

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ 0° С

О. Б. Яценко, В. А. Шульгин, О. В. Дуванова, А. Н. Попов, А. С. Чижов, А. Н. Золотых

*Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию 22.09.2009 г.

**Аннотация.** На поверхности поликристаллических слитков, формирующихся при охлаждении водных растворов изопропилового спирта до температур ниже 0° С, обнаружены фигуры правильной гексагональной формы. Наблюдение за процессом охлаждения раствора в специально созданном термоэлектрическом устройстве позволило зафиксировать визуальное зарождение, развитие, размножение, движение гексагональных агрегатов макроскопических размеров в изначально жидкой среде. Изучены кинетика процессов формирования и плавления слитков льда, и характер распределения компонентов раствора в ходе этих процессов.

**Ключевые слова:** изопропиловый спирт, охлаждение, гексагональные агрегаты, термоэлектрическое устройство.

**Abstract.** On a surface polycrystallize of the ingots formed at cooling of water solutions of isopropyl alcohol to temperatures below 0° С, the figures correct hexagonal form are discovered. Monitoring over process of cooling solution in specially constructed thermoelectric device allowed to fixing visually origin, development, reproduction, movement hexagonal aggregates macroscopic sizes in the initially liquid environment. The kinetic of processes formation and melting of ingots of ice ingots, and character of distribution of components of the solution during of these processes are studied.

**Keywords:** isopropyl alcohol, cooling, hexagonal aggregates, thermoelectric device.

### ВВЕДЕНИЕ

Методом направленной кристаллизации и последующего фракционного плавления льда [1—3] изучено поведение различных бинарных водных систем, включающих в себя как неорганические, так и органические компоненты: соли, аминокислоты, сахараиды и др. Выявлен ряд общих закономерностей, характеризующих эти системы при температуре ниже 0° С.

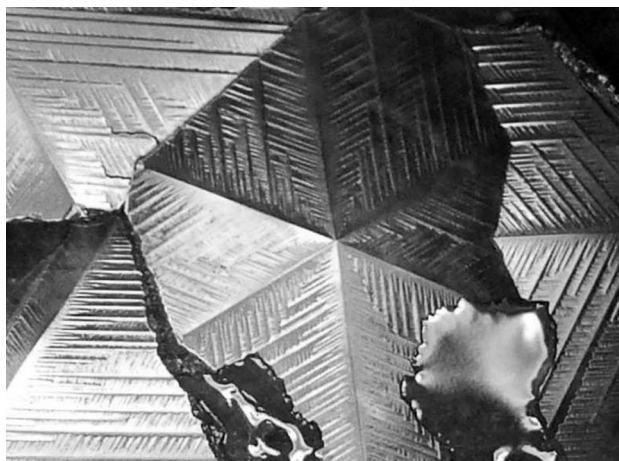
### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Установлено, что если исходная бинарная водная система описывается фазовой диаграммой эвтектического типа (в первую очередь это относится к водно-солевым системам), то по ходу кри- вых распределения концентрации растворенного в воде вещества по фракциям расплава можно установить концентрацию эвтектики в данной системе, а по зависимостям накопления расплава от времени, т.е., фактически, по кинетике плавления — температуру, характеризующую положение точки эвтектики на фазовой диаграмме. Такая информация позволила оценить характер фазовых диаграмм для ряда систем, например: «вода — аминокислота»,

для которых эти диаграммы ранее не только не были известны, но и, в известной нам литературе, не рассматривался даже сам вопрос об их исследованиях. Использование нашей методики позволило также решать ряд практических задач. Фракционное плавление слитков льда, сформированных в водных растворах исследованных веществ, позволяет осуществлять эффективное разделение компонентов раствора, их очистку и формировать в виде поли- или монокристаллических образцов при температурах вблизи 0° С и ниже. Причем, в ряде случаев, такие образцы обладают уникальными свойствами [4]. Интересное, на наш взгляд, поведение было обнаружено у водных растворов изопропилового спирта.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, б представлены фотографии участков поверхности слитков льда, сформированных в водных растворах изопропилового спирта. Можно хорошо, даже невооруженным глазом, наблюдать фигуры совершенной гексагональной симметрии. Необычным при этом является тот факт, что слиток льда имеет ярко выраженную поликристаллическую, а не монокристаллическую структуру. Отдельные кристаллиты этого поликристалла, как



