

С. З. РОГИНСКИЙ и О. М. ТОДЕС

ЗАВИСИМОСТЬ ЗАКОНОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ПО ДИСПЕРСНОСТИ ОТ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Исследованы законы первичного распределения частиц по радиусам, площадям и объемам во время свободного роста. При этом учтена возможность изменения линейной скорости роста с размерами кристаллов. Также разобраны законы первичного распределения по дисперсностям простейшего случая кристаллизации при падающей концентрации, влияющей как на зародышевание, так и на рост кристаллов. Получены кинетические уравнения для этого случая кристаллизации.

Первичное распределение по длинам, поверхности и объему всегда существенно отлично от гауссова и сближается с последним в результате вторичных процессов собирательной кристаллизации и слияния.

СТАТИСТИКА ДИСПЕРСНОСТИ ПРИ СВОБОДНОМ РОСТЕ

Непосредственно в момент образования, свойства новой фазы могут существенно отличаться от ее свойств в конечном термостатическом равновесии. Для газов и жидкостей время установления этого состояния невелико, в силу чего первичными отклонениями от него в большинстве случаев можно пренебречь.

Напротив, твердые тела приближаются к конечному устойчивому состоянию столь медленно, что изучение и учет свойств первичных структур делается существенным.

Первичное состояние твердой фазы определяется методом и условиями ее образования. Общеизвестно влияние этих факторов на чистоту и кристаллическую форму твердого тела. Они же способны существенно влиять на дисперсность твердого тела и совершенство решетки. Можно думать, что всякое реальное твердое тело в большей или меньшей мере сохраняет следы первичных структур. Это в особенности должно быть справедливым для так называемых активных препаратов, играющих столь существенную роль в качестве адсорбентов и катализаторов.

Из различных свойств твердого тела наиболее непосредственно связана с кинетикой образования дисперсность.

Общее число кристалликов и их распределение по размерам, в первую очередь, определяются соотношением между объемным и плоским зародышеванием как в случае простой кристаллизации из пара или жидкости (физическая кристаллизация), так и в случае химической реакции, сопровождаемой выделением новой твердой фазы (химическая кристаллизация).

Первичными параметрами, характеризующими кристаллизацию, являются: скорость зародышевания α и линейная скорость роста λ .

По определению $\alpha = \frac{dn_t}{dt}$, т. е. число объемных зародышей кристаллизации, образующихся в единицу времени в единице объема, $\lambda = \frac{dl_t}{dt}$, где n_t — общее число растущих кристаллов, а l_t — длина ребра, в направлении которого происходит рост в момент времени t .

Как α , так и λ в общем случае зависят не только от температуры, но и от концентрации и от чистоты.

Линейная скорость роста может еще зависеть от размеров кристалла:

$$\alpha = \alpha[T, x, \dots]; \quad \lambda = \lambda[T, x, l, \dots].$$

Температуру T и химический состав в пределах отдельного опыта обычно удастся поддерживать постоянными в границах, позволяющих не принимать во внимание влияние их колебаний на α и λ .

Напротив, концентрация x гомогенной фазы, из которой выделяются кристаллы, остается постоянной только в случае затвердевания сплава, при кристаллизации же из газа или раствора она, как правило, падает во время процесса столь сильно, что ее изменения желательно учесть.

Процесс роста кристаллов локализован вокруг независимых центров кристаллизации. При достаточно далеко зашедшем процессе, зоны кристаллизации начинают пересекаться, что вносит существенные осложнения в картину процесса.

Наконец, необходимо учитывать весьма обычную в кинетике кристаллизации роль теплоотвода и условий подвода строительного материала к растущему кристаллу.

В настоящем исследовании мы ограничимся случаем свободного роста кристаллов, при котором зоны кристаллизации, исходящие из отдельных центров, не пересекаются.

1. Кристаллизация при постоянной линейной скорости

Начнем рассмотрение вопроса с простейшего случая свободного роста кристаллов в условиях, когда суммарный объем растущих кристаллов мал по сравнению с объемом системы, пересечений зон роста нет и линейная скорость роста постоянна.

Для начала пренебрежем зависимостью скорости роста от концентрации, что уместно, например, в случае, когда общее количество выкристаллизовавшегося вещества мало по сравнению с его избытком против насыщения.

Введем обозначения:

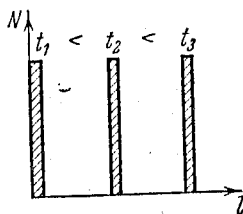
- V — полный объем, в котором идет кристаллизация;
- α — вероятность образования зародыша в единице объема за единицу времени;
- λ — линейная скорость роста;
- $N(t)$ — общее число кристаллов, имеющих в наличии в момент времени t ;
- $v(t)$ — полный объем всех кристаллов к моменту времени t ;
- l — радиус отдельного кристаллика, т. е. минимальное расстояние от центра до поверхности кристаллика, скорость линейного роста которого нас интересует;
- s — поверхность единичного кристалла;
- S — суммарная поверхность всех кристаллов;
- $\omega(t)$ — объем одного кристаллика к моменту времени t ;
- γ — геометрический фактор в уравнении $\omega = \gamma l^3$, а κ — аналогичный фактор в уравнении $\pi = \kappa l$, где π — полный периметр ребер одного кристаллика;
- $\Pi(t)$ — суммарный периметр всех кристалликов.

Начнем с простейшего случая.

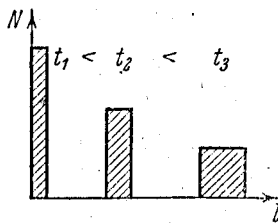
а. Рост заранее введенных в систему центров кристаллизации

В этом случае, типичном для малых пересыщений, $N(t) = \text{const} = N_0$ и $\alpha = 0$. При любом законе роста в первичном распределении дисперсность в каждый момент локализована в определенном интервале длин.

В случае $\lambda = \text{const}$ (фиг. 1) ширина и высота максимума распределения со временем не меняются и определяются степенью однородности свойств начальных зародышей и флуктуациями времени образования кристаллического зародыша вокруг центра кристаллизации. В случае, когда $\lambda = \lambda(l)$, форма максимума будет меняться со временем. В частности, для λ , расту-



Фиг. 1.



Фиг. 2.

щих с ростом l , ширина максимума будет увеличиваться и соответственно будет снижаться его высота, так как $N(t) = \text{const}$ (фиг. 2). К этому случаю мы вернемся позже, при рассмотрении вопроса о происхождении гауссова распределения.

6. Рост при постоянной скорости зародышевания

Пусть $\alpha = \text{const}$ и $\lambda = \text{const}$. Тогда за интервал времени dt' образуется $\alpha V dt'$ центров кристаллизации (конденсации), а их полное число будет равно:

$$N(t) = \int_0^t \alpha V dt' = \alpha V t. \quad (1)$$

Объем одного кристаллика, образовавшегося в момент времени t' , ко времени t будет равен

$$\omega(t-t') = \gamma [l_0 + \lambda(t-t')]^3 \simeq \gamma \lambda^3 (t-t')^3 \quad (2)$$

при пренебрежении l_0 — длиной ребра критического зародыша.

