АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXVII 1981 Вып. 3

АКУСТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ БУТИЛОВОГО, АМИЛОВОГО И ГЕПТИЛОВОГО ЭФИРОВ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Иванов А. А., Хабибуллаев Б. К., Халиулин М. Г., Шарипов Ш. А.

Исследованы акустические спектры бутилового, амилового и гептилового эфиров масляной кислоты в диапазоне частот от ~20 кГц до 3000 МГц и в интервале температур от −80° до +20° С. Обнаружены релаксационные области поглощения звука. Проведен анализ молекулярного механизма, ответственного за наблюдаемые области акустической дисперсии. Определены кинетические и термодинамические параметры реакций, связанных с релаксационными областями поглощения звука.

Количество работ, относящихся к исследованию поворотно-изомерной релаксации в эфирах карбоновых кислот методом акустической спектроскопии, незначительно и результаты их часто противоречивы. Сравнительно подробно проведены исследования одного гомологического ряда эфиров карбоновых кислот — эфиров муравьиной кислоты, имеющих простую молекулярную структуру [1—4]. Более сложные эфиры карбоновых кислот систематически не исследованы; имеющиеся же в настоящее время данные об их акустических свойствах получены в узком интервале частот и температур и не допускают однозначной интерпретации. Поэтому представлялось целесообразным продолжить и развить это направление работ.

Задачей наших исследований была систематизация сведений и выяснение закономерностей элементарных процессов, протекающих в эфирах карбоновых кислот, изучение механизмов и кинетики процессов конформационных превращений молекул в зависимости от их молекулярного строения, например при изменении ацильной и алкильной групп молекул этих жидкостей. С этой целью нами были изучены акустические спектры бутилового, амилового и гептилового эфиров масляной кислоты в диапазоне частот от ~20 кГц до 3000 МГц. Измерения проводились для бутилового эфира масляной кислоты при температурах −80°, −70, −65, −35, 20° С; для амилового эфира масляной кислоты при −60°, −50, −40, −20, 20° С и для гептилового эфира масляной кислоты при −45°, −35, −25, −15 и 20° С.

Амплитудный коэффициент поглощения звука α на частотах от ~20 до ~200 кГц измерялся реверберационным методом, от 0,285 до 3,7 МГц — методом замещения с использованием эхо-сигналов, а на частотах от 10 до 3000 МГц — импульсным методом. Точность измерения величины α составляла ~5÷15%. Скорость звука c определялась фазовым методом на частотах 0,285; 0,860; 1,44; 2,02; 3,1; 10 и 30 МГц при тех же температурах с точностью ~0,1÷0,5%. Точность термостатирования составляла ±0,5° С. Методика измерения α и c изложена в работах [5—6].

