Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. С. Кононенко, В. В. Савичев, В. Е. Тиранин, Ультразвуковые исследования вращательной изомерии в пропиловом эфире уксусной кислоты, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2008, выпуск 1(), 184–188

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu600>

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: 3.91.87.62

26 апреля 2023 г., 13:17:04

Акустика

УДК 534.6

В. С. Кононенко, В. В. Савичев, В. Е. Тиранин

УЛЬТРАЗВУКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ИЗОМЕРИИ
В ПРОПИЛОВОМ ЭФИРЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Впервые получены зависимости α/f^2 от частоты ультразвука f в широком температурном и частотном диапазонах, где α — поглощение ультразвука пропилового эфира уксусной кислоты, что позволило рассчитать релаксационные и термодинамические параметры акустической релаксации, вызванной внутренним вращением групп в молекулах под воздействием ультразвуковой волны.

Первые ультразвуковые исследования пропилового эфира уксусной кислоты проводились в работах 60-х годов прошлого столетия [1–3]. Однако, как отмечают сами авторы этих работ, в них не были получены полные релаксационные кривые. Современная ультразвуковая техника и расширение рабочих температурного и частотного диапазонов позволяет определить релаксационные кривые с точностью порядка 1,5 %. В настоящей работе на основе уточнённых релаксационных кривых по новой математической методике обработки экспериментальных данных рассчитаны релаксационные и термодинамические параметры конформационных переходов в пропилацетате.

Рис. 1. Объёмное изображение химической формулы пропилового эфира уксусной кислоты

Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии от угла внутреннего вращения относительно связи C–O в пропилацетате, рассчитанная с помощью программы HyperChem® Release 7

Ультразвуковая релаксация в пропиловом эфире уксусной кислоты связана с внутренним вращением молекул относительно связи C–O (см. рис. 1). Исследование вращения относительно связи C–O методами молекулярной механики в силовом поле показало наличие двух различных потенциальных барьеров (см. рис. 2).

Для определения наличия акустической релаксации и получения численных значений термодинамических параметров, характеризующих внутренние вращения групп в молекулах, проводились исследования поглощения ультразвука в области частот от 300 кГц до 200 МГц. Измерения поглощения ультразвука осуществлялось с помощью трёх экспериментальных установок. На частотах 300 кГц–1,5 МГц применялся акустический резонатор с вогнутыми пьезопреобразователями и объёмом измерительной камеры 400 мл. Измерения на частотах 1,5–5 МГц проводились подобным резонатором с объёмом измерительной камеры 20 мл. Частотный диапазон 20–200 МГц перекрывался импульсной установкой с переменной длиной звукового пути. Поддержание температуры в измерительной камере из диапазона 233–297 К осуществлялось электронным термостатированием [4] с применением сухого льда. Для измерений резонаторами использовалась методика [5] определения времени τ , за которое амплитуда колебаний в резонаторе уменьшается

в $e = 2,718$ раз. При этом поглощение ультразвука определялось по формуле $\alpha = \frac{1}{c\tau}$. Здесь c — скорость ультразвука в жидкости, которая рассчитывается по следующей формуле: $c = \frac{2Lf_n}{n}$, где L — расстояние между центрами внутренних поверхностей пьезопластин, f_n — частота n -го резонанса системы, n — число полувольт в резонаторе.

Дисперсией скорости пренебрегали, так как её величина мала по сравнению с погрешностью определения скорости с помощью резонатора.

Истинное значение поглощения ультразвука в исследуемом веществе определялось путём вычитания из экспериментальных значений $\frac{\alpha}{f^2}$ собственных потерь акустических приборов (см. кривые на рис. 3).

Пропиловый эфир уксусной кислоты принадлежит к гомологическому ряду сложных эфиров простых спиртов уксусной кислоты и стоит на третьем месте после метилацетата и этилацетата. В том же интервале частот и при тех же температурах исследованы несколько других химических веществ, принадлежащих к тому же гомологическому ряду и стоящих в общей цепочке до и после пропилацетата. Во всех экспериментах было обнаружено по одному потенциальному барьеру, характеризуемому одним временем релаксации. Попытка обработать пропиловый эфир уксусной кислоты с учётом одного потенциального барьера, для которого справедливо отношение $\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A}{1+f^2/f_r^2} + B$, не дала положительного результата, т. е. численное значение

потенциального барьера при переходе молекулы из состояния равновесия с наибольшей энергией в состояние равновесия с наименьшей энергией не вписывалось в общую картину гомологического ряда сложных эфиров уксусной кислоты простых спиртов, а также наблюдалось значительное среднеквадратичное отклонение теоретической кривой от экспериментальных данных зависимости величины $\frac{\alpha}{f^2}$ от частоты ультразвука.

