

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ ФЕНИЛДИФТОРМЕТИЛСУЛЬФИДА ВДОЛЬ КРИВОЙ РАВНОВЕСИЯ

С.А. Стеценко, В.В. Прокопенко, А.П. Руденко

*Полтавский национальный педагогический университет
имени В.Г. Короленко
36003, Украина, г. Полтава, ул. Остроградского, 2
e-mail: fizika_rudenko@meta.ua*

Фторорганические соединения находят широкое применение в практике. Они играют важную роль в атомной энергетике и реактивной технике, радиоэлектронике и электропромышленности, медицине, холодильной технике и пищевой промышленности [1, 2].

В работе излагаются результаты исследования упругих свойств фенилдифторметилсульфида на линии равновесия жидкость-пар. С этой целью проведены измерения плотности ρ и скорости распространения звука c в интервале температур 293–363 К. Скорость распространения звука измерялась на частоте 27,5 МГц импульсно-фазовым методом с погрешностью ~0,1%. Плотность определялась пикнометрическим методом с погрешностью ~0,05% [3].

Значения величин ρ и c приведены в табл. 1.

Таблица 1

T, К	Фенилдифторметилсульфид C ₆ H ₅ SCHF ₂			Фенилметилсульфид C ₆ H ₅ SCH ₃		
	ρ , кг·м ⁻³	c , м·с ⁻¹	$K_0 \cdot 10^{-7}$, Н·м ⁻²	ρ , кг·м ⁻³	c , м·с ⁻¹	$K_0 \cdot 10^{-7}$, Н·м ⁻²
293	1227,1	1239	188,4	1058,1	1499	237,7
303	1215,2	1200	174,9	1048,8	1461	223,8
313	1203,4	1163	162,8	1039,5	1423	210,5
323	1191,6	1125	150,8	1030,2	1385	197,6
333	1179,7	1088	139,6	1020,9	1348	185,5
343	1167,9	1051	129,0	1011,6	1310	173,6
353	1157,3	1014	118,4	1001,2	1270	162,5
363	1143,8	977	107,8	992,5	1235	151,5

Из таблицы видно, что в исследованном диапазоне температур величины ρ и c уменьшаются с ростом температуры. Используя величины ρ и c , получили модули упругости по формуле $K_0 = \rho c^2$.

Сопоставление значений ρ , c и K_0 для фенилметилсульфида и фенилдифторметилсульфида показывает, что замена атомов водорода в фенилметилсульфиде на атомы фтора приводит к увеличению ρ и уменьшению c и K_0 (см. рис. 1). Уменьшение c и K_0 , вероятно, связано с ослаблением межмолекулярного взаимодействия в фенилдифторметилсульфиде. На меньшее значение энергии межмолекулярного взаимодействия в фенилдифторметилсульфиде по сравнению с фенилметилсульфидом указывает и меньшее значение теплоты парообразования ΔH_v при нормальной температуре кипения. Значения ΔH_v определяли по температурной зависимости модуля упругости [4]. Для фенилдифторметилсульфида $\Delta H_v = 36,9$ кДж/моль [5]. Для фенилметилсульфида $\Delta H_v = 40,3$ кДж/моль [5]. Погрешность определения ΔH_v составляет 3–5 % [4].

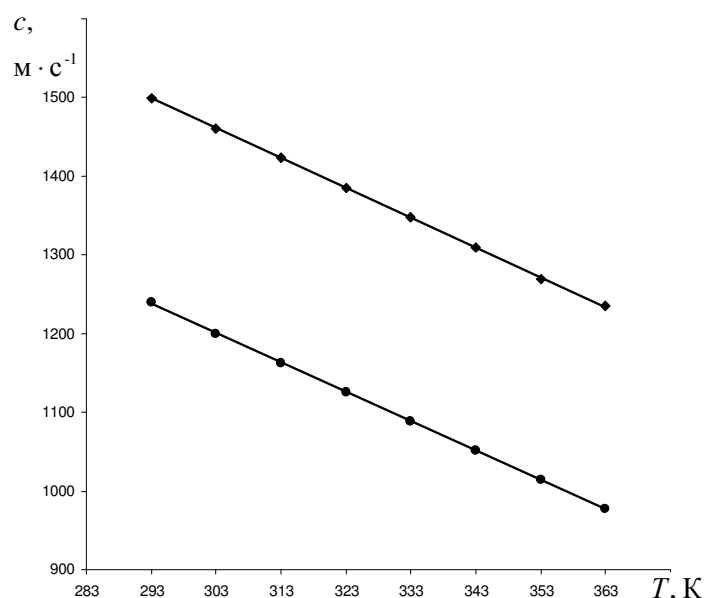


Рис. 1. Температурная зависимость скорости распространения звука фенилметилсульфида (—♦—) и фенилдифторметилсульфида (—●—).

Таким образом, сопоставления экспериментальных данных ρ , c и рассчитанных значений K_0 и ΔH_v для фенилдифторметилсульфида и фенилметилсульфида позволяют сделать вывод о том, что замена атомов водорода на атомы фтора приводит к возрастанию плотности и уменьшению скорости распространения звука, модуля упругости и энергии межмолекулярного взаимодействия.