Аналогичным образом для поверхности:

$$s(t-t') = 3\gamma [l_0 + \lambda(t-t')]^2 \simeq 3\gamma \lambda^2 (t-t')^2. \quad (3)$$

Наконец, для общего периметра ребер кристалла:

$$\pi(t-t') = \kappa [l_0 + \lambda(t-t')] \simeq \kappa \lambda (t-t'). \quad (4)$$

Значения полного периметра, полной поверхности и полного объема всех кристаллов, имеющихся в наличии к моменту времени t , будут соответственно равны:

$$\Pi(t) \simeq \int_0^t \alpha V \kappa \lambda (t-t') dt' = \frac{1}{2} \alpha V \kappa \lambda t^2, \quad (5)$$

$$S(t) \simeq \int_0^t \alpha V 3\gamma \lambda^2 (t-t')^2 dt' = \alpha V \gamma \lambda^2 t^3, \quad (6)$$

$$v(t) \simeq \int_0^t \alpha V \gamma \lambda^3 (t-t')^3 dt' = \frac{1}{4} \alpha V \gamma \lambda^3 t^4. \quad (7)$$

Средние значения $\bar{l}$, $\bar{\pi}$, $\bar{s}$ и $\bar{\omega}$ для отдельного кристаллика к моменту времени t будут равны:

$$\bar{\pi}(t) = \frac{\Pi(t)}{N(t)} \simeq \frac{1}{2} \kappa \lambda t = \frac{1}{2} \pi_{\text{max}}(t). \quad (8)$$

Соответственно

$$\bar{l}(t) = \frac{1}{2} \lambda t = \frac{1}{2} l_{\max}(t). \quad (8')$$

Сходным образом

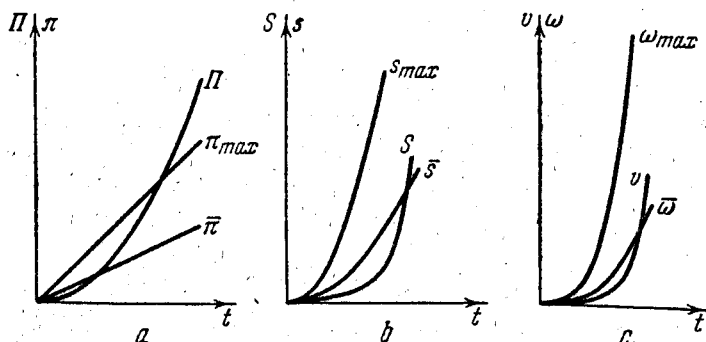
$$\bar{s}(t) = \frac{S(t)}{N(t)} \simeq \frac{1}{3} 3\gamma\lambda^2 t^2 = \frac{1}{3} s_{\max}(t) \quad (9)$$

и

$$\bar{\omega}(t) = \frac{v(t)}{N(t)} = \frac{1}{4} \gamma\lambda^3 t^3 = \frac{1}{4} \omega_{\max}(t) \quad (10)$$

(фиг. 3).

К моменту t данный радиус l будут иметь частицы, образовавшиеся в момент времени $t' = t - l/\lambda$.



Фиг. 3.

Число их будет равно:

$$\left. \begin{aligned} dn_l &= \alpha V |dt'| = \alpha V \left| \frac{dt'}{dl} \right| dl = \frac{\alpha V}{\lambda} dl, \\ &\text{при } 0 \leq l \leq l_{\max} = \lambda t, \\ dn_l &= 0, \\ &\text{при } l > l_{\max} = \lambda t. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Число частиц с данной поверхностью s вычисляется из уравнения:

$$\left. \begin{aligned} dn_s &= \frac{\alpha V}{\lambda} \frac{dl}{ds} ds = \frac{\alpha V}{\lambda} \frac{ds}{\sqrt{12\gamma} s^{1/2}}, \\ &\text{при } s \leq s_{\max} = 3\gamma\lambda^2 t^2, \\ dn_s &= 0, \\ &\text{при } s > s_{\max} = 3\gamma\lambda^2 t^2. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Для закона распределения по объему получим аналогичным путем:

$$\left. \begin{aligned} dn_\omega &= \frac{\alpha V}{\lambda} \frac{dl}{d\omega} d\omega = \frac{\alpha V}{3\lambda^3 \sqrt{\gamma}} \frac{d\omega}{\omega^{2/3}}, \\ &\text{при } \omega \leq \omega_{\max} = \gamma\lambda^3 t^3, \\ dn_\omega &= 0, \\ &\text{при } \omega > \omega_{\max} = \gamma\lambda^3 t^3 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

(фиг. 4).

Подсчитаем еще полную массу M всех частиц заданной длины ребра и заданного объема:

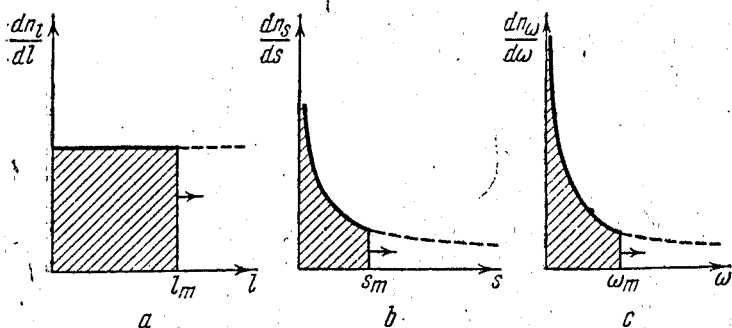
$$dM_l = m(l) dn_l = \gamma l^3 \rho \frac{\alpha V}{\lambda} dl = \frac{\alpha V}{\lambda} \rho \gamma l^3 dl,$$



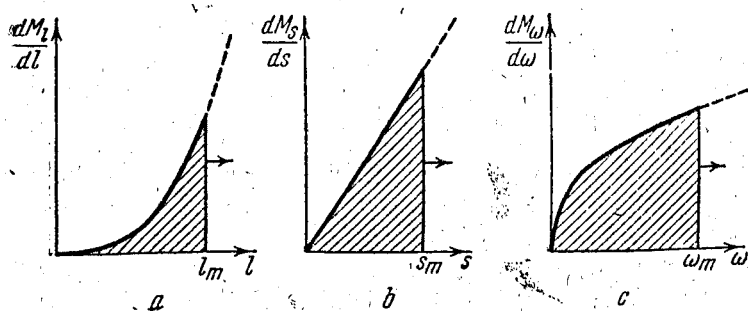
отсюда

$$\left. \begin{aligned} dM_l &= \frac{\alpha V}{\lambda} \gamma l^3 dl \\ &\text{при } l < l_{\max}, \\ dM_l &= 0, \\ &\text{при } l > l_{\max}. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

и



Фиг. 4.



Фиг. 5.

$$\left. \begin{aligned} dM_s &= \frac{\alpha V \rho}{\lambda \sqrt{12} \gamma} s^{1/2} ds, \\ &\text{при } s < s_{\max} = 3\gamma l_{\max}^2, \\ dM_s &= 0, \\ &\text{при } s > s_{\max}, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

и

$$\left. \begin{aligned} dM_\omega &= \frac{1}{3} \frac{\alpha V \rho}{\lambda^3 \sqrt{\gamma}} \omega^{1/3} d\omega, \\ &\text{при } \omega < \omega_{\max} = \gamma l_{\max}^3, \\ dM_\omega &= 0, \\ &\text{при } \omega > \omega_{\max} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

и

(фиг. 5).

