Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. С. Кононенко, В. Е. Тиранин, В. И. Прокопьев, Акустическая релаксация в эфирах уксусной кислоты, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2004, выпуск 27, 48–51

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu266>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 35.173.219.12

26 апреля 2023 г., 18:15:54

АКУСТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЭФИРАХ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Проведены исследования поглощения ультразвука в интервале температур от 233K до 293K и широком частотном диапазоне для этилацетата, амилацетата и гексилацетата. На основе обработки экспериментальных данных получены термодинамические параметры конформационных переходов, которые сравниваются с теоретическими расчетами.

Акустические методы позволяют однозначно определить наличие вращательной изомерии для сложных молекул жидкостей. К таким жидкостям относятся эфиры уксусной кислоты (ацетаты), в которых молекула при вращении относительно связи О–С имеет два устойчивых состояния с различными энергиями, разделенных потенциальным барьером. Под действием теплового движения некоторое число молекул переходит в состояние с большей энергией. При распространении ультразвуковой волны возникают места с повышенной температурой в области сжатия и места разрежения с пониженной температурой. В области сжатия часть молекул переходит в состояние с большей энергией за счет энергии теплового движения и, соответственно, понижения температуры и давления в этой области. В области разрежения – наоборот. Это приводит к уменьшению амплитуды ультразвуковой волны и, следовательно, к дополнительному поглощению ультразвука, вызванному обратимой химической реакцией. Так как процесс таких переходов сопровождается определенным временем, называемом временем релаксации, то дополнительное поглощение ультразвука будет зависеть от его частоты и на высоких частотах будет равно нулю.

В работе [1] были проведены исследования акустической релаксации в этилацетате. Целью авторов настоящей статьи была проверка этих измерений с использованием созданной прецизионной ультразвуковой техники. Кроме того, в литературе не найдены исследования поглощения ультразвука, релаксационных и термодинамических параметров амилацетата, гексилацетата и других гомологов ряда ацетатов.

Исследуя поглощение ультразвука в области частот от 200 кГц до 200 МГц, удастся полностью исследовать релаксационные процессы в эфирах уксусной кислоты.

Для измерения поглощения ультразвука в этилацетате, амилацетате и гексилацетате использовались три экспериментальные установки. На частотах 200 кГц – 2 МГц применялся акустический резонатор с вогнутыми пьезопреобразователями и объемом измерительной камеры 100 мл. На частотах 2 МГц – 13 МГц – подобный резонатор с объемом измерительной камеры 2 мл. На частотах 20 МГц – 200 МГц – импульсная установка с переменной длиной звукового пути. Для получения температур 233K – 293K измерительные камеры помещались в сухой лед и использовалось электронное термостатирование [2]. Более низкие температуры не удалось стабилизировать таким простым и недорогим способом для импульсного метода, в котором за счет переменной длины звукового пути камера с образцом жидкости не герметична. Для измерений резонаторами использовалась методика [3] определения времени, за которое амплитуда колебаний в резонаторе уменьшается в $e=2,718$ раз. Для каждой жидкости и для каждой температуры на рассматриваемом диапазоне частот было получено по 70 – 110 значений величины α / f^2 . Погрешность определения последней не превышала 7 %. При этом учитывались собственные добротности резонаторов и дифракционное завышение поглощения в импульсной камере на частотах 21 МГц и 36 МГц. Кроме того, измерялась скорость ультразвука по известному из эталонных измерений расстоянию между центрами пьезолинз низкочастотного резонатора. Дисперсией скорости пренебрегали, т.к. погрешность определения скорости с помощью резонатора относительно дисперсии велика и составляет около 0,5%.

Уточненные по сравнению с [4] релаксационные кривые для этилацетата при температуре от 233K до 293K с шагом 20K показаны на рис. 1.

Для одиночного релаксационного процесса зависимость отношения поглощения ультразвука к квадрату частоты ультразвука α / f^2 от частоты ультразвука f описывается формулой

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A}{1 + \frac{f^2}{f_r^2}} + B, \quad (1)$$

где $A = \alpha / f^2$ при $f^2 \ll f_r^2$, $B = \alpha / f^2$ при $f^2 \gg f_r^2$.

