

Отчет о выполнении лабораторной работы «Термический анализ двухкомпонентных систем»

выполнили Лим Владимир, Розраенко Кирилл, группа Б04-202

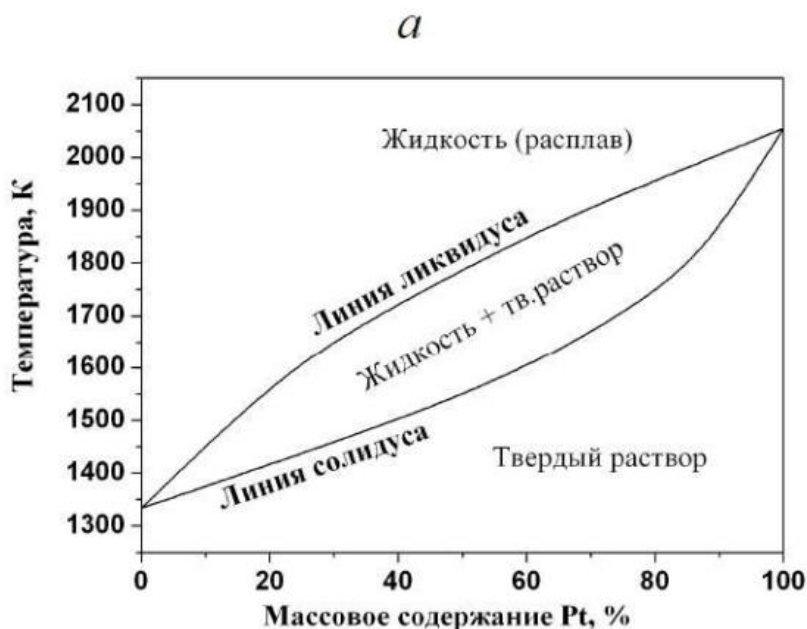
Цель работы

Экспериментальное исследование двухкомпонентной системы ($\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$) с применением метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Теоретическая справка

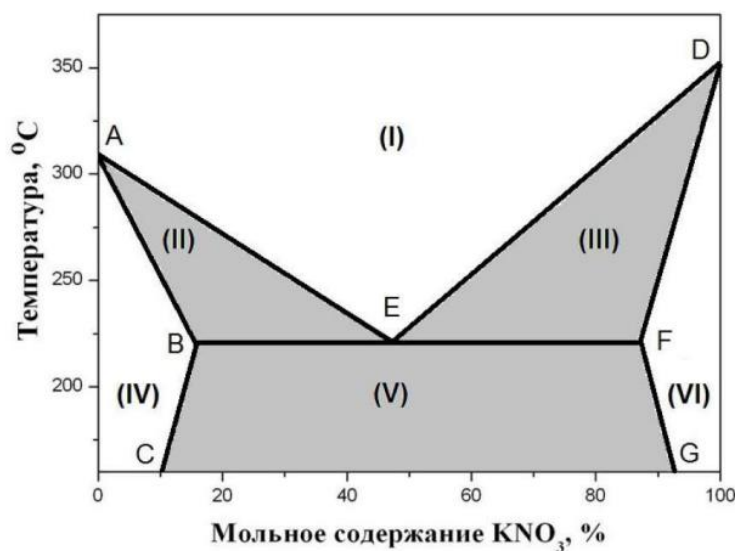
Для исследования фазовых равновесий «твердое-жидкость» в двухкомпонентной системе обычно используют $T - x$ диаграмму (диаграмму плавкости). Вид диаграммы плавкости будет определяться рядом факторов, среди которых наличие аллотропных модификаций, возможность образования химических соединений, способность компонентов взаимно растворяться.

Примеры диаграмм плавкости:



граф. 1. Au – Pt. В

данной системе компоненты неограниченно растворяются друг в друге как в жидкой, так и в твердой фазах.



граф. 2. $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$. В

данной системе компоненты неограниченно растворяются друг в друге в жидкой фазе и частично растворяются в твердой. В затемненных областях система двухфазна.

