Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№2) 2018 PP.126-130

ПРИРОДА И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ АКУСТИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ЖИДКОМ 1,4-БУТАНДИОЛЕ И ЕГО РАСТВОРАХ С ПОЗИЦИЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Т. Жумаев, С. Умарова

Каршинский государственный университет, Карши, Узбекистан
(Получена 23.12.2016)

Мақолада биринчи бўлиб 1,4-бутандиол ва унинг сувдаги ҳамда Н-бутанолдаги аралашмалари учун олинган акустик спектрлар 293°К дан 333°К температура интервалида, 1 МГц дан 7.16 ГГц частота оралиғидаги эксприментал натижалар анализ қилинган. Акустик спектроскопия методи ёрдамида олинган эксприментал натижаларга асосланиб, икки атомли диолларнинг молекуляр механизми ўрганилган.

Впервые изучены акустические спектры 1,4-бутандиола и его растворов в воде и Н-бутаноле в диапазоне частот от 1 МГц до 7.16 ГГц и интервале температур от 283 К до 333 К. Найдены термодинамические параметры сверхбыстрых процессов, активных в акустических спектрах. Рассмотрены вероятные молекулярные механизмы акустической релаксации в двухатомных спиртах.

Experimental results of acoustic spectra of 1,4-butandiol and its mixtures in water and in H-butanes are presented in temperature from 293°K to 333°K and frequencies from 1 MHz to 7.16 GHz. Possible molecular mechanisms of acoustic relaxation in two atomic diols are considered.

Актуальность проблемы вызвана необходимостью получения информации о молекулярных механизмах быстрых и сверхбыстрых процессов, протекающих при тепловом движении молекул сильновязких жидкостей. Объект исследования – 1,4-бутандиол, имеющий две гидроксильные группы, способные образовывать как внутримолекулярные, так и межмолекулярные связи О-Н…О. Кинетика реакций образования и разрывы внутри межмолекулярных Н-связей в этих жидкостях изучены недостаточно. Для исследования неравновесных процессов нами использованы методы акустической спектроскопии.

Цель работы – экспериментальное исследование акустических спектров 1,4-бутандиола и его растворов в воде и Н-бутаноле; определение релаксационных характеристик наблюдаемых областей акустической релаксации в этих жидкостях; анализ возможного молекулярного механизма быстрых и сверхбыстрых процессов, протекающих в ходе теплового движения молекул исследуемых жидкостей, с использованием термодинамики неравновесных процессов.

Экспериментальные данные об акустических свойствах двухатомных спиртов и их растворов могут быть использованы при подборе насадок в смазочные масла и при составлении мицелярных растворов для повышения нефтеотдачи пластов с помощью поверхностно-активных веществ

Акустические спектры 1,4-бутандиола в воде и Н-бутаноле изучены впервые. Акустические эксперименты проводили в диапазоне частот от 1 МГц до 7.16 ГГц в интервале температур 283–333 К. Определены релаксационные параметры, проанализированы природа и молекулярные механизмы акустической релаксации в

жидких бутандиолах и их растворах с позиций неравновесной термодинамики. Найдены кинетические и термодинамические характеристики реакций образования и распада меж- и внутримолекулярных водородных связей O-H…O [1]. Найденные релаксационные параметры исследуемых объектов приведены в табл. 1, 2 и 3.

Таблица 1. Релаксационные параметры 1,4-бутандиола.

Параметры	Температура, К		
	293	313	333
$A\times10^{15}$, $м^{-1}с^2$	790	360	145
ε_{PS}	0.3	0.2	0.1
$\tau_{PS}\times10^{10}$, с	2.5	2.0	1.5
$B\times10^{15}$, $м^{-1}/с^2$	40	40	55
V_0, м/с	1625	1556	1505
V_T, м/с	1814	1673	1566
η_v/η_s	0.71	0.81	0.6

Таблица 2. Релаксационные параметры водных растворов 1,4-бутандиола.

Параметры	Температура, К (с=0.8 м.д. 1,4-бутандиола)			Температура, К (с=0.475 м.д. 1,4-бутандиола)		
	293	313	333	293	313	333
$A\times10^{15}$, $м^{-1}с^2$	630	260	110	270	115	-
ε_{PS}	0.25	0.17	0.08	0.2	0.1	-
$\tau_{PS}\times10^{10}$, с	1.8	1.2	0.8	1.2	0.9	-
$B\times10^{15}$, $м^{-1}/с^2$	25	55	50	40	40	-
V_0, м/с	1637	1557	1520	1690	1636	1598
V_r, м/с	1941	1668	1574	1898	1687	1625
η_v/η_s	0.7	0.7	0.9	1.0	1.4	1.4

Таблица 3. Релаксационные параметры спиртовых растворов 1,4-бутандиола (c=0.8 м.д. 1,4-бутандиола).

