238 ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ I-ГО РОДА В КРИСТАЛЛАХ).

Введение

Фазой в термодинамике называется состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний того же вещества, например, агрегатным состоянием, строением кристаллической решетки, электрическими, магнитными свойствами и т.д. признаком наличия нескольких фаз является существование границ – областей резкой смены физических свойств. При этом часть системы, находящуюся в отличной от других частей фазы, можно отделить от них механическим способом. Фазовое равновесие предполагает равенство температуры и давления, а также неизменность количества вещества в различных фазах. В смеси, состоящей и k химических компонент, одновременно в равновесии могут существовать не более k+2 фаз (правило Гиббса). Совокупность точек на плоскости (P, T), отвечающих состояниям фазовых равновесий, называется фазовой диаграммой. На фазовой диаграмме химически чистого вещества (см. рисунок) тройная точка (т.е. состояние в котором одновременно находятся в равновесии три фазы) находится на месте пересечения графиков зависимости равновесного давления P от температуры T между твердой, жидкой и газообразной фазами, то есть трех кривых, соответствующих плавлению – кристаллизации, испарению - конденсации и сублимации- кристаллизации.

В газообразном состоянии при любых условиях существует только одна фаза. Единственный случай одновременного существования двух фаз в химически однородной жидкости отмечен в жидком гелии. В твердом состоянии, даже химически однородного вещества, наличие двух и более фаз отмечается часто. Пример – графит и алмаз.

Фазовым переходом называется переход вещества из одной фазы в другую при изменении внешних условий : температуры, давления, магнитных и электрических полей и т.д. различают фазовые переходы двух родов. Фазовые превращения. При которых производные удельных термодинамических потенциалов меняются скачкообразно, называются первого рода (ФП-1). При любых ФП-1 скачком меняются энтропия и объем. Сачок объема приводит к скачку плотности. Скачок энтропии обуславливает выделение или поглощение определённого количества теплоты, называемого теплотой фазового перехода. Или скрытой теплотой перехода L:

$$L = T_{\text{п}}(S_2 - S_1),$$

Где $T_{\text{п}}$ – температура перехода, S_2 и S_1 – энтропия вещества в разных фазах. Связь давления и температуры на кривой фазового равновесия, соответствующей ФП-1, определяется уравнением :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)},$$

где $V_2 - V_1$ - изменение объема вещества при фазовом переходе.

При фазовых переходах второго рода (ФП-2) первые производные от термодинамического потенциала остаётся непрерывной, а вторые меняются скачкообразно. Вторыми производными термодинамического потенциала являются, например, теплоёмкость при постоянном объеме, удельный коэффициент объёмного термического расширения, диэлектрическая проницаемость, магнитная восприимчивость. Очевидно, что при ФП-2 уравнение (2) не информативно. В этом случае связь между равновесными значениями температуры и объема определяется соотношениями Эренфеста, связывающие скачкообразные изменения теплоемкости, изобарного коэффициента α_pтермического расширения и изотермического коэффициента сжатия β_T.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{C_{p2} - C_{p1}}{VT(\alpha_{p2} - \alpha_{p1})}, \qquad \frac{dP}{dT} = \frac{\alpha_{p2} - \alpha_{p1}}{VT(\beta_{T2} - \beta_{T1})}$$

К ФП-2 относится: переход парамагнетик-ферромагнетик, диэлектрик-сегнетоэлектрик и др.

Характерно, что ФП-2 происходит непрерывно и сразу во всем объеме тела, а при ФП-1 рост новой фазы начинается в некоторых точках – зародышах, где имеются неоднородности свойств вещества. Например, на мелких частичках примесей, или вблизи сильно искривлённой поверхности сосуда. Дальнейший ост новой фазы тем более заметен, чем быстрее обеспечивает доступ тепла к зародышам или отвод тепла от их.

Суть метода дифференциального термического анализа (ДТА) заключается в регистрации разности температуры ΔT в контейнерах с навесками исследуемого и эталонного вещества при их нагревании или охлаждении в одинаковых условиях. В качестве эталонных веществ используют те, в которых фазовые переходы в интересующем интервале температур заведомо отсутствуют и их температура T характеризует динамику нагрева или охлаждения контейнеров. Если в исследуемом веществе происходит фазовый переход первого рода, который сопровождается поглощением или выделением скрытой теплоты, то зависимость ΔT от T проходит через максимум или минимум. Это позволяет определить температуру фазовых переходов в исследуемом веществе. Площадь S таких пиков на регистограммах ДТА пропорциональна теплоте L соответствующих фазовых переходов:

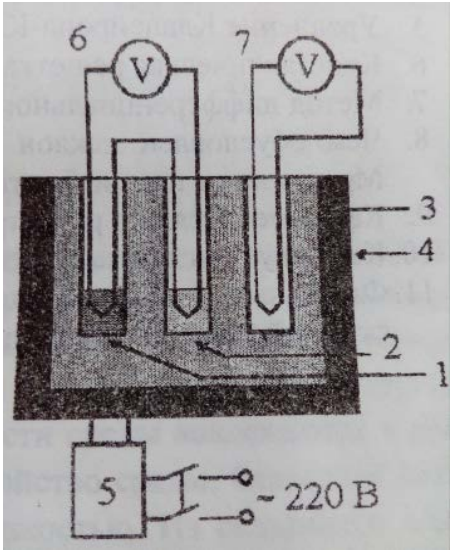
$$S = aL$$

Коэффициент пропорциональности a зависит от особенностей прибора для ДТА. Его можно найти экспериментально по ДТА-регистограмме фазового перехода с известной L, зная массу вещества. Вычислив a, можно определять теплоты других фазовых переходов. В качестве исследуемого образца в работе исследуется кристаллический азотнокислый калий KNO_3. Известно, что в области температур от комнатной до 400 ^oC он испытывает два фазовых перехода первого рода: первый связан с переходом ромбическй структуры в тетерагональную, другой с переходом «кристалл-жидкость».

Цель работы: освоение метода дифференциального термического анализа для исследования фазовых переходов.

Задачи работы:

1. знакомство с принципом работы установки ДТА;
2. обнаружение и исследование фазовых переходов I-го рода в кристалле нитрата калия;
3. измерение скрытой теплоты фазового перехода в твердом состоянии нитрата калия;



Экспериментальная установка

Схема установки приведена на рисунке. Образец 1 -KNO_3 (T_1) и эталон 2 -порошок Al_2O_3 (T_2) помещены в углублениях контейнера 3 электропечи 4, питаемой через лабораторный автотрансформатор 5. С помощью термопар, подключенных к ПК, измеряются температуры в контейнерах, также вычисляется разность температур ΔT в контейнерах с KNO_3 и Al_2O_3. $\Delta T = T_1 - T_2$

Ход работы.

1. Включить ПК и модуль Cassy lab2 . Открыть файл ДТА_эксперимент.

2. Измерить комнатную температуру $T_к$ по термометру в лаборатории.

3. По показаниям термопары 2 убедиться в том, что температура контейнера меньше 80 ^0C.

4. Включить нагрев контейнера в соответствии с рекомендациями, находящимися на рабочем месте (спросить у инженера лаборатории). Начать измерения температурной зависимости образца и эталона, а также их разности, нажав на ПК кнопку F9. Измерять приблизительно до 400 ^0C. Время измерений t=2300 сек.

5. Выключить печь и включить охлаждающий вентилятор. Сообщить инженеру лаборатории об окончании опыта.

6. Построить график полученной зависимости ΔT от T (вкладка dif T(T). Определить температуру каждого фазового перехода.

7. Определить теплоту фазового перехода образца из ромбической модификации в тетерагональную $L_1 = s_1/a = s_1 L_2 / s_2$, где L_2=185 кДж/кг теплота высокотемпературного фазового перехода «кристалл-жидкость», s_1 и s_2 – площади низкотемпературного и высокотемпературного пиков на снятой регистограмме ДТА.

Для вычисления площади войдите во вкладку diagram → calculate integral → peak area Значение интеграла (площадь пика) высветится в левом нижнем углу.

8. Используя уравнение Клапейрона-Клаузиса, $\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$, где $V_2 - V_1$ - изменение удельного объема вещества при переходе из I-й фазы во вторую, определить изменение удельного объема образца при изменении симметрии кристаллической решетки, если известно, что при повышении давления на 100 атм, температура фазового перехода увеличивается на 0.9 K.

$mKNO_3$=0.8 г

Контрольные вопросы и дополнительные задания.

1. Определение фазы. Условия равновесия фаз.
2. Классификация фазовых переходов и примеры соответствующих переходов.
3. Какие термодинамические параметры определяют скрытую теплоту перехода?
4. Фазовая диаграмма.
5. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса и соотношение Эренфеста.
6. Кристаллическая решетка и ее симметрии.
7. Метод дифференциального термического анализа.
8. Чем обусловлен наклон регистограммы в отсутствии фазовых переходов? Можно ли от него избавиться?
9. Как измениться вид регистограммы, если термопары поменять местами?
10. Как будут выглядеть на регистограмме фазовые переходы второго рода?
11. Фазовые переходы в исследуемом образце. Объяснить разницу в величинах скрытой теплоты переходов.