

Я.О. Шабловський

Неізотермічна еволюція рівноваги твердої фази з насиченим розчином

*Гомельський державний технічний університет ім. П.О. Сухого,
Білорусія, 246746, м. Гомель, просп. Октябрія, 48*

Виконаний термодинамічний аналіз рівноваги кристалічної фази з насиченим розчином. Отримані аналітичні вирази для температурних залежностей першого і другого граничного пересичення розчину. Визначена температурна область стійкості розчину заданої концентрації.

Ключові слова: фазова рівновага, рівновага "кристал – розчин".

Стаття постуила до редакції 22.09.2009; прийнята до друку 15.03.2010.

I. Постановка проблеми та завдання дослідження

У сучасній хімії проблема рівноваги твердої фази з насиченим розчином займає особливе місце. Її пріоритетне положення серед інших твердофазних рівноваг обумовлене не лише широким вживанням кристалізації з розчинів в лабораторних і промислових умовах [1,2], але і винятковою повнотою, з якою при цій рівновазі виявляються загальні термодинамічні закономірності співіснування фаз різної агрегатної природи.

Перші теоретичні уявлення про природу рівноваги твердої фази з розчином висунув Т.Е. Ловіц [3]. В кінці XIX століття В. Оствальд проаналізував твердофазні рівноваги в насичених розчинах з точки зору термодинамічної стійкості [4]. Проте ідеї [4], піддані різкій, але не достатньо обґрунтованій критиці [5], не були прийняті. Надалі кристалізаційні процеси в розчинах розглядалися з позицій хімічної кінетики, хоча ні зародкоутворення, ні осадження кристалізанта на тверду поверхню не можна уподібнити хімічним реакціям певного порядку [6]. На сучасному етапі динаміка твердофазних рівноваг в розчинах описується у дусі теорії кластероутворення і агрегації [7]. З цієї причини кількісні результати зазвичай удається отримати лише шляхом чисельного вирішення вельми громіздких диференціальних і інтегральних рівнянь. Іншою особливістю згаданого підходу є апріорна ізотермічність даних процесів, що залишає збоку термодинамічну природу фазової рівноваги "кристал - розчин". У нашій роботі виконаний термодинамічний аналіз рівноваги твердої фази з

насиченим розчином і виявлені кількісні закономірності неізотермічної еволюції цієї рівноваги.

II. Теоретичний аналіз

Стан концентрованого розчину при заданій температурі T характеризуватимемо величиною відносного пересичення

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

де c – молярність, $\bar{c} = \bar{c}(T)$ – молярність насиченого розчину при температурі T (розчинність вважаємо відомою), $\bar{c}_0 = \bar{c}(T_0)$ – молярність насиченого розчину при реперній температурі T_0 . Перехід розчину з ненасиченого стану ($h < 0$) у насичений ($h = 0$), а потім у пересичений стан ($h > 0$) може статися двома шляхами: 1) ізотермічне підвищення концентрації; 2) охолодження розчину з деякою концентрацією c до температури $T \leq \bar{T}$, де $\bar{T} = \bar{T}(c)$ – температура, при якій розчин з концентрацією c є насиченим. Звичайно вивчається перший варіант. Тут розглядається останній варіант.

Мається на увазі, що реакція розчинення ендотермічна, так що температурна залежність розчинності має позитивний нахил. При охолодженні концентрованого розчину в області $T \leq \bar{T}$ досягається певне порогове пересичення, що викликає осадження розчиненої речовини. Оскільки це осадження супроводиться тепловим ефектом і зміною питомого об'єму розчину, неізотермічний перехід "пересичений розчин \rightarrow насичений розчин"

далі формально розглядається як фазовий перехід між станами, одному з яких відповідає значення $h > 0$, а іншому – значення $h = 0$. При цьому передбачається, що пересичення розчину обумовлює адитивний приріст Φ_η його термодинамічного потенціалу Φ і спотворює "ідеаль-ний" профіль залежності $\Phi(\eta)$ [крива 1 на мал. 1], отже пересиченому розчину відповідає профіль $\Phi(\eta)$, зображений на рис. 1 кривій 2.

