

УДК 544.635

DOI: 10.21209/2308-8761-2019-14-3-67-74

*Александр Александрович Гурулев,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник,
Институт природных ресурсов, экологии и криологии,
Сибирский филиал Сибирской академии наук
(672014, Россия, г. Чита, ул. Недорезова, 16а),
e-mail: lgc255@mail.ru,
ORCID: 0000-0003-2232-3583*

Электрические потенциалы и фазовые переходы раствора хлористого натрия

Ввиду широкого распространения солевых растворов в природе (в водоёмах, в почвах, в растительности и т. п.) актуальной задачей является исследование физико-химических процессов, протекающих в них не только при положительных температурах, но и при отрицательных. В настоящей работе выполнено исследование электрокинетических эффектов, сопровождающих процесс кристаллизации водно-солевых растворов, на примере раствора хлористого натрия. Измерения выполнялись при монотонном изменении температуры раствора хлористого натрия со скоростью 0,28 °С/мин с одновременным измерением ЭДС, возникающей между платиновым и медным электродами, и температуры. В результате проведённых экспериментов была обнаружена корреляция сигналов ЭДС в растворе хлористого натрия с процессом кристаллизации образца при эвтектической температуре. В этот момент величина сигнала ЭДС увеличивается и затем резко стремится к минимальному значению. Также по скорости изменения температуры образца имеется возможность определения фазовых переходов в жидкой и твёрдой средах. При совместной термометрии и измерениях электрических потенциалов имеется возможность изучения особенностей процессов образования и деструкции кристаллов в растворах.

Ключевые слова: водно-солевые растворы, электрические потенциалы, кристаллизация льда, термометрия, фазовые переходы

Введение. Водные растворы, содержащие примеси, встречаются повсеместно, поэтому исследование физических процессов, происходящих в них, является актуальной научной задачей [3; 10]. В зимний период на водных объектах образуется ледяной покров, при кристаллизации которого происходит захват солевых включений [8], которые в свою очередь влияют на физические свойства объекта, например, на его радиотепловое излучение [7]. Кроме того, при кристаллизации водных растворов (кристаллизация морской воды, или растворов, находящихся в почвах, грунтах и древесных тканях) наблюдаются различного рода физико-химические явления [1]. Речь об одном из них и пойдёт ниже.

Исследованию динамики неравновесных процессов и диссипативных систем посвящено большое количество научных работ [2]. Так, одной из проблем физики является проблема формирования структур в неравновесных динамических системах

[5]. Примером такой системы является термодинамическая система, которая претерпевает фазовый переход первого рода, например, кристаллизацию в водно-солевых растворах.

Процесс кристаллизации водно-солевого раствора является электрически активным процессом, который сопровождается возникновением электрических потенциалов (эффект Воркмана-Рейнольдса) [4]. Этот эффект имеет и примесную природу. Так, причиной возникновения значительной межфазной разности потенциалов является формирование вблизи активного фронта кристаллизации неравновесного двойного электрического слоя, образованного, как правило, примесными ионами [9]. Данный вопрос является не до конца изученным и требует дальнейшего исследования. Цель настоящей работы – изучение электрических потенциалов при фазовых переходах в растворе хлористого натрия, а также дополнительно выполнение термометрии образцов.

Методика измерений. Для изучения возникновения ЭДС при кристаллизации водного раствора хлористого натрия разработана методика, заключающаяся в измерениях величины ЭДС на двух химических разных электродах (платиновый и медный), внедрённых внутрь исследуемых образцов. Для исследования водных растворов использовалась климатическая камера фирмы „Espect“ – SU-261, которая позволяла понижать температуру по заданной программе до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Понижение и повышение температуры внутри камеры осуществляли циклично. Каждый цикл длился в течение 6 часов. Температура изменялась линейно. Возникающий на электродах сигнал ЭДС подавался по экранированному проводу на систему сбора данных фирмы „Agilent“. Схема установки показана на рис. 1.

