

Александров В.Д., Постников В.А., Щebetовская Н.В. (Донбасская национальная академия строительства и архитектуры)

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАВНОВЕСНОЙ И НЕРАВНОВЕСНО-ВЗРЫВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БЕНЗОЛА И НАФТАЛИНА

На основе кластерно-коагуляционной модели кристаллизации и по термограммам охлаждения проанализированы разновидности равновесной и неравновесной кристаллизации бензола и нафталина. Предложены варианты расчетов степени кристалличности по уравнению Авраами-Колмогорова. Результаты трактуются с точки зрения взаимосвязи структур твердой и жидкой фаз.

В работах [1–2] при изучении влияния термической предыстории жидкой фазы на характер кристаллизации бензола и нафталина был обнаружен эффект скачкообразного перехода от квазиравновесной кристаллизации (РК) без переохлаждений к неравновесно-взрывной (НРВК) с ощутимым переохлаждением ΔT^- относительно соответствующей температуры плавления.

В данной работе на основании кластерно-коагуляционной модели кристаллизации была поставлена задача — проанализировать различные термодинамические и кинетические параметры указанных разновидностей фазовых превращений расплавов — кристалл для бензола и нафталина с учетом структуры молекул, кристаллов и расплавов.

На рис.1 показаны схематические термограммы охлаждения, характеризующие процессы кристаллизации бензола и нафталина в координатах температура T — время t . Первый тип кривой наблюдается при охлаждении из относительно слабо прогретой жидкой фазы (из точки a^-), а кристаллизация на линии bc носит равновесный характер (РК). Условная горизонтальная линия bc соответствует температуре плавления T_L для бензола $5,5^\circ\text{C}$, для нафталина $80,5^\circ\text{C}$ [3]. Во втором цикле на линии $a^+b_1b_2$ образец охлаждается из относительно прогретого расплава (из

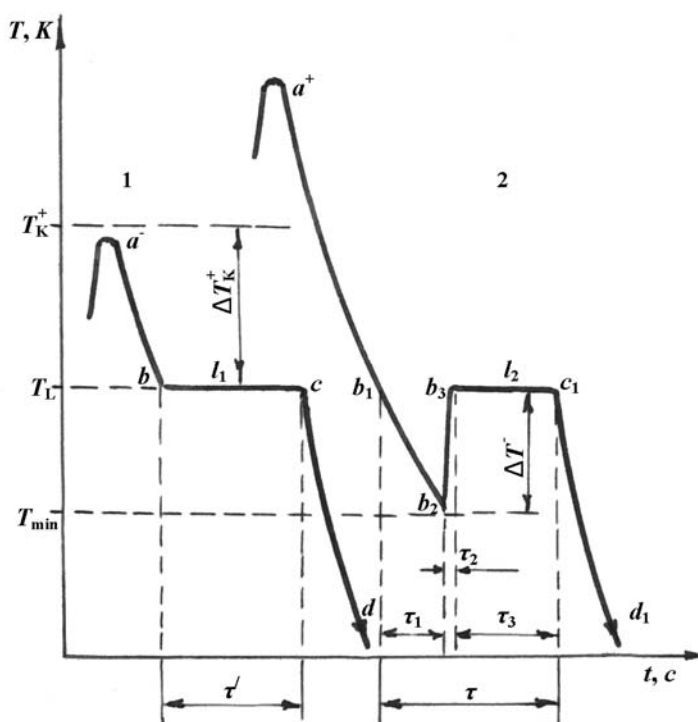


Рис. 1. Схематические термограммы охлаждения бензола и нафталина, характеризующие квазиравновесную кристаллизацию практически без переохлаждения (1) и неравновесно-взрывную с переохлаждением (2)

точки a^+).

На участке b_1b_2 расплав находится в переохлажденном метастабильном состоянии в течение времени τ_1 . Дойдя до некоторой минимальной точки T_{\min} , температура за время τ_2 резко поднимается до T_L по линии b_2b_3 . Стремительный подъем температуры на этом участке со скоростью ~ 40 К/с свидетельствует о быстром протекании в объеме переохлажденного расплава начального этапа кристаллизации с выделением теплоты, способствующей прогреву всего образца на величину ΔT^- . Таким образом, за время τ_2 кристаллизация носит адиабатный характер по типу НРВК. На участке b_3c_1 идет изотермическое затвердевание нафталина в течение времени τ_3 , и далее, на линии c_1d_1 затвердевший образец охлаждается. Полное время кристаллизации в цикле 2 равно $\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$, а в цикле 1 – τ' . Следует отметить, что время τ' полного затвердевания при РК меньше времени τ , но больше τ_3 при НРВК.

