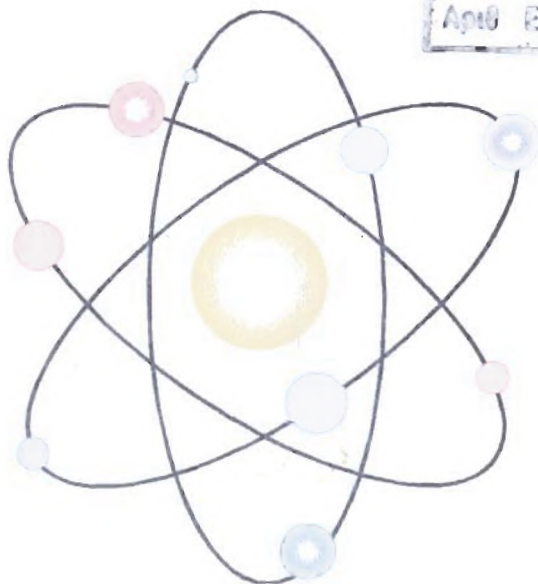
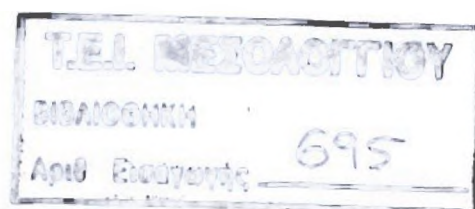


Τ.Ε.Ι ΜΕΣΟΛΟΓΓΙΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΙΧΘΥΟΚΟΜΙΑΣ - ΑΛΙΕΙΑΣ

Πτυχιακή εργασία με θέμα :

«Κινητική Κρυστάλλωσης σε υδατικά διαλύματα»



6

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ

Ξένος Κωνσταντίνος

ΕΧΦΕΙΝΕΣΑ
ΣΤΑΥΡΟΣ
Κ. ΜΑΡ

ΟΙ ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ

Δεληνικολής Ιγνάτιος

Μιχαλόπουλος Γεώργιος

Μεσολόγγι 1999

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

σελ.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
2. ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΑΝΤΙΑΗΨΕΙΣ	2
2.1. Κατασκευή επιφάνειας	2
2.2 Γινόμενο διαλυτότητας	10
2.2.1 Οι επιδράσεις άλλων διαλυμένων υλικών	12
2.2.2 Οι επιδράσεις του μεγέθους των σωματιδίων	14
2.3 Η κινητική δύναμη για την κρυστάλλωση	16
2.4 Ταχύτητα κρυστάλλωσης	18
3. ΠΥΡΗΝΩΣΗ	22
3.1 Ομογενής πυρήνωση	24
3.2 Ετερογενής πυρήνωση	30
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	33
4.1 Απ'ευθείας μίξη	33
4.2 Μέθοδοι ανάπτυξης των πυρήνων (σπόρων)	35
4.2.1 Η μέθοδος της ελεύθερης μετακίνησης	38
4.2.2 Μέθοδος της σταθερούς συστάσεως	40
4.2.3 Μέθοδος της πυθμενέας ρευστοποίησης	43
4.2.4 Μέθοδος του απλού κρυστάλλου	45

5. ΜΟΝΤΕΛΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ	50
5.1. Θεωρία της ανάπτυξης των Burton, Carrera και Frank	55
5.1.1. Μοντέλο της επιφανειακής διάχυσης	62
5.1.2. Μοντέλο έντασης της διάχυσης	70
5.2. Μηχανική χημικών μοντέλων	74
5.2.1. Μοντέλο προσρόφησης	77
5.2.2. Μοντέλα που εμπλέκουν συζευγμένα ιόντα	82
5.3. Νόμος της παραβολικής αναλογίας	91
5.4. Μηχανισμός πολυπυρηνικού στρώματος	99
5.5. Εξισώσεις διάχυσης του όγκου	105
6. Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ	110
6.1 Απορρόφηση επιφάνειας	113
6.1.1. Απορρόφηση στις ανωμαλίες	114
6.1.2 Απορρόφηση σε σκαλοπάτια	116
6.1.3 Απορρόφηση επιφανειών	122
6.1.4 Δισδιάστατη πυρηνική αύξηση	124
ΓΛΩΣΣΑΡΙ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΜΒΟΛΩΝ	
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το θέμα που θα αναπτυχθεί παρακάτω ασχολείται με την ανάπτυξη των κρυστάλλων στα υδατικά διαλύματα. Η προσέγγιση του θέματος γίνεται με την παρουσίαση των θεμελιωδών αντιλήψεων οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση των διαδικασιών ανάπτυξης. Στη συνέχεια ακολουθεί μια περιγραφή γύρω από τις πιο σημαντικές τεχνικές που υπάρχουν διαθέσιμες στους πειραματιστές και πως επίσης μπορεί η ανάπτυξη αυτή να ερμηνευτεί χρησιμοποιώντας σύγχρονες θεωρίες της αποκρυστάλλωσης.

Τέλος εξετάζονται οι επιδράσεις των ξένων σωμάτων στην κινητική των κρυσταλλικών όγκων. Η θεωρία της κρυστάλλωσης παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε ένα ευρύ πεδίο επιστημών όπως για παράδειγμα στη βιομηχανική παραγωγική διαδικασία όπου κρυσταλλικές σκόνες παράγονται σε ποσότητα, ή στη βιολογία όπου η κρυστάλλωση είναι ένα κομμάτι από μια σειρά αντιδράσεων για την παραγωγή κελυφών, οστών, κλπ.

Στην ορυκτολογία επίσης, η ανάπτυξη της μιας φάσης (στερεής) σε μια άλλη (υγρή) είναι ένα κρίσιμο στοιχείο. Σε περιβαλλοντικές εφαρμογές η καθίζηση ορυκτών φάσεων όπως π.χ του ασβεστίτη, αρογονίτη, των οξειδίων σιδήρου, του ασβεστούχου υδροξυοποτίτης και διαφόρων πυριτικών αλάτων, εμφανίζονται συχνά να είναι σημαντικές στο

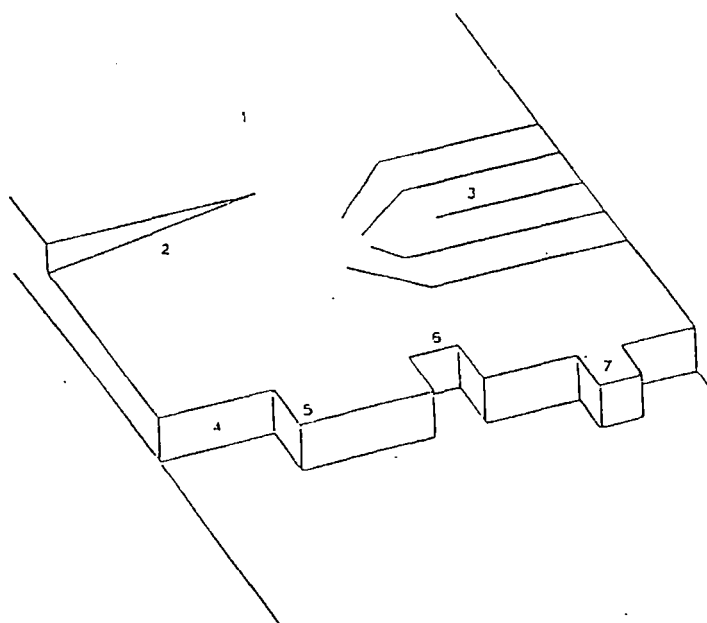
καθορισμό της σύνθεσης του φυσικού νερού. Οι ομαδικές αντιδράσεις θρεπτικών όπως τα φωσφορικά, τα νιτρικά και τα οργανικά οξέα με ανιχνευμένα στοιχεία επιδρούν στη βιολογική επάρκεια και στην ποιότητα του νερού. Οι παράγοντες που ελέγχουν τη σταθερότητα των υδατικών διαλυμάτων σε διαφορετικές συνθήκες είναι επίσης σημαντικοί σε πολλές αναλυτικές διαδικασίες.

2. ΘΕΜΕΛΙΩΔΗΣ ΑΝΤΙΛΗΨΕΙΣ

2.1 Κατασκευή επιφάνειας.

Μια ιδέα τη κρυσταλλική επιφάνεια προσανατολισμού (hkl) είναι μια μη πραγματική επιφάνεια που διαμορφώνεται όταν όλα τα άτομα, ιόντα ή μόρια στη μια πλευρά της επιφάνειας προσανατολισμού (hkl) εντός του κρυσταλλικού όγκου μετακινούνται. Μια τέτοια επιφάνεια ορίζεται ατομικά λεία. Παρόλα αυτά, μια ιδανική επιφάνεια είναι ασταθής γιατί η ασυμμετρία των ενδοατομικών δυνάμεων στην περιοχή της επιφάνειας οδηγεί στη χαλάρωση της.

Αυτό συχνά αποδεικνύει, από μόνο του, από την κίνηση των κρυσταλλικών στοιχείων σε μια κανονική κατεύθυνση στο επίπεδο της επιφάνειας, ότι μπορεί να μειωθεί η συνολική ελεύθερη ενέργεια του κρυστάλλου.



Εικ.1. Το σχήμα της επιφάνειας συχνά βρίσκεται σε κρυσταλλικές όψεις χαμηλών ενδείξεων. 1) επίπεδο τέλεια επίπεδη κρυσταλλική επιφάνεια. 2) Μια ανώμαλη αναδυόμενη δυσπλασία. 3) Το εσωτερικό κομμάτι από την άκρη μιας δυσπλασίας με επίπεδο. 4) Μια προεξοχή ή μονοατομικό σκαλοπάτι. 5) Μια πτυχή ένα σκαλοπάτι στην προεξοχή. 6) Ένα κενό μέσα στην προεξοχή. 7) Μια απορροφημένη μονάδα κρυσταλλικού όγκου στην προεξοχή.

Φυσικά, τα ιόντα, μόρια ή άτομα στον κρύσταλλο δεν αποτελούν ένα σταθερό πλέγμα αλλά ταλαντώνονται γύρω από μια θέση ισορροπίας. Έχει διαπιστωθεί ότι στα μέταλλα οι ατομικές ταλαντώσεις έχουν μεγαλύτερη ισχύ στην επιφάνεια παρά στο εσωτερικό του κρυστάλλου, ιδιαίτερα στις κανονικές επιφάνειες. Οι ταλαντώσεις έχουν μετρηθεί χρησιμοποιώντας τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της τάσης στο σημείο LEED. Μια πραγματική κρυσταλλική επιφάνεια θα περιλαμβάνει πολλά ελαττώματα δηλαδή, μια

επιφάνεια που διαφέρει λίγο αρχικά από μια ατομικά λεία επιφάνεια θα είναι μια σύνθεση από επίπεδα σκαλοπάτια ή προεξοχές και πτυχές (βλέπε εικ. 1)

Είναι επίσης πιθανό να εμφανιστούν κατασκευές όπως μια ανώμαλα αναδυόμενη δυσπλασία ή τέτοιου είδους επιφάνειες στις άκρες. Η περιγραφή των επιφανειών με όρους όπως επίπεδα σκαλοπάτια ή πτυχές συνήθως αναφέρονται σαν το μοντέλο πραγματικών επιφανειών των Kossel-Stranski.

Όλοι αυτοί οι τύποι ελαττωμάτων δεν είναι απαραίτητα παρόντες σε μια επιφάνεια σε συνθήκες ισορροπίας. Είναι πιθανό σε μια απλή κρυσταλλική επιφάνεια οι δυσπλασίες που βγαίνουν σε αυτή να είναι της τάξεως των 10^4 - 10^6 cm⁻². Αυτά τα ελαττώματα είναι σταθερά για λόγους κινητικής. Στην περίπτωση των πτυχών και των πατημάτων η πιθανότητα διαμόρφωσης τους μπορεί να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας τον παράγοντα Boltzman.

(1) Μορφοποίηση πτυχής. Εάν η πρόσθεση μιας μονάδας κρυσταλλικού όγκου σε ένα σκαλοπάτι οδηγήσει σε μια αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας, ΔG_{AS} και θεωρηθεί σαν η διαμόρφωση δύο πτυχών τότε η ελεύθερη ενέργεια της διαμόρφωσής μιας πτυχής είναι $\Delta G_{AS}/2$. Επειδή σε κατάσταση ισορροπίας, $\Delta G_{AS}/2 = d^2 \gamma$, όπου γ είναι η ενδοεπιφανειακή ελεύθερη ενέργεια (τάση επιφάνειας και d η πυκνότητα του πλέγματος,

τότε η πιθανότητα μορφοποίησης μιας πτυχής κατά μήκος ενός σκαλοπατιού είναι :

$$Pk = \exp(-d^2\gamma / kT) \quad (1)$$

Για τον όγκο του ασβεστίτη στους 25 °C και με $\gamma=97 \text{ mJm}^{-2}$, $P_k \approx 6 \times 10^{-5}$ δηλαδή 0,006%. Αυτό είναι περίπου 10^5 πτυχές ανά μέτρο πατήματος. Οι Nielsen και Christoffersen ⁽¹⁾ έχουν εκτιμήσει ότι, για χαμηλά μοριακά βάρη και δυσδιάλυτους ηλεκτρολύτες, το P_k ποικίλλει από 8-0,7%. Από αυτό, μία επιφάνεια σε ισορροπία σε αυτή τη θερμοκρασία αναμένεται να έχει ένα σημαντικό αριθμό πτυχών κατά μήκος ενός σκαλοπατιού.

Για ένα κρύσταλλο που βρίσκεται σε επαφή με ένα υπέρκορο διάλυμα, η πυκνότητα της περιοχής της πτυχής αναμένεται να είναι μεγαλύτερη από αυτή που είναι σε ισορροπία. Εάν η κίνηση των πτυχών κατά μήκος ενός σκαλοπατιού είναι ενεργειακά ουδέτερη, τότε οι πτυχές μπορούν να θεωρηθούν ανάλογες ενός μονοδιάστατου αερίου. Από εδώ, η πυκνότητα των πτυχών κατά μήκος ενός σκαλοπατιού είναι :

$$\frac{1}{x_0} = \frac{\exp(-\Delta G_{AS} / 2kT)}{d} \quad (2)$$

όπου x_0 είναι το εύρος της πτυχής. Σε μια κορεσμένη αναλογία S (βλέπε κεφ.2.3), το ΔG_{AS} σχετίζεται με το S και το γ μέσω εξίσωσης :

$$\Delta G_{AS} = 2d^2\gamma - kT \ln S \quad (3)$$

οδηγεί σε μία πυκνότητα της πτυχής του:

$$\frac{1}{x_0} = \frac{S^{1/2} \exp(-d^2\gamma/kT)}{d} \quad (4)$$

(ii) **Μορφοποίηση σκαλοπατιού.** Εάν η κρυσταλλική επιφάνεια δεν έχει δυσπλασίες τότε ένα σκαλοπάτι μπορεί είτε να αρχίσει και να τελειώσει στα όρια της επιφάνειας ή διαμορφώνει μια κλειστή στροφή. Στην περίπτωση της δισδιάστατης πυρηνώσης σε μια επίπεδη επιφάνεια, η ελεύθερη ενέργεια της διαμόρφωσης από ένα πυρήνα των μονάδων n και της περιφέρειας L είναι:

$$\Delta G_s = L\gamma d - nkT \ln S \quad (5)$$

$$\frac{d\Delta G_s}{dn} = \gamma d \frac{dL}{dn} - kT \ln S \quad (6)$$

$$\frac{d\Delta G_s}{dn} = \gamma d_{am} \frac{L}{2A} - kT \ln S \quad (7)$$

όπου A είναι η περιοχή επιφάνειας του πυρήνα και $a_m = A/n$.

Όταν $d\Delta G_s/dn=0$, η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της διαμόρφωσης βρίσκεται από :

$$\Delta G_s^* = \frac{L^* \gamma d}{2} \quad (8)$$

Γράφοντας τον παράγοντα σχηματισμού $\xi = L^2/4A$

$$\Delta G_s^* = \frac{\xi \gamma^2 d^2 a_m}{kT \ln S} \quad (9)$$

Για ένα τετράγωνο πυρήνα, $\xi=4.0$ και

$$\Delta G_s^* = \frac{4\gamma^2 d^2 a_m}{kT \ln S} \quad (10)$$

Εάν $a_m=d^2$ τότε :

$$\Delta G_s^* = \frac{4\gamma^2 d^4}{kT \ln S} \quad (11)$$

Έτσι, η πιθανότητα μορφοποίησης ενός κύριου τετραγωνικού πυρήνα σε μία ατομική κρυσταλλική επιφάνεια είναι

$$Ps = \exp\left[-4\gamma^2 d^4 / (kT)^2 \ln S\right] \quad (12)$$

Στην περίπτωση του ασβεστίτη, αυτό αναλογεί σε μια πιθανότητα των 10^{-1060} σε $S=1,2$ δηλαδή υπερκορεσμό κατά 20%.

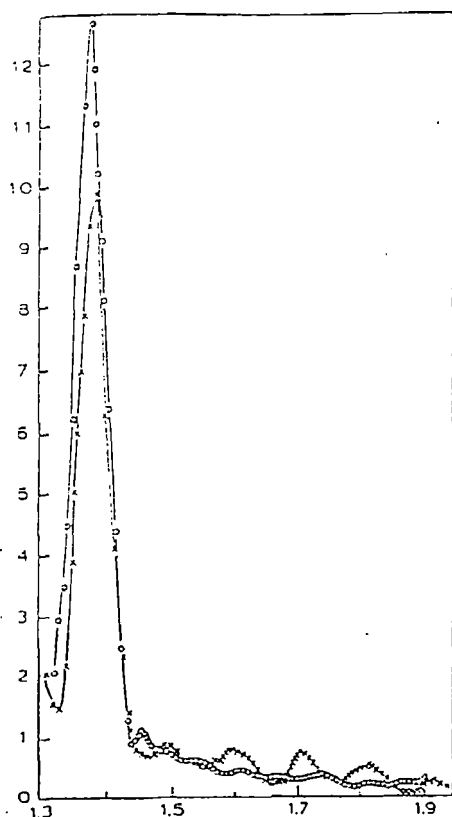
Μπορούν να υπάρχουν κρυσταλλικοί όγκοι σε μικρότερους υπερκορεσμούς από ότι μπορεί να αναμένουμε εάν η επιφάνεια της πυρήνωσης είναι η μοναδική πηγή σκαλοπατιών σε μια κρυσταλλική επιφάνεια για να υπάρχει συνέχεια από αυτό το μηχανισμό, είναι αναγκαίο να γίνουν νέα σκαλοπάτια σε κάθε στρώμα διότι καθώς το σκαλοπάτι προβάλλει στην επιφάνεια, χρειάζονται περαιτέρω πυρηνώσεις να μπορεί ο όγκος να συνεχίσει να αναπτύσσεται. Ο Frank ⁽²⁾ ξεπέρασε αυτή τη δυσκολία προτείνοντας ότι οι ανώμαλες δυσπλασίες (που φαίνονται στην εικ. 1) που υπάρχουν στην επιφάνεια προωθούν τα απαραίτητα σκαλοπάτια για ανάπτυξη. Η ισόρροπη διασκόρπιση των πτυχών σε ένα τέτοιο σκαλοπάτι είναι κατάλληλο να επιτρέψει στον όγκο μια προοδευτική

παραγωγή ενός σπειροειδούς όγκου με κέντρο την δυσπλασία του. Σε αυτή την περίπτωση το σκαλοπάτι δεν εξαφανίζεται αλλά αναπτύσσεται συνεχώς, ακόμα και σε πολύ μικρούς υπερκορεσμούς.

Στην πραγματικότητα, πολύπλοκες σπείρες μπορούν να δημιουργηθούν όταν αρκετές ανώμαλες δυσπλασίες του κρυστάλλου αλληλεπιδρούν στην επιφάνεια, π.χ μια σειρά από συνυπάρχοντες σπειροειδείς όγκους είναι αποτέλεσμα ενός αρχικού κόκκου. Ο σπειροειδής όγκος είναι η βάση για τη θεωρία των Burton, Corbero και Frank (BCF) για τους κρυστάλλους και αναφέρεται στο κεφ. 5.1

Είναι πιθανό άλλες κατασκευές επιφάνειας να επιδρούν στον όγκο. Ανώμαλες προεξοχές δημιουργούν περιοχές στην επιφάνεια όπου το ενδεχόμενο πεδίο ενέργειας διαταράσσεται οδηγώντας ποικίλες αλληλεπιδράσεις ενέργειας ανάμεσα στον όγκο και την επιφάνεια του κρυστάλλου. Αυτό μπορεί να βοηθήσει στη διαμόρφωση δισδιάστατου πυρήνα και αυτό να δημιουργήσει σκαλοπάτια. Ομοίως η αντικατάσταση ξένων ιόντων, δηλαδή ιόντων που δεν είναι στο πλέγμα, μέσα στο πλέγμα είναι η αιτία ελαττωματικών κατασκευών και ετερογενέσεων οι οποίες μπορεί να έχει σημαντικές επιδράσεις στην πυρηνική ικανότητα της επιφάνειας, ιδιαίτερα στους υψηλούς υπερκορεσμούς. Είναι δύσκολο να μετρήσουμε ποσοτικά τις ακριβείς επιδράσεις από μια τέτοια κατασκευή στην κινητική των όγκων. Έχει σημειωθεί κάποια πρόοδος στην ποσοτική μέτρηση κατά την ετερογένεση επιφάνειας από την κρυσταλλική σκόνη

των επιφανειών χρησιμοποιούνται αέρια όπως το άζωτο, αργό και κρυπτό ως εξεταστές επιφάνειας⁽³⁾.



Εικ.2 Η ετερογενετικότητα επιφάνειας ενός δείγματος σκόνης χλωριούχου νατρίου υπολογίζεται από την απορρόφηση του αργού στους 76,1 K χρησιμοποιώντας ένα διδιάστατο μοντέλο αερίου για απορρόφηση. Όπου χ , δείγμα προετοιμασμένο με ηλεκτροστατική καθίζηση αερίου NaCl όπου σ , το ίδιο δείγμα αλλά αφού αφέθηκε στους 310-315 °C σε μια ξηρή ατμόσφαιρα αζώτου στο 600 mmHg. (Επανεκδοση από την αναφορά 4 με την ευγενική βοήθεια της Academic Press Inc).

Η απορρόφηση των αερίων εξαρτάται από την ενέργεια των αντιδράσεων μεταξύ του αερίου και της κρυσταλλικής επιφάνειας.

Διαφορετικές κρυσταλλικές όψεις παράγουν διαφορές στην ενέργεια των

αντιδράσεων. Η μέτρηση των ισόθερμων απορροφήσεων στις χαμηλές θερμοκρασίες επιτρέπει τον υπολογισμό των κατανεμημένων ενεργειών οι οποίες μπορεί να αντανακλούν ετερογενέσεις σε ιδιαίτερες κρυσταλλικές επιφάνειες ή τη κατανομή κρυσταλλικών επιπέδων σε ένα ιδιαίτερο δείγμα σκόνης. Η εικόνα 2 δείχνει κάποια αποτελέσματα τα οποία πήραμε από κρυστάλλους γλωριούχου νατρίου. Αυτές οι τεχνικές μπορεί, στο μέλλον, να είναι χρήσιμες για τη σύγκριση δειγμάτων μη πορώδους κρυσταλλικού υλικού τα οποία εμφανίζουν διαφορές στην κινητική των όγκων τους.

2.2 ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ

Η θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ ενός διαλύματος και κρυσταλλικού υλικού καθορίζεται συχνά από το γινόμενο διαλυτότητας. Αυτό είναι γενικά για ένα στερεό συνθέσεως $A_\alpha B_\beta$ όπως ακολούθως. Εάν ένα σωματίδιο του στερεού διαλύεται σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:



Για να διαμορφώσουμε ένα σύνολο από ν ($=\alpha+\beta$) ιόντα σε ένα διάλυμα, τότε το χημικό δυναμικό των ιόντων του διαλύματος μπορεί να εκφραστεί ως :

$$\mu_{A^{a+}} = \mu_{A^{a+}}^0 + kT \ln \alpha_{A^{a+}} \quad (14)$$

$$\mu_{B^{b-}} = \mu_{B^{b-}}^0 + kT \ln a_{B^{b-}} \quad (15)$$

όπου μ_i^0 και Q_i είναι το δεδομένο χημικό δυναμικό και η ενεργητικότητα του ιόντος, αντίστοιχα και καθορίζεται με βάση ότι όταν $a_i=1$ τότε

$\mu_i = \mu_i^0$. Ομοίως, για ένα σωματίδιο σε στερεή φάση :

$$\mu_{AaB\beta} = \mu_{AaB\beta}^0 + kT \ln a_{AaB\beta} \quad (16)$$

Η μεταβολή του δυναμικού ενέργειας σε σχέση με την κρυσταλλοποίηση είναι τότε :

$$\Delta\mu = \alpha\mu_{A^{a+}} + \beta\mu_{B^{b-}} - \mu_{AaB\beta} \quad (17)$$

Σε κατάσταση ισορροπίας $\Delta\mu=0$ και

$$\Delta\mu^0 = -kT \ln \left[\frac{a_{A^{a+}}^a a_{B^{b-}}^\beta}{a_{AaB\beta}} \right] \quad (18)$$

έτσι ώστε :

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_{A^{a+}}^a a_{B^{b-}}^\beta}{a_{AaB\beta}} = -RT \ln [ks] \quad (19)$$

να καθορίζει το γινόμενο διαλυτότητας K_s .

Από εδώ, το θερμοδυναμικό γινόμενο διαλυτότητας καθορίζεται με όρους της ενεργότητας των ιόντων του πλέγματος σε διάλυμα και σε στερεή φάση. Είναι σύνηθες να εκφράζεται η ενεργότητα της στερεής

φάσης με όρους του γραμμομοριακού κλάσματος του στοιχείου στη φάση, X_i και τον συντελεστή ενεργότητας, λή π.χ :

$$a_{LaB\beta} = \lambda_{LaB\beta} X_{LaB\beta(c)} \quad (20)$$

έτσι όταν $X_{LaB\beta(c)} = 1$ ο συντελεστής ενεργότητας γίνεται $\lambda_{LaB\beta} = 1$. Σε αυτή την περίπτωση, ο ορισμός του K_s απλοποιείται σε :

$$K_s = a_A^a a_B^b \quad (21)$$

2.2.1 Οι επιδράσεις άλλων διαλυμένων υλικών

Το γινόμενο διαλυτότητας εξαρτάται από την ενεργότητα των ιόντων του πλέγματος στο διάλυμα. Εάν το διάλυμα περιέχει άλλα ιόντα ή μόρια, είτε ως επιπρόσθετα, αν προστεθούν χημικά είτε ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων εντός της φάσης της διαλύσεως, τότε αυτό πρέπει να εκτιμηθεί στον υπολογισμό του K_s . Τουλάχιστον τέσσερις ξεχωριστές επιδράσεις στη διαλυτότητα μπορούν να αναγνωρισθούν.

(i) Τα επιπρόσθετα χημικά δεν ενσωματώνονται στο πλέγμα ή το σύμπλεγμα του διαλύματος με τα ιόντα του πλέγματος αλλά επιδρούν μόνο στη φάση που γίνεται η διάλυση. Η επίδραση συνήθως λαμβάνεται υπ' όψη υπολογίζοντας τους παράγοντες ενεργότητας της ιοντικής δύναμης του διαλύματος. Το πιο κοινό παράδειγμα αυτού είναι η πρόσθεση ενός υποστηρικτικού ηλεκτρολύτου όπως KCl κατά τη διάρκεια των

αντιδράσεων κρυσταλλοποίησης. Εάν οι δράσεις των ιόντων καθορίζονται απευθείας από πειραματικές μετρήσεις χρησιμοποιώντας συγκεκριμένα ιοντικά ηλεκτρόδια, τότε ο ηλεκτρολύτης υποστήριξης μπορεί να μην είναι σημαντικός.

(ii) Το επιπρόσθετο υλικό διαμορφώνει συμπλέγματα στο διάλυμα με τα ιόντα του πλέγματος και αυτό αλλάζει την ενεργότητα των ελεύθερων ιόντων του γινόμενου διαλυτότητας. Όταν οι σταθερές διαστάσεις για τέτοια σύμπλοκα είναι γνωστές, τότε οι ενέργειες των ελεύθερων ιόντων μπορούν να υπολογιστούν.

(iii) Η σύνθεση του διαλύματος αλλάζει εξαιτίας των χημικών αντιδράσεων. Εάν ένα από τα ιόντα του πλέγματος εμπλέκεται σε αντιδράσεις στο διάλυμα, τότε θα πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψη, οποιοδήποτε επιπρόσθετο υλικό, το οποίο επιδρά στην ισορροπία, είτε ευθέως ή μέσω αλλαγών της ιοντικής ισχύς. Το απλούστερο παράδειγμα αυτής της επίδρασης είναι στις αντιδράσεις νερού, όπου εμπλέκουν ιόντα είτε H^+ , HCO_3^- ή CO_3^{2-} . Σε τέτοιες περιπτώσεις, η αντίδραση του ατμοσφαιρικού CO_2 με το διάλυμα διαταράσσει την ισορροπία του δικαρθονικού συστήματος.

(iv) Το επιπρόσθετο προϊόν μπορεί να συγχωνευθεί στο κρυσταλλικό πλέγμα. Σε αυτή την περίπτωση το διαλυτό προϊόν μπορεί να επηρεαστεί διότι η στερεή φάση δεν είναι πλέον διαυγής και είναι $\alpha_{\lambda\alpha\beta\beta} \neq 1$. Σε τέτοιες καταστάσεις είναι σημαντικό να υπολογιστεί εάν η νέα κρυσταλλική φάση

διαιρείται ή απλά ότι το πλέγμα έχει αλλάξει τόσο λίγο ώστε να κρατήσει τα επιπρόσθετα ιόντα.

Στερεά διαλύματα είναι πιθανά να γίνουμε μόνο όταν το μέγεθος του υποδεέστερου συστατικού είναι παρόμοιο με αυτό του ιόντος που αντικαθίσταται. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η κατασκευή του πλέγματος είναι ελαφρώς παραμορφωμένη και η δράση του κρυσταλλικού υλικού μπορεί να εκτιμηθεί, χρησιμοποιώντας την κανονική θεωρία των διαλυμάτων, π.χ. για το στερεό διάλυμα $AaIb$ σε $AaBb$, ο συντελεστής ενεργότητας είναι :

$$\lambda_{AaBb} = \exp \left[X_{AaIb}^2 W / RT \right] \quad (22)$$

όπου X_{AaIb} είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του I στον κρύσταλλο και $2W$ είναι η ενέργεια της εσωτερικής αλλαγής καθορισμένη ως η συνολική αύξηση της ενέργειας που γίνεται στην ανταλλαγή των $AaIb$ και $AaBb$ στο κρυσταλλικό πλέγμα αρχίζοντας με δύο καθαρούς κρυστάλλους των $AaIb$ και $AaBb$. Η ενέργεια των εσωτερικών αλλαγών θεωρείται σταθερή και ανεξάρτητη του γραμμομοριακού κλάσματος του $AaIb$ στο πλέγμα.

2.2.2 Οι επιδράσεις του μεγέθους των σωματιδίων.

