АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ, 1996, том 42, № 6, с. 865–868

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 534.286–8,541

АКУСТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ *О*- И *П*-ФТОРТОЛУОЛА

© 1996 г. Т. О. Гуща, В. С. Сперкач

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины
252660 Киев, ул. Мурманская, 1

Поступила в редакцию 25.05.95 г.

Исследованию акустических свойств жидкого бензола и его производных посвящено большое количество работ. Однако до настоящего времени существуют разногласия в определении природы релаксационных процессов, наблюдаемых в этих жидкостях. Большинство авторов выделяет в акустических спектрах бензола [1–5], толуола [6, 7] и их галоидопроизводных [5, 8–13] неравновесные процессы, связанные с колебательной релаксацией. В работе [7] полагается, что вклад колебательной релаксации для толуола имеет место при высоких температурах, а при понижении температуры доминируют процессы, связанные со структурной релаксацией и релаксацией сдвиговой вязкости. Акустические свойства *п*-фторотолуола исследованы только при 293 К в ультразвуковом диапазоне частот [8], а данные об акустических свойствах *о*-фтортолуола, насколько нам известно, в литературе отсутствуют.

Анализ работ [1–13] показал, что измерения акустических свойств в них выполнены в узком диапазоне частот или температур. Это обстоятельство, по-видимому, явилось причиной расхождений в количественных оценках релаксационных параметров и трактовках механизма релаксации, полученных разными авторами.

В связи с этим нами предприняты систематические исследования акустической релаксации в производных бензола в широких диапазонах частот и температур. В результате проведенных измерений было впервые обнаружено, что в избыточное поглощение звука в толуоле и его фторпроизводных дают вклад два различных неравновесных процесса: один связан с вращением метильной группы, а другой – с перестройкой надмолекулярной структуры [14]. Подробное описание этих процессов для толуола приведено в [15, 16]. В настоящей работе изложены результаты изучения акустической релаксации в *о*- и *п*-фтортолуоле.

В экспериментах использовались жидкости марки "хч" производства Киевского завода РИАП. Перед измерениями образцы дополнительно очищались путем перегонки. Содержание примесей контролировалось с помощью газожидкостного хроматографа "Цвет-5" и составляло не более 0.1%.

Поглощение и скорость звука в жидких *о*- и *п*-фтортолуоле измерялись в частотном диапазоне от 10 до 5000 МГц и интервале температур от точки плавления до 493 К. Подробно методики измерений описаны в [17–20]. В диапазоне частот от 10 до 100 МГц при температурах от 183 до 493 К, а также в диапазоне от 300 до 3000 МГц при температурах от 183 до 353 К измерения проводились импульсным методом переменного расстояния на двух различных установках, описанных в [17, 18] и [19] соответственно. В гигагерцевом диапазоне частот при температурах 293–493 К использован метод мандельштам-бриллюэновского рассеяния света [20]. Измерения акустических свойств проводились вдоль кривой сосуществования жидкость–пар. Приблизительные оценки, сделанные по данным для толуола [21], показали, что при 493 К значения давления насыщенного пара для *о*- и *п*-фтортолуола составляют от 0.7 до 1 МПа.

Проведены также измерения плотности пикнометрическим методом, сдвиговой вязкости методом капиллярной вискозиметрии, показателя преломления с помощью рефрактометра ИРФ-23, критической температуры $T_{кр}$ методом исчезновения мениска, температур плавления $T_{пл}$ и кипения $T_{кип}$ при атмосферном давлении. Значения последних трех показателей приведены в табл. 1.

В акустических спектрах обоих объектов наблюдалась релаксация. Величина дисперсии скорости звука в *о*-фтортолуоле не превышала 3% и при повышении температуры уменьшалась. В *п*-фтортолуоле дисперсия составляла 1%, что

Таблица 1. Характеристические температуры, К

Вещество	$T_{пл}^{760}$	$T_{кип}^{760}$	$T_{кр}$
о-фтортолуол	205.5	387.0	604.5
п-фтортолуол	185.0	389.0	604.1

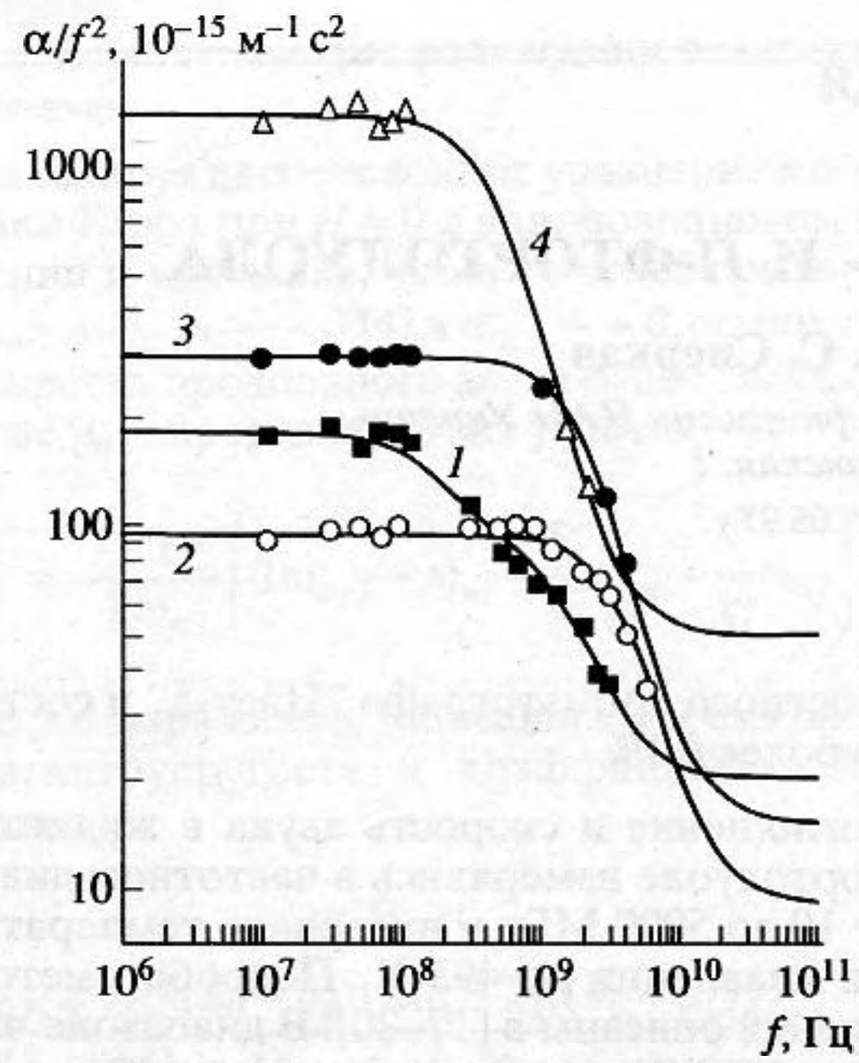

Рис. 1. Спектры поглощения звука для *о*-фтортолуола при различных температурах: *1* – 206 К, *2* – 293 К, *3* – 393 К, *4* – 493 К. Точками обозначены экспериментальные данные, а кривые представляют релаксационную функцию, определяемую уравнением (1), с параметрами, приведенными в табл. 2.

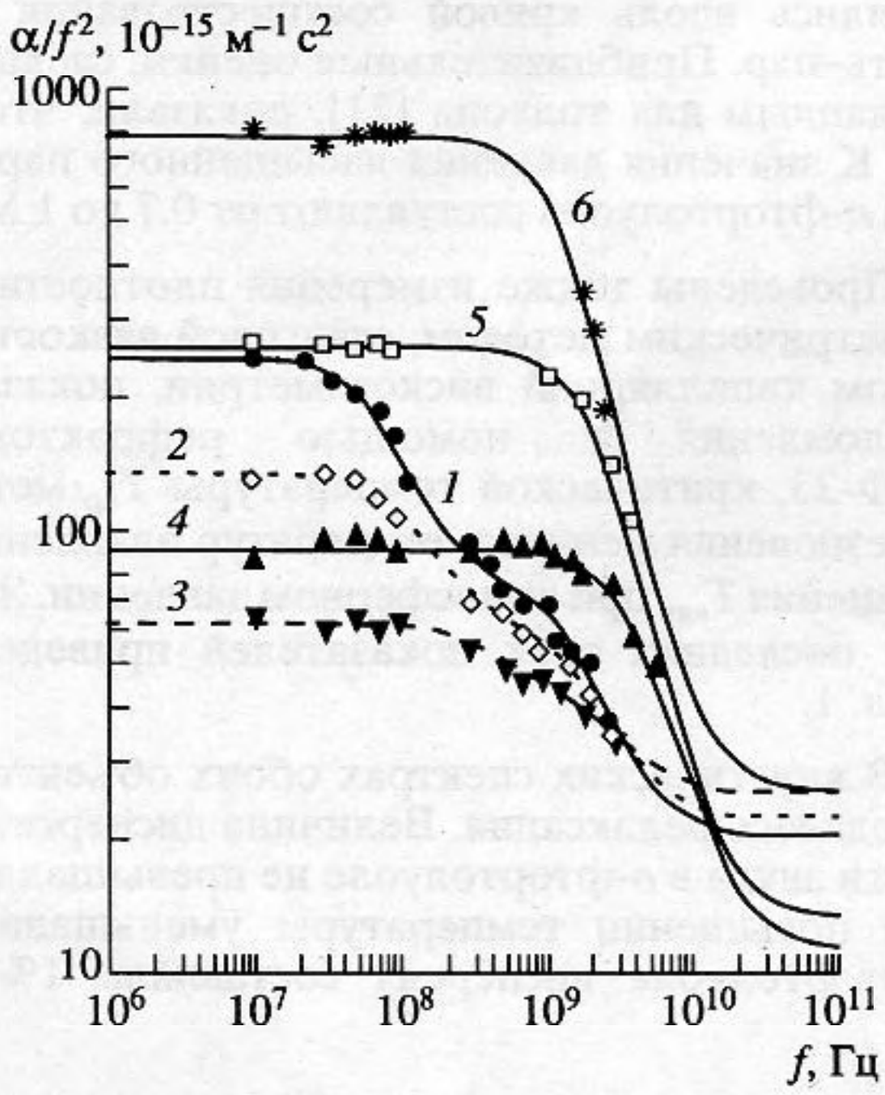

Рис. 2. Спектры поглощения звука для *п*-фтортолуола при различных температурах: *1* – 189 К, *2* – 193 К, *3* – 293 К, *4* – 293 К, *5* – 393 К, 6 – 453 К. Точками обозначены экспериментальные данные, а кривые представляют релаксационную функцию, определяемую уравнением (1), с параметрами, приведенными в табл. 3.

соответствует погрешности эксперимента. В связи с этим анализ акустической релаксации проводили по избыточному поглощению звука, представляя зависимость коэффициента поглощения α/f^2 от частоты f в виде суммы релаксационных слагаемых с дискретным набором времен релаксации τ_i в соответствии с уравнением:

$$\alpha/f^2 = \sum_{i=1}^{m} A_i/(1+\omega^2\tau_i^2) + B, \qquad (1)$$

где A_i и B – акустические параметры, не зависящие от частоты: A_i определяет амплитуду i-го релаксационного процесса, B – высокочастотный предел поглощения звука; $\omega = 2\pi f$ – круговая частота.

Параметры A_i, τ_i и B, полученные с помощью регрессионного анализа измеренных значений α/f^2 по методу наименьших квадратов, представлены в табл. 2 и 3. Результаты экспериментальных измерений акустических спектров и их аналитического описания соотношением (1) приведены на рис. 1 и 2. Расчеты показали, что частотные зависимости α/f^2 для *о*- и *п*-фтортолуола следуют уравнению (1) с двумя временами релаксации $m = 2$, однако при $T > 240$ К для *о*-фтортолуола и $T > 220$ К для *п*-фтортолуола амплитуда $A_1 = 0$, и в спектре присутствовала одна область релаксации.

В табл. 2 и 3 также приведены результаты расчета величин классического поглощения $\alpha_{кл}/f^2$ и отношения η_v/η_s объемной вязкости к сдвиговой [22].

Как следует из табл. 2 и 3, амплитуда A_1 первого релаксационного процесса резко убывает при повышении температуры, и отношение η_{v1}/η_s незначительно понижается. Амплитуда A_2 и время τ_2 второго релаксационного процесса при повышении температуры проходят через минимум, а отношение η_{v2}/η_s растет.

Для выяснения механизмов полученных двух областей релаксации нами также изучены акустические спектры растворов *п*-фтортолуола в диэтиловом эфире. Результаты измерений оказались аналогичными приведенным ранее для толуола [15], т.е. время τ_1 первой области релаксации не зависит от концентрации раствора, а время τ_2 второй области изменяется при добавлении диэтилового эфира. Учитывая сходство строения молекул толуол, *о*- и *п*-фтортолуола, а также количественное соответствие их параметров релаксации, следует ожидать, что описанное поведение τ_1 и τ_2 повторится и в растворах *о*-фтортолуола.

В соответствии с общепринятой классификацией [22, 23] установленное нами концентрационное и температурное поведение параметров τ_i,

Таблица 2. Релаксационные параметры *о*-фтортолуола

T, K	A_1	A_2	B	$\alpha_{кл}/f^2$	τ_1	τ_2	η_{v1}/η_s	η_{v2}/η_s	T, K	A_1	A_2	B	$\alpha_{кл}/f^2$	τ_1	τ_2	η_{v1}/η_s	η_{v2}/η_s
	10^{-15} м$^{-1}$ с^2				10^{-11} с					10^{-15} м$^{-1}$ с^2				10^{-11} с			
206	92	70	20	22.5	88	10.0	9.4	4.0	313		111	9	8.9		3.9		16.4
213	40	66	17	17.7	65	8.1	7.9	4.9	353		168	12	9.6		5.0		23.7
223	17	64	15	14.5	44	6.9	7.5	5.9	393		280	15	11.7		7.2		32.3
233	5	63	13	13.0	29	6.0	7.0	6.5	433		500	20	16.0		11.9		42.0
253		68	11	10.8		4.7		9.2	473		980	30	25.6		20.0		51.3
273		75	10	9.6		4.3		10.5	493		1350	50	33.6		30.0		54.0
293		86	9	9.0		3.9		12.7									

Таблица 3. Релаксационные параметры *п*-фтортолуола

T, K	A_1	A_2	B	$\alpha_{кл}/f^2$	τ_1	τ_2	η_{v1}/η_s	η_{v2}/η_s	T, K	A_1	A_2	B	$\alpha_{кл}/f^2$	τ_1	τ_2	η_{v1}/η_s	η_{v2}/η_s
	10^{-15} м$^{-1}$ с^2				10^{-11} с					10^{-15} м$^{-1}$ с^2				10^{-11} с			
189	170	55	20	60.7	192	8.6	4.1	0.3	313		95	10	10.1		3.5		12.5
193	75	38	22	49.8	122	8.0	2.3	0.3	353		136	11	10.7		4.3		17.0
203	35	27	23	34.0	66	6.6	2.0	0.6	393		245	13	12.5		6.0		26.2
213	18	19	25	24.9	38	5.9	2.0	1.0	433		440	20	17.7		6.0		26.2
253		57	13	13.3		4.5		5.7	453		756	25	23.0		13.4		43.9
273		70	12	11.9		3.7		7.9	473		1170	40	30.0		17.7		52.4
293		79	11	10.4		3.3		10.2									

A_i и η_{vi}/η_s позволяет отнести первую область к поворотно-изомерной, а вторую – к структурной релаксации. При этом резкое возрастание величин A_2 и η_{v2}/η_s при повышении температуры указывает на влияние коллективных процессов [24].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hunter J.L., Carome E.F., Dardy H.D., Bucaro J.A.* Ultrasonic and hypersonic studies of vibrational relaxation in benzene // J. Acoust. Soc. Amer. 1966. V. 40. P. 313–318.
2. *Nichols W.N., Kunsitis-Swyt S.R., Singal S.P.* Ultrasonic and light scattering studies of benzene // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 5659–5662.
3. *Tahagi K., Choi P.K., Negishi K.* Ultrasonic and hypersonic studies of relaxationin liquid benzene // Acustica. 1976. V. 33. P. 336–340.
4. *Хабибуллаев П.К., Халиулин М.Г., Алиев С.С., Парпиев К., Шахпаронов М.И.* О колебательной релаксации в жидкостях // Физика и физико-химия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1972. В. 1. С. 37–93.
5. *Лежнев Н.Б.* Исследования колебательной релаксации в жидкостях акустическим методом на сверхвысоких частотах. Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1983. 489 с.
6. *Chiao R.Y., Fleury P.A.* Dispersion of hypersonic Waves in liquids // J. Acous. Soc. Amer. 1965. V. 39. № 4. P. 751–752.
7. *Levy C., D'Arrigo G.* Relaxation processes in liquid and supercooled toluene by light scattering experiments // Mol. Phys. 1983. V. 50. № 5. P. 917–934.
8. *Файзуллаев Ш.Ф., Парпиев К., Артыков А., Зиновьев О.И.* Акустическая релаксация в некоторых дизамещенных бензола // Материалы II Всесоюз. симпозиума по акустической спектроскопии. Ташкент, 1978. С. 103–105.
9. *Inoue N.* A study of vibrational relaxation of liquid halogenated benzenes by Brillouin scattering // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1980. V. 13. P. 1699–1707.
10. *Сперкач В.С.* О механизме акустической релаксации в жидком перфторбензоле // Акуст. журн. 1983. Т. 29. В. 5. С. 678–680.
11. *Кондратенко Л.В., Руденко А.П., Сперкач В.С., Ягупольский Л.М.* Акустическая релаксация в бензотрифториде // Акуст. журн. 1982. В. 1. С. 128–129.
12. *Рощина Г.П., Бродовая Т.О.* Исследование акустических свойств гексафторбензола методом светорассеяния // Физика жидкого состояния. Киев: Вища школа, 1983. В. 11. С. 87–90.
13. *Сперкач В.С., Бродовая Т.О., Шиманский Ю.И.* Акустическая релаксация в жидком перфтортолуоле // Журн. физ. хим. 1985. Т. 59. № 1. С. 252–253.
14. *Сперкач В.С., Гуща Т.О., Руденко А.П.* Межмолекулярное взаимодействие и конформационные превращения в жидких углеводородах // Спектроскопия неметаллических кристаллов / Шпак М.Т. Ред. Киев: Наукова думка, 1990. С. 148–152.

15. *Сперкач В.С., Руденко А.П.* Акустические спектры толуола. I. Поворотно-изомерная релаксация // Журн. физ. хим. 1991. Т. 65. № 7. С. 1912–1916.
16. *Сперкач В.С., Руденко А.П.* Акустические спектры толуола. II. Структурная релаксация. Коллективные процессы в толуоле // Журн. физ. хим. 1991. Т. 65. № 7. С. 1917–1920.
17. *Сперкач В.С., Чолпан П.Ф., Синило В.И.* Исследование распространения ультразвуковых волн в изовязкостных растворах *н*-парафинов // Физика жидкого состояния. Киев: Вища школа, 1979. В. 7. С. 104–109.
18. *Горбачев Г.Ф., Сергеев В.П., Сперкач В.С., Чувашов Ю.Н.* Установка для измерения поглощения и скорости звука в расплавах горных пород // Расплавы. 1993. № 1. С. 73–75.
19. *Сперкач В.С., Горбачев Г.Ф.* Установка для измерения поглощения звука в частотном диапазоне от 300 до 3000 МГц. Деп. ВИНИТИ, 1987. № 8587. 14 с.
20. *Бурмистров А.Н., Гуща А.О., Гуща Т.О., Сперкач В.С.* Автоматизированный оптический спектрометр Мандельштама–Бриллюэна для исследования акустических свойств жидкостей в гиперзвуковом диапазоне частот. Деп. ВИНИТИ, 1990. № 1128. 21 с.
21. Справочник химика. Т. 1 / Никольский Б.П. Ред. М.-Л.: Государственное научно техническое изд-во химической литературы, 1962. 1071 с.
22. *Лэмб Дж.* Термическая релаксация в жидкостях // Физическая акустика. Т. 2А. Свойства газов, жидкостей и растворов / Мэзон У. Ред. М.: Мир, 1968. С. 222–297.
23. *Уокер С.* Молекулярная акустика и конформационные превращения. Внутреннее вращение молекул / Орвилл-Томас. В. Дж. М.: Мир, 1977. С. 235–266.
24. *Сперкач В.С., Шахпаронов М.И.* Теория вязкости жидкостей. V. Механизм вязкости воды // Журн. физ. хим. 1981. Т. 55. № 7. С. 1732–1736.