

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ КОМНАТНОЙ ДО $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$

© 2012 **О. Б. Яценко**, А. С. Чижов, А. Н. Попов, В. А. Шульгин, И. А. Кателкина,
Т. В. Хрипкова, О. В. Дуванова

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 08.11.2011 г.

Аннотация. Исследованы особенности фазовых превращений в водных растворах изопропилового спирта в интервале температур от комнатной до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Они проявляются в формировании в жидкой фазе в процессе ее охлаждения микро- и макроагрегатов правильной геометрической формы, способных к направленному движению в градиенте температуры. Предложена модель, объясняющая полученные экспериментальные результаты на основе представлений о сочетании двух типов фазовых превращений: кристаллизации и расслоения (распада) гомогенной жидкой фазы. Разработана новая методика исследований фазовых превращений в этих растворах, включающая изначальное, заранее заданное формирование границ раздела в системе «вода — изопропиловый спирт», например, «кристалл льда — жидкий спирт» и «монокристалл кремния — раствор спирта».

Ключевые слова: вода, изопропиловый спирт, низкие температуры, кристаллизация.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее в ряде своих работ [1—4] мы привели экспериментальные результаты исследования фазовых превращений в водных растворах изопропилового спирта при температурах ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отметим, что уже при комнатной температуре эти растворы проявляют некоторые свойства — оптические, акустические, которые не позволяют считать их «истинными» [5]. При снижении температуры до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже в очень широком диапазоне концентраций исходных растворов мы наблюдаем еще в жидкой фазе формирование агрегатов определенной формы макроскопического размера ($\sim 1\text{ см}$), которые при создании соответствующих условий (градиентов температуры) направленно двигаются в растворе из области более низких температур в область более высоких. Причем, в процессе снижения температуры охлаждающей системы, созданной на основе термоэлектрических модулей, эти агрегаты быстро размножаются, увеличиваются в размерах, сложным образом взаимодействуют друг с другом и окружающей средой. Их можно механически выделять из раствора, деформировать по отдельности, с последующим восстановлением исходной формы, а также деформируя и восстанавливая структуру всего раствора

в целом. Процесс их движения также очень чувствителен к внешним источникам тепла.

При определенной температуре, зависящей от концентрации исходного раствора, формирование и движение агрегатов прекращается (они обычно к этому времени заполняют визуально весь объем раствора), и начинается кристаллизация жидкой фазы, не входящей в данный момент времени в состав этих агрегатов. Характерная структура поверхности слитков, сформированных в растворах при их охлаждении, представлена на (рис. 1). Обращает на себя внимание сложная, многоуровневая, «иерархическая» система организации структурных элементов, формирующихся в жидкой фазе в процессе ее охлаждения и длительное время сохраняющихся в процессе плавления (рис. 2).

Сложность образующихся в растворе структур проявляется на микроуровне еще при комнатной температуре (в оптических, акустических свойствах — см. выше) и обнаруживается на стадии плавления, когда макроскопические структуры уже в значительной степени разрушены (см. рис. 2). Наряду с гексагональными и тригональными агрегатами в растворе можно наблюдать формирование системы макроплоскостей, ориентированных в объеме очень сложным образом (рис. 3). В ряде



a



б

Рис 1. Фотографии поверхности слитков, сформированных в водных растворах изопропилового спирта (20% об.) при охлаждении до температуры $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Масштаб 1:1

случаев формирование этих плоскостей ведет к «самоогранке» всего слитка в целом. В цилиндрическом сосуде он принимает форму правильной треугольной призмы.

В опубликованных ранее работах [1, 4] мы представили также особенности распределения компонентов — воды и изопропилового спирта на разных стадиях формирования и плавления слитков и высказали, пока на уровне предположений, свое обоснование полученных экспериментально результатов.