По мнению авторов данной работы, в фенилдиформетилсульфиде энергия межмолекулярного взаимодействия обусловлена слабыми химическими связями типа С-Ф...F и реактивным взаимодействием.

Теория Хираи и Эйринга предсказывает температурную зависимость коэффициента упругости для большинства жидкостей [6]. Анализ экспериментальных результатов привел к экспоненциальной зависимости модуля упругости от температуры:

$$K_0 = \gamma \frac{RT}{V_\mu} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right), \quad (1)$$

где ΔH и ΔS – изменение энтальпии и энтропии образования одного моля дырок; $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ – отношение теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме; V_μ – мольный объем молекулы.

Учитывая, что $\Delta H - T\Delta S = \Delta G$, уравнение (1) можно записать в таком виде:

$$K_0 = \gamma \frac{RT}{V_\mu} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (2)$$

где ΔG – изменение свободной энтальпии в жидкости при образовании одного моля дырок.

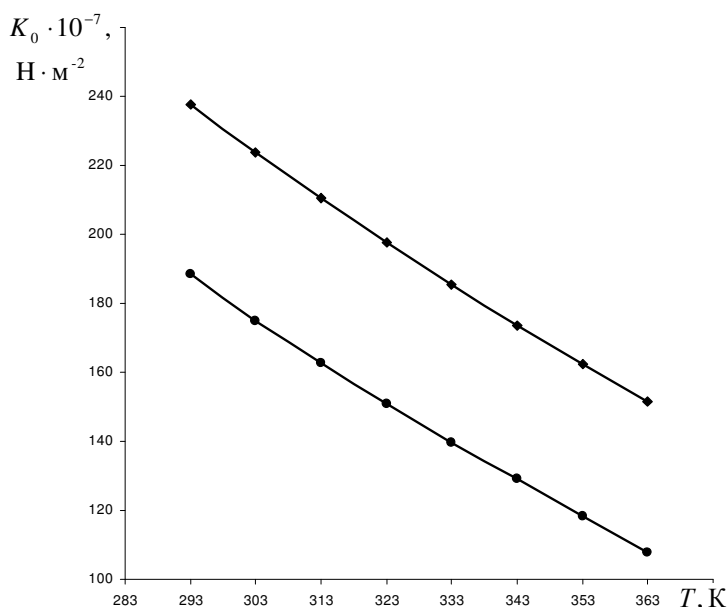


Рис. 2. Температурная зависимость модуля упругости фенилметисульфида (—◆—) и фенилдиформетилсульфида (—●—)

Рассматривая данные для K_0 , можно сделать вывод, что теория Хираи и Эйринга дает достаточно хорошее согласование с экспериментом.

Из уравнения (2) вытекает, что модуль упругости определяется не энтальпией образования дырки, а изменением свободной энтальпии. Нами

проведены сопоставления энтальпии образования одного моля дырок с мольной энтальпией парообразования при температуре кипения. Энтальпия парообразования при $T = T_{\text{кип}}$ определена нами методом, описанным в литературе [5].

Сопоставляя полученные данные для энтальпии образования одного моля дырок с молярной энтальпией парообразования при $T = T_{\text{кип}}$, можно сказать, что для исследованных нами жидкостей энтальпии образования одного моля дырок составляют от 1/3 до 1/4,1 молярной энтальпии парообразования.

Как известно, энтальпия парообразования непосредственно имеет связь с потенциалом межмолекулярного взаимодействия [5]. Чем больше величина энергии межмолекулярного взаимодействия, тем выше энтальпия парообразования. Исходя из полученных значений K_0 , заключаем, что меньшему значению K_0 отвечает меньшее значение ΔH_v . Таким образом, меньшему значению K_0 в фторированных жидкостях по сравнению с их нефторированными аналогами соответствует меньшая энергия межмолекулярного взаимодействия.

Библиографический список

1. Ягупольский Л.М. Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями. – К.: Наук. думка, 1988. – 316 с.
2. Вукалович М.П., Бабилов Ю.М., Рассказов Д.С. Теплофизические свойства органических теплоносителей. – М.: Атомиздат, 1970. – 239 с.
3. Гаркуша Л.Н., Сперкач В.С., Чолпан П.Ф. Экспериментальные методы определения упругих свойств жидкостей акустическим методом: методические рекомендации для студентов физических специальностей вузов. – К.: УМК при Минвузе Украины, 1989. – 82 с.
4. О температурной зависимости модуля упругости и его связь с теплотой парообразования в жидких n-парафинах / А.З. Голик, В.С. Сперкач, А.П. Руденко, П.Ф. Чолпан // I Всесоюз. симп. по акустической спектроскопии. – Ташкент, 1976. – С. 192.
5. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1971. – 704 с.
6. Hirai M., Eyring H. // Appl. Phys. – 1960. – V. 29. – P. 810.