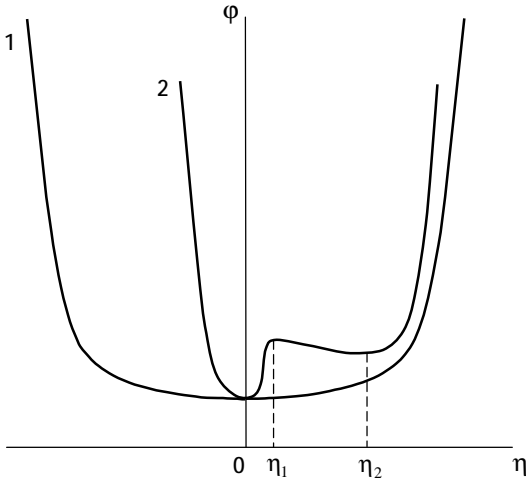


Рис. 1. Загальний вигляд залежності термодинамічного потенціалу розчину: крива 1 – ідеальна рівновага "кристал – розчин" ($\Phi_\eta = 0$), крива 2 – пересичений розчин ($\Phi_\eta > 0$).

Припущення про адитивність Φ_η еквівалентно рівності

$$j = j_0 + j_h, \tag{1}$$

де $j_0 = j|_{h=0}$. У області $|h| < 1$ вираження (1) можна замінити розкладанням термодинамічного потенціалу в ряд по η :

$$j = j_0 + Ah + Ah^2/2! + Bh^3/3! + Hh^4/4! + K. \tag{2}$$

Критична рівновага "кристал – розчин" ($\eta = 0$) є сталою при будь-яких значеннях температури T і тиску p :

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

Отже, $\tilde{A} = 0$.

У розкладанні (2) ми нехтуємо невивисаними доданками. Тоді на многочлен

$$j_h = Ah^2/2! + Bh^3/3! + Hh^4/4! \tag{3}$$

вимоги термодинамічної стабільності накладають такі обмеження:

$$A = \left(\frac{\partial^2 j}{\partial h^2} \right)_{T,p} \Big|_{h=0} = \left(\frac{\partial^2 j_h}{\partial h^2} \right)_{T,p} \Big|_{h=0} > 0, \quad H > 0; \tag{4}$$

при цьому величину H ми вважаємо константою

системи "розчинник – розчинена речовина". Критичній рівновазі "кристал – розчин" відповідає єдиний мінімум функції $\Phi(\eta)$ при $\eta = 0$, тоді як для пересиченого розчину ця функція повинна мати два мінімуми: при $h = 0$ і при $h > 0$ (див. мал. 1). Тому для насиченого розчину

$$B = 0, \tag{5}$$

а для пересиченого розчину

$$B > 0. \tag{6}$$

Доведемо допоміжну рівність

$$\kappa = \left(\partial v / \partial S \right)_\eta = \text{const}. \tag{7}$$

Для цього зіставимо фазовому стану концентрованого розчину відповідну точку поверхні термодинамічного потенціалу $\Phi(T, p)$. Куткові коефіцієнти нахилу площини, що дотикає цієї поверхні в даній точці, суть ентропія $S = -(\partial \Phi / \partial T)_p$ і питомий об'єм $v = (\partial \Phi / \partial p)_T$ розчину в стані, що відповідає точці дотику. Тоді якщо рівність (7) невірна ($\kappa \neq \text{const}$), то на поверхні термодинамічного потенціалу існує η -лінія – геометричне місце станів, в яких ентропія і об'єм розчину взаємопов'язані таким чином, що при його переході від одного стану до іншого зберігається задане значення пересичення. Сімейство площин, що стосуються поверхні $\Phi(T, p)$ в точках такої лінії, є однопараметричним. В той же час, всяка поверхня огинає сімейства своїх дотичних площин. Оскільки поверхня що огинає однопараметричне сімейство площин має нульову повну кривину, гіпотетична η -лінія поверхні $\Phi(T, p)$ має бути утворена параболічними точками, або точками сплюснення. Повна кривина поверхні термодинамічного потенціалу виражається рівністю*)

$$K^{(j)} = \frac{D^{(j)}}{(1+S^2+v^2)^2},$$

де

$$D^{(j)} = \begin{vmatrix} (\partial S / \partial T)_p & (\partial v / \partial T)_p \\ (\partial v / \partial T)_p & -(\partial v / \partial p)_T \end{vmatrix}.$$

Оскільки $K^{(j)}|_{T>0} > 0$, точки поверхні

термодинамічного потенціалу є еліптичними. Отже, гіпотетична η -лінія не існує, і твердження, зворотне рівності (7), невірне.