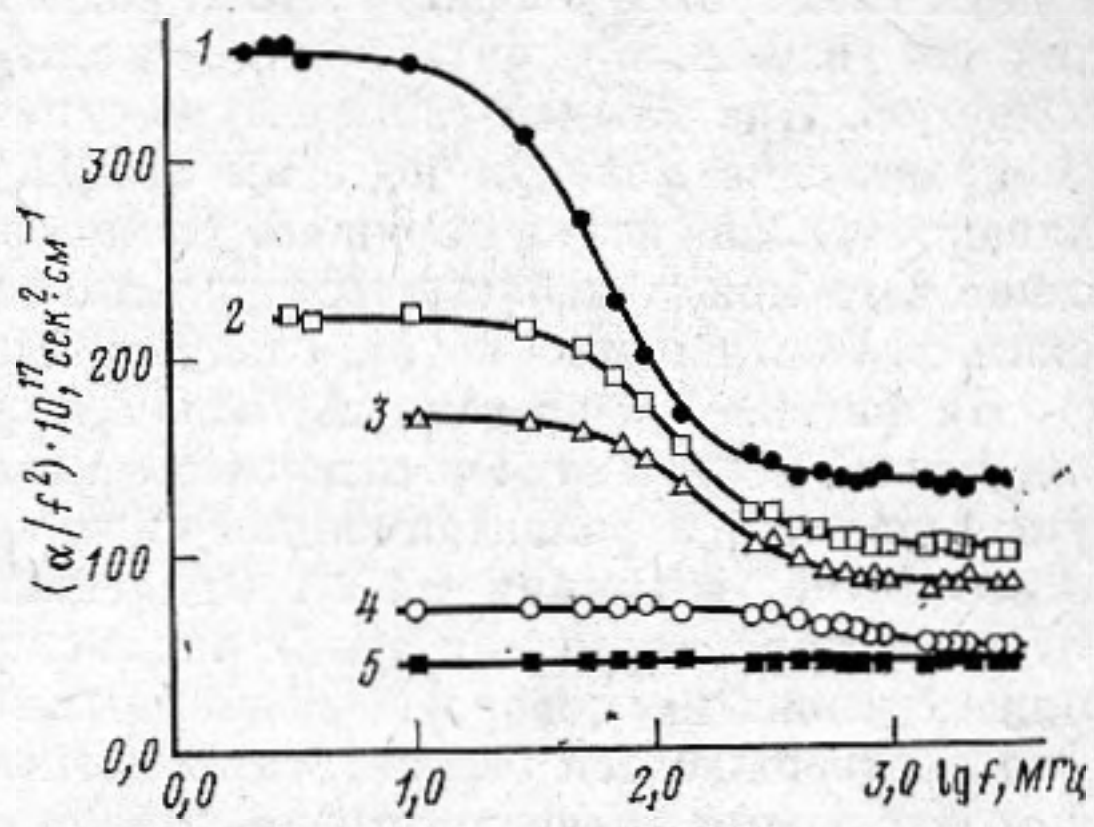
Бутиловый, амиловый и гептиловый эфиры масляной кислоты перед измерениями подвергались дополнительной химической очистке и перегонке. Степень чистоты исследуемых объектов контролировалась измере-

Таблица 1

Вещество	t, °C	c, м·с$^{-1}$	$A\cdot10^{17}$, с^2·см$^{-1}$	$B\cdot10^{17}$, с^2·см$^{-1}$	$\tau\cdot10^{10}$, с	ρ, г·см$^{-3}$	$\eta_S\cdot10^2$, Пз	$\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{кл}\cdot10^{17}$, с^2·см$^{-1}$	$\varepsilon\cdot10^3$	$\eta_v\cdot10^2$, Пз	$\frac{\eta_v}{\eta_S}$	$\frac{B\cdot f^2}{\alpha_{кл}}$	$\tau_S\cdot10^{11}$, с
Бутиловый эфир масляной кислоты	20	1214	–	–	–	0,8712	1,01	17,2	–	–	–	–	0,7
	–35	1435	22	49	2,4	0,921	2,95	28,1	6,6	2,95	1,0	1,8	2,3
	–65	1562	87	83	10,0	0,948	6,52	47,5	6,8	15,6	2,4	1,8	5,6
	–70	1583	118	102	13,6	0,952	8,01	56,0	6,9	22,1	2,8	1,8	7,1
	–80	1622	220	135	26,2	0,965	10,8	70,0	7,0	46,0	4,3	1,9	11,0
Амиловый эфир масляной кислоты	20	1248	–	–	–	0,867	1,22	19,1	–	–	–	–	0,7
	–20	1408	21	52	3,8	0,903	2,65	38,2	3,8	2,7	1,0	1,8	2,2
	–40	1489	50	69	9,1	0,922	4,54	38,8	4,0	7,4	1,7	1,8	4,0
	–50	1530	76	86	14,6	0,931	5,61	44,2	4,0	12,6	2,3	1,9	5,1
	–60	1572	130	115	25,2	0,940	8,10	58,3	4,1	23,6	3,0	1,9	7,6
Гептиловый эфир масляной кислоты	20	1292	–	–	–	0,8655	1,55	21,9	–	–	–	–	1,3
	–15	1425	39	72	6,4	0,895	3,15	32,5	4,4	5,0	1,6	2,3	2,9
	–25	1465	56	86	9,2	0,903	3,83	36,0	4,5	7,9	2,1	2,4	3,5
	–35	1503	86	104	13,9	0,912	5,25	44,3	4,7	13,3	2,5	2,4	5,1
	–45	1544	114	135	17,7	0,920	6,70	53,5	5,1	19,4	2,9	2,5	6,3

ниями показателя преломления n_D^t и плотности ρ_4^t (верхний индекс обозначает температуру, которой соответствует данное значение n_D или ρ_4). Эти величины оказались равными: для бутилбутирата $n_D^{20}=1{,}4047$, $\rho_4^{20}=0{,}8724$, г·см$^{-3}$; для амилбутирата $n_D^{20}=1{,}4110$, $\rho_4^{20}=0{,}8713$, г·см$^{-3}$; для гептилбутирата $n_D^{20}=1{,}4171$, $\rho_4^{20}=0{,}8695$, г·см$^{-3}$.

