

DOI: 10.15593/2224-9400/2017.4.16

УДК 541.8

Я.О. ШабловскийГомельский государственный технический университет,
Гомель, Белоруссия**ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ
И НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ**

Значение концентрированных растворов в химической технологии столь велико, что интерес к их изучению не ослабевает на протяжении десятилетий. Качественные закономерности поведения концентрированных растворов относительно просты, однако аналитическое описание протекающих в них процессов наталкивается на специфические трудности.

Формально к кристаллизации в растворе применимы подходы химической кинетики, однако ни зародышеобразование, ни осаждение кристаллизанта на твердую поверхность нельзя уподобить химическим реакциям определенного порядка. Чтобы преодолеть это затруднение, к построению модели кристаллизации, как правило, подходят с позиций кластерообразования и агрегации.

В данной работе предложены две феноменологические модели:

1. Модель неизотермического перехода «пересыщенный раствор → насыщенный раствор» при малых пересыщениях, позволяющая получить аналитические выражения для температурных зависимостей предельных пересыщений раствора заданной концентрации и для вызванного кристаллизацией скачка удельного объема раствора, а также определить температурную область устойчивости пересыщенного раствора заданной концентрации.

2. Модель изотермической кристаллизации в пересыщенном растворе, на основе которой получены: а) зависимости массы осадка и пересыщения раствора от времени кристаллизации; б) критерии возможности аморфизации кристаллизанта и стабилизации неосновного структурного типа полиморфного вещества при его осаждении из раствора; в) зависимость давления структурного превращения полиморфных кристаллов, находящихся в насыщенном растворе, от характерного размера этих кристаллов.

Ключевые слова: концентрированные растворы, пересыщенные растворы, пересыщение, химическая кристаллизация.

Ya.O. Shablovsky

Gomel State Technical University, Gomel, Belorussia

ISOTHERMAL AND NON-ISOTHERMAL PROCESSES IN CONCENTRATED SOLUTIONS

The importance of concentrated solutions in chemical technology is so great, that interest in their study does not weaken during decades. The qualitative conformities governing the behavior of concentrated solutions are relatively simple, while the analytical description of the processes of their evolution comes across specific difficulties.

From the formal point of view the approaches of chemical kinetics are applicable to chemical crystallization, but neither nucleus forming nor crystallisant precipitating are similar to a chemical reaction of a definite order. As a way to overcome this difficulty, models of crystallization usually start from the notions of clustering and aggregating.

Here two phenomenological models are proposed. I) The model of the unisothermal transition «supersaturated solution → saturated solution» at small supersaturations that enables to give analytical expressions both for temperature dependences of limit supersaturations of a solution and for the jump of the specific volume of the solution under crystallization, and also to define the temperature area of stability of a supersaturated solution. II) The model of the isothermal crystallization in a supersaturated solution that gave: a) the dependences of the sediment mass and of the supersaturation of a solution on the time; b) the criteria for the crystallisant amorphisation and for stabilizing nonbasic structural type of a polymorphic substance at its precipitating from the solution; c) the correlation between the pressure of the structural transformation of polymorphic crystals in the saturated solution and the characteristic size of those crystals.

Keywords: *concentrated solution, supersaturated solution, supersaturation, chemical crystallization.*

Концентрированные растворы играют в химической технологии исключительно важную роль, поэтому исследованию концентрированных растворов посвящено чрезвычайно большое число работ. Классические результаты химии концентрированных растворов изложены в справочном руководстве [1], а ее современное состояние обсуждается в работах [2–4].

Качественные закономерности поведения концентрированных растворов относительно просты: в основных чертах они известны с конца XVIII в. Вместе с тем аналитическое описание процессов, со-

путствующим пересыщению растворов, наталкивается на специфические трудности. Формально к кристаллизации в растворе применимы подходы химической кинетики, однако ни зародышеобразование, ни осаждение кристаллизанта на твердую поверхность нельзя уподобить химическим реакциям определенного порядка.

Процесс кристаллизации, независимо от природы кристаллизанта и пересыщения раствора, всегда сопровождается агрегацией кристаллов [5], поэтому отправной точкой современных моделей спонтанной кристаллизации, как правило, являются процессы кластерообразования и агрегации. При наличии в растворе третьего компонента или при особой гидродинамической обстановке в кристаллизаторе этот путь является безальтернативным. В то же время в отсутствие соосаждения для описания кристаллизационных процессов в растворах можно применить предлагаемый ниже термодинамический подход, опирающийся на методы теории фазовых переходов первого рода.

Кристаллизация в политермических условиях

Состояние раствора при заданной температуре T будем характеризовать величиной относительного пересыщения

$$\eta = \frac{c - \bar{c}}{\bar{c}_0},$$

где c – моляльность; $\bar{c} = \bar{c}(T)$ – моляльность насыщенного раствора при температуре T ; $\bar{c}_0 = \bar{c}(T_0)$ – моляльность насыщенного раствора при реперной температуре T_0 (растворимость считаем известной). Рассмотрим процесс охлаждения стабильного раствора с некоторой концентрацией c до температуры $T \leq \bar{T}$, где $\bar{T} = \bar{T}(c)$ – температура, при которой раствор с концентрацией c является насыщенным.

Такое охлаждение вызовет переход раствора из ненасыщенного состояния ($\eta < 0$) в насыщенное ($\eta = 0$), а затем в пересыщенное состояние ($\eta > 0$). В своей начальной стадии этот переход является непрерывным, однако в области $T < \bar{T}$ достижение определенного порогового пересыщения вызовет осаждение растворенного вещества, сопровождающееся тепловым эффектом и изменением удельного объема раствора. На этом основании переход «пересыщенный раствор → насыщенный раствор» далее формально рассматривается как фазовый переход между

состояниями, одному из которых соответствует значение $\eta > 0$, а другому – значение $\eta = 0$. При этом предполагается, что пересыщение раствора обуславливает аддитивное приращение φ_η термодинамического потенциала φ раствора и искажает «идеальный» профиль зависимости $\varphi(\eta)$ (кривая 1 на рис. 1), так что пересыщенному раствору соответствует профиль $\varphi(\eta)$, изображаемый на рис. 1 кривой 2.