Το γινόμενο διαλυτότητας καθορίζεται για μια ημιτελής επίπεδη επιφάνεια όπου η ενδοεπιφανειακή ενέργεια ανάμεσα στον κρύσταλλο και στο διάλυμα κάνει μια αμελητέα συνεισφορά στην ελεύθερη ενέργεια της

διαμόρφωσης του σωματιδίου. Ο καθορισμός αυτός, καθιστά επίσης αναγκαίο ότι η στερεή φάση είναι ομογενοποιημένη στην κατασκευή και ότι το χημικό δυναμικό μπορεί να ορίζεται σε συστατικά άσχετα με τη θέση τους μέσα στο στερεό. Όταν οι κρύσταλλοι είναι μικροί αυτό μπορεί να μην ισχύει διότι η διαφορά των ενδοιοντικών δυνάμεων στην επιφάνεια παράγουν κατασκευαστικές ανωμαλίες οι οποίες μπορεί να επεκταθούν μέσα στο σωματίδιο. Αυτό σημαίνει ότι, για κάποια μικρά σωματίδια, μαζί η ενδοεπιφανειακή ελεύθερη ενέργεια και η πυκνότητα του στερεού εξαρτώνται από το μέγεθος του σωματιδίου.

Δεν έχει βγει ακόμα, ένα μοντέλο για αυτό το πρόβλημα. Η κλασσική προσέγγιση είναι να παραμελήσουμε τις διακυμάνσεις στην ενδοεπιφανειακή ενέργεια και την πυκνότητα του ανάλογα με το μέγεθος του σωματιδίου και να γράψουμε την ελεύθερη ενέργεια της μορφοποίησης ενός σφαιρικού σωματιδίου ακτίνας r , στον τύπο :

$$\Delta G_p = 4 \pi r^2 \gamma - \frac{4 \pi r^3 \Delta \mu}{3 V_m} \quad (23)$$

όπου γ είναι η ενδοεπιφανειακή ενέργεια ανάμεσα στον κρύσταλλο και στο διάλυμα, $\Delta \mu$ είναι η μεταβολή του χημικού δυναμικού μαζί με την συγχώνευση μιας μονάδας όγκου στον κρύσταλλο και V_m είναι ο μοριακός όγκος. Από εδώ, ένα πρότυπο σωματίδιο ακτίνας r^* μπορεί να υπολογιστεί όταν $(d\Delta G_p/dr)_{tp}=0$

$$r^* = \frac{2\gamma V_m}{\Delta_\mu} = \frac{2\gamma M}{RT\rho \ln \Omega} \quad (24)$$

όπου M είναι η μοριακή μάζα, ρ η πυκνότητα του στερεού και Ω η αναλογία όπου καθορίζεται ως ο βαθμός κορεσμούς στο κεφ. 2.3. Σύμφωνα με αυτή την εξίσωση, ένα σωματίδιο γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ακτίνας $1\mu\text{m}$ έχει διαλυτότητα $\approx 2,2\%$ υψηλότερη (βασίζόμενοι στο Ω) από ότι αναμένεται. Για μικρότερα σωματίδια, η αύξηση είναι μεγαλύτερη, π.χ για ένα σωματίδιο ακτίνας $0,1\mu\text{m}$, έχει προβλεφθεί αύξηση της διαλυτότητας $\approx 24,8\%$. Στερεά με χαμηλότερη ενδοεπιφανειακή ενέργεια δείχνουν μικρότερη επίδραση, π.χ για τον ασβεστίτη με $\gamma \approx 97 \text{ mJm}^{-2}$, έχει προβλεφθεί ότι για ένα σωματίδιο ακτίνας $0,1\mu\text{m}$ η αύξηση διαλυτότητας είναι $\approx 2,9\%$.

2.3. Η κινητική δύναμη για την κρυστάλλωση

Η κινητική δύναμη είναι η χημική δυναμική ενεργειακή μεταβολή συσχετισμένη με την κρυστάλλωση [βλέπε εξίσ. (13)]

$$\Delta\mu = RT \ln \left[\frac{a_A^\alpha a_B^\beta}{K_s} \right] = RT\beta \quad (25)$$

όπου το β ορίζεται ως το αποτέλεσμα της τάσης προς ένωση:

$$\beta = \sum_i \frac{\Delta\mu_i}{RT} \quad (26)$$

Έτσι το αποτέλεσμα της τάσης προς ένωση είναι η διαφορά μεταξύ του χημικού δυναμικού ενός σωματιδίου στη μονάδα ανάπτυξης της κρυσταλλωμένης ουσίας στο υπέρκορο διάλυμα του και στην κρυσταλλική του διαμόρφωση διαιρούμενη από το RT . Η μονάδα ανάπτυξης ορίζεται σύμφωνα με τη στοιχειομετρία του κρυστάλλου.

Επίσης χρησιμοποιούνται και άλλοι ορισμοί στο θέμα του κορεσμού. Εάν θεωρήσουμε το μέσο όρο της μεταβολής του χημικού δυναμικού ενέργειας ($\Delta\mu_{ion}$) τότε :

$$\frac{\mu_{ion}}{RT} = \frac{\beta}{\nu} = \beta_{ion}$$

όπου $\nu = \alpha + \beta$. Αυτό οδηγεί στον καθορισμό της ποσοστού κορεσμού, S :

$$\ln S = \beta_{ion} = \ln \left(\frac{a_{A^{a+}}^a a_{B^{b-}}^b}{K_S} \right)^{1/\nu} \quad (27)$$

και σχετικά του υπερκορεσμού, σ :

$$\sigma = S - I \quad (28)$$

Ο καθορισμός του ποσοστού του κορεσμού προέρχεται από την περιγραφή της κινητικής δύναμης για την καθίζηση από στοιχειομετρικά διαλύματα όπου $S = a/a_e \approx C/C_e$ όπου a και a_e είναι οι μέσες ιοντικές ενεργότητες σε ένα υπέρκορο και ισορροπημένο διάλυμα και C και C_e είναι αντίστοιχα οι ανταποκρινόμενες συγκεντρώσεις, π.χ ο βαθμός κορεσμού διαλύματος χλωριούχου αργύρου είναι :

$$S = \left(\frac{a_{Ag} + a_{Cl^-}}{K_S} \right)^{1/2} \approx \frac{C_{AgCl}}{C_{e(AgCl)}}$$

και

$$\beta = \ln \left(\frac{a_{Ag} + a_{Cl^-}}{K_S} \right) = 2 \ln S$$

Χρησιμοποιούνται και άλλες μέθοδοι που εκφράζουν το βαθμό υπερκορεσμού. Από αυτές, ο βαθμός του υπερκορεσμού, Ω , και ο δείκτης κορεσμού, SI , είναι οι πιο ακριβείς.

$$\Omega = \frac{Q_{A^{a-}}^a - Q_{B^{b-}}^b}{k_s} \quad (29)$$

$$SI = \log \Omega \quad (30)$$

2.4. Ταχύτητα κρυστάλλωσης.

Ο πιο θεμελιώδης και ξεκάθαρος τρόπος καθορισμού του ποσού του όγκου ενός κρυστάλλου είναι να μετρήσουμε την αναλογία μεταξύ του μήκους και του όγκου κάθετα στην κρυσταλλική επιφάνεια και σε σχέση με ένα σταθερό σημείο μέσα στον κρύσταλλο. Αυτή η μέθοδος είναι δυνατή σε όγκους με καλής ποιότητας απλούς κρυστάλλους. Παρόλα αυτά, γίνεται μη πρακτικό όταν μετράμε τον όγκο μιας δέσμης διασκορπισμένων κρυστάλλων. Σε αυτή την περίπτωση, είναι εύκολο να μετρήσουμε τις

αλλαγές στη σύσταση του διαλύματος και να σχετίσουμε αυτό με την ανάπτυξη του κρυστάλλου, δηλαδή :

$$\frac{d u}{d t} = \frac{V M}{P} \frac{d c}{d t} \quad (31)$$

όπου u είναι ο όγκος των κρυστάλλων, V ο όγκος των διασκορπισμένων κρυστάλλων, M η μάζα ενός σωματιδίου του κρυστάλλου, ρ η πυκνότητα του κρυστάλλου, και c η συγκέντρωση του διαλύματος. Η εξίσωση (31) θεωρεί ότι η μεταβολή στη συγκέντρωση του διαλύματος μπορεί να αποδοθεί στην ανάπτυξη ενός απλού στερεού. Η μέση γραμμική αναλογία ανάπτυξης της διασκόρπισης, R , μπορεί τότε να ορισθεί ως

$$R = \frac{d u / d t}{A(t)} \quad (32)$$

όπου $A(t)$ είναι η συνολική περιοχή επιφάνειας του αναπτυσσόμενου κρυστάλλου σε χρόνο, t . Εάν υποθέσουμε ότι μεμονωμένος κρύσταλλος παραμένει γεωμετρικά ίδιος στη μορφή κατά τη διαδικασία (η υπόθεση της εμμονής στην ομοιότητα), τότε

$$A(t) = \left(\frac{u(t)}{u(0)} \right)^{2/3} \quad (33)$$

Εάν το εύρος της κρυστάλλωσης είναι πολύ μικρό τότε η εξίσωση (32) γίνεται :

$$R \approx \frac{d u / d t}{A(0)} \quad (34)$$

Ένας πιο γενικός χειρισμός της ανάπτυξης προσμετράται στις διαφορές της αναλογίας ανάπτυξης σε διαφορετικές κρυσταλλικές επιφάνειες. Εάν κάθε κρυσταλλική επιφάνεια του τύπου $\{hkl\}$ έχει ένα γραμμικό ρυθμό αύξησης R_j το οποίο βασίζεται μόνο στην ομοιότητα της τάσης προς ένωση, τότε :

$$\frac{du}{dt} = \sum_i R_j A_j(t) \quad (35)$$

όπου A_j είναι η συνολική περιοχή επιφάνειας των κρυσταλλικών επιφανειών τύπου j . Οι Van Oosterhout και Rosmalen ⁽⁵⁾ έχουν κάνει περαιτέρω πρόοδο με τις υποθέσεις:

(i) ότι το $A_j(t)$ είναι μια συνάρτηση μόνο της σχέσης $U(t)/U(o)$ και δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση κατά τη διάρκεια της αντίδρασης δηλαδή $A_j(t)=f_j[U(t)/U(o)]$ και

(ii) ότι όλες οι γραμμικές αναλογίες ανάπτυξης σχετίζονται γραμμικά, δηλαδή έχουν την ίδια β εξάρτηση, $R_j=P_jR(\beta)$ όπου P_j είναι σταθερό.

Από εδώ,

$$\frac{du/dt}{U(o)} = R(\beta) \sum_i p_j f_j[u(t)/u(0)]$$

ή, ορίζοντας $g[U(t)/U(o)]=\sum_j p_j f_j[U(t)/U(o)]$ έχουμε :

$$\frac{du/dt}{U(o)} = R(\beta) g[u(t)/u(o)] \quad (36)$$

Η συνάρτηση $R(\beta)$ σχετίζεται με τη μέση γραμμική ανάπτυξη από το :

$$R = R(\beta) \sum_j p_j A_j(t) / A(t) \quad (37)$$

Στους υπολογισμούς ο Monte Carlo είπε ότι ο κρυσταλλικός ρυθμός ανάπτυξης συχνά εκφράζεται με μια δυσδιάστατη φόρμα όπως του κλάσματος, S . Αυτό σχετίζεται με ένα ρυθμό γραμμικής ανάπτυξης σε μια σωματιδιακή επιφάνεια από την εξίσωση :

$$S_j = \frac{R_j}{K^+ d} \quad (38)$$

στο οποίο K^+ είναι η ολική ροή ανάπτυξης που προσκρούουν στην επιφάνεια (ο ρυθμός εναπόθεσης) και d είναι το διάστημα του πλέγματος σε μια κατεύθυνση κανονική στην ανάπτυξη.

3. ΠΥΡΗΝΩΣΗ

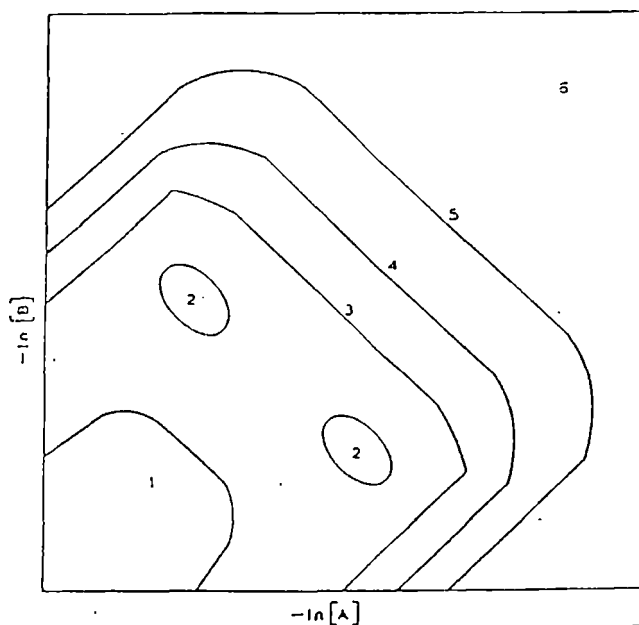
Ομογενής πυρήνωση είναι ο αυθόρμητος σχηματισμός φύτρων των κρυστάλλων στο διάλυμα.. Η πυρήνωση συμβαίνει διότι η κινητική δύναμη για την κρυστάλλωση είναι μεγαλύτερη από την αύξηση της ενδοεπιφανειακής ενέργειας που δημιουργείται από τη διαμόρφωση ενός τρισδιάστατου πυρήνα στο διάλυμα. Η ομογενής πυρήνωση δεν απαιτεί μια υπάρχουσα επιφάνεια για να συμβεί αλλά είναι αποτέλεσμα ενός συγκροτήματος μονάδων κρυσταλλικής ανάπτυξης (μερικές φορές αποκαλούμενες φύτρες) που μεγαλώνουν σε ένα επαρκές μέγεθος όπου ένας πρότυπος πυρήνας μορφοποιείται έτσι ώστε να είναι σταθερός και ικανός να μεγαλώσει.

Αντιθέτως η ετερογενής πυρήνωση απαιτεί μια επιφάνεια πάνω στην οποία η πυρήνωση μπορεί να συμβεί. Ο όρος «ετερογενής», απορρέει από το γεγονός ότι η επιφάνεια είναι από διαφορετικό υλικό από την κρυσταλλική φάση και είναι συνήθως χωρίς χαρακτήρα π.χ άλλα μόρια που βρίσκονται μέσα στο διάλυμα.

Ο διαχωρισμός μεταξύ ομογενούς και ετερογενούς πυρήνωσης δεν είναι πάντα ξεκάθαρος. Παρόλα αυτά, πολλές συνθέσεις διαλύματος μπορούν να αναγνωρισθούν σύμφωνα με το μέγεθος του γινομένου της ιοντικής ενεργότητας. Για ένα απλό 1:1 ηλεκτρολύτη, οι περιοχές σταθερότητας φαίνονται στην εικ. 3. Οι πιθανές περιοχές καθορίζονται με

όρια και εκφράζονται με όρους p_{A} και p_{B} ($p_{A_i} = -\ln a_i$) ή pC_A και pC_B .

Ομογενείς πυρήνώσεις γίνονται σε επαρκώς υψηλούς υπερκορεσμούς.



Εικ.3. Σχηματισμός των περιοχών σταθερότητας του άλατος AB. 1) Η περιοχή της προκαταρκτικής μορφοποίησης 2) κολλοειδής περιοχές σταθερότητας 3) γραμμή ορίου για ομογενή πυρήνωση 4) οριακή γραμμή για ετερογενή πυρήνωση 5) οριακή γραμμή της μετασταθερούς περιοχής (γραμμή διαλυτότητας) 6) ακόρεστη περιοχή).

Σε μερικές περιπτώσεις, μπορεί να γίνει η διαμόρφωση μιας προκαταρκτικής φάσης η οποία κατά συνέπεια ανακρυσταλλώνει το συστατικό σε μια πιο σταθερή κρυσταλλική μορφή του. Επίσης, σύμφωνα με την ιοντική σύσταση, το σωματίδιο σε πυρήνωση μπορεί να σταθεροποιηθεί από την επιλεκτική απορρόφηση του ανιόντος ή του κατιόντος για να παράγουν ένα κολλοειδές. Σε χαμηλότερους υπερκορεσμούς η ετερογενής πυρήνωση γίνεται μαζί με μια μικρή απώλεια των ιόντων από το διάλυμα. Σε μερικά συστήματα, υπάρχει μια ποικιλία συστάσεων διαλυμάτων όπου είναι υπέρκορα αλλά παραμένουν σταθερά στη σύσταση για μακρές περιόδους.

3.1. Ομογενής πυρήνωση

Η διαδικασία της διαμόρφωσης μιας δέσμης κρυστάλλων είναι γενικά άγνωστη αλλά είναι πιθανόν η κατασκευή και οι ενδοεπιφανειακές περιοχές να είναι διαφορετικές από το υλικό σε μακροσκοπικούς κρυστάλλους. Είναι πιθανόν οι δέσμες να γίνονται από μια σειρά αντιδράσεων του τύπου



•
•

$$Un^{*-1} + U \quad Un^*$$

όπου U είναι η μονάδα ανάπτυξης και n^* ο αριθμός των μονάδων ανάπτυξης στη δέσμη. Η ελεύθερη ενέργεια της διαμόρφωσης σε ένα πυρήνα, ΔG_n^* , μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τη μέθοδο που περιγράφει τη δημιουργία ενός δισδιάστατου πυρήνα και αναφέρεται στο κεφ. 2.1.

Γενικά, η ελεύθερη ενέργεια της διαμόρφωσης μιας δέσμης μεγέθους n με μια περιοχή επιφάνειας A είναι :

$$\Delta G_n = \gamma A - nkT \ln S \quad (39)$$

ή

$$\Delta G_n = \gamma A - nkT\beta$$

εξαρτώμενο από την επιλογή της μονάδος ανάπτυξης. Η εξίσωση (39) οδηγεί σε μια πρότυπη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμών

$$\Delta G_n^* = \frac{\xi \gamma^3 V_m^2}{(kT \ln S)^2} \quad (40)$$

Όπου ο σχηματικός παράγοντας $\xi = 4A^3/27U^2$, V_m είναι ο μοριακός όγκος της μονάδας ανάπτυξης και U ο συνολικός όγκος του κρυστάλλου. Το κριτικό μέγεθος του κρυστάλλου είναι:

$$n^* = \frac{2 \xi \gamma^3 V_m^2}{(kT \ln S)^3} \quad (41)$$

Για μια σφαίρα, ο σχηματικός παράγοντας είναι :

$$\Delta G n^* = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(kT \ln S)^2} \quad (42)$$

Πίνακας 1

Σχήμα	Σχηματικός παράγοντας, ξ
Σφαίρα	16.755
Κανονικό δωδεκάεδρο	22.201
Κανονικό οκτάεδρο	27.713
Κύβος	32.000
Παραλληλεπίπεδο (4:2:1)	50.815
Κανονικό τετράεδρο	55.426
Ράβδος(10:1:1)	109.760
Πλάκα (10:10:1)	204.800

Σχηματικοί παράγοντες για διαφορετικής γεωμετρίας κρυστάλλους.

και

$$n^* = \frac{32\pi\gamma^3 V_m^2}{3(kT \ln S)^3} \quad (43)$$

Οι σχηματικοί παράγοντες για ένα αριθμό γεωμετριών είναι στον πίνακα 1.

Οι ρυθμοί των ομογενών πυρηνώσεων έχει βγει από ένα αριθμό κλασσικών άρθρων ^{(6),(7)}. Το τελικό αποτέλεσμα μπορεί να εκφραστεί από τον τύπο :

$$J = B \exp(-\Delta G_n^* / kT) \quad (44)$$

όπου J είναι ο αριθμός των πυρήνων που αναπτύσσονται ανά μονάδα όγκου και χρόνου B είναι μια σταθερά σε σταθερή θερμοκρασία. Ο Nielsen⁽⁸⁾ έχει πλησιάσει τον προερχόμενο παράγοντα :

$$B = \frac{D}{d^5} \left(\frac{2 \ln S}{3\pi n^*} \right)^{1/2} \quad (45)$$

όπου D είναι ο παράγοντας διάχυσης και d είναι η μέση μοριακή διάμετρος της μονάδος ανάπτυξης των όγκων. Αυτό οδηγεί στο τύπο:

$$J = B \exp \left[- \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(kT)^3 (\ln S)^2} \right] \quad (46)$$

Η εξίσωση (46) δείχνει ότι η αναλογία της πυρήνωσης είναι μια προκαταρκτική λειτουργία του υπερκορεσμού. Από εδώ αναμένεται ότι το J θα είναι αμελητέο έως ότου επιτευχθεί ένας κύριος υπερκορεσμός μετά τον οποίο μια ομογενής πυρήνωση θα είναι εξαιρετικά γρήγορη.

Με το $B (\approx D/V_m^{5/3})$ αναμένεται να είναι της τάξεως των 10^{30} , ο Nielsen⁽⁸⁾ έχει δείξει ότι το $\ln J$ αντίθετα με τα γραφήματα του $(PnS)^{-2}$ παράγει ευθείες γραμμές για διάφορες τιμές των γ και V_m . Σε αυτή την περιοχή, η προσέγγιση :

$$J \approx k_n S^n \quad (47)$$

ισχύει. Στην εξίσωση (47), το n συχνά ονομαζόμενη σειρά της πυρήνωσης και μπορεί να βγει από :

$$\frac{d \ln J}{d \ln S} = \frac{32\pi\gamma^3 V_m^2}{3(kT \ln S)^3} = n^* \quad (48)$$

Από εδώ, σε αυτή την προσέγγιση, το πρότυπο μέγεθος του πυρήνα μπορεί να εκτιμηθεί από την κλίση της γραφικής παράστασης του λογάριθμου του ποσού της πυρήνωσης ως μια λειτουργία του λογάριθμου του υπερκορεσμού.

Τα στοιχεία της πυρήνωσης έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθεί το γ , η ενδοεπιφανειακή ενέργεια στην σχέση επιφάνειας πυρήνα-διάλυμα. Αυτό μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας την εξίσωση (46) με $J=1\text{cm}^{-3}\text{S}^{-1}$, δηλαδή :

$$\gamma = \left[\frac{3 \ln B (kT)^3 (\ln S^*)^2}{16\pi V_m^2} \right]^{1/3} \quad (49)$$

όπου S^* είναι ο κρίσιμος υπερκορεσμός ανταποκρινόμενος στην κρίσιμη πυρηνική διαμόρφωση. Το B μπορεί να εκτιμηθεί από τη σχέση $D/V_m^{S/S}$ ή με γνώση του n^* , από την εξίσωση (45). Εναλλακτικά, το γ μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της γραφικής παράστασης του $\ln J$ έναντι του $(\ln S)^{-2}$ (βλέπε εξίσωση 46).

Η εμπειρική εξίσωση :

$$J = K_n \Delta c_{\max}^n \quad (50)$$

έχει χρησιμοποιηθεί επίσης για να συσχετίσει το ποσό πυρήνωσης με το εύρος της μετασταθερής ζώνης. ΔC^{\max} είναι η διαφορά στη συγκέντρωση, μετρημένη αντίστοιχα στη συγκέντρωση ισορροπίας η οποία γίνεται αντιληπτή πριν γίνει η πυρήνωση. Η χρήση της συγκέντρωσης σε

αυτή την περίπτωση είναι ατυχής και προτιμούνται παράμετροι που βασίζονται σε κινητικότητες. Παρόλα αυτά, το ΔC^n_{max} έχει χρησιμοποιηθεί για να χαρακτηρίσει τη διαδικασία πυρήνωσης. Το εύρος της μετασταθερής ζώνης μπορεί να καθοριστεί από ανολοκλήρωτα στοιχεία τα οποία αποκτήθηκαν από αργή ψύξη ενός κορεσμένου διαλύματος έως ότου έχουμε την πυρήνωση ή από μετρήσεις που περιέχουν την εξάτμιση του διαλύτη. Ο Ananikyan et al ⁽⁹⁾ χρησιμοποίησε την τελευταία μέθοδο για να συσχετίσει το ΔC^n_{max} με διάφορες ιδιότητες διαλύματος ιωδιούχου Καλίου, πενταβορικού καλίου και πενταβορικού νατρίου όπως είναι η οσμωτική πίεση, η πυκνότητα και η επιφανειακή τάση. Έχει ανακαλυφθεί ότι οι πιο διάφανοι και πιο καλής επιφάνειας κρύσταλλοι γίνανε από διαλύματα που είχαν τιμές στο pH που ανταποκρίνονται στη μέγιστη οσμωτική πίεση με διαλύματα με τη χαμηλότερη οσμωτική πίεση παράγοντας τους χειρότερους κρυστάλλους.

Μια άλλη παράμετρος που χρησιμοποιείται συχνά για να χαρακτηρίσει την πυρήνωση είναι ο χρόνος επαγωγής ή η περίοδος, τ . Αυτός ορίζεται ως ο απαιτούμενος χρόνος για την δημιουργία των κρυστάλλων αφού έχουμε το υπέρκορο διάλυμα. Η μετρούμενη επαγωγική περίοδος δεν εξαρτάται από την ευαισθησία της καταγεγραμμένης τεχνικής. Γενικά θεωρείται ότι το τ είναι αντιστρόφως ανάλογο με το λόγο της πυρήνωσης, δηλαδή:

$$J = \frac{B'}{\tau}$$

ή

$$\tau = \frac{B'}{B} \exp\left[\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(kT)^3 (\ln S)^2}\right] \quad (51)$$

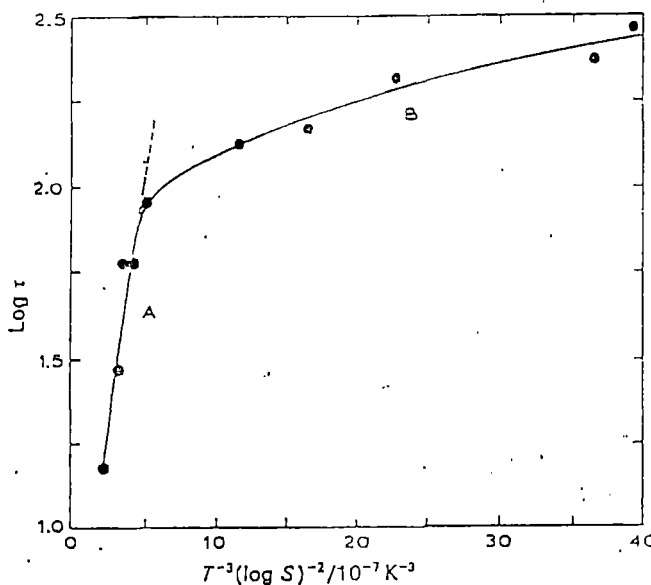
έτσι ώστε, για ομογενής πυρηνώσεις, ένα διάγραμμα $\log t$ έναντι $T^{-3}(\ln S)^{-2}$ θα πρέπει να είναι γραμμικό. Οι Mullin και Ang⁽¹⁰⁾ χρησιμοποίησαν αυτή τη μέθοδο για να βρουν ότι, για το θειικό αμμωνιακό νικέλιο με $S > 1.8$, η εξίσωση (51) ισχύει. Όπως φαίνεται στην εικ. 4, συμβαίνουν μεταβολές από την κλασική συμπεριφορά που περιγράφεται στην εξίσωση (51) σε χαμηλούς υπερκορεσμούς όπου οι ετερογενής πυρηνώσεις γίνονται οι επικρατέστεροι μηχανισμοί.

3.2. Ετερογενής πυρήνωση

Όπως φαίνεται στην εικ. 3, μπορεί να υπάρχει ένα διάλυμα διαφορετικής σύστασης μέσα στο οποίο το διάλυμα υπερκορεσμού είναι ανεπαρκές να κάνει ομογενή πυρήνωση αλλά επαρκές για να κάνει ετερογενή πυρήνωση σε ήδη υπάρχουσα επιφάνεια.

Εάν θεωρήσουμε μια δισδιάστατη πυρήνωση σε ένα υπόστρωμα χ , τότε η εξίσωση (5) τροποποιείται εξαιτίας της διαφοράς της ενδοεπιφανειακής ενέργειας ανάμεσα στο υπόστρωμα και το διάλυμα, $\gamma_{\chi s}$

και τις ενδοεπιφανειακές ενέργειες στον κρύσταλλο του υποστρώματος και στις ενδοεπιφάνειες κρυστάλλου διαλύματος, δηλαδή γ_{xc} και γ_{cs} , αντίστοιχα. Από αυτό, η εξίσωση (5) περιέχει ένα επιπλέον όρο: $A(\gamma_{xs} - \gamma_{xc} - \gamma_{cs})$. Η ευκολία της πυρήνωσης σχετικά με μια δισδιάστατη πυρήνωση σε ένα καθαρό κρύσταλλο εξαρτάται από την υπόδειξη του επιπρόσθετου όρου. Οι ετερογενείς πυρήνώσεις παράγουν κατά πολύ λιγότερα σωματίδια από ότι οι ομογενείς πυρήνώσεις και οδηγούν γενικά σε μεγαλύτερες επαγωγικές περιόδους, π.χ. εικ. 4. Από την άλλη μεριά η απότομη άνοδος της πυκνότητας των σωματιδίων με την αύξηση του υπερκορεσμού είναι χαρακτηριστικό του παρορμητισμού της ομογενούς πυρήνωσης.



Εικ.4. Αποτελέσματα από τη μελέτη της κινητικής της πυρήνωσης στο Θεικό αμμωνιακό νικέλιο A) ομογενής πυρήνωση B) ετερογενής πυρήνωση • πειραματικά στοιχεία. (Αναπαραγόμενα από την αναφορά 10 με την ευγενική βοήθεια του The Royal Society of Chemistry)

Εξαιτίας των δυσκολιών της σύζευξης κατά το χαρακτηρισμό των ετεροπυρήνων στο διάλυμα, κάποιες μελέτες έχουν καταφέρει να εξηγήσουν πειραματικά αποτελέσματα κατά ποσοτικό τρόπο. Αν θεωρήσουμε ότι, η πυρήνωση γίνεται και τα σωματίδια μεγαλώνουν χωρίς την ανακρυστάλλωση, τότε είναι πιθανό να αντλήσουμε πληροφορίες για τη σωματιδιακή πυκνότητα από μια θεώρηση της γεωμετρίας των σωματιδίων και της κινητικής ανάπτυξης.

Μία προσέγγιση είναι να προσθέσουμε ετεροπυρήνες σε υπέρκορα διαλύματα και να μετρήσουμε την κινητική της κρυστάλλωσης, και μετά από τα στοιχεία που θα πάρουμε, να εκτιμήσουμε την περιοχή επιφάνειας των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων. Με αυτό τον τρόπο, είναι εφικτό να πάρουμε πληροφορίες για τη δυνατότητα πυρήνωσης διαφορετικών ετεροπυρήνων και τις επιδράσεις των προκαταρκτικών χειρισμών στην ικανότητα της πυρήνωσης. Ένα παράδειγμα μιας τέτοιας εφαρμογής θα εξετασθεί στο κεφ.5.4.

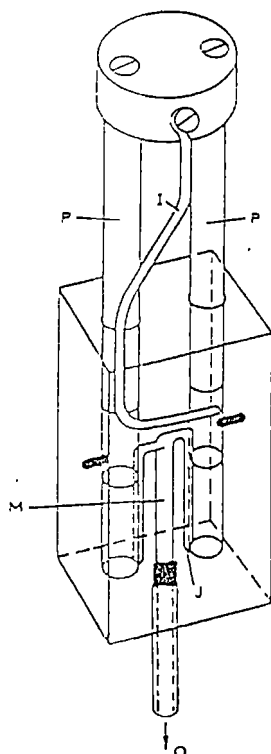
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Έχει χρησιμοποιηθεί ένα εύρος τεχνικών για να μελετηθεί η κινητική της κρυστάλλωσης στο υδατικό σύστημα. Οι πιο γνωστές περιγράφονται σύντομα παρακάτω.

