

Осциллирующие фазовые превращения раствор–кристалл–раствор в системе состава $\text{KCl-NaCl-H}_2\text{O}$ ¹⁾

В. Б. Федосеев^{+,*2)}, М. В. Максимов⁺

⁺Нижегородский государственный университет им. Лобачевского, 603950 Н.Новгород, Россия

^{*}Институт металлоорганической химии им. Разуваева РАН, 603950 Н.Новгород, Россия

Поступила в редакцию 12 января 2015 г.

После переработки 23 января 2015 г.

Обнаружены долговременные осцилляции фазового превращения раствор–кристалл в дисперсной системе состава $\text{KCl-NaCl-H}_2\text{O}$. В стационарных условиях наблюдалось многократное испарение капель до образования кристалла с последующей конденсацией, полностью восстанавливающей размер капли. Предложена интерпретация наблюдаемого явления, основанная на известных размерных эффектах Кельвина, Оствальда–Фрейндлиха, законе Рауля и особенностях фазовой диаграммы системы KCl-NaCl .

DOI: 10.7868/S0370274X15060065

При микроскопическом исследовании размерных эффектов при фазовых превращениях обнаружены необычные кинетические особенности. При практически стационарных условиях в ансамбле капель водного раствора смеси нелетучих соединений наблюдались многократные повторяющиеся испарение–конденсация капель раствора с образованием кристалла и последующей конденсацией воды на кристалле, полностью восстанавливающей размеры капель. Осцилляции раствор–кристалл происходили с частотой несколько колебаний в минуту. Они не прерывались до тех пор, пока поддерживались стационарные условия.

Наиболее известными наблюдениями колебательного режима при фазовых превращениях являются кольца Лизеганга, описанные в конце XIX века [1]. Первую теоретическую интерпретацию этого явления предложил Оствальд. Формирование структур типа колец Лизеганга протекает, как правило, необратимо как во времени, так и в пространстве.

Периодический фазовый переход описан для решеточной модели [2]. Однако эта двумерная математическая модель неприменима для описания гетерогенной трехкомпонентной системы и не способна описать массоперенос между тремя фазами.

В [3] описаны пульсации температуры и давления при испарении сидячих капель. Эффект возникал в многокомпонентных неограниченно взаиморастворимых смесях летучих компонентов (вода–

этанол–метанол). Предложенная авторами теоретическая интерпретация основана на описании диффузионного потока воды через границу раздела фаз при заданном перепаде температуры с наложением пульсации. Химические потенциалы компонентов неидеального раствора определяются концентрациями всех веществ. Эта взаимосвязь (уравнения состояния) обычно имеет достаточно сложный вид. При этом порождаемые разностью химических потенциалов диффузионные потоки в случае реального раствора тоже зависят от концентрации всех компонентов. Возможно, это объясняет, почему экспериментально осцилляции наблюдались только в многокомпонентных системах.

Колебательный режим зарождения капель наблюдался во встречных потоках пара и падающих капель [4]. В данном случае осцилляции происходили не с отдельными каплями, а при конденсации пересыщенного пара.

Описанные в [3, 4] осцилляции имеют общую природу с явлениями, наблюдаемыми в наших экспериментах. Осцилляции возникают за счет диффузионных потоков на границе фаз, где одна из фаз далека от состояния идеального раствора.

Фазовые превращения, о которых идет речь в настоящем сообщении, протекают практически в стационарных условиях и сопровождаются обратимой конденсацией: испарением жидкой фазы с одновременными конденсацией–растворением кристаллической фазы. В наблюдаемых осцилляциях происходит существенное изменение массы системы при многократных переходах из состояния “кристалл” в состояние “кристалл + раствор” и обратно. Описания ана-

¹⁾См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.as.ru том 101, вып. 6.

²⁾e-mail: vbfdoseev@yandex.ru

логичного фазового превращения в литературе нами не обнаружено. В отличие от рассматриваемых, процессы, описанные в [3, 4], происходят необратимо и без участия кристаллических фаз.