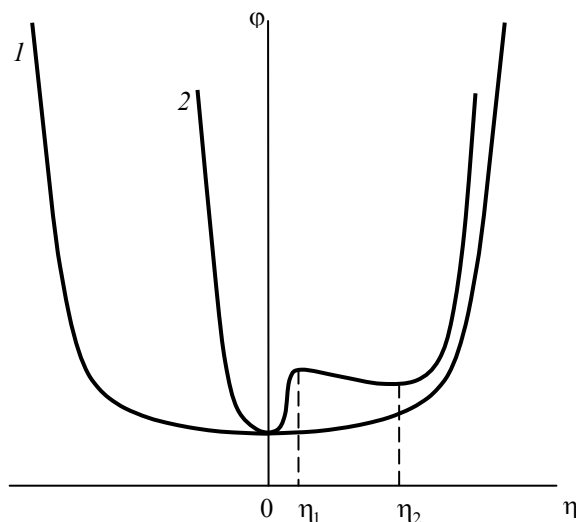


Рис. 1. Общий вид зависимости термодинамического потенциала раствора от пересыщения: 1 – идеальное равновесие «кристалл – раствор» ($\varphi_\eta = 0$); 2 – пересыщенный раствор ($\varphi_\eta > 0$)

Предположение об аддитивности φ_η эквивалентно равенству

$$\varphi = \varphi_0 + \varphi_\eta, \tag{1}$$

где $\varphi_0 = \varphi|_{\eta=0}$. В области $|\eta| < 1$ от выражения (1) можно перейти к разложению термодинамического потенциала в ряд по безразмерному параметру η :

$$\varphi = \varphi_0 + A\eta + A\eta^2/2! + B\eta^3/3! + H\eta^4/4! + \dots, \tag{2}$$

где $\varphi_0 = \varphi|_{\eta=0}$. Идеальному равновесию «кристалл – раствор» соответствует $\eta = 0$. При любых значениях температуры T и давления p такое состояние обладает наибольшей устойчивостью:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \right)_{T,p} \Big|_{\eta=0} = 0.$$

Следовательно, $A^\circ = 0$. В разложении (2) мы пренебрегаем невыписанными слагаемыми. Требования термодинамической устойчивости налагают на многочлен

$$\varphi_\eta = A\eta^2/2! + B\eta^3/3! + H\eta^4/4! \quad (3)$$

такие ограничения:

$$A = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \eta^2} \right)_{T,p} \Big|_{\eta=0} = \left(\frac{\partial^2 \varphi_\eta}{\partial \eta^2} \right)_{T,p} \Big|_{\eta=0} > 0, \quad H > 0, \quad (4)$$

здесь величину H мы считаем константой системы «растворитель – растворенное вещество». В случае насыщенного раствора функция $\varphi(\eta)$ должна иметь единственный минимум при $\eta = 0$, тогда как в случае пересыщенного раствора эта функция должна иметь два минимума: при $\eta = 0$ и при $\eta > 0$ (см. рис. 1). Поэтому для насыщенного раствора

$$B = 0, \quad (5)$$

а для пересыщенного раствора

$$B < 0. \quad (6)$$

Применив геометрическую формализацию фазовых равновесий, можно доказать (схема доказательства изложена в работе [6]), что обусловленное переходом из состояния $\eta = 0$ в состояние $\eta > 0$ приращение термодинамического потенциала есть линейная функция температуры и давления. Наряду с этим следует учесть, что, в отличие от температуры, варьирование давления не приводит к качественным изменениям формы (смена направления выпуклости, изменение числа экстремумов) профиля $\varphi(\eta)$, а обуславливает лишь количественные изменения, т.е. влияет на кривизну этого профиля. Для произвольного значения $\eta = \tilde{\eta}$ упомянутая кривизна определяется величиной $\tilde{k} = \left(\partial^2 \varphi / \partial \eta^2 \right)_{T,p} \Big|_{\eta=\tilde{\eta}}$. Поскольку

$\tilde{k} \Big|_{\tilde{\eta}=0} = A$ [см. (4)], основываясь на отмеченной выше линейности φ_η по T и по p , с учетом (5) и (6) мы принимаем

$$A = a + \zeta p, \quad B = -b_T(\bar{T} - T), \quad (7)$$

где a , ζ и b_T – константы, причем $a > 0$ в силу (4), а $b_T > 0$ ввиду того, что по отношению к идеальному равновесию «кристалл – раствор» пересыщенный раствор переохлажден.

Пересыщенный раствор имеет две границы устойчивости [1] – два различных по смыслу предельных пересыщения, обозначаемых далее η_1 и η_2 (см. рис. 1). Первое предельное пересыщение η_1 соответствует верхней границе области концентраций $c > \bar{c}$, при которых самопроизвольное зарождение кристаллов в пересыщенном растворе исключается (согласно [1], для безводных солей $\eta_1 \leq 0,18$, а для кристаллогидратов $\eta_1 \leq 0,48$). Второе предельное пересыщение η_2 соответствует границе между метастабильным и лабильным состояниями раствора: при $\eta \geq \eta_2$ происходит самопроизвольная кристаллизация.

Феноменологическая модель (1)–(7) позволяет сделать следующие выводы.

Температурные зависимости предельных пересыщений выражаются равенствами

$$\eta_1 = \tilde{B}\theta - \sqrt{(\tilde{B}\theta)^2 - \tilde{A}}, \quad (8)$$

$$\eta_2 = \tilde{B}\theta + \sqrt{(\tilde{B}\theta)^2 - \tilde{A}}, \quad (9)$$

где $\theta = \bar{T} - T \geq 0$, $\tilde{A} = \frac{6A}{H}$, $\tilde{B} = \frac{-3b_T}{2H}$.