4.1. Απευθείας μίξη

Αυτή η μέθοδος συχνά περιέχει μίξεις δύο ή περισσότερων διαλυμάτων έτσι ώστε το τελικό διάλυμα να είναι υπέρκορο με προσοχή στην κρυσταλλική φάση και στις ενάρξεις καθίζησης. Χρησιμοποιείται ευρέως στην προετοιμασία κρυσταλλικού υλικού και τη μελέτη της κινητικής της ομογενούς πυρήνωσης. Σε πολλές περιπτώσεις, ο μέγιστος, υπερεκορεσμός που επιτυγχάνεται θα εξαρτάται από τη μέθοδο της μίξης. Η πιθανότητα του σχηματισμού των προκαταρκτικών φάσεων και των μεταγενέστερων ανακρυσταλλοποιήσεων πρέπει επίσης να αναφερθεί. Για παράδειγμα, τα κρυσταλλικά προϊόντα που παίρνουμε από την ανάμιξη $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ και Na_2CO_3 εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων και τον χρόνο τις πέψης. Πολλά μειονεκτήματα της μεθόδου για τη μελέτη της κινητικής της ανάπτυξης της κρυστάλλωσης πηγάζουν μετά την πυρήνωση εξαιτίας των φτωχών χαρακτηριστικών και του κρυσταλλικού τύπου και της μορφολογίας.

Η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της κινητικής ομογενών πυρηνώσεων σε σταθερή θερμοκρασία.



Εικ. 5 Συσκευή απευθείας μίξης σχεδιασμένη από τον Nielsen ⁽¹²⁾. I Δείκτης θέσεως J αγωγοί εισροής M χώρος μίξης O σωλήνας εκροής P έμβολα.

Τυπικά, ένα δοχείο μίξης του τύπου που φαίνεται στην εικ.5 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για γρήγορες αντιδράσεις. Η περιοδική αγωγιμότητα μπορεί να καθοριστεί από μετρήσεις της θολερότητας στο χώρο μίξης. Τα σωματίδια που γίνονται μπορούν να μετρηθούν με αρκετές μεθόδους (βλέπε, για παράδειγμα, την επανεξέταση του Lieberman ⁽¹³⁾) και παρατηρούνται από αυτόφωτο μικροσκόπιο. Με αυτόν τον τρόπο, μπορούν να εξετασθούν με κάποια λεπτομέρεια, οι επιδράσεις του αρχικού

υπερκορεσμού στο κρυσταλλικό διάλυμα και στην πυκνότητα των σωματιδίων.

4.2. Μέθοδοι ανάπτυξης των πυρήνων (σπόρων).

Τα μειονεκτήματα που σχετίζονται με τη μέθοδο της απευθείας μίξης για την μέτρηση της κινητικής ανάπτυξης μπορούν να ξεπεραστούν εάν εξασφαλιστεί ότι η αρχική σύνθεση του διαλύματος βρίσκεται εντός της μετασταθερής περιοχής όπως φαίνεται στην εικ.3 και στην συνέχεια επάγουμε την ανάπτυξη με την πρόσθεση ενός «σπερματικού» υλικού. Αυτό επίσης μπορεί να χαρακτηριστεί ως ενδεχόμενο. Στην τέλεια περίπτωση, ο σπόρος μπορεί να είναι ένας απλός κρύσταλλος έχοντας μια απλή επιφάνεια (όπως εξετάζεται στο κεφ.4.2.4). Παρόλα αυτά, η πλειοψηφία των ερευνών έχει υιοθετήσει την πολυδιασκόρπιση σκόνης δειγμάτων μιας συγκεκριμένης περιοχής της επιφάνειας, κρυσταλλικού τύπου και μορφολογίας.

Όταν η σκόνη χρησιμοποιείται σαν σπόρος, είναι αναπόφευκτο, η ανάλυση των αποτελεσμάτων να εξαρτάται από την ετερογενετικότητα του «σπερματικού» υλικού, και ιδιαίτερα, τις διάφορες κρυσταλλικές επιφάνειες διασκορπισμένες στο δείγμα. Οι αλλαγές στη μορφολογία ή στη σχετική διασκόρπιση διαφορετικών κρυσταλλικών επιφανειών θα δυσκολέψουν επίσης την ερμηνεύσει των αποτελεσμάτων (βλέπε κεφ.2.4).

Εκτός αυτού, αυτή η μέθοδος είναι πολύ γνωστή εξαιτίας της απλότητας της πειραματικής τεχνικής και της σχέσης των πειραματικών συνθηκών με τη λύση πρακτικών προβλημάτων, π.χ στην ομάδα σχεδιασμού αντιδραστήρα. Στις μελέτες εμπλέκονται ανασταλτικοί παράγοντες για αυτό είναι συχνά επιθυμητό να ερευνηθεί η εσωτερική δράση ανάμεσα στον κρύσταλλο και τον αναστολέα, χωρίς την κρυσταλλική ανάπτυξη δηλαδή μέτρηση της απορρόφησης των ισόθερμων. Αυτό γίνεται πρακτικό μόνο με πρακτικές μεθόδους, εάν η περιοχή επιφάνειας της απορρόφησης είναι αρκετά μεγάλη για να παράγει επαρκής απορρόφηση και να επιτρέψει μετρήσιμες μεταβολές στη σύσταση του διαλύματος. Για αυτό οι σκόρες ταιριάζουν ιδανικά στην έρευνα όπου η διασκόρπιση του σπόρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για μελέτες κρυσταλλικών αναπτύξεων και για μελέτες της απορρόφησης.

Πρέπει να είναι γνωστά τα ακόλουθα χαρακτηριστικά σπόρων.

- α) Ο κρυσταλλικός τύπος και η μορφολογία από την διάθλαση των ακτινών X, μέσω αυτόφωτου μικροσκοπίου ή ανιχνευτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, ή υψηλής ανάλυσης εκπομπής ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.
- β) Η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων με πολλές μεθόδους ⁽¹³⁾
- γ) Οι ειδικές περιοχές επιφάνειας, Σ , μετρημένες με απορρόφηση αερίου (κρυπτό, άζωτο ή αργό σε χαμηλή θερμοκρασία) ή τεχνικές εναλλαγών ραδιοανιχνευτού

δ) Η αφθονία ξένων σωμάτων μέσα από υγρές αναλύσεις ή τεχνικές ευαισθησίας επιφάνειας όπως ηλεκτρονική μικροκαθετηριακή ανάλυση και δευτερεύουσα φασματοφωτομετρία μάζας ιόντος.

Αυτός ο χαρακτηρισμός θα είναι ιδιαίτερης σημασίας όταν συγκρίνονται σωματίδια ανάπτυξης που αποκτήθηκαν χρησιμοποιώντας διαφορετικές προετοιμασίες του ίδιου υλικού του σπόρου. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η απορρόφηση ετερογενών κατανομών που αναφέρονται στο κεφ.2.1, μπορεί να μας βοηθήσει να κατανοήσουμε διαφορές στη συμπεριφορά της ανάπτυξης.

Μετά την ανάπτυξη, οι κρύσταλλοι μπορεί να συγκριθούν με το αρχικό «σπερματικό» υλικό στην κρυσταλλική μορφοποίηση, στην μορφολογία, στο μέγεθος κατανομής, ή στην αφθονία μολύνσεων. Σε αυτό το σημείο, είναι σημαντικό τα διαλύματα να μην ταρασσονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε το κρυσταλλικό υλικό να κλασματοποιείται, π.χ η περιστροφή του μαγνητικού αναδευτήρα μπορεί να είναι επαρκής για να συνθλίψει κάποιους εύθραυστους κρυστάλλους. Κάποια μελέτη επίσης αναγκαία για να μας δείξει ότι μια ικανοποιητική ανάπτυξη μπορεί να μας καταστήσει ικανούς στην αναγνώριση του καθιζάνοντος υλικού. Αυτό είναι μόνο κανονικά αναγκαίο, όταν υπάρχει μια πιθανότητα διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων όπου πυρηνώνονται πάνω σε ένα σπόρο, ή όταν η παρουσία ενός αναστολέα επηρεάζει τη μορφοποίηση μιας καινούργιας φάσης.

Οι ποικίλες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για να μελετήσουμε την κινητική της ανάπτυξης με τη μέθοδο του «σπερματικού» όγκου συζητιούνται παρακάτω. Αυτές περιλαμβάνουν μεθόδους οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί για να μελετηθούν όχι μόνο δείγματα σκόνης αλλά και μεμονωμένοι κρύσταλλοι.

4.2.1. Η μέθοδος της ελεύθερης μετακίνησης

Η σύσταση του διαλύματος μετριέται ποτενσιομετρικά με τη χρήση εκλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων ή αγωγιμομετρικά χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο από πλατίνα. Καμιά προσπάθεια δεν γίνεται για να ελεγχθεί η σύσταση του διαλύματος.

Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου μπορούν να περιληφθούν σε:

- (i) η κινητική της ανάπτυξης ίσως μπορεί να μελετηθεί σε ένα εύρος υπερκόρεσμών με ένα πείραμα και
- (ii) η προσέγγιση του συστήματος σε μια θερμοδυναμική ισορροπία ίσως να μπορεί να μελετηθεί λεπτομερώς.

Η μέτρηση βολεύει στον αυτοματισμό χρησιμοποιώντας ένα μικροϋπολογιστή εργαστηρίου συνδεδεμένο μέσω ενός αναλογικό σε ψηφιακό μετατροπέα σε ένα ενισχυτή κυκλώματος. Σε σύμπλοκα διαλύματα, ένα απλό ηλεκτρόδιο αναφοράς μπορεί να συνδυαστεί με πολλά ηλεκτρόδια επιλογής και του υπολογιστή που χρησιμοποιείται για

να μεταδώσει το σήμα από το κατάλληλο ζευγάρι ηλεκτροδίων στον επεξεργαστή του υπολογιστή.

Σε περιπτώσεις όπου η αγωγιμότητα και τα ηλεκτρόδια ιονοεπιλογής χρησιμοποιούνται μαζί με ένα κύκλωμα ενέργειας, είναι αναγκαίο να απομονώνουμε τα ηλεκτρόδια το ένα από το άλλο όταν παίρνουμε μετρήσεις. Επίσης σε τέτοιες περιπτώσεις, μπορεί να είναι αναγκαία να διορθώσουμε όλες τις ενδείξεις αγωγιμότητας εξαιτίας της διαρροής ενός διαλύματος αναφοράς από τη συμβολή των υγρών του στοιχείου. Ο αυτοματισμός μας κάνει να μπορούμε να μετρήσουμε τη σύσταση του διαλύματος και την κινητική της ανάπτυξης κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Ο χρόνος ανταπόκρισης του συστήματος των ηλεκτροδίων πρέπει να είναι ταχύτερος από τη ταχύτητα της αντίδρασης. Το κυριότερο μειονέκτημα της τεχνικής που χρησιμοποιεί εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων απορρέει από τα προβλήματα που σχετίζονται με την ικανότητα των ηλεκτροδίων στις εφαρμογές περιλαμβάνουν αραιά ή ποικίλης σύστασης διαλύματα. Σε αραιά διαλύματα, το ζευγάρι ηλεκτροδίων μπορεί να παράγει ουσιώδεις διακυμάνσεις που γίνονται από τη διατάραξη και τη ροή γύρω από την ένωση των υγρών και τις ιονοευαίσθητες επιφάνειες..

Σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι πιθανό να χρησιμοποιούνται μέθοδοι βασισμένες σε χημικούς ανιχνευτές οι οποίες είναι αναγκαίοι για να εκχυλίσουν ένα ορισμένο όγκο του διαλύματος προς ανάλυση. Είναι

σημαντικό να εξασφαλίσουμε τον ολοκληρωτικό διαχωρισμό του διαλύματος από την κρυσταλλική φάση. Αυτή η κατάσταση γίνεται όταν ερευνούμε τις επιδράσεις της συνκαθίζησης και του αναστολέα των μικροσυστατικών, δηλαδή ανιχνεύσιμα μέταλλα και χαμηλού μοριακού βάρους οργανικά μόρια και επίσης σε μετρημένα διαλύματα για τα οποία δεν έχουν τοποθετηθεί τα κατάλληλα ηλεκτρόδια.

4.2.2. Μέθοδος της σταθερούς συστάσεως.

Μετά την προσθήκη του κρυσταλλικού σπόρου, η σύσταση του διαλύματος αντίδρασης παραμένει σταθερή με την προσθήκη των κατάλληλων πλεγματικών ιόντων στο διάλυμα. Επίσης, αυτή η μέθοδος αυτοματοποιείτε εύκολα χρησιμοποιώντας ιονοεπιλεκτικά ηλεκτρόδια για τον έλεγχο της σύστασης τους διαλύματος. Αυτό γίνεται χρησιμοποιώντας το σήμα από τον αισθητήρα για τον έλεγχο μηχανοκίνητων προχοϊδών έτσι ώστε η σύσταση του διαλύματος να παραμένει όσο το δυνατόν πιο σταθερή. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι τα εξής:

α) Η κινητική της ανάπτυξης κρυστάλλων μπορεί να μελετηθεί σε ένα καθορισμένο υπερκορεσμό για μεγάλες περιόδους. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο όταν μελετούμε τα αποτελέσματα των αναστολέων στην κινητική των όγκων.

β) Ο χημικός ανιχνευτής έχει μόνο να ανταποκριθεί σε μικρές αναταραχές μιας απλής σύστασης διαλύματος που βρίσκεται σε ισορροπία.

Στα πιο πολλά συστήματα, είναι αναγκαίο να ζευγαρώσουμε δύο ή περισσότερες προχοίδες μηχανικά. Αυτό είναι αναγκαίο για να επιβεβαιωθεί ότι η στοιχειομετρία των ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι σωστή. Για παράδειγμα, στην πρόσφατη μελέτη της ανάπτυξης φθοριούχου στρόντιου σε διάλυμα νιτρικού καλίου ⁽¹⁵⁾, το ειδικό ηλεκτρόδιο των ιόντων φθορίου χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο της πρόσθεσης δύο ρυθμιστικών διαλυμάτων (1) νιτρικό στρόντιο + νιτρικό κάλιο και (2) φθοριούχο κάλιο.

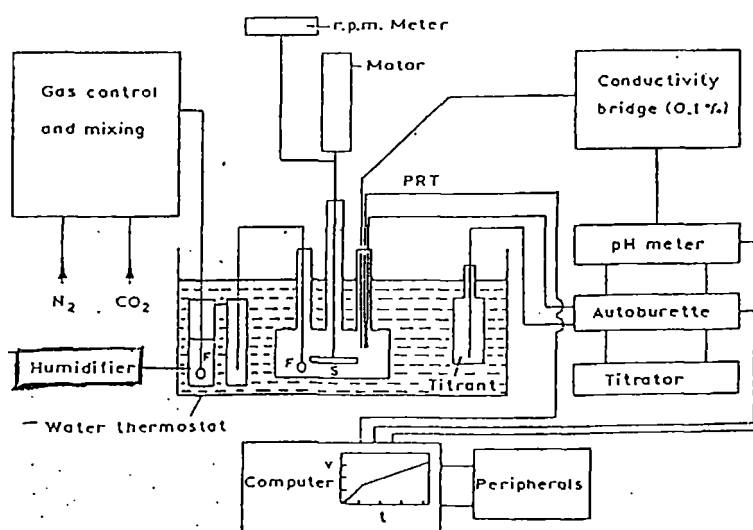
Επειδή το σήμα από το ηλεκτρόδιο του φθορίου ήταν αρκετά σταθερό κατά τη διάρκεια του πειράματος καθίζησης, φανερώνεται ότι η δράση του ιόντος του φθορίου ήταν σταθερή. Είναι επίσης πιθανό να δούμε αντιδράσεις σε ιδιαίτερες συνθήκες, όπως π.χ σταθερό pH, χρησιμοποιώντας ποτενσιοστατικές συνδέσεις. Σε αυτό των τύπο πειράματος, μόνο η ενέργεια ενός απλού ιόντος μένει σταθερή.

Κάποια προσοχή είναι απαραίτητη στην εκτίμηση της μεθόδου για συγκεκριμένες εφαρμογές. Δεν είναι απαραίτητο να ρυθμίσουμε το ηλεκτρόδιο διότι εάν αποκτήσουμε ένα σταθερό σήμα πριν την πρόσθεση του σπόρου, μπορεί να αναλυθεί από ένα εκχύλισμα του διαλύματος.

Παρόλα αυτά, είναι απαραίτητο να ελέγξουμε για μεταβολές στη συμπεριφορά του ηλεκτροδίου κατά τη διάρκεια του πειράματος για την

ανάπτυξη. Αυτό είναι εφικτό παίρνοντας δείγμα από το εσωτερικό και αναλύοντάς το. Σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν δύο παρόμοια ηλεκτρόδια και να συγκρίνουμε τα δύο σήματα συνεχώς για να εκτιμήσουμε εάν όντως υπάρχει πρόβλημα.

Η χρήση της αγωγιμότητας σαν μέτρο της σύστασης του διαλύματος είναι περιορισμένη εκτός εάν δεν υπάρχει άλλος έλεγχος της σύστασης του διαλύματος. Η εικόνα 6 παριστάνει σχηματικά μια συσκευή όπου χρησιμοποιείται για να παρακολουθήσει τη κρυσταλλική ανάπτυξη του ασβεστίτη από διαλύματα δικαρβονικού ασβεστίου σε συνθήκες σταθερής σύστασης. Σε αυτή την περίπτωση το διοξείδιο του άνθρακα μένει σταθερό από τη ροή του υδατικά κορεσμένου μίγματος διοξειδίου του άνθρακα και αερίου αζώτου.



Εικ.6 Σχήμα της συσκευής μέτρησης της κινητικής της κρυσταλλικής ανάπτυξης σε συνθήκες σταθερής σύστασης του διαλύματος. Και η συγκέντρωση του CO_2 και η αγωγιμότητα μένουν σταθερές με την προσθήκη ενός μίγματος αερίου και ενός ρυθμιστικού διαλύματος.

Η αγωγιμότητα φαίνεται στην οθόνη χρησιμοποιώντας μια γέφυρα a.c. με το αναλογικό σήμα όπου συνδέεται με μια εύκολη στατική συναρμολόγηση pH. Ένα μεταστατικό διάλυμα όπως το δικαυβονικό ασβέστιο χρησιμοποιείται ως ρυθμιστικό. Σε αυτό τον τύπο πειράματος, είναι ουσιώδες να έχουμε καλό έλεγχο στη θερμοκρασία και να εξασφαλίσουμε ότι η μεταφορά του διοξειδίου του άνθρακα είναι επαρκής ώστε να παραμένει σε σταθερή συγκέντρωση το διοξείδιο του άνθρακα στο διάλυμα.

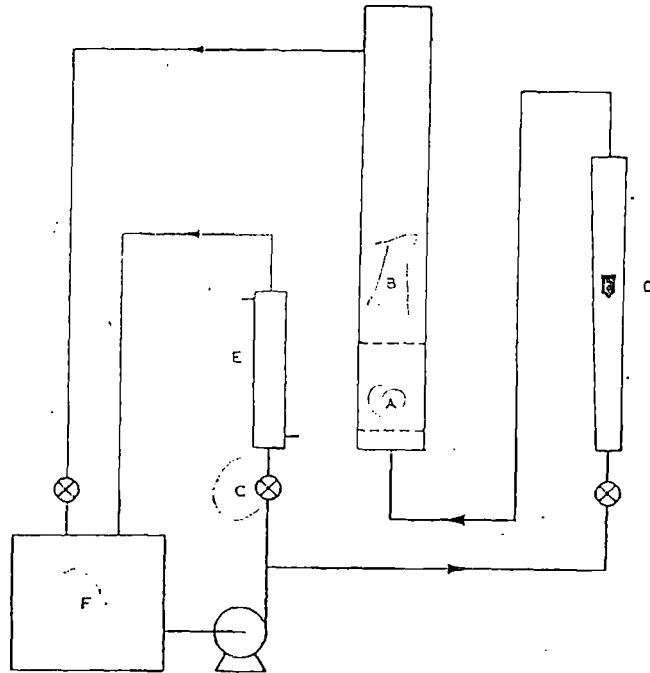
4.2.3 Μέθοδος της πυθμενέας ρευστοποίησης.

Αυτό συμπεριλαμβάνεται ως ένα παράδειγμα των τεχνικών που χρησιμοποιούνται στις μελέτες των βιομηχανοποιημένων αποκρυσταλλώσεων. Ένα σχήμα του συστήματος πυθμενέας ρευστοποίησης παρουσιάζεται στην εικ.7. Η συσκευή θα μπορούσε να λειτουργήσει σε συνθήκες ελεύθερης μετακίνησης ή σταθερής σύστασης όπως περιγράφηκαν παραπάνω.

Οι κρύσταλλοι παραμένουν σε αιώρηση ρυθμίζοντας τη ροή του σωλήνα ρευστότητας, B, (εικ. 7) χρησιμοποιώντας την παρακαμπτήριο βαλβίδα, C. Η θερμοκρασία του συστήματος ελέγχεται μέσω ενός ψυχρού άνθρακα E, και η ταχύτητα ροής μετριέται χρησιμοποιώντας το μέτρο D. Ο

απαιτούμενος υπερκορεσμός μπορεί να επιτευχθεί ρυθμίζοντας τη θερμοκρασία του διαλύματος πριν προστεθεί ο αιωρούμενος σπόρος.

Το κυριότερο πλεονέκτημα της σχεδίασης είναι ότι η κρυσταλλική ανάπτυξη μπορεί να μελετηθεί κάτω από αναπαραγωγικές υδροδυναμικές συνθήκες παρόμοιες με εκείνες σε αληθινούς αποκρυσταλλωτές ρευστοποίησης.



Εικ.7. Διάγραμμα του αποκρυσταλλωτή πυθμενέας ρευστοποίησης. Α, χώρος ηρεμίας για να μειωθούν οι μεγάλοι στροβιλισμοί. Β, ζώνης αντίδρασης. C, παρακαμπτήριος βαλβίδα. D, μέτρο ροής. E, ψυχρός άνθρακας. F, ντεπόζιτο διαλύματος.

Εάν η μέθοδος χρησιμοποιείται για το σκοπό της αναβάθμισης των βιομηχανικών αντιδραστήρων, είναι απαραίτητο τα αποτελέσματα του υπερκορεσμού, από την θερμοκρασία και την ταχύτητα του διαλύματος στην κρυσταλλική ανάπτυξη να είναι γνωστές λεπτομερώς. Αυτοί οι παράγοντες πιθανόν μελετούνται καλύτερα σε απλούστερα εργαστήρια όπως περιγράφονται στα κεφ. 4.2.1, 4.2.2 και 4.2.4.

4.2.4. Μέθοδος του απλού κρυστάλλου

Ιδανικά η μελέτη της κινητικής ανάπτυξης απαιτεί μαζί και το διάλυμα και οι κρύσταλλοι να είναι εντελώς «χαρακτηρισμένοι». Πρακτικά, τα πιο δύσκολα προβλήματα μας έχουν συνήθως σχέση με τη δική μας έλλειψη γνώσεων για την κατασκευή της επιφάνειας των κρυστάλλων.

Η κινητική της ανάπτυξης σε αιώρηση παρουσιάζει μια μέση σχέση ανάμεσα στον όγκο και στον υπερκορεσμό για εκτεθειμένες κρυσταλλικές επιφάνειες (κεφ. 2.4). Η χρήση των απλών κρυστάλλων μειώνει σημαντικά την αβεβαιότητα διότι η γεωμετρία του κρυστάλλου και οι εκτεθειμένες επιφάνειες μπορούν να ελεγχθούν. Αυτό επιτρέπει να μετρηθεί ο λόγος του επιμήκους όγκου με μεγάλη ακρίβεια σε συγκεκριμένες κρυσταλλικές επιφάνειες. Ο κρύσταλλος μπορεί κανονικά να αναπτύξει καλά μια απαλή επιφάνεια επαρκούς μεγέθους για να μπορέσει να γίνει μελέτη και ο μικρότερος αριθμός ανωμαλιών επιφάνειας.

Το κυριότερο μειονέκτημα με τη χρήση των κρυστάλλων είναι ότι οι μεμονωμένοι κρύσταλλοι δεν «χαρακτηρίζονται» εύκολα σε μικροσκοπικό επίπεδο. Πειράματα με μεμονωμένους κρυστάλλους του ίδιου μεγέθους και ανοιχτού πλέγματος μπορεί να παράγουν διαφορετικές κινητικές εξαρτώμενες από την κατασκευή της επιφάνειας, π.χ ελάττωμα στην πυκνότητα, στον μεμονωμένο κρύσταλλο. Έτσι, μπορεί να γίνει αναγκαίο

να προετοιμάσουμε τις εκτεθειμένες επιφάνειες κατά κάποιο τρόπο, π.χ σκληραίνοντας τες σε μια ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου ή γυαλιζοντάστες, έτσι ώστε να παραχθεί μια πιο ομοιόμορφη επιφάνεια.

Εναλλακτικά, οι μετρήσεις σε ένα αριθμό μεμονωμένων κρυστάλλων μπορεί να επιτρέψει καλύτερη κατανόηση του ρόλου της μορφολογίας της επιφάνειας στην κινητική. Αυτή η προσέγγιση θα πρέπει να προάγει μια βολική σύνδεση με τις μελέτες στις αιωρήσεις. Οι μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί για να μελετηθεί η ανάπτυξη μεμονωμένων κρυστάλλων μπορεί να χωριστεί σύμφωνα με το εάν η αντίδραση είναι ελεγχόμενη στην επιφάνεια ή ελέγχεται από τη μεταφορά των ιόντων από το διάλυμα στην κρυσταλλική επιφάνεια.

α) Αντιδράσεις ελεγχόμενες στην επιφάνεια.

Οι μέθοδοι που αναφέρονται παραπάνω στα κεφ. 4.2.1 και 4.2.2 είναι εξίσου εφαρμόσιμες στις μελέτες της ανάπτυξης των απλών κρυστάλλων. Η περιορισμένη περιοχή επιφάνειας που διατίθεται για την αντίδραση οδηγεί σε μικρές μεταβολές στη σύσταση του διαλύματος. Κατά συνέπεια, γίνεται πιο δύσκολο να μετρηθούν οι ταχύτητες των αντιδράσεων από τις μεταβολές στη συγκέντρωση έτσι η πλειοψηφία των μελετών που έχουν γίνει έχουν χρησιμοποιήσει διάφορες τεχνικές. Αυτές ποικίλουν από τη ζύγιση ενός αιωρούμενου κρυστάλλου ⁽¹⁶⁾ σε ποικίλες οπτικές μεθόδους που σχεδιάστηκαν για να μετρήσουν τη γραμμική ανάπτυξη του ρυθμού της σωματιδιακής κρυσταλλικής επιφάνειας [17,18]. Η απλούστερη

μέθοδος για να γίνει αυτό είναι η τοποθέτηση σε ένα θερμοστατικό χώρο ροής και ο έλεγχος στην σύνθεση του διαλύματος, δηλαδή ο βαθμός υπερκορεσμού σε ένα διαφορετικό δοχείο.

Ένας τρόπος για να ελεγχθεί ο υπερκορεσμός βασίζεται στον δύο δοχείων κρυσταλλοποιητή των Walker-Kohman ⁽¹⁹⁾. Ένα πιο πρόσφατο σχέδιο αυτού του τύπου του αντιδραστήρα φαίνεται στην εικ.8. Η αρχή του βασίζεται στην διάλυση ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα στο δοχείο V_2 σε θερμοκρασία T_2 και να επιτρέψει την ανάπτυξη ενός μεμονωμένου κρυστάλλου σε ένα άλλο δοχείο, V_1 , σε θερμοκρασία, T_1 . Η διαφορά στη θερμοκρασία στα δύο δοχεία επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας θερμαντήρα H_2O . Οι οπτικές παραμορφώσεις είναι ελάχιστες λόγω τις κατασκευής των δοχείων που είναι από κατάλληλο οργανικό γυαλί. Έχουν προταθεί πολλές τροποποιήσεις σε αυτό το σχεδιασμό, συμπεριλαμβανομένου τριών δοχείων (βλέπε για παράδειγμα την αναφορά ⁽²⁰⁾).

Με συντομία, τα κυριότερα στοιχεία που είναι σημαντικά για αυτόν τον τύπο της μελέτης είναι τα εξής:

- 1) έλεγχος στη σύσταση του διαλύματος κοντά στην κρυσταλλική επιφάνεια και καλός έλεγχος της θερμοκρασίας στον αποκρυσταλλοποιητή.
- 2) καλή ανάμιξη του διαλύματος πολύ κοντά στην κρυσταλλική επιφάνεια προκειμένου να εξασφαλίσουμε θερμοκρασιακή ομοιογένεια και
- 3) κατάλληλη τοποθέτηση του κρυστάλλου για να επιτρέψει τη μέτρηση της αναλογίας του όγκου με οπτικές μετρήσεις ή άλλα μέσα

β) Αντιδράσεις ελεγχόμενης μεταφοράς

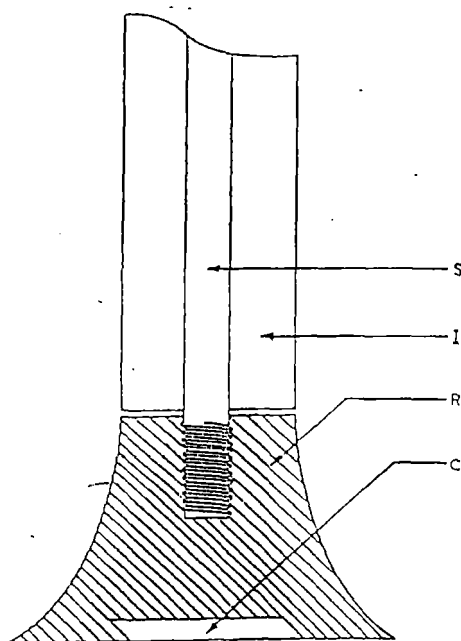
Εάν οι κινητικές ανάπτυξης ελέγχονται από τη μεταφορά των ιόντων από το κυρίως διάλυμα στην επιφάνεια του κρυστάλλου, είναι ουσιώδες να γίνουν πειράματα σε καλώς καθορισμένες θερμοδυναμικές συνθήκες. Αυτό είναι δυνατό εάν χρησιμοποιηθεί ένας περιστρεφόμενος δίσκος-ηλεκτρόδιο όπως φαίνεται στην εικ. 9. Ο κρύσταλλος συνήθως τοποθετείται στο κέντρο σε ένα ρητινώδη δίσκο, γυαλισμένο με πετραδάκια διαμαντιού και πλυμένο. Είναι επίσης απαραίτητο να σκεπάσουμε τον κρύσταλλο διότι ένα μέρος του δίσκου εκτίθεται στο διάλυμα.

Οι ρυθμοί των μεταφερόμενων ιόντων από τη διάχυση και την ανταλλαγή της θερμοκρασίας στην επιφάνεια του περιστρεφόμενου δίσκου έχει περιγραφεί από τον Levich ⁽²¹⁾. Η σύγκρουση των ιόντων με την επιφάνεια καθορίζεται από την ταχύτητα περιστροφής του δίσκου.

