Г. Левадный [14] утверждали, что только 15 % молекул разрывают водородную связь в кристалле льда к началу плавления.

Правильность предлагаемой теоретической модели эксперимента подтверждает и тот факт, что для полученных (см. табл. 2) значений

$$n_2 / n_0 = \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{kT}\right) \text{ величина } \Delta E_1 \text{ близка к } \lambda.$$

Несколько иной подход основывается на модели Хайта. Хайтовские кластеры имеют во льду объем  $V_{\text{яч}} = a^2 c A^3$  и количество молекул на ячейку около  $n_0 V_{\text{яч}}$ . На поверхности кластера располагается около  $(n_0 V_{\text{яч}})^{2/3}$  молекул. В единице объема число поверхностно распо-

Таблица 2

ДАННЫЕ РАСЧЕТА ДЛЯ ВДС ( $W = 12\%$ ) С ПРИМЕСЬЮ NaOH ВБЛИЗИ ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ

Величина	Концентрация примесей $C$ , моль				
	0,00031	0,0011	0,0032	0,01	0,03
$Q_{\text{мл}}$ , Дж/кг	105,00	8,06	13,06	9,15	6,72
$\Delta E$ , эВ	2,00	10,20	5,70	3,11	2,22
$g = \frac{\Delta E}{\lambda}$	32	164	92	50	55
$n_{\phi\lambda}^V, \times 10^{26}, 1/\text{м}^3$	2,10	0,32	0,94	1,60	1,40
$n_2, \times 10^{26}, 1/\text{м}^3$	67	52	86	80	49
$n_2/n_0$	0,22	0,17	0,28	0,26	0,16

ложенных молекул  $n_s = n_0^{2/3} \sqrt[3]{\frac{1}{a^2 c} \frac{1}{A}}$ . При синхронных колебаниях молекул кластера на границе происходят следующие процессы: разрыв водородной связи с энергией активации  $\Delta E_1 = 0,374$  эВ, образование ориентационных дефектов с  $\Delta E_2 = 0,68$  эВ и образование ионных дефектов с  $\Delta E_3 = 0,98$  эВ. Следует отметить, что на границе кластера  $\Delta E_2$  и  $\Delta E_3$  могут быть существенно меньше. Полная энергия активации на кластер составляет  $\Delta E = \alpha_1 \Delta E_1 + \alpha_2 \Delta E_2 + \alpha_3 \Delta E_3$ , где  $\alpha_i$  – количество актов. Учитывая наличие рекомбинационных процессов, в законе Аррениуса должен стоять  $\Delta E_i/2$ . Следовательно, число актов

$$n_2 = n_s \alpha_1 e^{-\frac{\Delta E_1}{2kT}} + n_s \alpha_2 e^{-\frac{\Delta E_2}{2kT}} + n_s \alpha_3 e^{-\frac{\Delta E_3}{2kT}}.$$

Если учесть, что  $\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = e^{\frac{\Delta E_2 - \Delta E_1}{kT}}$  и  $\frac{\alpha_1}{\alpha_3} = e^{\frac{\Delta E_3 - \Delta E_1}{kT}}$ ,

то в первом приближении  $n_2 \cong n_s \alpha_1 e^{-\frac{\Delta E_1}{2kT}}$ .

Учитывая неразработанность теории энергозатрат по модели Хайта, ограничимся этими предварительными замечаниями.

Резюмируя, можем отметить следующее. Анализ экспериментальных результатов по исследованию температурных зависимостей удельных теплоемкостей ВДС позволил определить вклад процесса предплавления в теплоемкость ВДС. Установлено, что энергия активации флуктуобразования уменьшается с повышением концентрации диссоциирующих молекул. Обсуждается создание флуктуационной модели на основе кластерной модели Хайта.

## Список литературы

1. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Физика размытых фазовых переходов. Ростов н/Д., 1983. 320 с.
2. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М., 1969. 330 с.
3. Фролов А.Д. Электрические и другие свойства мерзлых пород и льдов. Пушино, 1998. 515 с.
4. Копосов Г.Д., Тягунин А.В. Калориметрические исследования квазижидкого слоя на поверхности гранул льда // Письма в Журн. эксперим. и теор. физики. Т. 94, вып. 5. С. 406–409.
5. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л., 1975. 540 с.
6. Шоршоров М.Х. Ультрадисперсное структурное состояние металлических сплавов. М., 2001. 150 с.
7. Копосов Г.Д. Предплавление льда во влагосодержащих дисперсных средах: эксперимент и проблемы теории // Вестн. Помор. ун-та. Сер.: Естеств. и точ. науки. 2005. № 1(7). С. 98–104.
8. Khait Y.L. Kinetic and Application of atomic diffusion in solids: Nanoscopic electron-affected Stochastic Dynamics // Solid State Phenomena. 1997. Vol. 53. 216 p.
9. Khait Y.L. Calculations of the Narrow Temperature Interval for Premelting Phenomena // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. Vol. 131. P. K19–K22.
10. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М., 1985. 171 с.
11. Битюцкая Л.А., Машкина Е.С., Горлицев А.В. Переходные процессы и наноструктурирование при плавлении германия // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах: материалы II всерос. конф. (Воронеж, 10–15 октября 2004 г.). Воронеж, 2004. Т. 2. С. 351–353.
12. Копосов Г.Д., Бардюг Д.Ю. Анализ предплавления льда во влагосодержащих дисперсных средах // Письма в Журн. техн. физики. 2007. Т. 33, вып. 14. С. 80–86.
13. Ешевский О.Ю., Ильин В.А., Копосов Г.Д. Низкотемпературный калориметр на термоэлементах из анизотропных материалов для исследования дисперсных систем // Приборы и техника эксперимента. 2001. № 5. С. 132–133.
14. Белая М.Л., Левадный В.Г. Молекулярная структура воды. М., 1987. 64 с.