«Срыв» в насыщенное состояние при достижении второго предельного пересыщения сопровождается скачкообразным изменением удельного объема раствора на величину

$$\Delta v = \zeta \left(\tilde{B}\theta\eta_2 - \frac{\tilde{A}}{2} \right). \quad (10)$$

Раствор заданной концентрации c может находиться в пересыщенном состоянии при

$$T_- < T \leq \bar{T}(c), \quad (11)$$

где T – температура, ниже которой пересыщение невозможно,

$$T_- = \bar{T} - \frac{2\sqrt{6AH}}{3b_T}. \quad (12)$$

Кристаллизация в изотермических условиях

Выше мы рассмотрели случай, когда переход «пересыщенный раствор → насыщенный раствор» определяется изменением температуры при заданном содержании растворенного вещества. Теперь обсудим альтернативную постановку опыта: температура пересыщенного раствора задана, а количество растворенного вещества в нем изменяется с течением времени t вследствие кристаллизации.

В начальный момент времени ($t = 0$) избыток растворенного вещества имеет массу

$$m_0 = Mm^\circ(c - \bar{c}), \quad (13)$$

где m° – масса растворителя; M – молярная масса растворенного вещества. Наличие избытка растворенного вещества является основной движущей силой кристаллизации в растворе, однако темп роста массы осадка задается не только этим избытком как таковым, но и состоянием поверхностей раздела «твердая фаза – раствор». Далее мы будем опираться на следующую гипотезу (положения 1–3):

1. Масса $m = m(t)$ выкристаллизовавшегося к моменту времени t вещества – сумма вида

$$m = m' + m'', \quad (14)$$

где m' – концентрационная составляющая; m'' – поверхностная составляющая.

2. Концентрационная составляющая $m' = m'(t)$ есть масса осадка, обусловленного кристаллизацией вследствие пересыщения раствора. В процессе образования этого осадка раствор ведет себя как гомогенная система.

3. Поверхностная составляющая $m'' = m''(t)$ есть масса кристаллизанта, выделение которого к моменту времени t связано с осаждением на поверхность твердой фазы.

Приращение dm' , приобретаемое концентрационной составляющей за время dt , в линейном приближении мы выразим в виде

$$dm' = \Gamma(m_0 - m') dt, \quad (15)$$

где Γ – положительная константа. Поверхностную составляющую $m''(t)$ в духе химической кинетики гетерогенных реакций будем считать результатом наложения двух противоположных тенденций – присоединения и потери частиц поверхностью кристалла осадка. При малых t (т.е. при $m \ll m_0$) скорость $\mathfrak{S} = \frac{dm''}{dt}$ перехода вещества из раствора в поверхностный слой твердой фазы заведомо положительна. Вместе с тем при больших t вероятность осаждения растворенного вещества становится сопоставимой с вероятностью растворения твердой фазы. Другими словами, существует такой момент времени t_0 , что

$$\mathfrak{S}|_{t < t_0} > 0, \quad \mathfrak{S}|_{t > t_0} < 0. \quad (16)$$

Поэтому, оставаясь в рамках линейного приближения, мы запишем

$$dm'' = (A - 2B\bar{c}t)m'' dt, \quad (17)$$

где A и B – положительные константы.

Из (14), (15), (17) с учетом очевидных ограничений

$$m'|_{t=0} = m''|_{t=0} = 0, \quad m|_{t \rightarrow \infty} = m_0$$

получаем

$$m = m_0 \left(1 - ke^{-\Gamma t} - (1-k)e^{At - B\bar{c}t^2} \right), \quad (18)$$

$$\eta = \eta_0 \left(ke^{-\Gamma t} + (1-k)e^{At - B\bar{c}t^2} \right), \quad (19)$$

где $\eta_0 = \eta|_{t=0}$, k – безразмерная константа ($0 < k < 1$).

Из (18), (19) следует, что в момент времени

$$t_0 = \frac{A}{2B\bar{c}} \quad (20)$$

зависимости $m(t)$ и $\eta(t)$ изменяют направление выпуклости. Величина $m(t)$, определяемая выражением (18), соответствует массе выделившейся к моменту времени t термодинамически устойчивой твердой фазы, осаждение которой обусловлено взаимодействием концентрационного и поверхностного факторов. Действие этих факторов можно «исказить»

введением в раствор в момент времени t_+ (где $0 < t_+ < t_0$) органической либо сокристаллизующейся примеси [7]. Тогда при кристаллизации вещества массой $\tilde{m} = m(\tilde{t})$ за время t , удовлетворяющее условию

$$t < \tilde{t} < t_0, \quad (21)$$

где \tilde{t} – время, за которое вещество массой \tilde{m} выделилось бы при кристаллизации в соответствии с выражением (18)], из пересыщенного раствора можно выделить «неустойчивую» твердую фазу растворенного вещества.

Термодинамическая неустойчивость этого вещества может проявиться двояко. В первую очередь естественно ожидать аморфность частиц такого осадка. Вместе с тем частицы обсуждаемой твердой фазы могут быть кристаллическими, но при этом соответствовать «неосновному» структурному типу кристаллизанта – его полиморфной модификации, неустойчивой при данной температуре в обычных условиях.

Аморфизация твердой фазы вещества при его осаждении в соответствии с требованием (21) теоретически может наблюдаться в любых пересыщенных растворах, однако в реальных условиях эксперимента такой аморфизации, по-видимому, поддаются только вещества с малой растворимостью, для которых время t_0 достаточно велико [см. (20)]. Так, опыты [8] убедительно показали: осадки малорастворимых солей различной химической природы, образующиеся при высокоскоростном осаждении из пересыщенных растворов, не содержат частиц угловатой («кристаллической») формы; первичные зерна этих осадков имели округлую форму, а продукты их агрегации оказывались пористыми либо сетчатыми. В то же время частицы осадков легкостворимых солей, полученных в тех же условиях [8], имели явно выраженные кристаллические формы.

