

---

## ОСОБЛИВОСТІ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ КІНЕМАТИЧНОЇ ЗСУВНОЇ В'ЯЗКОСТІ ФТОРПОХІДНИХ БЕНЗОЛУ

М.П. МАЛОМУЖ,<sup>1</sup> О.П. РУДЕНКО,<sup>2</sup> А.М. ХЛОПОВ,<sup>2</sup>  
Л.М. ЯГУПОЛЬСЬКИЙ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Кафедра теоретичної фізики, Одеський Національний університет  
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026; e-mail: mmp@normaplus.com)

<sup>2</sup>Полтавський державний педагогічний університет ім. В.Г. Короленка,  
кафедра загальної фізики  
(Вул. Остроградського, 2, Полтава 36003; e-mail: allmail@pdpu.poltava.ua)

<sup>3</sup>Інститут органічної хімії НАН України  
(Вул. Мурманська, 5, Київ 03022)

УДК 532.133  
© 2010

В роботі досліджено температурну залежність кінематичної зсувної в'язкості десяти фторпохідних бензолу. Експериментальні значення отримано в температурному інтервалі (293–363) К. Показано, що температурна залежність більшості з досліджених рідин має той самий характер, що у більш простих за структурою бензолі та аргоні. Отримано формулу, яка адекватно описує поведінку в'язкості фторпохідних бензолу. Встановлено, що лише в'язкість 1,3-бісфторметилбензолу має активаційний характер.

### 1. Вступ

Фторпохідні бензолу відіграють значну роль у сучасній науковій практиці, техніці та технологіях [1–4]. Вони використовуються в медицині, лакофарбовій та харчовій промисловостях, радіоелектроніці та інше. Саме тому їх фізичні та хімічні властивості залишаються об'єктом досліджень [4–6].

Предметом дослідження у представлений роботі є особливості температурної залежності кінематичної зсувної в'язкості фторпохідних бензолу, список яких наведено в табл. 1. В ній введено такі позначення  $\rho$  – густина;  $\eta$  – динамічна зсувна в'язкість;  $c$  – швидкість звуку;  $T_i$ ,  $i = m, b$  – температури плавлення та кипіння відповідно. Значення  $\rho$ ,  $\eta$  та  $c$  відповідають температурі 293 К. Всі рідини, крім бензолу та мето-

ксибензолу, досліджено вперше. Розташування рідин у табл. 1 відповідає зростанню молекулярної маси.

Вибір саме цих об'єктів зумовлений їх хімічною та термічною стабільністю, а також можливістю прослідкувати відносно простим способом залежність їхніх фізичних властивостей від типу заміщення атома водню молекулярними групами, що містять атоми галогенів.

Зазначимо, що нетривіальність піднятого в роботі питання зумовлена такими обставинами. В роботах [9, 12] показано, що температурна залежність кінематичної зсувної в'язкості бензолу в усій області існування його рідкого стану від точки кристалізації до критичної точки має аргоноподібний характер і адекватно описується формулою

$$\tilde{\nu}(\tilde{\nu}, t) = \frac{\zeta_0}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^{1/3}} (1 + \mu(t)), \quad (1)$$

де  $\tilde{\nu}(t) = \frac{\nu(t)}{\nu_R}$ ,  $\nu_R$  – регулярна частина зсувної в'язкості в критичній точці,  $t = \frac{T}{T_c}$ ,  $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{\nu_c}$ ,  $\nu = \frac{1}{n}$ ,  $n$  – густина молекул,  $T_c$  і  $\nu_c$  – критичні значення температури та об'єму,  $\tilde{\nu}_0 = \frac{\nu_0}{\nu_c}$ ,  $\nu_0$  – власний об'єм молекули,  $\zeta_0$  – константа,  $\mu(t)$  – функція, яка враховує слабку залежність в'язкості бензолу від температури. Згідно з (1) зсувна в'язкість бензолу визначається, перш за