Мы считаем, что при охлаждении водных растворов изопропилового спирта имеют место два вида фазовых превращений: кристаллизация и расслоение гомогенной жидкой фазы. Кристаллизация

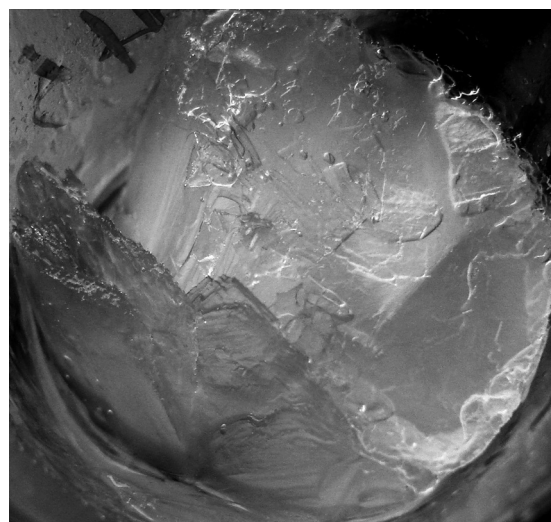


Рис 2. Фотография поверхности слитка (см. рис. 1*a*) в процессе его плавления. Масштаб 1:100 ($\times 100$)



a

Рис 3*a*. Фотография боковой поверхности слитка (см. рис. 1*a*). Масштаб 1:1



б

Рис 3*б*. Фотография внутренней структуры слитка в процессе его плавления. Масштаб 1:1

происходит по классическим механизмам зарождения и роста кристаллов, осуществляется путем формирования в растворе кристаллов льда, которые вытесняют более легкоплавкий компонент — спирт в незакристаллизованную часть жидкой фазы, как это имеет место во многих бинарных водных системах при соответствующих условиях (см. например [6]). Расслоение жидкой фазы (распад), по нашему мнению, происходит по спиновальному механизму [7, 8], не требующему формирования зародышей, происходящему одновременно во всем исходном растворе и часто ведущему к формированию упорядоченных структур, но уже не на атомно-молекулярном уровне, как при кристаллизации, а на уровне упорядочения тех агрегатов, которые образовались в растворе на начальной стадии расслоения исходного раствора — коллоидные кристаллы [9, 10].

Эти два механизма, по нашим представлениям, могут осуществляться в растворе при его охлаждении в различных сочетаниях и на разных стадиях, определяя формирование тех самых микро- и макроагрегатов, о которых сказано выше.

Мы считаем также, что классическим примером таких превращений являются процессы, происходящие на фронте кристаллизации при росте различных кристаллов и широко известные как явление «концентрационного» переохлаждения [11, 12]. Примесь (второй компонент), вытесняемая в жидкую фазу фронтом кристаллизации, накапливается в определенном слое, дестабилизирует условия плоского фронта, приводя к росту дендритов, формированию ячеистых структур и т.д. На наш взгляд, в этой области пересыщения растущий кристалл создает условия перед своим фронтом для распада (по типу спиновального) жидкой фазы, прилегающей к фронту кристаллизации, так как превращения в растворе происходят на определенной стадии сразу во всем объеме пересыщенного (переохлажденного) слоя, а его захват растущим — периодический, ведет к формированию упорядоченных периодических структур [7, 8]. Необходимо еще раз подчеркнуть неразрывность, взаимную обусловленность двух процессов, двух механизмов — классической кристаллизации и спиновального распада. Важной особенностью этих процессов в нашем случае является также поведение самой воды, входящей в раствор, в исследуемом интервале температур. Известно, что при снижении температуры чистой воды от комнатной до 0 °С в ней происходит ряд фазовых превращений, в первую очередь, на микроуровне [13, 14]. Например, по-

лучены экспериментальные результаты, которые авторы трактуют, исходя из представлений о гетерогенном состоянии воды с агрегатами размером до 100 мкм [14]. Такие изменения в состоянии воды при охлаждении растворов до 0 °С и ниже, несомненно, должны сказываться на их структуре и свойствах. В этом плане очень интересна публикация [15], в которой идет речь о превращении водных растворов хлорида натрия в коллоидные при температуре < 0 °С.

По нашему мнению, именно формирование агрегатов воды при снижении температуры создает условие для первоначального разделения компонентов раствора и его распада по спиновальному механизму. Выделение легкоплавкого компонента, в нашем случае изопропилового спирта, в отдельные области раствора, способствует, с одной стороны, началу кристаллизации льда в областях, обогащенных водой — более тугоплавкий компонент, а с другой, способствует спиновальному распаду раствора там, где он обогащен спиртом. Периодическое чередование этих областей в процессе охлаждения раствора и ведет к формированию наблюдаемых нами агрегатов. Можно сказать, что эти агрегаты — результат сложного, периодически повторяющегося на разных уровнях сочетания двух процессов: кристаллизации в тех областях, где больше воды, и спиновального распада там, где концентрируется спирт.

