

УДК 541.64 : 536.7

© 1990 г. В. Л. Максимов

**О СВЯЗИ МЕЖДУ ЭФФЕКТИВНЫМИ И ИСТИННЫМИ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ АКТИВИРОВАННЫХ
ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРАХ**

Активация элементарного процесса рассматривается как флуктуационное нарушение равновесия между малой областью (активируемым элементом) системы и остальной ее частью, а также между частями активируемого элемента. Свободная энергия активации отождествляется с работой изотермической флуктуации, переводящей активируемый элемент в активированное состояние. Получены соотношения, связывающие энергию и объем активации со свободной энергией активации, флуктуацией объема активируемого элемента и изотермической сжимаемостью системы.

К энергетическим параметрам активированных процессов относятся энергия активации и объем активации. Энергетика активированных процессов рассмотрена в активационной теории Френкеля – Эйринга [1, 2]. Согласно теории, активация процесса в конденсированной системе связана с локальным увеличением свободного объема – образованием «дырки», а энергия активации складывается из энергии образования дырки и энергетического барьера, преодолеваемого кинетической единицей при движении в дырке. Энергия активации E связана с объемом дырки V_h соотношением $E = E_0 + pV_h$, где p – внешнее давление, E_0 – энергия активации при $p=0$.

При экспериментальном исследовании зависимостей скорости процесса от давления и температуры определяют три эффективных активационных параметра [3]: объем активации V^* , энергию активации при постоянном объеме E_v и энергию активации при постоянном давлении E_p . Обычно V^* отождествляют с объемом дырки, E_v – с энергетическим барьером перемещения в дырке, E_p – с суммарной энергией активации [3, 4]. Указанное отождествление справедливо, если величины E_0 и V_h , рассматриваемые как истинные активационные параметры, не зависят от давления и температуры. В случае зависимости истинных активационных параметров от давления и температуры эффективные параметры не совпадают с истинными и теряют вкладываемый в них физический смысл (для E_p это показано в работах [5–7]), что может приводить к ошибкам при интерпретации экспериментальных результатов. Одной из причин температурной или барической зависимости энергии активации является зависимость локального увеличения объема (объема дырки), необходимого для активации процесса, от плотности полимера [8].

Цель настоящей работы – установление взаимосвязи между эффективными и истинными активационными параметрами в случае зависимости последних от давления и температуры, а также рассмотрение причин и характера зависимости истинных параметров от давления и температуры.

Любой элементарный активированный процесс в конденсированной системе представляет собой ту или иную перегруппировку определенного числа атомов системы, которые образуют малую область, называемую в дальнейшем активируемым элементом системы (АЭ). Остальную часть системы, большую в сравнении с АЭ, можно рассматривать как окружающую АЭ среду. Перегруппировка атомов может происходить при постоянном объеме АЭ, либо с изменением этого объема. Можно полагать, что

для некоторых процессов условием, обеспечивающим энергетически наиболее выгодный путь перегруппировки, является увеличение объема (уменьшение плотности) АЭ. Как увеличение объема, так и перегруппировка атомов при постоянном объеме АЭ осуществляются путем отклонения АЭ от равновесия, т. е. путем локальной флюктуации в системе. Локальные флюктуации объема и других термодинамических величин являются способом осуществления активированных процессов и определяют их активационные параметры. Поэтому ниже энергетика активированных процессов рассмотрена с позиций энергетики флюктуаций.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций [1] в применении ее к принятой выше модели процесса, скорость процесса определяется частотой v переходов АЭ из равновесного в активированное состояние, причем

$$v = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка; T – абсолютная температура; ΔF_a – свободная энергия активации, равная изменению свободной энергии системы, состоящей из АЭ и окружающей его среды, при изотермическом переходе АЭ из равновесного в активированное состояние.

Для активированных процессов в конденсированной системе, не включающих химические превращения, свободная энергия активации может быть представлена в виде суммы двух слагаемых

$$\Delta F_a = \Delta F_a^\Phi + \Delta F_a^n \quad (2)$$

Здесь ΔF_a^Φ и ΔF_a^n – свободные энергии активации, отвечающие флюктуации объема АЭ и перегруппировке атомов при постоянном объеме АЭ.

Согласно теории флюктуаций [9, с. 413], вероятность w произвольной флюктуации термодинамических величин элемента, представляющего собой малую часть системы, пропорциональна

$$w \propto \exp\left(-\frac{\Delta U - T_{cp}\Delta S + p_{cp}\Delta V}{kT_{cp}}\right), \quad (3)$$

где ΔU , ΔS , ΔV – соответственно изменения энергии, энтропии и объема элемента в результате флюктуации; T_{cp} и p_{cp} – температура и давление среды.

