

УДК 544.424
DOI 10.26456/vtchem2025.1.6

Химическая активность метастабильных модификаций твёрдых реагентов

Я.О. Шабловский

*Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого,
г. Гомель, Республика Беларусь*

Выявлены термодинамические и кинетические закономерности фазообразующего стеклования. Перевод низкомолекулярного вещества в стеклообразное состояние позволяет повысить химическую активность этого вещества относительно его стандартного кристаллического состояния, не меняя условия проведения реакции с участием данного вещества. Получено выражение для количественной оценки этого повышения. Для разграничения реакционной способности полиморфных модификаций кристаллического реагента обосновано следующее правило доменизационной активации: реакцию с участием кристаллического реагента следует проводить в области его полиморфного превращения с использованием той его модификации, которая в большей степени подвержена доменизации. Определена кратность ускорения реакции за счёт доменизации реагента.

Ключевые слова: химическая активность, реакционная способность, твёрдый реагент, стеклование, стеклообразование, доменизация.

Введение

Предмет нашего исследования – изменение химической активности твёрдого реагента при его переходе в нестандартное структурно-фазовое состояние. Основной способ осуществления такого изменения – тонкое измельчение твёрдых реагентов – облегчает их химическое взаимодействие, а в ряде случаев активизирует реакцию, неосуществимую в обычных условиях. Методы механической активации постоянно совершенствуются, но продуктивные механохимические реакторы слишком дороги и крайне энергозатратны [1]. В связи с этим привлекателен более изящный путь – перевод вещества в гидрогель [2, 3]. Авторы [4, 5] продемонстрировали, что такой перевод способен коренным образом изменить биохимическую активность веществ. Принципиальное значение имеет то, что, в отличие от механической активации, изменение химической активности вещества при его переводе в гидрогель не сопряжено с изменением условий проведения реакции с участием данного вещества. Подобное изменение также можно

осуществить, переведя твёрдый реагент в метастабильную фазу, предпочтительно в стеклообразное состояние.

Термодинамика и кинетика стеклования

В своём подавляющем большинстве практически значимые реагенты низкомолекулярны. У таких веществ стеклование, как мы убедимся далее, является фазообразующим, т.е. представляет собой переход в изотропную твёрдую фазу, термодинамически альтернативную по отношению к анизотропной твёрдой (кристаллической) фазе того же вещества. Это существенно, поскольку стабилизация конформаций макромолекул способна обуславливать иное – макромолекулярное – стеклование [6]. Продукт такого стеклования не является термодинамической фазой, в чём легко убедиться, приняв во внимание, что гель полимера при удалении растворителя переходит в ксерогель [7].

Полагая, что термодинамическое состояние вещества определяется заданием температуры T и давления p , будем различать характеристики смежных фаз вещества одним и двумя штрихами. Тогда линия фазового равновесия (λ -линия) отобразится кривой пересечения поверхностей $G'(T, p)$ и $G''(T, p)$ энергий Гиббса граничащих фаз, а проекция λ -линии на (T, p) -плоскость, далее называемая $\bar{\lambda}$ -линией, будет представлять собой зависимость $T_\lambda(p)$.

К фазовому переходу (ФП) N -го рода принято относить фазовое превращение, при котором в точке ФП непрерывны все частные производные энергии Гиббса до $(N-1)$ -го порядка включительно. При нечётном порядке касания поверхности не пересекаются, поэтому в λ -точке поверхности $G'(T, p)$ и $G''(T, p)$ должны иметь касание чётного порядка, т.е. должно существовать такое натуральное число n , что в точке ФП совпадают все частные производные энергий Гиббса обеих фаз до $2n$ -го порядка включительно. Таким образом, между термодинамически равновесными фазами возможны переходы только нечётного рода:

$$N = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1)$$

При ФП высшего рода ($N \geq 5$) у граничащих фаз различаются свойства, соответствующие эффектам высших порядков, вследствие чего в точке такого ФП можно обнаружить только экстремумы зависимостей характеристик вещества от температуры и давления. Эти экстремумы окажутся тем более размыты, чем больше N .