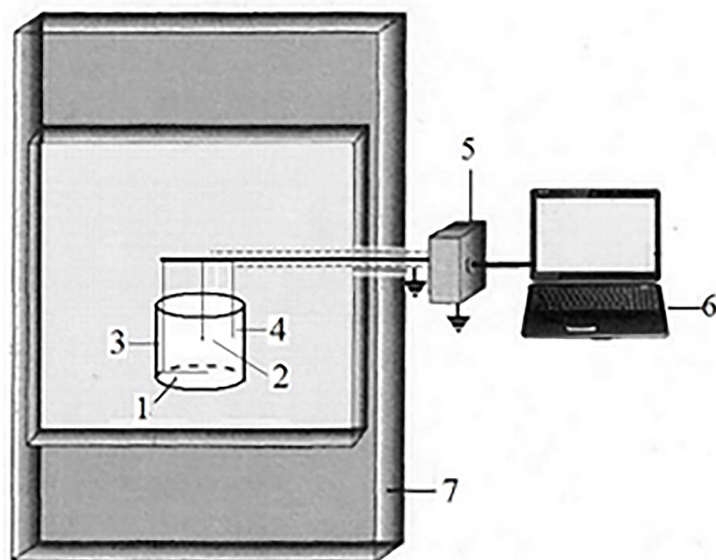


Рис. 1. Схема установки для исследования параметров кристаллизации и сигналов ЭДС:
1 – исследуемый образец; 2 – термопара; 3 – медный электрод; 4 – платиновый электрод;
5 – система сбора данных; 6 – компьютер; 7 – климатическая камера

Fig. 1. Installation diagram for the study of crystallization parameters and EMF signals:
1 – test sample; 2 – thermocouple; 3 – copper electrode; 4 – platinum electrode; 5 – data acquisition system; 6 – computer; 7 – climatic chamber

Таким образом, установка позволяет определять температуру фазового перехода в исследуемом образце, по термометрическим данным (по производной температуры образца по времени и в зависимости от его температуры), с одновременной записью ЭДС. В результате измерений были получены следующие результаты.

Полученные результаты и их обсуждение. В результате выполненных измерений были получены экспериментальные данные, которые показывают, что ЭДС солевых растворов является величиной не постоянной, а меняющейся в зависимости от многих факторов, в том числе и от фазового состояния вещества. Временные изменения ЭДС и температуры образца для раствора хлористого натрия с общей минерализацией 100 г/кг приведён на рис. 2.

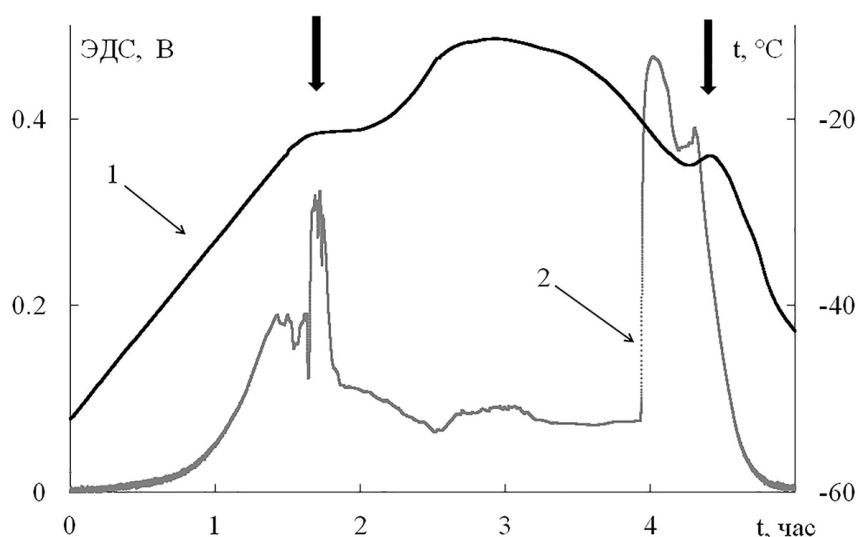


Рис. 2. Временной ход изменения: 1 – температуры образца раствора хлористого натрия и 2 – ЭДС между медным и платиновым электродами. Стрелками отмечена эвтектическая температура

Fig. 2. The time course of the change: 1 – temperature of the sample of sodium chloride solution and 2 – EMF between the copper and platinum electrodes. The arrows indicate the eutectic temperature

Как видно из приведённых графиков, при охлаждении раствора хлористого натрия наблюдается некоторое переохлаждение смеси (в области правой стрелки на графике на рис. 2). По поведению температуры в образце выявляются фазовые переходы, соответствующие эвтектической температуре, наблюдаемые в образце (на графике отмечены стрелками). В эти моменты наблюдается резкое изменение ЭДС, максимальное изменение которого достигает пяти раз. При полной кристаллизации всей жидкости в среде ЭДС принимает минимальное значение, а именно 0 В.

