

УДК 547.521.68

**В.Д. Александров**, д-р хим.наук проф., **Е.А. Покинтелица**,  
**Н.В. Щebetовская**, канд.хим.наук (Донбасская национальная академия  
строительства и архитектуры, г. Макеевка Донецкой обл.)

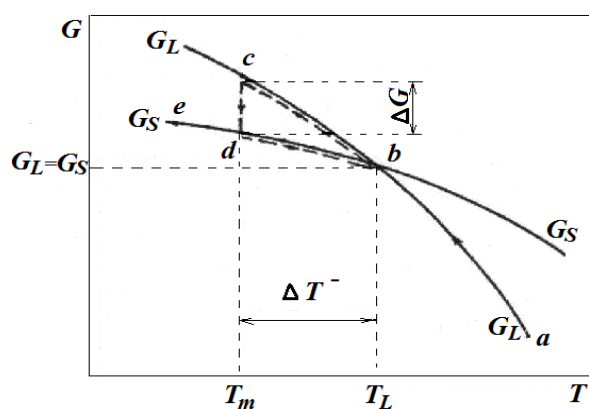
### АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИБЕНЗИЛА

Методом циклического термического анализа исследована кинетика кристаллизации дибензила. По термограммам охлаждения вычислены различные кинетические и термодинамические характеристики данного фазового превращения. Разобраны три стадии кристаллизации – стадия зародышеобразования за инкубационный период  $t_1$ , стадия коагуляции молекул за время  $t_2$ , стадия изотермического затвердевания за время  $t_3$ . Вычислены изменения энтропии и энергии Гиббса при различных видах кристаллизации. Показано, что в роли зародышей критических размеров могут выступать элементарные ячейки кристаллической решетки.

**Ключевые слова:** дибензил, плавление, расплав, перегрев, кристаллизация, переохлаждение, термограммы, энергия Гиббса, энтропия, критические зародыши.

Теория кристаллизации расплавов достаточно хорошо развита [1]. Она опирается, в целом, на экспериментальных исследованиях неорганических веществ. Низкомолекулярные же органические соединения зачастую выступают в этой теории в качестве модельных [2], в которых не рассматривается связь между параметрами кристаллизации с молекулярным и кристаллическим строением углеводородов, и не изучается подробно кинетика затвердевания этих веществ. Чтобы устранить отмеченные недостатки, нами ранее были изучены фазовые превращения на целом ряде соединений (бензоле [3], феноле [4], пирокатехине [5], дифениле [6] и др.). В работе [7] были даны некоторые начальные сведения по кристаллизации еще одного представителя низкомолекулярных углеводородов – 1,2-дифенилэтана (дибензила). Однако из-за недостаточного количества опытов на нем не был исследован целый ряд кинетических, термодинамических и структурных особенностей данного фазового превращения. Поэтому была поставлена задача проанализировать эти характеристики на данном веществе.

Известно, что термодинамической движущей силой фазового превращения есть разность свободных энергий Гиббса  $\Delta G = G_L - G_S$  между



**Рис. 1.** Зависимость энергии Гиббса  $G$  от температуры  $T$  для твердой ( $G_S$ ) и жидкой ( $G_L$ ) фаз. Показаны пути равновесной  $abe$  и неравновесной кристаллизации  $abcdbe$

жидкой ( $L$ ) и твердой ( $S$ ) фазами, являющаяся функцией переохлаждения  $\Delta T^-$  (рис.1). Для изучения величин  $\Delta T^-$  и кинетики кристаллизации расплавов наиболее распространенными считаются термические методы [2]. На рис. 2 приведена схематическая термограмма, характеризующая кристаллизацию с переохлаждением на участке  $bc$ .

Это экспериментальное переохлаждение переключается с теоретическим при анализе энергии Гиббса (рис. 1). Кривая

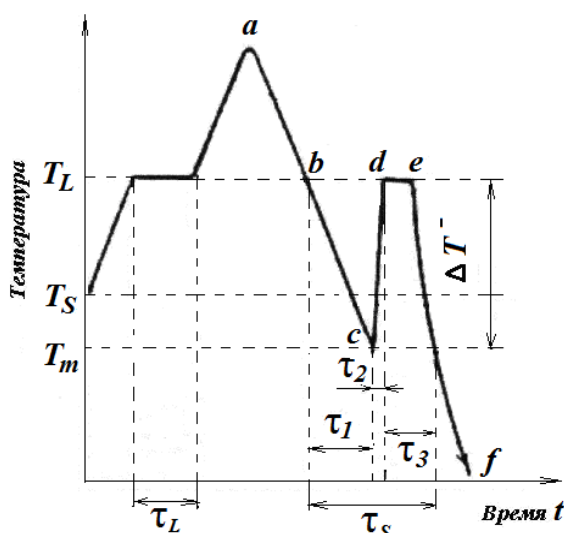


Рис. 2. Термограмма плавкости веществ в координатах температура  $T$  – время  $t$

температура  $T$  – время  $t$  (рис. 2), охватывающие области фазовых превращений; степени переохлаждения  $\Delta T = T_L - T_m$ ; где  $T_m$  – температура начала кристаллизации, а также параметры  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ ,  $\tau_L$ ,  $\tau_S$ , степень кристалличности  $\alpha$  в процессе затвердевания и др., а также влияние на них перегрева расплава ( $\Delta T^+ = T - T_L$ ,  $T > T_L$ ), времени выдержки расплава в перегретом состоянии и числа термоциклов нагревания и охлаждения.

