

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

Індукційний період гомогенної кристалізації $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з розчинів

Запропоновано підхід та отримано термодинамічне рівняння для визначення індукційного періоду гомогенної кристалізації в умовах, коли застосування рівняння Оствальда–Фройндліха не є можливим. Отримані експериментальні результати підтверджують правомірність такого підходу.

Індукційні періоди практично спостерігаються при гомогенній кристалізації будь-яких речовин. Залежно від умов кристалізації їх тривалість може коливатись у самих широких інтервалах. У загальному випадку за час цих періодів відбувається ціла низка дуже складних процесів: утворення молекулярних асоціатів (кластерів); їх збільшення; формування первинних зародків з ознаками нової фази та їх зростання до кристаликів помітних розмірів. Основною характеристикою індукційних періодів є постійність концентрації пересичених розчинів впродовж цих періодів. Остання обставина зумовлює підвищений інтерес до їх вивчення у зв'язку з можливістю проведення на цьому етапі кількісних розрахунків [1–3].

Традиційно, виходячи з кінетики утворення частинок нової фази, вважається, що за умов постійності зовнішніх факторів індукційний період залежить від пересичення розчину таким чином [1–3]:

$$\ln \tau_{\text{ind}} = \frac{K\sigma^3(V^{(\alpha)})^3}{T^3 \ln^2(x_1^{(\beta)}/x_1^{0(\beta)})} - B, \quad (1)$$

де τ_{ind} — індукційний період; σ — поверхневий натяг речовини, що кристалізується, $V^{(\alpha)}$ — мольний об'єм речовини, що кристалізується; T — температура, $x_1^{(\beta)}$ — концентрація речовини, що кристалізується, в розчині; $x_1^{0(\beta)}$ — розчинність речовини, що кристалізується; K й B — деякі постійні для речовини, що кристалізується.

Цей вираз впливає з рівняння Беккера і Дерінга [1] при застосуванні рівняння Оствальда–Фройндліха для визначення залежності радіуса рівноважного зародка від пересичення розчину при розрахунках роботи утворення твердої фази:

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

де r — радіус рівноважного кристала, який виникає при гомогенній кристалізації; $P^{(\beta)}$ — тиск у рідкій фазі; R — універсальна газова стала; T — температура.

Але, як було показано в оглядах [4, 5], рівняння Оствальда–Фройндліха можна застосовувати тільки для зародків з розміром, який знаходиться у діапазоні $r_{KP} < r < \infty$, а в діапазоні $r_0 < r < r_{KP}$ повинно застосовуватися інше рівняння:

$$\Delta \ln(x_1^{(\beta)})_{T,P^{(\beta)}} = \frac{4\pi\sigma_\infty}{RTm^{(\sigma)}} \left[\frac{1}{2}(r - r_0)^2 + \ln\left(\frac{r + r_0}{2r_0}\right) \right], \quad (3)$$

де σ_∞ — поверхневий натяг плоскої поверхні; $m^{(\sigma)}$ — мольна кількість речовини, що кристалізується у поверхневому шарі; r_0 — радіус первинного зародка твердої фази, який виникає при гомогенній кристалізації.

Таким чином, у діапазоні $r_0 < r < r_{KP} \ln \tau_{\text{ind}}$ повинен мати лінійну залежність від $-\ln(x_1^{(\beta)}/x_1^{0(\beta)})$ на відміну від (1). Для перевірки цього твердження досліджувався індукційний період процесу утворення зародків твердої фази у системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при різних пересиченнях розчинів з фіксацією моменту початку утворення зародків нової фази спектрофотометричним методом, що базується на теорії Мі [6, 7]. Цей метод знайшов широке застосування у практиці хімічних досліджень різноманітних дисперсних систем [8, 9]. Спектр мутності досліджених розчинів знімали на спектрофотометрі СФ-18 у діапазоні довжини хвиль 400–750 нм.

Результати проведених досліджень наведено у табл. 1. Графік залежності $\ln \tau_{\text{ind}} = f[1/\ln^2(x_1^{(\beta)}/x_1^{0(\beta)})]$ ілюструє рис. 1, а, з якого видно, що лінійний характер цієї залежності має місце тільки на відрізку значень $1/\ln^2(x_1^{(\beta)}/x_1^{0(\beta)})$ від 0,02 до 0,04 (де процес гомогенної кристалізації підпорядковується рівнянню Оствальда–Фройндліха (2)), а на відрізку значень цієї величини від 0,04 до 0,15 (де процес описується рівнянням (3)) ця залежність має зовсім інший характер.

