

УДК 536.423

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ
ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Бурмистров Александр Николаевич

к. ф.-м. н., доцент

доцент кафедры медицинской физики и информационных технологий №2

Донецкий национальный медицинский университет

г. Кропивницкий

Украина

Шатковская Галина Ивановна

к. п. н., доцент

доцент кафедры физики

Киевский национальный университет технологий и дизайна

г. Киев, Украина

Литвинчук Светлана Ивановна

к. т. н., доцент

заведующая кафедры физики

Национальный университет пищевых технологий

г. Киев, Украина

Аннотация: акустическими и реологическими методами исследованы равновесные свойства ряда фторпроизводных бензола и толуола: 1,3-1,4-бистрифторметилбензол, перфтормезитилен, мезитилен и другие в интервале температур 293–473 К вдоль кривой равновесия. Скорость распространения звука измеряли импульсно-фазовым методом на частоте 5 МГц, плотность – пикнометром. На основании измеренных величин плотности и скорости звука были рассчитаны низкочастотные модули упругости, показатели адиабаты, энтальпии парообразования и другие параметры. Все данные сведены в таблицу, сделаны соответствующие выводы.

Ключевые слова: фтор-органические соединения, бензол, толуол, фторированные ксилолы, плотность, скорость звука, модуль упругости, энтальпия парообразования, энергия межмолекулярного взаимодействия.

Введение. Интенсивное развитие физики и химии фтор-органических соединений обусловило широкую сферу их использования в технике и особенно в медицине (от холодильных агентов, теплоносителей и электроизоляторов до кровезаменителей, ингаляционных анестетиков и исходных продуктов для получения многих лекарственных веществ). Однако их физико-химические свойства изучены ещё не достаточно и требуют дополнительного изучения [1].

Ранее авторами работ [1-3] исследованы равновесные свойства ряда фторпроизводных бензола и толуола. Установлено, что замена атомов водорода на атомы фтора приводит к уменьшению межмолекулярного взаимодействия, несмотря на существенное увеличение дипольных моментов (для толуола $\mu = 0,37 \text{ Д}$, для бензотрифторида $\mu = 2,7 \text{ Д}$). Анализ полученных результатов позволил сделать предположение, что основной вклад в потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия жидких фторпроизводных бензола и толуола вносят связи типа: $C-H \dots F$, $C-F \dots C$.

Цель работы. Измерить: плотность ρ , скорость распространения звука v в исследуемых объектах; рассчитать низкочастотные модули упругости $K_0 = \rho v^2$ в зависимости от температуры в интервале температур 293–473 К.

Материалы и методы. В работе были исследованы: 1,3-1,4-бистрифторметилбензол; мезитилен; перфтормезитилен. Использовались акустические и реологические методы исследования.

Результаты и обсуждение. Объекты исследования содержали не менее 99,9% основного продукта, контроль чистоты осуществлялся на хроматографе «Цвет-С», скорость распространения звука v измерялась импульсно-фазовым методом на частоте 5 МГц с ошибкой $\approx 0,1\%$, плотность ρ – с помощью пикнометра с ошибкой $\approx 0,05\%$. В табл. 1 приведены результаты измерения величин ρ и v .

Таблица 1

Зависимость величин ρ , ν и K_0 от температуры

γ	T, K	$\rho, \frac{кг}{м^3}$	$\nu, \frac{м}{с}$	$K_0 \cdot 10^{-7}, \frac{Н}{м^2}$	T, K	$\rho, \frac{кг}{м^3}$	$\nu, \frac{м}{с}$	$K_0 \cdot 10^{-7}, \frac{Н}{м^2}$	γ
$C_9H_{12}, \Delta H_v = 39 \cdot 10^3 \frac{Дж}{моль}$					$C_9F_{12}, \Delta H_v = 32 \cdot 10^3 \frac{Дж}{моль}$				
1,2 8	293	865,3	1350	157,7	293	1778, 5	796	112,7	1,3
1,2 8	303	857	1313	147,7	303	1758, 0	761	101,8	1,3
1,3 0	333	831,8	1205	120,8	333	1696, 5	655	72,8	1,3
1,3 0	373	798,3	1063	90,2	373	1614, 5	604	58,9	1,32
1,3 0	413	764,9	919	64,9	413	1532, 3	508	39,5	1,41
1,3 0	433	748,1	848	53,8	433	1491, 2	460	31,6	1,48
1,3 2	453	731,1	778	44,0	453	1450, 0	412	24,7	1,55
1,3 4	473	713,9	698	34,8	473	1408, 0	357	17,9	1,60
$1,3-C_6H_4(CF_3)_2, \Delta H_v = 30 \cdot 10^3 \frac{Дж}{моль}$					$1,4-C_6H_4(CF_3)_2, \Delta H_v = 31 \cdot 10^3 \frac{Дж}{моль}$				
1,4	293	1416, 0	900	124,1	293	1394, 5	908	115,0	1,43
1,4	333	1333, 0	768	76,4	333	1335, 7	776	80,6	1,43
1,3 7	373	1260, 0	640	47,5	373	1283, 3	648	53,9	1,36
1,3 7	413	1190, 4	509	26,2	413	1227, 9	516	32,7	1,40
1,4 3	433	1155, 6	445	18,0	433	1200, 0	455	24,8	1,45 1
1,4 6	453	1120, 8	379	11,6	453	1121, 0	386	16,7	1,48
1,5 2	473	1086, 0	323	6,6	473	1044, 6	328	11,2	1,55