Испытывали малые капли дибензила (брутто-формула по системе Хилла –  $C_{14}H_{14}$ ) марки ЧДА массой 0.5 г. Образцы помещали в герметизированные стеклянные ампулы, в которых находилась хромель-алюмелевая термопара. Скорость нагрева и охлаждения поддерживали в автоматическом режиме в пределах 0.13–0.17 К/с. Термоциклирование проводили в интервале температур от 258 до 373 К. При нагревании этого вещества плато плавления было в пределах  $\pm 1$  градуса от температуры плавления  $T_L = 325$  К, что совпадает со справочным значением [9]. Эта температура являлась реперной, свидетельствующей о надежности дальнейших измерений температуры. Всего изучено пять образцов разной поставки, на каждом из которых проводили свыше 20 термоциклов. Разброс переохлаждений от цикла к циклу составлял  $\sim 1$ -2 К относительно некоторого среднего значения  $\langle T \rangle$ . Погрешность в измерениях температуры не превышала 0.2 К. Достоверность результатов подтверждалась их хорошей воспроизводимостью на основании многократного термоциклирования.

**Результаты экспериментов.** В результате термических исследований для дибензила был воспроизведен эффект скачкообразного перехода от равновесной кристаллизации (КРК) к неравновесно-взрывной (НРВК), установленный ранее в работе [7]. В качестве примера на рис. 3 приведены термограммы нагревания и охлаждения данного вещества, характеризующие оба вида кристаллизации в зависимости от  $\Delta T^+$  (НРВК –  $a, b$ , КРК –  $c$ ).

Переход от КРК к НРВК зависел от величины перегрева  $\Delta T^+$  до некоторого критического значения  $\Delta T_k^+$  и носил почти скачкообразный характер. Из рис. 3 видно также, что дальнейший перегрев расплавов не влиял на средние переохлаждения  $\langle \Delta T \rangle$ . То же самое следует из обобщающего графика зависимости  $\Delta T^-$  от  $\Delta T^+$  (рис. 4). Кроме того, средние переохлаждения не

охлаждения  $abcdef$  с учетом неравновесной кристаллизации дает полную информацию о кинетических параметрах затвердевания. Этими параметрами являются [8]: время  $\tau_S$  и скорость  $u_S$  массовой кристаллизации ( $u_S = dm/dt$ ), инкубационный период зародышеобразования  $\tau_1$ , время коагуляции зародышей  $\tau_2$ , время изотермического затвердевания  $\tau_3$ , степень переохлаждения  $\Delta T$  (рис. 2).

### Методика экспериментов.

Основным методом изучения кинетики кристаллизации в данной работе являлся циклический термический анализ [6-8]. Изучали кривые охлаждения в координатах

зависели от времени пребывания расплава в жидком состоянии и от числа термоциклов. Это же подтвердили и отдельные эксперименты по изотермической выдержке расплавов дибензила выше  $T_L$  и их влиянию на  $T^-$ .

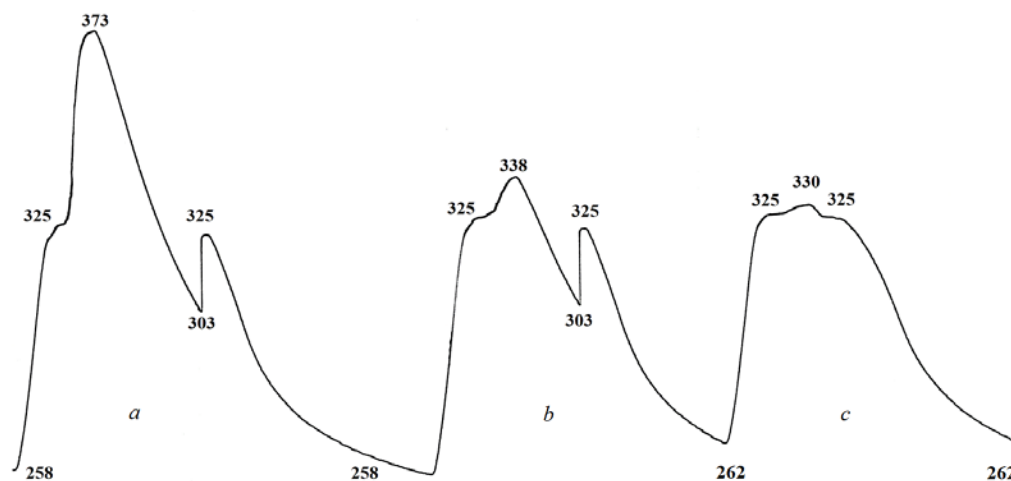


Рис. 3. Термограммы нагрева и охлаждения дибензила. Цифрами показаны температуры в градусах Кельвина (К)

