

УДК 544.341

ТЕРМОДИНАМИКА РАВНОВЕСИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА "КРИСТАЛЛ–ПАР"

Я.О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого
просп. Октября 48, Гомель 246746, Белоруссия, ya-shablovsky@yandex.ru

Выполнен топологический анализ фрагмента фазовой диаграммы однокомпонентного вещества в области равновесия "кристалл–пар". Предложена модель этого равновесия, позволившая получить аналитическое выражение температурных зависимостей давления насыщенного пара возгоняемого вещества и молярного объема его твердой фазы. Выявлены количественные закономерности влияния дисперсности поликристаллического вещества на его фазовые равновесия с учетом полиморфизма. Получены аналитические выражения взаимосвязи формы и размеров микрокристаллов полиморфной твердой фазы при ее равновесии с паром, а также зависимости размеров равновесного кристалла от формы его ограничения и от температуры. Получены выражения зависимости давления изотермических превращений и температуры изобарических превращений поликристаллического вещества от характерного размера его микрокристаллов. Найден обобщенный аналитический вид эмпирического "правила ступеней" Оствальда. Обоснована термодинамическая предпосылка пластично-кристаллического мезоморфизма органических соединений.

ВВЕДЕНИЕ

Успехи в теоретическом исследовании равновесий на поверхности кристаллической фазы пока значительно уступают уровню, достигнутому в изучении равновесий изотропных фаз [1–3]. Основные затруднения вызывает то обстоятельство, что кристаллическая фаза обладает анизотропией, возникновение которой при затвердевании вещества еще более существенно, нежели кристаллизационный скачок плотности.

На современном этапе наиболее успешно развивается теория равновесий "кристалл–жидкость" [4, 5]. Обнадеживающие результаты получены также в кинетической теории кристаллизации из растворов [6]. В то же время, теоретические исследования фазового равновесия "кристалл–пар" (ФР "К–П") крайне редки и обычно затрагивают только адсорбционную сторону явления [7]. Между тем, для разработки ряда новых технологий необходимо расширение и углубление знаний о свойствах парогазовых фаз над кристаллическими материалами [8]. В частности, массовое внедрение тонкопленочных устройств различного функционального назначения стимулирует поиск путей прогнозирования поведения прекурсоров в газофазных процессах получения тонкопленочных покрытий [9].

При практических расчетах барических режимов подобных процессов зависимость давления p_λ насыщенного пара от температуры T обычно описывают уравнением [10]

$$\lg p_\lambda \approx \mathcal{A} - \frac{\mathcal{B}}{T}, \quad (1)$$

где \mathcal{A} и \mathcal{B} – константы. Выражение (1) можно вывести из уравнения Клапейрона-Клаузиуса, считая молярную теплоту сублимации Θ независимой от температуры ($\Theta = \Theta^\circ$). Такое допущение противоречит опыту, поэтому иногда при интегрировании уравнения Клапейрона-Клаузиуса принимают $\Theta = \Theta^\circ + C_p T$, где C_p – теплоемкость при постоянном давлении p , Θ° – стандартная молярная теплота сублимации. Полагая при этом $C_p = c + gT$, где c и g – константы, получают выражение [11]

$$\lg p_\lambda = \mathcal{A} - \frac{\mathcal{B}}{T} + \mathcal{D}T + \mathcal{G} \lg T, \quad (2)$$

в котором постоянные множители \mathcal{D} и \mathcal{G} пропорциональны соответственно константам c и g . К сожалению, с физико-химической точки зрения уравнение (2) еще менее корректно, нежели (1), поскольку при обработке результатов измерений в соответствии с уравнением (2) для многих веществ (в частности, для ме-

таллов) приходится принимать $\mathcal{D} < 0$, $\mathcal{G} < 0$, что соответствует заведомо бессмысленному случаю $c < 0$, $g < 0$, т.е. $C_p < 0$.

Цель настоящей работы – термодинамический анализ однокомпонентного равновесия пара с моно- и поликристаллами.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАВНОВЕСИЯ "КРИСТАЛЛ–ПАР"

Сопоставим множеству возможных фазовых состояний вещества поверхность его молярного термодинамического потенциала $G(T, p)$. Тогда линия ФР (λ -линия) будет представлять собой кривую пересечения поверхностей $G'(T, p)$ и $G''(T, p)$ термодинамических потенциалов граничащих фаз, а проекция λ -линии на (T, p) -плоскость, далее называемая $\bar{\lambda}$ -линией, окажется линией фазовой диаграммы.

При $T > 0$ состояния вещества изображаются на поверхности термодинамического потенциала эллиптическими точками (см. [12]). Последнее означает, что поверхность $G(T, p)$ целиком располагается по одну сторону от любой своей касательной плоскости [13]. По этой причине $\bar{\lambda}$ -линия не может пересекаться своими касательными, т.е. не может иметь точек перегиба.