Распределение поверхности по размерам выражается формулами:

$$ds_l = s(l) dn_l = 3\gamma l^2 \frac{\alpha V}{\lambda} dl,$$

отсюда

$$\left. \begin{aligned} ds_l &= \frac{3\gamma \alpha V}{\lambda} l^2 dl, \\ &\text{при } l < l_{\max}, \\ ds_l &= 0, \\ &\text{при } l > l_{\max}, \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

и

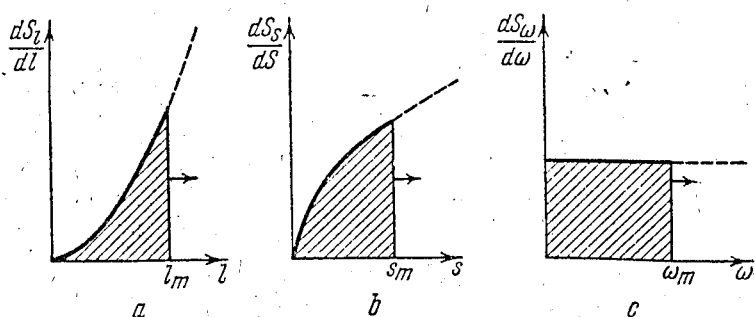
$$\left. \begin{aligned} & ds_s = \frac{\alpha V}{\lambda \sqrt{12\gamma}} s^{1/2} ds, \\ & ds_s = 0, \end{aligned} \right\} \begin{aligned} & \text{при } s < s_{\max}, \\ & \text{при } s > s_{\max}. \end{aligned} \quad (18)$$

и Поверхность, приходящаяся на кристаллики данного объема или данной массы, постоянна

$$\left. \begin{aligned} & ds_\omega = \frac{\alpha V}{\lambda} d\omega, \\ & ds_\omega = 0, \end{aligned} \right\} \begin{aligned} & \text{при } \omega < \omega_{\max}, \\ & \text{при } \omega > \omega_{\max}. \end{aligned} \quad (19)$$

(фиг. 6).

Полученные уравнения и кривые дают представление о законе распределения частиц по дисперсности, вытекающем из кинетики роста в простейшем случае, и о величинах, связанных с этим распределением.



Фиг. 6.

Получающиеся функции распределения не имеют ничего общего с гауссовскими. Длина ребра кристалла, поверхность единичного кристалла и объем обрываются круто на некотором максимальном значении.

Ни в одном случае для $\frac{dn_i}{dl}$ нет начального снижения кривой распределения. Все значения l от 0 до $l_{\max}$ в первичном распределении равновероятны: $\frac{dn_i}{dl} = \text{const}$. Для s и ω с увеличением соответствующих величин dn падает, что обусловлено квадратичным и соответственно кубическим законом роста s и ω для единичного кристалла, т. е. число частиц с данными s и ω падает. Напротив, масса и поверхность, приходящиеся на данные величины l , s , ω , растут с ростом последних, до некоторого значения. Таким образом, по числу частиц доминируют самые маленькие, а по доле общей массы, общей поверхности и общего периметра ребер — доминируют самые крупные частицы. Никаких пиков на максимумы на кривых распределения по всем этим параметрам нет.

Таковы основные особенности первичной статистики кристаллов, образовавшихся при $\alpha = \text{const}$ и $\lambda = \text{const}$.

Условия свободного роста редко осуществимы для кристаллизации чистых жидкостей.

В растворах и в газовой фазе, напротив, такой случай весьма распространен и типичен для обычных условий образования золь. При быстром образовании туманов и эмульсий в начальный момент можно ожидать той же картины.

Свободный рост типичен также для закристаллизовывания стекол. Реже осуществляются два других условия $\alpha = \text{const}$ и $\lambda = \text{const}$.

Они требуют:

1. Постоянства или малых изменений отношения x/x_0 во время кристаллизации, где x — концентрация в момент кристаллизации, x_0 — концентрация насыщения. Это осуществимо для ранних стадий кристаллизации, пока общая масса M выделившихся кристаллов значительно меньше избытка растворенного вещества или вещества, находящегося в газовой фазе над равновесным, или в условиях искусственного поддержания концентрации постоянной. Это обеспечивает $\alpha = \text{const}$ и постоянство λ в случае, если последняя величина не зависит от l .

2. Преобладания плоского зародышевания по вершинам над всеми иными типами плоского зародышевания в случае, когда наблюдаемая скорость определяется элементарным процессом роста. Пункт 2-й обеспечивает независимость λ от радиуса кристалла.

Для этого диффузия должна быть лимитирующей стадией.

При всех других вариантах плоского зародышевания $\alpha = \text{const}$ может также иметь место в случае возникновения центров кристаллизации (конденсации) за счет какого-нибудь независимого процесса, вероятность которого не зависит от концентрации.

2. Кристаллизация при свободном росте и линейной скорости, растущей с размерами кристалла

Для свободного роста единичных кристаллов, лимитируемого плоским зародышеванием по ребрам, линейная скорость, не осложненная вторичными факторами, должна линейно расти с длиной кристалла

$$\lambda = \lambda_0 [1 + k_0 l]. \quad (20)$$

Это даст экспоненциальный рост λ со временем:

$$\lambda = \lambda_0 e^{\lambda_0 k_0 t}. \quad (20a)$$

При зародышевании по граням $\lambda = \lambda_0 [1 + k_1 l^2]$, что дает круто возрастающие со временем дроби, которые приближенно могли быть также заменены экспонентом¹. Статистический анализ дисперсности и связанных с ней величин в этом случае труднее и приводит к менее наглядным результатам.

Ограничимся сперва случаем $\alpha = \text{const}$.

Поскольку $\lambda = \frac{dl}{dt}$, получаем:

$$l = \frac{1}{k_0} [e^{\lambda_0 k_0 t} - 1]; \quad s = \frac{3\gamma}{k_0^2} [e^{\lambda_0 k_0 t} - 1]^2; \quad \omega = \frac{\gamma}{k_0^3} [e^{\lambda_0 k_0 t} - 1]^3; \quad (21)$$

объем кристаллика, возникшего в момент времени t' , ко времени t будет:

$$\omega_{tt'} = \frac{\gamma}{k_0^3} [e^{\lambda_0 k_0 (t-t')} - 1]^3. \quad (22)$$

Полное число кристаллов к моменту времени t попрежнему равно:

$$N(t) = \int_0^t \alpha V dt' = \alpha V t. \quad (1)$$

¹ С. Рогинский, Acta physicochimica, 10, 825 (1939); Журнал физич. хим., в печати.

$v(t)$ — полный объем всех кристалликов равен:

$$v(t) = \int_0^t \frac{\gamma}{k_0^3} [e^{k_0 \lambda_0 (t-t')} - 1]^3 \alpha V dt' = \frac{\gamma \alpha V}{\lambda_0 k_0^4} \left\{ \frac{1}{3} [e^{3k_0 \lambda_0 t} - 1] - \frac{3}{2} [e^{2k_0 \lambda_0 t} - 1] + \right. \\ \left. + 3 [e^{k_0 \lambda_0 t} - 1] - k_0 \lambda_0 t \right\}. \quad (23)$$

При $k_0 \lambda_0 t \ll 1$, т. е. при $k_0 l \ll 1$

$$v(t) \simeq \frac{1}{4} \alpha V \gamma \lambda_0^3 t^4 \left\{ 1 + \frac{22}{5} k_0 \lambda_0 t \right\}, \quad (23a)$$

т. е. совпадает приближенно с формулой (7) для $v(t)$, что вполне естественно.

Зададим еще $v(t)$, как явную функцию $l_{\max}$. Для этого заметим, что

$$l_{\max} = \frac{1}{k_0} [e^{k_0 \lambda_0 t} - 1] \text{ и, следовательно, } e^{k_0 \lambda_0 t} = 1 + k_0 l_{\max}.$$

Тогда

$$v(l_{\max}) = \frac{\alpha V \gamma}{\lambda_0 k_0^4} \left\{ k_0 l_{\max} \left[1 - \frac{1}{2} k_0 l_{\max} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{3} (k_0 l_{\max})^2 \right] - \lg(1 + k_0 l_{\max}) \right\}. \quad (24)$$

Выведем зависимость dn_l от l для случая линейного роста λ с размерами.