Величина $(\Delta U - T_{cp}\Delta S + p_{cp}\Delta V)$ в формуле (3) представляет собой работу, которую необходимо совершить над системой, чтобы при постоянном объеме системы обратимым путем изменить энергию, энтропию и объем элемента соответственно на ΔU , ΔS и ΔV [9, с. 412].

При рассмотрении локальных флюктуаций как способа осуществления активированных процессов очевидно, что работа изотермической флюктуации, переводящей АЭ в активированное состояние, совпадает со свободной энергией активации процесса, при этом активация процесса осуществляется без изменения объема системы.

Тогда первое слагаемое соотношения (2) ΔF_a^Φ является работой изотермической флюктуации объема АЭ и, согласно [9, с. 413], может быть представлено в виде

$$\Delta F_a^\Phi = \frac{(\Delta V_a)^2}{2V_a\beta_T}, \quad (4)$$

где V_a – объем АЭ; ΔV_a – флюктуация объема АЭ при переходе в активированное состояние; $\beta_T = -(1/V_a)(\partial V_a/\partial p)_T$ – изотермическая сжимаемость АЭ и системы в целом.

Выражение (4) представляет собой работу линейно-упругого объемного деформирования АЭ, причем величина $1/\beta_T = K_T$ является изотермическим модулем объемной упругости.

Второе слагаемое соотношения (2) ΔF_a^n является работой изотермической флюктуации перегруппировки при постоянном объеме АЭ, соответствующей переходу в активированное состояние. Такую перегруппировку

можно рассматривать как нарушение равновесия между частями АЭ при сохранении равновесия внутри каждой части. Тогда в активированном состоянии указанное нарушение равновесия выражается в изотермическом изменении объемов частей (растяжении или сжатии) при неизменном общем объеме АЭ. Следуя рассмотрению, проведенному в работе [10], ΔF_a^n можно получить суммированием работ объемного растяжения или сжатия всех частей АЭ, используя для работы деформирования каждой части соотношение (4). Для конкретного процесса, характеризующегося определенным видом перегруппировки, величину $(\Delta V)^2/2V$ каждой части можно считать постоянной. Тогда выражение для ΔF_a^n имеет вид

$$\Delta F_a^n = C_0 / \beta_T \quad (5)$$

(C_0 – константа для данного процесса).

Из выражений (2), (4) и (5) следует

$$\Delta F_a = \left[\frac{(\Delta V_a)^2}{2V_a} + C_0 \right] \frac{1}{\beta_T} \quad (6)$$

Рассмотрим зависимость ΔF_a от давления. При изотермическом повышении давления объем АЭ, как и всей системы, уменьшается вследствие сжатия согласно соотношению

$$V_a(p) = V_a(p_0) - \int_0^p V_a(p) \beta_T dp \quad (7)$$

Здесь $V_a(p_0)$ и $V_a(p)$ – соответственно объемы АЭ при внешнем давлении, равном нулю, и при давлении p .

Для определения барической зависимости ΔV_a учтем, что флюктуация объема, приводящая к понижению плотности АЭ, облегчает перегруппировку, отвечающую переходу в активированное состояние, делает ее энергетически более выгодной, т. е. уменьшает свободную энергию активации процесса. Можно полагать, что минимум свободной энергии активации обеспечивается при достижении определенной величины плотности АЭ, которая для изотермических состояний системы является величиной постоянной, т. е. не зависит от давления. Условие постоянства плотности (объема) АЭ в активированном состоянии при изотермическом изменении давления может быть выражено соотношением

$$V_a(p) + \Delta V_a(p) = V_a(p_0) + \Delta V_a(p_0), \quad (8)$$

где $\Delta V_a(p_0)$ и $\Delta V_a(p)$ – соответственно флюктуации объема АЭ, необходимые для перехода в активированное состояние при внешнем давлении, равном нулю, и при давлении p .

Подстановка формулы (7) в формулу (8) приводит к соотношению

$$\Delta V_a(p) = \Delta V_a(p_0) + \int_0^p V_a(p) \beta_T dp \quad (9)$$

Из экспериментальных данных по зависимости сжимаемости полимеров от давления [11–13] следует, что β_T при изотермическом повышении давления падает. С учетом этого из выражений (6), (7) и (9) следует, что ΔF_a при повышении давления растет.

Для определения характера температурной зависимости ΔF_a рассмотрим знаки производных по температуре величин β_T и ΔV_a .