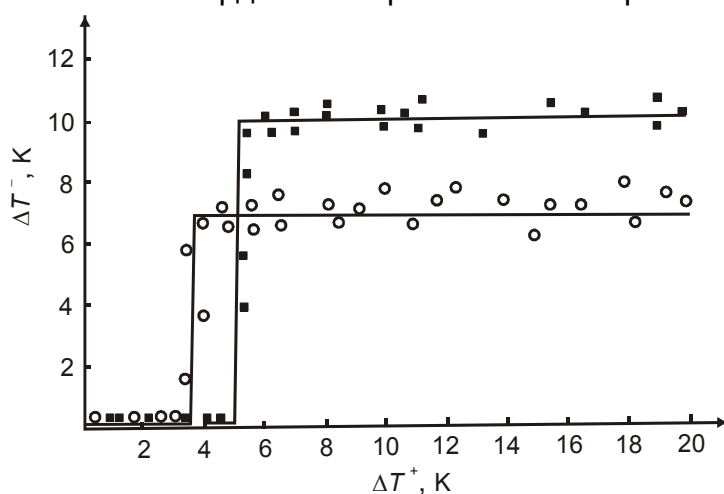


Рис. 2. График зависимости предкристаллизационного переохлаждения ΔT^- от перегрева ΔT^+ расплавов бензола (○), нафталина (■) относительно температур плавления

Переход от РК к НРВК имел место после перегрева жидкой фазы выше некоторой критической температуры $T_{\kappa}^+ > T_L$. Наблюдался и обратный переход от НРВК к РК при понижении верхней границы цикла. Средние значения переохлаждений $\langle \Delta T^- \rangle$ оказались в пределах 7° для бензола и 10° для нафталина. Разброс переохлаждений от цикла к циклу составил $\pm 1^\circ$ относительно $\langle \Delta T^- \rangle$. Такой же разброс имел место и после прогрева жидких

бензола и нафталина до 30° выше соответствующей температуры плавления. На рис. 2 представлен обобщающий график зависимости ΔT^- от ΔT^+ , характеризующий скачкообразный переход кристаллизации от равновесной к неравновесно-взрывной.

Для бензола и нафталина на средние значения переохлаждений не влияли ни дальнейший перегрев расплава выше «критических» температур T_{κ}^+ , ни длительная изотермическая выдержка жидкой фазы при этих температурах, ни изменение скоростей охлаждения расплавов в пределах от 0,001 до 0,1 К/с, ни число термоциклов нагревания — охлаждения.

По кривым охлаждения 1 и 2 на рис.1 можно установить зависимость степени затвердевания η от времени t для таких разновидностей кристаллизации как РК и НРВК. В случае РК на линии плато bc за время τ' ($0 \leq t \leq \tau'$) можно применить уравнение Авраами-Колмогорова [4]

$$\eta_{PK} = \frac{m_t}{m} = 1 - \exp(-Zt^n), \quad (1)$$

где m — исходная масса тела, m_t — масса, закристаллизовавшаяся к моменту времени t , Z — константа кристаллизации, n — показатель формы зародыша.

В случае НРВК следует учесть долю α первичных кристаллических зародышей, образовавшихся в переохлажденном расплаве за инкубационный период τ_1 и скоагулировавшихся в объеме V_x (массой m_x) за время τ_2 . Тогда уравнение (1) будет иметь вид

$$\eta_{НРВК} = 1 - \alpha - \exp(-Zt^n) \quad (2)$$

Долю можно найти из уравнения теплового баланса $Q_1 \approx Q_2$, где $Q_1 = \Delta H m_x$ — теплота, выделяющаяся при образовании первичной твердой фазы за счет коагуляции зародышей, $Q_2 = c_p m \Delta T^-$ — теплота прогрева всего тела массой m на величину переохлаждения $\Delta T^- = T_L - T_{\min}$ (по линии $b_2 b_3$ термограммы 2). Без учета теплотерь очевидно, что $\alpha \approx c_p \Delta T^- / \Delta H$. Используя термограммы типа 2 для бензола и нафталина были рассчитаны величины α : для бензола при $\langle \Delta T^- \rangle = 7^\circ$, $c_p = 127,3$ Дж/моль·К, $\Delta H = 127,6$ кДж/кг, $\alpha = 0,102$, а для нафталина при $\langle \Delta T^- \rangle = 10^\circ$, $c_p \approx 217,7$ Дж/моль·К, $\Delta H = 146,9$ кДж/кг, $\alpha = 0,122$.