Хорошее согласование теоретических кривых зависимости $\frac{\alpha}{f^2}$ от частоты ультразвука f с практическими значениями величины $\frac{\alpha}{f^2}$ и получение удовлетворяющего общей цепочке ацетатов простых спиртов значения потенциального барьера низкочастотной релаксации были получены с помощью нижеследующего алгоритма математической обработки.

Для релаксационного процесса при постоянной температуре зависимость отношения поглощения ультразвука к квадрату частоты ультразвука $\frac{\alpha}{f^2}$ от частоты ультразвука f описывается формулой

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A_1}{1 + f^2/f_{1r}^2} + \frac{A_2}{f^2/f_{2r}^2} + B, \quad (1)$$

где $A_1 = \frac{\alpha}{f^2}$ при $f^2 \ll f_{1r}^2$, $A_2 = \frac{\alpha}{f^2}$ при $f_{1r} \ll f \ll f_{2r}$, $B = \frac{\alpha}{f^2}$ при $f^2 \gg f_{2r}^2$; f_{1r} , f_{2r} — частоты релаксации двух конформационных переходов.

Параметры A_{1i} , A_{2i} , f_{1ri} , f_{2ri} , и B_i , согласно теории должны подчиняться следующим зависимостям [6]:

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{f_{1ri}}{T_i} \right) &= x_1 - \frac{x_2}{T_i}, & \ln \left(\frac{A_{1i} T_i f_{1ri}}{2c_i} \right) &= x_3 - \frac{x_4}{T_i}, \\ \ln \left(\frac{f_{2ri}}{T_i} \right) &= x_5 - \frac{x_6}{T_i}, & \ln \left(\frac{A_{2i} T_i f_{2ri}}{2c_i} \right) &= x_7 - \frac{x_8}{T_i}, \end{aligned} \quad (2)$$

где c — скорость ультразвука в жидкости, x_i ($i = 1, 2, \dots, 8$) — коэффициенты прямых.

Учитывая соотношения (2), составлялась сумма среднеквадратичных отклонений экспериментальных данных от теоретических по всем n температурам и по всем N_i измеренным значениям $\frac{\alpha_{ij}}{f_{ij}^2}$ для каждой i -ой температуры и j -го значения коэффициента поглощения и частоты:

Рис. 3. Зависимость величины $\frac{\alpha}{f^2}$ от частоты f в пропилацетате при различных температурах

$$S = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{N_i} \left(\left(\frac{A_{1i}}{1 + f_{ij}^2 / f_{1ri}^2} + \frac{A_{2i}}{1 + f_{ij}^2 / f_{2ri}^2} - B_i \right) - \frac{\alpha_{ij}}{f_{ij}^2} \right)^2, \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} f_{1ri} &= T_i \exp \left(x_1 - x_2 \frac{1}{T_i} \right), & A_{1i} &= \frac{2c \exp \left(x_3 - x_4 \frac{1}{T_i} \right)}{T_i^2 \exp \left(x_1 - x_2 \frac{1}{T_i} \right)}, \\ f_{2ri} &= T_i \exp \left(x_5 - x_6 \frac{1}{T_i} \right), & A_{2i} &= \frac{2c \exp \left(x_7 - x_8 \frac{1}{T_i} \right)}{T_i^2 \exp \left(x_5 - x_6 \frac{1}{T_i} \right)}. \end{aligned} \quad (4)$$

Точные значения x_i ($i = 1, 2, \dots, 8$) вычисляются при помощи численных методов из условия минимума суммы S (формула (3)). По окончательным значениям x_i , используя (4), определяются релаксационные параметры конформационных переходов, значения которых приведены в табл. 1. Величина ε — относительное среднее отклонение экспериментальных значений величины $\frac{\alpha}{f^2}$ от соответствующих по частоте аппроксимирующих значений.

Таблица 1

Релаксационные параметры пропилового эфира уксусной кислоты							
T, K	$f_{1r},$ кГц	$A_1 \cdot 10^{15},$ $M^{-1}c^2$	$f_{2r},$ кГц	$A_2 \cdot 10^{15},$ $M^{-1}c^2$	$B \cdot 10^{15},$ $M^{-1}c^2$	$c,$ м/с	$\varepsilon, \%$
297	12606	45,3	2703772	2,1	37,5	1165	1,6
283	6841	66,0	1439175	3,6	33,1	1226	
273	4261	87,8	883033	5,3	30,4	1270	
263	2564	118,5	522773	8,1	29,2	1314	
253	1484	162,8	297375	12,7	28,3	1360	
243	822	228,3	161747	20,5	28,9	1407	
233	434	327,1	83644	34,3	35,1	1455	

Приведённые в табл. 1 данные свидетельствуют о том, что релаксационный параметр A быстро возрастает, а частота релаксации f_r уменьшается с понижением температуры. Это позволяет уверенно определить релаксационные и термодинамические параметры исследуемого вещества.

Согласно теории абсолютных скоростей [6] частота релаксации f_r увеличивается при возрастании абсолютной температуры T :

$$f_r = \left(\frac{kT}{2\pi\hbar} \right) \exp \left(\frac{\Delta S_2}{R} \right) \exp \left(\frac{\Delta H_2}{RT} \right), \quad (5)$$

где ΔH_2 — изменение энтальпии при переходе через барьер из состояния с более высокой энергией, R — универсальная газовая постоянная, ΔS_2 — изменение энтропии активации системы при переходе молекул в возбужденное состояние, k — постоянная Больцмана, $\hbar$ — постоянная Планка.

Из формулы (5) следует, что частота f_r непосредственно связана с высотой барьера внутреннего вращения фрагмента в молекуле. Зависимость $\ln \left(\frac{f_r}{T} \right)$ от обратной температуры является линейной в относительно нешироком температурном интервале. По её наклону определяют величину ΔH_2 . Кроме того, по (5) рассчитывают изменение энтропии активации системы ΔS_2 при переходе молекул в возбужденное состояние.

Величина поглощения ультразвука связана с разностью энергий молекулы в изомерных состояниях. Разность энтальпий ΔH_0 этих состояний связана с релаксационными параметрами по формуле

$$\Delta H_0 = -\frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{T_1c_2A_1f_{r1}}{T_2c_1A_2f_{r2}} \right), \quad (6)$$

где индекс 1 у f_r соответствует температуре T_1 , а индекс 2 — температуре T_2 , c — скорость ультразвука в жидкости.

По формуле (6) легко определить разность энтальпий изомерных состояний молекулы, проводя исследования поглощения ультразвука в достаточно широком частотном и температурном интервалах. При этом зависимость $\ln\left(\frac{TAf_r}{c}\right)$ от обратной температуры T является линейной и по её наклону вычисляют величину ΔH_0 .

Изменение энтропии ΔS_0 , соответствующее ΔH_0 , можно вычислить по формуле

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta H_0}{T_1} + R \ln \left(A_1 c_p R T_1 \frac{f_{r1}}{\pi \mu c_1 t_k^2 \Delta H_0^2} \right). \quad (7)$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная, μ — молярная масса жидкости, c_p — молярная теплоёмкость при постоянном давлении, t_k — коэффициент объёмного расширения жидкости.

Из проведённых исследований следует, что в пропиловом эфире уксусной кислоты в интервале частот 300 кГц–200 МГц наблюдается два потенциальных барьера (низкочастотный и высокочастотный), которые можно описать формулой (1). Действительно, на графике зависимости величины $\frac{\alpha}{f^2}$ от частоты f в пропилацетате при различных температурах (см. рис. 3) у величины $\frac{\alpha}{f^2}$ в высокочастотной области наблюдается присутствие «ступеньки», что свидетельствует о наличии дополнительной высокочастотной области релаксации.

