

## ANALIZA TERMICZNA

## WSTĘP

Zespół ciał (substancji) stanowiący w danej chwili przedmiot naszych badań nazywamy **układem**, a wszystko co znajduje się na zewnątrz niego, **otoczeniem**. Poszczególne jednolite części układu oddzielone od innych wyraźnymi powierzchniami granicznymi nazywamy **fazami** tego układu. W układzie złożonym z wody, lodu i pary wodnej fazami są lód, woda i jej para. Fazy te występują w różnych stanach skupienia, a przejście dowolnej fazy układu z jednego stanu skupienia w inny, nazywamy **przemianą fazową**. Fazy mogą być jednorodne (czysta woda) i niejednorodne (roztwór chlorku sodowego w wodzie). Każdy układ zbudowany jest z pewnej liczby niezależnych składników, przez które rozumie się substancje konieczne do zbudowania wszystkich faz układu. Np. układ *lód-woda-para wodna* jest układem trójfazowym ale jednoskładnikowym. Układ *chloroform-kwas octowy-woda* jest układem trójskładnikowym, jednofazowym. Liczba faz  $f$  w każdym układzie zależy od takich czynników (parametrów) jak ciśnienie  $p$ , temperatura  $T$ , skład (wyrażony stężeniami  $c$ ) itp. Tę liczbę parametrów, które możemy zmieniać bez wywoływania zaniku lub powstania nowej fazy nazywamy **stopniami swobody** układu. Pomędzy liczbą stopni swobody  $s$ , ilością faz  $f$  i ilością składników  $n$  w każdym układzie istnieje zależność określona przez regułę faz wyprowadzoną przez Gibbsa. Reguła ta mówi, że suma liczby faz i stopni swobody w dowolnym układzie jest równa liczbie składników powiększonej o dwa. Zależność tę można wyrazić równaniem:

$$f + s = n + 2 \tag{1}$$

Układy zawierające tylko fazy stałe i fazy ciekłe, a niezawierające fazy gazowej noszą nazwę **układów skondensowanych**. Występują one tam, gdzie ciśnienie zewnętrzne przewyższa prężność pary nasyconej w danej temperaturze. Należą tutaj układy metaliczne i krzemianowe niektórych związków organicznych oraz inne.

Ustalenie ciśnienia w tych układach pociąga za sobą obniżenie stopni swobody o jeden, wobec czego reguła faz przybiera postać:

$$f + s = n + 1 \tag{2}$$

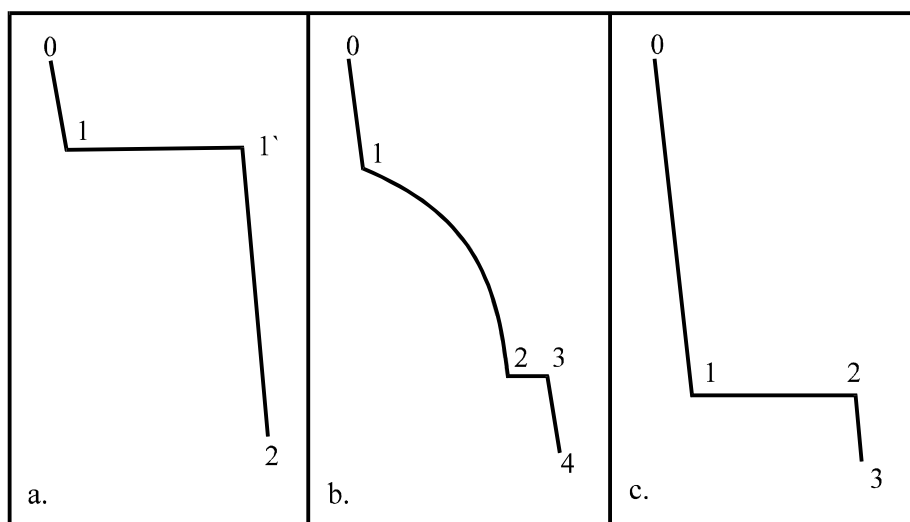
Gdy w skondensowanym układzie dwuskładnikowym, w warunkach izobarycznych (stałe ciśnienie) istnieją w stanie równowagi dwie fazy (np. roztwór ciekły i jedna faza stała) wtedy układ posiada jeden stopień swobody. Oznacza to, że w tych warunkach wystarcza jeden parametr dla jednoznacznego określenia stanu układu. Może nim być temperatura lub stężenie jednego ze składników w jednej z faz. Innymi słowy, temperatura w której mogą współistnieć w stanie równowagi dwie fazy w układzie skondensowanym dwuskładnikowym w warunkach izobarycznych, jednoznacznie określa stężenie składników w obu fazach lub odwrotnie, stężenie jednego ze składników w jednej z faz określa temperaturę, w której obie fazy mogą współistnieć w stanie równowagi. Funkcja zależności między tymi wielkościami (tzn. między temperaturą współistnienia dwóch faz a stężeniami składników w tych fazach) przedstawiona na wykresie tworzy tzw. wykres fazowy dla układu dwuskładnikowego.

Jeśli w dwuskładnikowym układzie skondensowanym występują trzy fazy wówczas liczba stopni swobody równa się zeru. W przypadku kiedy fazami są dwa ciała stałe oraz roztwór ciekły, wówczas odpowiedni punkt na wykresie fazowym nosi nazwę **punktu eutektycznego**. Układ znajdujący się w punkcie eutektycznym posiada zero stopni swobody, krzepnięcie roztworu w punkcie eutektycznym musi zachodzić bez zmiany składu.

Mieszanie drobnych kryształów składników A i B, która wydziela się w takich warunkach, nazywamy **mieszaniem eutektyczną**, a temperaturę w której odbywa się krzepnięcie całego roztworu o składzie

eutektycznym - **temperaturą eutektyczną**. **Analiza termiczna** polega na wyznaczaniu tzw. krzywych chłodzenia (temperatura = f(czas)) składników czystych badanego układu oraz szeregu ich mieszanin i sporządzenia na ich podstawie wykresu fazowego.

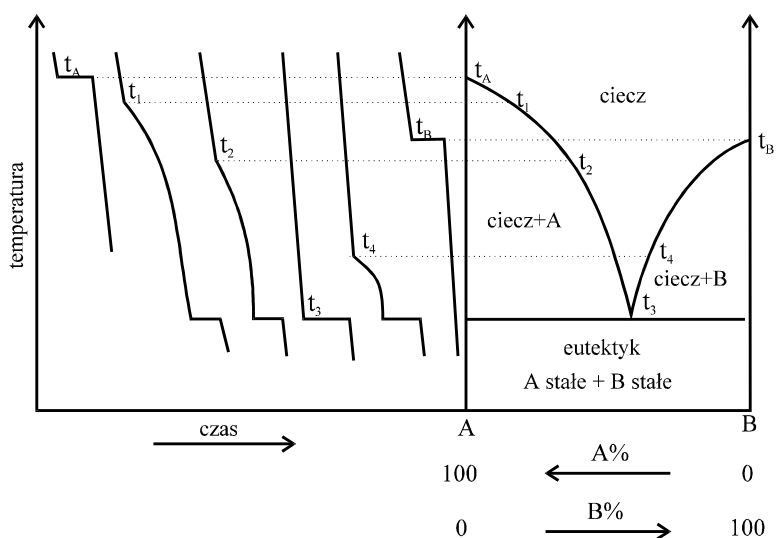
Mieszanki dwuskładnikowe (np. utworzone z czystych związków chemicznych lub stopy utworzone z czystych metali) charakteryzują się innym kształtem krzywych chłodzenia, niż czyste składniki. (Rys. 1)



Rys. 1 a. czysta substancja, b. mieszanina, c. mieszanina eutektyczna.

W czasie procesu chłodzenia czystego składnika temperatura zachowuje stałą wartość (Rys. 1a). Zgodnie z tym na krzywej chłodzenia procesowi krystalizacji odpowiada poziomy odcinek 1-1'. Zahamowanie spadku temperatury spowodowane jest tym, że ciepło wydzielane podczas krystalizacji kompensuje straty ciepła spowodowane odprowadzeniem ciepła do otoczenia w wyniku różnicy temperatur. Gdy proces przemiany fazowej zostaje zakończony (punkt 1') temperatura próbki spada wzdłuż odcinka 1'-2. W przypadku chłodzenia mieszaniny (Rys. 1b), początkowo krzywa przebiega analogicznie do krzywej 1a (odcinek 0-1). Ten zakres odpowiada chłodzeniu cieczy dwuskładnikowej, jednofazowej. W temperaturze odpowiadającej punktowi 1 (załamanie na krzywej) rozpoczyna się wydzielanie kryształów składnika, będącego w nadmiarze w stosunku do składu mieszaniny eutektycznej. Temperatura początku wydzielania tego składnika jest niższa od temperatury krzepnięcia czystego składnika. W wyniku krystalizacji jednego ze składników, stężenie drugiego składnika w roztworze stale rośnie, więc temperatura krzepnięcia stale spada wzdłuż odcinka 1-2. Punkt 2 odpowiada osiągnięciu przez układ składu eutektycznego i temperatury krzepnięcia mieszanki eutektycznej. W punkcie eutektycznym współistnieją trzy fazy (dwie stałe i jedna ciekła), zatem w czasie procesu krzepnięcia  $s = 0$ . Tłumaczy to niezmiennosc temperatury podczas procesu krzepnięcia, co wyraża się poziomym przebiegiem odcinka 2-3. Odcinek 3-4 odpowiada stygnięciu układu złożonego z dwóch faz stałych. Mieszanka eutektyczna jest charakteryzowana podobną krzywą (Rys. 1c) jak dla czystego składnika z tym, że odcinek odpowiadający temperaturze krzepnięcia jest znacznie niżej położony.

Wykres fazowy (Rys. 2) wykonuje się w ten sposób, że oś odciętych dzieli się na 100 części i odkłada na niej procentowy skład danych stopów lub mieszanin. Na osi rzędnych odkłada się temperaturę przemian fazowych czystych składników A i B oraz temperatury początku i końca krzepnięcia poszczególnych badanych mieszanin 1, 2, 3, 4.



Rys. 2 Konstrukcja wykresu fazowego w oparciu o krzywe chłodzenia

Na otrzymanym w ten sposób wykresie fazowym (Rys. 2) zaznaczono jakie fazy występują w danym polu wykresu. Wykresy fazowe pozwalają na wyznaczenie stężenia składników fazowych istniejących w stopie lub mieszaninie, w określonej temperaturze dla znanego składu sumarycznego oraz na wyznaczenie ilościowego stosunku faz w tych warunkach.

W celu zapoznania się z różnorodnością wykresów fazowych prosimy odwiedzenie stron WWW

[http://www.sgte.org/fact/documentation/SGTE/SGTE\\_Figs.htm](http://www.sgte.org/fact/documentation/SGTE/SGTE_Figs.htm)

[http://www.doitpoms.ac.uk/miclib/phase\\_diagrams.php](http://www.doitpoms.ac.uk/miclib/phase_diagrams.php)

## CEL ĆWICZENIA

- Wyznaczenie składu i temperatury eutektycznej.

## APARATURA I DROBNY SPRZĘT

- Łażnia piaskowa.
- Termometr elektroniczny – Miernik uniwersalny METEX z czujnikiem temperatury (termopara).
- Tygle porcelanowe - 6 sztuk.
- Łyżeczka.
- Szczypce do tygli.

## ODCZYNNIKI

- Bezwodnik kwasu ftalowego.
- Naftalen.

**PRZEBIEG ĆWICZENIA**

1. Przygotować 6 próbek mieszaniny (naftalen-bezwodnik kwasu ftalowego) o następującym składzie:

Nr próbki	1	2	3	4	5	6
Naftalen	-	1.5g	2.5g	3.5g	4.25g	5g
Bezwodnik kwasu ftalowego	5g	3.5g	2.5g	1.5g	0.75g	-
Razem	5g	5g	5g	5g	5g	5g

2. Uruchomić komputer.

3. Uruchomić program METEX SCOPEVIEW znajdujący się na pulpicie oraz miernik METEX.

4. W programie METEX SCOPEVIEW

- nacisnąć przycisk POWER w celu sprawdzenia komunikacji z miernikiem (program powinien zacząć rejestrować wskazania miernika).
- następnie nacisnąć przycisk SCOPE w celu uruchomienia panelu sterującego układem.
- ustawić odpowiedni zakres temperatur ( od 40 do 200°C - zgodnie ze wskazaniem prowadzącego), oraz czas próbkowania co 20s
- nadać nazwę plikowi przed rozpoczęciem pomiaru (naciskając przycisk RECORD)
- nacisnąć przycisk SCOPE w celu uruchomienia panelu rejestrującego
- rozpoczęcie rejestracji pomiaru następuje po naciśnięciu przycisku RUN, a zakończenie po naciśnięciu przycisku STOP
- **Postępować zgodnie z instrukcją obsługi programu znajdującą się przy ćwiczeniu i wskazaniem prowadzącego.**

5. Próbkę nr 1 ogrzać do temperatury ok. 150°C w łaźni piaskowej, następnie zdjąć z łaźni, ustawić pod statywem i zanurzyć sondę.

6. Uruchomić rejestrację pomiaru naciskając przycisk RUN

7. Gdy temperatura próbki spadnie do 40°C zakończyć pomiar naciskając przycisk STOP.

8. Pomiar powtórzyć dla kolejnych próbek.

**Każdą mieszaninę ogrzać do temperatury ok. 150°C (próbki nr 6 ogrzać tylko do ok. 90°C)**

**Uwaga!**

Po zastygnięciu mieszaniny przenieść tygiel znowu na łaźnię i dopiero po stopieniu próbki wyjąć sondę, a zawartość tygla wylać do specjalnego pojemnika.

**Nie wylewać zawartości tygla do zlewu !!**

**OPRACOWANIE WYNIKÓW**

1. Obliczyć skład procentowy mieszanin.

2. Wykreślić krzywe chłodzenia wszystkich prób (temperatura - czas).

3. W oparciu o przebieg krzywych chłodzenia wyznaczyć temperatury załamań i przystanków.

4. Sporządzić wykres fazowy badanego układu.

5. Wyznaczyć skład i temperaturę mieszaniny eutektycznej.

..... Wydział	..... Imię i Nazwisko studenta	..... Data wykonywania ćwiczenia:
..... Kierunek Studia niestacjonarne		
Nr grupy: .....	..... Nr ćwiczenia:	..... Nazwisko Prowadzącego:
Nr zespołu: .....		

1. Temat ćwiczenia:

2. Cel ćwiczenia:

3. Pomiary:

4. Obliczenia:

5. Wykresy:

6. Wnioski:

WYKORZYSTAJ