Попрежнему будем обозначать момент образования кристаллика t' . За время от t' до $t' + dt'$ будут образовываться кристаллы, которые в момент времени t имеют радиус, лежащий между l и $l + dl$.

Частицы, имеющие в момент времени t заданный радиус l , образовались в момент t' , определяющийся из условия:

$$\left. \begin{aligned} l &= \frac{1}{k_0} [e^{k_0 \lambda_0 (t-t')} - 1] \\ t' &= t - \frac{1}{k_0 \lambda_0} \lg(1 + k_0 l). \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

При $t = \text{const}$ из (25) получаем для dt' следующее выражение:

$$dt' = - \frac{dl}{\lambda_0 (1 + k_0 l)} = - \frac{dl}{\lambda(l)}.$$

Отсюда можно подсчитать число частиц, имеющих к моменту t радиусы, лежащие между l и $l + dl$ (т. е. образовавшиеся за время $-dt'$):

$$\left. \begin{aligned} dn_l &= \alpha V |dt'| = \frac{\alpha V}{\lambda(l)} dl = \frac{\alpha V}{\lambda_0} \frac{dl}{1 + k_0 l}, \\ &\quad \text{при } l < l_{\max} = \frac{e^{k_0 \lambda_0 t} - 1}{k_0}, \\ \text{и} \quad dn_l &= 0, \\ &\quad \text{при } l > l_{\max}. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Из (26) легко вычисляется и средний размер одного кристалла:

$$\bar{l} = \frac{\int_0^{l_{\max}} l dn_l}{\int_0^{l_{\max}} dn_l} = \frac{l_{\max}}{\lg(1 + k_0 l_{\max})} - \frac{1}{k_0}. \quad (27)$$

В начальные моменты времени, когда $k_0 l \ll 1$, т. е. $k_0 \lambda_0 t \ll 1$,

$$\bar{l} \simeq \frac{1}{2} l_{\max} \simeq \frac{1}{2} \lambda_0 t \quad (27a)$$

(фиг. 7).

Аналогичным образом можно получить выражения для dn_s и dn_ω :

$$\left. \begin{aligned} dn_s &= \frac{\alpha V}{\lambda_0 (1 + k_0 l)} \frac{dl}{ds} ds = \frac{\alpha V}{\lambda_0 \sqrt{12\gamma}} \frac{ds}{s^{1/2} + \frac{k_0}{\sqrt{3\gamma}} s}, & \text{при } s < s_{\max}, \\ dn_\omega &= \frac{\alpha V}{\lambda_0 (1 + k_0 l)} \frac{dl}{d\omega} d\omega = \frac{\alpha V}{\lambda_0 3\gamma^{1/3}} \frac{d\omega}{\omega^{2/3} + k_0 \gamma^{-1/3} \omega}, & \text{при } \omega < \omega_{\max}, \\ \text{и} \\ dn_s &= 0 \text{ и } dn_\omega = 0, & \text{при } s > s_{\max} \text{ и } \omega > \omega_{\max}, \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

где

$$s_{\max} = \frac{3\gamma}{k_0^2} [e^{k_0 \lambda_0 t} - 1]^2.$$

и

$$\omega_{\max} = \frac{\gamma}{k_0^3} [e^{k_0 \lambda_0 t} - 1]^3$$

(фиг. 8).

Мы видим, что функция распределения числа частиц по их поверхностям и объему, имея менее наглядный вид, по характеру мало отличается от аналогичных функций при $\lambda = \text{const}$. Попреежнему dn непрерывно падает с ростом s и ω до некоторого конечного значения при s и ω максимальных; попреежнему на кривых нет никаких намеков на максимум, и сохраняется резкий обрыв на некоторых максимальных значениях s и ω .

Распределение по l в случае $\lambda = \lambda_0 (1 + k_0 l)$ существенно меняется, вместо $\frac{dn_l}{dl} = \text{const}$, мы имеем падающие значения этой дроби, т. е. распределение по l сближается с распределениями и по s , и ω .

Переходим к распределению полных периметра, поверхности, объема и массы между частицами разных размеров.

Полный периметр частиц данного размера равен:

$$d\Pi_l = \pi(l) dn_l = \frac{\pi \lambda_0 V}{\lambda_0} \frac{l dl}{1 + k_0 l}, \quad \text{при } l < l_{\max}. \quad (29)$$

Для полной площади по длине:

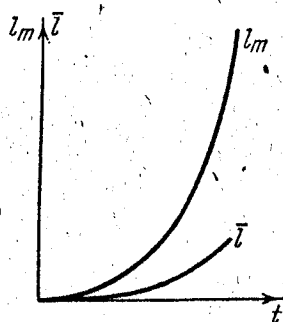
$$dS_l = s(l) dn_l = \frac{3\gamma \alpha V}{\lambda_0} \frac{l^2 dl}{1 + k_0 l}, \quad \text{при } l < l_{\max}; \quad (30)$$

для полной площади по площади же:

$$dS_s = s dn_s = \frac{\alpha V}{2\lambda_0 k_0} \frac{ds}{1 + \frac{\sqrt{3\gamma}}{k_0} s^{-1/2}}, \quad \text{при } s < s_{\max}. \quad (31)$$

Полная масса частиц данного радиуса равна:

$$dM_l = m(l) dn_l = \frac{\gamma \alpha V \rho}{\lambda_0} \frac{l^3 dl}{1 + k_0 l}, \quad \text{при } l < l_{\max}. \quad (32)$$

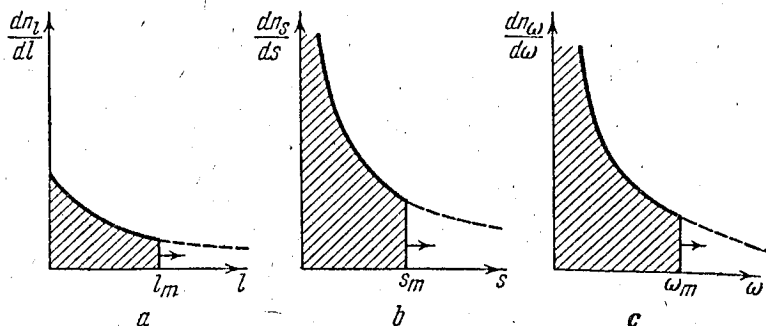


Фиг. 7.

Приведем еще уравнение для полной массы частиц данного объема:

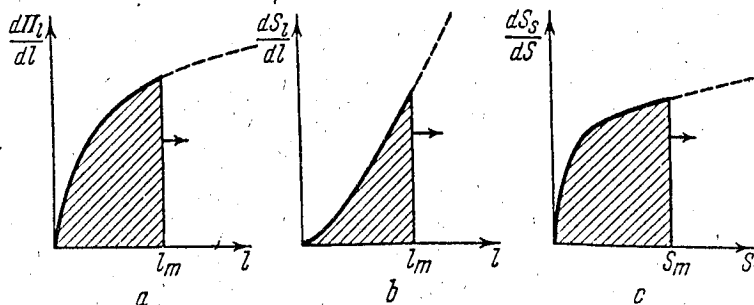
$$dM_{\omega} = m(\omega) dn_{\omega} = \frac{\alpha V \rho}{3\lambda_0 k_0} \frac{d\omega}{1 + \frac{\sqrt[3]{\gamma}}{k_0} \omega^{-1/3}}, \text{ при } \omega < \omega_{\max} \quad (33)$$

(Фиг. 9).



