

УДК 541.64:542.62:546.23

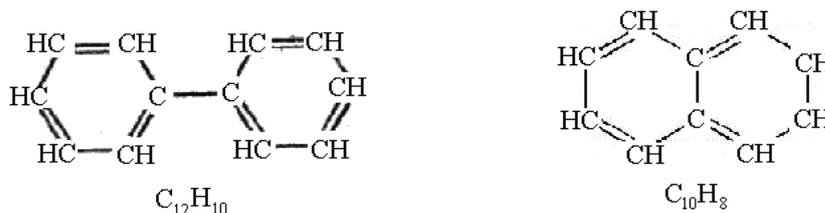
Александров В.Д., Щebetовская Н.В. (Донбасская национальная академия строительства и архитектуры)

ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ В СИСТЕМЕ ДИФЕНИЛ–НАФТАЛИН

Методами циклического и дифференциально-термического анализа изучены фазовые превращения плавление–кристаллизация в системе дифенил–нафталин. Построена диаграмма состояния этих веществ с указанием предкристаллизационных переохлаждений. Эти переохлаждения использованы для расчета изменения энергии Гиббса при кристаллизации расплавов. Результаты трактуются с точки зрения молекулярного и кристаллического строения дифенила и нафталина.

Ключевые слова: дифенил, нафталин, циклический термический анализ, дифференциально-термический анализ, взрывная кристаллизация, переохлаждение, диаграмма состояния, энергия Гиббса.

Ранее методами термического анализа нами были исследованы предкристаллизационные переохлаждения в бинарных смесях бензол–нафталин [1]. По результатам исследований были установлены закономерности изменения переохлаждений в зависимости от концентрации компонентов, построены метастабильные зоны на диаграмме состояния, рассчитаны различные параметры кристаллизации. Учитывая важность подобных исследований для бинарных смесей низкомолекулярных соединений ароматического ряда, в данной работе представлены подобные исследования в системе дифенил–нафталин, представляющих класс многоядерных ароматических углеводородов. Дифенил $C_{12}H_{10}$ — это ароматический углеводород с неконденсированными бензольными ядрами, в которых каждое ядро изолировано, т.е. не имеет общих с другими ядрами углеродных атомов. Нафталин $C_{10}H_8$ — это ароматический углеводород с конденсированными бензольными ядрами, в них два ядра имеют общие углеродные атомы.



Дифенил в кристаллическом состоянии имеет моноклинную решетку $P2_1/a$ с параметрами $a = 8,12$, $b = 5,64$, $c = 9,47$ Å, $\beta = 95^\circ 24'$, $z = 2$ [2]. Плавится дифенил при температуре $T_D = 343$ К и имеет энтальпию плавления $\Delta H_D = 127,7$ кДж/кг [3]. Нафталин также имеет моноклинную решетку $P2_1/a$ с параметрами $a = 8,23$, $b = 6,0$, $c = 8,67$ Å, $\beta = 122^\circ 55'$, $z = 2$ [2]. Он плавится при температуре $T_H = 353$ К и имеет энтальпию плавления $\Delta H_H = 148,9$ кДж/кг [3]. Диаграмма состояния дифенил – нафталин — это диаграмма состояния эвтектического типа [4–7]. Эвтектика соответствует составу дифенил + 39 вес.% нафталина и температуре $T_3 = 312$ К.

Методика эксперимента

Исследованы составы дифенил (1-x) – нафталин (x — вес. доли), где x = 0,00 (I); 0,10 (II); 0,20 (III); 0,30 (IV); 0,40 (V); 0,50 (VI); 0,60 (VII); 0,70 (VIII), 0,80