Навпаки, якщо отримані результати подати у вигляді залежності $\ln \tau_{\text{ind}} = f[\ln(x_1^{(\beta)}/x_1^{0(\beta)})]$, то лінійний характер цієї залежності спостерігається на відрізку значень логарифма пересичення розчину, коли процес гомогенної кристалізації описується рівнянням (3), а на відрізку, коли процес описується рівнянням Оствальда–Фройндліха (2), залежність має зовсім інший характер.

Для того щоб розібратися у причинах цих відмін, звернемося до флуктуаційної теорії утворення зародків нової фази [10, 11]. Ентропія рівноважної ізольованої системи не є суворо постійною величиною, яка відповідає максимально можливому її значенню, а випробовує безперервну низку дуже малих флуктуаційних змін, залишаючись весь час менше цього

Таблиця 1. Залежність індукційного періоду реакції гомогенної кристалізації $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ від пересичення розчину

$x_1^{(\beta)}/x_1^{0(\beta)}$	$\ln(x_1^{(\beta)}/x_1^{0(\beta)})$	$1/\ln^2(x_1^{(\beta)}/x_1^{0(\beta)})$	$\tau_{\text{ind}}, \text{c}$	$\ln \tau_{\text{ind}}$
13,6	2,61	0,148	145757	11,89
20,5	3,02	0,111	26896	10,20
29,7	3,39	0,087	20125	9,91
53,0	3,97	0,063	4446	8,40
84,8	4,44	0,051	1754	7,47
89,1	4,49	0,050	1422	7,26
95,6	4,56	0,048	1249	7,13
99,5	4,60	0,047	982	6,89
106,7	4,67	0,046	898	6,80
113,3	4,73	0,045	820	6,71
125,2	4,83	0,043	626	6,44
142,6	4,96	0,041	459	6,13
145,5	4,98	0,040	433	6,07
170,7	5,14	0,038	302	5,71
301,8	5,71	0,031	245	5,50
539,1	6,29	0,025	8,3	2,12
897,7	6,80	0,022	3,3	1,19
1064,0	6,97	0,020	2,5	0,91

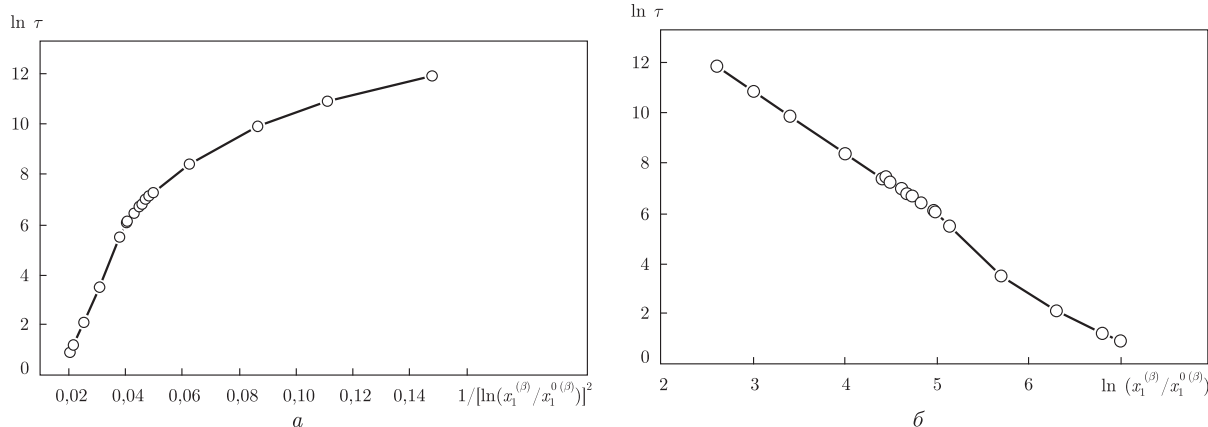


Рис. 1. Залежність індукційного періоду реакції гомогенної кристалізації $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ від пересичення розчину в координатах $\ln \tau_{\text{ind}} = f[1/\ln^2(x_1^{(\beta)}/x_1^{0(\beta)})]$ та $\ln \tau_{\text{ind}} = f[\ln(x_1^{(\beta)}/x_1^{0(\beta)})]$

