ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК: 544.431.8+544.015.4

MSC 2010: 92E99, 80A20, 74A50, 82C26, 70K50

Осциллирующие фазовые переходы раствор – газ и раствор – кристалл в каплях растворов с одним кристаллизующимся компонентом

В. Б. Федосеев

Экспериментально воспроизведены длительные апериодические несинхронные осциллирующие фазовые переходы газ – раствор и раствор – кристалл в ансамбле капель водного раствора NaCl. Наблюдения позволяют упростить ранее предложенную кинетическую модель осциллирующего режима фазовых превращений, исключив необходимость учета образования метастабильных фаз. Модель связывает скорость и направление потока растворителя в газовой фазе с давлением насыщенного пара у поверхности капли, температурой раствора, скоростями изменения температуры, объемов кристалла и капли. Анализ модели показывает, что присутствие в системе кристаллической фазы приводит к появлению по крайней мере двух особенностей (бифуркаций) зависимости химического потенциала летучего компонента от его количества в капле.

Ключевые слова: фазовые превращения, осцилляции, испарение, конденсация, кристаллизация, капли раствора

1. Введение

В работе [1] впервые описан эффект осциллирующих фазовых превращений в трехкомпонентной трехфазной системе H_2O – NaCl – KCl, заключающийся в возникновении долговременных апериодических совместных фазовых превращений кристалл – раствор и рас-

Получено 07 января 2017 года
После доработки 15 мая 2017 года

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 15-13-00137).

Федосеев Виктор Борисович
vbfedoseev@yandex.ru

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН
603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49

твор–пар. Эффект наблюдается в виде многократного самопроизвольного испарения летучего растворителя практически до полного исчезновения жидкой фазы вокруг кристалла с последующей конденсацией растворителя, растворением кристалла и восстановлением размера капель. В реальном времени эти осцилляции демонстрирует видеофайл, размещенный в дополнительных материалах к работе [1].

Мультистабильные состояния в столь простой по химическому составу системе наблюдаются впервые. Колебательный режим в гетерогенной трехфазной системе при стационарных внешних условиях представляет самостоятельный интерес. Возможность управлять процессом путем изменения внешних параметров (температура, состав газовой фазы) позволяет целенаправленно переводить систему между разными равновесными состояниями. Развитие кинетической модели этого процесса при простоте экспериментального воспроизведения результатов моделирования может быть актуально при создании материалов с памятью формы, создании искусственных нейронных сетей, моделировании устройств памяти на фазовых переходах.

Смеси, использованные в экспериментах, по составу близки к физиологическим растворам, поэтому результаты моделирования могут представлять интерес и при обсуждении взаимодействия коацерватов на стадии возникновения жизни.

Наиболее известным и изученным колебательным физико-химическим процессом является реакция Белоусова–Жаботинского [2]. Эта и подобные химические реакции наблюдаются в гомогенных системах. Основными периодически меняющимися во времени величинами в этих процессах являются концентрации компонентов реакционной смеси без изменения объема, геометрической формы и температуры системы.

Примером колебательных процессов с участием фазового превращения могут быть кольца Лизеганга [3], более века привлекающие внимание математиков [4]. В этом случае колебания концентрации компонентов сопровождают процесс перемещения межфазной границы и заканчиваются при затвердевании всего объема при охлаждении системы.

Осциллирующие фазовые превращения, при которых система многократно меняет объем и состав сосуществующих фаз, ранее не описаны. Теоретическое описание этого эффекта пока ограничено качественными предположениями в [1].

Одно из этих предположений основано на гипотезе о возникновении фазы твердого раствора NaCl-KCl , которая неустойчива в макроскопической системе при обычных условиях. Эта гипотеза опирается на термодинамические расчеты фазовых равновесий в системах малого объема [5, 6]. На основе наших оценок при малом объеме в смеси $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ можно ожидать возникновения необычных в рассматриваемых условиях метастабильных фаз, в частности твердого раствора NaCl-KCl [7]. Образованию этой фазы способствует большое пересыщение при условии рождения единичного центра кристаллизации. Возможность достижения необходимого пересыщения показана экспериментально в [7]. В [8] описаны некоторые термодинамические аспекты, связанные с энергией образования и размерами критического зародыша новой фазы при уменьшении объема системы.

