

**ДИНАМИКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЧИСТОЙ  
УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЖИДКОСТИ ЦИКЛОПЕНТАНОЛА  
В ПОЛЯРИЗАЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ**

**С.М.УСЕЙНОВА**

*Бакинский Государственный Университет*

*На основе теории абсолютных скоростей реакции, согласно которым, процесс дипольной релаксации полярной молекулы трактуется как процесс преодоления диполями энергетического барьера  $\Delta F$ , отделяющего одно равновесное положение диполя от другого, были рассчитаны термодинамические параметры циклопентанола и их зависимость от температуры.*

Анализ полученных частотных и температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ( $\xi'$ ) и диэлектрических потерь ( $\xi''$ ), впервые проведенная автором вариационным методом [1] чистого циклопентанола [2,3], указывает на следующее:

1. Во всем исследованном температурном интервале, вплоть до точки плавления, диэлектрические свойства чистого циклопентанола описываются двумя релаксационными процессами.
2. С понижением температуры вклад высокочастотной дисперсионной области в спектре заметно уменьшается.

Для последующей интерпретации полученных результатов были использованы представления теории абсолютных скоростей реакции [4,5], согласно которым процесс дипольной релаксации полярной молекулы можно трактовать как процесс преодоления диполями энергетического барьера  $\Delta F$ , отделяющего одно равновесное положение диполя от другого. Пользуясь представлениями этой теории, имеем выражение для времени релаксации, сформулированное через термодинамические величины релаксационного процесса следующим образом:

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

где  $\Delta F$  – свободная энергия активации,  $h$ -постоянная Планка,  $R$ -универсальная постоянная,  $T$ - абсолютная температура.

Входящая в (1) величина  $(kT/h)$  характеризует частоту, с которой полярная молекула колеблется вблизи своего равновесного положения, а  $\Delta F$  - величину

возбуждения, необходимого для перехода полярной молекулы через потенциальный барьер.

Свободная энергия активации процесса релаксации  $\Delta F$  связана с энтальпией  $\Delta H$  и энтропией  $\Delta S$  активации соотношением:

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

Входящая в (2) энтальпия активации процесса релаксации  $\Delta H$ , находится из наклона зависимости ( $\lg\tau$ ) от ( $1/T$ )

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

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 энтальпийный множитель  $\exp(\Delta H/RT)$ . Механизм другого, описываемый энтропийным множителем уравнения (1)  $\exp(\Delta S/RT)$ , характеризует процесс перераспределения ближнего окружения для того, чтобы освободить новое равновесное положение, которое смогла бы занять релаксирующая единица. Величина  $\Delta S/R$  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  $\Delta F$ , энтальпии  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$  процесса релаксации в чистом циклопентаноле. Данные интерпретировались в сравнении с уже известными данными, полученными для ацетона, этилового и метилового спиртов и др [6].

Полученные результаты для чистого циклопентанола согласуются с представлениями, развитыми в работах [4], на основе анализа релаксационных характеристик ряда спиртов. В рамках этих представлений можно считать, что низкочастотная дисперсионная область циклопентанола определена процессами распада водородносвязанных цепочек: при этом величина, обратная времени релаксации этой дисперсии характеризует вероятность разрыва водородных связей. Релаксация мономерных молекул циклопентанола, а также молекул на концах цепочек, определяет существование на микроволнах второй высокочастотной дисперсионной области. На справедливость этого утверждения указывает то обстоятельство, что время релаксации последней дисперсии по порядку величины близко к временам релаксации чистых циклопентанола, ацетона и некоторых других соединений, конфигурация молекул которых близка к молекулам циклопентанола. Далее, повышение температуры приводит к возрастанию вероятности разрыва водородных связей в линейных мультимерных образованиях, а следовательно, в конечном итоге, к увеличению процента мономерных молекул в чистом циклопентаноле. Этот эффект находит свое подтверждение в данных таблицы 1, согласно которой с возрастанием температуры с  $-20^{\circ}\text{C}$  до  $+40^{\circ}\text{C}$  вклад  $S_2$  высокочастотной дисперсионной области, определяемый в основном

процессами релаксации мономерных молекул циклопентанола, увеличивается вдвое.