Критические перегревы  $\Delta T_K^+$ , после которых меняется характер кристаллизации от КРК к НРВК, составляли  $\sim 2$  К, а средние переохлаждения  $\langle \Delta T^- \rangle \approx 22$  К. Зависимость  $\Delta T_L^-$  от  $\Delta T_K^+$  может быть описана функцией

Хэвисайда:  $\Delta T_L^- = \langle \Delta T_L^- \rangle \Theta(\Delta T_K^+ - \Delta T_K^+)$ , где  $\langle \Delta T_L^- \rangle = 22$  К,  $\Delta T_K^+ = 2$  К,  $\Theta = \begin{cases} 1, \Delta T_K^+ > 2 \text{ К} \\ 0, \Delta T_K^+ \leq 2 \text{ К} \end{cases}$

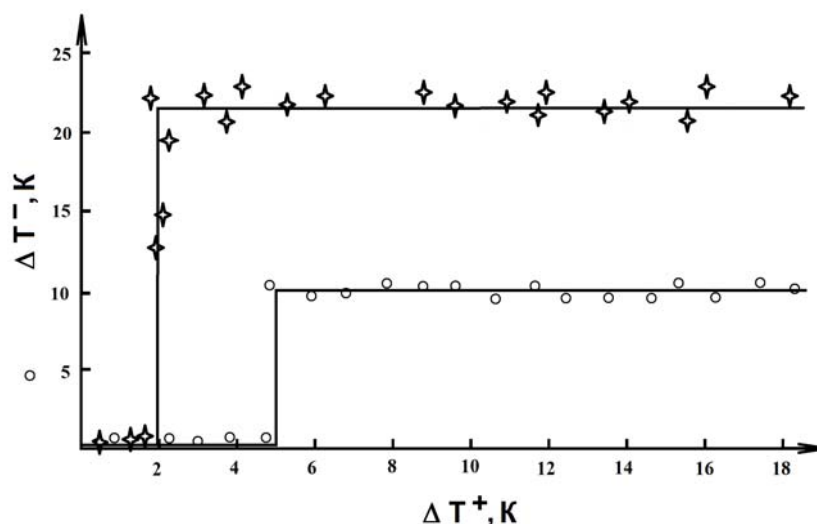


Рис. 4. Зависимость переохлаждения  $\Delta T^-$  от перегрева  $\Delta T_K^+$  для дибензила ( $\blacklozenge$ ) и нафталина ( $\circ$ )

Скачкообразный переход от КРК к НРВК, наличие критических перегревов расплава  $\Delta T_K^+$  выше температуры плавления  $T_L$  были ранее установлены нами и при исследовании других органических веществ [6-8]. Для примера на рис. 4 приведен график зависимости  $\Delta T^-$  от  $\Delta T_K^+$  для нафталина [7], для которого  $\Delta T_K^+ \approx 5$  К,  $\langle \Delta T^- \rangle \approx 10$  К. По сравнению с нафталином для дибензила значения  $\Delta T_K^+$  оказались меньше ( $\sim 2$  К), а  $\langle \Delta T^- \rangle$  больше ( $\sim 22$  К).

Характер кристаллизации в зависимости от величины перегрева  $\Delta T^+$  сказывается и на структуре образцов, полученных в разных условиях. На рис. 5 приведены фотоснимки кристаллов дибензила, полученных в результате равновесной и неравновесной кристаллизации. Наблюдается следующая закономерность – после слабых прогревов и последующего затвердевания кристаллиты имеют мелкозернистую структуру (рис. 5 а), а при неравновесной кристаллизации формируются, в основном, длинные столбчатые кристаллы с явно выраженной анизотропией роста (рис. 5 б).

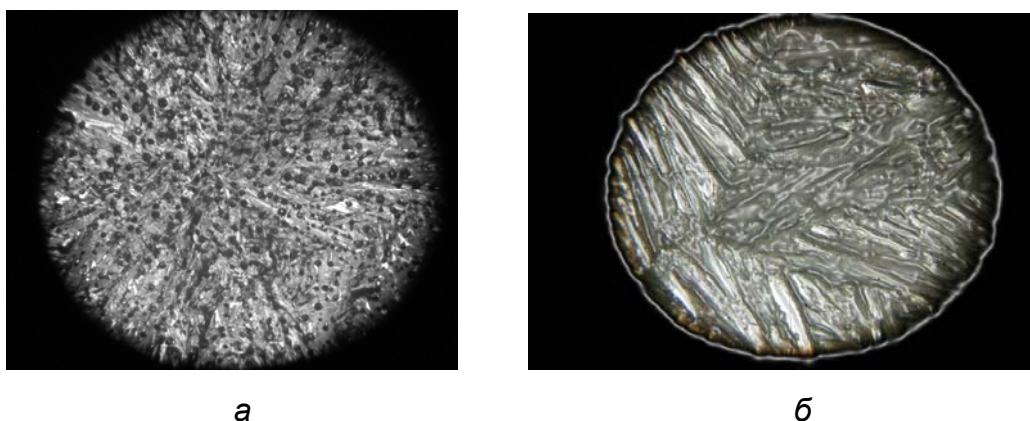


Рис. 5. Микрофотографии кристаллов дибензила, полученные при равновесной (а) и неравновесной (б) кристаллизации расплава.  $\times 200$