Согласно экспериментальным данным [11–13], для полимеров $(\partial \beta_T / \partial T)_p > 0$, $(\partial \beta_T / \partial p)_T < 0$. Как показано в работе [10], для систем, объем которых при постоянном давлении растет с повышением температуры, $(\partial \beta_T / \partial T)_V < 0$.

Для определения знаков $(\partial \Delta V_a / \partial T)_p$ и $(\partial \Delta V_a / \partial T)_V$ можно предположить, что изменение величины ΔV_a при изотермическом изменении давления, определяемое условием (8), вызвано не непосредственно изменением объема АЭ, а связанным с ним изменением β_T , причем изменение величины

ΔV_a , противоположное по знаку изменению β_T , имеет место при любом изменении β_T . Полагая, что изменение величины ΔV_a пропорционально изменению величины β_T , получим

$$\left(\frac{\partial \Delta V_a}{\partial T}\right)_p / \left(\frac{\partial \Delta V_a}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T}\right)_p / \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial p}\right)_T \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta V_a}{\partial T}\right)_v / \left(\frac{\partial \Delta V_a}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T}\right)_v / \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial p}\right)_T \quad (11)$$

Поскольку, согласно уравнению (9),

$$\left(\frac{\partial \Delta V_a}{\partial p}\right)_T = \beta_T V_a, \quad (12)$$

из уравнений (10) и (11) следует

$$\left(\frac{\partial \Delta V_a}{\partial T}\right)_p = -\frac{\delta_p}{\gamma_T} \beta_T V_a \quad (13)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta V_a}{\partial T}\right)_v = \frac{\delta_v}{\gamma_T} \beta_T V_a, \quad (14)$$

где

$$\delta_p = \frac{1}{\beta_T} \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T}\right)_p, \quad \delta_v = -\frac{1}{\beta_T} \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T}\right)_v,$$

$$\gamma_T = -\frac{1}{\beta_T} \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial p}\right)_T, \text{ причем } \delta_p > 0, \quad \delta_v > 0, \quad \gamma_T > 0.$$

Поскольку β_T для равновесной системы является функцией двух независимых параметров состояния, например p и T , легко показать, что справедливо следующее соотношение:

$$\delta_p = \frac{\alpha}{\beta_T} \gamma_T - \delta_v \quad (15)$$

(α – коэффициент объемного теплового расширения, равный $(1/V_a)(\partial V_a/\partial T)_p$).

Согласно формулам (6), (13) и (14), а также с учетом знаков производных β_T , ΔF_a с повышением температуры при постоянном давлении падает, а при постоянном объеме растет.

Вопрос о влиянии температурной зависимости энергии активации на результат ее экспериментального определения рассмотрен в ряде работ [5–7]. Общим для указанных работ является вывод о том, что в случае зависимости истинной энергии активации E_a от температуры величина энергии активации, определяемая по тангенсу угла наклона касательной к графику зависимости $\ln v$ от $1/T$, отличается от E_a и представляет собой кажущуюся (или эффективную) энергию активации E_{eff} . Величины E_{eff} и E_a связаны соотношением [7]

$$E_{\text{eff}} = E_a - T \frac{\partial E_a}{\partial T} \quad (16)$$

В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций истинной энергией активации, определяющей показатель экспоненциальной зависимости частоты процесса v от температуры, согласно выражению (1), является свободная энергия активации ΔF_a . Поэтому

$$E_a = \Delta F_a \quad (17)$$

Из формул (16) и (17) следуют соотношения для эффективных энергий активации при постоянном давлении E_p и при постоянном объеме E_v .

$$E_p = \Delta F_a - T \left(\frac{\partial \Delta F_a}{\partial T} \right)_p \quad (18)$$

$$E_v = \Delta F_a - T \left(\frac{\partial \Delta F_a}{\partial T} \right)_v \quad (19)$$

Подставляя формулу (6) в формулы (18) и (19), учитывая при дифференцировании, что $(\partial V_a / \partial T)_p = \alpha V_a$, $(\partial V_a / \partial T)_v = 0$, после преобразований полученных выражений с помощью формул (13), (14) и (15), приняв, что для малых флуктуаций $\Delta V_a / 2V_a + 1 \approx 1$, получим

$$E_p = \Delta F_a (1 + T \delta_p) + T \frac{\delta_p}{\gamma_T} \Delta V_a \quad (20)$$

$$E_v = \Delta F_a (1 - T \delta_v) - T \frac{\delta_v}{\gamma_T} \Delta V_a \quad (21)$$

Согласно уравнениям (20) и (21), $E_p > \Delta F_a$, а $E_v < \Delta F_a$, что обусловлено противоположными зависимостями ΔF_a от температуры при постоянном давлении и при постоянном объеме системы.