На основании непосредственно измеренных значений величины α / f^2 и скорости c ультразвука в жидкости для каждой абсолютной температуры T методом наименьших квадратов находятся релаксационные параметры – частота релаксации f_r , величины A и B .

Эти релаксационные параметры зависят от температуры. Исследуя их в широком температурном интервале, с использованием теории констант абсолютных скоростей реакции [5] рассчитываются параметры конформационного перехода по следующим формулам:

$$\Delta H_0 = -R \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln(ab); \Delta H_2 = -R \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \left(\ln \left(\frac{T_1 f_{r2}}{T_2 f_{r1}} \right) + \ln b \right); \quad (2)$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T_1} - R \left(\ln \frac{k_0 T_1}{2\pi h f_{r1}} + \ln(1 + e_1) \right); \Delta S_0 = \frac{\Delta H_0}{T_1} + R \ln \left(\frac{\mu \cdot c_p \cdot r_1 (1 + e_3)^2}{1 + r_1} \right), \quad (3)$$

где $a = \frac{A_1 f_{r1} c_2 T_1}{A_2 f_{r2} c_1 T_2}$, $b = \frac{1 + e_1}{1 + e_2}$, $e_1 = \exp \left(- \left| \frac{\Delta H_0}{RT_1} \right| \right)$, $e_2 = \exp \left(- \left| \frac{\Delta H_0}{RT_2} \right| \right)$; $r_1 = \frac{c_p z}{t_k^2 T_1 c_1^2}$, $z = \frac{A_1 c_1 f_{r1}}{\pi}$, $e_3 = \exp \left(- \frac{\Delta H_0}{RT_1} \right)$. Здесь ΔH_0 – разность энтальпий состояний конформеров, ΔS_0 – соответ-

ствующее ей изменение энтропии, ΔH_2 – активационный барьер, ΔS_2 – изменение энтропии при переходе молекулы из основного состояния в возбужденное. Остальные обозначения следующие: R – универсальная газовая постоянная, k_0 – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, μ – молярная масса жидкости, c_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении, t_k – коэффициент объемного расширения жидкости.

Полученные из эксперимента параметры потенциального барьера вращения этилацетата сравнивались с рассчитанными методом молекулярной механики с силовым полем ММХ на основе ММ2 Аллинджера при помощи программы PCModel от Serena Software. Теоретический барьер вращения для всего гомологического ряда ацетатов оказался одинаковым и показан на рис.2.

Теоретические значения параметров потенциального барьера для ацетатов имеют значения $\Delta H_2 = 41,7$ кДж/моль и $\Delta H_0 = 22,0$ кДж/моль, погрешности этих величин в программе PCModel не вычисляются.

На рис.3 показаны релаксационные кривые амилацетата.

Р и с. 1. Зависимость величины α / f^2 от частоты f в этилацетате при различных температурах

Р и с. 2. Приведенная энтальпия $H - H_{\min}$ состояния молекулы ацетатов в зависимости от угла φ внутреннего вращения, рассчитанная методом молекулярной механики

На рис.4 представлены релаксационные кривые для гексилацетата. Здесь можно заметить, что по сравнению с более легкими гомологами высокочастотный предел B величины α / f^2 велик и резко увеличивается с понижением температуры. Это связано с резким увеличением вязкости жидкости по мере приближения к температуре кристаллизации.

Релаксационные параметры рассмотренных жидкостей сведены в табл. 1.

Р и с. 3. Зависимость величины α / f^2 от частоты f в амилацетате при различных температурах

Р и с. 4. Зависимость величины α / f^2 от частоты f в гексилацетате при различных температурах

Т а б л и ц а 1

Релаксационные параметры некоторых гомологов ряда ацетатов

Вещество	T, K	$f_r, \text{кГц}$	$A \cdot 10^{15}, \text{м}^{-1} \text{с}^2$	$B \cdot 10^{15}, \text{м}^{-1} \text{с}^2$	$c, \text{м/с}$	$\varepsilon, \%$
этил-ацетат	293	7470	75	37,7	1180	6,3
	273	3020	135	33,3	1256	3,9
	253	1200	244	29,0	1369	6,8
	233	336	530	32,9	1476	6,2
амил-ацетат	293	3022	65,2	48,6	1236	1,9
	273	1281	120	54,6	1319	3,0
	253	599	186	67,0	1403	4,4
	233	268	285	85,3	1490	1,2
гексил-ацетат	273	3505	33,7	68,7	1334	3,6
	253	1497	70,7	89,9	1417	3,2
	233	642	131	179	1501	2,6

