

12,11

О возможности образования кристалла твердого раствора NaCl–KCl из водного раствора при нормальной температуре в системах малого объема

© В.Б. Федосеев^{1,2}, А.В. Шишулин¹, Е.К. Титаева¹, Е.Н. Федосеева¹

¹ Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

² Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

E-mail: fedoseev@phys.unn.ru

(Поступила в Редакцию 10 марта 2016 г.)

Методами равновесной химической термодинамики смоделированы фазовые превращения в двух- и трех-компонентных системах малого объема. Установлены существенные различия равновесного фазового состава систем при макро- и микроскопических размерах. Изменение объема системы сопровождается изменением области гетерогенности на фазовой диаграмме. Это может существенно повышать растворимость в системах малого размера и приводить к появлению фаз, которые в макроскопических системах термодинамически неустойчивы. Данные размерные эффекты рассмотрены на примере фазовых превращений в системах NaCl–KCl–H₂O и NaCl–KCl.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение 15-13-00137).

1. Введение

В работе [1] зафиксирован необычный эффект, связанный с продолжительными осцилляциями фазового состава в системе газ–раствор–кристалл. Движущей силой процесса испарения — конденсации является разность парциальных давлений растворителя в окрестности капля и во внешней среде. В окрестности капля давление определяется химическим потенциалом растворителя, зависящим от составов раствора и кристаллической фазы. В числе причин, объясняющих обращение направления диффузионного потока, было предположение об образовании неустойчивой при нормальных условиях фазы твердого раствора NaCl–KCl. Основанием для этого предположения может быть построение фазовых диаграмм для систем малого объема, демонстрирующих существенное уменьшение области гетерогенности расслаивающихся смесей с понижением критической температуры растворения [2].

Для проверки этой гипотезы выполнено моделирование размерных эффектов при фазовом равновесии в системе NaCl–KCl–H₂O и NaCl–KCl.

Исследование размерных эффектов и стабильности фаз в системах малого объема является актуальным вопросом современной теории фазовых превращений [3,4]. Тем более важное значение этот вопрос имеет в условиях повышенного интереса к объектам с размерами в микро- и нанометровом диапазоне. Некоторые из таких эффектов могут быть смоделированы методами равновесной химической термодинамики [5] путем учета влияния вклада поверхностной энергии границ раздела фаз в свободную энергию системы. Применимость термодинамического подхода к моделированию малых

систем рассмотрена в [6]. Там же предложена оценка нижнего предела, при котором применимо термодинамическое описание, дающая значение от 16 до 40 nm.

Размерные эффекты наблюдаются в системах, объем которых ограничен количеством вещества или внешними границами (капли, поры, зерна и т.п.). Эти системы могут иметь разную природу: твердофазные системы с нано- и микрокристаллической структурой с мартенситными превращениями [7–9], расслаивающиеся растворы полимеров в порах или каплях [10]. В поликристаллах характерный размер системы может быть связан с размером зерна, например, существует минимальный размер зерна, при котором в сплавах железа [8] и легких актиноидах [9] „блокируются“ мартенситные превращения, причем в первом случае этот размер зависит от многих факторов и изменяется в широких пределах.

Фазовые диаграммы, смоделированные методами химической термодинамики, позволяют наблюдать существенные различия равновесного фазового состава систем в макро- и микроскопических областях размеров. Подобный расчет сделан в [11] для расслаивающегося твердого раствора с фазовой конфигурацией core-shell в зависимости от размера системы и взаимного расположения фаз. Различия на фазовых диаграммах наблюдаются в виде сдвига кривых ликвидуса и солидуса в область более низких температур и деформации области гетерогенности при уменьшении размера или инверсии фаз.

В настоящей работе рассматривается подобная система с расслаивающимися твердыми растворами и верхней критической точкой расслаивания, образованная смесью солей NaCl и KCl.