При фазовых равновесиях (ФР) III рода и соответствующих им ФП совпадают первые и вторые производные молярной энергии Гиббса, вследствие чего равновесие фаз – безразличное. Геометрически это проявляется в существовании в каждой точке λ -линии III рода асимптотического направления ФП, а в конечном итоге обуславливает

нолевую кривизну $\bar{\lambda}$ -линии III рода: эта линия – прямая. То же верно для $\bar{\lambda}$ -линий при $N > 3$.

$\bar{\lambda}$ -линия I рода, напротив, не может быть прямой. При этом $\bar{\lambda}$ -линия I рода также не может иметь точек перегиба.

Указанное сочетание свойств обусловлено тем, что λ -линия I рода есть линия касания нулевого порядка поверхностей $G'(T, p)$ и $G''(T, p)$ и потому образована эллиптическими точками. Если точка поверхности – эллиптическая, то поверхность целиком располагается по одну сторону от плоскости, касающейся её в данной точке. Вследствие этого λ -линия I рода не может пересекаться своими касательными; соответственно, $\bar{\lambda}$ -линия I рода не может иметь точек перегиба. Огибающая семейства соприкасающихся плоскостей λ -линии I рода, будучи образована эллиптическими точками, заведомо не является линейчатой поверхностью. По этой причине λ -линия I рода имеет ненулевое кручение; соответственно, $\bar{\lambda}$ -линия I рода не может быть прямой.

Мерой выпуклости $\bar{\lambda}$ -линии I рода служит величина

$$\Omega_{\lambda} = \frac{d^2 T_{\lambda}}{dp^2} = \frac{V^{\circ}}{\Theta} \left[\frac{T_{\lambda} \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta V}{\Theta} - \Delta\beta \right]. \quad (2)$$

Здесь

$$\Delta V = V'_{\lambda} - V''_{\lambda}, \quad \Delta\alpha = \alpha'_{\lambda} - \alpha''_{\lambda}, \quad \Delta\beta = \beta'_{\lambda} - \beta''_{\lambda},$$

$$\alpha = \frac{1}{V^{\circ}} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \beta = - \frac{1}{V^{\circ}} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

V – молярный объём, V° – молярный объём при стандартных условиях, Θ – молярная теплота ФП. Из (2) видно, что на всём протяжении $\bar{\lambda}$ -линии ФР I рода величина Θ знакопостоянна. Вместе с тем, для ФР "кристалл – жидкость" возможно $\Delta V = 0$, т.е. $\bar{\lambda}$ -линия этого ФР может иметь изохорную точку, являющуюся экстремальной точкой зависимости $T_{\lambda}(p)$. Эта возможность имеет принципиальное значение: если на $\bar{\lambda}$ -линии имеется изохорная точка, то такая линия ограничена точкой прекращения фазового равновесия.

Речь идёт о точке, в которой осуществляется равенство

$$\Omega_{\lambda} = 0. \quad (3)$$

За такой точкой продолжение $\bar{\lambda}$ -линии невозможно в силу невозможности её перегиба. Следовательно, геометрическое место равенства (3) есть точка прекращения ФР I рода.

В точке прекращения равновесия "кристалл – жидкость" нивелируются различия между кристаллической фазой вещества и его

расплавом, т.е. область фазовой диаграммы вещества за указанной точкой – область аморфизации. Следовательно, у кристаллизуемых веществ стеклование представляет собой переход вещества в изотропную твёрдую фазу, термодинамически альтернативную по отношению к анизотропной твёрдой (кристаллической) фазе того же вещества.