Έτσι, σε σταθερό υπερκορεσμό ο ρυθμός γραμμικής ανάπτυξης της εκτεθειμένης επιφάνειας από την ταχύτητα περιστροφής. Με αυτή την τεχνική, δεν είναι εύκολο να μετρήσουμε το ρυθμό της ανάπτυξης του κρυστάλλου απευθείας. Αυτός συχνά καθορίζεται από την χρήση των μεθόδων της ελεύθερης μετακίνησης ή της σταθερής σύνθεσης όπως περιγράφεται πιο πάνω.

5. ΜΟΝΤΕΛΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

Η έρευνα για την κρυσταλλική ανάπτυξη στα υδατικά συστήματα έχει αναβαθμιστεί κυρίως για την δική μας κατανόηση της διαδικασίας που καθορίζει την κινητική της.



Εικ.9. Περιστρεφόμενος δίσκος, S, κύριος οδηγός συνδεδεμένος στον κινητήρα και στο κοντρόλερ. I, εσωτερικός φλοιός, συνήθως κατασκευάζεται από PTFE. R, ρητινώδης δίσκος. C, μεμονωμένος κρύσταλλος τοποθετημένος στη ρητίνη με δίσκο που εκτίθεται.

Ιδιαίτερα, στο πως ο βαθμός ανάπτυξης εξαρτάται από την κρυσταλλική μορφολογία, ή την ειδική περιοχή επιφανείας, τη τάση προς

ένωση ή τον υπερκορεσμό του διαλύματος και τη θερμοκρασία. Δυστυχώς, λόγω των πολύπλοκων διαδικασιών που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της αποκρυστάλλωσης καθιστά αδύνατο να προταθεί ένα παγκόσμιο μοντέλο για την ανάπτυξη έτσι τα αποτελέσματα συνήθως περιγράφονται με όρους εμπειρικών ή ημι-εμπειρικών εξισώσεων.

Σε κάποιες περιπτώσεις, είναι δυνατόν να αναπτυχθούν μοντέλα που βασίζονται σε μοριακούς μηχανισμούς αποκρυστάλλωσης, τα οποία εξηγούν τις εξισώσεις αναλογίας. Στην πραγματικότητα, όπως συζητήθηκε παραπάνω, η ίδια εξίσωση αναλογίας μπορεί να προέρχεται από τη βάση διαφορετικών μηχανισμών. Σε αυτές τις περιπτώσεις, μπορεί να είναι πιθανό να ξεχωρίσουμε μοντέλα χρησιμοποιώντας στοιχεία ανάπτυξης τα οποία λήφθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία.

Η βάση της τωρινής μας κατανόησης για την κινητική της κρυσταλλικής ανάπτυξης πηγάζει από την αναγνώριση των καθοριστικών ποσοστών των σκαλοπατιών.

1) Τη μεταφορά των μονάδων ανάπτυξης από το κυρίως διάλυμα μέσω του υδροδυναμικού οριακού στρώματος σε μια περιοχή παρακείμενη στο στρώμα απορρόφησης του κρυστάλλου. Αυτό συχνά αναφέρεται ως κυρίως ελεγχόμενη μεταφορά, ένταση ελεγχόμενης διάχυσης, ή απλά ελεγχόμενη μεταφορά.

2) Η απορρόφηση των μονάδων ανάπτυξης μέσα στο στρώμα απορρόφησης της επιφάνειας. Αυτό το βήμα είναι πολύ πιθανό να εμπλέξει

μα επιμέρους αφυδάτωση των μονάδων αυτών. Το στρώμα απορρόφησης είναι μια περιοχή άμεσα συνεχόμενη στην επιφάνεια, πάχους $<1000\text{nm}$. Είναι το κομμάτι του ηλεκτρικού διπλού στρώματος των ιοντικών κρυστάλλων, που ορίζεται ως στρώμα Stern, στο οποίο συμβαίνουν συγκεκριμένες απορροφήσεις.

3) Η διάχυση των μονάδων ανάπτυξης κατά μήκος της κρυσταλλικής επιφάνειας προς ένα σκαλοπάτι.

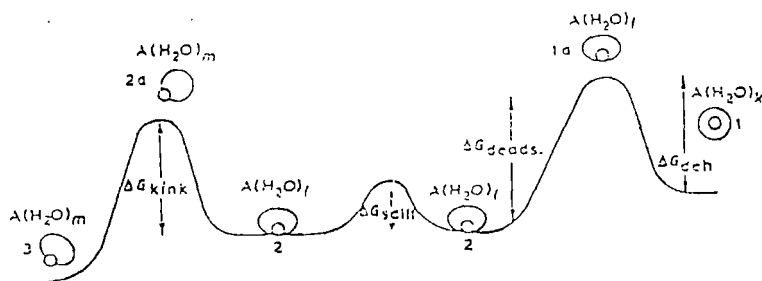
4) Η συγχώνευση των μονάδων ανάπτυξης σε μια ανωμαλία ή σε ένα σκαλοπάτι. Αυτή η διαδικασία μπορεί να συνοδευτεί από περαιτέρω αφυδάτωση είτε κατά τη διάρκεια της συγχώνευσης είτε αργότερα. Το σκαλοπάτι μπορεί να είναι σε μια δισδιάστατη επιφάνεια του πυρήνα ή σε μια επιφανειακή ανωμαλία σπειροειδούς ανάπτυξης.

Το πιο αργό βήμα σε αυτή τη σειρά της διαδικασίας θα γίνει σε περιορισμένο βαθμό. Παρόλα αυτά εάν μια παράλληλη διαδικασία, όπως η απευθείας συγχώνευση μονάδων ανάπτυξης από το διάλυμα στις ανωμαλίες του κρυστάλλου είναι ταχύτερη, τότε αυτό το σκαλοπάτι θα γίνει σε περιορισμένο βαθμό.

Ένα σχήμα της διαδικασίας της επιφάνειας φαίνεται στην εικ.10. Η περιγραφή του μπορεί να αποδοθεί παρακάτω ως εξής:

1. Η ενυδατωμένη μονάδα ανάπτυξης στην υδατική φάση καταγράφεται ως $A(\text{H}_2\text{O})_k$

- 1α. Ενεργοποιείται σταδιακά μια αφυδατωμένη μονάδα ανάπτυξης για είσοδο στο στρώμα απορρόφησης. Φαίνεται στην εικ.10 ως $A(H_2O)_1$
2. Απορροφημένη μονάδα ανάπτυξης. Το δυναμικό ενεργειακό πεδίο του κρυστάλλου παράγει φραγμό στην κατεύθυνση της επιφάνειας.
- 2α. Μια ενεργοποιημένη αφυδατωμένη ανάπτυξη για την είσοδο σε μια θέση ανωμαλίας σε ένα σκαλοπάτι, $A(H_2O)_m$
3. Η σταδιακά ενυδατωμένη μονάδα ανάπτυξης συγχωνευμένη σε μια ανωμαλία κρυστάλλου. Φαίνεται πιθανό ότι η μονάδα αυτή θα αφυδατωθεί πλήρως σε αυτό το σημείο

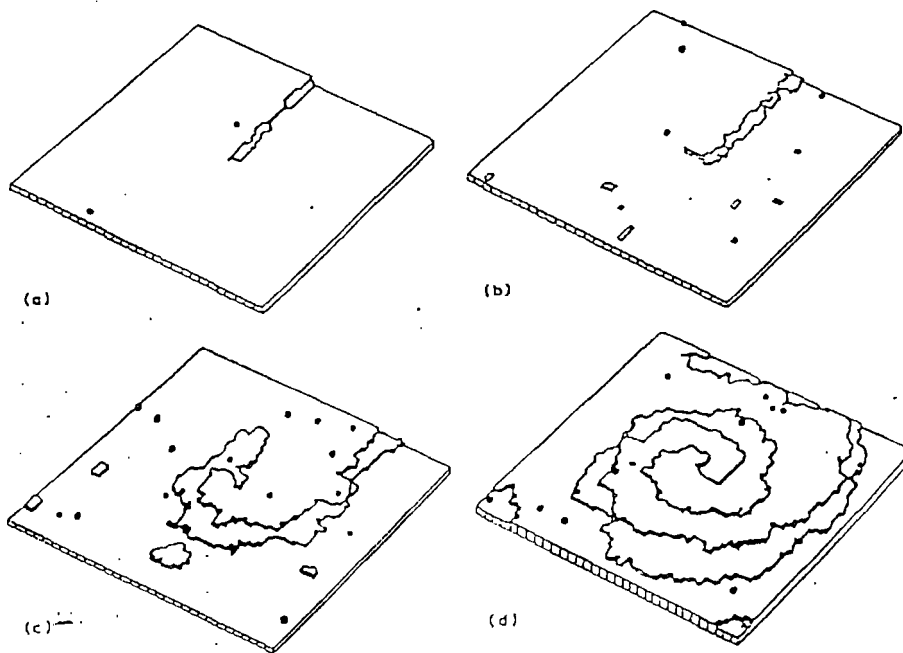


Εικ.10. Σχηματισμένες καταστάσεις ένυδρων ιόντων και ενδυνάμεων φραγμών οι οποίοι πρέπει να προσπεραστούν προκειμένου ένα ιόν να μπορεί να μπει σε μια ανωμαλία

Αυτό οδηγεί σε νόμους ενυδάτωσης $K \geq 1 \geq m$. Οι χρόνοι ανάπαυσης, τ_1 , δίδονται από τη θεωρία του Eyring.

$$r = \left(\frac{h}{kT} \right) x \exp\left(\frac{\Delta G_i}{kT} \right) \quad (52)$$

όπου οι τέσσερις ενέργειες ενεργοποίησης, ΔG_i , φαίνονται στην εικ.10.



Εικ.11. Η μορφοποίηση ενός προτύπου σπειροειδούς σκαλοπάτι σε μια απλή κυβική $\{100\}$ επιφάνεια. Μια απλή στρεβλή ανωμαλία της χωρίζει εσωτερικά το τμήμα της επιφάνειας στο κέντρο και σε αυτό το σημείο εκφύονται δύο σκαλοπάτια. Στην ισορροπία, τα δύο αυτά σκαλοπάτια είναι περίπου ευθεία αλλά, όταν εφαρμόζεται η άγουσα δύναμη, αυτά προωθούνται και ενδέχεται τελικά να δώσουν μια πυκνή τάξη περιοχών κόψεων στην κρυσταλλική επιφάνεια.

Ίσως οι πιο βάσιμες προσπάθειες να μοντελοποιήσουν την κρυσταλλική ανάπτυξη αναπτύχθηκαν από τους Burton et al. (BCF) θεωρία⁽²⁴⁾. Αυτές θα αναλυθούν με κάποιες λεπτομέρειες, παρακάτω.

5.1 Θεωρία της ανάπτυξης των Burton, Carrera και Frank

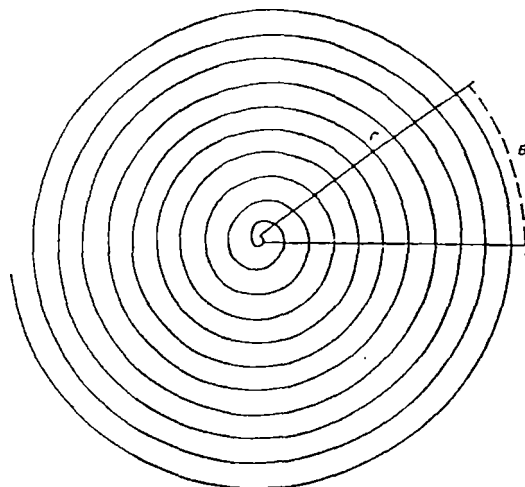
Όπως συζητήθηκε στο κεφ. 2.1, ο Frank ⁽²⁾ πρότεινε ότι μία στρεβλή ανωμαλία που αναδύεται σε μία κρυσταλλική επιφάνεια παρέχει τα απαραίτητα σκαλοπάτια για ανάπτυξη, ακόμα και σε χαμηλούς υπερκορεσμούς, όπου μία δισδιάστατη πυρήνωση είναι αδύνατη. Όταν το διάλυμα που βρίσκεται σε επαφή με τον κρύσταλλο γίνεται υπέρκορο, γεννιούνται σκαλοπάτια, τα οποία κινούνται περίπου στο κέντρο της επιφανειακής ανωμαλίας. Έχει βρεθεί ένας αριθμός τέτοιων σπειρών ⁽²⁶⁾ και έτσι η διαδικασία της μορφοποίησης ενός προτύπου σπειροειδούς σκαλοπατιού έχει εξομοιωθεί από υπολογιστή ⁽²⁵⁾.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στην εικ.11 και δείχνουν πως δύο συνεργαζόμενα σκαλοπάτια τερματίζουν σε μία διπλή σπείρα, όπου καλύπτει ολόκληρη την κρυσταλλική επιφάνεια. Παρατηρούνται επίσης δισδιάστατοι πυρήνες, κάποιοι εκ των οποίων συγχωνεύονται στην εξελιγμένη σπείρα.

Το σχήμα της σπειροειδούς ανάπτυξης μπορεί να είναι λίγο μπλεγμένα και προσεγγίζεται μόνο από αναλυτικές λειτουργίες, όπως η σπείρα του Αρχιμήδη, που υιοθετήθηκε από τους Burton et al ⁽²⁴⁾ και φαίνεται στην εικ. 12.

Η σχέση ανάμεσα στην ταχύτητα ενός κανονικού και ενός καμπυλωτού σκαλοπατιού, μπορεί να εξαχθεί χρησιμοποιώντας την

προσέγγιση του Nielsen ⁽²⁷⁾. Έτσι μπορεί να υπολογιστεί μία σπείρα σταθερής καταστάσεως που είναι σε επαφή με ένα σταθερό υπέρκορο διάλυμα.



Εικ.12. Μία προσέγγιση σε ένα απλό σπειροειδής σκαλοπάτι (μία σπείρα του Αρχιμήδη)

Ακολουθώντας τη μέθοδο που συζητήθηκε στο κεφ. 2.1, η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού ενός δισδιάστατου δισκοειδούς πυρήνα ακτίνας r στον κρύσταλλο είναι :

$$\Delta G_d = 2\pi r d \gamma - \frac{\pi r^2 d \Delta \mu}{V_m} \quad (53)$$

όπου d και V_m είναι η απόσταση του πλέγματος και ο μοριακός όγκος.

Έτσι, η πρότυπη ακτίνα όταν $(d\Delta G_d/dr)_{T,P=0}$ δίνεται από :

$$r^* = \frac{\gamma V_n}{\Delta \mu} = \frac{\gamma V_m}{kT\beta} \quad \text{ή} \quad \frac{\gamma V_m}{kT \ln S} \quad (54)$$

Εάν η ροή των μονάδων ανάπτυξης σε μία ανωμαλία θεωρείται ανάλογη του κορεσμού S , τότε η καθαρή ροή είναι $(S-S_R)$, όπου S_R είναι η ισορροπία κορεσμού σε ένα σκαλοπάτι ακτίνας R , δηλαδή :

$$S_R = \exp(\gamma Vm/kTR) = [\exp(\gamma Vm/kTr^*)]^{r^*/R}$$

$$S_R = S^{r^*/R} \quad (55)$$

Εάν η πυκνότητα της ανωμαλίας είναι ανάλογη στο $f(s)$ (βλέπε εξίσ.4), τότε η τελευταία ταχύτητα ενός γραμμικού σκαλοπατιού είναι :

$$U_{oo} = k'(S-1)f(s) \quad (56)$$

και για ένα κυκλικό σκαλοπάτι :

$$U_R = k'(S - S_R)f(S) \quad (57)$$

όπου k' είναι μία σταθερά. Απαλείφοντας το k' χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (56) και (57) και αντικαθιστώντας στην εξίσωση (55) έχουμε :

$$U_R = \frac{U_{oo} \cdot (S - S^{r^*/R})}{S - 1} \quad (58)$$

Γράφοντας το $S^{r^*/R} = [1 - (S-1)]^{r^*/R}$ και προεκτείνοντας τις εξισώσεις οδηγούμαστε στο :

$$U_r = U_{oo} \left(1 - \frac{r^*}{R}\right) \left[1 + \frac{r^*(S-1)}{2R} + \dots\right] \quad (59)$$

το οποίο, για $S \approx 1$, πέφτει στο :

$$U_r = U_{oo} \left(1 - \frac{r^*}{R}\right) \quad (60)$$

η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε από τους Burton et al.

Σ'αυτή την περίπτωση, όταν ο υπερκορεσμός αυξάνεται, η σπείρα θα προχωρήσει από μόνη της έως ότου ακτίνα της σφαίρας από το κέντρο

φτάσει την πρότυπη τιμή r^* . (από την εξίσ. 54), στην οποία το σημείο $U_R=0$ και η όλη σπείρα περιστρέφεται με ένα σταθερό σχήμα και με σταθερή απόσταση σκαλοπατιού y_0 (βλ.εικ.12).

Εξισώσεις όπως η (59) και η (60) αγνοούν την ενεργειακή τάση που γίνεται από την παρουσία μίας ανωμαλίας της επιφάνειας (βλέπε για παράδειγμα την αναφορά 28).

Η πυκνότητα των σκαλοπατιών, $1/y_0$ ή η απόσταση αυτού, y_0 στη σταθερή κατάσταση είναι μία σημαντική παράμετρος στη θεωρία BCF. Η απόσταση του σκαλοπατιού μπορεί να εκτιμηθεί από το $y_0=2\pi U_\infty/\omega$, όπου ω είναι η γωνιακή ταχύτητα για μία περιστρεφόμενη σπείρα. Χρησιμοποιώντας τις πολικές συντεταγμένες (r,θ) , όπως φαίνεται στην εικ.12 η γωνιακή ταχύτητα μπορεί να καθοριστεί με όρους όπως U_∞ και r^* , από τη λύση των τριών εξισώσεων για το U_∞ (π.χ. εξίσ. 58 ή 60), η ακτίνα της σφαίρας R , σε σημείο (r,θ) και η γωνιακή ταχύτητα, δηλαδή :

$$R = \frac{(1+r^2\theta'^2)^{3/2}}{2\theta' + r^2\theta'^3 + r\theta''} \quad (61)$$

και

$$\omega = \frac{U_R}{r} [1+(r\theta')^2]^{1/2} \quad (62)$$

όπου $\theta'=d\theta/dr$ και $\theta''=d^2\theta/dr^2$.

Η απλούστερη προσέγγιση στη λύση είναι η σπείρα του Αρχιμήδη (εικ.12).

$$r = 2 r^* \theta$$

$$\omega = \frac{U_{00}}{2 r^*} \quad (63)$$

Οι Burton et al έδειξαν ότι αυτές οι εξισώσεις είναι μία καλή προσέγγιση για σκαλοπάτια που ισαπέχουν και τα οποία και τα οποία δεν είναι κοντά στο κέντρο της σπείρας. Σ' αυτή την προσέγγιση :

$$y_0 = 2r^*(\theta + 2\pi) - 2r^*\theta = 4\pi r^* \quad (64)$$

Μία πιο αυστηρή λύση παρουσιάσθηκε από τους Burton et al χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (60) – (62), που οδηγεί σε μία γωνιακή ταχύτητα :

$$\omega = \frac{3^{1/2} U_{00}}{2 r^* (1 + 3^{1/2})} \quad (65)$$

και η απόσταση των σκαλοπατιών είναι :

$$y_0 = \frac{4\pi r^* (1 + 3^{1/2})}{3^{1/2}} \approx 19,8 r^* \quad (66)$$

Ακόμα και αν αυτές οι λύσεις είναι κατά προσέγγιση, οι εξισώσεις που προέρχονται χρησιμοποιώντας το U_{00} από την εξίσωση (60) αναμένεται να βγάλουν περίφημα συμπεράσματα για χαμηλούς υπερκορεσμούς π.χ. για $1 < S \leq 1.3$, όπου έχει εφαρμοστεί. Παρόλα αυτά, η πλειονότητα της εργασίας με τα υδατικά συστήματα εμπλέκει τις κρυσταλλικές αναπτύξεις σε πολύ υψηλότερους υπερκορεσμούς.

Πίνακας 2.

Παράγων κορεσμού S	Παράγων δ
1.0	1
1.5	0.933
2.0	0.893
2.5	0.865
3.0	0.845
3.5	0.830
4.0	0.817
4.5	0.807
5.0	0.798
10.0	0.750

Αναλογία από διαστάσεις σκαλοπατιών από τις εξισώσεις (66) και (68) υπολογισμένες σύμφωνα με την εξίσωση (69).

Ο Nielsen ⁽²⁷⁾ αναγνώρισε τον περιορισμό στην εκτίμηση του y_0 και επέκτεινε τη χρήση του BCF σε υψηλότερους υπερκορεσμούς, χρησιμοποιώντας την εξίσωση (58) και ακολουθώντας την αρχική μαθηματική σκέψη των Burton et al. Τα τελικά αποτελέσματα μπορούν να εκφραστούν ως εξής :

$$\omega = \frac{U_{00}}{r^* \left[2 + 2(3S)^{-1/2} \right]} \quad (67)$$

$$y_0 = 4\pi r^* \left[1 + (3S)^{-1/2} \right] \quad (68)$$

Οι εξισώσεις (67) και (68) προλέγουν ότι, σε ένα δεδομένο υπερκορεσμό η γωνιακή ταχύτητα θα είναι μεγαλύτερη και η απόσταση

του σκαλοπατιού, y_0 , μικρότερη από τις τιμές που βγαίνουν από τις εξισώσεις (65) και (66) για $S > 1$. Η πρόβλεψη της αυξανόμενης πυκνότητας των σκαλοπατιών με υπερκορεσμό που φαίνεται στην εξίσωση (68), μπορεί να έχει επιπτώσεις στην ερμηνεία των στοιχείων ανάπτυξης. Ο λόγος του σκαλοπατιού απέχει από τις εξισώσεις (68) και (66), δηλαδή :

$$\delta = \frac{1 + (3S)^{-1/2}}{1 + 3^{-1/2}} \quad (69)$$

φαίνονται στον Πίνακα 2 για S ανάμεσα στο 1 και στο 10. Σε πιο πολύπλοκες διαμορφώσεις των σπειροειδών όγκων, η εσωτερική δράση ανάμεσά τους προκαλεί μεταβολές στο y_0 . Στην περίπτωση των πολλών σπειρών με την ίδια γωνία 30° (περιστροφή), η απόσταση του σκαλοπατιού δίνεται από τους Burton et al ως $y_0 = 19,8 r^*/\epsilon$, όπου ϵ είναι ο αριθμός των συνεργαζομένων σπειρών, οι οποίες είναι πιθανών ανάμεσα στο 5 και 10.

Στις πιο πολύπλοκες περιπτώσεις, όταν εκφύεται μία σπείρα, προκύπτουν αβεβαιότητες για την εκτίμηση του y_0 . Η πυκνότητα των σκαλοπατιών τότε εξαρτάται από το μήκος του οριακού σπόρου και τον αριθμό των συνεργαζομένων σπειρών ⁽²⁹⁾. Παρόλα αυτά η εξάρτηση από τον υπερκορεσμό παραμένει σταθερή.

5.1.1. Μοντέλο της επιφανειακής διάχυσης

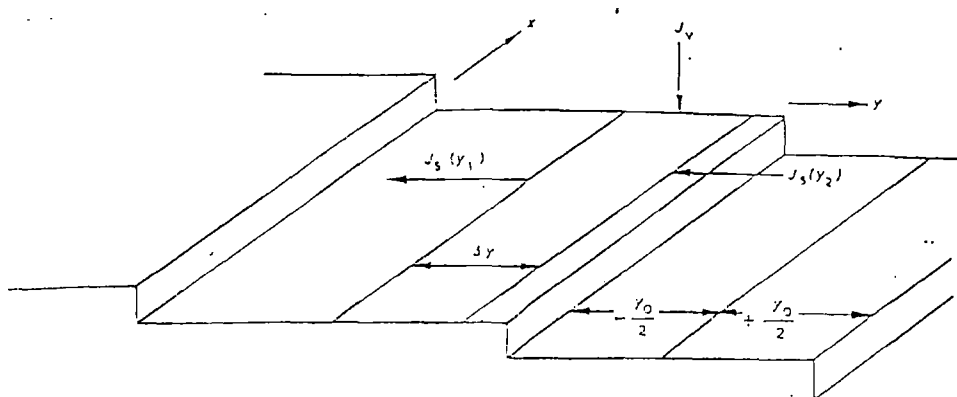
Η περαιτέρω ανάπτυξη του BCF στην προσέγγιση και εφαρμογή στην ανάπτυξη από τα διαλύματα ακολουθεί από κοντά τις μεθόδους που περιγράφηκαν από τους Bennema και Gilmer ⁽²⁹⁾. Η έκφραση για την πυκνότητα του σκαλοπατιού θα γίνει αργότερα σε άλλο χειρισμό μοντέλων.

Έχοντας εισαγάγει σχέσεις για την πυκνότητα του σκαλοπατιού ή τουλάχιστον για την εξάρτηση του y_0 στο S είναι δυνατόν να προχωρήσουμε με περισσότερες λεπτομέρειες στους μηχανισμούς που περιγράφονται στο Κεφ.5. Για κάθε στιγμή, μόνο η διάχυση των μονάδων ανάπτυξης από την επιφάνεια στα σκαλοπάτια και η ενσωμάτωσή τους θα ληφθεί υπ'όψιν. Σε ένα από τα τελευταία κεφάλαια, η διαδικασία της μαζικής διάχυσης θα λαμβάνεται υπόψη πιο λεπτομερώς.

Προκειμένου να μεταχειριστούμε μαθηματικά το παραπάνω πρόβλημα, είναι απαραίτητο να κάνουμε κάποιες υποθέσεις απλοποίησης.

α) Τα σπειροειδή σκαλοπάτια θεωρούνται ως ακίνητα βυθισμένα μέσα στα οποία ενσωματώνονται οι μονάδες ανάπτυξης.

β) Τα σκαλοπάτια θα τα χειριζόμαστε ως γραμμικά, τα οποία απέχουν πολύ από το κέντρο του σπειροειδούς ανάπτυξης.



Εικ. 13. Κομμάτι της επιφάνειας ανάμεσα σε σκαλοπάτια ανάπτυξης.

Η ροή των μονάδων ανάπτυξης σε μία λωρίδα στην βαθμίδα της επιφάνειας κοντά σε ένα σκαλοπάτι μπορεί να χωριστεί σε δύο κύρια συστατικά (φαίνονται στην εικ.13).

- 1) Την ρευστότητα των μονάδων, J_v , από το μαζικό διάλυμα και το απορροφητικό στρώμα επιφάνειας και
- 2) Την ρευστότητα των μονάδων, J_s , από τη λωρίδα προς το σκαλοπάτι. Η συγκέντρωση των μονάδων μειώνεται κοντά σ' αυτό.

Στη σταθερή κατάσταση :

$$\frac{dJ_s(y)}{dy} - J_v = 0 \quad (70)$$

και σύμφωνα με το νόμο του Fick

$$J_s(y) = D_s C_e \frac{d[a - a_s]}{dy} = D_s C_e \frac{d\psi}{dy} \quad (71)$$

όπου D_s είναι ο συντελεστής διάχυσης της επιφάνειας, C_e η ισορροπία στη συγκέντρωση των μονάδων της τάξεως cm^{-2} , a και a_s ο υπερκορεσμός μακριά από το σκαλοπάτι (όπως στη μάζα) και στην επιφάνεια σε κάποιο θέση y , δηλαδή $a_s = C_s / C_e$ όπου C_s η συγκέντρωση επιφανείας ψ είναι η ενδεχόμενη λειτουργία και ορίζεται ως $\psi = \sigma - \sigma_s(y)$ όπου σ είναι ο σχετικός υπερκορεσμός και ορίζεται στο κεφ.2.3.

Η καθαρή ροή από το διάλυμα μπορεί να γραφτεί ως η διαφορά ανάμεσα στη ροή που μπαίνει στο στρώμα της επιφάνειας και που σε αυτή φεύγει, δηλαδή :

$$J_v = \frac{C_e [a - a_s(y)]}{T_{deads}} = \frac{\Psi C_e}{T_{deads}} \quad (72)$$

όπου ο χρόνος μη απορρόφησης και χαλάρωσης ορίζεται στην εξίσωση (52) (βλέπε επίσης την εικ.10). Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (71) και (72) στην εξίσωση (70) δίνει την BCF εξίσωση διαφοροποίησης.

$$D_s T_{deads} \frac{d^2 \psi}{dy^2} = \psi$$

$$\lambda_s^2 \nabla^2 \psi = \psi \quad (73)$$

όπου η ποσότητα $\lambda_s = (D_s T_{deads})^{1/2}$ είναι η μέση επιφανειακή μετατόπιση. Η γενική λύση σ' αυτή την εξίσωση είναι :

$$\psi = a \exp(y/\lambda s) + b \exp(-y/\lambda s) \quad (74)$$

Η εκτίμηση των a και b απαιτεί συνθήκες ορίων. Έχουν θεωρηθεί τέσσερις περιπτώσεις από τους Burton et al.

α) $\lambda_s \gg x_0$, και είναι ένα απλό σκαλοπάτι, όπου x_0 είναι η απόσταση της ανωμαλίας η οποία καθορίζεται στο κεφ.2.1

β) $\lambda_s \gg x_0$, και μία παράλληλη σειρά από ισαπέχοντα σκαλοπάτια

γ) $\lambda_s < x_0$, χωρίς διάχυση σε ένα σκαλοπάτι

δ) $\lambda_s \ll x_0$, με διάχυση σε ένα σκαλοπάτι

Η υπόθεση (β), η οποία είναι πιο σχετική στην ανάπτυξη μίας σπείρας, οδηγεί στις οριακές συνθήκες :

$$\begin{aligned} y &= y_0 / 2 & \psi &= \xi_0 \\ y &= -y_0 / 2 & \psi &= \xi_0 \end{aligned} \quad (75)$$

όπου $\xi = (\sigma - \sigma_{\text{step}}) / \sigma$, ορίζεται ως ο παράγων καθυστέρησης. Όταν σχετικός υπερκορεσμός στο σκαλοπάτι, σ_{step} ισούται με 0, τότε $\xi = 1$. Η λύση στην εξίσωση (74) είναι :

$$\psi = \frac{\xi_0 \cosh(y / \lambda s)}{\cosh(y_0 / 2 \lambda s)} \quad (76)$$

Ο παράγοντας καθυστέρησης μπορεί να εκτιμηθεί από την κατανόηση του ρυθμού συγχώνευσης των μονάδων ανάπτυξης σε μία ανώμαλη πλευρά του σκαλοπατιού. Εάν ο μέσος όρος των αριθμών αυτών των μονάδων ανά μονάδα μήκους (α) του σκαλοπατιού, σε ένα σκαλοπάτι είναι αC_{step} , τότε ο αριθμός που εισάγεται σ' αυτό (από τη μία πλευρά) ανά μονάδα χρόνου

σκαλοπατιού είναι $\alpha C_{step}/T_{kink}$ όπου T_{kink} είναι ο χρόνος χαλάρωσης για την είσοδο σε μία ανωμαλία, όπως καθορίζεται στο κεφ.5 (βλέπε εικ.10).

