

О ЯВЛЕНИЯХ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОСТИ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

А. М. КУЗЬМИН

То, о чем я собираюсь писать, не является чем-то новым. Всем, кому приходилось иметь дело с испарением жидких сред, несомненно, видели те картины, которые сопровождают процесс испарения. Автор обратил внимание на них в связи с изучением явлений кристаллизации из пересыщенных растворов в условиях естественного и принудительного испарения. Специальные исследования ниже описываемых явлений, сопровождающих испарение, проводились в помещении, где в течение длительного времени температура колебалась в пределах 20—23°C.

Обычно процесс испарения рассматривается как равномерный, скорость которого зависит от состояния влажности окружающей среды. Однако экспериментальные исследования над испарением паров воды из насыщенных водных растворов и паров воды с поверхности дистиллированной и обычной питьевой воды, налитой в сосуд, скорее говорят о том, что процесс испарения развивается как прерывистый процесс и по своему характеру может быть отнесен к периодически ритмическим явлениям природы.

При изучении явления испарения воды с поверхности водных солевых растворов, например, поваренной соли, хромпика, квасцов, медного купороса и других солей, можно наблюдать следующую картину. Испарение растворителя из насыщенного раствора приводит к тому, что раствор становится несколько пересыщенным: на поверхности раствора сначала появляются очень мелкие кристаллики, часть которых осаждается на стенках кристаллизатора в пределах мениска, часть их, преодолевая силы поверхностного натяжения, погружается вниз на дно, а часть продолжает удерживаться на поверхности. Через некоторое время эксперимента на стенках кристаллизатора образуется много колец, число которых будет расти, если процесс испарения и кристаллизации продолжается как угодно долго.

Вглядываясь в картину осадка, полученного на стенках сосуда, отчетливо видим, что этот осадок образует систему параллельных колец (рис. 1), ширина которых колеблется от 1,75 до 0,5 см. Сами кольца, независимо от их ширины, имеют одну и ту же структуру строения. Так, верхняя часть кольца (а), например, в случае калиевых квасцов, является утолщенной, вследствие выпадения большого числа очень мелких кристалликов; книзу число кристалликов в осадке уменьшается и осадок (в) становится белесоватым и более просвечивающим. В са-

мой нижней части кольца (*c*) количество кристаллов мало, кристаллы часто пластинчатые и тонкие; поэтому данная часть кольца (*c*) всегда кажется прозрачной. В случае слабо пересыщенного состояния растворов, что имеет место в начале опыта, часть кольца (*c*) может быть почти лишена осадка, и, наоборот, в случае относительно высокого пересыщения раствора в области (*c*) осадка число кристаллов увеличивается, осадок становится явно белесоватым, и даже белым, но по плотности и количеству выпавших кристаллов и в данном случае заметно отличается от части (*a*) кольца. Таким образом, строение каждого кольца по характеру осадка можем выразить формулой (*авс*).

Каждое кольцо осадка резко отделяется от соседних с ним в силу того, что переход от (*c*) с относительно малым содержанием кри-