По термограммам, полученным методом ЦТА, был вычислен целый спектр кинетических параметров кристаллизации. При плавлении время  $\tau_L$  и скорость  $u_L$  этого фазового перехода образца массой 0.5 г при скорости нагревания  $\sim 0.15$  К/с составили  $\sim 150$  с и 3 мг/с соответственно. При охлаждении расплава времена и скорости затвердевания при различных видах кристаллизации значительно отличались друг от друга: при КРК  $\tau_S \approx \tau_L \approx 150$  с, а при НРВК  $\tau_S \approx 232$  с (т.к.  $\tau_S = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$ , где  $\tau_1 \approx 181$  с,  $\tau_2 \approx 1$  с,  $\tau_3 \approx 50$  с) при одинаковой скорости охлаждения  $u_{охл} \sim 0.12$  К/с. В последнем случае доля  $\delta$  времени, затрачиваемого на зародышеобразование в метастабильной области в интервале переохлаждений от 0 до 22 К, составляет значительную часть ( $\delta = \tau_1/\tau_S \approx 78\%$ ) от общего времени  $\tau_S$ , тогда как на последующую изотермическую кристаллизацию при  $T_L$  за время  $\tau_3$  приходится  $\sim 22\%$  от всего объема  $V$  образца. Скорости массовой кристаллизации оказались: при КРК 3 мг/с, а при НРВК 2.4 мг/с.

Если принять, что за время  $\tau_1$  в переохлажденном расплаве происходит упорядочение молекул дибензила, то быстрый подъем температуры (условно по линии  $cd$  на рис. 2) можно объяснить их коагуляцией в некотором объеме  $V_x$  образца массой  $m_x$ . В результате выделяется количество теплоты  $Q_1 = m_x \Delta H_L$ , способствующее прогреву расплава от  $T_m$  до  $T_L$  на величину  $\Delta T^-$  ( $Q_2 = c_p m \Delta T^-$ ). Долю  $\alpha$  затвердевшей массы в течение времени  $\tau_2$  можно определить из уравнения теплового баланса  $Q_1 \approx Q_2$  без учета теплотерь, поскольку скорость подъема температуры на участке  $cd$  составляет  $\sim 20$  К/с, а скорость охлаждения образца  $\sim 0.12$  К/с. Отсюда  $\alpha = \frac{m_x}{m} = \frac{c_p \Delta T^-}{\Delta H_L} \approx 0.24$ , где  $c_p = 253$  Дж/моль  $\cdot$  К – удельная теплоемкость твердой фазы вблизи

температуры  $T_L$ ,  $\Delta H_L = 126 \text{ кДж/кг}$  – энтальпія плавання [10-11]. Т.о. скорасць афармавання перавичнай трыводнай масы  $m_x$  за счэт коагуляцыі за врэмя  $\tau_2$  зародышэй саставляе  $m_x/\tau_2 \approx 0.12 \text{ г/с}$ . Сраўнявая адносительныя велічыны  $\alpha$  і  $\delta$  вядомы, што  $\alpha \ll \delta$ . Это звязана с тэм, што  $\alpha$  характарызуе долю зародышэй в некаторым аб'ёме рэчыва  $V_x$ , а  $\delta$  – долю зародышэй во ўсе аб'ёме абыраца  $V$ .

К працэсу упарадкавання молекул  $C_{14}H_{14}$  за врэмя  $t$  ад 0 да  $\tau_1$  можна прымяніць ураўненне Аврамі-Колмогорава [12] у віде  $\eta = 1 - \exp(-k_1 t^n)$ , дзе  $\eta \in 0, \alpha$ , а  $t \in 0, \tau_1$ . Из него находим константу  $k_1$  упарадкавання і паказател Абрамі  $n$ , характарызуе фарму наноупарадкаваных аб'ектаў (зародышэй). Учывае лінейны характар ступені упарадкавання на участку  $bc$  (рис. 2), по нескількім тачках былі знайдены  $k_1 = 0.19$ ,  $n = 0.17$ .

Быстрый подъем температуры от  $T_m$  до  $T_L$  на участке  $cd$  (рис. 2) за врэмя  $\tau_2$  звязан с некаторой экзотермічнай рэакцыяй, праісходзячай пры коагуляцыі молекул, дасягнувших максімальнай ступені упарадкавання в аб'ёме  $V_x$ . При коагуляцыі молекул  $C_{14}H_{14}$  за врэмя  $\tau_2$  число неупарадкаваных молекул стремительно уменьшается, образуя первичный кристаллический конгломерат об'ёмом  $V_x$ . К данному процессу можно применить формальную кинетику гомогенных односторонних реакций [13]. Учывае быстрый характар этой рэакцыі, ее прыбліжэнно можна счытаць рэакцыяй перавага парадка, падчыняючайся ураўненню  $n = n_0 \exp(-k_2 t)$ , дзе  $k_2$  – константа рэакцыі коагуляцыі,  $n_0$  – начальная канцэнтрацыя упарадкаваных молекул ко врэмени  $\tau_1$ ,  $n$  – канцэнтрацыя молекул ко врэмени  $t$  в інтэрвале ад  $\tau_1$  да  $\tau_1 + \tau_2$  (в том же аб'ёме  $V_x$ ). Допустим, што по істеченні врэмени  $\tau_2$  заканчываецца працэс коагуляцыі, а адносительная канцэнтрацыя молекул, не успевшая скоагуліраваць, саставляе  $n/n_0 \approx 0.1$ . В этом случае  $k_2 \approx 2.3 \text{ с}^{-1}$ .