2. Экспериментальная часть

Модель осциллирующего режима, основанная на гипотезе о роли метастабильного раствора, содержит большое число независимых переменных (размер и температура капли, размеры кристаллов каждого из нелетучих компонентов либо состав и размер метастабильного кристалла) и термодинамических параметров (температура и давление пара летуче-

го компонента во внешней среде, молярные объемы и растворимости, энтальпии испарения и растворения компонентов).

Наблюдение осцилляций в двухкомпонентных системах могло бы существенно упростить и интерпретацию, и кинетическую модель явления. Для проверки этого предположения выполнены эксперименты с водными растворами, содержащими только один растворенный компонент.

Эксперименты с водными растворами ряда кристаллических соединений (NaCl , KCl , NaNO_3 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) показали, что осцилляции воспроизводятся и в более простых системах. Это позволило утверждать, что образование метастабильных фаз не является необходимым фактором возникновения осцилляций, и упростить модель процесса.

Экспериментальные исследования проводились на основе методики, описанной в [1]. Растворы наносились на стеклянную подложку с помощью распылителя. После испарения растворителя на подложке оставался ансамбль кристаллов разного размера. Средние размеры кристаллов, образующихся при высыхании капель, можно регулировать концентрацией распыляемого раствора. Подложка с ансамблем кристаллов помещалась на предметный столик микроскопа, затем на подложке создавался резервуар с чистым растворителем (дистиллированная вода). Описанные осцилляции можно наблюдать на отдельных кристаллах, находящихся в окрестности резервуара. В настоящей работе использована модифицированная методика, в которой резервуар с растворителем и ансамбль капель разделены (рис. 1). Ансамбль полученных распылением кристаллов находился на нижней поверхности предметного стекла на высоте от 2 до 5 мм от резервуара с растворителем. В такой схеме резервуар с растворителем может быть внесен, удален, перемещен или заменен на любой стадии опыта. Это делает возможным повторение опытов с одним и тем же ансамблем кристаллов или с растворителями разного состава. Изменение состава растворителя в резервуаре позволяет регулировать влажность среды, в которой находится наблюдаемый ансамбль капель.

Рис. 1. Схема установки для наблюдения осциллирующих фазовых превращений. 1 — объектив микроскопа, 2 — предметное стекло с нанесенными методом распыления каплями или кристаллами, 3 — боковые опоры, определяющие высоту расположения наблюдаемых объектов, 4 — растворитель, 5 — подвижная прозрачная подложка-резервуар для растворителя, 6 — прозрачное основание, перемещаемое объектоводителем микроскопа, 7 — нижняя подсветка.

Для устранения теплового влияния осветителя использовалась подсветка на основе светодиодного осветителя и зеркала. Для устранения влияния воздушных потоков в лабораторном помещении использовалась ширма. Следует отметить, что влияние внешних потоков нельзя считать критичным, так как в окрестности осциллирующих капель можно наблюдать капли и кристаллы разного размера и удаленности от резервуара, сохраняющие неизменным свое состояние на протяжении всего эксперимента.

Наблюдения состояния ансамбля капель и кристаллов сохранялись в виде видеофайлов либо серии кадров, сделанных с интервалами 2–5 секунд протяженностью до 20 минут.

При наблюдениях были зафиксированы осцилляции как отдельных, так и групп капель. На рисунке 2 показана выборка кадров, демонстрирующая состояние группы капель раствора NaCl в отдельные моменты времени. В исходном состоянии до появления резервуара с водой на подложке присутствовали только кристаллы. После внесения резервуара с растворителем группа кристаллов, имеющих линейные размеры от 13 до 25 мкм, поглощает воду с образованием капель раствора. Для рисунка 2 отобраны моменты, в которые капли почти полностью теряют воду или восстанавливают размеры, достигая в диаметре 30–50 мкм. На полной кинограмме, приведенной на странице электронной версии статьи (видеофайл 1 — <http://nd.ics.org.ru/nd1702004/#vid1>), можно наблюдать и несинхронные изменения размеров отдельных капель с меньшей амплитудой изменения размера.

Рис. 2. Состояние группы капель раствора NaCl на 62, 196, 266, 300, 350, 370, 400, 434 секунде от начала записи изображения. Верхний кадр слева демонстрирует исходное состояние ($t = 0$).