Задачей проведенного исследования было получение метастабильных фаз в системах пико- и фемтолитрового объема. Интерес к нему связан с интенсивным развитием новой области технологий – *spray casting*, *spray pyrolysis*, *spray forming* и т.п. В качестве модельной системы использовалась смесь KCl и NaCl. При нормальной температуре эти соли не сокристаллизуются. Непрерывный ряд твердых растворов для них существует при температуре выше 500 °C [5].

Согласно термодинамическим оценкам уменьшение объема системы приводит к существенному понижению верхней критической точки расслаивания [6, 7]. При испарении мелких капель раствора это позволяет ожидать появления твердого раствора KCl–NaCl, нестабильного при нормальных условиях.

Использованная методика основана на микроскопическом наблюдении ансамбля испаряющихся капель раствора нелетучих соединений. Она была описана в [8, 9]. Ансамбль капель разбавленного раствора наносился распылителем на предметное стекло микроскопа МБС-1. Влажность регулировалась созданием открытого резервуара чистого растворителя или раствора на той же подложке на некотором удалении от наблюдаемого ансамбля капель. Изображение фиксировалось и записывалось с помощью камеры-окуляра DEM-200.

В одном из этих экспериментов в ансамбле пиколитровых капель раствора KCl–NaCl–H₂O были зафиксированы колебательные явления в системе газ–раствор–кристалл. Дополнительные исследования показали, что для рассматриваемой системы существуют условия, позволяющие устойчиво воспроизводить подобные колебательные фазовые превращения.

Фрагмент одной из кинограмм, демонстрирующий колебательные фазовые превращения в системе KCl–NaCl–H₂O, приведен на рис. 1. Изменение во времени радиуса двух осциллирующих капель, приведенных на рис. 1, показано на рис. 2.

Средняя частота колебаний капля–кристалл в приведенном опыте на протяжении нескольких минут составляла до 4–6 колебаний в минуту.

В подобных опытах с растворами индивидуальных солей KCl или NaCl в каплях такого же размера, как правило, образуются 1–2 монокристалла с правильной огранкой [9]. При испарении раствора смеси KCl и NaCl образуется поликристаллическая

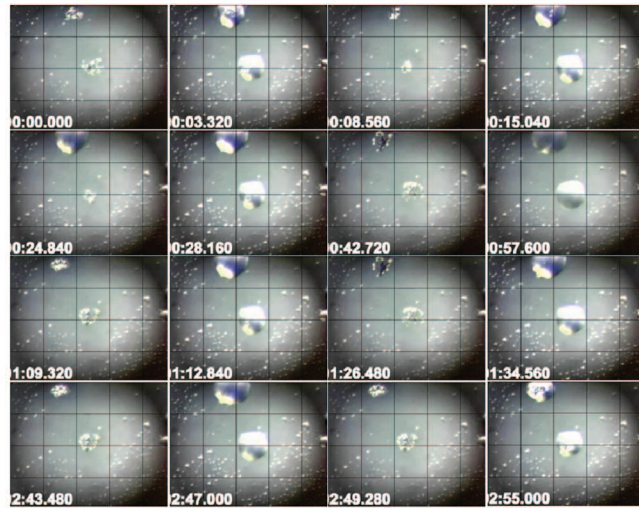


Рис. 1. Кинограмма осциллирующего поведения капель (см. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.as.ru том 101, вып. 6). Сверху – капля 1, в центре – капля 2. Расстояние между линиями сетки ~100 мкм

