УДК 541.64; 546-23

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕНЗОЛА В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

¹ Б.Ибрагимоглы, ¹Чидем Канбеш, ²И.М.Ахмедов

¹Университет Абдуллах Гюль (AGU) Кайсери, Турция; e-mail:beycanibrahimoglu@yahoo.com ²Бакинский государственный университет AZ 1148 Баку, ул. 3.Халилова, 23; e-mail:idrismecid@yahoo.com

В данной работе приводятся результаты исследования различных фазовых превращений бензола под действием статических внешних давлений до 1000 атм при непрерывном понижении температуры от 300 до 50 К. В результате исследований, проведённых в условиях непрерывного охлаждения бензола, находящегося под давлением от 150 до 1000 атм, было установлено два эффекта падения давления Δp . Первый, при переходе из жидкой фазы в кристаллическую, как и ожидалось, происходило относительно температуры плавления Δp_L , а второй Δp_K после замерзания при низкой температуре T_K .

Ключевые слова: температура начала кристаллизации, температура равновесной кристаллизации, термограмма, твёрдофазное превращение

ВВЕДЕНИЕ

работе [1], нами описаны результаты экспериментальных ваний по влиянию высокого давления на плавление и кристаллизацию бензола по мере повышения температуры. результате ЭТИХ исследований были установлены закономерности изменения границ метастабильного состояния жидкого бензола, а именно температуры плавления T_L , температуры начала кристаллизации T_{\min} , равновесной температуры кристаллизации $T_{\rm S}$ и степени переохлаждения ΔT^- в зависимости от величины внешнего давления p. Кроме того, было обнаружено явление падения небольшого давления Δp_L на начальной стадии кристаллизации из переохлаждённого состояния.

В данной работе приводятся результаты исследования различных фазовых превращений бензола под действием статических внешних давлений до 1000 атм при непрерывном понижении температуры от 300 до 50 К.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

C помощью экспериментальной установки (рис. 1) измеряли контролировали параметры следующие метастабильного состояния бензола: давление температуру контейнера, p, T_h температуру замерзания (T.e. температуру кристаллизации), температуру T_{c} в нижней точке метастабильного

состояния, переохлаждение $\Delta T^- = T_b - T_c$ отно- сительно температуры замерзания, перепад давлений Δp на начальной стадии взрывной кристаллизации, инкубационный период t_1 пребывания жидкого бензола в метастабильном (переохлаждённом) состоянии, t_2 — время резкого перехода от метастабильного состояния в кристалли-

ческое, t_3 — время изотермического завершения всего процесса затвердевания замерзания, общее время t начала и $(t=t_1+t_2+t_3)$.

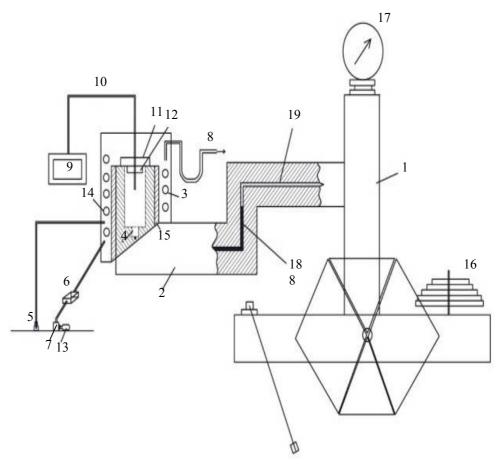


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — манометр МП-2500; 2 — устройство сжатия; 3 — хладагент;4 — измерительный контейнер; 5 — контейнер Дьюара для жидкого азота; 6 — регулятор; 7 — вакуумная помпа; 8 — расходомер; 9 — потенциометр КСП-4; 10 — термопара; 11 — серпантин (капиллярная трубка катушки); 13. электродвигатель; 14.Медная труба ; 15. Рубашка;16.Груз ; 17.Манометр; 18.Ртуть; 19. Масло.