По формулам (5)–(7)

были рассчитаны термодинамические параметры конформационных переходов в исследуемой жидкости, значения которых приведены в табл. 2. Погрешности полученных параметров вычислены исходя из основной погрешности измерений ε . Здесь ΔH_{1_0} , ΔH_{2_0} — разности

энергий состояний двух конформеров низкочастотной и высокочастотной областей релаксации, соответственно; ΔS_{1_0} , ΔS_{2_0} — соответствующие им изменения энтропии, ΔH_{1_2} , ΔH_{2_2} — активационные барьеры двух релаксационных процессов (низкочастотной и высокочастотной); ΔS_{1_2} , ΔS_{2_2} — изменения энтропий при переходе молекулы из состояний равновесия с наибольшей энергией в состояния устойчивого равновесия с наименьшей энергией двух релаксационных процессов.

Таким образом, в настоящей работе были обнаружены две области релаксации в пропилацетате и получены термодинамические параметры конформационного перехода. Методы молекулярной механики также указывают на наличие двух областей релаксации. Однако численные значения термодинамических параметров, полученные по программе HyperChem® Release 7 и приведённые в табл. 3, значительно меньше данных, представленных в табл. 2. Полученные результаты указывают на то, что методы молекулярной механики нуждаются в дальнейшем совершенствовании.

Таблица 2

Рассчитанные значения термодинамических параметров пропилового эфира уксусной кислоты

ΔH_{1_2} , кДж/моль	ΔH_{2_2} , кДж/моль	ΔH_{1_0} , кДж/моль	ΔH_{2_0} , кДж/моль
$26,9 \pm 0,4$	$27,9 \pm 0,6$	$17,0 \pm 0,3$	$10,5 \pm 1,7$
ΔS_{1_2} , кДж/(моль·К)	ΔS_{2_2} , кДж/(моль·К)	ΔS_{1_0} , кДж/(моль·К)	ΔS_{2_0} , кДж/(моль·К)
$-3,3 \pm 0,3$	$44,4 \pm 2,8$	$5,7 \pm 0,2$	$11,8 \pm 2,5$

Таблица 3

Теоретические значения термодинамических параметров пропилацетата (кДж/моль)

ΔH_{1_2}	ΔH_{2_2}	ΔH_{1_0}	ΔH_{2_0}
6,65	10,6	11,9	2,5

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Белинский, Б. А. Исследование поглощения ультразвука импульсным в ацетатах [Текст] / Б. А. Белинский / В сб.: Применение ультразвуки к исследованию вещества. — М.: МОПИ, 1955. — Вып. 2. — С. 151.
- Белинский, Б. А. Поглощение ультразвука на высоких частотах в пропилацетате [Текст] / Б. А. Белинский / В сб.: Применение ультразвуки к исследованию вещества. — М.: МОПИ, 1957. — Вып. 5. — С. 55.
- Старостина, О. А. Измерение поглощения ультразвука в пропилацетате оптическим методом [Текст] / О. А. Старостина / В сб.: Применение ультразвуки к исследованию вещества. — М.: МОПИ, 1957. — Вып. 5. — С. 71.
- Тиранин, В. Е. Ультразвуковой резонатор с электронной системой термостатирования [Текст] / В. Е. Тиранин / В сб. научн. тр. студентов, аспирантов и молодых ученых СамИИТ. — Самара: СамИИТ, 2001. — Вып. 3. — С. 3–4.

5. Кононенко, В. С. Новая экспериментальная методика измерения коэффициента поглощения ультразвука в жидкостях [Текст] / В. С. Кононенко, В. И. Прокопьев, В. Е. Тиранин // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. — 2001. — Т. 4, № 2. — С. 69–71.
6. Лэмб Дж. Термическая релаксация в жидкостях [Текст] / Дж. Лэмб / В кн.: Физическая акустика; под ред. У. Мезона. — М.: Мир, 1966. — Т. 1, Ч. 1А. — С. 222–297.

Самарская государственная академия путей сообщения, г. Самара
saww@yandex.ru

Поступила 29.03.2006

V. S. Kononenko, V. V. Savichev, V. E. Tiranin

ULTRASONIC RESEARCHES ACOUSTIC RELAXATION IN PROPIL ACETATE

For the first time dependences α/f^2 on frequency of ultrasound in wide temperature and frequency ranges where α — absorption of ultrasound propil acetate, that has allowed to calculate relaxation and thermodynamic parameters of the acoustic relaxation caused by internal rotation of groups in molecules under influence of a ultrasonic wave are received.

Samara state university of means of communication, Samara, Russia
saww@yandex.ru

Received 29.03.2006