Из табл. 1 следует, что замена метильных групп на трифторметильные приводит к увеличению плотности и уменьшению скорости распространения звука.

С использованием величин ρ и v были рассчитаны модули упругости $K_0 = \rho v^2$. Результаты расчета величин K_0 приведены в табл. 1. Сопоставление значений K_0 фторированных и нефторированных объектов показало, что замена метильных групп на трифторметильные приводит к уменьшению модуля упругости.

Согласно [3] уменьшение K_0 во фторорганических соединениях по сравнению с их нефторированными аналогами обусловлено уменьшением энергии межмолекулярного взаимодействия в них.

Температурную зависимость модуля упругости можно описать уравнением [4]:

$$K_0 = \frac{\gamma RT}{V_M} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (1)$$

где $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ – отношение теплоемкостей при постоянном давлении C_p к теплоемкости при постоянном объеме C_v ; R – универсальная газовая постоянная; V_M – мольный объем; ΔG – изменение свободной энергии, обусловленное изменениями в структуре и динамике внутреннего движения в целом, вызванное образованием свободного объема. Свободный объем жидкости определяется как совокупность микропустот, появляющихся в ней при тепловом движении [3]. Учитывая, что $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, уравнение (1) запишем в виде:

$$K_0 = \frac{\gamma RT}{V_M} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right), \quad (2)$$

где ΔH и ΔS – изменение энтальпии и энтропии при образовании в жидкой фазе свободного объема.

Значения величин γ рассчитывали с помощью уравнения [3, 6]:

$$\gamma = 1 + v^2 \theta^2 T / C_p M,$$

где $\theta = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)$, M – молекулярная масса.

На рис. 1 представлены зависимости $\ln \frac{v^2 M}{\gamma RT}$ от T^{-1} для 1,3-бистрифторметилбензола и перфтормезитилена. Зависимость можно

приблизительно аппроксимировать двумя прямыми, точки пересечения которых делят их на два участка с различными наклонами.

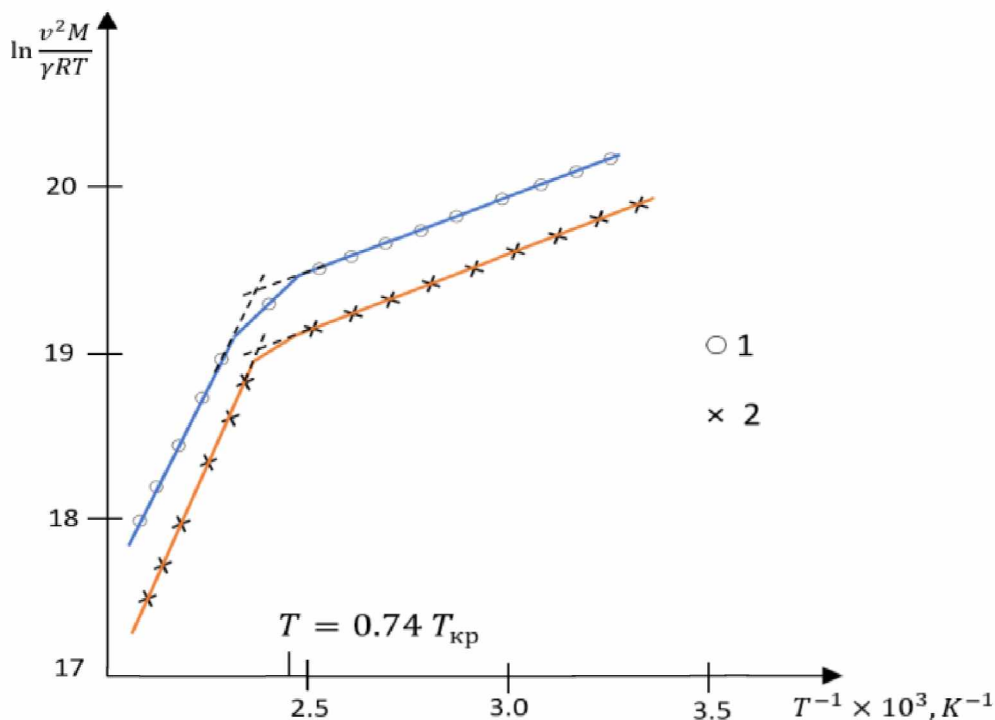


Рис. 1. Зависимость $\ln \frac{v^2 M}{\gamma RT}$ от T^{-1} для C_9F_{12} (1) и $1,4-C_6H_4(CF_3)_2$ (2)

Для исследованных нами объектов точка пересечения прямых находится при температуре $T = 0,74T_{кр}$, где $T_{кр}$ – критическая температура.

Угол наклона низкотемпературного участка меньше, чем высокотемпературного. Из наклона прямых были определены значения величин ΔH . В табл. 1 приведены значения величин энтальпии парообразования ΔH_V при нормальной температуре кипения, вычисленные нами методом, описанным в литературе [4].

Сравнение рассчитанных значений ΔH с энтальпией парообразования ΔH_V показало, что в интервале температур $293 K \leq T \leq 0,74T_{кр}$: $\Delta H_1 \approx (0,25 - 0,30)\Delta H_V$, а для температур от $(T_{кр} - 50 K)$ до $0,74T_{кр}$, $\Delta H_2 \approx \Delta H_V$.

Авторами работы [3] показано, что энтальпия, необходимая для образования в жидкости свободного объема молекулярных размеров V_0 , равна энтальпии парообразования, а для меньших размеров $\Delta H = \frac{V_0}{V_M} \Delta H_V$.

Используя это уравнение, мы рассчитали значение отношений $\frac{V_M}{V_0}$. Для

исследованных фторароматических соединений значение $\frac{V_M}{V_0} = 3,8 - 4,0$, а для

нефторированных аналогов $\frac{V_M}{V_0} = 3,0 - 3,2$. Рассчитанные значения величин $\frac{V_M}{V_0}$

находятся в хорошей согласованности с данными, приведенными в работе [3], в которой показано, что для слабоассоциированных жидкостей это отношение лежит в пределах от двух до четырех.

Как известно, энтальпия парообразования непосредственно связана с величиной межмолекулярного взаимодействия. Чем больше величина межмолекулярного взаимодействия, тем выше энтальпия парообразования.

Основываясь на представлениях о современной теории растворов можно предположить, что жидкие фторированные ксилолы и перфтормезитилен представляют собой слабоассоциированные жидкости. Ассоциация молекул в них может быть обусловлена слабыми межмолекулярными связями типа $C-F...C$ и $C-F...F$. Энтальпия образования каждой связи составляет около $(5,0 \pm 1,5) \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ [1, 2, 5]. Энтальпия парообразования перфтормезитилена

при нормальной температуре кипения равна $32 \cdot 10^3$ Дж/моль (табл. 1). Поэтому молекулы C_9F_{12} вблизи точки кипения имеют в среднем около шести связей $C-F...C$ и $C-F...F$ с ближайшими молекулами C_9F_{12} .

Молекулы мезитилена образуют друг с другом связи $C-H...C$, энергия которых составляет около $(6,0 \pm 1,5) \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ [1, 2]. Энтальпия парообразования C_9F_{12}

равна $3,9 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$. Следовательно, молекулы C_9H_{12} так же как молекулы C_9F_{12}

имеют в среднем около шести связей $C-H...C$ с ближайшими молекулами C_9H_{12} .

Вывод. Таким образом, сопоставление экспериментально полученных данных по ρ и ν , рассчитанных значений K_0 и ΔH_V для фторированных ксилолов и перфтормезитилена позволяет сделать вывод, что замена атомов водорода на атомы фтора приводит к увеличению ρ и уменьшению ν , K_0 и энергии межмолекулярного взаимодействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование равновесных свойств некоторых фторорганических соединений / А.Н. Бурмистров, А.П. Руденко, В.С. Сперкач, Л.М. Ягупольский // Теплофизика высоких температур. – Т. 35, № 3. – 1997. – С. 498–500.
2. Механізм релаксаційних процесів в ароматичних сполуках та їх фторованих аналогах / О.М. Бурмістров, З.М. Доценко, О.П. Руденко, В.С. Сперкач // Деп. в ДНТБ Укр. 10.11.1995 р., №2362 – Ук.95.
3. Исследование равновесных свойств фторпроизводных бензола / В.С. Сперкач, Т.О. Бродовая, А.П. Руденко, В.И. Попов // Теплофизика высоких температур. – Т.6, №1. – 1988. – С.178.
4. О температурной зависимости модуля упругости и его связь с теплотой парообразования в жидких олефинах / В.С. Сперкач, А.П. Руденко, В.Н. Заливчий // Применение ультразвуки к исследованию веществ. – М.: Всесоюзн. заочн. машиностроительный ин-т. – 1982. – № 33. – С.15.
5. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
6. Литовиц Т., Девис К. Структура и сдвиговая релаксация в жидкостях / Под ред. Мэзона У. – В кн.: Свойства газов, жидкостей и растворов, Т. 24. – М.: Мир, 1968. – С. 298.