а



б

Рис. 1. Фотография слитка льда, сформированного в 20% водном растворе изопропилового спирта: а — вид сверху; б — вид сбоку

правило, обладающие ярко выраженной анизотропией, формируют тонкие, плоские пластины, упорядоченно ориентированные по законам гексагональной симметрии. Упорядочение в расположении этих пластин, видимое невооруженным глазом, а, следовательно, имеющее макроскопическую природу, в то же время, является следствием микроскопических процессов, которые обнаруживается при наблюдении системы под микроскопом (рис. 2). Видно, что в растворе, на определенных стадиях кристаллизации льда в нем, формируются слоистые, плоскопараллельные образования микроскопического характера, также подчиняющиеся законам гексагональной симметрии. Т.е. тот рисунок, который наблюдается на поверхности слитка невооруженным глазом, является макроскопическим проявлением подобного ему упорядочения микроскопических агрегатов.

На данном этапе исследования нас в первую очередь интересовало распределение компонентов в системе при кристаллизации и последующем плавлении льда в ней. Применяя описанный выше метод фракционного плавления льда, мы установили, что в целом, на макроскопическом уровне, это распределение имеет много общего с тем, которое мы наблюдали ранее для совершенно иных систем, например, водно-солевых [2]. На рис. 3 представлены результаты, полученные для водных растворов изопропилового спирта в интервале его концентраций от 1 до 100 объемных процентов. Ход большинства кривых распределения концентрации спирта по фракциям расплава характерен для таких областей составов водных систем, которые принято считать доэвтектическими. В данном

случае, т.е. применительно к системе «вода — изопропиловый спирт», мы такое определение применяем чисто условно, т.к. у нас нет пока никаких экспериментальных результатов, которые позволили бы однозначно установить характер фазовой диаграммы, описывающей эту систему при температурах ниже 0° С. Однако, уже на данном этапе работы мы видим, что с увеличением концентрации спирта в исходном растворе характер кривых «концентрация — объем расплава» хорошо укладывается в те зависимости, которые мы наблюдаем при приближении этих составов к эвтектическому в других системах, где характер фазовой диаграммы можно уже считать установленным. Мы наблюдаем выравнивание концентрации спирта по разным фракциям расплава (для их большинства — кроме первых и последних). Отклонение



Рис. 2. Микроструктура слитка льда, сформированная в 20 % водном растворе изопропилового спирта  $\times 100$

