

PRZEMIANY FAZOWE.

1. WSTĘP TEORETYCZNY

1.1. Układy jedno i wielofazowe

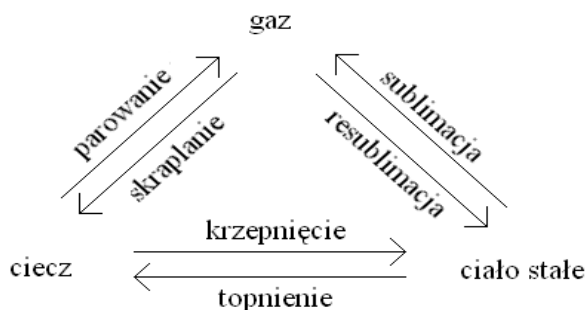
Fazą nazywamy makroskopową część układu mającą wszędzie jednakowe własności fizyczne, oddzieloną od pozostałych części tego układu powierzchnią rozdziału nazywaną granicą faz. Rozróżnia się układy jedno i wielofazowe.

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:

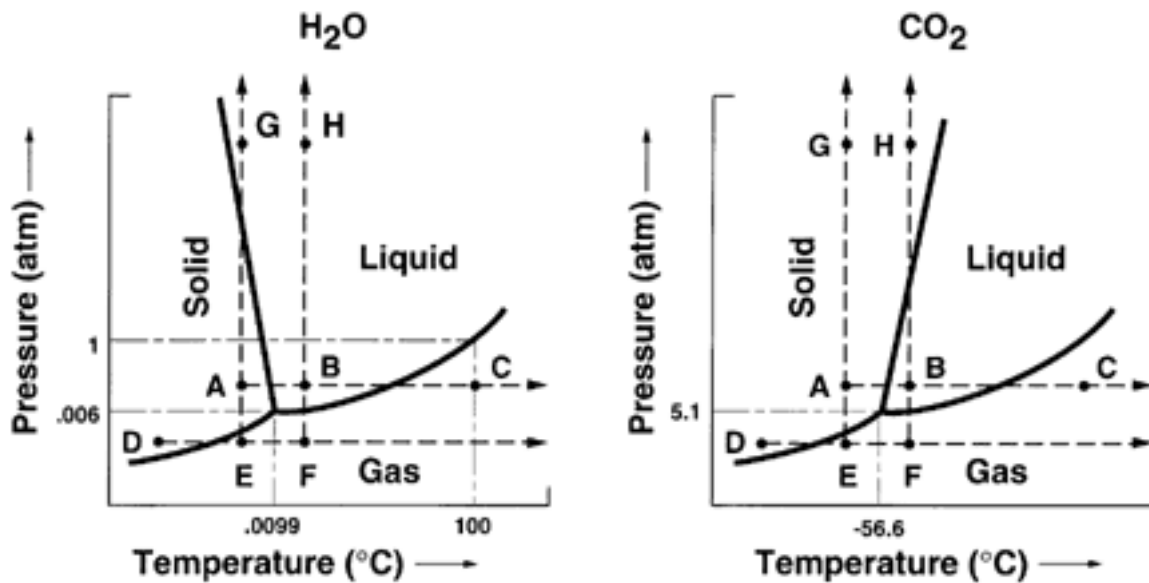
Zmiany fazy układu, podczas których gęstość (ρ) oraz takie funkcje termodynamiczne jak: energia wewnętrzna (U), energia swobodna (F), entalpia (H) oraz entropia (S) doznają skokowej zmiany. Przy przejściach fazowych I-ego rodzaju ciepło przemiany jest różne od zera ($Q_{prz} \neq 0$) Przejściami fazowymi I-ego rodzaju są: topnienie, krzepnięcie i parowanie (rys.1).



Rys.1 Przemiany fazowe I rodzaju

Poza zmianami stanu skupienia do przejść fazowych I-ego rodzaju należą również niektóre zmiany struktury krystalicznej w ciałach stałych.

