

О. В. Третьяков, Д. О. Третьяков,  
член-корреспондент НАН Украины В. Д. Присяжний

## Оценка наименьшего количества молекул для обеспечения гомогенной кристаллизации из растворов

*Запропоновано підхід для оцінки розміру первинного зародку твердої фази при гомогенній кристалізації з розчинів та кількості молекул у поверхневому шарі міжфазової межі, перебільшення якої приводить до початку утворення частинок твердої фази. Результати експериментальних досліджень гомогенної кристалізації іонних кристалів підтверджують правомірність такого підходу.*

Размер зародыша кристалла, возникающего в объеме жидкой фазы при гомогенных процессах образования, и предельное пересыщение раствора, при превышении которого становится возможным его образование, представляет значительный теоретический интерес и имеет очень большое практическое значение. С одной стороны, некоторые авторы рассматривают такие системы как ультрадисперсные, в которые тем или иным способом введена избыточная энергия в количестве, соизмеримом с внутренней энергией равновесной среды [1, 2]. Невозможность образования ультрадисперсных систем с признаками фазы при гомогенной кристаллизации вытекает из уравнения Оствальда–Фройндлиха:

$$\Delta \ln(x_1^{(\beta)})_{T,P^{(\beta)}} = \frac{2\sigma V^{(\alpha)}}{rRT}, \quad (1)$$

где  $x_1^{(\beta)}$  — мольная доля кристаллизующегося вещества в растворе;  $r$  — радиус равновесного зародыша;  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $V^{(\alpha)}$  — мольный объем кристаллизующегося вещества;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура;  $P^{(\beta)}$  — давление в жидкой фазе.

Вопросу образования зародышей твердой фазы в жидкой среде при конечных значениях пересыщения раствора по кристаллизующемуся компоненту следует уделить особое внимание. Представим весь объем раствора как совокупность большого количества малых локальных объемов или макрообразований, в каждом из которых возможно образование только одного центра кристаллизации. Необходимо принять во внимание, что процесс нуклеации носит случайный, флуктуационный, характер [3], образование устойчивого зародыша твердой фазы возможно лишь вследствие случайной флуктуации энергии макрообразования на уровне, превышающем величину энергетического барьера фазового перехода. Принимая во внимание то, что процесс образования центра кристаллизации в макрообразовании можно представить как такой, что протекает дискретно, коллективно и, кроме того, независимо от других макрообразований, потому каждый из них можно считать закрытой системой. Если рассматривать процесс образования кристаллов на базе положений термодинамики и теории флуктуаций, то макрообразование при формировании зародыша проходит три последовательных состояния [4]:

*первоначальное* — в макрообразовании имеется пересыщенный раствор кристаллизующегося вещества  $K$ ;

*промежуточное* — в макрообразовании произошла критическая флуктуация энергии, которую будем рассматривать как сверхскоростную коллективную реакцию активации определенной части молекул  $K$  по схеме  $K \Leftrightarrow K'$ . Будем считать, что только молекулы  $K'$  обладают запасом энергии, достаточным для преодоления энергетического барьера образования критического зародыша;

*конечное* — вся совокупность активированных молекул  $K'$  образует устойчивый зародыш  $K_T$ .

Дискретность описанного процесса  $K \Leftrightarrow K' \rightarrow K_T$  определяется скачкообразным характером перехода макрообразования из одного состояния в другое. Переход  $K' \rightarrow K_T$  осуществляется с уменьшением свободной энергии, которая затрачивается на образование поверхности раздела фаз. Как показали результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований [5, 6], в области малых пересыщений (от граничного до критического) зависимость размера равновесного зародыша твердой фазы от пересыщения раствора подчиняется другому уравнению, в котором учитывается влияние поверхностного натяжения на размер зародыша и поверхностные явления:

$$\Delta \ln(x_1^{(\beta)})_{T,P^{(\beta)}} = \frac{4\pi\sigma_\infty}{RTm^{(\sigma)}} \left[ \frac{1}{2}(r - r_0)^2 + \ln\left(\frac{r + r_0}{2r_0}\right) \right], \quad (2)$$

где  $\sigma_\infty$  — поверхностное натяжение плоской поверхности;  $r_0$  — радиус первичного зародыша твердой фазы;  $m^{(\sigma)}$  — количество молей кристаллизующегося вещества в поверхностном слое зародыша.