Обозначим $\Delta S = S_{\lambda'} - S_{\lambda''}$, $\Delta V = V_{\lambda'} - V_{\lambda''}$; здесь и далее одним и двумя штрихами различаем величины, относящиеся к твердой и к паровой фазе, а нижний индекс λ относит соответствующие величины к точке ФР. Так как наклон касательных плоскостей поверхности $G(T, p)$ определяют энтропия $S = -(\partial G / \partial T)_p$ и объем $V = (\partial G / \partial p)_T$, эллиптичность точек этой поверхности обуславливает отсутствие экстремумов и точек перегиба у функций $\Delta S(T_{\lambda})$ и $\Delta V(T_{\lambda})$. Последнее, в свою очередь, обеспечивает существование такого значения $T_{\lambda} = T_{\lambda}^0$, что $\lim_{T_{\lambda} \rightarrow T_{\lambda}^0} \Delta S = 0$ либо

$$\lim_{T_{\lambda} \rightarrow T_{\lambda}^0} \Delta V = 0.$$

Для ФР "К–П" точки $\bar{\lambda}$ -линии, соответствующие значениям $\Delta S = 0$ (изоэнтروпийная $\lambda^{(0)}$ -точка) и $\Delta V = 0$ (изохорная $\lambda^{(0)}$ -точка), являются точками прекращения этого ФР. В самом деле, достигнув нуля, функции $\Delta S(T_{\lambda})$ и $\Delta V(T_{\lambda})$ не могут приобрести на отрезке кривой $T_{\lambda}(p_{\lambda})$ за $\lambda^{(0)}$ -точкой противоположный знак

или остаться равными нулю: такой отрезок $\bar{\lambda}$ -линии не имеет физико-химического смысла. Наряду с этим, на том же участке $\bar{\lambda}$ -линии величина ΔS (или ΔV) не может сохранить знак: в противном случае это означало бы, что в $\lambda^{(0)}$ -точке зависимость $\Delta S(T_{\lambda})$ (или $\Delta V(T_{\lambda})$) имеет минимум.

Уместно обратить внимание, что $\lambda^{(0)}$ -точки можно прогнозировать также на линиях ФР "кристалл–жидкость", т.е. на кривых плавления [14]. Однако, в отличие от точек линии возгонки, $\lambda^{(0)}$ -точки линии ФР "кристалл–жидкость" не являются точками прекращения этого ФР. Одна из $\lambda^{(0)}$ -точек линии ФР "кристалл–жидкость" (обычно это изоэнтропийная $\lambda^{(0)}$ -точка) недостижима на опыте, т.к. линия плавления начинается в тройной точке, а другая ее $\lambda^{(0)}$ -точка (как правило, изохорная $\lambda^{(0)}$ -точка) является точкой экстремума линии плавления. Детальный термодинамический анализ затронутой проблемы выполнен в работе [15].

При ФР "К–П" во всей области существования твердой фазы $V' < V''$, поэтому линия возгонки заканчивается в тройной точке, не достигая изохорной точки прекращения. Тем не менее, изохорная точка линии ФР "К–П" не является сугубо гипотетической, и оценка ее положения представляет значительный практический интерес.

В самом деле, поскольку кривая двухфазного равновесия, экстраполированная за тройную точку, располагается в области устойчивости фазы, не входящей в это равновесие [11], изохорная точка прекращения ФР "К–П" находится в области однофазного состояния жидкости. Окрестность этой точки характеризуется предельным сближением величин молярных объемов кристаллической и паровой фаз ($V' \approx V''$), поэтому состояния в окрестности указанной точки можно условно назвать парокристаллическими или газокристаллическими. Весьма примечательно, что такие, необычные на первый взгляд, состояния наблюдаются на опыте; более того, их уже предлагалось называть газокристаллическими [16].

Речь идет о наблюдаемых у некоторых органических веществ мезоморфных фазах, называемых пластичными кристаллами. Типичными представителями таких веществ являются адамантан, *d*-камфора, пентаэритритол, циклогексан и их производные, а также нео-

пентан, ферроценкарбальдегид, норборнан и норборнадиен. Принято считать, что пластично-кристаллические фазы наблюдаются у веществ, молекулы которых сфероидальны [17]. Вышесказанное позволяет предположить, что пластично-кристаллический мезоморфизм веществ обуславливается не только формой их молекул, но и близостью области пластично-кристаллических состояний к изохорной точке прекращения линии возгонки этих веществ. Результаты недавних экспериментальных исследований фазовой диаграммы адамантана $C_{10}H_{16}$ [18] согласуются с этим предположением.

Изоэнтروпийная точка линии ФР "К-П", являющаяся ее началом, имеет еще большее фундаментальное и практическое значение. Обсудим положение этой точки подробнее.

