

УДК 548.5:544.03

ЭФФЕКТ НЕОСТВАЛЬДОВСКОГО ПОВЕДЕНИЯ И РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ В СИСТЕМАХ РАСТВОР–КРИСТАЛЛ ПИКО- И ФЕМТОЛИТРОВОГО ОБЪЕМА

© Евгения Константиновна Титаева¹,Дмитрий Николаевич Титаев¹, Виктор Борисович Федосеев^{1,2}¹Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия.²Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россияzhe_1604@mail.ru

Аннотация. Согласно термодинамическому описанию, для полидисперсных систем сложного химического состава с подвижными (летучими или растворимыми) компонентами должна наблюдаться размерная зависимость концентрации насыщенного раствора. Наблюдаемый в экспериментах с ансамблями испаряющихся капель растворов нелетучих веществ эффект неоствальдовского поведения является одним из подтверждений этой закономерности. На основе количественной интерпретации экспериментально воспроизведено "неоствальдовское" поведение для ансамблей капель фемто- и пиколитрового объема водных растворов дигидрофосфата калия и NaCl. Экспериментально показано, что пересыщение, при котором происходит зародышеобразование, имеет размерную зависимость.

Ключевые слова: Неоствальдовское поведение, размерный эффект, фазовые превращения, пересыщение, кристаллизация из раствора.

NON-OSTWALD EFFECT AND SIZE DEPENDENCE OF SUPERSATURATION IN SOLUTION-CRYSTAL SYSTEMS WITH PICO-FEMTOLITER VOLUME

© E.K. Titaeva¹, D.N. Titaev¹,V. B. Fedoseev^{1,2}¹Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia.²Razuvaev Institute of organometallic chemistry, Nizhny Novgorod, Russia.zhe_1604@mail.ru

Annotation. According to the thermodynamic theory, the size dependence of concentration of saturated solution should be observed in polydisperse systems with complex chemical compositions with fluid (soluble) compounds. Non-Ostwald effect is observed in experiments with the set of evaporated drops of non-volatile substances and that is one of the confirmations of the size dependence. Base on the quantitative interpretation non-Ostwald behavior was shown in experiments with the set of drops of monopotassium phosphate and NaCl water solutions with pico-femto liter volume. According to the experimental results the supersaturation which nucleation is happening shows size dependence.

Keywords: Non-Ostwald behavior, size effect, phase transformation, supersaturation, crystallization from solution.

Введение. Исследование фазовых превращений в материалах сложного химического состава на данный момент является одной из актуальных задач теории зарождения и роста новой фазы. Большой интерес представляют проблемы фазовых переходов в микро- и наноразмерных системах и связанные с ними размерные эффекты [1-5]. Фазовые превращения раствор–кристалл представляют интерес для развития спрей – технологий, используемых при получении наноматериалов различного назначения и, в частности, фармакологических препаратов [6,7]. Для этих технологий важны такие параметры как температура, концентрация и размер капель, при которых происходит образование и рост кристаллов в объеме капель.

Цель работы: воспроизведения наблюдений неоствальдовского поведения на примере раствора дигидрофосфата калия (KDP), являлась экспериментальная проверка утверждения о достижении более высоких степеней пересыщения раствора при уменьшении размеров капель.

В [8,9] описаны эффекты, возникающие при фазовых превращениях раствор–кристалл в системах пико- и фемтолитрового объёма. Согласно термодинамическому описанию [8], в системах малого размера растворы могут достигать очень высокого пересыщения вплоть до абсолютной термодинамической неустойчивости гетерогенного состояния. Для подтверждения описанных закономерностей были выполнены эксперименты с ансамблями капель водных растворов KDP и NaCl, при которых наблюдалось поведение ансамбля мелких капель отличное от оствальдовского.

Особенностью использованной в [9] методики является одновременное наблюдение объектов разного размера в одинаковых условиях, что существенно повышает информативность экспериментов за счет использования преимущества дифференциальных методов.

