Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

***МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ***

**выпуск 7**

ТВЕРЬ 2015

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

**Рецензенты:**
Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики Тверского государственного технического университета
*А.Н. Болотов*
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
*Н.Н. Большакова*

**Рецензирование осуществляется на основания Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».**

**Официальный сайт издания в сети Интернет:**
**www.physchemaspects.ru**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

ISBN 978-5-7609-1071-4
Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
ISBN 978-5-7609-1071-4
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2015
© Тверской государственный университет, 2015

УДК 541.48+541.145 + 548.52+531.3+542.145

# СИСТЕМНОЕ СОПОСТАВЛЕНИЕ СВЕРХРАСТВОРИМОСТИ И РАСТВОРИМОСТИ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА

Б.И. Кидяров

*ФГБУН «Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН»*
*630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 13*
*kidyarov@isp.nsc.ru*

**Аннотация:** Проведено системное сопоставление растворимости солей и границы их метастабильности в водных растворах на основе размерного фактора. Показано, что эти величины, и другие параметры растворов изменяются немонотонно при повышении радиусов ионов идентичной группы солей, подтверждая их таксономию на характерные подгруппы идеальных и неидеальных электролитов. Обсуждена роль размерного фактора в закономерностях кристалло- генезиса и роста кристаллов из растворов.

*Ключевые слова: размер ионов, механизм нано- стадии нуклеации, переохлаждение, размерная зависимость растворимости и сверхрастворимости.*

## 1. Введение

Системные исследования в физике и в материаловедении необходимы как для фундаментального понимания «азов» кристаллогенезиса, включая условия получения совершенных кристаллов, так и для последующего оптимального выбора материалов для конкретных применений в технике [1-2]. В частности, подбор системной группы солей в процессах кристаллизации позволяет далее получать четкие корреляции и немонотонные зависимости растворимости и сверх- растворимости растворов от размерного фактора ионов солей, а переохлаждения ($\Delta T_m$) растворов – от произведения растворимости ($\lg ПР$) [2-4]. Поскольку размерный фактор и структура образующихся кристаллических нано - зародышей также предопределяют механизм и кинетику кристаллизационного процесса, то именно учет таксономии растворов по $\lg ПР$ и $\Delta T_m$ явился основой предложенного нами априорного дизайна технологии роста совершенных кристаллов из водных растворов [2, 5-7].

В данной работе мы изложим основные обобщающие зависимости системного анализа влияния размерного фактора на растворимость и сверх- растворимость солей, процессы их гидратации, закономерности кристалло- генезиса и роста кристаллов.

## 2. Образование кристаллов в растворах 1-1 и 2-1 электролитов.

Впервые теоретический анализ кинетики нуклеации с учетом размера и заряда ионов по теории растворов Дебая и Хюккеля проведен в работе [8]. Однако, эта теория не полна, так как не принимает во внимание концентрационную зависимость активности ионов электролита [7, 9].

Поскольку расширенная Кусиком и Мейснером теория растворов Дебая и Хюккеля более сложна, то простой учет активности электролита фактически не возможен. Тем не менее, рассчитанные в [9] значения параметра $q$ (степени неидеальности электролита) и $\lg ПР$ солей позволяют провести их достаточно простую феноменологическую таксономию на группу идеальных и 2 группы неидеальных электролитов при построении графиков зависимостей «$q - \lg ПР$» для группы изовалентных электролитов [7]. Такая зависимость в виде пересекающегося пучка линий «$q - \lg ПР$» солей щелочно- земельных металлов представлена на рис. 1, где узел пучка располагается при $q \approx 0{,}5$, $\lg ПР \approx 2$. Идеальные электролиты располагаются в области *B* вблизи узла этих линий. Позднее предложены другие однопараметрические уравнения активности электролитов в работах [10-11]. Здесь на рис. 2 построена зависимость фактора пропорциональности $\beta$ от $\lg ПР$ солей щелочных металлов по данным [9-10]. Область *B* здесь сдвинута в сторону больших концентраций солей, $\lg ПР \approx 2{,}5$. При этом теория растворов, предложенная в [10], только частично применима к анализу процессов кристаллизации 1-1 электролитов, и не применима для 2-1 электролитов. По данным работы [11] такая таксономия электролитов пока не возможна. В итоге для таксономии солей и растворов наиболее подходит использованное нами ранее расширенное уравнение Кусика и Мейснера [2, 6-7, 9-10, 12]. Четкое разделение солей на идеальные – неидеальные электролиты наблюдается также на некоторых зависимостях «$\Delta T_m - \lg ПР$» (см. рис. 3) [13].