Стеклообразное состояние идентифицируют по превышению порога динамической вязкости:

$$\eta > \bar{\eta} = 10^B \text{ Па}\cdot\text{с},$$

где $B = 12$ для органических расплавов, $B = 13$ для неорганических расплавов. С учётом этого критерия отправной реперной точкой термодинамического анализа должна служить температура идеального стеклования \bar{T}_g , для которой по определению

$$\eta|_{T=\bar{T}_g} = \bar{\eta}. \quad (4)$$

Температуру идеального стеклования выразим, приняв, что динамическая вязкость расплава при его нагреве от точки плавления T_m убывает по закону

$$\eta = Z \exp \left[a \left(T_m / T \right)^b \right], \quad (5)$$

где

$$Z = \eta_m / e^a, \quad \eta_m = \lim_{T \rightarrow T_m} \eta(T),$$

a и b – положительные константы. Из (4), (5) получаем:

$$\bar{T}_g = T_m \cdot \left[\frac{a}{\ln(\bar{\eta}/Z)} \right]^{1/b}. \quad (6)$$

Ход процесса стеклообразования определяется удалённостью начальной температуры T_0 охлаждаемого расплава от температуры идеального стеклования \bar{T}_g . Продукт этого процесса термодинамически равнодоступен при высокой скорости охлаждения, сочетающейся с малым временем релаксации, и при низкой скорости охлаждения, сочетающейся с большим временем релаксации, вследствие чего имеет место равенство

$$w \tau_r = \xi (T_0 - \bar{T}_g), \quad (7)$$

где w – скорость охлаждения расплава, τ_r – время релаксации, ξ – безразмерная константа. Чтобы воспользоваться этим равенством, выявим термодинамическую природу ФП стеклования.

Согласно (1) энантиотропные ФП могут быть только нечётного рода. Если же $N = 2n$, то при таких переходах касание изобарических профилей $G'(T)$ и $G''(T)$ имеет нечётный порядок, т.е. эти профили не пересекаются. Данный геометрический факт означает, что ФП чётного рода монотропны и могут иметь место только в случае, когда одна из

смежных фаз термодинамически неравновесна. Именно такой случай реализуется при стекловании.

Поскольку в неравновесном состоянии существуют равновозможные разнонаправленные изобарические вариации энтропии $S = -(\partial G/\partial T)_p$, окрестность отображающей это состояние точки на поверхности энергии Гиббса $G(T, p)$ лежит по обе стороны от плоскости, касающейся поверхности в данной точке. Следовательно, область неравновесных состояний отображается на поверхности $G(T, p)$ гиперболическими точками.

Таким образом, точки ФП чётного рода суть точки касания поверхностей $G'(T, p)$ и $G''(T, p)$, одна из которых отображает множество равновесных состояний и потому эллиптична (т.е. её полная кривизна $K_G > 0$), а другая отображает множество неравновесных состояний и потому гиперболична ($K_G < 0$). В итоге приходим к выводу: точки ФП чётного рода суть точки нулевой полной кривизны, т.е. в этих точках

$$K_G = 0. \quad (8)$$

Стеклование обычно рассматривают как ФП II рода. По определению такой ФП должен сопровождаться скачками изобарной теплоёмкости, объёмной сжимаемости и коэффициента теплового расширения при равенстве молярных энтропий и молярных объёмов смежных фаз. Тогда ввиду равенства (8) точки стеклования должны быть выделенными (особыми) точками поверхностей $G'(T, p)$ и $G''(T, p)$. Между тем, зависимости температуры стеклования от приложенного давления, наблюдаемые экспериментально [8, с. 54], непрерывны и притом линейны. Следовательно, стеклованию соответствует ФП более высокого чётного рода:

$$\left. \begin{array}{l} N = 2n, \\ n > 1. \end{array} \right\} \quad (9)$$

В то же время, обсуждаемый ФП не может быть выше четвёртого рода, поскольку в противном случае невозможны макроскопические проявления термодинамических различий смежных фаз, так что

$$N \leq 4. \quad (10)$$

Сопоставляя (9) и (10), заключаем: стеклование должно рассматриваться как ФП IV рода.

Данный вывод имеет принципиальное значение. При ФП четвёртого и более высокого рода вырождаются температурные зависимости феноменологических параметров релаксационной теории стеклования [9], [10]. Благодаря этому упрощается получаемое на основе этой теории выражение для времени релаксации:

$$\tau_r = \bar{\tau} \exp\left(\frac{\bar{T}_g - T}{\sigma + T - \bar{T}_g}\right), \quad (11)$$

где $\bar{\tau} = \tau_r|_{T=\bar{T}_g}$. А именно, в выражении (10) имеем $\sigma = \text{const}$.