З огляду на те, що

$$\kappa = - \left(\frac{\partial v}{\partial \eta} \right)_S / \left(\frac{\partial S}{\partial \eta} \right)_v = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta \partial p} / \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta \partial T}$$

з (7) витікає, що термодинамічний потенціал концентрованого розчину в навколкритичній області виражається рівністю

$$\Phi(T, p, \eta) = \Phi_0 + T \tilde{f}_T(\eta) + p \tilde{f}_p(\eta) + \tilde{f}(\eta), \tag{8}$$

де $\tilde{f}_T(0) = 0$, $\tilde{f}_p(0) = 0$, $\tilde{f}(0) = 0$. Рівність

*) Для спрощення запису всі величини, задіяні в цій рівності, маються на увазі безрозмірними і нормованими по їх значенням в деякій реперній температурній точці.

(8) означає, що обумовлений пересиченням адитивний приріст термодинамічного потенціалу є лінійна функція температури і тиску.

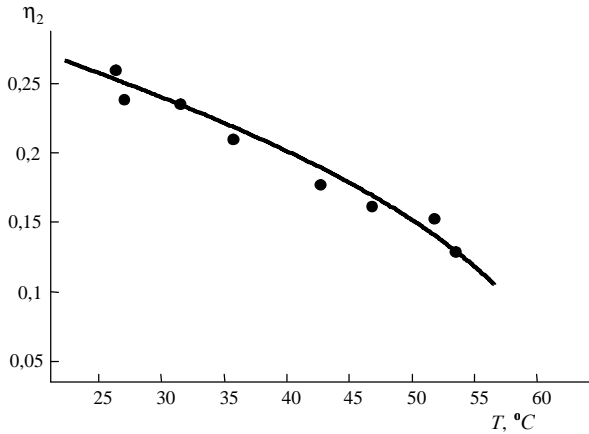


Рис. 2. Другі граничні пересичення водних розчинів NaHCO₃: суцільні лінії – розрахунок по формулі (12), точки – експериментальні дані [1].

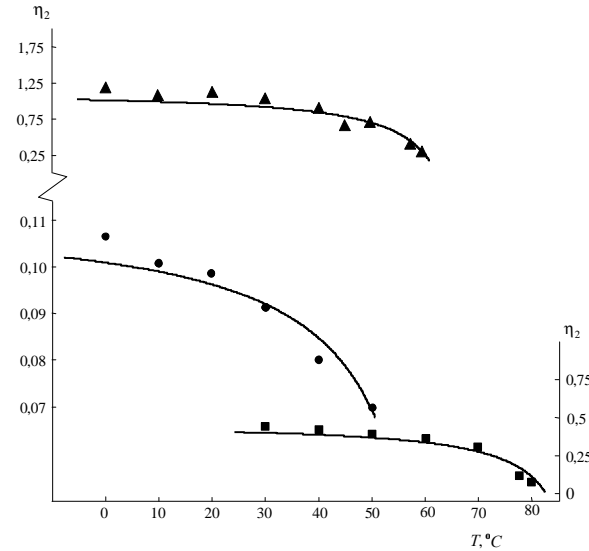


Рис. 3. Другі граничні пересичення водних розчинів деяких солей калія. Суцільні лінії – розрахунок по формулі (12), точки – експериментальні дані [10, 11]: ▲ – KNO₃, ● – KBr (ліва шкала), ■ – KCl (права шкала).

На відміну від температури, варіювання тиску не призводить до якісних змін форми (зміна напрямку опуклості, зміна числа екстремумів тощо) термодинамічного потенціалу концентрованого розчину, а обумовлює лише кількісні зміни профілю $\varphi(\eta)$, тобто впливає на кривину цього профілю. Для довільного значення $\eta = \eta_1$ згадана кривина визначається величиною

$$k = \left(\frac{\partial^2 j}{\partial h^2} \right)_{T,p} \Big|_{h=h_1}$$

Оскільки

$$k \Big|_{\eta=0} = A$$

[див. (4)], на підставі доведеної вище лінійності j_h по T та по p [рівність (8)] з обліком (5) і (6) ми приймаємо

$$A = A^0 + V p,$$

$$B = -b_T (\bar{T} - T), \quad (10)$$

де A^0 , ζ і b_T – константи, причому $A^0 > 0$ в силу (4), а $b_T > 0$ з огляду на те, що у відношенні до критичної рівноваги "кристал – розчин" пересичений розчин є переохолоджений.

III. Результати та висновки

Феноменологічна модель (1), (3), (9), (10) дає наступне.