Целью данной работы является выяснение роли каждого из двух указанных выше процессов и границ разделов в условиях, когда превалирует один или другой из них.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выяснения роли границ раздела, зарождающихся в водном растворе, по нашим представлениям, еще на ранних стадиях его превращения, мы разработали новые методы исследования, суть которых состоит в том, что в исходную исследуемую систему вводятся заранее созданные поверхности раздела различного типа. В частности, в одном случае такую роль выполняет поверхность слитка льда, сформированного из чистой воды при температуре, например, –30 °С. Определенный объем чистого изопропилового спирта, охлажденного предварительно при той же температуре, наливается на поверхность льда, и образец выдерживается при этой температуре изотермически достаточно длительное время для осуществления процесса взаимодействия спирта с поверхностью слитка льда. В этом случае мы моделируем со-

стояние полного, предельно возможного разделения компонентов в охлаждаемом водном растворе заранее созданной плоской границы раздела, сводя к минимуму на этом этапе роль процессов кристаллизации.

В другом случае в исходные водные растворы изопропилового спирта вводятся монокристаллические пластинки кремния разных марок. Это позволяет, с одной стороны, моделировать влияние поверхности строго упорядоченного твердого тела, в целом химически достаточно инертного к компонентам раствора, гидрофобного, на процесс упорядочения их частиц, с другой — поверхность кремния может быть предварительно целенаправленно модифицирована, например, участками, покрытыми диоксидом кремния и рядом самых разных материалов, которые используются обычно в твердотельной электронике для создания кремниевых интегральных схем (т.е. искусственно упорядоченных, периодических структур) и могут строго контролироваться методами фотолитографии. Наконец, пластина кремния должна существенно изменять характер распределения температуры, а, следовательно, и компонентов в растворе в процессе его охлаждения в силу особенностей своей теплопроводности, которые отсутствуют в растворе, не содержащем кремниевую пластину.

Ранее мы таким способом существенно и целенаправленно изменяли условия зарождения и роста из водных растворов кристаллов ряда разных веществ, в частности, триглицинсульфата с сегнетоэлектрическими свойствами, что, в свою очередь, вело к существенному изменению этих свойств [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Предварительные результаты, полученные по этим новым методикам, показывают, в целом, правильность наших исходных представлений. Например, в результате взаимодействия чистого жидкого изопропилового спирта с поверхностью слитков льда можно наблюдать формирование системы упорядоченных агрегатов, образующихся на постепенно размывающейся исходно плоской границе раздела «лед — спирт» (рис. 4) Наблюдаемое явление хорошо коррелирует с тем, что происходит при росте кристаллов льда из раствора: формирование плоской границы, вытеснение легкоплавкого компонента, концентрационное переохлаждение, дестабилизация (размытие) плоского фронта, формирование периодически упорядоченных структур. Когда плоская граница вводится в систе-

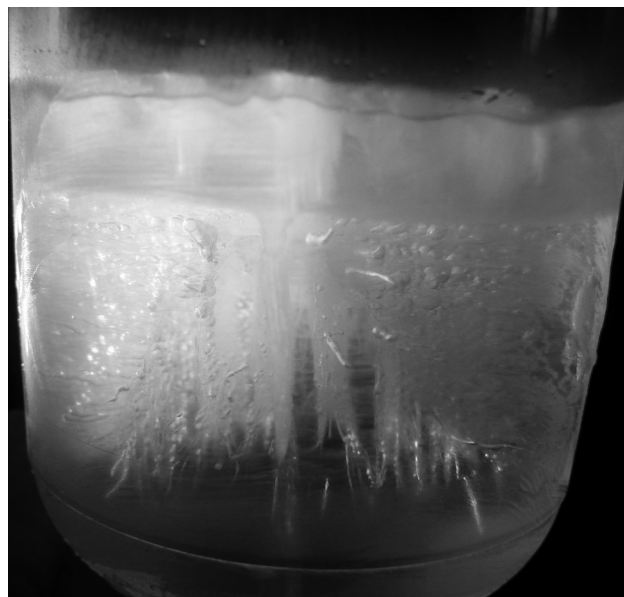


Рис 4. Фотография границы раздела «лед — спирт» при температуре $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Масштаб 1:1

му изначально, последовательность отдельных этапов фазовых превращений изменяется, но основная их суть — деление на этапы кристаллизации, спиnodального распада и конечный результат, в целом, сохраняются. Обнаружено также аналогичное поведение у растворов *n*-бутилового и амилового спиртов.