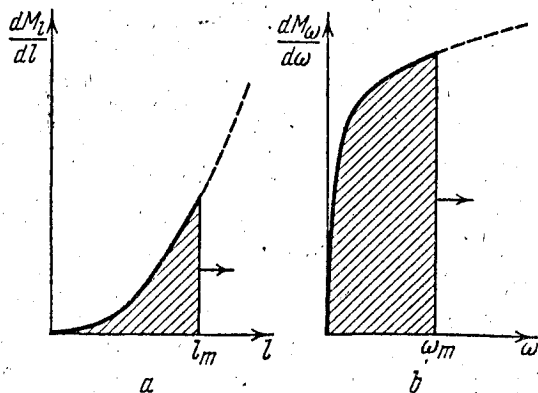
Фиг. 8.

Уравнения и графики показывают, что общий характер кривых распределения не изменился существенным образом при учете возрастания



Фиг. 9.

линейной скорости с ростом размеров кристалла. Таким образом, при постоянном α как $\lambda = \text{const}$, так и $\lambda = \lambda_0 (1 + k_0 l)$ приводят к характерным «кинетическим» кривым распределения, существенно отличным от обычных статистических кривых гауссовского типа.



Фиг. 10.

и мы ограничимся поэтому частным примером, показывающим, в каком направлении функция распределения меняется под влиянием падения концентрации.

Учет диффузии и коагуляции не дает ничего принципиально нового. Единственным существенным фактором, не учтенным выше, является возможное изменение концентрации с ходом кристаллизации, обуславливающее изменение α и λ . Рассмотрение этого вопроса в общем виде выходит за рамки настоящей первой части нашей работы,

3. Простейший случай влияния падающей концентрации на кристаллизацию

Пусть концентрация выделяющейся фазы непрерывно падает по мере ее выделения. Известны два вида центров фазообразования:

1. Центры, возникающие в результате спонтанных флуктуаций с работой объемного зародышевания:

$$\Delta F = \frac{1}{3} \sum \sigma_i s_i,$$

где σ — поверхностное натяжение i -ой грани, а s_i — поверхность последней (для изотропного зародыша $\Delta F = \frac{1}{3} \sigma s$).

2. Инородные центры кристаллизации — пылинки, ионы и т. д., число и кинетика возникновения которых непосредственно не связаны с концентрацией образующейся конденсированной фазы.

Для работы спонтанного образования зародышей первого типа имеем уравнение:

$$\Delta F_w = \frac{4\gamma\sigma^3 v_1^2}{(\mu_1 - \mu_2)^2}, \quad (34)$$

где μ_1 и μ_2 — химические потенциалы исходной и выделяющейся фазы, v_1 — объем г-моля.

Аналогичным образом для плоского зародышевания:

$$\Delta F_s = \frac{\pi\rho^2 w}{\mu_1 - \mu_2}, \quad (35)$$

где w — площадь, занимаемая г-молем в виде плоского зародыша. Соответствующим образом вероятность возникновения объемного и плоского зародыша выразится как

$$\left. \begin{aligned} A_w e^{-\frac{\Delta F_w}{RT}} &= A_w e^{-\frac{4\gamma v_1^2 \sigma^3}{RT(\mu_1 - \mu_2)^2}} = A_w e^{-\varphi} \\ A_s e^{-\frac{\Delta F_s}{RT}} &= A_s e^{-\frac{\pi v_1 \rho^2}{RT(\mu_1 - \mu_2)}} = A_s e^{-\psi} \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

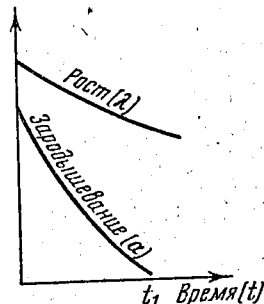
Для фаз, подчиняющихся законам идеальных газов,

$$\mu_1 - \mu_2 = RT \lg \frac{x}{x_0},$$

где x — концентрация вещества в пересыщенной системе и x_0 — концентрация насыщения.

Допустим, что в начальный момент мы имеем некоторые начальные значения α_0 и λ_0 , причем обе эти величины включают вероятности зародышевания в качестве сомножителей. Пусть далее за время t разность $\mu_1 - \mu_2$ упала вдвое, тогда выражение для α уменьшится в $e^{3/4\varphi}$ раз, а выражение для λ в $e^{1/4\psi}$ раз.

Как правило, $\varphi \gg \psi$, следовательно, α будет падать много быстрее, чем λ . В качестве первого приближения можно допустить, что первоначально в системе идет спонтанное зародышевание, скорость которого падает с ходом процесса настолько быстро, что по прошествии некоторого интервала времени объемное зародышевание прекращается и остается только рост кристаллов (фиг. 11). В этом случае при достаточной медленности роста вполне удовлетворительные результаты для $t \gg t_0$ должна дать схема роста задан-



Фиг. 11.

ного начального числа зародышей с t_0 и x_n , сдвинутыми к началу координат. Иными словами, объемное зародышевание перестанет играть роль очень рано и в основной части опыта будет преобладать простой рост. Это будет типичным для больших пересыщений. При малых пересыщениях спонтанным зародышеванием можно пренебречь на всем протяжении опыта. Когда это допустимо, основную роль приобретают центры кристаллизации второго типа: это либо гетерогенные примеси, заранее присутствующие в определенном числе, т. е. имеется некоторое начальное число центров n_0 и $\alpha(t) = 0$, либо зародыши непрерывно образуются под действием факторов, не зависящих от концентрации кристаллизующегося вещества (отрыв пыли от стенок, ионизация светом и т. п.). В этом случае $n_0 = 0$ и $\alpha(t) = \text{const}$. Эти два предельных случая охватывают значительную часть области.

В настоящей работе мы рассмотрим лишь первый из этих случаев. Второй и другие более общие случаи переменного α будут рассмотрены в нашей следующей работе.

а. Рост заданного числа центров при падающей концентрации

Рассмотрим случай, когда центры кристаллизации приносятся извне и в начальный момент времени $t=0$ нам задано их число в единице объема n_0 . Каждый кристаллик растет сам по себе, но скорость их линейного роста λ определяется мгновенным значением концентрации осаждающегося вещества или точнее избытком x этой концентрации над равновесной (x_0) $\lambda = \lambda(x)$, причем, конечно,

$$\lambda(0) = 0. \quad (37)$$

Если через x_n мы обозначим начальную концентрацию кристаллизующегося вещества, то убыль этой концентрации $x_n - x$ к моменту t должна равняться массе образовавшихся в единице объема кристалликов. Обозначая через ρ плотность кристалла и через l его радиус в момент t и пренебрегая начальными размерами центра кристаллизации, мы получаем, что

$$x_n - x = n_0 \rho \gamma l^3. \quad (38)$$

Это уравнение совместно с условием

$$\frac{dl}{dt} = \lambda(x) \quad (39)$$

и определяет полностью кинетику всего процесса.

