

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В РАСТВОРАХ ЦИКЛОПЕНТАНОН-АЦЕТОН

С.М.УСЕЙНОВА

Бакинский Государственный Университет

info@bsu.az

В обширном диапазоне радиоволн (низкочастотные и сверхвысокочастотные области) и в широком интервале температур и концентраций изучены диэлектрические и молекулярно-релаксационные свойства растворов циклопентанона в ацетоне. Для всех концентраций растворов определены диэлектрические параметры, время релаксации и параметр распределения времен релаксации. 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 в итоге вызывают распределение времени релаксации.

В данной работе приведены результаты исследований релаксационных процессов электрической поляризации растворов циклопентанона в ацетоне, полученные на основе измерений диэлектрических характеристик (ϵ_0 - статистической диэлектрической проницаемости, ϵ' - диэлектрической проницаемости ϵ' и показателя поглощения - ϵ'') этих растворов в низкочастотном (НЧ) и сверхвысокочастотном диапазонах (СВЧ) радиоволн.

Один из компонентов исследуемых растворов – ацетон $[(CH_3)_2CO]$, характеризуется хаотическим распределением ориентации молекул, что подтверждается данными релеевского рассеивания света, а также тем, что диэлектрические свойства ацетона на низких частотах хорошо описываются теорией диэлектрической поляризации Онзагера, которая, как известно, базируется на допущении, что в описываемых этой теорией полярных жидкостях нет ближнего ориентационного порядка дипольных молекул [1,2].

В отличие от ацетона диэлектрические свойства циклопентанона $[C_5H_8O]$ на низких частотах не полностью описываются теорией Онзагера; величина дипольного момента циклопентанона, определяемая по теории Онзагера, несколько меньше значения дипольного момента, определенного в газовой фазе. Это объясняется тем, что в жидком циклопентаноне благодаря наличию слововыраженных межмолекулярных водородных связей имеет место тенденция к образованию молекулярных комплексов с антипараллельным расположением диполей в них.

Для измерения статической диэлектрической проницаемости ε_0 исследуемых жидкостей и растворов вне дисперсии электромагнитных волн был использован вариационный метод, принцип которого заключался в измерении емкости нового, специально разработанного измерительного конденсатора в пустом состоянии, и измерении емкости того же измерительного конденсатора, но уже заполненного исследуемой жидкостью.

Диэлектрическая проницаемость ε' и диэлектрические потери ε'' растворов циклопентанона в ацетоне были измерены в сверхвысокочастотном диапазоне при длинах волн $\lambda=32,1$ мм, 17,5 мм и 8,15 мм. Измерения проводились с помощью волноводного метода [3], основанного на определении толщины отражающего слоя жидкости в короткозамкнутой на конце волноводной ячейке, при которой отмечается первый минимум коэффициента стоячей волны и значения коэффициента стоячей волны в точке минимума. Измерения проводились в интервале концентраций от 0 до 100%, и в интервале температур от -40^0 С до $+40^0$ С. По экспериментальным данным ε' и ε'' были рассчитаны времена релаксации (τ) электрической поляризации и величины параметра (α), характеризующего наличие в исследуемых жидкостях и растворах некоторого спектра распределения времен релаксации вблизи наиболее вероятного.

Частотная зависимость ε' и ε'' ацетона довольно хорошо следует известному уравнению Дебая:

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}; \quad (1)$$

а для циклопентанона и его растворов в ацетоне лучшее приближение дает эмпирическое соотношение Дебая-Коула:

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}; \quad (2)$$

где ω - круговая частота; ε_0 - статистическая и ε_∞ - оптическая диэлектрические проницаемости, определяемые, соответственно, на низких частотах и оптическом диапазоне длин волн [4].

Используемые в формуле (2) значения ε_∞ для растворов вычислялись по формуле:

$$\varepsilon_\infty = \varepsilon_{\infty 1}\varphi_1 + \varepsilon_{\infty 2}\varphi_2, \quad (3)$$

где $\varepsilon_{\infty 1}$ и $\varepsilon_{\infty 2}$ предельные значения для ацетона и циклопентанона, полученные путем экстраполяции высокочастотных значений ε' и ε'' найденных нами; φ_i - концентрация в объемных долях. Значения ε_0 были измерены при частоте 1 мГц.