**Т а б л и ц я 1. Фізико-хімічні константи фторпохідних бензолу**

Назва об'єкта	Структурна формула	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\eta \cdot 10^6$ , Па·с	$c$ , м/с	$T_m$ , К	$T_b$ , К
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	878,7	652	1318	278,2	353,2
Метоксибензол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	994,0	786	1417	235,6	428
Метоксидифторбензол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCHF <sub>2</sub>	1183,2	900	1190	191,8	413
Метоксидифторхлорбензол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCClF <sub>2</sub>	1202,9	1014	1170,7	160,8	403
Метокситрифторбензол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCF <sub>3</sub>	1225,8	673	952	172,2	374
Фенілметилсульфід	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SCH <sub>3</sub>	1058,1	1576	1499	258	461
Фенілдиформетилсульфід	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SCHF <sub>2</sub>	1227,1	1503	1239	272	345
Фенілтриформетилсульфід	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SCF <sub>3</sub>	1263,2	1011,7	1030	173,9	433
Фенілдиформетилсульфат	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> SCHF <sub>2</sub>	1397,7	1562,6	1322	239,6	412
Фенілтриформетилсульфат	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> SCF <sub>3</sub>	1415,6	3840	1098	189,4	473

все, зміною фракційного об'єму  $\tilde{v}$ , який припадає на молекулу рідини. В цьому відношенні вона, певним чином, нагадує формулу Бачинського [6, 12] і, подібно до останньої, не має активаційного характеру. Проте при переході до рідин з більш складною структурою молекул і характером міжмолекулярної взаємодії ситуація суттєво змінюється. Найпростішим прикладом тут може служити температурна залежність зсувної в'язкості нітробензолу [7, 8]. Вона відхиляється як від залежності, що визначається формулою (1), так і від залежності

$$\nu = \frac{hN_A}{34,15 \chi \rho V_M} \exp\left(-\frac{\Delta S_{\eta}^{\ddagger}}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_{\eta}^{\ddagger}}{RT}\right), \quad (2)$$

яка надається активаційною теорією в'язкості [10, 11]. Тут  $h$ ,  $N_A$  – сталі Планка та Авогадро;  $\chi$  – трансмісійний коефіцієнт;  $V_M$  – молекулярний об'єм;  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ ,  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$  – ентропія і ентальпія активації.

У зв'язку з цим постановка питання про характер температурної залежності кінематичної зсувної в'язкості фторпохідних бензолу цілком природна. Відповідь на нього дозволить отримати надійну інформацію відносно характеру теплового руху молекул у вказаному класі рідин.

## 2. Особливості температурної залежності кінематичної зсувної в'язкості

Експериментальні вимірювання кінематичної зсувної в'язкості фторпохідних бензолу було проведено в інтервалі температур (293–363) К. Незважно впевнитись, що температурна залежність  $\nu$  в достатньо вузькому температурному інтервалі цілком успішно може бути апроксимована експоненціальною формулою активаційної теорії:

$$\nu(T) = \nu_0 \exp\left(3\frac{T_m}{T}\varepsilon\right), \quad (3)$$

**Т а б л и ц я 2. Нормовані значення енергії активації на одну молекулу для досліджених фторпохідних**

Рідина	$\varepsilon$
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,46
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O C H <sub>3</sub>	2,19
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O C H F <sub>2</sub>	1,98
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O C F <sub>3</sub>	1,92
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S C H <sub>3</sub>	1,86
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S C H F <sub>2</sub>	1,79
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S C F <sub>3</sub>	1,72
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S C H F <sub>2</sub>	4,52
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S C F <sub>3</sub>	3,35
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O C Cl F <sub>2</sub>	1,88
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C F <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,05

де  $\varepsilon$  – енергія активації в розрахунку на одну молекулу, виміряна в одиницях усередненої кінетичної енергії молекули  $3k_B T_m$  при температурі плавлення  $T_m$  (враховується, що молекула бензолу має по три поступальні та обертальні ступені вільності). Таким чином,  $\varepsilon$  показує наскільки енергія активації перевищує енергію теплового шуму. Чисельні значення  $\varepsilon$  для досліджених фторпохідних зібрано в табл. 2.