Соотношения (20) и (21) связывают величины ΔF_a и ΔV_a , которые можно рассматривать как истинные активационные параметры, с эффективными энергиями активации.

Установим связь величин ΔF_a и ΔV_a с эффективным объемом активации V^* . Эффективный объем активации определяют по барической зависимости частоты процесса следующим образом [3]:

$$V^* = -kT \left(\frac{\partial \ln v}{\partial p} \right)_T \quad (22)$$

Подстановка в выражение (22) выражения (1) для частоты процесса приводит к соотношению

$$V^* = \left(\frac{\partial \Delta F_a}{\partial p} \right)_T \quad (23)$$

Подставляя формулу (6) в формулу (23), используя при дифференцировании соотношения (7), (12) и учитывая, что для малых флуктуаций $\Delta V_a / 2V_a + 1 \approx 1$, получим

$$V^* = \Delta V_a + \Delta F_a \gamma_T \quad (24)$$

Соотношение (24) связывает величины ΔF_a и ΔV_a с эффективным объемом активации. Согласно (24), V^* не совпадает с ΔV_a , поэтому эффективный объем активации не может быть интерпретирован как локальное увеличение объема (объем «дырки») в системе при активации процесса.

Как известно, эффективные активационные параметры E_p , E_v и V^* связаны термодинамическим соотношением [3, 4, 14]

$$E_p - E_v = T \frac{\alpha}{\beta_T} V^*, \quad (25)$$

которое является следствием наличия у системы уравнения состояния [14] и поэтому должно выполняться при любой форме выражения E_p , E_v и V^* . Установим, удовлетворяют ли соотношению (25) полученные для E_p , E_v и V^* выражения (20), (21) и (24).

Преобразование соотношений (20) и (21) с помощью уравнения (24) приводит их к виду

$$E_p = \Delta F_a + T \frac{\delta_p}{\gamma_T} V^* \quad (26)$$

$$E_v = \Delta F_a - T \frac{\delta_v}{\gamma_T} V^* \quad (27)$$

Поскольку

$$\frac{\delta_p}{\gamma_T} = - \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T} \right)_p / \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\beta_T}, \quad (28)$$

согласно формулам (15) и (28),

$$\frac{\delta_v}{\gamma_T} = \frac{\alpha}{\beta_T} - \frac{\delta_p}{\gamma_T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\beta_T} \quad (29)$$

Подставляя уравнения (28) и (29) в уравнения (26) и (27), получим

$$E_p = \Delta F_a + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\beta_T} V^* \quad (30)$$

$$E_v = \Delta F_a - T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\beta_T} \right] V^* \quad (31)$$

Из уравнений (30) и (31) непосредственно следует формула (25), и, таким образом, выражения (20), (21) и (24) удовлетворяют указанному общему термодинамическому соотношению.

Отметим, что соотношения (26), (27) или (30), (31) выражают свободную энергию активации через эффективные активационные параметры. Из формул (26), (27) и (24) легко получить также соотношения, выражающие флуктуацию объема АЭ ΔV_a через эффективные активационные параметры

$$\Delta V_a = V^* (1 + T \delta_p) - E_p \gamma_T \quad (32)$$

$$\Delta V_a = V^* (1 - T \delta_v) - E_v \gamma_T \quad (33)$$

В рамках проведенного анализа активированные процессы могут быть разделены на процессы, идущие при постоянном объеме АЭ ($\Delta V_a = 0$) и процессы, при активации которых объем АЭ увеличивается ($\Delta V_a > 0$).

Согласно рассмотрению, проведенному в работе [10], для процессов, в которых перегруппировка, отвечающая переходу в активированное состояние, при $\Delta V_a = 0$ осуществляется путем линейно упругих объемных деформаций составных частей АЭ, флуктуация объема АЭ при переходе в активированное состояние является энергетически невыгодной, так как приводит к увеличению ΔF_a . Подобные процессы идут при постоянном объеме АЭ. Для процессов, в которых активирующая перегруппировка при $\Delta V_a = 0$ требует деформаций частей АЭ, превышающих линейно упругие, положительная флуктуация объема АЭ приводит к уменьшению ΔF_a , т. е. является энергетически выгодной. Процесс в этом случае идет с увеличением объема АЭ.