Возможность стабилизации неосновного структурного типа полиморфного вещества при его осаждении из пересыщенного раствора нашла свое отражение в известном эмпирическом «правиле ступеней» Оствальда [9]. Чтобы описать эту возможность аналитически, будем исходить из того, что при сосуществовании с раствором заданной температуры кристаллы вещества имеют такой характерный размер r , для которого максимальна убыль $\Delta\phi$ свободной энергии ϕ вещества в ходе его равновесной кристаллизации при этой температуре. Величина $\Delta\phi$ определяется затратами энергии на образование объема кристалла ($\Delta\phi_v$) и его поверхности:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_v + \sum_j \sigma_j f_j + \sum_k \bar{\sigma}_k \bar{l}_k, \quad (22)$$

где σ_j – удельная поверхностная свободная энергия j -й грани; $\bar{\sigma}_k$ – удельная (на единицу длины) свободная энергия k -го ребра длиной $\bar{l}_k = \bar{a}_k r$ (множители \bar{a}_k определяются геометрическими свойствами кристаллического многогранника). Обозначив N число кристаллов в осадке, на основании (22) для случая $N = \text{const}$ (заключительная стадия кристаллизации, $m \rightarrow m_0$) можно записать:

$$d\varphi(r) = (\tilde{\mu} + \Delta_v \mu) dv, \quad (23)$$

где

$$\Delta_v \mu = \sum_j \sigma_j \left(\frac{\partial f_j}{\partial v} \right)_{T,N} + \sum_k \bar{\sigma}_k \left(\frac{\partial \bar{l}_k}{\partial v} \right)_{T,N},$$

v – число молей вещества в осадке; $\tilde{\mu} = (\partial\varphi_v / \partial v)_T$ – химический потенциал объемной («подповерхностной») части этого вещества. Из (23) видно, что если в растворе имеется $N = \text{const}$ растущих либо растворяющихся кристаллов ($r \neq \text{const}$), содержащих $v(r)$ молей вещества, то выражение $\mu^{(r)} \Big|_{N=\text{const}} = (\partial\varphi / \partial v)_T$ для химического потенциала $\mu^{(r)}$ дисперсно-кристаллической фазы (поликристаллического осадка) этого вещества по своей аналитической структуре совпадает с выражением для химического потенциала $\mu^{(r \rightarrow \infty)} = \tilde{\mu}$ монокристаллической фазы вещества. Поэтому для кристаллов в насыщенном растворе

$$\tilde{\mu} = \mu_{\text{cryst}}, \quad \mu^{(r)} = \mu_{\text{sol}}, \quad (24)$$

где μ_{cryst} – химический потенциал вещества в монокристаллической фазе; μ_{sol} – химический потенциал растворенного вещества. Из (23), (24) после стандартных преобразований находим: автоадсорбционное уплотнение кристаллизующегося вещества в его поверхностном слое обусловлено давлением

$$p_\omega = \frac{\Delta_v \mu}{V_\omega} = \frac{V}{3a_v V_\omega r} \left(2 \sum_j \sigma_j a_j + r^{-1} \sum_k \bar{\sigma}_k \bar{a}_k \right), \quad (25)$$

где V – молярный объем монокристаллического вещества; V_ω – молярный объем вещества поверхностного слоя; $a_v = v/r^3$ – параметр формы; v – характерный объем кристалла осадка.

Из формулы (25) следует: если вещество, испытывающее в монокристаллическом состоянии полиморфное превращение при некотором давлении p_λ , находится в дисперсно-кристаллическом состоянии при внешнем давлении $p = p_*$ и притом сосуществует со своим насыщенным раствором, то всякое изобарическое воздействие, уменьшающее от $r = r_*$ до $r = r_* - \Delta r$ характерный размер кристаллов осадка этого вещества при условии

$$p_\lambda - p_* \leq \frac{V\Delta r}{3a_v V_\omega r_*(r_* - \Delta r)} \left(2 \sum_j \sigma_j a_j + \frac{2r_* - \Delta r}{r_*(r_* - \Delta r)} \sum_k \bar{\sigma}_k \bar{a}_k \right) \quad (26)$$

индуцирует полиморфное превращение этих кристаллов. Поэтому если соединение в монокристаллическом состоянии при $T \leq \bar{T}(p)$ устойчиво в виде структурной модификации I, а при $T \geq \bar{T}(p)$ – в виде модификации II и притом существует такой температурный интервал $\Delta_\lambda^{(T)}$, что при $\bar{T} - \Delta_\lambda^{(T)} < T < \bar{T}$

$$\aleph^{(I)} > \aleph^{(II)}, \quad (27)$$

где

$$\begin{aligned} \aleph^{(I)} &= \frac{V^{(I)}}{r_*^{(I)} a_v^{(I)}} \left(2 \sum_j \sigma_j^{(I)} a_j^{(I)} + \frac{1}{r_*^{(I)}} \sum_k \bar{\sigma}_k^{(I)} \bar{a}_k^{(I)} \right), \\ \aleph^{(II)} &= \frac{V^{(II)}}{r_*^{(II)} a_v^{(II)}} \left(2 \sum_j \sigma_j^{(II)} a_j^{(II)} + \frac{1}{r_*^{(II)}} \sum_k \bar{\sigma}_k^{(II)} \bar{a}_k^{(II)} \right) \end{aligned}$$

(верхние индексы относят величины к соответствующей структурной модификации), то при кристаллизации этого соединения в его пересыщенном растворе в интервале температур $\bar{T} - \Delta_\lambda^{(T)} < T < \bar{T}$ вместо кристаллов модификации I образуются кристаллы модификации II.