Линии AE и CD называются линиями ликвидуса. Минимальную температуру, при которой заканчивается кристаллизация расплава любого состава или начинается плавление механической смеси двух твёрдых взаимно нерастворимых компонентов, называют эвтектической температурой. Линию BF , отвечающую эвтектической температуре, называют линией солидуса. Точку E называют эвтектической точкой, а расплав соответствующего состава – эвтектическим расплавом. Смесь мелких кристаллов отдельных компонентов, выпадающую из этого расплава при эвтектической температуре, называют эвтектической смесью, или эвтектикой. Кристаллизация эвтектики происходит при постоянной температуре.

Поведение двухкомпонентной системы может описываться уравнением Шредера. Допустим, что в двухкомпонентной двухфазной системе вещества 1 и 2 не образуют между собой твёрдого раствора, то полностью смешиваются в жидкой фазе (расплаве). Рассмотрим равновесие между одним из этих веществ, находящимся в твёрдой фазе и в расплаве, где его активность равна a_i .

Из условия равновесия $\mu_i(\text{ж}) = \mu_i(\text{тв})$ следует:

$$\mu_i^o(\text{ж}) + RT \ln a_i^{\text{ж}} = \mu_i^o(\text{тв}) \quad (1)$$

$$\ln a_i^{\text{ж}} = \frac{\mu_i^o(\text{тв}) - \mu_i^o(\text{ж})}{RT} = -\frac{\Delta_{\text{пл}} G_i^o(T)}{RT} \quad (2)$$

Продифференцируем уравнение по T :

$$\frac{\partial \ln a_i^{\text{ж}}}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_{\text{пл}} G_i^o(T)}{RT} \right) = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_i^o(T)}{RT^2} \quad (3) \text{ – уравнение Шредера}$$

$\Delta_{\text{пл}} H_i^o$ – стандартная энтальпия плавления i -ого компонента системы.

Если раствор идеальный:

$$\frac{\partial \ln x_i^{\text{ж}}}{\partial T} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_i^o(T)}{RT^2} \quad (4), x_i^{\text{ж}} \text{ – мольная доля } i\text{-ого компонента в растворе.}$$

Если предположить, что стандартная энтальпия плавления не зависит от температуры, то можем получить интегральное уравнение Шредера:

$$\ln x_i^{\text{ж}} = -\frac{\Delta_{\text{пл}} H_i^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^o} \right) \quad (5)$$

Записав уравнения Шредера для обоих компонент системы, можем найти положение эвтектической точки (состав системы $x_{\text{эвт}}$ и температуру T):

$$\ln(1 - x_{\text{эвт}}) = -\frac{\Delta_{\text{пл}} H_1^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^o} \right) \quad (6)$$

$$\ln x_{\text{эвт}} = -\frac{\Delta_{\text{пл}} H_2^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^o} \right) \quad (7)$$

Для систем, компоненты которых частично растворимы в твёрдом состоянии, и из расплавов кристаллизуются не чистые компоненты, а твёрдые растворы, уравнение Шредера имеет вид:

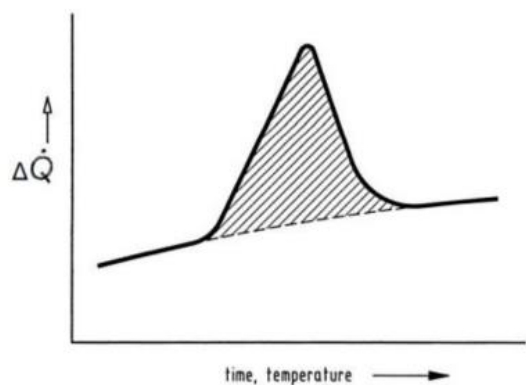
$$\ln \frac{x_i^{\text{ж}}}{x_i^{\text{ТВ}}} = -\frac{\Delta_{\text{пл}} H_i^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^o} \right) \quad (6)$$

Описание установки и сути эксперимента

Оборудование и материалы: кристаллические соли NaNO_3 и KNO_3 и навески их смесей, алюминиевые тигли с крышками, шпатели, аналитические весы, ДСК термоанализатор NETZSCH DSC 3500 Sirius, воздушный компрессор.

Для исследования двухкомпонентной системы $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$, мы используем метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), который заключается в снятии зависимости разности теплового потока ΔQ , проходящего через смесь и через некоторый инертный эталон, от времени,

при равномерном нагреве/охлаждении системы. Во время фазового перехода, эта разность теплового потока резко возрастает по модулю, т.к. равномерное изменение температуры смеси нарушается. Таким образом, на графике зависимости $\Delta Q(T)$ возникнет пик:



граф. 3.

Интегрируя площадь под получившейся кривой, можно найти тепловой эффект фазового перехода.

Измерения будем проводить с помощью ДСК термоанализатора NETZSCH DSC 3500 Sirius:



рис. 1.

Схема измерительной ячейки:

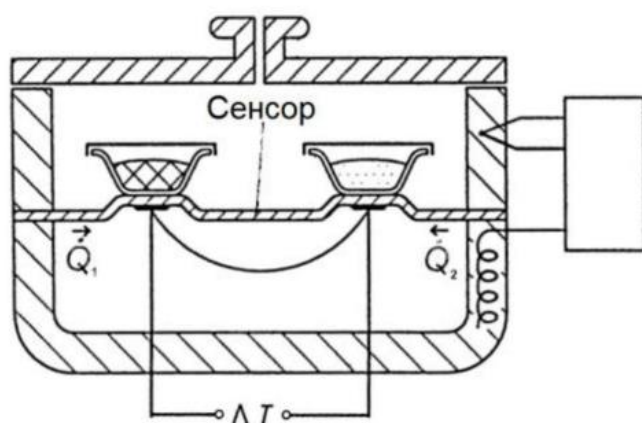
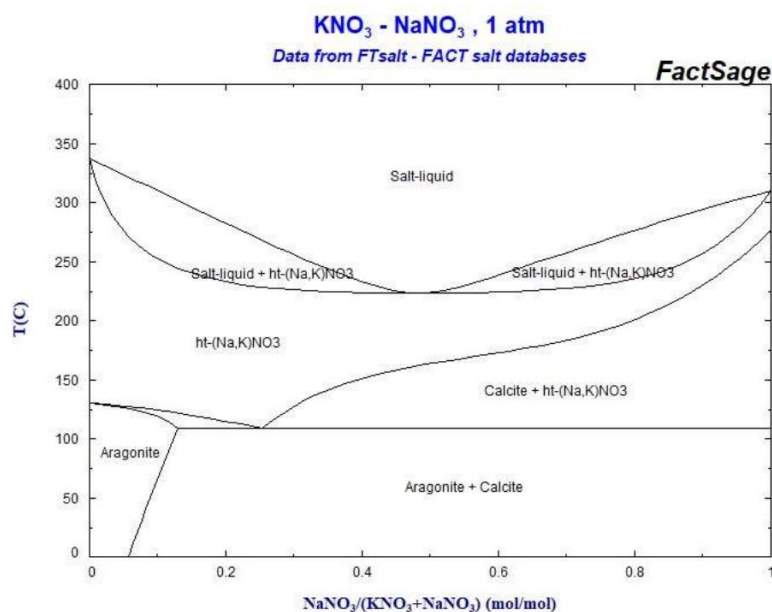


рис. 2.

В алюминиевый тигель насыпаем некоторое количество смеси $NaNO_3$ и KNO_3 (массу тигля и смеси измеряем с помощью аналитических весов). Далее мы плотно закрываем тигель крышкой (спрессовываем), а в крышке проделываем отверстие (для выхода воздуха/водяных паров). Помещаем этот тигель в измерительную ячейку вместе с тиглем, содержащим инертный эталон.

С помощью специального ПО запускаем цикл нагревания/охлаждения ячейки в пределах температур $190 - 350^\circ\text{C}$ со скоростью 5 K/мин , предварительно введя значения масс тигля и смеси (для того, чтобы на выходе программа выдавала нормированную на мг разность теплового потока). На последнем этапе охлаждения, будем подавать охлажденный воздух с компрессора в систему, для поддержания постоянной скорости ее охлаждения.