Для расчета параметров Z и n в уравнениях (1) и (2) следует найти зависимость величины η от времени t . Для случая РК по линии плато bc (термограмма 1 на рис. 1) используется уравнение (1) в интервале $0 \leq t \leq \tau'$ (ноль приходится на точку b), а для НРВК на линии $b_3 c'$ (термограмма 2) — уравнение (2) в интервале $0 \leq t \leq \tau_3$ (ноль приходится на точку b_3). По термограммам 1 и 2 на линиях плато bc и $b_3 c'$ были построены графики зависимости η от t . Затем путем двойного логарифмирования (1) и (2) строили графики зависимости $\ln\left(\ln\frac{1}{1-\eta}\right)$ от $\ln t$, откуда по углу наклона находили n и Z .

В случае НРВК для бензола $n = 1,5$; $Z = 1,8 \cdot 10^{-4}$, а для нафталина $n = 1,2$; $Z = 3,7 \cdot 10^{-4}$. Соответственно эмпирические уравнения (2) в случае НРВК для бензола и нафталина в условиях наших экспериментов имеют вид

$$\eta_{НРВК} = 0,9 - \exp(-1,8 \cdot 10^{-4} t^{1,5})$$

и

$$\eta_{НРВК} = 0,88 - \exp(-3,7 \cdot 10^{-4} t^{1,2}).$$

Для трактовки результатов экспериментов обратимся, прежде всего, к структурам кристаллов бензола и нафталина [5–13].

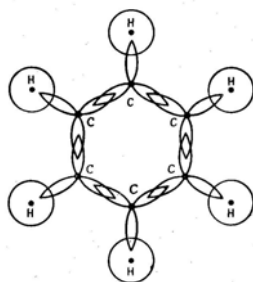


Рис. 3. Схема образования σ -связей в молекуле бензола

Бензол является прототипом всех ароматических соединений, включая нафталин. Атомы углерода в молекуле бензола C_6H_6 находятся во втором валентном состоянии ($1s^2 2s^2 p^6$). Каждый атом углерода образует σ -связи с двумя другими атомами углерода и одним атомом водорода, лежащими в одной плоскости. Валентные углы между тремя σ -связями равны 120° . Таким образом все шесть атомов углерода лежат в одной плоскости, образуя правильный шестиугольник (рис. 3).

Каждый атом углерода имеет одну не гибридную p -орбиталь. Шесть таких орбиталей

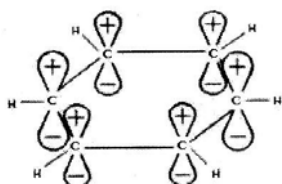


Рис. 4. Негибридные $2p$ -орбитали углерода в молекуле бензола

В результате такого равномерного перекрывания $2p$ -орбиталей всех шести углеродных атомов происходит «выравнивание» простых и двойных связей. При длине простой связи $C-C$ 1,54 Å и двойной $C=C$ 1,35 Å обеспечиваются одинаковые расстояния между соседними атомами углерода (1,39 Å). В молекуле бензола отсутствуют классические двойные и одинарные связи. Круговое сопряжение даёт выигрыш в энергии 150 кДж/моль. Эта величина составляет энергию сопряжения — количество энергии, которое необходимо затратить, чтобы нарушить ароматическую систему бензола. Такое электронное строение объясняет все особенности бензола. Поэтому бензол трудно вступает в реакции присоединения. Согласно правилу Хюккеля соединение должно проявлять ароматические свойства, если в его молекуле содержится плоское кольцо с $(4n + 2)\pi$ -электронами, где n может принимать значения 0, 1, 2, 3 и т.д. Согласно этому правилу, системы, содержащие 6, 10 и 14 π -электронов, являются ароматическими. Примерами таких соединений являются бензол ($n = 1$), нафталин ($n = 2$) и антрацен ($n = 3$).