При увеличении площади поверхностей контактов эффект резкого изменения ЭДС проявляется слабо или практически исчезает, что показано на рис. 3 для раствора хлористого натрия с общей минерализацией исходного образца 100 г/кг. В этом эксперименте площадь поверхностей электродов увеличена в десять раз.

По полученным графикам видна зависимость вариаций сигналов ЭДС от температуры раствора. В процессе понижения температуры образца значение ЭДС существенно не изменялось. При приближении к температуре эвтектики наблюдалось

некоторое увеличение сигнала (отмечено стрелкой) с последующим его резким спаданием до 0 В, что также говорит о полной кристаллизации объекта и прекращении в нем эволюции кристаллических структур. При деструкции полученного объекта наблюдается возвращение значения ЭДС к первоначальному значению.

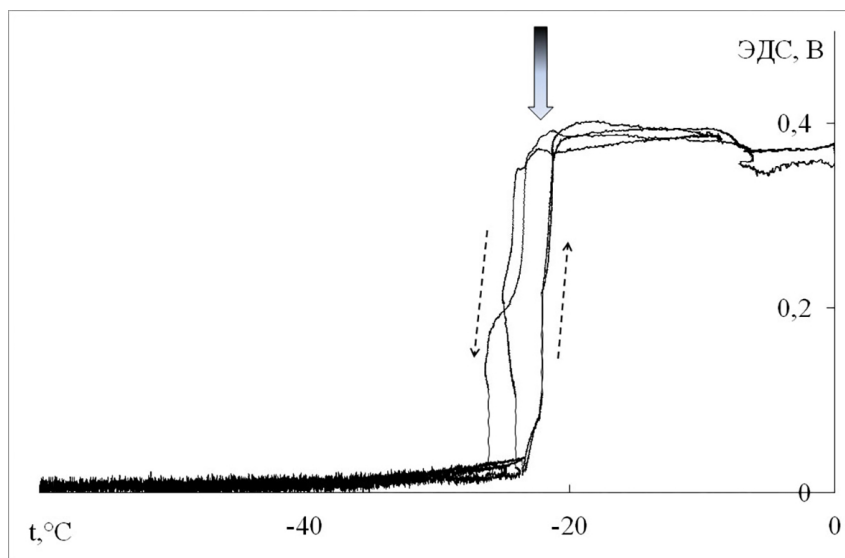


Рис. 3. Зависимость ЭДС от температуры образца раствора NaCl с минерализацией 100 г/л. Пунктирными стрелками показано направление процесса. Стрелкой указано значение ЭДС перед кристаллизацией остатков жидкой фазы в объекте

Fig. 3. The dependence of the EMF on the temperature of the sample solution of NaCl with a salinity of 100 g/l. Dotted arrows indicate the direction of the process. The arrow indicates the EMF value before crystallization of residues of the liquid phase in the object

Из термометрических измерений по изменению температуры образца (рис. 4) обнаружено, что при охлаждении и нагревании наблюдается существенное различие физических процессов, протекающих в образце.

На графике хорошо прослеживаются точки (точки „1“, „2“ и „4“) фазового перехода при котором происходит переход жидкой фазы в твёрдую и обратно, причём при охлаждении наблюдается переохлаждение исследуемого раствора в отличие от процесса нагревания образца.

В процессе охлаждения наблюдается перегиб на графике, который отмечен точкой „3“. Наблюдается перегиб графика, что можно связать с тем, что происходит „вымерзание“ остатков плёночной воды, которая существует в исследуемом образце. Возможен и процесс преобразования кристаллогидратов. Из работы [10] следует, что раствор хлористого натрия при кристаллизации может образовывать кристаллогидраты с двумя молекулами воды, что видно из рис. 5. Также из работы [10] следует, что существует метастабильное состояние эвтектики моногидрата хлористого натрия и воды при температуре около $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$, но в наших экспериментах она не была обнаружена.