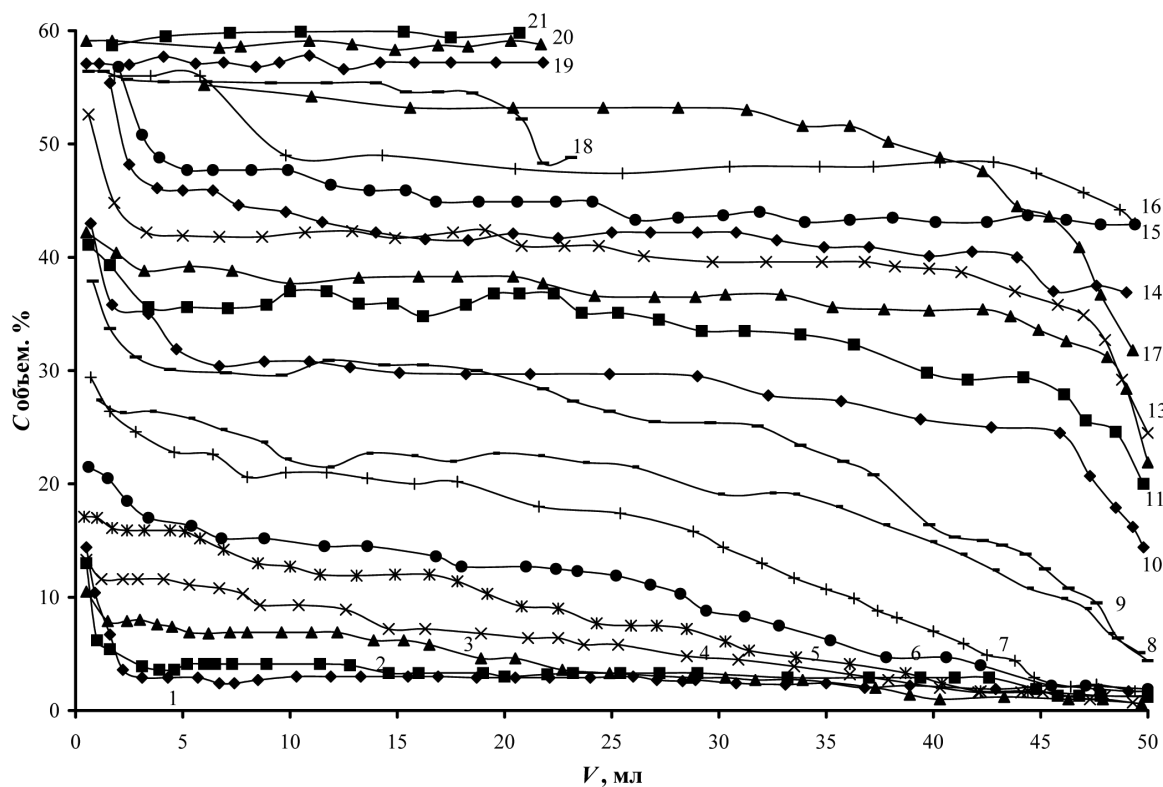


Рис. 3. Зависимость концентрации от объема расплава при фракционном плавлении слитков льда, сформированных в холодильной камере в системе «вода-изопропиловый спирт» (градуировка, полученная экстраполяцией линейного участка зависимости коэффициента преломления от концентрации). Концентрация изопропилового спирта в исходном растворе: 1 — 1%; 2 — 2%; 3 — 4%; 4 — 6%; 5 — 8%; 6 — 10%; 7 — 15%; 8 — 20%; 9 — 25%; 10 — 30%; 11 — 35%; 12 — 40%; 13 — 45%; 14 — 50%; 15 — 55%; 16 — 60%; 17 — 65%; 18 — 70%; 19 — 80%; 20 — 90%; 21 — 100%

концентрации в этих фракциях от ее среднего значения в большинстве из них, связано, в первую очередь, с особенностями методики. Мы можем считать, что, начиная примерно с 60—65 объемных процентов спирта его растворы в воде ведут себя в условиях наших экспериментов как близкие к эвтектическим. Для изучения составов с концентрацией спирта больше 60—65 объемных процентов необходимо принципиально менять условия эксперимента. Температура плавления чистого изопропилового спирта составляет  $-89,5^{\circ}\text{C}$ . Исследование его концентрированных растворов требует применения специальных криогенных систем. Кроме этого, принципиально изменяются условия кристаллизации льда в таких растворах.

Охлаждая концентрированные растворы изопропилового спирта жидким азотом, что приводит к очень высоким скоростям охлаждения, мы наблюдаем явления, связанные с глубоким переохлаждением жидкости. Процессы кристаллизации в таких растворах начинаются при нагреве переохлажденного раствора, а формирующиеся при этом

слитки представляют собой высокодисперсный конгломерат воды и спирта, характер фракционного плавления которых отличается от того, который имеет место для таких же концентраций, но при формировании слитка в холодильной камере, в условиях существенно меньших скоростей отвода тепла от раствора (рис. 3, 6).