Η καθαρή ροή J_s πρέπει να είναι μηδέν σε ισορροπία, γι' αυτό :

$$J_s = \frac{\alpha C_{step}}{T_{kink}} - \frac{\alpha C_e}{T_{kink}} \quad (77)$$

$$J_s = \alpha C_e (1 - \xi) \sigma / T_{kink} \quad (78)$$

Επίσης, σύμφωνα με τις εξισώσεις (71) και (76), η ροή σε ένα σκαλοπάτι είναι :

$$J_s = D_s C_e \frac{d\psi}{dy} = \frac{D_s C_e \sigma \xi \sinh(y/\lambda_s)}{\lambda_s \cosh(y_o/2\lambda_s)} \quad (79)$$

και λύνοντας τις εξισώσεις (78) και (79) για ξ με $y=y_o/2$

$$\xi = \left[1 + \frac{D_s T_{kink}}{\alpha \lambda_s} \tanh(y_o/2\lambda_s) \right]^{-1} \quad (80)$$

Ο ρυθμός της γραμμικής ανάπτυξης όγκου είναι απλός.

$$R = \frac{U_{\infty} o o d}{y_o} \quad (81)$$

όπου U_{∞} είναι η ταχύτητα της προόδου ενός γραμμικού σκαλοπατιού και d το πλέγμα στη κρυσταλλική επιφάνεια. Η ταχύτητα του σκαλοπατιού είναι:

$$U_{\infty} = 2 J_s \alpha m \quad (82)$$

όπου α_m είναι η περιοχή της επιφάνειας όπου καταλαμβάνεται από τη μονάδα ανάπτυξης. Ο παράγοντας του 2 βγαίνει επειδή το J_s στις εξισώσεις (78) και (79) υπολογίστηκε για μονάδες ανάπτυξης που εισχωρούν από τη μία πλευρά του σκαλοπατιού.

Έτσι, η εξίσωση (82) υποθέτει ότι η ταχύτητα της εισχώρησης είναι ο ίδιος σε κάθε πλευρά του σκαλοπατιού. Αντικαθιστώντας την εξίσωση (79) στην εξίσωση (82) έχουμε :

$$U_{\infty} = \frac{2D_s C_e \xi \sigma \alpha_m \tanh(y_o / 2\lambda_s)}{\lambda_s} \quad (83)$$

και έχουμε με y_o από την εξίσωση (66) και r^* από την εξίσωση (54) γράφεται στη μορφή $r^* = \gamma V_m / kTb$ ($\approx \gamma V_m / kT\sigma$ σε χαμηλό σ)

$$R = \frac{\xi D_s C_e \alpha_m d \sigma^2}{\lambda_s^2 \sigma_e} \tanh(\sigma_e / \sigma) \quad (84)$$

όπου $\sigma_e = 9,8 \gamma V_m / kT\lambda_s$. Έτσι, το μοντέλο της επιφανειακής διάχυσης στην επιφάνεια BCF μπορεί να γραφτεί στη μορφή :

$$R = C \frac{\sigma^2}{\sigma_e} + \alpha n h(\sigma_e / \sigma) \quad (85)$$

με $C = \xi D_s C_e \alpha_m d / \lambda_s^2$

Η λύση της διαφορικής εξίσωσης των Burton et al ⁽⁷³⁾ έχει γίνει από τους Burton et al για όλες τις περιπτώσεις που αναφέρονται παραπάνω. Ιδιαίτερα, για την περίπτωση παράλληλων σκαλοπατιών και για την περίπτωση (γ), δηλαδή για $\lambda_s < x_o$ (χωρίς διάχυση κατά μήκος του σκαλοπατιού).

$$\psi = \frac{\xi C_o \sigma \cosh(y / \lambda_s)}{\cosh(y_o / 2\lambda_s)} \quad (86)$$

με $C_o = (\pi\lambda/x_o) \ln [2\lambda_s/(1,78\alpha)]$. Για $\lambda_s \ll x_o$ με διάχυση κατά μήκος ενός σκαλοπατιού παίρνουμε παρόμοια έκφραση αλλά με το C_o σε μία πιο πολύπλοκη μορφή και εξαρτώμενο από το y_o .

Οι Bennema και Gilmer⁽²⁹⁾ έχουν εξετάσει τις συνθήκες όταν ισχύει η υπόθεση (α), δηλαδή παραμελούν την ταχύτητα ανάπτυξης του σκαλοπατιού στην εξίσωση διάχυσης, δηλαδή όταν $U_\infty \ll \lambda_s T_{deads}$. Αντικαθιστώντας για U_∞ από την εξίσωση (83) και με $\lambda_s = (D_s T_{deads})^{1/2}$

$$\frac{U_\infty}{\lambda_s / T_{deads}} = 2C_e \xi \alpha_m \sigma \tanh(y_o / 2\lambda_s) > 1 \quad (87)$$

Από αυτό, επειδή $\xi \leq 1$, $\tanh(y_o / 2\lambda_s) \leq 1$ και $C_e / \alpha_m \leq 1$, η εξίσωση (87), αναμένεται να ισχύει σε χαμηλούς υπερκορεσμούς όταν $\sigma \leq 1$.

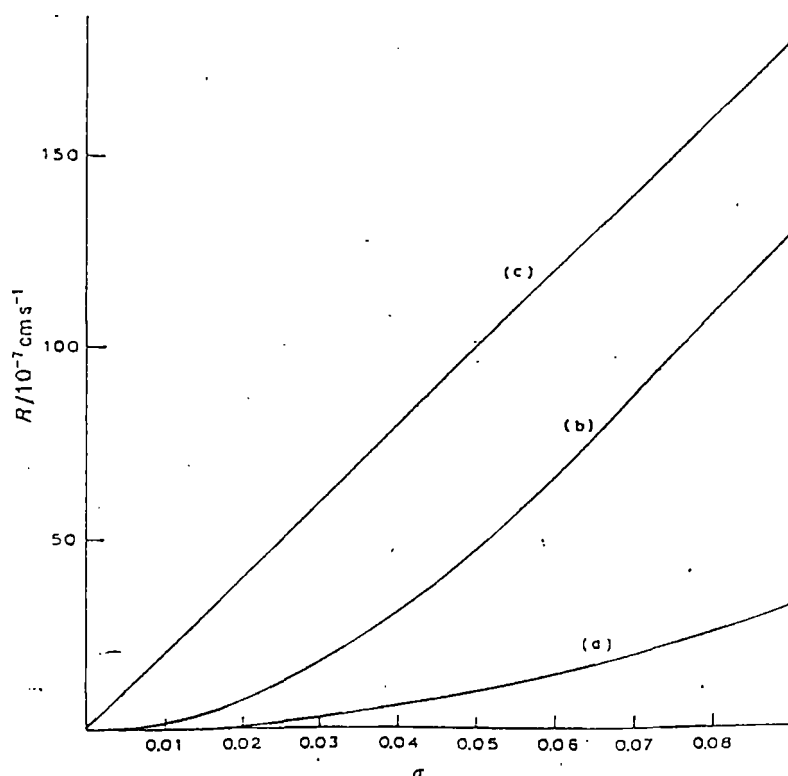
Το ανώτερο όριο το σ είναι δύσκολο να προσδιοριστεί πρακτικά. Είναι επίσης ατυχές η κατάσταση κορεσμού του συστήματος να εκφράζεται ως ο σχετικός υπερκορεσμός, σ , αντί του $b (= \Delta\mu/RT)$, η οποία είναι η τάση ανάπτυξης του σκαλοπατιού. Εκτός από τη βασική υπόθεση όσο αφορά την ταχύτητα του σκαλοπατιού και τη γεωμετρία αυτού, προσεγγίσεις έχουν γίνει επίσης στη μαθηματική επεξήγηση τα αποτελέσματα των οποίων δεν έχουν ερμηνευθεί σε βάθος. Όπως φαίνεται για παράδειγμα από τον Nielsen⁽²⁷⁾ σε μεγαλύτερους υπερκορεσμούς, το y_o φαίνεται να είναι πιο ακριβές κατά προσέγγιση με την εξίσωση (68) παρά με την εξίσωση (66).

Το μοντέλο της επιφανειακής διάχυσης BCF, εξίσωση (85) μπορεί να απλοποιηθεί κάτω από τις εξής προϋποθέσεις :

1) $\sigma \ll \sigma_1$, τότε $R = \frac{C\sigma^2}{\sigma_1}$ (παραβολική)

2) $\sigma \gg \sigma_1$, τότε $R = C_0$ (γραμμική)

όπου το C είναι μία σταθερά.



εικ.14 Προβλέψεις της θεωρίας BCF εξίσωση (85) για $C=2 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ (α), $\sigma_1=0.5$ (β), $\sigma_1=0.1$ (γ) $\sigma_1=10^{-2}$

Είναι ενδιαφέρον να συγκρίνουμε τις καμπύλες (R, σ) που προβλέπονται από το μοντέλο όπου για σ_1 στο εύρος 10^{-3} προς 0.5 και με παραδοχή ότι $C=2 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$. Η μετατροπή από γραμμική σε παραβολική εξίσωση παρουσιάζεται όταν $\sigma=\sigma_1$. Αριθμός μελετών από εφαρμογές του μοντέλου επιφανειακής διάχυσης μέσα σε υδατικά διαλύματα, έχουν αναφερθεί όταν το εύρος σ είναι μεταξύ 0-0.5 π.χ. βλέπε την ταξινόμηση

των Bennema et al ⁽³⁰⁾. Ένα παράδειγμα από τέτοια εφαρμογή του μοντέλου για την εξήγηση των στοιχείων (R , σ) φαίνεται στην εικ.15 για την κρυστάλλωση του χλωριούχου νατρίου. Τα στοιχεία για την εφαρμογή του μοντέλου αποκτήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα απλό μεγάλο κρύσταλλο που διαλύθηκε ομαλά και με τον παράγοντα σ σε εύρος 0 και 2×10^{-3} . Με μία παραδοχή ανάμεσα στην εξίσωση (85) και των στοιχείων που αποκτήθηκαν βγάζουν μία τιμή του C της τάξεως 1.9 cmS^{-1} και $s_1 = 0.6 \times 10^{-3}$.

5.1.2. Μοντέλο έντασης της διάχυσης

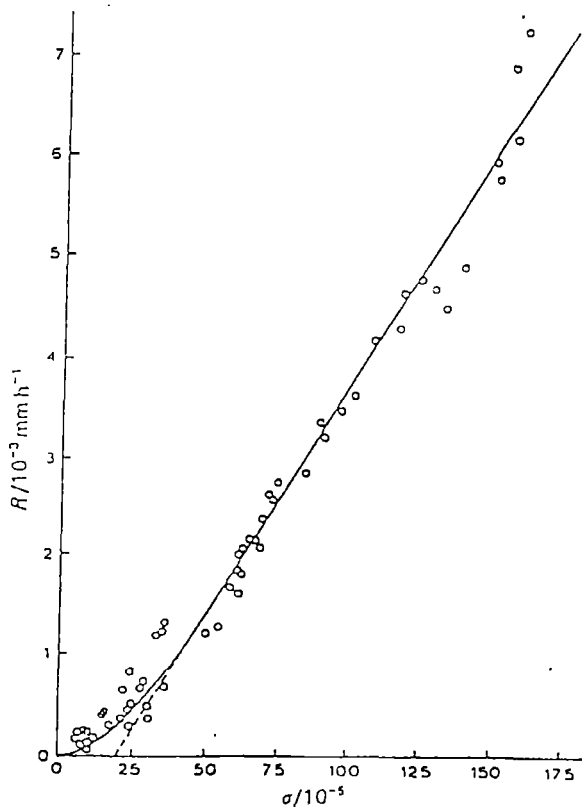
Όταν η συγκέντρωση της ένωσης φαίνεται ότι έρχεται σε ισορροπία μέσα στη μάζα του διαλύματος με την κρυσταλλική της μορφή, τότε η ένταση της διαδικασίας θα γίνει με περιοριστικό ρυθμό. Οι Gilmer et al εξέτασαν τη σχέση της ποσότητας διάχυσης με την επιφάνεια διάχυσης όταν η συγκέντρωση στο διάλυμα επιτρέπει να εξαρτάται από τη θέση του μέσα σ' αυτό.

Οι Burton et al έδειξαν ότι για ένα πεδίο σφαιρικής διάχυσης γύρω από μία ανωμαλία έχουμε :

$$\frac{d\sigma(r)}{dr} = Br^{-2} \quad (88)$$

όπου B είναι μία σταθερά. Με οριακές συνθήκες $\sigma(r)=\sigma(x_0)$ για $r=x_0$ και $\sigma(r)=\sigma(\lambda)$ για $r=\lambda$.

$$B = \frac{\sigma(x_0) - \sigma(\lambda)}{(1/\lambda) - (1/x_0)} \quad (89)$$



Εικ.15. Εφαρμογή του μοντέλου διάχυσης BCF στον κρύσταλλο $\{100\}$ του χλωριούχου νατρίου. Πειραματικά στοιχεία ($R\sigma$) η καλύτερη εφαρμογή στην καμπύλη BCF (εξίσωση 85) που αποκτούνται με την ελάχιστη μέθοδο των τετραγώνων. (Αναπαρήχθει από την αναφορά 16 με την ευγενική βοήθεια του Akademie Verlag)

Αντικαθιστώντας την εξίσωση 89 στην εξίσωση 88 και εισάγοντας τον επιβραδυντικό παράγοντα διάχυσης $\xi = [\sigma(x_0) - \sigma(\lambda)] / \sigma(x_0)$ και υποθέτωντας ότι $x_0 \gg \lambda$:

$$\frac{d\sigma(r)}{dr} = \left(\frac{\lambda}{r^2} \right) \xi \sigma(x_0) \quad (90)$$

Η ροή της ποσότητας που διαχέεται γύρω από την πτυχή υπολογίζεται έτσι πολλαπλασιάζοντας με $2\pi r^2$ (η επιφάνεια γύρω από την πτυχή) και με το DC_0 (όπου D_0 ο συντελεστής διάχυσης και C_0 η συγκέντρωση μέσα στο διάλυμα).

$$Jk = 2\pi \lambda \xi DC_0 \sigma(x_0) \quad (91)$$

Η ολική ροή στο σκαλοπάτι ανά μονάδα μήκους είναι :

$$J_{step} = \frac{2\pi \lambda \xi DC_0 \sigma(x_0)}{x_0} \quad (92)$$

έτσι το $U_{\infty} (= J_{step} \alpha_m)$ μπορεί να υπολογιστεί. Οπότε ο γραμμικός λόγος ανάπτυξης ($R = U_{\infty} d / y_0$) είναι :

$$R = C \sigma(x_0) \quad (93)$$

$$\text{όπου } C = 2\pi \lambda \xi DC_0 \alpha_m dkT / (19VmX_0 \gamma) \quad (94)$$

$$\text{και } y_0 = 19\gamma V_m / kT_0 \quad (\text{βλέπε εξισώσεις 54 και 66})$$

Ο σχετικός υπερκορεσμός για την απόσταση $r = x_0$ από μία πτυχή δίνεται από το 24.

$$\sigma(x_0) = \sigma \left[1 + \frac{2\xi \lambda \pi (\delta - y_0)}{x_0 y_0} + \frac{2\xi \lambda}{x_0} \ln(y_0 / x_0) \right]^{-1} \quad (95)$$

όπου δ είναι το πάχος του μη αναδυόμενου στρώματος και δίνεται από το 32.

$$\delta = \left[\frac{2}{3} \left(\frac{n}{\rho D} \right)^{1/3} \left(\frac{\rho q}{nX} \right)^{1/2} \right]^{-1} \quad (96)$$

όπου n είναι το ιξώδες του διαλύματος, ρ είναι η πυκνότητα του διαλύματος, q ο ρυθμός ροής του διαλύματος που είναι σχετικό με την κρυσταλλική όψη και X είναι το χαρακτηριστικό μήκος του κρυστάλλου. Εάν $\xi=1$, ο δεύτερος όρος στην εξίσωση (95) εξαφανίζεται όταν :

$$\frac{2 \pi \lambda \delta}{x_o y_o} \ll 1 \quad (97)$$

δηλαδή αντικαθιστώντας για $y_o (\approx 19\gamma V_m/kT_\sigma)$, αυτό γίνεται

$$\sigma \ll \frac{19\gamma V_m X_o}{2nkT \lambda \delta} \quad (98)$$

ή $\sigma = \sigma_c$

Επειδή ο τρίτος όρος στην εξίσωση (95) δεν εξαρτάται από το σ , η εξίσωση σπάει σε δύο μέρη :

1) Στο παραβολικό μέρος όταν :

$$\sigma \ll \sigma_c, R = C' \sigma^2 \quad (99)$$

όπου

$$C' = c \left[1 + \frac{2\xi\lambda}{x_o} \ln \frac{(19\gamma V_m)}{kT x_o \sigma} \right]^{-1}$$

2) Στο γραμμικό μέρος όταν $\sigma \gg \sigma_c$. Η συνθήκη οδηγεί σε

$$R=C\sigma \quad (100)$$

όπου $C=DC_0\alpha_m d/\delta$.

Έτσι αμφότερα και το μοντέλο της επιφανειακής διάχυσης και της ποσοτικής διάχυσης παράγουν παρόμοιες (R,σ) καμπύλες. Η εφαρμογή του μοντέλου ποσοτικής διάχυσης έχει περιοριστεί (βλέπε για παράδειγμα την πρόσφατη αναφορά του Bennema⁽³³⁾)

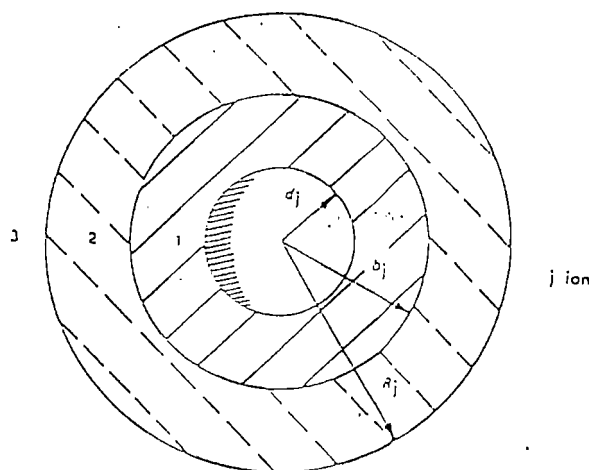
5.2. Μηχανική χημικών μοντέλων

Η θεωρία BCF αναφέρεται στην κρυσταλλική ανάπτυξη με όρους φυσικών γνωρισμάτων, παρά από την άποψη των χημικών μεταβολών που συμβαίνουν. Αν η προσρόφηση που αλληλοεπιδρά μεταξύ της μάζας των ιόντων και της κρυσταλλικής επιφάνειας είναι αργή, αυτό μπορεί να είναι ένα ρυθμοπεριοριστικό βήμα και το επιφανειακό στρώμα ή το στρώμα απορρόφησης θεωρείται ότι είναι σε ισορροπία με τον κρύσταλλο. Σε αυτή την περίπτωση, η χημική αντίδραση είναι αυτή που θα καθορίζει το βαθμό ανάπτυξης μεταξύ των διαλυμένων ιόντων και της κρυσταλλικής επιφάνειας.

Τα ιόντα σε υδατικά διαλύματα είναι περικυκλωμένα από το κέλυφος των μορίων νερού, μέσα σε τετραεδρικές ή οκταεδρικές συνδιευθύνσεις, που σχετίζονται σταθερά εδραιωμένα λόγω της έντασης του ηλεκτρικού

πεδίου, που υπάρχει γύρω από το ιόν. Μπορούμε να διαχωρήσουμε τρεις περιοχές του διαλύτη γύρω από το ιόν.

Στην πρώτη περιοχή (βλέπε εικ. 16), όλα τα μόρια του νερού είναι τοποθετημένα στη σειρά στο πεδίο του κεντρικού ιόντος, διαμορφώνοντας ένα διαλυτικό κέλυφος. Ανάμεσα στις αποστάσεις b_j και R_j είναι η περιοχή 2, γνωστή ως ομόσφαιρα του Gurney στην οποία η δομή του νερού είναι τροποποιημένη από τη παρουσία του κεντρικού ιόντος. Έξω από την ακτίνα R_j είναι η περιοχή 3, όπου τα μόρια του νερού θεωρούνται ανεπηρέαστα από το κεντρικό ιόν και διατηρούν τον όγκο τους, δηλαδή την διηλεκτρική σταθερά του και το ιξώδες τους. Έτσι αυτός ο όγκος θεωρείται ότι είναι τροποποιημένα 1 και 2.



εικ. 16. Οργάνωση το νερού γύρω από ένα ιόν

Αν θεωρηθεί έτσι η προσέγγιση αυτή για ένα τέτοιο ιόν στην κρυσταλλική επιφάνεια, τότε είναι προφανές ότι η ευθύνη καταμερισμού

γύρω από την επιφάνεια της ομόσφαιρας θα επηρεαστεί από τις αλληλεπιδράσεις μικρής ισχύος ανάμεσα στη διαχείριση καταμερισμού και στα ιοντικά πλέγματα στην περιοχή του σκαλοπατιού ή της οροφής. Από εδώ, παρότι η τάση ανάπτυξης είναι υψηλή, αλληλεπιδράσεις μικρής ισχύος μεταξύ των ιόντων του πλέγματος και της ένυδρης κατάστασης του νερού, μπορεί να δημιουργήσουν τέτοια αντίσταση στην ενσωμάτωση του ιόντος, έτσι ώστε η διαδικασία να είναι αργή και να έχει μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης.

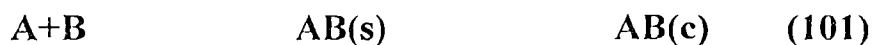
Όπως αναφέρεται από τον Doremus ⁽³⁴⁾, η μονάδα του όγκου μπορεί είτε μεμονωμένα ιόντα ή ζεύγος ιόντων ή μορίων. Στην ανάπτυξη ιοντικών αλάτων, τα ιόντα της αντίθετης φόρτισης πρέπει να συνδέονται στοιχειομετρικά, σε μερικά στάδια στη διαδικασία κρυστάλλωσης για να εδραιωθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η ικανότητα των ιόντων να συσχετίζονται σε ζεύγη ή ακόμη και σε μεγαλύτερες ομάδες μερικές φορές, εξαρτάται από τις δυνάμεις Κουλόμπ, τις θερμικές και τις δυνάμεις διάλυσης. Όταν ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων είναι υψηλές, ζευγάρια ιόντων ή και τριπλά ιόντα έχουν την τάση να σχηματίζονται και είναι αρκετά σταθερά, παραμένοντας σαν μία οντότητα σε μεγάλες περιόδους σε σύγκριση με τον χρόνο που χρειάζεται για μία απλή αντικατάσταση κατά Brownian. Ο σχηματισμός των ζευγών ιόντων είναι δεδομένη όταν οι ομόσφαιρες των δύο ιόντων καλύπτονται. Ωστόσο σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να

έχουμε ζεύγη ιόντων διαχωρισμένα από διάλυση, όταν τα ιόντα είναι διαχωρισμένα από δύο ή τρία μόρια διαλύτη.

Ο σχηματισμός ζευγαριών ιόντων σε υδατικά διαλύματα, μπορεί να εξασφαλίσουν ένα μονοπάτι κινητικότητας για την αποκρυστάλλωση, μικρότερης δραστηριοποιημένης ενέργειας, παρά από αυτή που είναι εφαρμόσιμη στο ξεχωριστό ιόν. Αυτό πιθανόν να είναι ιδιαίτερα σημαντικό για μικρά ιόντα, υψηλού φορτίου. Δυστυχώς, παρόλα αυτά, κανένας αυστηρός υπολογισμός δεν έχει γίνει για τους φραγμούς ενέργειας που σχετίζονται με μερική αφυδάτωση στην επιφάνεια ή για όντως ενδεχόμενους ενεργειακούς φραγμούς για επιφανειακή μετακίνηση σταδιακά αφυδατωμένων ιόντων ή ζευγών ιόντων.

5.2.1 Μοντέλο προσρόφησης

Για ένα συμμετρικό 1:1 ηλεκτρολύτη, η αντίδραση ανάμεσα στα ιόντα, ενός υπέρκορου διαλύματος και της κρυσταλλικής επιφάνειας μπορεί να γραφεί ως εξής :



όπου (s) και (c) δείχνουν μία κατάσταση προσρόφησης επιφάνειας και μία κατάσταση κρυστάλλωσης αντίστοιχα. Η δεύτερη αντίδραση που εμπλέκει διάχυση και ενοποίηση είναι πιο γρήγορη σε σχέση με την πρώτη

αντίδραση. Η ταχύτητα της αντίδρασης ανά μονάδα μάζας του σπόρου είναι :

$$\frac{1}{W} \frac{d[A]}{dt} = K_1 \alpha_A \alpha_B - K_2 \alpha_{AB(S)} \quad (102)$$

όπου W είναι η μάζα του σπόρου.

Σε ισορροπία, $d[A]/dt=0$ και έτσι :

$$K_2 = \frac{K_1 \alpha_A \alpha_B}{\alpha_{AB(S)}} \quad (103)$$

και το γινόμενο διαλυτότητας είναι :

$$K_S = \frac{\alpha_A \alpha_B}{\alpha_{AB(C)}}$$

Επειδή η σταθερά ισορροπίας K_1 ορίζεται ως :

$$K_1 = \frac{\alpha_{AB(C)}}{\alpha_{AB(S)}}$$

ο σταθερός λόγος K_2 μπορεί να εκφραστεί ως :

$$K_2 = K_1 K_S K_1 \quad (104)$$

Έτσι αντικαθιστώντας την εξίσωση (104) στην εξίσωση (102) έχουμε:

$$\frac{1}{W} \frac{d[A]}{dt} = K_1 \alpha_A \alpha_B - K_1 K_S K_1 \alpha_{AB(S)} \quad (105)$$

ή

$$\frac{1}{W} \frac{d[A]}{dt} = K_1 K_S \alpha_{AB(C)} \left[\frac{\alpha_A \alpha_B}{\alpha_{AB(C)} K_S} - 1 \right] \quad (106)$$

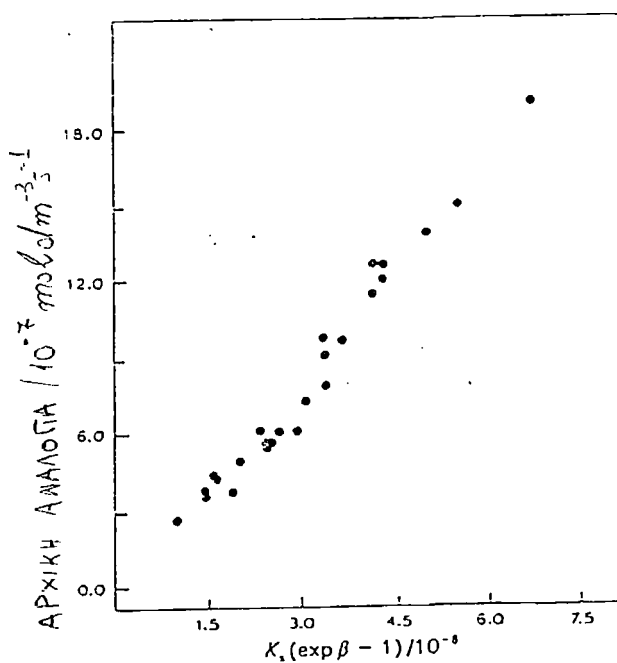
η οποία σύμφωνα με τον ορισμό το K_S και β (βλέπε εξισώσεις 19 και 25) γίνεται :

$$\frac{1}{W} \frac{d[A]}{dt} = K_1 K_S \alpha_{AB(C)} \cdot [\exp \beta - 1] \quad (107)$$

Σε καθαρούς κρυστάλλους, $\alpha_{AB(C)}=1$ εξ'ορισμού και η εξίσωση (107) γίνεται :

$$\frac{1}{W} \frac{d[A]}{dt} = K_A [\exp \beta - 1] \quad (108)$$

όπου K_A είναι η σταθερά της αναλογίας του μοντέλου προσρόφησης. Αυτή συχνά αναφέρεται ως η εξίσωση των Nancollas και Reddy.



εικ. 17. Εξέταση της εξίσωσης (108) για την ανάπτυξη του ασβεστίτη. (Αναπαρήχθει από την αναφορά 36, © 1985, από την Pergamon Journals Ltd)

Μία παρόμοια εξίσωση έχει χρησιμοποιηθεί για να μοντελοποιήσουμε την ανάπτυξη του ασβεστίτη από πρότυπο διάλυμα ⁽³⁵⁾. Αυτή γράφτηκε με τη μορφή :

$$\frac{d[Ca^{2+}]_r}{dt} = -KA_s \left\{ [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] - \frac{K_s}{\gamma^2} \right\} \quad (109)$$

όπου k είναι η σταθερά αναλογίας, A_s η συνολική επιφανειακή περιοχή των πρωταρχικών κρυστάλλων και γ ο δισθενής συντελεστής ενεργότητας. Αυτή η εξίσωση συμφωνεί σημαντικά με τα πειραματικά στοιχεία ανάπτυξης.

Πιο πρόσφατα οι Inskeep και Bloom ⁽³⁶⁾ δοκίμασαν την εξίσωση (108) για την καθίζηση ασβεστίτη σε pH>8 και μερικές πιέσεις του Ca<0.01 atm και όπως φαίνεται από την εικ.17, παίρνουμε λογικά συμπεράσματα συμφωνίας.

Μερικές αποκλίσεις στην αρχή του πειράματος σε υψηλούς υπερκορεσμούς αποδόθηκαν στην πυρήνωση πάνω στον κρύσταλλο ⁽³⁷⁾. Τα αποτελέσματα από αυτές τις μελέτες στην ανάπτυξη του ασβεστίτη έβγαλαν δύο σημαντικά σημεία.

α) Η αντίδραση της κρυστάλλωσης είναι περισσότερο ελεγχόμενη επιφανειακά από ότι είναι για την ογκομετρική διάχυση. Η σταθερά βρέθηκε ότι είναι ανεξάρτητη της ταχύτητας περιστροφής και η εμφανής ενέργεια ενεργοποίησης για την ανάπτυξη καθορίστηκε ως $\approx 40 \text{ kJ mol}^{-1}$

⁽³⁸⁾ σύμφωνα με το μηχανισμό μίας ελεγχόμενης επιφάνειας.

β) Η ταχύτητα της αντίδρασης βρέθηκε ότι είναι ανάλογος στη μάζα του σπόρου σε διασκόρπιση και έτσι η σταθερά είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση των σπόρων (τουλάχιστον πάνω από το εύρος των αρχικών υπερκορεσμών που συζητήθηκαν). Σε χαμηλούς υπερκορεσμούς η σταθερά μπορεί να βρεθεί ότι εξαρτάται από τον αρχικό υπερκορεσμό.

