

Міністерство освіти і науки України
Полтавський національний педагогічний університет
імені В.Г.Короленка

АНДРІЙ ХЛОПОВ

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ФТОРЗАМІЩЕНИХ МЕТОКСИБЕНЗОЛУ

Монографія

ПОЛТАВА 2018

УДК 539.193

X 57

Рекомендовано до друку

Вченою радою Полтавського національного педагогічного університету
імені В.Г.Короленка (протокол № 11 від 22 лютого 2018р.)

Рецензенти;

Забашта Ю.Ф. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри молекулярної фізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Кулик Є.В. – доктор педагогічних наук, професор, завідувач кафедри основ виробництва та дизайну Полтавського національного педагогічного університету імені В.Г.Короленка.

Маломуж М.П. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної фізики і астрономії Одеського національного університету імені І.І.Мечникова.

Хлопов А.М.

X57 Фізико-хімічні властивості фторзаміщених метоксибензолу /

А.М.Хлопов. – Полтава : ПНПУ імені В.Г.Короленка, 2018. – 150 с.

ISBN 978-966-2538-59-5

У монографії описані результати систематичних експериментальних досліджень фізико-хімічних властивостей фторзаміщених бензолу, а так метоксибензолу. Подані результати вимірювань густини, в'язкості, коефіцієнта поглинання та швидкості поширення ультразвуку. Встановлена залежність модуля пружності від температури.

Монографія призначена для студентів, магістрантів, аспірантів викладачів закладів вищої освіти, а також учителів загальноосвітніх навчальних закладів.

УДК 539.193

ISBN 978-966-2538-59-5

© Хлопов А.М., 2018

© ПНПУ імені В.Г.Короленка., 2018

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ I. ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЛАКСАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ У БЕНЗОЛІ ТА МЕТОКСИБЕНЗОЛІ.....	7
1.1. Метод акустичної спектроскопії.....	7
1.2. Акустична релаксація в рідинах.....	9
1.3. Основні положення теорії Мандельштама-Леонтовича.....	12
1.4. Термодинамічна теорія релаксації.....	18
1.5. Зауваження до опису різних релаксаційних механізмів.....	22
1.6. Зсувна в'язкість рідин з несферичними молекулами.....	25
Висновки до першого розділу.....	26
РОЗДІЛ II. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РЕЗУЛЬТАТИ КОНТРОЛЬНИХ ВИМІРЮВАНЬ ФТОРЗАМІЩЕНИХ МЕТОКСИБЕНЗОЛУ.....	28
2.1. Вимірювання акустичних параметрів рідких систем.....	28
2.2. Аналіз похибок вимірювання коефіцієнта поглинання та швидкості поширення ультразвуку.....	34
2.3. Методи вимірювання густини і коефіцієнта зсувної в'язкості та оцінка похибок експерименту.....	38
2.3.1. Методика вимірювання густини рідини.....	38
2.3.2. Методика вимірювання коефіцієнта зсувної в'язкості	41
Висновки до другого розділу	43
РОЗДІЛ III. АКУСТИЧНІ СПЕКТРИ ТА МЕХАНІЗМИ ТЕПЛОВОГО РУХУ МОЛЕКУЛ БЕНЗОЛУ ТА МЕТОКСИБЕНЗОЛУ....	45
3.1. Характеристика об'єктів дослідження.....	45
3.2. Вимірювання коефіцієнта поглинання ($\alpha \cdot f^{-2}$), зсувної в'язкості (η_s), густини (ρ) та швидкості поширення звуку (c) в бензолі та метоксибензолі.....	49
3.2.1. Вимірювання густини (ρ) та коефіцієнта зсувної в'язкості (η_s).....	49
3.2.2. Вимірювання швидкості (c) поширення та коефіцієнта поглинання звуку ($\alpha \cdot f^2$).....	64
3.3. Температурна залежність адіабатичного модуля пружності K_0	71
3.4. Температурна залежність коефіцієнта поглинання звуку... Висновки до другого розділу.....	80 92
РОЗДІЛ IV. ПРИРОДА ЗСУВНОЇ В'ЯЗКОСТІ У ФТОРЗАМІЩЕНИХ МЕТОКСИБЕНЗОЛУ.....	93
4.1. Порівняльна поведінка кінематичної в'язкості бензолу й аргону.....	95
4.2. Кінематична зсувна в'язкість аргону в залежності від $\tilde{\nu}$ і t ...	101

4.3. Кінематична зсувна в'язкість бензолу.....	106
4.4. Природа кінематичної в'язкості похідних бензолу.....	108
4.5. Аналіз температурної залежності кінематичної зсувно в'язкості.....	109
4.6. Опис кінематичної зсувної в'язкості похідних бензолу.....	111
Висновки до четвертого розділу.....	114
ВИСНОВКИ.....	115
ДОДАТКИ.....	117
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	140

ВСТУП

Дослідження характеру теплового руху, механізмів релаксаційних процесів та функціональних властивостей фторпохідних систем є одним з важливих напрямків сучасної фізики фторпохідних. Комплексне дослідження визначає всебічне розв'язання багатьох проблем і завдань молекулярної фізики, хімії та інших природничих наук. Крім чисто наукового інтересу, такі дослідження стимулюються розвитком хімії ароматичних з'єднань з вмістом фтору з метою виявлення їх нових властивостей та функцій.

Ароматичні і гетероциклічні з'єднання з вмістом фтору почали активно вивчатися біля тридцяти років тому. Це було пов'язано з появою великої кількості лікарських речовин і пестицидів, вироблених у промислових масштабах, в результаті чого об'єктами досліджень стали фторпохідні проміжні продукти.

Встановлено, що функціональні властивості ароматичних і фторпохідних з'єднань безпосередньо пов'язані з їх динамічними характеристиками.

У наш час для фізичних досліджень фторпохідних використовують різні методи: методи акустичної, діелектричної і оптичної спектроскопії, ядерного магнітного резонансу, розсіювання теплових нейтронів. В багатьох випадках метод акустичної спектроскопії є одним із найбільш точних та інформативних при вивченні молекулярних механізмів швидких і надшвидких процесів і встановлення зв'язку між будовою рідин та їх кінетичними і теплофізичними властивостями.

Акустична спектроскопія дає змогу реєструвати процеси з характерними часами $10^{-6} \div 10^{-11}$ с. Встановити зв'язок між будовою, теплофізичними та кінетичними властивостями фторпохідних можливо при

застосуванні методів нерівноважної термодинаміки і хімічної кінетики шляхом аналізу акустичних спектрів досліджуваних рідин.

В даній монографії розглянуті реологічні і акустичні властивості бензолу та метоксибензолу, а також їх фторпохідних. Проведені дослідження їх зсувної η_s і об'ємної в'язкості η_V у температурному інтервалі $293 \div 363$ °K. На основі сучасної теорії в'язкості рідин показано, що, знаючи експериментальні значення густини і в'язкості досліджених фторпохідних вуглеводнів при різних температурах, можна не лише розрахувати вільну ентальпію, ентропію, ентальпію активації та інші термодинамічні характеристики в'язкої течії, а й дослідити їх молекулярні механізми.

Одержані достовірні експериментальні дані щодо швидкості поширення і поглинання ультразвукових хвиль, густини і в'язкості бензолу та метоксибензолу.

Досліджено температурну залежність коефіцієнта поглинання звуку a/f^2 , швидкості поширення звуку c та об'ємної в'язкості у цих речовинах.

В'язку течію в досліджених об'єктах можна розглядати як множину елементарних подій реакції розриву слабких міжмолекулярних зв'язків, що супроводжуються переміщенням молекул.

Заміна атомів водню на атоми фтору приводить до зменшення трансмісійного коефіцієнта χ в декілька разів, що є, на наш погляд, однією з причин збільшення коефіцієнта зсувної в'язкості у фторпохідних ароматичних вуглеводнів у порівнянні з їх нефторованими аналогами.

Встановлено, що енергія міжмолекулярної взаємодії у фторпохідних метоксибензолу менша, ніж у їх нефторованих аналогах.

Акустична релаксація у фторпохідних метоксибензолу та їх нефторованих об'єктах обумовлена молекулярними структурними перебудовами і колективними процесами.

РОЗДІЛ І

Теоретичні та експериментальні дослідження релаксаційних процесів у бензолі та метоксибензолі

1.1. Метод акустичної спектроскопії

Поглинання звуку в рідинах обумовлено різноманітними фізичними механізмами. Одним із механізмів поглинання звуку є в'язкі втрати. В'язким поглинанням вважають також втрати, що викликаються зміною стиснення. Цьому відповідає введення двох коефіцієнтів в'язкості, один з яких – коефіцієнт зсувної в'язкості η_s – характеризує зсувну напругу, що виникає при ковзанні шарів рідини одного по іншому, а другий – коефіцієнт об'ємної в'язкості η_V – характеризує дисипативний тиск, який виникає при всебічному стисненні середовища.

При дослідженнях кінетики нерівноважних процесів у рідинах широко застосовують метод ультразвукового поглинання. Принцип його полягає в тому, що при проходженні відстані x через рідину звукова хвиля зменшується за амплітудою за експоненціальним законом:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \exp\left[i\omega\left(t - \frac{x}{c}\right)\right], \quad (1.1)$$

де α – амплітудний коефіцієнт поглинання,

c – швидкість поширення звуку,

ω – циклічна частота.

Поглинання звуку дає інформацію як про макроскопічні характеристики середовища, так і про будову середовища і його поведінку в молекулярних масштабах.

Якщо рідину піддати зсуву і швидкому всебічному стисненню, то дисипація енергії може бути охарактеризована коефіцієнтами зсувної та

об'ємної в'язкості. Коефіцієнт поглинання $\frac{\alpha}{f^2}$ визначається комбінацією η_s

та η_v :

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho c^3} \left[\frac{4}{3} \eta_s + \eta_v \right], \quad (1.2)$$

де ρ – густина рідини, f – частота звукових хвиль.

У загальному випадку затухання звукових хвиль в рідині обумовлене як в'язкістю, так і теплопровідністю, що відповідає обміну теплотою між суміжними ділянками середовища. Повний коефіцієнт поглинання відрізняється від (1.2) присутністю внеску теплопровідності:

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2\rho c^3} \left[\frac{4}{3} \eta_s + \eta_v + \chi \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \right], \quad (1.3)$$

де χ – коефіцієнт теплопровідності,

C_p – теплоємність при сталому тиску,

C_v – теплоємність при сталому об'ємі.

Ефекти, пов'язані з тертям і теплопровідністю, належать до класичного поглинання. Релаксаційне поглинання („некласичне”) включає чутливу до тиску або до температури дисипацію енергії звукових хвиль при збуреннях рівноваги середовища.

Втрати внаслідок теплопровідності виявляються суттєвими в газах і рідких металах. У багатоатомних рідинах вони не перевищують кількох

відсотків від в'язких втрат $\left(\frac{4}{3} \eta_s \gg \chi \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \right)$, а тому ними в більшості

випадків можна знехтувати.

1.2. Акустична релаксація в рідинах

При поясненні механізмів поглинання звуку в рідині використовується багато теоретичних підходів, серед яких найбільш обґрунтованими є два: термодинамічний і релаксаційний. Найбільш узагальненою є релаксаційна теорія поглинання звуку, створена Мандельштамом і Леонтовичем. Запропонована ними теорія надстоківського поглинання звуку стосовно рідин стимулювала розвиток досліджень рідин акустичними методами і дала поштовх для створення нової області акустики. Появі цієї теорії сприяла також необхідність пояснення існування тонкої структури ліній релеєвського розсіювання світла.

В основі теорії лежить припущення про те, що при проходженні ультразвукових хвиль в рідинах виникають релаксаційні процеси, що вимагають кінцевого часу встановлення рівноваги. Нехай ξ буде саме таким нерівноважним внутрішнім параметром системи. У слабо нерівноважних станах швидкість зміни $d\xi/dt$ пропорційна різниці між значенням ξ початковим і значенням $\bar{\xi}$, котре досягається при певних термодинамічних обмеженнях:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{\xi - \bar{\xi}}{\tau}, \quad (1.4)$$

де τ є часом релаксації.

Якщо в системі протікає лише один релаксаційний процес, то релаксаційну частину поглинання α_p і швидкість поширення звуку згідно теорії Мандельштама-Леонтовича можна описати такими виразами:

$$\frac{\alpha_p}{f^2} = \frac{2\pi^2 c}{c_0^2} \cdot \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \left[1 - \left(\frac{c_0}{c_\infty} \right)^2 \right], \quad (1.5)$$

$$\left(\frac{c_0}{c_\infty}\right) = 1 - \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \left[1 - \left(\frac{c_0}{c_\infty}\right)\right], \quad (1.6)$$

де c_0 , c , c_∞ – значення швидкості звуку при $\omega \rightarrow 0$, $\omega \rightarrow 2\pi f$, $\omega \rightarrow \infty$ відповідно.

У загальному випадку може існувати кілька релаксаційних механізмів, які породжують таку форму частотної залежності поглинання (див. наступний підрозділ):

$$\frac{\alpha_P}{\omega^2} = \frac{1}{2\rho c^3} \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad (1.7)$$

де n – загальне число релаксаційних процесів, пов'язаних із об'ємною та зсувною деформацією, τ_i – час релаксації i -го релаксаційного процесу.

Так само дисперсія швидкості звуку описується співвідношенням:

$$\frac{c_0^2}{c_\infty^2} = 1 - \sum_{i=1}^n \frac{b_i \omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad (1.8)$$

де b_i – відповідні релаксаційні сили (дивись нижче).

Детальне дослідження поглинання звуку дозволяє ідентифікувати молекулярні процеси, які визначають внутрішній стан речовин і характеризуються кінцевим часом еволюції нерівноважного стану.

Якщо в заданому діапазоні частот існує лише одна область релаксації і відсутня залежність швидкості від частоти, коефіцієнт поглинання можна представити у вигляді:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A}{1 + \omega^2 \tau^2} + B, \quad (1.9)$$

де $A = \frac{2\pi^2}{c_0} \tau b$ – амплітуда даного релаксаційного процесу,

$B = \frac{2\pi^2}{c_0} \sum_{i=1}^{n-1} \tau_i b_i$ – параметр, що визначає вклад у поглинання звуку всіх

наступних релаксаційних процесів. Параметри A і B мають зміст низькочастотної ($\omega\tau \ll 1$) і високочастотної ($\omega\tau \gg 1$) складових $\frac{\alpha}{f^2}$ відповідно. Чим більшою є релаксаційна сила b , тим більше зростає швидкість звуку з частотою, і є більшою відмінність граничної швидкості звуку c_∞ від низькочастотної границі звуку c_0

$$b = 1 - \frac{c_0^2}{c_\infty^2}. \quad (1.10)$$

Параметр b є функцією A , B і напівширини релаксаційного піку f_c , котрі визначаються з експериментальних результатів.

Знаючи повну дисперсію звуку і коефіцієнт об'ємної в'язкості, можна визначити час релаксації об'ємної в'язкості:

$$\tau_v = \frac{\eta_v}{\rho(c_\infty^2 - c_0^2)}. \quad (1.11)$$

Оскільки у більшості випадків різниця між c і c_0 мала, то при умові, що $\frac{\alpha^2 c_0^2}{\omega^2} \ll 1$, вираз (1.8) набуває вигляду

$$\frac{c_0^2}{c^2} = \frac{1 + \omega^2 \tau_{ps} \tau_{vs}}{1 + \omega^2 \tau_{ps}^2}, \quad (1.12)$$

де τ_{ps} – час зсувної релаксації при сталому тиску, τ_{vs} – час зсувної релаксації при сталому об'ємі.

Величина $\frac{\alpha\lambda}{\pi}$ називається індексом поглинання і позначається через μ . Використавши рівняння (1.12), одержимо:

$$\mu \frac{c_0^2}{c^2} = \pi b_a \frac{\omega \tau_{ps}}{1 + \omega^2 \tau_{ps}^2} = \frac{\pi b_a}{2} [ch(\ln \omega \tau_{ps})]^{-1}. \quad (1.13)$$

Графік цієї характеристики, як функції $\ln \omega$, має форму дзвона з

максимальним значенням $\frac{\pi b_a}{2}$ при $\omega_m = \frac{1}{\tau_{ps}}$ (рис. 1.1). На логарифмічній

шкалі частот існує дисперсійна сходинка з точкою перегину при $\omega_m = \frac{1}{\tau_{ps}}$.

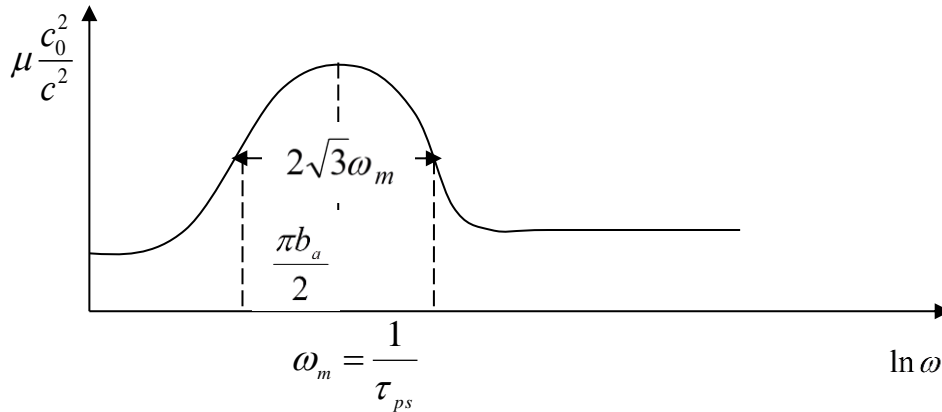


Рис. 1.1. Крива поглинання звуку для релаксаційного процесу

Величина b_a (релаксаційна сила), яка визначає релаксаційний процес, відрізняється від нуля, коли процес, що відбувається в рідині, супроводжується виділенням чи поглинанням тепла і зміною об'єму або одним з цих двох факторів.

Рівняння, що зв'язує b_a з тепловим ефектом ΔH і об'ємним ефектом ΔV процесів, має вигляд:

$$b_a = \frac{(C_p^0 - C_v^0) \delta C_{ak}}{C_v^0 (C_p^0 - \delta C_{ak})} \left(1 - \frac{C_p^0 \Delta V}{V_\mu \Theta^0 \Delta H} \right)^2, \quad (1.14)$$

де C_p^0 , C_v^0 – рівноважні молярні теплоємності при сталому тискові p та об'ємі V , Θ^0 – рівноважний коефіцієнт теплового розширення; δC_{ak} – релаксаційна частина теплоємності.

1.3. Основні положення теорії Мандельштама-Леонтовича

Нехай нерівноважний термодинамічний стан рідини визначається

сукупністю звичайних термодинамічних параметрів (p , v , T , S), а також деякою величиною ξ , яка визначає внутрішній стан рідини, рівняння стану якої можна записати у вигляді: $\rho = f(p, T, \xi)$.

При рівновазі ξ має певне значення $\xi = \xi_c(\rho, T)$, яке залежить від густини ρ і температури. Воно визначається з умови термодинамічної рівноваги:

$$\frac{d\Psi}{d\xi} = 0,$$

де $\Psi(T, p, \xi)$ – вільна енергія одиниці маси.

При поширенні звуку можна вважати, що в кожному моменті стан є рівноважним, а тому швидкість звуку визначається статичним значенням

$$c_0^2 = \left(\frac{dp}{d\rho} \right)_S = \gamma \left(\frac{dp}{d\rho} \right)_T, \quad (1.15)$$

яке є чисто термодинамічною величиною. Слід зазначити, що експериментальне визначення термодинамічних величин в рідині зазвичай проводиться в умовах її рівноваги з парою, тобто коли температура і тиск в рідині змінюються вздовж кривої насичення. Поширення звуку, як правило, представляє собою адіабатичний процес, що дає можливість визначити адіабатичну стисливість β_{ad} :

$$\beta_{ad} = \frac{1}{\rho c^2}. \quad (1.16)$$

Для визначення ізотермічної стисливості можна використовувати термодинамічне співвідношення:

$$\beta_{iz} = \beta_{ad} + \frac{T\alpha^2}{\rho_{cp}}, \quad (1.17)$$

де α – коефіцієнт термічного розширення.

Для повного розв'язання задачі визначення β_{ad} , β_{iz} і γ необхідно

мати рівняння, згідно якого величина ξ змінюється при процесах, що протікають в рідині. Це рівняння можна написати, виходячи з таких міркувань.

По-перше, при невеликих відхиленнях системи від рівноваги це рівняння повинно бути лінійним. По-друге, його можна вважати рівнянням першого порядку відносно похідних T , ρ , ξ . Це припущення є природним, якщо, наприклад, ξ – концентрація тієї чи іншої компоненти. Отже, відповідне рівняння буде рівнянням для швидкості реакції. По-третє, умовою рівноваги при постійних ρ , T , тобто умовою того, що ξ – стала, є рівність нулю похідної $\frac{\partial \Psi}{\partial \xi} = 0$.

З цих вимог випливає, що рівняння реакції при відповідному виборі змінної ξ повинно мати вигляд

$$\dot{\xi} = -K \frac{\partial \Psi}{\partial \xi}, \quad (1.18)$$

де K – стала. У похідній $\frac{\partial \Psi}{\partial \xi}$ необхідно враховувати лише лінійні члени (у самому Ψ – квадратичні) відносно відхилень ΔT , $\Delta \rho$, $\Delta \xi$ густини, температури і ξ від їх рівноважних значень.

Розглянемо випадок, коли ΔT і $\Delta \rho$ змінюється з часом. Тут у рівняння реакції можуть увійти члени, що залежать від T і ρ , і в рамках припущень найбільш загальний вигляд його буде:

$$\dot{\xi} = a\Delta\rho + b\Delta T = -K \frac{\partial \Psi}{\partial \xi}. \quad (1.19)$$

Похідна $\frac{\partial \Psi}{\partial \xi}$, в свою чергу, є лінійною комбінацією відхилень густини, температури і параметра ξ від їх рівноважних значень:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \xi} = \Psi_{\xi\xi} \Delta \xi + \Psi_{\xi T} \Delta T + \Psi_{\xi \rho} \Delta \rho. \quad (1.20)$$

Якщо додаткова змінна визначає концентрацію певної компоненти рідини, тобто, коли $\xi = n$, рівняння (1.18) набуває вигляду:

$$\dot{n} = -K' \frac{\partial \Psi}{\partial n}. \quad (1.21)$$

У тому випадку, коли має місце конвективний перенос, треба від (1.21) перейти до узагальненого рівняння:

$$\dot{n} + \overrightarrow{\text{div} n \mathbf{u}} = -K' \frac{\partial \Psi}{\partial n}, \quad (1.22)$$

яке є аналогом (1.19) (тут \vec{u} – швидкість рідини). При малих швидкостях і малих змінах n

$$\overrightarrow{\text{div} n \mathbf{u}} = n \overrightarrow{\text{div} \vec{u}} = \frac{n}{\rho} \dot{\rho},$$

тому (1.22) можна записати у вигляді:

$$\dot{n} - \frac{n}{\rho} \dot{\rho} = \rho \dot{\xi} = K' \frac{\partial \Psi}{\partial n}, \quad (1.23)$$

повністю еквівалентному рівнянню (1.19). Враховуючи, що $\xi = \frac{n}{\rho}$ є

відносною концентрацією, для похідної $\frac{\partial \Psi}{\partial n}$ можна записати:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial n} = \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial n} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial \xi}.$$

Крім (1.19) необхідно записати ще рівняння, яке характеризує часову еволюцію енергії. Якщо не враховувати дисипацію енергії, що обумовлена в'язкістю і теплопровідністю, вплив яких на поглинання звуку для більшості рідин в декілька разів менший від впливу процесів, які розглядаються, то рівняння енергії буде мати вигляд:

$$\rho \dot{E} - p \frac{\dot{\rho}}{\rho} = 0,$$

де E – енергія одиниці маси, p – тиск. Виконуючи диференціювання, отримуємо:

$$\rho E_T \cdot \dot{T} + \left(\rho E_\rho - \frac{p}{\rho} \right) \dot{\rho} + \rho E_\xi \cdot \dot{\xi} = 0. \quad (1.24)$$

Оскільки внутрішня і вільна енергії системи пов'язані співвідношеннями:

$$E(T, \rho, \xi) = \psi - T\psi_T, \quad \rho = p(T, \rho, \xi) = \rho^2 \psi_\rho, \quad (1.25)$$

то рівняння (1.18) зводиться до вигляду:

$$\dot{\xi} = -\frac{1}{\tau} \left(\xi - \frac{E_\xi}{T\psi_{\xi\xi}} \Delta T + \delta \frac{P_\xi}{\rho^2 \psi_{\xi\xi}} \Delta p \right), \quad (1.26)$$

де $\tau^{-1} = K\psi_{\xi\xi}$ і τ – стала, що визначає час встановлення рівноваги.

Енергія системи змінюється за законом:

$$E_\xi \cdot \dot{\xi} + E_T \cdot \dot{T} - \frac{TP_T}{\rho^2} \cdot \dot{\rho} = 0. \quad (1.27)$$

Слід враховувати, що похідні E_T і P_T , які входять у це рівняння, взяті при сталому ξ . Похідна $E_T = C_V$ є теплоємністю при $\xi = const$ і сталому ρ .

При поширенні звукової хвилі частоти ω , величини ΔT , $\Delta \rho$, $\Delta \xi$, змінюються пропорційно $\exp(i\omega\tau)$, а рівняння (1.26), (1.27) набувають вигляду:

$$(1 + i\omega\tau)\xi = \frac{E_\xi}{T\psi_{\xi\xi}} \Delta T - \frac{P_\xi}{\rho^2 \psi_{\xi\xi}} \Delta \rho, \quad (1.28)$$

$$E_\xi \xi = -c\Delta T + \frac{TP_T}{\rho^2} \Delta \rho. \quad (1.29)$$

Квадрат комплексної швидкості поширення звуку визначається відношенням зміни тиску ΔP до зміни густини $\Delta \rho$:

$$W^2 = \frac{\Delta P}{\Delta \rho} = P_\rho + \rho_T \frac{\Delta T}{\Delta \rho} + p_\xi \cdot \frac{\Delta \xi}{\Delta \rho}. \quad (1.30)$$

Визначивши величини $\frac{\Delta T}{\Delta \rho}$ і $\frac{\Delta \xi}{\Delta \rho}$ з (1.28) і (1.29) і, підставивши їх в

(1.30), після ряду перетворень, у яких використовуються позначення:

$$C = C_0 - E_\xi^2 / T \psi_{\xi\xi}; \quad P_T = P_{oT} - \frac{P_\xi E_\xi}{T \cdot \psi_{\xi\xi}};$$

$$P_\rho = P_{0\rho} + P_\xi^2 / T \cdot \psi_{\xi\xi}; \quad C_0 = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\mu = \Psi_\xi, \quad \frac{C_p}{C} = 1 + \frac{T \cdot P_T^2}{c\rho^2 \cdot P_0},$$

отримуємо:

$$W^2 = V_0^2 \left\{ 1 + \frac{i\omega\tau' [(V_\infty / V_0)^2 - 1]}{1 + i\omega\tau'} \right\}. \quad (1.31)$$

Тут $V_0^2 = \frac{C_p}{C} \cdot P_0 = P_\rho + TP_T^2 / c\rho^2$, де V_0 є звичайним лапласівським

значенням швидкості поширення звуку,

$$V_\infty^2 = \frac{C_p}{C} P_\rho = P_\rho + \frac{TP_T^2}{C\rho^2},$$

де V_∞, V_0 – функції похідних від тиску і теплоємностей, взятих при

сталому ξ , крім того $\tau' = \tau \cdot \frac{c}{c_0}$.

При малих частотах ω , як бачимо з (1.30), W стає дійсним і рівним лапласовому значенню V_0 , при $\omega \rightarrow \infty$ значення W також прямує до дійсного значення – V_∞ .

Дійсну швидкість поширення V звуку і його коефіцієнт поглинання α на одиницю довжини можна отримати зі співвідношень:

$$\frac{1}{C} = \operatorname{Re} \frac{1}{W}, \quad \alpha = \omega \operatorname{Im} \frac{1}{W}. \quad (1.32)$$

Відокремивши дійсну і уявну частини $\frac{1}{W}$ і врахувавши, що W мало відрізняється від $c_0(c_\infty / c_0) \sim 1$, з достатньою точністю отримуємо:

$$\frac{C_0}{C} = 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{\omega^2 \tau'^2 [(c_\infty / c_0)^2 - 1]}{1 + \omega^2 \tau'^2}, \quad (1.33)$$

$$\alpha = \frac{1}{2c_0} \cdot \frac{\omega^2 \tau' [(V_\infty / V_0)^2 - 1]}{1 + \omega^2 \tau'^2}. \quad (1.34)$$

Як випливає з (1.34), на високих частотах ($\omega \rightarrow \infty$) поглинання, яке визначається об'ємною в'язкістю, релаксуючи, прямує до сталої величини, а при низьких частотах, коли $\omega \tau' \ll 1$, коефіцієнт α пропорційний $\omega^2 \tau'$.

Більш загальний випадок, який відповідає кільком релаксаційним процесам, був розглянутий Мандельштамом і Леонтовичем.

1.4. Термодинамічна теорія релаксації

Опис релаксаційних явищ можна виконати також за допомогою теорії, яка була започаткована Мейкснером. Вона спирається на термодинаміку нерівноважних процесів. Значний внесок у цей напрям дослідження зробив професор Московського університету М.І. Шапаронов. Він довів, що усі термодинамічні процеси, що розглядаються фізичною і хімічною кінетикою, можна описати в термінах „хімічних” реакцій за допомогою уявлень про ступінь повноти природних і нормальних реакцій.

Згідно з підходом Мейкснера часова еволюція нерівноважного параметра ξ , який інтерпретується як ступінь повноти реакції, описується рівнянням:

$$\dot{\xi} = LA, \quad (1.35)$$

де L розглядається як функція миттєвого стану системи (феноменологічний коефіцієнт Онзагера), а A – спорідненість. Вона розглядається як функція миттєвого стану системи і визначається рівнянням:

$$A = - \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \xi} \right)_{x, y, \xi}, \quad (1.36)$$

де \mathcal{P} – термодинамічний потенціал, який залежить від змінних x , y , ξ .

Мейкснером розроблено загальний підхід до теоретичного розгляду релаксаційних процесів на базі нерівноважної термодинаміки.

При термодинамічній рівновазі термодинамічний потенціал є мінімальним. В цьому випадку A прямує до нуля і при проходженні системи через положення рівноваги змінює знак.

Поблизу точки (x_0, y_0, ξ_0) спорідненість з точністю до лінійних внесків апроксимується розкладом:

$$A(x, y, \xi) = A(x_0, y_0, \xi_0) + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{x,y} \cdot (\xi - \xi_0) + \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{\xi,y} \cdot (x - x_0) + \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_{x,\xi} \cdot (y - y_0). \quad (1.37)$$

В точці (x_0, y_0, ξ_0) спорідненість дорівнює нулю $A(x_0, y_0, \xi_0) = 0$. З рівнянь (1.37) отримуємо так зване рівняння релаксації [31]:

$$\dot{\xi} = L \left[\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{x,y} \cdot (\xi - \xi_0) + \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{\xi,y} \cdot (x - x_0) + \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_{\xi,x} \cdot (y - y_0) \right]. \quad (1.38)$$

У найпростішому випадку, коли $\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{x,y}$ є сталою, рівняння (1.38) є лінійним диференціальним рівнянням першого порядку відносно ξ і має розв'язок:

$$\xi - \xi_0 = [\xi_{(t=0)} - \xi_0] \exp\left(-\frac{t}{\tau_{xy}}\right) \quad (1.39)$$

з часом релаксації:

$$\tau_{xy}^{-1} = -L \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{xy}. \quad (1.40)$$

Величина τ_{xy}^{-1} визначається за поведінкою залежної від зовнішнього стану третьої змінної z (при зміні x і y), уведенні також фізичних змінних x і y . Величину y будемо позначати S або T , а величину x будемо позначати V

або p . Спряжені змінні позначимо через x та y . $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Ay}$ – функція похідних

по змінних x, y і ξ (X – матриця перетворення), τ_{ps} – час релаксації.

При розгляді поведінки властивостей z нерівноважної системи, в якій проходить деякий процес, стан системи визначається незалежними змінними x, y, ξ , так, що $z = z(x, y, \xi)$. Оскільки система є нерівноважною, то в загальному випадку всі три змінні x, y і ξ залежать від часу t . Нехай залежність зовнішніх змінних x і y від t задана. Рівняння, що зв'язує похідну за часом і з \dot{z} , з \dot{x} і \dot{y} , називають динамічним рівнянням стану. Розкладемо функцію $z = z(x, y, \xi)$ в ряд Тейлора в околі точки (x_0, y_0, ξ_0) , що відповідає стану термодинамічної рівноваги. При цій умові $\xi_0 = \xi_0(x_0, y_0)$, тому стан системи визначається тільки двома змінними x_0, y_0 . Рівняння $z_0 = z_0(x_0, y_0)$ у точці рівноваги дає повний опис системи. Для нерівноважної системи рівняння $z = z(x, y)$ є неповним рівнянням стану. В лінійному наближенні

$$z - z_0 = \left(\frac{\partial z}{\partial \xi}\right)_{xy} \xi + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{\xi y} (x - x_0) + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{\xi x} (y - y_0). \quad (1.41)$$

Диференціюючи (1.41) за часом t :

$$\frac{d}{dt}(z - z_0) = \left(\frac{\partial z}{\partial \xi}\right)_{xy} \dot{\xi} + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{\xi y} \frac{d}{dt}(x - x_0) + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{\xi x} \frac{d}{dt}(y - y_0) \quad (1.42)$$

і враховуючи, що

$$\left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{\xi y} = -\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{xy} \left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)_{Ay},$$

отримуємо:

$$\dot{\xi} = -\frac{1}{\tau_{xy}} \left[\xi - \left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)_{Ay} (x - x_0) - \left(\frac{\partial \xi}{\partial y}\right)_{Ax} (y - y_0) \right]. \quad (1.43)$$

Співвідношення між похідними

$$\left(\frac{\partial z}{\partial \xi}\right)_{xy} \left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)_{Ay} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{Ay} - \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{\xi y}$$

дозволяє з (1.42) і (1.43) отримати наступне динамічне рівняння стану:

$$\left(1 + \tau_{xy} \frac{d}{dt}\right)(z - z_0) = \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{Ay} + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{\xi y} \tau_{xy} \frac{d}{dt}\right](x - x_0) + \left[\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{Ax} + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{\xi x} \tau_{xy} \frac{d}{dt}\right](y - y_0). \quad (1.44)$$

Вираз (1.44) являє собою лінійний розклад динамічного рівняння стану $z = z(x, y)$ в околі точки x_0, y_0 , в якому враховані скінченні швидкості реакцій. Для квазістатичних змін всі внески, що містять диференціальний оператор $\frac{d}{dt}$, можна відкинути.

Для гармонічних нерівноважних процесів рівняння (1.44) приймає вигляд:

$$z - z_0 = \frac{(\partial z / \partial x)_{Ay} + j\omega\tau_{xy}(\partial z / \partial x)_{y\xi}}{1 + j\omega\tau_{xy}}(x - x_0) + \frac{(\partial z / \partial y)_{Ax} + j\omega\tau_{xy}(\partial z / \partial y)_{\xi x}}{1 + j\omega\tau_{xy}}(y - y_0). \quad (1.45)$$

У цьому рівнянні дроби зручно розглядати як ефективні коефіцієнти стану:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y^{ef} = \frac{(\partial z / \partial x)_{Ay} + j\omega\tau_{xy}(\partial z / \partial x)_{\xi y}}{1 + j\omega\tau_{xy}}, \quad (1.46)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y^{ef} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{\xi y} + \frac{(\partial z / \partial x)_{Ay} - (\partial z / \partial x)_{\xi, y}}{1 + j\omega\tau_{xy}}. \quad (1.47)$$

Використання співвідношення:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{xy} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{xy} \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_{\xi y} \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Ay}$$

дозволяє звести рівняння (1.47) до вигляду:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y^{ef} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{Ay} \frac{1 + j\omega\tau_{yz}}{1 + j\omega\tau_{xy}}. \quad (1.48)$$

Якщо вважати, що акустичні зміни стану є чисто адіабатичними, то система повинна повільно нагріватися внаслідок дисипації звукової енергії

(малої величини другого порядку). Для усунення нагрівання цю кількість енергії відводять до термостату.

Якщо процес відбувається при сталій ентропії, він є аналогічним процесові без дисипації енергії. В цьому випадку ентропію зручно вибрати як незалежну величину. При такому виборі змінних акустичне рівняння набуває вигляду:

$$(1 + j\omega\tau_{ps})(\rho - \rho_0) = \left[\left(\frac{\partial\rho}{\partial p} \right)_{AS} + j\omega\tau_{ps} \left(\frac{\partial\rho}{\partial p} \right)_{\xi S} \right] (p - p_0) \quad (1.49)$$

Ефективна адіабатична стисливість може бути отримана із рівняння (1.44):

$$\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial\rho}{\partial p} \right)_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = \beta_S, \quad (1.50)$$

$$\tau_{ps} \equiv \tau_{vs}. \quad (1.51)$$

Нормована ефективна адіабатична стисливість визначається рівнянням:

$$\frac{\beta_S^{e\phi}}{\beta_S^0} = \frac{1 + j\omega\tau_{vs}}{1 + j\omega\tau_{ps}}, \quad (1.52)$$

яке після використання конформного перетворення можна подати в такому вигляді:

$$\frac{\beta_S^{e\phi}}{\beta_S^0} = \frac{1 + \omega^2\tau_{ps}\tau_{vs}}{1 + \omega^2\tau_{ps}^2} - j \frac{\omega(\tau_{ps} - \tau_{vs})}{1 + \omega^2\tau_{ps}^2}. \quad (1.53)$$

1.5. Зауваження до опису різних релаксаційних механізмів

Згідно з розглянутими вище теоріями дисперсія швидкості звуку і частотна залежність амплітудного коефіцієнта поглинання звуку описується співвідношеннями:

$$\frac{c_0^2}{c^2} = 1 - \sum_{i \geq 1} \frac{b_{a_i} (\omega \tau_{pSi})^2}{1 + \omega^2 \tau_{pSi}^2}, \quad (1.54)$$

$$\mu \left(\frac{c_0}{c} \right)^2 = \pi \sum_{i \geq 1} \frac{b_{a_i} \omega \tau_{pSi}}{1 + \omega^2 \tau_{pSi}^2}. \quad (1.55)$$

Внесок

$$\frac{b_{a_i} \omega^2 \tau_{pSi}^2}{1 + \omega^2 \tau_{pSi}^2}$$

у рівнянні (1.55) характеризує i -ту область дисперсії швидкості звуку, для опису якої досить двох параметрів, що не залежать від частоти звукових хвиль: часу акустичної релаксації τ_{pSi} і релаксаційної сили b_{a_i} . Релаксаційна сила b_{a_i} визначає висоту i -ої простої „сходинки” акустичної дисперсії. Час релаксації τ_{pSi} характеризує положення i -тої простої сходинки на графіку, що описує дисперсію швидкості звуку і її частотну залежність $\left(\frac{c_0}{c} \right)^2$.

В рівнянні (1.55) член суми

$$\frac{b_{a_i} \omega \tau_{pSi}}{1 + \omega^2 \tau_{pSi}^2}$$

описує просту смугу в акустичному спектрі. Максимум смуги спостерігається при релаксаційній частоті $\omega_{mi} = \tau_{pSi}^{-1}$; ордината максимуму дорівнює $\frac{\pi b_{a_i}}{2}$, напівширина i -тої простої смуги

$$\Delta \omega_{i/2} = 2\sqrt{3} \omega_{mi}.$$

Між частотами, що відповідають половині максимального значення, ω_{LH} та ω_{HH} і частотою максимуму ω_m мають місце співвідношення:

$$\omega_{LH} : \omega_m : \omega_{HH} = (2 - \sqrt{3}) : 1 : (2 + \sqrt{3}),$$

$$\omega_{HH} : \omega_{LH} = 13,9.$$

Такі значення відношення частот характерні лише для простих релаксаційних процесів, тобто для процесів з одним часом релаксації. Для процесів з декількома часами релаксації (близькими один до одного або з суцільними спектром) вони завжди більші. Таким чином, завжди можна визначити, чи є даний релаксаційний процес одиночним чи ні, навіть якщо виміри дисперсії неточні чи взагалі відсутні.

Аналіз експериментальних та теоретичних робіт з дослідження поглинання звуку в рідинах вказує на ряд характерних ознак, які властиві коливній, поворотно-ізомерній та структурній релаксації [а, б, в].

а) Коливній релаксації властиві зростання релаксаційної сили b , параметра A , відношення η_v/η_s , частоти релаксації із збільшенням температури.

б) Структурній релаксації властива складна залежність поглинання α/f^2 , часу релаксації $\tau_{\text{стр}}$ від температури. В області існування рідкої фази (від температури плавлення до критичної температури) залежність α/f^2 і $\tau_{\text{стр}}$ від температури проходить через мінімум.

В області $T_{\text{пл}} \leq T < T_{\text{мін}}$ значення величини $A_{\text{стр}}$, $\beta_{\text{стр}}$ і $\tau_{\text{стр}}$ зі збільшенням температури зменшується, відношення $\left(\eta_v/\eta_s\right)$ лежить в межах від 0 до 10 і практично не залежить від температури.

В інтервалі температур $T_{\text{мін}} \leq T < T_{\text{кр}}$ значення $A_{\text{стр}}$, $\beta_{\text{стр}}$ і $\tau_{\text{стр}}$ і $\left(\eta_v/\eta_s\right)$ з підвищенням температури збільшується.

в) Поворотно-ізомерній релаксації властиве зменшення релаксаційної сили b , параметра A , відношення $\left(\eta_v/\eta_s\right)$ і частотної релаксації зі збільшенням температури.

Для опису процесу релаксації конкретними молекулярними

механізмами потрібно провести порівняння експериментальних даних з теоретичними. На основі цього порівняння можна отримати інформацію і зробити певні висновки про механізми швидких реакцій, про структуру рідини і процеси, що відбуваються в ній. Найбільший інтерес представляє аналіз експериментальних даних $\frac{\alpha}{f^2}(f)$, $\alpha \cdot \lambda(f)$ і $C(f)$.

1.6. Зсувна в'язкість рідин з несферичними молекулами

Температурну залежність коефіцієнта зсувної в'язкості в межах похибки експерименту для фторпохідних можна описати співвідношенням:

$$\eta_s = \frac{hN_A}{34,15\chi V_M} \exp\left(\frac{\Delta G_\eta^\ddagger}{RT}\right) = \frac{hN_A}{34,15\chi V_M} \exp\left(-\frac{\Delta S_\eta^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_\eta^\ddagger}{RT}\right), \quad (1.56)$$

де h , N_A – сталі Планка та Авогадро;

χ – трансмісійний коефіцієнт;

ΔG_η^\ddagger , ΔS_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger – вільна ентальпія, ентропія і ентальпія активації в'язкої течії;

V_M – мольний об'єм.

Для аналізу температурної залежності коефіцієнта зсувної в'язкості можна скористатися формулою

$$\eta_s = A \exp\left(\frac{B}{RT}\right), \quad (1.57)$$

де A – множник, який не залежить від температури;

B – енергія активації.

Температурна залежність коефіцієнта зсувної в'язкості в межах похибок експерименту добре описується співвідношенням Ейрінга

$$\eta_s = \frac{hN_A}{V_M} \exp\left(\frac{\Delta G_\eta^\ddagger}{RT}\right), \quad (1.58)$$

де h – стала Планка,

N_A – число Авогадро,

ΔG_η^\ddagger – вільна ентальпія активації в'язкої течії,

R – універсальна газова стала.

В основі теорії в'язкої течії, розвинутої Ейрінгом та іншими авторами, лежить припущення про те, що активовані молекули в процесі в'язкої течії здійснюють переміщення від одного тимчасового положення рівноваги до іншого за проміжок часу

$$\tau_\eta = \frac{h}{KT} \exp\left(\frac{\Delta G_\eta^\ddagger}{RT}\right), \quad (1.59)$$

де h і K – сталі Планка і Больцмана.

Зміну вільної ентальпії активації можна знайти за формулою $\Delta G_\eta^\ddagger = \Delta H_\eta^\ddagger - T\Delta S_\eta^\ddagger$, де ΔH_η^\ddagger – зміна ентальпії; ΔS_η^\ddagger – зміна ентропії в'язкої течії. Звідси τ_η знайдемо за таким співвідношенням:

$$\tau_\eta = \frac{h}{KT} \exp\left(\frac{\Delta H_\eta^\ddagger}{RT} - \frac{\Delta S_\eta^\ddagger}{R}\right). \quad (1.60)$$

Для розрахунків ентропії ΔS_η^\ddagger і ентальпії ΔH_η^\ddagger можна скористатись такими співвідношеннями:

$$\Delta S_\eta^\ddagger = \frac{\Delta H_\eta^\ddagger - \Delta G_\eta^\ddagger}{T}, \quad (1.61)$$

$$\Delta H_\eta^\ddagger = T_k^* \cdot \Delta S_\eta^\ddagger, \quad (1.62)$$

де T_k^* - коливна температура реакційного центру активного комплексу.

Висновки до першого розділу

1. Проведено огляд робіт, в яких розглянуто механізми поглинання звуку в рідинах у зв'язку з їх молекулярною будовою.
2. Аналіз результатів експериментальних і теоретичних досліджень реологічних властивостей рідин показав, що на даний час

розроблені теорії в'язкості, які дають адекватну картину реологічних явищ в рідинах у наближеному погодженні з експериментальними даними.

РОЗДІЛ II

Методи дослідження та результати контрольних вимірювань фторзаміщених метоксибензолу

2.1. Вимірювання акустичних параметрів рідких систем

Акустику рідин і газів будемо розглядати спільно на основі гідродинаміки рідин: збурення і в рідинах, і в газах однаково передається силами, що виникають при стисненні та розширенні частинок середовища.

При поширенні плоскої звукової хвилі тиск визначається за формулою:

$$p = \frac{\gamma+1}{\gamma} \rho c^2 = (\gamma+1)E_k, \quad (2.1)$$

де ρ – густина середовища, c – амплітуда коливної швидкості частинок (в пучності швидкості хвилі);

E_k – середня за часом і просторовою густиною кінетична енергія звукової хвилі;

Рідини мають лише об'ємну пружність, отже, оскільки в рідинах не виникають пружні сили при зсуві паралельних шарів один відносно одного, то в них розповсюджуються лише повздовжні хвилі. Зміна надлишкового тиску в залежності від координати x і часу t описується формулою

$$\Delta p = \Delta p_0 \exp[-i(\omega t - K^* x)], \quad (2.2)$$

де Δp_0 – амплітуда тиску на початку системи координат ($x = 0$);

K^* – комплексний хвильовий вектор, напрямок якого збігається з напрямком звукової хвилі.

$$K^* = K' - iK'' = \frac{\omega}{c} - i\alpha, \quad (2.3)$$

де α – амплітудний коефіцієнт поглинання;

$$K' - \text{дійсна частина, яка дорівнює } \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda};$$

λ – довжина хвилі.

Із (2.2) і (2.3) отримуємо для амплітуди плоскої звукової хвилі:

$$\Delta p(x) = \Delta p_0 \exp(-\alpha x). \quad (2.4)$$

Затухання гармонічних хвиль відбувається за експоненціальним законом:

$$p = p_0 \cdot e^{-\alpha t}. \quad (2.5)$$

Із (2.5) випливає, що за 1 секунду амплітуда хвиль зменшується в $e^{-\alpha}$ разів. За цей час хвиля проходить відстань l , тобто в плоскій хвилі амплітуда зменшується з відстанню за законом:

$$p = p_0 e^{-\left(\frac{\alpha}{c}\right)x} = p_0 e^{-\delta x}, \quad (2.6)$$

де p_0 – тиск в початковій фазі $x = 0$.

Величину $\delta = \frac{\alpha}{c}$ називають просторовим коефіцієнтом затухання.

Коефіцієнт поглинання і швидкість звуку в рідині обумовлені втратами енергії, викликаними в'язкістю і теплопровідністю. Процес поширення звуку є адіабатичним, тобто різниця температур між шарами стиснення і розрідження не встигає вирівнюватись за півперіод звукових хвиль. Тобто, при чисто адіабатичному процесі ніякого поглинання звуку за рахунок теплообміну відбуватися не повинно. Для того, щоб кількісно судити про поглинання звуку, вводять коефіцієнт поглинання α – величину, що показує, як зменшується амплітуда звукової хвилі з відстанню. Амплітуда A_0 хвилі на відстані x зменшується і стає рівною A_x . Це зменшення, як показує експеримент, відбувається згідно із експоненціальним законом:

$$A_x = A_0 \cdot e^{-\alpha x} . \quad (2.7)$$

Коефіцієнт поглинання є величина, обернена відстані x , на якій амплітуда хвилі при її поширенні зменшується в e разів:

$$\alpha = \frac{1}{x} \quad (2.8)$$

Коефіцієнт поглинання (α) та швидкість поширення (c) звуку в рідині обумовлені в'язкими і пружними властивостями речовини. Використовуючи результати акустичних вимірювань, ми пов'язуємо їх із структурою об'єктів і станом речовини (тиском, температурою та ін.). Для проведення експериментальних досліджень поглинання та швидкості ультразвуку ми використовували резонансний та нерезонансно-імпульсний методи [57 – 59].

Вимірювання α і c проводилось на експериментальних установках, створених на кафедрі загальної фізики Полтавського державного педагогічного університету імені В.Г. Короленка доцентом В.К. Калаптурівським та на фізичному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка в лабораторії „Фізика полімерів” кафедри молекулярної фізики на установках, створених професором В.С. Сперкачем.

Для вимірювання коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку в діапазоні частот 1-150 МГц використаний імпульсний метод резонансного збудження монокристалу кварцу. Коротко розглянемо принцип роботи створених експериментальних акустичних установок.

Для проведення досліджень в діапазоні частот від 1 до 150 МГц була використана установка для дослідження акустичних параметрів в області низьких частот (рис. 2.1). Застосовувався імпульсний метод змінної відстані та резонансного збудження п'єзокристалів.

Вимірювання коефіцієнта поглинання полягає у порівнянні амплітуд імпульсів, які пройшли в досліджуваній рідині різними акустичними шляхами, з

амплітудою імпульсу, що пройшов калібрований атенюатор. На рис. 2.1 наведена блок-схема установки, яка складається з таких блоків: блок 1 – задаючий генератор, який запускає генератор 2 і 3 для формування радіоімпульсу і розгортку осцилографа 12. Прямокутний імпульс використовується також для модуляції генератора проміжної частоти 13. Радіоімпульс від генератора 2 потрапляє на кварцевий п'єзоперетворювач Х-зрізу 4, що перебуває в акустичному контакті з лінією затримки 5 та випромінює через неї в рідину ультразвукові хвилі. Вимірювальна камера з термостатуючим кожухом виготовлена з молібденового скла.

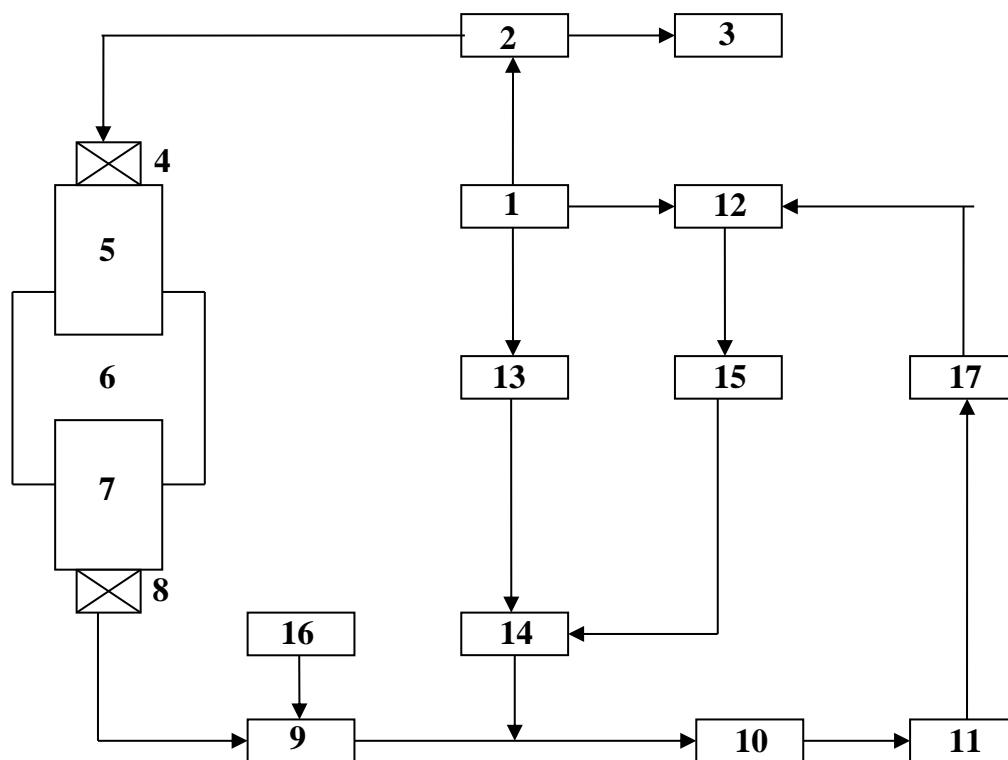


Рис. 2.1. Блок-схема установки для вимірювання коефіцієнта поглинання і швидкості поширення звуку в діапазоні частот від 1 до 150 МГц.

1 – генератор імпульсів; 2 – генератор синусоїдальних коливань; 3 – частотомір; 4, 8 – випромінювальна та приймальна п'єзокварцева пластина; 5, 7 – лінії затримки з плавленого кварцу; 6 – акустична комірка з досліджуваною рідиною; 9 – змішувач; 10 – підсилювач проміжної частоти; 13 – генератор

проміжної частоти; 14 – зразковий атенюатор; 15 – блок керування атенюатором; 16 – гетеродин; 17 – селектор.

У нижній частині камери знаходиться лінія затримки з плавленого кварцу у вигляді циліндра діаметром 30мм і довжиною 60мм. До рухомого випромінювача прикріплена циліндрична лінія затримки діаметром 25мм і довжиною 60мм. До верхньої частини камери прикріплена еластична гофра для герметизації порожнини камери.

Пройшовши через досліджувану рідину, що знаходиться у камері 6, та нижню лінію затримки 7, звукова хвиля потрапляє на приймальний кварц, який перетворює акустичний сигнал в радіоімпульс, що надходить у змішувач, зібраний на кристалічному діоді 9.

Другий імпульс через атенюатор 14 потрапляє на підсилювач проміжної частоти 10. Пройшовши через амплітудний детектор 11, відеоімпульси подаються на екран осцилографа 12 для порівняння. Для більш точного вимірювання відношення сигналів застосовується ручне балансування.

Верхня лінія затримки і акустично з'єднаний з нею передавальний кварц можуть переміщуватися по вертикалі, що дозволяє змінювати акустичний шлях.

Переміщення верхнього перетворювача здійснювалося і одночасно фіксувалося за допомогою вимірювача висоти типу ВЗВ-2. Відлік переміщення $\Delta l = l_2 - l_1$, тобто на скільки змінювалася його координата по відношенню до нижнього кварцетримача, здійснювався за допомогою пристрою цифрової індикації Ф 5262 з точністю 0,5 мкм. За шкалою атенюатора проводиться відлік початкового затухання сигналу A_1 і кінцевого A_2 . За різницею $\Delta A = |A_1 - A_2|$ і визначивши Δl , визначаємо поглинання звуку за рівнянням:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{\Delta A}{20 f^2 \Delta l \lg e}, \quad (2.9)$$

де f – частота звуку;

$\Delta A = |A_1 - A_2|$ – зміна амплітуди звуку в децибелах;

Δl – зміна акустичного шляху.

Якщо тривалість імпульсу τ більша часу t проходження звуковою хвилею подвійної відстані між акустичними лініями затримки, то звукова хвиля, що проходить через досліджувану рідину, і хвиля, що відбита від кварца-приймача, будуть інтерферувати. При зміні відстані між п'єзокристалами будуть спостерігатися пульсації амплітуди імпульсу. Період пульсації дорівнює половині довжини звукової хвилі. Швидкість звуку (c) можна визначити за формулою [57]:

$$c = \frac{2\Delta l}{n} f_0, \quad (2.10)$$

де f_0 – частота ультразвуку;

n – число пульсацій амплітуди імпульсу, що вкладається на Δl ;

Δl – зміна відстані.

Термостатування здійснювалось з використанням в якості теплоносіїв води і трансформаторної олії за допомогою термостату типу УТ-15 з похибкою 0,1 °С.

Після прогріву установки необхідно провести її настроювання. Для цього в ультразвуковій камері лінії затримки зводимо майже в дотик. Знаючи основну частоту п'єзоперетворювачів, встановлюємо частоту електричного сигналу, яка відповідає основній частоті п'єзоперетворювачів або одній з їх непарних гармонік. Одночасно з іншого генератора подається сигнал до змішувача, частота якого вища або нижча на величину проміжної частоти радіоприймача. Спостерігаючи за сигналом на екрані осцилографа, досягаємо його максимального значення.

Установку необхідно також перевірити на лінійність акустичного тракту, тобто з'ясувати, чи зберігається паралельність випромінюючої та приймальної поверхонь п'єзоперетворювачів у процесі зміни відстані між ними. Щоб перевірити лінійність акустичного тракту, необхідно знати залежність зміни величини сигналу від відстані. Ця залежність повинна бути лінійною.

Коефіцієнт поглинання визначали шляхом порівняння амплітуд досліджуваного і порівняльного сигналів. Змінюючи відстань між лініями затримки і визначаючи при цьому атенюатором зміну величини сигналу, а за допомогою ВЗВ зміну відстані Δl , і підставляючи їх у рівняння, знаходимо необхідний параметр.

При вимірюванні швидкості звуку торцьові поверхні акустичних ліній затримок наближали настільки, щоб виконувалась умова:

$$\Delta l = \frac{1}{2} \lambda n,$$

де λ – довжина звукової хвилі,

n – число пульсації.

Впровадження імпульсних методів розширило діапазон частот ультразвукових вимірювань. На даний момент вони вважаються найпоширенішими та найбільш перспективними.

Подальший розвиток експериментальних досліджень в рідинах вимагає розширення частотного діапазону акустичних досліджень в області високих частот.

Термостатування при температурі вище $273 \text{ }^{\circ}\text{K}$ здійснювалося ультратермостатом типу И-10 з похибкою $0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.2. Аналіз похибок вимірювання коефіцієнта поглинання та швидкості поширення ультразвуку

При оцінці похибок вимірів ми виходили із таких міркувань [65–70]. З теорії похибок відомо, що сумарна відносна похибка при вимірюванні величини v рівна:

$$\varepsilon_{\text{сум.}} = \varepsilon_{\text{вип.}} + \varepsilon_{\text{пр.}}, \quad (2.12)$$

де $\varepsilon_{\text{вип.}}$ – відносна випадкова похибка при визначенні величини v для серії вимірювань,

$\varepsilon_{\text{пр.}}$ – відносна похибка приладу, обумовлена, в основному, обмеженою точністю шкали вимірювальних приладів.

Відповідні величини $\varepsilon_{\text{вип.}}$ та $\varepsilon_{\text{пр.}}$ визначаються таким чином:

$$\varepsilon_{\text{вип.}} = \frac{\Delta v_{\text{вип.}}}{v_{\text{вип.}}} \cdot 100\% \quad (2.13)$$

$$\varepsilon_{\text{пр.}} = \frac{\Delta v_{\text{пр.}}}{v_{\text{пр.}}} \cdot 100\% \quad (2.14)$$

Як відомо, величина відносної похибки ε визначається співвідношенням:

$$\varepsilon = \frac{\Delta v}{\bar{v}} \cdot 100\%, \quad (2.15)$$

де Δv – абсолютна похибка вимірювання величини v ;

\bar{v} – середнє значення величини v .

Для того, щоб розрахувати випадкову похибку, необхідно визначити середньоквадратичну похибку вимірювання фізичної величини v за формулою:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (v_i - \bar{v})^2}, \quad (2.16)$$

де v_i – i -те значення;

\bar{v} – середнє значення величини v .

Знайшовши за таблицею значення коефіцієнта Стьюдента $t_{\alpha}(n)$ та знаючи коефіцієнт надійності імовірності $\alpha = 0,95$ (ГОСТ 8.207-76 для наукових досліджень) і кількість вимірів $n = 5$, знаходимо:

$$\Delta \varepsilon_{\text{вип.}} = \Delta S_{\varepsilon} \cdot t_{\alpha}(n), \quad (2.17)$$

$$\varepsilon_{\Sigma} = \left(\frac{\Delta \varepsilon_{\text{вип.}}}{\varepsilon} \right) \cdot 100\% + \left(\frac{\Delta \varepsilon_{\text{нр.}}}{\varepsilon} \right) \cdot 100\%. \quad (2.18)$$

Розглянемо оцінку похибки вимірювання густини пікнометричним методом. Відносна похибка приладу визначається за формулою:

$$\varepsilon_{\text{нр.}} = \left(\frac{\Delta \bar{\rho}}{\bar{\rho}} \right)_{\text{нр.}} \cdot 100\% + \frac{\Delta \bar{T}}{\bar{T}} \cdot 100\% = 0,003\%, \quad (2.19)$$

де ρ – густина рідини;

T – абсолютна температура вимірювання.

Другий доданок з даної формули виражає відносну похибку термостатування та вимірювання температури, що приблизно рівна 0,02 %.

Якщо кількість зважувань $n = 5$, то відносна похибка для наших вимірювань $\varepsilon_{\text{вип.}} = 0,0004\%$. Таким чином, сумарна похибка вимірювання густини пікнометричним методом $\varepsilon_{\Sigma} = 0,003 + 0,0004 + 0,02 \approx 0,02\%$.

Визначимо похибку вимірювань коефіцієнта динамічної в'язкості η_s капілярним віскозиметром. Для таких вимірювань час витікання рідини через капіляр лежить у межах 10-15 хвилин і визначається з точністю 0,1 с.

Відповідна відносна похибка приладу становить:

$$\varepsilon_{\text{нр.}} = \frac{\Delta \nu}{\nu} \cdot 100\% + \frac{\Delta t}{t} \cdot 100\% \approx 0,3\%, \quad (2.20)$$

де ν – кінематична в'язкість, $\nu = \frac{\eta_s}{\rho}$;

t – час витікання.

Другий доданок у (2.20) враховує відносну похибку, що обумовлена точністю вимірювання температури.

Використовуючи формулу, обчислюємо величину випадкової похибки:

$$\varepsilon_{\text{вип.}} = \frac{\Delta\tau}{\tau} \cdot 100\% \approx 0,2\% . \quad (2.21)$$

Розрахунки проведені для 5 вимірювань при довірливій імовірності $\alpha = 0,95$ значення коефіцієнта Стюдента $t_{\alpha}(n) = 0,4$ та середньоквадратичної похибки визначення часу витікання рідини через капіляр:

$$\Delta S(\tau) \approx 0,4.$$

Врахувавши той момент, що вимірювання часу витікання ми проводили двічі, для калібрувальної та вимірювальної рідини отримаємо величину сумарної похибки вимірювання в'язкості фторпохідних систем капілярним віскозиметром:

$$\varepsilon = 0,2 + 0,3 + 0,2 = 0,7\% . \quad (2.22)$$

Необхідно зазначити, що за прийнятими в літературі вимогами похибка вимірювання в'язкості даним методом не повинна перевищувати 3 %.

На основі аналогічних міркувань проведено аналіз похибки вимірювання швидкості ультразвуку.

Дані розрахунки приведені для вимірювання швидкості поширення звуку в бензолі. Відносна похибка приладу з урахуванням відносної похибки термостатування розраховується за допомогою виразу:

$$\varepsilon_{\text{пр.}} = \frac{\Delta l}{l} \cdot 100\% + \frac{\Delta f}{f} \cdot 100\% + \frac{\Delta T}{T} \cdot 100\% , \quad (2.23)$$

де Δl – зміна акустичної бази; f – частота звукової хвилі;

T – температура вимірювання величини c .

У наших дослідженнях $\varepsilon_{np.} \approx 0,06\%$. Величина випадкової похибки визначена на основі даних c для частоти $f = 70$ МГц та температури

$T=293$ °К. При $\alpha = 0,95$ та $n = 5$, $\Delta c = 3$. Тоді $\varepsilon_{вин.} = \frac{\Delta c}{c} \cdot 100\% = 0,25\%$.

Відповідна сумарна похибка при визначенні швидкості поширення звуку в ПЕГ-300 (бензолі) дорівнює $\varepsilon \approx 0,31\%$.

При вимірюваннях величини поглинання ультразвукової хвилі необхідно ретельно проводити настройку імпульсного передавача, навіть незначний розлад якого може привести до збільшення похибки вимірювань. Для однорідності акустичного поля слід використовувати випромінювачі, які задовольняють умові $R^2/L > 25$ (R – радіус випромінювача, L – довжина звукової хвилі). Дотримання цих вимог є запорукою отримання чітких акустичних даних у широкому інтервалі частот і температур.

Згідно рівнянь (2.14) і (2.15) проведемо оцінку похибки вимірювання коефіцієнта поглинання (αf^2) в бензолі при $T = 293$ °К та $f = 27,5$ МГц. Величина похибки приладу з урахуванням похибки термостатування дорівнює $\varepsilon_{np.} \approx 0,4\%$. Сумарна похибка вимірювання коефіцієнта поглинання складає $\varepsilon_c = 3,5\%$.

2.3. Методи вимірювання густини і коефіцієнта зсувної в'язкості та оцінка похибок експерименту

2.3.1. Методика вимірювання густини рідини

Вимірювання густини здійснювалось пікнометричним методом. Густина належить до найважливіших фізичних властивостей речовини в рідкому стані. Фізичні властивості багатьох речовин пов'язані прямо або посередньо з густиною, її змінами від зміни термодинамічних параметрів.

Пікнометричний метод забезпечує високу точність вимірювань, простоту проведення для багатьох рідин. Пікнометр складається з двох капілярних трубок, впаяних в основну посудину певного об'єму (рис. 2.2). На одному із капілярів нанесено кільцеві мітки на однакових відстанях одна від одної. Верхні кінці капілярів мають сферичні розширення горловини для притертих корків.

Цей метод базується на застосуванні прецезійних пікнометрів.

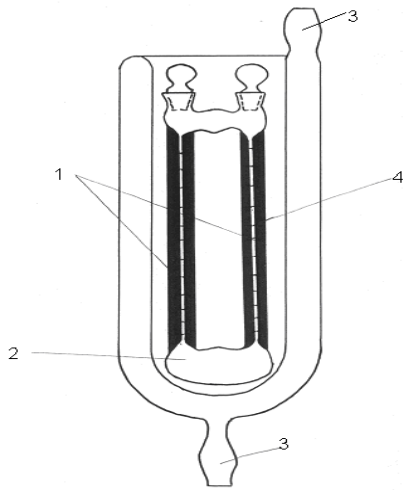
Для проведення вимірювань пікнометр з досліджуваною рідиною вміщують в термосорочку. Температуру визначають безпосередньо в термосорочці за допомогою ртутного термометра з точністю $\pm 0,1$ °C. Термостатування виконували за допомогою універсального термостата УТ-10 із точністю $\pm 0,5$ °C.

Пікнометр виготовляли із високоякісного молібденового або ієнського скла. Він являє собою замкнений прилад, в якому рідина знаходиться в рівновазі зі своєю парою.

На початку досліджень проводилось градуювання пікнометра рідиною з відомою температурною залежністю густини в досліджуваному інтервалі температур. Враховуючи всі можливі зміни розмірів пікнометра при зміні температури, ми проводили градуювання кожного пікнометра двічі – з більшим і меншим заповненням останнього. Схематично такий метод градуювання поданий у вигляді таблиці на рис. 2.3. Діагональ 1 можна отримати при меншому заповненні, а діагональ 2 – при більшому заповненні.

Експериментальні діагоналі повинні попадати між градуюючими в градуювальній таблиці (робоча площа заштрихована). Об'єм пікнометра при різних температурах можна визначити за градуювальною таблицею:

$$V_{\text{досл.}} = V_{20} + \frac{V_{50} - V_{20}}{50 - 20} \cdot (T - 20) \quad (2.24)$$



- 1 – капіляри;
- 2 – ємність для рідини;
- 3 – відростки для ультратермостата;
- 4 – мітки.

Рис. 2.2. Загальний вигляд пікнометра для вимірювання густини.

№ мітки Т К	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
293															
303															
313															
323															
333															
343															
353															
363															
373															
383															
393															
403															
413															
423															
433															

Рис. 2.3. Метод градування пікнометра (схематична діаграма градування пікнометра)

Запропонований метод градуювання пікнометрів є значно точнішим, практичнішим, ніж метод „горизонталь – діагональ”.

Практично густину, визначену пікнометром, розраховують за формулою:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (2.25)$$

де m – маса рідини, V – об’єм пікнометра.

Точність вимірювання пікнометром можна визначити за формулою:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta m_0}{m_0} + \frac{\Delta d_0}{d_0}, \quad (2.26)$$

де V визначається за допомогою рідини з відомою густиною. Точність вимірювання густини в роботі складає $\Delta\rho = 0,0001 \text{ г/см}^3$, $\frac{\Delta\rho}{\rho} \cdot 100\% = 0,01\%$ [73 – 77]. Перевага пікнометричного методу в тому, що він є безпосереднім методом вимірювання не лише густини, але й питомого об’єму речовини.

2.3.2. Методика вимірювання коефіцієнта зсувної в’язкості

Для вимірювання коефіцієнта зсувної в’язкості широко використовують капілярні віскозиметри [78–83], вимірювання в’язкості рідини за допомогою яких ґрунтується на законі Пуазейля, що виражається такою формулою:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta p t}{8V l}, \quad (2.27)$$

де V – об’єм рідини, що витікає з довгої капілярної трубки;

Δp – різниця тисків на кінцях трубки довжиною l ;

r – радіус капіляра;

η – коефіцієнт в’язкості;

t – час протікання рідини.

Віскозиметр представляє собою замкнену посудину (рис. 2.4), впаяну в скляну сорочку з двома відростками для під’єднання термостата.

Термостатування віскозиметра здійснюється за допомогою термостата ИР-10.

За допомогою такої установки можна вимірювати величину зсувної в'язкості як абсолютно, так і відносно. Проте відносний метод набагато зручніший, ніж абсолютний, в якому потрібно виконувати додаткові вимірювання параметрів капіляра і тиску. В наших дослідженнях використовується відносний метод, а коефіцієнт зсувної в'язкості η_s розраховується за такою формулою:

$$\eta_s = C\rho t, \quad (2.28)$$

де C – стала приладу;

ρ – густина рідини в кг/м^3 ;

t – час витікання в секундах.

Сталу віскозиметра визначають за допомогою попередніх вимірювань в'язкості рідин, які відомі. Стала віскозиметра розраховується за формулою:

$$C = \frac{\eta_r}{\rho_r t_r},$$

де η_r – в'язкість градуювальної рідини;

ρ_r – густина градуювальної рідини;

t_r – час витікання рідини.

Відносна похибка при вимірюванні η_s оцінювалася за формулою:

$$\frac{\Delta\eta_s}{\eta_s} = \frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta\rho}{\rho} + \frac{\Delta t}{t}. \quad (2.29)$$

Похибка виміру часу витікання складає 0,2 с при мінімальному часі витікання 180 с.

Середнє значення в'язкості толуола в інтервалі температур $293 \div 313$ $^{\circ}\text{K}$ складає $\eta' = 0,5845 \cdot 10^{-2}$ Пуаз, табличні значення подані з точністю до четвертої значущої цифри.

При таких умовах точність визначення динамічної в'язкості складає:

$$\mathcal{E} = \frac{\Delta\eta}{\eta} \cdot 100\% + \frac{\Delta t}{t} \cdot 100\% = \frac{0,00001}{0,02} \cdot 100\% + 2 \cdot \frac{0,2}{180} \cdot 100\% = 0,05 + 0,2 \approx 0,25\%.$$

Таким чином, враховуючи всі фактори, що впливають на сумарну точність вимірювання в'язкості, отримуємо:

$$\mathcal{E} = 0,25 + 0,2 + 0,2 = 0,65 \approx 0,7\%.$$

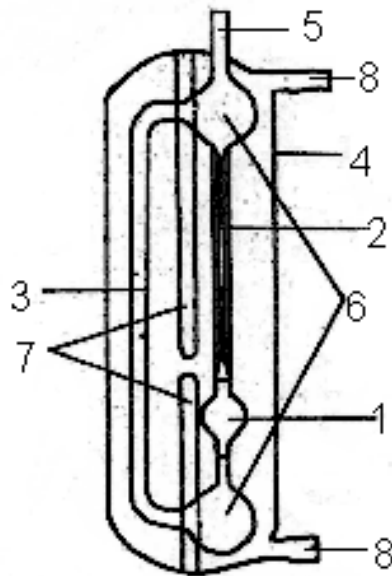


Рис. 2.4. Загальний вигляд капілярного віскозиметра:

- 1 – робочий об'єм для рідини;
- 2 – капілярна трубка;
- 3 – відвідна трубка;
- 4 – кожух віскозиметра;
- 5 – трубка для заповнення віскозиметра рідиною;
- 6 – додаткові сфери об'єму рідин;
- 7 – трубки для термометрів;
- 8 – відростки для ультратермостата.

Висновки до другого розділу

1. Для одержання експериментальних результатів у даній дисертаційній роботі нами були використані реологічні методи дослідження та

метод акустичної спектроскопії в діапазоні частот від 1 до 150 МГц та інтервалі температур $293 \div 363 \text{ }^{\circ}\text{K}$. Експериментальні установки були апробовані, їх короткий опис наведено в даному розділі.

2. Зроблено детальний аналіз похибок вимірювань. Сумарні відносні похибки вимірювань коефіцієнта зсувної в'язкості, густини, коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку в залежності від умов експерименту дорівнюють $\varepsilon(\eta_s) = (0,7 \div 1)\%$, $\varepsilon(\alpha \cdot f^{-2}) = (1 \div 5)\%$, $\varepsilon(\rho) = (0,05 \div 0,5)\%$, $\varepsilon(c) = (0,1 \div 0,5)\%$. Розрахунки виконані за допомогою комп'ютерної техніки.

РОЗДІЛ III

Акустичні спектри та механізми теплового руху молекул бензолу та метоксибензолу

3.1. Характеристика об'єктів дослідження

Хімія фтору швидко входить у сучасну техніку, наукові дослідження і побут. Більше півстоліття органічні фторіди використовуються у хімії, електротехніці, холодильній та медичній промисловості. Зростає кількість лікарських препаратів, пестицидів, фарбників, мономерів для отримання полімерних матеріалів.

Ароматичні з'єднання з фторвмісними замінниками мають сукупність унікальних властивостей: це термічна і хімічна стабільність, низька температура кипіння при великій молекулярній масі, слабка дія міжмолекулярних сил, малий поверхневий натяг, високі діелектричні характеристики.

Вивчення властивостей фторвуглеводнів, зокрема комплексні дослідження молекулярних механізмів нерівноважних процесів у цих об'єктах, здійснюється різними фізико-хімічними методами.

Об'єктами дослідження були бензол (C_6H_6), метоксибензол ($C_6H_5OCH_3$), а для порівняння взяті їх галогенозамісники: метоксидифторбензол ($C_6H_5OCHF_2$), метокситрифторбензол ($C_6H_5OCF_3$), фенілметилсульфід ($C_6H_5SCH_3$), феніл-дифторметилсульфід ($C_6H_5SCHF_2$), фенілтрифторметилсульфід ($C_6H_5SCF_3$), фенілдифторметилсульфат ($C_6H_5O_2SCHF_2$), фенілтрифторметилсульфат ($C_6H_5O_2SCF_3$), метоксидифторхлорбензол ($C_6H_5OCClF_2$), 1,3-бістрифтор-метилбензол ($C_6H_4(CF_3)_2$) (див. табл. 3.1).

Вибір об'єктів дослідження обумовлений наступним:

- бензол і метоксибензол є типовими представниками класу алкілбензолів і їх структура вивчена досить добре (зокрема, бензолу);
- порівнюючи їх властивості із властивостями галогенпохідних бензолу і метоксибензолу, можна проаналізувати пружні, в'язкі, акустичні і релаксаційні властивості в зв'язку з будовою речовини і характером міжмолекулярних та внутрішньомолекулярних взаємодій, з'ясувати механізми процесів, що протікають у фторпохідних метоксибензолу при тепловому русі ;
- фторвуглеводні-рідини мають широке практичне використання в хімічній, медичній промисловості; завдяки високій хімічній і термічній стабільності є негорючими і ефективними високотемпературними теплоносіями;
- рідини, які досліджуються, за винятком бензолу та метоксибензолу, раніше не вивчались.

Найбільш досліджений бензол, його властивості описані в літературі. Молекули бензолу мають циклічну структуру у вигляді правильного плоского шестикутника, у вершинах якого знаходяться атоми вуглецю. Шість атомів водню взаємодіють з атомами вуглецю поблизу вершин правильного шестикутника ковалентними зв'язками. Із рентгеноструктурних досліджень відомо, що в рідкому бензолі відстань між атомами вуглецю складає $R_{c-c}=1,40 \text{ \AA}$, кут НСС 120° , довжина зв'язку С-Н- $R_{H-C}=1,8 \text{ \AA}$.

У твердому стані бензол має орторомбічну решітку. При плавленні відбувається невелике збільшення міжмолекулярної відстані (приблизно до $0,26 \text{ \AA}$), зменшення коефіцієнта упаковки від 0,68 до 0,58 \AA і зміна взаємної орієнтації молекул. У рідкому стані молекули бензолу об'єднуються в групи з паралельною або взаємоперпендикулярною орієнтацією. Алкілбензолам властива плоска будова молекул. З літератури відомо, що найближчі атоми центросиметричного кільця знаходяться на відстані $1,3 \text{ \AA}$, а самі бензолні

кільця в рідкому бензолі розташовані паралельними шарами, утворюючи блоки розміром до 10 Å. Із роботи Нартона випливає, що взаємне розташування ближніх сусідів у рідкому бензолі подібне до розташування їх у твердій фазі, де бензол має орторомбічну кристалічну ґратку.

Дипольний момент бензолу дуже малий, тобто він практично рівний нулю. На основі аналізу діелектричних властивостей рідкого бензолу і спектру релеєвського розсіювання світла автори робіт дійшли висновку, що молекули бензолу утворюють молекулярні комплекси за рахунок зв'язку C-H ...π.

Вивченню властивостей галогензаміщених бензолу присвячена досить велика кількість робіт, але такі об'єкти, як метоксибензол, метоксидифторбензол, метокситрифторбензол, метоксидифторхлорбензол, фенілметилсульфід, фенілдифторметилсульфід, фенілтрифторметилсульфід, фенілдифторметилсульфат, фенілтрифторметилсульфат, 1,3-бістрифторметилбензол, не досліджувалися і не обраховувалися їх фізичні параметри.

Основою молекул галогензамісників бензолу, в тому числі метоксибензолу, є бензольне кільце. Атоми галогенів (F, Cl), що заміщають один з атомів водню, знаходяться на продовженні прямої, що з'єднує атоми C₂ і C₅ на відстанях від 2,89 Å до 3,50 Å від центру бензольного кільця в залежності від типу галогенів.

При заміні атома водню атомами галогена центр мас молекули зміщується в напрямку атома галогена. Величина зміщення зростає із збільшенням маси атома галогена. При цьому зростає ефективний об'єм, який займає молекула ароматичного вуглеводню; змінюються також інші його властивості.

З допомогою рентгеноструктурного аналізу рідкого бензолу було встановлено, що довжина зв'язку C-C дорівнює 1,42 Å. Симетрія

бензольного кільця порушується при заміні атомів водню метильною групою, наприклад, при утворенні толуолу.

Фторпохідні бензолу та метоксибензолу вивчені дуже мало або взагалі не досліджені. Фізико-хімічні властивості цих з'єднань різко відрізняються від властивостей похідних бензолу. Фтор – перший член групи галогенів. Атом фтору має два електронних шари ($n=2$). У внутрішньому (К-шарі) міститься два, а в зовнішньому (L-шарі) – сім електронів. Це обумовлює наявність у фтора різко виражених електровід'ємних властивостей. Входячи до складу молекули, фтор викликає різкі зміни густини в її електронній системі.

При утворенні водневих зв'язків C–H...C між молекулами бензолу відбувається перерозподіл електронної густини, молекули стають полярними. Звідси випливає, що коливання молекул в асоціатах бензолу повинні супроводжуватися зміною їх дипольних моментів. При віддаленні молекул дипольний момент зменшується, при наближенні – зростає. Бензол – перший вуглеводень, в котрому доведено існування зв'язків C–H...C. Тепер є повне право вважати, що багато властивостей не лише бензолу, але і інших вуглеводнів визначаються зв'язками C–H...C. Енергія їх утворення і інші особливості залежать від стану атому вуглецю в молекулах вуглеводнів. Більше того в молекулах вуглеводнів грають велику роль внутрішньомолекулярні водневі зв'язки C–H...C. Саме вони гальмують внутрішнє обертання груп CH_3 в багатьох інших молекулах.



Зміщення електронів передається від атому до атому вздовж ланцюга і не супроводжується переходом яких-небудь електронів із оболонки одного в оболонку іншого. Ефект зміщення (Із-ефект) проявляється на фізичних параметрах молекули, обумовлюючи їх постійний дипольний момент. Із-ефект атому фтору викликає аномальну поведінку фторпохідних. Зниження температури кипіння фторпохідних бензолу та метоксибензолу являє собою

цікаве явище, оскільки молекулярна вага кожного з них набагато перевищує молекулярну вагу нефторованих похідних бензолу.

Дослідження термодинамічних властивостей бензолу та метоксибензолу показали, що при переході від моно- до гексафторбензолу значно знижується стабільність з'єднань. Найбільш цікавими виявились термодинамічні властивості бінарних систем типу ароматичний фторвуглеводень – ароматичний вуглеводень.

Таблиця 3.1

Фізико-хімічні константи бензолу та метоксибензолу

Назва об'єкту	Структурна формула	ρ^{20} , кг·м ⁻³	$\eta^{20} \cdot 10^6$, Па·с	T _{кип} , К	T _{пл} , К	M, г/моль	n_D^{20}	c^{20} , м·с ⁻¹
Бензол C ₆ H ₆		878,7 [74]	652	353,2 [10]	278,2 [73]	78	0,8787 [74]	1319
Метоксибензол C ₆ H ₅ OCH ₃	OCH ₃ 	994,0	786	428	235,6	108	1,5170	1417

3.2. Вимірювання коефіцієнта поглинання ($\alpha \cdot f^{-2}$), зсувної в'язкості (η_s), густини (ρ) та швидкості поширення звуку (c) в бензолі та метоксибензолі

3.2.1. Вимірювання густини (ρ) та коефіцієнта зсувної в'язкості (η_s)

Нами проведені вимірювання густини (ρ) та коефіцієнта зсувної в'язкості (η_s) рідин, наведених у таблицях 3.2, 3.3, вздовж лінії насичення в інтервалі температур 293÷363 °К. Виміри густини проводилися пікнометричним методом, а коефіцієнта зсувної в'язкості – капілярним методом. Із одинадцяти досліджених нами рідин лише для бензолу в літературі є дані по густині та коефіцієнту зсувної в'язкості в залежності від температури. Проте здавалося доцільним при вивченні його похідних ще раз

повернутися до питання про вимірювання ρ і η_s у бензолі і зіставити опубліковані дані з результатами наших вимірів. Отримані нами значення ρ та η_s в межах похибок їх визначення збігаються з результатами інших досліджень (див. рис. 3.1, 3.2).

Дані по ρ та η_s наведені в таблицях Д.3.1–3.5, Д.3.11–3.13, Д.3.17–3.19 додатку та на рисунках 3.1, 3.2. Для метоксибензолу (див. табл. 3.1) густина і коефіцієнт зсувної в'язкості в інтервалі температур 293÷363 К були досліджені нами вперше.

Введення атому фтору (F) або трифторметильної групи (CF_3), або CF_3Cl в бензольне кільце суттєво впливає на густину. Це приводить до збільшення густини в 1,35-1,60 раз.

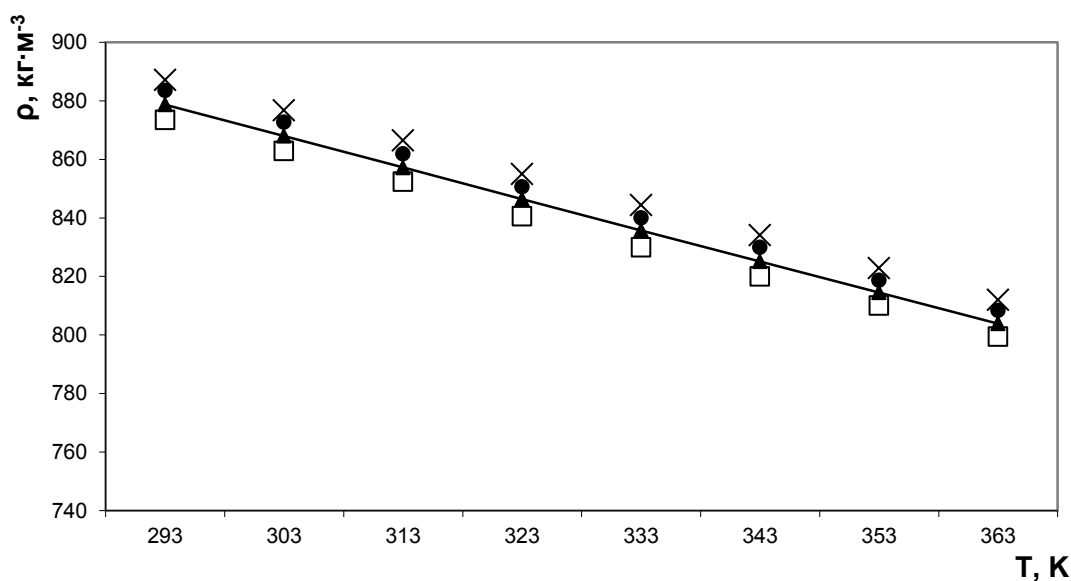


Рис. 3.1. Температурна залежність густини бензолу:

–▲– виміри автора, –●– виміри Михайлова І.Г., –ж– виміри Ноздрьова В.Ф., –□– виміри Вервейка В.Н.

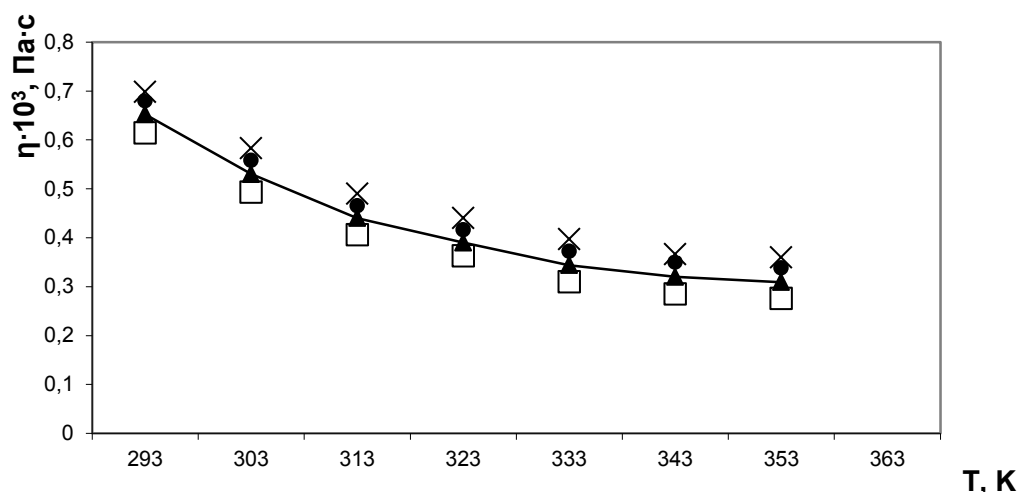


Рис. 3.2. Температурна залежність зсувної в'язкості бензолу:

—▲— виміри автора, —●— виміри Михайлова І.Г., —ж— виміри
 Ноздрова В.Ф., —□— виміри Вервейка В.Н.

Таблиця 3.2

Залежність густини (ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$) від температури при заміні атомів водню (H) групою OCH_3

Речовина	Температура, T, K							
	293	303	313	323	333	343	353	363
Бензол C_6H_6	878,7	868,0	857,2	846,4	835,7	825,1	814,5	803,9
Метоксибензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	995,7	986,1	976,5	966,9	957,3	947,6	938,1	928,5

Таблиця 3.3

Залежність коефіцієнта зсувної в'язкості ($\eta_s \cdot 10^3$, $\text{Па} \cdot \text{с}$) від температури при заміні атомів водню (H) групою OCH_3

Речовина	Температура, T, K							
	293	303	313	323	333	343	353	363
Бензол C_6H_6	0,652	0,564 1	0,503 2	0,442 6	0,391 0	0,348 1	0,309 2	0,270

Метоксибензол C ₆ H ₅ OCH ₃	0,785 9	0,632 2	0,523 5	0,476 5	0,432 6	0,425 0	0,417 4	0,409
---	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	-------

Фторвуглеводневі рідини утворюють ряд сімейств за схожістю властивостей. Відомий дослідник фторвуглеводнів Дж. Саймонс зазначає, що в молекулах цих з'єднань ланцюги вуглеводневих атомів („алмазное сердце”) щільно закриті атомами фтору, завдяки чому забезпечується висока стабільність молекул. Імовірно, що визначені значення густини в заміщеному бензолі і метоксибензолі обумовлені ущільненою упаковкою молекул даних рідин. Введення атомів фтору замість атомів водню приводить до зростання молекулярної маси фторпохідних бензолу.

На рис. 3.3 представлені політерми густини досліджуваних рідин. Політерми розташовуються у строгій послідовності в порядку зростання молекулярної маси і зменшення температури кипіння. Наприклад, при 293 °К молекулярна маса метоксибензолу $M = 108 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, густина $\rho = 994 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Така ж сама картина прослідковується і для інших об'єктів дослідження.

Аналіз даних по густині (див. табл. Д.3.1–3.5, Д.3.11–3.13, Д.3.17–3.19) свідчить про залежність густини від величини молекулярної маси рідин, схожих за структурою та типом міжмолекулярної взаємодії.

Вимірювання коефіцієнта зсувної в'язкості перелічених в табл. 3.2 рідин ми проводили за допомогою капілярного віскозиметру. Результати експерименту показали (див. табл. Д.3.1–3.5, Д.3.11–3.13, Д.3.17–3.19), що заміна атомів водню (H) атомами фтору (F) або групами (CF₃)₂, ClCF₂ приводить до збільшення величини η_s . Зменшення коефіцієнта в'язкості можна спостерігати також у випадку, якщо в толуолі замінити атоми водню (H) атомами фтору (F). Це дві рідини, в яких при заміні атомів водню (H) атомами фтору (F) коефіцієнт в'язкості зменшується.

Значення коефіцієнта зсувної в'язкості для бензолу ϵ в літературі. Для інших речовин коефіцієнт зсувної в'язкості в інтервалі температур 293÷363 $^{\circ}\text{K}$ виміряно нами вперше.

Слід зазначити, що при температурах 293 $^{\circ}\text{K}$ значення η_s для фторпохідних метоксибензолу відрізняються значно більше, ніж при більш високих температурах.

На рис. 3.4 показана залежність зсувної в'язкості від температури. Як видно із рис. 3.4, результати наших вимірювань η_s в межах похибок експерименту в бензолі узгоджуються із результатами інших авторів.

У фторпохідних коефіцієнт зсувної в'язкості значною мірою залежить від кількості атомів фтору і груп у молекулі. Коефіцієнт η_s збільшується приблизно в 1,5 рази, за винятком метокситрифторбензолу і сульфідів, де при заміні атомів водню атомами фтору коефіцієнт зсувної в'язкості зменшується.

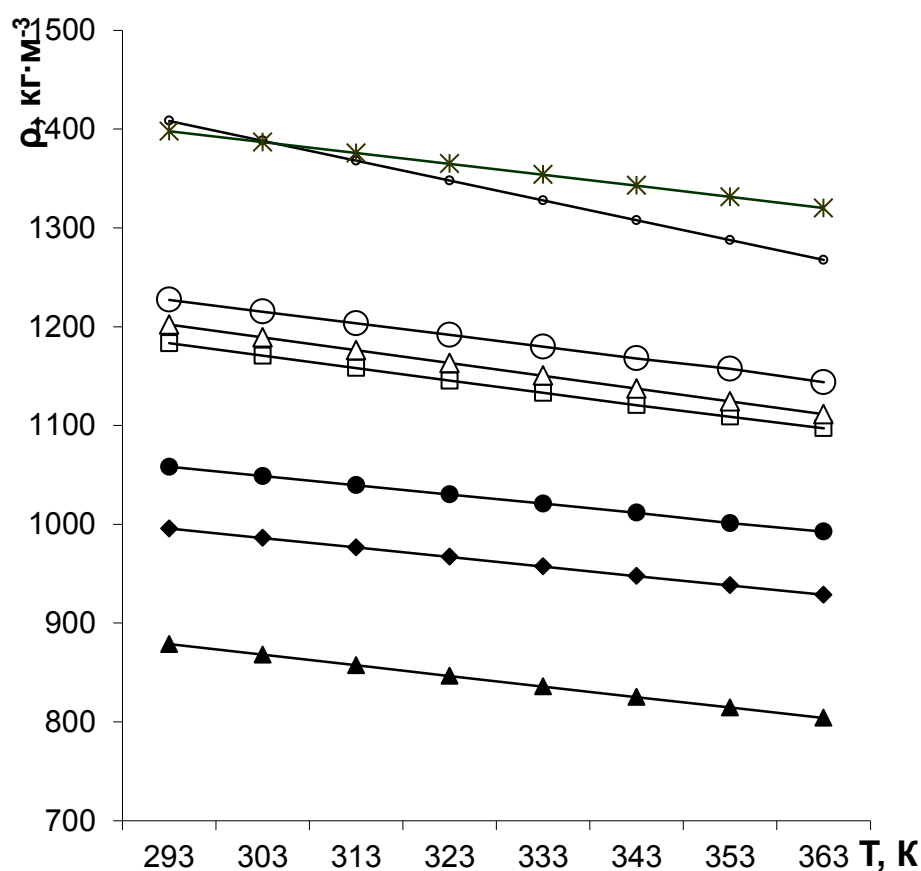


Рис. 3.3. Температурна залежність густини

—▲— бензол, —◆— метоксибензол, —□— метоксидифторбензол,
 —Δ— метоксидифторхлорбензол, —○— 1,3-
 бістрифторметилбензол, —●— фенілметилсульфід, —Ж—
 фенілдифторметилсульфат, —○— фенілдифторметилсульфід.

При заміні атомів водню атомами фтору в фенілметилсульфіді коефіцієнт кінематичної в'язкості (ν) зменшується, зменшується він також при збільшенні температури (див. рис. 3.5). Зменшенню коефіцієнта кінематичної в'язкості (ν) відповідає зменшення молекулярної маси у фторпохідних фенілметилсульфіду.

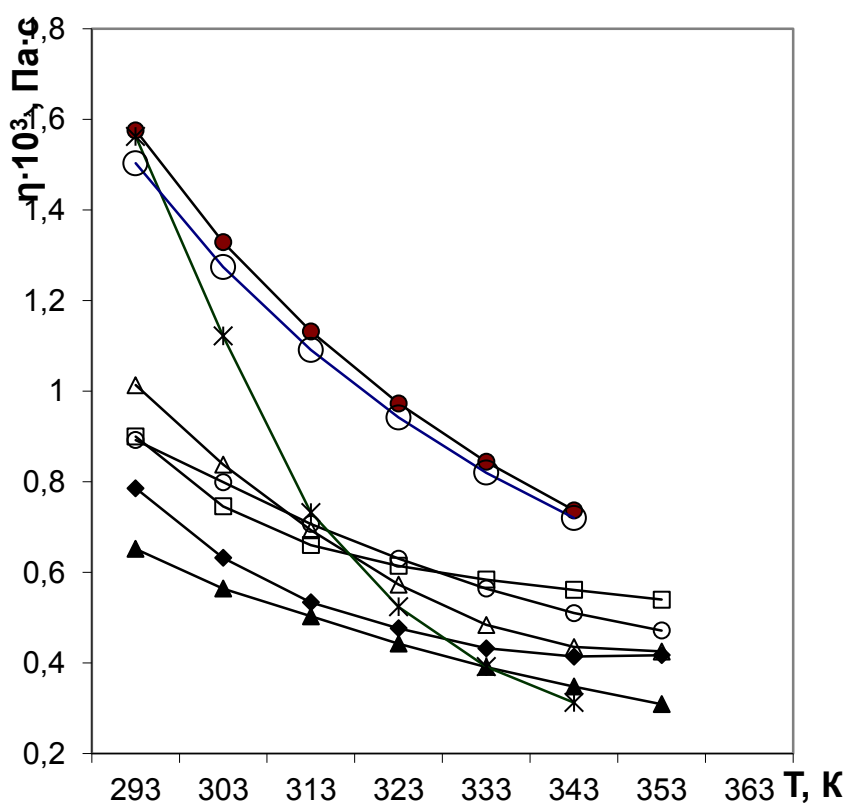


Рис. 3.4. Залежність коефіцієнта зсувної в'язкості від температури для ряду фторпохідних метоксибензолу

–▲– бензол, –◆– метоксибензол, –□– метоксидифторбензол,
 –Δ– метоксидифторхлорбензол, –○– 1,3-
 бісфторметилбензол, –●– фенілметилсульфід, –Ж–
 фенілдифторметилсульфат, –О– фенілдифторметилсульфід.

На основі сучасної теорії в'язкості рідин, знаючи експериментальні значення густини ρ , в'язкості η досліджених фторпохідних вуглеводнів при різних температурах, можна не лише розрахувати вільну ентальпію, ентропію, ентальпію активації та інші термодинамічні параметри в'язкої течії, а й дослідити її механізм.

Значення густини і в'язкості необхідні також при розрахунках акустичних параметрів і з'ясуванні механізмів, які відповідають за поглинання звуку в досліджених рідинах.

Використовуючи приведені в додатках Д.3.1–3.5, Д.3.11–3.13, Д.3.17–3.19 значення ρ і η_s , можна розрахувати ентальпію активації в'язкої течії за допомогою співвідношення

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = -R \frac{\partial \ln \left(\frac{\eta_s M}{\rho} \right)}{\partial (T^{-1})}, \quad (3.1)$$

де M – молекулярна маса рідини.

Розрахувати ентальпію ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$) та ентропію ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) активації в'язкої течії можна з рівнянь (3.1) і (1.59), якщо $\chi = 1$, але таке припущення, в принципі, необґрунтоване, а результати величин $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ і $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ некоректні. Можливість застосування формули Ейрінга до досліджених нами рідин підтверджується лінійною залежністю $\ln \eta_s = f(T^{-1})$ на рис. 3.7 для бензолу, метоксибензолу, а для порівняння і для метоксидифторхлорбензолу та 1,3-бісфторметилбензолу.

При плавленні відбувається зміна механізму реакції розриву і перерозподіл міжмолекулярних зв'язків. Температуру плавлення можна розглядати як коливну температуру процесів розподілу та зміни числа молекулярних зв'язків між молекулами в активному комплексі.

У роботі наведено співвідношення, що встановлює зв'язок між величиною η_s і часом релаксації зсувної в'язкості τ_{η_s} :

$$\eta_s = \frac{hN_A}{V_\mu} \tau_{\eta_s}, \quad (3.2)$$

де h – стала Планка, N_A – число Авогадро, V_μ – мольний об'єм.

Виходячи із теорії абсолютних швидкостей реакції, розвинутих у роботах, запишемо вираз (3.2) у такому вигляді:

$$\eta_s = \frac{1}{\chi_\varepsilon} \frac{hN_A}{V_\mu} \exp\left(\frac{\Delta G_\eta^\ddagger}{RT}\right) = \frac{1}{\chi_\varepsilon} \frac{hN_A}{V_\mu} \exp\left(-\frac{\Delta S_\eta^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_\eta^\ddagger}{RT}\right), \quad (3.3)$$

де χ_ε – трансмісійний коефіцієнт, ΔG_η^\ddagger – вільна ентальпія, ΔS_η^\ddagger – ентропія і ΔH_η^\ddagger – ентальпія активації в'язкої течії.

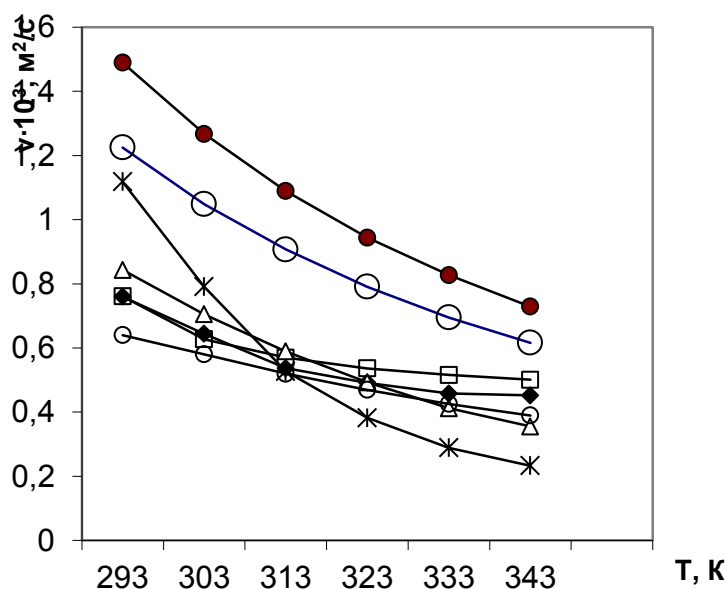


Рис. 3.5. Залежність кінематичної в'язкості (ν) від температури (T) для ряду фторпохідних метоксибензолу

—◆— метоксибензол, □— метоксидифторбензол, —Δ— метоксидифторхлорбензол, —○— 1,3-бістрифторметилбензол, —●— фенілметилсульфіді, —ж— фенілдифторметилсульфаті, —○— фенілдифторметилсульфід.

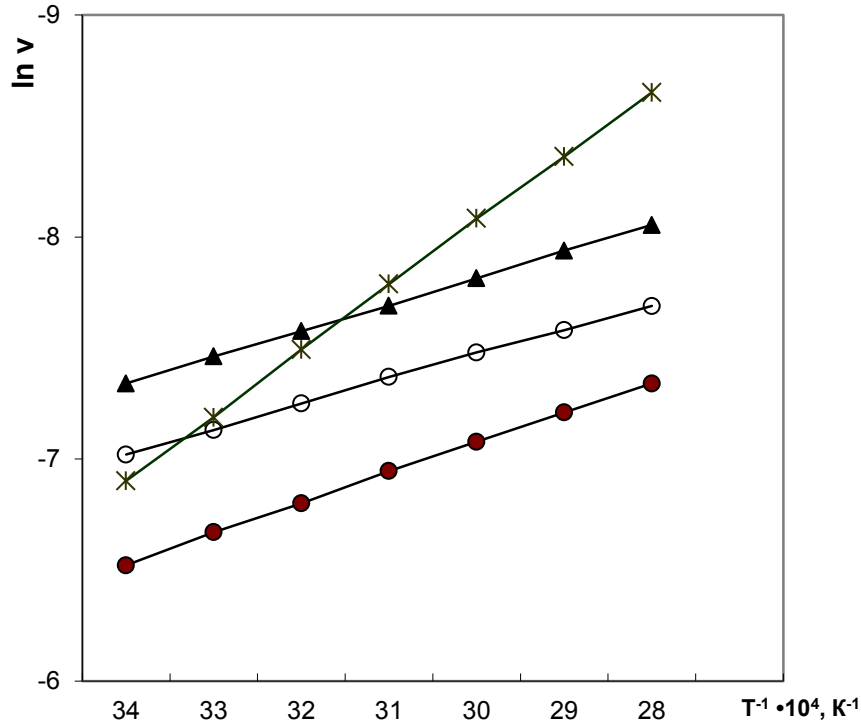


Рис. 3.6. Температурна залежність $\ln \nu$ коефіцієнта кінематичної в'язкості для фторпохідних метоксибензолу
—▲— бензол, —○— 1,3-бістрифторметилбензол, —●— фенілметилсульфід, —ж— фенілдифторметилсульфат.

У літературі неодноразово відзначалося, що теорія абсолютних швидкостей має внутрішні протиріччя. Через це ряд авторів для аналізу температурної залежності в'язкості використовують емпіричні рівняння:

$$\eta_s = A \exp\left(-\frac{\Delta S_{\eta}^{\ddagger}}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_{\eta}^{\ddagger}}{RT}\right), \quad (3.4)$$

де $A = \frac{1}{\chi_s} \frac{hN_A}{V_{\mu}}$ — множник, який не залежить від температури.

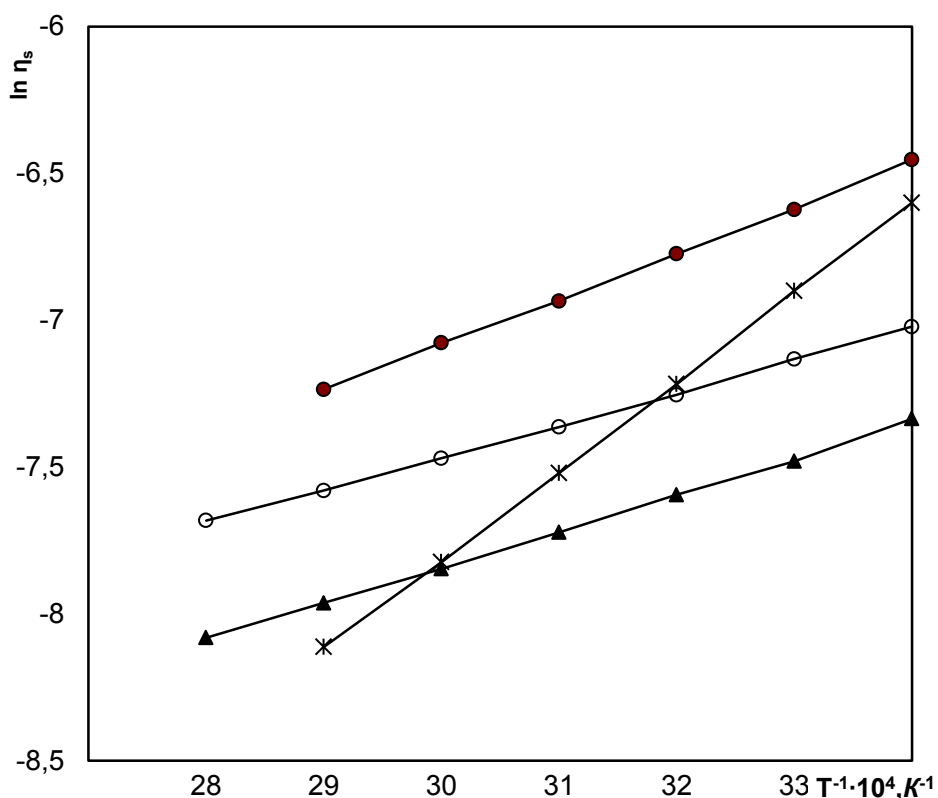


Рис. 3.7. Залежність коефіцієнта зсувної в'язкості $\ln \eta_s$ від оберненої температури для деяких фторпохідних метоксибензолу
 —▲— бензол, —○— 1,3-біс(трифторметил)бензол, —●— фенілметилсульфід, —×— фенілдифторметилсульфат.

З допомогою рівняння (3.4) розраховують ентальпію активації в'язкої течії. Ентальпію і ентропію активації, виходячи з рівняння (3.4), можна розрахувати тільки за умови, що $\chi = 1$. Таке припущення необґрунтоване і результати розрахунків $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ і $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ в деякій мірі будуть знецінені.

Для подальшого аналізу скористаємося теорією абсолютних швидкостей реакції, розвинутою для неідеальних систем.

Величини $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ і $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, обраховані при умові, що $\chi_s = 4\pi\epsilon\chi = 1$, будемо називати емпіричними. В теорії активований комплекс представляє собою локальний і нерівноважний стан системи – флуктуацію, котра переводить

відповідний елемент об'єму системи в термодинамічно нестійкий стан. У цьому випадку під τ_η в рівнянні (3.2) розуміють час розпаду активного комплексу під впливом зовнішньої сили \vec{f} .

З урахуванням вище викладеного, рівняння (3.3) для в'язкості запишемо в такому вигляді:

$$\eta_s = \frac{1}{4\pi\epsilon\chi} \frac{hN_A}{V_\mu} \exp\left(-\frac{\Delta S_\eta^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_\eta^\ddagger}{RT}\right). \quad (3.5)$$

Формально воно відрізняється від (3.3) лише множником $4\pi\epsilon\chi$ у предекспоненті.

Оскільки χ_s в теорії Ейрінга не визначена, прийнемо, що $\chi_s = 4\pi\epsilon\chi$.

Використовуючи отримані значення величин η_s і ρ (див. табл. Д.3.1), можна розрахувати значення ΔH_η^\ddagger як тангенс кута нахилу температурної залежності $\ln \nu$. Результати розрахунку ΔH_η^\ddagger наведені в таблиці 3.4. Як видно із таблиці, значення ΔH_η^\ddagger залежать від кількості замін атомів водню атомами фтору.

Для розрахунку величин ΔS_η^\ddagger і x скористаємося співвідношеннями:

$$\Delta H_\eta^\ddagger = T_K \Delta S_\eta^\ddagger \quad (\text{вільна енергія}), \quad (3.6)$$

$$x = \frac{1}{2} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(-\frac{\Delta E}{RT_K}\right)^2\right]. \quad (3.7)$$

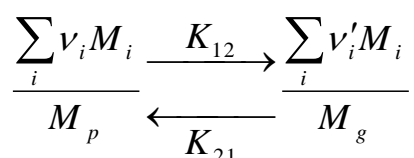
ΔH_η^\ddagger і ΔS_η^\ddagger зв'язані між собою співвідношенням $\Delta H_{nl} = T \Delta S_{nl}$.

$\Delta G_\eta^\ddagger = \Delta H_\eta^\ddagger - T \Delta S_\eta^\ddagger$, де ΔG_η^\ddagger – ентальпія активації.

При температурі $T = T^*$ (T^* – коливна температура) $\Delta G_\eta^\ddagger = 0$, тобто $\Delta H_\eta^\ddagger - T^* \Delta S_\eta^\ddagger = 0$, $\Delta H_\eta^\ddagger = T^* \Delta S_\eta^\ddagger$.

Виведення цих співвідношень представлено в роботах. В рівняннях (3.6) і (3.7) T_K носить назву коливної температури реакційного центру активного комплексу.

Якщо реакція проходить при заданій температурі і тискові, то відповідно до принципу найменшої дії в термодинаміці в будь-яких реальних макросистемах виконується співвідношення $\Delta H^\ddagger = T_K^\ddagger \Delta S^\ddagger$. Тут ΔH^\ddagger і ΔS^\ddagger – ентальпія та ентропія активації реакції



Тут $\sum_i v_i M_i$ та $\sum_i v'_i M_i$ – макроскопічні об'єми рідкого вуглеводню, які відрізняються числом міжмолекулярних зв'язків; v_i і v'_i – стехіометричні коефіцієнти, K_{12} і K_{21} – константи швидкості розриву і утворення міжмолекулярних зв'язків.

Коливна температура може бути визначена, якщо спостерігається кінетичний компенсаційний ефект, якщо відома температура, при котрій максимум процесу різко змінюється (в цьому випадку вільна ентальпія активації процесу рівна нулю).

Кінетичний компенсаційний ефект спостерігається в тих випадках, коли в деякій серії із однотипних реакцій T_K і x однакові.

Механізм в'язкої течії, згідно, можна описувати з допомогою реакції розриву міжмолекулярних зв'язків з подоланням енергетичного бар'єру.

На рис. 3.6 наведено графіки функції $\ln(v) = f(10^4/T)$ для досліджених речовин. Із рис. 3.6 випливає, що у серії реакцій розриву міжмолекулярних зв'язків спостерігається кінетичний компенсаційний ефект. При

$T = T_K = 320 \text{ } ^\circ K$ (точка) графіки на рис. 3.6 перетинаються в інтервалі $\Delta(v) = 10 \%$.

Таким чином, при ізокінетичній температурі T , котра, згідно, рівна коливної температурі T_K реакційного центру активного комплексу; $\Delta G_\eta^\ddagger = 0$ і значення величин η_s / ρ для досліджених рідин однакові:

$$\left(\frac{\eta_s}{\rho} \right)_{T=T_K} = \frac{1}{\chi} \frac{hN_A}{4\pi e x}. \quad (3.8)$$

Трансмiсійний коефіцієнт легко визначити із рівняння (3.8). Його значення дорівнює $x = 3,7 \cdot 10^{-4}$. Дійсне значення ентропії активації ΔS_η^\ddagger визначається з допомогою рівняння (3.6). Результати розрахунків наведені в таблиці 3.4. Із таблиці випливає, що зв'язок між ΔH_η^\ddagger і ΔS_η^\ddagger визначається співвідношенням (3.6).

При $\Delta H_\eta^\ddagger \rightarrow 0$ величина ΔS_η^\ddagger прямує також до нуля.

Наявність компенсаційного ефекту, тобто лінійної залежності ΔH_η^\ddagger від ΔS_η^\ddagger , вказує на те, що в досліджених рідинах при в'язкій течії протікають однотипні процеси.

У показано, що процеси, які протікають при зсувних деформаціях в рідинних системах, можна розглядати як мономолекулярні реакції розриву і утворення міжмолекулярних зв'язків між фрагментами (кінетичними одиницями) динамічної макросистеми, що представляє собою зразок будь-якої рідини.

Виходячи із такої моделі можна передбачити, що активні комплекси в однотипових процесах, що протікають в рідинах під дією зовнішньої сили

\bar{f} , виникають в результаті однієї і тієї ж нормальної реакції, є лінійною комбінацією багатьох елементарних реакцій розриву слабких зв'язків.

Таблиця 3.4

Залежність величин активаційних параметрів течії $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, τ_{η}^{\ddagger}

Речовини	$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$	$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\tau_{\eta}^{\ddagger} \cdot 10^{11}$, с	$\frac{\Delta H_{\eta}^{\ddagger}}{K_B T}$, 10^{-4}
Бензол C_6H_6	12,14	10,5	5,3	2,4	4,3
Метоксибензол $C_6H_5OCH_3$	13,07	14,72	5,6	3,5	6,0

Із формул (1.59) і (1.60) випливає, що час релаксації в'язкої течії визначається зміною вільної ентальпії рідини при переході молекули в активований стан.

Як видно з таблиці 3.4, для кожної рідини значення величин $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, τ змінюється. Заміна в бензолі, метоксибензолі атомів водню на атоми фтору приводить до збільшення τ_{η} , $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$.

Якщо виразити залежність τ_{η} від температури в координатах $\lg(\tau_{\eta} \cdot T) = f(T^{-1})$, то для досліджених нами рідин ця залежність залишається лінійною (див. рис. 3.8).

Із нахилу кривої залежності $\lg(\tau_{\eta} \cdot T)$ від $\frac{1}{T}$ нами була визначена ентальпія активації в'язкої течії. Значення величин вільної ентальпії активації в'язкої течії визначилося відповідно до рівняння

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = RT \ln \frac{\eta_s M}{h N \rho}, \quad (3.9)$$

де ρ – густина, h – стала Планка, M – молекулярна маса, η_s – зсувна в'язкість, R – універсальна газова стала.

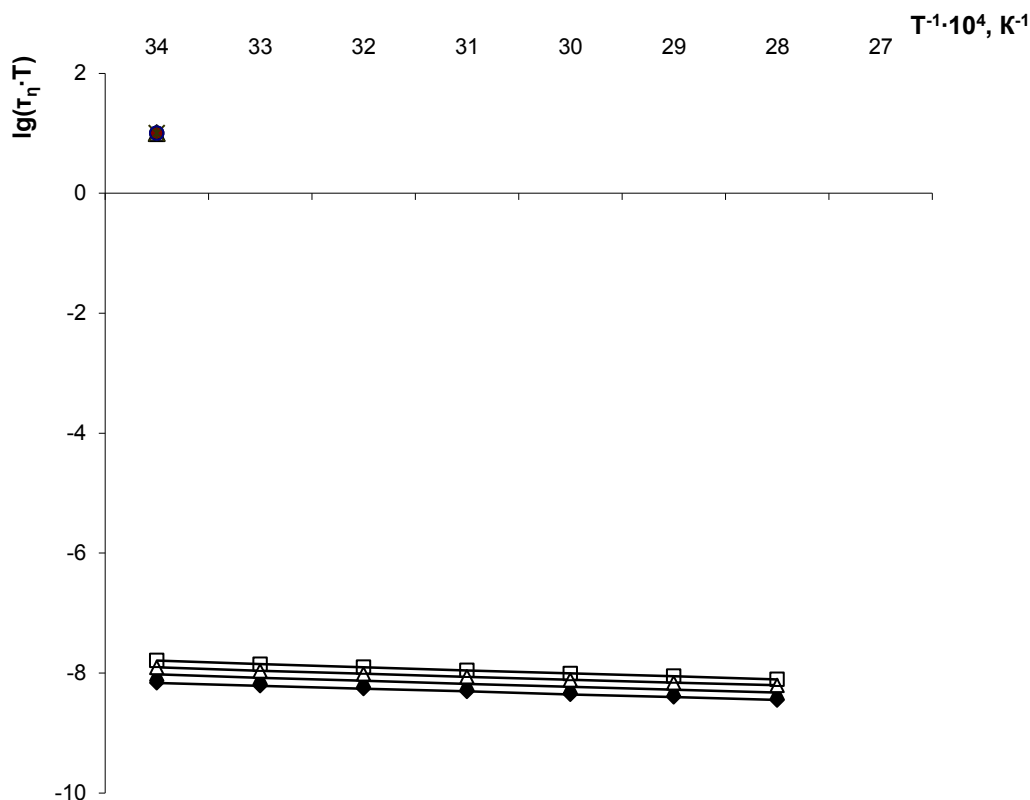


Рис. 3.8. Залежність $\lg(\tau_\eta \cdot T)$ від оберненої температури для досліджених речовин і для порівняння для фторпохідних метоксилбензолу
 –◆– метоксибензол, –▲– бензол, –△– метоксидифторхлорбензол, –□– метоксидифторбензол.

Результати експерименту показали (в таблиці 3.4), що заміна атомів водню на групу OCH_3 в метоксибензолі приводить до зростання часу релаксації в'язкої течії. Це можна пояснити тим, що асоціати при в'язкій течії метоксибензолу більші у порівнянні з бензолом. В цьому випадку молярний об'єм метоксибензолу більший від молярного об'єму бензолу.

Цікава картина спостерігається при порівнянні S_{η}^{\neq} ентропії активації в'язкої течії в бензолі і метоксибензолі з різною густиною і різною впорядкованістю молекулярних рідин.

Як відомо, ентропія активації визначається відношенням суми станів активованого комплексу $Z_{акт.}$ до суми станів вихідних молекул $Z_{вих.}$.

$$e^{\frac{\Delta S_{\eta}^{\neq}}{R}} = \frac{Z_{акт.}}{Z_{вих.}},$$

тобто співвідношенням впорядкованості структури в активованому та вихідному станах.

Значення ентропії активації в'язкої течії в метоксибензолі в порівнянні з бензолом підтверджують те, що в активованому стані молекули метоксибензолу втрачають більше число поступальних ступенів вільності, ніж молекули бензолу. Такі результати можна пояснити за допомогою припущення, що молекули C_6H_6 в активованому стані більш впорядковані.

3.2.2. Вимірювання швидкості (c) поширення та коефіцієнта поглинання звуку ($\alpha \cdot f^2$)

Швидкість звуку є одним з параметрів, що дозволяє отримати важливу інформацію про пружні властивості рідин, котрі визначаються їх структурою і силами міжмолекулярної взаємодії. Як відомо, поширення звуку в реальних рідинах супроводжується незворотними втратами енергії, що приводить до поглинання звуку. Незворотність процесу поширення звукових хвиль в рідині обумовлена її в'язкістю і теплопровідністю. Крім цього, нездатність рідини після збурення звуковою хвилею миттєво повертатися в стан рівноваги і приводить до відхилення від адіабатичного процесу поширення хвиль.

При вимірюваннях швидкості поширення звуку в органічних рідинах, таких, як фторпохідні бензолу і метоксибензолу, що проводилися на частотах 1-150 МГц, як правило, не виявляється дисперсії. Тому швидкість звуку в указаній області частот можна розглядати як термодинамічну величину, необхідну для отримання інформації про пружні і калориметричні властивості рідини.

Така можливість базується на фундаментальному співвідношенні рівноважної термодинаміки, що встановлює зв'язок між пружними і калориметричними властивостями речовини:

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\beta_T}{\beta_{ad}} = \gamma, \quad (3.10)$$

де C_p і C_v – ізобарична і ізохорична питома теплоємність, а β_T і β_{ad} – ізотермічна і адіабатична стисливість речовини, які визначаються відомими формулами

$$\beta_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T, \quad \beta_{ad} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_S. \quad (3.11)$$

Адіабатичний характер процесу поширення ультразвукових хвиль в порівняно широкому інтервалі частот дозволяє використовувати дані щодо швидкості звуку для визначення адіабатичної стисливості рідин згідно із формулою (1.32).

Надійні експериментальні дані щодо швидкості поширення звуку на частотах, далеких від області дисперсії, для широкого інтервалу параметрів стану, є необхідними для вирішення багатьох задач фізики конденсованого стану.

Результати вимірювання швидкості поширення звуку наведені в таблицях додатку Д.3.1 – 3.5, Д.3.11 – 3.13, Д.3.17 – 3.19, на рисунках 3.9, 3.10, 3.11 та в табл.3.5.

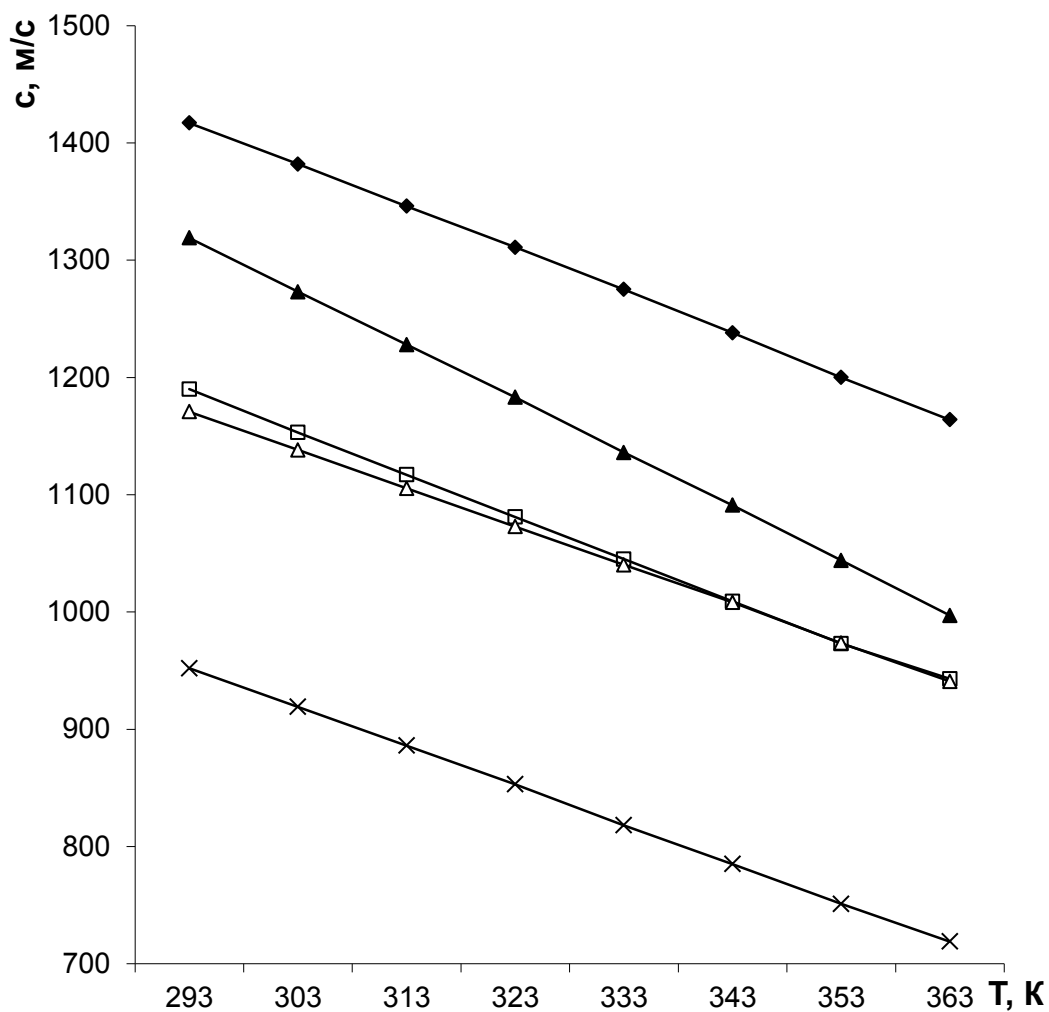


Рис. 3.9. Температурна залежність швидкості поширення звуку для бензолу, метоксибензолу та деяких фторпохідних

—▲— бензол, —◆— метоксибензол, —□— метоксидифторбензол,
—Δ— метоксидифторхлорбензол, —×— метокситрифторбензол.

Існує велика кількість робіт, присвячених вимірюванню швидкості поширення звуку в бензолі, фторбензолі, толуолі, бензотрифториді. Нами було проведено вимірювання швидкості в бензолі для перевірки працездатності наших установок. Вперше в рідинах, представлених у даному розділі, проведені вимірювання швидкості поширення звуку. Отримані автором експериментальні дані опубліковані в роботах.

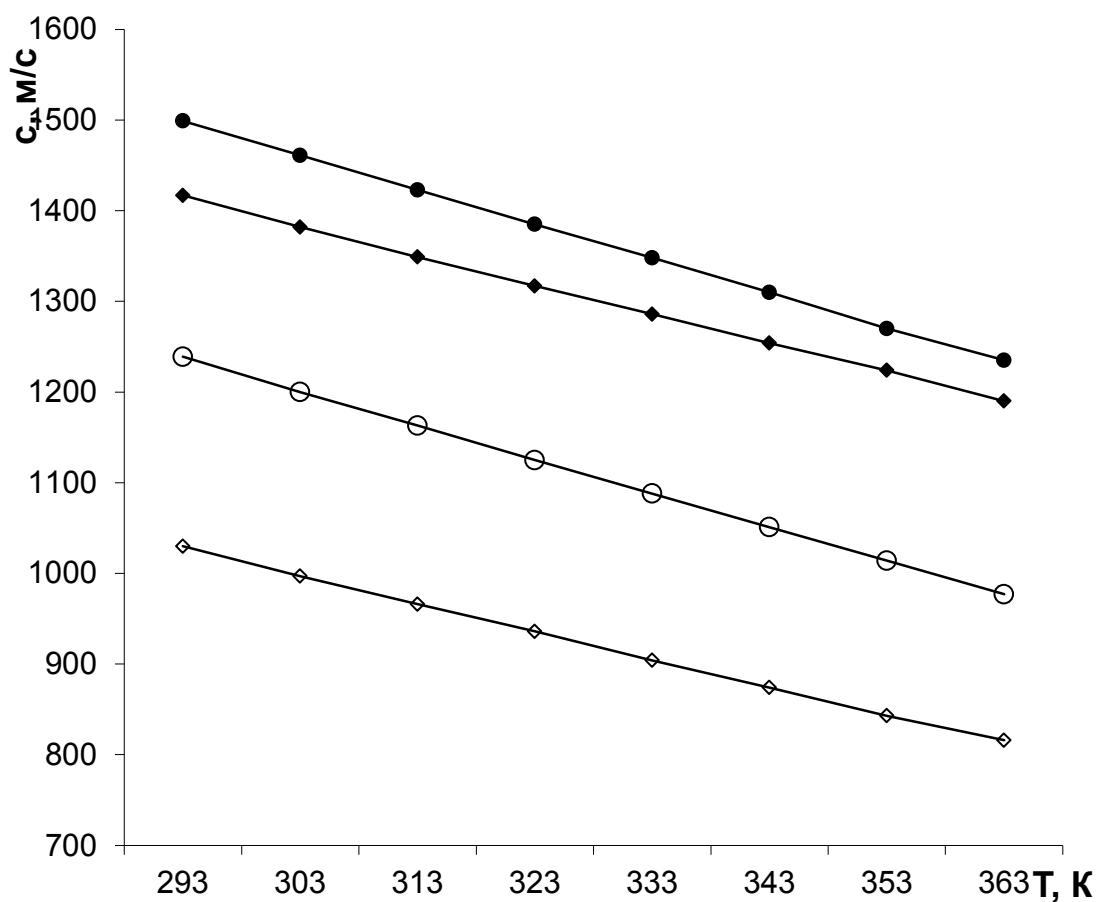


Рис. 3.10. Температурна залежність швидкості поширення звуку для бензолу, метоксибензолу та деяких їх фторпохідних
 —◆— метоксибензол, —●— фенілметилсульфід, —○— фенілдифторметилсульфід, —◇— фенілтрифторметилсульфід.

Таблиця 3.5

Температурна залежність швидкості c поширення звуку в речовинах

Речовина	М, Г/ МОЛЬ	Температура, Т, К							
		293	303	313	323	333	343	353	363
Бензол C_6H_6	78	1319	1273	1228	1183	1136	1091	1044	997
Метоксибензол $C_6H_5OCH_3$	108,13	1417	1382	1349	1317	1286	1254	1224	1190

Як видно з таблиці 3.5, для певної групи рідин, наприклад, для метоксибензолу, значення величин c_0 із збільшенням молекулярної маси зменшується. Така залежність прослідковується і для інших груп рідин. З підвищенням температури швидкість поширення звуку зменшується (див. мал. 3.9, 3.10, 3.11) і залежність $c = f(T)$ носить лінійний характер в інтервалі температур $273 \div 363 \text{ } ^\circ\text{K}$.

Розташування політерм швидкості поширення звуку по групах рідин підпорядковується певній закономірності: політерми розташовуються тим вище, чим менші молекулярна маса і молекулярний об'єм. Уведення атомів фтору в молекули суттєво впливає на швидкість поширення звуку..

Таке зменшення швидкості звуку можна пояснити, виходячи із рівняння

$$c^2 = \frac{dRT\gamma}{3M} \left(\frac{V}{V_f} \right)^{\frac{1}{3}} \left[d \left(\frac{V}{V_f} \right)^{\frac{1}{3}} - 4 \right], \quad (3.12)$$

де d – множник, який визначає тип упаковки молекул, R – газова стала, T – температура, $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ – адіабатичний показник, V – мольний об'єм, V_f – вільний об'єм, M – молекулярна маса.

Порівняльний аналіз теплофізичних властивостей бензолу, метоксибензолу свідчить про те, що заміни атомів водню приводять до зменшення температурного коефіцієнта швидкості звуку, зміна якого тим більша, чим більша маса замінника. Характер залежності від температури при цьому в цілому залишається без змін. З ростом температури швидкість звуку зменшується за лінійним законом.

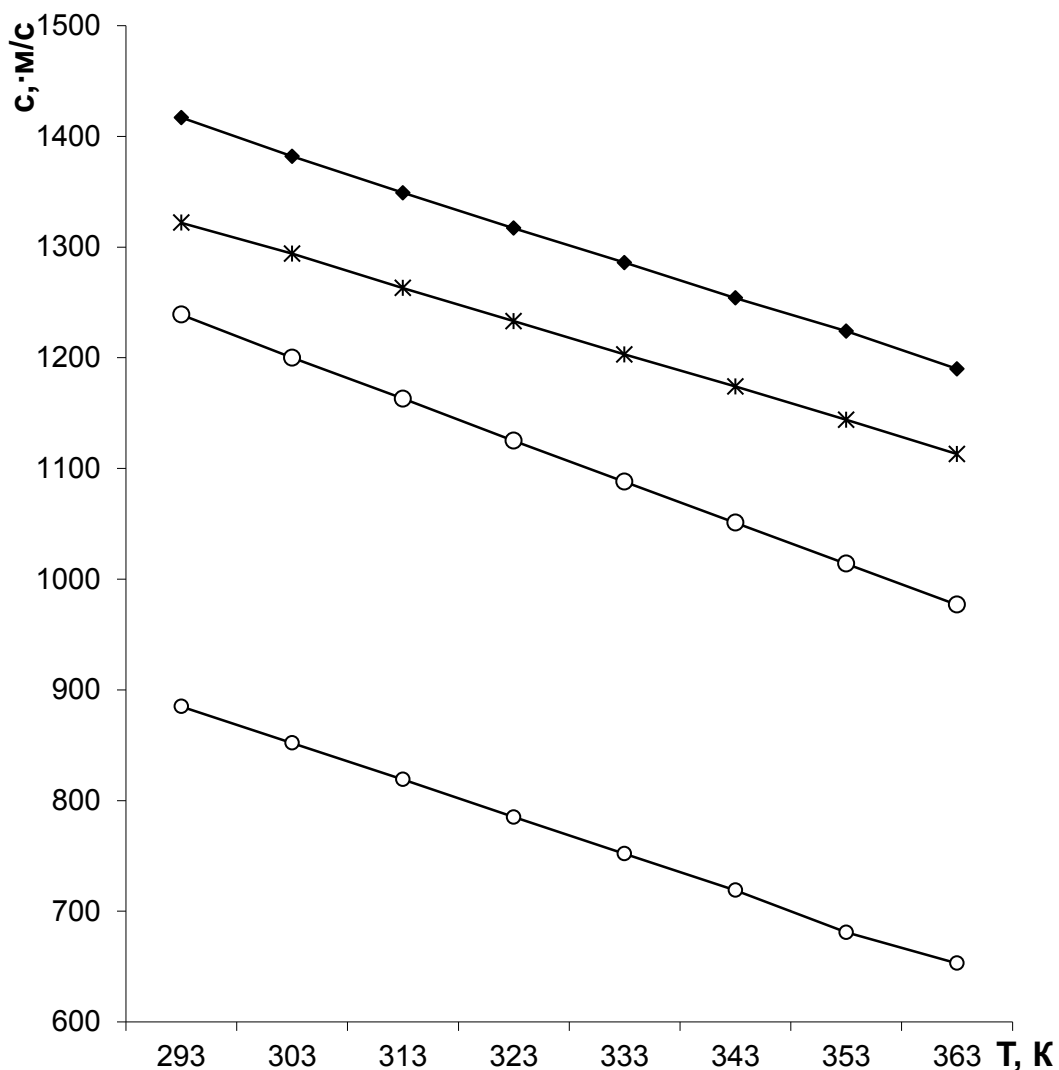


Рис. 3.11. Температурна залежність швидкості звуку для метоксибензолу та деяких його фторпохідних
 —◆— метоксибензол, —✱— фенілдифторметилсульфат, —○— фенілдифторметилсульфід, —◌— 1,3-бісфторметилбензол.

У межах цієї групи рідин із схожою молекулярною будовою і однаковим типом міжмолекулярної взаємодії введення атома фтору в молекули суттєво впливає на швидкість звуку. Термодинамічні величини, які є другими похідними потенціалів Гіббса і Гельмгольца, для молекулярної інтерпретації використати складно навіть для

низькомолекулярних рідин. Існуючі підходи базуються на молекулярних уявленнях і містять багато припущень, обґрунтованість яких є недостатньою.

У зв'язку із цим ми не застосовували ці теорії для аналізу швидкості поширення звуку та модуля пружності у досліджених рідинах, а тільки якісно порівнювали отримані дані для різних молекулярних мас, кількості замін атомів водню атомами фтору.

Залежність величин C_0 від молекулярної маси можна описати рівнянням

$$C_p - C_v = \frac{T\alpha^2 C_0^2 M}{\gamma}, \quad (3.13)$$

де C_p , C_v – теплоємності при сталому тиску і об'єму, α – коефіцієнт термічного розширення, M – молекулярна маса, T – температура, C_0 – швидкість поширення звуку.

Рівняння (3.13) можна переписати відносно рідин, які містять атоми водню (H), і рідин, які містять атоми фтору (F),

$$\frac{(C_p - C_v)_H \gamma_H}{(C_p - C_v)_F \gamma_F} = \frac{\alpha_H^2 C_H^2 M_H}{\alpha_F^2 C_F^2 M_F}. \quad (3.14)$$

Згідно рівняння (3.13) були розраховані відношення добутку $(C_p - C_v)\gamma$ в досліджених рідинах. Результати розрахунків наведено в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6

Рідина	$\frac{(C_p - C_v)_H \gamma_H}{(C_p - C_v)_F \gamma_F}$	$\frac{\sqrt{M_H}}{\sqrt{M_F}}$	$\frac{C_H}{C_F}$
Метоксибензол – метоксидифторбензол	0,62	1,15	1,0
Метоксибензол – метокситрифторбензол	0,85	1,26	1,49

Як видно з таблиці 3.6, в досліджених рідинах $(C_p - C_v)_F \gamma_F > (C_p - C_v)_H \gamma_H$. Відомо, що величини теплоємностей залежать від молекулярної маси, а тому заміна атомів водню атомами фтору повинна привести до її збільшення.

3.3. Температурна залежність адіабатичного модуля пружності K_0

Адіабатичний характер процесу поширення ультразвукових хвиль дозволяє використовувати дані зі швидкості звуку і густини для визначення адіабатичного модуля пружності рідин K_0 за формулою $K_0 = \rho c_0^2$. Значення модуля пружності наведені в таблицях додатку Д.3.6 – Д.3.10, Д.3.14 – Д.3.16, Д.3.20 – Д.3.22 та на рисунках 3.12, 3.13, 3.14 для кожної групи рідин.

Таблиця 3.7

Температурна залежність модуля пружності ($K_0 \cdot 10^{-7}$, Н·м⁻²) для досліджуваних речовин

Речовина	Температура, Т, К							
	293	303	313	323	333	343	353	363
Бензол C ₆ H ₆	152,9	140,7	129,3	118,5	107,8	98,2	88,7	79,9
Метоксибензол C ₆ H ₅ OCH ₃	199,9	188,3	176,9	166,2	155,6	145,3	135,1	125,8

Залежність $K_0 = f(T)$ носить лінійний характер в інтервалі температур 293 ÷ 363 К.

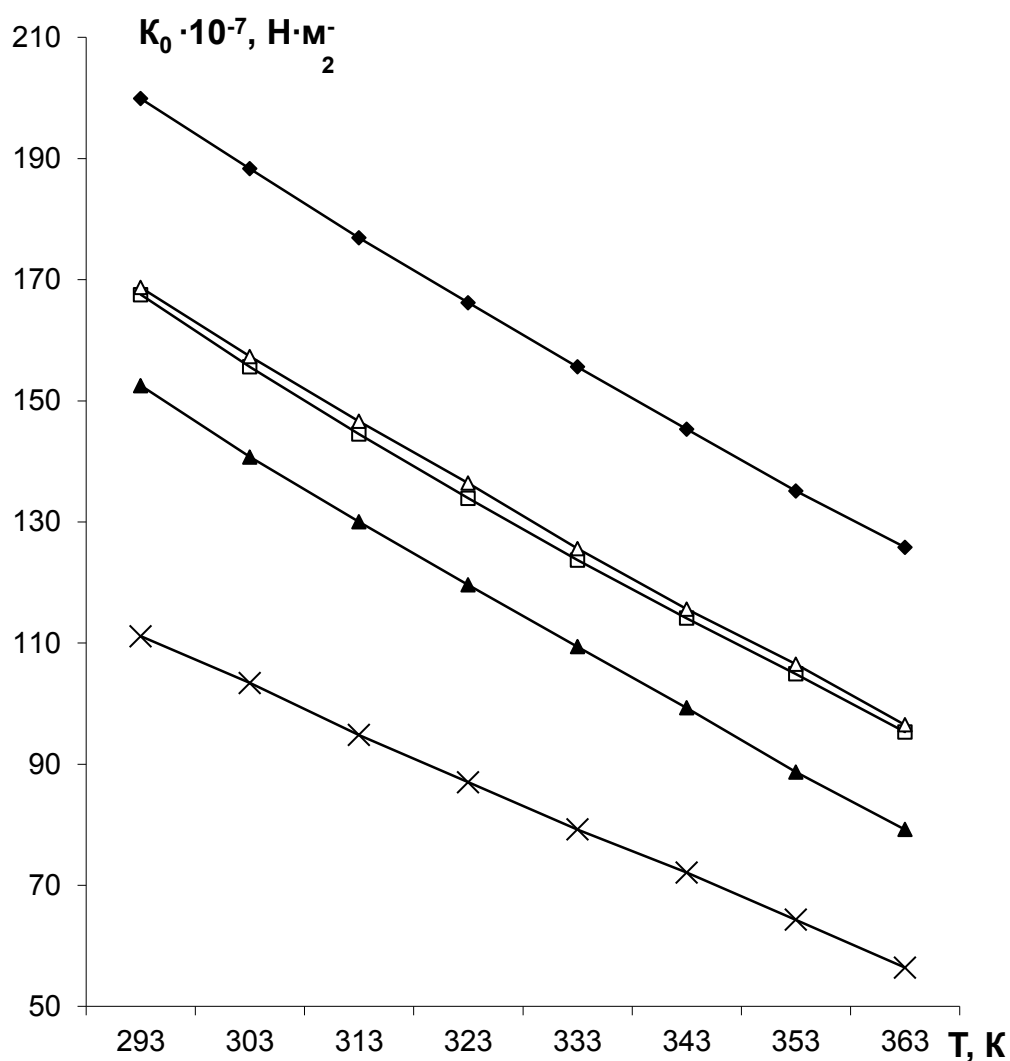


Рис. 3.12. Температурна залежність адіабатичного модуля пружності:

—▲— бензол, —◆— метоксибензол, —□— метоксидифторбензол,
—△— метоксидифторхлорбензол, —×— метокситрифторбензол.

У таблиці 3.7 наведена температурна залежність модуля пружності K_0 для бензолу C_6H_6 , метоксибензолу $C_6H_5OCH_3$ і всіх фторованих об'єктів, поданих у таблиці 3.1. Як видно з таблиці 3.7, модуль пружності K_0 зменшується із збільшенням температури.

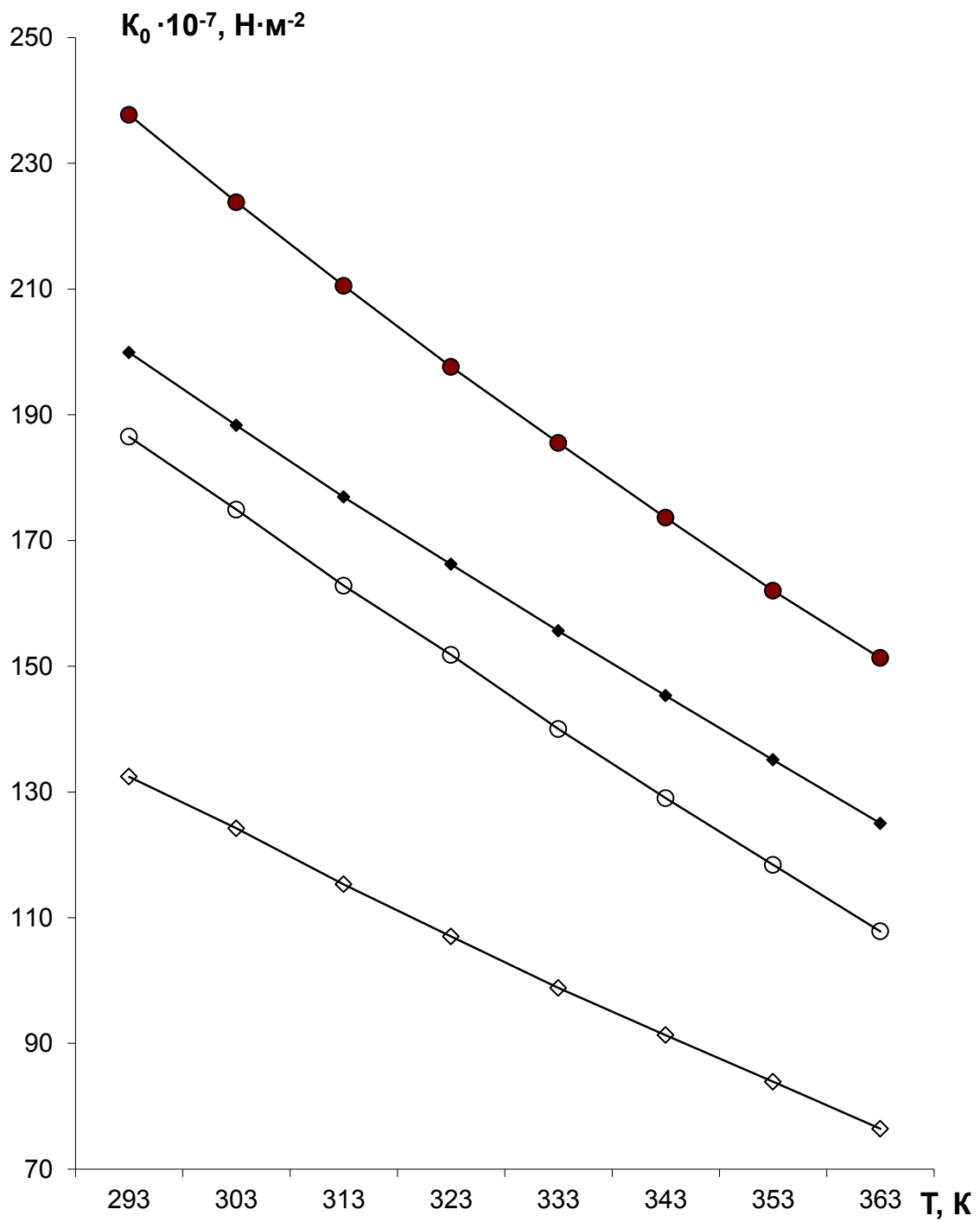


Рис. 3.13. Температурна залежність адіабатичного модуля пружності:

—◆— метоксибензол, —●— фенілметилсульфід, —◇—
 фенілтрифторметилсульфід, —○—
 фенілдифторметилсульфід.

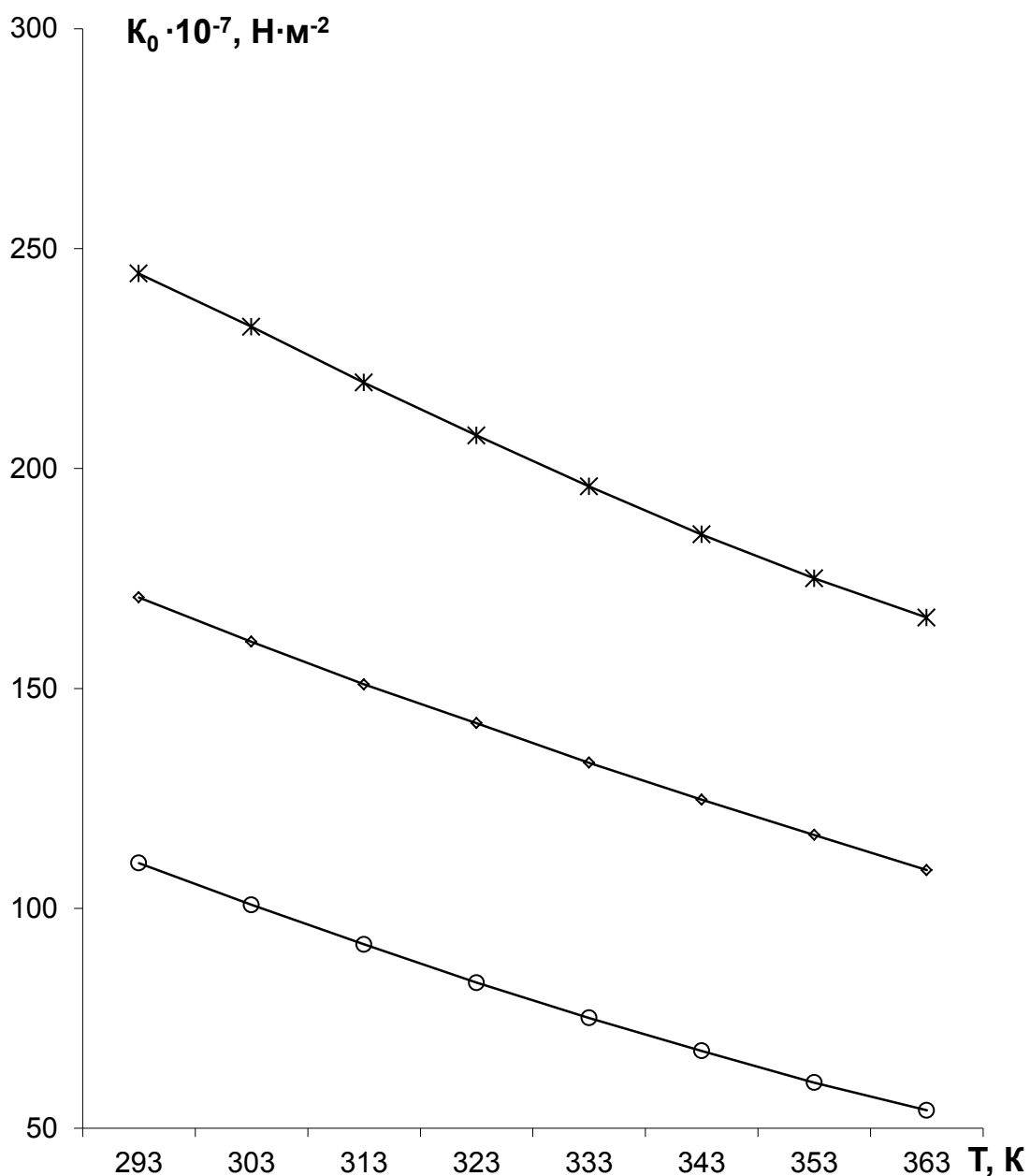


Рис. 3.14. Температурна залежність адіабатичного модуля пружності:

- 1,3-біс(трифторметил)бензол,
- ж— фенілдіфторметилсульфат,
- ◇— фенілтрифторметилсульфат.

Для порівняння експериментальних даних для метоксибензолу $C_6H_5OCH_3$ і метокситрифторбензолу $C_6H_5OCF_3$ наведемо таблицю 3.8 значень параметрів ρ , C , K_0 . Із порівняння значень C , ρ , K_0 для

метоксибензолу і метокситрифторбензолу впливає, що заміна атому водню на атоми фтору приводить до збільшення ρ і зменшення C і K_0 .

Таблиця 3.8

Таблиця значень параметрів ρ , C , K_0 для метоксибензолу та метокситрифторбензолу

T , K	C , $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	ρ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$K_0 \cdot 10^{-7}$, $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$	T , K	C , $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	ρ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$K_0 \cdot 10^{-7}$, $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$
Метокситрифторбензол				Метоксибензол			
293	952	1225,8	111,1	293	1417	995,7	199,9
303	919	1210,2	102,2	303	1382	986,1	188,3
313	886	1194,5	93,8	313	1349	976,5	176,9
323	853	1178,9	85,8	323	1317	966,9	166,2
333	818	1163,3	77,8	333	1286	957,3	155,6
343	785	1147,7	70,7	343	1254	947,6	145,3
353	751	1132,0	63,8	353	1224	938,1	135,1
363	719	1117,3	57,8	363	1190	928,5	125,8

В роботі показано, що чим більший модуль пружності, тим більша енергія міжмолекулярної взаємодії. Із значень K_0 впливає, що в метокситрифторбензолі енергія міжмолекулярної взаємодії менша, ніж у метоксибензолі.

На менше значення енергії міжмолекулярної взаємодії в метокситрифторбензолі в порівнянні з метоксибензолом вказує і менше

значення теплоти пароутворення при нормальній температурі кипіння ΔH_v .
Значення ΔH_v ми визначали із температурної залежності модуля пружності;
для метоксибензолу воно дорівнює $37,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, а для
метокситрифторбензолу – $36,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Зменшення енергії міжмолекулярної взаємодії в метокситрифторбензолі в порівнянні з метоксибензолом можна пояснити великим значенням енергії поляризації в метокситрифторбензолі. У роботі Шахпаронова М.І. показано, що під впливом реактивної взаємодії енергія міжмолекулярної взаємодії, модуль пружності зменшуються. Відомо, що енергія реактивної взаємодії в основному визначається величиною дипольного моменту μ_v і статичною діелектричною проникливістю ϵ_s . Розрахунки показують, що енергія реактивної взаємодії в метокситрифторбензолі більша, ніж в метоксибензолі. Це узгоджується із закономірностями, встановленими О.З. Голіком, які полягають в тому, що чим більша величина міжмолекулярної взаємодії, тим вища критична температура.

Таким чином, зіставлення експериментально отриманих даних з C та ρ і розрахованих значень K_0 і ΔH_v для метокситрифторбензолу і метоксибензолу дозволяє зробити висновок про те, що заміна атомів водню на атоми фтору приводить до зростання густини і зменшення швидкості поширення звуку, модуля пружності і енергії міжмолекулярної взаємодії.

У широкому температурному інтервалі для залежність $K_0(T)$ не може бути описана простою лінійною залежністю, як це можливо для швидкості звуку.

Теорія Хіраї та Ейрінга описує температурну залежність коефіцієнта пружності для багатьох рідин. Вона встановлює експоненціальну залежність модуля пружності від температури

$$K_0 = \frac{\gamma RT}{V_\mu} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right), \quad (3.15)$$

де ΔH і ΔS – зміна ентальпії і ентропії утворення одного моля дірок;

$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ – відношення теплоємності (при сталому тиску) та

теплоємності (при сталому об'ємі);

V_μ – мольний об'єм молекули.

Беручи до уваги, що $\Delta H - T\Delta S = \Delta G$, рівняння (3.15) можна записати в такому вигляді:

$$K_0 = \frac{\gamma RT}{V_\mu} \exp \frac{\Delta G}{RT}, \quad (3.16)$$

де ΔG – зміна вільної ентальпії в рідині при утворенні одного моля дірок.

Теорія Хіраї та Ейрінга дає достатньо добре узгодження з експериментом. Зіставлення модуля пружності для фторпохідних метоксибензолу (табл. 3.5) показало, що величина K_0 залежить від молекулярної маси.

Якщо молекулярна маса зростає, то це приводить до зменшення величини K_0 . Зменшення K_0 у метоксибензолі можна пояснити зменшенням енергії міжмолекулярної взаємодії в ньому, тобто з ростом молекулярної маси зменшується енергія міжмолекулярної взаємодії.

Порівнюючи величини C і K_0 для бензолу і метоксибензолу, робимо висновок про те, що значення C і K_0 при $T = 293 \text{ }^\circ\text{K}$ в бензолі більші, ніж для метоксибензолу. Таким чином, значення C і K_0 значною мірою залежать від кількості замін атомів водню. При збільшенні замін атомів водню зменшується енергія міжмолекулярної взаємодії.

З нахилу прямої залежності $\lg \frac{K_0 V_\mu}{\gamma RT} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 3.15), при умові незалежності γ від температури ($\gamma=1,25$), ми визначили ентальпію утворення одного моля дірок. Результати розрахунків наведено в таблиці 3.9. Значення ΔH_v для всіх досліджених рідин були розраховані за правилом Трутона.

У роботі показано, що ентальпія, необхідна для утворення в рідині дірки молекулярних розмірів, дорівнює ентальпії пароутворення, а для дірок менших розмірів

$$\Delta H_v = \frac{V_M}{V_h} \cdot \Delta H_h. \quad (3.17)$$

Використовуючи це рівняння, ми розраховували відношення $\frac{V_M}{V_h}$. Для досліджених рідин значення $\frac{V_M}{V_h} \approx 4,3$, що узгоджується з даними робіт, в яких показано, що для слабо асоційованих рідин це відношення лежить у межах від 2 до 4. Співвідношення (3.17) дозволяє проводити достатньо точні розрахунки ентальпії пароутворення для нормальної температури кипіння за результатами вимірювання швидкості поширення звуку і навпаки.

Таблиця 3.9

Значення ентальпії утворення одного моля дірок для досліджених рідин

Речовина	$\Delta H_n,$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta H_v,$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\Delta H_v}{\Delta H_n} = \frac{V_\mu}{V_n}$
Бензол C_6H_6	8,8	31,0	3,5
Метоксибензол $C_6H_5OCH_3$	7,8	37,4	4,8

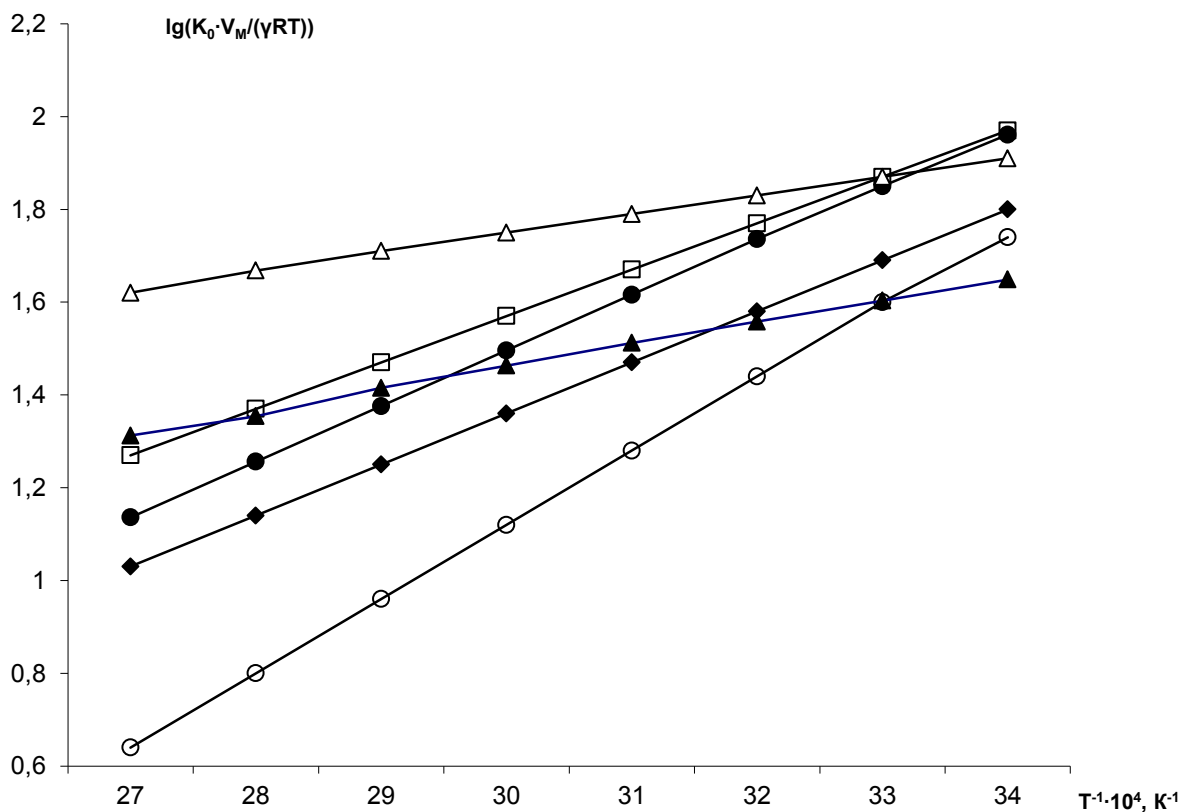


Рис. 3.15. Температурна залежність K_0 в координатах $\lg \frac{K_0 \cdot V_M}{\gamma RT}$:

—▲— бензол, —◆— метоксибензол, —□— метоксидифторбензол,
 —△— метоксидифторхлорбензол, —○— 1,3-
 бістрифторметилбензол, —●— фенілметилсульфід.

Ентальпія пароутворення при $T = T_{\text{кип}}$ була визначена нами методом, описаним в літературі.

Проведено зіставлення ентальпії утворення одного моля дірок з мольною ентальпією пароутворення ΔH_v .

Проаналізувавши отримані значення для ентальпії утворення одного моля дірок і порівнявши їх з мольною ентальпією пароутворення при $T_{\text{кип}}$, ми отримали ентальпії утворення одного моля дірок. Вони складають від $\frac{1}{4}$

до $\frac{1}{8}$ мольної ентальпії пароутворення.

На рис. 3.12 – 3.14 наведена залежність модуля пружності K_0 від температури для бензолу, метоксибензолу та їх фторованих рідин. Найбільше зменшення K_0 спостерігається в області високих температур. Таку поведінку K_0 можна пояснити в рамках теорії вільного об'єму. Під вільним об'ємом треба розуміти простір, в котрому можуть здійснювати коливання центри тяжіння молекул, і сукупність мікропорожнин, що виникають при термічному розширенні рідини. При високих температурах доля вільного об'єму суттєва, чим і пояснюється стисливість у цій області параметрів стану. Із зниженням температури мікропорожнини швидко зменшуються, зростає коефіцієнт упаковки молекул і стисливість зменшується.

Із залежності K_0 від температури для досліджених рідин видно, що заміна в бензолі, метоксибензолі атомів водню приводить до зменшення величини K_0 і швидкості поширення звуку.

Уведення атому в бензольне кільце супроводжується деяким зменшенням енергії міжмолекулярної взаємодії і, як наслідок, зменшенням температури кипіння і модуля пружності K_0 в порівнянні з бензолом. Температура кипіння метоксибензолу складає 428°K . Аналогічна залежність прослідковується і для інших рідин.

3.4. Температурна залежність коефіцієнта поглинання звуку

Для встановлення зв'язку акустичних властивостей із міжмолекулярною взаємодією, а також структурою рідини доцільно досліджувати об'єкти із схожою молекулярною будовою. У зв'язку з цим нами досліджувалися бензол, метоксибензол, а для порівняння бралася

група фторпохідних метоксибензолу, а саме: метоксидифторбензол, метокситрифторбензол, метоксидифторхлорбензол, фенілметилсульфід, фенілдифторметилсульфід, фенілтрифторметилсульфід, фенілдифторметилсульфат, фенілтрифторметилсульфат і 1,3-бістрифторметилбензол – рідини, молекули яких мають в основі бензольне кільце і зв'язані з ним один або кілька алкільних радикалів, в котрих атоми водню можуть замінюватися атомами фтору.

Дослідження розпочали з метою з'ясувати, як впливає заміна атомів водню на взаємодію і структуру бензолу. Дослідження проводилися в інтервалі температур $293 \div 363$ °К і на частоті 27,5 МГц вздовж лінії насичення.

Уведення атомів фтору в органічні молекули змінює електронну густину молекули і суттєво впливає на фізичні властивості відповідних з'єднань. Відома велика кількість робіт, в яких досліджували поглинання звуку в нефторованих бензолі, толуолі, μ -ксилолі. В останній час методом синтезу були отримані нові з'єднання з фторвмісниками, в котрих вперше виміряно поглинання ультразвуку.

Вимірювання поглинання звуку здійснювалося на частоті 27,5 МГц імпульсним методом. Отримані значення поглинання $\frac{\alpha}{f^2}$ наведені в таблицях Д.3.1 – Д.3.5, Д.3.11 – 3.13, Д.3.17 – 3.19 додатку. Окремо на рис. 3.16 – 3.19, в якості прикладу для цієї групи рідин, наведено залежність коефіцієнта поглинання $\frac{\alpha}{f^2}$ від температури для метоксибензолу $C_6H_5OCH_3$, а для порівняння і для метоксидифторбензолу $C_6H_5OCHF_2$, метокситрифторбензолу $C_6H_5OCF_3$, фенілтрифторметилсульфіду $C_6H_5SCF_3$.

З рис. 3.16 – 3.19 видно, що $\alpha \cdot f^{-2}$ для бензолу C_6H_6 , метоксибензолу $C_6H_5OCH_3$, метокситрифторбензолу $C_6H_5OCF_3$, фенілтрифторметилсульфіду

$C_6H_5SCF_3$, фенілтрифторметилсульфату $C_6H_5O_2SCF_3$ і 1,3-бістрифторметилбензолу $C_6H_4(CF_3)_2$ збільшується із зростанням температури. Поглинання $\frac{\alpha}{f^2}$ в цих рідинах в значній мірі залежить від заміни атомів водню атомами фтору. Така заміна приводить до зменшення поглинання в усіх названих рідинах.

T, K	Поглинання $\frac{\alpha_{експ}}{f^2} \cdot 10^{15}, м^{-1} \cdot с^2$				
	Бензол	Метоксибензол	Метоксиди-фторбензол	Метокситри-фторбензол	Метоксиди-фторхлорбензол
293	865 ($C_0=1319$)	1284 ($C_0=1417$)	135 ($C_0=1190$)	150 ($C_0=952$)	196 ($C_0=1170,7$)

У метокситрифторбензолі (як і в бензолі, метоксибензолі) спостерігається дисперсія коефіцієнта поглинання звуку. Це свідчить про протікання релаксаційних процесів.

Як відомо, в бензолі такий процес обумовлений перерозподілом енергії між зовнішніми і внутрішніми ступенями вільності (коливна релаксація) і добре описується теорією з одним часом релаксації.

Зростання коефіцієнта поглинання ультразвуку при збільшенні температури (рис. 3.16-3.19), характер температурної залежності об'ємної в'язкості η_V і відношення η_V/η_s для бензолу, 1,3-бістрифторметилбензолу, метокситрифторбензолу, фенілтрифторметилсульфіду, фенілтрифторметилсульфату свідчить про те, що в цих рідинах має місце структурна релаксація.

Передбачається, що релаксаційний процес у названих рідинах, як і в бензолі, описується одним часом релаксації:

$$\tau_{ps} = \frac{4}{3} \frac{\eta_s}{\rho c^2} \left(1 + 0,75 \frac{\eta_V}{\eta_s} \right), \quad (3.18)$$

Таблиця 3.10

Залежність часу релаксації $\tau_{ps} \cdot 10^{11}$ с від температури для
фторпохідних галогенів

Речовина	Температура, T, К							
	293	303	313	323	333	343	353	363
Бензол C_6H_6	5,85	5,82	6,09	6,20	6,20	6,33	6,2	5,9
Метоксибензол $C_6H_5OCH_3$	9,23	7,90	6,98	6,80	6,66	7,02	7,42	7,26

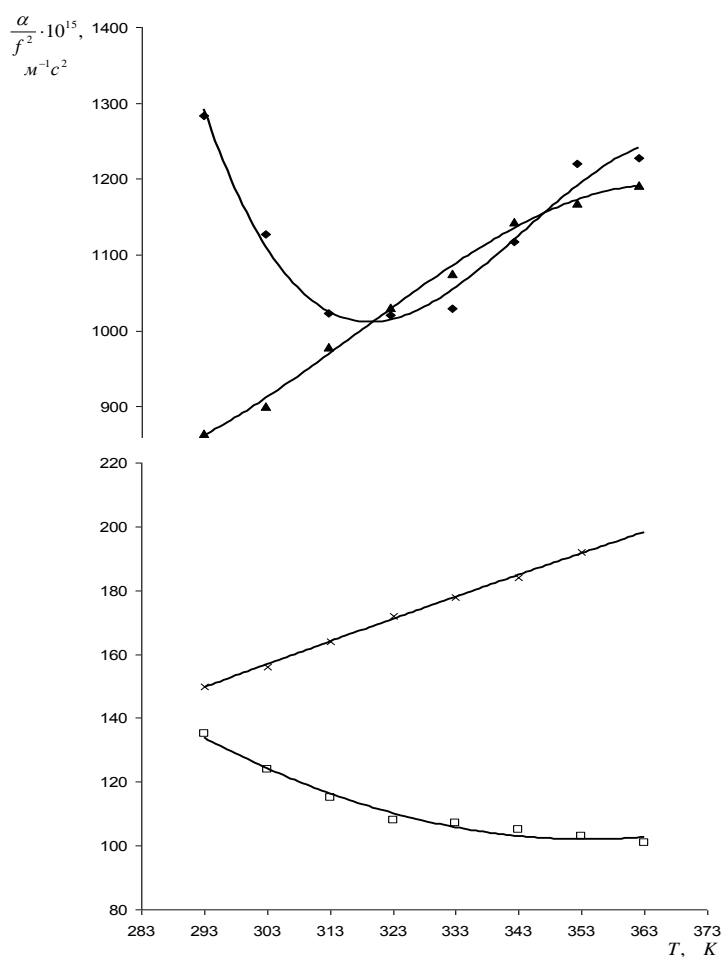


Рис. 3.16. Температурна залежність коефіцієнта поглинання звуку для

—▲— бензолу C_6H_6 ,

—◆— метоксибензолу $C_6H_5OCH_3$,

—□— метоксидифторбензолу $C_6H_5OCF_2$,

—×— метокситрифторбензолу $C_6H_5OCF_3$.

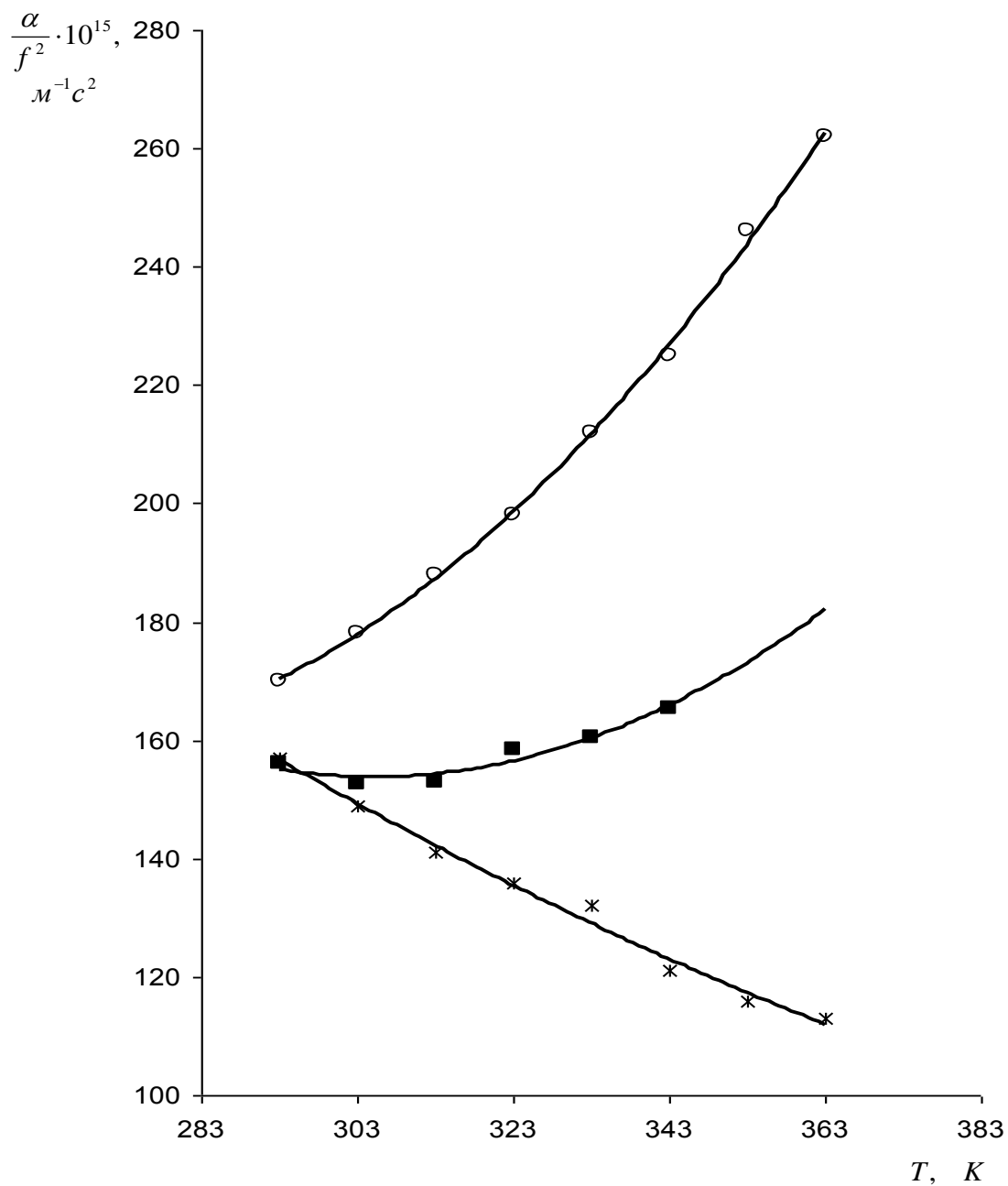


Рис. 3.17. Температурна залежність коефіцієнта поглинання звуку для

–ж– фенілдиметилсульфату $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CHF}_2$,

–■– фенілтрифторметилсульфату $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CF}_3$,

–○– 1,3-бістрифторметилбензолу $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2$.

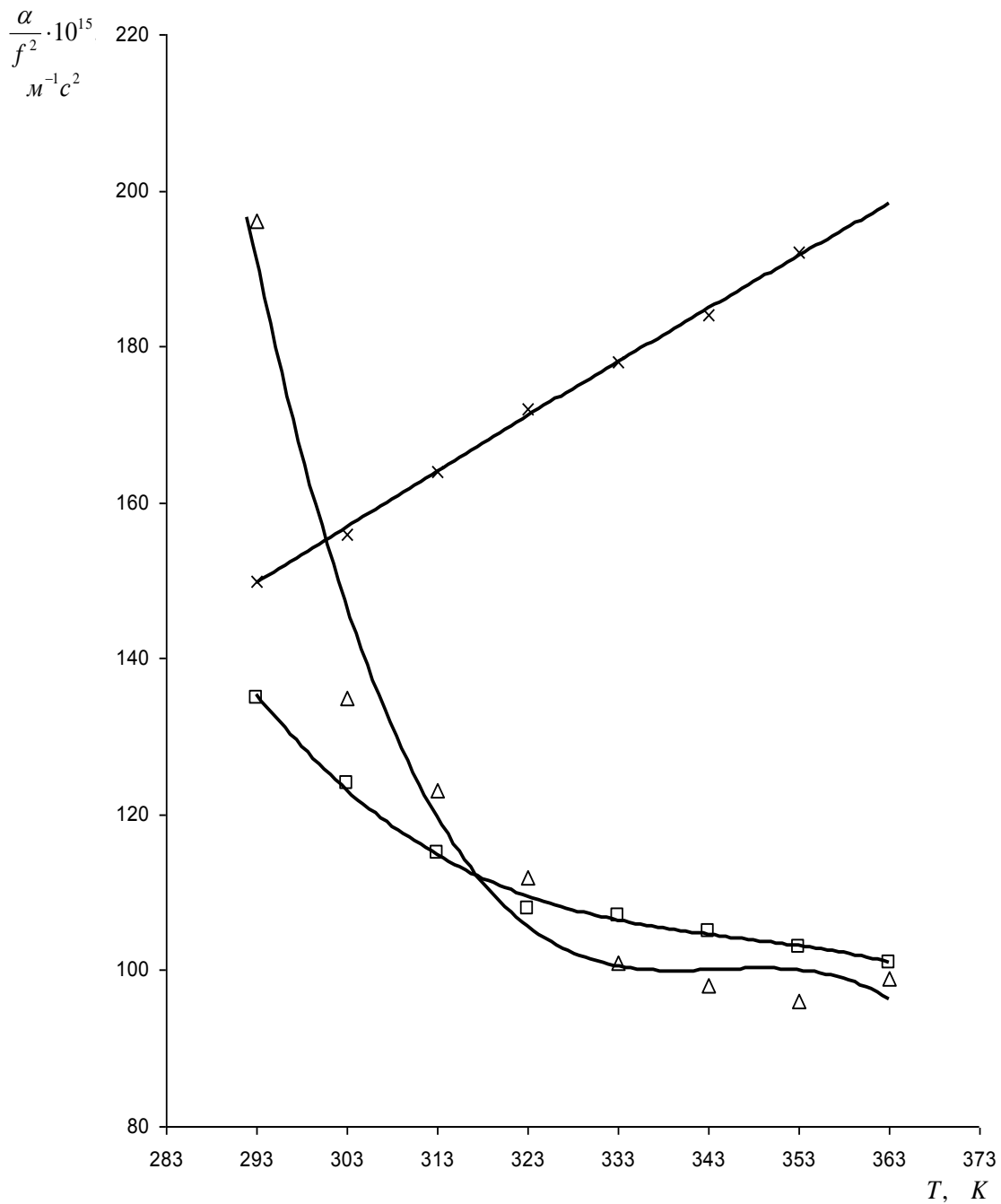


Рис. 3.18. Температурна залежність коефіцієнта поглинання звуку для

- \square — метоксидифторбензолу $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCF}_2$,
- \times — метокситрифторбензолу $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCF}_3$,
- \triangle — метоксидифторхлорбензолу $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCClF}_2$.

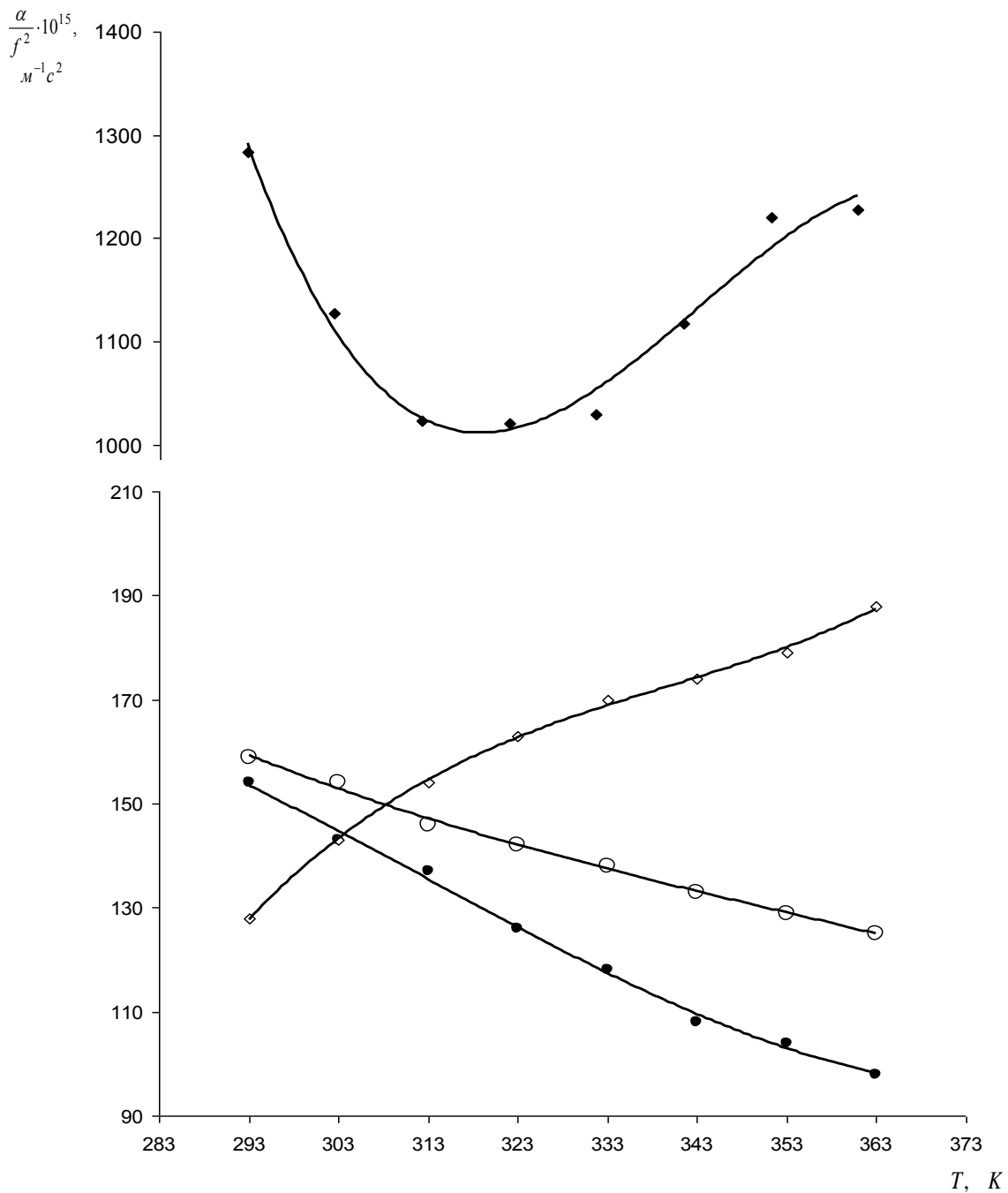


Рис. 3.19. Температурна залежність коефіцієнта поглинання звуку для

- \blacklozenge — метоксибензолу $C_6H_5OCH_3$,
- \circ — фенілдифторметилсульфіду $C_6H_5SCHF_2$,
- \bullet — фенілметилсульфіду $C_6H_5SCH_3$,
- \diamond — фенілтрифторметилсульфіду $C_6H_5SCF_3$.

Найбільш характерним явищем є те, що поглинання звуку в досліджуваних нами рідинах зменшується з ростом температури та кількості замієних атомів водню. В чистому метоксибензолі $C_6H_5OCH_3$ при

температурі 293 К $\alpha/f^2 \cdot 10^{-15}$ дорівнює 1284 с²·м⁻¹. Заміна атомів водню атомами фтору в метоксибензолі приводить до зменшення поглинання звуку в метоксидифторбензолі більш ніж в дев'ять разів.

Аналогічне явище зменшення коефіцієнта поглинання звуку спостерігається в рідинах, де замість трьох атомів водню введено три атоми фтору. Але з ростом температури в метокситрифторбензолі, 1,3-бістрифторметилбензолі коефіцієнт поглинання зростає. Із збільшенням молекулярної маси галогена температура кипіння сполук закономірно зростає: фенілтрифторметилсульфат C₆H₅O₂SCF₃ кипить при температурі вищій, ніж метоксибензол.

Нами було розраховано класичне поглинання звуку, обумовлене зсувною в'язкістю, згідно рівняння

$$\frac{\alpha_{кл}}{f^2} = \frac{8\pi^2 \eta_s}{3\rho c^3}. \quad (3.19)$$

Результати розрахунків наведено в табл. Д.3.6 – Д.3.10, Д.3.14 – Д.3.16, Д.3.20. – Д.3.22. При розрахунках $\frac{\alpha_{кл}}{f^2}$ вважалось, що внесок теплопровідності у стоковське поглинання значно менший у порівнянні з внеском зсувної в'язкості.

З порівняння експериментальних значень коефіцієнта поглинання звуку з обрахованими значеннями $\frac{\alpha_{кл}}{f^2}$ видно, що в досліджених рідинах

$\frac{\alpha_{екс}}{f^2}$ значно перевищує класичне поглинання $\frac{\alpha_{кл}}{f^2}$. Це свідчить про наявність у цих рідинах височастотних релаксаційних процесів, яких ми безпосередньо спостерігати не можемо.

Для опису всієї ділянки ми скористалися моделлю, запропонованою у роботах М.І. Шахпаронова та В.С. Сперкача, яка дала можливість по-новому підійти до пояснення механізмів акустичної релаксації в цілому ряді рідин, в тому числі у фторпохідних метоксибензолу. У рамках цієї моделі було використано формулу

$$\tau_{ps} = \frac{\alpha}{f^2} \cdot \frac{C_0}{2\pi^2} \cdot 1,5, \quad (3.20)$$

за допомогою якої можна розрахувати часи релаксації таких процесів. Результати розрахунків наведено в таблиці 3.11. Слід зазначити, що визначені нами часи релаксації τ_{ps} за порядком величини не перевищують 10^{-12} с.

Час релаксації помітно зменшується в тих об'єктах, де атоми водню замінено на атоми фтору. Наприклад, при температурі 293 °К час релаксації для метоксибензолу $C_6H_5OCH_3$ дорівнює $9,2 \cdot 10^{-11}$ с.

Відомо, що рухомість галогенів у галогензаміщених найбільша в йоді і найменша у фторі, бо міцність зв'язку С–І становить $41,4 \text{ ккал/моль}$ ($173,88 \text{ кДж/моль}$), а в С–F відповідно $10,70 \text{ ккал/моль}$ ($44,94 \text{ кДж/моль}$), що, в свою чергу, пов'язано з різницею радикалів у атомів галогенів.

Таблиця 3.11

Температурна залежність часу релаксації $\tau_{p,T} \cdot 10^7$ для досліджуваних рідин

Речовина	Температура, Т, К							
	293	303	313	323	333	343	353	363
Бензол	1,14	1,11	1,12	1,16	1,06	1,04	0,97	0,9
Метоксибензол $C_6H_5OCH_3$	1,96	1,64	1,41	1,35	1,29	1,34	1,39	1,32

Акустичні вимірювання дозволяють визначити такий важливий параметр для рідин, як об'ємну в'язкість.

З величин надлишкового поглинання при умові $\omega\tau \ll 1$ згідно рівняння

$$\eta_V = \frac{4}{3} \eta_s \frac{\alpha_{екс} - \alpha_{кл}}{\alpha_{кл}} \quad (3.21)$$

ми обрахували коефіцієнт об'ємної в'язкості η_V . Результати розрахунків

$\frac{\alpha_{кл}}{f^2}$ і η_V наведено в табл. Д.3.6 – Д.3.10, Д.3.14 – Д.3.16, Д.3.20 – Д.3.22.

На основі загальної теорії в'язкості рідин М.І. Шапароновим та В.С. Сперкачем отримані прості співвідношення, що описують кінетику і механізми тих процесів теплового руху, котрі обумовлені зсувною в'язкістю η_s і об'ємною в'язкістю η_V фторпохідних метоксибензолу, фенілметилсульфіду і фенілметилсульфату.

Аналіз результатів показав, що для досліджених нами рідин коефіцієнт об'ємної в'язкості значно більший від коефіцієнта зсувної в'язкості. Наприклад, для метоксидифторбензолу зсувна в'язкість при температурі 293° К дорівнює $\eta_s \cdot 10^3 = 0,900$ Па·с, а об'ємна в'язкість $\eta_V \cdot 10^3 = 21,55$ Па·с.

На рис. 3.20 як ілюстрація наведена залежність η_V і η_s від температури для метоксибензолу і метоксидифторбензолу. В дослідженому інтервалі температур величина η_V монотонно зменшується при зростанні температури.

Це означає, що поглинання звуку, як і в метоксидифторбензолі, обумовлене структурною релаксацією. Отримані дані дозволяють також визначити величину відношення $\frac{\eta_V}{\eta_s}$. Температурна залежність відношення

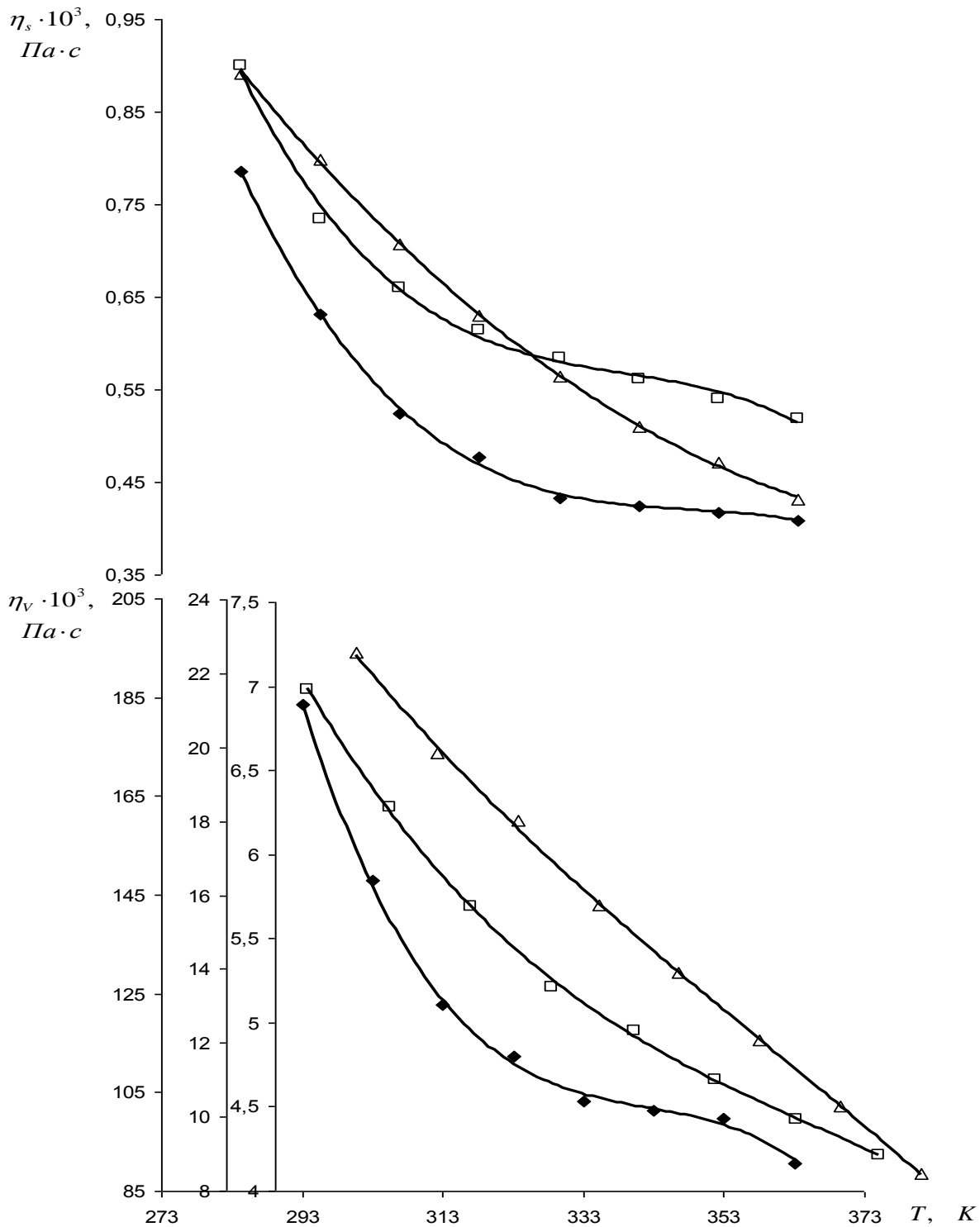


Рис. 3.20. Залежність коефіцієнтів зсувної та об'ємної в'язкості для

—◆— метоксибензолу $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$, —□— метоксидифторбензолу

$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCNF}_2$, —△— 1,3-бістрифторметилбензолу $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2$.

об'ємної і зсувної в'язкості має нелінійний вигляд, що підтверджує наявність структурних змін. Процес структурної об'ємної перебудови включає перехід однієї або кількох молекул з одного положення в ґратці в інше.

Як у зсувному, так і в об'ємному процесах молекули змінюють свої положення в ґратці, тому не дивно, що в обох процесах повинні розриватися одні і ті ж зв'язки і енергії активації цих процесів близькі.

У таблицях додатків Д.3.6 – Д.3.10, Д.3.14 – Д.3.16, Д.3.20 – Д.3.21 роботи наведені значення відношення $\frac{\eta_V}{\eta_s}$ для фторпохідних

метоксибензолу, а саме: бензолу, метоксибензолу, метоксидифторбензолу, фенілдифторметилсульфіду, фенілтрифторметилсульфіду, фенілдифторметилсульфату, фенілтрифторметилсульфату, метоксидифторхлорбензолу. Отримані значення об'ємної в'язкості для кожної рідини різні, але температурна залежність об'ємної η_V і зсувної η_s в'язкості майже однакові. Таким чином, об'ємна в'язкість фторованих рідин пов'язана із зсувною в'язкістю. Все це узгоджується з уявленням, що молекули рідини, що знаходяться під звуковим тиском, переміщуються в положення ґратки відповідно більшому ущільненню, заповнюючи дірки в рідині. Цей процес „течії” або структурної перебудови займає кінцевий час, і, таким чином, зміна об'єму зміщена за фазою по відношенню до зміни тиску, що і приводить до „структурного” поглинання.

Поняття „течії” нам підказує, чому об'ємна і зсувна в'язкості так тісно зв'язані. Релаксаційні процеси при зсувній і об'ємній деформації мають однакову природу – це перебудова міжмолекулярної структури за рахунок „течії” молекул до нових положень рівноваги.

Для досліджених рідин збільшення молекулярної маси приводить до збільшення густини, класичного поглинання, але до зменшення зсувної в'язкості, швидкості поширення звуку, об'ємної в'язкості та модуля

стисливості. При зміні молекулярної маси в межах від $124 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$ до $177,7 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$ відношення $\frac{\eta_V}{\eta_s}$ зменшується майже в 3,4 рази. Таку характерну властивість можна було спостерігати для бензолу і гексафторбензолу, де всі атоми водню було замінено атомами фтору і різниця в молекулярних масах склала $108 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$ (відповідно бензол $M=78 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, гексафторбензол $M=186 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$).

Висновки до третього розділу

1. Використовуючи отримані значення густини і динамічної в'язкості, ми обчислили значення активаційних параметрів. Виявлено, що безрозмірне значення енергії активації на одну молекулу $\frac{\Delta H^\ddagger \eta}{k_B T}$ для більшості фторзаміщених метоксибензолу є близьким до одиниці. Це свідчить про те, що в'язкість у цих рідинах не має активаційної природи.
2. Показано, що тільки у випадку фенілдіфторметилсульфату зсувна в'язкість має активаційний характер. Це пов'язано із сильною асиметрією форми молекули і, як наслідок, сильною анізотропією міжмолекулярної взаємодії.
3. З експериментальних даних по густині і швидкості поширення звуку обчислено модуль пружності фторзаміщених метоксибензолу. Показано, що збільшення молекулярної маси рідин приводить до зменшення модуля пружності. Із зростанням температури модуль пружності всіх досліджених рідин зменшується. Спостерігається зменшення модуля пружності із збільшенням кількості заміщень атомів водню атомами фтору.

РОЗДІЛ IV

Природа зсувної в'язкості у фторзаміщених метоксибензолу

Бачинський О.Й. і Курнаков Н.С. підкреслювали, що в'язкість є структурно-чутливою характеристикою рідини.

Курнаков Н.С., а за ним багато інших вчених, вибрали в'язкість одним із основних показників фізико-хімічного аналізу. Тому можна очікувати, що дослідження в'язкості, а також інших макроскопічних властивостей, наприклад, теплопровідності, дифузії, діелектричної проникливості можуть дати цінні відомості про структуру і структурні зміни, що відбуваються в рідинах.

Підсумовуючи результати проведеного експерименту по дослідженню в'язкості, ми знову хочемо повернутися до з'ясування природи кінематичної зсувної в'язкості бензолу та його похідних. Існує велика кількість літератури з природи зсувної в'язкості рідин. Проте це питання залишилося відкритим до цих пір. Це обумовлено двома істотними обставинами: 1) відсутністю задовільного нульового наближення; 2) ефективною теорією збурень для кінетичних процесів. Найбільший прогрес теорії в'язкості й інших кінетичних коефіцієнтів спостерігається для рідин зі сферичними молекулами, особливо для інертних газів. Формули для η_s , запропоновані в для рідкого аргону, дають правильний порядок величини. Але вони не здатні описати головні особливості поведінки η_s для всього діапазону рідкого стану, включаючи кристалізацію і критичні точки, і на всій кривій співіснування пара-рідина. Ситуація ускладнюється для рідин з несферичними молекулами і з анізотропним міжмолекулярним потенціалом.

Рідкий бензол є найпростішим прикладом такої системи. Молекула бензолу має форму, подібну до форми шайби для хокею на льоду. Енергія

міжмолекулярної взаємодії двох бензольних кілець значно відрізняється для двох характеристичних конфігурацій, коли бензольні кільця паралельні одне одному чи перпендикулярні. Крім того, якщо середня відстань між двома сусідніми молекулами менша, ніж 3 \AA , то енергія їхньої взаємодії стає більшою, ніж енергія їх теплового руху. Саме тому процеси асоціації у рідкому бензолі становлять інтерес. Ця обставина була взята до уваги як найбільш характерна для рідкого бензолу і його похідних.

З використанням формалізму хімічних реакцій і положень термодинаміки незворотних процесів було показано, що зсувна в'язкість бензолу і його похідних може бути описана формулою

$$\eta_s(T, V) = \frac{1}{K} \cdot \frac{h}{V} \exp\left(-\frac{\Delta S_1}{k_B}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_1}{k_B T}\right), \quad (4.1)$$

де h і K – сталі Планка і Больцмана відповідно, T і V – температура і молекулярний об'єм, k – так званий коефіцієнт передачі, ΔS_1 та ΔH_1 – зміни ентропії й ентальпії через утворення оптимального молекулярного комплексу. Числові значення ΔS_1 та ΔH_1 можуть бути визначені, якщо відомі експериментальні дані для η . Слід зауважити, що у вузьких температурних інтервалах, значення „енергії” активації ΔH_1 часто співмірні з енергією теплового руху $k_B T$ і навіть можуть бути менші за неї.

Така температурна залежність зсувної в'язкості також є характеристикою активаційного механізму в'язкості, розробленого Френкелем для рідин з кристалоподібним характером теплового руху. Тут так само залишається проблема, пов'язана з малими значеннями енергії активації. Мається на увазі, що використання кристалоподібної репрезентації також є неправильним для опису теплового руху в багатьох рідинах, в тому числі у бензолі та його похідних.

Труднощі цих двох підходів стають особливо значимими для великих температурних інтервалів. Якісний аналіз ситуації в цілому наданий в роботі.

Тут ми хотіли звернути увагу на роботу Бачинського.

Наш аналіз ґрунтується на детальному порівнянні залежності температури та густини від v для бензолу й аргону на кривій їх співіснування.

Ми використовуємо нормалізовані варіативні характеристики принципу відповідних станів де вперше був успішно використаний такий підхід для дослідження кінематичної зсувної в'язкості води). Таким же методом вивчається природа кінематичної зсувної в'язкості аргону.

4.1. Порівняльна поведінка кінематичної в'язкості бензолу й аргону

Щоб зрозуміти природу термодинамічних і кінетичних властивостей рідин з несферичними молекулами і анізотропною міжмолекулярною взаємодією, необхідно порівняти їх поведінку з поведінкою однієї з рідин, властивості якої ґрунтовно досліджені. З геометричної точки зору молекула бензолу може бути розглянута як еліпсоїд обертання. Тому здається природним порівняти властивості бензолу з відповідними властивостями аргону, чиї атоми мають сферичну форму.

З цієї точки зору необхідно порівняти температурну залежність різних величин для бензолу й аргону, спираючись на принцип відповідних станів, точніше кажучи, величини, що порівнюються, потрібно нормалізувати щодо регулярних складових у критичній точці ($\tilde{v}(t) = \frac{v(t)}{v_R}$), при цьому

температура має вимірюватись у приведених одиницях $t = \frac{T}{T_c}$, де T_c – критична температура.

У цьому розділі увага буде сфокусована на природі кінематичної зсувної в'язкості бензолу. Зауважимо, що кінематична зсувна в'язкість ν є однією з фундаментальних кінетичних характеристик рідини. Динамічна зсувна в'язкість η є більш складною характеристикою, оскільки вона додатково залежить від густини ρ : $\eta = \nu\rho$. Взагалі, кінематична зсувна в'язкість – це функція температури t і нормалізованого питомого об'єму в розрахунку на одну молекулу $\bar{v} = \frac{v}{v_c}$, де $v = \frac{m}{\rho}$, m – маса молекули, v_c – критичне значення v . Ролі обох цих компонентів у $\nu(\bar{v}, t)$ нееквівалентні. Для інертних газів у їх рідкому стані залежність від \bar{v} сильніша.

Проте детальна інформація про залежність функції $\nu(\bar{v}, t)$ від її аргументів для бензолу відсутня. Тому ми обмежимося порівнянням кінематичної зсувної в'язкості бензолу $\tilde{\nu}^{(B)}$ і аргону $\tilde{\nu}^{(Ar)}$ на їх кривих співіснування пара-рідина. У цьому випадку $\tilde{\nu}$ є функцією температури і, з іншого боку, $t = t(\tilde{v})$. Регулярна складова ν_R визначається параболічною екстраполяцією кінематичної зсувної в'язкості з ряду, де флуктуаційні ефекти неістотні. Таким чином, ми отримуємо

$$\tilde{\nu}^{(Ar)} = 5,07 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}, \quad \tilde{\nu}^{(B)} = 1,049 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Як впливає з рис. 4.1 і рис. 4.2, флуктуаційні ефекти помітно впливають на значення $\tilde{\nu}^{(B)}$ і $\tilde{\nu}^{(Ar)}$ лише у вузькому температурному інтервалі поблизу критичної точки: $0,95 < t < 1$.

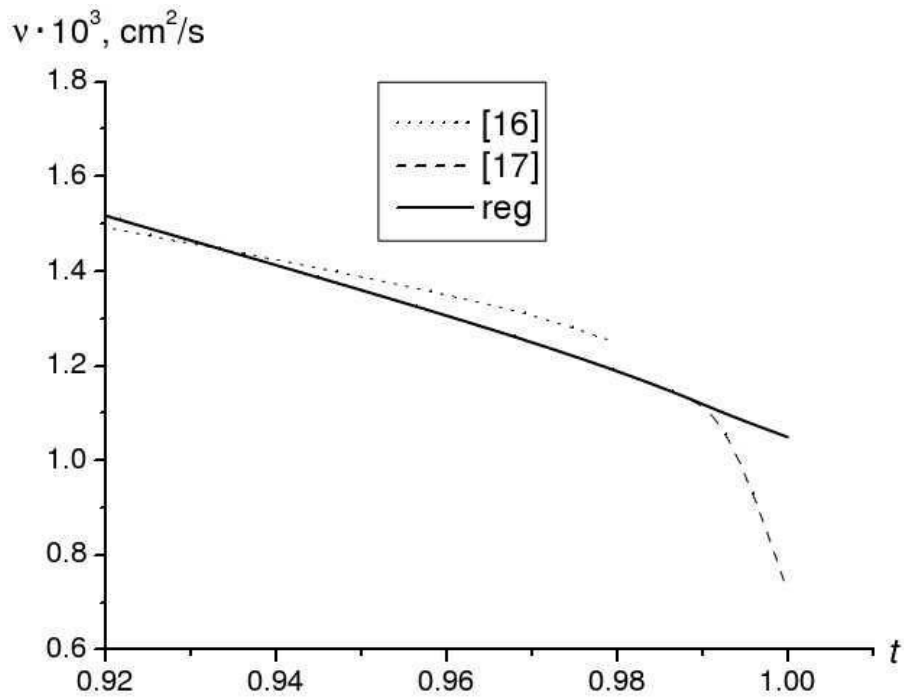


Рис. 4.1. Температурна залежність кінематичної зсувної в'язкості бензолу на кривій співіснування пара-рідина біля критичної точки згідно з експериментальними даними. Суцільна лінія відповідає регулярній складовій $\nu^{(B)}(t)$

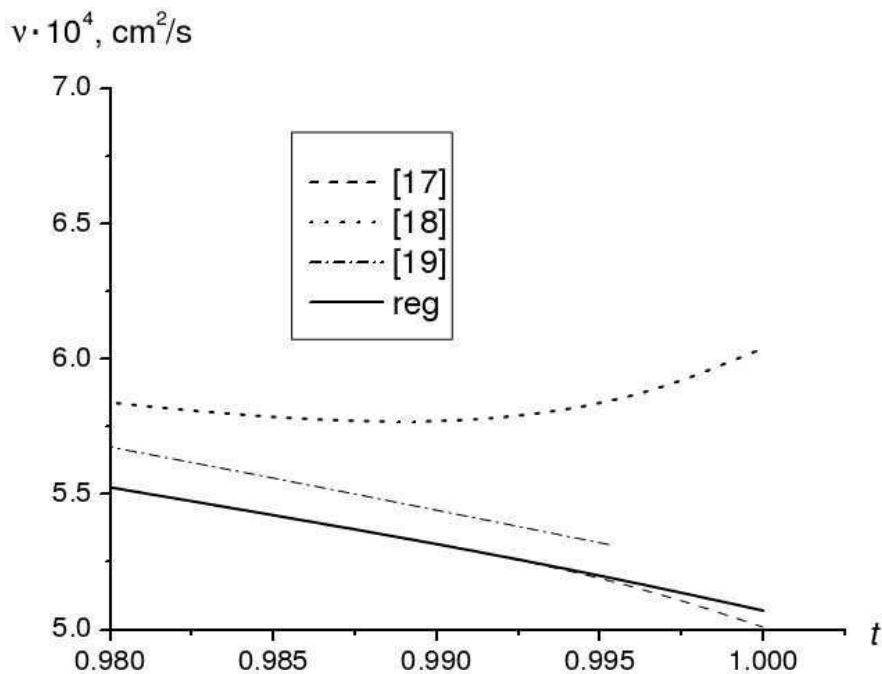


Рис. 4.2. Температурна залежність кінематичної зсувної в'язкості аргону на кривій співіснування пара-рідина біля критичної точки згідно з

експериментальними даними. Суцільна лінія відповідає регулярній складовій $v^{(Ar)}(t)$

Зазначимо, що значення кінематичної зсувної в'язкості бензолу, взяті з різних джерел, близькі одне одному як поблизу критичної точки, так і далеко від неї. На відміну від цього, ситуація не така хороша у випадку аргону. Тут значна розбіжність експериментальних даних з різних джерел спостерігається у всьому інтервалі рідкого стану, особливо поблизу критичної точки.

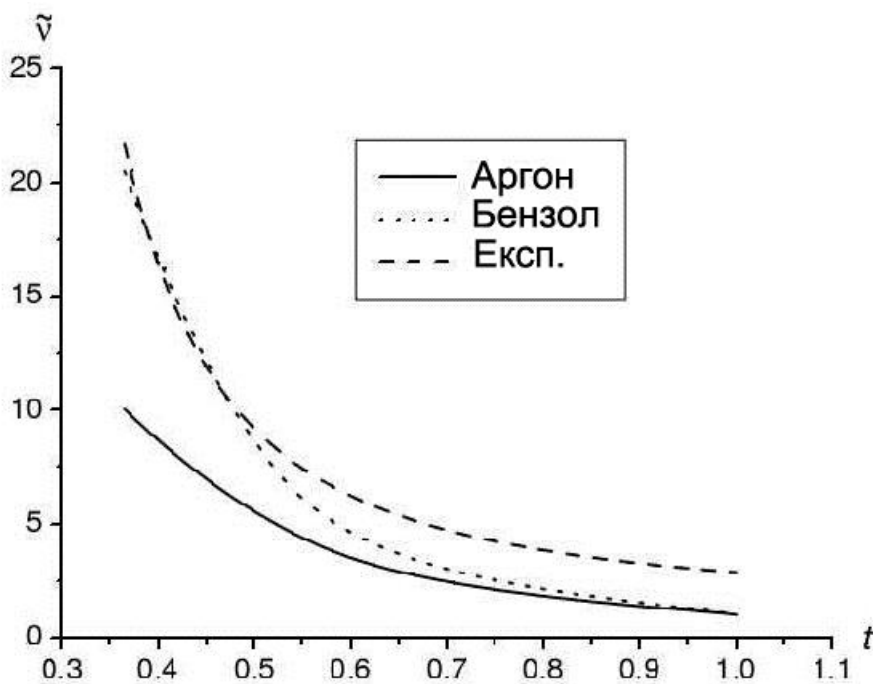


Рис. 4.3. Порівняльна поведінка нормалізованих кінематичних зсувних в'язкостей бензолу й аргону в температурному інтервалі (0,36; 1).

Штрихована лінія відповідає експоненціальній залежності

$$\tilde{v}^{(B)} = \tilde{v}_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{t}\right)$$

з параметрами $\tilde{v}_0 = 0,90$ і $\varepsilon = 1,16$. Порівняльна поведінка

$\tilde{v}^{(B)}(t)$ і $\tilde{v}^{(Ar)}(t)$ з отриманими значеннями $\tilde{v}^{(B)}$ і $\tilde{v}^{(Ar)}$ показана на рис. 4.3.

Варто зазначити, що нормалізована температура кристалізації $t_m^{(i)} = \frac{T_m^{(i)}}{T_c^{(i)}}$ для

аргону та бензолу відрізняються: $t_m^{(Ar)} = 0,56$ і $t_m^{(B)} = 0,5$ (це впливає з, оскільки $T_m^{(Ar)} = 83,806 K$ і $T_m^{(B)} = 278,7 K$), тому при $t < t_m^{(Ar)}$ значення $\tilde{v}(t)$ так само, як і в $\tilde{v}^{(B)}(t)$ для бензолу в переохолодженому стані, можуть бути отримані за допомогою параболічних екстраполяцій:

$$\tilde{v}_{ext}^{(Ar)}(t) = 32,30 - 81,17t + 55,30t^2, \quad t < 0,56, \quad (4.2)$$

$$\tilde{v}_{ext}^{(B)}(t) = 203,07 - 263,44t + 89,58t^2, \quad t < 0,56. \quad (4.3)$$

Числові значення коефіцієнтів в (4.2) і (4.3) визначені з експериментальних даних про кінематичну зсувну в'язкість аргону на інтервалах $0,56 < t < 0,7$ та $0,5 < t < 0,65$ відповідно.

Перше враження від рис. 4.3. – нееквівалентність механізмів формування зсувної в'язкості у бензолі й аргоні. Проте, як ми відзначали вище, залежності кінематичної зсувної в'язкості від t та \bar{v} також нееквівалентні. Припускаючи, що аналогічна особливість також властива

бензолу, ми порівнюємо поведінку $\tilde{v}^{(B)}(t) = \frac{v^{(B)}(t)}{v_c^{(B)}}$ і $\tilde{v}^{(Ar)}(t) = \frac{v^{(Ar)}(t)}{v_c^{(Ar)}}$ на кривих співіснування бензолу й аргону, де $v_c^{(i)}$, $i = B, Ar$ – відповідні критичні величини (рис. 4.4).

Як бачимо, значення $\tilde{v}^{(B)}(t)$ і $\tilde{v}^{(Ar)}(t)$ помітно відрізняються у широкому температурному діапазоні, що може суттєво вплинути на кінематичну зсувну в'язкість. Лише при $t \rightarrow 1$ спостерігається асимптотичне наближення $\tilde{v}^{(B)}(t)$ і $\tilde{v}^{(Ar)}(t)$. Це підтверджується значним наближенням $\tilde{v}^{(B)}(t)$ і $\tilde{v}^{(Ar)}(t)$.

Порівняльна поведінка кінематичної зсувної в'язкості бензолу й аргону від \tilde{v} на їх кривих співіснування подана на рис. 4.5.

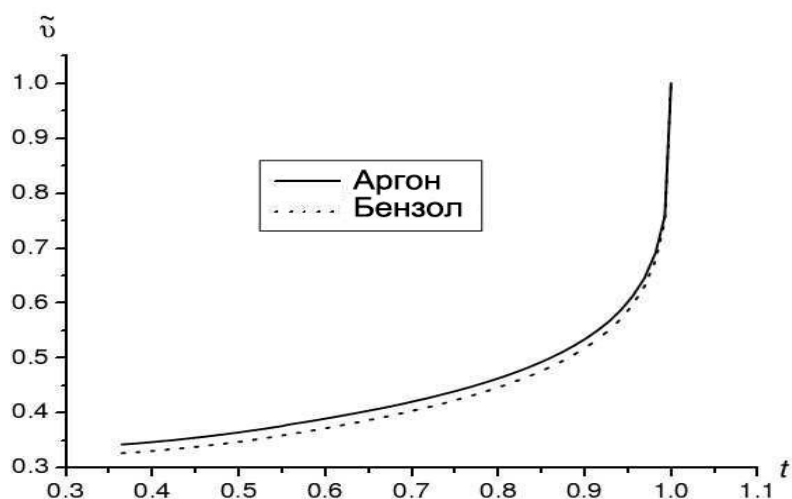


Рис. 4.4. Температурна залежність нормалізованого питомого об'єму для бензолу й аргону.

Ідентичність їх залежностей для усього інтервалу рідкого стану від точки плавлення до критичної точки дуже дивує. Це означає, що кінематична зсувна в'язкість бензолу, як і аргону, не носить активаційного характеру. Точніше, можемо припустити, що у температурних інтервалах та інтервалах тиску, обмежених нерівностями $t_m < t < 1$ і $p_m < p < 1$, де $p = \frac{P}{P_c}$ – безрозмірний тиск, кінематична зсувна в'язкість бензолу носить аргоноподібний характер. Ймовірно, такий висновок може бути також зроблений для багатьох похідних бензолу.

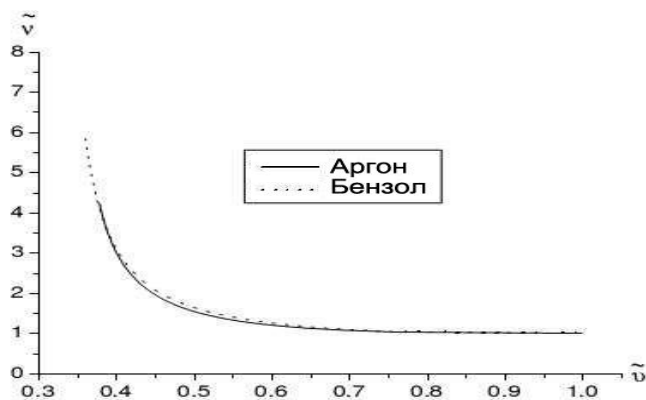


Рис. 4.5. Залежність нормалізованої кінетичної зсувної в'язкості бензолу й аргону від нормалізованого питомого об'єму

4.2. Кінематична зсувна в'язкість аргону в залежності від \tilde{v} і t

Показано, що $\ln \eta$ як функція від $\frac{1}{t}$ має практично прямолінійну залежність на ізохорах. Тому $\ln \eta$ може бути апроксимована формулою

$$\ln \eta(\tilde{v}, t) \approx \ln \eta(\tilde{v}, 1) + a(\tilde{v}) \left(\frac{1}{t} - 1 \right), \quad (4.4)$$

де $\ln \eta(\tilde{v}, 1)$ – величина $\ln \eta$ на критичній ізотермі. Числові значення $a(\tilde{v})$ і кінематичної зсувної в'язкості $\zeta(\tilde{v}) = \frac{\eta(\tilde{v}, 1)\tilde{v}}{m}$ на критичній ізотермі, отримані опрацюванням експериментальних даних за допомогою (4.4), представлені на рис. 4.6, 4.7. У координатах $(\ln \zeta(\tilde{v}), \ln(\tilde{v} - \tilde{v}_0))$ зв'язок $\zeta(\tilde{v})$ стає особливо простим.

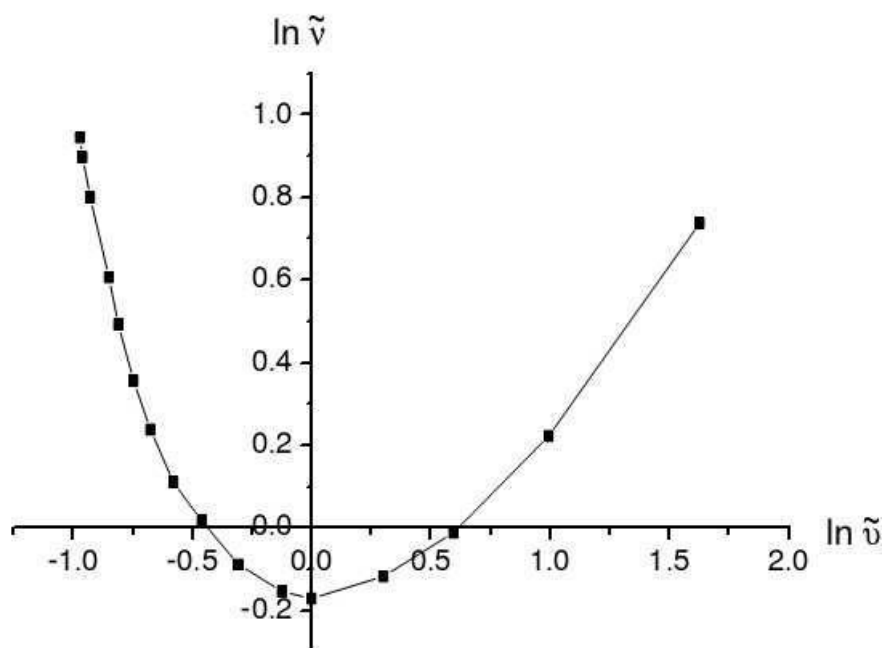


Рис. 4.6. Кінематична зсувна в'язкість аргону проти нормалізованого питомого об'єму на критичній ізотермі

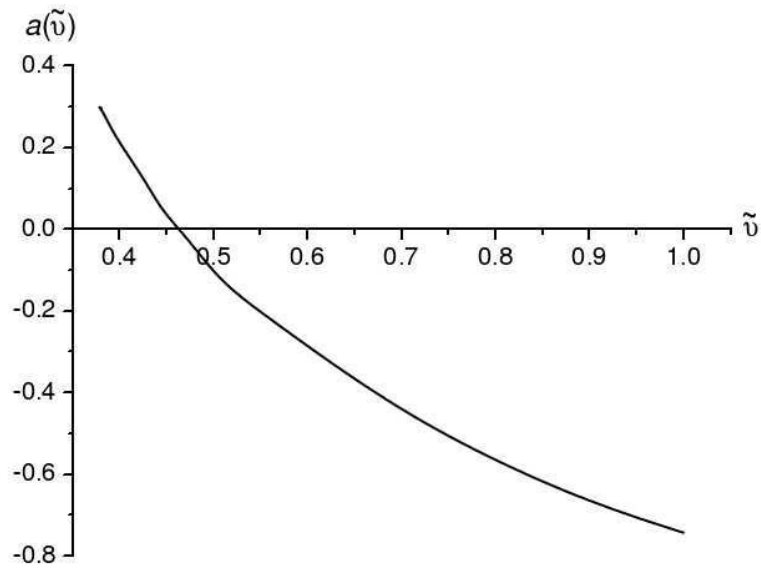


Рис. 4.7. Числові значення $a(\tilde{v})$ на критичній ізотермі, отримані опрацюванням експериментальних даних за допомогою (4.4)

Як видно з рис. 4.8, він практично лінійний:

$$\ln \zeta(\tilde{v}) = c \ln(\tilde{v} - \tilde{v}_0) + \zeta_0. \quad (4.5)$$

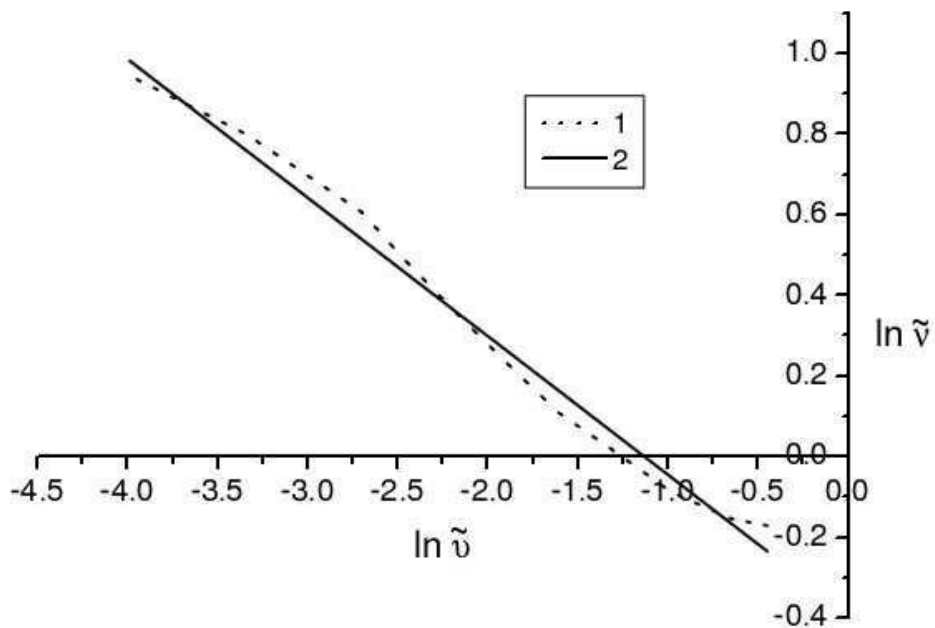


Рис. 4.8. Кінематична зсувна в'язкість рідкого аргону ($\tilde{v} < 1$) в залежності від нормалізованого питомого об'єму на критичній ізотермі. Суцільна лінія відповідає умовам $\ln \tilde{v} = -0,34$, $\ln(\tilde{v} - \tilde{v}_0) = -0,39$, штрихована – експериментальним даним

Оптимальні значення c і $\tilde{\nu}_0$ рівні $c = -0,34$, $\tilde{\nu}_0 = 0,36$ і $\ln \zeta_0 = -0,39$.

Отже, з достатньо хорошою точністю маємо

$$\zeta(\tilde{\nu}) \approx \frac{\zeta_0}{(\tilde{\nu} - 0,36)^{1/3}}, \quad \tilde{\nu} < 1. \quad (4.6)$$

У відповідності з (4.3) і (4.5) формула кінематичної зсувної в'язкості читається

$$\tilde{\nu}(\tilde{\nu}, t) \approx \frac{\zeta_0}{(\tilde{\nu} - 0,36)^{1/3}} \exp \left[a(\tilde{\nu}) \left(\frac{1}{t} - 1 \right) \right]. \quad (4.7)$$

Ми наголошуємо, що значення $\tilde{\nu}_0 = 0,36$, що визначається кінематичною зсувною в'язкістю на критичній ізотермі, повністю узгоджується з поведінкою $\nu(\tilde{\nu}, t)$ на кривій співіснування (див. рис. 4.5). А саме, близько $\tilde{\nu}_0 = (0,35 \div 0,36)$ кінематична зсувна в'язкість аргону різко зростає. Це дуже важливий аргумент в обґрунтуванні нашої конструкції.

Експоненціальна залежність у (4.7) несправжня, оскільки комбінація $a(\tilde{\nu}) \left(\frac{1}{t} - 1 \right)$ є порядком узгодженості чи менше. З достатньою точністю можемо записати

$$\tilde{\nu}(\tilde{\nu}, t) \approx \frac{\zeta_0}{(\tilde{\nu} - 0,36)^{1/3}} \mu(\tau, \tilde{\nu}), \quad (4.8)$$

де $\mu(\tau, \tilde{\nu}) = 1 + k_1(\tilde{\nu})\tau + k_2(\tilde{\nu})\tau^2 + k_3(\tilde{\nu})\tau^3 + \dots$.

Обговоримо отримані результати, використовуючи метод розмірностей. Кінематична зсувна в'язкість має розмірність $[\nu] = \frac{L^2}{T}$.

Найпростіша комбінація близьких молекулярних параметрів з такою розмірністю – це $\frac{l^2}{\tau_s}$, де $l \sim \tilde{n}^{1/3}$ – порядок взаємодії, n – чисельна густина,

$\tau_s \sim \frac{l}{\mathcal{G}_T}$ – характеристичний час м'якої взаємодії, \mathcal{G}_T – теплова швидкість

молекули. Як видно, величина $\frac{l^2}{\tau_s} \sim \frac{\mathcal{G}_T}{n^{-1/3}}$ зменшується зі збільшенням

густини, що є характеристикою коефіцієнта самодифузії, маючи ту ж розмірність. На відміну від нього кінематична зсувна в'язкість повинна зростати з густиною.

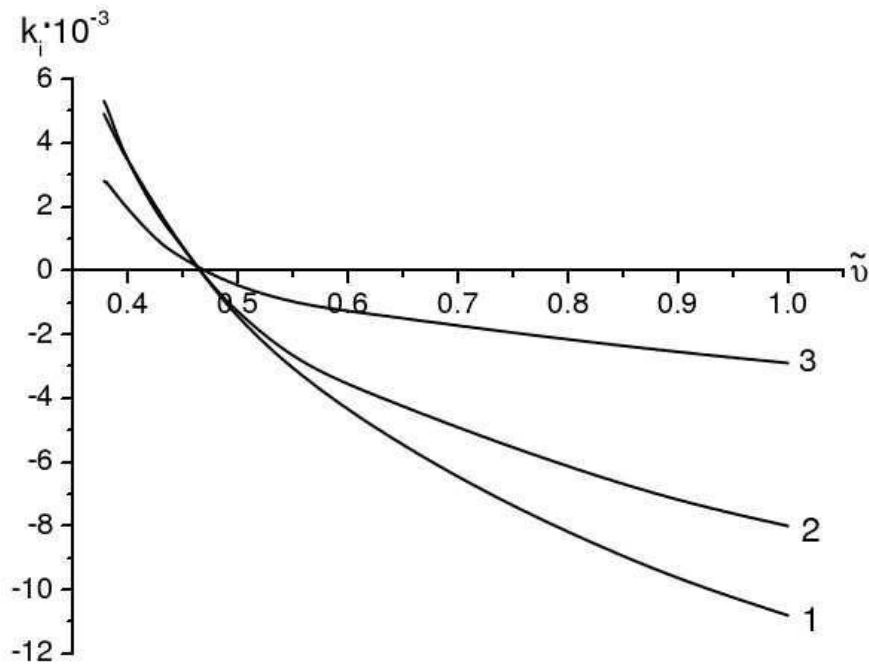


Рис. 4.9. Числові значення коефіцієнта k_i , $i = 1, 2, 3, \dots$ розглядаються як функція нормалізованого питомого об'єму

Інша комбінація параметрів має зручну розмірність і правильну залежність від температури і густини, де σ – діаметр молекули, τ_v –

характеристичний час коливань, $\tau_v \sim \sigma \left(\frac{m}{\varepsilon} \right)^{1/2}$, і ε – параметр енергії

взаємодії міжмолекулярного потенціалу. Зазначимо, що ми пишемо σ і τ_v замість l і τ_s , щоб уникнути небажаних залежностей від густини і температури. Ми очікуємо, що

$$v(\nu, t) \sim \frac{T_c \sigma^2}{(m\varepsilon)^{1/2} \nu_c^{1/3}} \cdot \frac{t}{\tilde{\nu}^{1/3}}. \quad (4.9)$$

Як бачимо, залежність у (4.9) між питомим об'ємом і температурою подібна до (4.8). Підставляючи замість $\varepsilon \sim T_c$ і $\nu_c \sim \frac{2\pi}{3} \sigma^3$, як це передбачається в теорії рівнянь Ван–дер–Ваальса, ми отримуємо такий порядок величин для комбінації по розмірностях у (4.9)

$$\frac{T_c \sigma^2}{(m\varepsilon)^{1/2} \nu_c^{1/3}} \sim \sigma \nu_T(T_c) \sim 10^{-3} \text{ см}^2 / \text{с}, \quad (4.10)$$

який точно відповідає експериментальним значенням кінематичної зсувної в'язкості поблизу критичної точки.

Відзначимо, що комбінація (4.10) є найпростішою з тих, яка має потрібну розмірність.

Використовуючи ті ж причини для похідних рівняння стану Ван–дер–Ваальса, рівняння (4.9) можна узагальнити таким чином:

$$v(\nu, t) \sim \frac{T_c \sigma^2}{(m\varepsilon)^{1/2} \nu_c^{1/3}} \cdot \frac{t}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^{1/3}}. \quad (4.11)$$

Тут $\tilde{\nu}_0 = \frac{\nu_m}{\nu_c}$ і $\nu_m = \frac{\pi}{6} \sigma^3$ – молекулярний об'єм. Згідно теорії Ван–дер–Ваальса, $\nu_c = 4\nu_m$, тому $\tilde{\nu}_0$ очікується порядку 0,25. Це значення скоріше менше, ніж у (4.8), де воно складає $\tilde{\nu}_0 \approx 0,36$. Це означає, що явище

власного молекулярного об'єму в кінетичних і термодинамічних властивостях проявляється по-різному. Такий висновок в цілому допустимий.

4.3. Кінематична зсувна в'язкість бензолу

Як показано в пункті 4.1, нормалізована кінематична зсувна в'язкість бензолу у зручних змінних подібна до аргону. Тут варто зазначити, що величини $\tilde{v}^{(B)}(\tilde{v}^{(B)}, t)$ і $\tilde{v}^{(Ar)}(\tilde{v}^{(Ar)}, t)$ на своїх кривих співіснування визначаються hard-core ефектами. Тому ми робимо висновок, що поведінка $v^{(B)}(\tilde{v}, t)$ в рамках рідкого стану ($t_m < t < 1$ і $p_m < p < 1$) може бути описана формулою

$$v^{(B)}(\tilde{v}, t) \approx \frac{\zeta_0}{(\tilde{v} - 0,36)^{1/3}} v_R^{(B)} \mu^{(B)}(\tau, \tilde{v}), \quad (4.12)$$

де $\mu^{(B)}(\tau, \tilde{v}) = 1 + k_1^{(B)}(\tilde{v})\tau + k_2^{(B)}(\tilde{v})\tau^2 + k_3^{(B)}(\tilde{v})\tau^3 + \dots$ з коефіцієнтами $k_i^{(B)}$, подібними до таких же для аргону. Певна відмінність між ними може бути викликана ротаційними ступенями свободи молекули бензолу. Виходячи з того, що $\tilde{v}^{(B)}(t)$ і $\tilde{v}^{(Ar)}(t)$ відрізняються на своїх кривих співіснування, значення величин $\tilde{v}^{(B)}(\tilde{v}^{(B)}, t)$ і $\tilde{v}^{(Ar)}(\tilde{v}^{(Ar)}, t)$ мають також відрізнитися одне від одного. Це природньо узгоджується з рис. 4.3.

На жаль, відсутність відповідних експериментальних даних не дозволяє нам перевірити придатність цієї формули у широкому інтервалі станів бензолу, наприклад, на ізохорах.

Можливість використання (4.8) для опису кінематичної зсувної в'язкості аргону й бензолу означає, що вони підпорядковуються принципу відповідних станів. Зазвичай положення формулюється для рівнянь стану рідин з близькими молекулярними параметрами. Оскільки форма молекул бензолу і аргону, так само як і їх міжмолекулярні потенціали, не подібна,

термодинамічна подібність між ними може бути тільки апроксимацією (див. рис. 4.4). Дивовижно, що схожість у поведінці їх кінематичних зсувних в'язкостей виражається зі значною точністю. У будь-якому разі, вони практично ідентичні на кривих співіснування.

Провідна роль залежності питомого об'єму в формуванні динамічної зсувної в'язкості була взята до уваги Бачинським:

$$\eta = \frac{b(T)}{\nu - \nu_B}, \quad (4.13)$$

де ν_B – атрибут власного молекулярного об'єму. Хоча залежності питомого об'єму в (4.12) і (4.13) відрізняються, але це не доведено, якщо зміни ν незначні. А саме ця обставина властива експериментальним даним. Аналогічно експоненціальна залежність

$$\tilde{\nu}^{(B)}(t) = \tilde{\nu}_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{t}\right) \quad (4.14)$$

не відрізняється у вузьких температурних інтервалах від многочлена одного та інших. Незастосовність (4.14) до опису $\tilde{\nu}^{(B)}(t)$ помітна з рис. 4.3. У кращому разі, можна говорити про застосовність (4.14) до експериментальних даних тільки в температурних інтервалах, діапазон яких не перевищує 50–70 °К. Але навіть у цьому випадку неможливо дати строге фізичне трактування (4.14), оскільки $\left(\frac{\varepsilon}{t}\right) \sim 1$. Більш того, використання

більш складних виразів типу

$$\tilde{\nu}^{(B)}(t) = \tilde{\nu}_1 \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{t}\right) + \tilde{\nu}_2 \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{t}\right) + \dots \quad (4.15)$$

також є недоцільним.

Подібність кінематичних зсувних в'язкостей бензолу й аргону є основним результатом дослідження. Така поведінка $\tilde{\nu}^{(B)}(\tilde{\nu}^{(B)}, t)$ і $\tilde{\nu}^{(Ar)}(\tilde{\nu}^{(Ar)}, t)$ природно пояснюється, якщо брати до уваги, що в обох випадках провідну роль відігравав hard-core ефект. Дійсно, відповідно до (3.8), (3.11) і (3.12) $\nu(\tilde{\nu}, t) \sim (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^{-1/3}$, де $\tilde{\nu}_0$ – відносна величина молекулярного об'єму, доведеного у в'язких процесах. Як ми побачили, числове значення $\tilde{\nu}_0 \approx 0,36$ більш помітне, ніж те, що визначає вандерваальсівська теорія: $\tilde{\nu}_0^{(W)} \approx 0,25$. Збільшення $\tilde{\nu}_0$ у порівнянні з $\tilde{\nu}_0^{(W)}$ пояснюється неврахуванням механізмів міжмолекулярної взаємодії. Можливо, завдяки цьому принцип відповідних станів працює краще для кінематичної зсувної в'язкості, ніж для рівняння стану. Побудова теоретичних оцінок $\tilde{\nu}_0$ залишається важливою проблемою.

Подібність поведінки $\tilde{\nu}^{(B)}(\tilde{\nu}^{(B)}, t)$ і $\tilde{\nu}^{(Ar)}(\tilde{\nu}^{(Ar)}, t)$ звертає увагу на те, що характери теплового руху в аргоні та бензолі близькі в багатьох відношеннях. Наприклад, процеси кластерізації чи асоціації в бензолі на всьому температурному інтервалі від точки плавлення до критичної точки неможливі. Саме тому експоненційні формули для $\tilde{\nu}^{(B)}$ вигляду (4.14) і (4.15) мають значення у контексті зручності.

Оскільки значні деталі міжмолекулярної взаємодії несуттєві, можна припустити, що кінематична зсувна в'язкість простіших похідних бензолу буде задовільно апроксимуватися за формулою (4.12).

4.4. Природа кінематичної в'язкості похідних бензолу

Предметом дослідження у представленій роботі є природа кінематичної зсувної в'язкості похідних бензолу, список яких наведено в табл. 4.1.

Фізико-хімічні константи похідних бензолу

Назва об'єкту	Структурна формула	ρ , кг/м ³	$\eta \cdot 10^6$, Па·с	c , м/с	T_m , К	T_b , К
Бензол	C_6H_6	878,7	652	1318	278,2	353,2
Метоксибензол	$C_6H_5OCH_3$	994,0	786	1417	235,6	428

В ній позначено: ρ – густина, η – динамічна зсувна в'язкість, c – швидкість звуку, T_i , $i = m, b$, – символи температур плавлення та кипіння відповідно. Значення ρ , η та c відповідають температурі 293 °K. Всі рідини, окрім бензолу та метоксибензолу, досліджені вперше. Розташування рідин у таблиці відповідає зростанню молекулярної маси.

4.5. Аналіз температурної залежності кінематичної зсувної в'язкості

Експериментальні вимірювання кінематичної зсувної в'язкості були проведені в інтервалі температур 293 ÷ 363 °K. Температурна залежність кінематичної в'язкості зазвичай описується експоненційною формулою активаційної теорії:

$$\nu(T) = \nu_0 \exp\left(\frac{5}{2} \frac{T_m}{T} \varepsilon\right), \quad (4.16)$$

де ε – енергія активації в розрахунку на одну молекулу, виміряна в одиницях кінетичної енергії молекули $\frac{5}{2} k_B T_m$ при температурі плавлення T_m (враховується, що молекула бензолу має три поступальні ступені свободи і дві – обертальні. Похідні можуть мати на один обертальний ступінь свободи більше). Значення ε для досліджених похідних зібрані в таблиці 4.2.

**Нормовані значення енергії активації на одну молекулу для
досліджених фторпохідних**

Рідина	C_6H_6	$C_6H_5OCH_3$	$C_6H_5OCHF_2$	$C_6H_5OCF_3$	$C_6H_5SCH_3$	C_6H_5SCHF 2
ε	1,76	2,64	2,39	2,31	2,24	2,16
Рідина	C_6H_5SCF 3	$C_6H_5O_2SCHF$ 2	$C_6H_5O_2SCF$ 3	C_6H_5OCCIF 2	$C_6H_4(CF_3)$ 2	
ε	2,07	5,44	4,03	2,27	1,26	

Необхідною умовою застосування активаційної теорії в'язкості є значне перевищення енергії активації над енергією теплового шуму (тобто над кінетичною енергією молекули), або, в наших позначеннях, виконання нерівності:

$$\varepsilon \gg 1. \quad (4.17)$$

Цій умові в основному задовольняє тільки фенілдифторметилсульфат і взята нами для порівняння. Ця рідина отримана з бензолу заміщенням атома водню двома атомами кисню та дифторметильною групою. Більш рельєфно різниця в поведінці кінематичної зсувної в'язкості фенілдифторметилсульфату та інших фторпохідних проявляється на рис.4.5. Здається вірогідним, що цей ефект виникає внаслідок більш сильної дипольної взаємодії між молекулами, що сприяє локальному впорядкуванню вісей молекул.

У бензолі цей механізм є відсутнім. Тут, як показано в роботі, поведінка зсувної в'язкості має аргоноподібний характер і визначається за формулою:

$$\nu(\sigma, t) = \frac{\zeta_0}{(\sigma - \sigma_0)^{1/3}} (1 + \mu(t)), \quad (4.18)$$

де $\nu(t) = \frac{\nu(t)}{\nu_R}$, ν_R – регулярна частина зсувної в'язкості в критичній точці,

$t = \frac{T}{T_c}$, $v = \frac{v}{v_c}$ – питомий об'єм в розрахунку на одну молекулу, T_c і v_c –

критичні значення температури та об'єму, $v_0 = \frac{v_0}{v_c}$, v_0 – власний об'єм

молекули, ζ_0 – константа, $\mu(t)$ – функція, яка враховує слабку залежність

в'язкості бензолу від температури. З виду (4.18) витікає, що температурна

залежність кінематичної зсувної в'язкості обумовлена не стільки зміною

температури рідини, скільки зміною об'єму, що припадає на одну молекулу

($v = \frac{1}{n}$, n – густина молекул). Можна чекати, що формула (4.18) буде цілком

задовільною також для всіх тих фторпохідних, тепловий рух молекул яких є

наближеним до теплового руху у бензолі.

4.6. Опис кінематичної зсувної в'язкості похідних

бензолу

Пристосуємо формулу (4.18) для опису отриманих нами експериментальних даних з кінематичної зсувної в'язкості. Замінюючи

$v \rightarrow \frac{m}{\rho}$, де m – маса молекули, ρ – густина, представимо формулу у вигляді:

$$\nu(\rho, t) = \frac{\zeta_0 \left(\frac{\rho(t)\rho_0}{\rho_c} \right)^{1/3}}{(\rho_0 - \rho(t))^{1/3}} [1 + \mu(t)], \quad (4.19)$$

де $\rho_0 = m/v_0$ – максимально можлива густина рідини без втрати її властивостей.

Важливою особливістю температурної залежності густини фторпохідних у досить широких температурних інтервалах є її майже лінійний характер (див. рис. 3.3). Внаслідок цього в околі температури плавлення густину рідини, а також $\mu(T)$ будемо апроксимувати лінійними за температурою співвідношеннями:

$$\rho(T) = \rho_m + \lambda(T - T_m) + \dots \quad (4.20)$$

$$\mu(T) = \mu_m + \mu_1(T - T_m) + \dots$$

Коефіцієнт λ , як витікає з рис. 4.3, майже для всіх рідин є близьким до

$$\lambda \sim -10^{-3} \frac{\varrho}{\text{см}^3 \text{град}}.$$

Використовуючи (4.20), формулу (4.19) можна переписати у спрощеній формі:

$$\nu(\rho, T) = \frac{\nu_R \zeta_0 \left(\frac{[\rho_m + \lambda(T - T_m) + \dots] \rho_0}{\rho_c} \right)^{1/3}}{(\rho_0 - [\rho_m + \lambda(T - T_m) + \dots])^{1/3}} [1 + \mu_m + \mu_1(T - T_m) + \dots]. \quad (4.21)$$

Мала зміна густини у дослідженому температурному інтервалі $293 \div 363 \text{ } ^\circ \text{K}$, а також слабка температурна залежність $\mu(T)$, є підставою для подальшого спрощення (4.21):

$$\nu(\rho, T) \approx \frac{\nu_m}{\left[1 - \frac{\rho_m}{\rho_0} - \frac{\lambda}{\rho_0} (T - T_m) \right]^{1/3}}, \quad (4.22)$$

де $\nu_m = \nu_R \zeta_0 \left(\frac{\rho_m}{\rho_c} \right)^{1/3}$ – зсувна кінематична в'язкість в точці плавлення. Як

бачимо, температурна залежність кінематичної зсувної в'язкості критичним чином залежить від співвідношення між складовими $1 - \frac{\rho_m}{\rho_0}$ та $\frac{\lambda}{\rho_0} (T - T_m)$ знаменника в (4.22). У таблиці 4.3 зібрані значення всіх параметрів, які забезпечують оптимальну підгонку експериментальних значень кінематичної зсувної в'язкості досліджених речовин за допомогою (4.22).

Точність підгонки експериментальних значень за допомогою формули (4.22) є не нижчою від точності експериментальних даних. Звернемо увагу, що для бензолу та 1,3-бістрифторметилбензолу, молекули яких мають відносно просту структуру і не утворюють специфічних міжмолекулярних зв'язків, значення максимальної густини системи ρ_0 є помітно вищими від густин ρ_m в їх точках плавлення. В усіх інших випадках значення ρ_0 та ρ_m в

межах похибки експерименту майже не відрізняються. Таким чином, поблизу точок плавлення всіх досліджених фторпохідних у формулі (4.22) потрібно зберігати всі внески.

Таблиця 4.3

Значення параметрів, які входять до формули (4.22)

Рідина	T_m, K	$\nu_m, \text{см}^2/\text{с}$	$\rho_m, \text{г}/\text{см}^3$	$-\lambda \cdot 10^3, \text{г}/\text{см}^3 \text{град}$	$\rho_0, \text{г}/\text{см}^3$
Фенілметилсульфід	258	$0,222 \cdot 10^{-2}$	1,091	0,94	1,09
Фенілдіфторметилсульфід	272	$0,154 \cdot 10^{-2}$	1,252	1,19	1,27

З віддаленням від точки плавлення температурна залежність кінематичної зсувної в'язкості суттєво сповільнюється і може взагалі апроксимуватися лінійною за температурою залежністю:

$$\nu(\rho, T) = \nu_* + \gamma_*(T - T_*) + \dots, \quad (4.23)$$

де T_* – довільна температура, віддалена від точки плавлення,

$$\nu_* = \frac{\zeta_0 \left(\frac{\rho_* \rho_0}{\rho_c} \right)^{1/3}}{(\rho_0 - \rho_*)^{1/3}}$$

значення кінематичної в'язкості в точці T_* , а

$$\gamma_* = \frac{1}{3} \lambda \nu_* \frac{\rho_0}{\rho_*(\rho_0 - \rho_*)} + \mu_1 \nu_*. \quad (4.24)$$

Ширина ΔT температурного інтервалу, в якому можна використовувати формулу (4.23), визначається нерівністю:

$$\Delta T < (<<) \frac{1}{\lambda} (\rho_0 - \rho_*). \quad (4.25)$$

З розширенням температурного інтервалу точність наближених формул (4.22) чи (4.23), а також (4.21), зменшується. У цьому випадку потрібно звертатися до вихідної формули (4.19).

Висновки до четвертого розділу

У розділі викладені результати експериментального та теоретичного дослідження кінематичної зсувної в'язкості ряду фторпохідних бензолу. Ми акцентуємо увагу саме на поведінці кінематичної зсувної в'язкості, а не динамічної зсувної в'язкості, оскільки температурна залежність останньої певним чином залежить від зміни густини. Кінематична зсувна в'язкість є більш фундаментальною характеристикою речовини.

Показано, що температурна залежність кінематичної зсувної в'язкості досліджених фторпохідних, крім одного випадку, описується формулою (4.16), яка не має нічого спільного з експоненційними формулами активаційної теорії в'язкості. Дуже важливо, що структура формули (4.14), яка є вихідною для використаної нами формули, є такою ж самою, як і у випадку рідкого аргону. Це означає, що статистичні значення кінематичної в'язкості у досліджених фторпохідних показують, що відбувається осереднення за більш швидкими оберतालними рухами несиметричних молекул. Дуже важливо, що орієнтаційні ступені свободи не втрачаються, а проявляють себе опосередковано через ефективні значення максимальної густини ρ_0 більшості рідин з її значенням ρ_m в точці плавлення. Ця обставина дуже суттєва для рівняння стану систем, що вивчаються.

Лише в одному випадку, для рідкого фенілдіфторметилсульфату (взятого нами для порівняння) виконується умова (4.17) застосування активаційної теорії в'язкості. Вірогідно, що молекулярний комплекс, який приєднується до бензольного кільця, індукує сильні орієнтаційні кореляції. Внаслідок цього зміна локальних орієнтаційних конфігурацій може відбуватись активаційним чином – стрибком з однієї локальної конфігурації в іншу.

Важливу додаткову інформацію про характер міжмолекулярної взаємодії можна отримати з порівняльного аналізу температур і густин рідини в точках плавлення, а також стисливості рідин або швидкості звуку.

ВИСНОВКИ

1. Систематично досліджені в'язко-пружні та акустичні властивості ряду ароматичних з'єднань з фторвмісними замісниками, які вперше одержані методом синтезу, в інтервалі температур 293÷363°K. Проведені виміри густини, коефіцієнта зсувної в'язкості, швидкості поширення та коефіцієнта поглинання ультразвуку в таких рідинах: бензол, метоксибензол, метоксидифторбензол, метоксидифторхлорбензол, метокситрифторбензол, фенілметилсульфід, фенілдифторметилсульфід, фенілтрифторметилсульфід, фенілдифторметилсульфат, фенілтрифторметилсульфат, 1,3-бістрифторметилбензол.
2. Результати вимірювання густини ρ і коефіцієнта зсувної в'язкості η_s показали, що заміна атома водню в молекулах атомами фтору або груп (CH_3) , $(\text{CH}_3)_2$ – групами CF_3 приводить до збільшення густини і в'язкості. Температурна залежність коефіцієнта зсувної в'язкості η_s у похідних і фторпохідних метоксибензолу описується рівнянням Ейрінга. Визначено часи релаксації τ_η і активаційні параметри ΔG_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger , ΔS_η^\ddagger в'язкої течії. Проведений аналіз механізму в'язкої течії дає підстави стверджувати, що час релаксації в'язкої течії у фторпохідних приблизно в два рази більший, ніж у нефторованих аналогів. Збільшення τ_η пояснюється тим, що в процесі в'язкої течії у фторпохідних об'єктах беруть участь великі асоціати в порівнянні із нефторованими об'єктами.
3. На основі загальної теорії в'язкості рідин отримано прості співвідношення, що описують кінетику і механізм тих процесів теплового руху, котрі обумовлені зсувною і об'ємною в'язкістю

фторпохідних метоксибензолу. Відмінні лише значення η_s : у фторпохідних вони більші, ніж у нефторованих.

4. Вперше досліджено акустичні параметри фторпохідних метоксибензолу. На основі експериментальних даних про поглинання та швидкість поширення звуку у фторпохідних метоксибензолу в низькочастотній області розраховано температурні залежності об'ємної в'язкості, класичного поглинання та часу релаксації. Експериментальні значення поглинання звуку перевищують поглинання звуку, обумовлене зсувною в'язкістю, що вказує на наявність релаксаційних процесів. Показано, що поглинання звуку у фторпохідних метоксибензолу обумовлене переважно структурною релаксацією.
5. На основі отриманих експериментальних даних по густині ρ , швидкості поширення ультразвуку c розрахований модуль пружності K_0 . Встановлено, що зменшення швидкості звуку, модуля пружності у фторпохідних метоксибензолу обумовлено зменшенням міжмолекулярної взаємодії із збільшенням молекулярної маси.

ДОДАТКИ

Таблиця Д.3.1

Залежність експериментальних значень величин ρ , η , C_0 і $\frac{\alpha}{f^2} \cdot 10^{15}$ від температури для ряду фторпохідних метоксибензолу

Бензол C_6H_6

T , K	ρ , $кг \cdot м^{-3}$	$\eta_s \cdot 10^3$, $Па \cdot с$	C_0 , $м \cdot с^{-1}$	$\frac{\alpha_{екс}}{f^2} \cdot 10^{15}$, $м^{-1} \cdot с^2$
293	878,7	0,652	1319	865
303	868,0	0,5641	1273	901
313	857,2	0,5032	1228	978
323	846,4	0,4426	1183	1031
333	835,7	0,3910	1136	1075
343	825,1	0,3481	1091	1144
353	814,5	0,3092	1044	1168
363	803,9	0,2700	997	1192

Таблиця Д.3.2
Залежність експериментальних значень величин
 ρ , η , c_0 і $\frac{\alpha}{f^2} \cdot 10^{15}$ **від температури для ряду**
фторпохідних метоксибензолу

Метоксибензол $C_6H_5OCH_3$

T , K	ρ , $кг \cdot м^{-3}$	$\eta_s \cdot 10^3$, $Па \cdot с$	c_0 , $м \cdot с^{-1}$	$\frac{\alpha_{екс}}{f^2} \cdot 10^{15}$, $м^{-1} \cdot с^2$
293	995,7	0,786	1417	1284
303	986,1	0,632	1382	1127
313	976,5	0,524	1349	1023
323	966,9	0,477	1317	1021
333	957,3	0,433	1286	1029
343	947,6	0,425	1254	1117
353	938,1	0,417	1224	1220
363	928,5	0,409	1190	1228

Таблиця Д.3.3

Залежність експериментальних значень величин ρ , η , C_0 і $\frac{\alpha}{f^2} \cdot 10^{15}$ від температури для ряду фторпохідних метоксибензолу

Метоксидифторбензол $C_6H_5OCF_2$

T , K	ρ , $кг \cdot м^{-3}$	$\eta_s \cdot 10^3$, $Па \cdot с$	C_0 , $м \cdot с^{-1}$	$\frac{\alpha_{екс}}{f^2} \cdot 10^{15}$, $м^{-1} \cdot с^2$
293	1183,2	0,900	1190	135
303	1170,6	0,734	1153	124
313	1158,1	0,660	1117	115
323	1145,4	0,615	1081	108
333	1133,1	0,584	1045	107
343	1120,6	0,561	1003	105
353	1108,9	0,540	973	103
363	1097,2	0,519	943	101

Таблиця Д.3.4
Залежність експериментальних значень величин
 ρ , η , c_0 і $\frac{\alpha}{f^2} \cdot 10^{15}$ **від температури для ряду**
фторпохідних метоксибензолу

Метоксидифторхлорбензол (C₆H₅OCClF₂)

<i>T</i> , <i>K</i>	ρ , <i>кг·м⁻³</i>	$\eta_s \cdot 10^3$, <i>Па·с</i>	c_0 , <i>м·с⁻¹</i>	$\frac{\alpha_{\text{екс}}}{f^2} \cdot 10^{15}$, <i>м⁻¹·с²</i>
293	1202,1	1,014	1170,7	196
303	1189	0,838	1138,1	135
313	1176,2	0,693	1105,4	123
323	1163,2	0,573	1072,8	112
333	1150,3	0,474	1040,1	101
343	1137,3	0,435	1008,2	98
353	1224,3	0,426	973,4	96
363	1111,3	0,416	940,8	99

Таблиця Д.3.5

Залежність експериментальних значень величин ρ , η , C_0 і $\frac{\alpha}{f^2} \cdot 10^{15}$ від температури для ряду фторпохідних метоксибензолу

Метокситрифторбензол $C_6H_5OCF_3$

T , K	ρ , $кг \cdot м^{-3}$	$\eta_s \cdot 10^3$, $Па \cdot с$	C_0 , $м \cdot с^{-1}$	$\frac{\alpha_{екс}}{f^2} \cdot 10^{15}$, $м^{-1} \cdot с^2$
293	1225,8	0,673	952	150
303	1210,2	0,611	919	156
313	1194,5	0,538	886	164
323	1178,9	0,491	853	172
333	1163,3	0,443	818	178
343	1147,7	0,404	785	184
353	1132,0	0,363	751	192
363	1116,3	0,328	719	–

Таблиця Д.3.6
Залежність експериментальних значень величин
 η_v , η_v/η_s , $\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15}$ і K_0 від температури для ряду
фторпохідних бензолу і метоксибензолу

Бензол C₆H₆

$T,$ K	$\eta_v \cdot 10^3,$ $Па \cdot с$	η_v/η_s	$\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15},$ $м^{-1} \cdot с^2$	$K_0 \cdot 10^{-7},$ $Н \cdot м^{-2}$
293	88	135	8,5	152,9
303	81	143	8,4	140,7
313	78	155	8,3	129,3
323	72	164	8,3	118,5
333	66	169	8,4	107,8
343	61	177	8,6	98,2
353	48		8,7	79,9

Таблиця Д.3.7

Залежність експериментальних значень величин η_v , η_v/η_s , $\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15}$ і K_0 від температури для ряду фторпохідних бензолу і метоксибензолу

Метоксибензол ($C_6H_5OCH_3$)

$T,$ K	$\eta_v \cdot 10^3,$ $Pa \cdot s$	η_v/η_s	$\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15},$ $m^{-1} \cdot c^2$	$K_0 \cdot 10^{-7},$ $H \cdot m^{-2}$
293	183	233	7,29	199,9
303	148	234	6,38	188,3
313	122	234	5,78	176,9
323	112	235	5,75	166,2
333	103	238	5,73	155,6
343	101	238	6,21	145,3
353	99	239	6,76	135,1
363	90	221	7,34	125,8

Таблиця Д.3.8

Залежність експериментальних значень величин η_v , η_v/η_s , $\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15}$ і K_0 від температури для ряду фторпохідних бензолу і метоксибензолу

Метоксидифторбензол $C_6H_5OCHF_2$

$T,$ K	$\eta_v \cdot 10^3,$ $Pa \cdot c$	η_v/η_s	$\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15},$ $m^{-1} \cdot c^2$	$K_0 \cdot 10^{-7},$ $H \cdot m^{-2}$
293	21	23	7,12	167,5
303	18	25	6,27	155,6
313	15	23,8	6,10	144,5
323	13	23,2	6,17	133,9
333	12	21	6,36	123,7
343	10	19	6,69	114,1
353	9	18	6,96	104,9
363	8	17	7,21	95,3

Таблиця Д.3.9

Залежність експериментальних значень величин η_v , η_v/η_s , $\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15}$ і K_0 від температури для ряду фторпохідних бензолу і метоксибензолу

Метоксидифторхлорбензол $C_6H_5OCClF_2$

$T,$ K	$\eta_v \cdot 10^3,$ $Па \cdot с$	η_v/η_s	$\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15},$ $м^{-1} \cdot с^2$	$K_0 \cdot 10^{-7},$ $Н \cdot м^{-2}$
293	17	17	13,8	164,7
303	11	13	12,2	154,0
313	8	12	11,5	143,7
323	7	12	10,5	133,9
333	6	12	9,6	124,4
343	5	12	9,8	115,6
353	4,53	10	10,7	106,5
363	4,18	9	11,7	98,4

Таблиця Д.3.10
Залежність експериментальних значень величин
 η_v , η_v/η_s , $\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15}$ і K_0 від температури для ряду
фторпохідних бензолу і метоксибензолу

Метокситрифторбензол $C_6H_5OCF_3$

$T,$ K	$\eta_v \cdot 10^3,$ $Па \cdot с$	η_v/η_s	$\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15},$ $м^{-1} \cdot с^2$	$K_0 \cdot 10^{-7},$ $Н \cdot м^{-2}$
293	7	10	16,7	111,1
303	6,61	10	17,11	102,2
313	6,20	11	16,78	93,8
323	5,73	11	17,64	85,8
333	5,16	11	18,30	77,8
343	4,64	11	19,14	70,7
353	4,18	11	20,08	63,8
363	–	–	–	57,8

Таблиця Д.3.11
Залежність експериментальних значень величин
 ρ , η , C_0 і $\frac{\alpha}{f^2} \cdot 10^{15}$ **від температури для ряду**
фторпохідних бензолу і метоксибензолу

Фенілметилсульфід $C_6H_5SCH_3$

$T,$ K	$\rho,$ $кг \cdot м^{-3}$	$\eta_s \cdot 10^3,$ $Па \cdot с$	$C_0,$ $м \cdot с^{-1}$	$\frac{\alpha_{екс}}{f^2} \cdot 10^{15},$ $м^{-1} \cdot с^2$
293	1058,1	1,576	1499	154
303	1048,8	1,329	1461	143
313	1039,5	1,132	1423	137
323	1030,2	0,973	1385	126
333	1020,9	0,844	1348	118
343	1011,6	0,737	1310	108
353	1001,2	0,640	1270	104
363	992,5	0,529	1235	98

Таблиця Д.3.12
Залежність експериментальних значень величин
 ρ , η , c_0 і $\frac{\alpha}{f^2} \cdot 10^{15}$ **від температури для ряду**
фторпохідних бензолу і метоксибензолу

Фенілдіфторметилсульфід $C_6H_5SCHF_2$

$T,$ K	$\rho,$ $кг \cdot м^{-3}$	$\eta_s \cdot 10^3,$ $Па \cdot с$	$c_0,$ $м \cdot с^{-1}$	$\frac{\alpha_{екс}}{f^2} \cdot 10^{15},$ $м^{-1} \cdot с^2$
293	1227,1	1,503	1239	159
303	1215,2	1,274	1200	154
313	1203,4	1,091	1163	146
323	1191,6	0,942	1125	142
333	1179,7	0,820	1088	138
343	1167,9	0,720	1051	133
353	1157,3	0,619	1014	129
363	1143,8	0,522	977	125

Таблиця Д.3.13
Залежність експериментальних значень величин
 ρ , η , C_0 і $\frac{\alpha}{f^2} \cdot 10^{15}$ **від температури для ряду**
фторпохідних бензолу і метоксибензолу

Фенілтрифторметилсульфід $C_6H_5SCF_3$

$T,$ K	$\rho,$ $кг \cdot м^{-3}$	$\eta_s \cdot 10^3,$ $Па \cdot с$	$C_0,$ $м \cdot с^{-1}$	$\frac{\alpha_{екс}}{f^2} \cdot 10^{15},$ $м^{-1} \cdot с^2$
293	1263,2	1,017	1030	128
303	1249,5	0,889	997	143
313	1235,9	0,786	966	154
323	1222,2	0,708	936	163
333	1208,6	0,615	904	170
343	1194,9	0,554	874	174
353	1181,3	0,493	843	179
363	1167,5	0,432	816	188

Таблиця Д.3.14
Залежність експериментальних значень величин
 η_V , η_V/η_S , $\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15}$ і K_0 від температури для ряду
фторпохідних бензолу і метоксибензолу

Фенілметилсульфід $C_6H_5SCH_3$

$T,$ K	$\eta_V \cdot 10^3,$ $Pa \cdot s$	η_V/η_S	$\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15},$ $m^{-1} \cdot s^2$	$K_0 \cdot 10^{-7},$ $H \cdot m^{-2}$
293	25	16	11,63	237,7
303	21	16	10,68	223,8
313	19	17	9,93	210,5
323	16	16	9,34	197,6
333	13	16	8,89	185,5
343	11	15	8,5	173,6
353	9	15	8,1	162,5
363	8	16	7,44	151,3

Таблиця Д.3.15
Залежність експериментальних значень величин
 η_v , η_v/η_s , $\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15}$ і K_0 **від температури для ряду**
фторпохідних бензолу і метоксибензолу

Фенілдиформетилсульфід $C_6H_5SCHF_2$

$T,$ K	$\eta_v \cdot 10^3,$ $Па \cdot с$	η_v/η_s	$\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15},$ $м^{-1} \cdot с^2$	$K_0 \cdot 10^{-7},$ $Н \cdot м^{-2}$
293	16	11	16,94	188,4
303	14	11	15,96	174,9
313	12	11	15,16	162,8
323	7	11	14,60	150,8
333	10	11	14,29	139,6
343	9	11	13,96	129,0
353	8	11	13,49	118,4
363	6	11	12,67	107,8

Таблиця Д.3.16
Залежність експериментальних значень величин
 η_V , η_V/η_S , $\frac{\alpha_{KL}}{f^2} \cdot 10^{15}$ і K_0 від температури для ряду
фторпохідних бензолу і метоксибензолу

Фенілтрифторметилсульфід $C_6H_5SCF_3$

T , K	$\eta_V \cdot 10^3$, $Pa \cdot s$	η_V/η_S	$\frac{\alpha_{KL}}{f^2} \cdot 10^{15}$, $m^{-1} \cdot c^2$	$K_0 \cdot 10^{-7}$, $H \cdot m^{-2}$
293	7	7	19,4	134
303	7	8	18,9	124,2
313	7	9	18,6	115,3
323	7	10	18,6	107,0
333	6	11	18,1	98,8
343	6	11	18,2	91,3
353	5	11	18,3	83,9
363	5	12	17,9	77,7

Таблиця Д.3.17

Залежність експериментальних значень величин ρ , η , C_0 і $\frac{\alpha}{f^2} \cdot 10^{15}$ від температури для ряду фторпохідних бензолу і метоксибензолу

Фенілдіфторметилсульфат $C_6H_5O_2SCHF_2$

$T,$ K	$\rho,$ $кг \cdot м^{-3}$	$\eta_s \cdot 10^3,$ $Па \cdot с$	$C_0,$ $м \cdot с^{-1}$	$\frac{\alpha_{екс}}{f^2} \cdot 10^{15},$ $м^{-1} \cdot с^2$
293	1397,7	1,563	1322	157
303	1386,8	1,047	1294	149
313	1375,8	0,725	1263	141
323	1364,9	0,522	1233	136
333	1353,9	0,392	1203	132
343	1342,9	0,313	1174	121
353	1331,3	0,234	1144	116
363	1320	0,158	1104	113

Таблиця Д.3.18

Залежність експериментальних значень величин ρ , η , c_0 і $\frac{\alpha}{f^2} \cdot 10^{15}$ від температури для ряду фторпохідних бензолу і метоксибензолу

Фенілтрифторметилсульфат $C_6H_5O_2SCF_3$

$T,$ K	$\rho,$ $кг \cdot м^{-3}$	$\eta_s \cdot 10^3,$ $Па \cdot с$	$c_0,$ $м \cdot с^{-1}$	$\frac{\alpha_{екс}}{f^2} \cdot 10^{15},$ $м^{-1} \cdot с^2$
293	1415,6	3,84	1098	156,0
303	1402,6	3,01	1070	152,6
313	1389,6	2,40	1042	153,0
323	1376,7	2,02	1016	158,5
333	1363,7	1,60	988	160,5
343	1350,7	1,36	961	165,3
353	1337,8	1,155	934	
363	1324,1		906	

Таблиця Д.3.19
Залежність експериментальних значень величин
 ρ , η , C_0 і $\frac{\alpha}{f^2} \cdot 10^{15}$ **від температури для ряду**
фторпохідних бензолу і метоксибензолу

1,3-бістрифторметилбензол $C_6H_4(CF_3)_2$

$T,$ K	$\rho,$ $кг \cdot м^{-3}$	$\eta_s \cdot 10^3,$ $Па \cdot с$	$C_0,$ $м \cdot с^{-1}$	$\frac{\alpha_{екс}}{f^2} \cdot 10^{15},$ $м^{-1} \cdot с^2$
293	1408,3	0,892	885	170
303	1388,2	0,799	852	178
313	1368,0	0,707	819	188
323	1347,9	0,630	785	198
333	1327,8	0,564	752	212
343	1307,7	0,510	719	225
353	1287,6	0,472	681	246
363	1267,5	0,432	653	262

Таблиця Д.3.20
Залежність експериментальних значень величин
 η_v , η_v/η_s , $\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15}$ і K_0 від температури для ряду
фторпохідних бензолу і метоксибензолу

Фенілдіфторметилсульфат $C_6H_5O_2SCHF_2$

T , K	$\eta_v \cdot 10^3$, $Pa \cdot s$	η_v/η_s	$\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15}$, $m^{-1} \cdot c^2$	$K_0 \cdot 10^{-7}$, $H \cdot m^{-2}$
293	23	15	12,72	244,3
303	21	20	9,16	232,2
313	18	25	6,87	219,5
323	16	32	5,36	207,5
333	15	38	4,37	195,9
343	12	41	3,78	185,0
353	11	49	3,07	174,5
363	10	66	2,23	166,1

Таблиця Д.3.21

Залежність експериментальних значень величин η_v , η_v/η_s , $\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15}$ і K_0 від температури для ряду фторпохідних бензолу і метоксибензолу

Фенілтрифторметилсульфат $C_6H_5O_2SCF_3$

T , K	$\eta_v \cdot 10^3$, $Па \cdot с$	η_v / η_s	$\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15}$, $м^{-1} \cdot с^2$	$K_0 \cdot 10^{-7}$, $Н \cdot м^{-2}$
293	9	2	53,9	170,7
303	9	3	46,1	160,6
313	8	3	40,1	150,9
323	8	4	36,8	142,1
333	8	5	31,9	133,1
343	8	6	29,8	124,7
353	7	6	27,9	116,7
363				108,7

Таблиця Д.3.22
Залежність експериментальних значень величин
 η_v , η_v/η_s , $\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15}$ і K_0 від температури для ряду
фторпохідних бензолу і метоксибензолу

1,3-бістрифторметилбензол $C_6H_4(CF_3)_2$

T , K	$\eta_v \cdot 10^3$, $Pa \cdot s$	η_v/η_s	$\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15}$, $m^{-1} \cdot c^2$	$K_0 \cdot 10^{-7}$, $H \cdot m^{-2}$
293	7	8	24,3	110,3
303	6	8	24,6	100,7
313	6	8	24,8	91,8
323	5	9	25,5	83,1
333	5	9	26,3	75,1
343	4	9	27,6	67,6
353	4	9	30,5	59,7
363	4	9	32,0	54,1

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Акустична релаксація у фторпохідних метоксибензолу [Текст] / О. Руденко, О. Саєнко, А. Хлопов, О. Хорольський // Наукові записки : Матеріали звітної наукової конференції викладачів, аспірантів, магістрів і студентів фізико-математичного факультету. 10 травня 2007 року / Полт. держ. пед. ун-т імені В.Г. Короленка; Фізико-математич. фак. – Полтава, 2007. – С.115–116.

2. Бабич О. Автоматизація розрахунків при визначенні густини рідини пікнометричним методом [Текст] / О. Бабич // Збірник наукових праць Полтавського державного педагогічного університету імені В.Г.Короленка / Ред. Пащенко В. О. – Полтава, 1998. – № Вип.3. – С. 135–142.

3.Бабич А.В. Исследование вязкоупругих свойств метоксибензола // Физика конденсированных сред : тезисы докладов VII Республиканской научной конференции студентов и аспирантов, (Гродно, 1999 г.) / А.В. Бабич, А.М. Хлопов, А.П. Руденко. – Министерство образования республики Беларусь. – Гродно : Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, 1999. – С. 10–11.

4.Бабич А.В. Определение релаксационных параметров жидкости с помощью ЭВМ // Физика конденсированных сред: сборник тезисов докладов XI Республиканской научной конференции студентов и аспирантов, (Гродно, 2003 г.) / А.В. Бабич, А.Н. Гетало, А.М. Хлопов, А.П. Руденко. – Министерство образования республики Беларусь. – Гродно : Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, 2003. – С. 22.

5. Бабич О.В. Дослідження в'язко-пружних властивостей метоксибензолу / О.В. Бабич, О.П. Руденко, А.М. Хлопов, Л.М. Ягупольський. – Полтава, 1999. – 9 с. – Деп. в ДНТБ України 26.07.99, № 215. – Ук. 99.

6.Белогольский В.А. Исследование зависимости скорости звука от

давления в дистиллированной воде / В.А. Белогольский, С.С. Секоян, Л.М. Саморукова, С.Р. Стефанов, В.И. Левцов // Измерительная техника. – 1999. – № 4. – С. 66–69.

7. Вивчення пружних властивостей рідин з гідроксильною групою [Текст] / О. Руденко, С. Стеценко, Дзюба, А. Гетало // Наукові записки : Матеріали звітної наукової конференції викладачів, аспірантів, магістрів і студентів фізико-математичного факультету. 10 травня 2007 року / Полт. держ. пед. ун-т імені В.Г. Короленка; Фізико-математич. фак. – Полтава, 2007. – С.119–121.

8. Гетало А. Дослідження швидкості ультразвуку у вуглеводневих рідинах [Текст] / А. Гетало, М. Момот, О. Руденко // Наукові записки : Матеріали звітної наукової конференції викладачів, аспірантів, магістрантів і студентів фізико-математичного факультету. 15 травня 2008 року / Полт. держ. пед. ун-т імені В.Г. Короленка; Фіз.-мат. фак. – Полтава, 2008. – С.112–114.

9. Гетало А. Дослідження швидкості ультразвуку у вуглеводневих рідинах [Текст] / А. Гетало, М. Момот, О. Руденко // Наукові записки : Матеріали звітної наукової конференції викладачів, аспірантів, магістрантів і студентів фізико-математичного факультету. 15 травня 2008 року / Полт. держ. пед. ун-т імені В.Г. Короленка; Фіз.-мат. фак. – Полтава, 2008. – С.112–114.

10. Гетало А. Исследование вязко-упругих свойств метоксиdifторхлорбензола // Физика конденсированного состояния : сборник тезисов докладов XIV Республиканской научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов, (Гродно, 2006 г.) / А. Гетало, А. Хлопов, Ю. Йосипенко. – Министерство образования республики Беларусь. – Гродно : Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, 2006. – С. 147–149.

11. Гетало А. О механизме вязкого течения в фенилметилсульфиде

и его фторпроизводных // Физика конденсированного состояния : сборник тезисов докладов XV Республиканской научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов, (Гродно, 2007 г.) / А. Гетало, А. Хлопов, В. Прокопенко. – Министерство образования республики Беларусь. – Гродно : Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, 2007. – С. 191–193.

12. Гумницький Я. М. Хемосорбційне очищення газів від сульфур діоксиду. Оцінка ефективності [Текст] / Я. М. Гумницький, Д. М. Симак // Хімічна промисловість України. – 2016. – № 3-4. – С. 53–56.

13. Дослідження пружних властивостей ортохлортолуолу вздовж кривої рівноваги рідина-пара [Текст] / О. Руденко, О. Сасенко, А. Хлопов, А. Гетало // Збірник наукових праць Полтавського державного педагогічного університету імені В.Г. Короленка. – Полтава, 2005. – № Вип.8(47). – С.76–80.

14. Дослідження рівноважних властивостей гідроксильних похідних ментану [Текст] / О. Руденко, А. Гетало, А. Хлопов, В. Прокопенко // Наукові записки : Матеріали звітної наукової конференції викладачів, аспірантів, магістрів і студентів фізико-математичного факультету. 10 травня 2007 року / Полт. держ. пед. ун-т імені В.Г. Короленка; Фізико-математич. фак. – Полтава, 2007. – С.117–119.

15. Корнійко Д. Дослідження в'язкості і густини силоксанів в інтервалі температур 293-363 К. [Текст] / Д. Корнійко, В. Савісько, О. Руденко // Наукові записки : Матеріали звітної наукової конференції викладачів, аспірантів, магістрантів і студентів фізико-математичного факультету. 15 травня 2008 року / Полт. держ. пед. ун-т імені В.Г. Короленка; Фіз.-мат. фак. – Полтава, 2008. – С.121–122.

16. Корнійко Д. Дослідження в'язкості і густини силоксанів в інтервалі температур 293-363 К. [Текст] / Д. Корнійко, В. Савісько, О. Руденко // Наукові записки : Матеріали звітної наукової конференції викладачів,

аспірантів, магістрантів і студентів фізико-математичного факультету. 15 травня 2008 року / Полт. держ. пед. ун-т імені В.Г. Короленка; Фіз.-мат. фак. – Полтава, 2008. – С.121–122.

17. Куликовський С. Г. Вплив гравітаційного поля на процеси теплообміну в рідинах [Текст] / С. Г. Саєнко О. В. Куликовський // Макаренківські читання / ПДП; Редкол.: В.Е. Лобурець, В.О. Пашенко, Н.І.Казирод, М.І. Степаненко, Л.Ф. Українець. – Полтава, 1993. – С. 91–93.

18. Мокляк В. І. Методичний посібник з курсу "Експериментальні методи визначення поглинання звуку в рідині" [Текст] / В. І. Мокляк ; Полтавський держпедуніверситет ім. В.г.Короленка. – Полтава, 2004. – 80 с. – Бібліогр.: с.5.

19. Руденко О. П. Методичний посібник з курсу "Поширення звуку в середовищі" [Текст] / Олександр Пантелеймонович Руденко ; Полт. держ. пед. ун-т імені В.Г. Короленка. – Полтава : Полтав. держ. пед. ун-т імені В.Г. Короленка, 2006. – 152 с.

20. Руденко А.П. Исследование вязко-упругих свойств метоксибензола // XIV Бенардосовские чтения : сборник тезисов докладов Международной научно- технической конференции, (Иваново, 2007 г.) / А.П. Руденко, А.М. Хлопов, А.В. Бабич. – Министерство образования Российской Федерации. – Иваново, 2007. – С. 136–137.

21. Руденко О.П. Дослідження в'язко-пружних властивостей ряду органічних сполук // Фізико-хімія конденсованих структурно-неоднорідних систем : матеріали III Всеукраїнської наукової конференції, (Київ, 1998 р.) / О.П. Руденко, О.М. Тютюнник, А.М. Хлопов. – Міністерство освіти і науки України. – Київ : НПУ, 1998. – Ч. II. – С. 306–309.

22. Рудой Ю. Г. Термодинамические уравнения состояния классического идеального газа и их обобщение посредством "эффективных" параметров. Релятивистское обобщение [Текст] / Ю. Г. Рудой, И. Кейт // Физическое образование в вузах. – 2007. – №1. – С.22–36.

23. Савкіна Т. С. Дивовижні властивості рідини [Текст] / Т. С. Савкіна // Фізика в школах України. – 2017. – № 5/6. – С. 25–27.

24. Сквозняк и другие явления [Текст] // Физика в школе. – 2006. – №6. – С.39–41

25. Сперкач Я.В. Статистична обробка результатів експеримента на ЕОМ // Зб. наукових праць Полтавського державного педагогічного університету імені В.Г. Короленка / Я.В. Сперкач, О.В. Саєнко, С.О. Сперкач. – Полтава, 2000. – Вип. 1 (9). – С. 155–160.

26. Термодинамічні величини в'язкої течії деяких кремнійорганічних рідин [Текст] / Л. Цвіркун, А. Тітаренко, В. Прокопенко, А. Хлопов // Збірник наукових праць викладачів, аспірантів, магістрантів і студентів фізико-математичного факультету / Полтав. нац. пед. ун-т імені В. Г. Короленка ; гол. ред. Ю. Д. Москаленко. – Полтава, 2015. – С. 106–107.

27. Хлопов А. М. Реологічні та акустичні властивості у фторзаміщених метоксибензолу [Текст] : дис.. канд. фіз.-мат. наук : 01.04.14 / Андрій Михайлович Хлопов ; Полт. держ. пед. ун-т імені В. Г. Короленка. – Полтава, 2010. – 179 с. – Бібліогр.: с. 134–156 (212 назв).

28. Хлопов А. М. Реологічні та акустичні властивості фторзаміщених метоксибензолу [Текст] : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фізико-матем. наук : спец. 01.04.14 "Теплофізика та молекулярна фізика" / Андрій Михайлович Хлопов ; Київ. нац. ун-т імені Т. Шевченка. – К., 2010. – 19 с.

29. Хлопов А.М. Дослідження акустичних властивостей метоксибензолу // М.В. Остроградський – видатний математик, механік і педагог : матеріали Міжнародної наукової конференції, (Полтава, 2001 р.) / А.М. Хлопов, О.П. Руденко. – Міністерство освіти і науки України. – Полтава, 2001. – С. 73.

30. Хлопов А.М. Дослідження в'язкопружних властивостей

метоксиdifторхлорбензолу // Збірник наукових праць Київського педагогічного університету імені М.П. Драгоманова / А.М. Хлопов, О.В. Бабич. – Київ, 1999. – С. 27–28.

31. Хлопов А.М. Дослідження пружних властивостей фенілтрифторметилсульфіду вздовж кривої рівноваги / А.М. Хлопов, А.П. Руденко // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. – Серія „Фізико-математичні науки”. – Київ. – 2008. – № 3. – С. 264–265.

32. Хлопов А.М. Поглощение ультразвука во фторпроизводных метоксибензола // Физика конденсированного состояния : сборник тезисов докладов XVI Республиканской научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов, (Гродно, 2008 г.) / А.М. Хлопов, А.Н. Гетало, В.В. Прокопенко, Д.В. Корнийко. – Министерство образования республики Беларусь. – Гродно : Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, 2008. – С. 36–38.

33. Хлопов А.М. Расчёт акустических и термодинамических параметров 1,4-бистрифторметилбензола по результатам ультразвуковых измерений // Физика конденсированных сред : сборник тезисов докладов VIII Республиканской научной конференции студентов и аспирантов, (Гродно, 2000 г.) / А.М. Хлопов, А.В. Бабич, А.П. Руденко. – Министерство образования республики Беларусь. – Гродно : Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, 2000. – С. 16–17.

34. Хлопов А. Изучение упругих свойств фенилметилсульфида и его фторпроизводных // Физика конденсированного состояния : сборник тезисов докладов XV Республиканской научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов (Гродно, 2007 г.) / А. Хлопов, С. Стеценко, Л. Дзюба. – Министерство образования республики Беларусь. – Гродно : Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, 2007. – С. 79–81.

35. Хлопов А. Исследование фторпроизводных метоксибензола методами акустической спектроскопии // Физика конденсированного состояния : сборник тезисов докладов XIV Республиканской научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов, (Гродно, 2006 г.) / А. Хлопов, С. Стеценко. – Министерство образования республики Беларусь. – Гродно: Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, 2006. – С. 29–30.

36. Хлопов А. О механизме вязкого течения в фторпроизводных анизолы // Физика конденсированного состояния : тезисы докладов XIV Республиканской научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов, (Гродно, 2006 г.) / А. Хлопов, А. Гетало, В. Прокопенко. – Министерство образования республики Беларусь. – Гродно : Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, 2006. – С. 275–277.

37. Хлопов А.М. Дослідження рівноважних властивостей рідких фторзаміщених фенілметилсульфату / А.М. Хлопов // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. – Серія „Фізика”. – 2009. – № 10. – С. 48–50.

38. Хлопов А.М. Дослідження рівноважних властивостей рідких фторзаміщених фенілметилсульфату / А.М. Хлопов // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. – Серія „Фізика”. – 2009. – № 10. – С. 48–50.

39. Хлопов А.М. О температурной зависимости коэффициента сдвиговой вязкости фенилтрифторметилсульфида // Актуальные вопросы теоретической и прикладной биофизики, физики и химии „БФФХ-2008” : материалы IV Всеукраинской научно-технической конференции, (Севастополь, 2008 г.) / А.М. Хлопов, А.В. Хорольский, А.П. Руденко. – Министерство образования и науки Украины. – Севастополь, 2008. – С. 79–82.

40. Хорольский А.В. Исследование сдвиговой и объемной

вязкости фторпроизводных фенилметилсульфида / А.В. Хорольский, А.М. Хлопов, А.П. Руденко // Актуальные вопросы теоретической и прикладной биофизики, физики и химии „БФФХ-2009”: материалы V Международной научно-технической конференции, (Севастополь, 21-25 апреля 2009 г.). – Министерство образования и науки Украины. – Севастополь, 2009. – С. 40-43.

41. Хорольский А.В. Исследование сдвиговой и объемной вязкости фторпроизводных фенилметилсульфида / А.В. Хорольский, А.М. Хлопов, А.П. Руденко // Актуальные вопросы теоретической и прикладной биофизики, физики и химии „БФФХ-2009”: материалы V Международной научно-технической конференции, (Севастополь, 21-25 апреля 2009 г.). – Министерство образования и науки Украины. – Севастополь, 2009. – С. 40-43.

42. Хорольський О. В. Аномальна поведінка в'язкості фторзаміщених рідин [Текст] / О. В. Хорольський, О. П. Руденко, О. В. Сасенко // Матеріали ХХІV української конференції з органічної хімії : (Полтава, 19-23 верес. 2016 р.) / НАН України, Ін-т органічної хімії НАН України, Полтав. нац. пед. ун-т імені В. Г. Короленка. – Полтава, 2016. – С. 69.

43. Яворський В.Т. Очищення газів від сірководню. Вплив концентрації реагентів на поглинальні властивості хінгідронного розчину [Текст] / В. Т. Яворський, А. В. Слюзар, Я. А. Калимон // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 1. – С. 26–30.

44. Bulavin L.A. How substantial is the role of the H – bond network in water? / L.A. Bulavin, N.P. Malomuzh, K.S. Shakun // Український фізичний журнал. –2005.– Т. 50. – № 7. – С. 653–658.

45. Bulavin L.A. How substantial is the role of the H – bond network in water? / L.A. Bulavin, N.P. Malomuzh, K.S. Shakun // Український фізичний журнал. –2005.– Т. 50. – № 7. – С. 653–658.

46. Cardamone M.Y. Brillouin scattering and vibration relaxation in

bensenell // *Opx. Soc. Am.* / M.Y. Cardamone, W. Rhodes. – V. 2. – № 10. – P. 1612–1614.

47. Chipot C. / C. Chipot, R. Jaffe, B. Maigret, D. Pearlman and P.A. Kollman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – № 118. – P. 217.

48. Data from NIST Standard Reference Database 69, June 2005 Release : NIST Chemistry WebBook :

49. Data from NIST Standard Reference Database 69, June 2005 Release : NIST Chemistry WebBook :

50. Engkvist O. / O. Engkvist, P. Hobza, H.L. Selzle, E.W. Schlag // *J. Chem. Phys.* – 1999. – № 110. – P. 5758.

51. Friend D. Ce. Speed of Sound as Thermodynamic Property of Fluids // *Experimental Methods in Physical Sciences* / D. Ce. Friend. – 2001. – V. 39. – P. 237.

52. Khlopov A. The research of speed velocity in fluorinephenilmethylsulphide // *Physics of liquid matter: modern problems. PLM MP. : 4-th International Conference, (Kyiv, 2008)* / A. Khlopov, O. Saienko, A. Getalo, A. Rudenko. – Kyiv, 2008. – P. 52.

53. Khlopov A.M. Investigation of elastic properties methoxybenzol along a curve of an equilibrium // *Physics of liquid matter: modern problems. PLM MP. : International Conference, (Kyiv, 2001)* / A.M. Khlopov, A.P. Rudenko. – Kyiv, 2001. – P. 126.

54. Malomuzh N.P. Nature of the kinematic shear viscosity of benzene and its derivatives / N.P. Malomuzh, A.V. Oleynik, A.P. Rudenko, A.M. Klopov // *УФЖ.* – 2007. – Т. 52. – № 10. – С. 939–943.

55. Malomuzh N.P. Nature of the kinematic shear viscosity of benzene and its derivatives / N.P. Malomuzh, A.V. Oleynik, A.P. Rudenko, A.M. Klopov // *УФЖ.* – 2007. – Т. 52. – № 10. – С. 939–943.

56. Malomuzh N.P. Nature of the kinematic viscosity in derivatives of benzene / N.P. Malomuzh, A.P. Rudenko, A.M. Klopov, L.M. Yagupolsky //

УФЖ. – 2010. – Т. 55. – № 3. – С.283-288.

57. Malomuzh N.P. Nature of the kinematic viscosity in derivatives of benzene / N.P. Malomuzh, A.P. Rudenko, A.M. Klopov, L.M. Yagupolsky // УФЖ. – 2010. – Т. 55. – № 3. – С.283-288.

58. Rudenko A. About temperature dependence of shear viscosity coefficient of phenyldifluorinemethylsulphate // Physics of liquid matter : modern problems. PLM MP: 4-th International Conference, (Kyiv, 2008) / A. Rudenko, O. Saienko, A. Khlopov, A. Khorolskiy. – Kyiv, 2008. – P. 50.

Наукове видання

Хлопов Андрій Михайлович

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ФТОРЗАМІЩЕНИХ МЕТОКСИБЕНЗОЛУ**

Монографія

Відповідальний редактор О.П.Руденко
Дизайн та комп'ютерна верстка Ю.В.Кербут

Підписано до друку 22.02.2018 р.
Формат 60x84/16. Папір офсетний. Гарнітура Times.
Друк різнографічний. Умовн. друк. арк. 8,72.
Обліково-вид. арк.. 3,63.
Наклад 300 шт. Замовлення 2018-02

Видавництво та друк ПНПУ імені В. Г. Короленка
вул. Остроградського 2, Полтава 36000,
тел. +38 (0532) 52-58-85
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції,
(серія ДК №1139 від 04.12.2002 р.)

