

**ДИНАМИКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЦИКЛИЧЕСКОЙ
УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЖИДКОСТИ ЦИКЛОПЕНТАНОНА
В АЦЕТОНЕ В ПОЛЯРИЗАЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ**

С.М.УСЕЙНОВА

*Бакинский Государственный Университет
physics@bsu.az*

На основе теории абсолютных скоростей реакции, согласно которой, процесс дипольной релаксации полярной молекулы трактуется как процесс преодоления диполями энергетического барьера ΔF , отделяющее одно равновесное положение диполя от другого, были рассчитаны термодинамические параметры концентрированных бинарных растворов циклической углеводородной жидкости циклопентанона в ацетоне и их зависимость от температуры.

Механизм, ответственный за явления дипольной релаксации в чистых жидкостях, может быть выявлен при анализе диэлектрического поведения жидкостей при их разбавлении специально подобранными растворителями, свойства которых достаточно хорошо изучены. При выборе растворителя мы исходили из следующих соображений:

1. Молекулы растворителя и растворенного вещества должны мало отличаться друг от друга по размерам и геометрической конфигурации.
2. Между молекулами растворяемых веществ и растворителя не должно существовать каких-либо специфических взаимодействий, которые могли бы «завуалировать» механизм явления, обнаруживаемого в исследуемой чистой полярной жидкости. Как известно $[C_5H_8O]$, циклопентанон циклическое соединение с пятичленным кольцом, имеющим неплоскую форму и наиболее устойчивой конформации соответствует кольцо в форме «полукресло»

С учетом указанных требований нами в качестве растворителя был выбран ацетон $[(CH_3)_2CO]$. Также как и исследуемый циклопентанон, ацетон является полярной жидкостью; по данным оптических и диэлектromетрических исследований, он характеризуется хаотическим распределением ориентаций молекул, при этом конфигурация молекулы ацетона близка к сферической форме.

На основе изученных частотных и температурных ($-40^0C \div +40^0C$) зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ' и диэлектрических потерь ϵ''

чистого циклопентанона $[C_5H_8O = CH_2(CH_2)_3CO]$; жидкости, входящего в кетонную группу, проведенных в диапазоне сверхвысоких частот (СВЧ), при длинах волн $\lambda = 3,71$ см; 1,75 см и 8,15 мм; вариационном методом [1], а также значений диэлектрических постоянных (ϵ_0 - статическая диэлектрическая проницаемость измерена в низкочастотной (НЧ) области ($\lambda = 300$ м), ϵ_∞ - диэлектрическая проницаемость в оптическом диапазоне), и согласно статической теории Онзангера-Кирквуда-Фрелиха [2] были рассчитаны такие важнейшие молекулярные параметры, как дипольный момент молекулы в жидкой и газовой фазах ($\mu_{ж}$ и $\mu_{г}$) корреляционный параметр (g)-определяющий отклонения эффективного дипольного момента молекул в жидкой фазе от значения их момента в газовой фазе, среднее координационное число (z) - определяющее число ближайших соседей данной молекулы, поляризуемость молекулы (α), количество и доли высокочастотных дисперсий (C) в жидкости на СВЧ диапазоне, также времена релаксации (τ) и распределения времен релаксации в поляризационном процессе [3,4].

Анализ экспериментальных и расчетных данных, полученных для чистого циклопентанона, указывает на следующее:

1. Диэлектрическая релаксация чистого циклопентанона до температуры $+10^0C$ описывается единственным временем релаксации.
2. При температуре ниже $+10^0C$ в чистом циклопентаноне были обнаружены симметричные спектры временны релаксации, при этом ширина этого спектра, определяемая поляризуемостью (α), увеличивается с уменьшением температуры.

В вышеуказанном обширном диапазоне радиоволн (НЧ и СВЧ области) и в широком интервале температур и концентраций (концентрация циклопентанона x_M - имела следующие значения: $x_M = 0; 0,1472; 0,3162; 0,5087; 0,7342; 1$); были также изучены диэлектрические и молекулярно-релаксационные свойства растворов циклопентанона в ацетоне. Для всех концентраций были определены диэлектрические параметры, построены диаграммы Коул-Коула, рассчитаны время релаксации и параметр распределения времен релаксации. Был определен механизм релаксационного процесса: считается, что итоговый релаксационный процесс в растворе возникает из-за наличия в нем двух компонентов, молекулы которых, являясь полярными молекулами и совершая различные вращательные движения, порождают независимые релаксационные процессы, которые взаимно влияют друг на друга и в итоге вызывают распределение времени релаксации [5]. Результаты этого расчета приведены в таблице 1; они показывают, что с увеличением концентрации ацетона время релаксации τ_{12} молекул циклопентанона в присутствии молекул ацетона уменьшается, тогда, как увеличение концентрации циклопентанона в растворе приводит к увеличению времени релаксации τ_{21} молекул ацетона. Характер концентрационных зависимостей τ_{12} и τ_{21} связан, по-видимому, с тем, что в исследуемых растворах существует взаимное влияние вращательного движения полярных молекул различных компонентов. При разбавлении циклопентанона ацетоном ориентация более инертных