Дополнительная таксономия электролитов еще на 3 группы по нашим экспериментальным данным величины $\Delta T_m$ для большой серии 1-1, 2-1 и 3-1 солей в итоге дали $3 \times 3 = 9$ характерных таксонов, внутри которых выявилась четкая специфика условий роста совершенных и несовершенных кристаллов [2, 6-7]. Поэтому представляет интерес сопоставление зависимостей растворимости, сверх- растворимости и других термодинамические свойства растворов солей по размерному фактору, то есть по радиусам ионов системно выбранной группы солей [2-3, 6-7]. На рис. 4 представлены такие зависимости для растворов солей рубидия. Четко видно, что величина растворимости, и достигаемые переохлаждения растворов этих солей симбатно изменяются с увеличением радиусов анионов, $R_a$. То есть позиции экстремумов обеих кривых совпадают [13]. С другой стороны для растворов солей аммония такое совпадение наблюдается для двух экстремумов (см. рис. 5). Однако в позиции третьего экстремума при $R_a \approx 180$ пм располагается максимум зависимости $\lg ПР = F(R_a)$, и минимум зависимости $\Delta T_m = F(R_a)$.

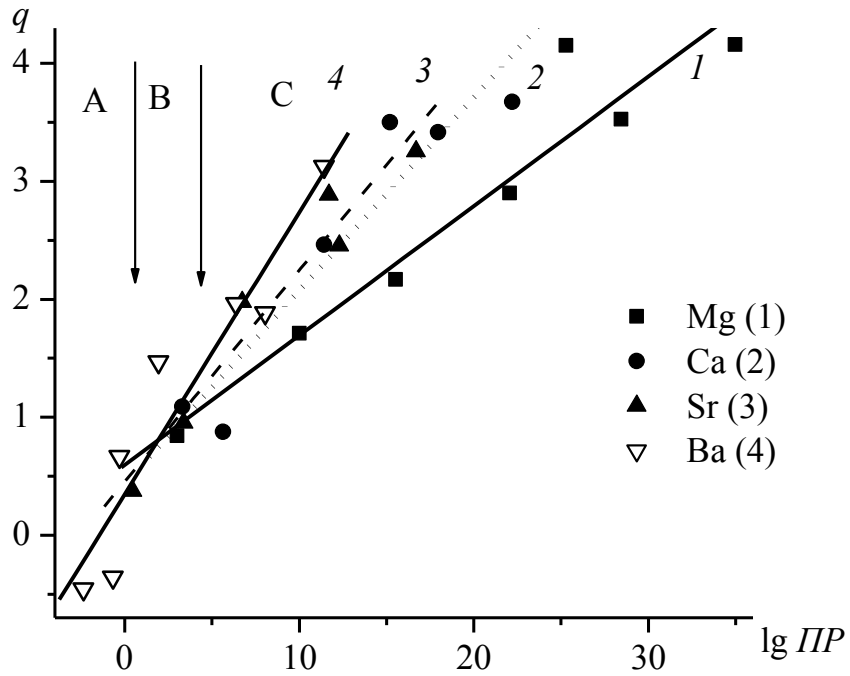


Рис. 1. Зависимость степени неидельности растворов от произведения растворимости $\{q - \text{ПР}\}$ для галогенидов щелочно-земельных металлов. Кривые для солей: 1 – магния, 2 – кальция, 3 – стронция, 4 – бария.