Проведение экспериментов и их обсуждение. Для опытов использовалась дистиллированная вода и реактивы с маркировкой "ч." и "ч.д.а.". Разбавление насыщенного раствора позволяет управлять размером капель, при котором в испаряющихся каплях достигается насыщение или пересыщение. Растворы наносились на стеклянную или пластиковую подложку с помощью кнопочного распылителя. Для фиксации изображений использовались микроскопы МБС-2 с камерой окуляром и Dino-Lite AM451. Длительность съёмки в зависимости от условий составляла от одной до нескольких десятков минут. При проведении экспериментов температура и влажность в помещении специально не контролировались.

Эксперименты в [9] воспроизводят эффект неоствальдовского поведения для ряда кристаллических веществ [10]. В данной работе эффект неоствальдовского поведения воспроизведен для ансамбля капель раствора KDP, кроме того, для KDP и NaCl получена зависимость пересыщения от размера капли.

Описанное в работе неоствальдовское поведение дисперсной системы сложного состава относится к размерным эффектам. Оно наблюдается при фазовых превращениях в микро- и наноразмерных системах, когда вклад энергии межфазных границ становится сопоставим с энергией всей системы. В этих условиях становится существенным изменение концентрации и химических потенциалов всех компонентов даже при переходе небольшого количества растворённого компонента из раствора в кристаллическую фазу и обратно. С увеличением размера системы термодинамическая модель [8] без дополнительных условий и особенностей переходит в уравнения классической теории нуклеации.

Равновесие кристаллизующейся системы определяется концентрацией насыщенного раствора. При испарении растворителя концентрация растворенного компонента возрастает, достигая пересыщения, при котором зарождается кристаллическая фаза. Для исследованных солей в пико- и фемтолитровом объёме возникает единственный зародыш кристаллической фазы, образующий монокристалл после испарения растворителя.

В начальный момент времени концентрация KDP во всех каплях одинакова и равна концентрации исходного раствора. В процессе испарения растворителя происходит уменьшение размера капель. При равной концентрации растворенного вещества мелкие капли в соответствии с уравнением Кельвина испаряются быстрее. Концентрация нелетучего растворенного компонента в них растёт быстрее. Концентрация раствора в каплях, имеющих сферическую форму, в процессе испарения растворителя вычисляется как

$$C = \frac{V}{V_0} = C_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^3 \quad (1)$$

здесь n – число молей растворенного вещества в объёме капли $V = \frac{4}{3} \pi r^3$, r и r_0 – текущий и исходный радиусы капли соответственно.

С увеличением концентрации растворённого вещества давление насыщенного пара в окрестности капли в соответствии с законом Рауля $P \sim (1-x)P_{pure}$ понижается, здесь x – мольная доля растворенного компонента, P_{pure} – давление насыщенного пара над чистым растворителем.

На основе равенства химических потенциалов растворителя при равновесии жидкость – пар $\mu_{0g} = \mu_{0L}$ можно объединить уравнения Рауля и Кельвина

$$\mu_{0g}^o + RT \ln P(x, r) = \mu_{0L}^o + RT \ln(1-x) + \frac{2\sigma}{r} V_0 \quad (2)$$

здесь x – мольная доля растворенного компонента, σ – поверхностное натяжение, R – газовая постоянная, T – температура системы, p – давление, V_0 – начальный объём системы. Давление над чистым растворителем определяется его стандартными химическими потенциалами для газовой и жидкой фаз $RT \ln P_{pure} = \mu_L^o - \mu_g^o$

переход от молярности к мольной доле выражается соотношением $x = \frac{CV_0}{1 + C(V_0 - V_s)}$.

Аналогично, из равенства химических потенциалов растворенного компонента при равновесии раствор – кристалл $\mu_{1s} = \mu_{1L}$, можно описать зависимость концентрации насыщенного раствора от размера кристалла

$$\mu_{1S}^o + \frac{4\sigma_{SL}}{L} V_1 = \mu_{1L}^o + RT \ln(x) \quad (3)$$

здесь L – длина ребра кристалла, R – газовая постоянная, T – температура в системе, μ_{1S} , μ_{1L} – химические потенциалы раствора и кристалла, σ_{SL} – поверхностное натяжение на границе раствор – кристалл.

При равновесии раствор – кристалл концентрация насыщенного раствора связана с растворимостью $x(r) = x_s \exp\left(\frac{4\sigma_{SL}}{L} \frac{V_1}{RT}\right)$, где $x_s = \exp\left(\frac{\mu_{1S}^o - \mu_{1L}^o}{RT}\right)$ – концентрация насыщенного раствора, определяемая по справочным данным о растворимости.