максимального значення. Відповідно до цього, параметри, які визначають макроскопічний стан системи, наприклад концентрація, температура, тиск тощо, в окремих невеликих частинках системи піддаються флуктуаційним коливанням біля деяких середніх значень, які відповідають макроентропії системи. Ймовірність такого стану системи, при якому відхилення параметрів від середніх значень фіксуються в межах від n_1 до $n_1 + dn_1$ і від n_2 до $n_2 + dn_2, \dots$, дорівнює:

$$\psi = C \exp\left(-\frac{S_0 - S}{k}\right) dn_1 dn_2, \quad (4)$$

де C — деяка стала; S_0 — макроскопічне значення ентропії при $n_1 = n_2 = \dots$, S — ентропія, що відповідає відхиленням n_1, n_2, \dots ; k — стала Больцмана. Енергія ізольованої системи постійна, тому для ізотермічних флуктуацій є справедливим такий вираз:

$$S_0 - S = \frac{W}{T} \quad (5)$$

(тут W — робота, що необхідна для переведення системи зі стану з середньою ентропією в заданий). Звідки ймовірність стану системи становить

$$\psi = C \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) dn_1 dn_2, \quad (6)$$

де dn_1, dn_2 — елементарний фазовий об'єм. Якщо віднести розрахунки до постійної величини фазового об'єму, будемо мати ймовірність стану системи — ψ , пропорційну експоненційному множнику, тобто:

$$\psi \approx \exp\left(-\frac{W}{kT}\right). \quad (7)$$

Якщо вважати, що ймовірність утворення зародків — J у пересичених розчинах пропорційна $\exp(-W/kT)$ [1], то можна записати:

$$J \approx \psi \approx K \exp\left(-\frac{W}{kT}\right). \quad (8)$$

При утворенні кристалічної фази, яка знаходиться в рівновазі з розчином, кристалічний зародок, при визначеному об'ємі, повинен мати мінімально вільну поверхневу енергію [12, 13]. Робота утворення такого кристалічного зародка визначається виразом

$$W = \frac{1}{3} \sum_i \sigma_i A_i. \quad (9)$$

Таким чином, робота утворення кристалічного зародка в пересиченому розчині визначається не тільки значенням поверхневого натягу на межі зародок — розчин, але і його розміром. Як наслідок, утворення кристалічного зародка можливе тільки в тому випадку, коли флуктуаційно виникаючий осередок молекул досягає визначеного граничного розміру. Тому виникає найважливіше питання: як буде визначатися граничний розмір зародка залежно від пересичення розчину за допомогою рівняння (3) або за допомогою рівняння Оствальда-Фройндліха (2), як було встановлено в [4, 5]. Розглянемо обидва випадки. Якщо процес гомогенної кристалізації спостерігається в умовах великих пересичень, то залежність розміру рівноважного зародка твердої фази від пересичення розчину підпорядковується рівнянню Оствальда-Фройндліха (2), і робота ізотермічного утворення кристалічного зародка буде відповідно дорівнювати:

$$W = \frac{16\pi\sigma^3(V^{(\alpha)})^2}{3R^2T^2 \ln(x_1^{(\beta)}/x_1^{0(\beta)})}. \quad (10)$$

Імовірність утворення кристалічних зародків у цьому випадку, відповідно рівняння (8), визначається виразом

$$J = K \exp \left[-\frac{16\pi N_A (V^{(\alpha)})^2 \sigma^3}{R^3 T^3 (\ln x_1^{(\beta)}/x_1^{0(\beta)})^2} \right]. \quad (11)$$

Оскільки, як було доказано в [1, 2], індукційний період (час до початку утворення зародків твердої фази) обернено пропорційний J , то відповідно $\ln J$ є пропорційним $-\ln \tau_{\text{ind}}$. У цьому випадку будемо мати, що залежність індукційного періоду реакції гомогенної кристалізації від пересичення розчину, повністю відповідає рівнянню (1), і $\ln \tau_{\text{ind}}$ знаходиться у лінійній залежності від $1/[\ln^2(x_1^{(\beta)}/x_1^{0(\beta)})]$.