Осцилляции разной интенсивности и длительности по описанной методике удалось воспроизвести и с растворами других водорастворимых веществ (в частности, KCl, NaNO_3 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$). В некоторых случаях затухающие аперiodические колебания можно наблюдать в режиме перехода из состояния кристалла в состояние капли со стабильным размером. Рисунок 3 демонстрирует осцилляции, сопровождающиеся изменением формы кристалла. (Соответствующий рисунку 3 видеофайл приведен на странице электронной версии статьи (видеофайл 2 — <http://nd.ics.org.ru/nd1702004/#vid2>).) Это свидетельствует о том, что

Рис. 3. Изменение огранки кристалла NaCl в процессе осциллирующих фазовых превращений. Состояния системы на 2, 67, 110, 116, 165, 179, 183, 187, 191 секунде от начала записи изображения.

процессы конденсации и испарения сопровождаются растворением и перекристаллизацией частиц, на которых образуется капля. Кроме того, рисунок 3 демонстрирует, что осцилляции способствуют релаксации структуры кристалла к более устойчивой конфигурации.

3. Модель испарения и роста капель раствора, содержащих кристалл

Уменьшение числа химических компонентов и отсутствие метастабильных фаз существенно упрощает математическую модель.

Модель основана на рассмотрении потока растворителя в газовой фазе, вызванного разностью химических потенциалов летучего компонента в термостате (резервуар с растворителем или окружающая среда) и в окрестности капли

$$j = -\alpha \nabla \mu \approx \alpha \frac{\mu(T, P) - \mu(T_d, P_d)}{\Delta l}, \quad (3.1)$$

где T, P — температура и давление летучего компонента в термостате, T_d, P_d — температура и давление летучего компонента около поверхности капли, Δl — расстояние от резервуара с растворителем до поверхности осциллирующих капель, α — коэффициент [9]. В приближении идеального газа химический потенциал имеет вид $\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln P$, здесь R —

газовая постоянная, $\mu^\circ(T)$ — стандартный химический потенциал растворителя в газовой фазе. Поток j , согласно (3.1), направлен в сторону понижения химического потенциала. В изотермических условиях уравнение (3.1) сводится к закону Фика, согласно которому поток направлен в сторону понижения давления пара.

Давление P_d летучего компонента в окрестности границы раствор–пар определено условием равенства химического потенциала летучего компонента в растворе и паре:

$$\mu_{0,s} = \mu_{0,s}^\circ + RT_d \ln(x_0) \cong \mu_{0,gas} = \mu_{0,gas}^\circ + RT_d \ln P_d.$$

Для систем с одним растворенным компонентом давление пара около поверхности капли зависит от радиуса r капли, концентрации (мольной доли) x растворенного компонента, размера L кристалла. Величины r , x , L связаны условиями сохранения (3.2)–(3.3), которые позволяют понизить число независимых переменных до трех, при этом $P_d = P(T_d, r, x)$.

Условия сохранения количества нелетучего компонента связывают количества молей растворителя n_0 и растворенного компонента n_1 в растворе n_{1s} и в кристалле n_{1c} с концентрацией раствора

$$x = \frac{n_{1s}}{n_0 + n_{1s}}, \quad n_1 = n_{1s} + n_{1c}. \quad (3.2)$$

Величины n_1 , n_{1s} и n_0 или x полностью определяют объемы V_d , V_c капли и кристалла соответственно. Геометрические параметры, в частности радиус кривизны поверхности капли R_d и размер кристалла L (длина ребра куба), определены, если задать форму капли (сферическая) и кристалла (куб):

$$V_d = n_0 V_0 + n_1 V_1, \quad V_c = n_{1c} V_1, \quad L = V_c^{\frac{1}{3}}, \quad (3.3)$$

где V_0 , V_1 — мольные объемы растворителя и растворенного компонента соответственно. В приближении идеального раствора они не зависят от концентрации. Предполагается, что кристалл имеет кубическую форму и включен в объем капли.

