

С. З. РОГИНСКИЙ, член-корреспондент Академии Наук СССР, и О. М. ТОДЕС

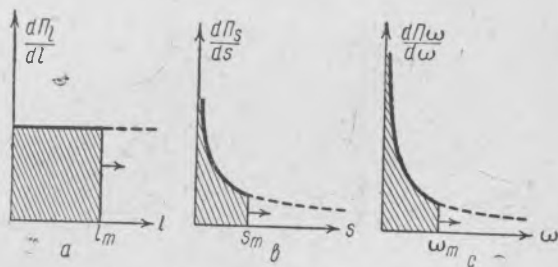
ЗАКОНЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ДИСПЕРСНОСТИ РАСТУЩИХ КРИСТАЛЛОВ

Непосредственно в момент образования, свойства новой фазы могут существенно отличаться от ее свойств в конечном термостатическом равновесии. В противоположность жидкостям и газам вновь образовавшиеся 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. Эти факторы существенным образом влияют на чистоту, дисперсность, совершенство решетки и другие ее свойства.

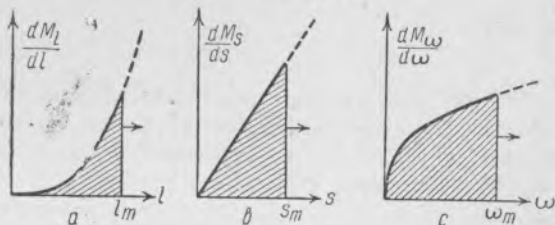
Из этих свойств твердого тела наиболее непосредственно связана с кинетикой образования дисперсность. Вновь образовавшееся твердое тело может быть как монодисперсным (состоящим из совершенно одинаковых частиц),

так и полидисперсным (состоящим из частиц различных размеров). При описании дисперсности тел часто (в теории фотопроцессов, в коллоидной химии) пользуются законом Гаусса, характерным для случайных явлений.

Против пользования формулой Гаусса возникают, однако, два возражения. Во-первых, для распределений, хоть немного отличных от монодисперсного, необходимо уточнить, о распределении по какому параметру идет речь. Очевидно, что если, например, по закону Гаусса распределены линейные размеры частиц, то распределение частиц по их объемам, массам, поверхностям будет существенно отличаться от гауссовского. Во-вторых, как мы уже указывали выше, характер дисперсности определяется кинетикой образования, а следовательно, законы дисперсности нельзя устанавливать ad hoc, а необходимо их в каждом частном случае выводить, исходя из анализа кинетики процесса.



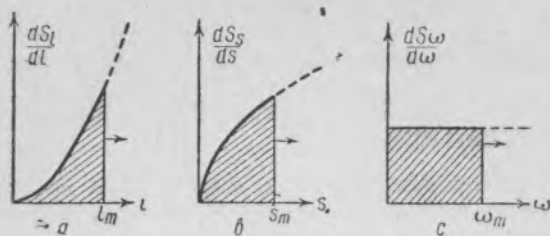
Фиг. 1



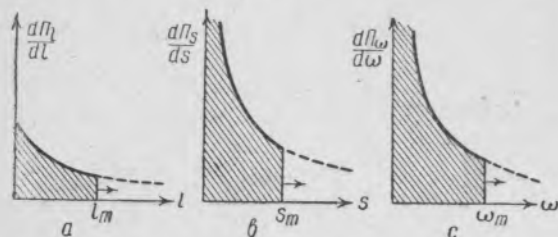
Фиг. 2

В настоящей работе проанализирована кинетика кристаллизации при свободном росте частиц и отсутствии других осложняющих факторов и выведены законы дисперсности в этом случае. Кристаллизация при падающей концентрации рассматривается в следующей статье.

§ 1. Свободный рост кристаллов при постоянстве линейной скорости роста. Процесс кристаллизации из раствора или газа, как это было сформулировано еще Тамманом, разделяется на два процесса: 1) образование макроскопических зародышей новой фазы и 2) рост последних. Мы будем обозначать через α вероятность образования одного зародыша в единице объема за единицу времени и через $\lambda = \frac{dl}{dt}$ — линейную скорость роста последнего



Фиг. 3



Фиг. 4

(l — размер кристалла, t — время). В рассматриваемых нами случаях суммарный объем всех кристалликов мал по сравнению с объемом первоначальной гомогенной фазы, и зоны кристаллизации, исходящие из отдельных центров, не пересекаются, т. е. мы имеем свободный рост отдельных кристалликов. Далее, мы будем считать процесс происходящим изотермически и ограничимся тем наиболее частым случаем, когда получающиеся частицы малы, и движением их под влиянием силы тяжести можно пренебречь.