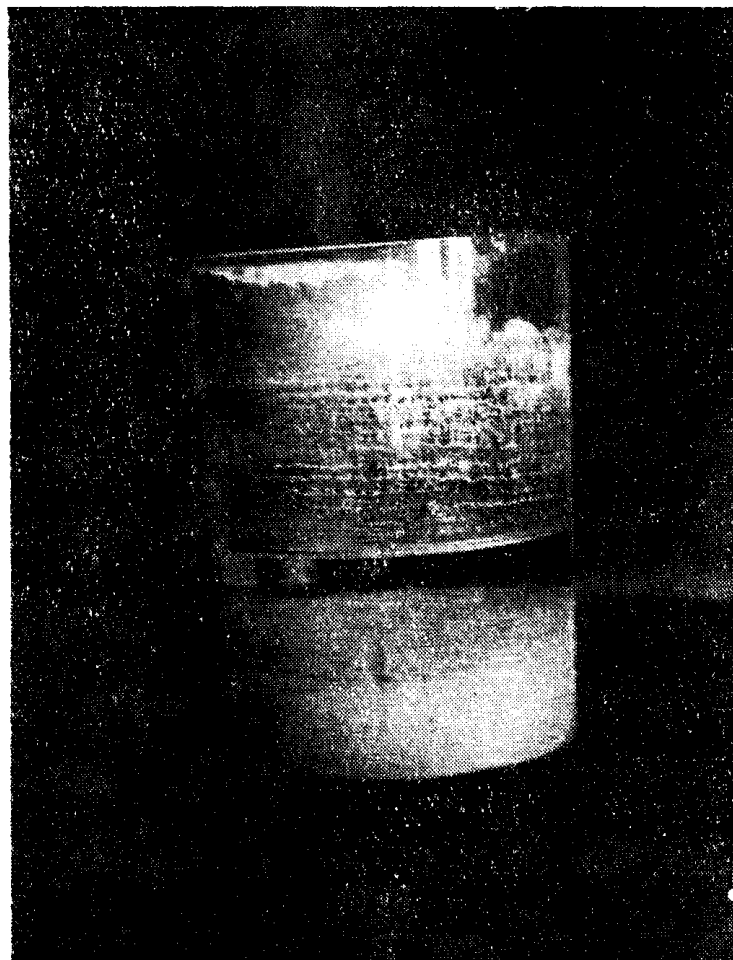


Рис. 1. Солевые кольца испарения над пересыщенным раствором квасцов в стакане высотой в 85 мм.

сталлов к (*a*) с относительно большим количеством осадка соли выражен резко, скачком. Ширина колец колеблется от 1,75 до 0,5 мм; на рис. 1 видно, что на 27 мм приходится 17 колец. Особенно четко подобную картину можно наблюдать в случае кристаллизации цветных солей, например, бихромат калия. В данном случае верхняя часть кольца (*a*) окрашена в оранжево-желтый, в красно-оранжево-желтый цвет, тогда как часть (*c*) кольца окрашена в желтый цвет. Часть (*a*) состоит из агрегата очень мелких таблитчатых и призматических кристалликов, образующих хорошо заметный валик, тогда как в (*c*) отлагаются параллельно стенкам кристаллизатора сравнительно с (*a*)

крупные тонкопластинчатые кристаллы. Переход от (а) к (с), как правило, постепенный, что не менее четко выражено в постепенном изменении цвета от оранжево-красного для (а) до светло-желтого для (с); переход от (с) одного кольца к (а) другого соседнего, ниже расположенного с ним, обычно резкий.

Испарение паров с поверхности дистиллированной или питьевой воды в сущности повторяет ту же картину, как и в случае испарения паров воды с поверхности солевых растворов. Однако растворенных солей в питьевой воде, а тем более в дистиллированной столь незначительно, что подобный чрезвычайно разбавленный раствор не в состоянии хотя бы в течение длительного эксперимента с испарением образовать пересыщенный раствор. Поэтому для фиксации картины испарения приходится прибегать к другим методам. Наблюдения над испарением с поверхности воды производились в открытых сосудах, цилиндрах в 5—12 см в диаметре и в 25—50 см высотой. На поверхности жидкости