До проведения экспериментов вся система вакуумировалась. Измерительный сосуд (4) наполнялся чистым (99.99%) бензолом объёмом 10 см³. До начала системе В создавалось охлаждения соответствующее давление. Как показали опыты, скорость охлаждения системы непосредственно давление влияют на метастабильное состояние объекта исследования бензола. C целью сохранения для всех опытов одинаковой 0.85 скорости охлаждения K/c осуществлялся контроль подачи паров гелия из контейнера Дьюара (5) с помощью вакуумного насоса (7) в медную трубу (14). Скорость подачи паров контролировали Давление в системе регулятором (6). осуществлялось c помощью пневматического пресса MP-2500 **(1)**. Температуру регистрировали с помощью самопишущего потенциометра КСП-4 (9). термограммы записывали координатах температура T – время t при фиксированных давлениях. Для измерения температуры использовали ХК-термопару с погрешностью 0.2 К. Термопара непосредственно находилась в образце бензола. измерялось Давление грузопоршневым манометром. Погрешность измерения давлений составила 0.01%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для иллюстрации эффектов фазовых переходов, обнаруженных при непрерывном охлаждении жидкого бензола в условиях постоянно действующего внешнего давления, рассмотрим термограмму

охлаждения бензола, записанную без воздействия высокого давления, т.е. при p = 0.1 атм в интервале температур от 300 до 240 К (рис. 2) [1-4].

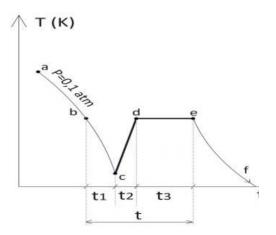


Рис. 2. Термограмма, характеризующая кристаллизацию переохлаждённого расплава в отсутствие высокого давления

Из данной термограммы следует, что при p = 0.1 атм температура плавления 278.5 К, что составляет совпадает со справочными данными [5-6]. Если бензола происходит плавление при температуре T_L , то обратный фазовый переход - кристаллизация, как правило, начинается из области метастабильного состояния, начиная от температуры T_{\min} точки переохлаждении c)при $\Delta T^- \approx 20$ К. Затем температура стремительно поднимается от точки c до точки d , т.е. от температуры T_{\min} до T_L со скоростью ~40 К/с. На данном этапе за время t_2 в некоторой области образца происходит некий адиабатный процесс за счёт взрывной кристаллизации. Далее, на

линии de за время t_3 затвердевает оставшаяся часть жидкой фазы. Таким образом, весь процесс кристаллизации бензола растягивается на время $t=t_1+t_2+t_3$, t_1 – инкубационный период зародышеобразования.

При исследовании влияния внешнего давления на параметры T_L и ΔT^- [1] было установлено увеличение температуры плавления и уменьшение переохлаждения ΔT^- относительно T_L по мере возрастания внешнего давления p. В этой же работе обнаружено, что за время t_2 происходит падение давления на величину Δp (рис. 3). Относительное падение давления $\Delta p/p$ составляло ~3.5% при $p=500\,\mathrm{atm},~0.8\%$ при $1000\,\mathrm{atm}.$

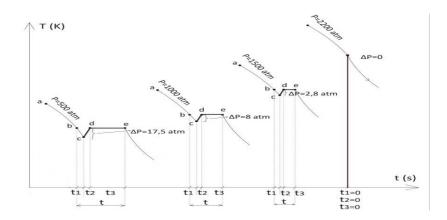


Рис. 3. Схематические термограммы, записанные при давлениях $p_0 = 500$; 1000; Показаны переохлаждения ΔT^- и перепады давлений Δp на границах метастабильного состояния

В результате дополнительных исследований, проведённых в условиях непрерывного охлаждения бензола, находящегося под давлением от 150 до 1000 атм, было установлено два эффекта падения давления Δp . Первый, как и прежде, происходил относительно температуры плавления Δp_L , а второй Δp_K при

низкой температуре T_K , свидетельствующий о некоем твёрдофазном превращении бензола.

Для демонстрации эффекта падения давления Δp_K при низких температурах приведём в качестве примера термограмму охлаждения бензола под давлением 200 атм в координатах температура T – время t.