Отмеченная закономерность открывает дополнительную возможность для выращивания требуемых модификаций полиморфных кристаллов. Примером может служить получение монокристаллического

йодата лития LiIO_3 , гексагональная модификация которого, часто называемая α -модификацией, применяется в лазерной и пьезоэлектронной технике. Получение монокристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$, выращиваемых из водных растворов йодноватой кислоты HIO_3 , значительно затрудняется тем, что при $\text{pH} \geq 3$ кристаллизуется нежелательная тетрагональная β -модификация, а при $\text{pH} < 3$ пересыщенные растворы LiIO_3 неустойчивы [10, 11]. Кроме того, растворимость $\alpha\text{-LiIO}_3$ слабо зависит от температуры, а при $T \approx 40^\circ\text{C}$, $c \approx 4,4$ моль/кг политермы растворимости модификаций йодата лития пересекаются [12]. Ввиду этого использование соотношения (27) способно облегчить подбор и контроль составов маточных растворов для выращивания монокристаллов α -модификации LiIO_3 .

Основные результаты настоящего исследования сопоставлены с экспериментальными данными [13–17] (рис. 2–6).

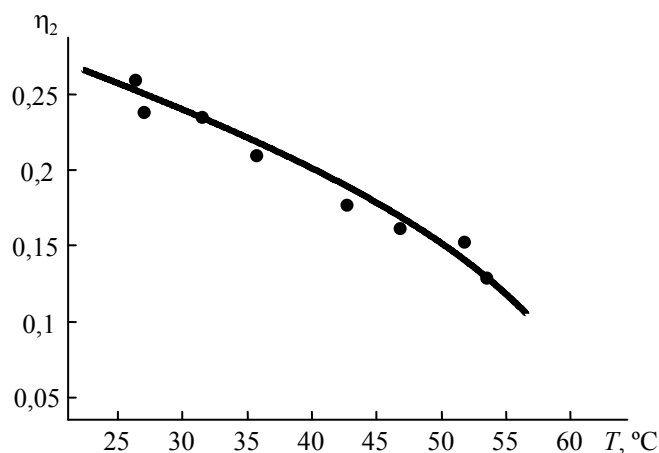


Рис. 2. Вторые предельные пересыщения водных растворов NaHCO_3 : сплошные линии – расчет по формуле (9), точки – экспериментальные данные [1]

На рис. 2 и 3 представлены рассчитанные по формуле (9) температурные зависимости вторых предельных пересыщений водных растворов NaHCO_3 , KNO_3 , KBr и KCl . Потребовавшиеся для этих расчетов значения параметров \tilde{a} и \tilde{b} (для NaHCO_3 $\tilde{a} = 0,85$, $\tilde{b} = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; для KNO_3 $\tilde{a} = 0,3608$, $\tilde{b} = 5,335 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; для KCl $\tilde{a} = 0,0438$, $\tilde{b} = 1,898 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; для KBr $\tilde{a} = 3,0 \cdot 10^{-3}$, $\tilde{b} = 1,94 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) получены путем обработки справочных данных [1, 18, 19]. На рис. 4 представлена рассчитанная по формуле (18)

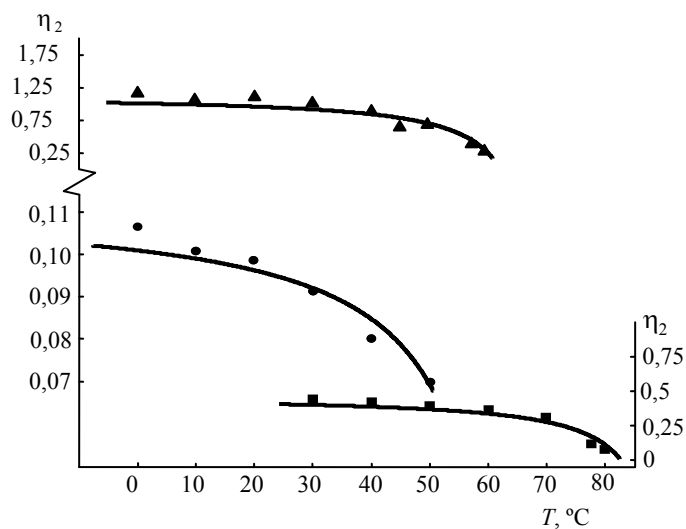


Рис. 3. Вторые предельные пересыщения водных растворов некоторых солей калия. Сплошные линии – расчет по формуле (9), точки – экспериментальные данные [13, 14]:
 ▲ – KNO_3 , ● – KBr (левая шкала), ■ – KCl (правая шкала)

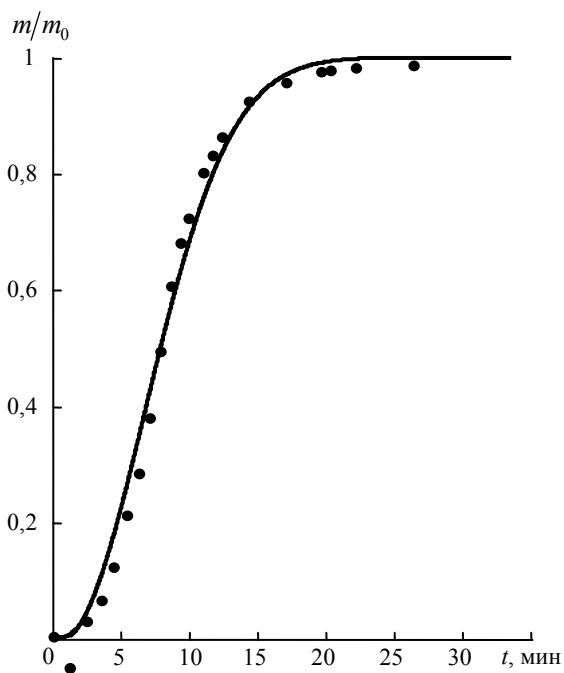


Рис. 4. Кинетика кристаллизации K_2SO_4 в пересыщенном водном растворе при $\eta_0 = 0,25$, $T = 25$ °C: сплошная линия – расчет по формуле (18), точки – экспериментальные данные [15]