The Phase Diagrams of H₂O and CO₂



Rys. 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 wydzielenie ciepła w ilościach charakterystycznych dla danej substancji. Dla czystych związków i przy stałym ciśnieniu, krystalizacja zachodzi w ściśle określonej temperaturze i z wydzieleniem stałej ilości ciepła.

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

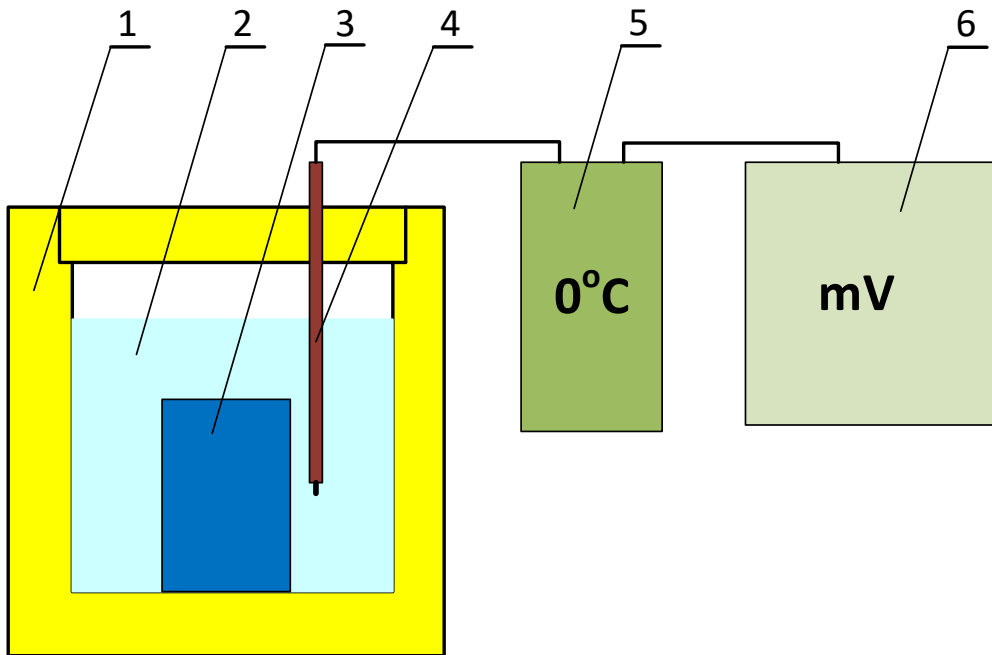
Krzepnięcie ciał krystalicznych zachodzić może samorzutnie pod wpływem obniżenia temperatury. Może też być wywoływane przez czynniki chemiczne (wprowadzenie substancji inicjujących lub przyspieszających nukleację) bądź fizyczne (bodźce mechaniczne lub dźwiękowe).

1.4. Przemiana fazowa II rodzaju:

W tych przemianach 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 ($T_c=768^\circ\text{C}$) jest ferromagnetykiem i ma sieć 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 PIERWSZEGO RODZAJU NA PRZYKŁADZIE ROZTWORÓW PRZESYCONYCH

Do badania zjawiska przejścia fazowego I-go rodzaju wykorzystano próbki roztworów przesyconych. Badania zostaną przeprowadzone na stanowisku pomiarowym, którego schemat pokazano na rysunku 3. Pomiar przeprowadzone na tym stanowisku pozwolą na wyznaczenie ciepła właściwego materiału badanej próbki oraz ciepła przemiany fazowej. Naczynie (1) ze ścianami z materiału izolacyjnego zawiera określoną ilość wody (2) o masie m_w . Badana próbka (3) o masie m_p jest wkładana do wody. Temperatura wody jest mierzona za pomocą termopary typu K (4). Spoiny odniesienia termopary znajdują się w termosie (5) i są zanurzone w środowisku wody z lodem. Przewody kompensacyjne są dołączone do miernika napięcia (6) – multimetru KEITHLEY 2000. Wartość napięcia jest wyświetlana na ekranie multimetru z rozdzielczością 0,01mV. Wartość zmierzonego napięcia można przeliczyć na wartość temperatury z zakresu od 0°C do 100°C z wystarczającą dokładnością za pomocą współczynnika proporcjonalności $k = 4.019\text{mV} / 100^\circ\text{C}$.