Розглянемо випадок малих пересичень розчину, коли залежність розміру зародків твердої фази від пересичення розчину підпорядковується рівнянню (3). Для зручності можна уявити, що у рівнянні (3) r змінюється в одиницях r_0 , як це зроблено в [14], тоді рівняння (3) набуде такого вигляду:

$$\ln \left(\frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{0(\beta)}} \right) = \frac{4\pi\sigma_\infty r_0^2}{RTm^{(\sigma)}} \left[\frac{1}{2}(y-1)^2 + \ln \left(\frac{y+1}{2} \right) \right]. \quad (12)$$

Беручи до уваги те, що для значень $y > 10$ внесок другого доданку в квадратних дужках не перебільшує 3%, отримаємо приблизний вираз

$$J \approx K \exp \left[-\frac{2}{3} N_A m^{(\sigma)} \ln \left(\frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{0(\beta)}} \right) \right]. \quad (13)$$

Аналогічно тому, як це було зроблено в попередньому випадку, маємо, що в цьому випадку $\ln \tau_{\text{ind}}$ є пропорційним $-\ln(x_1^{(\beta)}/x_1^{0(\beta)})$ та відповідає експериментально встановленій залежності (рис. 1, б).

Привертає увагу той факт, що при експериментальному дослідженні гомогенної кристалізації з розчинів різноманітних речовин деякі автори спостерігали такий самий характер залежності індукційного періоду від пересичення розчину [15]. Незважаючи на досить широкий спектр речовин, для яких спостерігався цей характер залежності індукційного періоду реакції гомогенної кристалізації від пересичення розчину, автори не вдавалися в причини цього явища.

Таким чином, експериментальні результати дослідження залежності індукційного періоду реакції гомогенної кристалізації з розчинів повністю підтверджують отримані раніше результати теоретичних досліджень [4, 5], за допомогою яких були встановлені границі застосування рівняння Оствальда–Фройндліха (2) та термодинамічні рівняння (3) для опису цього процесу в областях, де неможливе застосування рівняння Оствальда–Фройндліха.

1. Адамсон А. Физическая химия поверхности. – Москва: Мир, 1979. – 567 с.
2. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. – Москва: Наука, 1986. – 208 с.
3. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. – Ленинград: Наука, 1975. – 576 с.
4. Третьяков О. В., Крицкий В. Г. Уравнение Оствальда–Фройндліха и описание гомогенной кристаллизации в растворах с малым пересыщением // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1989. – **32**, № 10. – С. 48–53.
5. Третьяков О. В., Крицкий В. Г. Закономерности гомогенной кристаллизации из растворов // Укр. хим. журн. – 1990. – **56**, № 6. – С. 567–571.
6. Heller W., Bhatnagar H. L., Nakagaki M. Theoretical Investigation on the Light Scattering of Spheres. XIII. The “Wavelength Exponent” of Differential Turbidity Spectral // J. Chem. Phys. – 1962. – **30**. – P. 1160–1165.
7. Heller W. Theoretical Investigation on the Spheres. XV. The “Wavelength Exponents” at Small α Values // Ibid. – 1964. – **40**. – P. 2698–2703.
8. Кленин В. И., Клемина О. В., Галактионов В. В. Исследование надмолекулярных частиц в водных растворах поливинилового спирта // Высокомолекул. соединения. – 1966. – **8А**. – С. 1573–1576.
9. Кленин В. И., Щеглов С. Ю. Определение параметров сложных дисперсных полимерных систем из спектра мутности // Там же. – 1971. – **13А**. – С. 2807–2811.
10. Рубцов С. А., Вилков Г. Г., Фалин В. А. Энтропийный метод моделирования процессов массовой кристаллизации // Журн. полимер. химии. – 1987. – **60**, № 10. – С. 2246–2251.
11. 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.
12. Gibbs J. W. Scientific Papers. Pt. 1. – 1906. – 389 p.
13. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. – Москва: Техтеоретиздат, 1954. – 298 с.
14. Ахумов Е. И. Предел “второй” растворимости // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1987. – **30**, № 5. – С. 49–52.
15. Хамский Е. В., Подозерская Е. А., Фрейдін Б. М. и др. Кристаллизация и физико-химические свойства кристаллических веществ. – Ленинград: Наука, 1969. – 135 с.

Університет цивільного захисту України, Харків
Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 08.12.2009

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

Inductive period of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ homogeneous crystallization from solutions

An approach and a thermodynamic equation are proposed for the determination of the inductive period of a homogeneous crystallization reaction in the case where the application of the Ostwald–Freundlich equation is not possible. The results of experimental researches confirm the validity of such an approach.