Подставляя (11) в (7), получаем выражение зависимости температуры стеклования T_g от скорости охлаждения расплава:

$$T_g = \bar{T}_g + \frac{\sigma \ln(\zeta w / (T_0 - \bar{T}_g))}{1 - \ln(\zeta w / (T_0 - \bar{T}_g))}, \quad (12)$$

где $\zeta = \bar{\tau}/\xi$, а \bar{T}_g определяется равенством (6). Параметры уравнения (12) приведены в таблице.

Параметры уравнения (12) для типичных стеклообразователей

Вещество	\bar{T}_g , К	T_m , К	σ , К	ζ	Литературный источник
Se	364.5	494.3	63.46	29.21	[11]
As ₂ S ₃	549.0	583.2	96.73	11.56	[12]
As ₂ Se ₃	540.2	641	103.1	109.07	[13]
B ₂ O ₃	574.4	722	36.04	230.26	[14]
BeF ₂	674.9	825	68.11	126.98	[15]
GeO ₂	1083	1388.2	354.0	16.48	[16]
ZnCl ₂	415.7	556	45.98	104.52	[17]
Na ₂ B ₄ O ₇	786.9	1015.7	57.40	152.84	[18]
TlAsSe ₂	420.8	578.2	63.80	440.25	[12]
Этанол	106.2	159	10.66	1.27	[19]
Этиленгликоль	171.5	260.3	21.03	43.87	[20]
Глицерин	267.4	291.3	92.56	2.70	[21]
Сорбитол	317.1	368.2	56.48	5.16	[22]
o-Терфенил	295.7	329.4	55.42	0.78	[23]
Фенил салицилат	276.3	316.2	66.11	1.36	[24]

Оценка реакционной способности стеклообразователей

Будем исходить из общего выражения для молярной энергии Гельмгольца [25, с. 124]

$$\phi = \phi^\circ + k_B \int_0^\infty \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right] g(\omega) d\omega, \quad (13)$$

где \hbar – постоянная Планка, k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Чтобы детализировать аналитический вид функции $g(\omega)$ спектральной плотности фононных состояний, примем во внимание следующее. Стеклование расплава, т.е. достижение им предельной вязкости $\eta = \bar{\eta}$,

означает, что атомы утрачивают способность к спонтанной делокализации, конфигурация межатомных связей приобретает квазистационарность, а образуемая ими пространственная сетка становится воспроизводимой по элементарному структурному фрагменту (ЭСФ) – атомной группировке, репликация которой при случайных вариациях пространственных углов между направлениями химических связей её атомов воссоздаёт структуру стекла. Если одиночный ЭСФ имеет объём v_0 , то количество собственных колебаний ЭСФ, имеющих заданную поляризацию в промежутке частот $[\omega; \omega+d\omega]$, равно

$$g(\omega)d\omega = \frac{4\pi v_0 \omega^2}{(2\pi c)^3} d\omega = \frac{v_0 \omega^2}{2\pi^2 c^3} d\omega,$$

где c – скорость упругих волн. Одиночный ЭСФ в стекле представляет собой мезоскопическую область локальной анизотропии, но при этом ориентации соседних ЭСФ никак не скоррелированы, т.к. макроскопически стёкла изотропны. В силу антибатности мезоскопической регулярности и макроскопической структурной нерегулярности стеклообразного состояния собственные продольные фононы ЭСФ существенно подавлены по сравнению с поперечными фононами. Тогда, обозначив c_l и c_t соответственно скорости продольных и поперечных упругих колебаний ЭСФ, для спектральной плотности фононных состояний будем иметь равенство

$$g(\omega) = \frac{v_0}{2\pi^2} \left(\frac{j_l}{c_l^3} + \frac{j_t}{c_t^3} \right) \omega^2, \quad (14)$$