Как показали измерения, в исследованном диапазоне частот и температур дисперсия скорости звука лежит в пределах возможных ошибок опыта. Экспериментальные значения скорости звука, измеренные на частотах 10 МГц при различных температурах, приведены в табл. 1. Из этих данных следует, что скорость звука с понижением температуры T возрастает по линейному закону, с температурным коэффициентом $\Delta c/\Delta T$, равным для бутилбутирата 4,1 м·с$^{-1}$·К$^{-1}$, для амилбутирата 4,0 м·с$^{-1}$·К$^{-1}$, для гептилбутирата 3,9 м·с$^{-1}$·К$^{-1}$.



Фиг. 1. Зависимость величины α/f^2 от $\lg f$ для бутилового эфира масляной кислоты. Кривые *1–5* соответствуют температурам −80°, −70°, −65°, −35°, и 20° С

Результаты измерения величины α/f^2 в исследованном диапазоне частот и температур представлены на фиг. 1–3. Они показывают, что при 20° С в использованном диапазоне частот величина α/f^2 в пределах ошибок опыта не зависит от частоты, иначе говоря $\alpha \sim f^2$. При температурах ниже −15° С наблюдается релаксационная область, которая с повышением температуры смещается в сторону высоких частот. Анализ частотной зависимости величины α/f^2 показал, что она в пределах ошибок эксперимента описывается выражением

$$\frac{\alpha}{f^2}=\frac{A}{1+\omega^2\tau^2}+B,$$

где $\omega=2\pi f$ — круговая частота звука, τ — время релаксации нормальной реакции, A и B постоянные. На фиг. 1–3 сплошные линии — результаты расчета по вышеуказанной формуле, геометрические символы — экспериментальные данные. В табл. 1 приведены вычисленные из эксперимента значения величин A, B и τ.

Для определения классического поглощения звука по формуле

$$\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{\text{кл}}=\frac{8\pi^2}{3\rho c^3}\cdot\eta_s$$

были проведены методом Хеплера измерения коэффициента сдвиговой вязкости η_s в интервале температур от −80° до 20° С. Плотность ρ жидкостей определялась при помощи пикнометра в интервале температур от −10° до 25° С. Значения плотности при температурах ниже −10° С определялись экстраполяцией по графику зависимости плотности от температуры в предположении, что функция $\rho(T)$ в этой области температуры линейна. Значения величин ρ; η_s; $(\alpha/f^2)_{\text{кл}}$ также показаны в табл. 1.

С использованием значений A, τ и c по формуле

$$\varepsilon=1-\frac{c_0^2}{c_\infty^2}=\frac{Ac_0^2}{2\pi\tau c}$$

была рассчитана релаксационная сила ε, характеризующая амплитуду релаксационного процесса (здесь c_0, c и c_∞ — скорости звука соответственно при $\omega\to 0$, $\omega=2\pi f$ и $\omega\to\infty$).

Значение релаксационной силы ε, а также отношение объемной η_V вязкости к сдвиговой $\eta_S - \eta_V/\eta_S$ и величина $Bf^2/\alpha_{кл}$ приведены в той же табл. 1. Отметим, что значения релаксирующей части объемной вязкости определялись с помощью соотношения

$$\eta_V = \frac{A\rho c^3}{2\pi^2}.$$

Известно [7, 8], что эфиры карбоновых кислот могут находиться в двух изомерных конфигурациях, разделенных потенциальным барьером, так что возможны спонтанные переходы молекул из одной конфигурации в другую. При каждой температуре существует определенное равновесное распределение молекул по этим конфигурационным состояниям. Проходящая звуковая волна нарушает данное равновесное распределение, вследствие чего может наблюдаться дополнительное, по сравнению с классическим $\alpha_{кл}$, поглощение звука, следующее законам релаксации.