Для оценки наименьшего количества молекул, которые должны находиться в поверхностном слое для того чтобы состоялась необходимая флуктуация, приводящая к образованию первичного зародыша новой фазы со всеми признаками твердой фазы, обратимся к анализу уравнений (1) и (2). Принимая во внимание то, что точка пересечения обоих кривых отвечает критическому значению пересыщения раствора, и, пользуясь приемом измерения радиуса равновесного зародыша в единицах  $r_0$  ( $r = yr_0$ ), как это сделано в монографии [7], в точке пересечения кривых получим:

$$m^{(\sigma)} = \frac{2\pi r_0^3}{V(\alpha)} (y + 1) \left[ \frac{1}{2}(y - 1)^2 + \ln\left(\frac{y + 1}{2}\right) \right]. \quad (3)$$

Таким образом, условия пересечения кривых зависимостей (1) и (2) дают возможность оценить количество молекул кристаллизующейся соли в поверхностном слое в зависимости от размера равновесного зародыша твердой фазы. Как и ожидалось, эта величина не зависит от поверхностного натяжения кристаллизующегося вещества. Результаты расчетов и их сравнения с полученными ранее [5, 6] экспериментальными результатами приведены в табл. 1.

Полученные значения  $m^{(\sigma)}$  в зависимости от размера равновесного зародыша твердой фазы всех исследованных систем позволяют провести интерполяцию на значение  $y = 1$ , т. е. найти значения количества молекул кристаллизующегося вещества в поверхностном слое на момент возникновения первичного зародыша. Тем более, что во всех трех случаях зависимость логарифма  $m^{(\sigma)}$  от логарифма  $y$  имеет линейный характер (рис. 1) и описывается следующими соотношениями:

$$\lg m^{(\sigma)} = 2,871 \cdot \lg y - 20,19 \quad (4)$$

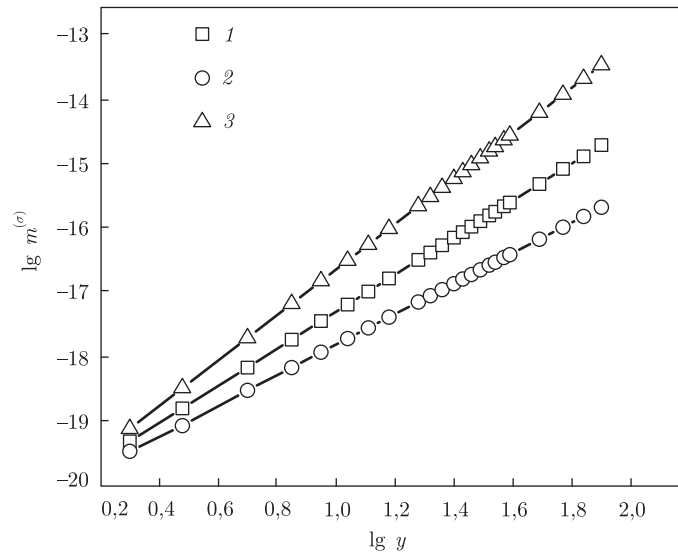


Рис. 1. Зависимость количества молей кристаллизующегося вещества в поверхностном слое от размера равновесного зародыша твердой фазы при гомогенной кристаллизации из раствора: 1 —  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 2 —  $\text{BaSO}_4$ ; 3 —  $\text{BaC}_2\text{O}_4$

для двух водного кристаллогидрата сульфата кальция;

$$\lg m^{(\sigma)} = 2,361 \cdot \lg y - 20,19 \quad (5)$$

для сульфата бария;

$$\lg m^{(\sigma)} = 3,521 \cdot \lg y - 20,19 \quad (6)$$

для оксалата бария.