Растворимость NaCl в рассматриваемых условиях практически не зависит от температуры [10], поэтому в качестве дополнительного приближения примем, что концентрация раствора в объеме капли в присутствии кристалла сопоставима с концентрацией x_s насыщенного раствора и постоянна $x = x_s = \text{const}$ при $L \neq 0$. Это приближение пренебрегает массопереносом внутри капли и тем, что концентрация насыщенного раствора при малых объемах зависит от радиуса капли [8].

Кристалл полностью смачивается раствором, при этом содержащая кристалл капля при $V_d > \frac{\sqrt{3}}{2} \pi L^3$ имеет сферическую форму. При условии $V_d < \frac{\sqrt{3}}{2} \pi L^3$ растущий кристалл уже не вписывается в сферу и капля теряет сферическую форму. В этом случае форму капли можно приближенно представить в виде куба, грани которого являются основаниями сферических сегментов, заполненных раствором. Пренебрегая перекрывающимися и выступающими краевыми частями этих сегментов, объем покрывающего кристалл раствора можно оценить как

$$V_d - V_c = n_0 V_0 + n_{1s} V_1 \approx 6\pi h^2 \left(R_d - \frac{1}{3}h \right) = \pi h \left(h^2 + \frac{3}{2}L^2 \right),$$

где h — высота сферического сегмента.

При уменьшении объема раствора (испарении) радиус кривизны поверхности опирающегося на грань куба шарового сегмента $R_d \approx \frac{L^2 + 2h^2}{4h}$ возрастает (L растет, h уменьшается). Это несколько усложняет условия сохранения количества нелетучего компонента, связывающие объем капли V_d и размеры кристалла,

$$\begin{aligned} V_d &= \frac{4}{3} \pi R_d^3 = n_1 V_1 (\eta + 1) - L^3 \eta && \text{при } r = R_d > \frac{\sqrt{3}}{2} L, \\ V_d &= n_1 V_1 (\eta + 1) - L^3 \eta \approx \pi h \left(h^2 + \frac{3}{2} L^2 \right) + L^3 && \text{при } h < L \frac{\sqrt{3} - 1}{2}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

где $\eta = \frac{V_0}{V_1} \frac{1-x}{x}$.

В первом случае капля имеет сферическую форму, радиус капли совпадает с радиусом кривизны R_d . Во втором случае радиус кривизны R_d превышает радиус сферической капли объема V_d . Рисунок 4 схематически демонстрирует эти отличия.

Рис. 4. Несферическая капля, смачивающая кристалл, и сфера, описанная вокруг куба.

Предположение, что кристаллическая фаза представлена единственным включением кубической формы, допустимо для систем малых размеров. Для NaCl (см. рис. 2 и 3) и некоторых других солей образование единичного кристалла характерно вплоть до нанолитровых капель.

Давление насыщенного пара растворителя над сферической поверхностью идеального раствора можно описать, объединив уравнение Кельвина и закон Рауля

$$P(T_d, R_d, x) = P(T_d) (1 - x) \exp \left(\frac{2\sigma}{R_d R T_d} V_0 \right), \quad (3.5)$$

где σ — поверхностное натяжение поверхности капли, R — универсальная газовая постоянная.

Давление насыщенного пара над сферической поверхностью раствора, содержащего кристалл размера L , можно описать, объединяя (3.5) с уравнением Фрейндлиха, описывающим зависимость концентрации насыщенного раствора от размера кристаллов; получим

$$P(T_d, R_d, L, x) = P(T_d) \left(1 - x_s e^{\frac{4\sigma_{cs}}{L R T_d} V_0} \right) e^{\frac{2\sigma}{R_d R T_d} V_0}, \quad (3.6)$$

где x_s — концентрация насыщенного раствора при $R_d \rightarrow \infty$, $L \rightarrow \infty$, σ_{cs} — поверхностная энергия межфазной границы раствор – кристалл [11].

Рассмотрим более детально поток растворителя в газовой фазе (3.1). Разность стандартных химических потенциалов растворителя μ° в небольшом интервале температур ограничим первыми членами полиномиального представления [12], при этом $\mu^\circ(T_d) - \mu^\circ(T) \cong b\Delta T$, где b — константа.