Параметры	Температура, К		
	283	293	313
$A\times10^{15}$, $м^{-1}с^2$	840	520	245
ε_{PS}	0.15	0.10	0.85
$\tau_{PS}\times10^{10}$, с	5.3	4.1	3.7
$B\times10^{15}$, $м^{-1}/с^2$	40	55	55
V_0, м/с	1557	1523	1489
V_r, м/с	1887	1775	1588

Как следует из табл. 1-3, релаксационный параметр A и релаксационная сила ε_{PS} в этих жидкостях с ростом температуры уменьшаются. Величины $\eta_v/\eta_s \approx 1$ слабо зависят от температуры. Время релаксации τ_{PS} с ростом температуры уменьшается. Релаксационные величины τ_{PS} и ε_{PS} для растворов 1,4-бутандиола зависят от концентрации. Согласно исследованиям, выполненным Шахпароновым [1], уменьшение ε_{PS} с ростом температуры жидкого спирта характерно для процессов, сопровождающихся изменением числа межмолекулярных водородных связей

O-H…O Это может иметь место и в диолах. С ростом температуры число реакций разрыва межмолекулярных водородных связей O-H…O уменьшается и, следовательно, снижается релаксационная сила процесса. Поэтому можно полагать, что акустическая релаксация в 1,4-бутандиоле и его растворах обусловлена реакциями разрыва межмолекулярных водородных связей O-H…O Эти реакции могут сопровождаться процессами изменения конформации диола [1].

Рассмотрим молекулярные механизмы этих реакций. Молекулы диолов содержат две группы O-H. Каждая группа может образовать две межмолекулярные связи O-H…O Мономерные звенья молекул [$CH_2(OH)CH_2CH_2CH_2(OH)$, $CH_2(OH)CH_2CH_2(OH)CH_2$], как правило, имеют до четырех межмолекулярных водородных связей O-H…O с соседними молекулами. Также молекулы диолов образуют межмолекулярные связи C-H…C, C-H…O. В ходе теплового движения молекул происходит образование, разрыв, перенос указанных H-связей. Структура в целом сложна и полное описание механизма ее вариации с помощью представлений об ассоциатах вряд ли возможно. Как показывают результаты многочисленных исследований механизма теплового движения молекул таких жидкостей, как алифатические [2, 3] и ароматические спирты, для описания акустических, диэлектрических, релеевских свойств достаточно ограничиться учетом межмолекулярных связи O-H…O Такой способ возможен по той причине, что межмолекулярные связи O-H…O значительно прочнее, чем связи C-H…C, C-H…O. Уменьшение энтальпии системы ($\Delta H_{\text{МВС}}$) в результате реакций образования межмолекулярных связей O-H…O порядка 20 кДж/моль, а ($\Delta H_{\text{ВВС}}$) внутримолекулярных связей O-H…O составляет 6–10 кДж/моль, межмолекулярных связей C-H…C, C-H…O – около 2–6 кДж/моль. Поэтому рассматривая МВС O-H…O относительно независимой, можно описать молекулярный механизм акустической релаксации в рамках представления об ассоциатах.

Чистые жидкие бутандиолы можно рассматривать как макромолекулы, у которых мономеры $C_4H_8(OH)$ соединены друг с другом связями O-H…O, образуя неупорядоченную трехмерную сетку. При тепловом движении возникают флуктуации энергии молекулярных колебаний, достаточные для того, чтобы разрушить одну или даже две связи O-H…O. Процессы образования и разрыва межмолекулярных водородных связей O-H…O можно рассматривать как мономолекулярные реакции вида [3]

$$M_{m-1} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} M_m, \tag{1}$$

где M_m – макромолекулярный образец диола до разрыва одной связи O-H…O, M_{m-1} – тот же образец диола после разрыва одной межмолекулярной связи O-H…O, k_1 и k_{-1} – константы скоростей прямой и обратной реакции соответственно. Элементарные события реакции протекают следующим образом. В каждой макромолекуле, строение которой в данном случае уточнять нет необходимости, происходит разрыв одной межмолекулярной связи O-H…O В результате разрыва одной связи O-H…O макромолекула M_m изменяет свою структуру, превращаясь в макромолекулу M_{m-1}. В макромолекуле может происходить разрыв двух и более межмолекулярных связей O-H…O В этом случае распад каждой связи O-H…O в отдельности описывается реакцией (1), поскольку эти реакции кинетически и термодинамически неразличимы.