Rys. 3 Schemat stanowiska laboratoryjnego

Badania obejmują wykonanie kolejno procesów krystalizacji dla dwóch przygotowanych próbek. Badana próbka została wygrzana wcześniej we wrzącej wodzie przez 10 min a następnie wystudzona do temperatury pokojowej. Strukturą wewnętrzną próbki jest ciecz powstała poprzez stopienie skrzystalizowanego uwodnionego octanu sodu.

Przed pomiarami należy wyznaczyć masę każdej próbki za pomocą wagi szalkowej. Do naczynia wlać 750ml wody mierząc objętość wody za pomocą menzurki. Należy zmierzyć temperaturę początkową wody w zbiorniku.

Przebieg eksperymentu jest następujący:

Pomiary dla pierwszej próbki

- Wytwarzamy sygnał akustyczny poprzez zgięcie blaszki umiejscowionej wewnątrz próbki. Wygenerowany impuls inicjuje krystalizację substancji, czyli przejście fazowe I-go rodzaju, które zachodzi z wymianą ciepła. Przemiana amorficzna substancji jest procesem egzotermicznym wydzielając określoną ilość ciepła. W chwili zakończenia procesu krystalizacji całego materiału, próbkę umieszczamy w naczyniu z wodą. Zapisujemy zmierzoną wartość napięcia co wyznaczony przez prowadzącego krok czasowy do momentu osiągnięcia stanu stałej wartości. Wartości zmierzonego napięcia przeliczamy na wartości temperatury. Ustalamy początkową i końcową wartość temperatury materiału próbki. Przykładowy przebieg zmian temperatury próbki jest pokazany na rysunku 4 - krzywa (1) koloru niebieskiego.
- Na podstawie przeprowadzonych pomiarów wyznacza się ciepło właściwe mierzonej substancji przyrównując ciepło Q_p oddane od próbki do wody z ciepłem Q_w pobranym przez wodę od próbki.

$$Q_p = Q_w \quad (1)$$

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

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

gdzie:

T_w, T_k – temperatura początkowa i końcowa wody,

T_{PF} – temperatura początkowa materiału próbki (temperatura krystalizacji),

$(\Delta T)_p = T_{PF} - T_k$, $(\Delta T)_w = T_k - T_w$ - odpowiednie różnice temperatury,

