

05

©1994 г.

О РОЛИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В КРИСТАЛЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

И.Г.Гусаковская

Показано, что наблюдаемое резкое увеличение скорости окислительно-восстановительной реакции $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^2$ в области предплавления кристаллов диметакрилата, бутандиола (МБ) и аналогичное возрастание скорости рекомбинации радикалов в области предплавления кристаллического акрилонитрила (АН) обусловлено фазовым переходом и может быть количественно описано при включении в кинетическую схему изучаемых реакций параметров фазового перехода.

Теоретическая модель

Многочисленные экспериментальные данные [1-5] показывают, что для твердофазных реакций в кристаллах органических низкомолекулярных соединений характерны высокие скорости превращения в одной кристаллической модификации и практически полное прекращение реакций в другой. Поэтому в точках фазовых переходов, когда изменяется тип кристаллической структуры, следует ожидать, что экспериментально измеренные скорости превращений будут иметь аномальные величины.

Физически разумное описание подобных аномалий невозможно, на наш взгляд, без учета фазового превращения и необходимости введения параметра порядка [6] как характеристики кристаллической структуры в кинетические уравнения. В [7,8] предложено выразить скорость химического превращения в кристаллах органических соединений как функцию параметра порядка той фазы, в которой имеет место химическая реакция. В этом случае чрезвычайно сильная температурная зависимость параметра порядка вблизи точек фазовых переходов позволяет объяснить отклонение скоростей химических реакций как в большую [7], так и меньшую сторону [8] от аррениусовской аппроксимации, характерной для скоростей превращения вдали от точек фазовых переходов.

В данной работе аналогичным образом рассматривается ускорение двух реакций в области предплавления: окислительно-восстановительной реакции $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$ в кристаллах диметакрилата бутандиола (МБ) и рекомбинации радикалов в акрилонитриле (АН).

Предплавление — это особая область состояния вещества, которую еще надлежит тщательно изучать. Здесь, по всей видимости, растормаживаются ориентационные движения молекул матрицы, имеющей существенно кристаллическую структуру [9]. Растормаживание этих движений протекает по типу фазового перехода второго рода [10] и является причиной неаррениусовского ускорения многочисленных реакций, наблюдаемых в предплавлении.

В отличие от величины параметра порядка низкотемпературной фазы ξ_n , определяемого как степень идентичности в расположении молекул по узлам низкотемпературной кристаллической решетки и рассчитываемого в [8] по двухуровневой модели [6,11,12], значение параметра порядка высокотемпературной фазы ξ_b не рассчитывается. Поэтому казалось целесообразным в данном случае найти температурную зависимость концентраций высокотемпературных состояний N_2 , образующихся в низкотемпературной решетке по мере ее разогрева. N_2 может быть рассчитана по двухуровневой модели [6,11,12], если известна экспериментальная величина критической температуры T_k фазового перехода, при использовании следующих соотношений:

$$\xi_n = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} = \text{th} \frac{W_0 \cdot \xi_n}{2kT}; \quad N_2/N_1 = e^{-\frac{W_0 \xi_n}{kT}} \quad \text{при} \quad N_1 + N_2 = 1, \quad (1)$$

где N_1 — концентрация молекул матрицы в низкотемпературном состоянии, W_0 — энергия разупорядочения при $\xi_n = 1$.

По нашему предположению, для реакций в предплавлении энергетически более выгодны высокотемпературные состояния молекул, т.е.

$$A = N_2 \exp(-E/RT), \quad (2)$$

где A — выход продукта реакции при данной температуре.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

а) Реакция $\text{Fe}^{+3} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$. На рис. 1,2 представлены экспериментальные и рассчитанные с использованием вышеуказанной модели особенности реакции $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$ в области предплавления кристаллического МБ [7] ($T_{\text{плавл}} = 249 \text{ К}$). После облучения при 77 К поликристаллов

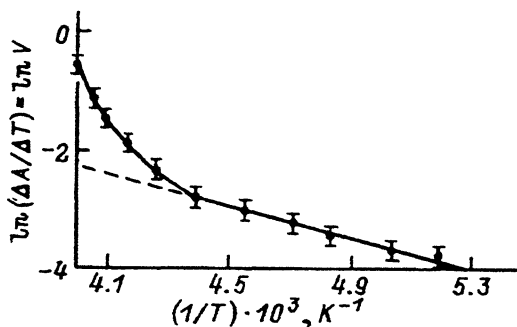


Рис. 1. Зависимость dA/dt от T в аррениусовских координатах для окислительно-восстановительной реакции $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$ в области предплавления кристаллического МБ.