Согласно теории релаксационных процессов [1], связь времени релаксации τ и константы скорости реакции в этом случае дается соотношением:

$$\tau_{PT}^{-1} = k_1 + k_{-1} = k_{-1}(1+K)\,, \tag{3}$$

$$\tau_{PT} = \tau_{PS}(1+\varepsilon_{PS})\,, \tag{4}$$

где константа равновесия процесса (1)

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{МВС}} - T\Delta S_{\text{МВС}}}{RT}\right), \tag{5}$$

$\Delta H_{\text{МВС}}$ и $\Delta S_{\text{МВС}}$ – энтальпия и энтропия реакции образования одной межмолекулярной связи О-Н…О Для вычисления k_1 и k_{-1} необходимо знать величины K или $\Delta H_{\text{МВС}}$,. Согласно [2], в чистых бутандиолах $\Delta H_{\text{МВС}}$= –22 кДЖ/моль и $\Delta S_{\text{МВС}}$= –28 кДЖ/моль. Эти величины определены по результатам ИК спектроскопического исследования чистых бутандиолов в интервале температур от 293 до 573 К.

Из (3), (4) и (5) следует, что константы скоростей прямой и обратной реакции (2) в жидком бутандиоле равны

$$k_1 = \tau_{PT}^{-1}\frac{\exp\left[\left(-\Delta H_{\text{МВС}} - T\Delta S_{\text{МВС}}\right)\right]}{1+\exp\left[\left(-\Delta H_{\text{МВС}} - T\Delta S_{\text{МВС}}\right)/RT\right]}, \tag{6}$$

$$k_{-1} = \tau_{PT}^{-1}\left\{1+\exp\left[\left(-\Delta H_{\text{МВС}} - T\Delta S_{\text{МВС}}\right)/RT\right]\right\}^{-1}. \tag{7}$$

Результаты расчетов k_1 и k_{-1} приведены в табл. 4 и-5.

Таблица 4. Константы скоростей образования ($k_1\times10^{-9}$, c^{-1}) реакции (2) в 1,4-бутандиоле и его растворах.

М.д. 1,4-бутандиола	Температура, К			
	283	293	313	333
1.0	-	3.3	4.6	6.0
0.8 м.д. 1,4-бутандиола в H_2O	-	4.4	6.9	11.2
0.475 м.д. 1,4-бутандиола в H_2O	-	6.9	10.0	-
0.8 м.д. 1,4-бутандиола в H-C_4H_8OH	1.6	2.2	2.6	-

Таблица 5. Константы скоростей разрыва ($k_{-1}\times10^{-6}$, c^{-1}) реакции (2) в 1,4-бутандиоле и его растворах.

М.д. 1.4-бутандиола	Температура, К			
	283	293	313	333
1.0	-	10.6	28.4	61.6
0.8 м.д. 1,.4-бутандиола в H_2O	-	15.4	42.6	115
0.475 м.д. 1,4-бутандиола в H_2O	-	24.0	62.0	-
0.8 м.д. 1,4-бутандиола в H-C_4H_8OH	4.1	7.7	15.8	-

Используя формулу

$$\Delta H_{\alpha}^{н} = -K\partial \ln(k/T)/\partial(1/T), \quad (8)$$

определены энтальпии активации перестройки структуры в 1,4-бутандиоле и его водных и спиртовых растворах. Значения $\Delta H^{н}$ представлены в табл. (6) [3].

Таблица 6. Энтальпии активации разрыва и образования связи О-Н…О в растворах 1,4-бутандиола.

М.д. 1,.4-бутандиола		0.8 м.д. 1,4-бутандиола в H_2O	0.475 м.д. 1,4-бутандиола в H_2O	0.8 м.д. 1,4-бутандиола в $H\text{-}C_4H_8OH$
$\Delta H_{-1}^{н}$, кДж/моль	31±3	39±4	36±4	29±3
$\Delta H_{1}^{н}$, кДж/моль	10±1	17±2	16±2	10±1

Итак, впервые изучены акустические спектры 1,4-бутандиола и его растворов в воде и Н-бутоноле в диапазоне частот от 1 МГц до 7.16 ГГц в интервале температур от 283 до 333 К. Проведен анализ механизмов сверхбыстрых процессов по результатам акустической спектроскопии с позиций неравновесной термодинамики и с применением теории констант скоростей реакций в неидеальных системах.

Определены константы скоростей и энтальпии активации реакций разрыва и образования одной связи О-Н…О в ассоциатах исследованных нами двухатомных спиртов и в их растворах. Найдены термодинамические параметры сверхбыстрых процессов, активных в акустических спектрах.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.И. Шахпаронов. Механизмы быстрых процессов в жидкостях (Москва, Высшая школа, 1980).
2. Физическая акустика. Под ред. У. Мезона (Москва, Мир, 1982).
3. Современные проблемы физической химии, том 12. Неравновесная термодинамика жидких фаз (Москва, Изд. МГУ, 1980).