В кристаллическом состоянии при ~ 270 К молекулы бензола образуют гранецентрированную ромбическую решетку структурного класса P_{bca} с параметрами $a = 7,46$; $b = 9,67$; $c = 7,03$ Å с четырьмя молекулами в элементарной ячейке. В кристаллах присутствуют «ортогональные бензольные слои», образованные бензольными контактами (Т-образные контакты со сдвигом). Упаковку молекул C_6H_6 можно представить в виде псевдо-ГЦК. Плоскости бензольных колец C_6H_6 , расположенные по узлам, параллельны друг другу. Остальные кольца в элементарной ячейке попарно лежат в плоскостях, отличных от узловых бензольных плоскостей. На рис. 6а, б, в приведены различные варианты строения элементарной ячейки.

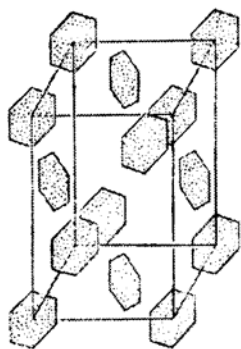


Рис. 6а. Бензольные гексагоны в кристалле

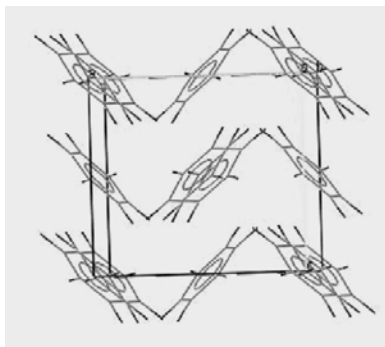


Рис. 6б. «Паркетные» слои в кристалле бензола

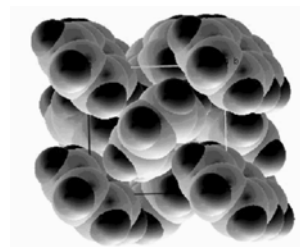


Рис. 6в. Ван-дер-ваальсовы поверхности ячейки бензола

располагаются перпендикулярно плоскости σ -связей и параллельно друг другу (рис. 4).

Все шесть p -электронов взаимодействуют между собой, образуя единое π -электронное облако (рис. 5). Т.о. в молекуле бензола осуществляется круговое сопряжение. Наибольшая π -электронная плотность в этой сопряженной системе располагается над и под плоскостью кольца.

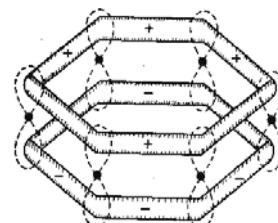


Рис. 5. Молекула бензола. Расположение π -электронного облака

При плавлении и нагреве бензола относительно его температуры плавления на $\sim 3\text{--}4$ К среднее расстояние между молекулами увеличивается на $0,26$ Å, а коэффициент упаковки соответственно уменьшается от $6,8$ до $5,8$ Å. В жидком бензоле молекулы объединяются в группы, в которых они располагаются либо параллельно друг другу, взаимно перпендикулярно и в одной плоскости. Расстояние между центрами соседних молекул становятся равными $R_1 = 4,11$, $R_2 = 4,14$, $R_3 = 6,55$ Å соответственно. При компьютерном моделировании больших кластеров бензола, имитирующих структуру жидкой фазы, показано, что на небольших расстояниях $3 \div 4$ Å преобладает параллельная ориентация молекул, а при увеличении расстояния до ~ 6 Å начинают сказываться перпендикулярные ориентации.

Если допустить, что изменения в структуре жидкого бензола связаны с химическими превращениями, то следует оценить энергии межмолекулярных связей. Так, энергия связи между атомами внутри молекулы C_6H_6 составляют: C-C — 348 кДж/моль, C=C — 612 кДж/моль, C-H — 440 кДж/моль [14]. Расчетное значение энергии кристаллической решетки 49 кДж/моль при теплоте сублимации ~ 43 кДж/моль [8]. Видно, что энергия внутримолекулярной связи на порядок превышает энергию кристаллической связи. Таким образом, в жидком состоянии сохраняются цельные молекулы C_6H_6 , а вблизи температуры плавления и их группировки — молекулярные кластеры. Ориентированное разупорядочение дисковидных молекул C_6H_6 в кристалле при T_L начинает происходить относительно оси, перпендикулярной плоскости бензольных ядер. Вращение относительно двух других главных осей в этом случае не происходит, так оно связано с большими силами отталкивания. Поэтому вблизи T_L в жидкой фазе сохраняются кластеры, ближний порядок в которых схож со структурой твердой фазы.