2. Термодинамическое описание фазовых равновесий при ограниченном размере системы

Рассмотрим закрытую термодинамическую систему. Пусть система состоит из трех компонентов: 1 — растворителя, 2 и 3 — двух ограниченно растворимых в нем солей, которые в условиях [1] практически не сокристаллизуются. Состав системы задан мольными долями солей x_2 и x_3 . В результате фазовых превращений в такой системе из фазы раствора, касающейся границ системы, обозначенной далее индексом α , образуются две индивидуальные фазы компонентов 2 и 3 с индексами β и γ или твердый раствор компонентов 2 и 3 с индексом δ .

Условия сохранения вещества

$$n_i = n_{i\alpha} + n_{i\beta} + n_{i\gamma} + n_{i\delta}, \quad x_i = \frac{n_i}{n_i + n_2 + n_3},$$

$$x_{ij} = \frac{n_{ij}}{n_{1j} + n_{2j} + n_{3j}}, \quad n_{1\beta} = n_{1\gamma} = n_{1\delta} = 0, \quad (1)$$

связывают количество молей компонентов в системе в целом ($i = 1, 2, 3$) и в каждой из фаз ($j = \alpha, \beta, \gamma, \delta$) с концентрацией компонентов в системе x_i и в отдельных фазах x_{ij} . Количества компонентов n_1, n_2, n_3 являются параметрами, определяющими исходный состав и объем системы. Величины x_{ij} и n_{ij} являются независимыми переменными, изменяющимися в процессе фазового перехода.

Дополнительным условием является ограничение на количество включений кристаллической фазы. При кристаллизации смешанного раствора в очень малом объеме может образоваться либо два индивидуальных кристалла фаз β и γ , при этом $n_{2\delta} = n_{3\delta} = 0$, либо один смешанный кристалл (фаза δ), тогда $n_{2\beta} = n_{3\beta} = n_{2\gamma} = n_{3\gamma} = 0$. В крупных каплях количество кристаллов может быть произвольным. В макроскопических системах обычно вместо монокристаллов образуется дисперсная система, содержащая кристаллы фаз β и γ разных размеров.

Положим, что капля раствора имеет сферическую форму. Кристаллические включения имеют форму куба, находятся внутри капли и не касаются ее внешних границ.

Объем V_d и радиус R_d и площадь внешней границы A_d такой системы полностью определены ее составом n_1, n_2, n_3 .

$$V_d = n_1V_1 + n_2V_2 + n_3V_3,$$

$$R_d = \left(\frac{3}{4\pi} V_d\right)^{1/3}, \quad A_d = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi} V_d\right)^{2/3}, \quad (2)$$

где V_1, V_2, V_3 — мольные объемы компонентов.

Пренебрежем изменением мольных объемов компонентов при растворении и изменении концентрации

раствора. В этом приближении объем системы при фазовом превращении постоянен. Объемы кристаллических фаз $V_\beta, V_\gamma, V_\delta$, длины ребер кристаллов, имеющих форму куба, L_β, L_γ , площади межфазных границ раствор–кристалл $A_{\alpha\beta}, A_{\alpha\gamma}, A_{\alpha\delta}$ с учетом условий и обозначений (1) определяются составом соответствующих фаз

$$V_j = n_{2j}V_2 + n_{3j}V_3, \quad L_j = V_j^{1/3}, \quad A_{\alpha j} = V_j^{2/3}. \quad (3)$$

Критерием равновесного состояния является минимум функции Гиббса системы g . Функция Гиббса системы при учете поверхностной энергии границ раздела фаз имеет вид

$$g = \sum_i \sum_j n_{ij} \mu_{ij} + \sigma_d A_d + \sum_{j=\beta, \gamma, \delta} \sigma_{\alpha j} A_{\alpha j}, \quad (4)$$

где $\mu_{ij} = \mu_{ij}^0 + RT \ln(\gamma_i(x_{ij})x_{ij})$, $i = 1, 2, 3$, $j = \alpha, \beta, \gamma, \delta$ — химические потенциалы компонентов, $\sigma_d, \sigma_{\alpha\beta}, \sigma_{\alpha\gamma}, \sigma_{\alpha\delta}$ — поверхностная энергия внешней поверхности системы и соответствующих межфазных границ раствор–кристалл, $\gamma_i(x_{ij})$ — коэффициенты активности компонентов в соответствующих фазах.