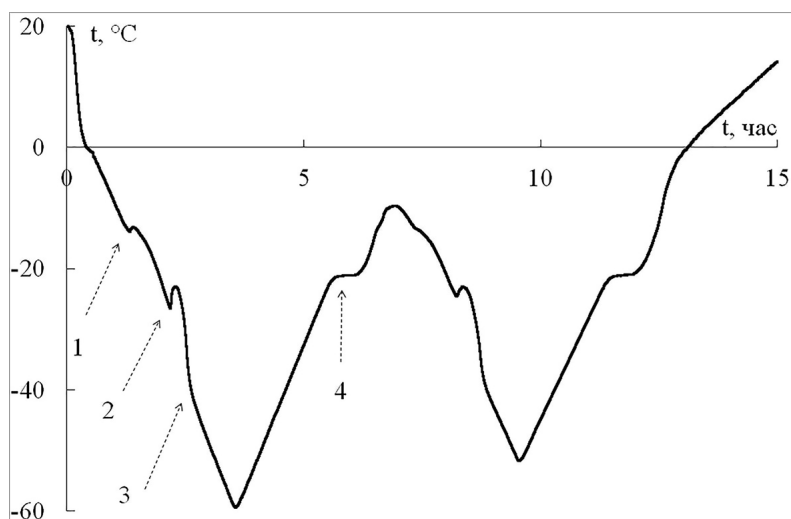


Рис. 4. Зависимость температуры образца раствора хлористого натрия (100 г/л) от времени. Стрелками отмечены «особые» точки
Fig. 4. The dependence of the temperature of the sample solution of sodium chloride (100 g/l) on time. The arrows mark „special“ points

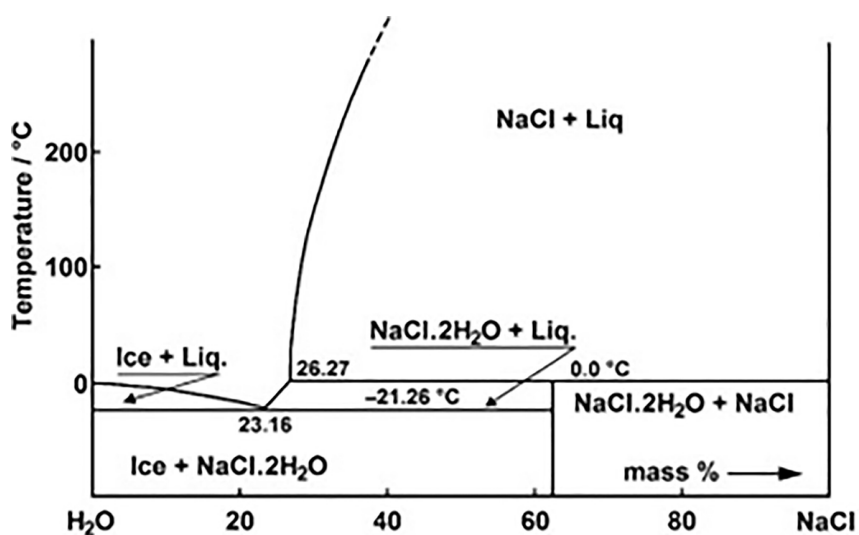


Рис. 5. Фазовая диаграмма смеси воды и хлористого натрия
Fig. 5. Phase diagram of a mixture of water and sodium chloride

Одним из способов наблюдения за процессами, протекающими в образце, является нахождение производной температуры от времени. Её график представлен на рис. 6.

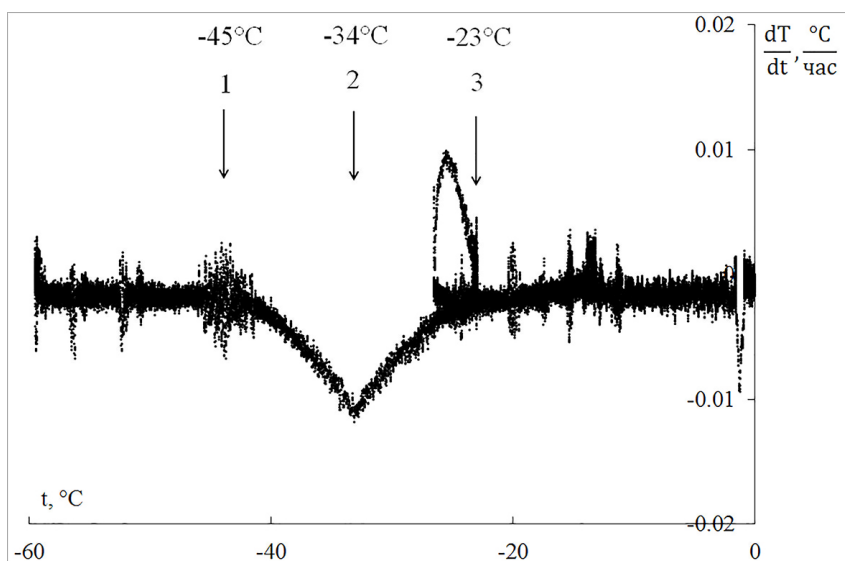


Рис. 6. Производная температуры от времени для образца раствора хлористого натрия (100 г/л) при охлаждении от его температуры. Стрелкой отмечены: 1 – температура на линии Видома; 2 – возможная температура фазовых превращений кристаллогидратов; 3 – начало переохлаждения раствора вблизи температуры эвтектики