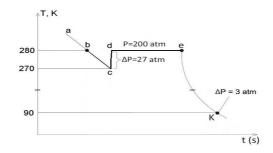


Рис. 4. Термограмма охлаждения бензола с фазовыми превращениями при температурах $T=286,7~\mathrm{K}$ и $T=90\mathrm{K}, (p=200~\mathrm{arm})$

На этой диаграмме совмещены два фазовых превращения — кристаллизация по пути $b \to c \to d \to e$ в интервале температур от 270 до 280 К и эффект предполагаемого твёрдофазного превращения, происходящего при 90 К. Особенность последнего эффекта заключается в том, что при этой температуре (в точке K) фиксируется небольшое падение давления $\Delta p_K \approx 3$ атм, аналогичное тому

падению давления $\Delta p_L \approx 27$ атм, которое фиксируется относительно температуры плавления T_L . Если падение давления в точке K связано с фазовым превращением, то по значениям Δp_L и Δp_K можно оценить тепловой эффект твёрдофазного превращения по формуле $\Delta H_K = \Delta H_L \Delta p_K / \Delta p_L \approx 1,11\, \text{кДж/моль},$

где ΔH_L — энтальпия плавления бензола [3]. Поскольку в координатах T-t в точке K никаких изменений не наблюдается, то

фазовые превращения с учётом падения давления удобнее показывать в координатах давление p — температура T (рис. 5).

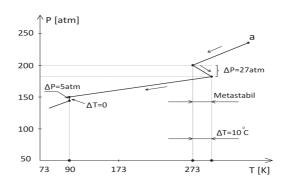


Рис. 5. Фазовые превращения на диаграмме p-T при p = 200 атм и 150 атм

Ha рисунке изображены ЭТОМ эффект падения давления T_I , адиабатный эффект относительно прогрева расплава на величину ΔT^- от T_{\min} до T_L при кристаллизации в виде ломаной линии (показаны стрелками), а также эффект падения давления Δp_K при $T_K = 90 \,\mathrm{K}$ (в точке K) в виде вертикальной прямой вдоль оси p.

В таблице 1 приведены параметры кристаллизации и твёрдофазного превращения бензола, зависящие от высшего давления: температуры плавления T_L , переохлаждения ΔT_L^- относительно T_L , температуры T_K полиморфного перехода, падения давления Δp_L относительно T_L и Δp_K относительно T_K .

Таблица 1. Параметры фазовых превращений бензола под давлением

р, атм	T_L , K	ΔT_L^- , K	Δp_L , атм	T_K , K	ΔT_K^- , K	Δp_{K} , атм
0.1	278.5	20.0	_			_
150	281.2	11.5	29.5	90.0	_	1-3
250	281.8	9.1	25.0	93.5	_	1-3
500	286.7	6.0	17.5	102.3	-	1-3
750	293.5	4.5	12.7	111.2	_	1-3
1000	299.5	2.9	8.0	120.6	_	1-3

H3 этой таблицы виден рост температур T_L и T_K , уменьшение ΔT_L^- и Δp_L по мере увеличения давления при кристаллизации. Что касается твёрдофазного превращения при

температуре T_K , то при всех давлениях переохлаждений ΔT_K^- относительно T_K не наблюдалось, но при этом при всех давлениях при T_K фиксировалось небольшое падение давления 1-3 атм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тот факт, что температура T_K (как и T_L) pactët c температура плавления внешнего увеличением давления соответствии Клапейроназаконом Клаузиуса для фазовых превращений, свидетельствует о некоем твёрдофазовом превращении бензола в условиях низких температур и высоких давлений. В пользу этого предположения говорит и явление падения давления Δp_{K} при температуре T_{K} полиморфного превращения, аналогично падению давления Δp_L при кристаллизации.