Μία άλλη προσέγγιση στη μελέτη αντιδράσεων στις οποίες το στάδιο προσρόφησης είναι ρυθμίο περιοριστικός έχει προταθεί από το Nielsen ⁽³⁹⁾. Αυτός ο χειρισμός διατυπώνει τον υπερκορεσμό με όρους σχετικούς υπερκορεσμού, σ , όπως καθορίζονται στο κεφ.2.3 και η θεωρία αναπτύσσεται για ένα σταθερό ηλεκτρολύτη στοιχειομετρίας. Για ένα διάλυμα συγκεντρώσεως, c , με συγκέντρωση στην επιφάνεια C_s μπορεί να είναι κατά προσέγγιση :

$$C_s = KC_e \quad (110)$$

όπου C_e είναι η συγκέντρωση του διαλύματος σε θερμοδυναμική ισορροπία με την επιφάνεια. Εάν υποθέσουμε ότι έχουμε ροή προς το μέσα και προς τα έξω στο στρώμα προσρόφησης, με άλματα μήκους a , τότε η προωθητική ροή είναι $A_S \alpha C V_{ad}$ όπου A_S είναι η περιοχή της επιφάνειας και V_{ad} η συχνότητα προσρόφησης. Ομοίως η απορριφθείσα ροή είναι $A_S \alpha C_s V_{ds}$ όπου V_{ds} η συχνότητα απορριφθείσας ροής. Έτσι ο γραμμικός βαθμός ανάπτυξης, R , είναι :

$$R = V_m \cdot a (C V_{ad} - K C_e V_{ds}) \quad (111)$$

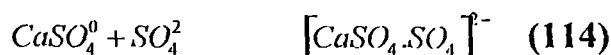
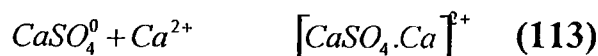
$$R \approx aV_m V_{ad} C_e \sigma = K_A \sigma$$

όπου V_m είναι ο μοριακός όγκος και k_A η τιμή της σταθεράς. Η εξίσωση (111) είναι ένας νόμος γραμμικής ανάπτυξης. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογίσουμε την ταχύτητα προσρόφησης [$V_{ad}=k_A/(\alpha V_m C_e)$] από τα διαγράμματα (R, σ) μαζί με την παράμετρο α , η οποία λήφθηκε ως η μοριακή διάμετρος της μονάδας του όγκου. Αυτό έχει γίνει για τα $Ba(NO_3)_2$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ και KNO_3 με απόδοση στο V_{ad} ανάμεσα 9×10^3 και $4 \times 10^4 \text{ S}^{-1}$ (39). Μία τιμή του $V_{ad}=10^4 \text{ S}^{-1}$ οδηγεί σε μία ενέργεια δραστηριοποίησης, $\Delta G_{ads} \approx 50 \text{ kJ mol}^{-1}$, το οποίο είναι περίπου τρεις φορές η κινητική ενέργεια ενός φυσιολογικού σταδίου διάχυσης ενός μικρού ιόντος σε υδατικό διάλυμα.

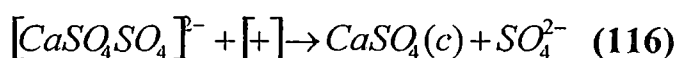
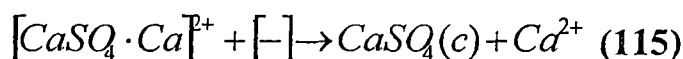
5.2.2. Μοντέλα που εμπλέκουν συζευγμένα ιόντα

Η συγχώνευση ενός ζεύγους ιόντος μέσα στο πλέγμα θα είναι πιο εύκολο συγκριτικά με ένα ελεύθερο ιόν και έτσι οδηγούμαστε σε ένα κινητικά επιθυμητό κρυσταλλικό μονοπάτι. Αυτός ο τύπος μηχανισμού έχει προταθεί από τους Doremus (34) και Gunn (11). Στα επόμενα δύο παραδείγματα θα συζητηθεί πιο λεπτομερώς.

Πρώτον, ο κρυσταλλικός όγκος του θειϊκού ασβεστίου μπορεί να περιγραφεί από τον μηχανισμό (11) :



Τα συζευγμένα ιόντα τότε αντιδρούν είτε με θετικά ή με αρνητικά φορτισμένες πτυχές π.χ.



όπου τα σύμβολα [-] και [+] αντιπροσωπεύουν περιοχές πτυχών. Επειδή οι αντιδράσεις (112)-(114) θεωρούνται ότι είναι ρυθμό περιοριστικές αντιδράσεις. Έτσι ο βαθμός συγχώνευσης του ιόντος δίνεται από :

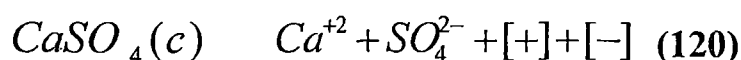
$$\frac{1}{A_s} \frac{dn_{Ca^{2+}}}{dt} = K_1 [CaSO_4 \cdot Ca]^{2+} [-] \quad (117)$$

$$\frac{1}{A_s} \frac{dn_{SO_4^{2-}}}{dt} = K_2 [CaSO_4 \cdot SO_4]^{2-} [+] \quad (118)$$

Για ένα ουδέτερο κρύσταλλο, $dn_{Ca^{2+}}/dt = dn_{SO_4^{2-}}/dt$ αντικαθιστώντας τις συνθήκες ισορροπίας (εξισώσεις 112-114) οδηγεί στο :

$$\frac{[Ca^{2+}]}{[SO_4^{2-}]} = K \frac{[+]}{[-]} \quad (119)$$

Σε ισορροπία :



και έτσι :

$$\frac{[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \cdot [+]\cdot [-]}{CaSO_4(c)} = \text{σταθερό}$$

Έτσι, $[+]$ $[-]$ = σταθερό. Εάν αυτός ο όρος κρατήσει για την ανάπτυξη τότε :

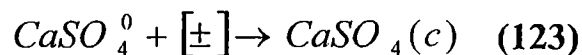
$$[+] = C_1 \left\{ \frac{[Ca^{2+}]}{[SO_4^{2-}]} \right\}^{1/2} \quad (121)$$

$$[-] = C_2 \left\{ \frac{[SO_4^{2-}]}{[Ca^{2+}]} \right\}^{1/2}$$

και για αυτό το λόγο η ταχύτητα καθίζησης δίνεται από :

$$\frac{dn_{cat}}{dt} = KA_s \{ [Ca^{2+}] [SO_4^{2-}] \}^{3/2} \quad (122)$$

Μπορεί να διατυπωθούν άλλοι μηχανισμοί. Για παράδειγμα, εάν το ζεύγος ιόντος $CaSO_4$ αντιδρά άμεσα με μία $[+]$ ή $[-]$ πτυχή, η αντίδραση είναι :



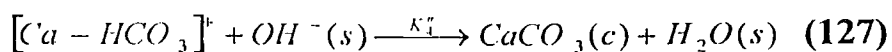
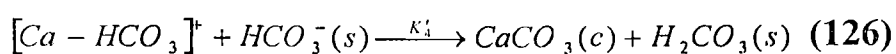
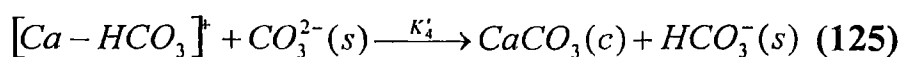
και η ταχύτητα δίνεται από :

$$\frac{dn_{cat}}{dt} = KA_s [Ca^{2+}] [SO_4^{2-}] \quad (124)$$

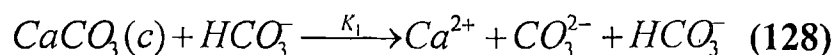
με το $[\pm]$ σταθερό. Είναι σημαντικό να θυμόμαστε ότι μόνη η ευθεία αντίδραση καθίζησης λαμβάνεται υπ' όψιν στον παρακάτω χειρισμό. Η αντίστροφη αντίδραση διάλυσης θα γίνει σημαντική κοντά στην ισορροπία.

Τα αποτελέσματα που αποκομίζονται από αυτή τη μέθοδο έχουν χρησιμοποιηθεί πια να προβλέψουν τη σειρά αντιδράσεων για τα CaSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, και MgNH_4PO_4 ⁽¹¹⁾.

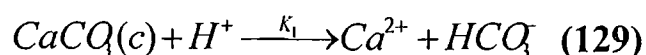
Το δεύτερο παράδειγμα είναι για την καθίζηση του ανθρακικού ασβεστίου από διάλυμα $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Το μοντέλο μηχανισμού είχε γίνει από τους Plummer et al ⁽⁴⁰⁾ από την κινητική μελέτη της διάλυσης των Ισλανδικών κρυστάλλων σχήματος δοκού. Η προσέγγιση πιο πρόσφατα διευρύνθηκε για την ερμηνεία της κρυσταλλικής ανάπτυξης ⁽⁴¹⁾. Το μοντέλο βασίστηκε στην αντίδραση ανάμεσα στη μερική αφυδάτωση του πλέγματος $[\text{Ca}^+\text{HCO}_3^-]$ ή ζεύγος ιόντων και την πιθανή αντίδραση ανιόντων στο στρώμα προσρόφησης.

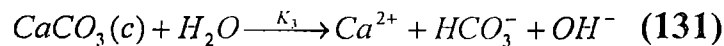
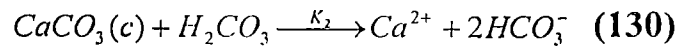


Οι ανταποκριτικές αντιδράσεις διαλύσεως είναι :



το οποίο σε χαμηλό pH, ισούται με :





όπου η σταθερά ταχύτητας αντίδρασης έχει χαρακτηριστεί σύμφωνα με το σύστημα Plummers. Θεωρώντας κάθε αντίδραση ξεχωριστά οι παρακάτω ταχύτητες των εξισώσεων μπορούν να βγούν :

I) Αντίδραση ανάμεσα στα $[Ca-HCO_3]^+$ και $OH^-(s)$

Συνδυάζοντας τις αντιδράσεις (127) και (131) οδηγούμαστε στη ταχύτητα καθίζησης $G [= (dn_{Ca^{2+}}/dt)/W$, όπου W είναι η μάζα του σπόρου και είναι απευθείας ανάλογος στο As]

$$G = K_2 \alpha_{H_2O} - K_4''' \alpha_{Ca^{2+}} \alpha_{HCO_3^-} \alpha_{OH^-(s)} \quad (132)$$

Σε ισορροπία, $R=0$ και

$$K_4''' = \frac{K_3 K_2}{(K_s K_w)} \quad (133)$$

Αν $\alpha_{OH^-(s)} = \alpha_{OH^-}$ όπου K_2 είναι η δεύτερη διάσπαση του ανθρακικού οξέος, K_s είναι το γινόμενο διαλυτότητας του ασβεστίτη και K_w είναι η σταθερά διάσπαση του νερού. Αντικαθιστώντας την εξίσωση (133) στην (132) και χρησιμοποιώντας τη σχέση

$$\frac{K_2 \alpha_{Ca^{2+}} \alpha_{HCO_3^-}}{K_s} = Q_{H^+} \exp(b) \quad (134)$$

οδηγεί στο

$$G = K_3 \alpha_{H_2O} \left[1 - \left(\frac{\alpha_{H^+}}{\alpha_{H^+(s)}} \right) \exp(b) \right] \quad (135)$$

όπου έχει υποτεθεί ότι $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = \alpha_{\text{H}_2\text{O}(s)}$

II) Αντίδραση ανάμεσα στα $[\text{Ca-HCO}_3]^+$ και $\text{HCO}_3^-(s)$. Η ταχύτητα μπορεί να εκφραστεί ως (βλέπε εξισώσεις (126) και (130))

$$G = K_2 \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} - K_4'' \alpha_{\text{Ca}^{2+}} \alpha_{\text{HCO}_3^-} \alpha_{\text{HCO}_3^-(s)} \quad (136)$$

Έτσι $K_4'' = K_2 K_2 (K_3 K_1)$ εάν $\alpha_{\text{HCO}_3^-} = \alpha_{\text{HCO}_3^-}$ σε ισορροπία K_1 είναι η πρώτη σταθερά διάσπασης του ανθρακικού οξέως. Η εξίσωση (136) γίνεται

$$G = K_2 \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} - K_2 \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3(s)} \left(\frac{\alpha_{\text{H}'}}{\alpha_{\text{H}'(s)}} \right) \exp b \quad (137)$$

και υποθέτοντας ότι $\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3(s)}$ αυτό γίνεται

$$G = K_2 \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} \left[1 - \left(\frac{\alpha_{\text{H}'}}{\alpha_{\text{H}'(s)}} \right) \right] \exp b \quad (138)$$

III) Αντιδράσεις μεταξύ $[\text{Ca-HCO}_3]^+$ και $\text{CO}_3^{2-}(s)$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (125) και (129) οδηγούμαστε στην έκφραση :

$$G = K_1 \alpha_{\text{HCO}_3^-} - K_4' \alpha_{\text{Ca}^{2+}} \alpha_{\text{HCO}_3^-} \alpha_{\text{CO}_3^{2-}(s)} \quad (139)$$

και $K_4' = K_1 / K_5$ αν $\alpha_{\text{CO}_3^{2-}(s)} = \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$ σε ισορροπία. Αντικαθιστώντας για K_4'

και $\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = K_2 K_1 \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} / \alpha_{\text{H}'}$ στην εξίσωση (139) δίνει :

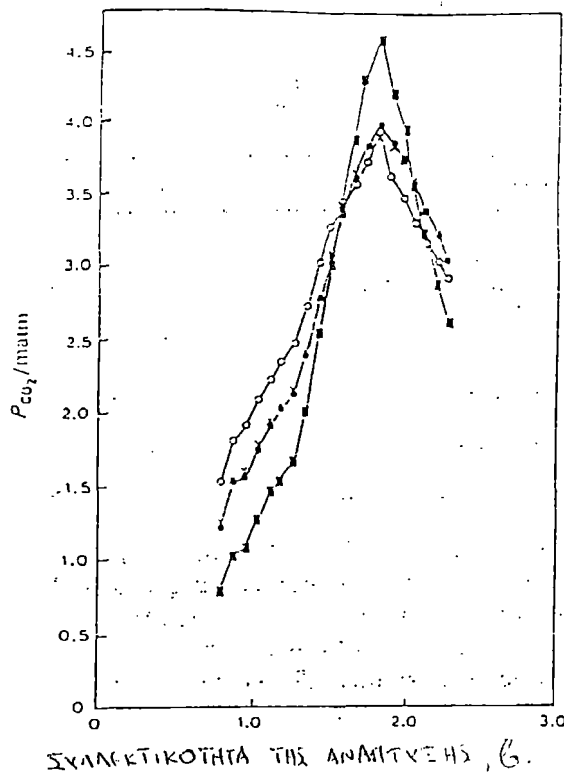
$$G = K_1 \alpha_{\text{HCO}_3^-} \left[1 - \left(\frac{\alpha_{\text{H}'}}{\alpha_{\text{H}'(s)}} \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3(s)}}{\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \right) \right] \exp b \quad (140)$$

και με $\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3(s)} = \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3}$, αυτό γίνεται :

$$G = K_1 \alpha_{HCO_3^-} \left[1 - \left(\frac{\alpha_{H^+}^2}{\alpha_{H^+(s)}^2} \right) \exp \beta \right] \quad (141)$$

Η εξίσωση (135) έχει εφαρμοστεί στην κρυσταλλική ανάπτυξη των Ισλανδικών δοκών με σταθερά ταχύτητας αντίδρασης K_3 καθορισμένο από πειράματα διάσπασης ^{(40),(43)}. Οι Plummer et al ⁽⁴⁰⁾ βρήκαν ότι ο βαθμός διάσπασης μπορεί να περιγραφεί από μια εξίσωση της μορφής :

$$G = K_1 \alpha_{H^+} + K_2 \alpha_{H_2CO_3^*} + K_3 \alpha_{H_2O} - K_4 \alpha_{Ca^{2+}} \alpha_{HCO_3^-} \quad (142)$$



Εικ 18 Σύγκριση των καμπύλων P_{CO_2} για την καθίζηση του ασβεστίτη στους 25 °C, ● P_{CO_2} στο κυρίως διάλυμα x, $P_{CO_2}(s)$ το οποίο λήφθηκε χρησιμοποιώντας το μηχανισμό $CO_3^{2-}(s)$ (εξίσωση 141) ○, $P_{CO_2}(s)$ λήφθηκε χρησιμοποιώντας το μηχανισμό $OH_{(s)}^-$ (εξίσωση 135), | $P_{CO_2}(x)$ λήφθηκε χρησιμοποιώντας το μηχανισμό $HCO_3^-(s)$ (εξίσωση 138). (Αναπαρήχθει από την αναφορά 41 με την ευγενική βοήθεια του The Royal Society of Chemistry)

όπου K_1 , K_2 και K_3 ορίζονται στις εξισώσεις 129-131, αντίστοιχα και η σταθερή ταχύτητα αντίδρασης για την αντίστροφη αντίδραση είναι K_4 , δηλαδή :

$$K_4 = K_4' \alpha_{CO_3^{2-}(s)} + K_4'' \alpha_{HCO_3^-(s)} + K_4''' \alpha_{OH^-(s)} \quad (143)$$

Για αυτό το λόγο δίνοντας την τιμή του K_3 και με $\alpha_{H_2O} \approx 1$ τα στοιχεία της ανάπτυξης μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση του $\alpha_{H^+} / \alpha_{H^+(s)}$ ή το $P_{CO_2}(s)$ από την εξίσωση 135. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο λόγος $P_{CO_2}(s) : P_{CO_2}$ αυξάνεται στη μέγιστη τιμή και μετά μειώνεται, μειώνοντας και το b για να συγκλίνει προς την τιμή του 1.

Εναλλακτικά οι τρεις μηχανισμοί (εξισώσεις 125-127) μπορούν να εξετασθούν χωριστά για τον καθορισμό των τιμών των K_1 , K_2 , K_3 με αισιόδοξη αρμονία μεταξύ των $P_{CO_2}(s)$ και P_{CO_2} . Τα αποτελέσματα που αποκομίζονται από αυτή τη μέθοδο για την ανάπτυξη του ασβεστίτη φαίνονται στην εικ. 18. Όπως φαίνεται η υπόθεση ότι $P_{CO_2}(s) = P_{CO_2}$ είναι καλύτερη για το μοντέλο $CO_3^{2-}(s)$ μαζί με το μοντέλο $OH^-(s)$ παράγοντας ικανοποιητική συμφωνία. Μια σύγκριση της σταθεράς της ταχύτητας της αντίδρασης που ελήφθη από την κρυσταλλική ανάπτυξη και τα πειράματα διάλυσης φαίνονται στον πίνακα 3. Φαίνεται σε αυτόν τον πίνακα μια καλή συμφωνία μεταξύ όλων εκτός από τις τιμές. Η τιμή της K_3 όπου ελήφθη από πειράματα περιστρεφόμενου δίσκου, βρέθηκε να είναι εξαρτώμενη από γυαλισμένα λιθίδια με την τιμή της σταθεράς να αυξάνεται μαζί με την

αύξηση του μεγέθους του λιθιδίου. Η τιμή που φαίνεται στον πίνακα 3 είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, η οποία λαμβάνεται από συναφή συμπεράσματα σε μηδενικό μέγεθος λιθιδίου. Η διαφορά μεταξύ της σκόνης (1) και (2) φαίνεται να οφείλεται σε μορφολογικές διαφορές των δειγμάτων. Η σκόνη (1) αποτελείται από ρομβοεδρικά σωματίδια.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3

Μέθοδος	Δείγμα	$K_3/\text{molcm}^{-2}\text{S}^{-1}$
Περιστρεφόμενου δίσκου (διάλυση)	Λείοι Ισλανδικόι κρύσταλλοι τύπου δοκού	1.41×10^{-10}
Ελεύθερου ρεύματος (διάλυση)	Συνθλιβμένοι δοκοί Ισλανδίας	1.20×10^{-10}
Ελεύθερου ρεύματος και στατικού pH (διάλυση)	Σκόνη (1)	1.34×10^{-10}
Ελευθέρου ρεύματος (καθίζηση)	Σκόνη (1)	1.35×10^{-10}
Ελευθέρου ρεύματος (καθίζηση)	Σκόνη (2)	3.61×10^{-11}

Πειραματικές τιμές οι οποίες ελήφθησαν χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές και διαφορετικά δείγματα ⁽⁴³⁾. Η σκόνη (1) και η σκόνη (2) είναι δείγματα ασβεστίτη συγκεκριμένων BET περιοχών επιφάνειας 0.22 και $5.65 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ αντίστοιχα μεγέθους <5μ χωρίς ξεκάθαρα ελαττώματα, ενώ αντιθέτως το υλικό σκόνης (2) ήταν για μια συγκεκριμένη περιοχή επιφάνειας του δείγματος πολύ υψηλότερη από ελλειπτικά αποτελούμενα σωματίδια.

5.3. Νόμος της παραβολικής αναλογίας

Για ένα αριθμό συστατικών, η ταχύτητα ανάπτυξης μπορεί να εκφραστεί από την παραβολική έκφραση :

$$Ra (C - C_e)^2 \quad (144)$$

όπου C είναι η συγκέντρωση των κρυσταλλικών συστατικών σε διάλυμα και C_e η συγκέντρωση ισορροπίας. Αντιπροσωπευτικές γραφικές παραστάσεις φαίνονται στην εικ. 19. Αυτή η εμπειρική σχέση έχει γίνει γνωστή π.χ για την ανάπτυξη του θειικού καλίου ⁽⁴⁴⁾ και του χλωριούχου αργύρου ⁽⁴⁵⁾.

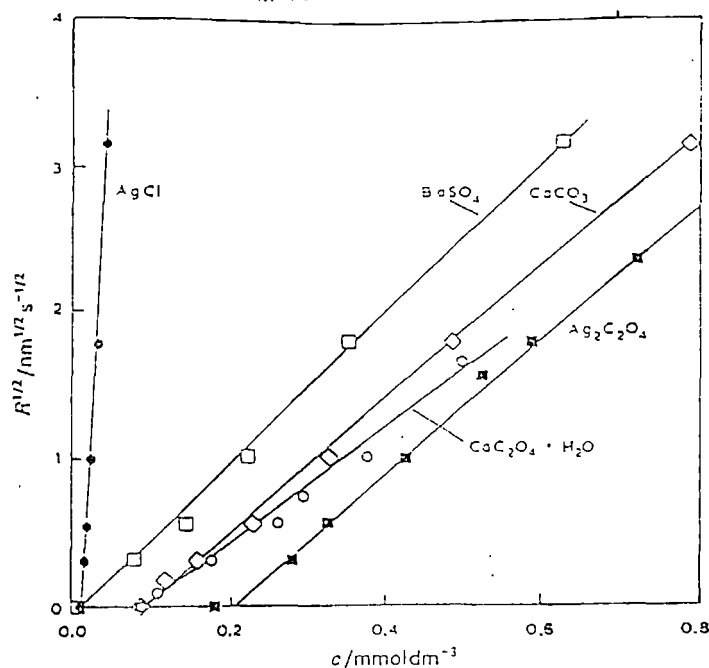
Οι Davies και Jones ⁽⁴⁵⁾ έκαναν μια προσπάθεια για να εξηγήσουν την παραβολική εξάρτηση βασιζόμενοι σε ένα μοντέλο διπλού στρώματος που επιτρέπει για μια διαφορά στη συγκέντρωση των προσροφημένων ιόντων και των ιόντων μέσα στη μάζα του διαλύματος. Για ένα ηλεκτρολύτη (2:2), η συγκέντρωση των ιόντων του πλέγματος σε ένα υπέρκορο διάλυμα είναι:

$$[A](s) = [A] \exp(-2\psi / kT)$$

$$[B](s) = [B] \exp(2\psi / kT) \quad (145)$$

όπου ψ είναι η ηλεκτρική τάση στην επιφάνεια και το (s) δηλώνει την επιφάνεια του στρώματος προσρόφησης. Σε ένα υπέρκορο διάλυμα η συγκέντρωση του A όπου είναι διαθέσιμη για τον όγκο είναι :

$$[A] \exp(-2\psi / kT) - [A](s) \quad (146)$$



Εικ.19. Παραδείγματα ηλεκτρολυτών τα οποία ακολουθούν το νόμο παραβολικής αναλογίας | $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\diamond \text{CaCO}_3$, $\square \text{BaSO}_4$, AgCl .

Εάν η συγκέντρωση των ιόντων στην επιφάνεια είναι ίση, τότε :

$$[A]_e(s) = \frac{K^{1/2}}{\gamma^2} \quad (147)$$

όπου γ είναι ο συντελεστής ενεργότητας του δισθενούς ιόντος. Έτσι η εξίσωση (146) γίνεται :

$$[A] \exp(-2\psi / kT) = \frac{K^{1/2}}{\gamma^2} \quad (148)$$

Εάν $[A](s) = [B](s)$, τότε, από την εξίσωση (145) έχουμε :

$$\exp(2\psi / kT) = \left\{ \frac{[A]}{[B]} \right\}^{1/2} \quad (149)$$

Η συγκέντρωση των ιόντων A που είναι διαθέσιμα για την ανάπτυξη μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση (149) και (146). Ομοίως, η συγκέντρωση των ιόντων μπορεί να υπολογιστεί και η ταχύτητα ανάπτυξης μπορεί να καθοριστεί από το προϊόν [A] [B], δηλαδή :

$$G = K_p \gamma_2^2 \left\{ A^{1/2} B^{1/2} - \left(\frac{K_y}{\gamma_2} \right)^{1/2} \right\}^2 \quad (150)$$

όπου K_p είναι η σταθερά ταχύτητας των αντιδράσεων. Με $[A] = [B]$ τότε αυτό παίρνει τη μορφή που δίνεται από την εξίσωση (144).

Ομοίως, για τέτοια συστήματα $(C-Ce)^2 = Ce^{1/2} \sigma^2$, το οποίο είναι στη μορφή που έχει προειπώθεικε στη θεωρία BCF για την επιφανειακή διάχυση (εξίσωση 85) όταν $\sigma \ll \sigma_1$ και την ποσοτική διάχυση (εξίσωση 99).

Η μαθηματική εξίσωση των Daniel και Jones δημιουργεί κάποιες θεμελιώδεις υποθέσεις όσον αφορά τη συγκέντρωση ιόντων του πλέγματος στην επιφάνεια και η θεωρία BCF γίνεται εφαρμόσιμη για πολύ μικρούς υπερκορεσμούς. Έτσι φαίνεται ότι, και οι δύο θεωρίες έχουν περιορισμούς όσον αφορά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων ανάπτυξης των κρυστάλλων. Ο Nielsen⁽²⁷⁾ προσπάθησε να εξετάσει λεπτομερώς πως η παραβολική εξάρτηση μπορεί να εξηγηθεί με όρους όπως της πυκνότητας των πτυχών σε μια σπειροειδή ανάπτυξη αλλά και της προσρόφησης και της ενοποίηση των ιόντων του πλέγματος.

Ένας από τους παράγοντες, ο $\sigma = S-1$, προέρχεται από την πυκνότητα των πτυχών πάνω στη σπείρα (εξίσωση 4 και 68) και ο άλλος παράγοντας

είναι ανάλογος της καθαρής ροής ανά πτυχή ιόντων από το διάλυμα στο πλέγμα. Ο Nielsen βρήκε ενδιαφέρον το να υποθέσει ότι η προσρόφηση ίσων ποσών συστατικών ιόντων συμβαίνει και ότι αυτό το στρώμα της επιφάνειας είναι σε ισορροπία με το διάλυμα. Πέρα από την εξίσωση (145), ο Nielsen εκφράζει τη συγκέντρωση του στρώματος προσρόφησης σε μια μορφή απλής εξίσωσης ισοθερμικής προσρόφησης.

$$[A](s) = K_{AS} [A]$$

$$[B](s) = K_{BS} [B] \quad (151)$$

Καθορίζοντας τα n_A και n_B ως τον αριθμό των περιοχών ανάπτυξης στις οποίες το A και B μπορούν να εφαρμοστούν, αντίστοιχα, με $n = n_A + n_B$, τότε η καθαρή ροή των A και B στην πτυχή είναι :

$$J_A = K_A [A] n_A - K'_{An}$$

$$J_B = K_B [B] n_B - K'_{BnB} \quad (152)$$

δηλαδή η εξίσωση (151) ισχύει πάντα κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης. Για ένα κρύσταλλο AB, τα δύο ρεύματα J_A και J_B πρέπει να είναι ίσα και έτσι αντικαθιστώντας ως προς n , η εξίσωση (152) γίνεται :

$$J = J_A + J_B = \frac{2n(K_A K_B [A][B] - K'_A K'_B)}{K_A [A] + K_B [B] + K'_A + K'_B} \quad (153)$$

Αυτό μπορεί αργότερα να απλοποιηθεί χρησιμοποιώντας τον όρο ισορροπίας $J_A = J_B = 0$ για να αποκτηθεί μια σχέση ανάμεσα στο $K_A K_B$ και $K'_A K'_B$ δηλαδή :

$$[A]e[B]e = \frac{K'_A K'_B}{K_A K_B} = K_s \quad (154)$$

και έτσι η συνολική ροή (εξίσωση 153) γίνεται :

$$J = \frac{2nK_A K_B ([A][B] - K_s)}{K_A [A] + K_B [B] + K'_A + K'_B} \quad (155)$$

Επειδή όπου J/n είναι η ροή ανά πτυχή, η εξίσωση (155) δεν είναι σε μορφή για να προβλέψει την παραβολική εξάρτηση. Ο Nielsen ⁽²⁷⁾ έχει προτείνει ότι τα ηλεκτρικά φορτία στην επιφάνεια συνεπαφής είναι πολύ σημαντικά στη σύσταση του εσωτερικού της επιφάνειας αλλά αυτό δεν έχει ληφθεί υπόψιν για την εξίσωση (155). Αυτά υπολογίζονται ως ένας πρόσθετος περιορισμός στη σύσταση του επιφανειακού στρώματος όπως ορίζεται σύμφωνα με την εξίσωση (151). Ο Nielsen πρότεινε ότι, επειδή υπάρχει μεγάλο καθαρό ηλεκτρικό φορτίο, τα ιόντα πρέπει να προσροφηθούν σε ίσες ποσότητες (όπως περιγράφεται από τη θεωρία των Davies και Jones)

$$[A](s) = [B](s) \quad (156)$$

Έτσι, εφαρμόζοντας την εξίσωση 155 στο στρώμα προσρόφησης δίνει

$$J = \frac{2nK_A K_B \{ [A]^2(s) - [A]_e^2(s) \}}{(K_A + K_B) [A](s) + K'_A + K'_B} \quad (157)$$

$$J = \frac{2nK_A K_B}{(K_A + K_B)} \frac{\{[A](s) + [A]e(s)\} \{[A](s) - [A]e(s)\}}{[A](s) + [(K'_A + K'_B)/(K_A + K_B)]} \quad (158)$$

το οποίο είναι στη σωστή μορφή, δηλαδή $J \propto [A]^{1/2} [B]^{1/2} - K_s^{1/2}$ εάν :

$$\frac{(K'_A + K'_B)}{(K_A + K_B)} = [A]e(s) \quad (159)$$

και

$$\frac{[A](s)}{[A]e(s)} = \frac{[A]^{1/2} [B]^{1/2}}{K_s^{1/2}} = S \quad (160)$$

Από την εξίσωση (152) και τον όρο ισορροπίας, η εξίσωση (159) είναι ίση με το $n_{Ae} = n_{Be}$ όπου η προσκολλημένη συνεισφορά e , δηλώνει την τιμή της ισορροπίας. Επίσης, με $[A](s) = [B](s)$, η εξίσωση (160) μπορεί να μεταμορφωθεί στην :

$$[A](s)[B](s) = K_a [A][B] \quad (161)$$

όπου

$$K_a = \frac{[A]^2 e(s)}{K_s} = \frac{[A]e(s)[B]e(s)}{[A]e[B]e} \quad (162)$$

σε μια σταθερή προσρόφηση. Η εξίσωση (161) εκφράζει την κατάσταση ισορροπίας ανάμεσα στην επιφάνεια προσρόφησης και το διάλυμα. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, δηλαδή όταν οι εξισώσεις (159) και (160) ισχύουν, η εξίσωση της ολικής ροής (158) γίνεται :

$$J = \frac{2nK_A K_B}{K_A + K_B} \{[A](s) - [A]e(s)\} \quad (163)$$

και έτσι η ροή ανά πτυχή είναι :

$$J_K = K_i V_m [A] e(s)(S-1) = K_i V_m K_{ads} C_e (S-1) \quad (164)$$

και η ταχύτητα γραμμικής ανάπτυξης είναι :

$$R = \frac{V_m}{X_o Y_o} K_i V_m K_{ads} C_e (S-1) \quad (165)$$

όπου K_i είναι η σταθερά του λόγου ενσωμάτωσης, V_m είναι ο μοριακός όγκος του νερού, και K_{ads} είναι ο συντελεστής προσρόφησης, δηλαδή :

$$K_i = \frac{2 K_A K_B}{V_m (K_A + K_B)} \quad (166)$$

$$K_{ads} = K_2^{1/2}$$

ΠΙΝΑΚΑΣ 4

Ηλεκτρολύτης	S	KA / S -1	Kb / S -1	$\Delta Gi/\Delta Gb$
AgCl	1 - 3.5	2×10^9	10^{10}	1.25
Ag ₂ MnO ₄	1 - 2	29×10^8	10^{10}	1.55
KH ₂ PO ₄	1 - 1.2	3.1×10^6	10^9	1.66
KNO ₃	1 - 1.05	5.8×10^6	10^9	1.59
KLnF ₃	1 - 2.5	1.05×10^3	10^9	2.05
K ₂ SO ₄	1 - 1.2	5.4×10^6	10^9	1.60
CaF ₂	1 - 3	8.9×10^4	1.6×10^8	1.71
CaSO ₄ 2H ₂ O	1 - 1.16	2.6×10^4		1.82
CaCO ₃	1 - 3.5	2×10^5		1.63
Fe(CHOHCOO) ₂	1 - 7	1500		1.53

Σύγκριση των KA και KB για υδατικά συστήματα στους 25 °C υπολογισμένα από τα στοιχεία που δίνει ο Nielsen⁽³⁹⁾ για το νόμο της παραβολικής αναλογίας.