Fig. 6. The derivative of temperature from time to time for a sample of a sodium chloride solution (100 g/l) when cooled from its temperature. Arrows indicate: 1 – temperature on the Widom line; 2 – possible temperature of phase transformations of crystalline hydrates; 3 – beginning of the supercooling of the solution near the eutectic temperature

Из приведённого графика видно, что при температуре около $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдаются флуктуации производной температуры, причём эти флуктуации визуально не фиксируются на рис. 4. Их можно связать с недавно обнаруженной линией Видома [7], на которой резко вырастают флуктуации энтропии и плотности переохлаждённой воды.

Выводы.

1. Использованная методика определения ЭДС, возникающей на металлических электродах, позволяет исследовать фазовые переходы в растворах при их замерзании.

2. В результате экспериментальных исследований (на примере раствора хлористого натрия) было установлено, что при кристаллизации и разрушении кристаллической структуры образцов различной минерализации отчётливо определяются стадии полной кристаллизации рассолов или начала деструкции кристаллогидратов по изменению ЭДС.

3. При уменьшении размеров электродов, используемых для измерения ЭДС, имеется возможность изучения локальных процессов образования и деструкции кристаллов в растворах.

4. При использовании набора из одинаковых электродов возможно изучение анизотропии процесса фазовых переходов в жидкой среде.

5. По термометрическим измерениям обнаружено, что большую роль играет направление процесса (нагревание или охлаждение). При охлаждении наблюдаются выраженные физические процессы (фазовые переходы, переохлаждение и т.п.), чем при нагревании образца.

6. Производная температуры от времени показала наличие её флуктуации при температуре -45°C , что связывается с существованием линии Видома.

Список литературы

1. Бордонский Г. С., Гурулев А. А. Изучение характеристик пропускания и отражения микроволнового излучения льдом вблизи температуры таяния // Учёные записки Забайкальского государственного университета. 2018. Т. 13, № 4. С. 80–89.
2. Ванг В. К. Диссипативные структуры в реакционно-диффузных системах. Эксперимент и теория. М.: РХД, 2008. 300 с.
3. Мирошников А. М., Гуштин А. А., Иванов Г. В., Ушакова Н. Н. Водные кластеры в составе антифризов // Техника и технология пищевых производств. 2014. № 3. С. 114–120.
4. Хименков А. Н., Брушков А. В. Введение в структурную криологию. М.: Наука, 2006. 278 с.
5. Шибков А. А., Желтов М. А., Королев А. А., Казаков А. А., Леонов А. А. Влияние поверхностной кинетики на дендритный рост льда в переохлаждённой воде // Кристаллография. 2004. Т. 49, № 6. С. 1154–1162.
6. Bordonskii G. S., Gurulev A. A. Characteristics of thermal radiation of ice covers on water bodies with different mineralization // Water Resources. 2008. Vol. 35, № 2. P. 199–204.
7. Bordonskii G. S., Gurulev A. A. Experimental proof of the existence of a Widom line based on peculiarities of the behavior of hydrogen in nanoporous silicate at -45°C and atmospheric pressure // Technical Physics Letters. 2017. Vol. 43, № 4. P. 380–382.
8. Bordonsky G. S., Krylov S. D. Salt migration in ice covers of Trans-Baikal lakes // Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Geograficheskaya. 2000. Vol. 4. P. 98–102.
9. Bronshteyn, V. L., Chernov A. A. Freezing potentials arising on solidification of dilute aqueous solutions of electrolytes // Journal of Crystal Growth. 1991. Vol. 112, № 1. P. 129–145.
10. Drebuschak V. A., Ogienko A. G., Yunoshev A. S. Metastable eutectic melting in the $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ system // Thermochimica Acta. 2017. Vol. 647. P. 94–100.