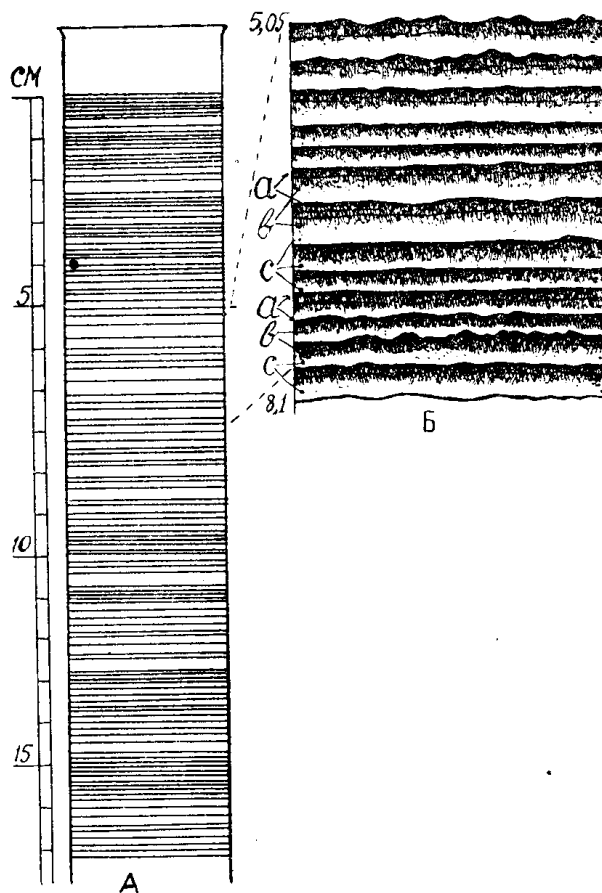


Рис. 2. Пылевые кольца испарения дистиллированной воды в цилиндре в 5 см в диаметре; 2, А — схема расположения колец в градуированном цилиндре; 2, Б — часть цилиндра в пределах 5,05—8,1 см. Показана структура каждого из 10 колец. Ингредиенты (а), (в), (с), характеризующие неодинаковую плотность осадка на стенках цилиндра.

осаждается пыль. Последняя, накапливаясь на поверхности в виде пленки, при испарении, разрываясь, стягивалась к мениску и осаждалась на стенке цилиндра в виде пылевого кольца, четкость образования которого зависит от степени смачиваемости и способности пылевых частиц прилипнуть к стеклу (рис. 2).

В результате подобных опытов с испарением воды в цилиндре на его стенках образуется четкая система параллельных пылевых колец. Судя по рис. 2, А, ширина колец колеблется в широких пределах от 3 до 0,5 мм, чаще в пределах 1,3—0,8 мм. Каждое из колец построено по тому же принципу, что и в случае испарения солевых растворов. В каждом пылевом кольце можно различать все три ингредиента. Так, верхняя часть (а) каждого кольца представлена уплотненной массой пылевых частиц, прилипших к стенкам сосуда. Книзу в средней части кольца количество пылинок постепенно уменьшается и в основании кольца (с) количество их ничтожно мало. Поэтому эта часть кольца кажется почти пустой. Подобная четкость строения пылевых колец очень хорошо заметна даже для невооруженного глаза. Рис. 2, А получен в течение 50 дней.

Приведем еще один пример с пылевыми кольцами, полученными в цилиндрах в 30—50 см в диаметре, дно которого выпукло внутрь сосуда (рис. 3). На дне этих цилиндров в уровень с выступающей частью имеется вода, которая свободно испаряется. По мере испарения и понижения уровня жидкости вокруг выступа образуется ряд concentрических колец. Одновременно и на стенках цилиндра образуются такие же пылевые кольца, аналогичные вышеописанным. По своему строению те и другие кольца в широких цилиндрах сходны, но кольца на стенках сосуда узкие и сближенные, тогда как на дне цилиндра вокруг выпуклой части они широкие и характерное для них ритмичное строение каждого кольца, определяемое формулой (авс), выражено четко, т. е. количество пылинок убывает от внутреннего резко выраженного края к наружному.

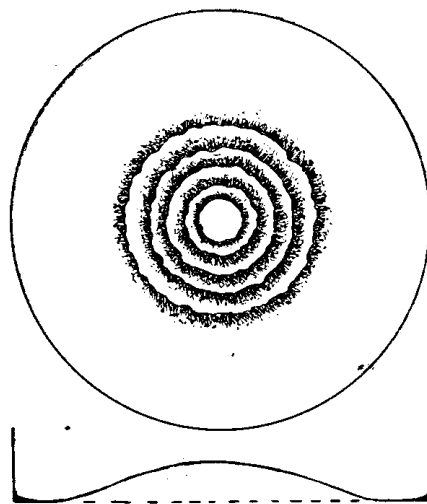


Рис. 3. Пылевые кольца на выпуклой части цилиндра.