Из теоремы Нернста

$$S|_{T=0} = 0$$

следует, что изоэнтропийная точка $\bar{\lambda}$ -линии ФР "К-П" располагается на оси давлений (T, p) -плоскости фазовой диаграммы, т.е. имеет координаты $(0, p_s)$. Обычно подразумевается (см., например, [1, 19]), что начало кривой возгонки совпадает с началом координат этой плоскости, т.е. $p_s = 0$. Между тем, согласно основному уравнению термодинамики

$$T\Delta S = \Delta U + p\Delta V,$$

где $\Delta U = U'_\lambda - U''_\lambda$, U – внутренняя энергия, при $T=0$ равновесие "К-П" должно удовлетворять равенству

$$\Delta U + p_s \Delta V = 0.$$

При $p_s = 0$ изоэнтропийная точка ФР "К-П" оказывается общей точкой поверхностей внутренней энергии граничащих фаз: $\Delta U = 0$. Однако поверхности внутренней энергии фаз, находящихся в разных агрегатных состояниях, не могут иметь общих точек. Следовательно, $p_s \neq 0$. Поскольку вариант $p_s > 0$ лишен физико-химического смысла, заключаем

$$p_s < 0, \quad (3)$$

т.е. изоэнтропийная точка $\bar{\lambda}$ -линии ФР "К-П" располагается на оси давлений ниже начала координат (T, p) -плоскости фазовой диаграммы вещества. Это означает, что изоэнтропийная точка линии сублимации так же недостижима на опыте, как и ее изохорная точка, а началом линии сублимации является точка $(T_s, 0)$, причем (см. рис. 1)

$$T_s > 0. \quad (4)$$

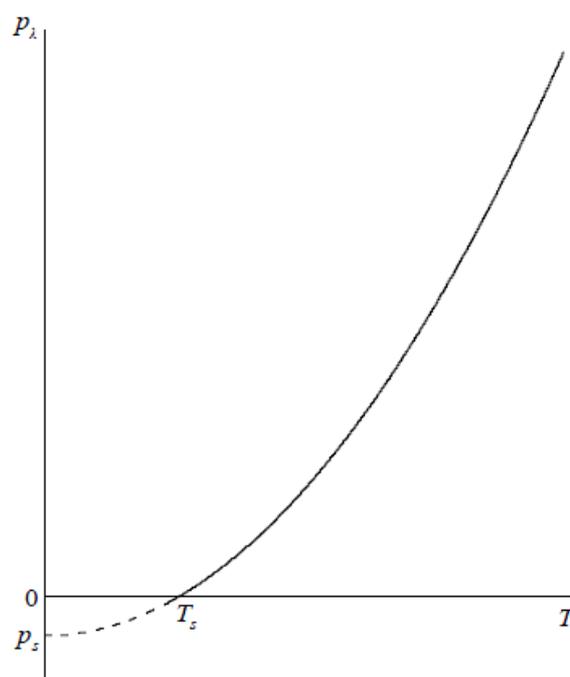


Рис. 1. Общий вид фрагмента фазовой диаграммы в области однокомпонентного равновесия "кристалл-пар"

УРАВНЕНИЕ ЛИНИИ СУБЛИМАЦИИ

Пусть в термостатированном объеме $v = \text{const}$ находятся кристалл объемом v' , состоящий из N' молекул вещества, и пар из N'' молекул того же вещества, занимающий объем $v'' = v - v'$:

$$N = N' + N'' = \text{const}. \quad (5)$$

Энергия системы "К-П" в состоянии, когда N' молекул вещества составляют кристалл, а остальные $N'' = N - N'$ молекул образуют пар, выразится в виде

$$E_{(n,m)} = E'_n(N') + E''_m(N'') + N''\hat{e}.$$

Основному энергетическому состоянию пара соответствуют свободные молекулы с нулевой кинетической энергией, в то время как основному состоянию всей системы "К-П" соответствует кристалл, состоящий из N молекул ($N'' = 0$). Вследствие этого наборы энергетических уровней кристалла и пара вещества сдвинуты относительно друг друга на величину \hat{e} энергии связи молекулы.

При заданном N для ФР безразлично, какие именно N'' молекул вещества образовали его пар. Поэтому кратность d вырождения значения $E_{(n,m)}$ равна

$$d = N'! \frac{N!}{N'!N''!} = \frac{N!}{N''!}. \quad (6)$$

С учетом (6) статистическая сумма системы "К-П"

$$Z = N! \sum_{N''=0}^N \sum_n \sum_m \frac{1}{N''!} \exp \left[-\frac{E_{(n,m)}(N'')}{\kappa_B T} \right], \quad (7)$$

где κ_B – постоянная Больцмана. При этом число N'' молекул вещества, находящегося при заданных значениях T , N и v в виде пара, определяется из (7) как наиболее вероятное и равно

$$N'' = \frac{z''}{z'} \exp \left[-\frac{\hat{e}}{\kappa_B T} \right], \quad (8)$$

где

$$z' = (Z')^{1/N'}, \quad z'' = (Z'')^{1/N''},$$

$$Z' = \sum_n \exp \left[-\frac{E_n(N')}{\kappa_B T} \right],$$

$$Z'' = \sum_m \exp \left[-\frac{E_m(N'')}{\kappa_B T} \right].$$

Полагаем, что поведение паровой фазы при ФР "К-П" подчиняется законам идеальных газов. Известное выражение статистической суммы идеального газа N'' частиц

$$Z'' = (N''!)^{-1} (v'')^{N''} \left(\frac{M \kappa_B T}{2\pi N_A \hbar^2} \right)^{3N''/2}, \quad (9)$$

