

УДК 546.06

**А. Ю. СОБОЛЕВ**

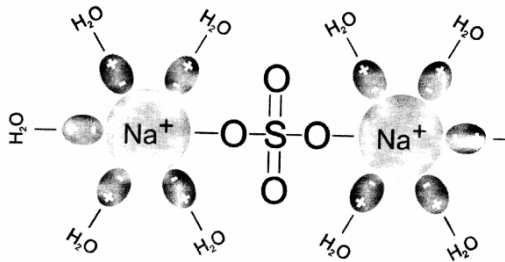
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РЕАЛЬНЫХ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

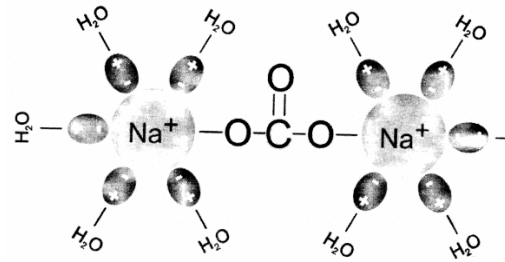
Изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  при образовании зародышей кристаллогидратов из водных растворов представлено в виде суммы четырех составляющих: объемной, поверхностной, молекулярно-вакансионной и составляющей, связанной с содержанием кристаллизационной воды. Анализ этой энергии позволил получить выражения для определения реальных размеров зародышей и работы их образования с учетом перечисленных дефектов и кристаллической структуры кристаллогидратов сульфата и карбоната натрия.

**энергия Гиббса, молекулярные вакансии, молекулы, вода, кристаллогидраты, декагидрат сульфата натрия, декагидрат карбоната натрия, реальный зародыш, критический размер, энергия образования зародышей, кластеры**

В реальных кристаллогидратах возможны самые разнообразные дефекты в виде дислокаций, молекулярных вакансий, нехватки или излишка кристаллизационной воды и пр. Обратимся к кристаллическим решеткам, например, таких кристаллогидратов, как декагидрат сульфата натрия (СН-10)  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  (рис. 1) и декагидрат карбоната натрия (КН-10)  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  (рис. 2).



**Рисунок 1** – Структура молекулы  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ .



**Рисунок 2** – Структура молекулы  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ .

Размер катионного радиуса  $Na^+ = 0,09$  нм очень мал, поэтому он легко притягивает 5 диполей молекул воды (рис. 3, 4). Молекулы  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  и  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  образуют моноклинные кристаллические решетки с параметрами  $a = 11,51 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,38 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,83 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107^\circ 45'$  координационным числом  $Z = 4$  для СН-10 и  $a = 12,830 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,026 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,440 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $\beta = 123,00$  для КН-10 [1, 2].

Структура моноклинных кристаллов СН-10 (КН-10) состоит из ионов  $SO_4^{2-}$  ( $CO_3^{2-}$ ) и ионов  $Na^+$ , окруженных молекулами воды, расположенными в вершинах искаженного октаэдра (рис. 3, 4). Октаэдры имеют общие ребра и образуют цепи вдоль оси «с». В искаженных октаэдрах с цепями вдоль оси «с» заняты 8 из 10 молекул  $H_2O$ . Все молекулы воды участвуют в водородных связях  $H_2O-H_2O$ ,  $H_2O-SO_4^{2-}$  ( $H_2O-CO_3^{2-}$ ) с неравнозначными энергиями связи. Два типа молекул из занятых в октаэдре образуют при помощи водородных связей 4-х членное кольцо, в котором водородные связи

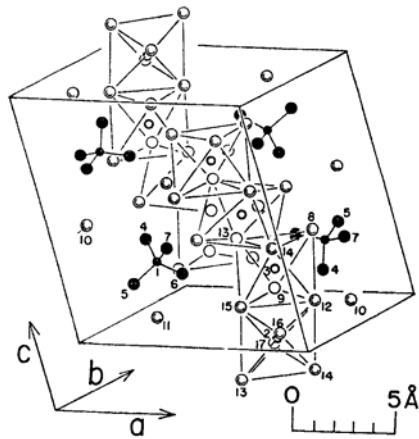


Рисунок 3 – Кристаллическая структура кристаллогидрата  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ .

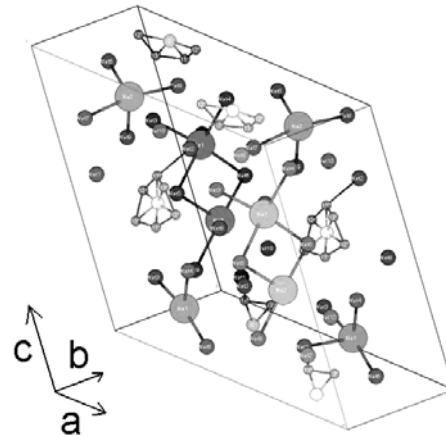
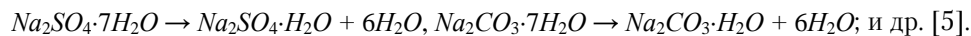
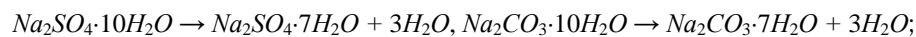


Рисунок 4 – Кристаллическая структура кристаллогидрата  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ .

могут осуществляться двумя различными способами. Кроме того, имеются катионные цепочки ионов, координированные мостиковыми молекулами  $H_2O$  параллельно оси «с» [3, 4]  $H$ -связи в цепочках соединяют соседние немостиковые молекулы воды. Анионы образуют линейные цепочки  $H$ -связей и заполняют каналы на краях катионных сеток. Имеется некоторый изгиб цепочек, так что соседние октаэдры отклоняются от параллельной конфигурации. Вследствие этого внутрицепочечные  $H$ -связи короче, чем расстояния между центрами соседних октаэдров.

Из приведённых кристаллохимических параметров строения молекул  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ,  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  и кристаллогидратов СН-10 и КН-10 следует, что не все молекулы воды прочно связаны с кристаллическим каркасом. Слабо связанные молекулы воды легко удаляются из решетки, что может привести к образованию других модификаций по схеме:



Кроме того, вдоль оси «с» (с наименьшими связями вдоль неё) имеются «каналы», сквозь которые могут диффундировать наименее связанные молекулы воды. В пределах нескольких элементарных ячеек, образующих нанозародыши кристаллогидратов, распределение молекул  $H_2O$  может быть неоднозначным. Наряду с идеальными элементарными ячейками, соответствующими стехиометрическому составу  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ , в одном и том же кристалле могут встречаться молекулы с нестехиометрическим содержанием воды. При кристаллизации из водных растворов возможен и вариант с избыточным содержанием молекул  $H_2O$  (подобие примесей) в зародыше.

Это вполне допустимо, если в реальном зародыше не все элементарные ячейки образуют монокристаллическую структуру, а несколько разориентированы относительно друг друга. Очевидно, что нехватка или избыток молекул  $H_2O$  внесут свой «вклад»  $\pm \Delta G_{H_2O}$  в энергию образования зародыша кристалла. Эту энергию можно выразить в виде  $\pm \Delta G_d \cdot W_d \cdot n_{H_2O}$ , где  $n_{H_2O}$  – число молекул  $H_2O$  в зародыше,  $W_d$  – энергия гидратации (дегидратации), приходящаяся на одну молекулу. При нехватке молекул  $H_2O$  в кристаллогидратах используют знак «-», а в случае их избытка – знак «+».

Кроме стехиометрических дефектов возможны классические дефекты вакансионного типа, где в роли вакантных узлов могут выступать целые молекулы  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  или  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  в соответствующих кристаллогидратах. Число подобных молекулярных вакансий  $n_{vac}$  в зародыше кристаллогидрата невелико ( $n_{vac} \ll n_{H_2O}$ ), однако они вполне могут быть и существенно влиять на общую энергию образования зародыша.