в котором

$$0 < j_l < 1, j_t \gg 2. \quad (15)$$

Как обычно, полагаем, что спектр собственных колебаний ограничен:

$$g(\omega)|_{\omega > \hat{\omega}} = 0.$$

Условие нормировки

$$\int_0^{\hat{\omega}} g(\omega) d\omega = 3N_0$$

даёт:

$$\hat{\omega} = c_l c_t \sqrt[3]{\frac{18\pi^2 N_0}{v_0 (j_l c_l^3 + j_t c_t^3)}}, \quad (16)$$

где N_0 – количество ЭСФ, приходящихся на 1 моль вещества. Из (15), (16) вытекает, что характеристическая температура $\hat{\theta} = \hbar \hat{\omega} / k_B$ весьма низка

(значительно ниже типичных значений дебаевской температуры для кристаллов). Следовательно, даже при умеренных температурах

$$\frac{T}{\hat{\theta}} \gg 1.$$

Тогда с учётом (14) выражение (13) принимает вид

$$\phi = \phi^\circ + N_0 k_B T (3 \ln(\hat{\theta}/T) - 1). \quad (17)$$

Прежде чем подставить (17) в выражение для молярной энергии Гиббса

$$G = \phi + pV, \quad (18)$$

предварительно определим коэффициент объёмного теплового расширения стекла с помощью закона Симхи-Бойера [26]

$$T_g \cdot (\alpha_l - \alpha_g) = L_g = \text{const}, \quad (19)$$

где α_l и α_g – коэффициенты объёмного теплового расширения жидкого и стеклообразного вещества соответственно. Применяя (19), из (17) и (18) получаем окончательное выражение для молярной энергии Гиббса вещества в стеклообразном состоянии при $T \geq 298$ К:

$$\Delta G = \Delta G_{298}^\circ + N_0 k_B T (3 \ln(\hat{\theta}/T) - 1) + \left(\alpha_l - \frac{L_g}{T_g} \right) (T - 298) p. \quad (20)$$

При этом с учётом уточнённых данных [27] рекомендуется значение $L_g = 0,11$.

Реакционная способность полиморфных модификаций

Рассматривая стеклование как термодинамическую альтернативу кристаллизации, мы не вдавались в структурно-химическую детализацию кристаллизации как таковой. Между тем, свойственная структуре кристаллической фазы анизотропия "обостряет" различия устойчивости комбинаторно регулярной укладки структурных единиц и метрически регулярной укладки того же набора структурных единиц. Вследствие этого, во-первых, всем кристаллизуемым веществам свойственен полиморфизм, а во-вторых, при формировании структуры кристаллической фазы неизбежна конкуренция факторов энергетической и кристаллохимической оптимальности. Последнее, в свою очередь, означает, что при любом способе получения кристаллического вещества возможна спонтанная подмена его полиморфной модификации: первоначально кристаллизовавшаяся модификация перестанет образовываться после того, как выделилась другая форма, если последняя в тех же условиях кристаллизуется самопроизвольно.

На современном этапе экспериментальные свидетельства подобных подмен в литературе редки и обычно относятся к фармацевтическим синтезам, для которых такие подмены крайне

нежелательны, тем более, что метастабильные кристаллические модификации вещества могут обладать высокой кинетической устойчивостью. Между тем, если речь идёт о получении прекурсора для неорганических синтезов, то контролируемая вариативность структуры получаемой модификации вещества обеспечит возможность управления его химической активностью. Для осуществления такой возможности выявим соотношение между реакционной способностью кристаллического вещества и структурой его полиморфной модификации.

Известно, что преимущество высокосимметричной и низкосимметричной модификаций кристалла обеспечивается его доменизацией. Для нашего рассмотрения принципиальное значение имеют две особенности доменизации.

Во-первых, доменные границы "закрепляются" на неоднородностях и дефектах структуры, т.е. на реакционно активных центрах. Благодаря этому доменизация кристалла подавляет аннигиляцию его дефектов, т.е. стабилизирует концентрацию реакционно активных центров.