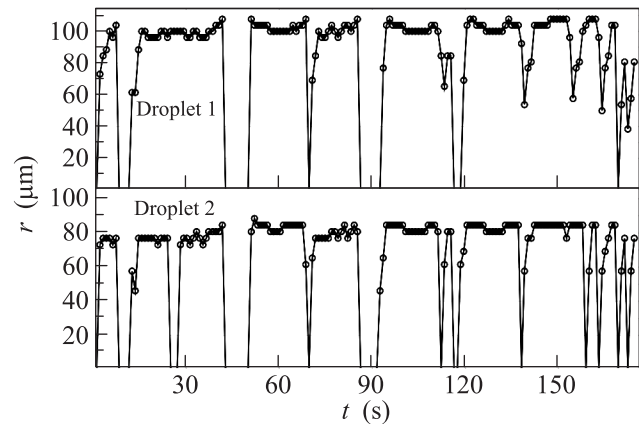


Рис. 2. Изменение во времени размера капель, показанных на рис. 1

структура. При каждом цикле испарения морфология кристаллов заметно меняется (рис. 1).

Различие давления пара воды в окрестности поверхности капли и влажности воздуха является основной движущей силой процесса испарения или конденсации капель. Изменение размера капли сопровождается изменением концентрации раствора и ростом или растворением кристалла.

Условия инвариантности химических потенциалов при термодинамическом равновесии для растворителя (в газовой фазе и растворе) и нелетучего растворенного вещества (в растворе и кристалле) объединяют закон Рауля с уравнениями Кельвина и Оствальда–Фрейндлиха:

$$\mu_{0g}^o + RT \ln P(x, r) = \mu_{0L}^o + RT \ln(1 - x) + \frac{2\sigma}{r} V_0, \quad (1)$$

$$\mu_{1S}^o + \frac{2\sigma_{SL}}{L} V_1 = \mu_{1L}^o + RT \ln x, \quad (2)$$

где x – мольная доля растворенного компонента в растворе, σ – поверхностное натяжение на границе раствор – воздух, R – газовая постоянная, T – температура системы, $P(x, r)$ – давление насыщенного пара над каплей раствора радиуса r , V_0 – мольный объем растворителя, L – размер (для кубической формы – ребро) кристалла, σ_{SL} – поверхностное натяжение на границе раствор – кристалл.

Величину L можно ограничить размером сферической капли, $L \leq 2r \cdot 3^{-0.5}$, либо полусферой $L \leq (2/3)^{0.5} r$ для капель на подложке. Когда кристалл превышает эти размеры, форма капли отличается от сферической, радиус кривизны поверхности капли растет, а давление пара над ней уменьшается.

Давление пара чистого растворителя над плоской поверхностью $RT \ln P_{\text{pure}} = \mu_{0L}^o - \mu_{0g}^o$ определяется стандартными химическими потенциалами растворителя в газовой фазе (μ_{0g}^o) и растворе (μ_{0L}^o).

В соответствии с (2) при равновесии раствор – кристалл концентрация насыщенного раствора $x(L) = x_s \exp \frac{4\sigma_{SL}V_1}{LRT}$, где $x_s = \exp \frac{\mu_{1S}^o - \mu_{1L}^o}{RT}$ определена растворимостью соли при $L \rightarrow \infty$, μ_{1S}^o и μ_{1L}^o – стандартные химические потенциалы растворенного компонента в кристаллической фазе и растворе.

Объединив (1) и (2), получим равновесное давление пара растворителя над каплями раствора, содержащими и не содержащими кристалл:

$$P(r, L) = P_{\text{pure}} [1 - x(L)] \exp \frac{2\sigma V_0}{rRT} \quad (3)$$

при $L > 0$ и

$$P(r, x) = P_{\text{pure}} (1 - x) \exp \frac{2\sigma V_0}{rRT} \quad (4)$$

при $L = 0$.

Уравнения (3), (4) описывают размерный эффект давления пара воды для чистой воды, растворов с произвольной концентрацией x без кристалла и с кристаллом размера L . Вид этих зависимостей приведен на рис. 3.

Растворимости NaCl и KCl сопоставимы. Поэтому построение приведено только для NaCl. На том же рис. 3 дополнительно показано изменение давления пара над испаряющимися каплями разбавленного раствора с исходной концентрацией соли $x = 0.001$ разного размера. Эти кривые получены на основе условия сохранения количества соли при испарении растворителя. Оно имеет вид $C(r) = C(r_0) \left(\frac{r_0}{r}\right)^3$, где r_0 и r – исходный и текущий радиусы капли, C_0 и $C(r)$ – исходная и текущая молярные концентрации (в моль/л).