С учетом изложенного общее изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  при формировании твердой фазы из водного раствора можно записать в виде:

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_{vac} \pm \Delta G_{H_2O} \quad (1)$$

Объемная составляющая  $\Delta G_V$  зависит от концентрации  $x$  пересыщенного раствора

$$\Delta G_V = V\Delta\mu = (V\rho RT/M)\ln(f_1x/f_2x_0), \quad (2)$$

где  $V$  – объем зародыша;  
 $\Delta\mu$  – изменение химического потенциала при фазовом превращении;  
 $f_1, f_2$  – коэффициенты среднеионной активности в соответствующих фазах;  
 $\rho$  – плотность кристалла;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная;  
 $T$  – абсолютная температура;  
 $M$  – молекулярная масса;  
 $x, x_0$  – концентрации пересыщенного и насыщенного растворов.

Поверхностная составляющая  $\Delta G_S$  зависит от площади поверхности  $S$  и поверхностного натяжения  $\sigma$  на границе раздела кристалл-раствор:

$$\Delta G_S = S\sigma. \quad (3)$$

При формировании каркаса кристаллогидрата из соседних цельных молекул некоторые из них могут отсутствовать в структуре кристалла. В данном случае слагаемое  $\Delta G_{vac}$  в (1) можно представить в виде:

$$\Delta G_{vac} = W_{vac} \cdot n_{vac} \cdot l, \quad (4)$$

где  $W_{vac}$  – энергия образования вакансий;  
 $n_{vac}$  – число вакансий, простирающихся вдоль всего зародыша в направлении оси «с», вдоль которой энергия связи между молекулами в СН-10 и КН-10 минимальная.

При недостаточной или избыточной гидратации каркаса зародыша кристаллогидрата молекулами воды, очевидно, что в выражении (1) появится дополнительное слагаемое:

$$\Delta G_g = \pm W_g n_{H_2O}, \quad (5)$$

где  $W_g$  – энергия гидратации, приходящаяся на одну молекулу воды;  
 $n_{H_2O}$  – число молекул воды, недостающих в кристалле для его соответствия формулярному идеальному кристаллогидрату.

Для одного и того же вещества, если  $f_1$  не сильно отличается от  $f_2$ , множитель  $\ln(f_1x/f_2x_0)$  в выражении (2) можно записать через абсолютное  $\Delta x$  и относительное  $\alpha = \Delta x/x_0$  – пересыщение. Тогда в первом приближении  $\ln x/x_0 = \ln(1 + \Delta x/x_0) \approx \Delta x/x_0 = \alpha$ . С учетом данного приближения, а также выражений (2)–(5) общее изменение энергии Гиббса при образовании изотропного зародыша кристаллогидрата кубической формы с длиной ребра  $l$  из водного раствора примет вид

$$\Delta G = -\frac{l^3 \rho RT \Delta x}{M x_0} + 6l^2 \sigma + W_{vac} n_{vac} l / c \pm W_g n_{H_2O}. \quad (6)$$

На практике величину относительного пересыщения можно уподобить относительному переохлаждению  $\Delta T^-/T_L$ , где  $T_L$  – температура ликвидуса, т. е.  $\alpha = (\Delta x/x_0) \approx (\Delta T^-/T_L)$ . Эта величина достаточно удобна для термографических исследований.

Проанализируем функцию  $\Delta G = f(l)$  на предмет наличия экстремумов.

Для фиксированного пересыщения  $\alpha = \text{const}$ :

$$\frac{\partial(\Delta l)}{\partial l} \Big|_k = -\frac{3\rho RT l^2 \alpha}{M} + 12l\sigma + W_{vac} n_{vac} = 0, \quad (7)$$

откуда после ряда преобразований получим два значения критических размеров:

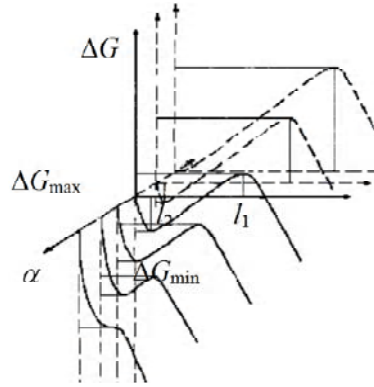
$$l_{1,2} = l_0 \left[ 1 \pm (1 - \xi)^{1/2} \right], \quad (8)$$

