

А.М. ГЕТАЛО,¹ О.П. РУДЕНКО,¹ О.В. ХОРОЛЬСЬКИЙ,¹ С.О. САМОЙЛЕНКО,²
Л.А. БУЛАВІН³

¹ Полтавський національний педагогічний університет ім. В.Г. Короленка
(Вул. Остроградського, 2, Полтава 36003; e-mail: fizika_rudenko@meta.ua)

² Вищий державний навчальний заклад України "Українська медична стоматологічна академія"
(Вул. Шевченка, 23, Полтава 36011)

³ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
(Просп. Глушкова, 4, Київ 02000)

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ОБ'ЄМНОГО МОДУЛЯ ПРУЖНОСТІ АЛІФАТИЧНИХ СПИРТІВ ТА ФТОРОВАНИХ ЇХ АНАЛОГІВ

УДК 534.2

Експериментально досліджені швидкість поширення звуку та густина низки фторованих та нефторованих нормальних одноатомних спиртів в температурному інтервалі 293–363 К. Розраховано об'ємний модуль пружності, проаналізовано його зв'язок з енергією міжмолекулярної взаємодії. Показано, що у фторованих спиртах енергія міжмолекулярної взаємодії менша, ніж у їх нефторованих аналогах. Заміщення атомів водню на атоми фтору в молекулах аліфатичних спиртів призводить до збільшення рівноважної відстані між молекулами.

Ключові слова: фторовані спирти, швидкість звуку, модуль пружності, міжмолекулярна взаємодія.

1. Вступ

Фторовані спирти широко застосовуються у промисловості як теплоносії та холодильні агенти, у медицині як анестетики і кровозамінники, у сільському господарстві як пестициди і барвники, а також виступають проміжними продуктами в органічному синтезі та мономерами для отримання полімерних матеріалів [1–3].

Незважаючи на широке використання фторованих спиртів у різних галузях промисловості, їх фізичні властивості вивчені значно гірше, ніж властивості нефторованих спиртів [4]. Разом з тим бажано прослідкувати, до яких змін у фізичних властивостях спиртів приводить їх фторування.

Метою даної роботи є дослідження акустичних і реологічних властивостей фторованих одноатомних спиртів з подальшим аналізом впливу фторування на фізичні властивості спиртів.

2. Експеримент

Як відомо, у в'язко-пружних середовищах, якими є спирти, швидкість поширення звуку c пов'язана

з об'ємним модулем пружності K виразом:

$$c = \sqrt{K/\rho}, \quad (1)$$

де ρ – густина відповідного спирту. Тому для вивчення температурної залежності об'ємного модуля пружності спиртів та впливу на цю залежність фторування була проведена серія експериментів по дослідженню швидкості поширення звуку при різних температурах: нефторованих аліфатичних спиртів (етанол-1, пропанол-1 і гептанол-1) та фторованих спиртів (2,2,2-трифторетанол-1, 2,2,3,3,3-пентафторпропанол-1, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептанол-1, 1Н,1Н-тридекафторгептанол-1).

Експериментальні вимірювання проводилися у інтервалі температур 293–363 К. Густина ρ визначалася пікнометричним методом з похибкою 0,05%. Вимірювання швидкості поширення звуку c здійснювали імпульсним методом змінної відстані на частоті 27,5 МГц. Сумарна похибка вимірювань швидкості поширення звуку становила 1%. Методи вимірювань вказаних величин детально описано в [5].

На рис. 1 і рис. 2 наведено знайдені температурні залежності швидкості поширення звуку в

© А.М. ГЕТАЛО, О.П. РУДЕНКО,
О.В. ХОРОЛЬСЬКИЙ, С.О. САМОЙЛЕНКО,
Л.А. БУЛАВІН, 2018

нефторованих (етанол-1, пропанол-1 і гептанол-1) та фторованих (2,2,2-трифторетанол-1, 2,2,3,3,3-пентафторпропанол-1, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептанолу-1, 1Н,1Н-тридекафторгептанол-1) спиртах. Як бачимо, у досліджуваному температурному інтервалі швидкість звуку як у нефторованих, так і у фторованих спиртах майже лінійно залежить від температури. Швидкість звуку в фторованих аналогах значно менша, ніж у нефторованих спиртах. Із підвищенням температури швидкість поширення звуку зменшується. На вставках до рис. 1 та рис. 2 наведено дані по залежності швидкості поширення звуку від молярної маси спиртів при температурі $T = 293$ К. Для нефторованих спиртів швидкість поширення звуку зі збільшенням молярної маси збільшується, для фторованих спиртів – навпаки, при збільшенні молярної маси швидкість поширення звуку зменшується.