При образовании двух индивидуальных кристаллов, образованных фазами β, γ , выполняется дополнительное условие $n_{2\delta} = n_{3\delta} = 0$ и $A_{\alpha\delta} = 0$. При образовании одного кристалла твердого раствора (фаза δ) дополнительные условия имеют вид $n_{2\beta} = n_{3\beta} = n_{2\gamma} = n_{3\gamma} = 0$ и $A_{\alpha\beta} = A_{\alpha\gamma} = 0$.

В соответствии с уравнениями (1)–(3) и этими дополнительными условиями для системы малого объема функция Гиббса g является функцией пяти переменных. Для случая образования индивидуальных кристаллических фаз это $n_1, n_2, n_3, n_{2\beta}, n_{3\gamma}$ при образовании твердого раствора — $n_1, n_2, n_3, n_{2\delta}, n_{3\delta}$. Для отображения результатов удобным является использование относительных величин, меняющихся в интервале от 0 до 1. Например, в [12] использованы величины n_1, x_2 и $\theta = n_{2\beta}/n_2$ — доля компонента, перешедшего в кристаллическую фазу. Соотношения (1), (2) позволяют использовать в качестве параметров радиус капли R_d и концентрацию растворенных в ней веществ x_1, x_2 вместо n_1, n_2, n_3 .

В случае системы с двумя растворенными компонентами в качестве независимых переменных можно использовать $\theta_2 = n_{2\beta}/n_2$, $\theta_3 = n_{3\gamma}/n_3$ — доли кристаллизующихся компонентов 2 и 3, перешедших в фазы β и γ соответственно или $\theta_2 = n_{2\delta}/n_2$, $\theta_3 = n_{3\delta}/n_3$ — доли компонентов, перешедших в фазу δ .

Далее рассмотрим только избыточную по отношению к гомогенному состоянию ($\theta_2 = 0$, $\theta_3 = 0$) часть функции Гиббса $g = g(n_1, n_2, n_3, \theta_2, \theta_3)$ в пересчете на моль смеси

$$G^E(n_1, n_2, n_3, \theta_2, \theta_3) = \frac{g(n_1, n_2, n_3, \theta_2, \theta_3) - g(n_1, n_2, n_3, 0, 0)}{n_1 + n_2 + n_3}. \quad (5)$$

Использование молярной избыточной энергии Гиббса системы позволяет сравнивать энергии систем разного объема и состава.

3. Описание фазовых равновесий в системах NaCl–KCl и NaCl–KCl–H₂O при малом объеме

Рассмотрим поведение трехкомпонентной системы водного (вода–компонент 1) раствора солей NaCl (компонент 2) и KCl (компонент 3). Для численного моделирования такой системы необходимо иметь следующие физико-химические характеристики: мольные объемы компонентов V_1, V_2, V_3 ; поверхностное натяжение или поверхностную энергию границ раздела $\sigma_d, \sigma_{\alpha\beta}, \sigma_{\alpha\gamma}, \sigma_{\alpha\delta}$ и выражения для энергии Гиббса твердой и жидкой фаз. Состав системы определен концентрациями компонентов x_2 (NaCl), x_3 (KCl), объемом V_d или размером R_d системы. Для трехкомпонентной системы моделирование выполнено для температуры $T = 298$ К.