Из уравнения (38) мы можем непосредственно определить максимальный размер одного кристалла L к моменту израсходования всего могущего закристаллизоваться вещества, т. е. при $x = 0$

$$L = \sqrt[3]{\frac{x_n}{n_0 \rho \gamma}}. \quad (40)$$

Из уравнений (38) и (39) мы можем исключить l или x . Тогда мы получим:

$$w = -\frac{dx}{dt} = n_0 \rho^3 \gamma l^2 \lambda(x) = 3 \sqrt[3]{\gamma \rho n_0 (x_n - x)^2} \lambda(x) \quad (41)$$

и

$$\frac{dl}{dt} = \lambda(x_n - n_0 \rho \gamma l^3). \quad (42)$$

Уравнение (41) определяет изменение концентрации x со временем. Оно допускает весьма наглядную интерпретацию, так как $n_0 3 \gamma l^2 = n_0 s(l) = S(t)$ соответствует полной поверхности всех кристаллов в момент времени t , на которую происходит осаждение вещества из раствора. Интегрируя это уравнение, мы получим зависимость $x(t)$ — концентрации в растворе от времени. Чтобы избавиться в процессе вычисления от корней, иногда практически удобнее интегрировать уравнение (42) и найти тем самым зави-

симость $l(t)$ радиуса каждого кристаллика от времени. Дело в конечном итоге сведется к вычислению интеграла

$$t = \int_0^l \frac{dl}{\lambda(x_n - \rho n_0 \gamma^{1/3})}. \quad (43)$$

Уравнения (38) и (43) дают нам параметрическую связь x с t , так как выражают их через один и тот же параметр l . В случае простой зависимости $\lambda(x)$ интеграл (41) может быть сведен к табличным и вычислен. В более сложных случаях интегрирование придется производить численно.

Некоторые характеристики кинетики процесса можно, однако, получить, и не интегрируя уравнений (41) или (43). Скорость линейного роста λ можно в некоторых случаях представить в виде:

$$\lambda(x) = k x_n^p f\left(\frac{x}{x_n}\right), \quad (44)$$

где k и p — константы, а $f\left(\frac{x}{x_n}\right)$ — некоторая функция от отношения пересыщения x к начальному x_n . Кроме концентрации, скорость линейного роста λ зависит также от температуры. От температуры зависит величина константы k , а также может зависеть и вид функции f . Вводя безразмерные переменные:

$$\xi = \frac{x}{x_n} \quad \text{и} \quad \tau = 3t \sqrt[3]{n_0 \rho \gamma} k x_n^{p-1/3}, \quad (45)$$

мы приведем уравнение (41) к виду:

$$w = -\frac{d\xi}{d\tau} = \sqrt[3]{(1-\xi)^2} f(\xi) \quad (46)$$

с начальным условием: при $\tau = 0$

$$\xi(0) = 1. \quad (46a)$$

При интегрировании мы получим, что

$$\tau = \int_{\xi}^1 \frac{d\xi}{\sqrt[3]{(1-\xi)^2} f(\xi)} = F(\xi), \quad (47)$$

т. е.

$$t = \frac{1}{3 \sqrt[3]{\gamma \rho n_0} k_0 x_n^{p-1/3}} F\left(\frac{x}{x_n}\right). \quad (47a)$$

Интеграл (47) не всегда может быть сведен к табличному и тем самым функция $F(\xi)$ не всегда может быть вычислена в конечном виде. Однако, даже не зная вида этой функции, мы из формулы можем найти зависимость времени t_β , в течение которого пересыщение x уменьшится до доли β своего начального значения x_n от параметров. Действительно,

$$t_\beta = \frac{F(\beta)}{3 \sqrt[3]{\gamma \rho n_0} k x_n^{p-1/3}}, \quad (48)$$

т. е. это время обратно пропорционально начальному числу центров n_0 в степени $1/3$, начальному пересыщению x_n в степени $p-1/3$ и константе k . В случае, когда $f(\xi)$ не зависит от температуры, из формулы (48) легко определяется качественная зависимость t_β от температуры через константу k , так как тогда нет необходимости вычислять функцию $F(\beta)$.

Из выражения (46) вытекает, что скорость падения концентрации $w = -\frac{d\xi}{d\tau}$ обращается в нуль в начале и в конце процесса, т. е. при $x = x_n$ и $x = 0$. Между этими крайними значениями скорость w имеет максимум при какой-то промежуточной концентрации $x_{\max} = \xi_{\max} x_n$. Величина этой концентрации $\xi_{\max}$ легко определяется из уравнения:

$$\left. \frac{dw}{d\xi} \right|_{\xi=\xi_{\max}} = (1 - \xi_{\max})^{2/3} f'(\xi_{\max}) - \frac{2}{3} (1 - \xi_{\max})^{-1/3} f(\xi_{\max}). \quad (49)$$

Распределения кристалликов по дисперсности в этом случае нет, так как все они имеют один и тот же размер, определяемый из уравнения (38). При этом, как уже указано выше, мы пренебрегаем размерами начальных центров кристаллизации, а следовательно, и различием в их размерах. Окончательный размер кристаллов, их полную поверхность, объем, периметр и массы мы легко вычисляем из формулы (40):

$$s_L = 3\gamma L^2; \quad \omega_L = \gamma L^3; \quad \pi = \pi L \quad \text{и} \quad M_L = \rho \gamma L^3. \quad (50)$$

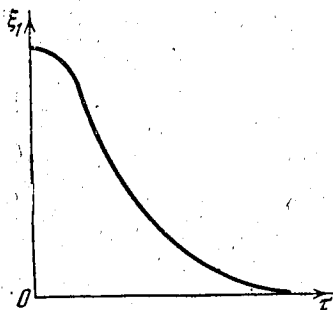
Для пояснения выведенных формул рассмотрим два примера.

Пример 1. При отсутствии перемешивания лимитирующим процессом может оказаться скорость диффузии кристаллизующегося вещества к поверхности кристалла. В этом случае скорость линейного роста будет прямо пропорциональна пересыщению x :

$$\lambda = kx_{\pi} \frac{x}{x_{\pi}}. \quad (51)$$

Тогда, согласно выведенным выше формулам,

$$t \sqrt[3]{\gamma \rho n_0} k x_{\pi}^{2/3} = \int_{x/x_{\pi}}^1 \frac{d\xi}{\sqrt[3]{(1-\xi)^2}} = F(\xi) = \lg \frac{\sqrt{1 + \sqrt[3]{1 - \frac{x}{x_{\pi}}}} + \left(\sqrt[3]{1 + \frac{x}{x_{\pi}}}\right)^2}{1 - \sqrt{1 - \frac{x}{x_{\pi}}}} + \\ + \sqrt[3]{3} \left\{ \operatorname{arctg} \frac{\sqrt[3]{1 - \frac{x}{x_{\pi}}} + 1/2}{\sqrt[3]{3/4}} - \frac{\pi}{6} \right\}. \quad (52)$$



Фиг. 12.

Кривая зависимости x от t имеет типичный S-образный вид (фиг. 12). Вначале, при малых $\tau \ll 1$

$$x = x_{\pi} (1 - \gamma \rho n_0 k^3 x_{\pi}^2 t^3), \quad (53)$$

при

$$x_{\max} = 0,6 x_{\pi}. \quad (54)$$

Скорость падения концентрации достигает максимума. Время достижения этого максимума равно

$$t_{\max} = \frac{F(0,6)}{3 \sqrt[3]{\gamma \rho n_0} k x_{\pi}^{2/3}} = \frac{2,5}{3 \sqrt[3]{\gamma \rho n_0} k x_{\pi}^{2/3}}. \quad (55)$$

Наконец, при больших временах пересыщения x стремится к нулю экспоненциально

$$x \approx 3x_{\pi} e^{-3 \sqrt[3]{\gamma \rho n_0} k x_{\pi}^{2/3} t}. \quad (56)$$

Пример 2. По формуле Фольмера скорость линейного роста зависит от пересыщения экспоненциально

$$\lambda = K e^{-A/\lg \frac{x+x_0}{x_0}}, \quad (57)$$

где x_0 есть равновесная концентрация кристаллизующегося вещества в растворе. Полная концентрация в растворе равна сумме $x_0 + x$ этой равновесной концентрации и пересыщения. Ход процесса зависит в этом случае еще от одного параметра

$$\eta = \frac{x_{\pi}}{x_0}, \quad (58)$$

характеризующего начальное относительное пересыщение. Интеграл (47) в этом случае в конечном виде не берется. Также в этом случае нельзя точно установить зависимость $t_{\frac{1}{2}}$ от x_{π} .