где M – молярная масса, N_A – число Авогадро, содержит множитель $(N''!)^{-1}$, учитывающий неразличимость частиц. В рассматриваемом нами случае предоставленный газу объем v'' ограничен не только "инертными" стенками сосуда (как это обычно подразумевается при выводе равенства (9)), но и "активной" кристаллической поверхностью возгоняемого вещества, на которой граничащие фазы "обмениваются" молекулами. Состояния молекул насыщенного пара вблизи поверхности твердой фазы заведомо неравноценны состояниям молекул того же вещества, находящихся вне приповерхностного слоя [20]. По этой причине при ФР "К-П" молекулы пара не могут считаться неразличимыми, что вынуждает использовать вместо (9) выражение

$$Z'' = (v'')^{N''} \left(\frac{M \kappa_B T}{2\pi N_A \hbar^2} \right)^{3N''/2},$$

откуда

$$z'' = v'' \left(\frac{M \kappa_B T}{2\pi N_A \hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (10)$$

Получим теперь выражение для статистической суммы кристалла z' , находящегося в равновесии с паром. Отрыву молекулы возгоняемого вещества предшествует "разрыхление" ее окружения в кристаллической решетке, сопровождающееся возникновением вращательных колебаний молекул. Поэтому искомую статистическую сумму z' можно выразить в виде

$$z' = z_{lat} z_{rot}, \quad (11)$$

где z_{lat} – статистическая сумма молекулярных состояний в регулярной решетке (вращательные степени свободы отсутствуют), z_{rot} – статистическая сумма состояний, связанных с вращательными колебаниями молекул в "разрыхленной" решетке.

Общее выражение статистической суммы молекулярного ротатора, имеющего момент инерции J , хорошо известно:

$$z_{rot} = \frac{T}{t_J} + \frac{1}{3} + \frac{t_J}{15T}, \quad (12)$$

где $t_J = \hbar^2 / 2\kappa_B J$, \hbar – постоянная Планка. В рассматриваемом случае момент инерции молекулярного ротатора заведомо велик, иначе при конденсации пара не могла бы образовываться кристаллическая структура. Поэтому даже при весьма низких температурах $T - T_s \gg t_J$. Помимо этого, имеет место ограничение (4), которое в контексте принятых модельных представлений означает, что возгонка связана с тепловыми колебаниями, возбуждающимися при $T > T_s$. С учетом сказанного вместо (12) будем иметь

$$z_{rot} \approx \frac{T}{t_J}, \quad T > T_s. \quad (13)$$

Составляющую z_{lat} найдем, сопоставив кристаллу из N' молекул совокупность $\eta N'$ гармонических осцилляторов, чьи собственные частоты f образуют непрерывный спектр

$$0 < f \leq \bar{f},$$

где \bar{f} – константа. Применяя известные приемы статистической термодинамики, находим

$$z_{lat} = \exp \left[-\eta \left(\frac{3t}{8T} + \left(\frac{T}{t} \right)^3 \cdot F(\bar{g}) \right) \right],$$

где

$$F(\bar{g}) = \int_0^{\bar{g}} g^2 \ln(1 - e^{-g}) dg; \quad g = \frac{2\pi\hbar f}{\kappa_B T},$$

$$t = \frac{2\pi\hbar \bar{f}}{\kappa_B}, \quad \bar{g} = \frac{t}{T}; \quad T > T_s.$$

Поскольку в области ФР "К-П" кристаллическая структура предполагается "разрыхленной", параметр g в нашем случае является малым, так что $\ln(1 - e^{-g}) \approx \ln g$. Тогда

$$F(\bar{g}) \approx \frac{\bar{g}^3}{3} \left(\ln \bar{g} - \frac{1}{3} \right),$$

откуда

$$z_{lat} \approx \left(\frac{T}{t} \right)^\eta \exp \left[-\eta \left(\frac{3t}{8T} - \frac{1}{3} \right) \right], \quad T > T_s. \quad (14)$$

Поскольку мы условились считать, что поведение паровой фазы подчиняется законам идеальных газов, искомое давление возгонки определяется законом Менделеева-Клапейрона. Подставив в него выражения (8), (10)–(14), получаем уравнение кривой возгонки в виде

$$p_\lambda \approx AT^{2-\eta} \exp \left(-\frac{B}{T} \right), \quad T > T_s, \quad (15)$$

где

$$A = \frac{t_j \kappa_B^{5/2} t^\eta}{\exp(\eta/3)} \left(\frac{M}{2\pi N_A \hbar^2} \right)^{3/2}, \quad B = \frac{8\hat{\epsilon} - 3\kappa_B \eta t}{8\kappa_B}.$$

Развитые выше модельные представления позволяют также получить выражение температурной зависимости молярного объема твердой фазы в области ФР "К-П". Воспользуемся тем, что при $p = \text{const}$ имеет место равенство [21]

$$V' = \gamma_S S' + V'_0, \quad (16)$$

где $\gamma_S = (\partial T / \partial p)_S$, $V'_0 = V'|_{T=0}$. С учетом известного выражения

$$S = \kappa_B \left(\ln Z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right), \quad (17)$$

из (11)–(14) находим: в области ФР "К-П"

$$V' \approx V'_0 + \gamma_S \kappa_B N' \ln \frac{T^{\eta+1}}{t_j t^\eta}, \quad T > T_s. \quad (18)$$

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ НА ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ "КРИСТАЛЛ-ПАР"

В соответствии с общепринятыми представлениями [22] полагаем, что поверхностный слой кристалла дисперсной фазы (КДФ) имеет конечную толщину. Помимо этого, дальнейшее рассмотрение основывается на трех предположениях.

