**DIAGRAM FAZOWY UKŁADU Sn – Pb**

**Cel ćwiczenia**

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie równowagi ciecz – ciało stałe dla dwuskładnikowego układu Sn – Pb przy wykorzystaniu metody analizy termicznej.

# **Wprowadzenie**

Układ wieloskładnikowy i wielofazowy znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej, jeśli wartości potencjału chemicznego każdego składnika tego układu w każdej fazie obecnej w układzie są sobie równe. Przez fazę, w sensie termodynamicznym, rozumie się każdą wydzieloną część układu ograniczoną wyraźnymi granicami, w obrębie której właściwości fizyczne i chemiczne mogą zmieniać się co najwyżej w sposób ciągły. Oznacza to, że jeśli układ znajduje się w stanie równowagi, to dla i-tego składnika układu obecnego w fazie I, II oraz III (np. w fazie stałej, ciekłej i gazowej) musi być spełniony warunek równości:

*μ*iI = *μ*iII = *μ*iIII (1)

W oparciu o powyższą zależność wyprowadzona została tzw. **reguła faz Gibbsa**:

*f* + *s* = *n* + 2 (2)

gdzie: *f* – liczba faz, *s* – liczba stopni swobody, *n* – liczba składników niezależnych.

**Liczba stopni swobody** definiowana jest jako liczba parametrów intensywnych (np. temperatura, ciśnienie,...), które można zmieniać w sposób niezależny, nie powodując zmiany liczby składników i faz układu.

**Liczba niezależnych składników** jest to najmniejsza liczba rodzajów cząsteczek, z których można zbudować układ. Liczbę składników niezależnych określa się odejmując od liczby wszystkich składników liczbę wiążących je równań (chemicznych).

Równanie opisujące regułę faz Gibbsa ulega pewnej modyfikacji dla układów skondensowanych, czyli składających się jedynie z fazy stałej i ciekłej. W takich przypadkach ciśnienie zewnętrzne znacznie przewyższa prężności par substancji będących składnikami takich układów i można wówczas przyjąć, że wpływ ciśnienia na stan równowagi jest pomijalny. Oznacza to, że jeśli ciśnienie, jeden z parametrów intensywnych charakteryzujących układ, jest stałe, to liczba stopni swobody układu ulega obniżeniu o jeden. Reguła faz Gibbsa przybiera wtedy postać:

*f* + *s* = *n* + 1 (3)

Jak widać, największa liczba współistniejących faz w układzie dwuskładnikowym skondensowanym może wynieść trzy:

*f* = *n* + 1 – *s* = 2 + 1 – 0 = 3 (4)

Zachodzi to w przypadku zerowej liczby stopni swobody. Natomiast największa liczba stopni swobody w układzie jednofazowym i dwuskładnikowym wynosi wtedy dwa:

*s* = *n* + 1 – *f* = 2 + 1 – 1 = 2 (5)

**Diagram fazowy**, czyli graficzne przedstawienie współistnienia faz w danym układzie, można wyznaczyć metodą analizy termicznej. Badany układ (np. dwuskładnikowy stop metali) ogrzewa się do określonej temperatury, a następnie chłodzi, rejestrując jednocześnie jego temperaturę. Wykres zależności temperatury od czasu T = f(t) nosi nazwę **krzywej chłodzenia**. Przebieg krzywej chłodzenia omówiony zostanie na przykładzie krzywej "A" (rys.1) otrzymanej dla czystego składnika A. Przyjmijmy za punkt wyjścia stop w fazie ciekłej. W trakcie procesu chłodzenia układ oddaje energię na sposób ciepła, obniżając tym samym średnią energię kinetyczną związaną z ruchem i drganiami budujących go cząsteczek. Energia ta maleje w sposób ciągły do momentu, w którym zaczyna się proces krystalizacji. Proces krystalizacji powoduje zmniejszenie swobody ruchu atomów i obniżenie entropii układu. Energia potencjalna atomów tworzących sieć krystaliczną maleje skokowo i wydziela się w postaci ciepła krystalizacji. Przy dostatecznie wolnym oddawaniu ciepła przez układ do otoczenia, temperatura układu w trakcie krystalizacji pozostaje stała, gdyż efekt cieplny związany z krystalizacją jest kompensowany przez straty ciepła w wyniku chłodzenia (obserwuje się tzw. „przystanek” na krzywej chłodzenia). W momencie, gdy cała ciecz ulegnie przemianie w ciało stałe, temperatura układu ponownie będzie obniżać się w sposób ciągły.

Całkowite ciepło wydzielone podczas chłodzenia czystego składnika A od temperatury T1 do T2, dla którego w temperaturze Tp następuje proces krystalizacji (rys. 1) można zapisać zależnością:



gdzie: m – masa składnika, c1, c2 – odpowiednie ciepła właściwe dla fazy ciekłej i stałej, qp – ciepło właściwe przemiany (krystalizacji).