(IX); 0,90(X); 1,00 (XI). Смеси соответствующих составов готовили путем предварительного диспергирования дифенила и нафталина, смешения, расплавления и тщательного перемешивания компонентов в жидком состоянии. Готовые образцы помещали в стеклянные ампулы, затем нагревали и охлаждали в интервале температур ± 30 градусов относительно соответствующих температур ликвидус для сплавов и температур плавления чистых компонентов. Термограммы в координатах температура T — время τ получали по методу циклического термического анализа ЦТА [1]. Испытывали по 5 образцов каждого состава массой 0,1 г. На каждом образце записывали до 20 термоциклов нагревания и охлаждения в непрерывном режиме. Скорость охлаждения в основном составляла 0,08–0,10 К/с. Дифенил и нафталин марки ЧДА использовали и как эталоны для калибровки ХА термопар диаметром 0,5 мм. Запись кривых нагревания и охлаждения вели с помощью самопишущего потенциометра КСП-4 со шкалой на 0,2 мВ. Дополнительно контроль за термо-ЭДС осуществляли с помощью цифрового вольтметра В7-23. Сущность способа термографирования заключается в достижении специально подобранным режимом включения и выключения минимального различия в температурах печи и образца. Тем самым с повышенной чувствительностью регистрировались различные экзо- и эндотермические эффекты. Погрешность измерения температуры составляла 0,5 градуса. Достоверность эффектов подтверждалась на основании их повторяемости при достаточно большом количестве термоциклов. Тепловые эффекты плавления и кристаллизации определяли методом ДТА.

Экспериментальные результаты

Ключевыми компонентами в бинарной системе являются дифенил и нафталин. Нафталин был подробно изучен ранее в работе [1], в которой описаны условия перехода от равновесной кристаллизации (КРК) к неравновесно-взрывной (НРВК) в зависимости от предварительного перегрева ΔT^+ жидкой фазы относительно T_L . Аналогичное явление было обнаружено и на дифениле.

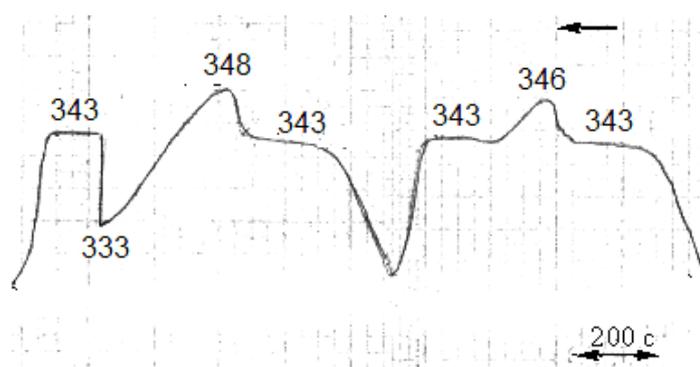


Рис.1. Экспериментальные термограммы плавления и кристаллизации дифенила. Запись читать справа налево

При исследовании влияния перегрева ΔT^+ жидких дифенила и нафталина относительно T_L имеют место две разновидности кристаллизации при последующем охлаждении. На рис. 1 в качестве примера представлены последовательные термоциклы нагревания и охлаждения дифенила, характеризующие подобный переход. После прогрева расплава

дифенила до температур ниже $T_c^+ = 346$ К кристаллизация происходила без переохлаждения по типу КРК. После прогревов выше 346 К ($\Delta T^+ \geq 3$ К) «перегретый» расплав при охлаждении ниже температуры плавления кристаллизовался по типу НРВК с заметным переохлаждением. Переход от КРК к НРВК имел место не только при подъеме верхней границы прогрева в цикле

относительно предыдущего цикла. Наблюдался и обратный переход от НРВК к КРК при понижении верхней границы цикла. Средние значения переохлаждений $\langle \Delta T^- \rangle$ как для дифенила, так и для нафталина оказались в пределах 10 градусов. Разброс переохлаждений от цикла к циклу составил $\pm 1,5$ градуса относительно $\langle \Delta T^- \rangle$. Такой же разброс имел место и после прогрева жидких дифенила и нафталина до 383 К.

Следует отметить, что как для дифенила, так и для нафталина и их сплавов на средние значения переохлаждений не влияли ни дальнейший перегрев расплава выше «критических» температур, ни длительная изотермическая выдержка жидкой фазы при этих температурах, ни изменение скоростей охлаждения расплавов в пределах от 0,001 до 0,1 К/с. Данное обстоятельство было учтено при исследовании сплавов II–X, для которых были выбраны интервалы термографирования от 303 К до температур, превышающих соответствующие температуры ликвидус на 30 градусов, т.к. в этот интервал попадают эвтектическая и «ликвидусные» температуры, а их кристаллизация происходила с соответствующими переохлаждениями.