где

$$l_0 = \frac{2\sigma}{\Delta\mu} = \frac{2\sigma M}{\rho RT \alpha}, \quad (9)$$

$$\xi = \frac{W_{vac} n_{vac} \rho RT \alpha}{12\sigma^2 M c}. \quad (10)$$

При  $l = l_1$  вторая производная  $\left. \frac{\partial^2(\Delta G)}{\partial l^2} \right|_{l_1} < 0$ , а при  $l = l_2$   $\left. \frac{\partial^2(\Delta G)}{\partial l^2} \right|_{l_2} > 0$ . Следовательно, функция  $\Delta G = f(l)$  в точке  $l_1$  имеет максимум  $\Delta G_{\max}$ , а в точке  $l_2$  – минимум  $\Delta G_{\min}$ . При  $l = l_0$  имеется перегиб, так как  $\left. \frac{\partial^2(\Delta G)}{\partial l^2} \right|_{l_0} = 0$ . График зависимости  $\Delta G$  от  $l$  показан на рис. 5. Кривая 1 соответствует образованию кристалла с молекулярными вакансиями ( $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  или  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ), а кривая 2 – идеальному ( $\Delta G_{vac} = 0, \Delta G_{vac} = 0$ ).



**Рисунок 5** – Зависимость изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  при образовании реальных зародышей и кластеров кристаллогидратов от их размеров  $l$  при разных пересыщениях  $\alpha$  (сплошные линии) и недосыщениях (пунктирные линии) растворов.

Подставляя выражение (8) в (6), получим

$$\Delta G_{\max} = -\Delta\mu_1^3 + 6l_1^2\sigma + W_{vac}n_{vac}l/c \pm W_g n_{H_2O} \quad (11)$$

$$\Delta G_{\min} = -\Delta\mu_2^3 + 6l_2^2\sigma - W_{vac}n_{vac}l/c + W_g n_{H_2O} \quad (12)$$

Здесь  $\Delta G_{\max} = A_1$  – работа образования устойчивого зародыша кристаллогидрата критического размера  $l_1$ ;

$\Delta G_{\min} = A_2$  – работа формирования устойчивого кристаллоподобного кластера, по какой-либо причине не способного к образованию кристаллогидрата данного состава.

Из выражений (6) и (8) следует, что при  $\xi = 0$ , т. е. только из насыщенного ( $\alpha = 0$ ) раствора в идеальных квазиравновесных условиях могут образовываться идеальные зародыши с критическим раз-

мером  $l_1^{ид} = \frac{4\sigma}{\Delta\mu}$ .

Для анализа зависимости работ образования зародышей (11) и кластеров (12) от степени пересыщения  $\alpha$  молекулами  $H_2O$  упростим формулу (8). Ограничиваясь двумя первыми членами разложения, размеры кубических зародышей  $l_1$  и кластеров  $l_2$  приближенно можно представить в виде:

$$l_1 \approx l_0(2 - \xi/2), l_2 \approx l_0\xi/2. \quad (13)$$

Подставляя выражения (13) соответственно в уравнения (11) и (12) получим:

$$A_1 = \Delta G_{\max} = \left(\frac{\sigma^3}{\Delta\mu^2}\right)(\xi^3 + 6\xi^2 - 48\xi + 32) \pm W_g n_{H_2O}, \quad (14)$$

$$A_2 = \Delta G_{\min} = -\frac{\sigma^3}{\Delta\mu^2}(\xi^3 + 6\xi^2) \pm W_g n_{H_2O}. \quad (15)$$

Если в зародышах кристаллогидратов отсутствуют молекулярные вакансии ( $n_{vac} = 0, \xi = 0$ ), то работа образования зародыша  $A'_1$  будет отличаться от  $A_1$  на величину  $W_g n_{H_2O}$

$$A'_1 = \frac{32\sigma^3}{\Delta\mu^2} \pm W_g n_{H_2O} \quad (16)$$

где первое слагаемое в правой части представляет собой работу образования идеального зародыша ( $A^{ид} = 32\sigma^3 / \Delta\mu^2$ ).

Из выражений (14)–(15) следует, что отсутствие либо излишнее присутствие небольшого числа молекул воды в зародыше кристаллогидрата почти не влияет на критические размеры зародышей, однако заметно влияет на работу их образования.

На основании уравнения (2) построены аналитические кривые зависимости энергии Гиббса  $\Delta G$  от размеров  $l$  зародышей и кластеров кристаллогидратов при разных пересыщениях  $\alpha$  (сплошные линии) и недосыщениях (пунктирные линии) растворов.

Из этих кривых следует, что с увеличением степени пересыщения раствора  $\alpha$  уменьшаются работы образования реальных зародышей, а также их критические размеры. С учетом дефектного строения кристаллов, наряду с ними в метастабильной области раствора образуются устойчивые антикристаллические структуры.

Эти кластеры сохраняются даже в ненасыщенной области ( $\alpha < 1$ ) и «исчезают» при некотором критическом «недосыщении» (или критическом перегреве  $T_k$ ):

$$\alpha_k = 24\sigma M / \rho RT_k^+ \quad (17)$$

Здесь учтено, что при растворении подобных кластеров в ненасыщенном растворе «связанные» молекулы  $H_2O$  «ушли» в растворитель, т. е. в воду.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kracke, Ottmeur. The crystallization pressure of sodium sulphate decahydrate [Текст] / Ottmeur Kracke, Robert Von Erdbery // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1975. – V. 75, № 8. – P. 653–657.
2. Ruben, H. W. Olousson crystal. structure and entropy of sodium sulfate decahydrate [Текст] / H. W. Ruben, D. H. Templeton // J. Amer. Soc. – 1961. – V. 83, № 4. – P. 820–824.
3. Levy, Henri. Crystal structures of sodium sulfate decahydrate borax. Redetermination by neutron diffraction [Текст] / Henri Levy // Acta crystalogr. – 1978. – V. 34, № 12. – P. 3502–3510.
4. Taga, T. Crystal structure of  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  [Текст] / T. Taga // Acta Crystallographica Section B. – 1969. – Volume 25, Issue 12. – P. 2656–2658.
5. Киргинцев, А. Н. Растворимость неорганических веществ в воде [Текст] : Справочник / А. Н. Киргинцев, Л. Н. Трушников, В. Г. Лаврентьева. – Л. : Химия, 1972. – 248 с.

Получено 05.06.2013

О. Ю. СОБОЛЄВ

### АНАЛІЗ ЗМІНИ ЕНЕРГІЇ ГІББСА ПРИ УТВОРЕННІ РЕАЛЬНИХ ЗАРОДКІВ КРИСТАЛОГІДРАТІВ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Зміна енергії Гіббса  $\Delta G$  при утворенні зародків кристалогідратів з водних розчинів представлена у вигляді суми чотирьох складових: об'ємної, поверхневої, молекулярно-вакансійної та складової, що пов'язана із вмістом кристалізаційної води. Аналіз цієї енергії дозволив одержати вирази для визначення реальних розмірів зародків і роботи їхнього утворення з урахуванням перерахованих дефектів і кристалічної структури кристалогідратів сульфату й карбонату натрію.

**енергія Гіббса, молекулярні вакансії, молекули, вода, кристалогідрати, декагідрат сульфату натрію, декагідрат карбонату натрію, реальний зародок, критичний розмір, енергія утворення зародків, кластери**

ALEKSANDR SOBOLEV

### GIBBS ENERGY CHANGE DURING REAL NUCLEATION OF CRYSTAL HYDRATES FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Gibbs energy changes during real nucleation of crystal hydrates from aqueous solutions presented as sum of four components: volume, surface, molecular vacancy associated with crystallization water content. Analysis of this energy allowed to obtain expressions for real sizes of nucleus and its formation work taking into account listed defects and crystal structure of sodium sulfate and sodium carbonate.

**Gibbs energy, molecular vacancy, molecule, aqua, crystal hydrates, sodium sulfate decahydrate, sodium carbonate decahydrate, real nucleus, critical size, formation energy, cluster**

**Соболев Александр Юрійович** – асистент кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин: зародкоутворення, росту кристалів, масової кристалізації для отримання матеріалів з напередзаданою структурою та властивостями.

**Соболев Александр Юрьевич** – ассистент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ: зародышеобразования, роста кристаллов, массовой кристаллизации для получения материалов с напередзаданной структурой и свойствами.

**Sobolev Aleksandr** – the assistant, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances: growth of crystals, mass crystallization for reception of materials with givens structure and properties.