При обычных температурах NaCl и KCl не сокращаются. Однако при малом объеме пересыщен-

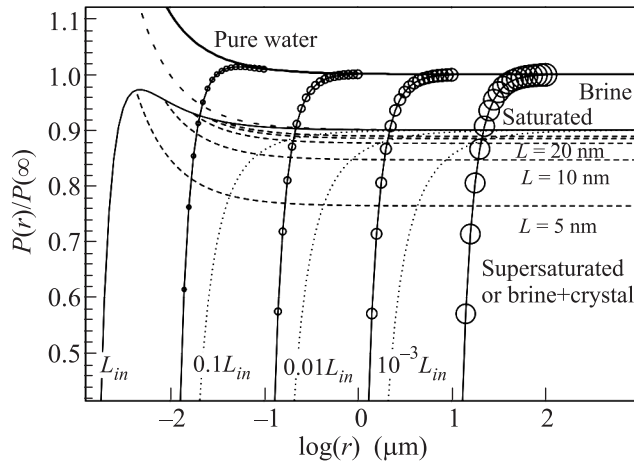


Рис. 3. Размерная зависимость давления насыщенного пара по отношению к давлению $P(\infty)$ насыщенного пара над плоской поверхностью чистого растворителя над каплями чистого растворителя (верхняя кривая), каплями насыщенного раствора (x_s , верхняя штриховая линия), содержащими кристалл размера $L = 5, 10, 20, 30, 40$ нм (штриховые линии), каплями, содержащими кристалл размера L_{in} (сплошная линия) и $0.1L_{in}, 0.01L_{in}, 0.001L_{in}$ (пунктирные линии), испаряющимися каплями размера 100 нм, 1, 10, 100 мкм (линии с маркером)

ный раствор или один кристалл метастабильной фазы оказываются выгоднее, чем два индивидуальных кристалла. Результатом являются увеличение области гомогенности и понижение верхней критической температуры расслаивания [7].

В крупных каплях эта ситуация возникает при испарении остатков растворителя с поверхности образовавшихся кристаллов NaCl или KCl. При испарении растворителя из капель малого размера или с поверхности кристаллов NaCl и KCl на поздних стадиях испарения крупных капель может возникать неустойчивый в обычных условиях твердый раствор NaCl–KCl.

Скорости испарения и конденсации определяются влажностью окружающей среды P_0 . Опыты хорошо воспроизводятся при влажности воздуха, сопоставимой с давлением пара над концентрированным раствором.

Единичные осцилляции размера капель наблюдались в ансамбле испаряющихся капель более простого состава (соль–вода). Причиной этого может быть влияние соседних капель, в которых происходит зарождение кристалла. При зарождении кристалла и его росте давление скачком возрастает до $P(r, L)$. При наблюдениях это проявляется как существенное увеличение скорости испарения.

Дополнительным фактором, содержащим нелинейную зависимость, является температура капель и кристалла. При быстром испарении, конденсации, растворении она может отклоняться от температуры окружающей среды. Кроме того, величина P_{pige} в (3) тоже является функцией температуры. Если изменения давления пара $P(r, L, T)$ при вариации радиуса капли, размера и фазового состава кристалла, температуры происходят в окрестности P_{ext} , то это может породить осцилляции.

Выделяющаяся при быстрой конденсации растворителя энтальпия может быть частично затрачена на растворение кристалла (растворимость растёт с увеличением температуры) и на нагрев капли. При остывании капли концентрация насыщенного раствора уменьшается, происходит рост кристалла. Это сопровождается увеличением давления пара в окрестности капли.

В окрестности кристалла, охлаждающегося при быстром испарении растворителя, давление насыщенного пара понижается. Если оно становится ниже P_0 , направление потока растворителя меняется. Присутствие метастабильных фаз и процессы их распада тоже могут способствовать переходу системы в состояние раствора.

