

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Ибрагимоглу Б.* , Гусейнов А.Ф.⁽¹⁾, Алибейли Р.⁽²⁾

Университет Гази, Архитектурно-инженерный факультет, Кафедра инженерной механики, Малтепе, Анкара, 06570 Турция

⁽¹⁾ Университет Башкент, Инженерный факультет, Кафедра компьютерной инженерии, 20 км шоссе Ескишехир, Баглыча Кампус, Анкара, 06530 Турция

⁽²⁾ Анкаринский Университет, Центр научных и прикладных исследований, Тандоган, Анкара, 06100 Турция

Введение

Измерение фазовых переходов жидкой фазы вещества при высоких температурах и давлениях [1,2] представляет сложную экспериментальную задачу и приобретает все большее значение в связи с решением научных и инженерных проблем физико-химии. В данной статье на примере бензола рассматриваются пределы, в которых существуют метастабильные состояния при различных давлениях и температурах.

Постановка эксперимента

Эксперименты для изучения фазовых переходов бензола проводились на установке, где давление в системе (в пределах от 0.1 до 100 Мпа) устанавливается при помощи грузопоршневого манометра, который через пережимное устройство соединяется с измерительным сосудом, где охлаждается и нагревается изучаемое вещество. Температура вещества в измерительном сосуде измеряется при помощи термопары типа хромель-копель. Термопара соединена с электронным самопишущим потенциометром, градуированным для измерения температуры в пределах -50°C - +50°C. Сосуд, изолированный от окружающей среды и размещенный в холодильнике, охлаждается парами жидкого азота, которые проходят через змеевик специальной формы, который не имеет контакта с поверхностью сосуда. Чтобы предотвратить утечку холодного воздуха, а также для равномерного распределения охлаждения, вся система заключена в предохранительный кожух. Для успешного проведения опыта требуется соблюдение следующих условий: высокая чистота исследуемого вещества; медленный постоянный темп охлаждения (не превышающий 0.55 °C/мин); высокая чистота шлифовки на внутренней поверхности сосуда, в котором

находится исследуемое вещество; отсутствие механических толчков в момент проведения опыта [4].

При охлаждении чистого бензола, как известно из литературы, бензол должен замерзнуть при +5°C при атмосферном давлении. Известно, что при данном давлении фазовый переход происходит при одной, строго определенной температуре. Однако, если медленно и осторожно охлаждать чистый бензол, то сначала образуется метастабильное состояние, как это показано на рис.1 (при давлении 50Мпа), то есть жидкость переохлаждается обычно на 14-16 °C ниже температуры замерзания, затем температура увеличивается скачком до температуры замерзания $t = 18.5^{\circ}\text{C}$ и остается постоянной до полного образования твердой фазы по всему измерительному сосуду [3,4].

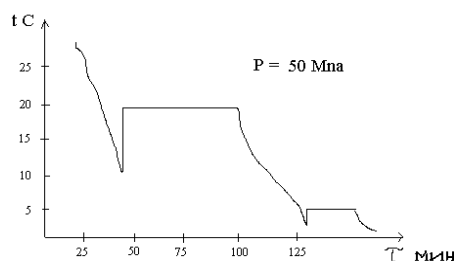


Рис. 1

При мгновенном увеличении температуры, мгновенно падает и давление в системе, которое приводится к начальному значению при помощи грузопоршневого манометра.

Результаты и обсуждение

Результаты экспериментов характеризуются следующим: после полного образования твердой фазы, при давлениях свыше 15Мпа, по мере дальнейшего охлаждения с постоянной скоростью наблюдается снова скачкообразное увеличение температуры с одновременным падением давления и наблюдается участок, где

температура остается постоянной. Как показано в Таблице 1, при давлениях выше 15 МПа, наблюдается 2 фазовых перехода. С увеличением давления, значения температур переходов четко различаются, при давлениях ниже 15 МПа различия наблюдаются плохо.

Как вытекает из данных таблицы 1 и рис. 2, бензол имеет 3 кристаллических состояния.

Таблица 1

P, атм.	ΔP	$T_1^{\circ}C$	$T_2^{\circ}C$	$T_3^{\circ}C$	Δt_1	Δt_2
300	30.0	11.0	7.5	5.0	18.0	-
400	26.0	16.0	8.0	4.8	17.0	-
500	23.5	18.5	9.0	4.5	16.5	2.0
540	21.0	20.0	9.1	4.3	16.0	2.0
600	18.0	21.5	9.3	4.0	15.0	3.0
700	13.5	23.5	9.5	3.8	14.5	3.0
800	11.0	26.5	9.8	3.5	14.0	-
900	9.0	29.5	10.0	3.3	-	-
1000	8.0	33.0	10.2	3.0	12.0	2.5

Падение давления при переходах показывает, что модификации бензола по объему твердого состояния отличаются друг от друга. Как показано в [2], при нагревании твердого тела, начиная с достаточно низких температур, может наблюдаться скачкообразное изменение ширины и второго момента ЯМР. В этом случае тело не должно обязательно испытывать фазовый переход в термодинамическом смысле. Но для бензола такие изменения наблюдались при температурах 90-120 К.

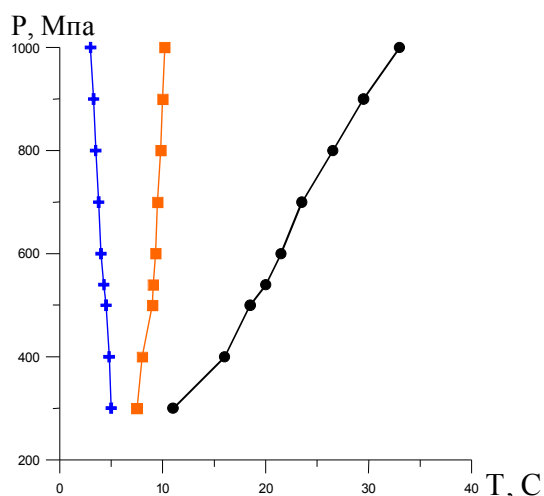


Рис. 2

Выводы

В предлагаемом исследовании рассматривается экспериментальное определение фазового перехода бензола при различных температурах и давлениях.

Для экспериментального исследования фазовых переходов бензола использована установка, которая полностью описывается в статье [4]. На основании полученных экспериментальных данных построены P-T диаграмма и показано метастабильное состояние бензола. Исследования проводились до значений давления 1000 атм, где температура увеличивалась до 33 °C. Также при фазовых переходах впервые были получены 3 кристаллические формы бензола.

Литература

1. Debenedetti P.G. Metastable liquids: concepts and principles. Princeton University Press, Princeton, New Jersey. 1966.
2. Yukalov, V.I., Shumovsky A.S. Lectures on phase transitions. World Scientific, Singapore, 1990.
3. Sandnes B., Rekstad J. Supercooling salt hydrates: Stored enthalpy as a function of temperature, Solar Energy, 2005 (in press).
4. Фарзалиев Б.И., Рагимов А.М., Пашаев И.И., Мамедов М.И., Кулиев З.М. О фазовых переходах бензола при высоких давлениях. Министерство образования Азербайджана, Международный научно-технический конгресс, Баку, 1992.