В результате получим график зависимости $\Delta Q(t)$ на фоне равномерно меняющейся температуры. Используя этот график, посчитаем температуры начала фазовых переходов и их тепловые эффекты, определим приблизительно соотношение между компонентами системы и найдем энтальпию плавления для каждого из них.

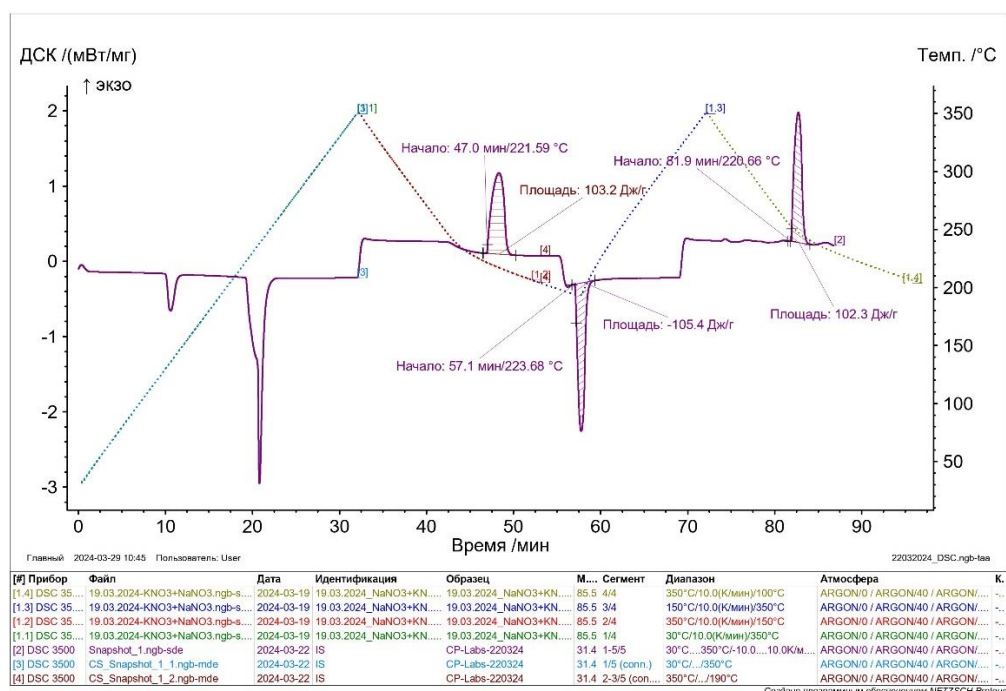


граф. 4.

Экспериментальная диаграмма плавкости для системы $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ из базы данных FTsalt – FACT salt database. С помощью нее мы сможем приблизительно определить мольные доли компонентов системы.

Выполнение и результаты эксперимента

Поместим внутрь термоанализатора алюминиевый тигель с двухкомпонентной смесью суммарной массой 82,7 мг (масса смеси – 31,4 мг, тигля с крышкой – 51,3 мг). С помощью ПО запустим 2 цикла нагревания/охлаждения, предварительно вписав туда массы смеси и тигля. После окончания циклов получим следующий график $\Delta Q(t)$ на фоне зависимости $T(t)$:



граф. 5

Проанализируем график. Самый первый пик может быть связан либо с удалением водяных паров из системы (гигроскопичность у нитратов хоть и мала, но есть), либо с фазовыми переходами второго рода. Второй пик уже соответствует плавлению смеси. Однако, мы видим, что он существенно отличается от всех последующих. Это связано с неидеальным перемешиванием смеси на этом этапе. Возникающие при переходе от нагревания к охлаждению и наоборот скачки на графике связаны с изменением шкалы прибора в этот момент.

Наиболее достоверными и информативными для нас являются последние три пика.