На фиг. 1—3 и из данных табл. 1 можно видеть, что для исследуемых жидкостей величина A и отношение η_V/η_S с ростом температуры заметно уменьшаются, а релаксационная сила ε слабо зависит от температуры и составляет величину $\sim 10^{-3}$. Подобный температурный ход величин A, η_V/η_S, ε характерен для таких систем, в которых акустическая релаксация обусловлена поворотно-изомерными превращениями молекул [7, 8]. Это подтверждается результатами диэлектрических измерений [9]. Отметим, что время диэлектрической релаксации по порядку величины совпадает со временем акустической релаксации τ.

Предположив, что механизмы структурной релаксации и вязкого течения идентичны (поскольку оба процесса обусловлены структурными изменениями) по формуле

$$\tau_S = \frac{V_h \eta_S}{RT},$$

где $V_h \left(\approx \frac{1}{10} V_m\right)$ [7] — молярный объем дырок, V_m — молярный объем жидкости, мы произвели оценку времени релаксации вязкого течения τ_S. Результаты расчета величины τ_S, представленные в табл. 1, показывают, что время релаксации вязкого течения τ_S примерно на два порядка меньше, чем наблюдаемое на опыте время акустической релаксации.

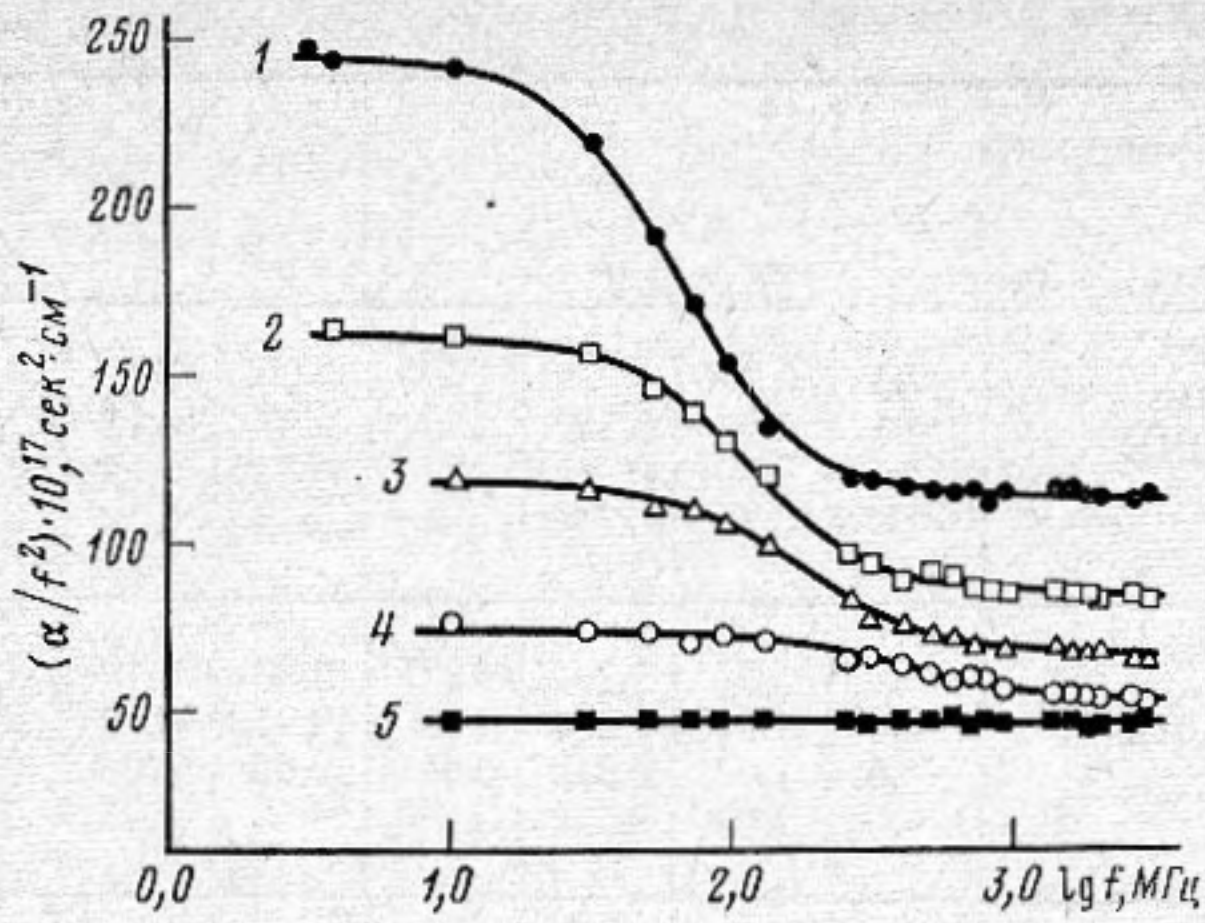
Таким образом, можно предположить, что наблюдаемая в бутил-, амил- и гептилбутиратах акустическая релаксация обусловлена процессом нарушения равновесия между поворотными изомерами молекул этих жидкостей. Иначе говоря, в исследованных нами эфирах протекает мономолекулярная реакция вида