На следующем этапе термографировали сплавы II–X. На рис. 2б, в качестве примеров, приведены характерные кривые охлаждения дифенила (I), нафталина (XI) и сплавов — эвтектического (V) и заэвтектического (VIII) составов. Из этих термограмм следует, что температура кристаллизации эвтектики лежит на 3–4 градуса ниже температуры её плавления. Кроме того, как доэвтектические так и заэвтектические смеси переохлаждаются относительно температуры ликвидус, а кристаллизация носит неравновесный характер.

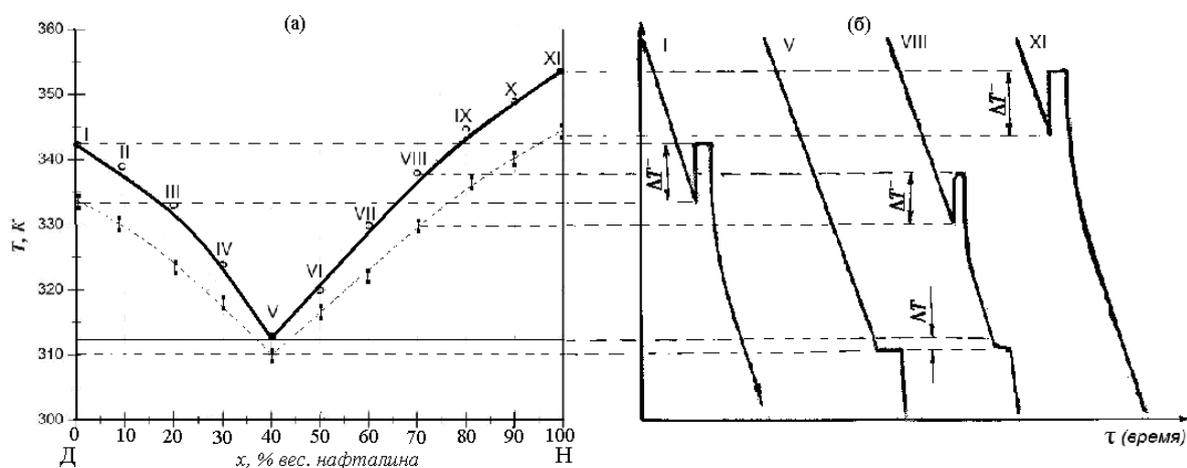


Рис. 2. Диаграмма состояния дифенил – нафталин (а) (сплошные линии) с нижними границами метастабильного состояния (пунктирные линии) и схематические термограммы плавкости (б): для дифенила (I), нафталина (XI), эвтектической смеси V и заэвтектического состава VIII. Опытные точки ликвидуса обозначены кружками (\circ), разбросы переохлаждений относительно линии ликвидус указаны знаком (\pm); сплошные линии на диаграмме построены по уравнению (1)

По набору температур ликвидус на кривых нагревания составов I–XI была построена диаграмма состояния дифенил–нафталин (рис. 2а), которая почти совпала с литературной диаграммой [4–6]. Применяв уравнение Шрёдера [8], получим уравнение линии ликвидус и координаты эвтектики ($x_{\text{э}}$, $T_{\text{э}}$) в приближении идеальных растворов:

$$T_L = \begin{cases} \frac{\Delta H_D}{\Delta H_D/T_D - (R/M_D)\ln X_D}, & x \leq x_3 \\ \frac{\Delta H_H}{\Delta H_H/T_H - (R/M_H)\ln X_H}, & x > x_3 \end{cases}, \quad x_3 = 0.385, \quad T_3 = 312.5K, \quad (1)$$