Перейдем теперь к изотермическим типам кристаллизации по линиям плато  $be$  в случае КРК и пути  $de$  при НРВК, и найдем константы  $Z$  скорости изотермической кристаллизации на этих участках. Для этого воспользуемся следующими уравнениями [14]:

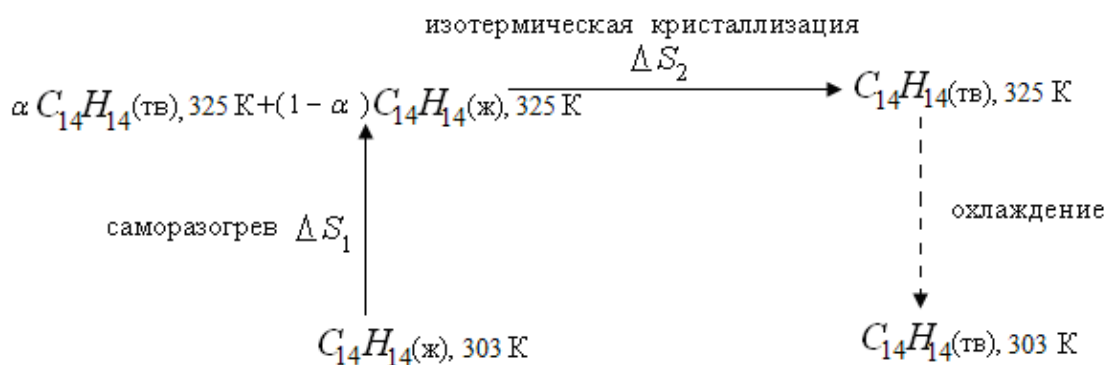
$$\text{- в случае КРК} \quad Z_1 = \frac{1}{\tau_s} \ln \frac{\rho_s}{\rho_L}, \quad \text{- в случае НРВК} \quad Z_2 = \frac{1}{\tau_3} \ln \frac{\rho_s}{\rho_L},$$

дзе  $\rho_s$ ,  $\rho_L$  – плотнасці трыводнай і жидкой фаз.

Расчеты дают  $Z_1 = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $Z_2 = 4.2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

По экспериментальным кривым вычислены разности энтропий  $\Delta S$  и энергий Гиббса  $\Delta G$  при КРК ( $\Delta S'$  и  $\Delta G'$ ) и НРВК ( $\Delta S''$  и  $\Delta G''$ ). При квазиравновесной кристаллизации, если бы оно происходило по линии плато  $b \rightarrow e$  (рис. 2), схему затвердевания можно представить в виде  $C_{14}H_{14}(ж), 325K \xrightarrow{\Delta S'} C_{14}H_{14}(тв), 325K$ , дзе  $\Delta S' = \Delta H_{LS}/T_L = -0.19 \text{ Дж/К}$ .

При неравновесной кристаллизации из переохлажденного состояния  $T_m = 303K$  по пути  $c \rightarrow d \rightarrow e$  (рис. 2), в случае её окончательного затвердевания в точке  $e$  при  $T_L$ , схему изменения энтропии можно изобразить следующим образом



Общее изменение энтропии  $\Delta S''$  при НРВК состоит из двух частей  $\Delta S'' = \Delta S_1 + \Delta S_2$ , где  $\Delta S_1$  изменение энтропии за счет саморазогрева при коагуляции зародышей с образованием первичной твердой фазы концентрации  $\alpha$ . Значение  $\Delta S_1$  при условии постоянства теплоемкости в интервале  $T_m < T < T_L$

находим по формуле  $\Delta S_1 = \int_{T_m}^{T_L} v \frac{c_p}{T} dT = 0.05 \text{ Дж/К}$ . Величина  $\Delta S_2$  характеризует

изменение энтропии при изотермическом затвердевании при  $T_L$  оставшейся части  $1 - \alpha$  жидкой фазы  $\Delta S_2 = (1 - \alpha)\Delta H_{LS} / T_L = -0.14 \text{ Дж/К}$ . Следовательно,

$\Delta S'' = -0.09 \text{ Дж/К}$ . Разница между  $\Delta S'$  при КРК и  $\Delta S''$  при НРВК составляет

$\Delta S = \Delta S'' - \Delta S' = 0.10 \text{ Дж/К}$ . Как видим, неравенство  $\Delta S'' > \Delta S'$  удовлетворяет

второму началу термодинамики для самопроизвольных неравновесных процессов ( $\Delta S'' > \Delta H_{LS} / T_L$ ). Изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  при кристаллизации