Молекула нафталина — это система, состоящая из двух конденсированных в орто-положениях бензольных колец. Молекула нафталина имеет плоское строение с менее равномерным, чем в бензоле, распределением π -электронной плотности. Для нафталина возможно существование двух однозамещенных α - и β -изомеров. Так же как в молекуле бензола, нет ни двойных, ни простых связей; 10 π -электронов распределены симметрично между ядрами молекулы — оба ароматические. В химическом поведении нафталин имеет много общего с бензолом. Однако он проявляет более ненасыщенный характер — легче, чем бензол, вступает в реакции присоединения.

Кристаллический нафталин — бесцветное вещество структурного класса $P2_1/c$. Его плотность вблизи температуры плавления в $\sim 1,33$ раза больше плотности кристаллического бензола, а энтальпия плавления почти в два раза превышает энтальпию плавления бензола. В твердом состоянии молекулы нафталина образуют моноклинную решётку с параметрами $a = 8,23$; $b = 6,00$; $c = 8,666$ Å, $\beta = 122^\circ 55'$. Длины различных C—C, C—H и др. связей в кристаллическом нафталине даны на рис. 7 а, б вдоль различных кристаллографических осей.

Присутствующие молекулярные агломераты представляют собой «паркетные» слои, параллельное наложение которых приводит к образованию пластинчатых кристаллов (рис. 8). Ван-дер-ваальсовы поверхности молекул нафталина даны на рис. 9.

В жидком состоянии «паркетные» слои молекул нафталина в начале плавления смещаются из узлов решётки, сохраняя более сильные связи между параллельными группировками, а при дальнейшем нагревании с увеличением

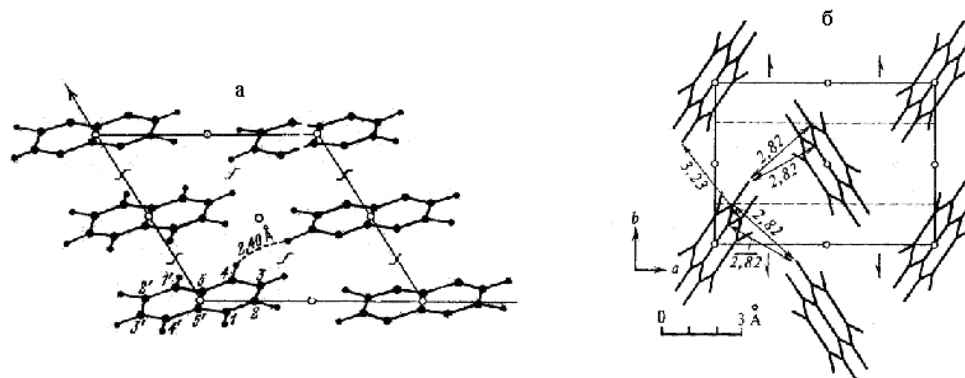


Рис. 7а, б. Структура нафталина $C_{10}H_8$ с указанием длин связей вдоль различных направлений

«свободного» объёма и подвижности молекулы нафталина теряют «наследственную» структуру друг по отношению к другу.

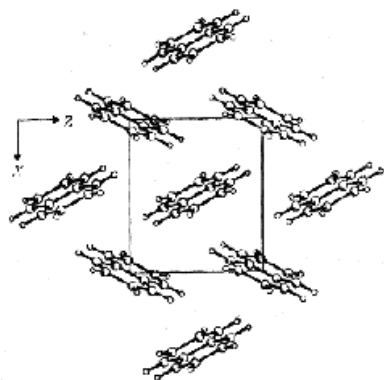


Рис. 8. «Паркетный» слой в кристаллах нафталина

переохлаждения, как бы на собственных затравках. При более сильном прогреве молекулярные группировки разрушаются, что приводит к беспорядочной разориентации молекул C_6H_6 в жидком бензоле и $C_{10}H_8$ в жидком нафтале. При охлаждении подобных расплавов необходим определённый инкубационный период для «налаживания» связей и образования кристаллического остова. Поэтому кристаллизация в данном случае происходит с определённым физическим переохлаждением.