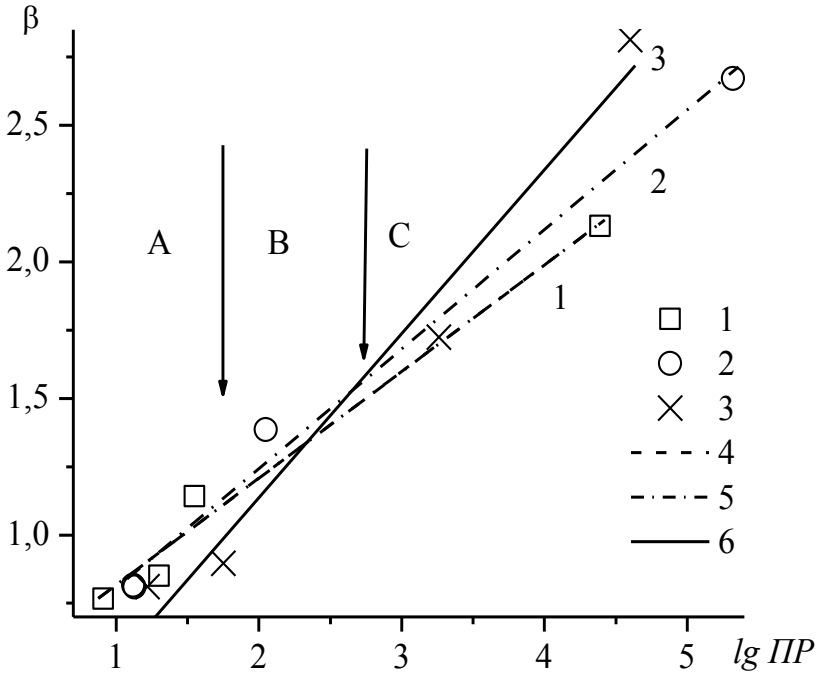


Рис. 2. Зависимость фактора пропорциональности $\beta$ от произведения растворимости галогенидов щелочных металлов; кривые для солей: 1 (4) – хлориды, 2 (5) – бромиды, 3 (6) – иодиды.

Отмеченные позиции экстремумов не вполне совпадают с позициями экстремумов для зависимости теплоты растворения солей аммония от

радиуса аниона, $\Delta H_s = F(R_a)$ (см. рис. 6). Специфика подобных зависимостей наблюдается для растворов солей всех 1-1 и 2-1 электролитов [2-3, 6-7, 13]. Для фундаментального анализа кристаллизационных свойств 1-1 электролитов особенно характерен вид этих зависимостей от величины радиуса катиона $\lg ПР = F(R_c)$, $\Delta T_m = F(R_c)$, и $q = F(R_c)$ [2-3, 13].

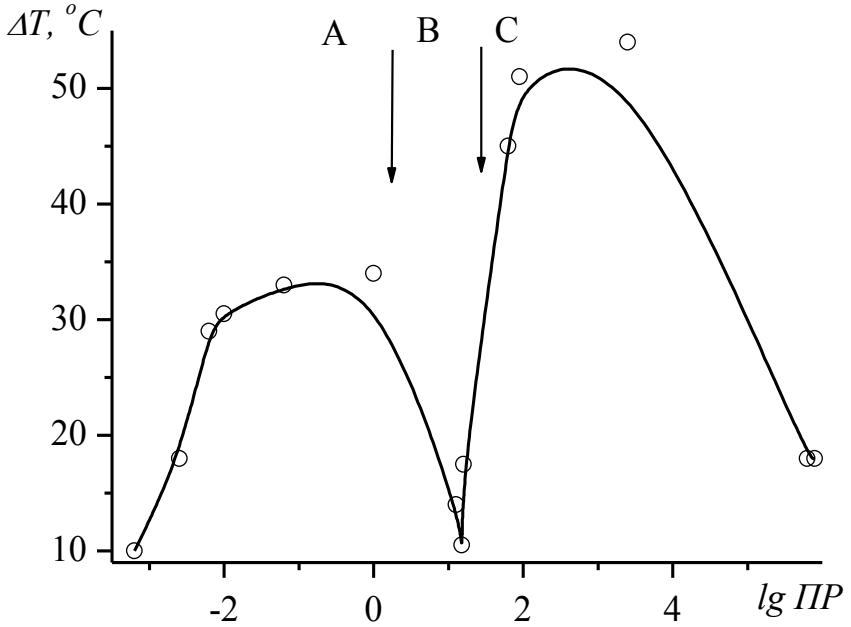


Рис. 3. Взаимосвязь произведения растворимости $\lg ПР$ и максимального переохлаждения $\Delta T_m$ растворов солей рубидия.