Stop krzepnący w stałej temperaturze z równoczesnym wydzieleniem się dwóch faz stałych nazywany jest eutektykiem, zaś punkt na diagramie fazowym odpowiadający tej przemianie nazywany jest **punktem eutektycznym**, oznaczanym zwykle symbolem E (rys. 1.).

# **Przyrządy i odczynniki**

Ćwiczenie wykonuje się przy użyciu skomputeryzowanego układ do rejestracji krzywych chłodzenia. Układ zawiera:

* 6 pieców grzewczych wyposażonych w wewnętrzne i zewnętrzne termopary typu chromel-alumel,
* komputer do rejestracji danych,
* dedykowane oprogramowanie rejestrujące krzywe chłodzenia,
* komplet tygli alundowych zawierających czyste metale Sn i Pb oraz ich stopy.

# **Wykonanie ćwiczenia**

1. Wskazane przez prowadzącego tygle zawierające stopy Sn – Pb (i/lub czyste metale Sn, Pb) umieścić kolejno w piecach.
2. Na podstawie schematu diagramu fazowego układu Sn – Pb (rysunek dostępny na stanowisku pomiarowym) odczytać odpowiednie temperatury topnienia, w przypadku metali Sn, Pb oraz stopu eutektycznego oraz odpowiednie temperatury przejścia przez linię likwidusu dla pozostałych stopów.
3. Uruchomić komputer. Włączyć zasilanie pieców.
4. Uruchomić oprogramowanie "Diagram fazowy".
5. Na sterowaniu odpowiednich pieców ustawić temperatury o 50°C wyższe, niż odczytane w punkcie 2 (instrukcja sterowania i obsługi pieców dostępna na stanowisku pomiarowym).
6. Zakryć otwory górne pieców zatyczkami izolacyjnymi, wprowadzić do rurek kwarcowych końcówki termopar. Zamocować górną część rurek kwarcowych w odpowiednich uchwytach.
7. Włączyć grzanie pieców. **Upewnić się, że odczyt temperatury pieca jest z termopary wewnętrznej**.
8. Po osiągnięciu zadanej temperatury odczekać 30 minut, **przełączyć odczyt temperatury na termoparę zewnętrzną** (znajdującą się w kwarcowej rurce umieszczonej w stopie). **Wyłączyć grzanie danego pieca**.

Rejestracja wyników pomiarowych następuje dla wszystkich mierzonych próbek automatycznie.

# **Opracowanie wyników**

1. Sporządzić wykresy zależności temperatury stopu od czasu T = f(t) (dla części pomiarowej związanej z chłodzeniem).
2. Odczytać temperatury odpowiadające załamaniom i przystankom na krzywych chłodzenia dla wszystkich mierzonych próbek. W tym celu przygotować wykresy: pierwszej pochodnej (dla punktów przystankowych) oraz pierwszej i drugiej pochodnej (dla załamań na krzywych chłodzenia).
3. Temperatury przystanków i załamań zestawić w tabeli oraz nanieść na diagram fazowy Sn – Pb.
4. Przeanalizować wyniki w kontekście zgodności z danymi literaturowymi, wskazać możliwe źródła błędów.

# **Zagadnienia teoretyczne do opracowania**

1. Równowagi fazowe w układach wielofazowych i wieloskładnikowych – reguła faz Gibbsa.
2. Układy dwuskładnikowe z udziałem faz stałych, układy trójskładnikowe.
3. Termiczna analiza różnicowa.
4. Opis diagramu fazowego układu skondensowanego: linia solidusu, linia likwidusu, reguła dźwigni do wyznaczania udziału wagowego i składu faz.
5. Procesy krzepnięcia i krystalizacji.
6. Zasada działania termopary.

**T1**

**Tp**

Rys. 1. Zasada konstrukcji diagramu fazowego prostego układu eutektycznego na podstawie przebiegu krzywych chłodzenia.

**T2**

## Ćwiczenia rachunkowe

Znane są temperatury początku krystalizacji dla różnych składów dwuskładnikowego układu *A – B* (dane dla kilku układów zamieszczone zostały w tabelach 1 – 5, dane pomocnicze w tabeli 6).