1. Толщина поверхностного слоя КДФ не зависит от его размера.
2. Структура поверхностного слоя грани КДФ совпадает со структурой подповерхностного вещества КДФ с точностью до сжатия его кристаллической решетки в направлении ее трансляции, некомпланарной данной грани.
3. Многогранники КДФ целиком заполняют пространство, занимаемое твердой фазой.

Многогранники, заполняющие пространство, центросимметричны [23]. Поэтому в свете последнего предположения КДФ, имеющий n_f граней, можно рассматривать как совокупность n_f попарно конгруэнтных пирамид, основаниями которых служат грани кристалла, а вершины совпадают с его центром. Тогда объем КДФ

$$v_0 = \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{n_f} s_n l_n, \quad (19)$$

где l_n – высота перпендикуляра, опущенного из центра КДФ на его n -ую грань, s_n – площадь этой грани.

Поверхностная свободная энергия КДФ выражается суммой

$$\varphi_\omega = \sum_{n=1}^{n_f} (\sigma s_n + \bar{\sigma}_n \Pi_n), \quad (20)$$

где σ – термодинамическое поверхностное натяжение (работа образования поверхности единичной площади), Π_n – периметр n -ой грани. При этом, исходя из предположения 2, удельная (на единицу длины) реберная энергия n -ой грани

$$\bar{\sigma}_n = \sigma \bar{\tau}_n, \quad (21)$$

где

$$\bar{\tau}_n = \sum_{j=1}^{K_n} \tau_{jn},$$

τ_{jn} – величина трансляции кристаллической решетки, параллельной j -му ребру n -ой грани (рис. 2), K_n – число ребер, принадлежащих этой грани.

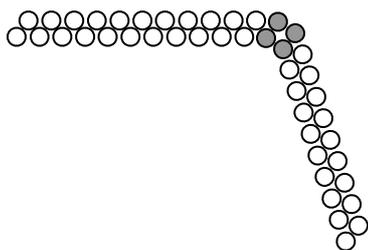


Рис. 2. Схематическое изображение фрагмента сечения модели поверхностного слоя пары граней с общим ребром (темные кружки), перпендикулярным плоскости сечения

Если поликристаллическое вещество сосуществует со своим паром, то изотермическому равновесию такой двухфазной системы отвечает равенство

$$\delta(\varphi_\omega + \varphi' + \varphi'') = 0, \quad (22)$$

где φ_ω – объемная свободная энергия фазы. Записав вместо (5)

$$v' + v'' = \text{const}, \quad v' + v'' = \text{const},$$

где v – число молей фазы, из равенства (22) получим:

$$\delta\varphi_\omega + (\mu' - \mu'')\delta v' - (p' - p'')\delta v' = 0, \quad (23)$$

где μ – химический потенциал. Вариацию $\delta\varphi_\omega$ поверхностной свободной энергии выразим, воспользовавшись соотношениями

$$s_n = a_n l_n^2, \quad \Pi_n = \bar{a}_n l_n, \quad (24)$$

где множители a_n и \bar{a}_n определяются геометрическими свойствами многогранника КДФ. Подставляя (19)–(21) и (24) в равенство (23), получаем условие равновесия в следующем виде

$$(\mu' - \mu'')\delta v' + \sum_{n=1}^{n_f} [\sigma(2a_n l_n + \bar{a}_n \bar{r}_n) - (p' - p'')a_n l_n^2] \delta l_n = 0. \quad (25)$$

Поскольку вариации $\delta v'$ и δl_n заведомо независимы, равенство (25) выполняется лишь тогда, когда равны нулю множители при этих вариациях. Это означает, что, наряду с очевидным требованием

$$\mu' = \mu'', \quad (26)$$

при равновесии кристалла вещества с его паром имеет место следующая закономерность: по отношению к внешнему давлению p'' , при котором находится указанная двухфазная система, давление p' при котором находится кристаллическое вещество, повышено на величину

$$p_\omega = p' - p'' = \sigma \left(\frac{2}{l_n} + \frac{\bar{a}_n \bar{r}_n}{a_n l_n^2} \right) \quad (27)$$

(см. далее формулу (35)). Отсюда следует, что при равновесии кристаллов некоторой полиморфной модификации вещества с его паром взаимосвязь формы и размеров этих кристаллов можно выразить одним из двух эквивалентных соотношений:

$$\frac{2}{l_n} + \frac{\bar{a}_n \bar{r}_n}{a_n l_n^2} = \frac{1}{Y}, \quad (28)$$

$$l_n = Y + \sqrt{Y \left(Y + \frac{\bar{a}_n \bar{r}_n}{a_n} \right)}, \quad (29)$$

где $n = 1, 2, \dots, n_f$. Величина Y зависит только от температуры. Опираясь на развитые выше модельные представления, для функции $Y(T)$ можно получить следующее приближенное выражение

$$Y \approx \left[3\kappa_B \Gamma \left(\frac{3t}{8} + \frac{\pi^4}{5t^3} T^4 \right) \right]^{-1}, \quad (30)$$

где Γ – постоянная Грюнайзена.