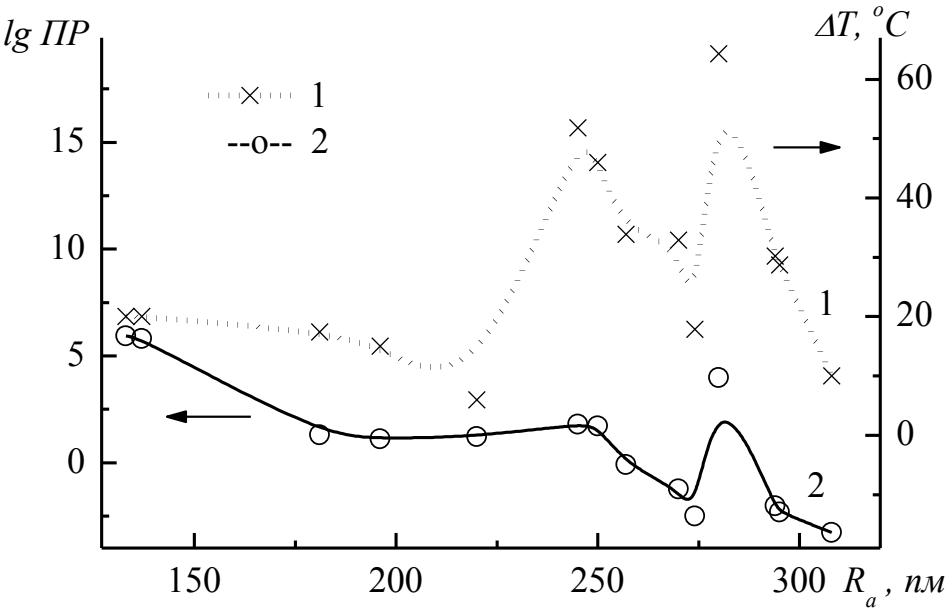


Рис. 4. Зависимость переохлаждения $\Delta T_m$ (кривая 1) и произведения растворимости $\lg ПР$ (кривая 2) солей рубидия от радиуса аниона, $\Delta T_m = F(R_a)$.

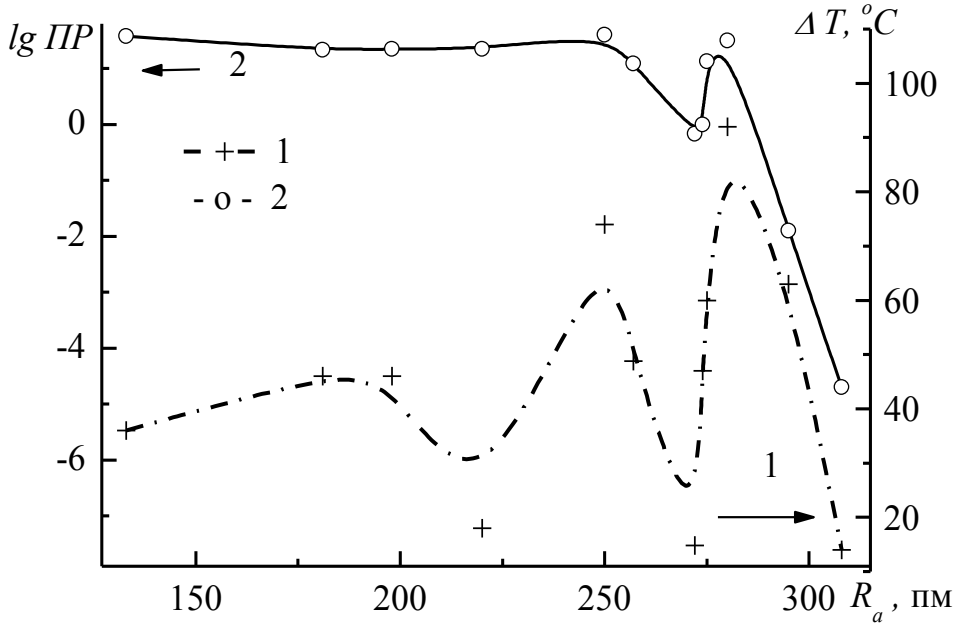


Рис. 5. Зависимость $\Delta T_m$ (кривая 1) и ПР (кривая 2) растворов солей аммония от радиуса аниона соли.

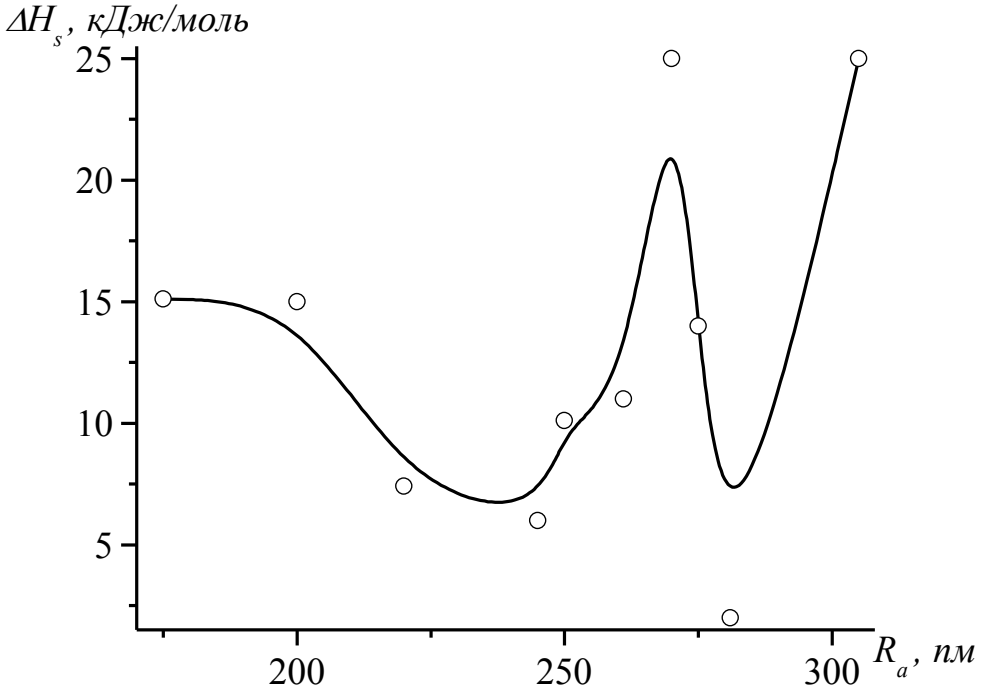


Рис. 6. Зависимость теплоты растворения 1-1 солей аммония от радиуса аниона, $\Delta H_s = F\left(R_a\right)$.