Мольные объемы компонентов, использованные в расчетах, составляли $V_1 = 18$ mL, $V_2 = 27.056$ mL, $V_3 = 37.576$ mL. Поверхностная энергия внешней границы соответствует поверхностному натяжению воды на границе с воздухом $\sigma_d = 0.075$ J/m², без поправки на концентрацию солей. Для межфазных границ типа раствор–кристалл использовано значение $\sigma_{\alpha\beta} = 0.160$ J/m², $\sigma_{\alpha\gamma} = 0.1$ J/m². Изменение этой величины в небольшом диапазоне не меняет основные закономерности поведения рассматриваемой системы. Для температуры 298 К использована величина, близкая к верхней границе интервала значений, предложенных в [13,14].

При расчете бинарной системы NaCl–KCl использована функция Гиббса из [15]. В области твердого раствора $G_s(x, T)$ описывается уравнением

$$\begin{aligned} G_s(x, T) = & (14\,333 + 32.796T - 5.793T \ln(T) + 3287x) \\ & \times x(1-x) - RT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \\ & \times (1-x) \left(4755 + 215.399T + 12.734 \cdot 10^{-3} T^2 \right. \\ & \left. - 33.581T \ln(T) + \frac{1.82 \cdot 10^5}{T} \right) - x(7735 + 202.091T \\ & + 11.925 \cdot 10^{-3} T^2 - 31.824T \ln(T)), \end{aligned} \quad (6)$$

где T — температура в К, x — мольная доля NaCl.

При построении фрагмента фазовой диаграммы NaCl–KCl предполагалось образование двух кристаллов кубической формы, не имеющих общей границы. На рис. 1 представлена область расслаивания твердого раствора на фазовой диаграмме NaCl–KCl. Диаграмма построена на основе выражения для функции Гиббса (6). Для отдельных кристаллов NaCl и KCl использованы значения поверхностной энергии $\sigma_{\text{NaCl}} = 0.260$ J/m², $\sigma_{\text{KCl}} = 0.185$ J/m² [14]. Для поверхностной энергии двухкомпонентных кристаллов использовалась линейная интерполяция $\sigma(x_{\text{KCl}}) = (1 - x_{\text{KCl}})\sigma_{\text{NaCl}} + x_{\text{KCl}}\sigma_{\text{KCl}}$. Размер системы определен длиной ребра куба, имеющего объем системы.

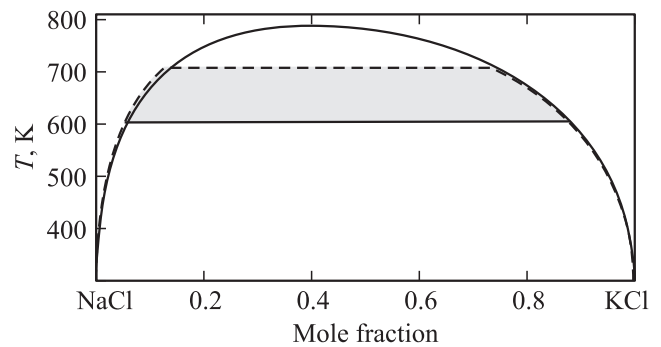


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы NaCl–KCl для макроскопической системы — сплошная линия, и системы с размерами 40 nm — пунктир. Серым тоном выделена область, в которой гетерогенное состояние метастабильно.

Рис. 1 демонстрирует размерный эффект, в результате которого область гетерогенности заметно смещается в сторону низких температур. В области метастабильности гетерогенного состояния глобальному минимуму энергии Гиббса соответствует состояние гомогенного твердого раствора. Согласно рис. 1, смешанный кристалл в двухкомпонентной системе при обычной температуре образоваться не может даже в метастабильном состоянии.

При моделировании системы NaCl–KCl–H₂O для жидкой фазы использовано приближение идеального раствора

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x,$$

где стандартный химический потенциал соли в растворе μ_i^0 определен через концентрацию насыщенного раствора $x_{s,i}$ как $\mu_i^0 = \mu_i + RT \ln x_{s,i}$ с использованием данных о растворимости [16]. При отсутствии химических превращений величины стандартных потенциалов μ_i^0 на расчет не влияют. Более детальная модель [17], основанная на уравнениях Маргулеса, в этих оценках не использовалась.