где X_D и X_H — относительные молярные концентрации, M_D и M_H — молярные массы дифенила и нафталина соответственно, x — весовая доля нафталина. Расчеты по формуле (1) показали хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Экспериментальные средние переохлаждения ΔT^- относительно линии ликвидус, полученные на образцах I–XI, были нанесены на диаграмму состояния дифенил–нафталин. Тем самым для нормальных условий кристаллизации удалось в этой диаграмме выделить метастабильную область и показать, что по мере увеличения концентрации одной из компонент в другой, величина предкристаллизационного переохлаждения монотонно убывает. Условная же диаграмма, построенная по температурам начала кристаллизации (пунктирные линии на рис. 2а), оказывается в целом смещённой относительно диаграммы, построенной по точкам начала и завершения плавления (сплошные линии на рис. 2а).

Полученные переохлаждения в данных условиях эксперимента были использованы для расчетов параметров кристаллизации как индивидуальных веществ дифенила и нафталина, так и сплавов в данной системе. На основании средних переохлаждений проанализируем величину движущей силы кристаллизации — энергии Гиббса ΔG как разность энергий для жидкой и твердой фаз в переохлажденном состоянии (в точках на границе метастабильности растворов). Факт согласования опытной кривой ликвидус с кривой, описываемой уравнением Шредера, позволяет для парциальных величин ΔG_i использовать выражение для идеальных растворов [9]:

$$\Delta G_i = \Delta H_i \left(1 - \frac{T}{T_i} \right) + RT \ln(X_i)/M_i, \quad (2)$$

где ΔH_i , T_i , X_i и M_i — соответственно энтальпия плавления, температура плавления, концентрация и молярная масса i -го компонента. Указанные на рис. 2а переохлаждения для разных концентраций растворов (для $x = 0; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100$ вес. % нафталина соответственно $\langle \Delta T^- \rangle = 10; 9; 7; 5; 3; 4; 6; 7; 8; 9; 10$ градусов) запишем в виде интерполирующих функций

$$\Delta T^-(x) = \begin{cases} 10.0 - 5.1 \cdot x^2 + 83.3 \cdot x^3, & x \leq x_3 \\ -4.2 + 20.1 \cdot x - 5.9 \cdot x^2, & x > x_3 \end{cases} \quad (3)$$

Наконец, для всех составов изучаемой системы запишем величину ΔG в виде

$$\Delta G = \begin{cases} \Delta G_D = \Delta H_D \left(1 - \frac{T_L - \Delta T^-}{T_D} \right) + R(T_L - \Delta T^-) \ln(X_D)/M_D, & x \leq x_3 \\ \Delta G_H = \Delta H_H \left(1 - \frac{T_L - \Delta T^-}{T_H} \right) + R(T_L - \Delta T^-) \ln(X_H)/M_H, & x > x_3 \end{cases} \quad (4)$$

Графики величин ΔT^- и ΔG , представленных выражениями (3) и (4), приведены на рис. 3.

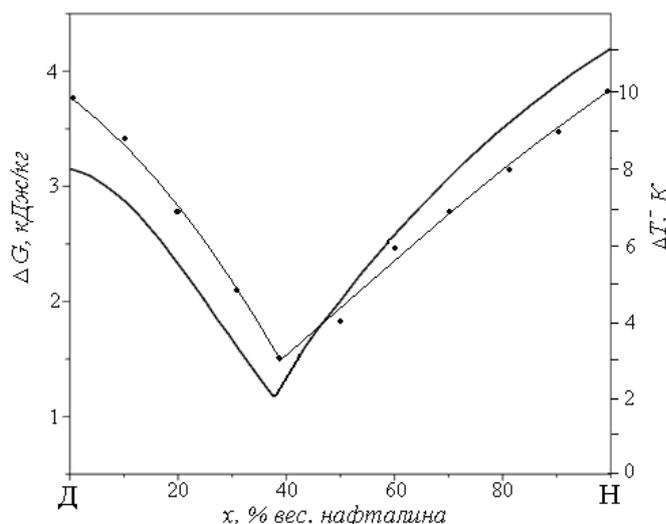


Рис.3. Зависимость переохлаждений ΔT^- и изменение свободной энергии Гиббса ΔG от концентрации при кристаллизации сплавов в системе дифенил–нафталин

Как видно из этого рисунка, вид графиков зависимостей переохлаждений жидкой фазы и разности энергии Гиббса жидкой и твердой фаз от концентрации имеют одинаковый характер и вместе данные величины выражают движущую силу кристаллизации растворов в системе дифенил–нафталин.