Положим также, что в течение процесса

$$\alpha = \text{const} \quad \text{и} \quad \lambda = \text{const}. \quad (1)$$

Это, конечно, верно лишь в самом начале процесса, когда концентрация кристаллизующегося вещества в гомогенной фазе еще мало изменилась. Однако в качестве грубого приближения можно считать утверждение (1) верным практически до конца процесса, когда концентрация в гомогенной фазе достигнет своего равновесного значения, а с этого момента положить $\alpha = \lambda = 0$.

При всех указанных выше предположениях число частиц, размеры которых к моменту t лежат в интервале от l до $l + dl$, равно

$$\left. \begin{aligned} dn_l &= \alpha V |dt| = \alpha V \left| \frac{dt}{dl} \right| \cdot dl = \frac{\alpha V}{\lambda} dl & \text{при } l < l_{\max} = \lambda t \\ dn_e &= 0 & \text{при } l > l_{\max}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Соответствующие распределения частиц по их поверхностям и объемам имеют вид

$$dn_s = \frac{\alpha V}{\lambda} \cdot \frac{dl}{ds} ds = \frac{\alpha V}{\lambda \cdot \sqrt{12\gamma}} \cdot \frac{ds}{\sqrt{s}} \quad \text{при } s < s_{\max} \quad (3)$$

и

$$dn_{\omega} = \frac{\alpha V}{\lambda} \cdot \frac{dl}{d\omega} \cdot d\omega = \frac{\alpha V}{3\lambda\gamma^{\frac{1}{3}}} \cdot \frac{d\omega}{\omega^{\frac{2}{3}}} \quad \text{при } \omega < \omega_{\max}. \quad (4)$$

Здесь V —полный объем системы, l —радиус частицы, а γ —коэффициент формы в формулах

$$\omega = \gamma l^3 \quad \text{и} \quad s = 3\gamma l^2. \quad (5)$$

Распределения (2) — (4) изображены на фиг. 1а, б, с.

Подсчет полной массы всех частиц данного радиуса l с данной поверхностью s или с данным объемом ω дает нам (см. фиг. 2):

$$dM_l = m(l) \cdot dn_l = \frac{\alpha V \rho \gamma}{\lambda} \cdot l^3 dl \quad \text{при } l < l_{\max}, \quad (6)$$

$$dM_s = m(s) \cdot dn_s = \frac{\alpha V \rho}{\lambda \sqrt{12\gamma}} \cdot s ds \quad \text{при } s < s_{\max} \quad (7)$$

и

$$dM_{\omega} = m(\omega) dn_{\omega} = \frac{\alpha V \rho}{3\lambda\gamma^{\frac{1}{3}}} \omega^{\frac{1}{3}} d\omega \quad \text{при } \omega < \omega_{\max}. \quad (8)$$

Здесь m —масса одной частицы и ρ —ее плотность. На фиг. 3 изображены аналогичные кривые для распределения полной поверхности всех частиц данного размера:

$$dS_l = s(l) \cdot dn_l = \frac{3\gamma \alpha V}{\lambda} \cdot l^2 dl \quad \text{при } l < l_{\max}, \quad (9)$$

$$dS_s = s \cdot dn_s = \frac{\alpha V}{\lambda \sqrt{12\gamma}} \cdot s^{\frac{1}{2}} ds \quad \text{при } s < s_{\max} \quad (10)$$

и

$$dS_{\omega} = s(\omega) \cdot dn_{\omega} = \frac{\alpha V}{\lambda} \cdot d\omega \quad \text{при } \omega < \omega_{\max}. \quad (11)$$

Получающиеся функции распределения, как мы видим, ничего общего не имеют с гауссовской.