рассчитывали по формуле  $\Delta G \approx \Delta H_{LS} \Delta T^- / T_L$ . Для КРК  $\Delta G' \approx 0.19 \text{ Дж}$ , при

переохлаждении  $\Delta T^- \approx 1 \text{ К}$ , а при НРВК  $\Delta G'' \approx 4.26 \text{ Дж}$  при  $\Delta T^- = 22 \text{ К}$ . Отличие

$\Delta G$  для КРК от НРВК составляет  $\Delta G = \Delta G'' - \Delta G' = 4.07 \text{ Дж}$ . Сравнивая

термограммы, полученные при КРК и НРВК, можно по рис. 1 показать пути изменения энергии Гиббса: при КРК – этот путь будет проходить через точки  $a \rightarrow b \rightarrow c$ , а при НРВК через точки  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow b \rightarrow e$ .

Используя полученные переохлаждения, рассчитаны критические размеры зародышей  $l_k$  и работы  $A_k$  их образования по методике [6-7].

Критический размер зародыша кубической формы определяли по формуле

$$l_k = \frac{4\sigma_{LS}T_L}{\rho\Delta H_L\Delta T^-} \approx 1.3 \text{ нм}, \text{ где } \Delta H_L = 126 \text{ кДж/кг} - \text{удельная теплота плавления, } \rho =$$

$1.014 \text{ г/см}^3$  – плотность твердой фазы [11],  $\Delta T^- = 22 \text{ К}$ . Межфазную

поверхностную энергию вычисляли по формуле  $\sigma_{LS} = \sigma_L \cdot \Delta\rho / \rho_S$ , где  $\sigma_L$  –

поверхностная энергия жидкой фазы ( $\sigma_L = 27.86 \text{ мДж/м}^2$ ),  $\Delta\rho = \rho_S - \rho_L$ . Если

допустить, что для углеводородов  $\Delta\rho / \rho_S \approx 0.1$  [10], то  $\sigma_{LS} \approx 2.8 \text{ мДж/м}^2$ . Работу

образования идеальных зародышей критических размеров кубической формы

находили по формуле  $A_k = 32\sigma^3 T_L^2 / \rho^2 \Delta H^2 (\Delta T^-)^2$ , что составило  $\sim 0.06 \text{ эВ}$ .

Рассчитанные значения  $l_k$  и  $A_k$  соответствуют параметрам решетки и энергиям связи между молекулами дибензила. Можно сделать вывод о том, что зародышами критических размеров кристаллов дибензила могут являться элементарные ячейки кристаллической решетки.



## Трактовка результатів

Для трактовки результатів експериментів звернемося до молекулярної і кристалічної структур дибензила і нафталіна [9,10,15]. В твердому стані молекули  $C_{14}H_{14}$  (или в формі тексту  $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ ) і  $C_{10}H_8$  утворюють моноклінні решітки з параметрами  $a = 1.277$ ;  $b = 0.612$ ;  $c = 0.770$  нм,  $\beta = 116^\circ$  для дибензила і  $a = 0.823$ ;  $b = 0.600$ ;  $c = 0.867$  нм,  $\beta = 122^\circ 55'$  для нафталіна (рис. 6).

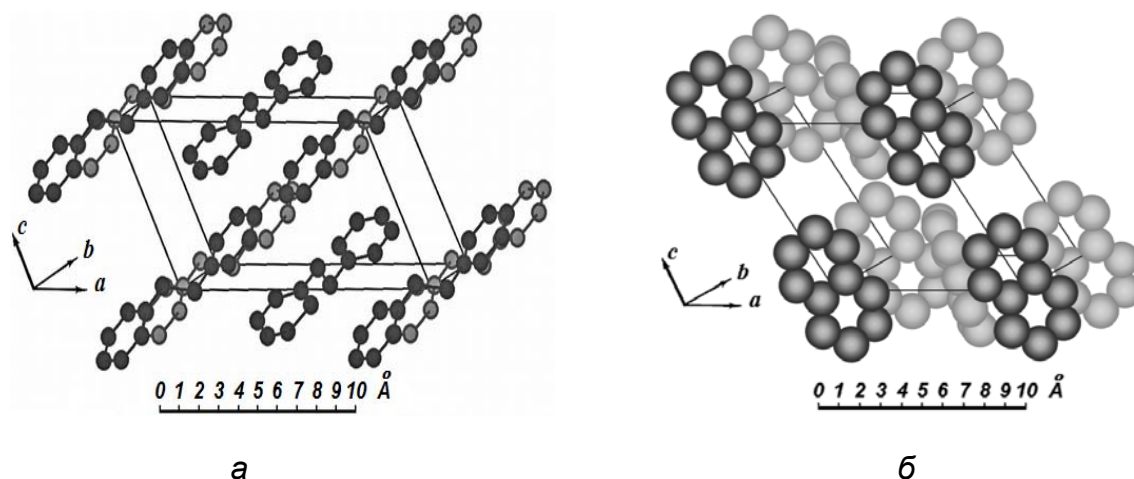


Рис. 6. Пространственное расположение молекул в ячейке дибензила (а) и нафталіна (б)