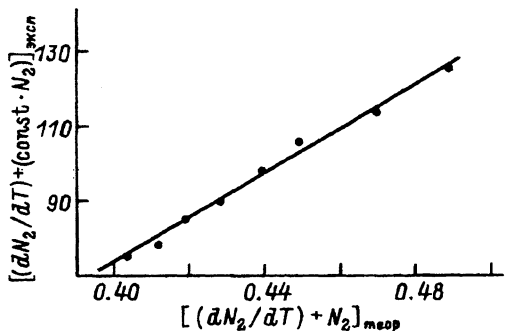


Рис. 2. Соотношение между теоретическим и экспериментальным значениями $(dN_2/dT + N_2)$ для реакции $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$.

МБ с введенными ионами Fe^{3+} , являющимися гамма-резонансной (ГР) меткой, при разогреве протекает окислительно-восстановительная реакция $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ за счет электронов, стабилизированных во время облучения. Некоторое количество (фоновая концентрация) ионов Fe^2 образуется непосредственно во время радиолитического при 77 К. При разогреве облученной системы фоновая концентрация не изменяется до начала предплавления (~ 220 К), где в узком интервале температур происходит резкое увеличение концентраций ионов Fe^{2+} . Выдерживание образцов при каждой температуре в области предплавления в течение 1.5 ч с последующим быстрым охлаждением до 77 К и измерением при 77 К концентрации образующихся по ходу предплавления Fe^{2+} ионов позволяет достигать равновесного состояния в области предплавления и исключить влияние $f'(T)$ и уширения линии на величину измеряемого сигнала (f' — вероятность ГР эффекта). Если $A_{Fe^2} \approx N_2 \exp(-E/RT)$, то скорость изменения A с температурой, определенная как $v = dA/dT$, равна

$$v = \frac{dA}{dT} = \frac{d}{dT} [N_2 \exp(-E/RT)] = \exp(-E/RT) \cdot \left(\frac{dN_2}{dT} + \frac{E}{RT^2} N_2 \right). \quad (3)$$

Зависимость $\lg(dA/dT) - 1/T$ приведена на рис. 1. Величина $E = 11.3$ кДж/моль определена по низкотемпературному линейному “хвосту” кривой рис. 1. Анализ соотношения (3) для области температур реакции 220–248 К показывает, что в слагаемом $(E/RT^2) \cdot N_2$ сомножитель E/RT^2 является практически константой. Следовательно,

$$\frac{dA}{dT} \approx \exp(-E/RT) \cdot \left(\frac{dN_2}{dT} + \text{const} \cdot N_2 \right). \quad (3')$$

Имея экспериментальные значения dA/dT и $\exp(-E/RT)$ для каждой температуры, можно рассчитать $(dN_2/dT + \text{const} \cdot N_2)_{\text{эксп}}$ как частное от деления dA/dT на $\exp(-E/RT)$. Теоретические значения $(dN_2/dT + N_2)_{\text{теор}}$ получены из соотношений (1). На рис. 2 показана линейная связь между экспериментальными и теоретическими величинами $((dN_2/dT + N_2))$. Следовательно, предположение о связи скорости реакции $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ с величиной N_2 разумно.

б) Рекомбинация радикалов в облученном АН. Рассмотрим приведенные [13,14] данные по рекомбинации радикалов в облученном при

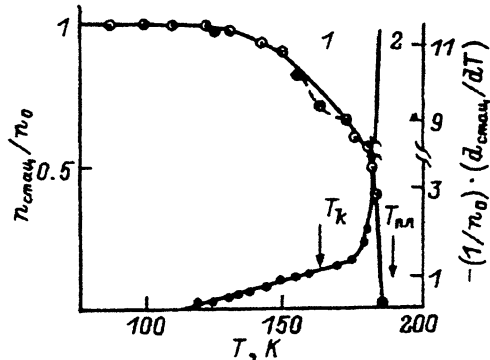


Рис. 3. Рекомбинация радикалов в АН [13,14]. Штриховая кривая проведена нами.