По найденным значениям ε_0 , ε' , ε'' и ε_∞ для чистого циклопентанона [5-7] и исследуемых растворов были построены диаграммы Коул-Коула; семейство таких диаграмм при температуре 20^0 С приведены на рис. 1. Аноло-

гичный вид имеют свойства диаграмм Коул-Коула, построенные при других значениях температуры.

Как это видно из рис. 1 у исследуемых растворов с увеличением концентрации циклопентанона в растворе величина параметра распределения времен релаксации $\alpha = \frac{2}{\pi} \omega$, где ω - угол между осью абсцисс на рис. 1 и прямой, соединяющей центр окружности диаграммы Коул-Коула с точкой $(\epsilon_{\infty}, 0)$, проходит через максимум, лежащий в области средних концентраций. При этих концентрациях наблюдается довольно заметное распределение времен релаксации. Характерно, что с понижением температуры, величина параметра α в растворах значительно возрастает по величине (таблица 1).

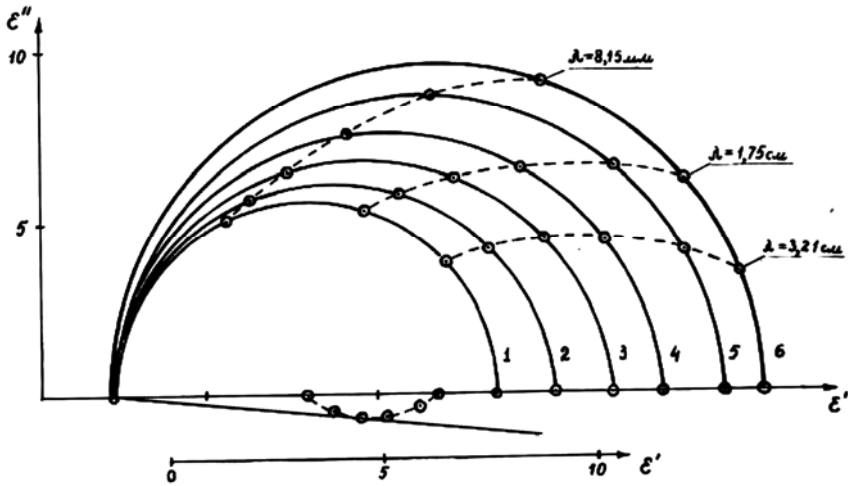


Рис.1 Диаграммы Коул-Коула растворов циклопентанон-ацетон при концентрация циклопентанона - в мольных долях для диаграммы

- 1 - $x_m = 1,000$; 2 - $x_m = 0,7342$; 3 - $x_m = 0,5087$; 4 - $x_m = 0,3152$;
5 - $x_m = 0,1472$; 6 - $x_m = 0$.

Таблица 1

Времена релаксации τ и параметры распределения растворов циклопентанон – ацетон, $(\tau \cdot 10^{-12} \text{сек})$

Температура $t^{\circ}C$	Концентрация циклопентанона											
	0		0,1472		0,3152		0,5087		0,7342		1,0	
	τ	α	τ	α	τ	α	τ	α	τ	α	τ	α
-40	6,35	0,09	8,53	0,10	10,1	0,12	13,3	0,10	16,5	0,16	20,3	0,15
-20	5,04	0,04	6,23	0,09	7,74	0,11	9,94	0,08	10,6	0,09	12,5	0,10
0	4,07	0,03	5,16	0,06	6,04	0,09	7,29	0,07	8,25	0,06	8,30	0,03
20	3,23	0,01	4,09	0,03	5,02	0,05	5,91	0,05	6,40	0,02	6,72	0
40	2,76	0	3,30	0,02	4,04	0,04	4,65	0,04	4,98	0,02	5,22	0

Согласно данным работ [7], обнаруживаемое в жидкостях и растворах распределение времен релаксации в ряде случаев может быть объяснено, если предположить, что реальный релаксационный процесс в таких системах является наложением двух или нескольких независимо действующих релаксационных процессов, каждый из которых характеризуется единственным временем релаксации. В исследуемой системе ацетон-циклопентанон оба компонента являются полярными. Поэтому следует ожидать, что в этих растворах распределение времен релаксации определяется наличием в растворе двух релаксационных процессов, обусловленных существованием в растворе двух типов полярных молекул.