На рис. 2 представлена функция $G^E(\theta_2, \theta_3)$ для случая, когда в системе образуется единственный кристалл. Координаты θ_2, θ_3 соответствуют доле перешедших в кристалл компонентов NaCl и KCl. Минимумы энергии $G^E(\theta_2, \theta_3)$, имеющие на рисунке наиболее темную окраску, соответствуют трем возможным термодинамически устойчивым состояниям, которые может образовать пересыщенный по обоим компонентам раствор с единственным кристаллом. Эти состояния метастабильны (существенно менее выгодны) по отношению к состояниям с двумя кристаллами, при которых каждый из компонентов образует индивидуальный кристалл. Возможность образования метастабильных „однокристалльных“ состояний в рассматриваемой системе связана с затруднениями образования критического зародыша новой фазы при ограниченном количестве вещества [5].

При низком пересыщении раствора единичный кристалл содержит только один из компонентов в пере-

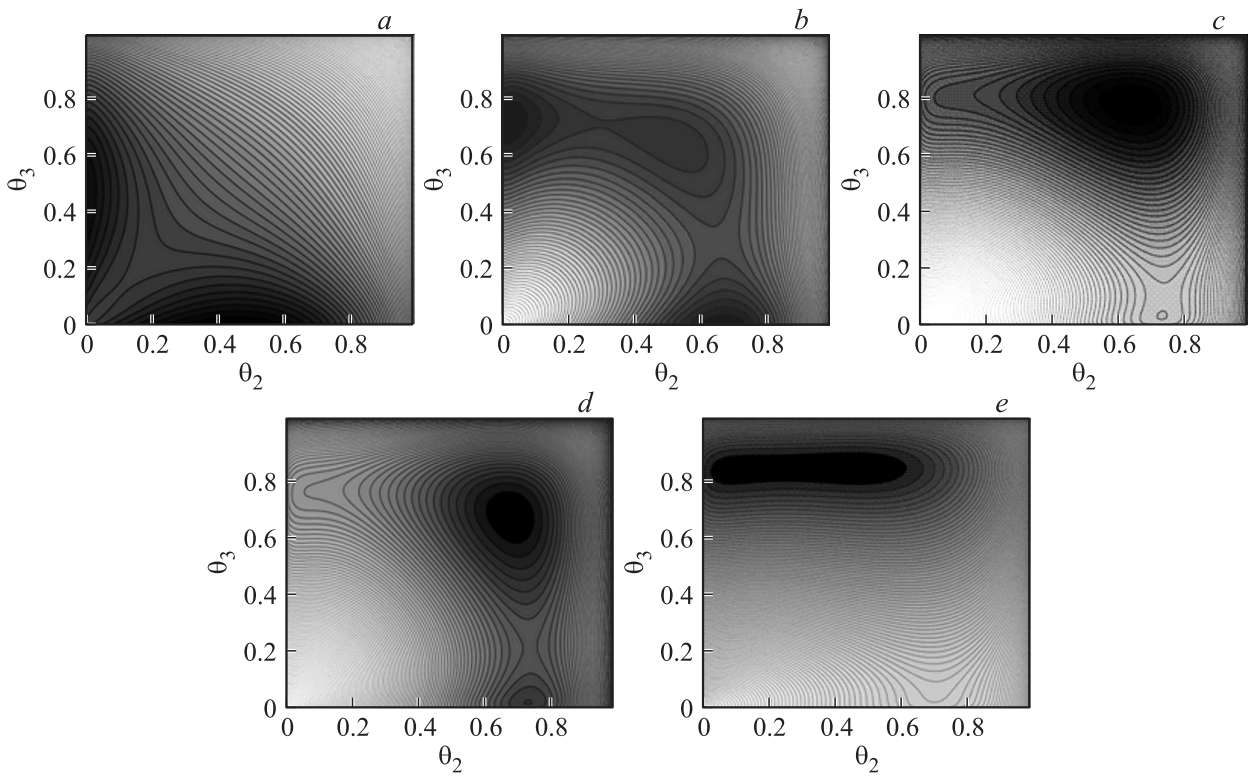