Учитывая зависимость условий зарождения и роста кристаллов от кинетики теплообмена в системе, мы использовали для охлаждения растворов изопропилового спирта разных концентраций также разработанное нами ранее криогенное устройство [5], работа которого контролируется термоэлектрическими модулями, функционирующими с использованием эффектов Пельтье и Зеебека. Оно позволяет строго контролировать величину и направление потоков тепла в системе и регистрировать визуально весь ход исследуемого криогенного процесса. Полученные при этом результаты представлены на рис. 4.

Обращает на себя внимание тот факт, что на определенной стадии охлаждения раствора, еще в

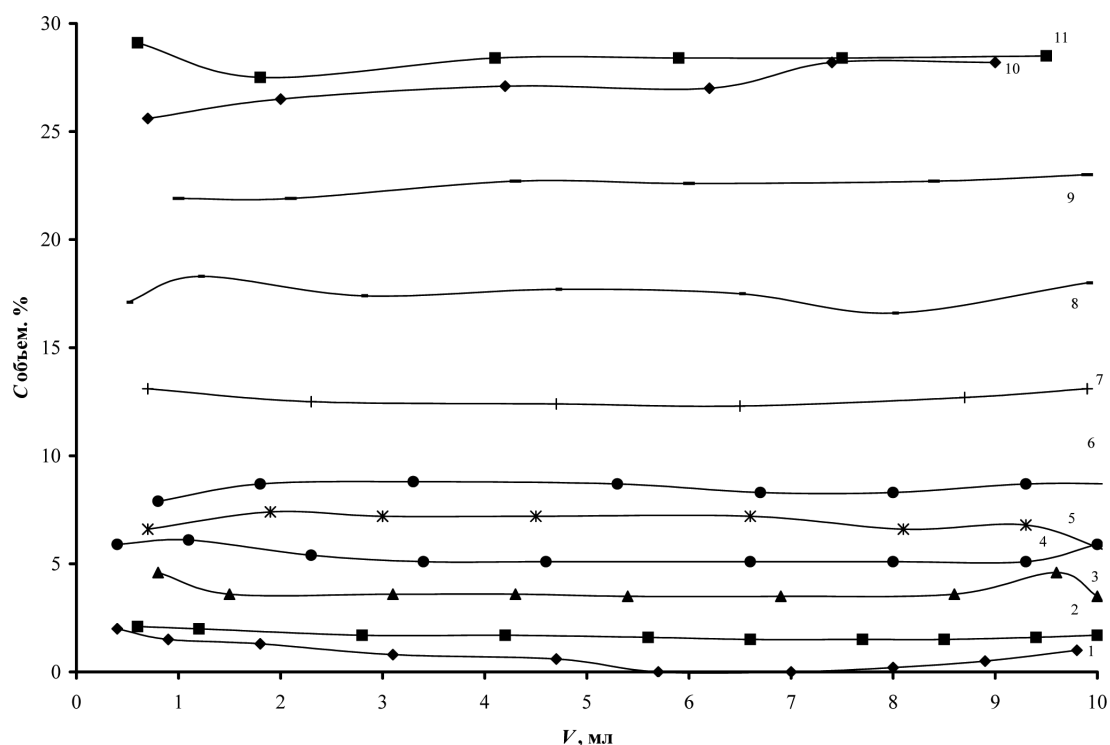


Рис. 4. Зависимость концентрации от объема расплава при фракционном плавлении слитков льда, сформированных в криогенном устройстве в системе «вода-изопропиловый спирт». Концентрация изопропилового спирта в исходном растворе: 1 — 1 %; 2 — 2 %; 3 — 4 %; 4 — 6 %; 5 — 8 %; 6 — 10 %; 7 — 15 %; 8 — 20 %; 9 — 25 %; 10 — 30 %; 11 — 35 %

жидком состоянии, в нем начинают формироваться агрегаты правильной геометрической формы с гексагональной симметрией, которые зарождаются в области раствора с наиболее низкой температурой и быстро движутся в область более высоких температур. Они имеют размеры порядка нескольких миллиметров, число их быстро увеличивается и по мере охлаждения раствора они заполняют весь его объем, превращаясь постепенно в единый слиток. Наряду с этими агрегатами наблюдается также формирование еще в жидкой фазе тонких плоскопараллельных пластин с размерами ~ 1 см и больше — в длину, которые располагаются в растворе, а затем, и в слитке строго упорядоченно. При последующем плавлении слитка они долго сохраняют свою форму в расплаве и их можно механически отделить друг от друга.