Уравнения (2)–(3) позволяют описать зависимости давления насыщенного пара над каплями разного размера и концентрации (рис. 1).

На рисунке 1 показана зависимость давления насыщенного пара воды над каплями раствора NaCl и KDP. Давление насыщенного пара различается над каплями раствора без кристалла и, содержащими равновесный с раствором кристалл.

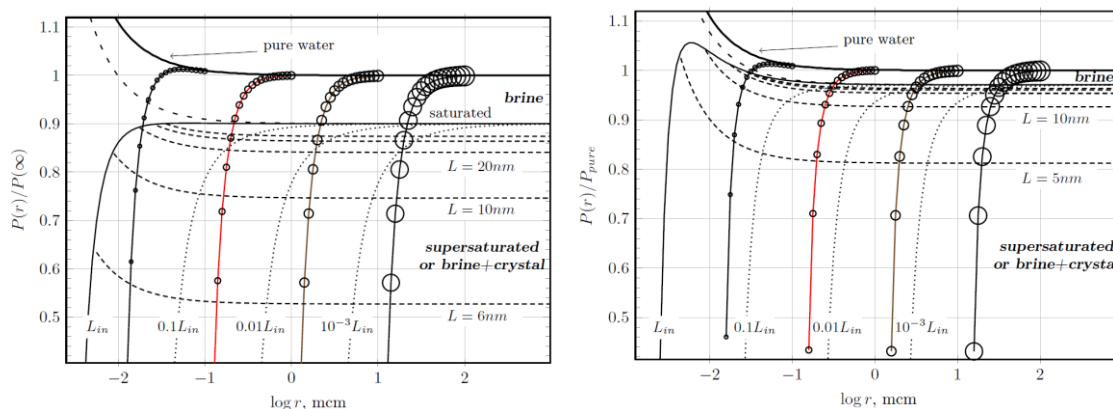


Рис. 1. Зависимость давления насыщенного пара от радиуса капли для NaCl (слева) и KDP (справа).

Верхняя линия отображает давление насыщенного пара над каплями чистого растворителя разного радиуса (уравнение Кельвина). Вторая сверху (штриховая) кривая – давление насыщенного пара над каплями стандартного насыщенного раствора. Сплошная кривая, помеченная L_{in} , ограничивает область, в которой кристалл вписывается в размер сферической капли ($L_{in} = 2r\sqrt{3}/3$ – ребро куба, вписанного в сферу радиуса r). Когда кристалл превышает эти размеры, капля приобретает несферическую форму, и при последующем испарении радиус кривизны поверхности раствора не уменьшается, а возрастает. Давление пара над несферической каплей будет меняться по иному закону, зависящему от формы кристалла. Штриховые горизонтальные линии в области ограничивающей сферическую конфигурацию, отображают давление насыщенного пара над каплями раствора, содержащими зародыш

кристалла с размерами от 5 до 40 нм. Пунктирные линии демонстрируют давление пара над каплями, внутри которых в равновесии с раствором существует кристалл, размеры которого сохраняют постоянное отношение к L_{in} .

Кривые с маркерами отображают эволюцию давления пара при испарении капли раствора с заданным исходным размером и концентрацией (без кристалла). Пересечения штриховых и пунктирных кривых с кривыми эволюции отдельной капли позволяют оценить, каковы абсолютные и относительные размеры кристаллического зародыша, возникающего при уменьшении капли до соответствующего радиуса. После зарождения кристалла согласно уравнениям (1)–(3) должно наблюдаться скачкообразное увеличение давления пара и рост кристалла. Эволюция капли после зарождения кристалла на рис. 1 не показана.

Рисунки 2 и 4 демонстрируют неоствальдовское поведение растворов KDP и NaCl. Оствальдовское поведение (или оствальдовское созревание), при котором сначала исчезают мелкие капли, легко воспроизводится в контрольных опытах с чистым растворителем (дистиллированной водой).

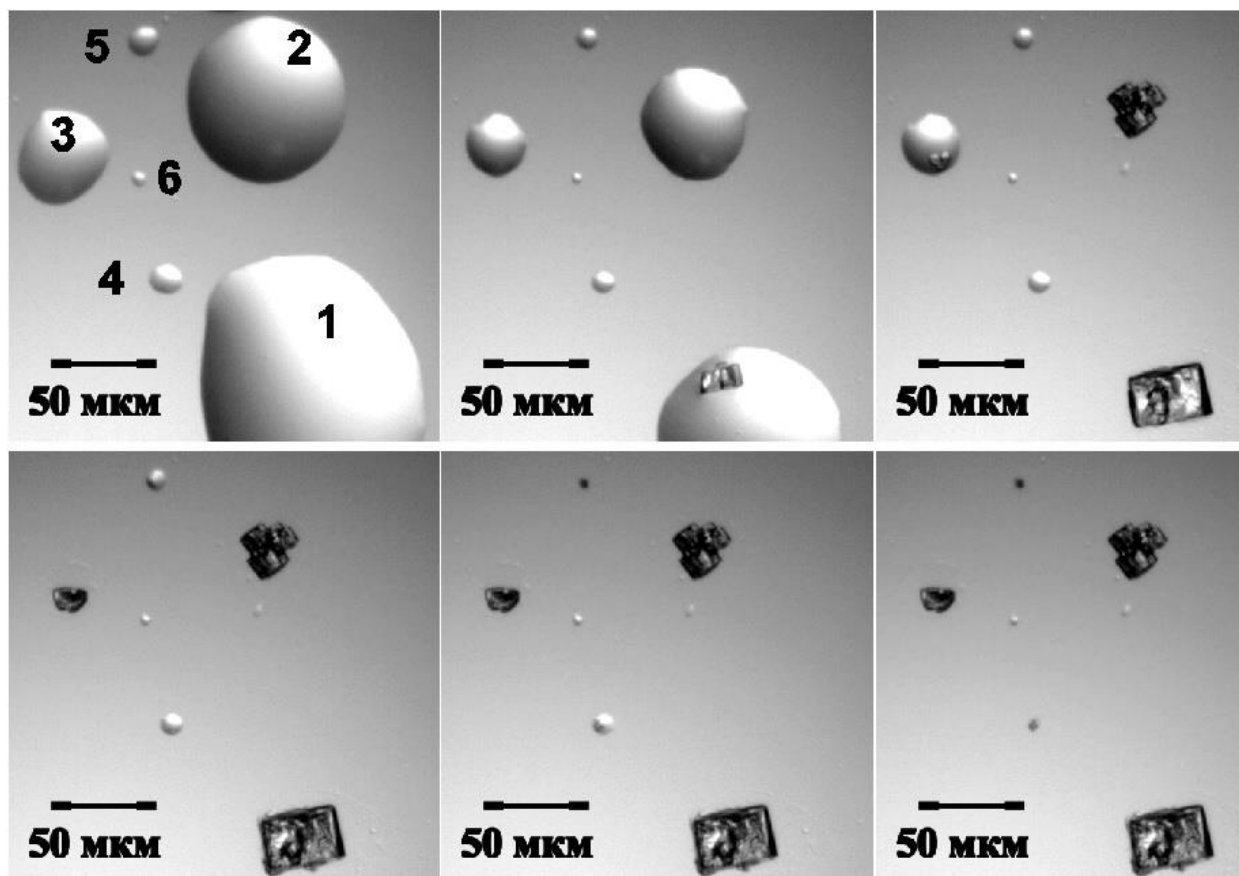


Рис. 2. Испарение каплей раствора NaCl со стеклянной подложки. Время от начала съемки слева направо и сверху вниз 0 мин 00 с, 7 мин 30 с, 8 мин 50 с, 8 мин 58 с, 9 мин 06 с, 9 мин 08 с. Цифрами на первом кадре указана очередность кристаллизации каплей [11].

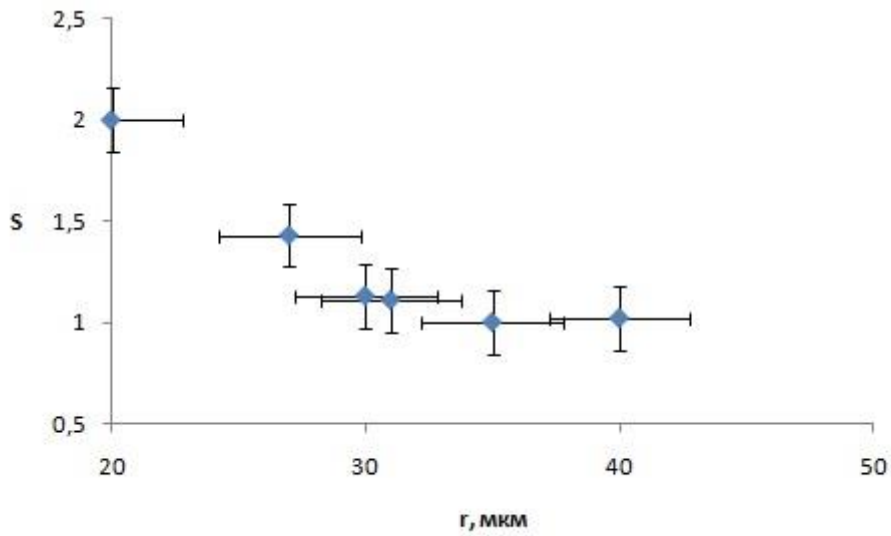


Рис. 3. Размерная зависимость степени пересыщения NaCl, предшествующая моменту зарождения кристалла

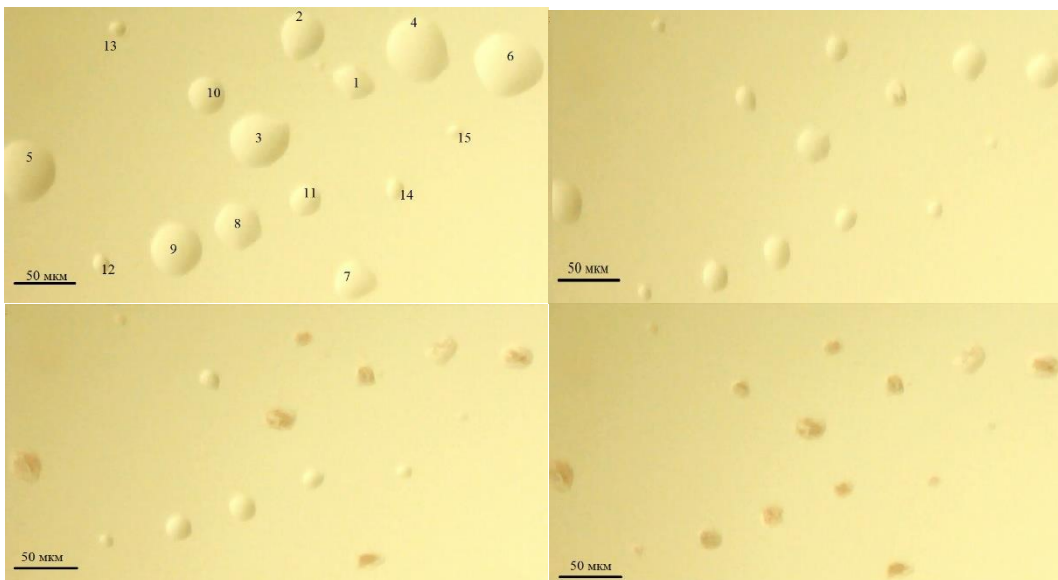


Рис. 4. Испарение капель раствора KDP со стеклянной подложки. Время от начала съемки слева направо и сверху вниз 1с, 41с, 50 с, 56 с . Цифрами на первом кадре указана очередность кристаллизации капель