Περίληπτικά, ο νόμος της παραβολικής αναλογίας μπορεί να βγει από την εξίσωση (152) για να καθορίσει τις ροές με τη σύσταση του στρώματος προσρόφησης καθορισμένη από την ισόρροπη σχέση (161) με $[A] (s) = [B] (s)$ για το άλας AB. Επειδή το στάδιο της συγχώνευσης θεωρείται ότι είναι ρυθμοπεριοριστική διαδικασία, είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος να εκτιμήσουμε το K_i . Εάν η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης για την απομάκρυνση του νερού από το ανιόν είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή με το κατιόν, η αφυδάτωση του κατιόντος θα είναι ρυθμοπεριοριστικό. Σε αυτή τη στιγμή :

$$K_i = \frac{2 K_A}{V_m} \quad (167)$$

Έχει προταθεί ότι το K_A θα πρέπει να έχει παρόμοιο μέγεθος με το K_n , τη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης για την απομάκρυνση ενός σωματιδίου νερού ενυδάτωση από το εσωτερικό της σφαίρας. Ο πίνακας 4 δίνει περίληπτικά κάποια αποτελέσματα υπολογισμένα από τα στοιχεία που έδωσε ο Nielsen⁽³⁹⁾. Οι μεταβολές στην ελεύθερη ενέργεια έχουν υπολογιστεί σύμφωνα με τη θεωρία του Eyring (βλέπε εξίσωση 52 με $\tau_A^{\ddagger} = K_A$). Τα αποτελέσματα είναι κατά κάποιο τρόπο περιορισμένα αλλά πραγματικά προτείνουν ότι ένα σωματίδιο νερού ενυδάτωσης χάνεται κατά τη διάρκεια του σταδίου συγχώνευσης. Με την υπόθεση ότι $K_A \ll K_c$, η εξίσωση (164) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να γραφεί η γραμμική ανάπτυξη ως :

$$R = \frac{2K_A V_m K_{ads} C_e (S-1)^2}{19d^2 (\gamma/kT) \exp(\gamma/kT)} \quad (168)$$

όπου $1/x_0 y_0 \approx (S-1)/19d^2 (\gamma/kT) \exp(\gamma/kT)$ (βλέπε εξισώσεις 66 και 2). Από αυτό, φαίνεται ότι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης εξαρτάται από τα K_A , K_{ads} και γ . Η θεωρία απαιτεί περαιτέρω λεπτομερή πειραματική έρευνα με ιδιαίτερη προσοχή στην εκτίμηση των τιμών που αποδίδονται στην σταθερά.

5.4 Μηχανισμός πολυπυρηνικού στρώματος

Όταν ο βαθμός της κρυστάλλωσης ενός γενικού άλατος εκφράζεται με τη λειτουργική μορφή :

$$G = K \left\{ \left[(A^{n+})^a (B^{b-})^b \right]^{1/n} - K_s^{1/n} \right\}^n \quad (169)$$

μια συλλογική πορεία θα επιτρέψει την εκτίμηση του n . Για το γραμμικό και παραβολικό ρυθμό κρυστάλλωσης, $n=1$ και 2 , αντίστοιχα. Όταν $n>2$ η κρυσταλλική ανάπτυξη είναι γενικά συσχετιζόμενη με ένα πολυπυρηνικό στρώμα.

Αυτό συμβαίνει όταν η επιφανειακή πυρήνωση είναι τόσο γρήγορη που κάθε στρώμα του κρυστάλλου είναι το αποτέλεσμα της ενδοανάπτυξης πολλών πυρηνομένων δισδιάστατων «νησίδων». Το καθοριστικό βήμα είναι η συγχώνευση μονάδων ανάπτυξης σε περιοχές πτυχών, αλλά σε

αντίθεση με τη θεωρία που περιγράφεται παραπάνω, οι μεταβολές στην επιφάνεια προκαλούνται διαμέσων επιφανειακής πυρήνωσης.

Η θεωρία της πολυπυρηνικής ανάπτυξης έχει πρόσφατα αναδιατυπωθεί από την αρχική αντιμετώπιση της κρυστάλλωσης κατά Hillig ⁽⁴⁶⁾ από υδατικά διαλύματα ⁽³⁹⁾. Το πρώτο βήμα στην ανάπτυξη του μοντέλου είναι ο υπολογισμός της γραμμικής ταχύτητας, V_{∞} ενός γραμμικού σκαλοπατιού θεωρώντας ότι η συγχώνευση της μονάδος ανάπτυξης στις περιοχές των πτυχών είναι η διαδικασία καθορισμού του βαθμού κρυστάλλωσης. Ο αριθμός των μονάδων ανάπτυξης που εισέρχονται στην πτυχή στη μονάδα του χρόνου μπορεί να εκφραστεί ως :

$$J_k^+ = 2 K_A [A](s) V_m \quad (170)$$

δηλαδή υπάρχουν $2V [A](s)$ μονάδες ανάπτυξης εντός ενός άλματος της πτυχής. Η σταθερά K_1 είναι ο δείκτης του βαθμού ενσωμάτωσης για τη μονάδα ανάπτυξης και ορίζεται ως A . Αν το στρώμα προσρόφησης είναι σε ισορροπία με το μέγεθος της διάλυσης, τότε :

$$[A](s) = K_{ads} [A] = K_{ads} [A] e^S \quad (171)$$

Για αυτό το λόγο, η εξίσωση (170) γίνεται :

$$J_k^+ = 2 K_A K_{ads} [A] e V_m S \quad (172)$$

Η ροή των μονάδων των όγκων εκτός της πτυχής ισούται με J όταν δηλαδή :

$$J_k^- = 2 K_A K_{ads} [A] e V_m \quad (173)$$

και έτσι η καθαρή ροή που εισέρχεται σε μια πτυχή είναι :

$$J_k = 2 K_A K_{ads} [A] e V_m (S - 1) \quad (174)$$

Η γραμμική ταχύτητα του σκαλοπατιού δίνεται από τη σχέση και έτσι, από τις εξισώσεις 4 και 174 αυτό γίνεται :

$$V_{oo} = 2dK_A K_{ads} [A] e V_m (S - 1) S^{1/2} \exp(-d^2\gamma/kT) \quad (175)$$

Το δεύτερο στάδιο ανάπτυξης είναι να υπολογιστεί ο ρυθμός πυρήνωσης των επιφανειακών «νησίδων», J και έτσι να προσδιοριστεί ο αριθμός των πυρηνομένων «νησίδων» σε μια έκταση A , σε χρονική περίοδο dt , δηλαδή $J_i A_s dt$. Ο Nielsen⁽³⁹⁾ έχει εκτιμήσει το J_i να δίνει :

$$J_i = 2K_A (K_{ads} [A] e V_m / d)^2 S^{5/2} (\ln S)^{1/2} \exp(-d^2\gamma/kT) \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (176)$$

όπου :

$$\Delta G^* = \frac{\pi d^4 \gamma^2}{kT \ln S}$$

είναι η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμών για ένα κυκλικό πυρήνα (βλέπε εξίσωση 9 με $\xi=\pi$). Αν οι επιφανειακές «νησίδες» δε φθάνουν στην άκρη της κρυσταλλικής όψης αλλά σταματήσουν να αναπτύσσονται καθώς συναντούν άλλες περιοχές στο ίδιο στρώμα, τότε η επικάλυψη σε χρόνο $t=\tau$ (καμμία πυρήνωση για $t=0$) είναι :

$$A_r = \int_0^\tau \pi [U_{oo} (\tau - t)]^2 J_i A_s dt = \frac{\pi U_{oo}^2 J_i A_s \tau^3}{3} \quad (177)$$

Σαν μια προσέγγιση, ο χρόνος που απαιτείται να ολοκληρωθεί ένα στρώμα αποκτάται θέτοντας $A_\tau = A_s$ και λύνοντας ως προς τ έχουμε:

$$\tau = \left(\frac{3}{\pi J_i U_{\infty}^2} \right)^{1/3} \quad (178)$$

και η γραμμική ταχύτητα αύξησης είναι :

$$R = d \left(\frac{\pi J_i U_{\infty}^2}{3} \right)^{1/3} \quad (179)$$

Έτσι, αντικαθιστώντας στην εξίσωση (179) για J_i και U_{∞} έχουμε :

$$R = K_e S^{7/6} (S-1)^{2/3} (\ln S)^{1/6} \exp(-K_e / \ln S) \quad (180)$$

όπου $K_e = 2dK_A (K_{ms}[A]eV_m)^{1/3} \exp(-d^2\gamma/kT)$

$$K_e = \frac{\pi d^4 \gamma^2}{3 k^2 T^2}$$

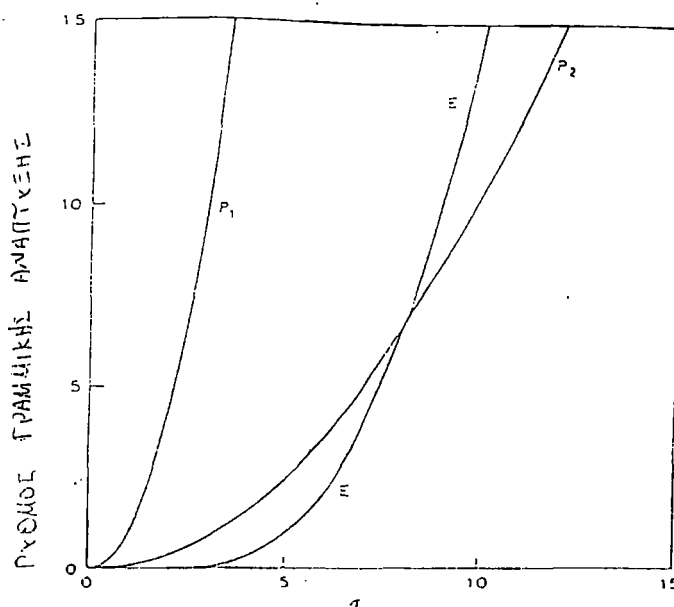
Για ένα άλας AB, τότε $[A] e = Ce$.

Αυτό το μοντέλο ανάπτυξης προβλέπει μια οξύτερη αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης με την αύξηση του S από ότι στο παραβολικό μοντέλο. Αυτό έχει σχεδιαστεί στο διάγραμμα της εικ. 20 για τα δύο μοντέλα. Οι Nielsen και Toft⁽⁴⁷⁾ έχουν παρατηρήσει αυτό τον τύπο αύξησης τόσο για το CaF_2 όσο και για το SrF_2 . Για το CaF_2 , η ανάπτυξη εμφανίστηκε να είναι παραβολική σε χαμηλούς υπερκορεσμούς, δηλαδή $S < 3$ αλλά σύμφωνη με το μηχανισμό του πολυπυρηνικού στρώματος για τιμές του S ανάμεσα σε 4 και 40. Στην περίπτωση του SrF_2 η εξίσωση (180) περιέγραψε τα δεδομένα μεταξύ $S=1$ και 33 με $K_e=3.4 \times 10^{-\infty}$ και $K_e=12.9$. Ο Hamza et al⁽⁴⁸⁾ επίσης

βρήκε ότι η κρυστάλλωση του CaF_2 υπάκουε στην εξίσωση (169) με τιμή του $n=3.7\pm 0.1$. Η πρόσθεση του Mg^{+2} στην αντίδραση του διαλύματος δεν επηρέαζε τη μορφή της εξίσωσης ανάπτυξης. Ομοίως οι Heughebaert και Nancollas ⁽⁴⁹⁾ βρήκαν ότι η σπερματική ανάπτυξη του φωσφορικού 8 – ασβεστίου ακολουθούσε την εξίσωση (169) με $n=4$. Αυτό αντιτίθεται με την κρυστάλλωση του $(\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ η οποία υπακούει στο νόμο του παραβολικού ρυθμού ⁽⁵⁰⁾. Ο μηχανισμός πολυπυρηνικών στρωμάτων έχει επίσης εφαρμοστεί στη μελέτη στην κρυστάλλωση του ασβεστίτη ακολουθώντας ετερογενή πυρήνωση πάνω σε καλλιέργειες εδαφικών κρυστάλλων ⁽⁵¹⁾.

Το μοντέλο υποδήλωσε την έλλειψη κάθε είδους συμπερασμάτων και τα δεδομένα ανάπτυξης ερμηνεύτηκαν σε επιμέρους περιόδους ενός μηχανισμού πολυπυρηνικών στρωμάτων σε υψηλούς υπερκορεσμούς ακολουθούμενο από μία παραβολική εξάρτηση σε χαμηλότερες τιμές τους. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η διεργασία του κρυστάλλου με αλκάλιο οδήγησε σε μεγάλη μείωση του ρυθμού πυρήνωσης.

Σε υψηλούς υπερκορεσμούς αναμένεται ότι ο ρυθμός ανάπτυξης θα καθοριστεί από περισσότερων του ενός κύριους μηχανισμούς. Επίσης λαμβάνοντας υπόψη την συζήτηση στην ενότητα 2.1 η μετάβαση από μια πολυπυρηνική στρωματική ανάπτυξη σε άλλους μηχανισμούς θα είναι σημαντική ερμηνεύοντας τα δεδομένα που προκύπτουν μέσα από μία ευρεία σειρά υπερκορεσμού.



Εικ. 20. Σύγκριση των προβλέψεων του παραβολικού και πολυπυρηνικού στρώματος. $P_1=1.1(S-1)^2 Pe$, $R=0.1(S-1)^2 E$, μοντέλο πολυπυρηνικού στρώματος με $Ke=10$.

Λίγα στοιχεία έχουν εξετασθεί λεπτομερώς χρησιμοποιώντας την εξίσωση (180) και η πλειοψηφία των μελετών έχει βασιστεί στην τιμή του n από τη γενικευμένη εξίσωση (169). Άλλες θεωρίες όπως αυτή των Madsen και Boiistelle ⁽⁵²⁾ η οποία περιγράφει την ανάπτυξη της

επιφανειακής πυρήνωσης και διαφέρει σε μορφή από αυτή της εξίσωσης (180). Εκτενέστερη εργασία χρειάζεται ακόμα για να εκτιμηθεί η εφαρμοσιμότητα αυτών των εξισώσεων.

5.5. Εξισώσεις διάχυσης του όγκου

Το μοντέλο διάχυσης BCF έχει ήδη συζητηθεί στην ενότητα 5.1.2. Η κλασική προσέγγιση είναι να θεωρηθεί η διάχυση των ιόντων από το πλέγμα μέσω στατικού ρευστού στρώματος παρακείμενου στην επιφάνεια. Στην περίπτωση ελεγχόμενης διάχυσης η ρευστότητα των ιόντων στην επιφάνεια δίνεται από τη σχέση :

$$J = D \frac{dc}{dx} \quad (181)$$

όπου x είναι ο δρόμος εξάπλωσης. Ο ρυθμός αντίδρασης καθορίζεται από τη ταχύτητα εξάπλωσης σε μία σφαιρική επιφάνεια σε ακτίνα r από το κέντρο, δηλαδή :

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi r^2 D \frac{dc}{dr} \quad (182)$$

Σε σταθερή κατάσταση η εξίσωση (182) μπορεί να ολοκληρώνεται μεταξύ $C=C_e$ και $r=r_1$, δηλαδή στην επιφάνεια της σφαίρας και c η συγκέντρωση του όγκου σε $r=r_2$ όπου $r_2 > r_1$.

$$\frac{dn}{dt} = \frac{4\pi D(c - c_e)r_1r_2}{(r_2 - r_1)} \quad (183)$$

Με τον όρο ότι $r_2 \gg r_1$ και προσδιορίζεται η γραμμική ταχύτητα ανάπτυξης :

$$R = \frac{DV_m(c - c_e)}{r_1} \quad (184)$$

Έτσι:

$$R = K_D(S - 1) \quad (185)$$

δηλαδή προκύπτει ο νόμος του γραμμικού ρυθμού.

Η κατάσταση είναι λίγο πιο περίπλοκη σε μία μη στοιχειομετρική ανάλυση. Εξετάζοντας τη γενική περίπτωση του $A\alpha B\beta$ όταν $\alpha = \beta$, οι ροές J_A και J_B για τα ιόντα A και B είναι :

$$J_A = \frac{D_A([A] - [A]_e)}{r}$$

$$J_B = \frac{D_B([B] - [B]_e)}{r} \quad (186)$$

για ένα σωματίδιο ακτίνας r . Η ισορροπημένη συγκέντρωση $[A]_e$ μπορεί να προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας τη σχέση $[B]_e[A]_e = K_s$ και με τον όρο ότι $J_A = J_B$ να διατηρηθεί ηλεκτρική ουδετερότητα. Με την υπόθεση ότι $D_A = D_B = D$, αυτό οδηγεί στο:

$$[A]_e = \frac{[A] - [B]}{2} + \left\{ \left(\frac{[A] - [B]}{2} \right)^2 + K_s \right\}^{1/2} \quad (187)$$

έτσι η γραμμική ταχύτητα ανάπτυξης είναι :

$$R = \frac{DV_m}{r} \left[\frac{[A]+[B]}{2} - \left\{ \left(\frac{[A]-[B]}{2} \right)^2 + K_s \right\}^{1/2} \right] \quad (188)$$

Η εξίσωση (187) εφαρμόζεται σε κρυστάλλους σε σταθερό διάλυμα. Σωματίδια μικρότερα σε μέγεθος των 5μm (η τιμή εξαρτάται από τη διαφορά της πυκνότητας του στερεού και του διαλύματος), θα τείνουν να μεταφερθούν με το διάλυμα κατά τη διάρκεια ανάδευσης και έτσι να αυξηθούν με μια απολύτως ελεγχόμενη ταχύτητα ανάπτυξης της διάχυσης.

Ωστόσο για μεγαλύτερα σωματίδια η μεταφορά των ιόντων στην επιφάνεια θα εξαρτάται από την κίνηση του διαλύματος γύρω από τα σωματίδια και έτσι τόσο η διαβίβαση όσο και η εξάπλωση θα πρέπει να ληφθούν υπόψη. Σε αυτή την περίπτωση η υπόθεση ότι $r_2 \gg r_1$ που οδήγησε στην εξίσωση (184) δεν ισχύει πλέον. Αντί αυτής αν $(r_2 - r_1) = \delta$ και $r_1 = r_2$, τότε η εξίσωση (184) γίνεται :

$$R = \frac{DV_m (C - C_e)}{\delta} \quad (189)$$

όπου δ είναι το πάχος της σχηματιζόμενης μεμβράνης για μαζική μεταφορά ή απλά το πάχος της στάσιμης μεμβράνης παρόλο που το δ δεν είναι το ίδιο πράγμα με το πάχος του υπό εξάπλωση συνοριακού στρώματος, αναμένεται να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους. Το υπό εξάπλωση συνοριακό στρώμα είναι εκείνη η περιοχή κοντά στην επιφάνεια στην οποία η μεταφορά οφείλεται σε μοριακή εξάπλωση, αντιθέτως το δ είναι

ένα υποθετικό στρώμα, το οποίο λαμβάνει υπόψην επιδράσεις τόσο διαβίβασης όσο και καθαρής μεταφοράς με εξάπλωση. Η τιμή του δ μπορεί να εκτιμηθεί από τη σχέση που προέρχεται από τον Mullin ⁽⁵³⁾ που δίνεται στην εξίσωση (96).

Για σφαιρικό ίζημα λόγω βαρύτητας η τιμή του δ μπορεί να προσδιοριστεί από τη θεωρητική εξίσωση που δόθηκε από τον Nielsen ⁽⁵⁴⁾

$$\delta = \frac{r}{(1 + P_e)^{0.285}} \quad (190)$$

όπου P_e είναι ο αριθμός Péclet που δίνεται από τη σχέση :

$$P_e = \frac{2 gr^3 \Delta p}{9 Dn} \quad (191)$$

όπου g είναι η επιτάχυνση της βαρύτητας και Δp η διαφορά πυκνότητας μεταξύ του στερεού και του διαλύματος.

Προκύπτει από την εξίσωση (189) ότι όταν η διαβίβαση είναι σημαντική η ταχύτητα της αντίδρασης που ακολουθεί το νόμο της γραμμικής ταχύτητας δίνεται από τη σχέση :

$$K_e = \frac{DV_m C_e}{\delta} \quad (192)$$

Έτσι το δ μπορεί να εκτιμηθεί από πειραματικά δεδομένα ανάπτυξης σε σύγκριση με θεωρητικές προβλέψεις δοσμένες από τις εξισώσεις (190) ή (96). Αιτιολογημένες συμφωνίες έχουν προκύψει μεταξύ των θεωρητικών και των πειραματικών τιμών του δ για ανάπτυξη του NH_4NO_3 ⁽³⁹⁾, ενώ άλλα συστήματα τα οποία επέδειξαν γραμμική κινητική ανάπτυξη

παρουσίασαν μικρή συμφωνία, π.χ. για $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ οι θεωρητικές εκτιμήσεις του δ ήταν $18\mu\text{m}$, το οποίο έρχεται σε αντίθεση με την τιμή που δόθηκε από τα δεδομένα ανάπτυξης των $66\mu\text{m}$.

Δυστυχώς δεν υπάρχουν αναφορές για εφαρμογή του περιστρεφόμενου δίσκου (βλέπε ενότητα 4.2.4) για παρόμοια συστήματα. Μελλοντικές έρευνες πάνω σε ελεγχόμενες μεταφορές ανάπτυξης θα έπρεπε να εξετάσουν πειραματικές τεχνικές, οι οποίες να επιτρέπουν το χαρακτηρισμό των υδροδυναμικών στην εγγύτητα της κρυσταλλικής επιφάνειας.

6. Η επίδραση των αναστολέων

Και άλλα συστατικά στο διάλυμα μπορεί να έχουν μια σημαντική επίδραση στην ανάπτυξη της κινητικής των κρυστάλλων. Μπορεί να υπάρχουν στο διάλυμα ακαθαρσίες σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Πάντως, η χαμηλή πυκνότητα των ανώμαλων περιοχών καθώς και η έλξη των ακαθαρσιών προς την επιφάνεια των κρυστάλλων σημαίνει πως η ανάπτυξη αυτή μπορεί να είναι πολύ ευαίσθητη σε τόσο μικρά συστατικά. Υπάρχουν πολλές αναφορές τέτοιων ακαθαρσιών και επιδρούν στις χαμηλές συγκεντρώσεις, π.χ $10^{-9} < [I] < 10^{-4}$ όπου $[I]$ είναι η συγκέντρωση των αναστολέων. Για παράδειγμα ο Meyer ⁽⁵⁵⁾ πρόσφατα εξέτασε την επίδραση διαφόρων επιπρόσθετων υλικών που είναι είτε οργανικά είτε μια ποικιλία από κατιόντα και ανιόντα που δρουν στην ανάπτυξη του ασβεστίτη. Ένας αριθμός ουσιών παρήγαγε μία μείωση κατά 80% στη ταχύτητα ανάπτυξης σε μια συγκέντρωση της τάξης των $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$. Το πρόβλημα, φυσικά, είναι ότι ακόμα και σε καθαρά συστήματα είναι δύσκολο να εξασφαλίσουμε ότι δε θα υπάρξει μόλυνση σε αυτό το επίπεδο κατά την κρυσταλλοποίηση.

Ακολουθώντας τη συζήτηση στο κεφ. 2.2.1, κάθε επιπλέον ουσία που επιρρεάζει τη σταθερά του γινομένου διαλυτότητας επίσης θα επιρρεάσει το ρυθμό αντίδρασης. Σε συντομία, οι επιδράσεις των αναστολέων μπορεί να ταξινομηθούν ως ακολούθως.

(i) Οι αναστολείς μπορεί να επηρεάσουν τη βαθμίδα καθορισμού του ρυθμού κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης. Είναι πιθανό ο αναστολέας να επιρρεάσει έτσι ένα συγκεκριμένο μηχανισμό ώστε μια παράλληλη διαδικασία να αποφασίζει το ρυθμό.

(ii) Αν ο αναστολέας είναι συνυγροποιητικός τότε η σύνθεση του στερεού θα αλλάξει, π.χ η ισόμορφη αντικατάσταση στην αλυσίδα θα οδηγήσει στο σχηματισμό στερεών διαλυμάτων.

(iii) Η μορφολογία των κυττάρων μπορεί να αλλάξει. Αυτό μπορεί να είναι το αποτέλεσμα επιλεκτικής ισορροπίας των επιπέδων των κρυστάλλων.

(iv) Η συμπλοκοποίηση των αναστολέων με τα ιόντα της αλυσίδας στη διάλυση θα οδηγήσουν σε μια μείωση του υπερκορεσμού του διαλύματος. Η επίδραση (i) θα συζητηθεί με περισσότερη λεπτομέρεια στο κεφ. 6.1.

Ο αποφασιστικός ρόλος του αναστολέα στη μορφολογία του στερεού σχετίζεται με την ικανότητά του να μπλοκάρει τις περιοχές ανάπτυξης. Με αυτό τον τρόπο η ροή και η δημιουργία των βαθμίδων αλλάζει. Αν η επίδραση του αναστολέα είναι διαφορετική, σε διαφορετικές όψεις κρυστάλλων, τότε η ανάπτυξη μίας ή περισσότερων όψεων θα προωθηθεί και το σχήμα των κρυστάλλων θα είναι διαφορετικό από αυτό που παράγεται από ένα καθαρό διάλυμα (δείτε για παράδειγμα την εργασία του

Troost ⁽⁵⁶⁾ για την επίδραση επιφανειακών ενεργοτήτων στην ανάπτυξη του εξαυδρύτε τριφωσφορικού νατρίου).

Η επίδραση των αναστολέων στη μορφολογία έχει συζητηθεί με λεπτομέρεια από τους Carbera και Vermilyea ⁽⁵⁷⁾. Αλλαγές στη μορφολογία είναι σημαντικές μόνο όταν υπολογίζουμε τους ρυθμούς ανάπτυξης από στοιχεία που παίρνουμε χρησιμοποιώντας τη διασκόρπιση των σπόρων.

Η συμπλοκοποίηση του αναστολέα γενικά θεωρείται ασήμαντη σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Πάντως, σε σύμπλοκα διαλύματα όπως γλυκό ή το θαλασσινό νερό, η συγκέντρωση των λιγότερο δραστικών αναστολέων μπορεί να είναι αρκετά υψηλή και πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψη όταν υπολογίζουμε την τάση ανάπτυξης. Αυτό ισχύει επίσης, για τα συστατικά εκείνα που δεν έχουν άμεση επίδραση στη διαδικασία ανάπτυξης, αλλά απλά αλλάζουν την ιοντική ισχύ του διαλύματος και επομένως την ενεργότητα των ιόντων του πλέγματος σε αυτό.

Η ενσωμάτωση του αναστολέα στους κρυστάλλους επηρεάζει τη φάση της δράσης του στερεού, α_{AB} (εξίσωση 19). Οι ενεργότητες στην κρυσταλλική φάση μπορούν να εκφραστούν με όρους του συντελεστή της ενεργότητας παραγόντων, π.χ. για το σχηματισμό στερεού διαλύματος.

$$\alpha_{AB(ss)} = \lambda_{AB} X_{AB(ss)}$$

και

$$\alpha_{CB(ss)} = \lambda_{CB} X_{CB(ss)}$$

για ένα στερεό AB στην παρουσία ενός μικρότερου συστατικού C. Το σύμβολο (ss) αναφέρεται σε μία διάλυση στερεού και X είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στο διάλυμα. Η κινητήρια δύναμη της τάσης ανάπτυξης μπορεί να αποκτηθεί από τη γνώση του παράγοντα κατανομής. Η τιμή του X_{AB} μπορεί να αποκτηθεί από τη γνώση της κατανομής της σταθεράς. Η εκτίμηση του λ_{AB} είναι πιο δύσκολη. Μπορεί να αποκτηθεί άμεσα από τις μετρήσεις διαλυτότητας ή έμμεσα από θεωρητικά μοντέλα (π.χ. θεωρία κανονικής διάλυσης, εξίσωση 22) που προβλέπουν τις μεταβολές του παράγοντα κατανομής της σταθεράς με διακυμάνσεις στο $X_{AB(ss)}$.

6.1. Απορρόφηση επιφάνειας

Η αυξημένη συγκέντρωση του αναστολέα στο στρώμα της επιφάνειας σχετικά με τον όγκο διάλυσης προκαλείται από την απορρόφηση. Η απορρόφηση μπορεί να υπάρχει σε ένα σημείο ανωμαλίας, σκαλοπάτι ή επιφάνειας και να είναι αποτελεσματικό στην επίδραση της ταχύτητας της βαθμίδας. Δυστυχώς η πειραματική επιβεβαίωση της απορρόφησης ισοθέρμων των αναστολέων είναι σπάνια και η μέθοδος του υπήρχε στο παρελθόν ήταν να προσπαθήσουμε να αποκτήσουμε ενημέρωση έμμεσα από την ανάλυση των πληροφοριών της ανάπτυξης των κρυστάλλων.

6.1.1. Απορρόφηση στις ανωμαλίες

Ο πιο απλός τρόπος να θεωρήσουμε τις επιδράσεις των αναστολέων είναι να υποθέσουμε ένα μηχανισμό μπλοκαρίσματος περιοχής. Αυτός ο μηχανισμός αποδεικνύει ότι η απορρόφηση ενός αναστολέα σε ένα σημείο ανάπτυξης μπορεί να επηρεάζει το ρυθμό αντίδρασης επειδή :

α) η είσοδος του σε σημείο ανωμαλίας σημαίνει ότι πρέπει να βγει από την τροχιά πριν ενσωματωθεί κάποιο ιόν της αλυσίδας. Αυτή η διαδικασία αυξάνει αποτελεσματικά τη δραστική ενέργεια για την είσοδο σε σημεία ανωμαλίας (βλέπε για παράδειγμα το σχήμα 10 ΔG_{kink}) και

β) η απορρόφηση σε ένα σημείο ανωμαλίας οδηγεί στο σχηματισμό ενός καινούργιου αλλά διαφορετικού τύπου σημείου ανωμαλίας ή ψευδοανωμαλίας. Η ενσωμάτωση ενός πλεγματοειδούς ιόντος σε αυτή τη θέση ανωμαλίας προκαλεί μια διατάραξη στο ΔG_{kink} και επίσης παράλληλη καθίζηση του αναστολέα.