Используя (3.5) и уравнение Клапейрона – Клаузиуса $\ln \frac{P(T_d)}{P(T)} = \frac{\Delta_b H}{RT_d} \frac{T_d - T}{T}$, где $\Delta_b H$ — энтальпия испарения растворителя, можно формально свести потоки массо- и теплопереноса в газовой фазе к функциям градиентов концентрации и температуры [9]. С учетом (3.5) массоперенос в газовой фазе представим как

$$j = \alpha \left(\alpha_T \nabla T + \frac{\alpha_P}{\Delta l} \right), \quad (3.7)$$

где $\alpha_T = b + \frac{\Delta_b H}{T} + R \ln(P(T))$, $\alpha_P = \frac{2\sigma}{R_d} V_1 + RT_d \ln(1-x)$ и $\nabla T \approx \frac{T_d - T}{\Delta l}$.

Первое слагаемое определено состоянием термостата (резервуара) и свойствами растворителя. Ему соответствует направление потока в сторону понижения температуры. Второе слагаемое определено состоянием капли, оно определяет поток в сторону большего радиуса кривизны (для термостата радиус кривизны ∞) и высокой концентрации растворенного компонента (для термостата с чистым растворителем $x = 0$). При испарении сферической капли величина α_P растёт. Для несферических капель при испарении $R_d \rightarrow \infty$ и $\alpha_P \rightarrow RT_d \ln(1-x_s) < 0$. Коэффициенты, использованные в (3.1) и (3.7) для идеальных растворов, имеют простую связь с коэффициентами переноса (диффузии, термодиффузии, теплопроводности) [9].

Тепловые эффекты в испаряющейся капле раствора определяются энтальпией испарения растворителя $\Delta_b H^\circ$, энтальпией растворения кристалла $\Delta_s H^\circ$ и теплопереносом $\dot{Q}_\lambda$ через поверхность капли

$$\begin{aligned} \dot{Q}_d &= \frac{\dot{V}_d}{V_0} \Delta_b H^\circ = j A_d \Delta_b H^\circ, \\ \dot{Q}_c &= \frac{\dot{V}_c}{V_1} \Delta_s H^\circ, \\ \dot{Q}_\lambda &\approx \lambda A_d \nabla T, \end{aligned} \quad (3.8)$$

где скорость изменения объема капли $\dot{V}_d = j A_d V_0$ связана с массопереносом через ее поверхность, $A_d = 4\pi R_d^2$ — площадь поверхности капли, λ — коэффициент теплопроводности в газовой фазе.

В приближении $x = \text{const}$ скорости изменения объема кристалла $\dot{V}_c$ и капли $\dot{V}_d$ связаны уравнениями сохранения (3.2)–(3.3).

При конденсации растворителя происходит растворение кристалла, при испарении капли кристалл растёт. Тепловые эффекты фазовых превращений имеют разный знак и отчасти компенсируют друг друга. Суммарный тепловой эффект $\dot{Q} = \dot{Q}_d + \dot{Q}_c + \dot{Q}_\lambda$ определяет скорость изменения температуры капли

$$\dot{T}_d = \dot{Q} c_p, \quad (3.9)$$

где c_p — теплоемкость капли с кристаллом. При грубой оценке $c_p \cong n_0(R_d, x) C_{p,0}(T) + n_1 C_{p,1}(T)$, где C_p — молярные теплоемкости чистых компонентов.

Уравнения (3.2)–(3.9) связывают j и $\dot{T}_d$ с изменениями объема кристалла $\dot{V}_c$ и капли $\dot{V}_d$. Они составляют основу кинетической модели, способной воспроизвести осциллирующий режим совместных фазовых превращений кристалл – раствор и раствор – пар.

Ранее подобные кинетические модели были предложены для описания процесса испарения капель смесей летучих компонентов [13, 14]. В них методами численного моделирования обнаружена возможность немонотонного изменения радиуса капли во времени. При некоторых условиях такой эффект возникает при установлении стационарной концентрации раствора, после чего капля переходит в режим монотонного испарения [13]. В численных расчетах было получено немонотонное поведение температуры [14] и размера [15] капли испаряющейся многокомпонентной смеси летучих компонентов. Авторы этих работ связывают немонотонное поведение размера и температуры капли с переходными процессами. Подобный эффект наблюдался экспериментально [16].