На рис. 7-8 в последовательности солей калия, аммония, таллия, рубидия наблюдается четкий зигзаг всех экспериментальных данных при совпадении величины радиуса катионов с размером полости в структуре льда и воды [2-3, 13]. То есть здесь радиусы катионов пересекают размер

полости в структуре жидкой воды, примерно равной размеру аниона кислорода [2-3, 13]. Наименьшие значения $\lg ПР$, $\Delta T_m$ и $q$ соответствуют растворам солей таллия, а локальный максимум – солям аммония. Этот факт четко указывает, что в анализе кинетики нуклеации солей из водных растворов необходимо обязательно учесть элементарные первоначальные акты последовательного соединения ионов при образовании зародышей твердой фазы через процессы их дегидратации и диффузионных скачков из исходного местоположения в структуре раствора в кластеры-ассоциаты возникающей новой фазы [2-3, 13]. Отметим также, что полость в структуре воды и льда обусловлена наличием в них дополнительных водородных связей [2-3, 13]. При этом в растворах аммонийных солей одновременное наличие водородных связей между этим катионом, и молекулами воды дополнительно воздействует на сетку «водородных» связей по сравнению с растворами других солей [3]. Поэтому наблюдается определенная специфика в кинетике нуклеации солей аммония из растворов (см. рис. 7-8). В частности, зависимость переохлаждений растворов $NH_4F$ от величины их перегрева $\Delta T_m = F\left(T^+\right)$ является убывающей, а выдержка этих растворов в слабо переохлажденном состоянии увеличивает $\Delta T_m$ от $18\,°C$ до $34\,°C$ [2-3, 13].

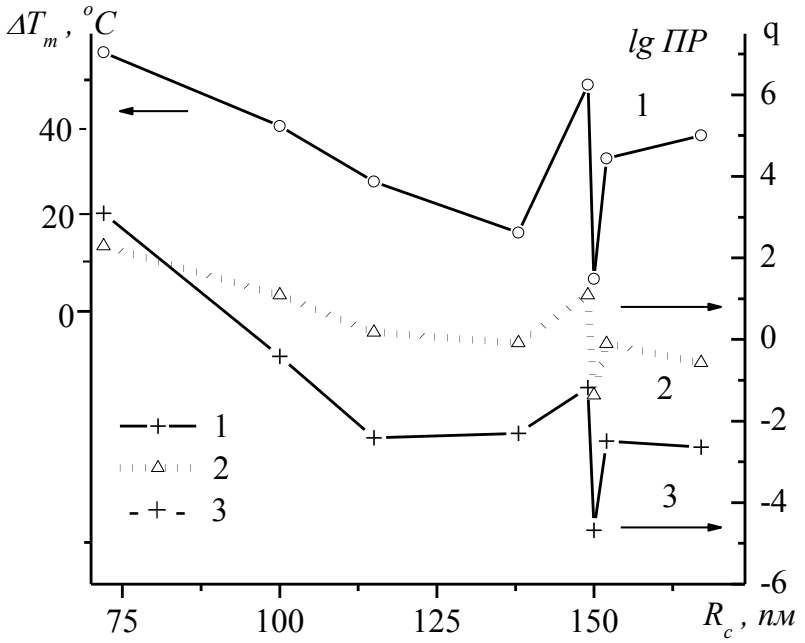


Рис. 7. Зависимость произведения растворимости «ПР», переохлаждения $\Delta T_m$ и степени неидеальности $q$ растворов нитратов щелочных металлов от радиуса катиона. 1 – $\Delta T_m$, 2 – $\lg ПР$, 3 – $q$.