Рис. 2. Функция $G^E(\theta_2, \theta_3)$ для случая образования единичного кристалла в сферической капле пересыщенного раствора NaCl и KCl ($R \sim 1 \mu\text{m}$) при комнатной температуре (298 K); θ_2 — доля NaCl, перешедшего в твердую фазу; θ_3 — доля KCl, перешедшего в твердую фазу. Части *a, b, c* — степени пересыщения NaCl и KCl в капле близки, *d* — степень пересыщения NaCl выше, чем KCl, *e* — степень пересыщения KCl выше.

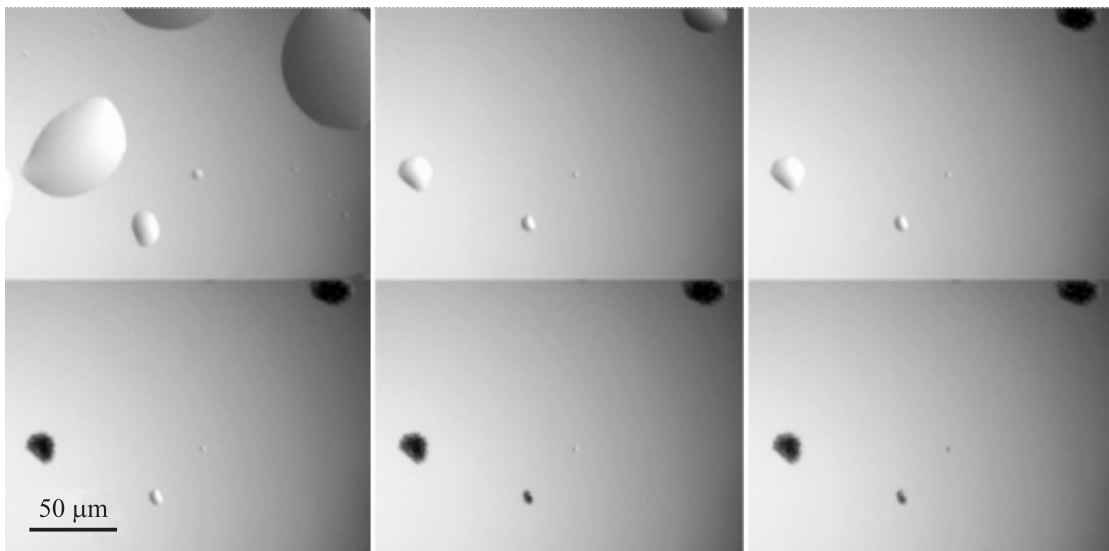


Рис. 3. Последовательность состояний ансамбля капель раствора NH_4Cl . Время от начала регистрации (увеличивается слева направо и сверху вниз): 0, 330, 338, 341, 351, 406 s [18].

сыщенном растворе другого (рис. 2, *a*). Степень пересыщения в трехкомпонентной системе рассчитана как $n_i(n_0V_0 + n_iV_i)^{-1}C_{sat,i}^{-1}$, где $C_{sat,i}$ — молярность насыщенного раствора. На рис. 2, *a* показана проекция $G^E(\theta_2, \theta_3)$ при степени пересыщения, не превышаю-

щей 2.5. В этом случае образуется единичный кристалл одной из солей в пересыщенном растворе другой соли. С ростом степени пересыщения до 3 образование смешанного кристалла становится все более выгодным и появляется минимум, соответствующий смешанному