Для интерпретации твёрдофазного превращения приведём несколько известных диаграмм состояния бензола в координатах T - p. На рис. 6 приведена одна из них [7]. На этой диаграмме указаны: L – жидкая фаза, G – газообразное состояние, S I-IV — твердые фазы, P I-III полимеры, TP1-TP3 – тройные точки, T_b – температура кипения, C_p – критическая точка; кривая ABC и D ограничивает область полимеризации. Согласно этой данные диаграмме, возможных превращениях в бензоле при температурах ниже 200 К при давлениях до 1000 атм отсутствуют.

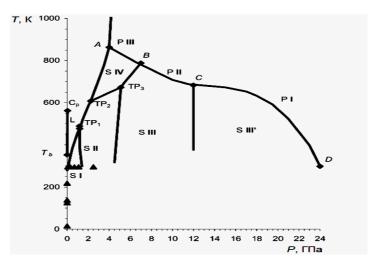


Рис. 6. Фазовая диаграмма бензола [9]

Из этой диаграммы следует важный вывод о том, что в наших условиях при р = 200-1000 атм разрушение молекулы бензола и полимеризации ожидать не приходится. Эти явления могут происходить лишь при гораздо больших давлениях и более высоких температурах. Причём даже при самой низкой

температуре (в точке D, рис. 6) для явления полимеризации необходимы сверхвысокие давления $\sim\!24~\Gamma\Pi a$.

Более приемлемой диаграммой для пояснения твёрдофазного превращения можно ориентировочно считать диаграмму [8] (рис. 7).

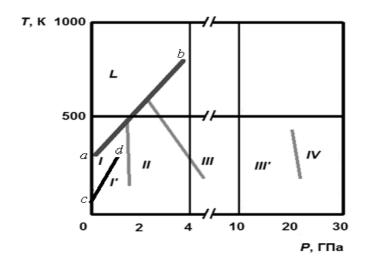
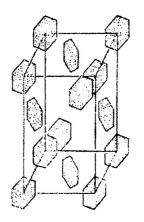
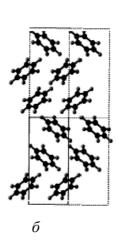


Рис. 7. Фазовая диаграмма бензола [8]. На диаграмме I и I' – ромбические структуры P_{bca} , II – предположительно моноклинная структура, III и III' – моноклинные структуры $P2_1/c$, IV – полимер

На этой диаграмме при низких температурах (ниже 130 К) имеется линия разграничивающая твёрдофазный переход $I \to I'$ при давлениях < 0.1 ГПа. Поскольку между линией ab. разграничивающей твёрдую И жидкую фазу, и линией cdдругих фазовых переходов не указано, то можно считать, твёрдая фаза I соответствует гранецентрированной ромбической параметрами a = 7.46; решётке c = 7.03 Å: $V = 507.1 \,\text{Å}^3$ в b = 9.67: нормальных условиях [7]. Модификация же I' также является ромбической, но несколько сжатыми параметрами $a \approx 7.24$;

 $b \approx 9.31$; $c \approx 6.76 \,\text{Å}$; $V = 455.6 \,\text{Å}^3$ [9]. Как видим, возможный скачок объёма на ~10% c выделением теплоты $\Delta H_{K} \approx 1,11 \,\mathrm{кДж/моль}$ явно указывают на фазовое превращение І-го рода, а именно полиморфный $I \rightarrow I'$ переход температуре T_{K} . Что касается перестройки молекул бензола в твёрдой фазе, то «укладка» возможно под давлением молекул C_6H_6 становится более плотной. На рис. 8 а показано расположение молекул бензола в элементарной ячейке при ~270 К в модификации I [5], а на рис. 8 δ – в проекции на плоскость (100).





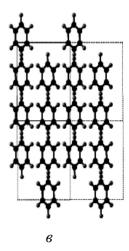


Рис. 8. Кристаллические структуры бензола: a – элементарная ячейка, δ – проекция элементарной ячейки при нормальных условиях, s – проекция элементарной ячейки под давлением

В нормальных условиях плоскости бензольных колец C_6H_6 , расположенные по узлам, параллельны друг другу. Остальные бензольные кольца в элементарной ячейке попарно лежат в плоскостях, отличных от узловых плоскостей. При твёрдофазном

превращении $I \to I'$, по-видимому, происходит разворот колец, расположенных в центре граней ячейки, в сторону базовых бензольных плоскостей с сохранением кристаллической модификации, но с большей упаковкой молекул [9] (рис. 8 ε).