77 К АН с точки зрения вышеописанной модели. На рис. 3, взятом из [14], приведены кривая размораживания $(n_{\text{стационар}}/n_0)(T)$ (1) и ее производная по температуре

$$-1/n_0 \frac{dn_{\text{стационар}}}{dT}$$

где $n_{\text{стационар}}$ — стационарная концентрация радикалов, фиксируемая ЭПР методом при данной температуре и термостатировании образца при этой температуре в течение одного и того же времени, а $n_0 = 1$ — нормированная к единице концентрация радикалов, накопленных во время облучения образца при 77 К. Повышение температуры приводит к уменьшению $n_{\text{стационар}}$, $-(dn_{\text{стационар}}/dT) = v_{\text{эф}}$ характеризует изменение стационарной концентрации радикалов с температурой. Как видно из рис. 3, после плавного возрастания $v_{\text{эф}}$ происходит ее резкое увеличение в области предплавления.

Поскольку количество рекомбинирующих за одно и то же время радикалов n_p (т.е. фактически скорость реакции) резко увеличивается в предплавлении, то предполагается справедливость уже использованного выше соотношения $n_p \sim N_2 \cdot \exp(-E/RT)$. Тогда $n_{\text{стационар}}$ при каждой температуре составит величину $n_{\text{стационар}} = 1 - N_2 \cdot \exp(-E/RT)$, а скорость изменения $n_{\text{стационар}}$ по температуре определится соотношением

$$-\frac{dn_{\text{стационар}}}{dT} = \frac{d}{dT} \left[-1 + N_2 \cdot \exp(-E/RT) \right] = \exp(-E/RT) \cdot \left(\frac{dN_2}{dT} + \frac{E}{RT^2} N_2 \right).$$

Так же как и в случае окислительно-восстановительной реакции $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$, оказалось, что в узком интервале температур предплавления $E/RT^2 \sim \text{const}$ (при найденном $E = 7.1$ кДж/моль), так что

$$-\frac{dn_{\text{стационар}}}{dT} \simeq \exp(-E/RT) \cdot \left(\frac{dN_2}{dT} + \text{const} \cdot N_2 \right).$$

При экспериментально найденной величине T_k фазового перехода с помощью соотношений (1) рассчитываются ξ_n , $\xi_n(T)$, $N_2(T)$ и dN_2/dT . Вычислив $(dN_2/dT + N_2)$ и имея экспериментальные величины $-dn_{\text{стационар}}/dT$ (нормированные к 1), определяем частное от деления

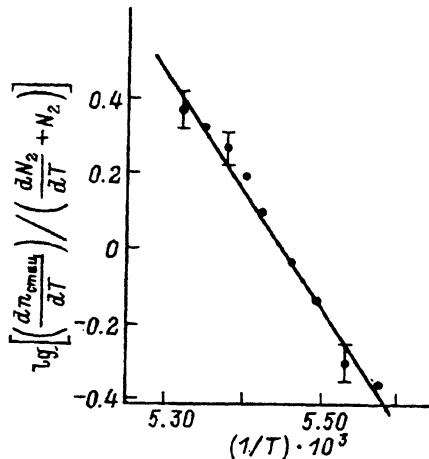


Рис. 4. Отношение $-(dn_{\text{стац}}/dT)$ к $((dN_2/dT) + N_2)_{\text{теор}}$ как функция температуры в аррениусовских координатах для реакции рекомбинации радикалов в АН.

$-dn_{\text{стац}}/dT$ на $(dN_2/dT + N_2)$, предполагая, что в случае справедливости модели, это должна быть экспонента. Результаты расчета приведены на рис. 4. Линейное соотношение между отношением

$$\left(-\frac{dn_{\text{стац}}}{dT}\right) / \left(\frac{dN_2}{dT} + N_2\right)$$

и температурой в аррениусовских координатах хорошо подтверждает модель.

В [13,14] для объяснения данных рис. 3 используется модель полихронной кинетики с широким спектром энергий активации от $E_{\text{min}} \sim 32$ кДж/моль до $E_{\text{max}} \sim 60$ кДж/моль (последняя цифра получена с учетом компенсационного эффекта в области предплавления).