Учитывая структурные особенности молекул C_6H_6 и $C_{10}H_8$ в твёрдой и жидкой фазе, можно предположить причину изменения характера кристаллизации обоих веществ, в зависимости от термической предыстории, описанной выше в экспериментальной части. При небольших прогревах расплавов в жидкой фазе сохраняются кристаллоподобные группировки ориентированных молекул, напоминающих структуру жидких кристаллов. Поэтому при охлаждении подобной квазикристаллической жидкости связи между молекулами быстро восстанавливаются и кристаллизация происходит без

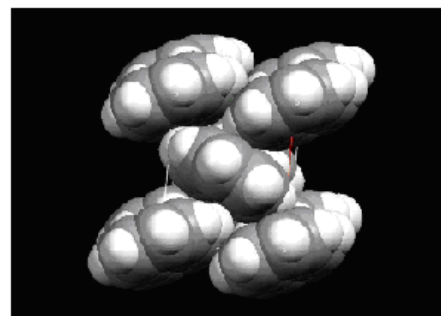


Рис. 9. Ван-дер-ваальсовы поверхности ячейки нафталина

Работа выполнена по госбюджетной тематике по линии Министерства образования и науки Украины в области фундаментальных исследований

Литература

1. Александров В.Д., Постников В.А. Исследование переохлаждений при кристаллизации бензола // Украинский хим. журнал, 2004. — Т. 70. — № 10. — С.98–103.
2. Александров В.Д., Постников В.А., Щebetовская Н.В. Исследование переохлаждений при кристаллизации нафталина // Ж. фізики і хімії твердого тіла, 2008 (в печати).

3. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. И.К. Кикоина. — М.: Атом. Издат., 1976. — 1006 с.
4. Ming M., Atlanian Z. // Matter. Sci and Eng., 1991. — V. 149. — № 1. — P. 15–18.
5. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. — Новосибирск: Наука, 1966. — 506 с.
6. Артёменко А.И. Органическая химия. — М.: Высшая школа, 1980. — 440 с.
7. Зык Н.В. Белоглазкина Е.К. Ароматичность и ароматические углеводороды. — М.: Хим. фак. МГУ им. М.В. Ломоносова, 1998. — 126 с.
8. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. — М.: Наука, 1971. — 424 с.
9. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных сред. — М.: Высшая школа, 1980. — 328 с.
10. Кузьмичева Г.М. Основные разделы кристаллографии. — М.: МИТХТ. — 2002. — 255 с.
11. Зоркий П.М., Соколов Е.В., Маленков Г.Г., Ланшина Л.В. Компьютерное моделирование больших кластеров и квазипериодических моделей бензола, имитирующих структуру жидкой фазы // Журн. физ. химии, 2000. — Т. 74. — № 11. — С. 1951–1956.
12. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органического вещества. — М.: Мет., 1982. — 376 с.
13. Уббелюде А.Р. Расплавленное состояние вещества. — М.: Мет., 1982. — 376 с.
14. Коулсон Ч. Валентность. — М.: Мир, 1965. — 340 с.

© Александров В.Д., Постников В.А., Щебетовская Н.В., 2009

Рецензент к.х.н., доцент ДонНТУ Волкова Е.И.

УДК 546.733-386

Фурман Е.В., Шаповалов В.В., Ганнова Ю.Н. (ДонНТУ)

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $[\text{CoPhen}_2\text{X}_2]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$

Исследовано равновесие процесса акватации в системах $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CoPhen}_2\text{Br}_2]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С и ионной силе 0,1 (0,1М KNO_3). Предложена обоснованная схема равновесий процесса акватации катионов — $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]^+$ и $[\text{CoPhen}_2\text{Br}_2]^+$, составлена математическая модель процесса и рассчитаны индивидуальные константы равновесия всех стадий процесса.

В предыдущих работах [1, 2] было проведено исследование процесса акватации хлороаква- и бромоаквадифенантролиновых комплексов кобальта(III). Данная работа посвящена изучению процесса акватации дихлоро- и дибромодифенантролиновых комплексов кобальта(III). В качестве объектов исследования были выбраны нитрат дихлородифенантролиновый комплекс кобальта(III) $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и нитрат дибромодифенантролиновый комплекс кобальта(III) $[\text{CoPhen}_2\text{Br}_2]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (где Phen — 1,10-фенантролин).

Исходным веществом для получения $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CoPhen}_2\text{Br}_2]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ служит хлорид дихлородифенантролинкобальта(III), синтезированный по методике [3]. Из $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ по методике, описанной в [4] был получен бромид дибромодифенантролинкобальта(III) $[\text{CoPhen}_2\text{Br}_2]\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, из спиртового раствора которого путем осаждения нитратом калия по методике [5] был получен $[\text{CoPhen}_2\text{Br}_2]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Из $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ реакцией двойного обмена ($t=70\div 80^\circ\text{C}$) синтезирован $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Полученные вещества анализировали на кобальт [6,7], галогенид-ион [8] и кристаллизационную воду. Результаты анализа представлены в таблице 1.