Використовуючи величини отриманих значень густини спиртів і швидкості звуку в них, розраховано значення об'ємного модуля пружності за формулою (1). Надалі були проаналізовані температурні залежності об'ємного модуля пружності як нефторованих спиртів, так і фторованих їх аналогів. Вказані температурні залежності мають подібний вигляд і будуть проаналізовані в рамках діркової моделі будови рідини.

3. Обговорення результатів

У роботі [6] на основі діркової моделі будови рідин та аналізу експериментальних даних було показано, що температурна залежність низькочастотного модуля пружності K у спиртах описується рівнянням:

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

де $\gamma = C_P/C_V$ – відношення теплоємності при сталому тиску до теплоємності при сталому об'ємі, R – універсальна газова стала, V_μ – молярний об'єм, ΔG – зміна потенціалу Гіббса, розрахованого на один моль:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3)$$

де ΔH і ΔS – відповідно зміни питомої ентальпії та питомої ентропії утворення дірки.

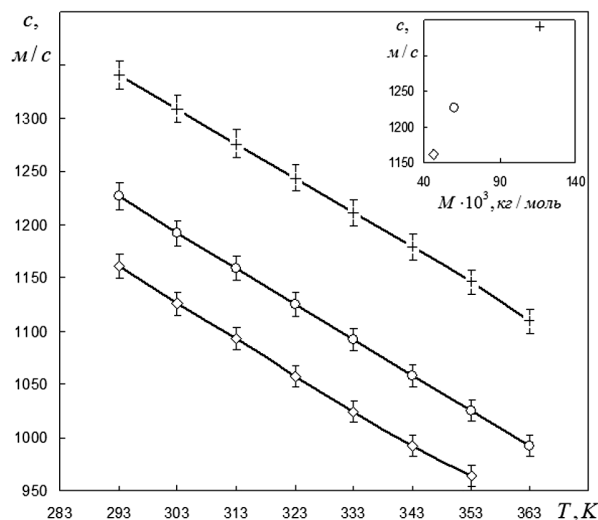


Рис. 1. Температурні залежності швидкості поширення звуку у нефторованих спиртах: етанол-1 (\diamond), пропанол-1 (\circ) і гептанол-1 ($+$). На вставці до рисунку – залежність швидкості звуку у нефторованих спиртах від молярної маси при 293 К

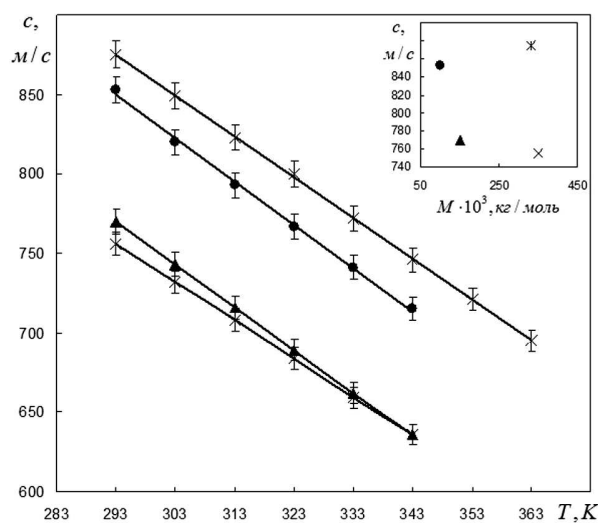


Рис. 2. Температурні залежності швидкості поширення звуку у фторованих спиртах: 2,2,2-трифторетанол-1 (\bullet), 2,2,3,3,3-пентафторпропанол-1 (\blacktriangle), 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептанолу-1 ($*$) і 1Н,1Н-тридекафторгептанол-1 (\times). На внутрішньому рисунку – залежність швидкості звуку у фторованих спиртах від молярної маси при 293 К

Враховуючи (3), рівняння (2) можна записати у вигляді

$$K = \frac{\gamma RT}{V_\mu} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right). \quad (4)$$

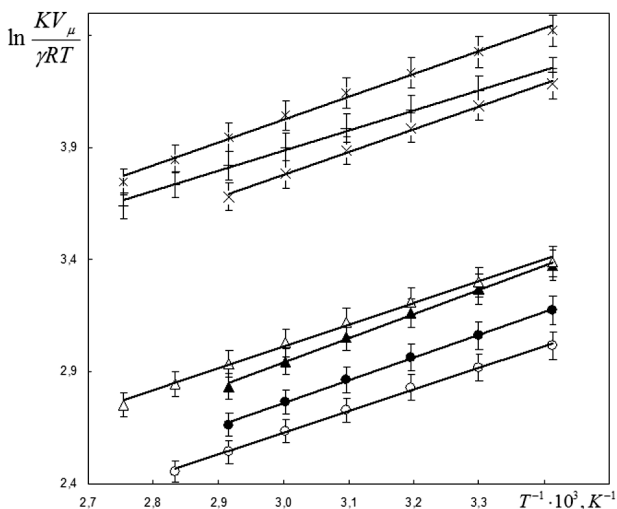


Рис. 3. Залежності $\ln(KV_{\mu}/\gamma RT)$ від оберненої температури для етанолу-1 (\diamond) і трифторетанолу-1 (\bullet), пропанолу-1 (\circ) і пентафторпропанолу-1 (\blacktriangle), гептанолу-1 ($+$), додекафторгептанолу-1 ($*$) і тридекафторгептанолу-1 (\times)

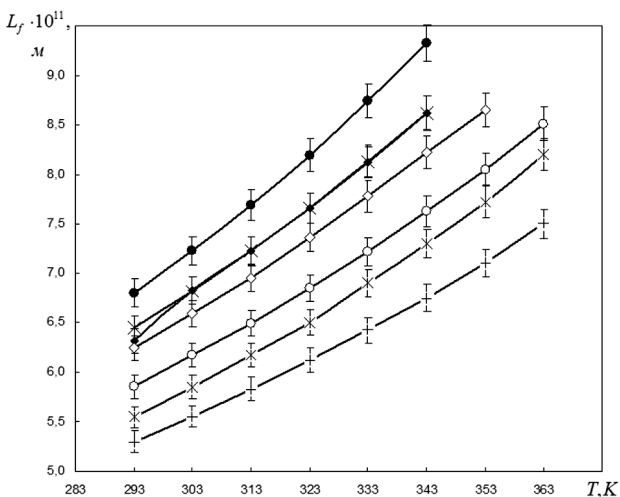


Рис. 4. Температурні залежності міжмолекулярних відстаней L_f для етанолу-1 (\diamond) і трифторетанолу-1 (\bullet), пропанолу-1 (\circ) і пентафторпропанолу-1 (\blacktriangle), гептанолу-1 ($+$), додекафторгептанолу-1 ($*$) і тридекафторгептанолу-1 (\times)

З формули (4) випливає

$$\ln \frac{KV_{\mu}}{\gamma RT} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}. \quad (5)$$

Якщо тепер побудувати залежність логарифму безрозмірної величини від оберненої температури у вигляді $\ln \frac{KV_{\mu}}{\gamma RT} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, то такі залежності в межах похибки експерименту виявляються лінійни-

ми. На рис. 3 наведені вказані температурні залежності для досліджених спиртів. Такі залежності дозволяють визначити питому ентальпію ΔH для досліджених нами нефторованих спиртів та фторованих їх аналогів, які наведені у першому стовпчику таблиці.

Аналіз даних першого стовпчика таблиці показує, що процес фторування приводить до збільшення питомої ентальпії утворення дірок. У роботі [7] було показано, що в рамках діркової моделі відношення об'єму дірки V_0 до об'єму молекул V_M пов'язано виразом:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_V} = \frac{V_0}{V_M}, \quad (6)$$

де ΔH_V – питома ентальпія пароутворення.

Як відомо, ентальпія пароутворення безпосередньо пов'язана з потенціалом міжмолекулярної взаємодії [8]. Чим більша величина міжмолекулярної взаємодії, тим більша ентальпія пароутворення.

Ентальпію пароутворення при нормальній температурі кипіння можна розрахувати методом Кістяковського [9]. Ця величина для досліджених спиртів представлена у другому стовпчику таблиці. Аналіз таблиці показує, що процес фторування приводить до зменшення питомої ентальпії паро-

Вплив фторування на питому ентальпію утворення дірки ΔH , питому ентальпію пароутворення ΔH_V і середні міжмолекулярні відстані L_f

Речовина	ΔH , кДж/ моль	ΔH_V , кДж/ моль	$\frac{V_0}{V_M}$	$L_f \cdot 10^{11}$, м
Етанол-1 C_2H_5OH	7,6	39,4	0,19	6,25
Пропанол-1 C_3H_7OH	8,6	41,7	0,21	5,86
Гептанол-1 $C_7H_{15}OH$	6,6	51,7	0,13	5,30
Трифторетанол-1 CF_3CH_2OH	8,2	38,7	0,21	6,32
Пентафтор-пропанол-1 $CF_3CF_2CH_2OH$	9,1	39,6	0,23	6,80
Додекафтор-гептанол-1 $H(CF_2)_6CH_2OH$	7,7	50,8	0,15	5,55
Тридекафтор-гептанол-1 $F(CF_2)_6CH_2OH$	8,4	47,9	0,18	6,45

утворення у спиртах і, відповідно, до зменшення міжмолекулярної взаємодії. Далі, користуючись формулою (6) в рамках діркової моделі рідини можна знайти відношення об'єму дірки до об'єму молекули спирту, наведені в третьому стовпчику таблиці. Як бачимо, заміщення атомів водню атомами фтору в молекулі спирту призводить до збільшення об'єму дірки відносно об'єму молекули.

Використовуючи дані проведеного акустичного експерименту, в рамках діркової моделі можуть бути оцінені середні міжмолекулярні відстані L_f [10]:

$$L_f = \frac{K_J}{\sqrt{K}}, \quad (7)$$

де K_J – константа Якобсона, яка є розмірною величиною і залежить від температури [10]. Розраховані на основі температурних залежностей об'ємного модуля пружності температурні залежності міжмолекулярних відстаней L_f для досліджуваних спиртів наведені на рис. 4.

Аналіз рис. 4 показує, що процес фторування спиртів приводить до збільшення середніх значень міжмолекулярних відстаней в них. Такі результати, отримані в рамках діркової моделі, корелюють із результатами експериментів по рентгенівській дифракції [11] та моделювання методом молекулярної динаміки [12], в яких показано, що заміна атому водню атомом фтору в молекулах органічних сполук приводить до збільшення середньої відстані між молекулами.

4. Висновки

Проведені дослідження температурної залежності швидкості поширення звуку та густини етанолу-1, пропанолу-1, гептанолу-1, 2,2,2-трифторетанолу-1, 2,2,3,3,3-пентафторпропанолу-1, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептанолу-1, 1Н, 1Н-тридекафторгептанолу-1. Розраховані температурні залежності об'ємного модуля пружності вказаних спиртів. У рамках діркової моделі знайдені ентальпії утворення одного моля дірок у вказаних спиртах. Показано, що у нефторованих спиртах енергія міжмолекулярної взаємодії більша, а середня відстань між молекулами менша, ніж у їх фторованих аналогах.

1. Л.М. Ягупольський. *Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями* (Наукова думка, 1988).

2. У. Шеппард, К. Шартс. *Органическая химия фтора* (Мир, 1972).
3. *Синтезы фторорганических соединений. Мономеры и промежуточные продукты*, под ред. И.Л. Кнунянца и Г.Г. Якобса (Химия, 1977).
4. Л.А. Булавін, А.М. Гетало, О.П. Руденко, О.В. Хорольський. Вплив фторування нормальних аліфатичних спиртів на їх фізичні властивості. *УФЖ* **60**, 429 (2015).
5. О.П. Руденко, В.С. Сперкач. *Експериментальні методи визначення поглинання звуку в рідинах: Методичні рекомендації для студентів фізичних спеціальностей педагогічних університетів* (Полтава, 1992).
6. А.П. Руденко, А.З. Голик, П.Ф. Чолпан. Исследование вязкоупругих свойств фторпроизводных бензола вдоль линии равновесия жидкость-пар. *Сборник докладов I Всесоюзного симпозиума по акустической спектроскопии* **1**, 50 (ТГП, 1976).
7. S. Gleston, K.J. Laidler, and H. Eyring. *The Theory of Absolute Rate Processes* (McGraw-Hill, 1941).
8. І.І. Адаменко, Л.А. Булавін. *Фізика рідин та рідинних систем: Підручник* (АСМІ, 2006).
9. L.K. Nash. Trouton and T-H-E rule. *J. Chem. Educ.* **61**, 981 (1984).
10. D. Sravana Kumar, D. Krishna Rao. Study of molecular interactions and ultrasonic velocity in mixtures of some alkanols with aqueous propylene glycol. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **45**, 210 (2007) [ISSN: 0019-5596].
11. А.Ф. Скрышевский. *Структурный анализ жидкостей и аморфных тел* (Высшая школа, 1980).
12. P. Morgado, A.R. Garcia, L.M. Ilharco, J. Marcos, M. Anastácio, L.F.G. Martins, and E.J.M. Filipe. Liquid Mixtures Involving Hydrogenated and Fluorinated Alcohols: Thermodynamics, Spectroscopy, and Simulation. *J. Phys. Chem. B* **120** (38), 10091 (2016).

Одержано 14.10.17

A.M. Hetalo, O.P. Rudenko,
O.V. Khorolskyi, S.O. Samoilenko, L.A. Bulavin

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE BULK ELASTICITY MODULUS OF ALIPHATIC ALCOHOLS AND THEIR FLUORINATED ANALOGS

S u m m a r y

The density of some fluorinated and non-fluorinated normal monoatomic alcohols and the sound propagation velocity in them have been studied experimentally in a temperature interval of 293–363 K. The bulk modulus of elasticity is calculated, and its relation with the intermolecular interaction energy is analyzed. The energy of intermolecular interaction in fluorinated alcohols is shown to be lower than in their non-fluorinated analogs. The substitution of hydrogen atoms by fluorine ones in the molecules of aliphatic alcohols increases the equilibrium distance between the molecules.