REFERENCES

- 1. Azreg-Aïnou M., Hüseynov A., Ibrahimoğlu B. Phase equilibrium and metastability of liquid benzene at nigh pressures. *J. of Chemical Physics*. 124. 204505 (2006).
- 2. İbrahimoğlu B. and Rehimov A.M. *Engineering Physics Review.* **19**, 498,1985.
- 3. İbrahimoğlu B. and Rehimov A.M. Phase Transitions in Liquids. *Azerbaijan Academy of Science*, Baku, 1984, pp. 1–12.
- 4. İbrahimoğlu B. and Aliyev N.F. Contribution to the Scientific and Technical Congress on Heat Processes, Baku, Azerbaijan, 1986.
- 5. Broude V.L. Spectral studies of benzene. Успехи физических наук - Physics-Uspekhi,

- 1961, vol. LXXIV, no.4, pp.577-608.(In Russian).
- 6. Encyclopedic Dictionary of Chemistry. Directory. Moskow, 1983. 792 p.
- 7.Budzianowski A., Katrusiak A. Presse-frozen benzene I revisited. *Acta Crystallographica Section B.* 2006, B. vol.62. p. 95.
- 8. Tonkov E. Yu. High pressure transformations. *A Handdook*, 1992. vol. 3. p. 36
- 9.Qiang Zhu. Crystal structure prediction and its application in Earth and materils sciences. *A Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy.* 2013, p.50.

PHASE TRANSFORMATIONS OF BENZENE IN TERMS OF LOW TEMPERATUES AND HIGH PRESSURES

¹B.Ibrahimogly, ¹Chidem Kanbesh, ²I.M.Ahmedov

Abdullah Gul University (AGU)

Kayseri, Turkey; e-mail:beycanibrahimoglu@yahoo.com

²Baku State University

23, Z.Khalilov str., AZ 1148 Baku Azerbaijan; e-mail:idrismecid@yahoo.com

The paper provides results of various phase transformations of benzene under the effect of static external pressures up to 1000 atm. at the continuous reduction of temperatures from 300 to 50 K. Explorations carried out in terms of continuous benzene cooling under pressures from 150 to 1000 atm. made it possible to establish two effects of Δp pressure drop. The first effect dealt with Δp_L melting temperature in terms of transition from liquid phase into crystalline; the second effect - Δp_K after freezing at low temperature of T_K .

Keywords: temperature of crystallization start, temperature of equilibrium crystallization, thermogramme, solid-phase transformation.

BENZOLUN AŞAĞI TEMPERATUR VƏ YÜKSƏK TƏZYİQ ŞƏRAİTİNDƏ FAZA ÇEVRİLMƏLƏRİ

¹B.İbrahimoğlu, ¹Çidem Kanbeş, ²İ.M.Əhmədov ¹Abdullah Gül Universiteti Türkiyə, Kayseri şəh., e-mail:beycanibrahimoglu@yahoo.com ²Bakı Dövlət Universiteti AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: idrismecid@yahoo.com

Benzolun 1000 atm statik təzyiqdə və temperaturun 300K-dən 50K-ə qədər aramsız düşən şəraitdə müxtəlif faza cevrilmələri tədqiq olunub. Tədqiqat nəticəsində təzyiqin iki aşagı düşmə effekti (Δp) müşahidə olunub. Birincisi (Δp_L) benzolun maye fazadan kristallik fazaya keçidində ərimə temperaturunda baş verir, ikincisi isə (Δp_K) donandan sonra aşağı temperaturda (T_K).

Açar sözlər: kristallaşma temperaturu, termoqram, bərk fazada çevrilmə.

Поступила в редакцию 14.09.2015.