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:

$$\varepsilon \gg 1. \quad (4)$$

Як бачимо з табл. 1, цій умові з певним натягом задовольняє тільки фенілдиформетилсульфат. Ця рідина отримана з бензолу заміщенням атома водню двома атомами кисню та диформетильною групою. Більш рельєфно різниця в поведінці кінематичної зсувної в'язкості фенілдиформетилсульфату та інших фторпохідних проявляється на рис. 1. Здається

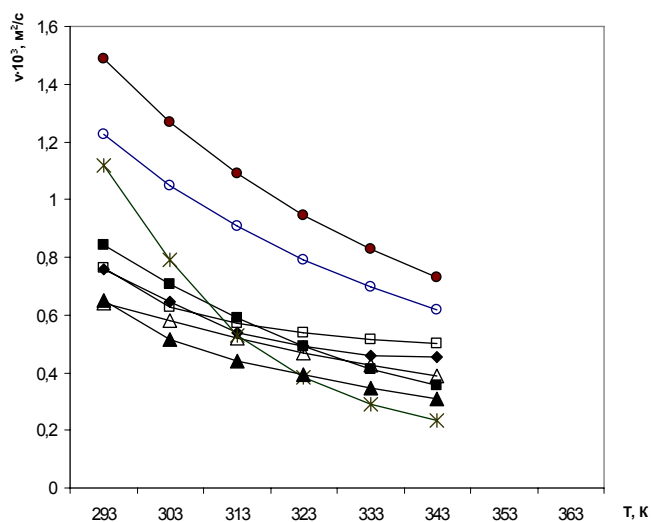


Рис. 1. Залежність кінематичної в'язкості від кількості атомів фтору:  $\blacktriangle$  – бензол,  $\diamond$  – метоксibenзол,  $\square$  – метоксиdifторбензол,  $\blacksquare$  – метоксиdifторхлорбензол,  $\triangle$  – 1,3-бістриформетилбензол,  $\bullet$  – фенілметилсульфід,  $\times$  – фенілдиформетилсульфат,  $\circ$  – фенілдиформетилсульфід

імовірним, що цей ефект виникає внаслідок більш сильної дипольної взаємодії між молекулами, яка сприяє локальному впорядкуванню осей молекул.

В бензолі цей механізм є відсутнім і, як зазначено у вступі, поведінка його зсувної в'язкості має аргоноподібний характер і визначається за формулою (1). Беручи до уваги невиконання умови (4), а також те, що тепловий рух молекул у фторпохідних є наближеним до теплового руху у бензолі, ми приходимо до висновку, що температурна залежність їхньої кінематичної зсувної в'язкості повинна описуватися на основі формули (1).

### 3. Опис кінематичної зсувної в'язкості фторпохідних у вузькому температурному інтервалі

Пристосуємо тепер формулу (1) для опису отриманих нами експериментальних даних з кінематичної зсувної в'язкості фторпохідних. Замінюючи  $\nu \rightarrow \frac{m}{\rho}$ , де  $m$  – маса молекули;  $\rho$  – густина, представимо (1) у вигляді

$$\tilde{\nu}(\rho, t) = \frac{\zeta_0 \left( \frac{\rho(t)\rho_0}{\rho_c} \right)^{1/3}}{(\rho_0 - \rho(t))^{1/3}} [1 + \mu(t)], \quad (5)$$

де  $\rho_0 = m/\nu_0$  – максимально можлива густина рідини без втрати її властивостей.