Описанные закономерности могла бы смоделировать кинетическая модель, основанная на диффузионном потоке летучего компонента:

$$\frac{dn_i}{dt} = \alpha \frac{d\mu_i}{dt} = \alpha \frac{\mu_i(P_0) - \mu_i(P_r)}{dl},$$

где P_0 – давление летучего компонента во внешней среде (влажность), P_r – давление летучего компонента в окрестности капли.

В соответствии с уравнениями (3), (4) и условием равенства химических потенциалов летучего компонента на границе фаз, $\mu_{i,\text{gas}} \cong \mu_{i,s}$, величина P_r является функцией температуры, химического и фазового состава капли:

$$P_r = P(T, r, x_1, x_2, L_1, L_2, L_{1+2}), \quad (5)$$

где индексы “1” и “2” соответствуют NaCl и KCl, L_{1+2} – размер кристалла метастабильной фазы твердого раствора. Условия сохранения позволяют понизить количество независимых переменных. Использование L_{1+2} в качестве независимой переменной потребует дополнительных вычислений, подобных выполненным в [7]. Метастабильная фаза в крупных каплях может образоваться только на последних стадиях испарения, когда дальнейший рост индивидуальных кристаллов NaCl либо KCl приводит к сильному пересыщению контактирующего с ними раствора.

Зависимость (5) изменяется, когда при испарении капля принимает несферическую форму ($L_{\text{NaCl}} + L_{\text{KCl}} \leq 2r \cdot 3^{-0.5}$), при существенном отклонении формы кристаллов от кубической, при образовании поликристаллической структуры. Кинограмма (рис. 1) демонстрирует, что морфология кристаллов, образующихся после каждого цикла испарения капли, не воспроизводится.

Из рис. 1 видно, что капли с размерами до 10 мкм при поддерживаемой влажности не кристаллизуются и практически не меняют размеров. Следовательно, состояние пересыщенного раствора в них более выгодно, чем два кристалла индивидуальных солей или один кристалл метастабильной фазы. Это позволяет предполагать, что обращение направления диффузионного потока может быть связано с процессами образования и формоизменения метастабильной фазы твердого раствора NaCl + KCl.

Обнаружение колебательного режима фазового превращения и основных управляющих параметров процесса (влажность и температура) предполагает возможность целенаправленного перевода системы между разными равновесными состояниями. Это актуально при синтезе материалов с нано- и субмикронной структурой. Твердотельный аналог работает в устройствах памяти на фазовых переходах (*Phase Change Memory* – PCM, PRAM) [10]. Возникновение колебательного режима в гетерогенной системе при стационарных внешних условиях имеет и самостоятельный интерес.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 13-03-12225-офи-м и 15-33-50072-мол-нр).

1. R. E. Liesegang, *Naturwissenschaftliche Wochenschrift* **11**(30), 353 (1896).
2. H. Sakaguchi, *Phys. Lett. A* **180**(3), 235 (1993).
3. A. H. Persad, K. Sefiane, and C. A. Ward, *Langmuir* **29**, 13239 (2013).
4. S. P. Fisenko, M. Rusyniak, D. B. Kane, and M. S. El-Shall, *Int. J. Heat Mass Transf.* **49**, 2044 (2006).
5. A. D. Pelton, A. Gabriel, and J. Sangster, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **81**, 1167 (1985).
6. В. Б. Федосеев, Е. Н. Федосеева, *Журн. физическ. химии* **88**, 446 (2014).
7. В. Б. Федосеев, *ФТТ* **57**, 585 (2015).
8. В. Б. Федосеев, Е. Н. Федосеева, *Письма в ЖЭТФ* **97**, 473 (2013).
9. Е. К. Титаева, В. Б. Федосеев, *Кристаллография* **59**, 484 (2014).
10. A. L. Lacaita, *Sol. State Electron.* **50**, 24 (2006).