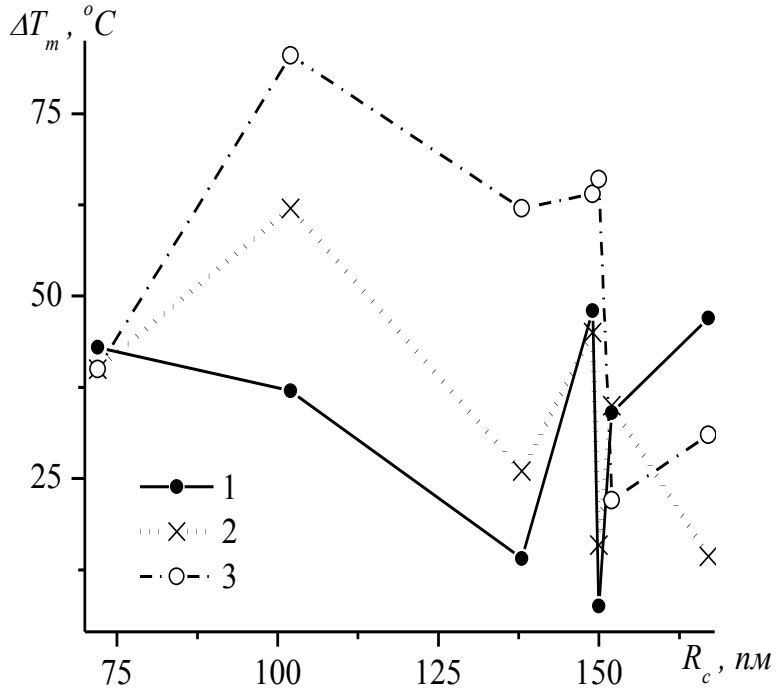


Рис. 8. Зависимость переохлаждения $\Delta T_m$ ряда растворов 1-1 электролитов от радиуса катиона, 1 – перхлораты, 2 – хлораты, 3 – нитриты.

Поскольку наибольшее число катионов для элементов Периодической Системы (ПС) являются трехвалентными, то полезно построить зависимость произведения растворимости гидроокисей $Me^{+3}$-элементов от размера катионов $(R_c)$ (см. рис. 9). Видно, что реальная зависимость $\lg ПР = F(R_c)$ четко разделяется на 4 «квази-параболы», которые имеют отдельные выбросы, а также одно четкое «отщепление» от III параболы. Параболическая зависимость $\lg ПР = F(R_c)$ соответствует теории Капустинского- Яцимирского [3]. Реальное разбиение этой зависимости на IV параболы обусловлено изменением структуры кристаллов и растворов 3-1 гидроокисей по мере увеличения размеров их катионов, $R_c$ [14]. Наблюдаемый выброс величин «ПР» внутри I параболы отражает изменение радиусов 3-d переходных элементов в низкоспиновых и высокоспиновых состояниях в связи с наличием специфических внутрикристаллических полей [14]. Парабола III для лантаноидов разбивается еще на две под- параболы цериевых и иттриевых элементов (квадрант-эффект в химии лантаноидов). Разброс растворимости $Me^{+3}$-гидроокисей сужается по мере возрастания размера катионов, что соответствует известному правилу усиления металлического характера и схожести свойств элементов с увеличением их атомного веса и порядкового номера в ПС. Ветвь наиболее труднорастворимых гидроокисей $Au^{+3}$, $Tl^{+3}$, $Am^{+3}$, $Bi^{+3}$ расположена существенно ниже главной

последовательности в III параболе, что также отражается на их поведении в различных природных и техногенных процессах.

Полезно сравнить размерную зависимость растворимости в воде гидроокисей $Me(OH)_3$ $\lg ПР = F(R_c)$ (см. рис. 9) с исследованной нами размерной зависимостью $\Delta T_m = F(R_c)$ для растворов 3-1 нитратов (см. рис. 10). Максимумы величины растворимости гидроокисей $Me(OH)_3$ наблюдаются при размерах их катионов ~53 пм, 62 пм, 68 пм, 84 пм и 98 пм, а минимумы растворимости – при 61 пм, 65 пм, 68 пм, 80 пм, 86 пм, 92 пм и 102 пм (см. рис. 9). Эти значения соответствуют либо близки к позициям экстремумов для переохлаждений растворов $Me(NO_3)_3$ (см. рис. 10). Напомним, что экстремумы растворимости солей и переохлаждений растворов $Me(NO_3)_2$ наблюдаются при других размерах катионов: максимумы при 45 пм, 80 пм, 95 пм, 118 пм, а минимумы при 69 пм, 74 пм, 83 пм, 100 пм и 119 пм [3]. Эти факты подтверждает сильное влияние структуры солей и растворов, размера и заряда ионов на ПР и $\Delta T_m$ растворов.