При наших обозначениях уравнение (46) примет вид:

$$W = \frac{d\xi}{d(3\sqrt[3]{\gamma\rho n_0}kt)} = (1 - \xi)^{2/3} e^{\frac{\lambda}{\lg(1+\eta\xi)}}. \quad (59)$$

Отыщем отсюда концентрацию $\xi_{\max}$, при которой скорость W максимальна,

$$\left. \frac{dW}{d\xi} \right|_{\xi=\xi_{\max}} = e^{-\lambda/\lg(1+\eta\xi_{\max})} (1 - \xi_{\max})^{-1/3} \left[(1 - \xi_{\max}) \frac{A\eta}{(1 + \eta\xi_{\max}) \lg^2(1 + \eta\xi_{\max})} - \frac{2}{3} \right] = 0. \quad (60)$$

В общем случае и это последнее уравнение не решается относительно $\xi_{\max}$. Его можно решить лишь приближенно при очень малых или при очень больших значениях параметра η :

$$\left. \begin{aligned} \text{а) при } \eta \ll 1, \quad \xi_{\max} &\simeq 1 - \frac{2}{3} \eta_A, \\ \text{б) при } \eta \gg 1, \quad \xi_{\max} &\simeq \frac{2}{3} - \frac{A}{\lg^2 \eta}. \end{aligned} \right\} \quad (61)$$

6. Учет зависимости λ от размеров

Случай, когда скорость линейного роста λ зависит и от концентрации раствора x и от размеров кристалла l , также не представляет никаких принципиальных затруднений. Положим:

$$\lambda(x, l) = \lambda_0(x) (1 + k_0 l). \quad (62)$$

Соотношение (38) между x и l , выведенное нами выше из подсчета баланса материи, остается в силе. Остаются также в силе и все соотношения (50), характеризующие размеры, объем, поверхность и периметр окончательных кристалликов. Изменится лишь характер кривых кинетики и основное уравнение:

$$\begin{aligned} W &= - \frac{dx}{dt} = 3\gamma\rho n_0 l^2 \lambda_0(x) (1 + k_0 l) = \\ &= 3 \sqrt[3]{\gamma\rho n_0} (x_n - x)^2 \lambda_0(x) \left[1 + k_0 \sqrt[3]{\frac{x_n - x}{\gamma\rho n_0}} \right]. \end{aligned} \quad (63)$$

Дальнейшее вычисление происходит так же, как и в предыдущем случае, когда «параметр автокаталитичности» роста кристаллов k_0 равнялся нулю.

Рассмотрим для примера случай, когда

$$\lambda(x, l) = \lambda_0(x) (1 + k_0 l) = kx (1 + k_0 l). \quad (64)$$

Тогда

$$t3 \sqrt[3]{\gamma\rho n_0} kx_n^{2/3} = \int_{x/x_n}^1 \frac{d\xi}{(1 - \xi)^{1/3} \xi (1 + k_0 L [1 - \xi]^{1/3})}. \quad (65)$$

Интегрируя (65), получаем:

$$\begin{aligned} t3 \sqrt[3]{\gamma\rho n_0} kx_n^{2/3} &= \frac{1}{1 + \frac{k_0 L}{3} - \frac{(k_0 L)^2}{3}} \left\{ -[1 - 3k_0 L + \right. \\ &+ (k_0 L)^2] \lg \left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{x}{x_n}} \right) + \frac{1}{2} \lg \left[1 + \sqrt[3]{1 - \frac{x}{x_n}} + \right. \\ &+ \left. \left(\sqrt[3]{1 - \frac{x}{x_n}} \right)^2 \right] - k_0 L (3 - k_0 L) \lg \left(1 + k_0 L \sqrt[3]{1 - \frac{x}{x_n}} \right) + \\ &+ \left. \left(\sqrt{3} - \frac{2k_0 L}{\sqrt{3}} \right) \left[\operatorname{arctg} \frac{\sqrt[3]{1 - \frac{x}{x_n}} + \frac{1}{2}}{\sqrt{3/4}} - \frac{\pi}{6} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (66)$$

Положение максимума скорости определяется из условий:

$$\left. \frac{dw}{d\xi} \right|_{\xi=\xi_{\max}} = \frac{1 - \frac{5}{3} \xi_{\max}}{\sqrt[3]{1 - \xi_{\max}}} + k_0 L (1 - 2\xi_{\max}) = 0. \quad (67a)$$

Отсюда

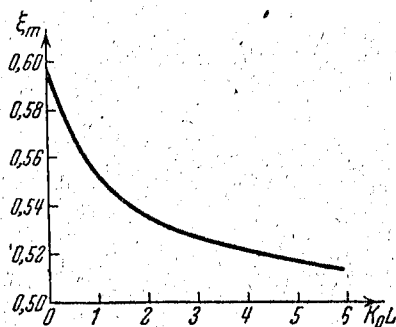
$$\begin{aligned} \text{а) при } k_0 L \ll 1, \\ \xi_{\max} = 0,6 - 8,36 \cdot 10^{-2} k_0 L \end{aligned} \quad (68a)$$

и

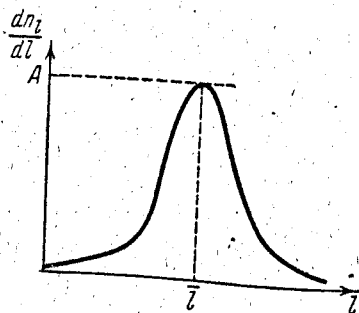
$$\begin{aligned} \text{б) при } k_0 L \gg 1, \\ \xi_{\max} = 0,5 + \frac{6,63 \cdot 10^{-2}}{k_0 L}. \end{aligned} \quad (68б)$$

При промежуточных значениях $k_0 L$ величина $\xi_{\max}$ лежит между 0,5 и 0,6. На фиг. 13 изображена кривая

$$k_0 L = \frac{5}{3} \frac{(\xi_{\max} - 0,6)}{\sqrt[3]{1 - \xi_{\max}} (1 - 2\xi_{\max})}. \quad (67б)$$



Фиг. 13.



Фиг. 14.

4. Гауссово распределение и его происхождения

При решении разнообразных задач, связанных с законом распределения по дисперсности, обычно пользуются гауссовым распределением (фиг. 14). Так, в работах по теории фотографического процесса такое распределение приписывается кристаллам бромистого серебра, причем этот закон как будто бы неплохо подтверждается на опыте; сходные предположения делались относительно линейных размеров кристаллов в коллоидной химии водных и воздушных зольей. В этом вопросе имеется некоторая неточность в выборе величин, подчиняющихся гауссову распределению. Действительно, допустим, что по этому закону следует dn_l , тогда

$$\frac{dn}{dl} = A \exp \left[-\frac{(l - \bar{l})^2}{2(\Delta l)^2} \right], \quad (69)$$

где $\bar{l}$ — наиболее вероятное значение l .