Значительную разницу в величине предкристаллизационных переохлаждений для дибензила  $\langle T \rangle \sim 22$  К по сравнению с нафталеном  $\sim 10$  К можно объяснить особенностями молекулярного строения этих веществ. Наличие степеней вращения между соседними фенильными кольцами  $C_6H_5$  в неконденсированных молекулах  $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$  дибензила (рис. 7 а) по сравнению с конденсированными молекулами  $C_{10}H_8$  нафталіна (рис. 7 б) могут создавать дополнительные помехи для самопроизвольного формирования кристаллической структуры, поэтому для упорядочения молекул в кристаллическую решетку необходимо больше инкубационного периода  $\tau_1$ , а следовательно и больших переохлаждений.

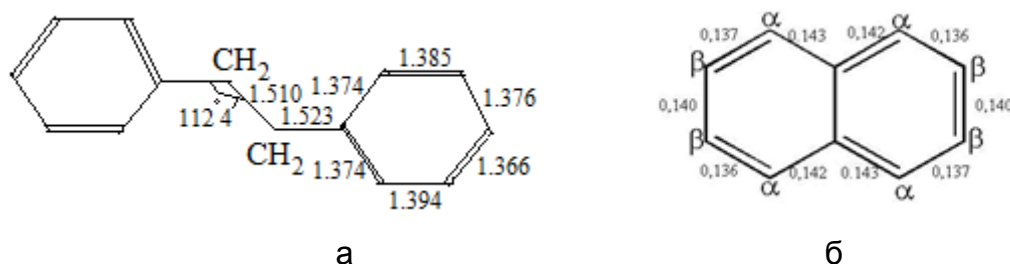


Рис. 7. Молекулы дибензила (а) и нафталіна (б) с указанием длин связей

Скачкообразный переход от КРК к НРВК в зависимости от величины прогрева жидкой фазы, по-видимому, связан с тем, что при плавлении в первую очередь разрушаются слабые ван-дер-ваальсовы и частично водородные связи между молекулами  $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ . Поэтому сразу после плавления в расплаве сохраняются группировки упорядоченных молекул. О сходстве ближнего порядка и взаимного расположения молекул в жидкой фазе вблизи  $T_L$  с кристаллами свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа [10]. При

охлодженим же слабо прогретого расплава связи между этими молекулами быстро восстанавливаются, а кристаллизация носит квазиравновесный характер. При перегреве расплава выше  $T_x^+$  степень разупорядоченности молекул достигает такого предела, после которого процесс затвердевания должен происходить через инкубационный период  $\tau_1$ , необходимый для перестройки молекул и их коагуляции за время  $\tau_2$  для формирования упорядоченной кристаллической решетки за время  $\tau_3$ .

### Список использованной литературы

1. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. — М.: Металлургия, 1968. — 288 с.
2. Данилов В.И. Структура и кристаллизация жидкости / В.И. Данилов. — К.: АН УССР, 1956. — 424 с.
3. Александров В.Д. Исследование переохлаждений при кристаллизации бензола / В.Д. Александров, В.А. Постников // Укр. хим. журнал. — 2004. — Т. 70, № 10. — С. 98–103.
4. Постников В.А. Особенности кристаллизации бензола, фенола и уксусной кислоты / В.Д. Александров, В.А. Постников // Физика неупорядоченных систем: Материалы II международной научной конференции. — Львов, 2003. — С. 118–119.
5. Александров В.Д. Исследование переохлаждений при кристаллизации пирокатехина и резорцина / В.Д. Александров, В.А. Постников // Наукові праці Донецького національного технічного університету: Серія хімія і хімічна технологія. — 2004. — Вип. 77. — С. 7–12.
6. Щebetовская Н.В. Неравновесная кристаллизация бинарных систем ароматических соединений [Текст]: дисс. ... кандидата хим. наук: 02.00.04 / Наталья Витальевна Щebetовская. — Макеевка, 2011. — 163 с.
7. Щebetовская Н.В. Особенности кристаллизации капель нафталина, дифенила, дибензила и антрацена / Н.В. Щebetовская // Труды Одесского политехнического университета. — 2010. — Вип. 1 (33). — С. 221–225.
8. Александров В.Д. Исследование кинетики реального зародышеобразования при кристаллизации переохлажденного расплава и аморфной среды [Текст]: дисс. ... доктора хим. наук: 02.00.04 / Александров Валерий Дмитриевич. — Донецк, 1992. — 299 с.
9. Китайгородский А.И. Структура органического вещества / А.И. Китайгородский, П.М. Зоркий, В.К. Вельский. — М.: Металлургия, 1982. — 548 с.
10. Уббеллоде А.Р. Расплавленное состояние вещества / А.Р. Уббеллоде [пер. с англ.]. — М.: Металлургия, 1982. — 376 с.
11. Справочник химика. — Т.2. — Л.-М.: Химия, 1964. — С. 642–643.
12. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т.2 / Б. Вундерлих. — М.: Мир, 1979. — 574 с.
13. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. — М.: Высшая школа, 2001. — 528 с.
14. Александров В.Д. Термодинамический подход к анализу термограмм плавкости индивидуальных веществ / В.Д. Александров, С.А. Фролова, Н.В. Щebetовская, А.Ю. Соболев // Вісник Донецького університету. Серія А: Природничі науки. — 2008. — Вип. 2. — С. 223–230.
15. Lewis R.I. Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials / R.I. Lewis. — 11ed. — Wiley–Interscience. — 2004. — P. 431.