c_p – ciepło właściwe materiału próbki,

c_w – ciepło właściwe wody

Równanie (1) po podstawieniu przyjmie postać

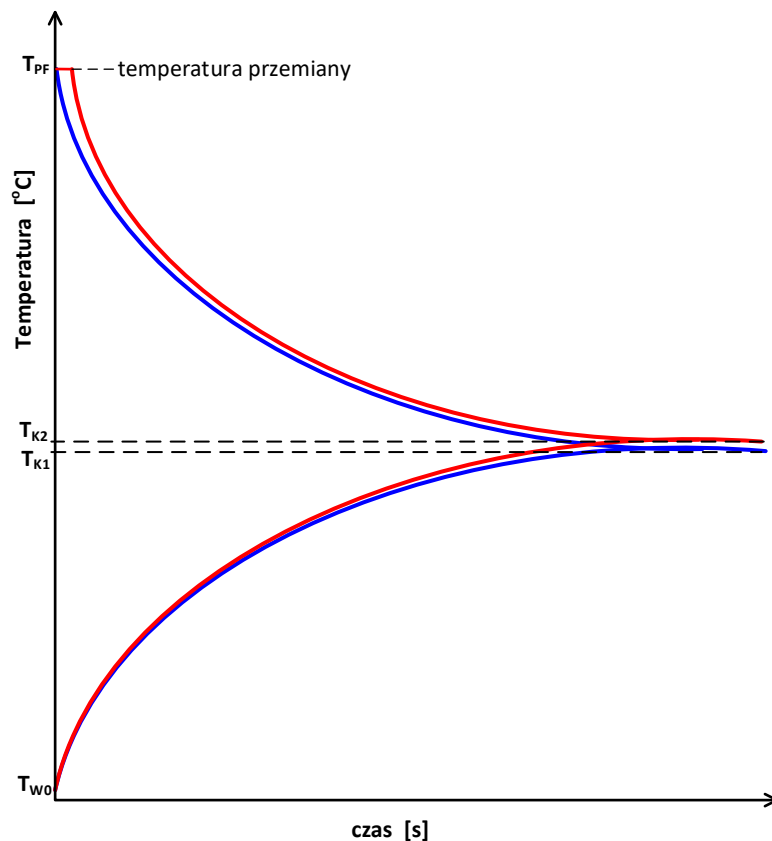
$$m_p * c_p * (\Delta T)_p = m_w * c_w * (\Delta T)_w$$

z której wyznacza się wartość ciepła właściwego c_p materiału próbki.

Pomiary dla drugiej próbki

Cykl pomiarowy dla drugiej próbki różni się tym, że próbkę wkładamy do wody od razu po zainicjowaniu procesu krystalizacji. Pomiary napięcia wykonujemy jak dla pierwszej próbki. Szczególny nacisk ,w tej części eksperymentu, należy położyć na pierwsze 10 sekund kiedy wydziela się ciepło przemiany fazowej ,które generuje szybszy przyrost temperatury wody

Przykładowy przebieg zmian temperatury próbki jest pokazany na rysunku 4 - krzywa (2) koloru czerwonego.



Rys.4. Zmiana temperatury w funkcji czasu przy zejściu przemiany fazowej

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów wyznacza się ciepło przemiany fazowej mierzonej substancji (indeks * oznacza, że mierzone wielkości dotyczą pomiaru dla drugiej próbki).

$$Q_p^* = Q_w^* \quad (2)$$

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

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

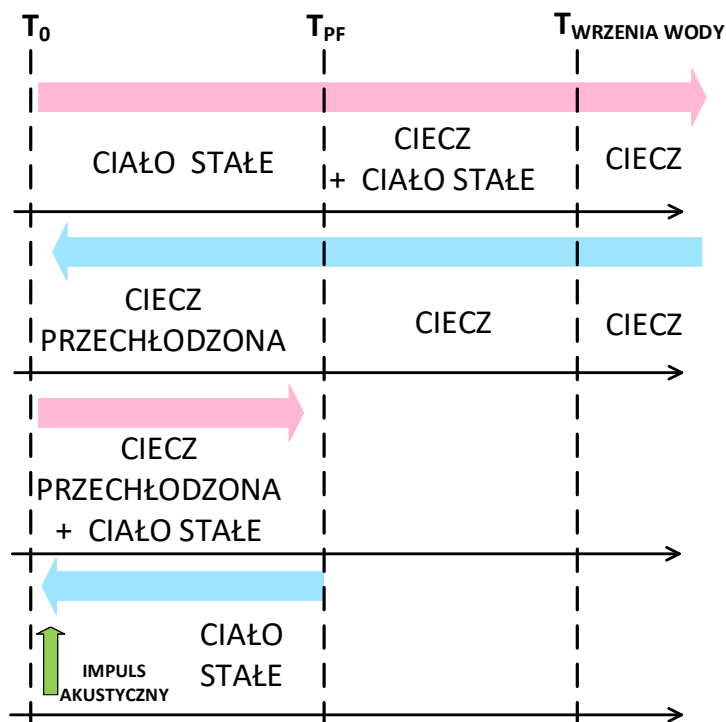
gdzie: L – ciepło przemiany fazowej materiału próbki

c_p – ciepło właściwe materiału próbki wyznaczone dla pierwszego cyklu pomiarowego

Po przekształceniach otrzymuje się zależność na ciepło przemiany fazowej materiału próbki:

$$L = \frac{Q_w^* - Q_p^*}{m_p} \quad (3)$$

Rysunek 5 przedstawia zmiany stany skupienia badanej próbki w zależności od temperatury początkowej i doprowadzania lub odprowadzania ciepła



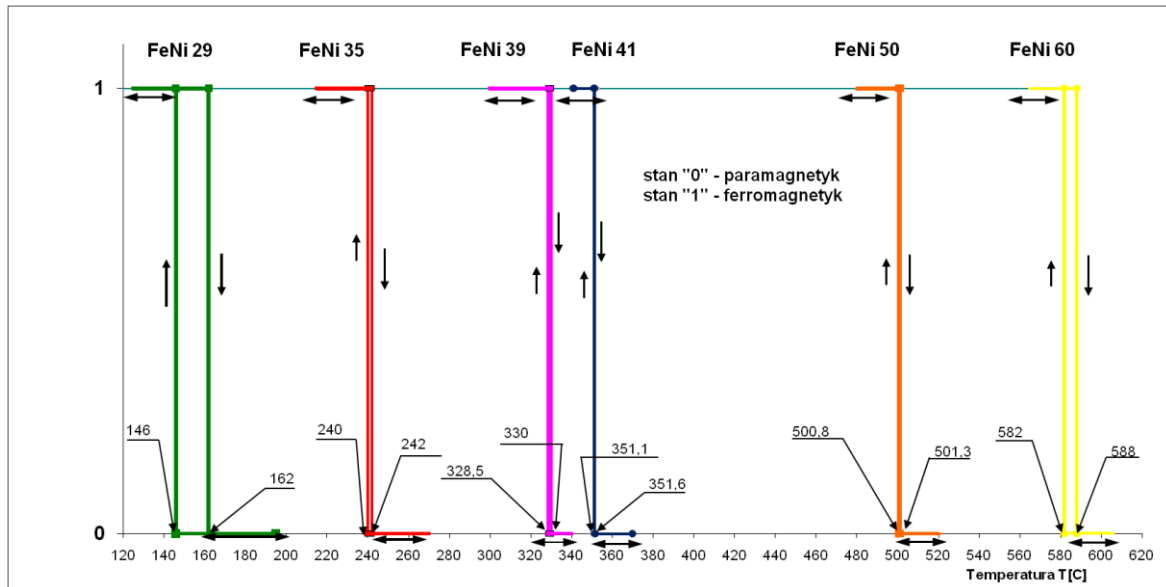
Rys.5 Stany skupienia badanej próbki w zależności od temperatury.

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

Stopy żelazo-nikiel 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

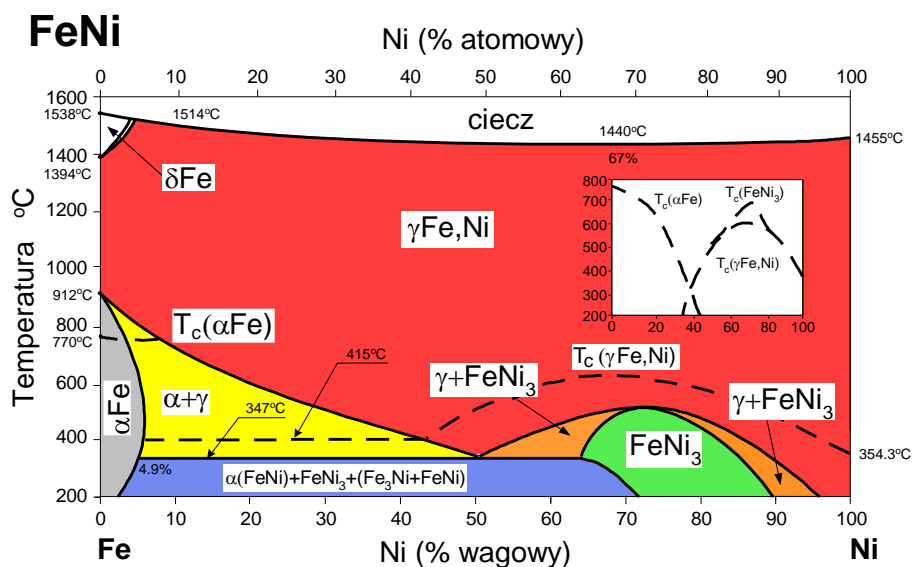
fizycznych, jak: współczynnik rozszerzalności liniowej α , ciepło właściwe c_p , współczynnik ściśliwości, dyfuzyjność cieplna a i podatność magnetyczna μ_{\max} .

W ramach działalności naukowej Zakładu Aerodynamiki i Termodynamiki wyznaczono charakterystyki temperaturowe dyfuzyjności cieplnej wybranych stopów Fe-Ni. Do badań dyfuzyjności cieplnej wytypowano 6 stopów podwójnych żelazo - nikiel. Badania dyfuzyjności cieplnej tych stopów przeprowadzono w zakresie temperatury od 300K do 900K. Z uzyskanych wyników wyznaczono wartości temperatury punktu Curie dla każdego ze stopów. Zbiorcze wyniki przedstawiono na rysunku 6.



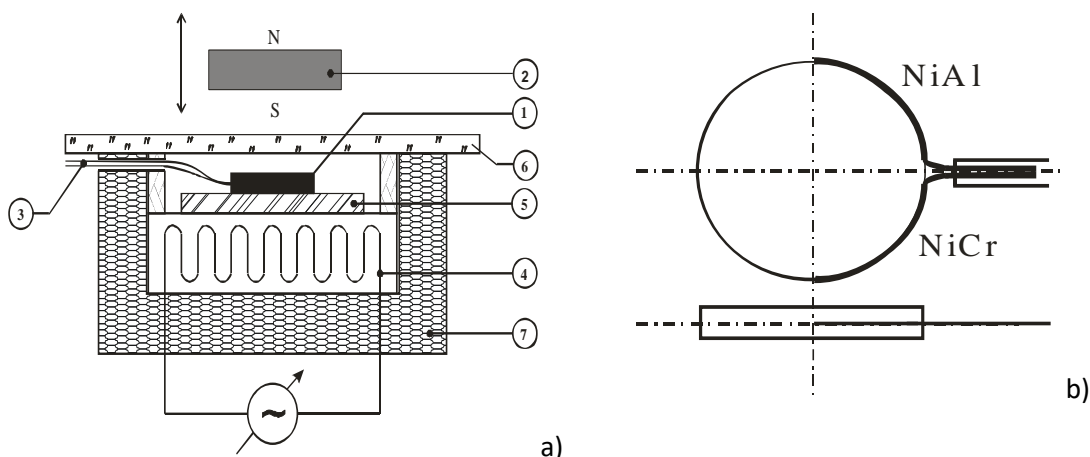
Rys. 6 Doświadczalnie wyznaczone wartości punktów Curie dla stopów Fe-Ni

Z wykresu równowagi fazowej stopów Fe-Ni (Rys.7) wynika, że w każdym z tych stopów występuje przejście fazowe ze stanu ferromagnetycznego w stan paramagnetyczny w punkcie Curie.



Rys. 7 Wykres fazowy stopu podwójnego FeNi ($\text{Fe}_3\text{Ni} + \text{FeNi}$ są fazami niestabilnymi)

Badania laboratoryjne położenia punktu Curie w funkcji temperatury $T_C(T)$ przeprowadzono na stanowisku pomiarowym jak na rysunku 8.a. Do badań użyto próbek o średnicy $\phi 12$ mm i grubości – około 1.5 mm. Temperaturę badanych próbek mierzono za pomocą termoelementów NiCr-NiAl (chromel–alumel, typ „K”), których termoelektrody zgrzano elektrycznie z boczną powierzchnią badanej próbki (Rys. 8.b).



Rys. 8 a) Stanowisko laboratoryjne do badań położenia punktu Curie T_C stopów magnetycznych (Fe-Ni): 1 – badana próbka, 2 - magnes, 3 - termoelement, 4 – grzejnik, 5 – płytkę miedzianą (1.3 mm), 6 – płytkę szklaną (1 mm), 7 – izolacja.

b) róbka materiału z zamocowanymi drutami termoparowymi

Przebieg eksperymentu, mający na celu wyznaczenie temperatury 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 [oddalenie 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 wartość temperatury $T=T_C$, przy której próbka traci 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;
- 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).

W tablicy 3.1 zestawiono często używane stopy Fe-Ni, ich podstawowe właściwości i zastosowania.

Tablica 3.1. 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 i rozmagnesowuje).	Rdzenie transformatorów i prostowników, układy pamięciowe komputerów, wzmacniacze, ekrany magnetyczne i głowice do zapisu magnetycznego.
„Balco” „Hytemco”	FeNi 70	Przewodność cieplna prawie jak niklu $\lambda=90,7 \text{ W}/(m \cdot K)$, ale dużo większa elektryczna oporność właściwa, wytrzymałość 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.

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. Schemat stanowiska laboratoryjnego (przemiana fazowa I-go rodzaju).
6. Wykres zmiany temperatury przy przejściu fazowym I-go rodzaju
7. Przemiana fazowa II rodzaju.
8. Co to jest punkt Curie.
9. Schemat stanowiska laboratoryjnego (przemiana fazowa II-go rodzaju).

W sprawozdaniu należy umieścić:

- krótki opis przeprowadzonych pomiarów,
- wykres zmierzonych przebiegów zmian temperatury,
- dane do obliczeń i uzyskane wyniki – wartości ciepła właściwego oraz ciepła przemiany materiału próbki.

6. PRZEBIEG ĆWICZENIA.

Część 1

Określanie ciepła przemiany fazowej I-go rodzaju

- | |
|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Przygotowanie próbki 1 do badań 2. Pomiar masy próbki oraz wody wlewanej do termosu (sugerowana ilość 750 ml) 3. Pomiar temperatury początkowej wody 4. Wygenerowanie sygnału akustycznego 5. Umieszczenie badanej próbki wewnątrz układu pomiarowego po całkowitej krystalizacji substancji 6. wprawianie wody w ciągły przepływ obwodowy 7. Odnotowywanie temperatury wody w Tabeli 1.1. aż do stabilizacji temperatury 8. Określenie ciepła właściwego badanej substancji. |
| <ol style="list-style-type: none"> 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 4. Wygenerowanie sygnału akustycznego 5. Umieszczenie badanej próbki wewnątrz układu pomiarowego bezpośrednio po rozpoczęciu krystalizacji 6 wprawianie wody w ciągły przepływ obwodowy 7. Odnotowywanie temperatury wody w Tabeli 1.2. aż do stabilizacji temperatury 8. Określenie ciepła przemiany fazowej badanej substancji. |

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			

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			

SPRAWOZDANIE:

W sprawozdaniu należy umieścić:



1. krótki opis przeprowadzonych pomiarów,
2. wykres zmiany temperatury w przemianie fazowej I-go rodzaju
3. obliczenie ciepła właściwego badanej substancji
- 4 obliczenie ciepła przemiany fazowej