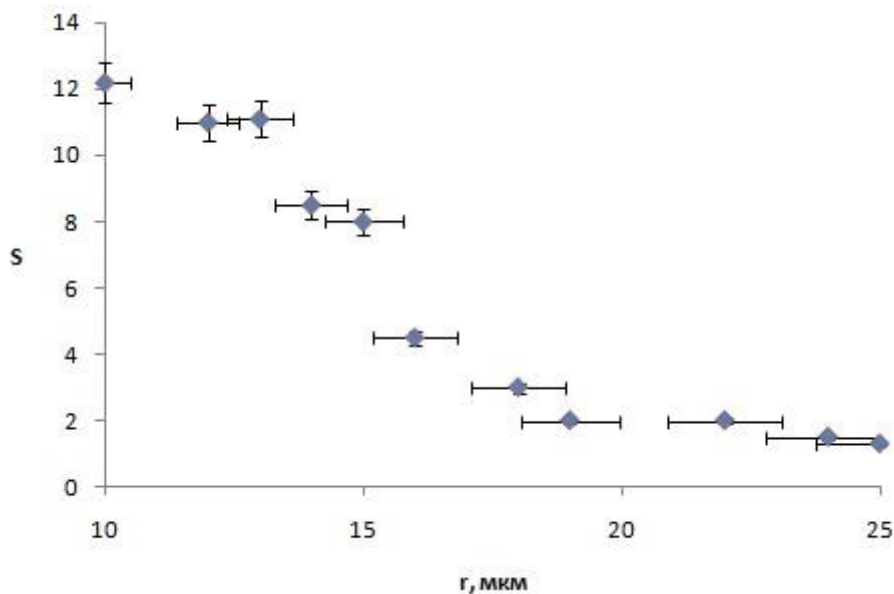


Рис. 5. Размерная зависимость степени пересыщения KDP, предшествующая моменту зарождения кристалла.

Время жизни капля от рождения до начала микроскопического наблюдения вносит искажения. Например, исходный размер мелких каплей, испаряющихся с большей скоростью, получается заниженным. Для учета этого эффекта при оценке пересыщения минимальная степень пересыщения, при которой наблюдалось образование кристалла, была условно принята равной 1. С целью минимизации этой погрешности распыление можно проводить непосредственно на предметном столике микроскопа после начала записи изображения. Приведённые графики (рис. 3 и 5) демонстрируют зависимость степени пересыщения ($C/C_{\text{нас}}$) растворов KDP и NaCl, при достижении которой наблюдается появление кристалла, от размера капли. Графики позволяют утверждать, что пересыщение, при котором появляется кристалл, в маленьких каплях, заметно превышает пересыщение в больших.

Заключение

Описанные эксперименты моделируют фазовые превращения первого рода в малом объёме и воспроизводят размерные эффекты в системах сложного химического состава. Эксперименты демонстрируют нарушение классической (оствальдовской) последовательности процессов испарения и кристаллизации, подтверждая существование заметных различий при фазовых превращениях в макро- и микро-размерных системах. С увеличением концентрации растворённого вещества давление насыщенного пара в окрестности капли понижается.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (№ 15-43-02603-р_поволжье_a и № 16-32-00014).

Список литературы

1. Петров Ю.И. Физика малых частиц.- М.: Наука, 1982, - 360 с.
2. Сергеев Г.Б. Размерные эффекты в нанохимии // Российский химический журнал. 2002. № 46(5). С. 22–29.
3. Djikaev Y.S. et al. Theory of size dependent deliquescence of nanoparticles: Relation to heterogeneous nucleation and comparison with experiments // J. Phys. Chem. B. 1155 16TH

- ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA: AMER CHEMICAL SOC, 2001. Vol. 105, No 32.- P. 7708–7722.
4. Du J., Zhao R., Xue Y. Thermodynamic properties and equilibrium constant of chemical reaction in nanosystem: An theoretical and experimental study // J. Chem. Thermodyn. 2012. Vol. 55. -P. 218–224.
 5. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии.- 2001.- №70(4). -С. 307–329.
 6. Vehring R. Pharmaceutical particle engineering via spray drying // Pharm. Res. 2008. Vol. 25, No 5. -P. 999–1022.
 7. Patel R., Peatel M., Suthar A. Spray drying technology: an overview // Indian J. Sci. Technol. Indian Society for Education and Environment. 2009. Vol. 2, No 10. -P. 44–47
 8. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н., Состояния пересыщенного раствора в системах ограниченного размера // Письма в ЖЭТФ.-2013. - № 97(7). - С. 473–478
 9. Титаева Е.К., Федосеев В.Б. Особенности кристаллизации пересыщенного раствора в системах фемтолитрового объема // Кристаллография.-2014. - № 59(3).- С. 484–488.
 10. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде - Л.: Химия, 1972, -248 с.
 11. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. Состояния пересыщенного раствора в системах ограниченного размера // Письма в ЖЭТФ.-2013.-№ 97(7).- С.473–478.

Дата поступления статьи: 28 ноября 2016 года.