молекул циклопентанона во внешнем электрическом поле ускоряется быстро вращающимися молекулами ацетона.

Таблица 1

Времена релаксации τ_{12} и τ_{21} двух областей растворов циклопентанон – ацетон при $t = 20^0 C$. C -доля высокочастотной дисперсионной области циклопентанона. X_M -доля циклопентанона в мольных долях.
($\tau \cdot 10^{-12}$ сек)

X_M	τ_{12}	τ_{21}	C
0	-	3,23	0
0,1472	5,10	3,80	0,25
0,3162	5,63	4,64	0,41
0,5087	6,06	5,20	0,63
0,7342	6,45	5,62	0,85
1,0	6,72	-	1,0

Для последующей интерпретации полученных результатов были использованы представления теории абсолютных скоростей реакции [6], согласно которым процесс дипольной релаксации полярной молекулы можно трактовать как процесс преодоления диполями энергетического барьера ΔF , отделяющего одно равновесное положение диполя от другого. Пользуясь представлениями этой теории, для времени релаксации имеем выражение, сформулированное через термодинамические величины релаксационного процесса следующим образом:

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta F}{RT}\right) = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (1)$$

где ΔF - свободная энергия активации, h - постоянная Планка, R - универсальная постоянная, T - абсолютная температура.

Входящая в (1) величина $\left(\frac{kT}{h}\right)$ характеризует частоту, с которой полярная молекула колеблется вблизи своего равновесного положения, а ΔF - величину возбуждения, необходимого для перехода полярной молекулы через потенциальный барьер.

Свободная энергия активации процесса релаксации ΔF связана с энтальпией ΔH и энтропией ΔS активации соотношением:

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S. \quad (2)$$

Входящая в (2) энтальпия активации процесса релаксации ΔH , находится из наклона зависимости $(\lg \tau)$ от $\left(\frac{1}{T}\right)$,

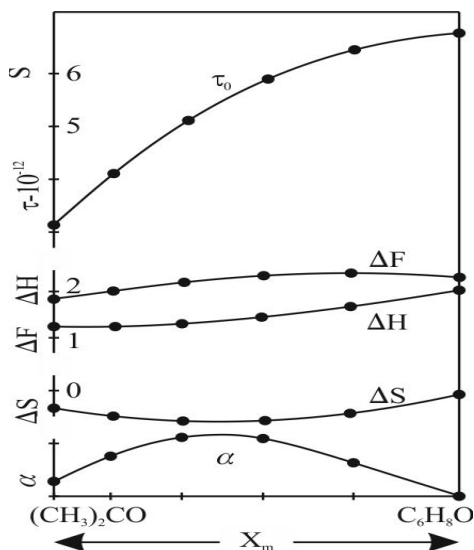
$$\Delta H = 2,303R \frac{d \lg \tau}{d\left(\frac{1}{T}\right)} ; \quad (3)$$

С учетом выражения (2) в (1) можно считать, что в процессе активации принимают участие два механизма. Первый из них определяется энергией разрыва всех связей релаксирующей единицей с окружением при преодолении

барьера, чему соответствует энтропийный множитель $\exp(\Delta H/RT)$. Механизм другого, описываемый энтропийным множителем уравнения (1) $\exp(\Delta S/R)$, характеризует процесс перераспределения ближнего окружения для того, чтобы освободить новое равновесное положение, которое смогла бы занять релаксирующая единица. Данная величина также отражает число свободных мест вблизи релаксирующей молекулы и, поэтому дает представление о структуре ближнего окружения.

Уравнения (1), (2), (3) были использованы для вычисления энергии активации ΔF , энтальпии ΔH и энтропии ΔS процесса релаксации во всех растворах циклопентанона в ацетоне.