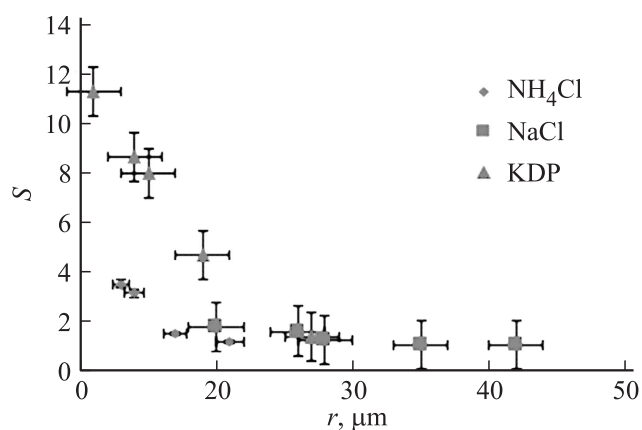


Рис. 4. Степень пересыщения капель растворов $\text{KН}_2\text{PО}_4$ (KDP), NH_4Cl , NaCl в момент образования кристалла. Приведен радиус капель, предшествующий моменту образования кристалла.

кристаллу (рис. 2, *b, c*). Это состояние в макроскопических системах при рассматриваемой температуре является термодинамически неустойчивым (рис. 1). С ростом степени пересыщения выше 3.5 (рис. 2, *c*) единичный смешанный кристалл становится наиболее выгодным состоянием.

Возможность достижения необходимого пересыщения экспериментально продемонстрирована в работах [18,19]. При испарении растворителя уменьшение размера капли r в n раз сопровождается ростом концентрации нелетучего компонента $C(r)$ в n^3 раз (при сохранении сферической формы $C(r) = C(r_0)(r_0/r)^3$). На рис. 3 приведен пример эволюции размеров капель раствора в процессе испарения [18]. Степень пересыщения, предшествовавшая образованию кристалла, в подобных экспериментах достигала величин 5–10 и более (рис. 4).

Результаты моделирования, представленные на рис. 2, описывают поведение раствора в каплях диаметром $\sim 1 \mu\text{m}$ с сопоставимыми степенями пересыщения компонентов. Изменение соотношения солей в растворе изменяет относительную устойчивость возможных равновесных состояний. В случае образования единичного кристалла углубляется минимум, соответствующий кристаллу компонента, имеющего более высокое пересыщение. Минимум, соответствующий образованию кристалла компонента с меньшей степенью пересыщения, сглаживается и пропадает. В этом случае система может иметь два равновесных состояния, одним из которых является смешанный кристалл (рис. 2, *d, e*), вторым — кристалл компонента с более высоким пересыщением.

С уменьшением объема капли глубина минимума $G^E(\theta_2, \theta_3)$, соответствующего смешанному кристаллу, уменьшается. Состояние со смешанным кристаллом становится термодинамически менее выгодным и метастабильным по отношению к гомогенному состоянию. При дальнейшем уменьшении объема системы этот минимум сглаживается, и соответствующее смешанному кристал-

лу состояние теряет термодинамическую устойчивость. Затем исчезают минимумы, соответствующие кристаллам чистых компонентов в пересыщенном растворе. Для капель с диаметром менее 50 nm единственным равновесным состоянием становится пересыщенный гомогенный раствор.

Состояние, при котором каждый из компонентов образует индивидуальный кристалл в насыщенном растворе, при любых степенях пересыщения более выгодно, чем состояния с единичным кристаллом. Однако и это состояние теряет термодинамическую устойчивость при размере капли раствора менее $\sim 50 \text{ nm}$. Подобный результат ранее описан в [5].

4. Заключение

Образование метастабильных фаз при фазовых превращениях в системах малого объема является одним из размерных эффектов [20,21]. В описанном случае метастабильная фаза образуется при дополнительном влиянии компонента, не входящего в состав метастабильных фаз и образующего внешнюю по отношению к ним фазу.