Возможно, модели [13–16] с гомогенной конденсированной фазой могут воспроизвести и затухающие осцилляции, характерные для установления стационарного режима. В трехфазной системе осцилляции при релаксации системы к устойчивому состоянию можно наблюдать экспериментально. На рисунке 3 можно видеть, как в процессе осцилляций размера капли меняется огранка кристалла NaCl. При этом осцилляции продолжались и после перехода к более выгодной огранке кристалла.

Согласно [17], нет качественной связи между процессами массопереноса в газовой фазе и внутри капли. Это позволяет использовать более простую модель сферических капель, не рассматривающую влияние подложки и конвективных потоков в каплях. Однако и конвективные потоки могут быть причиной осцилляций капель. Экспериментально осциллирующий рост и движение капель в системе жидкость – жидкость наблюдались в процессе экстракции ацетона из водной среды каплями толуола [18]. В этом случае возникновение осцилляций, по мнению авторов, связано с конвекцией Марангони.

Простейшая модель, описывающая обратимый массоперенос между каплей раствора и газовой фазой (3.7), включает в себя условия локального равновесия на границе раствор – газ (3.5) и (3.6), условия баланса вещества (3.2)–(3.4), теплового баланса (3.8)–(3.9).

4. Особенности испарения и роста капель раствора, содержащих кристалл

Для трехфазной системы уравнения, описывающие процесс испарения капли, имеют две принципиальные особенности.

Одна из них связана с ростом кристалла и потерей капель сферической формы. Согласно (3.4)–(3.5), при испарении капли с кристаллом (при $x \cong x_s$) давление насыщенного пара P_d и химический потенциал растворителя $\mu_0 = \mu_{0,gas}^o + RT_d \ln P_d$ возрастают до достижения капель объема $V_d = \frac{\sqrt{3}}{2} \pi L^3$. При этом кубический кристалл вписан в сферу. При дальнейшем испарении капля теряет сферическую форму (рис. 4), после чего P_d и μ_0 уменьшаются. Таким образом при $V_d = \frac{\sqrt{3}}{2} \pi L^3$ и конденсация, и испарение приводят к понижению давления пара P_d и химического потенциала μ_0 (точка В на рис. 5). Это неустойчивое состояние при некоторых условиях можно рассматривать как одну из точек бифуркации, в которой меняется направление потока растворителя около капли.

Рис. 5. Зависимость давления насыщенного пара над каплями чистого растворителя (верхняя кривая); над каплями насыщенного раствора (x_s) (верхняя штриховая линия); над каплями, содержащими кристалл размера $L = 5, 10, 20$ нм (штриховые линии); над испаряющимися каплями размера 100 нм, 1, 10, 100 мкм без кристалла (линии с маркером $\circ$); над испаряющимися каплями с кристаллом (линии с маркером $\blacksquare$); верхняя граница области существования сферических капель с кристаллом (жирная кривая). $P(\infty)$ — давление над плоской поверхностью чистого растворителя.

Другая особенность возникает при полном растворении кристалла. При $L = 0$, $n_{1c} = 0$ концентрация x становится функцией объема капли (3.2). В соответствии с уравнениями (3.5)–(3.6) конденсация капли до растворения кристалла ($x \cong x_s$) сопровождается уменьшением давления пара P_d и химического потенциала μ_0 . После полного растворения конденсация понижает значение x , что сопровождается ростом P_d и μ_0 .

В последнем случае нарушается симметрия процессов конденсации и испарения. При испарении зарождение кристаллической фазы происходит при достижении некоторого пересыщения ($x > x_s$). Степень пересыщения обычно имеет стохастический характер и зависит от размера капли [8].

Эволюцию испаряющихся (конденсирующихся) капель демонстрирует рисунок 5. Давление пара над каплями понижается при испарении летучего компонента в соответствии с (3.5). На примере капли с $R_d = 10$ мкм схематически показано изменение давления после возникновения зародыша кристаллической фазы.