$$A_{x_1} \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} B_{x_2},$$

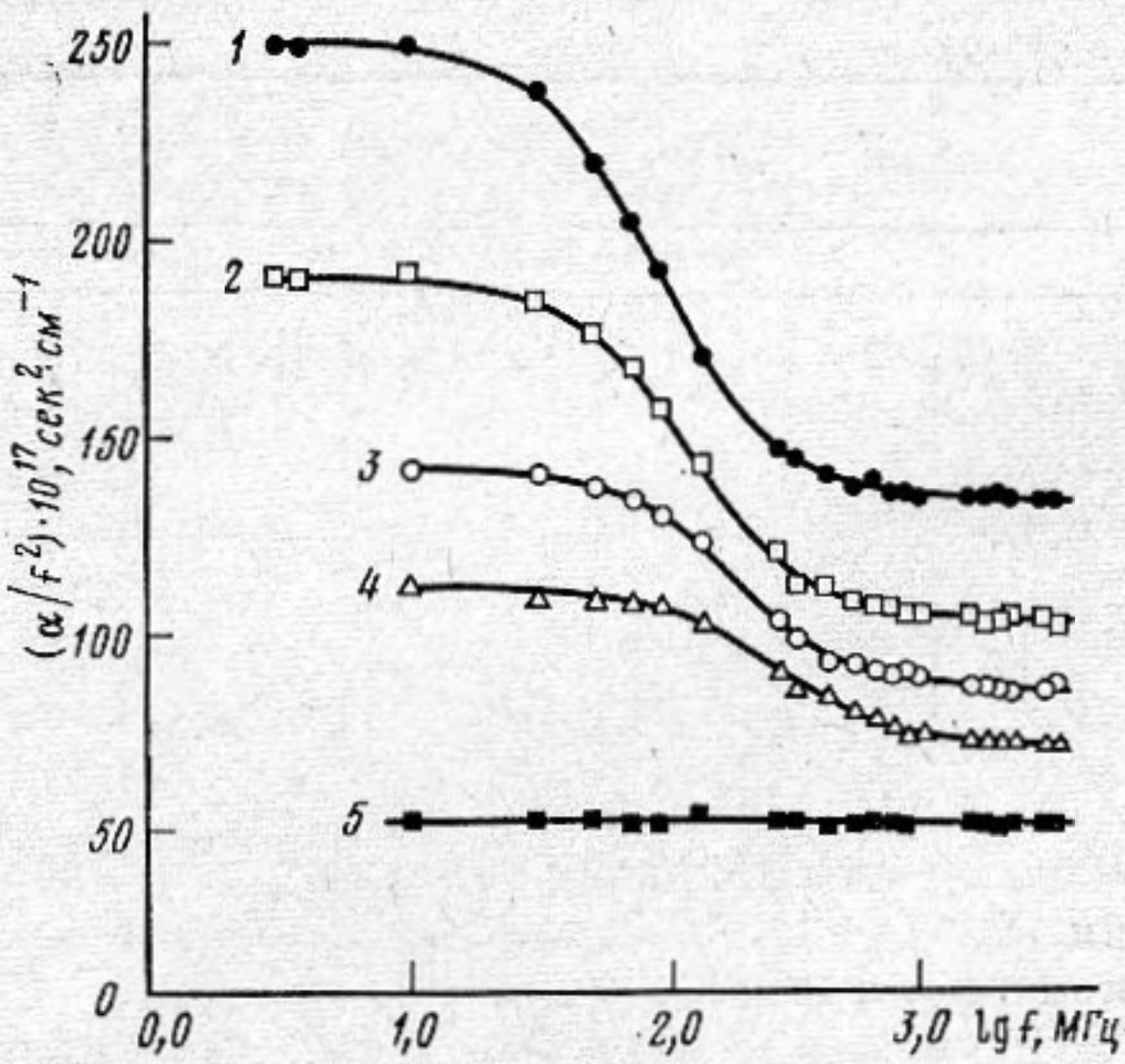
здесь A_{x_1} и B_{x_2} соответственно цис- и транс-изомеры молекул эфиров, k_{12} и k_{21} — константы скоростей прямой и обратной реакции соответственно.