Представляет интерес тот факт, что для всех трех исследованных систем интерполяция значения логарифма  $m^{(\sigma)}$  на значение  $y = 1$  приводит к одной и той же величине

Таблица 1. Сравнительная характеристика результатов теоретических и экспериментальных исследований гомогенной кристаллизации некоторых солей из раствора

Параметры	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaSO}_4$	$\text{BaC}_2\text{O}_4$
$\sigma_\infty$ , Дж/м <sup>2</sup>	0,370	1,250	3,220
$r_0$ , нм	1,710	1,897	1,995
Тип кристаллической решетки	Моноклинная	Ромбическая	Моноклинная
$\ln \frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{0(\beta)}}$ граничное расчетное	0,340	1,430	2,980
$\ln \frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{0(\beta)}}$ граничное эксперимент.	0,320	1,510	3,050
$r_{KR}$ , мкм расчетное	1,025	0,700	0,975
$r_{KR}$ , мкм эксперимент.	1,075	0,680	0,980
$\ln \frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{0(\beta)}}$ критическое расчетное	5,220	5,510	6,210
$\ln \frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{0(\beta)}}$ критическое эксперимент.	5,200	5,600	6,100

–20,19, которая соответствует количеству молекул соли в поверхностном слое. Что составляет  $6,5 \cdot 10^{-21}$  моль, или 108 молекул, т. е. 216 ионов обоих знаков (по 108 ионов каждого знака). Эти результаты полностью совпадают с теоретическими и экспериментальными результатами (см. табл. 1), полученными ранее для ионных кристаллов [8, 9].

Таким образом, полученные нами результаты еще раз подтверждают возможность оценки не только размера первичного зародыша твердой фазы с позиций феноменологического подхода, но и количество молекул в поверхностном слое, превышение которого приводит к возникновению частиц новой фазы.

1. Hill T. L. Thermodynamics of small systems. – New York: Benjamin, 1963. – Pt. I. – 243 p.; 1964. – Pt. II. – 262 p.
2. Тананаев И. В., Федоров В. Б., Калашников Е. Г. Успехи физикохимии энергонасыщенных сред // Успехи химии. – 1987. – **56**, № 2. – С. 193–215.
3. Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Кольцова Э. М. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. – Москва: Наука, 1983. – 367 с.
4. Рубцов С. А., Вилков Г. Г., Фалин В. А. Энтропийный метод моделирования процессов массовой кристаллизации // Журн. прикл. химии. – 1987. – **60**, № 10. – С. 2246–2251.
5. Третьяков О. В., Крицкий В. Г. Уравнение Оствальда–Фройндлиха и описание гомогенной кристаллизации в растворах с малым пересыщением // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1989. – **32**, № 10. – С. 48–53.
6. Третьяков О. В., Крицкий В. Г. Закономерности гомогенной кристаллизации из растворов // Укр. хим. журн. – 1990. – **56**, № 6. – С. 567–571.
7. Адамсон А. Физическая химия поверхности. – Москва: Мир, 1979. – 567 с.
8. Ахумов Е. И. Рост кристаллического зародыша кубической формы // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1984. – **27**, № 12. – С. 1425–1427.
9. Горбачев С. В., Шлыков А. В. К вопросу о поверхностном натяжении кристаллического зародыша в растворе // Журн. физ. химии. – 1955. – **29**, № 10. – С. 1777–1783.

Межведомственное отделение электрохимической  
энергетики НАН Украины, Киев  
Университет гражданской защиты Украины, Харьков

Поступило в редакцию 01.12.2009

**O. V. Tretyakov, D. O. Tretyakov,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. D. Prisiazhnyi**

### **Estimation of the least amount of molecules for providing the homogeneous crystallization from solutions**

*An approach to the estimation of a solid phase primary nucleus during the homogeneous crystallization from solutions and the amount of molecules in the superficial layer of the interphase boundary, the exceeding of which results in the beginning of solid phase formation is offered. The results of experimental researches of the homogeneous crystallization of ionic crystals confirm the legitimacy of such an approach.*