зависимость $m(t)$ для водного раствора K_2SO_4 , а на рис. 5 – рассчитанные по формуле (19) пересыщения водных растворов K_2SO_4 и $NaCl$ (для K_2SO_4 $k = 0,545$, $A = 0,01105 \text{ с}^{-1}$, $B = 0,020 \text{ кг/моль}\cdot\text{с}$, $\Gamma = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; для $NaCl$ $k = 0,4$, $A = 0,005 \text{ с}^{-1}$, $B = 0,0232 \text{ кг/моль}\cdot\text{с}$, $\Gamma = 0,0011 \text{ с}^{-1}$). На рис. 6 представлена рассчитанная по формуле (18) при $k = 0,09$, $A = 0,00112 \text{ с}^{-1}$, $B = 0,032 \text{ кг/моль}\cdot\text{с}$, $\Gamma = 0,001 \text{ с}^{-1}$ приведенная масса карбоната кальция $CaCO_3$, образующегося при сливании 0,125 н. растворов $CaCl_2$ и Na_2CO_3 при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

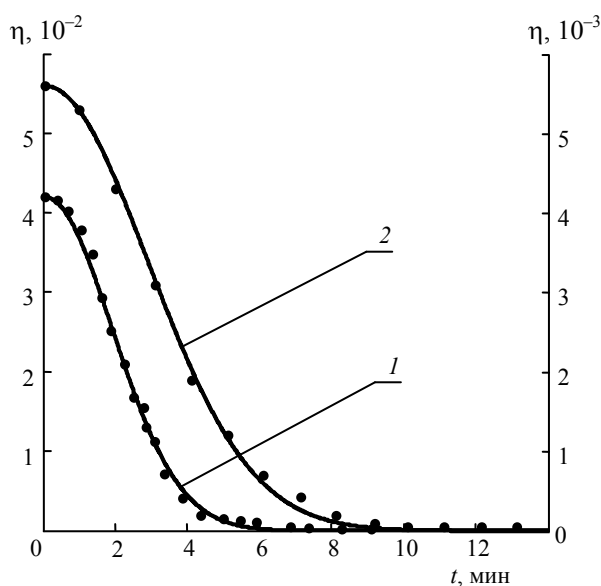


Рис. 5. Пересыщения водных растворов $NaCl$ (кривая 1, левая шкала) и K_2SO_4 (кривая 2, правая шкала) при $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$: сплошная линия – расчет по формуле (19), точки – экспериментальные данные [15, 16]

Для оценки работоспособности подхода, приводящего к соотношению (27), мы обратились к формулам (25) и (26), из которых следует, что с изменением характерного размера полиморфных кристаллов, находящихся в насыщенном растворе, давление p_λ , вызывающее структурное превращение этих кристаллов, изменяется по закону

$$p_\lambda = p_\lambda^\infty + L_\omega r^{-1} (M_\omega + N_\omega r^{-1}), \quad (28)$$

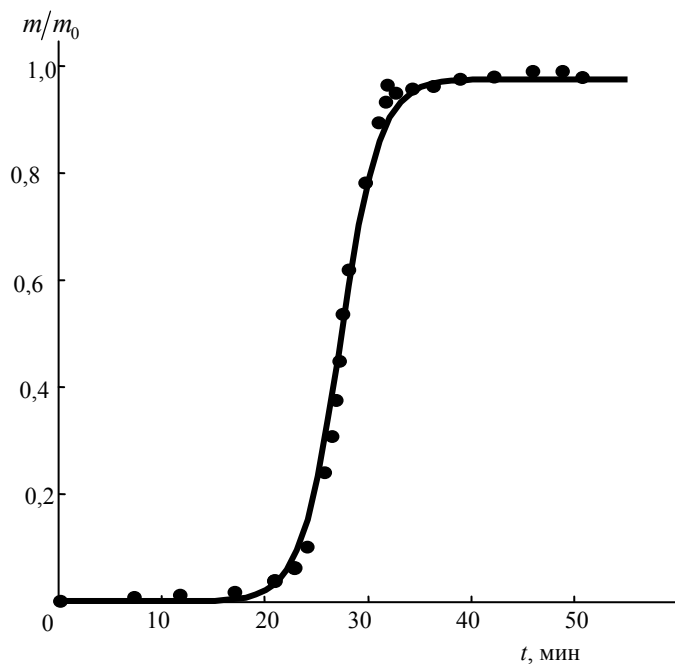


Рис. 6. Кинетика осаждения CaCO_3 после сливания 0,125 н. растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 при $T = 20^\circ\text{C}$: сплошная линия – расчет по формуле (18), точки – экспериментальные данные [17]

где

$$L_\omega = \frac{V}{3a_\nu V_\omega}, \quad M_\omega = 2 \sum_j \sigma_j a_j, \quad N_\omega = \sum_k \bar{\sigma}_k \bar{a}_k,$$

p_λ^∞ – давление полиморфного превращения монокристаллического образца того же вещества при той же температуре. Результаты сравнения расчетов по формуле (28) при $L_\omega = 1,703$, $M_\omega = 1,088$ Па·м, $N_\omega = 1,795 \cdot 10^{-9}$ Па·м² с данными наблюдений [20] за насыщенным раствором селенида кадмия CdSe при $T = 25^\circ\text{C}$ ($p_\lambda^\infty = 2,5$ ГПа [21]), представлены на рис. 7.