Релаксирующую часть теплоемкости δC_p, константу равновесия K, мольные доли x_1 и x_2 изомерных состояний A_{x_1} и B_{x_2}, разность энтальпий ΔH_0, свободную энтальпию $\Delta \Phi_0$ и энтропию ΔS_0 двух изомерных молекулярных состояний можно определить (в предположении, что объемный эффект реакции $\Delta V = 0$) с помощью соотношений

$$\delta C_p = \frac{\varepsilon C_p}{\varepsilon + (\gamma - 1)},$$



Фиг. 2. Зависимость величины α/f^2 от $\lg f$ для амилового эфира масляной кислоты. Кривые *1–5* соответствуют температурам −60°, −50°, −40°, −25° и 20° С



Фиг. 3. Зависимость величины α/f^2 от $\lg f$ для гептилового эфира масляной кислоты.. Кривые *1–5* соответствуют температурам −45°, −35°, −25°, −15° и 20° С

$$\delta C_p = \frac{(\Delta H_0)^2}{RT} \cdot x_1 x_2,$$

$$K = \frac{x_2}{x_1} = \exp\left[-\frac{\Delta\Phi_0}{RT}\right],$$

$$\Delta\Phi_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0, \quad x_1 + x_2 = 1,$$

где C_p – теплоемкость при постоянном давлении, $\gamma = C_p/C_V$.

Расчет значений C_p производился с помощью аддитивно-группового метода, предложенного в [10]. Величина $\gamma = C_p/C_V$ определялась с помощью соотношения

$$(\gamma - 1) = \frac{c^2\theta^2 T}{IC_p},$$

Таблица 2

Вещество	t, °C	$\theta \cdot 10^3$, °C^{-1}	$\gamma - 1$	δC_p, кал/ /моль·°C	x_1, мольных долей	x_2, мольных долей	$k_{12} \cdot 10^8$, с$^{-1}$	$k_{21} \cdot 10^8$, с$^{-1}$	K
Бутиловый эфир масляной кислоты	−35	0,96	0,238	1,80	0,83	0,17	6,88	34,0	0,20
	−65	0,96	0,240	1,83	0,87	0,13	1,26	8,4	0,15
	−70	0,96	0,244	1,83	0,88	0,12	0,88	6,3	0,14
	−80	0,96	0,244	1,84	0,90	0,10	0,38	3,4	0,11
Амиловый эфир масляной кислоты	−20	1,07	0,294	0,925	0,90	0,10	2,60	23,0	0,11
	−40	1,07	0,308	0,930	0,91	0,09	0,91	10,0	0,09
	−50	1,07	0,310	0,941	0,92	0,08	0,54	6,2	0,08
	−60	1,07	0,312	0,960	0,93	0,07	0,27	3,6	0,07
Гептиловый эфир масляной кислоты	−15	0,99	0,273	1,345	0,85	0,15	2,20	12,5	0,17
	−25	0,99	0,278	1,377	0,86	0,14	1,43	8,8	0,16
	−35	0,99	0,280	1,414	0,87	0,13	0,90	6,1	0,15
	−45	0,99	0,283	1,531	0,88	0,12	0,66	4,9	0,13