§ 2. Свободный рост кристаллов, когда λ растет с размерами кристалла. При росте единичного кристалла, лимитируемом плоским зародышеванием, линейная скорость роста λ должна линейно возрастать с длиной кристалла *:

$$\lambda = \lambda_0 \cdot \{1 + k_0 l\} = \lambda_0 \cdot e^{\lambda_0 k_0 t}. \quad (12)$$

В этом случае распределения частиц по размерам описываются формулами:

$$dn_l = \frac{\alpha V}{\lambda_0} \cdot \frac{dl}{1 + k_0 l} \quad \text{при } l < l_{\max}, \quad (13)$$

$$dn_s = \frac{\alpha V}{\lambda_0 \sqrt{12\gamma}} \cdot \frac{ds}{s^{\frac{1}{2}} + \frac{k_0}{\sqrt{3\gamma}} s} \quad \text{при } s < s_{\max}, \quad (14)$$

и

$$dn_{\omega} = \frac{\alpha V}{3\lambda_0 \gamma^{\frac{1}{3}}} \cdot \frac{d\omega}{\omega^{\frac{2}{3}} + \frac{k_0}{\gamma^{\frac{1}{3}}} \omega} \quad \text{при } \omega < \omega_{\max} \quad (15)$$

и изображены на фиг. 4а, б, с.

* С. З. Рогинский, Acta Physicochimica, 10, 825 (1939).

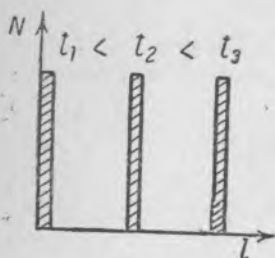
Здесь

$$l_{\max} = \frac{1}{k_0} \{e^{k_0 \lambda_0 t} - 1\} \quad \text{и} \quad s_{\max} = 3\gamma l_{\max}^2, \quad \text{а} \quad \omega_{\max} = \gamma l_{\max}^3. \quad (16)$$

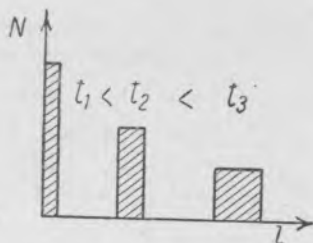
Получающиеся распределения частиц по их поверхностям и объемам (14) и (15), имея менее наглядный вид, по характеру мало отличаются от аналогичных функций (3) и (4) при $\lambda = \text{const}$. Распределение по l меняется существенно, но попрежнему на всех кривых (13) — (15) нет никаких намеков на максимум, а также сохраняется резкий обрыв на некоторых максимальных значениях l , s и ω .

Анализ кинетики кристаллизации, произведенный нами выше в приближении α и λ постоянным или зависящем от l , приводит нас к первичным распределениям частиц по размерам, не имеющим ничего общего с распределением Гаусса.

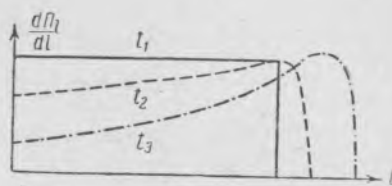
Распределение типа Гаусса может непосредственно получиться лишь в том случае, когда $\alpha = 0$, и кристаллизация идет на помещаемых извне



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

в систему начальных центров («затравка»). В этом случае число кристаллов будет постоянным, а размеры их будут расти одинаково со временем. Дисперсность при этом в каждый момент локализована в определенном интервале длин, определяемом степенью однородности размеров начальных центров и флуктуациями времени образования кристаллического зародыша вокруг центра кристаллизации (фиг. 5).

При λ , растущем с ростом l , ширина первоначального максимума будет увеличиваться из-за более быстрого роста больших кристаллов (фиг. 6).

При $\alpha \neq 0$ распределение Гаусса может получиться в результате вторичных процессов (слипания и т. п.). Действительно, все вторичные процессы стремятся уменьшить поверхностную энергию системы путем уменьшения числа и увеличения размеров отдельных частиц. Эти процессы идут тем энергичнее, чем меньше соответствующие частицы. На фиг. 7 изображена подобная деформация первоначального распределения (2) вследствие вторичных процессов. Результатом подобной деформации является приближение кривой распределения к гауссовой.

Таким образом в случае кристаллизации при $\alpha \neq 0$ степень сближения распределения по дисперсности с гауссовым распределением может давать нам представление о длительности и глубине происходящих вторичных процессов агрегации.

Лаборатория катализа
Института химической физики
Ленинград

Поступило
23 III 1940