При испарении капли раствора до момента зарождения кристалла (точка А на рисунке 5 соответствует образованию зародыша новой фазы размером $L = 5$ нм) концентрация нелетучего компонента растет. При этом в соответствии с (3.5) уменьшаются P_d и μ_0 . Рост кристалла понижает пересыщение (процесс $A \rightarrow B$), при этом давление повышается в соответствии с (3.5) до равновесного значения, соответствующего концентрации насыщенного раствора x_s (или определяемого (3.6)). При дальнейшем испарении и росте кристалла капля становится несферической (см. рис. 4). Этому состоянию соответствует точка В на рисунке 5. После этого при испарении радиус кривизны R_d возрастает до ∞ при $L \approx \text{const}$, и на поверхности кристалла образуется пленка раствора. Если давление во внешней сре-

де ниже, чем давление в точке В, испарение будет продолжаться с понижением давления пара над каплей (точка С на рисунке 5) путем образования островковых пленок и повышения концентрации в них за счет повышения растворимости, описанного в [8]. Состояние несферических капель (точка С на рисунке 5) показано схематически. Положение точки С определяется давлением летучего компонента во внешней среде, а радиус сопоставим с радиусом минимально возможной сферической капли, состоящей только из NaCl — это чуть меньше радиуса, при котором теряется сферическая форма.

Радиус капли при зарождении кристалла (точка А на рисунке 5) зависит от случайной величины (пересыщения). Неопределенность положения точек А и С может быть одной из причин нарушения периодичности наблюдаемых осцилляций.

Положение точек А, В и С (см. рис. 5) существенно зависит от температуры капли. В окрестности точек А и В давление P_d меняется при испарении или конденсации монотонно. При некоторых условиях такое изменение P_d способно приводить к изменению направления потока j в окрестности капли.

5. Заключение

Упрощение модели [1] не отрицает возможности образования метастабильных фаз и их роли при возникновении осцилляций. Согласно наблюдениям, амплитуда изменения размера капли, воспроизводимость и устойчивость режима осцилляций в трехкомпонентной системе $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{KCl}$ выше, чем в бинарных системах с единственным растворенным компонентом.

Описанная экспериментальная методика позволяет не только наблюдать эффект осцилляции фазовых превращений, но и управлять условиями, в которых эти осцилляции существуют. Эта возможность актуальна для создания и моделирования на основе описанного эффекта запоминающих устройств на фазовых переходах, сенсоров, элементов искусственных нейронных сетей.

Предлагаемая модель может представлять интерес для специалистов в области теории фазовых превращений и динамических систем.

References

- [1] Fedoseev V. B., Maksimov M. V. Solution – crystal – solution oscillatory phase transitions in the $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ system, *JETP Lett.*, 2015, vol. 101, no. 6, pp. 390–393; see also: *Pis'ma v Zh. Èksper. Teoret. Fiz.*, 2015, vol. 101, no. 6, pp. 424–427.
- [2] Vanag V. K. Waves and patterns in reaction – diffusion systems. Belousov – Zhabotinsky reaction in water-in-oil microemulsions, *Physics-Uspekhi*, 2004, vol. 47, no. 9, pp. 923–941; see also: *Uspekhi Fiz. Nauk*, 2004, vol. 174, no. 9, pp. 991–1010.
- [3] Liesegang R. E. Über einige Eigenschaften von Gallerten, *Naturwiss. Wochenschr.*, 1896, vol. 11, no. 30, pp. 353–362.
- [4] Il'in A. M., Markov B. A. A nonlinear diffusion equation and Liesegang rings, *Dokl. Math.*, 2011, vol. 84, no. 2, pp. 730–733; see also: *Dokl. Ross. Akad. Nauk*, 2011, vol. 440, no. 2, pp. 164–167.
- [5] Tanaka T., Hara S. Thermodynamic evaluation of nano-particle binary alloy phase diagrams, *Z. Metallkd.*, 2001, vol. 92, no. 11, pp. 1236–1241.
- [6] Eichhammer Y., Heyns M., Moelans N. Calculation of phase equilibria for an alloy nanoparticle in contact with a solid nanowire, *Calphad*, 2011, vol. 35, no. 2, pp. 173–182.
- [7] Fedoseev V. B., Shishulin A. V., Titaeva E. K., Fedoseeva E. N. On the possibility of the formation of a $\text{NaCl} - \text{KCl}$ solid-solution crystal from an aqueous solution at room temperature in small-