Таблица 1

Свободная энергия  $\Delta F$ , энтальпия  $\Delta H$  и энтропия  $\Delta S$  активации процессов релаксации в циклопентаноле (все величины даны в ккал/моль)

Температура, °C	Низкочастотная дисперсия			Высокочастотная дисперсия		
	$\Delta F$	$\Delta H$	$-T \Delta S$	$\Delta F$	$\Delta H$	$-T \Delta S$
-20	3,61	3,47	0,14	1,81	0,47	1,34
-10	3,66	3,45	0,21	1,86	0,45	1,41
0	3,61	3,43	0,18	1,93	0,43	1,50
10	3,65	3,41	0,24	1,99	0,41	1,58
20	3,67	3,39	0,28	2,04	0,39	1,65
30	3,69	3,37	0,32	2,10	0,37	1,73
40	3,67	3,35	0,32	2,14	0,35	1,79

На принципиальное отличие механизмов образования низкочастотной и высокочастотной дисперсий в чистом циклопентаноле указывают также величины энтальпии  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$  активации обоих релаксационных процессов (таблица 1). Так как образование низкочастотной дисперсии связано с механизмом ориентационного упорядоченного части молекул циклопентанола, то  $\Delta H$  этого процесса релаксации имеет повышенное значение ( $\Delta H = 3,39$  ккал/моль), а  $\Delta S$  будучи отрицательной по знаку, имеет значение близкое к нулю ( $-T \Delta S \approx 0,28$  ккал/моль). Процесс свободной релаксации мономерных молекул, как и следовало бы ожидать, характеризуется малыми значениями  $\Delta H$  и повышенными абсолютными значениями  $\Delta S$  (соответственно,  $\Delta H = 0,39$  ккал/моль,  $-T \Delta S = 1,65$  ккал/моль). Резюмируя данные исследования, можно сказать, что диэлектрическое поведение чистого циклопентанола при всех температурах описывается в терминах двух релаксационных процессов. Первый из них, определяющий низкочастотную дисперсию, связан с процессами распада водородно-связанных линейных цепочек молекул циклопентанола, а второй – с релаксацией мономерных молекул циклопентанола, а также молекул на концах цепочек.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р.М.Касимов, Усейнова С.М. Измерение диэлектрических коэффициентов полярных жидкостей на СВЧ с применением универсальных номограмм. «Измерительная техника», М.: №2, 1975, с.80-83.
2. Усейнова С.М. Диэлектрические свойства и релаксационные характеристики циклопентанола. Известия БГУ, №2, 2004.
3. Усейнова С.М. Изучение молекулярного строения циклических углеводов в диапазонах НЧ и СВЧ. Fizikamın aktual problemləri, III Respublika elmi konfransiyası materialı, Bakı, 2004.
4. Eyring H.J. Chem. Phys., 4, 283, 1986.
5. Глестон С., Лейдлер К., Эфринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.:1978.

6. Ахадов Л.Ю. Шахпаронов М.И., Касимов Р.М., Корнилова Н.В., ЖСК, №2, 131, 1961.

**TƏMİZ TSİKLİK KARBOHİDROGEN MAYE TSİKLOPENTANOLUN  
POLYARİZASIYA PROSESİNDƏ TERMODİNAMİK PARAMETRLƏRİNİN  
DİNAMİKASI**

**S.M.USEYNOVA**

**XÜLASƏ**

Reaksiyaların mütləq sürətlər nəzəriyyəsi əsasında, polyar molekulun dipol relaksasiyası prosesini,  $\Delta F$  energetik baryerinin bir-birindən ayırdığı bir tarazlıq vəziyyətindən digərinə keçid kimi qəbul edərək, ifrat yüksək tezliklər oblastında polyarizasiya olunmuş tsiklopentanolun termodinamik parametrləri hesablanmış və onların temperatur asılılığı öyrənilmişdir.

**DYNAMICS OF THERMODYNAMIC PARAMETERS OF CLEAN  
HYDROCARBONIC LIQUID CYCLOPENTANOL IN POLARIZATION PROCESS**

**S.M.USEYNOVA**

**SUMMARY**

Thermodynamic parameters of cyclopentanol and their dependence on temperature have been designed on the basis of the theory of absolute speeds of reaction according to which, process of dipole relaxations of a polar molecule is treated as process of overcoming by dipoles of the power barrier  $\Delta F$  separating one balance position of a another dipole.