Во-вторых, расположение доменов в низкосимметричной модификации подчинено элементам симметрии, утрачиваемым при полиморфном переходе. А именно, если g^{\bullet} – группа Гесселя высокосимметричной модификации, g – группа Гесселя низкосимметричной модификации, то структура отдельного домена имеет симметрию группы g , тогда как симметрия полидоменного кристалла в целом соответствует группе g^{\bullet} . Это означает, что доменизация "разворачивает" мезоскопические фрагменты кристаллической структуры, придавая совокупности этих фрагментов утраченные при полиморфном переходе добавочные плоскости и/или оси симметрии. В результате происходит изометризация межблочных границ, облегчающая протекание реакции на этих границах: ускорение реакции за счёт доменизации реагента окажется кратно порядку подгруппы

$$F = g^{\bullet} \setminus g . \quad (21)$$

Обобщая сказанное, для разграничения реакционной способности полиморфных модификаций кристаллического реагента можем сформулировать следующее правило доменизационной активации: реакцию с участием кристаллического реагента следует проводить в области его полиморфного превращения с использованием той его модификации, которая в большей степени подвержена доменизации. При этом необходимо различать два альтернативных случая.

При подгрупповой подчинённости структур смежных модификаций, т.е. при

$$g \subset g^{\bullet}, \quad (22)$$

доменизована низкосимметричная модификация. При отсутствии у структур смежных модификаций подчинённости (22) для проведения реакции следует использовать ту модификацию реагента, структура которой более низкосимметрична по отношению к общей надгруппе групп g и g^{\bullet} .

Заключение

Выявлены термодинамические и кинетические закономерности фазообразующего стеклования. Перевод низкомолекулярного вещества в стеклообразное состояние позволяет повысить химическую активность этого вещества относительно его стандартного кристаллического состояния, не меняя условия проведения реакции с участием данного вещества. Для количественной оценки этого повышения получено выражение (20).

Для разграничения реакционной способности полиморфных модификаций кристаллического реагента обосновано следующее правило доменизационной активации: реакцию с участием кристаллического реагента следует проводить в области его полиморфного превращения с использованием той его модификации, которая в большей степени подвержена доменизации. Кратность ускорения реакции за счёт доменизации реагента определяется равенством (21).

Список литературы

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. 2-е изд. М.: Ленанд, 2023. 306 с.
2. Пахомов П.М., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Лавриенко М.В., Nierling W., Lechner M.D. Изучение процесса гелеобразования в водных растворах цистеина и нитрата серебра // Коллоидный журнал. 2004. Т. 66. № 1. С. 73–79.
3. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь: ТвГУ, 2011. 270 с.
4. Спиридонова В.М., Савельева В.С., Пахомов П.М. Микробиологическая активность низкоконцентрированных растворов и гидрогелей на основе L-цистеина и нитрата серебра // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. 2009. № 15. С. 99–103.
5. Спиридонова В.М., Савельева В.С., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Гидрогель на основе L-цистеина и нитрата серебра как основа для создания новых лекарственных препаратов // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 324–327.
6. Панкратов Е.А., Старовойтова Н.Ю., Кравец Т.Л. Химия и физика полимеров. Ч. 2. Тверь: ТГТУ, 2010. 124 с.