Равенство (28) означает, что определяемая набором констант a_n и \bar{a}_n форма ограничения кристаллов вещества (т.е. полиморфная модификация этого вещества) зависит от размера кристаллов. Этот факт имеет принципиальное значение; в частности, именно этим обстоятельством обеспечивается возможность структурной перестройки микрокристаллов при изменении их геометрических размеров.

В свою очередь, равенство (29) выражает зависимость размеров равновесного кристалла от формы его ограничения, а также (в неявном виде) от температуры. Наличие взаимно однозначной корреляции между формой ограничения и геометрическими размерами кристалла дисперсной фазы позволяет сопоставить ему вместо набора величин l_n его характерный размер r , т.е. использовать вместо равенств (19) и (24) соотношения

$$v_0 = b_v r^3, \quad s_n = b_n r^2, \quad \Pi_n = \bar{b}_n r, \quad (31)$$

где множители b_v , b_n и \bar{b}_n выражаются линейными комбинациями констант a_n и \bar{a}_n .

Тогда для объема \bar{v}_0 подповерхностного вещества КДФ можно записать

$$\bar{v}_0 = b_v (r - \zeta)^3, \quad (32)$$

где ζ – толщина поверхностного слоя кристалла.

При постоянном числе кристаллов вещества, сосуществующих с его паром, изобарно-изотермический дифференциал свободной

энергии ϕ'_Σ поликристаллической фазы выражается очевидным равенством

$$d\phi'_\Sigma = d(\phi' + \phi_\omega) = \left(\mu' + \sigma \sum_{n=1}^{n_f} \left[\left(\frac{\partial s_n}{\partial v'} \right)_{p,T} + \bar{\tau}_n \left(\frac{\partial \Pi_n}{\partial v'} \right)_{p,T} \right] \right) dv'. \quad (33)$$

Используя (31) и (32), из (33) находим: химический потенциал монокристалла (теоретически $r \rightarrow \infty$, практически $r \gg 100$ нм) меньше химического потенциала поверхностного слоя микрокристалла ($r < 100$ нм) на величину

$$\Delta\mu = \frac{\widehat{V}}{3b_v(r-\zeta)^2} (w_\omega r + z_\omega), \quad (34)$$

где

$$w_\omega = 2\sigma \sum_{n=1}^{n_f} b_n, \quad z_\omega = \sigma \sum_{n=1}^{n_f} \bar{b}_n \bar{\tau}_n,$$

\widehat{V} – молярный объем подповерхностного вещества. Формула (34) не вступает в противоречие с равенством (26), поскольку разность химических потенциалов компенсируется давлением автоадсорбционного уплотнения

$$p_\omega = \frac{w_\omega r + z_\omega}{3b_v(r-\zeta)^2} \quad (35)$$

(ср. (27)). Поэтому если при заданной температуре какая-либо полиморфная модификация вещества в монокристаллическом состоянии равновесно сосуществует с его паром при внешнем давлении p_λ , то в дисперсно-кристаллическом состоянии с характерным размером КДФ $r = r_*$ равновесие этой модификации вещества с паром наступит при давлении

$$p_* = p_\lambda - \frac{w_\omega r + z_\omega}{3b_v(r-\zeta)^2}. \quad (36)$$

Аналогичное ограничение для изобарического случая непосредственно вытекает из равенства (34). Если в монокристаллическом состоянии соединение при $T \leq T_\lambda(p)$ устойчиво в виде структурной модификации I, а при $T \geq T_\lambda(p)$ – в виде модификации II, и при этом существует такой температурный интервал $\Delta_\lambda^{(T)}$, что при $T_\lambda - \Delta_\lambda^{(T)} < T < T_\lambda$

$$\begin{aligned} & \frac{\widehat{V}^{(I)}}{b_v^{(I)}(r_*^{(I)} - \zeta^{(I)})^2} \left(w_\omega^{(I)} + \frac{z_\omega^{(I)}}{r_*^{(I)}} \right) > \\ & > \frac{\widehat{V}^{(II)}}{b_v^{(II)}(r_*^{(II)} - \zeta^{(II)})^2} \left(w_\omega^{(II)} + \frac{z_\omega^{(II)}}{r_*^{(II)}} \right) \end{aligned} \quad (37)$$

(верхние индексы относят величины к соответствующей структурной модификации), то при изобарно-изотермической кристаллизации этого соединения в температурной области $T_\lambda - \Delta_\lambda^{(T)} < T < T_\lambda$ вместо кристаллов модификации I с характерным размером $r = r_*^{(I)}$ образуются кристаллы модификации II с характерным размером $r = r_*^{(II)}$.