Концентрований розчин має дві межі стійкості – два граничних пересичення, що позначаються далі h_1 і h_2 (див. рис. 1). Перше граничне пересичення h_1 відповідає нижній межі області метастабільних закрітичних станів: при $h < h_1$ мимовільне зародження кристалів у пересиченому розчині виключається (згідно [1], для безводних солей $h_1 \leq 0,18$, а для кристалогідратів $h_1 \leq 0,48$). Друге граничне пересичення h_2 відповідає верхній межі області метастабільних закрітичних станів: при $h \geq h_2$ відбувається мимовільне осадження кристалізанта. Температурні залежності граничних пересичень такі:

$$\eta_1 = b\theta - \left((b\theta)^2 - a \right)^{1/2}, \quad (11)$$

$$\eta_2 = b\theta + \left((b\theta)^2 - a \right)^{1/2}, \quad (12)$$

де $\theta = \bar{T} - T \geq 0$, $a = \frac{6A}{H}$, $b = \frac{-3b_T}{2H}$.

"Зрив" до насиченого стану при досягненні другого граничного пересичення супроводиться стрибкоподібною зміною питомого об'єму розчину на величину

$$\Delta v = \zeta \left(b\theta \eta_2 - \frac{a}{2} \right). \quad (13)$$

Розчин заданої концентрації c може знаходитися у пересиченому стані при

$$T_- < T \leq \bar{T}(c), \quad (14)$$

де

$$T_- = \bar{T} - \frac{(24AH)^{1/2}}{3b_T} \quad (15)$$

– температура, нижче за яку пересичення неможливе.

На рис. 2 і 3 представлені розраховані по формулі (12) температурні залежності других граничних пересичень водних розчинів NaHCO₃, KNO₃, KBr та KCl. Значення параметрів a і b (для NaHCO₃ $a = 0,85$; $b = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; для KNO₃ $a = 0,3608$, $b = 5,335 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; для KCl $a = 0,0438$, $b = 1,898 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; для KBr $a = 3,0 \cdot 10^{-3}$, $b = 1,94 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) отримані шляхом обробки довідкових даних [1,8,9].

Таким чином, результатом проведеного дослідження є феноменологічна модель рівноваги твердої фази з насиченим розчином, що дозволила отримати аналітичні вирази для температурних

залежностей граничних пересичень розчину заданої концентрації [формули (11), (12)] та для викликаного кристалізацією стрибка питомого об'єму розчину [формула (13)], а також визначити температурну область стійкості пересиченого розчину заданої концентрації [формули (14), (15)].

- [1] Е.В. Хамский. *Кристаллизация в химической промышленности*. Химия, Москва, сс. 15-168, 230-260 (1979).
- [2] S. Rohani. Crystallization kinetics, modeling, and control: a review // *Trends in Chemical Engineering*, **5**, pp. 173-193 (1998).
- [3] Т.Е. Ловиц. Наблюдение над кристаллизацией обыкновенной соли и новый способ очистки этой соли // *Nova acta Academia scientiarum*, **8**(6), pp. 364-370 (1794).
- [4] W. Ostwald. The formation and changes of solids // *Zeitschrift für Phys. Chemie*, **22**(3), pp. 289-330 (1897).
- [5] S. Young. Mechanical stimulus to crystallization in supercooled liquids // *Journal of American Chemical Society*, **33**(2), pp. 148-155 (1911).
- [6] А.Е. Nielsen. *Kinetics of precipitation*. Pergamon press, Oxford, 350 p. (1964).
- [7] И.В. Мелихов, Э.Д. Козловская, А.М. Кутепов. Особенности кристаллизации из концентрированных растворов // *Концентрированные и насыщенные растворы* (Серия "Проблемы химии растворов"). Под ред. акад. А.М. Кутепова. сс. 5 – 51, Наука, Москва. (2002).
- [8] Е.В. Хамский. *Кристаллизация из растворов*. Наука, Ленинград, сс. 11-20 (1967).
- [9] Е.В. Хамский. *Пересыщенные растворы*. Наука, Ленинград, 100 с. (1975).
- [10] С.В. Горбачёв, А.В. Шлыков. Зависимость предельного пересыщения солей от температуры и устойчивость растворов // *Журнал физ. химии*, **29**(8), сс. 1396-1403 (1955).
- [11] С.В. Горбачёв, А.В. Шлыков. К вопросу о поверхностном натяжении кристаллического зародыша в растворе // *Журнал физ. химии*, **29**(10), сс. 1777-1783 (1955).

Ya.O. Shablovskiy

Unisothermal Evolution of Equilibrium of Solid Phase is with the Saturated Solution

P.O. Suihy Gomel state technical university, Gomel, Byelorussia

A thermodynamic analysis of the equilibrium of a crystalline phase with a saturated solution is carried out. Analytical expressions for temperature dependences of first and second limit saturations are obtained. The temperature region of the stability of a solution with constant concentration is determined.