Таким образом, результатами проведенного исследования являются:

1. Феноменологическая модель (1)–(7) неизотермического перехода «пересыщенный раствор → насыщенный раствор» при малых пересыщениях ($\eta < 1$), позволившая получить аналитические выражения для температурных зависимостей предельных пересыщений раствора

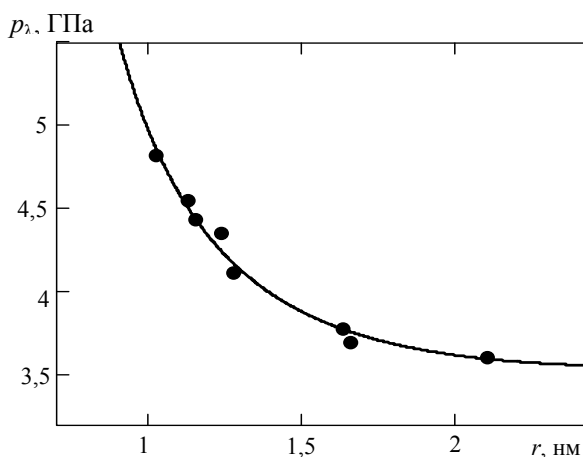


Рис. 7. Зависимость давления полиморфного превращения микрокристаллов CdSe в насыщенном растворе от их размера: сплошная линия – расчет по формуле (28), точки – экспериментальные данные [20]

заданной концентрации [формулы (8), (9)] и для вызванной кристаллизацией скачка удельного объема раствора [формула (10)], а также определить температурную область устойчивости пересыщенного раствора заданной концентрации [формулы (11), (12)].

2. Феноменологическая модель (14)–(17) изотермической кристаллизации в пересыщенном растворе, на основе которой получены: а) зависимости массы осадка и пересыщения раствора от времени кристаллизации [формулы (18), (19)]; б) критерии возможности аморфизации кристаллизанта и стабилизации неосновного структурного типа полиморфного вещества при его осаждении из раствора [соотношения (21) и (27)]; в) зависимость давления структурного превращения полиморфных кристаллов, находящихся в насыщенном растворе, от характерного размера этих кристаллов [формулы (26), (28)].

Список литературы

1. Хамский Е.В. Кристаллизация в химической промышленности. – М.: Химия, 1979. – 343 с.
2. Tan R. Thermodynamics of supersaturated solutions // Chem. Eng. Sci. – 2009. – Vol. 64, № 18. – P. 3983–3995.
3. Линников О.Д. Механизм формирования осадка при спонтанной кристаллизации солей из пересыщенных водных растворов // Успехи химии. – 2014. – Т. 83, № 4. – С. 343–364.

4. Мелихов И.В., Козловская Э.Д., Кутепов А.М. Концентрированные и насыщенные растворы / под ред. акад. А.М. Кутепова. – М.: Наука, 2002. – 456 с. – (Серия «Проблемы химии растворов»).
5. Механизм срастания кристаллов нитрата калия при его спонтанной кристаллизации из пересыщенных водных растворов / О.Д. Линников, И.Г. Григоров, И.В. Родина, Е.В. Поляков // ДАН. – 2011. – Т. 439, № 3. – С. 355–358.
6. Шабловский Я.О. Геометрические закономерности однокомпонентных и квазибинарных фазовых равновесий // Журн. физ. химии. – 2005. – Т. 79, № 4. – С. 629–635.
7. Тильманс Ю.Я. Кристаллизация солей из водных растворов в присутствии примесей разных ионов. – Фрунзе: Изд-во АН Кирг. ССР, 1957. – 208 с.
8. Шехтер А.Б., Рогинский С.З., Сахарова С.В. Электронно-микроскопическая структура свежеполученных осадков из растворов // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. – 1948. – № 2. – С. 205.
9. Ostwald W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper // Ztschr. für Phys. Chemie. – 1897. – Bd. 22, № 3. – S. 289–330.
10. Архипов С.М., Кидяров Б.И., Митницкий П.Л. Влияние HfO_3 на кристаллизацию йодата лития при испарении водных растворов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1973. – Вып. 4, № 9. – С. 39–43.
11. О растворении и перекристаллизации $\beta \rightarrow \alpha\text{-LiIO}_3$ в водных растворах HfO_3 в статическом режиме / Н.И. Кашина, Б.И. Кидяров, С.М. Архипов, В.А. Кузина // Журн. прикл. химии. – 1976. – Т. 19, № 7. – С. 1493–1496.
12. Система $\alpha\text{-LiIO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 40 °С / Р.М. Шкловская, С.М. Архипов, Б.И. Кидяров, П.Л. Митницкий // Изв. СО АН СССР. – 1976. – Вып. 5, № 12. – С. 99–103.
13. Горбачев С.В., Шлыков А.В. Зависимость предельного пересыщения солей от температуры и устойчивости растворов // Журн. физ. химии. – 1955. – Т. 29, № 8. – С. 1396–1403.
14. Горбачев С.В., Шлыков А.В. К вопросу о поверхностном натяжении кристаллического зародыша в растворе // Журн. физ. химии. – 1955. – Т. 29, № 10. – С. 1777–1783.
15. Мелихов И.В., Меркулова М.С. Сокристаллизация. – М.: Химия, 1975. – 280 с.
16. Мелихов И.В., Киркова Е.К., Меркулова М.С. Соосаждение Се с кристаллами K_2SO_4 // Радиохимия. – 1964. – Т. 6, № 2. – С. 165–172.

17. Комарова Т.А., Фигуровский Н.А. Кристаллизация и свойства кристаллических веществ. – Л.: Наука, 1971. – 97 с.
18. Хамский Е.В. Кристаллизация из растворов. – Л.: Наука, 1967. – 150 с.
19. Хамский Е.В. Пересыщенные растворы. – Л.: Наука, 1975. – 100 с.
20. Alivisatos A.P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, № 31. – P. 13226–13239.
21. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. – М.: Металлургия, 1988. – Т. 1. – 464 с.