Вещества, имеющие несколько полиморфных модификаций или образующие несколько кристаллогидратов, осаждаются из пересыщенных растворов в своей менее устойчивой форме, переходящей затем в более устойчивую ("правило ступеней" Оствальда [24]). Найденное соотношение (37) выражает критерий аналогичной "ступенчатой" кристаллизации полиморфного вещества из его пара.

В результате измельчения твердого вещества может быть достигнуто равенство

$$\Delta\mu = \Theta(T_\lambda^\infty) - \Theta(T_\lambda^{(r)}), \quad (38)$$

где $\Delta\mu$ определяется выражением (34), T_λ^∞ – температура сублимации вещества для крупного образца, $T_\lambda^{(r)}$ – температура сублимации того же вещества для малого образца. При выполнении условия (38) вещество, возгоняемое из крупного образца при температуре T_λ^∞ , при измельчении сублимируется при температуре $T_\lambda^{(r)}$. Из опыта известно (см., например, [25]), если для двух различных температур фазового превращения

$$\frac{T_\lambda^{(1)} - T_\lambda^{(2)}}{T_\lambda^{(1)}} \ll 1,$$

то

$$\Theta(T_\lambda^{(1)}) - \Theta(T_\lambda^{(2)}) \approx h \cdot (T_\lambda^{(1)} - T_\lambda^{(2)}), \quad (39)$$

где h – эмпирический параметр, в общем случае зависящий от внешнего давления. Полагая $T_\lambda^\infty = T_\lambda^{(1)}$, $T_\lambda^{(r)} = T_\lambda^{(2)}$, из (34), (38), (39) получаем

$$T_\lambda^{(r)} \approx T_\lambda^\infty - \frac{B_\omega (w_\omega r + z_\omega)}{(r - \zeta)^2}, \quad (40)$$

где $B_\omega = V_\omega / (3b_v h)$. Формально возможны два случая:

$$T_\lambda^{(r)} < T_\lambda^\infty \text{ при } h > 0; \quad (41)$$

$$T_\lambda^{(r)} > T_\lambda^\infty \text{ при } h < 0. \quad (42)$$

На практике обычно реализуется вариант (41), соответствующий известному в нанохимии эффекту "отрицательного давления" [26]. Вместе с тем, фундаментальные соотношения термодинамики не накладывают каких-либо ограничений на знак параметра h в выражении (39), поэтому вариант (42) также представляется принципиально возможным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного термодинамического анализа закономерностей однокомпонентного равновесия на границе пара с моно- и поликристаллами выполнен топологический анализ фрагмента фазовой диаграммы однокомпонентного вещества в области равновесия "кристалл–пар" и обоснована вероятная термодинамическая предпосылка пластично-кристаллического мезоморфизма органических соединений. Предложена модель равновесия "кристалл–пар", позволившая получить аналитическое выражение температурных зависимостей давления насыщенного пара возгоняемого вещества и молярного объема его твердой фазы.

Выявлены количественные закономерности влияния дисперсности поликристаллического вещества на его фазовые равновесия с учетом полиморфизма. Получены аналитические выражения взаимосвязи формы и размеров микрокристаллов полиморфной твердой фазы при ее равновесии с паром, а также зависимости размеров равновесного кристалла от формы его ограничения и от температуры. Получены выражения зависимости давления изотермических превращений и температуры изобарических превращений поликристаллического вещества от характерного размера его микрокристаллов.