Величина ε в табл. 1 означает относительное среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений величины α / f^2 от соответствующих по частоте аппроксимирующих значений. По формулам (2), (3) рассчитаны термодинамические параметры (табл. 2) конформационных переходов в исследованных жидкостях. Погрешности полученных параметров можно вычислить исходя из основной погрешности измерений ε . Однако существует иной путь оценки точности результатов, который учитывает все возможные факторы. В результате преобразований формул (1) и (2) получены некоторые функции релаксационных параметров от обратной абсолютной температуры, которые должны быть линейны, а тангенсы углов их наклонов однозначно определяют ΔH_2 (рис.5) и ΔH_0 (рис.6). Отклонения релаксационных точек от линейных зависимостей и определяют погрешности ΔH_2 , ΔH_0 , ΔS_2 и ΔS_0 , указанные в табл. 2.

Полученные значения термодинамических параметров являются в полтора – два раза меньшими, чем полученные методом молекулярной механики.

Р и с. 5. Зависимость величины $\ln(f_r/T)$ от обратной температуры T

Р и с. 6. Зависимость величины $\ln(TAf_r/2c)$ от обратной температуры T

Т а б л и ц а 2

Термодинамические параметры некоторых гомологов ряда ацетатов

Вещество	μ , г / моль	ΔH_2 , кДж / моль	ΔH_0 , кДж / моль	ΔS_2 , Дж / (моль · К)	ΔS_0 , Дж / (моль · К)
этилацетат	64	27 ± 2	$15,1 \pm 0,6$	-6 ± 3	-26 ± 4
амилацетат	130	21 ± 3	$12,8 \pm 0,3$	-35 ± 10	-38 ± 1
гексилацетат	144	20 ± 2	$8,3 \pm 0,9$	-30 ± 7	-55 ± 3

Если бы, например, величина ΔH_2 соответствовала значению теоретического расчета, то частота релаксации f_r была бы на два порядка ниже, чем получается в эксперименте. Следовательно, методы молекулярной механики нуждаются в существенном уточнении. Тем более, что эксперимент дает для различных гомологов отличающиеся значения термодинамических параметров, в отличие от теоретического расчета. Кроме того, уточнены исследования конформационного перехода в этилацетате, проведенные в работе [1], где $f_r = 11,8 \text{ МГц}$ при $T = 293 \text{ К}$, что на 60% выше, чем у авторов настоящей статьи, а $\Delta H_2 = 23,8 \text{ кДж / моль}$ и $\Delta H_0 = 12 \text{ кДж / моль}$, которые занижены относительно данных, приведенных в табл. 2.

Таким образом, для ацетатов величины ΔH_2 и ΔH_0 уменьшаются с увеличением номера гомолога, изменения энтропии для всех гомологов отрицательны, величина $|\Delta S_0|$ увеличивается, а для описания поведения величины ΔS_2 требуются дальнейшие исследования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Внутреннее вращение молекул. Под ред. В. Дж. Орвил-Томаса. М.: Мир, 1977. 260 с.
2. Тиранин В.Е. Ультразвуковой резонатор с электронной системой термостатирования // Сборник научных трудов студентов, аспирантов и молодых ученых СамИИТ. 2001. Вып.3. С.3-4.
3. Кононенко В.С., Прокопьев В.И., Тиранин В.Е. Новая экспериментальная методика измерения коэффициента поглощения ультразвука в жидкостях // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2001. Т.4. №2. С.69-71.
4. Кононенко В.С., Прокопьев В.И., Тиранин В.Е. Механизм акустической релаксации в этилацетате // Физика и технические приложения волновых процессов. Тез. докл. и сообщений II Междунар. научно-техн. конф. Самара. 2003. С.102.
5. Лэмб Дж. Термическая релаксация в жидкостях // Физическая акустика / Под ред. Мезона У. М.: Мир, 1966. Т.1. Ч.1А. С.222-297.

Поступила 15.12.2003 г.