Αν ο συνεχής ρυθμός ολοκλήρωσης για ένα σημείο, είτε χωρίς είτε με, ένα απορροφημένο σωματίδιο αναστολέα ή ιόντος είναι K_0 και K_1 , αντίστοιχα τότε ο συνολικός ρυθμός μπορεί να εκφραστεί σαν :

$$K = K_0(1-\theta) + K_1\theta = K_0 + \theta(K_1 - K_0) \quad (193)$$

όπου θ είναι το κλάσμα των περιοχών ανάπτυξης, όπου καταλαμβάνονται από τον αναστολέα. Η τιμή του θ μπορεί να μην αντιστοιχεί με την κλασματική κάλυψη που βγαίνει από τη μέτρηση ισοθερμικής

απορρόφησης. Αυτό συμβαίνει επειδή η απορρόφηση στις επιφάνειες και τις άκρες μπορεί να μην επηρεάζει καθόλου την ανάπτυξη

Αν η σταθερά ταχύτητας αντίδρασης $K_1 = aK_0$, τότε η εξίσωση (193) γίνεται :

$$\frac{K - K_0}{K_0} = \vartheta (a - 1) \quad (194)$$

Η λειτουργία ϑ μπορεί να εκφραστεί σύμφωνα με την εξίσωση Longmuir :

$$\vartheta = \frac{[I]K_L}{1 + [I]K_L} \quad (195)$$

όπου K_L είναι μία σταθερά σχετική με την καθορισμένη ελεύθερη ενέργεια της απορρόφησης π.χ. $K_L = \exp(-\Delta G^0 / RT)$. Αντικαθιστώντας την εξίσωση (195) στην εξίσωση (194) οδηγούμαστε στο :

$$\frac{K_0}{K_0 - K} = \left\{ 1 + \frac{1}{[I]K_L} \right\} (1 - a) \quad (196)$$

Αν $a=1$, τότε δεν υπάρχει κανένας περιορισμός ενώ όταν $a=0$, υπάρχει απόλυτος περιορισμός. Το διάγραμμα $K_0/(K_0-K)$ έναντι $[I]^{-1}$ επιτρέπει τον υπολογισμό και το a και του K_L .

Μερικά τυπικά αποτελέσματα για την καθυστέρηση της ανάπτυξης του ασβεστούχου υδροξυαπατίτη στο σχήμα 21. Σε αυτή την περίπτωση, οι ταχύτητες μετρήθηκαν σε συνθήκες σταθερής σύστασης έτσι ώστε το K_0 και το K να μπορούν να αντικατασταθούν από τις κατάλληλες ταχύτητες

κρυστάλλωσης. Η αναστολή αυτή δείχνει $a \approx 0$ και η κλίση δίνει $K_L = 8.4 \times 10^4$ π.χ. $\Delta G^0 = -28.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Τα αποτελέσματα μπορούν να εξηγηθούν από τη γεωμετρική σύνταξη των ομάδων P-O-P του φυτικού οξέως στο επίπεδο $\{010\}$ των κρυστάλλων του υδροξυαπατίτη. Προσφάτως οι Hamza et al. ⁽⁴⁸⁾ δοκίμασαν την εφαρμογή του μοντέλου μπλοκαρίσματος περιοχής στην ανάπτυξη του S_rF_2 με την παρουσία του Mg^{+2} .

Τα στοιχεία κινητικής ήταν συνεπείς με έναν μηχανισμό ανάπτυξης πολυπυρηνικού στρώματος που παρήγαγαν ίσιες γραμμές όταν σχεδιάζονταν σύμφωνα με τον τόπο της εξίσωσης (196) (βλέπε σχήμα 22). Πάντως, ανακαλύφθηκε ότι μόνο πειράματα του ίδιου υπερκορεσμού συμφωνούσαν με την εξίσωση (196). Αυξάνοντας τον υπερκορεσμό είχαμε το αποτέλεσμα της μείωσης της αποτελεσματικότητας του αναστολέα. Το σχήμα 22 δείχνει ότι η τιμή K_L εξαρτάται από τον υπερκορεσμό. Αυτό φαίνεται πολύ απίθανο και τα αποτελέσματα πιθανόν αντανακλούν την αυξημένη πυρήνωση σε υψηλότερους υπερκορεσμούς.

6.1.2 Απορρόφηση σε σκαλοπάτια

Μέχρι εδώ η κύρια επίδραση του αναστολέα επικεντρώθηκε στην εσωτερική αντίδραση με την ανώμαλη περιοχή και το πως επιδρά στην ολοκλήρωση των μονάδων ανάπτυξης. Πάντως η απορρόφηση των

σκαλοπατιών μπορεί επίσης να επηρεάσει την κινητική με δύο πιθανούς τρόπους.

i) Οι Berner και Morse ⁽⁵⁹⁾ έχουν εξηγήσει την επίδραση του αναστολέα, σχετικά με την απαιτούμενη ενέργεια για την ανάπτυξη ανάμεσα σε δύο ανασταλτικά ιόντα μία απόσταση $2r$ σε ένα σκαλοπάτι (βλέπε σχήμα 23). Η μελέτη της ελεύθερης ενέργειας σύζευξης με το σχηματισμό μίας τέτοιας «νησίδας» είναι :

$$\Delta G_i = \pi r d \gamma - 2r d \gamma - \frac{0.5 \pi r^2 d \Delta \mu}{V_m} \quad (197)$$

έτσι ώστε η κρίσιμη ακτίνα είναι όταν $d(\Delta G_i)dr=0$:

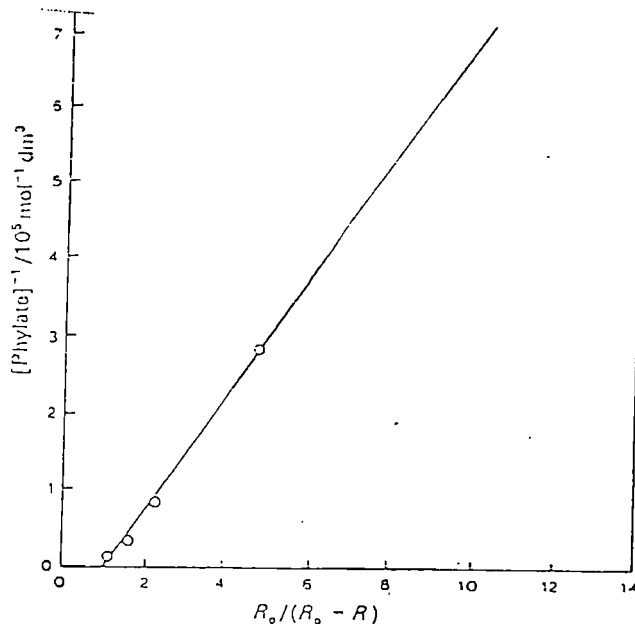
$$r^* = \frac{V_m}{\pi \Delta \mu} (\pi \gamma - 2\gamma) \approx \frac{1.14 V_m \gamma}{\pi \beta k T} \quad (198)$$

Οι Berner και Morse ⁽⁵⁹⁾ διαβλέπουν τη δυσδιάστατη πυρήνωση ενός δίσκου ανάμεσα στον απορροφημένο αναστολέα, π.χ.

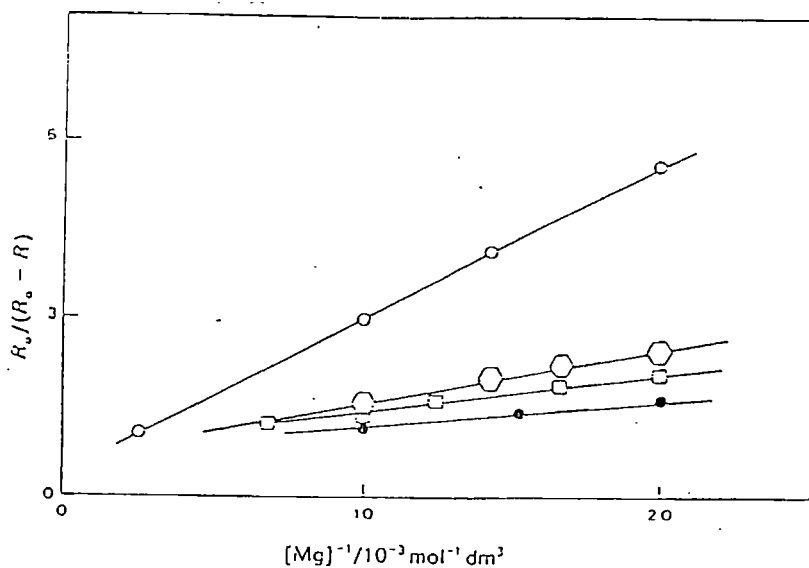
$$r^* = \frac{\gamma V_m}{\beta k T} \quad (199)$$

Αν ο αναστολέας διανέμεται ομοιόμορφα πάνω στην επιφάνεια του κρυστάλλου, τότε η πυκνότητα της επιφάνειας του αναστολέα Γ , βρίσκεται από :

$$\Gamma^{-1/2} = 2 r^* \quad (200)$$



Εικ. 21. Παραδείγματα αποτελεσμάτων αναλυμένα χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό μπλοκαρίσματος σημείου, εξίσωση (196), για τον όγκο του ασβεστούχου υδροξυαπατίτη (HAP) σε σπόρους HAP με την παρουσία φυτικού οξέως (Αναπαρήχθει από την αναφορά 58 με την ευγενική βοήθεια του Academic Press, Inc)



Εικ.22 Εξέταση του μηχανισμού μπλοκαρίσματος σημείου για το Mg^{+2} ως αναστολέα στον όγκο $S_r F_2$. Τα αποτελέσματα είναι για διαφορετικούς υπερκορεσμούς : 0,6=1.86, 1.56, \square 1.26, \bullet 0.96. (Αναπαρήχθει από την αναφορά 48 με την ευγενική βοήθεια του North-Holland Publishing Co)

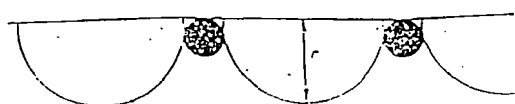
Αντικαθιστώντας την εξίσωση (199) έχουμε :

$$\Gamma = \left[\frac{k T \beta}{2 \gamma V_m} \right]^2 \quad (201)$$

ή εναλλακτικά χρησιμοποιώντας την εξίσωση (198) έχουμε :

$$\Gamma \approx 7.6 \left[\frac{k T \beta}{2 \gamma V_m} \right]^2$$

Και οι δύο εξισώσεις προβλέπουν ότι, δεδομένης μίας συγκεκριμένης πυκνότητας του αναστολέα, υπάρχει μία αντίστοιχη πρότυπη έλξη ανάπτυξης κάτω από την οποία η ανάπτυξη δεν μπορεί να συμβεί. Αν αυτός ο μηχανισμός είναι λειτουργικός, η αποτελεσματικότητα του αναστολέα θα εξαρτάται από τον αρχικό υπερκορεσμό και την έκταση της συνκαθίζησης του αναστολέα. Αν η συγκέντρωση του αναστολέα διατηρείται σταθερή κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης, αναμένεται ότι αυτή θα σταματήσει σε μία έλξη ανάπτυξης που καθορίζεται από τη συγκέντρωση του αναστολέα. Το κύριο πρόβλημα με αυτή τη μέθοδο είναι η αβεβαιότητα που συνδέεται με την πυκνότητα του αναστολέα στην επιφάνεια. Η πυκνότητα των σκαλοπατιών και των επιφανειών αναμένεται να είναι αρκετά διαφορετική. Ακόμα και κατά μήκος των σκαλοπατιών κάποια ετερογένεια στην πυκνότητα αναμένεται να συμβεί εξαιτίας της «αναπήδησης» τους. Αυτή η ετερογένεια αναμένεται να οδηγήσει σε μείωση της σταθεράς της ταχύτητας αντίδρασης σε σταθερή συγκέντρωση αναστολέα, καθώς η αρχική έλξη ανάπτυξης μειώνεται.



Εικ. 23. Πρότυπος πυρήνας ακτίνας r ανάμεσα σε δύο αναστολείς.

Ο Davey ⁽⁶⁰⁾ έχει επίσης θεωρήσει τον ίδιο μηχανισμό. Προχωρώντας ανάμεσα στον αναστολέα, κάθε χωριστό μήκος του σκαλοπατιού πρέπει να «καμφθεί», αυξάνοντας έτσι την κυριότητα και μειώνοντας την κινητικότητα του σύμφωνα με την εξίσωση (60), η οποία εφαρμόζεται σε χαμηλούς υπερκορεσμούς,

$$\text{π.χ.: } U_r = U_{oo} \frac{r - r^*}{r} \quad (202)$$

όπου το r είναι η ακτίνα του κυρτού σκαλοπατιού και το U_{oo} η κινητικότητα μίας ευθείας βαθμίδας, π.χ. χωρίς αναστολέα και μακριά από το κέντρο της σπειροειδούς ανάπτυξης. Επομένως, ο γραμμικός ρυθμός ανάπτυξης είναι $R = U_r d / y_o$.

ii) Η απορρόφηση του αναστολέα του σκαλοπατιού μπορεί να επηρεάσει την ανάπτυξη με άλλους τρόπους. Η παρουσία του αναστολέα μειώνει το αποτελεσματικό μήκος του σκαλοπατιού κατά μήκος του οποίου οι ανωμαλίες μπορούν να σχηματιστούν και μπορεί να παράγουν εμπόδια στην είσοδο των μονάδων ανάπτυξης. Το τελικό αποτέλεσμα αυτού θα είναι να αυξηθεί η απόσταση των ανωμαλιών, x_0 , και να μειωθεί ο ρυθμός ανάπτυξης. Αν η συγκέντρωση του αναστολέα όπως ο αριθμός ανά διάστημα μορίου $[I]m$, τότε η πιθανότητα να βρεθεί μία περιοχή κατά μήκος ενός σκαλοπατιού χωρίς αναστολέα, θα είναι $1-[I]m$.

Οι Albon και Dunning ⁽⁶¹⁾ έχουν προτείνει ότι αυτός ο μηχανισμός οδηγεί στην εξίσωση :

$$R = R_0 [2r^* - 2r^*(1-[I]m) + (1-[I]m)] [1-[I]m]^{2r^*} \quad (203)$$

όπου το R_0 είναι ο ρυθμός γραμμικής ανάπτυξης κατά την απουσία του αναστολέα. Αυτό το μοντέλο έχει βρεθεί ότι συμφωνεί με τις πειραματικές πληροφορίες από την ανάπτυξη του σακχάρου κατά την παρουσία ραφινόζης. Οι Albon και Dunning ⁽⁶¹⁾ συσχέτισαν το $[I]m$ με το $[I]$ χρησιμοποιώντας μία ισοθερμική εξίσωση του τύπου της εξίσωσης του Freundlich. Η ανάλυση καθιστά ικανή την αξιολόγηση της κριτικής ακτίνας r^* και επομένως μία εκτίμηση της ενδοεπιφανειακής ενέργειας γ (από την εξίσωση 200). Ο Davey ⁽⁶⁰⁾ έχει βρεί συμφωνία ανάμεσα στην αξία του γ υπολογισμένου με αυτό τον τρόπο και αυτή από τις άλλες πηγές

για την επιφάνεια $\{100\}$ του σακχάρου και του αμμωνιακού διυδρογόνου φωσφορικού αλατίου και την επιφάνεια $\{100\}$ του τριφωσφορικού εξυδριτικού νατρίου.

6.1.3. Απορρόφηση επιφανειών

Ο ανταγωνισμός ανάμεσα στον αναστολέα και τις μονάδες ανάπτυξης θα επηρεάσει στη συγκέντρωση μονάδων στις επιφάνειες. Αν το σκαλοπάτι απορρόφησης είναι περιοριστικού ρυθμού, τότε ο ανταγωνισμός μπορεί να αναμένεται να επηρεάσει το ρυθμό ανάπτυξης με διάφορους τρόπους. Η κατάλληλη για απορρόφηση περιοχή μειώνεται δραστικά σύμφωνα με τη μορφή της ισόθερμης απορρόφησης. Το ισόθερμο όχι μόνο μπορεί να εξαρτάται από τη θερμοκρασία αλλά επίσης από τη χωρητικότητα του διαλύματος, π.χ. αλλαγές στο pH κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης μπορεί να επηρεάσουν τον ανταγωνισμό ανάμεσα στις μονάδες ανάπτυξης και τον αναστολέα για τις περιοχές επιφάνειας.

Σ' αυτή την περίπτωση η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης, K_A στην εξίσωση (108), μπορεί να εκφραστεί όπως $K_A = K'_A(1-\theta)$, όπου K'_A είναι η σταθερά η οποία είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του αναστολέα, π.χ. $K_A = K'_A$ όταν $\theta=0$. Η απορρόφηση του αναστολέα στα σκαλοπάτια και τις ανωμαλίες μπορεί να οδηγήσει σε μία μεταβολή στην ανάπτυξη της κινητικής, επειδή μία αύξηση στο ΔG_{kink} θα οδηγήσει σε

μείωση της σταθεράς της ταχύτητας της αντίδρασης, η οποία μπορεί να κάνει το σκαλοπάτι εσωτερικής αντίδρασης ρυθμοπεριοριστική. Παρομοίως μία μεταβολή του ενεργητικό της επιφάνειας διάχυσης μπορεί να κάνει αυτή τη βαθμίδα πιο σημαντική.

Σε συστήματα στα οποία η διάχυση επιφάνειας είναι ρυθμοπεριοριστική, η απορρόφηση των μορίων αναστολέων στις επιφάνειες πρέπει να μειώσει την περιοχή κατάληψης του σκαλοπατιού έτσι ώστε $K=K_o(1-\theta)$ ⁽⁶²⁾. Αν το θ είναι δεδομένο από την εξίσωση Langmuir, τότε :

$$\frac{K_o}{K_o - K} = 1 + \frac{1}{[I]K_L} \quad (204)$$

το οποίο είναι παρόμοιο με την εξίσωση (196). Η εξίσωση (204) δεν προβλέπει ανάπτυξη μια που το $[I] \rightarrow \infty$, π.χ. $\alpha=0$ στην εξίσωση (196).

Ένας αριθμός συστημάτων έχουν βρεθεί που συμφωνούν με την εξίσωση (204) π.χ. {100} του αμμωνιακού φωσφορικού διυδρογόνου στην παρουσία του FeCl_3 {100} το KB_r στην παρουσία του φολικού οξέως των ανθρακοξυλικών οξέων HCOOH , CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ και $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ ⁽⁶⁰⁾

Η μορφή της εξίσωσης (204) αναμένεται και από την απορρόφηση και αντιδράσεις ελεγχόμενης επιφάνειας της διάχυσης και επίσης από το μηχανισμό μπλοκαρίσματος της περιοχής. Επομένως, η συμφωνία με αυτή τη μορφή εξίσωσης είναι περιορισμένης βοήθειας για την κατανόηση των

υποκείμενων μηχανισμών ανάπτυξης. Αυτό απαιτεί λεπτομερή εξέταση της κινητικής χωρίς αναστολές.

6.1.4 Δισδιάστατη πυρηνική αύξηση.

Αν η ακαθαρσία έχει ισχυρή έλξη για την επιφάνεια του κρυστάλλου, είναι αναμενόμενο το σκαλοπάτι στην επιφάνεια να μπλοκαριστούν τελείως. Επομένως αν $\alpha=0$ (εξίσωση 197), δεν υφίσταται αύξηση από την ενσωμάτωση των μονάδων ανάπτυξης στις ανωμαλίες. Έτσι, με την προϋπόθεση ότι η ταχύτητα δεν περιορίζεται από την μεταφορά ιόντων στην επιφάνεια, η βαθμίδα που καθορίζει τη ταχύτητα θα είναι αυτή των δισδιάστατων πυρήνων στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Ο Gilmer ⁽⁶³⁾ πρότεινε ότι οι ισχυρά απορροφημένες ακαθαρσίες θα δημιουργήσουν ευνοϊκές τοποθεσίες για την απορρόφηση των μονάδων ανάπτυξης στην επιφάνεια. Με το να σχηματισθούν ισχυροί δεσμοί και στο στερεό και στο απορροφημένο σωματίδιο, η πιθανότητα να βγεί από την τροχιά του το σωματίδιο μειώνεται. Επομένως, η επίδραση ενός ισχυρά απορροφημένου σωματιδίου, θα είναι να προάγει τη δισδιάστατη πυρήνωση. Επακολουθεί το ότι αν η πυκνότητα του αναστολέα στην επιφάνεια αυξάνεται από το μηδέν, μία μέγιστη συγκέντρωση θα επιτευχθεί που αντιστοιχεί σε μία μέγιστη προώθηση απορρόφησης. Πέρα από αυτή την τιμή τα ανασταλτικά

μόρια πλησιάζουν να επιτύχουν την αύξηση ανάμεσά τους. Στην άλλη περιοριστική περίπτωση, π.χ. $[I] \rightarrow 0$, μπορεί να αναμένεται μία αλλαγή στην αντίδραση κινητικής από δισδιάστατη πυρήνωση σε ένα παραβολικό νόμο της ταχύτητας. Αναμένεται ότι ο ρυθμός της δισδιάστατης πυρήνωσης θα εξαρτάται από την έλξη αύξησης και την πυκνότητα της ακάθαρτης επιφάνειας.

Γλωσσάρι κυρίων συμβόλων

A_1A_s	περιοχή επιφάνειας
a_m	μοριακή περιοχή της μονάδας του όγκου
a_i	δράση του i στοιχείου
a_e	δράση σε ισορροπία με τον κρύσταλλο
C	συγκέντρωση του διαλύματος
C_e	συγκέντρωση σε ισορροπία με τον κρύσταλλο
C_s	συγκέντρωση στην επιφάνεια του κρυστάλλου
ΔC_{max}	εύρος μεταστατικής ζώνης
D	παράγοντας διάχυσης
D_s	παράγοντας διάχυσης επιφάνειας
d	διάσταση πλέγματος
G	ρυθμός καθίζησης [$=dn(dt)/W$]
ΔG	ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs
J	η ροή των μονάδων του όγκου ή ρυθμός πυρήνωσης
K_L	η σταθερά ισοθερμίας κατά Langmuir
K_S	προϊόν διαλυτότητας
K_W	ιοντικό προϊόν του νερού
K_A	σταθερά για αντιδράσεις ελεγχόμενης απορρόφησης
K_D	σταθερά για αντιδράσεις ελεγχόμενης διάχυσης
K_P	σταθερά για τον παραβολικό νόμο

L	περιφέρεια πυρήνα
M	μοριακή μάζα
n	αριθμός μονάδων του όγκου
q	ρυθμός ροής του διαλύματος
R'	μέσος γραμμικός ρυθμός ανάπτυξης
R	γραμμικός ρυθμός ανάπτυξης
S	βαθμός υπερκορεσμού
SI	δείκτης υπερκορεσμού
U	σύμβολο για τη μονάδα του όγκου
U	ταχύτητα βαθμίδας
V_m	μοριακός όγκος
u	όγκος του κρυστάλλου
V	όγκος του διαλύματος ή διασκόρπιση σπόρου
W	μάζα του σπερματικού υλικού ή ενέργεια εσωτερικών αλλαγών
X	χαρακτηριστικό μήκος του κρυστάλλου
X_i	γραμμομοριακό κλάσμα του στοιχείου i
x₀	εύρος πτυχής
y₀	εύρος πατήματος
α	παράγοντας υπερκορεσμού ή αναστολέα (εξίσωση 194)
β	οργανική ομοιότητα του όγκου
β_{ion}	μέσος όρος οργανικής ομοιότητας του όγκου ανά ιόν
γ	παράγοντας δισθενούς δράσης ή εσωεπιφανειακής ελεύθερης ενέργειας

δ	πάχος σταθερού φίλμ
ε	αριθμός συνεργαζομένων σπειρών
η	περιοχή δράσεως διαλύματος
θ	κάλυμμα κλασματοποιημένης επιφάνειας ενός αναστολέα
λ_s	μέση επιφανειακή δυσαναλογία
λ_i	παράγοντας λογικής δράσης
μ	χημικό δυναμικό
υ	$\alpha+\beta$ σε $A\alpha B\beta$
ξ	παράγοντας σχήματος της θεωρίας BCF
ρ	πυκνότητα
Σ	συγκεκριμένη περιοχή επιφάνειας
σ	σχετικός υπερκορεσμός
τ	χρόνος επιρροής
ψ	ενδεχόμενη δράση της θεωρίας BCF ή ηλεκτρικό δυναμικό στην επιφάνεια
ω	γωνιακή ταχύτητα

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. A.E. Nielson and J.Christoffersen, in G.H.Nancollas (Ed.), Biological Mineralization and Demineralization, Springer Verlag, New York, 1982, p.37
2. F.C. Frank. Discuss.Faraday Soc., 5 (1949) 48.
3. W.A.House, in D.H.Everett (Ed.), Colloid Science, Specialist Periodical Reports, Vol.4, The Royal Society of Chemistry, London, 1983, p.1.
4. W.A.House and M.J.Jaycock, J,Colloid Interface Sci., 59 (1977) 252
5. G.W. Van Oosterhout and G.M. Van Rosmalen, J.Crysdt. Growth, 48 (1980) 464.
6. R.Becker and W.Doring, Ann.Phys., 24 (1935) 719
7. D.Turnbull and J.C.Fisher, J.Chem.Phys., 17 (1949) 71.
8. A.E. Nielsen, Kinetics of Precipitation, Pergamon Press, Oxford, 1964, Chap.2.
9. T.A.Ananikuan, A.G.Nalbandyan and H.G. Nalbandyan, J.Cryst. Growth, 73 (1985) 505.
- 10.J.W.Mullin and H.M.Ang, Faraday Discuss. Chem.Soc., 61 (1976) 141.
- 11.D.J.Gunn, Faraday Discuss. Chem. Soc., 61 (1976) 133.
- 12.A.E.Nielsen. Krist. Tech.,, 4 (1967) 17.
- 13.A.Lieberman, AIChE Symp. Ser., 78 (1982) 76.
- 14.C.G.Inks and R.B. Hahn, Anal Chem., 39 (1967) 625.
- 15.S.M. Hamza, A.Abdul-Rahman and G.H.Nancollaw, J.Cryst. Growth, 73 (1985) 245
- 16.P.Bennema, Phys. Status Solidi, 17 (1966) 555.
- 17.N.Albon and W.J. Dunning, Acta Crystallogr., 15 (1962) 474
- 18.L.N. Rashkovich and A.A. Mkrtschan, J.Cryst. Growth, 73 (1985) 101.

19. C. Walker and G.T. Kohman, *Trans. AIEE*, 67 (1948) 580.
20. J. Novotny, *Krist. Tech.*, 9 (1971) 343.
21. V.G. Levich, *Acta Physicochim. URSS*, 17 (1942) 257.
22. R.E. Meyer, M.C. Banta, P.M. Lantz and F.A. Posey, *J. Electroanal. Chem.*, 30 (1971) 345.
23. P. Bennema, *J. Cryst. Growth*, 1 (1967) 278.
24. W.K. Burton, N. Cabrera and F.C. Frank, *Philos. Trans. R. Soc. London*, 243 (1951) 299.
25. G.H. Gilmer, *Science*, 208 (1980) 355.
26. A.R. Verma, *Crystal Growth and Dislocations*, Butterworths, London, 1953.
27. A.E. Nielsen, *Pure Appl. Chem.*, 53 (1981) 2025.
28. N. Cabrera and M.M. Levine, *Philos. Mag.*, 1 (1956) 450.
29. P. Bennema and G.H. Gilmer, in P. Hartman (Ed.), *Crystal Growth: An Introduction*, North Holland, Amsterdam, 1973, Chap. 10.
30. P. Bennema, J. Boon, C. Van Leeuwen and G.H. Gilmer, *Krist. Tech.*, 8 (1973) 659.
31. G.H. Gilmer, R. Ghez and N. Cabrera, *J. Cryst. Growth*, 8 (1971) 79.
32. P. Bennema, *J. Phys. Chem. Solids Suppl.*, (1967) 413.
33. P. Bennema, *J. Cryst. Growth*, 69 (1984) 182.
34. R.H. Doremus, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 1068.
35. G.H. Nancollas and M.M. Reddy, *J. Cryst. Growth*, 37 (1971) 824.
36. W.P. Inskeep and P.R. Bloom, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49 (1985) 2165.
37. H.N.S. Wiechers, P. Sturrock and G.V.R. Marais, *Water Res.*, 9 (1975) 835.

- 38.G.E. Cassford, W.A. House and A.D. Pethybridge, *J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1*, 79 (1983) 1617.
- 39.A.E.Nielsen, *J.Cryst. Growth*, 67 (1984) 289.
- 40.L.N. Plummer, T.M.L. Wigley and D.L.Parkhurst, *Am.J.Sci.*, 278 (1978) 179.
- 41.G.E.Cassford, W.A.House and A.D.Pethybridge, *J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1*, 79 (1983) 1617.
- 42.W.A. House, *J.Chem. Soc. Faraday Trans, 1*, 77 (1981) 341.
- 43.R.G. Compton P.J.Daly and W.A. House, *J.Colloid Interface Sci.*, 113 (1986) 12.
- 44.R.Marc, *Z.Phys. Chem.*, 61 (1908) 385.
- 45.C.W. Davies and A.L. Jones, *Discuss. Faraday Soc.*, 5 (1949) 103.
- 46.W.B. Hillig, *Acta Metall.*, 14 (1966) 1868.
- 47.A.E Nielsen and J.M.Toft, *J.Cryst. Growth*, 67 (1984) 278.
- 48.S.M. Hamza, A,Abdul-Rahman and G.H. Nancollaw, *J.Cryst. Growth*, 73 (1985) 245.
- 49.J.C. Heughebaert and G.H.Nancollaas, *J.Phys. Chem.*, 88 (1984) 2478.
- 50.P.G.Koutsoukos, Z.Amjad, M.B.Tomson and G.H.Nancollas, *J.Am.Chem.Soc.*, 102 (1980) 1553.
- 51.W.A. House and J.A. Tutton, *J.Cryst. Growth*, 56 (1982) 681.
- 52.H.E.L. Madsen and R.Boistelle, *J.Cryst. Growth*, 46 (1979) 681.
- 53.J.W. Mullin, *Crystallisation*, Butterworths, London, 1961.
- 54.A.E.Nielsen, *Croat. Chem.Acta*, 53 (1980) 255.
- 55.H.J. Meyer, *J.Cryst. Growth*, 66 (1984) 639.
- 56.S.Troost, *J.Cryst. Growth*, 3/4 (1968) 340.

57. N. Carbera and D.A. Vermilyea, in R.H. Doremus, B.W. Roberts and D. Turnbull (Eds.). Proc. Int. Conf. Cryst. Growth, Cooperstown, NY, Wiley, New York, 1958.
58. P.G. Koutsoukos, Z. Amjad and G.H. Nancollas, J. Colloid Interface Sci., 83 (1981) 599.
59. R.A. Berner and J.W. Morse, Am. J. Sci., 274 (1974) 108.
60. R.J. Davey, J. Cryst. Growth, 34 (1976) 109.
61. N. Albon and W.J. Dunning, Acta Crystallogr., 15 (1962) 474.
62. R.J. Davey and J.W. Mullin, J. Cryst. Growth, 26 (1974) 45.
63. G.H. Gilmer, J. Cryst. Growth, 42 (1977) 3.