Вообще говоря, применение модели полихронной кинетики в том смысле, какой ей придан в [13,14], к молекулярным кристаллам низкомолекулярных органических веществ является довольно проблематичным. Согласно рентгеноструктурному анализу, молекулярные кристаллы — это прежде всего периодические структуры, и ни о каком спектре релаксаторов здесь говорить не приходится. Даже в дефектном кристалле самое существование дефекта предполагает наличие периодических свойств. Однако модель полихронной кинетики формально правильно объясняет многие экспериментальные данные, в том числе и в кристаллических структурах. Поэтому ее использование для этих структур может быть, на наш взгляд, оправдано, если вложить в модель [13,14] несколько иной смысл, который следует из сопоставления результатов авторов [13,14] с данными разных методов изучения твердых органических соединений и моделями физики твердого тела.

1. Экспериментальные исследования кристаллов органических веществ показывают, что они являются системами множественных переходов, связанных с растормаживанием разного типа движений, разделенных по величинам kT .

2. Систему, в которой при определенных kT растормаживается конкретный тип движения, можно описать как двухуровневую, а наличие фазового перехода является необходимым следствием статистического

расчета двухуровневой системы [11, с. 45]. Концентрация высокотемпературных состояний N_2 в системе двух состояний $N_1 + N_2 = 1$ (для каждого типа движения) возрастает с температурой вдали от критической точки T_k практически экспоненциально (N_2 мало). Вблизи T_k из-за кооперативных эффектов зависимость N_2 от температуры становится существенно более крутой, чем экспонента. При наличии нескольких типов движения при низких температурах существует набор экспонент, которых столько же, сколько типов движения, или переходов (при малых N_2 для каждого типа движения — это невзаимодействующие релаксаторы). Резкое возрастание N_2 для каждого типа движения происходит вблизи соответствующего значения T_k .

3. Таким образом, неопределенный набор релаксаторов в кристалле по модели [13,14], на наш взгляд, может быть отождествлен с экспериментально измеряемым числом переходов вещества.

4. Следовательно, зависимости $n_{\text{стац}}(T)$ модели [14] будут следовать и из модели множественных переходов. В то же время последняя модель позволяет объяснить аномальные превращения вблизи T_k в отличие от [13,14], где область вблизи T_k вообще количественно не анализируется.

Использование модели полихронной кинетики в вышеуказанном смысле (множественных переходов) позволяет согласовать основные результаты, полученные разными исследователями при изучении свойств твердых органических соединений.

Список литературы

- [1] Hsia Chen C.S. // J. Polym. Sci. 1962. Vol. 58. N 166. P. 389-409.
- [2] Hardy G., Varga J. // European Polym. J. 1965. Vol. 1. P. 127-131.
- [3] Chapiro A., Peres L. // Comp. Rend. 1967. Vol. C-264. N 3. P. 285-287.
- [4] Morawetz H. // J. Polym. Sci. 1963. Vol. C1. N 1. P. 65-82.
- [5] Lando J., Morawetz H. // J. Polym. Sci. 1963. Vol. C4. P. 789-803.
- [6] Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. 472 с.
- [7] Гусаковская И., Ларкина Т., Гольданский В.И. // ФТТ. 1975. Т. 17. Вып. 6. С. 1808-1810.
- [8] Гусаковская И.Г. // Высокмолек. соед. 1980. Т. B22. № 11. С. 813-816. 1986. Т. A28. № 10. С. 2204-2213.
- [9] Габуда С.П., Лундин А.Г. Внутренняя подвижность в твердом теле. Новосибирск: Наука, 1986. 110 с.
- [10] Гусаковская И.Г., Ларкина Т.И. // ФТТ. 1973. Т. 15. Вып. 5. С. 1329-1335.
- [11] Фишер М. Природа критического состояния. М.: Мир, 1968. 221 с.
- [12] Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 298 с.
- [13] Михайлов А.И., Баркалов И.М. Препринт. Явление кинетической остановки бимолекулярных реакций в твердых полимерных системах. Черногловка, 1973. 15 с.
- [14] Михайлов А.И., Большаков А.И., Лебедев Я.С., Гольданский В.И. // ФТТ. 1972. Т. 14. Вып. 4. С. 1172-1179.

Институт химической физики
Черногловка
Московская область

Поступило в Редакцию
14 июля 1993 г.