Обращают на себя внимание также ещё некоторые особенности кристаллизации и плавления льда в водных растворах изопропилового спирта. Начиная с концентрации исходного раствора ~ 60 объемных процентов спирта, экспериментальные кривые распределения концентрации спирта по фракциям расплава лежат во всех точках ниже уровня концентрации исходного раствора (см. рис. 3).

Можно предположить, что во время эксперимента концентрация спирта в растворе падает. Дополнительный анализ полученных результатов показал, что, начиная именно с этой концентрации исходного раствора при той температуре в холодильной камере, где формировались слитки льда для всех более высоких концентраций исходного раствора ( $T = -25^{\circ}\text{C}$ ), часть его остается в жидком состоянии. Именно поэтому потребовалось для полной кристаллизации раствора использовать жидкий азот — см. выше. Можно было бы считать, что потери изопропилового спирта при формировании слитков происходят за счет испарения его из незакристаллизованной части, которая остается в жидком состоянии в течение  $t \sim 24$  часов — время формирования слитка. Можно предполагать также, что определенная часть спирта испаряется из самого слитка (для этих исходных концентраций), а также при нагреве фракций расплава до комнатной температуры перед тем, как их концентрация будет определена на рефрактометре.

Кроме указанных особенностей, было установлено также, что в некоторых экспериментах при концентрации исходного раствора ~ 65 объемных процентов, слиток льда, формирующийся в холодильной камере, имеет в сечении правильную

треугольную форму, а на его поверхности, как и для других концентраций, формируются правильные гексагональные фигуры. Возможно именно потому, что при данных условиях охлаждения раствора, слиток льда в нем не заполняет весь объем сосуда, часть раствора остается в жидком состоянии, слиток принимает внешнюю форму, не соответствующую форме сосуда, а определяемую процессами, протекающими внутри слитка. Т.е. в данном случае наблюдаются условия так называемого «свободного» роста.

Для того, чтобы оценить влияние возможных потерь спирта в экспериментах по направленной кристаллизации и фракционному плавлению слитков льда в его растворах, а также их причину, мы детально исследовали зависимость коэффициента преломления этих растворов от концентрации во всем ее диапазоне от 0 до 100 объемных процентов спирта. Эта зависимость представлена на рис. 5. Видно, что, начиная с концентрации спирта ~ 30 объемных процентов, она все более отклоняется от линейной и даже имеет небольшой максимум при концентрации ~ 95 объемных процентов спирта. Используя полученные результаты, мы пересчитали значения концентрации во фракциях расплава

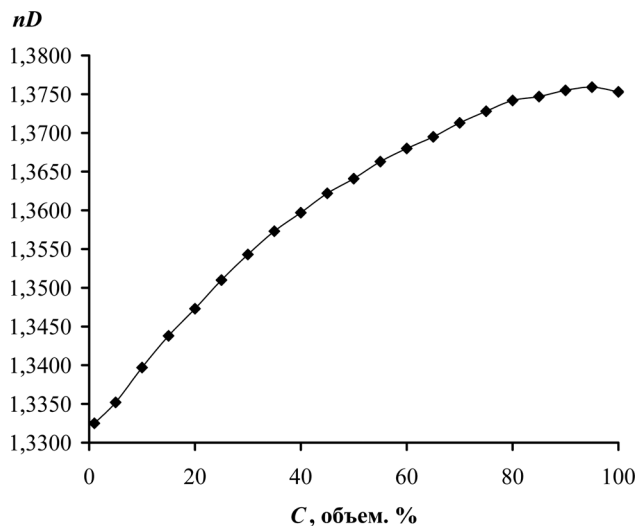


Рис. 5. Зависимость коэффициента преломления от концентрации растворов изопрпилового спирта в воде.