В основе теоретического объяснения полученной экспериментальной картины с кольцами испарения жидкости с поверхности водных солевых растворов и дистиллированной и питьевой воды и спирта лежит следующее.

Одним из главных моментов в развитии процесса испарения является противоречие между раствором или водой с окружающей их средой. Если «раствор», «вода» в отношении H_2O можно считать при данных P и T полностью насыщенным, то окружающая их среда при тех же условиях будет далеко ненасыщенной. Отсюда соответственно с поверхности будут вырываться частицы H_2O в виде пара, который над испаряющейся поверхностью будет образовывать временные сгущения в виде облака пара. Подобное допущение вполне вероятно, если скорость испарения в некоторый момент будет превышать скорость диффузии паров в окружающую среду. При этом давление окружающей среды над поверхностью испаряющейся жидкости, первоначально равное P , будет возрастать на величину p , равную давлению пара над жидкостью. С увеличением общего давления P на величину p скорость испарения убывает до минимума. Однако облако пара, вследствие ненасыщенности окружающей среды, диффузно рассеивается в ней, вследствие чего давление снова падает и становится равным P . Отсюда следует, что в начале, когда давление равно P окружающей среды,

испарение идет усиленно, давление увеличивается и становится равным $P + p$, с ростом которого соответственно убывает скорость испарения. За первым этапом наступает второй, затем третий... Снова начинается ускоренное выделение пара с образованием облака, снова увеличивается давление до $P + p$, снова испарение от максимума постепенно, но быстро во времени, уменьшается до минимума, а облако пара затем диффузно рассеивается, в силу чего давление снова становится равным давлению окружающей среды и т. д.

Экспериментальные исследования позволяют уточнить только что изложенную схематическую картину развития процесса испарения. Так, в примерах водных растворов солей, находящихся в состоянии насыщения и имеющих состав $q[(A \cdot nH_2O) + mH_2O + Q]^1$, т. е. вся вода растворителя, как показывает формула, полностью связана с растворенной в ней солью. При испарении некоторого количества H_2O из данного раствора последний становится пересыщенным.

При дальнейшем исследовании раствор в некоторой его части становится неустойчивым и из него, вследствие удаления части растворителя, происходит выпадение твердой фазы $(A \cdot nH_2O)$ и уменьшение объема растворителя, которое выражается в понижении уровня оставшейся его части и в соответственном постепенном изменении положения мениска. Выпавшая из раствора соль частично откладывается вдоль мениска и образует кольцо осадка. Исследование последнего показывает, что в его верхней части (a) осаждается наибольшее количество кристаллов, число которых к основанию кольца (c) постепенно, но быстро уменьшается. Подобный факт говорит о том, что в начале формирования кольца, часть (a), происходит относительно обильное, даже можно сказать, бурное испарение, которое сопровождается вместе с тем и обильным отложением солей в кольце; затем интенсивность испарения с ростом давления убывает и вместе с тем убывает количество осаждающихся солей в зоне (b) и (c) кольца. Картина, как указывалось выше, может продолжаться как угодно долго, пока есть раствор.

В солевых растворах имеется еще один момент, который в известной мере проявляет себя в процессе испарения. Так, для того, чтобы получить насыщенный раствор для соли $A \cdot nH_2O^1$, необходимо при данных условиях иметь не больше и не меньше mH_2O растворителя. При последующих один за другим этапах испарения выделение пара в количестве a_1H_2O , a_2H_2O , a_3H_2O ... приводит к уменьшению растворителя и соответственному выпадению твердой фазы, но чем дальше идет процесс испарения, тем больше раствор становится пересыщенным, тем сильнее стремление растворенного вещества удержать около себя как можно больше растворителя. Это приводит к тому, что с увеличением пересыщения уменьшается количество испаряемой воды, уменьшается расстояние между кольцами осадков.