1. Dla wskazanego przez prowadzącego układu *A – B* należy sporządzić jego wykres równowagi fazowej.
2. Na sporządzonym wykresie oznaczyć punktami:
3. ciekły stop zawierający *a* % substancji *A* w temperaturze T1 (dane w tabeli 6),
4. stop zawierający *a* % substancji *A*, znajdujący się w równowadze z kryształami związku chemicznego,
5. układ, który składa się ze stałej substancji *A* znajdującej się w równowadze ze stopem zawierającym *b* % substancji *A* (dane w tabeli 6)
6. równowagę faz o jednakowym składzie,
7. równowagę trzech faz.
8. Określić składy eutektyków.
9. Wykreślić schematycznie wszystkie typy krzywych chłodzenia możliwe w danym układzie i wskazać, którym składom wykresu fazowego odpowiadają te krzywe.
10. W jakim stanie fizycznym znajduje się układ zawierający *c, d, e* % substancji *A* w temperaturze *T1* (dane w tabeli 6).
11. W jakiej temperaturze zacznie krzepnąć stop zawierający *c* % substancji *A*? W jakiej temperaturze skrzepnie całkowicie? Jaki będzie skład pierwszych kryształów?
12. W jakiej temperaturze zacznie topić się układ zawierający *d* % substancji *A*? W jakiej temperaturze stopi się całkowicie? Jaki będzie skład pierwszych kropli stopu?
13. Który składnik *i* w jakiej ilości wykrystalizuje, jeśli 2 kg stopu zawierającego *a* % substancji *A* oziębimy od temperatury *T1* do *T2*?

Tabela 1

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Układ **A-B** | **A** % molowe | T/K  początek  krystalizacji |  | **A** % molowe | T/K  początek  krystalizacji |
| **KCl-SnCl2** | 0 | 512 |  | 40 | 460 |
| 5 | 507 |  | 45 | 481 |
| 10 | 496 |  | 50 | 497 |
| 15 | 479 |  | 52,5 | 583 |
| 20 | 477 |  | 55 | 658 |
| 25 | 481 |  | 70 | 853 |
| 30 | 478 |  | 80 | 952 |
| 35 | 473 |  | 100 | 1050 |

Tabela 2

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Układ **A-B** | **A** % molowe | T/K  początek  krystalizacji |  | **A** % molowe | T/ K  początek  krystalizacji |
| **KCl-MnCl2** | 0 | 923 |  | 50 | 769 |
| 8 | 895 |  | 60 | 731 |
| 15 | 865 |  | 65 | 705 |
| 25 | 715 |  | 66 | 701 |
| 34 | 745 |  | 75 | 705 |
| 36 | 722 |  | 85 | 925 |
| 38 | 735 |  | 100 | 1047 |
| 40 | 747 |  |  |  |

Tabela 3

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Układ **A-B** | **A** % molowe | T/K  początek  krystalizacji |  | **A** % molowe | T/K  początek  krystalizacji |
| **CsCl-SrCl2** | 0 | 1147 |  | 50 | 969 |
| 10 | 1089 |  | 60 | 896 |
| 15 | 1004 |  | 70 | 827 |
| 20 | 906 |  | 80 | 853 |
| 25 | 964 |  | 85 | 879 |
| 35 | 975 |  | 95 | 960 |
| 40 | 978 |  | 100 | 999 |

Tabela 4

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Układ **A-B** | **A** % molowe | T/K  początek  krystalizacji |  | **A** % molowe | T/K  początek  krystalizacji |
| **KCl-CaCl2** | 0 | 1043 |  | 40 | 1027 |
| 5 | 1023 |  | 45 | 1015 |
| 10 | 978 |  | 55 | 961 |
| 18,5 | 911 |  | 67 | 873 |
| 20 | 828 |  | 70 | 899 |
| 25 | 980 |  | 90 | 1021 |
| 35 | 1022 |  | 100 | 1049 |

Tabela 5

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Układ **A-B** | **A** % molowe | T/K  początek  krystalizacji |  | **A** % molowe | T/K  początek  krystalizacji |
| **CuCl-CsCl** | 0 | 912 |  | 65 | 542 |
| 10 | 868 |  | 66,6 | 547 |
| 20 | 814 |  | 70 | 541 |
| 35 | 645 |  | 75 | 521 |
| 45 | 571 |  | 80 | 541 |
| 50 | 549 |  | 90 | 623 |
| 60 | 533 |  | 100 | 695 |

Tabela 6

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Tabela | *T1 [K]* | *a* | *b* | *c* | *d* | *e* | *T2*  *[K]* |
| **1** | 496 | 45 | 75 | 5 | 26 | 75 | 463 |
| **2** | 873 | 40 | 80 | 10 | 40 | 80 | 733 |
| **3** | 1173 | 35 | 90 | 10 | 50 | 75 | 1093 |
| **4** | 1023 | 25 | 75 | 5 | 35 | 85 | 923 |
| **5** | 773 | 42 | 80 | 10 | 25 | 60 | 533 |

# **Literatura**

1. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia Fizyczna*.
2. R. Brdička, *Podstawy chemii fizycznej*.
3. L. Sobczyk, A. Kisza*, Chemia Fizyczna dla Przyrodników*.
4. Chemia fizyczna, *Praca zbiorowa*, PWN Warszawa 1966.