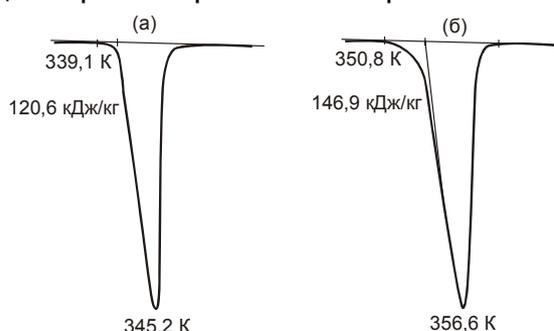


Рис. 4. Экзотермические эффекты кристаллизации дифенила (а) и нафталина (б), полученные методом ДТА

Кроме метода ЦТА в работе использован также метод ДТА, с помощью которого определяли тепловые эффекты плавления и кристаллизации образцов I–XI. На рис. 4 приведены ДТА-граммы, характеризующие экзотермический

эффект кристаллизации дифенила (а) и нафталина (б). Удельная теплота кристаллизации ΔH согласно ДТА-граммам оказалась: для дифенила 120,6 кДж/кг, а у нафталина 146,9 кДж/кг, что почти совпало со справочными данными энтальпии плавления этих веществ [2, 3].

Установлено, что для сплавов по мере увеличения концентрации компонентов как с одной, так и с другой стороны наблюдается тенденция к уменьшению ΔH . Кроме того, с ростом концентрации второго компонента острые пики экзоэффекта как для дифенила (рис. 4а), так и для нафталина (рис. 4б) сглаживаются и

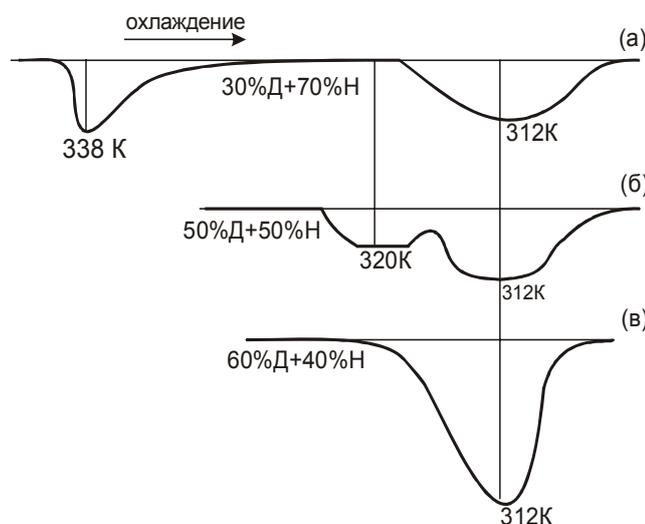


Рис. 5. Экзотермические эффекты кристаллизации сплавов VIII (а), VI (б) и V (в)

раздваивается (рис. 5), а по мере приближения к эвтектическому составу оба экзоэффекта сближаются (рис. 5а, б) и сливаются (рис. 5в). На рис. 5 в качестве примера приведены ДТА-граммы для заэвтектических сплавов VIII, VI и эвтектического V, характеризующих эти явления.

Подобное изменение можно проследить и по термограммам охлаждения образцов XI, VIII и V, полученных методом ЦТА (рис. 2б).

Трактовка результатов

Причины образования механических смесей в системе дифенил–нафталин, позволяющие строить диаграмму состояния эвтектического типа, а также эффекты влияния перегрева расплавов и концентрации компонентов на степени предкристаллизационных переохлаждений в этой системе связаны с молекулярными структурами расплавов и образующихся из них кристаллов.