- volume systems, *Phys. Solid State*, 2016, vol. 58, no. 10, pp. 2095–2100; see also: *Fiz. Tverd. Tela*, 2016, vol. 58, no. 10, pp. 2020–2025.
- [8] Fedoseev V. B., Fedoseeva E. N. States of a supersaturated solution in limited-size systems, *JETP Lett.*, 2013, vol. 97, no. 7, pp. 408–412; see also: *Pis'ma v Zh. Èksper. Teoret. Fiz.*, 2013, vol. 97, no. 7, pp. 473–478.
- [9] Frank-Kamenetskii D. A. *Diffusion and heat transfer in chemical kinetics*, 2nd enl. and rev. ed., New York: Plenum Press, 1969.
- [10] *Handbook of solubility: Vol. 1: Binary systems: Part 2*, V. B. Kogan, V. M. Fridman, V. V. Kafarov (eds.), Moscow: Akad. Nauk, 1961, p. 108 (Russian).
- [11] Shchukin E. D., Pertsov A. V., Amelina E. A., Zelenov A. S. *Colloid and surface chemistry*, Studies in Interface Science, vol. 12, Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [12] Reid R., Prausnitz J. M., Sherwood T. K. *The properties of gases and liquids*, 3rd ed., New York: McGraw-Hill, 1977.
- [13] Kuchma A. E., Shchekin A. K., Kuni F. M. Dynamics of variations in size and composition of supercritical droplet at binary condensation, *Colloid J.*, 2011, vol. 73, no. 2, pp. 224–233; see also: *Kolloid. Zhurn.*, 2011, vol. 73, no. 2, pp. 215–224.
- [14] Mattila T., Kulmala M., Vesala T. On the condensational growth of a multicomponent droplet, *J. Aerosol Sci.*, 1997, vol. 28, no. 4, pp. 553–564.
- [15] Martynukova D. S., Kuchma A. E., Shchekin A. K. Dynamics of variations in size and composition of a binary droplet in a mixture of two condensing vapors and a passive gas under arbitrary initial conditions, *Colloid J.*, 2013, vol. 75, no. 5, pp. 571–578; see also: *Kolloid. Zhurn.*, 2013, vol. 75, no. 5, pp. 625–632.
- [16] Saverchenko V. I., Fisenko S. P., Khodyko Yu. A. Kinetics of picoliter binary droplet evaporation on a substrate at reduced pressure, *Colloid J.*, 2015, vol. 77, no. 1, pp. 71–76; see also: *Kolloid. Zhurn.*, 2015, vol. 77, no. 1, pp. 79–84.
- [17] Tarasevich Yu. Yu., Isakova O. P., Kondukhov V. V., Savitskaya A. V. Effect of evaporation conditions on the spatial redistribution of components in an evaporating liquid drop on a horizontal solid substrate, *Tech. Phys.*, 2010, vol. 55, no. 5, pp. 636–644; see also: *Zh. Tekh. Fiz.*, 2010, vol. 80, no. 5, pp. 45–52.
- [18] Engberg R. F., Wegener M., Kenig E. Y. The influence of Marangoni convection on fluid dynamics of oscillating single rising droplets, *Chem. Eng. Sci.*, 2014, vol. 117, pp. 114–124.

Solution – gas and solution – crystal oscillatory phase transitions in the drops of aqueous solutions with one crystallizable component

Victor B. Fedoseev

Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of RAS
ul. Tropinina 49, GSP-445, Nizhny Novgorod, 603950, Russia
vbfedoseev@yandex.ru

Long-term aperiodic oscillatory phase transitions of gas – solution and solution – crystal have been reproduced experimentally in the ensemble of aqueous droplets with a dissolved component. The new observations can simplify the dynamic model of phase transitions of the oscillating mode considered before. It reduces the number of independent variables and the need to consider the formation of metastable phases. The model establishes a relation between the speed and direction of solvent flow in the gas and the vapor pressure in the drop neighborhood, temperature of the drop, the rate of change in temperature, the rate of change in volumes of the drop and the crystal. The analysis has revealed that the presence of crystalline phases in the system causes at least two singularities (bifurcations) of the chemical potential of the volatile component with respect to its quantities in the drop.

MSC 2010: 92E99, 80A20, 74A50, 82C26, 70K50

Keywords: phase transitions, oscillation, evaporation, condensation, drop of solution, crystallization

Received January 07, 2017, accepted May 15, 2017

Citation: *Rus. J. Nonlin. Dyn.*, 2017, vol. 13, no. 2, pp. 195–206 (Russian)