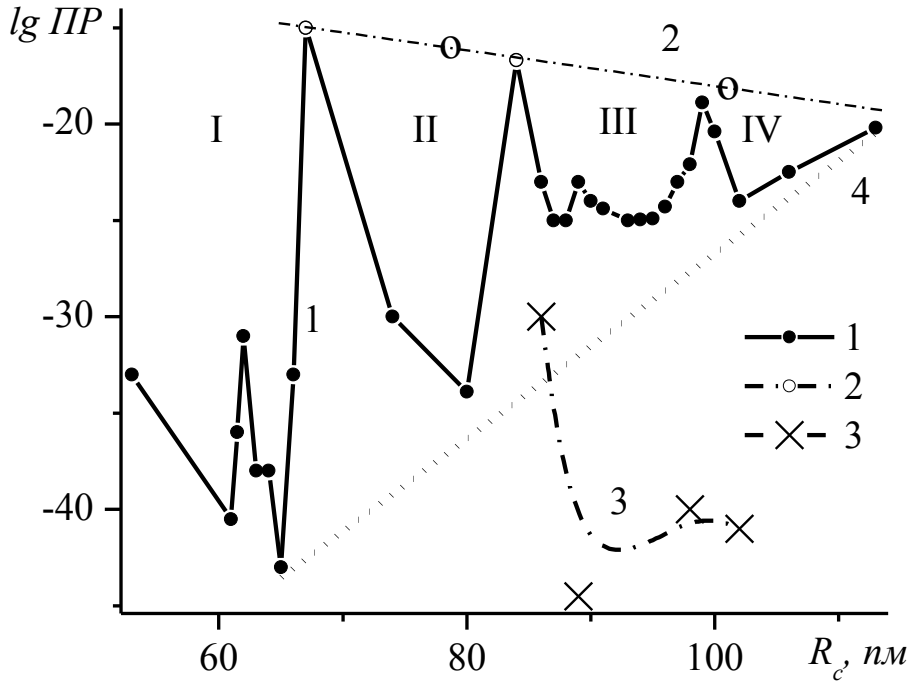


Рис. 9. Зависимость растворимости в воде гидроокисей $Me(OH)_3$ от радиуса катиона, $R_c$. Кривая 1 – основная последовательность. Линия 2 – верхний предел $\lg ПР = F(R_c)$. Линия 4 – нижний предел $\lg ПР$. Растворимость $Me^{+3}$ – гидроокисей $Au$, $Tl$, $Am$, $Bi$ – кривая 3.

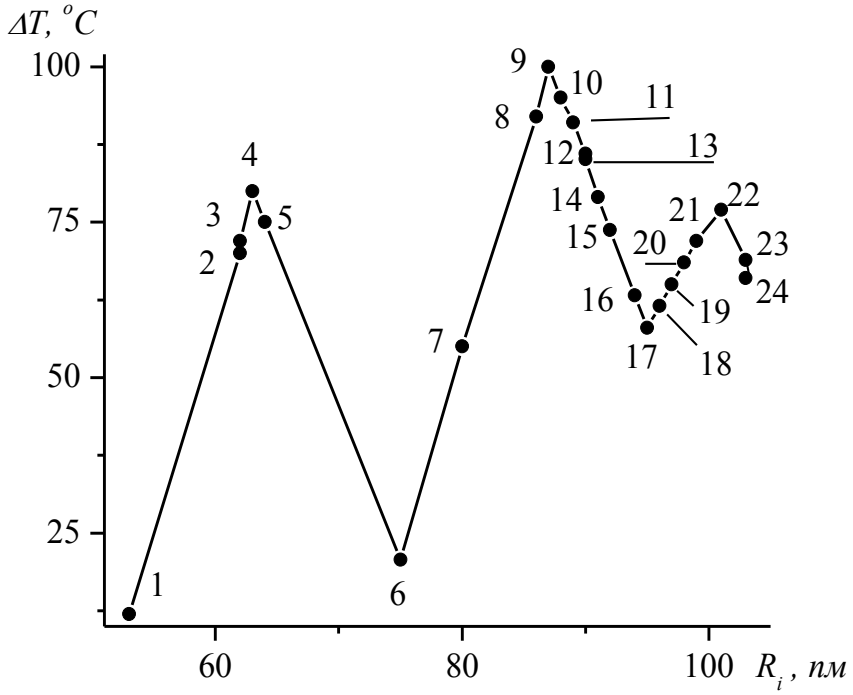


Рис. 10. Зависимость переохлаждения $\Delta T_m$ растворов нитратов $Me(NO_3)_3$ от радиуса катиона, $R_i$, пм. № 1-24: $Al^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Ga^{3+}$, $Fe^{3+}$, $V^{3+}$, $Sc^{3+}$, $In^{3+}$, $Lu^{3+}$, $Yb^{3+}$, $Tm^{3+}$, $Er^{3+}$, $Y^{3+}$, $Ho^{3+}$, $Dy^{3+}$, $Tb^{3+}$, $Gd^{3+}$, $Eu^{3+}$, $Sm^{3+}$, $Pm^{3+}$, $Nd^{3+}$, $Pr^{3+}$, $Ce^{3+}$, $La^{3+}$, $Bi^{3+}$.

