

RÓWNOWAGA W UKŁADZIE DWUSKŁADNIKOWYM

CIAŁO STAŁE - CIECZ

opracowanie: Barbara Stypuła

Wprowadzenie

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z opisem i analizą przemian fizycznych, jakim podlegają substancje w czasie ogrzewania i chłodzenia oraz gdy zmienia się ich skład.

Przemiany te można analizować na podstawie reguły faz wyprowadzonej przez J.W. Gibbsa. Zastosowanie reguły faz, wymaga precyzyjnego operowania pewnymi pojęciami, dlatego zaczniemy od przedstawienia kilku podstawowych definicji.

1. Definicje

Faza – wg Gibbsa oznacza stan materii, który jest jednorodny w całym obszarze, nie tylko pod względem składu chemicznego, lecz również stanu fizycznego, innymi słowy jest to stan materii, który charakteryzuje się (makroskopową jednorodnością oraz określonym mikroskopowym uporządkowaniem. Tak, więc mówimy o fazie stałej ciekłej i gazowej substancji oraz o różnych fazach stałych (np. odmiany alotropowe -fosfor biały i czerwony).

Liczbę faz w układzie oznaczamy zwykle literą β lub f . Gaz lub mieszanina gazów jest pojedynczą fazą. Dwie całkowicie rozpuszczające się ciecze, tworzące roztwór rzeczywisty, również tworzą jedną fazę ciekłą. Stop dwóch metali może być układem jednofazowym, gdy metale te tworzą roztwór stały, (roztwór substancji stałej A w substancji stałej B w skali molekularnej jest jednorodny), albo dwufazowym, gdy metale te nie mieszają się.

Składnik układu jest to indywiduum chemiczne (atom, jon, cząsteczka), które jest w nim obecne. Wyróżnia się pojęcie składnika niezależnego. **Liczba składników niezależnych** α lub n jest to minimalna liczba niezależnych indywiduów chemicznych, niezbędna do określenia wszystkich faz obecnych w układzie.

2. Diagramy fazowe, reguła faz Gibbsa

Diagram równowag fazowych przedstawia, w sposób graficzny, wartości ciśnienia i temperatury, przy których dana faza jest termodynamicznie trwała.

Linie ograniczające trwałość faz - nazywane liniami równowagi, określają wartości T i p , dla których dane dwie fazy współistnieją w równowadze.

Jak wynika z I i II zasady termodynamiki **warunkiem równowagi termodynamicznej w układzie wielofazowym i wieloskładnikowym jest równość potencjałów chemicznych dla każdego składnika we wszystkich fazach**. Innymi słowy, w stanie równowagi termodynamicznej potencjał chemiczny substancji w całej próbce jest taki sam – bez względu na liczbę faz.

Jeżeli mamy α składników i β faz Każdy składnik spełni $(\beta-1)$ równań:

$$\mu_1 = \mu_1 = \mu_1 = \dots \mu_1$$

Wyprowadzona o te założenia reguła faz określa ilość stopni swobody, czyli ilość parametrów, które można zmienić nie zmieniając ilości faz.

$$s = \alpha - \beta + 2$$

3. Ogólne właściwości diagramów fazowych

3.1. Diagram równowag fazowych dla układu jednoskładnikowego (czyli dla substancji czystej)

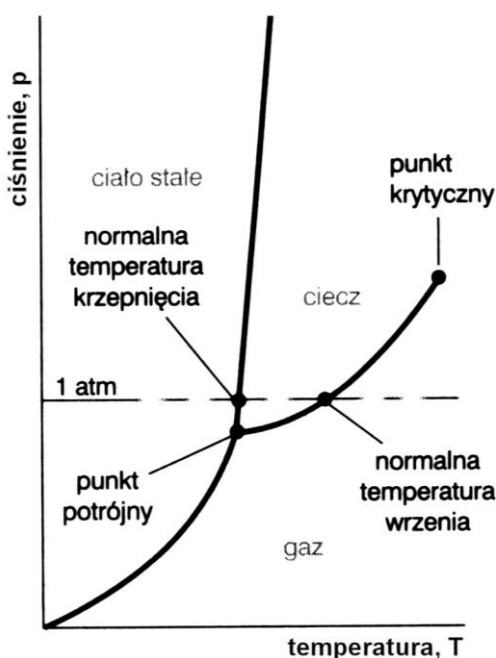
Dla układu jednoskładnikowego, takiego jak np. czysta woda, liczba stopni swobody wynosi 2 (zgodnie z równaniem: $s = 1 - 1 + 2 = 2$).

Co oznacza, że można zmieniać niezależnie zarówno ciśnienie jak i temperaturę, nie powodując zmiany liczby faz, czyli pojedynczą fazę na diagramie reprezentuje powierzchnia, Rys.1.

Gdy w układzie znajdują się dwie fazy w równowadze, $s = 1$, zgodnie z regułą faz:

$$s = 1 - 2 + 2$$

Oznacza to, że jeżeli ustalimy np. ciśnienie to obie fazy współistnieją w ściśle określonej temperaturze, czyli równowaga współistnienia dwóch faz określona jest za pomocą linii.



Rys.1. Ogólny schemat diagramu równowag fazowych dla układu jednoskładnikowego.

Ciśnienie fazy gazowej, będącej w równowadze z fazą ciekłą w danej temperaturze nazywamy **prężnością (albo ciśnieniem) pary nasyconej**. Linia równowagi pomiędzy cieczą i gazem pokazuje jak zmienia się prężność pary nasyconej nad cieczą ze zmianą temperatury. Innymi słowy, linia ta - jest wykresem zależności ciśnienia pary nasyconej od temperatury.

Temperatura w której ciśnienie pary nasyconej nad cieczą jest równe ciśnieniu zewnętrznemu, nosi nazwę **temperatury wrzenia** T_w . Jeżeli ciśnienie zewnętrzne wynosi 1atm., T_w - nazywamy normalną temperaturą wrzenia. Jeżeli $p = 1\text{bar}$, T_w - nazywamy standardową temperaturą wrzenia.

Gdy ciecz ogrzewamy w naczyniu zamkniętym, wrzenie nie następuje. Temperatura, prężność pary oraz jej gęstość wzrastają w sposób ciągły. W tym samym czasie gęstość cieczy maleje. Gdy dochodzi do stanu, w którym gęstość pary jest równa gęstości cieczy, powierzchnia dzieląca te dwie fazy zanika.

Temperatura, w której powierzchnia graniczna zanika nazywana jest **temperatura krytyczną** T_{kr} . Ciśnienie pary w temperaturze krytycznej nosi nazwę ciśnienia krytycznego i wraz z temperaturą krytyczną określa położenie, na wykresie fazowym punktu krytycznego.

Powyżej temperatury krytycznej, nie jest możliwe wytworzenie się fazy ciekłej działaniem wysokiego ciśnienia. Z tego powodu linia równowagi ciecz – para urywa się w punkcie krytycznym. Jedna „wspólna” faza istniejąca powyżej tego punktu nosi nazwę fazy nadkrytycznej.

Linia równowagi ciało stałe gaz – odzwierciedla zależność prężności par sublimacji ciała stałego (ciśnienie fazy gazowej będącej w równowadze z fazą stałą w danej temperaturze, **nazywamy prężnością par sublimacji**).

Linia równowagi pomiędzy ciałem stałym a cieczą pokazuje jak zmienia się temperatura topnienia, ze zmianą ciśnienia.

Temperatura, w której pod danym ciśnieniem, ciecz i ciało stałe współistnieją w równowadze, nazywamy **temperaturą topnienia (temperatura topnienia jest taka sama jak temperatura krzepnięcia)**.

Gdy ciśnienie wynosi 1atm., temperaturę krzepnięcia nazywamy normalną temperaturą krzepnięcia, natomiast, gdy ciśnienie wynosi 1bar – standardową temperaturą krzepnięcia.

Innymi słowy, przy stałym ciśnieniu każda przemiana fazowa czystej substancji, zachodzi w ściśle określonej temperaturze.

Gdy trzy fazy znajdują się w równowadze, $s = 0$ ($s = 1 - 3 + 2$), układ nazywamy **inwariantnym**.

Taki stan odpowiada określonym wartościom temperatury i ciśnienia, które są charakterystyczne dla danej substancji i na, które nie mamy żadnego wpływu. Dlatego równowagę tą na diagramie reprezentuje punkt, zwany punktem potrójnym.

Z reguły faz wynika, że w układzie jednoskładnikowym maksymalnie w równowadze może znajdować się trzy fazy (cztery nie mogą, ponieważ liczba stopni swobody nie może być ujemna).

Położenie punktu potrójnego określa jedna wartość ciśnienia i jedna wartość temperatury, charakterystyczna dla danej substancji.

Punkt potrójny wody ma współrzędne:

$$T = 273,16K$$

$$p = 611Pa (6,11 \text{ bar}; 4,58Tr; 0,006atm)$$

3.2. Diagram fazowy dla układu dwuskładnikowego

Gdy układ składa się z dwóch składników, $n = 2$, to liczba stopni swobody wynosi:

$$s = 2 - \beta + 2 = 4 - \beta$$

Jeśli ciśnienie jest stałe, wtedy liczba stopni swobody wynosi:

$$s = 2 - \beta + 1 = 3 - \beta$$

Gdy ciśnienie ma wartość ustaloną, oznacza to, że jeden stopień swobody został wykorzystany. Pozostałe stopnie swobody to temperatura i skład, wyrażony najczęściej za pomocą ułamków molowych lub % masowego. Zatem, jedną z postaci diagramu fazowego jest wykres obszarów temperatury i składu, dla których poszczególne fazy są trwałe (wykres izobar).

4. Metody doświadczalne wyznaczania linii równowag fazowych

Jedną z metod wyznaczania linii równowag fazowych jest analiza termiczna układu, polegająca na pomiarach temperatury przemian fazowych w zależności od ciśnienia (lub składu dla układów dwuskładnikowych). W najprostszym wariantcie tej metody próbkę topi się (lub przeprowadza

w odmienną fazę stabilną w wyższej temperaturze), a następnie pozwala się jej stygnąć mierząc jej temperaturę w czasie stygnięcia. Gdy zachodzi przemiana fazowa, wydziela się ciepło, które podwyższa temperaturę układu i wpływa na zmianę przebiegu zależności T od czasu. Dla układu jednoskładnikowego, w czasie przemiany fazowej, temperatura będzie pozostawać stała aż cała próbka będzie tworzyć nową fazę.

Z kształtu krzywej stygnięcia łatwo jest wyznaczyć temperaturę przemiany (lub temperaturę początku i końca przemiany, jeżeli przemiana nie zachodzi w stałej temperaturze) i nanieść położenie punktów na wykres fazowy.

5. Diagramy fazowe dla układu ciecz – ciało stałe

Równowaga przejść fazowych w układach skondensowanych (topnienie, krystalizacja) zachodzą pod stałym ciśnieniem ($p = 101\,325\text{Pa}$), czyli ciśnienie ma wartość ustaloną, a to wykorzystuje jeden stopień swobody (jeden parametr intensywny w regule faz Gibbsa).

Zatem liczba stopni swobody pozostałych do dyspozycji będzie:

$$s = \alpha - \beta + 1$$

Wykresy fazowe w takim układzie mogą być przedstawione na wykresie temperatura - skład.

Z powyższych założeń wynika, że **w układach dwuskładnikowych znajdujących się pod stałym ciśnieniem procesy topnienia (krystalizacji) mogą przebiegać w zakresie temperatur lub w stałej temperaturze.**

Pierwszy z tych przypadków ma miejsce, gdy z roztworu ciekłego krystalizuje jedna faza stała (kryształy pierwiastka, związku lub roztworu stałego), wtedy:

$$\alpha = 2, \beta = 2$$

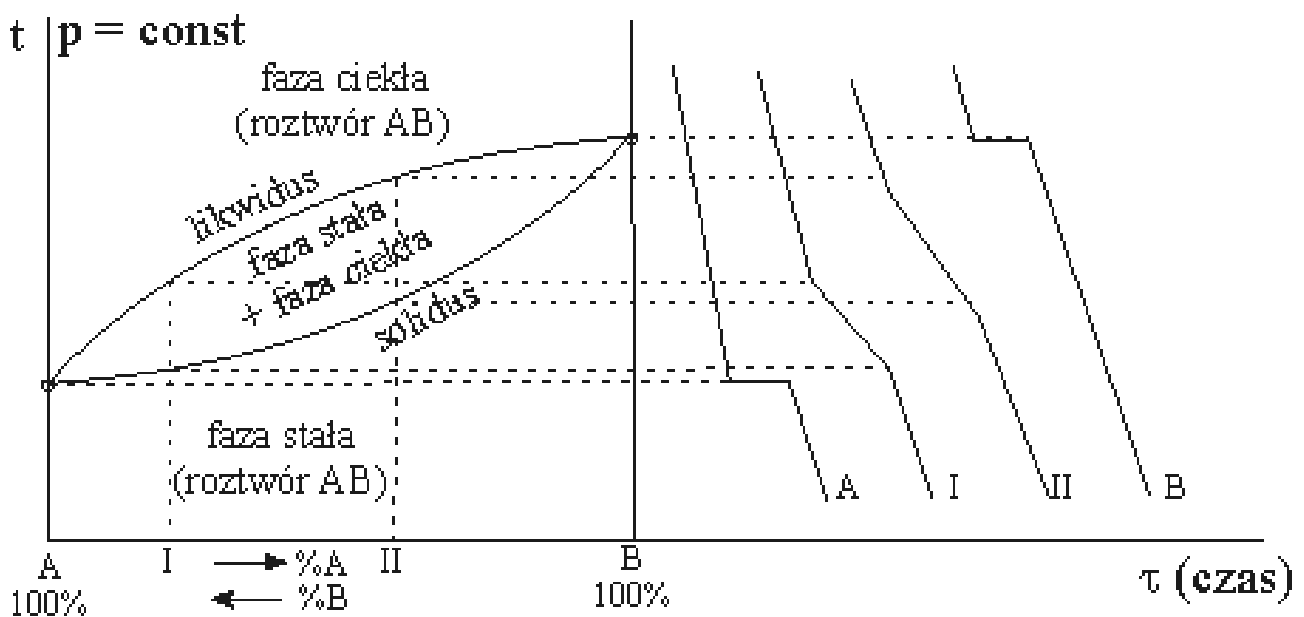
$$s = 2 - 2 + 1 = 1$$

W takim przypadku, na krzywej analizy termicznej stopu - zależności temperatury krzepnięcia (T) od czasu (t) zaznaczają się 2 punkty załamania krzywej (Rys.1a, krzywa I i II). Pierwszy odpowiada temperaturze początku, drugi – temperaturze końca krystalizacji, z roztworu ciekłego - roztworu stałego.

Innymi słowy, proces topnienia (krystalizacji) stopu dwuskładnikowego, tworzącego roztwór zarówno w stanie ciekłym jak i w stanie stałym, krystalizuje w przedziale temperatur.

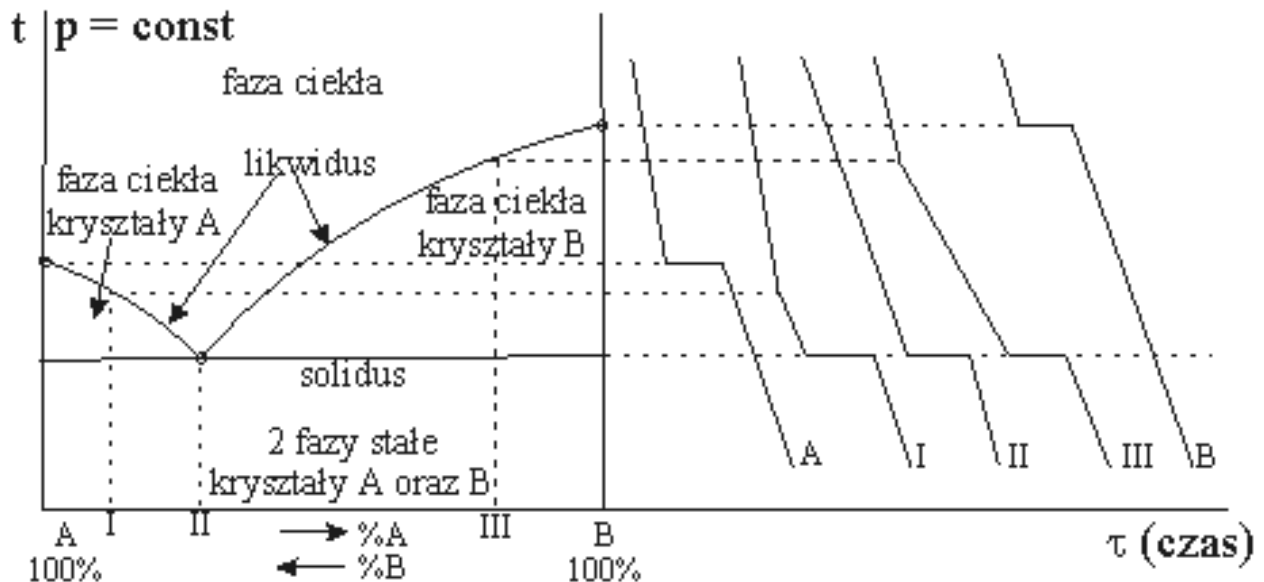
Punkty odpowiadające temperaturom początku krystalizacji, naniesione na diagram równowagi, tworzą linię – zwaną **krzywą likwidus**, natomiast – końca krystalizacji – **krzywą solidus** (rys.2.)

Obszar pomiędzy powyższymi krzywymi, jest obszarem dwufazowym – równowagi współistnienia roztworu ciekłego z roztworem stałym.



Rys.2. Krzywe równowag fazowych oraz analiz termicznych w układzie dwuskładnikowym o całkowitej rozpuszczalności składników w fazie ciekłej i stałej.

W określonym zakresie temperatur, krzepnie również jeden ze składników (A lub B) w przypadku, gdy dwa składniki (dwa metale) w stanie stałym nie tworzą roztworu (jednej fazy stałej). Wówczas, na krzywej analizy termicznej dla każdego składu, poza jednym składem zwanym eutektycznym, pojawiają się trzy punkty załamania, krzywa I i III na rys.3. Odcinek pomiędzy pierwszym i drugim punktem załamania, odpowiada temperaturze początku i końca krzepnięcia jednego składnika (A lub B – w zależności od składu stopu). Zgodnie z regułą faz, dla tego procesu, $\alpha = 2, \beta = 2, s = 1$.



Rys.3. Krzywe równowag fazowych oraz analiz termicznych w układzie dwuskładnikowym o niemal całkowitym braku rozpuszczalności składników w fazie ciekłej i stałej.

Natomiast przemiana fazowa stopu o składzie eutektycznym (oznaczonym punktem II na rys.3.) zachodzi w układzie trójfazowym (roztwór ciekły i dwie fazy stałe A i B). Stąd, podczas krzepnięcia eutektyki, krzywa studzenia wykazuje stałą temperaturę (krzywa II na rys.3.). Równowaga fazowa stopu o składzie eutektycznym, zgodnie z regułą faz, posiada zero stopni swobody:

$$s = 2 - 3 + 1 = 0$$

Innymi słowy, stop dwuskładnikowy o składzie eutektycznym, przy ustalonym ciśnieniu, krzepnie (topi się) w stałej temperaturze.

Wykonanie ćwiczenia

1. Tygiel żeliwny zawierający czysty metal (cynę lub ołów) umieszcza się w trójkącie nad palnikiem i ogrzewa się do stopienia metalu.
2. Włączyć układ pomiarowy rejestrujący $\Delta E = f(T)$.
3. Po odstawieniu palnika wprowadzić końcówkę czujnika w osłonie kwarcowej do stopionego metalu.
4. Pomiar $\Delta E = f(t)$ prowadzić aż do całkowitego zakrzepnięcia metalu. Wyniki zamieścić w tabeli 1.
5. Postępując w podany wyżej sposób wyznaczyć krzywe krzepnięcia wszystkich stopów Sn-Pb
6. 1. Rejestracja krzywych krzepnięcia:
 - Włączyć miernik UT803.
 - Wybrać pomiar temperatury ($^{\circ}\text{C}$).
 - Włączyć wtyczkę termoogniwa w gniazda Hz Ω mV - COM
 - Włączyć przycisk RS232, tak aby symbol został wyświetlony w polu wyświetlacza.
 - Sprawdzić połączenie kablowe komputer - miernik.
 - Uruchomić komputer pomiarowy.

- Po wgraniu systemu uruchomić program UT803 Interface Program
- Na wyświetlonym menu wyłączyć opcję Repeat, włączyć Sampling Interval (częstotliwość pomiaru) co 2 s.
- Pomiar uruchomić po umieszczeniu czujnika temperatury w osłonie kwarcowej w ciekłym metalu przez wybranie przycisku COM Connect. UWAGA: czujnik temperatury umieszczony w ciekłym metalu bez osłony kwarcowej ulegnie zniszczeniu.
- Rejestrację prowadzić do temperatury: Pb 250 °C, Sn 180 °C, stop 150 °C.
- Zapisanie wyników następuje przez wybranie opcji Record/Save/..... po nadaniu nazwy pliku. Plik z rozszerzeniem .xls zawiera w kolumnie D mierzone wartości temperatury.
- Wyświetlone wyniki usuwa się przez wybranie ikony „nowa karta” w polu rejestracji wyników i w polu grafiki. UWAGA! Program przy zamknięciu usuwa niezapisane wyniki.

6. Postępując w podany wyżej sposób wyznaczyć krzywe krzepnięcia wszystkich stopów Sn-Pb.

7. Odczytać z wykresu temperatury załamania i przystanki. Wyniki zamieścić w tabeli 1 na formularzu sprawozdania..

Opracowanie wyników

Na podstawie uzyskanych wyników sporządzić krzywe analizy termicznej w układzie $T = f(t)$ oraz diagram fazowy układu Sn - Pb.

Najważniejsze zagadnienia (pytania)

1. Podstawowe definicje: gaz, ciecz, ciało stałe, parametry stanu, fazy, przemiany fazowe, składniki niezależne, stopnie swobody.
2. Warunek równowagi fazowej, reguła faz Gibbsa.
3. Diagram równowagi fazowej, ogólne właściwości.
4. Analiza termiczna układu jako sposób wyznaczania diagramów
5. Przykłady diagramów fazowych, dla układu dwuskładnikowego, w układzie ciało stałe- ciecz.

Literatura

P.W. Atkins, Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa 2001,

M. Holtzer, A. Staronka, Chemia fizyczna -wprowadzenie, wyd. AGH, Kraków 2000,

J. Sędzimir, W. Ziółkowski, Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej, skrypt uczelniany AGH, Kraków 1991.

Sprawozdanie przygotować wg załączonego wzoru

(wykresy narysować na papierze milimetrowym w formacie A3)

UKŁAD DWUSKŁADNIKOWY
RÓWNOWAGA CIAŁO STAŁE – CIECZ

Nazwisko: Imię:	Wydział: Grupa: Zespół:	Data: Podpis prowadzącego:
--------------------	-------------------------------	-----------------------------------

Tabela 1. Wyniki odczytane z krzywych analizy termicznej.

Nr próbki	% wagowy		% atomowy		T [°C]	
	Sn	Pb	Sn	Pb	załamanie	przystanek
Sn			100	0	–	
I						
II						
III						
IV						
V						
Pb			0	100	–	

Obliczenia: