

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 при визначених температурі і тиску. Цей процес називається кристалізацією. Процесу кристалізації відповідає зворотний процес плавлення. Плавлення кристалічного тіла відбувається при певній температурі, що залежить від зовнішнього тиску, і супроводжується поглинанням теплоти. Ця теплота називається прихованою теплотою плавлення. При кристалізації виділяється теплота кристалізації.

Перехід 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 при температурі плавлення без зміни температури.

При нагріванні твердого кристалу збільшується амплітуда ангармонічних теплових коливань структурних одиниць (див. Лаб.р.№ 8). 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 являється 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:

$$S = k \cdot \ln W \text{ (визначення ентропії)} \quad (11.1)$$

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:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \text{ (інтегральне визначення)} \quad (11.2)$$

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 $T = f(\tau)$ при незмінних зовнішніх умовах. 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. 11.1)

Ділянка 1-2 на рис. 11.1 відповідає охолодженню рідкої фази до початку

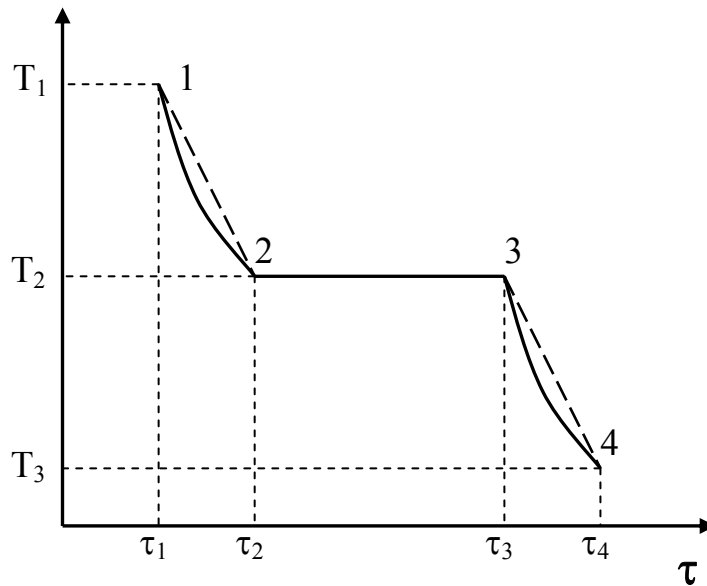


Рис. 11.1. Крива охолодження розплаву.

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

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

Криву отримуємо, якщо використовувати установку, зображену на рис. 11.2. Тигель з сплавом розміщуються всередині об'єму нагрівальної печі 1. Сигнал від диференціальної термопари 2 подається на потенціометр КСП2-016 (3), шкала якого проградуєрована в градусах 4.

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

$$q_1 = \frac{Q_1}{\tau_2 - \tau_1} = (mc + m_1c_1) \frac{T_1 - T_2}{\tau_2 - \tau_1} \quad (11.3)$$

де m і c - маса і питома теплоємність зразка;

m_1 і c_1 - маса і питома теплоємність тигля.

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

$$q_2 = \frac{Q_2}{\tau_3 - \tau_2} = \frac{\lambda m}{\tau_3 - \tau_2} \quad (11.4)$$

де λ - питома теплота кристалізації зразка.

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

$$q_3 = \frac{Q_3}{\tau_4 - \tau_3} = (mc' + m_1c_1) \frac{T_2 - T_4}{\tau_4 - \tau_3} \quad (11.5)$$

де c' - питома теплоємність твердого зразка.

Величину q_2 можна визначити як середнє арифметичне значень q_1 і q_3 (Використовуємо формулу (17.3)). Підставивши (11.3) і (11.5) в цю залежність, після перетворень, якщо $\tau_3 - \tau_2 = \tau_2 - \tau_1 = \tau_4 - \tau_3$ отримуємо:

$$\lambda = \frac{1}{2m} \left[(mc + m_1c_1)(T_1 - T_2) + (mc' + m_1c_1)(T_2 - T_4) \right] \quad (11.6)$$

Зміну ентропії зразка в процесі охолодження і кристалізації обчислюють так:

$$\begin{aligned} \Delta S = S_4 - S_1 &= \int_1^4 \frac{\delta Q}{T} = \Delta S_{21} + \Delta S_{32} + \Delta S_{43} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} = \\ &= \int_{T_1}^{T_{пл.}} cm \frac{dT}{T} + \frac{\lambda m}{T_{пл.}} + \int_{T_{пл.}}^{T_4} c'm \frac{dT}{T} = \\ &= cm \cdot \ln \frac{T_{пл.}}{T} + \frac{\lambda m}{T_{пл.}} + c'm \cdot \ln \frac{T_4}{T_{пл.}} \end{aligned} \quad (11.7)$$

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

$$\lambda_{зр.} = \frac{\lambda_{ет.} \cdot m_{ет.} \cdot \tau_{зр.}}{m_{зр.} \cdot \tau_{ет.}} \quad (11.8)$$

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

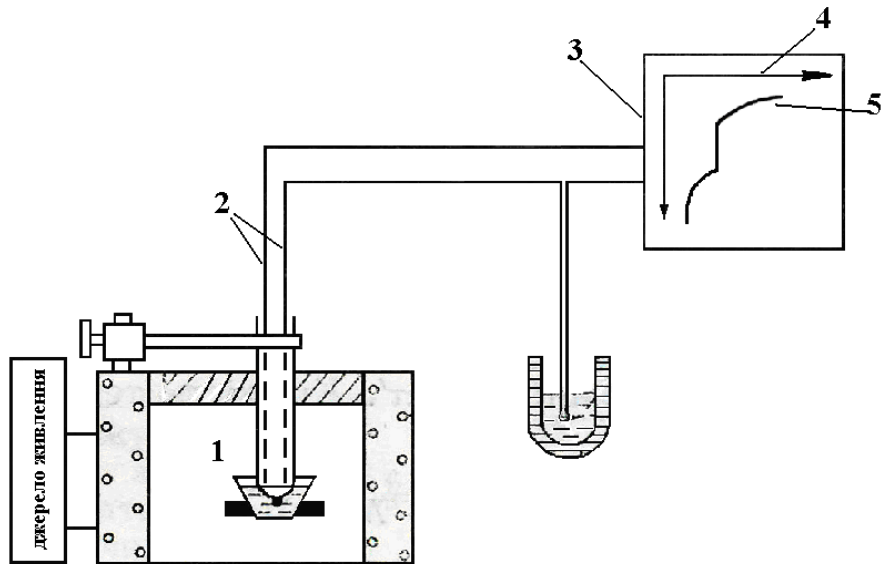


Рис. 11.2. Установа для вивчення кристалізації металічних сплавів методом кривих охолодження

Хід виконання роботи

1. Нагріти зразок в печі 1 до температури $T > T_{пл.}$ і включити самописний потенціометр 3 (рис. 11.2) (виключивши піч).
 2. Отримавши криву охолодження відрізати ділянку стрічки з одержаним графіком 5 (рис. 11.2). Щоб знайти точки 1 і 4 (рис. 11.1), 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 (11.6) обчислити значення λ .
Величини m , c , m_1 , c_1 , c' вказані на установці.
 3. За формулою (11.7) обчислити зміну ентропії ΔS для процесу охолодження і кристалізації.
 4. Повторити аналогічні вимірювання і обчислення для другого зразка.
 5. За формулою (11.8) обчислити $\lambda_{зр.}$ для другого зразка, використовуючи обидві криві охолодження.
- Результати вимірювань і обчислень занести в таблиці.

1)

$N_{\text{п}} / \Pi$	T_1, K	T_2, K	T_4, K	$\lambda,$ $\text{Дж} / \text{кг}$	$\Delta\lambda,$ $\text{Дж} / \text{кг}$	$E, \%$
----------------------	-----------------	-----------------	-----------------	---------------------------------------	---	---------

2)

$N_{\text{п}} / \Pi$	T_1, K	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	T_4, K	$\Delta S, \text{Дж} / \text{К}$	$\Delta(\Delta S), \text{Дж} / \text{К}$	$E, \%$
----------------------	-----------------	----------------------------	-----------------	----------------------------------	--	---------

3)

$N_{\text{п}} / \Pi$	$\tau_{\text{зр.}}, \text{в.о.}$	$\tau_{\text{ет.}}, \text{в.о.}$	$\lambda_{\text{зр.}}, \text{Дж} / \text{кг}$	$\Delta\lambda_{\text{зр.}}, \text{Дж} / \text{кг}$	$E, \%$
----------------------	----------------------------------	----------------------------------	---	---	---------

Контрольні питання

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”?