Надійшла до редколегії 07.02.2013.

### **V.D.Aleksandrov, E.A.Pokintelitsa, N.V.Schebetovskaya THE ANALYSIS OF KINETIC AND THERMODYNAMIC PARAMETERS OF DIBENZIL CRYSTALLIZATION**

*By methods of cyclic thermal analysis the crystallization kinetics of dibenzyl is investigated. It is found that depending on value of preliminary overheating of liquid phase and further cooling it is occur spasmodic transition from equilibrium crystallization without supercooling to non-equilibrium crystallization with supercooling about 22 K. The effect described by Heaviside function. Character of crystallization depending on the heat effect on the structure of the samples obtained under different conditions. Shows photographs of crystals of dibenzyl resulting equilibrium and non-equilibrium solidification. Observed the following pattern – after weak heating and subsequent solidification crystallites have a fine grain structure, and at non-equilibrium crystallization formed mainly, long*



*columnar crystals with a strong anisotropy of growth. Basis on cooling thermograms different kinetic and thermodynamic characteristics of present phase transition are calculated. There are investigated three stages of crystallization – nuclear creation stage during incubation  $\tau_1$ , molecules coagulation stage during  $\tau_2$ , isothermal solidification stage  $\tau_3$ . To those stages thermal balance equations of Avrami-Kolmogorov are applied, on the basis of first order reactions constants of nucleation, coagulation and volume crystallization are calculated. Entropy and Gibbs energy changes at different crystallization types are also calculated. It is shown that the role of critical size nucleus can play elementary cells crystal lattice. Results are interprets from the point of view of intercommunication of molecular structure liquid phase and crystalline structure of dibenzyl.*

**Keywords:** dibenzyl, melting, melt, overheating, crystallization, overcooling, thermograms, Gibbs energy, entropy, critical nucleus.

### **В.Д.Александров, О.А.Покинтелиця, Н.В.Щебетовська АНАЛІЗ КІНЕТИЧНИХ І ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ДІБЕНЗІЛУ**

*Методом циклічного термічного аналізу досліджена кінетика кристалізації дібензілу. З термограм охолодження розраховано різні кінетичні та термодинамічні характеристики цього фазового перетворення. Проаналізовано три стадії кристалізації – стадія зародкоутворення за інкубаційних період  $\tau_1$ , стадія коагуляції молекул за час  $\tau_2$ , стадія ізотермічного затвердіння за час  $\tau_3$ . Розраховано змінення ентропії та енергії Гіббса при різних типах кристалізації. Показано, що елементарні осередки кристалічної ґратки можуть бути зародками критичних розмірів.*

**Ключові слова:** дібензіл, плавлення, розплав, перегрів, кристалізація, переохолодження, термограми, енергія Гіббса, ентропія, критичні зародки.

**Александров Валерій Дмитрієвич** – д-р хім.наук, проф., зав.кафедрой фізики и физического материаловедения, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г.Макеевка Донецкой обл., Украина; e-mail: cluck@mail.ru.

**Покинтелиця Елена Анатольевна** – аспирант кафедри фізики и физического материаловедения, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г.Макеевка Донецкой обл., Украина.

**Щебетовская Наталья Витальевна** – канд.хім.наук, доцент кафедри фізики и физического материаловедения, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г.Макеевка Донецкой обл., Украина.

УДК 546.561:54-386:544.183

**Н.М. Годованець, Б.М. Михалічко, д-р хім. наук, професор, О. І. Лавренюк, канд. техн. наук, доцент, О.М. Щербина, канд. фарм. наук, доцент (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)**

### **КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ТЕРМОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ МОРФОЛІН- $\text{CuCl}$ - $\text{HCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$**

*Грунтуючись на результатах вивчення кристалічної структури комплексу  $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$  – продукту взаємодії морфоліну  $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH})$  з хлоридноокислим водним розчином  $\text{CuCl}$ , здійснено квантово-хімічні обчислення термодинамічних параметрів (енергії хімічного зв'язування, ентальпії утворення, теплоти згоряння) процесу комплексоутворення, що відбувається в системі  $\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}-\text{CuCl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ . Обчислення засвідчили, що хімічна взаємодія морфоліну з розчином у воді купрум(I) хлоридом, внаслідок утворення міцних донорно-акцепторних зв'язків  $\text{H}^+ \leftarrow \text{N}$ , спроможна доволі ефективно знижувати горючість нітрогенумісних вуглеводнів. Це добре узгоджується з результатами експериментального визначення температур спалаху й займання кристалічного комплексу  $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$  та морфоліну.*

**Ключові слова:** квантово-хімічні обчислення, термодинаміка, комплексоутворення, купрум(I) хлорид, морфолін.