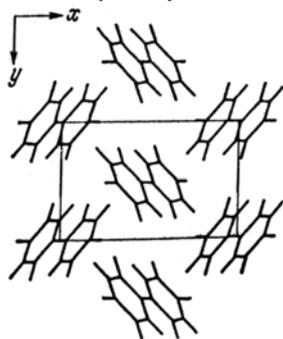


Рис. 6. Паркетные слои в кристаллах дифенила

неограниченной растворимостью компонентов [10]. Причину же образования механических смесей здесь следует искать в особенностях строения, в первую очередь, молекул дифенила. Молекула дифенила $C_6H_5C_6H_5$ относится к молекулам с нежесткой структурой. И здесь

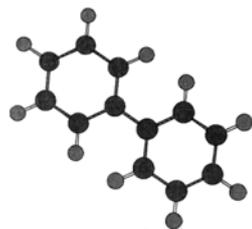


Рис.8. Плоская молекула бифенила

особенно актуален вопрос изменения её геометрии под влиянием внешних условий (рис. 8, 9). В газовой фазе за счет свободного вращения фенильных колец в молекуле, допускается поворот колец относительно С–С связи около 42–45 градусов. Такая геометрия молекулы объясняется конкуренцией эффекта сопряжения π –системы (стремление системы к параллельному установлению π –орбиталей всех фрагментов) и стерических эффектов в молекуле (взаимное отталкивание орто-атомов водорода соседних фенильных фрагментов). В жидкой фазе в зависимости от свойств растворителя возможно варьирование угла поворота от 0 до 45 градусов. В кристалле молекула дифенила имеет всегда плоскую конфигурацию благодаря тому, что специфика внутримолекулярных деформаций заставляет молекулу под действием кристаллического поля

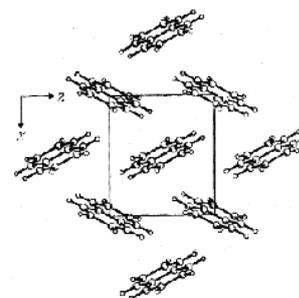


Рис. 7. Паркетные слои в кристаллах нафталина

около 42–45 градусов. Такая геометрия молекулы объясняется конкуренцией эффекта сопряжения π –

В газовой фазе за счет свободного вращения фенильных колец в молекуле, допускается поворот колец относительно С–С связи около 42–45 градусов. Такая геометрия молекулы объясняется конкуренцией эффекта сопряжения π –



Рис.9. Поворот фенильных колец в молекуле на 40°

принимать более симметричную конформацию. Это способствует выигрышу в энергии сопряжения бензольных колец и в плотности упаковки.

Бензольные ядра в молекуле нафталина подобной вращательной свободой не обладают. Поэтому структурные элементы в смесях дифенила с нафталином сохраняют свою индивидуальность, от чего при затвердевании смесей ниже линии ликвидус формируются в доэвтектической области вначале кристаллы дифенила, а в заэвтектической области — кристаллы нафталина.

Учитывая структурные особенности молекул $C_{12}H_{10}$ и $C_{10}H_8$ в твёрдой и жидкой фазах [2, 10–13], 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 разрушаются слабые ван-дер-ваальсовы связи, но сохраняются кристаллоподобные группировки ориентированных молекул, напоминающих структуру жидких кристаллов. Поэтому при охлаждении подобной квазикристаллической жидкости связи между молекулами быстро восстанавливаются и кристаллизация происходит без переохлаждения, как бы на собственных затравках. При более сильном прогреве молекулярные группировки разрушаются, что приводит к беспорядочной разориентации молекул $C_{12}H_{10}$ в жидком дифениле и $C_{10}H_8$ в жидком нафталине. 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.

Что касается кристаллизации смесей в системе дифенил–нафталин и наличия переохлаждений относительно линии ликвидус, очевидно, что при значительных прогревах жидких смесей взаимное расположение молекул $C_{12}H_{10}$ и $C_{10}H_8$ хаотично. При кристаллизации доэвтектических сплавов ниже линии ликвидус образуются кристаллы дифенила, а в заэвтектических сплавах — кристаллы нафталина. И в том и в другом случаях увеличение концентрации второй компоненты способствует гетерогенной кристаллизации, которая в отличие от гомогенной (для чистых дифенила и нафталина) происходит с меньшими переохлаждениями. Это и подтверждается уменьшающейся зоной метастабильности по мере смещения растворов к эвтектике как слева, так и справа по диаграмме (рис. 2а).