для экспериментов с концентрированными растворами (рис. 6). Но и в этом случае концентрация спирта по фракциям расплава распределяется ниже некоторого уровня, соответствующего его исходной концентрации в растворе до охлаждения. Наконец, был проведен эксперимент по изучению изменения коэффициента преломления растворов от времени

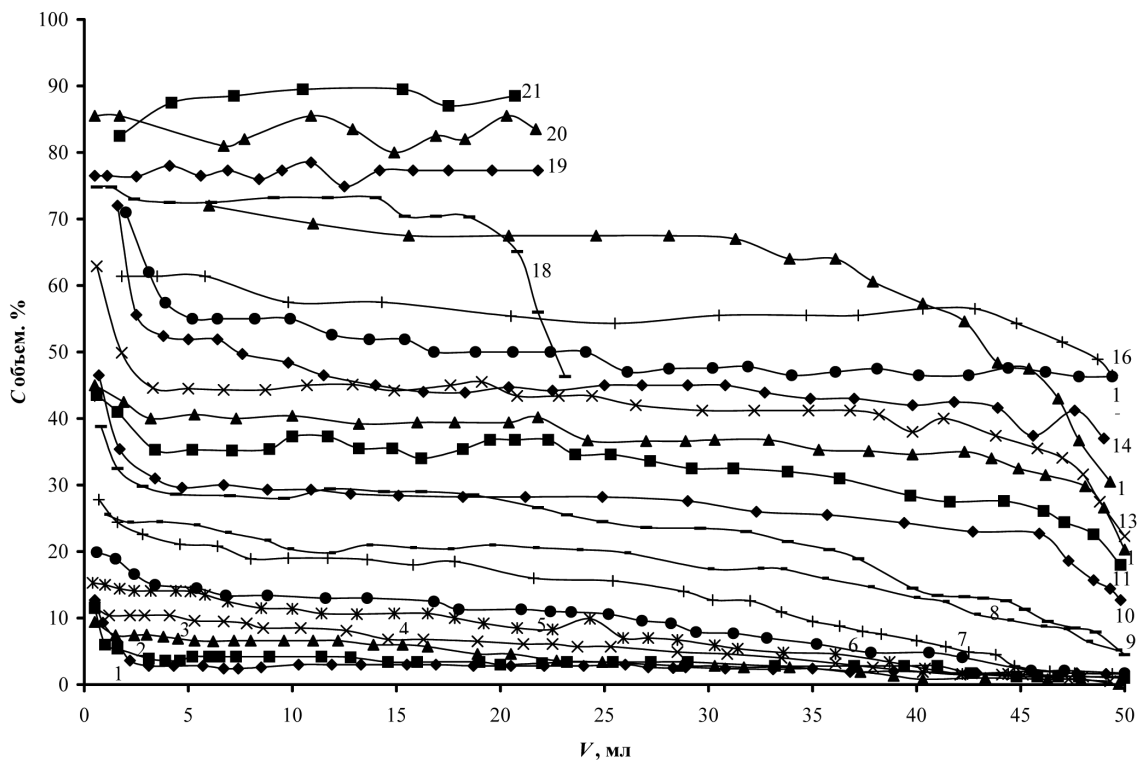


Рис. 6. Зависимость концентрации от объема расплава в системе «вода-изопрпиловый спирт» (градуировка, полученная по экспериментальным данным зависимости коэффициента преломления от концентрации во всем диапазоне концентраций). Концентрация изопрпилового спирта в исходном растворе: 1 — 1 %; 2 — 2 %; 3 — 4 %; 4 — 6 %; 5 — 8 %; 6 — 10 %; 7 — 15 %; 8 — 20 %; 9 — 25 %; 10 — 30 %; 11 — 35 %; 12 — 40 %; 13 — 45 %; 14 — 50 %; 15 — 55 %; 16 — 60 %; 17 — 65 %; 18 — 70 %; 19 — 80 %; 20 — 90 %; 21 — 100 %