References

1. Khamskii E.V. *Kristallizatsiia v khimicheskoi promyshlennosti* [Crystallization in the chemical industry]. Moscow: Khimiya, 1979, 343 p.
2. Tan R. Thermodynamics of supersaturated solutions. *Chem. Eng. Sci.*, 2009, vol. 64, no. 18, pp. 3983–3995.
3. Linnikov O.D. Mekhanizm formirovaniia osadka pri spontannoi kristallizatsii solei iz peresyshchennykh vodnykh rastvorov [Mechanism of precipitate formation during spontaneous crystallization from supersaturated aqueous solutions]. *Uspekhi khimii*, 2014, vol. 83, no. 4, pp. 343–364.
4. Melikhov I.V., Kozlovskaiia E.D., Kutepov A.M. *Kontsentrirrovannye i nasy-shchennye rastvory* (Seriia «Problemy khimii rastvorov») [Concentrated and saturated solutions («Problems in the chemistry of solutions» series)]. Ed. A.M. Kutepov. Moscow, Nauka, 2002, 456 p.
5. Linnikov O.D., Grigorov I.G., Rodina I.V., Poliakov E.V. Mekhanizm srastaniia kristallov nitrata kaliia pri ego spontannoi kristallizatsii iz peresyshchennykh vodnykh rastvorov [Mechanism of potassium nitrate crystal intergrowth during spontaneous crystallization from supersaturated aqueous solutions]. *DAN*, 2011, vol. 439, no. 3, pp. 355–358.
6. Shablovskii Ia.O. Geometricheskie zakonomernosti odnokomponentnykh i kvazi-binarnykh fazovykh ravnovesii [Geometric features of one-component and quasi-binary phase equilibria]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2005, vol. 79, no. 4, pp. 629–635.
7. Til'mans Iu.Ia. *Kristallizatsiia solei iz vodnykh rastvorov v prisutstvii pri-mesei raznykh ionov* [Crystallization of salts from aqueous solutions with impurities of different ions]. Frunze, Akademiia nauk Kirgizskoi SSR, 1957, 208 p.

8. Shekhter A.B., Roginskii S.Z., Sakharova S.V. Elektronnomikroskopicheskaia struktura svezhepoluchennykh osadkov iz rastvorov [Electron microscopic structure of freshly precipitated solutions]. *Izvestiia AN SSSR. Otdelenie khimicheskikh nauk*, 1948, no. 2, p. 205.

9. Ostwald W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. *Ztschr. für Phys. Chemie*, 1897, vol. 22, no. 3, pp. 289–330.

10. Arkhipov S.M., Kidiarov B.I., Mitnitskii P.L. Vliianie HIO₃ na kristalliza-tsiu iodata litiia pri isparenii vodnykh rastvorov [Effect of HIO₃ on crystallization of lithium iodate at evaporation of aqueous solutions]. *Izvestiia SO AN SSSR. Seriya khimicheskikh nauk*, 1973, no. 4 (9), pp. 39–43.

11. Kashina N.I., Kidiarov B.I., Arkhipov S.M., Kuzina V.A. O rastvorenii i pere-kristallizatsii $\beta \rightarrow \alpha$ -LiIO₃ v vodnykh rastvorakh HIO₃ v staticheskom rezhime [Dissolution and recrystallization $\beta \rightarrow \alpha$ -LiIO₃ in aqueous solutions of HIO₃ in static regimes]. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 1976, vol. 19, no. 7, pp. 1493–1496.

12. Shklovskaya P.M., Arkhipov S.M., Kidiarov B.I., Mitnitskii P.L. Sistema α -LiIO₃-H₂O pri 40°C [α -LiIO₃-H₂O system at 40°C]. *Izvestiia SO AN SSSR*, 1976, no. 5 (12), pp. 99–103.

13. Gorbachev S.V., Shlykov A.V. Zavisimost' predel'nogo peresyshcheniia solei ot temperatury i ustoichivosti rastvorov [The dependence of the critical supersaturation of salts on the temperature and stability of solutions]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 1955, vol. 29, no. 8, pp. 1396–1403.

14. Gorbachev S.V., Shlykov A.V. K voprosu o poverkhnostnom natiazhenii kristalli-cheskogo zarodysha v rastvore [To the surface tension of a crystalline nucleus in a solution]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 1955, vol. 29, no. 10, pp. 1777–1783.

15. Melikhov I.V., Merkulova M.S. Sokristallizatsiia [Co-crystallization]. Moscow, Khimiia, 1975, 280 p.

16. Melikhov I.V., Kirkova E.K., Merkulova M.S. Soosazhdenie Ce s kristallami K₂SO₄ [Coprecipitation of Ce with K₂SO₄ crystals]. *Radiokhimiya*, 1964, vol. 6, no. 2, pp. 165–172.

17. Komarova T.A., Figurowskii N.A. // Kristallizatsiia i svoistva kristallicheskikh veshchestv [Crystallization and properties of crystalline substances]. Leningrad, Nauka, 1971, 97 p.

18. Khamskii E.V. Kristallizatsiia iz rastvorov [Crystallization from solutions]. Leningrad: Nauka, 1967, 150 p.

19. Khamskii E.V. Peresyshchennye rastvory [Supersaturated solutions]. Leningrad, Nauka, 1975, 100 p.

20. Alivisatos A.P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, no. 31, pp. 13226–13239.

21. Tonkov E.Iu. Fazovye prevrashcheniia soedinenii pri vysokom davlenii [Phase transformations of compounds under high pressure]. Moscow, Metallurgiya, 1988, vol. 1, 464 p.

Получено 11.10.2017

Об авторе

Шабловский Ярослав Олегович (Гомель, Белоруссия) – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИЧ Гомельского государственного технического университета (246746, г. Гомель, проспект Октября, 48, e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru).

About the author

Yaroslav O. Shablovsky (Gomel, Belorussia) – Ph.D. in Phys.-Math. Sciences, Senior Researcher of the Scientific Department, Gomel State Technical University (48, October av., Gomel, Belorussia, 246746, e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru).