



Przemiany fazowe.

1 WSTĘP TEORETYCZNY

1.1. Układy jedno i wielofazowe

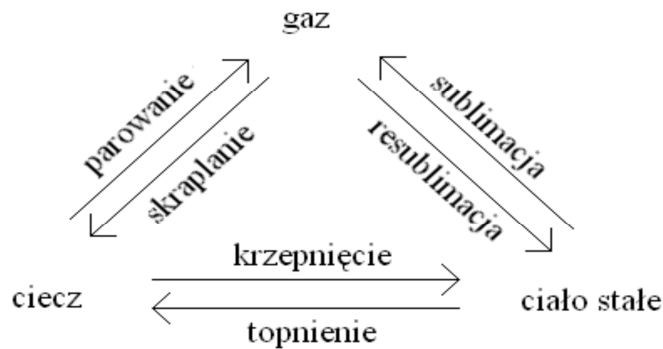
Fazą nazywamy makroskopową część układu mającą wszędzie jednakowe własności fizyczne, oddzieloną od pozostałych części tego układu powierzchnią rozdziału nazywaną granicą faz. Rozróżnia się układy jedno i wielofazowe.

Układ jednofazowy jest to układ złożony tylko z jednej fazy (stałej, ciekłej lub gazowej) substancji. Lód jest przykładem układu jednofazowego i jedno-składnikowego.

Układ wielofazowy jest układem złożonym z więcej niż jednej fazy. Przykładem układu wielofazowego może być układ złożony z wody i pary wodnej zawierający tylko jeden składnik tzn. wodą. Przykładem układu wielofazowego i wielo-składnikowego może być naczynie z wodą, do której dolaliśmy rtęci. Ponieważ rtęć nie miesza się z wodą, więc w tym przypadku mamy dwie fazy ciekłe (wodę i rtęć) oraz jedną gazową (para wodna, pary rtęci i powietrze), oraz dwa składniki którymi są woda i rtęć. Współistnienie faz możliwe jest w ściśle określonych warunkach. Warunkiem równowagi jest np. równość temperatur wszystkich faz. Jeśli warunki równowagi nie są spełnione następuje przekształcanie się jednych faz w inne.

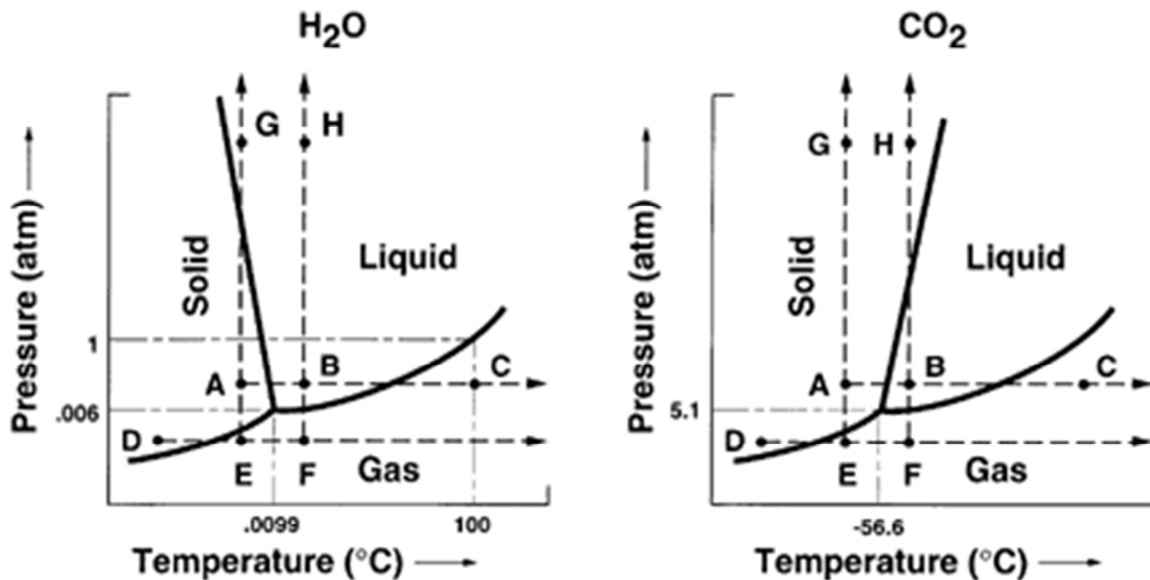
1.2. Przemiana fazowa I rodzaju:

Zmiany fazy układu, podczas których gęstość (ρ) oraz takie funkcje termodynamiczne jak: energia wewnętrzna (U), energia swobodna (F), entalpia (H) oraz entropia (S) doznają skokowej zmiany. Przy przejściach fazowych I-ego rodzaju ciepło przemiany jest różne od zera ($Q_{prz} \neq 0$) Przejściami fazowymi I-ego rodzaju są: topnienie, krzepnięcie i parowanie. Poza zmianami stanu skupienia do przejść fazowych I-ego rodzaju należą również niektóre zmiany struktury krystalicznej w ciałach stałych.



Rys.1.1. Przemiany fazowe I rodzaju

The Phase Diagrams of H₂O and CO₂



Rys.1.2. Przemiany fazowe I rodzaju na przykładzie wody i dwutlenku węgla

1.3. Krystalizacja i topnienie

Krystalizacja (krzepnięcie ciał krystalicznych) to przejście fazowe I-go rodzaju, które nie może zajść bez wymiany ciepła. Polega ona na przemianie amorficznej substancji w postać krystaliczną. Krystalizacja jest procesem egzotermicznym – tworzy mu wydzielanie ciepła w ilościach charakterystycznych dla danej substancji. Dla czystych związków i przy stałym ciśnieniu, krystalizacja zachodzi w ściśle określonej temperaturze i z wydzielaniem stałej ilości ciepła.



LABORATORIUM TERMODYNAMIKI ĆWICZENIE NR 17

Topnienie proces (ma charakter endotermiczny) odwrotny do krystalizacji do jego realizacji niezbędne jest dostarczenie pewnej ilości energii.

Należy zaznaczyć, że dla danej substancji ilość ciepła, jaką należy dostarczyć do jej topnienia jest równa ilości ciepła oddawanej przez tą substancję w procesie krystalizacji.

$$C_t = C_k$$

gdzie:

C_t - ciepło topnienia, C_k - ciepło krystalizacji

Ze względu na porządkowanie wewnątrzcząsteczkowe (tworzenie sieci krystalicznej) krystalizacja zachodzi w nieco niższej temperaturze niż topnienie. W przypadku ciał amorficznych krzepnięcie i topnienie zachodzi w tej samej temperaturze.

Etapy krystalizacji:

- nukleacja: powstawanie zarodków krystalicznych
- propagacja: wzrost pojedynczych kryształów
- reorganizacja mikrostruktury krystalicznej i zlepianie się kryształów

Krzepnięcie ciał krystalicznych zachodzić może samorzutnie pod wpływem obniżenia temperatury lub być wywoływane przez czynniki chemiczne (wprowadzenie substancji inicjujących lub przyspieszających nukleację) bądź fizyczne (bodźce mechaniczne lub dźwiękowe).

1.4. Przemiana fazowa II rodzaju:

Takie przemiany, w których ciepło przemiany równe jest zero ($Q_{prz} = 0$) i zachodzą one bez zmiany gęstości. W przemianach tych zmieniają się natomiast skokowo: ciepło właściwe, izotermiczny współczynnik ściśliwości i współczynnik rozszerzalności objętościowej. Do przejść fazowych drugiego rodzaju należą np. przejścia ferromagnetyk- paramagnetyk. Przykładem może tu być żelazo, które w temperaturze poniżej tzw. punktu Curie (768 °C) jest ferromagnetykiem i ma sieć



LABORATORIUM TERMODYNAMIKI ĆWICZENIE NR 17

krystaliczną typu α . W temperaturze 768 °C gęstość żelaza nie ulega zmianie, natomiast współczynnik rozszerzalności cieplnej zmienia się skokowo i w temperaturach wyższych staje się ujemny (długość maleje przy ogrzewaniu). Okazuje się, że w tej przemianie żelaza, zmienia się typ sieci krystalicznej z α na β . Żelazo β jest paramagnetykiem.

2. METODA I STANOWISKO DO BADAŃ PRZEJŚĆ FAZOWYCH I-GO RODZAJU NA PRZYKŁADZIE ROZTWORÓW PRZESYCONYCH

Do przedstawienia zjawiska przejścia fazowego I-go rodzaju wykorzystano próbki roztworów przesyconych. Badania zostaną przeprowadzone na stanowisku pomiarowym jak na Rys.2.1., na którym określimy ciepło właściwe badanej próbki oraz ciepło przemiany fazowej.

Przebieg eksperymentu jest następujący:

- Badana próbka (1) wygrzana wcześniej we wrzącej wodzie przez 10 min a następnie wystudzona do temperatury pokojowej stanowi element rozpatrywanego zagadnienia. Strukturą wewnętrzną jest ciecz powstała poprzez stopienie skryształizowanego roztworu.
- Sygnał akustyczny wygenerowany zgięciem blaszki umiejscowionej wewnątrz próbki powoduje krystalizacji substancji, czyli przejście fazowe I-go rodzaju, które zachodzi z wymianą ciepła. Przemiana amorficzna substancji jest procesem egzotermicznym wydzielając określoną ilość ciepła.
- W pierwszej części pomiarów wyznacza się ciepło właściwe mierzonej substancji dzięki pomiarze różnicy temperatur bezpośrednio po całkowitej krystalizacji substancji przyrównując ciepło oddane próbki z ciepłem pobranym przez wodę (Rys.2.1. wykresy koloru czarnego)

$$Q_p = Q_w$$

$$Q_p = m_p * c_p * (\Delta T)_p$$

$$Q_w = m_w * c_w * (\Delta T)_w$$

- Natomiast w drugiej części pomiaru określa się ciepło przemiany fazowej analogicznie jak w części pierwszej z tą tylko różnicą, że bezpośrednio po rozpoczęciu procesu krystalizacji badanej substancji (Rys.3.1. wykresy koloru niebieskiego)

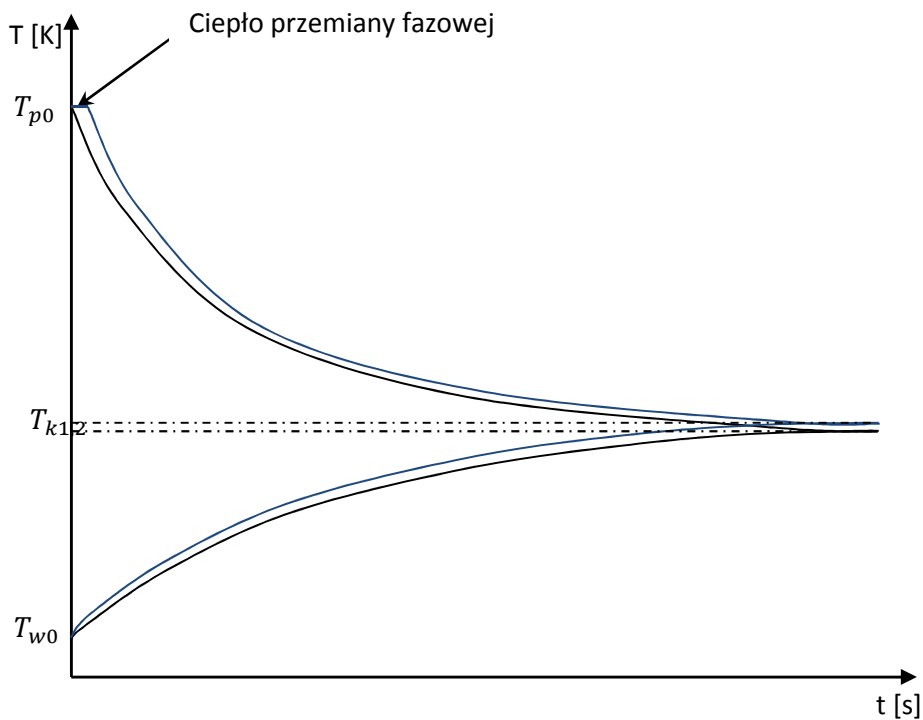
$$Q_p^* = Q_w^*$$

$$Q_p^* = L + m_p * c_p * (\Delta T)_p^*$$

$$Q_w^* = m_w * c_w * (\Delta T)_w^*$$

- Szczególny nacisk ,w tej części eksperymentu, należy położyć na pierwsze 10 sekund kiedy wydziela się ciepło przemiany fazowej ,które generuje przyrost temperatury wody, tzn.:

$$L = Q_w^* - Q_p^*$$

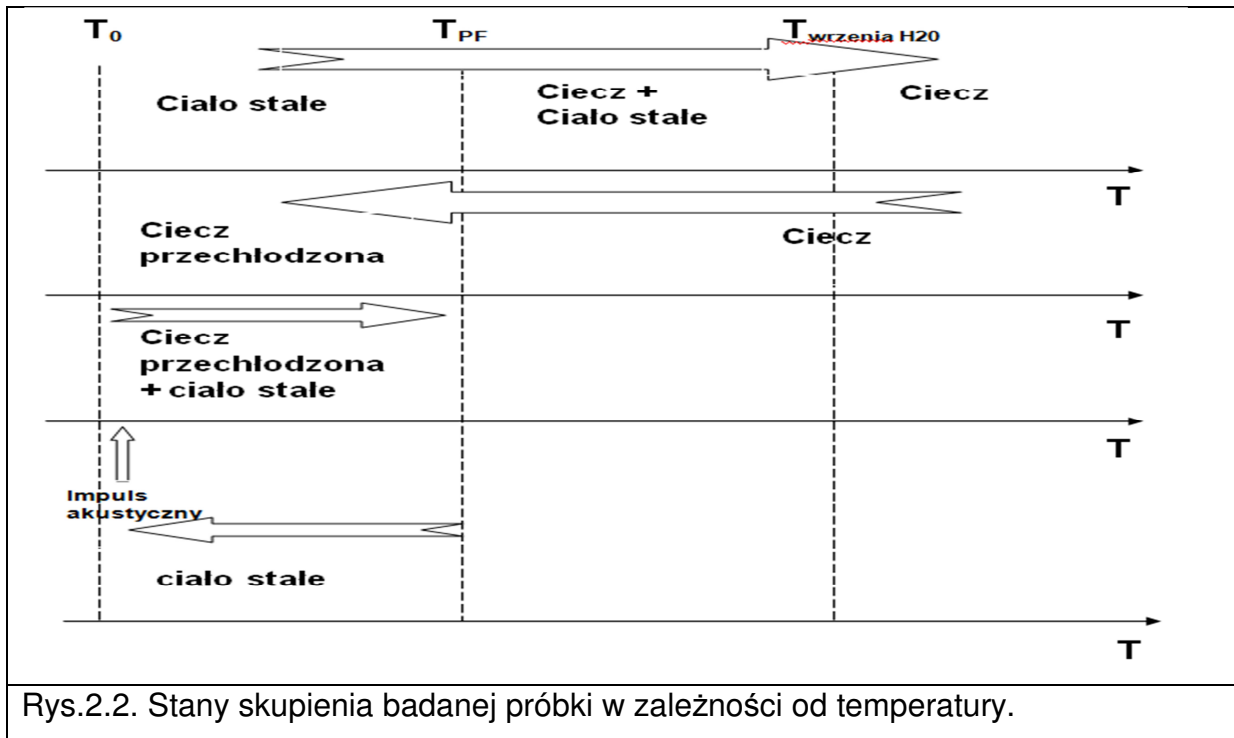


Rys.2.1.Zmiana temperatury w czasie przy zejściu przemiany fazowej

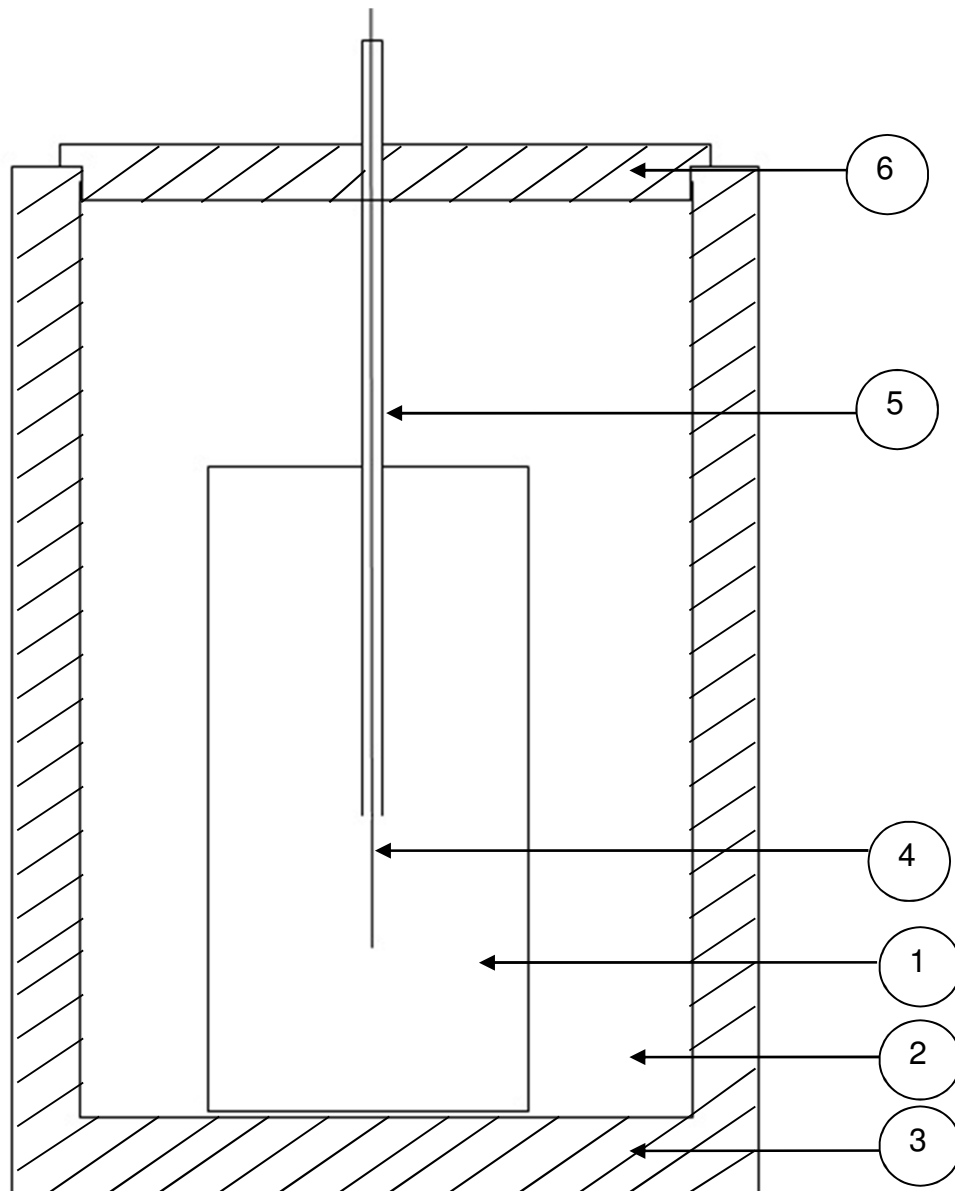


LABORATORIUM TERMODYNAMIKI

ĆWICZENIE NR 17



Rys.2.2. Stany skupienia badanej próbki w zależności od temperatury.



Rys. 2.3. Stanowisko laboratoryjne do badań ciepła przejścia fazowego I-go rodzaju:
1 – badana próbka, 2 – woda, 3 – izolacja termosu, 4 – termoelement, 5 – szklana rurka, 6 – izolacja górna.



LABORATORIUM TERMODYNAMIKI ĆWICZENIE NR 17

3. METODA I STANOWISKO DO BADAŃ PRZEJŚĆ FAZOWYCH II-GO RODZAJU NA PRZYKŁADZIE FERROMAGNETYKÓW

Do badań dyfuzyjności cieplnej wytypowano 6 stopów podwójnych żelazo - nikiel. Badania dyfuzyjności cieplnej tych stopów przeprowadzono w zakresie temperatury $300 \div 900$ K. Z wykresu równowagi fazowej stopów Fe-Ni (Rys. 2.4) wynika, że w każdym z tych stopów występuje przejście fazowe ze stanu ferromagnetycznego w stan paramagnetyczny w punkcie Curie.

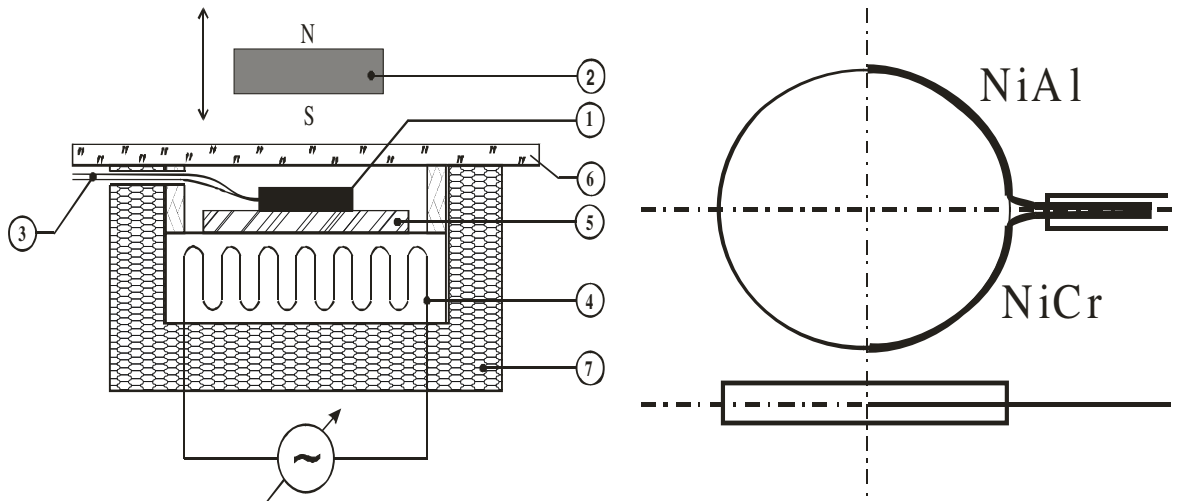
Wstępne badania położenia punktu Curie w funkcji temperatury $T_C(T)$ przeprowadzono na stanowisku pomiarowym jak na Rys. 2.4. Do badań użyto próbek o średnicy ϕ – 12 mm i grubości – około 1.5 mm. Temperaturę badanych próbek mierzono termoelementami NiCr-NiAl (chromel–alumel, typ „K”), których termoelektrody zgrzano elektrycznie z boczną powierzchnią badanej próbki (Rys. 2.4).

Przebieg eksperymentu, mający na celu wyznaczenie położenia punktu Curie i pętli histerezy badanych materiałów, był następujący:

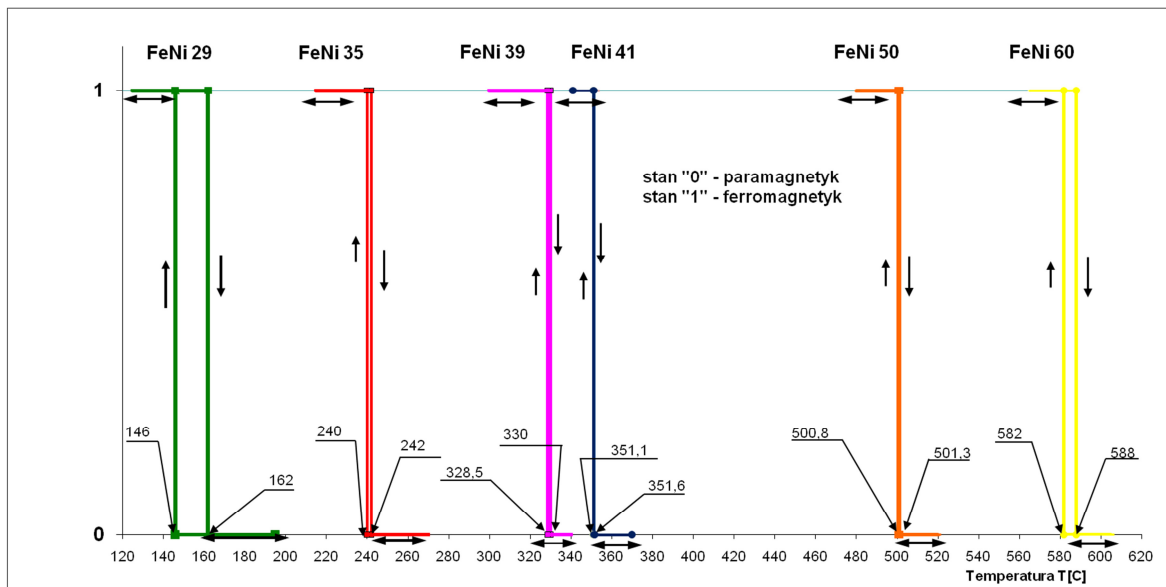
- badane próbki (1) umieszczano centralnie na płytce miedzianej (5) i włączano grzejnik (4);
- w zakresie wartości temperatury $T < T_C$ badane próbki są ferromagnetykami i w związku z tym obecność zewnętrznego pola magnetycznego [zbliżanie magnesu (2) do szklanej płytki (6)] powoduje jej oderwanie od płytki z Cu i przylgnięcie do płytki szklanej (6). Zmniejszanie pola magnetycznego [oddalanie magnesu (2) od szklanej płytki (6)] powoduje ponowne opadnięcie próbki (1) na płytkę miedzianą (5) i dalszy przyrost jej temperatury;
- po serii takich próbkowań, przy ciągle wzrastającej temperaturze badanej próbki osiąga się w końcu taką jej wartość $T = T_C$, przy której traci ona własności ferromagnetyczne, stając się paramagnetykiem i zbliżanie magnesu już nie powoduje jej odrywania od powierzchni płytki miedzianej;
- po przekroczeniu o około 20 K temperatury $T = T_{C,1}$ zaczynamy próbkę powoli oziębiać;

LABORATORIUM TERMODYNAMIKI ĆWICZENIE NR 17

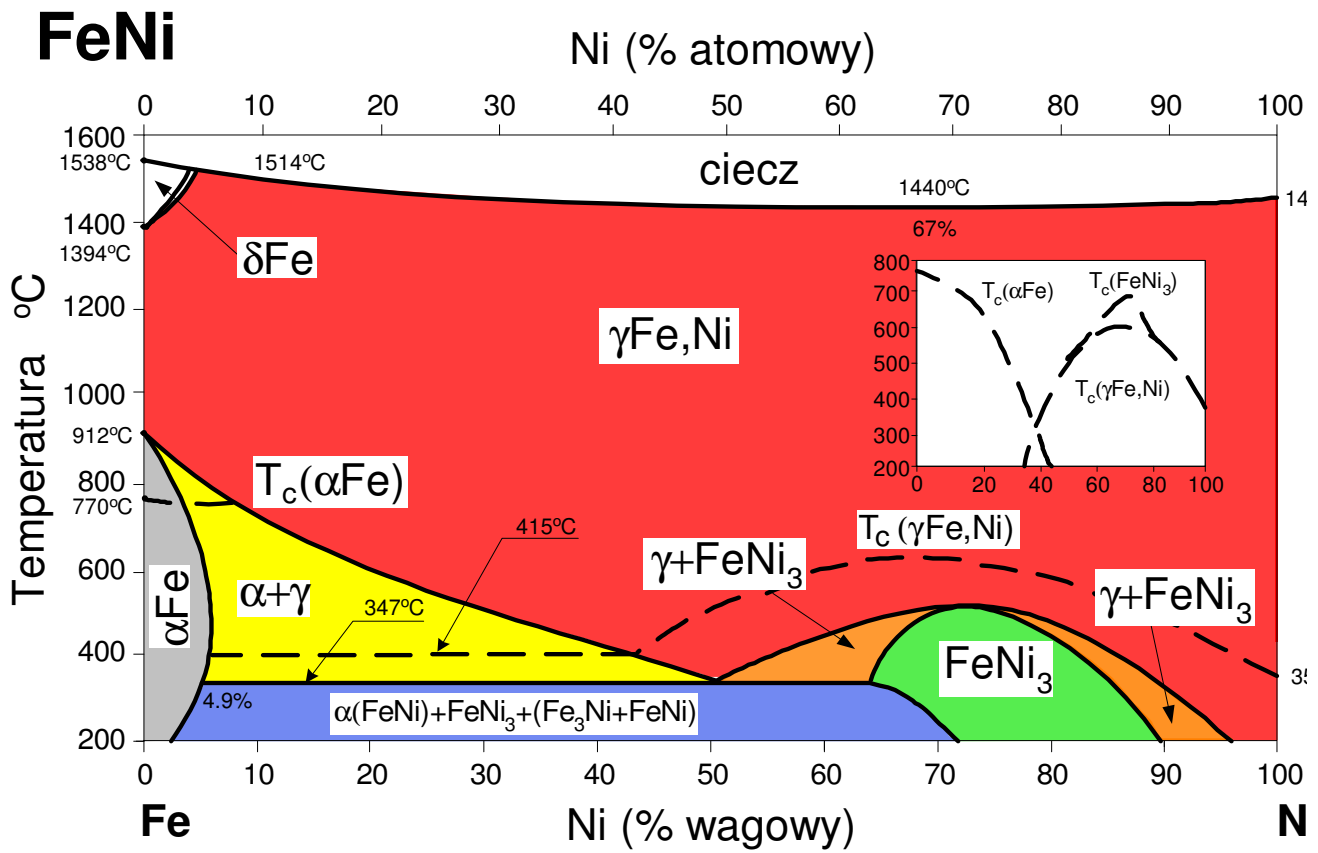
- podczas oziębiania próbki ciągle sprawdzamy, za pomocą zbliżania i oddalania magnesu, czy jest ona nadal paramagnetykiem. Temperatura, przy której badana próbka ponownie reaguje na zewnętrzne pole magnetyczne $T=T_{C,2}$ jest również temperaturą Curie. Zazwyczaj $T_{C,1} > T_{C,2}$ (pętla histerezy).



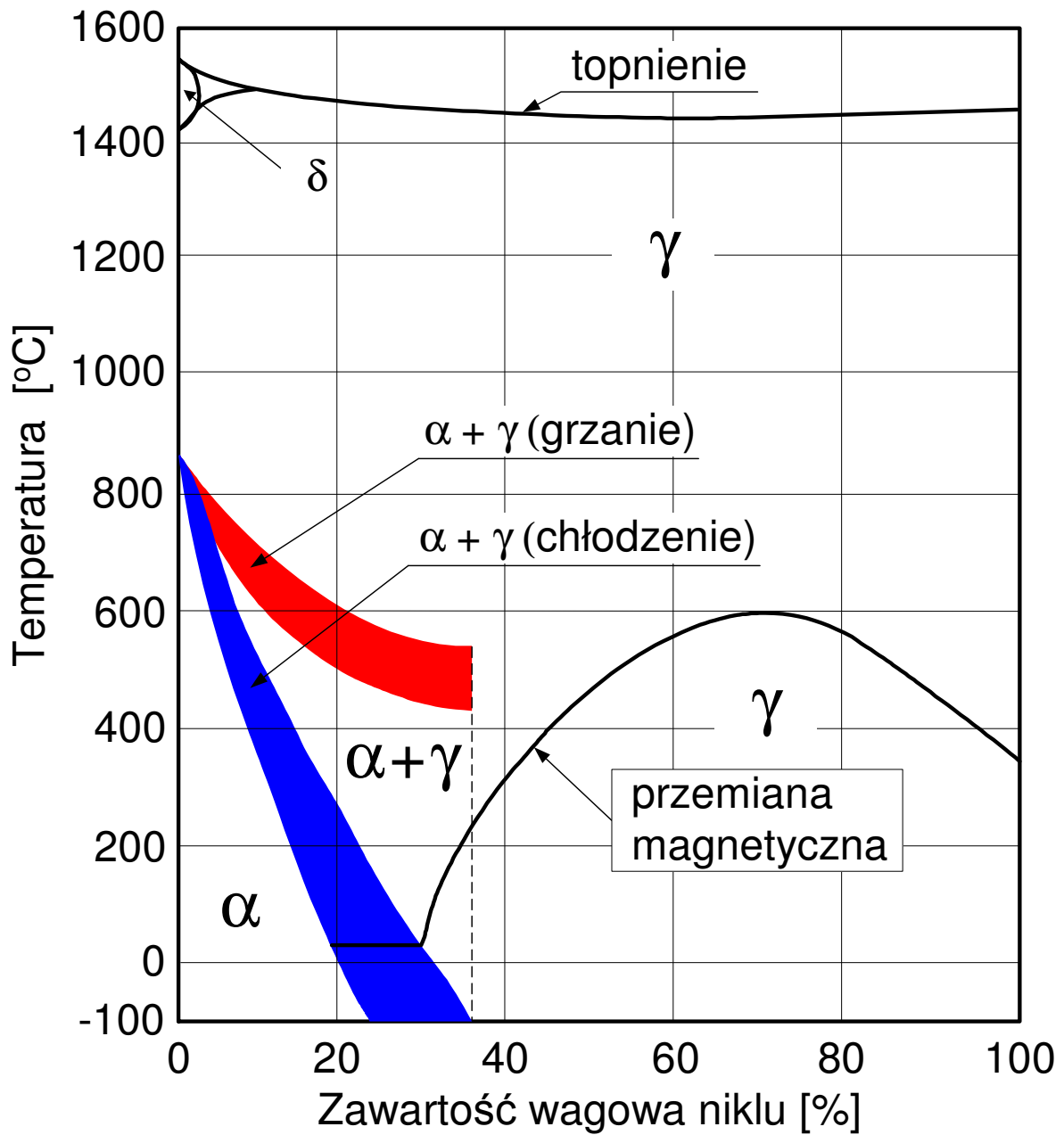
Rys. 2.4. Stanowisko laboratoryjne do badań położenia punktu Curie T_C stopów magnetycznych (Fe-Ni): 1 – badana próbka, 2 - magnes, 3 - termoelement, 4 – grzejnik, 5 – płytki miedziana (1.3 mm), 6 – płytki szklana (1 mm), 7 – izolacja.



Rys. 2.5. Doświadczalnie wyznaczone wartości punktów Curie dla stopów Fe-Ni



Rys. 2.6. Wykres fazowy stopu podwójnego FeNi ($\text{Fe}_3\text{Ni} + \text{FeNi}$ są fazami niestabilnymi)



Rys. 2.7. Wykres fazowy stopu podwójnego FeNi wykonany na podstawie badań eksperymentalnych przeprowadzonych w koncernie Thyssen-Krupp



LABORATORIUM TERMODYNAMIKI

ĆWICZENIE NR 17

Tablica 1. Typowe składy stopów (*Fe–Ni*) w zastosowaniach praktycznych

Nazwa stopu	Skład wagowy	Typowe właściwości	Obszar zastosowań
Permaloj „permalloy”	FeNi 79	Duża podatność magnetyczna (łatwo się namagnesowuje).	Rdzenie transformatorów i prostowników, układy pamięciowe komputerów, wzmacniacze, ekrany magnetyczne i głowice do zapisu magnetycznego.
„Balco” „Hytemco”	FeNi 70	Przewodność cieplna prawie jak niklu $\lambda=90,7 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, ale dużo większa elektryczna oporność właściwa, wytrzymały mechanicznie i średnio odporny na korozję.	Czujniki rezystancyjne (RTD).
Alloy 52	FeNi 52	Współczynnik rozszerzalności zbliżony do nieporowatego szkła (K-Na-Pb).	Uszczelnienia przejść przewodów elektrycznych przez szkło (lampy elektryczne).
Alloy 48	FeNi 48	Współczynnik rozszerzalności zbliżony do szkła Na-Pb i szkła wapiennego.	Zastosowanie w elektronice.
Alloy 42	FeNi 42	Mały współczynnik rozszerzalności do 300°C, zbliżony do tlenku glinu i nieporowatego szkła.	Uszczelnienia przejść przewodów elektrycznych przez szkło (lampy elektryczne).
Inwar Invar	FeNi 36	Bliski zeru współczynnik rozszerzalności w zakresie 20÷100°C. Małe straty na prądy wirowe.	Stosowany w precyzyjnych przyrządach pomiarowych i w termostatach. Rdzenie transformatorów teletransmisyjnych.



LABORATORIUM TERMODYNAMIKI ĆWICZENIE NR 17

Stopy żelazo-nikiel ($Fe-Ni$) są stopami podwójnymi. Cechą charakterystyczną podwójnych stopów $Fe-Ni$ jest, między innymi, występowanie przejścia fazowego II-go rodzaju w punkcie Curie T_C (temperatura Curie). W ogólności charakteryzuje się ono w temperaturze T_C skokową zmianą takich właściwości fizycznych, jak: współczynnik rozszerzalności liniowej α , ciepło właściwe c_p , współczynnik ściśliwości, dyfuzyjność cieplna a i podatność magnetyczna μ_{max} .

5. PYTANIA KONTROLNE:

1. Układy jedno i wielofazowe.
2. Przemiana fazowa I rodzaju.
3. Przemiany fazowe I rodzaju na przykładzie wody i dwutlenku węgla.
4. Krystalizacja i topnienie.
5. Przemiana fazowa II rodzaju.
6. Co to jest punkt Curie.
7. Cel przeprowadzenia eksperymentu.
8. Schemat stanowiska laboratoryjnego (przemiana fazowa II-go rodzaju).
9. Schemat stanowiska laboratoryjnego (przemiana fazowa I-go rodzaju).
10. Wykres fazowy stopu podwójnego FeNi.
11. wykres zmiany temperatury przy przejściu fazowym I-go rodzaju
11. Typowe składy stopów ($Fe-Ni$) w zastosowaniach praktycznych.



LABORATORIUM TERMODYNAMIKI

ĆWICZENIE NR 17

6. PRZEBIEG ĆWICZENIA.

Część 1

Określanie ciepła przemiany fazowej I-go rodzaju

1. Przygotowanie próbki 1 do badań
2. Pomiar masy próbki oraz wody wlewanej do termosu (sugerowana ilość 750 ml)
3. Pomiar temperatury początkowej wody
3. Wygenerowanie sygnału akustycznego
4. Umieszczenie badanej próbki wewnątrz układu pomiarowego po całkowitej krystalizacji substancji
5. Generowanie stabilizacji temperatury układu pomiarowego poprzez wprawianie wody w ciągły przepływ obwodowy
5. Odnotowywanie temperatury wody w Tabeli 1.1. aż do stabilizacji temperatury
6. Określenie ciepła właściwego badanej substancji.

1. Przygotowanie próbki 2 do badań
2. Pomiar masy próbki oraz wody wlewanej („świeżej”) do termosu (sugerowana ilość 750 ml)
3. Pomiar temperatury początkowej wody
3. Wygenerowanie sygnału akustycznego
4. Umieszczenie badanej próbki wewnątrz układu pomiarowego bezpośrednio po rozpoczęciu krystalizacji
5. Generowanie stabilizacji temperatury układu pomiarowego poprzez wprawianie wody w ciągły przepływ obwodowy
5. Odnotowywanie temperatury wody w Tabeli 1.2. aż do stabilizacji temperatury
6. Określenie ciepła przemiany fazowej badanej substancji.



LABORATORIUM TERMODYNAMIKI
ĆWICZENIE NR 17

Tabela 1.1 Określenie ciepła właściwego próbki

		Tw0=	mp=	Tp0=
Lp	Odstępy czasowe[s]	Tw [K]	ΔT [-]	Qw [J]
1	30			
2	30			
3	60			
4	60			
5	60			
6	60			
7	60			
8	60			
9	60			
10	60			
11	60			
12	60			
13	60			
14	60			
15	60			
16	60			
17	60			
18	60			
19	60			
20	60			
21	60			
22	120			
23	180			



LABORATORIUM TERMODYNAMIKI
ĆWICZENIE NR 17

Tabela 1.2 Określenie ciepła przemiany fazowej

		$T_{w0} =$	$m_p =$	$T_{p0} =$
Lp	Odstępy czasowe[s]	T_w^* [K]	ΔT	Q_w^* [J]
1	30			
2	30			
3	60			
4	60			
5	60			
6	60			
7	60			
8	60			
9	60			
10	60			
11	60			
12	60			
13	60			
14	60			
15	60			
16	60			
17	60			
18	60			
19	60			
20	60			
21	60			
22	120			
23	180			



LABORATORIUM TERMODYNAMIKI ĆWICZENIE NR 17

Część 2

Określeni położenia punktu Curie i pętli histerezy badanych materiałów oraz określenie składu materiału

1. Przygotowanie próbki do badań.
2. Zamocowanie termoelementów na przykładowej próbce.
3. Podłączenie grzejnika.
4. Umieszczenie badanej próbki na układzie grzewczym.
5. Podłączenie układu pomiarowego odczytującego temperaturę [mV], i przeliczenie wartości na jednostki [K] według wzorów zamieszczonych w THE TEMPERATURE HANDBOOK (str. Z-196 Type K Thermocouples).
6. Określenie przejścia fazowego II rodzaju wykorzystując magnes i właściwości badanej próbki w bezpośrednim sąsiedztwie punktu Curie.
7. Określenie punktu Curie przy nagrzewaniu jak i chłodzeniu próbki oraz zanotowanie otrzymanych wartości w tabeli 2
8. Porównując wartości otrzymane z Rys.2.5. określić przybliżony skład chemiczny badanej próbki.

Tabela 2. Wyznaczenie Temperatury Curie		
Skład próbki:	Wartość napięcia [mV]	Temperatura Curie
FeNi.....		$T_{C,1} =$
		$T_{C,2} =$
		$T_{C,1} =$
		$T_{C,2} =$



LABORATORIUM TERMODYNAMIKI ĆWICZENIE NR 17

6. SPRAWOZDANIE:

1. sporządzić wykres zmiany temperatury w przemianie fazowej I-go rodzaju
2. obliczyć ciepło właściwe badanej substancji
- 3 obliczyć ciepło przemiany fazowej
4. określić punkt Curie badanej próbki (jeżeli jest możliwe-pozwala na to czas badań również pętlę histerezy)