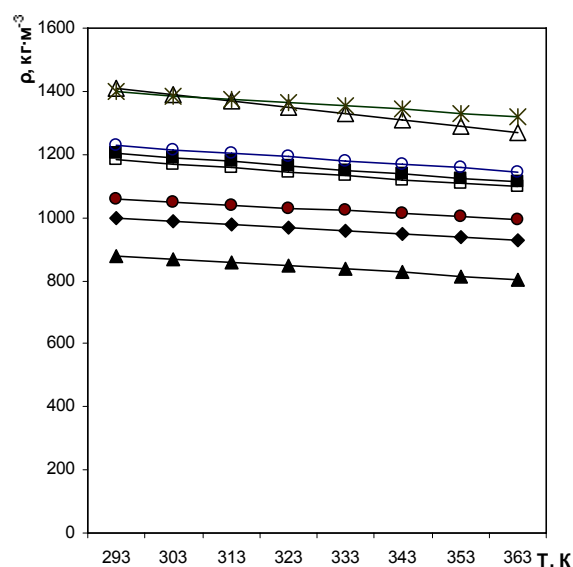


Рис. 2. Температурна залежність густин фторпохідних:  $\blacktriangle$  – бензол,  $\diamond$  – метоксibenзол,  $\square$  – метоксиdifторбензол,  $\blacksquare$  – метоксиdifторхлорбензол,  $\triangle$  – 1,3-бістриформетилбензол,  $\bullet$  – фенілметилсульфід,  $\times$  – фенілдиформетилсульфат,  $\circ$  – фенілдиформетилсульфід

Важливою особливістю температурної залежності густини фторпохідних у досить широких температурних інтервалах є майже її лінійний характер (див. рис. 2). Внаслідок цього в околі температури плавлення густину рідини, а також  $\mu(T)$ , будемо апроксимувати лінійними за температурою співвідношеннями

$$\rho(T) = \rho_m + \lambda(T - T_m) + \dots, \quad (6)$$

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

Коефіцієнт  $\lambda$ , як випливає з рис. 2, майже для всіх рідин є близьким до  $\lambda \sim -10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>град.

Використовуючи (6), формулу (5) можна переписати у спрощеній формі

$$\nu(\rho, T) = \nu_R \zeta_0 \left( \frac{[\rho_m + \lambda(T - T_m) + \dots] \rho_0}{\rho_c (\rho_0 - [\rho_m + \lambda(T - T_m) + \dots])} \right)^{1/3} \times [1 + \mu_m + \mu_1(T - T_m) + \dots]. \quad (7)$$

Малість зміни густини у дослідженому температурному інтервалі (293–363) К, а також слабка температурна залежність  $\mu(T)$ , є підставою для подальшого спрощення (7):

$$\nu(\rho, T) \approx \frac{\nu_m}{\left[ 1 - \frac{\rho_m}{\rho_0} - \frac{\lambda}{\rho_0}(T - T_m) \right]^{1/3}}, \quad (8)$$

**Т а б л и ц я 3.** Значення параметрів, які входять до формули (8)

Рідина	$T_m$ , К	$\nu_m$ , см <sup>2</sup> /с	$\rho_m$ , г/см <sup>3</sup>	$-\lambda \cdot 10^3$ , г/см <sup>3</sup> град	$\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>
фенілметилсульфід	258	$0,222 \cdot 10^{-2}$	1,091	0,94	1,09
фенілдифторметилсульфід	272	$0,154 \cdot 10^{-2}$	1,252	1,19	1,27
метоксиdifторбензол	191,8	$0,127 \cdot 10^{-2}$	1,250	1,23	1,26
метоксибензол	235,6	$0,162 \cdot 10^{-2}$	1,048	0,96	1,05
1,3-бістрифторметилбензол	189,5	$0,736 \cdot 10^{-2}$	1,444	2,01	1,67
бензол	278,2	$0,735 \cdot 10^{-2}$	0,890	1,06	0,98

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 (8). У табл. 3 зібрано значення всіх параметрів, які забезпечують оптимальну підгонку експериментальних значень кінематичної зсувної в'язкості досліджених фторпохідних за допомогою (8).

Точність підгонки експериментальних значень за допомогою формули (8) 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  $\rho_0$  є помітно вищими від густин  $\rho_m$  в їх точках плавлення. В усіх інших випадках значення  $\rho_0$  та  $\rho_m$  в межах похибки експерименту майже не відрізняються. Таким чином, поблизу точок плавлення всіх досліджених фторпохідних в формулі (8) потрібно зберігати всі внески.

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

$$\nu(\rho, T) = \nu_* + \gamma_*(T - T_*) + \dots, \quad (9)$$

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

$$\gamma_* = \frac{1}{3} \lambda \nu_* \frac{\rho_0}{\rho_*(\rho_0 - \rho_*)} + \mu_1 \nu_*. \quad (10)$$

Ширина  $\Delta T$  температурного інтервалу, в якому можна використовувати формулу (8), визначається не-

рівністю:

$$\Delta T < (\ll) \frac{1}{\lambda} (\rho_0 - \rho_*). \quad (11)$$

З розширенням температурного інтервалу точність наближених формул (8) чи (9), а також (7), зменшується. В цьому випадку потрібно звертатись до найбільш точної вихідної формули (5) або (1).

#### 4. Обговорення результатів

В роботі викладено 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. Інакше кажучи, кінематична зсувна в'язкість системи є більш фундаментальною її характеристикою.

Показано, що температурна залежність кінематичної зсувної в'язкості досліджених фторпохідних, крім одного випадку, описується формулою (8), яка не має нічого спільного з експоненціальними формулами активаційної теорії в'язкості. Дуже важливо, що структура формули (5), яка є вихідною для використаної нами формули (8), є такою ж самою, як і у випадку рідких бензолу та аргону (див. [8]). Це означає, що статичне значення кінематичної в'язкості у досліджених фторпохідних формується, головним чином, поступальними ступенями вільності, як це має місце в бензолі та аргоні. Більше того, ми повинні констатувати, що характер теплового руху молекул у всіх досліджених рідинах, за виключенням фенілдифторметилсульфату, має аргоноподібний характер.

Ефективний потенціал міжчастинкової взаємодії, який визначає поведінку основних термодинамічних та кінетичних величин, формується усередненням вихідного міжмолекулярного потенціалу за координатами, які описують просторову орієнтацію несиметричних молекул і змінюються суттєво швидше за посту-

пальні ступені вільності. Внаслідок усереднення по обертальним рухам несиметрична молекула ефективно набуває сферичного об'єму. Це супроводжується тим, що температурна залежність густини фторпохідних очікується якісно подібною до тієї, що має місце для простих рідин. Зокрема, максимальне значення  $\rho_0$  густини фторпохідних повинно спостерігатись при температурі плавлення, що повністю узгоджується з експериментальними даними. Зазначимо, що сферізація молекулярного об'єму повинна проявлятися в специфіці рівняння стану і, як було показано в роботі [9], в характері температурної залежності кінематичної зсувної в'язкості.

Тільки в одному випадку, для рідкого фенілди-фторметилсульфату, виконується умова (4) застосування активаційної теорії в'язкості [10,11]. Імовірно, що молекулярний фрагмент, який приєднується до бензольного кільця, індукує сильні орієнтаційні кореляції. Внаслідок цього, зміна локальних орієнтаційних молекулярних конфігурацій може відбуватись тільки активаційним чином — стрибкоподібною зміною однієї локальної конфігурації на другу.

Важливу додаткову інформацію про характер міжмолекулярної взаємодії можна отримати з порівняльного аналізу температур і густин рідини в точках плавлення, а також стисливості рідин, або статистичної швидкості звуку. Ми плануємо розглянути ці питання в наступній роботі.