## References

1. Rolov B.N., Yurkevich V.E. *Fizika razmyvnykh fazovykh perekhodov* [Physics of Scouring Phase Transformations]. Rostov-on-Don, 1983. 320 p.
2. Ubbelode A. *Plavlenie i kristallicheskaya struktura* [Melting and a Crystal Structure]. Moscow, 1969. 330 p.
3. Frolov A.D. *Elektricheskie i drugie svoystva merzlykh porod i l'dov* [Electrical and Other Properties of Permafrost Rocks and Ice]. Pushchino, 1998. 515 p.
4. Koposov G.D., Tyagunin A.V. Kalorimetricheskie issledovaniya kvazizhidkogo sloya na poverkhnosti granul l'da [The Calorimetric Studies of a Quasi-Liquid Layer on the Surface of Ice Granules]. *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, vol. 94, no. 5, pp. 406–409.
5. Frenkel' Ya.I. *Kineticheskaya teoriya zhidkostey* [Kinetic Theory of Liquids]. Leningrad, 1975. 540 p.
6. Shorshorov M.Kh. *Ul'tradispersnoe strukturnoe sostoyanie metallicheskih splavov* [Ultrafine Structural State of Metal Alloys]. Moscow, 2001. 150 p.
7. Koposov G.D. Predplavlenie l'da vo vlagosoderzhashchikh dispersnykh sredakh: eksperiment i problemy teorii [Premelting of Ice in the Water-Containing Dispersed Media: an Experiment and the Theory Problems]. *Vestnik Pomorskogo universiteta. Ser.: Estestvennye i tochnye nauki*, 2005, no. 1(7), pp. 98–104.
8. Khait Y.L. Kinetic and Application of Atomic Diffusion in Solids: Nanoscopic Electron-Affected Stochastic Dynamics. *Solid State Phenomena*, 1997, vol. 53. 216 p.
9. Khait Y.L. Calculations of the Narrow Temperature Interval for Premelting Phenomena. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1985, vol. 131, pp. K19–K22.
10. Zatsepina G.N. *Fizicheskie svoystva i struktura vody* [Physical Properties and a Structure of Water]. Moscow, 1985. 171 p.
11. Bityutskaya L.A., Mashkina E.S., Gorlishchev A.V. Perekhodnye protsessy i nanostrukturirovanie pri plavlenii germaniya [Transients and Nanostructuring in the Melting of Germanium]. *Fiziko-khimicheskie protsessy v kondensirovannom sostoyanii i na mezhfaznykh granitsakh: materialy II vseros. konf. (Voronezh, 10–15 oktyabrya 2004 g.)* [Physical and Chemical Processes in the Condensed State and at Phase Interfaces: Proc. 2nd All-Russ. Conf. (Voronezh, 10–15 October, 2004)]. Voronezh, 2004, vol. 2, pp. 351–353.
12. Koposov G.D., Bardyug D.Yu. Analiz predplavleniya l'da vo vlagosoderzhashchikh dispersnykh sredakh [Analysis of the Premelting of Ice in the Water-Containing Dispersive Media]. *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2007, vol. 33, no. 14, pp. 80–86.
13. Eshevskiy O.Yu., Il'in V.A., Koposov G.D. Nizkotemperaturnyy kalorimetr na termoelementakh iz anizotropnykh materialov dlya issledovaniya dispersnykh sistem [A Low Temperature Calorimeter of Thermoelements of Anisotropic Materials for the Study of Disperse Systems]. *Pribory i tekhnika eksperimenta* [Instruments and Experimental Techniques], 2001, no. 5, pp. 132–133.
14. Belaya M.L., Levadnyy V.G. *Molekulyarnaya struktura vody* [The Molecular Structure of Water]. Moscow, 1987. 64 p.

doi.10.17238/issn 2227-6572.2016.2.107

**S.G. Koposov\*, G.D. Koposov\*, L.N. Shestakov\***

\*Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

## THE STUDY OF AN ICE PREMELTING PHASE IN WATER-CONTAINING DISPERSE MEDIA WITH DISSOCIATING IMPURITIES

Studies on ice have considerable advantages due to the low melting point and the low level of thermal fluctuations masking the observation in the substances of a high melting point. The subjects of the study in this article are the frozen discrete structures with dissociating impurities in the water. One

---

**Corresponding author:** Sergey Koposov, address: Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; e-mail: koposov@live.com

of the objectives of the study is to determine the energy of formation of fluctuations. We formulate an experiment theory, based on a study of the temperature dependence of the specific heat capacity on the subsequent release of an additive to the heat capacity of  $\Delta C$  due to premelting. The activation energy is determined from the mathematical relationship  $\ln(\Delta C T^2) = f(1/T)$ . The energy of formation of fluctuations  $\Delta E$  decreases when approaching of the impurity concentration to the eutectic point. According to the results of the experimental determination of the temperature dependence of the additive to the specific heat the premelting heating value and the concentration of fluctuations before melting are determined. The number of molecules in the fluctuations of  $g$  is determined from  $\Delta E = \lambda g$ , where  $\lambda$  is the melting heat value per one molecule. Numerical analysis of the results (in terms of NaOH) has allowed us to establish the proportion of molecules involved in fluctuations before melting, which was close to the previous results obtained by hydrogen bonds breaking. For the first time we drew attention to the need to distinguish the activation energy in the cooperative process and the activation energy of the process of bonds breaking by certain molecules. A numerical calculation showed that the latter value was close to  $\lambda$ .

**Keywords:** *premelting, water-containing disperse medium, impurity, calorimetry, specific heat capacity, premelting energy.*

Received on January 29, 2016