При введении в охлаждаемый раствор пластины кремния также наблюдаются агрегаты упорядоченных структур в растворе и, в ряде случаев, их характер (размеры, например) существенно отличаются от тех, которые формируются параллельно в растворе без кремниевой пластины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные нами в данной работе экспериментальные результаты подтверждают основные положения наших представлений о процессах, происходящих в водных растворах изопропилового спирта при охлаждении их до температур ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, изложенные выше.

Целенаправленное формирование границ раздела в исходном растворе: 1) чистый лед — жидкий изопропиловый спирт; 2) поверхность монокристаллического кремния — раствор изопропилового спирта; не исключает образования агрегатов макроскопических размеров правильной геометрической формы и, одновременно, позволяет целенаправленно модифицировать свойства водных систем, в состав которых входит изопропиловый спирт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яценко О. Б., Шульгин В. А., Дуванова О. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 2. С. 166.
2. Яценко О. Б., Шульгин В. А., Дуванова О. В. и др. // Вестник ВГУ. 2009. № 2. С. 70.
3. Даринский Б. М., Яценко О. Б. // Материалы конференции — школы «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении». Воронеж, 2009. С. 109.
4. Яценко О. Б., Шульгин В. А., Дуванова О. В. и др. // Материалы конференции — школы «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении». Воронеж, 2009. С. 392.
5. Вукс М. Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: ЛГУ, 1984. С. 118.
6. Яценко О. Б., Котова Д. Л., Селеменев В. Ф. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 1. С. 87.
7. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М: Наука, 1974. С. 57.
8. Скрипов В. П., Скрипов А. В. // Успехи физических наук. 1979. Т. 128. № 2. С. 194.
9. Ролдугин В. И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 2. С. 123.
10. Ефремов Н. Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971. С. 10.
11. Процессы реального кристаллообразования / Под ред. Белова Н. В. М.: Наука, 1977. С. 74.
12. Процессы роста и выращивание монокристаллов / Под ред. Шефталля Н. Н. М.: ИЛ, 1963. С. 367.
13. Сыроешкин А. В., Смирнов А. Н., Гончарук В. В. и др. // Электронный научный журнал «Исследовано в России». 2006. С. 843.
14. Смирнов А. Н., Сыроешкин А. В. // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2004. Т. XLVIII. № 2 С. 125.
15. Залкин В. М. // Журнал физической химии. 1995. Т. 69. № 2. С. 379.
16. Стеханова Ж. Д., Яценко О. Б., Яценко Н. Г. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 3. С. 276.

Яценко Олег Борисович — д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2363866, e-mail: yatsenko47@mail.ru

Чижов Артем Сергеевич — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (965) 2269344, e-mail: art358b@gmail.com

Попов Алексей Николаевич — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (920) 4015220, e-mail: dzhey7@mail.ru

Шульгин Владимир Алексеевич — д.ф.-м.н., профессор кафедры информационных систем, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208542, e-mail: shulgin@cs.vsu.ru

Кателкина Ирина Алексеевна — студент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (950) 7507897, e-mail: 9artemidka9@mail.ru

Хрипкова Татьяна Викторовна — студент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (950) 7760987, e-mail: iriska-harita@yandex.ru

Дуванова Ольга Васильевна — студент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (905) 0510336

Yatsenko Oleg B. — grand PhD (chemistry science), professor of general and inorganic chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2363866, e-mail: yatsenko47@mail.ru

Chizov Artem S. — post-graduate student of general and inorganic chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (965) 2269344, e-mail: art358b@gmail.com

Popov Alexey N. — post-graduate student of general and inorganic chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (920) 4015220, e-mail: dzhey7@mail.ru

Shulgin Vladimir A. — grand PhD (physical and mathematical science), professor of IT chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208542, e-mail: shulgin@cs.vsu.ru

Katelkina Irina A. — student of general and inorganic chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (950) 7507897, e-mail: 9artemidka9@mail.ru

Khripkova Tatyana V. — student of general and inorganic chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (950) 7760987, e-mail: iriska-harita@yandex.ru

Duvanova Olga V. — student of general and inorganic chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (905) 0510336