Что касается картины испарения с поверхности жидкости, содержащей весьма ничтожное количество солей, не могущих в течение длительного времени образовать насыщенного раствора, то и в этом случае процесс испарения развивается по той же схеме. Пылевые кольца также позволяют утверждать, что в начале каждого этапа испарения, когда над поверхностью жидкости давление равно P окружающей среды, имеет место относительно энергичное увеличение давления, которое становится равным $P + p$, и вместе с тем происходит постепенное замедление испарения до минимума и параллельно с этим также посте-

¹⁾ $[A \cdot nH_2O + mH_2O + Q]$ — комплекс, в котором некоторая соль $(A \cdot nH_2O)$ находится в растворенном состоянии в $H_2O \cdot n = 0, 1, 2, 3$, m — количество растворителя, необходимое для растворения соли, Q — теплота растворения, q — количество комплексов, необходимое для получения насыщенного раствора.

ценное уменьшение отложения пылинок от максимума к минимуму вдоль мениска понижающейся поверхности. Между одним и другим этапом, когда испарение с поверхности становится минимальным, на поверхности жидкости накапливаются пылинки, которые могут образовывать прерывистый слой — пленку и в данном случае затормаживать испарение. Установление давления над жидкостью, равное P , приводит к повторному противоречию между «водой» и «средой», которое обуславливает относительно бурное испарение паров воды, что приводит к разрыву «пылевой пленки» и стягиванию пылевых частиц к мениску и отложению их в кольцо с теми особенностями, о которых упоминалось выше.

В заключение, во-первых, отметим, что наблюдаемая картина испарения в общем не зависит от размеров поверхности жидкости, так как испарение с единицы площади при одинаковых физико-химических условиях во всех случаях будет одной и той же величиной.

Во-вторых, процесс испарения в известной мере будет зависеть от степени влажности среды.

В-третьих, процесс испарения жидкой среды развивается как непрерывно-прерывистый. Прерывистость его подчеркивается хорошо различимыми кольцами осадка на стенках сосудов; число таких колец может быть как угодно большим в зависимости от величины столба жидкости.

Каждое кольцо образуется за определенный промежуток времени, так что испарение во времени является периодически повторяющимся процессом. Каждое кольцо осадка, характеризующее интенсивность испарения за тот или другой период времени, имеет, как было отмечено выше, ритмическое (закономерное) строение, которое может быть выражено формулой $(авс)$. Непрерывно-прерывистый процесс испарения в то же время является периодически ритмическим процессом, в целом может быть выражено формулой... $(авс)$, $(авс)$, $(авс)$, $(авс)$...

Сами кольца и кольца солей, периодически образующиеся на стенках сосудов, являются лишь средством, методом, позволяющим вскрыть сущность процесса испарения. Ширина колец и четкость их зависит от многих причин, например, от скорости испарения, гигроскопичности соли, от характера самого раствора и способности его смачивать стенки кристаллизатора. Четкая картина колец наблюдается в начальной стадии эксперимента, позже она в различной степени затушевывается. Отложившиеся на стенках кристаллизатора кольца соли и пыли сами по себе образуют капиллярную систему, которая благоприятствует проникновению раствора, воды вдоль стенок кристаллизатора выше уровня раствора. Это движение по капиллярам еще более усиливается при испарении, ибо испарение идет не только с поверхности раствора, воды, но и с поверхности стенок кристаллизатора. Подобного рода движение раствора по системе капилляров приводит к отложению новых порций солей, которые, откладываясь, затушевывают раннюю четкую картину колец. Солевые и пылевые кольца испытывают при этом различного рода деформации в виде разрывов колец, ползучести и искажения четкости картины.

Наблюдения над испарением воды ясно говорят о том, что испарения являются периодически ритмическим процессом.