Таким образом, все корреляции свойств растворов с размерным фактором находятся во взаимосвязи с их структурой и строением, и обусловлены наличием водородных связей в жидкой воде и спецификой взаимодействия ионов с молекулами воды и между собой [3]. Знание выявленных системных закономерностей взаимосвязи растворимости и величины области метастабильности растворов имеет кардинальное значение в дальнейшей разработке оптимальных технологий выращивания кристаллов, и очистки исходных веществ [2, 6-7]. Все вышеизложенное является одним из примеров перевода неявного знания в явное знание и развития инновационных тенденций в науке и технике [15-16].

## Библиографический список:

1. **Бреховских, С.М.** Системная концепция в материаловедении / С.М. Бреховских // Неорганические материалы. – 1979. – Т. 15. – № 6. – С. 1092-1096.

2. **Кидяров, Б.И.** Механизм, кинетика образования и выращивание нелинейных кристаллов для оптоэлектроники / Б.И. Кидяров // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. – Вып. 3. – С. 57-86.

3. **Кидяров, Б.И.** Эффект памяти, и размерный фактор в кинетике нуклеации солей из водных растворов / Б.И. Кидяров // Сибирский химический журнал. – 1993. – № 2. – С. 5-14.
4. **Kidyarov, B.I.** Nucleation kinetics from the aqueous solutions of the rubidium salts / B.I. Kidyarov // Single Crystal Growth and Heat & Mass Transfer, 5th International Conference: proceedings; ed. by V.P. Ginkin, Obninsk, Russian Federation, 22-26 September. – 2003. –V. 1. – P. 209 – 214.
5. **Сдобняков, Н.Ю.** Размерная зависимость поверхностного натяжения наночастиц и проблема их термодинамической устойчивости: дис. … канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 16.10.03: утв. 16.01.04 / Сдобняков Николай Юрьевич. – Тверь: Тверской государственный университет, 2003. – 217 с.
6. **Кидяров, Б.И.** Априорный выбор метода выращивания кристаллов из водных растворов / Б.И. Кидяров // Физика кристаллизации: сборник научных трудов. – Тверь: Твер. гос. ун –т, 2002. – С. 65-84.
7. **Kidyarov, B.I**. Structural and physical regularity in the mechanism and kinetics of piezoelectric and ferroelectric crystal formation from liquid phase / B.I. Kidyarov // Physics of the Solid State. – 2009. – V. 51, – № 7. – P. 1435-1439.
8. **Тиман, Б.Л.** Влияние электростатического взаимодействия ионов в растворе на образование кристаллических зародышей / Б.Л Тиман, Ю.Б. Решетняк // Журнал физической химии. – 1986. – Т. 60. – № 1. – С. 201-202.
9. **Кумок, В.Н.** Произведения растворимости / В.Н. Кумок, О.М. Кулешова, Л.А. Карабин. – Новосибирск: Наука, 1983. – 267 с..
10. **Lee, J.-Y.** A semi-empirical equation for activity coefficient of ions with one parameters / J.-Y. Lee, I. Han // Bulletin of the Korean Chemical Society. – 2013. – V. 34. – № 12. – P. 3709-3714.
11. **Тихонов, Н.А.** Новый подход к расчету коэффициента активности в широком диапазоне концентраций / Н.А. Тихонов // Доклады РАН. – 2010. – Т. 434. – № 2. – С. 175-177.
12. **Кидяров, Б.И.** Концепция идеальных и неидеальных электролитов по электростатической теории растворов / Б.И. Кидяров // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2011. – Т. 8. – № 1. – С. 7-11.
13. **Кидяров, Б.И.** Сопоставление величины растворимости солей с границей метастабильности растворов / Б.И. Кидяров // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2011. – Т. 8. – № 2. – С. 11-15.
14. **Кидяров, Б.И.** Размерный фактор в растворимости, сверхрастворимости и росте кристаллов из водных растворов // IV Международная конференция «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение»: труды конференции; под ред. Е.В. Полянский, А.И. Медовой. Т. 1. – Александров: ВНИИСИМС, – 1999. – С. 3-15.
15. **Сигов, А.С.** Неявное знание: оппозиционный логический анализ и типологизация / А.С. Сигов, В.Я. Цветков // Вестник РАН. – 2015. – Т. 85. – № 9. – С. 800-804.
16. **Лебедев, С.А.** Основные модели развития научного знания / С.А. Лебедев // Вестник РАН. – 2014. – Т. 84. – № 6. – С. 506-516.