Автори висловлюють щирю подяку академіку Л.А. Булавину та професору М.Г. Махну за детальне обговорення результатів роботи.

1. P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry. Synthesis, Reactivity, Applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2004).
2. А.В. Шахов, Г.А. Мельников, Ю.А. Неручев, В.Б. Профирьев, *Ультразвук и термодинамические свойства вещества* (Изд-во КГПИ, Курск, 1993).
3. А.В. Шахов, Г.А. Мельников, Н.В. Давидова, *Ультразвук и термодинамические свойства вещества* (Изд-во КГПУ, Курск, 1997).
4. Л.М. Ягупольский, *Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями* (Наукова думка, Київ, 1988).
5. А.П. Руденко, В.С. Сперкач, Л.М. Ягупольский, *ЖФХ* **55**, 4 (1981).
6. А.Н. Бурмистров, А.П. Руденко, В.С. Сперкач, Л.М. Ягупольский, *УФЖ* **35**, 3 (1997).
7. Н. Eyring, *J. Chem. Phys.* **4**, 283 (1936).
8. Я.И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей* (Наука, Львов, 1975).

9. N.P. Malomuzh, A.V. Oleynik, O.P. Rudenko, and A.M. Khlopov, *Ukr. J. Phys.* **52**, 10 (2007).
10. Data from NIST Standard Reference Database 69, June 2005 Release: NIST Chemistry Web Book (<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>)
11. А.В. Хорольский, А.М. Хлопов, А.П. Руденко, *Материалы V международной научно-технической конференции* (Севастополь, 2009), С. 40.
12. A.J. Batchinski, *J. Phys. Chem.* **84**, 643 (1913).

Одержано 14.10.08

#### ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ СДВИГОВОЙ ВЯЗКОСТИ ФТОРПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

Н.П. Маломуз, А.П. Руденко, А.М. Хлопов, Л.М. Ягупольский

#### Резюме

Подробно исследуется температурная зависимость кинематической вязкости фторпроизводных бензола. Экспериментальные измерения кинематической сдвиговой вязкости были проведены в интервале температур (293–363) К. Температурная зависимость кинематической сдвиговой вязкости описывается экспоненциальной формулой активационной теории. Выбор именно этих объектов обусловлен их химической и термической стабильностью, а также возможностью проследить относительно простым способом зависимость их физических свойств от типа замещения атома водорода молекулярными группами, содержащими атомы галогенов. Установлено, что статическое значение кинематической вязкости в исследованных фторпроизводных формируется в основном поступательными степенями свободы, так, как это происходит в аргоне. Получена формула, которая адекватно описывает поведение вязкости фторпроизводных бензола.

#### PECULIARITIES OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF KINEMATIC SHEAR VISCOSITY OF FLUORINE DERIVATIVES OF BENZENE

M.P. Malomuzh<sup>1</sup>, O.P. Rudenko<sup>2</sup>, A.M. Khlopov<sup>2</sup>, L.M. Yagupol's'kyi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Odesa National University, Chair of Theoretical Physics (2, Dvoryans'ka Str., Odesa 65026, Ukraine),

<sup>2</sup>V.G. Korolenko Poltava State Pedagogical University (2, Ostrograds'kyi Str., Poltava 36003, Ukraine),

<sup>3</sup>Institute of Organic Chemistry, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (5, Murmans'ka Str., Kyiv 03022, Ukraine)

#### Summary

We study the temperature dependence of the kinematic shear viscosity of ten fluorine derivatives of benzene. Experimental data are obtained in the temperature interval (293 ÷ 363) K. It is shown that

the temperature dependence of the majority of investigated fluids has the same character as that of benzene and argon which are simpler by their structure. We deduce a formula adequately describing

a behavior of the viscosity of fluorine derivatives of benzene. It is established that only the viscosity of 1,3-bistrifluormethylbenzene has activation character.