7. Пахомов П.М., Ройтер Г., Хижняк С.Д., Чмель А.Е. Структурный переход от геля полиэтилена к ксерогелю // Доклады Академии наук. 2003. Т. 391. № 2. С. 215-218.
8. Айбиндер С.Б., Алксне К.И., Тюнина Э.Л., Лака М.Г. Свойства полимеров при высоких давлениях. М.: Химия, 1973. 190 с.
9. Adam G., Gibbs J.H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass forming liquids // Journal of Chemical Physics. 1965. Vol. 43, № 1. P. 139–146.
10. Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids // Journ. Amer. Chem. Soc. 1955. Vol. 77, № 14. P. 3701–3707.
11. Yannacopoulos S., Kasap S.O. Glass transformation phenomena in bulk and film amorphous selenium via DSC heating and cooling scans // Journal of Materials Research. 1990. Vol. 5, № 4. P. 789–794.
12. Коломиец Б.Т., Листошин Б.В. Зависимость температуры стеклования халькогенидных стёкол от скорости нагревания // Физика и химия стекла. 1984. Т. 10, № 6. С. 667–675.
13. Коломиец Б.Т., Любин В.М., Шило В.П. О температуре размягчения стекла As_2Se_3 // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7, № 5. С. 858–859.
14. Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate / С. Т. Moynihan [et al.] // The Journal of Physical Chemistry. 1974. Vol. 78, № 26. P. 2673–2677.
15. Доброхотова Ж.В., Захарова Б.С. Исследование стёкол систем $LiF-BeF_2$ и $KF-BeF_2$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Неорганические материалы. 2000. Т. 36, № 2. С. 247–253.
16. Brüning R., Crowell T. A method to determine the kinetics of a supercooled liquid by temperature scanning measurements applied to (Li,Na)acetate and GeO_2 // Journal of Non-Crystalline Solids. 1999. Vol. 248, № 2/3. P. 183–193.
17. Structure of $ZnCl_2$ melt. Part II: fragile-to-strong transition in a tetrahedral liquid / P. Lucas [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. 2017. Vol. 121, № 49. P. 11210–11218.
18. Maeda M., Ikeda T. The glass transition and crystallization of amorphous $[xLi_2O \cdot (1-x)Na_2O]-2B_2O_3$ // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1988. Vol. 49, № 1. P. 35–39.
19. Kabtoul B., Ramos M.A. Structural and enthalpy relaxation processes in pure ethanol // Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science. – 2011. Vol. 208, № 10. P. 2249–2253.
20. Rasmussen D.H., MacKenzie A.P. Glass transition in amorphous water. Application of the measurements to problems arising in cryobiology // The Journal of Physical Chemistry. 1971. Vol. 75, № 7. P. 967–973.
21. McMillan J.A. Kinetics of glass transformation by thermal analysis. I. Glycerol // The Journal of Chemical Physics. 1965. Vol. 42, № 10. P. 3497–3501.
22. Influence of heating and cooling rates on the glass transition temperature and the fragility parameter of sorbitol and fructose as measured by DSC / D. Simatos [et al.] // Journal of Thermal Analysis. 1996. Vol. 47, № 5. P. 1419–1436.

23. Crowley K.J., Zografi G. The use of thermal methods for predicting glass-former fragility // *Thermochimica Acta*. 2001. Vol. 380, № 2. P. 79–93.
24. Moura-Ramos J.J., Correia N.T., Diogo H.P. Vitrification, nucleation and crystallization in phenyl-2-hydroxybenzoate (salol) studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermally Stimulated Depolarisation Currents (TSDC) // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2004. Vol. 6, № 4. P. 793–798.
25. Ягодковский В. Д. Статистическая термодинамика в физической химии. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2005. 495 с.
26. Simha R., Boyer R.F. On a general relation involving the glass temperature and coefficients of expansion // *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 37, № 5. P. 1003–1007.
27. Chee K. K. Correlation between glass transition temperature and thermal expansion coefficients: Its interpretation and implication // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 1988. Vol. 27, № 4. P. 305–318.

Об авторе:

ШАБЛОВСКИЙ Ярослав Олегович – кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского сектора Гомельского государственного технического университета имени П.О. Сухого (Республика Беларусь, 246029, г. Гомель, пр-т Октября, 48), e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

Chemical activity of metastable modifications of solid reagents

Ya.O. Shablowsky

Gomel State Technical University, Gomel, Republic of Belarus

Thermodynamical and kinetic laws of vitrification are revealed. When vitrified low-molecular substances acquire enhanced chemical activity without changing the conditions of the reaction engaging them. The analytical expression quantifying such enhancement is obtained. The following rule of domenzational activating is substantiated: a crystalline reagent should be used in its polymorphic modification with a stronger domenzation. The multiplicity of domenzational acceleration of a heterogeneous reaction is determined.

Keywords: *chemical activity, reactivity, solid reagenr, vitrification, glass forming, domenzation.*

Дата поступления в редакцию: 23.12.2024.

Дата принятия в печать: 26.12.2024.