Гетерогенная кристаллизация в сплавах приводит к уменьшению переохлаждений ΔT^- , «затрат» работы ΔG образования кристаллов как дифенила, так и нафталина ниже линии ликвидус, к понижению температуры ликвидус по мере увеличения концентрации второй компоненты как с одной, так и с другой стороны.

Работа выполнена при поддержке фонда фундаментальных исследований по линии Министерства образования и науки Украины

Литература

1. Александров В.Д., Постников В.А., Щebetовская Н.В. Исследование переохлаждений в системе бензол–нафталин // Ж. физ. химии, 2010. — Т. 84. — № 6. — С. 1–7.
2. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. — М.: Наука, 1971. — 424 с.
3. Химический энциклопедический словарь. Под ред. И.Л. Кнунянца. — М.: Советская энциклопедия, 1983. — 792 с.
4. Ищенко Е.Д., Рощина Г.П. До питання про структуру рідких систем з евтектичною діаграмою стану // Український фізичний журнал, 1963. — Т. VIII. — № 11. — С. 1241–1948.

5. Гельперин Н.И., Носов Г.А., Макоткин А.В., Хоршев В.И. Исследование процесса разделения бинарных расплавов методом кристаллизации – плавления // Кокс и химия, 1973. — № 9. — С. 28–31.
6. Parmjit S. Bassi, G.P. Sachdev / Eutectic Solidification. Liquid Eutectic: Part I – Binary Mixtures of Naphthalene – Diphenyl // Indian Journal of Chemistry, 1974. — V. 12. — P. 727–731.
7. Мартинсон И.Г. Направленная кристаллизация эвтектики дифенил–нафталин в управляемом температурном поле // Ж. физ. химии, 1998. — Т. 72. — № 9. — С. 1698–1703.
8. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. — М.: Высшая школа, 2001. — 528 с.
9. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. — Новосибирск: Наука, 1966. — 506 с.
10. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники кристаллизации расплавов. — М.: Химия., 1975. — 352 с.
11. Коулсон Ч. Валентность. — М.: Мир, 1965. — 426 с.
12. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных сред. — М.: Высшая школа, 1980. — 328 с.
13. 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.
14. Уббелодде А.Р. Расплавленное состояние вещества. — М.: Мет., 1982. — 376 с.

© Александров В.Д., Щебетовская Н.В., 2010

Поступила в редакцию 03.09.2009 г.

УДК 552.57:66.094.7

Тамаркина Ю.В. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

ТЕРМОИНИЦИИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ УГЛЯ С ГИДРОКСИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрены реакции взаимодействия углей с гидроксидами щелочных металлов (МОН), реализующиеся в ходе химической активации — процесса получения адсорбентов с высокоразвитой пористой структурой. Термоинициируемые реакции с МОН ответственны за три основных процесса: 1) образование металл-содержащих поверхностных комплексов; 2) их трансформацию в карбонаты и оксиды (в основном, M_2CO_3 и M_2O) в реакциях с краевыми С-атомами на периферии графенов; 3) восстановление M_2CO_3 и M_2O до металла М и его интеркалирование в межслоевые пространства кристаллитов. Восстановление оксидов металла углеродом и интеркалирование — два наиболее значимых процесса для развития микропористости адсорбентов.

Ключевые слова: уголь, гидроксид щелочного металла, термодеструкция, конденсация, интеркалирование.

Химическая активация — нагревание ($\leq 900^\circ\text{C}$) углеродсодержащего сырья с гидроксидами щелочных металлов (МОН, где М — щелочной металл) представляет собой эффективный процесс получения активированных углей (АУ) с высокоразвитой пористой структурой [1]. Такие материалы обладают высокой величиной удельной поверхности (до $4500 \text{ м}^2/\text{г}$), значительным