Результаты выполненного моделирования не опровергают предположения о том, что при осциллирующих фазовых превращениях возможно образование неустойчивой при нормальных условиях фазы твердого раствора NaCl-KCl . Наблюдаемое при осцилляциях очень быстрое (за доли секунды) испарение капли диаметром $\sim 100 \mu\text{m}$ должно сопровождаться быстрым ростом пересыщения. В соответствии с предложенной моделью, при большом пересыщении и малом числе зародышей кристаллической фазы возможно образование некоторой доли метастабильных кристаллов твердого раствора NaCl-KCl .

Растворимость веществ возрастает при уменьшении объема. Эксперимент показывает, что при этом достигается степень пересыщения, при которой возможно зарождение метастабильных фаз. Подобный эффект обусловлен увеличением вклада поверхностной энергии в энергию Гиббса системы при уменьшении ее размера. При этом выигрыш энергии от уменьшения межфазной поверхности раздела становится больше энергетических потерь от нарушения равновесного состава сосуществующих фаз. Благодаря этому спрей-технологии позволяют синтезировать метастабильные при обычных условиях твердые и жидкие фазы, а также фазы с высокими степенями пересыщения малорастворимых компонентов.

Список литературы

- [1] В.Б. Федосеев, М.В. Максимов. Письма в ЖЭТФ **101**, 6, 424 (2015).
- [2] В.Б. Федосеев. ФТТ **57**, 3, 585 (2015).
- [3] D. Hourlier, P. Perrot. Mater. Sci. Forum **653**, 77 (2010).

- [4] J. Wang, A.K. Mishra, Q. Zhao, L. Huang. *J. Phys. D* **46**, 25, 2555303 (2013).
- [5] В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева. *Письма в ЖЭТФ* **97**, 7, 473 (2013).
- [6] Ю.К. Товбин. *ЖФХ* **86**, 9, 1461 (2012).
- [7] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **50**, 8, 1480 (2008).
- [8] М.П. Кащенко, В.Г. Чащина. *Динамическая теория γ – α мартенситного превращения в сплавах железа и решение проблемы критического размера зерна. „Регулярная и хаотическая динамика“*, изд-во Москва–Ижевск (2010). 132 с.
- [9] Э.Э. Лин. *ФТТ* **52**, 1, 144 (2010).
- [10] А.И. Долинный. *Высокомолекуляр. соединения* **47**, 8, 1557 (2005).
- [11] В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева. *Журн. физ. химии* **88**, 3, 446 (2014).
- [12] A.D. Pelton, A. Gabriel, J. Sangster. *J. Chem. Soc. Faraday Transactions* **13**, 1167 (1985).
- [13] R. Bahadur, L.M. Russell. *Aerosol Sci. Technology* **42**, 5, 369 (2008).
- [14] С.В. Карпенко, А.Х. Кяров, А.И. Темроков. *ФТТ* **48**, 3, 529 (2006).
- [15] О.Г. Пенязьков, В.И. Савериенко, С.П. Фисенко, Ю.А. Ходыко. *ЖТФ* **84**, 8, 93 (2014).
- [16] В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров. *Справочник по растворимости. Т. 1. Бинарные системы. АН СССР* (1961). 961 с.
- [17] S.M. Sterner, I.-M. Chou, R.T. Downs, K.S. Pitzer. *Geochimica Cosmochimica Acta* **56**, 6, 2295 (1992).
- [18] В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева, Е.К. Титаева. *Прикладная механика и технологии машиностроения* **1**, 22, 96 (2013).
- [19] Е.К. Титаева, В.Б. Федосеев. *Кристаллография* **59**, 3, 484 (2014).
- [20] R. Montenegro, K. Landfester. *Langmuir*. **19**, 15, 5996 (2003).
- [21] C.X. Wang, G.W. Yang. *Materials Sci. Eng. R* **49**, 6, 157 (2005).