Таблица 3

Вещество	ΔH_0	$\Delta H_{21}^{\neq}$	$\Delta H_{12}^{\neq}$	$\Delta \Phi_0$	$\Delta \Phi_{21}^{\neq}$	$\Delta H_S^{\nparallel}$	$\Delta \Phi_S^{\neq}$	ΔS_0	$\Delta S_{21}^{\neq}$	$\Delta S_S^{\neq}$
	ккал/моль									
Бутиловый эфир масляной кислоты	1,0	4,4	5,6	0,8	−3,0	2,4	3,3	1,9	33,0	−4,4
Амиловый эфир масляной кислоты	1,1	4,0	5,1	1,0	−3,0	2,8	3,4	0,5	29,0	−2,6
Гептиловый эфир масляной кислоты	1,0	3,2	4,4	0,9	−2,8	3,0	3,7	1,2	24,4	−2,9

где I=4,18 Дж/кал, θ — коэффициент объемного расширения. Результаты расчета величин θ, $(\gamma-1)$, δC_p, x_1, x_2, K, ΔH_0, $\Delta \Phi_0$, ΔS_0 приведены в табл. 2—3. С помощью формул

$$k_{21}=[\tau_{pT} \cdot (1+K)]^{-1}, \quad k_{12}=Kk_{21},$$

$$\tau_{pT}=\tau_{pS}\frac{C_p}{C_p-\delta C_p}$$

нами были определены константы скоростей прямой k_{12} и обратной k_{21} мономолекулярной реакции (табл. 2).

Метод расчета истинных величин свободной энтальпии $\Delta \Phi_{ij}^{\neq *}$, энтальпии $\Delta H_{ij}^{\neq}$ и энтропии $\Delta S_{ij}^{\neq}$ активации прямой и обратной реакции разработан в [11]. Расчеты $\Delta \Phi_{ijy}^{\nparallel}$, $\Delta H_{ijy}^{\nparallel}$ и $\Delta S_{ijy}^{\neq}$ производились по формулам

$$\left.\begin{aligned} k_{ij} &= \varkappa \frac{k_б \cdot T}{h} \exp[-\Delta \Phi_{ijy}^{\nparallel}/RT] \\ \Delta \Phi_{ijy}^{\nparallel} &= \Delta H_{ijy}^{\nparallel} - T \cdot \Delta S_{ijy}^{\nparallel} \end{aligned}\right\} \begin{aligned} i &= 1,2 \\ j &= 1,2 \\ i &\neq j, \end{aligned}$$

где $\varkappa$ — трансмиссионный коэффициент, $k_б$ — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка. Индекс y означает, что соответствующие величины определялись при допущении, что $\varkappa=1$.

* Верхние индексы $\neq$ и $\nparallel$ в данном тексте имеют одинаковое значение.

Из вышеуказанных уравнений следует, что трансмиссионный коэффициент $\varkappa$ на величину $\Delta H_{ij}^{\neq}$ не влияет. Следовательно, $\Delta H_{ijy}^{\neq} = \Delta H_{ij}^{\neq}$. Согласно [11], для однотипных релаксационных процессов наблюдается линейная корреляция между величинами $\Delta H_{21}^{\neq}$ и $\Delta S_{21y}^{\neq}$.

Пользуясь этими выводами, а также нашим предположением, что наблюдаемые в исследуемых эфирах масляной кислоты релаксационные области поглощения звука обусловлены однотипными релаксационными процессами (нарушением равновесия между поворотными изомерами молекул эфиров) и предложенными в [11] соотношениями

$$\Delta H_{21}^{\neq} = M + N \cdot \Delta S_{21y}^{\neq},$$

$$M/N = -RT \ln \varkappa,$$

$$\Delta \Phi_{21}^{\neq} = \Delta \Phi_{21y}^{\neq} + RT \ln \varkappa,$$

$$\Delta S_{21}^{\neq} = \Delta S_{21y}^{\neq} - R \ln \varkappa,$$

где R — универсальная газовая постоянная, M и N — постоянные, определяемые из наклона кривой зависимости $\Delta H_{21}^{\neq}$ от $\Delta S_{21y}^{\neq}$, можно определять значение трансмиссионного коэффициента $\varkappa$, величин M и N, а следовательно, истинные значения $\Delta \Phi_{21}^{\neq}$ и $\Delta S_{21}^{\neq}$. Определенные нами значения величин $\Delta H_{21}^{\neq}$, $\Delta \Phi_{21}^{\neq}$ и $\Delta S_{21}^{\neq}$ приведены в табл. 3.

В заключение отметим, что для всех исследованных температур отношение $Bf^2/\alpha_{кл}$ больше единицы и почти не зависит от температуры. Этот факт свидетельствует о том, что в бутил-, амил- и гептилбутиратах на частотах выше 3000 МГц может существовать по крайней мере еще одна релаксационная область, обусловленная, очевидно, процессом структурной релаксации [7].

Пользуясь температурной зависимостью сдвиговой вязкости η_s, с помощью соотношений [12, 13]

$$\eta_S = \frac{h \cdot N_a}{V_m} \cdot \exp\left[\Delta \Phi_S^{\neq}/RT\right],$$

$$\Delta H_S^{\neq} = -\frac{RT^2}{V_m \cdot \eta_S} \cdot \left(\eta_S \frac{\partial V_m}{\partial T} + V_m \frac{\partial \eta_S}{\partial T}\right),$$

$$\Delta \Phi_S^{\neq} = \Delta H_S^{\neq} - T \cdot \Delta S_S^{\neq}$$

где N_a — число Авогадро, были определены значения энтальпии $\Delta H_S^{\neq}$, свободной энтальпии $\Delta \Phi_S^{\neq}$ и энтропии $\Delta S_S^{\neq}$ активации вязкого течения. Результаты расчета этих величин показаны в табл. 3. Как видно из табл. 3 значения $\Delta H_S^{\neq}$, $\Delta \Phi_S^{\neq}$ и $\Delta S_S^{\neq}$ по порядку величины соответствуют энергии межмолекулярной водородной связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Karpovich J.* Investigation of rotational isomers with ultrasound.— J. Chem. Phys., 1954, v. 22, № 10, p. 1767—1773.
2. *Бурундуков К. М., Яковлев В. Ф.* Исследование коэффициентов поглощения и скорости ультразвука в первых четырех гомологах ряда эфиров муравьиной кислоты.— Акуст. ж., 1969, т. 15, № 2, с. 295—298.
3. *Tannaka Y.* Ultrasonic Relaxation and Molecular Parameters of Ethyl Formate.— Acustika, 1970, v. 23, p. 328—333.
4. *Иванов А. А., Хабибуллаев П. К., Халиулин М. Г.* О второй области акустической релаксации в этилформиате и пропилформиате.— Акуст. ж., 1976, т. 22, № 1, с. 37—42.
5. *Халиулин М. Г., Хабибуллаев П. К., Алиев С. С., Иванов А. А., Шарипов Ш. А., Пулатова Д. Ф., Сафарова В. М.* Импульсная ультразвуковая установка с частотами $10^4 \div 10^{10}$ Гц, работающая в интервале температур от —100 до +100° С. Прочность — пластичность материалов в ультразвуковом поле. Минск: 1973, ч. 2, с. 113—118.

6. *Давидович Л. А., Махкамов С., Пулатова Л., Хабибуллаев П. К., Халиулин М. Г.* Исследование акустических свойств некоторых органических жидкостей на частотах 0,3—3 ГГц.— Акуст. ж., 1972, т. 18, № 2, с. 318—320.
7. *Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П.* Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964.
8. Физическая акустика / Под ред. Мезона У. Т. II, ч. А. М.: Мир, 1968.
9. *Syamalamba K., Premaswapen D.* Indian.— J. Pure and Appl. Phys., 1964, № 2, p. 281.
10. *Рид Р., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. М.: Химия, 1971.
11. *Шахпаронов М. И.* Неравновесная термодинамика и компенсационный эффект.— Вестн. МГУ, Химия, 1976, № 5, с. 551—554.
12. *Hirai N., Eyring H.* J. Appl. Phys., 1958, № 29, p. 810—814.
13. *Френкель Я. И.* Собрание избранных трудов. М.— Л.: Изд-во АН СССР, т. 3, 1959.

Ташкентский государственный
педагогический институт
им. Низами

Поступила в редакцию
19.III.1980