В результате обработки данных мы получили следующие значения для тепловых эффектов фазовых переходов и температур их начала:

$$\Delta_{\text{пл}}H_1 = 103,2 \text{ Дж/г}$$

$$\Delta_{\text{пл}}H_2 = 105,4 \text{ Дж/г}$$

$$\Delta_{\text{пл}}H_3 = 102,3 \text{ Дж/г}$$

$$T_1 = 221,59 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_2 = 223,68 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_3 = 220,66 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Усредняем значения:

$$\Delta_{\text{пл}}H = 103,6 \pm 0,9 \text{ Дж/г}$$

$$T = 221,98 \pm 0,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

По температуре фазового перехода определим соотношение между компонентами системы:

$$x(\text{KNO}_3) = 0,50 \pm 0,05$$

$$x(\text{NaNO}_3) = 0,50 \pm 0,05$$

Из уравнения Шредера определим стандартные энтальпии плавления для каждого из компонентов системы (считаем, что в твердой фазе компоненты практически не растворяются друг в друге):

$$\Delta_{\text{пл}}H^{\circ}(\text{KNO}_3) = - \frac{R * T(\text{KNO}_3) * T \ln x(\text{KNO}_3)}{T(\text{KNO}_3) - T} \quad (7)$$

$$\Delta_{\text{пл}}H^{\circ}(\text{NaNO}_3) = - \frac{R * T(\text{NaNO}_3) * T \ln x(\text{NaNO}_3)}{T(\text{NaNO}_3) - T} \quad (8)$$

Температуры плавления компонентов возьмем из справочника:

$$T(\text{KNO}_3) = 334 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T(\text{NaNO}_3) = 308 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Отсюда:

$$\Delta_{\text{пл}}H^{\circ}(\text{KNO}_3) = 17,8 \pm 1,8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_{\text{пл}}H^{\circ}(\text{NaNO}_3) = 19,3 \pm 2,0 \text{ кДж/моль}$$

Табличные значения:

$$\Delta_{\text{пл}}H^{\circ}_{\text{табл}}(\text{KNO}_3) = 17 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_{\text{пл}}H^{\circ}_{\text{табл}}(\text{NaNO}_3) = 16 \text{ кДж/моль}$$

Таким образом, для нитрата калия получаем расхождение в 9%, для нитрата натрия – в 17%. Расхождение связано с неточностью определения мольных долей компонентов, а также с не идеальностью раствора.

Далее, попробуем посчитать энтальпию плавления смеси:

$$\Delta_{\text{пл}}H^{\circ} = x(\text{KNO}_3)\Delta_{\text{пл}}H^{\circ}(\text{KNO}_3) + x(\text{NaNO}_3)\Delta_{\text{пл}}H^{\circ}(\text{NaNO}_3)$$

$$\Delta_{\text{пл}}H^{\circ} = 18,6 \pm 1,3 \text{ кДж/моль}$$

Значение, полученное с помощью интегрирования площади под кривой $\Delta Q(T)$:

$$\Delta_{\text{пл}}H = 9,6 \pm 0,1 \text{ кДж/моль}$$

Получили сильное расхождение. Отсюда делаем вывод, что в нашем случае для определения энтальпии плавления смеси нельзя складывать отдельные энтальпии каждого компонента. Это можно объяснить наличием некоторого

экзотермического физико-химического процесса между компонентами во время фазового перехода.

Вывод

В ходе работы мы успешно применили метод дифференциальной сканирующей калориметрии для исследования фазовых переходов в двухкомпонентной системе $NaNO_3 - KNO_3$. В результате эксперимента мы получили значения теплового эффекта фазового перехода системы и температуры его начала. Исходя из них, мы оценили состав системы, а также значения стандартных энтальпий плавления для каждого ее компонента. В итоге получили числа, схожие по порядку, но все-таки довольно существенно отличающиеся от табличных. Расхождение объясняется неточностью определения мольных долей компонентов и не идеальностью раствора. Также, исходя из энтальпии плавления, мы сделали вывод, что во время фазового перехода между компонентами системы происходит физико-химическое взаимодействие.