Статья поступила в редакцию 23.05.2019; принята к публикации 09.06.2019

Библиографическое описание статьи

Гурулёв А. А. Электрические потенциалы и фазовые переходы раствора хлористого натрия // Учёные записки Забайкальского государственного университета. 2019. Т. 14, № 3. С. 67–74. DOI: 10.21209/2308-8761-2019-14-3-67-74.

Alexandr A. Gurulev,
Candidate of Physics and Mathematics,
Senior Scientific Employee,
Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
(16a Nedorezova st., Chita, 672014, Russia),
e-mail: lgc255@mail.ru,
ORCID: 0000-0003-2232-3583

Electrical Potentials and Phase Transitions of Sodium Chloride Solution

Due to the wide distribution of salt solutions in nature (in water bodies, in soils, in vegetation, etc.), an urgent task is to study the physicochemical processes taking place in them not only at positive temperatures, but also at negative ones. In the present work, the study of electrokinetic effects accompanying the crystallization of water-salt solutions was carried out using the example of sodium chloride solution. The measurements were performed with a monotonic change in the temperature of the sodium chloride solution at a rate of 0.28°C/min with simultaneous measurement of the EMF arising between the platinum and copper electrodes, and temperature. As a result of the experiments, a correlation of the EMF signals in the sodium chloride solution with the process of crystallization of the sample at the eutectic temperature was found. At this moment, the magnitude of the EMF signal increases and then sharply tends to the minimum value. Also, by the rate of change of the sample temperature, it is possible to determine phase transitions in liquid and solid media. With joint thermometry and measurements of electric potentials, it is possible to study the features of the processes of formation and destruction of crystals in solutions.

Keywords: water-salt solutions, electrical potentials, ice crystallization, thermometry, phase transitions

References

1. Bordonskij G. S., Gurulev A. A. Izuchenie harakteristik propuskaniya i otrazheniya mikrovolnovogo izlucheniya l'dom vblizi temperatury tayaniya // Uchyonye zapiski Zabajkal'skogo gosudarstvennogo universiteta. 2018. T. 13, № 4. S. 80–89.
2. Vanag V. K. Dissipativnye struktury v reakcionno-diffuznyh sistemah. Eksperiment i teoriya. M.: RHD, 2008. 300 s.
3. Miroshnikov A. M., Gushchin A. A., Ivanov G. V., Ushakova N. N. Vodnye klastery v sostave antifrizov // Tekhnika i tekhnologiya pishchevyh proizvodstv. 2014. № 3. S. 114–120.
4. Himenkov A. N., Brushkov A. V. Vvedenie v strukturnuyu kriologiyu. M.: Nauka, 2006. 278 s.
5. SHibkov A. A., ZHeltov M. A., Korolev A. A., Kazakov A. A., Leonov A. A. Vliyanie poverhnostnoj kinetiki na dendritnyj rost l'da v pereohlazhdyonnoj vode // Kristallografiya. 2004. T. 49, № 6. S. 1154–1162.
6. Bordonskii G. S., Gurulev A. A. Characteristics of thermal radiation of ice covers on water bodies with different mineralization // Water Resources. 2008. Vol. 35, № 2. P. 199–204.
7. Bordonskii G. S., Gurulev A. A. Experimental proof of the existence of a Widom line based on peculiarities of the behavior of hydrogen in nanoporous silicate at -45°C and atmospheric pressure // Technical Physics Letters. 2017. Vol. 43, № 4. P. 380–382.
8. Bordonsky G. S., Krylov S. D. Salt migration in ice covers of Trans-Baikal lakes // Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Geograficheskaya. 2000. Vol. 4. P. 98–102.

9. Bronshteyn, V. L., Chernov A. A. Freezing potentials arising on solidification of dilute aqueous solutions of electrolytes // Journal of Crystal Growth. 1991. Vol. 112, № 1. P. 129–145.

10. Drebuschak V. A., Ogienko A. G., Yunoshev A. S. Metastable eutectic melting in the NaCl-H₂O system // Thermochimica Acta. 2017. Vol. 647. P. 94–100.

Received: May 23, 2019; accepted for publication June 09, 2019

Reference to article

Gurulev A. A. Electrical Potentials and Phase Transitions of Sodium Chloride Solution // Scholarly Notes of Transbaikal State University. 2019. Vol. 14, No 3. PP. 67–74. DOI: 10.21209/2308-8761-2019-14-3-67-74.