при комнатной температуре. Его результаты говорят о том, что кинетика, а, возможно, и механизм изменения концентрации спирта в водном растворе, очень сильно зависят от исходной концентрации раствора. Для исходного раствора с концентрацией 20 объемных процентов измерения коэффициента преломления через 2 суток после выдержки раствора при комнатной температуре (поверхность раствора свободна) показали падение концентрации до ~ 3 объемных процентов. Для исходной концентрации 80 объемных процентов концентрация по таким же данным уменьшается до ~ 65 объемных процентов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты экспериментов, представленные выше, говорят о том, что взаимодействие изопропилового спирта с водой в их растворах при температурах от  $T = 20^\circ \text{C}$  до  $T < 0^\circ \text{C}$ , т.е. в условиях, когда существенным образом изменяется, прежде всего, состояние воды, носит сложный характер. Он проявляется в формировании в жидкой фазе при ее охлаждении до  $T < 0^\circ \text{C}$  структур правильной геометрической формы. Гексагональная симметрия этих структур, а также характер процессов кристаллизации и плавления льда в растворах, позволяют предположить, что формирование этих структур является результатом глубоких преобразований в системе водородных связей воды. Они происходят под воздействием температуры и при взаимодействии молекул воды с молекулами изо-

пропилового спирта. Причем, это взаимодействие может приводить и к существенным изменениям в состоянии воды при  $T = 20^\circ \text{C}$ , т.е. к долговременным релаксациям водных структур, проявляющимся, в частности, при определении зависимости показателя преломления от концентрации раствора. Мы считаем, что при условиях, исследованных в нашей работе, в водных растворах изопропилового спирта происходит их спинодальный распад, ведущий к формированию в них периодических структур как микро-, так и макроскопического масштаба.

Дальнейшее изучение системы «вода — изопропиловый спирт», ее особенностей при  $T < 0^\circ \text{C}$  требует разработки новых методик и устройств для их реализации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яценко О.Б., Чудотворцев И.Г., Федорец А.А., Котова Д.Л., Попова И.А. // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. №5. С. 617—621.
2. Яценко О.Б., Чудотворцев И.Г. // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. №9. С.1079—1086.
3. Чудотворцев И.Г., Яценко О.Б. // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 2. С. 202—205.
4. Bogaziuskaya O.V., Milovidova S.D., Sidorkin A.S., Yatsenko O.B., Yuryev A.N., Stehanova Zh.D. // Ferroelectrics. 2007. Vol 307. P. 251—254.
5. Яценко О.Б., Чудотворцев И.Г., Лебедев Ю.П., Селемнев В.Ф., Рошупкин О.А., Кучумов Е.М. // III Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» ФАГРАН-2006 Материалы конференции. 2006. Т. II. С. 953—954.

---

Яценко Олег Борисович — профессор кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета

Шульгин Владимир Алексеевич — заведующий лабораторией волоконной оптики НИИФ Воронежского государственного университета (кафедра информационных систем ФКН ВГУ)

Дуванова Ольга Васильевна — аспирант Воронежского государственного университета; тел.: (905) 0510336, e-mail: duvanovaov@mail.ru

Попов Алексей Николаевич — аспирант Воронежского государственного университета

Чижев Артем Сергеевич — студент Воронежского государственного университета

Золотых Александр Николаевич — студент Воронежского государственного университета

Yatsenko Oleg B. — professor of department of general and inorganic chemistry, Voronezh State University

Shulgin Vladimir A. — manager laboratory of fiber optics of Research institute of physics, Voronezh State University (department of information systems faculty of computer sciences, Voronezh State University)

Duvanova Olga V. — post graduate student, Voronezh State University

Popov Alexey N. — post graduate student, Voronezh State University

Chizhov Artem S. — student, Voronezh State University

Zolotykh Alexander N. — student, Voronezh State University