Из выражений (20), (21) и (24) следует, что для процессов с $\Delta V_a = 0$ $E_p/E_v = (1 + T \delta_p)/(1 - T \delta_v)$, а $E_p/V^* = (1 + T \delta_p)/\gamma_T$, т. е. величины E_p/E_v и E_p/V^* не зависят от вида процесса, а определяются только свойствами системы.

При $\Delta V_a = 0$, как следует из выражения (6)

$$\Delta F_a = C_0 K_T, \quad (34)$$

где K_T — изотермический модуль объемной упругости.

Согласно экспериментальным данным [12], K_T для полимеров с повышением T падает, причем приближенно справедлива линейная зависимость K_T от T . Следовательно, для процессов с $\Delta V_a = 0$, ΔF_a линейно уменьшается с повышением T . Линейной зависимости ΔF_a от T соответствует, как следует из формулы (18), независимая от T величина E_p . Поэтому для процессов с $\Delta V_a = 0$ зависимости $\ln v$ от $1/T$ линейны. Подобные зависимости в полимерах наблюдаются для процессов β -релаксации [14]. Для процессов с $\Delta V_a > 0$ при повышении T одновременно с уменьшением K_T уменьшается, как следует из выражения (13), и ΔV_a . В результате ΔF_a , согласно формуле (6), изменяется сильнее, чем K_T , т. е. уменьшается с температурой быстрее, чем линейно. Нелинейной зависимости ΔF_a от T соответствует, согласно выражению (18), зависимая от T величина E_p . Поэтому зависимость $\ln v$ от $1/T$ нелинейна. Такие зависимости в полимерах наблюдаются для процессов α -релаксации [14].

Из выражений (23) и (34) следует, что для процессов с $\Delta V_a = 0$, $V^* = C_0 (\partial K_T / \partial p)_T$. Величина $(\partial K_T / \partial p)_T$ для полимеров, как следует из экспе-

риментальных данных [12], при повышении p остается постоянной или падает, а при повышении T растет, что согласуется с наблюдаемыми температурными и барическими изменениями V^* для β -процессов [3, 14]. При стекловании полимеров величина $(\partial K_t / \partial p)_t$ падает [12], что согласуется с изменением V^* при стекловании для β -процессов [3, 15].

При $\Delta V_a > 0$ в выражении (24) для V^* появляется член ΔV_a . Поскольку ΔV_a , согласно формулам (12) и (13), при повышении p растет, а при повышении T падает, указанный член меняется противоположно члену $C_0(\partial K_t / \partial p)_t$. Поэтому для процессов, в которых преобладающий вклад в изменение V^* вносит изменение ΔV_a , V^* при повышении p растет, а при повышении T падает, что соответствует наблюдаемым изменениям V^* для α -процессов [3, 14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948. 583 с.
2. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л., 1975. 592 с.
3. Коварский А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1347.
4. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982. 359 с.
5. Архаров В. И. // Журн. техн. физики. 1954. Т. 24. № 3. С. 375.
6. Шишкун Н. И. // Журн. техн. физики. 1956. Т. 26. № 7. С. 1461.
7. Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В. // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. № 4. С. 496.
8. Максимов В. Л., Агницева Т. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 920.
9. Ландау Л. Д., Лишиниц Е. М. Статистическая физика. М., 1964. 567 с.
10. Максимов В. Л. Л., 1988, 29 с.—Деп. в ОНИИТЭХИМ (Черкассы) 12.05.88. № 476-хп88.
11. Марвин Р., Мак-Кинни Дж. Физическая акустика. Т. 2: Свойства полимеров и нелинейная акустика/Под ред. Мэзона У. М., 1969. С. 193.
12. Айнбандер С. Б., Тюнина Э. Л., Цирule К. И. Свойства полимеров в различных напряженных состояниях. М., 1981. 232 с.
13. Гольдман А. Я. Объемное деформирование пластмасс. Л., 1984. 232 с.
14. Ростиашвили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Стеклование полимеров. Л., 1987. 190 с.
15. Коварский А. Л. Автореф. дис... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1988. 44 с.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
06.07.89

V. L. Maksimov

ON THE RELATION BETWEEN EFFECTIVE AND TRUE ENERGETIC PARAMETERS OF ACTIVATED PROCESSES IN POLYMERS

Summary

Activation of the elementary process is considered as the fluctuational distortion of the equilibrium between the small region (activated element) of a system and its another part and between parts of the activated element. Free energy of activation is identified with the work of the isothermal fluctuation transferring the activated element into the activated state. The relations between the activation energy and volume and the free energy of activation, fluctuation of the activated element volume and isothermal compressibility of a system are derived.