Следовательно, для распределения по площадям граней s и объемам ω должно наблюдаться несколько иное распределение. Пусть

$$\bar{\omega} = \bar{\gamma}^3 \text{ и } \bar{s} = 3\bar{\gamma}^2,$$

тогда при гауссовом распределении по длинам:

$$dn_s = \frac{A}{\sqrt{12}\gamma} e^{-\frac{(s^{1/2} - \bar{s}^{1/2})^2}{6\gamma(\Delta l)^2}} \frac{ds}{s^{1/2}} = \frac{A}{\sqrt{12}\gamma} e^{-\frac{s - 2\sqrt{\bar{s}}\sqrt{s} + \bar{s}}{6\gamma(\Delta l)^2}} \frac{ds}{\sqrt{s}}. \quad (70)$$

и

$$dn_\omega = \frac{A}{3\sqrt{\gamma}} e^{-\frac{(\omega^{1/3} - \bar{\omega}^{1/3})^2}{2(\Delta l)^2\gamma^{2/3}}} \frac{d\omega}{\omega^{2/3}} = \frac{A}{3\sqrt{\gamma}} e^{-\frac{\omega^{2/3} - 2\bar{\omega}^{1/3}\omega^{1/3} + \bar{\omega}^{2/3}}{2(\Delta l)^2\gamma^{2/3}}} \frac{d\omega}{\omega^{2/3}}. \quad (71)$$

Сопоставление с

$$\left. \begin{aligned} n & \quad \left. \begin{aligned} dn_{\text{гаус}} &= A_1 e^{-\frac{s^2 - 2ss + \bar{s}^2}{2(\Delta s)^2}} ds \\ dn_{\omega \text{гаус}} &= A_2 e^{-\frac{\omega^2 - 2\omega\bar{\omega} + \bar{\omega}^2}{2(\Delta \omega)^2}} d\omega \end{aligned} \right\} \quad (72) \end{aligned} \right\}$$

показывает невозможность одновременного точного соблюдения гауссова распределения по l , s и ω . Однако тип распределения не слишком различен, и для опытной проверки требуются весьма точные данные.

Выше было показано, что ни один из вариантов кинетики фазообразования не даст ничего похожего на гауссово распределение. Между тем, распределение этого типа наблюдалось на опыте не только для порошков, полученных механическим дроблением, но и для кристаллов, выросших в условиях, близких к условиям свободного роста. Этому могут быть две причины:

1) первичное распределение может заменяться гауссовым в результате вторичных процессов;

2) общепринятые схемы кристаллизации могут не учитывать роли каких-нибудь существенных факторов. Вторичные процессы могут иметь двойной характер: а) укрупнение путем вторичного роста, собирательная кристаллизация — рост больших капель за счет малых; б) сливание мелких единиц в более крупные.

Мы видели, что характер первичного распределения сильно зависит от значения α . При $\alpha = \text{const}$ или мало меняющемся с ходом кристаллизации, распределение по длинам коренным образом отличается от гауссовского. Во всем интервале от $l = l_0$ до $l = l_{\text{max}}$ $\frac{dn}{dl}$ постоянно или падает без каких-либо признаков максимума.

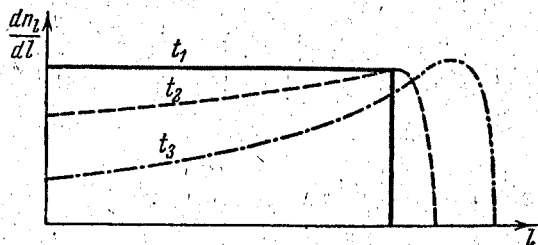
Напротив, при $\alpha = 0$ или в сводимом к этому случаю α , падающего с уменьшением концентрации значительно быстрее, чем λ , на кривой распределения имеется резкий максимум, перемещающийся и размывающийся со временем. Изучение первичного распределения по дисперсности может, благодаря этому, дать интересные указания на кинетику и условия протекания процесса фазообразования, в частности, выяснить роль и характер спонтанного зародышевания.

Интересно уточнить характер влияния вторичных процессов на закон распределения. Все вторичные процессы стремятся уменьшить удельную поверхностную энергию путем

уменьшения числа и увеличения размеров отдельных единиц. Эти процессы идут тем энергичнее, чем меньше соответствующие частицы.

Рассмотрим пример процесса фазообразования, приводящего к первичному распределению типа $\frac{dn}{dl} = \text{const}$ для $l < l_{\text{max}}$ и $\frac{dn}{dl} = 0$ для $l > l_{\text{max}}$.

Во время самого процесса роста и в особенности после его прекращения начинается процесс уменьшения N с одновременным изменением формы кривой распределения. Число частиц вблизи $l = l_{\text{max}}$ будет меняться относительно мало, l_{max} будет расти, а число частиц с $l \ll l_{\text{max}}$ будет быстро уменьшаться. Последний процесс должен доминировать. Это значит, что форма кривой вблизи максимума почти не будет меняться, если не считать дора-



Фиг. 15.

стация l до $l > l_{\max}$, а начальная часть кривой будет быстро снижаться (фиг. 15), т. е. кривая будет приобретать максимум и сближаться с гауссовой.

Для более строгого анализа надо задать закон зависимости скорости исчезновения частиц при рекристаллизации от l .

В том же направлении будет действовать укрупнение в результате слияния, которое может приводить к появлению как монокристалликов и капель больших размеров, так и к созданию поликристаллических зерен.

Таким образом, оба основные вторичные процессы будут изменять характер кривых распределения в сторону создания максимумов при определенных l , ω и s и усиления резкости перехода к последним со стороны малых значений аргумента. Таким путем будет осуществляться переход к гауссовому распределению, которое строго не должно никогда выполняться, поскольку термостатически наиболее устойчиво слияние всех капель в одну каплю и всех кристаллов в один кристалл.

Степень сближения с гауссовым распределением может дать представление о длительности и глубине вторичных процессов агрегации.

Таким образом, появление гауссова распределения по дисперсностям объяснимо в рамках общепринятых представлений о кристаллизации, и пока нет необходимости вводить в рассмотрение для объяснения этого распределения новые кинетические факторы.

Институт химической физики
Ленинград

Поступило
15.XII.1939

S. Z. ROGINSKY and O. M. TODES. THE DEPENDENCE OF THE LAWS OF THE DISTRIBUTION OF CRYSTALS ACCORDING TO DISPERSITY UPON THE KINETICS OF CRYSTALLIZATION

SUMMARY

In many cases it is essential to know the distribution function of the particles of a solid body according to their size at the moment of formation of the latter. This primary function of the distribution is directly connected with the crystallization kinetics, from which it may be derived. By employing the generally accepted conceptions on the formation of critical nuclei and their further of crystals, as the fundamental stages in the crystallization process, we may derive an equation for the distribution of crystals according to the length l , the area s , the volume w and the mass m . This problem was solved by the authors for the case of free growth which is particularly interesting for the colloid chemistry, at the same time may be considered as the starting point for all more complex cases. The possibility of the dependence of the linear rate of growth upon crystal size was taken into consideration while deriving our equation; only one private case of the influence of decreasing concentration upon the nucleation and growth was investigated. For this case a rate equation was derived which may be interesting for the kinetics of crystallization from solutions.

A sharp decline in large values, i. e. the existence of maximum lengths, areas and volumes, is characteristic for the primary distribution. As a rule, there are no maximums on the l , s , ω and M primary distribution curve. Maximums are obtained only in the absence of volume nucleation.

The distribution is not strictly Gaussian, however, even in this case. The system approaches a Gaussian distribution by way of secondary processes of the gathering recrystallization and sticking together of particles. Because of the close connection between the size distribution according to the crystallization kinetics, a study of the distribution may give us an idea of the conditions for the formation of sols. The derived equations are also applicable to the primary distribution during condensation.