

Лабораторна робота № 11

Вивчення кристалізації металічних сплавів

методом кривих охолодження

Мета роботи: Експериментально методом кривих охолодження визначити питому теплоємність металічних сплавів та зміну ентропії цього процесу.

Прилади і матеріали: установка для вивчення кристалізації методом охолодження, досліджувані речовини, електронний потенціометр з діаграмною стрічкою.

Теоретичні відомості

Перехід речовини із рідкого стану в твердий відбувається за визначених температури і тиску. Цей процес називається кристалізацією. Процесу кристалізації відповідає зворотний процес плавлення. Плавлення кристалічного тіла відбувається за певної температури, що залежить від зовнішнього тиску, і супроводжується поглинанням теплоти. Ця теплота називається прихованою теплотою плавлення. При кристалізації виділяється теплота кристалізації.

Переходи з газоподібного стану в рідкий, з рідкого стану в твердий відносяться до фазових переходів першого роду.

Прихована теплота плавлення, віднесена до маси речовини є питомою прихованою теплотою плавлення. Іншими словами, питомою прихованою теплотою плавлення називається кількість теплоти, необхідна для переходу 1 кг речовини із твердого стану в рідкий за температури плавлення без зміни температури.

При нагріванні твердого кристала збільшується амплітуда ангармонічних теплових коливань структурних одиниць (див. Лаб.роб. № 18). Це призводить до послаблення міжструктурних зв'язків і, врешті-решт – до руйнування кристалічної решітки, внаслідок чого відбувається зміна агрегатного стану: твердий–рідкий. Якщо міняється стан системи, то можна порахувати зміну функції стану – зміну ентропії. Ентропія є мірою неупорядкованості системи багатьох частинок. Чим вища ступінь безпорядку в координатах і швидкостях частинок системи, тим більша імовірність W того, що система буде знаходитись в стані безпорядку. Ентропія S системи визначається як

$$S = k \cdot \ln W, \text{ (визначення ентропії)} \quad (1)$$

де k – стала Больцмана.

Зміна ентропії системи в результаті оборотного процесу переносу зі стану A в стан B (які задані, наприклад, значеннями температур і об'ємів) дорівнює:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}. \text{ (інтегральне визначення)} \quad (2)$$

Отже, ми маємо ще одну фізичну інтерпретацію зміни ентропії – це кількість корисної ентропії, яка губиться у розрахунку на одиницю температури.

Метою даної роботи є визначення температури плавлення, питомої теплоти плавлення та обрахунок зміни ентропії при охолодженні двох сплавів.

Одним із методів визначення температури плавлення $T_{\text{пл}}$ є метод зняття кривої плавлення $T = f(\tau)$ за незмінних зовнішніх умов. Оскільки $T_{\text{пл}}$ значно залежить від чистоти речовини, то для визначення $T_{\text{пл}}$

найчастіше користуються кінетикою кристалізації (тверднення) – йдеться про зняття кривої тверднення (рис. 27.)

Ділянка 1-2 на рис. 27. відповідає охолодженню рідкої фази до

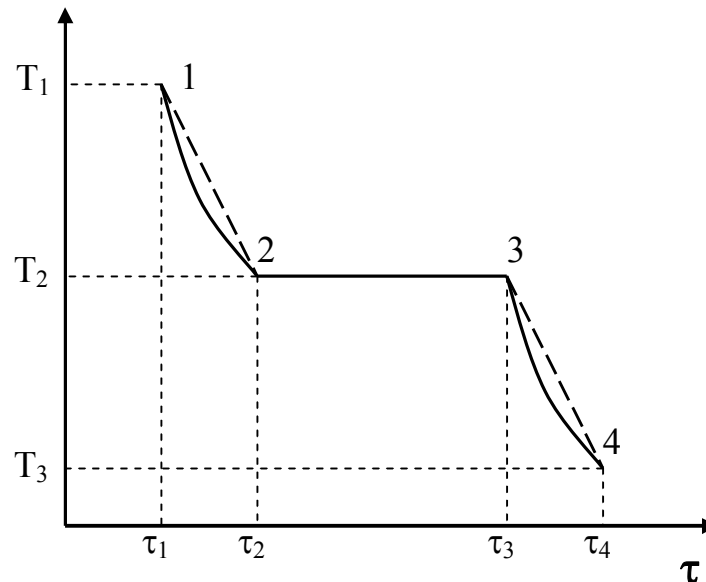


Рис. 27. Крива охолодження зразка.

початку кристалізації, 2-3 – кристалізації зразка, а ділянка 3-4 – охолодженню твердого тіла. Температура $T_2 = T_{пл}$.

Для визначення питомої теплоти плавлення (кристалізації) реальна крива замінюється ідеалізованою (пунктирні лінії).

Криву отримаємо, якщо використовуватимемо установку, зображену на рис. 28. Тигель зі сплавом розміщуються всередині об'єму нагрівальної печі 1. Сигнал від диференціальної термопари 2 подається на потенціометр КСП2-016 (3), шкала якого проградуєвана в градусах 4.

Кількість теплоти, що в середньому передається зразком в рідкому стані з тиглем за одиницю часу:

$$q_1 = \frac{Q_1}{\tau_2 - \tau_1} = (mc + m_1c_1) \frac{T_1 - T_2}{\tau_2 - \tau_1}, \quad (3)$$

де m і c – маса і питома теплоємність зразка;

m_1 і c_1 – маса і питома теплоємність тигля.

Кількість теплоти, що виділяється за одиницю часу при кристалізації зразка (ділянка 2-3):

$$q_2 = \frac{Q_2}{\tau_3 - \tau_2} = \frac{\lambda m}{\tau_3 - \tau_2}, \quad (4)$$

де λ – питома теплота кристалізації зразка.

Кількість теплоти, що виділяється при охолодженні зразка в твердому стані і тигля (ділянка 3-4):

$$q_3 = \frac{Q_3}{\tau_4 - \tau_3} = (mc' + m_1c_1) \frac{T_2 - T_4}{\tau_4 - \tau_3}, \quad (5)$$

де c' – питома теплоємність твердого зразка.

Величину q_2 можна визначити як середнє арифметичне значень q_1 і q_3 . (Використовуємо формулу (3)). Підставивши (3) і (5) в цю залежність, після перетворень, якщо $\tau_3 - \tau_2 = \tau_2 - \tau_1 = \tau_4 - \tau_3$, отримаємо

$$\lambda = \frac{1}{2m} \left[(mc + m_1c_1)(T_1 - T_2) + (mc' + m_1c_1)(T_2 - T_4) \right]. \quad (6)$$

Зміну ентропії зразка в процесі охолодження і кристалізації обчислюють так:

$$\begin{aligned} \Delta S = S_4 - S_1 &= \int_1^4 \frac{\delta Q}{T} = \Delta S_{21} + \Delta S_{32} + \Delta S_{43} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} = \\ &= \int_{T_1}^{T_{\text{пл.}}} cm \frac{dT}{T} + \frac{\lambda m}{T_{\text{пл.}}} + \int_{T_{\text{пл.}}}^{T_4} c'm \frac{dT}{T} = \\ &= cm \cdot \ln \frac{T_{\text{пл.}}}{T} + \frac{\lambda m}{T_{\text{пл.}}} + c'm \cdot \ln \frac{T_4}{T_{\text{пл.}}}. \end{aligned} \quad (7)$$

Питому теплоту кристалізації (плавлення) можна визначити відносним методом, використовуючи криві охолодження двох зразків, прийнявши один з них за еталонний, тобто з відомою $\lambda_{\text{ет.}}$:

$$\lambda_{\text{зр.}} = \frac{\lambda_{\text{ет.}} \cdot m_{\text{ет.}} \cdot \tau_{\text{зр.}}}{m_{\text{зр.}} \cdot \tau_{\text{ет.}}}, \quad (8)$$

де $\tau_{\text{зр.}}$ і $\tau_{\text{ет.}}$ – час кристалізації зразка і еталону.

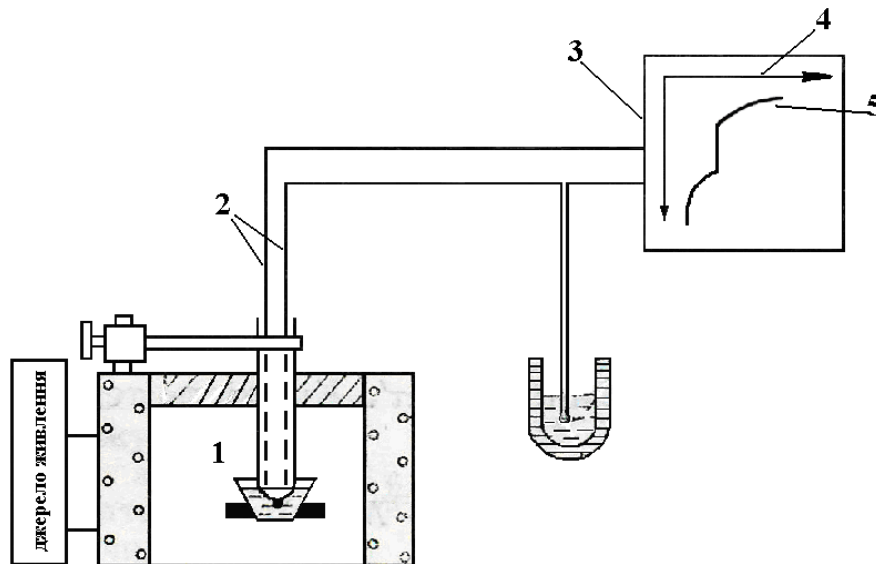


Рис. 28. Установка для вивчення кристалізації металічних сплавів методом кривих охолодження

Хід виконання роботи

1. Нагріти зразок в печі 1 до температури $T > T_{пл}$ і включити самописний потенціометр 3 (рис. 28) (виключивши піч).
2. Отримавши криву охолодження, відрізати ділянку стрічки з одержаним графіком 5 (рис. 27). Щоб знайти точки 1 і 4 (рис. 27), потрібно відкласти від точок τ_2 і τ_3 вліво і вправо відрізки, що дорівнюють $\tau_3 - \tau_2$. Визначивши з графіка температури T_1 , T_2 і T_4 , які відповідають точкам 1, 2 (3) і 4, за формулою (6) обчислити значення λ .

Величини m , c , m_1 , c_1 , c' вказані на установці.

3. За формулою (7) обчислити зміну ентропії ΔS для процесу охолодження і кристалізації.
4. Повторити аналогічні вимірювання і обчислення для другого зразка.

5. За формулою (8) обчислити $\lambda_{зр.}$ для другого зразка, використовуючи обидві криві охолодження.

Результати вимірювань і обчислень занести в таблиці.

1)

№ з/ї	T_1 , К	T_2 , К	T_4 , К	λ , Дж/кг	$\Delta\lambda$, Дж/кг	Е, %

2)

№ з/ї	T_1 , К	$T_{пл.}$, К	T_4 , К	ΔS , Дж/К	$\Delta(\Delta S)$, Дж/К	Е, %

3)

№ з/ї	$\tau_{зр.}$, в.о.	$\tau_{ст.}$, в.о.	$\lambda_{зр.}$, Дж/кг	$\Delta\lambda_{зр.}$, Дж/кг	Е, %

Контрольні запитання та завдання

1. Пояснити з точки зору молекулярно-кінетичної теорії процес плавлення і кристалізації.
2. Чому плавлення чи кристалізація відбуваються при незмінній температурі?
3. Яка теплота називається прихованою теплотою плавлення?
4. Що таке “ентропія”?