Рис. 1. Средние времена релаксации τ_0 , параметры распределения времен релаксации α , свободная энергия ΔF , энтальпия ΔH и энтропия ΔS активации процесса релаксации растворов циклопентанон-ацетон при $t = 20^\circ C$. X_M - концентрация циклопентанона в мольных долях.



Таким образом, наблюдаемая тенденция к синхронности вращательных движений различных сортов молекул в растворе позволяет предположить, что в исследуемых растворах существует отклонение от хаотичности в среднем распределении взаимных ориентаций молекул циклопентанона к молекулам ацетона. Это предположение подтверждается также зависимостями энергии активации ΔF , энтальпии ΔH и энтропии ΔS активации дипольной релаксации от концентрации раствора (рис.1). С увеличением концентрации циклопентанона в растворе в зависимости ΔH от X_M отмечается минимум; при этом ΔS уменьшается по абсолютной величине.

Изучение зависимости значений термодинамических параметров от температуры, подтвердили верность вышесказанных предположений о природе дипольной релаксации в концентрированных растворах циклопентанон-ацетон (таблица 2).

Свободная энергия ΔF , энтальпия ΔH и энтропия ΔS активации процесса релаксации в растворах циклопентанон-ацетон

Температура, $t^{\circ}\text{C}$	Концентрация циклопентанона в мольных долях (X_M)											
	0		0,1472		0,3152		0,5087		0,7342		1,0	
-40	1,59	0,39	1,73	0,51	1,81	0,53	1,94	0,54	2,00	0,41	2,13	0,29
-20	1,66	0,46	1,77	0,55	1,87	0,59	2,00	0,60	2,03	0,44	2,11	0,27
0	1,71	0,51	1,84	0,62	1,92	0,64	2,03	0,63	2,08	0,49	2,10	0,26
20	1,74	0,54	1,88	0,66	2,02	0,74	2,09	0,69	2,14	0,55	2,16	0,32
40	1,78	0,58	1,91	0,69	2,04	0,76	2,13	0,73	2,17	0,58	2,20	0,36
ΔH	1,20		1,22		1,28		1,40		1,59		1,84	

ЛИТЕРАТУРА

1. Касимов Р.М., Усейнова С.М. Измерение диэлектрических коэффициентов полярных жидкостей на СВЧ с применением универсальных номограмм. М.: Измерительная техника, 1975, №2, с.80-85.
2. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: Иностранная литература, 1980, 250 с.
3. Усейнова С.М. Диэлектрические свойства и молекулярное строение циклопентанона // Вестник БГУ, 2003, №4, с.177-181.
4. Усейнова С.М. Зависимость диэлектрических свойств жидкостей и их растворов от температуры. Мат. конф. «Актуальные проблемы физики». Баку: 2006, с.76.
5. Усейнова С.М. Изучение молекулярно-релаксационных процессов в растворах циклопентанон-ацетон // Вестник БГУ, 2009, №4, с. 166-171
6. Глестон С., Лейдлер К., Эфринг Г. Теория абсолютных скоростей реакции М.: Наука, 1978, 352с.

TƏMİZ TSİKLİK KARBOHİDROGEN MAYE TSİKLOPENTANONUN ASETONDA KONSENTRASİYALANMIŞ MƏHLULLARININ POLYARİZASİYAYA PROSESİNDƏ TERMODİNAMİK PARAMETRLƏRİNİN DİNAMİKASI

S.M.USEYNOVA

XÜLASƏ

Reaksiyaların mütləq sürətləri nəzəriyyəsi əsasında, polyar molekulun dipol relaksasiyası prosesini, bir-birindən ΔF energetik baryeri ilə ayrılan bir tarazlıq vəziyyətindən digər tarazlıq vəziyyətinə keçidi kimi qəbul edərək, ifrat yüksək tezliklər oblastında polyarizasiya olunmuş, müxtəlif konsentrasiyalı tsiklopentanon-aseton məhlullarının termodinamik parametrləri və onların temperatur asılılığı öyrənilmişdir.

DYNAMICS OF THERMODYNAMIC PARAMETERS OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF CYCLIC HYDROCARBON LIQUID CYCLOPENTANON IN ACETONE AT THE POLARIZATION PROCESS

S.M.USEYNOVA

SUMMARY

Thermodynamic parameters of the concentrated solutions of cyclopentanone-polarized within the range of ultrahigh frequencies, as well as their dependency from the temperature have been estimated on the basis of the theories of the absolute speed of reactions, according to which the process of dielectrical relaxation of polar molecule has been interpreted as a process of overcoming energy barrier ΔF by dipoles.