Найден обобщенный аналитический вид эмпирического "правила ступеней" Оствальда.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Widom B.* Theory of phase equilibrium // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100, N 31. – P. 13190–13199.
2. *Скрипов В.П., Файзуллин М.З.* Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. – Москва: Физматлит, 2003. – 160 с.
3. *Павлечко Е.В., Зайцев Д.Г., Кабо Г.Я., Блохин А.В.* Термодинамические свойства циклогексильных эфиров в состоянии идеального газа // *Журн. физ. химии.* – 2003. – Т. 77, № 5. – С. 791–796.
4. *Solca J., Dyson A.J., Steinebrunner G. et al.* Melting curves for neon calculated from pure theory // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 108, N 10. – P. 4107–4111.
5. *Mudring A.-V.* Solidification of ionic liquids: theory and techniques // *Aust. J. Chem.* – 2010. – V. 63, N 4. – P. 544–564.
6. *Kim S., Myerson A.* Metastable solution thermodynamic properties and crystal growth kinetics // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1996. – V. 35, N 4. – P. 1078–1084.
7. *Aveyard R., Haydon D.* An Introduction to the Principles of Surface Chemistry. – Cambridge: University Press, 1973. – P. 145–194.
8. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Термодинамика испарения оксидов. – Москва: ЛКИ, 2008. – 480 с.
9. *Титов В.А., Рахлин В.И., Титов А.А. и др.* Термодинамическое моделирование поведения прекурсоров в процессах получения диэлектрических слоев // *Журн. физ. химии.* – 2006. – Т. 80, № 12. – С. 2144–2147.
10. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. – Ленинград: Химия, 1970. – 208 с.
11. *Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В.* Фазовые диаграммы простых веществ. – Москва: Наука, 1980. С. 21–226.
12. *Шабловский Я.О.* Геометрическая интерпретация фазовых равновесий кристалл–пар и равновесий в гелиевых системах // *Журн. физ. химии.* – 2009. – Т. 83, № 6. – С. 1039–1045.
13. *Кривошапко С.Н., Иванов В.Н., Халаби С.М.* Аналитические поверхности: материалы по геометрии 500 поверхностей и информация к расчету на прочность тонких оболочек. – Москва: Наука, 2006. – 539 с.
14. *Шабловский Я.О.* Геометрические закономерности однокомпонентных и квазибинарных фазовых равновесий // *Журн. физ. химии.* – 2005. – Т. 79, № 4. – С. 629–635.
15. *Шабловский Я.О.* Взаимосвязь термодинамических характеристик полиморфных кристаллов // *Журн. физ. химии.* – 2010. – Т. 84, № 11. – С. 2067–2072.
16. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. – Москва: Изд-во АН СССР, 1955. – 559 с.

17. Westrum E. Ordering transitions in symmetrical molecules // Pure Appl. Chem. – 1961. – V. 2, N 1–2. – P. 241–249.
18. Vakili-Nezhaad G. Thermodynamic properties of diamondoids // Molecular building blocks for nanotechnology. – Springer, 2007. – P. 7–28.
19. Салем Р.Р., Шароварников А.Ф. Термодинамика химических, фазовых и электрохимических равновесий. – Москва: Знак, 1999. – 393 с.
20. Новиков Г.И. Упрочнение химических связей при переходе веществ из кристаллического состояния в пар // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69, № 9. – С. 1409–1416.
21. Шабловский Я.О. Кристалохімія і термодинаміка структурного поліморфізму неорганічних сполук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 3. – С. 631–645.
22. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – Москва: Изд-во МГУ, 2007. – 336 с.
23. Александров А.Д. Выпуклые многогранники. – Москва-Ленинград: ГИТТЛ, 1950. – С. 326–328.
24. Ostwald W. Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper // Ztschr. für Phys. Chemie. – 1900. – Bd. 34, N 3. – S. 495–503.
25. Лесникович А.И., Левчик С.В. Корреляции в современной химии. – Минск: Университетское, 1989. – С. 52–59.
26. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталъ А.П. и др. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Под ред. Н.Т. Гладких. – Харьков: ХНУ, 2004. – С. 232–234.

Поступила 20.12.2010, принята 28.01.2011

Термодинаміка рівноваги на поверхні поділу "кристал-пара"

Я.О. Шабловський

Гомельський державний технічний університет ім. П.О. Сухого
просп. Октябрю 48, Гомель 246746, Білорусія, ya-shablovsky@yandex.ru

Виконано топологічний аналіз фрагмента фазової діаграми однокомпонентної речовини в області рівноваги "кристал-пара". Запропоновано модель цієї рівноваги, що дозволила отримати аналітичні вирази температурних залежностей тиску насиченої пари речовини, що переганяється, та молярного об'єму її твердої фази. Виявлено кількісні закономірності впливу дисперсності полікристалічної речовини на її фазові рівноваги із врахуванням поліморфізму. Отримано аналітичні вирази взаємозв'язку форми і розмірів мікрокристалів поліморфної твердої фази при її рівновазі з парою, а також залежності розмірів рівноважного кристала від форми його гранування та від температури. Отримано вирази залежності тиску ізотермічних перетворень і температури ізобаричних перетворень полікристалічної речовини від характерного розміру її мікрокристалів. Знайдено узагальнений аналітичний вид емпіричного "правила східців" Оствальда. Обґрунтовано термодинамічну передумову пластично-кристалічного мезоморфізму органічних сполук.

Thermodynamics of Equilibrium on the "Crystal-Vapor" Interface

Ya.O. Shablovsky

Sukhoy State Technical University of Gomel
48 Pr. Ocyabrya, Gomel 246746, Belarus, ya-shablovsky@yandex.ru

The topological analysis of the "crystal-vapor" equilibrium fragment of phase diagram of single-component substance is carried out. We proposed the model of the "crystal-vapor" equilibrium that enabled to obtain analytical expressions for temperature dependence of the saturated vapor pressure of the sublimated substance. Quantitative regularities governing the influence of polycrystalline substance dispersion are studied with account of polymorphism. Analytical expressions of coupling between form and size of microcrystals of polymorphic solid phase are obtained. Size dependences for pressure of isothermal transformations and for temperature of isobaric transformations of a polycrystalline substance are found. Analytical generalization of the empiric Ostwald "rule of the stages" is offered. Thermodynamical pre-condition for plastic-crystalline mesomorphism of organic compounds is substantiated.