Для вычисления времени релаксации для обеих процессов был использован метод, описанный в [8]. Как видно из таблицы 1, с увеличением концентрации ацетона в растворе время релаксации молекул циклопентанона в присутствии молекул ацетона уменьшается, тогда как увеличение концентрации циклопентанона в растворе приводит к увеличению времени релаксации молекул ацетона. Характер концентрационных зависимостей времен релаксацией компонентов связан, по-видимому, с тем, что в исследуемых растворах существует взаимное влияние вращательных движений полярных молекул различных компонентов. При разбавлении циклопентанона ацетоном ориентация более инертных молекул циклопентанона во внешнем электрическом поле ускоряется быстро вращающимися молекулами ацетона. Обратная картина отмечается при разбавлении ацетона циклопентанолом.

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 по отношению к молекулам ацетона.

Выводы

Выполнено экспериментальное исследование процессов диэлектрической релаксации растворов циклопентанона в ацетоне в широком интервале концентраций (от 0 до 100% циклопентанона) при длинах волн $\lambda=300$ мм (НЧ область) и $\lambda=32,1$ мм, 17,5 мм, 8,15 мм (СВЧ область) в температурном интервале от -40°C до $+40^{\circ}\text{C}$. определены диэлектрические характеристики всех концентраций раствора (ϵ_0 , ϵ' , ϵ'' , ϵ_{∞}) и их температурные зависимости; построены диаграммы Коул-Коула; определены времена релаксаций и параметры распределения времен релаксаций. Полученные данные позволяют предположить, что в изученных растворах циклопентанона в ацетоне, характер концентрационных зависимостей времен релаксаций в них взаимное влияние вращательных движений полярных молекул различных компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шахпаронов М.И. Методы исследования теплового движения молекул и строения молекул. М.: МГУ, 1983, 350 с.
2. Шахпаронов М.И., Касимов Р.М., Ахадов Я.Ю. Укр. хим. журнал. 1983, т. VII, №8, с. 141-150.
3. Усейнова С.М., Касимов Р.М. Измерительная техника. 1975, №4, с. 108-119.

4. Smyth S.P. Dielectric behavior and structure. H.V.Mc. Graw.Hill. 1955, 275 p.
5. Усейнова С.М. Диэлектрические свойства и молекулярное строение циклопентанона. Вестник БГУ. 2003, №4, с. 177-181.
6. Усейнова С.М. Зависимость диэлектрических свойств жидкостей и их растворов от температуры // Труды международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы физики». Баку, 2006, с. 76-77.
7. Усейнова С.М. Изучение релаксационных процессов в растворах циклопентанона в циклопентане // Труды международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы физики». Баку, 2008, с.156-158.
8. Bergmann K., Roberts M., Smyth S.P. "J. Phys. Chem", 1980, №64, p.655.

**TSİKLOPENTANON – ASETON MƏHLULLARINDA
MOLEKULYAR-RELAKSİON PROSESLƏRİN TƏDQİQ OLUNMASI**

S.M.USEYNOVA

XÜLASƏ

Radiodalğaların əhatəli diapazonunda (alçaq tezliklər və ifrat yüksək tezliklər diapazonları) geniş temperatur və konsentrasiyalar intervallarında tsiklopentanon-aseton məhlullarının dielektrik və molekulyar-relaksion xassələri tədqiq olunmuşdur.

Məhlulların bütün konsentrasiyaları üçün dielektrik xarakteristikaları, relaksasiya müddətləri və onların paylanma parametrləri hesablanmışdır. Relaksasiya prosesinin mexanizmi müəyyənləşdirilmişdir və hesab edilmişdir ki, yekun relaksasiya prosesi məhluldakı iki komponentin polyar molekullarının müstəqil relaksasiya proseslərinin varlığı nəticəsində meydana gəlir; hər bir relaksasiya prosesini isə tsiklopentanonun və asetonun molekullarının fərqli fırlanma hərəkətləri doğurur.

**THE STUDY OF MOLECULAR-RELAXATION PROCESSES
IN THE SOLUTION OF CIKLOPENTANONE-ACETONE**

S.M.USEYNOVA

SUMMARY

Dielectrical and molecular-relaxation properties of the solution of ciklopentanone in acetone were studied in a wide diapason of radio waves (the low frequency and super radio-frequency areas) and in a broad interval of the temperature and concentration. Dielectrical parameters, time of relaxation and the parameter of time distribution are determined for all concentrations of the solutions. The mechanism of relaxation process was established: total relaxation process in the solution appears because of the presence of two components in it, the molecules of which are arctic molecules and make different revolve motion and generate the independent relaxation processes which mutually affect each other and cause the distribution of the time of relaxation.