

Лабораторная работа. Термический анализ двухкомпонентных систем

Алекснадров Максим, Кузнецов Роман, Тналиев Тимур
Б04-202

1 марта 2024

1 Цель работы

Экспериментальное исследование двухкомпонентной системы с применением метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

2 Оборудование и материалы

1. Кристаллические соли $NaNO_3$ и KNO_3 И навески их смесей.
2. Алюминиевые тигли с крышками
3. Шпатели, аналитические весы
4. ДСК термоанализатор

3 Введение

3.1 Диаграммы плавкости (Т-х диаграммы)

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

1. Системы компонентов обладающих неограниченной растворимостью как в твердой, так и в жидкой фазе характеризуются наиболее простыми по виду диаграммами плавкости (рис. 1).

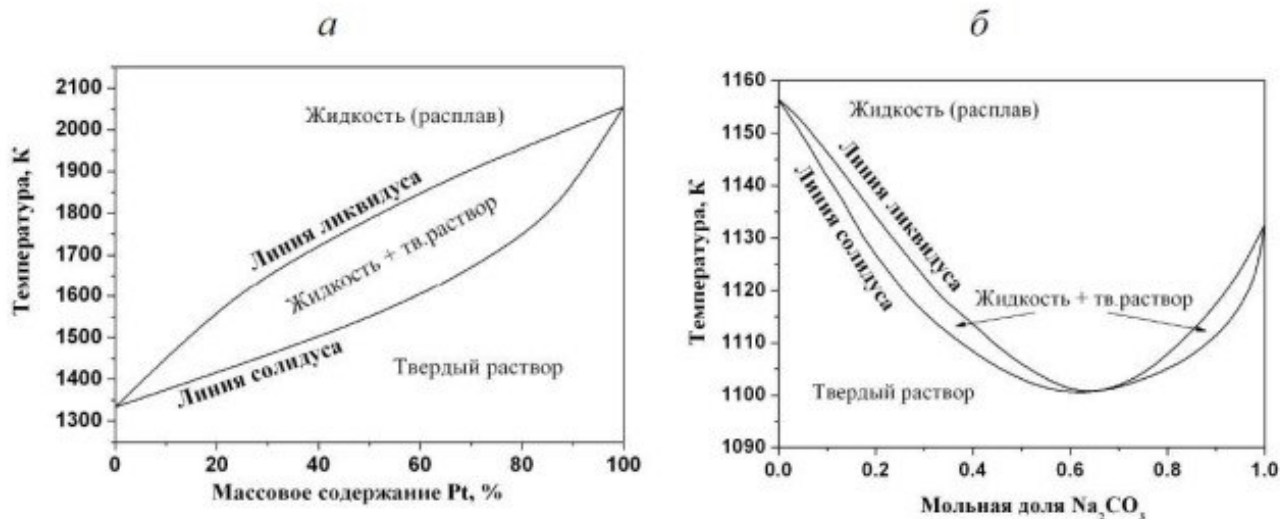


Рис. 1: Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем с неограниченной

Диаграммы плавкости таких систем по виду аналогичны Т—х диаграммам «жидкость-пар» или «с азеотропом».

2. Двухкомпонентные системы, в которых компоненты неограниченно растворимы в жидкой фазе, но не смешиваются в твёрдой фазе. Такие диаграммы характерны для большинства двухкомпонентных систем органических соединений, поскольку даже изомеры органических соединений редко образуют смешанные кристаллы.

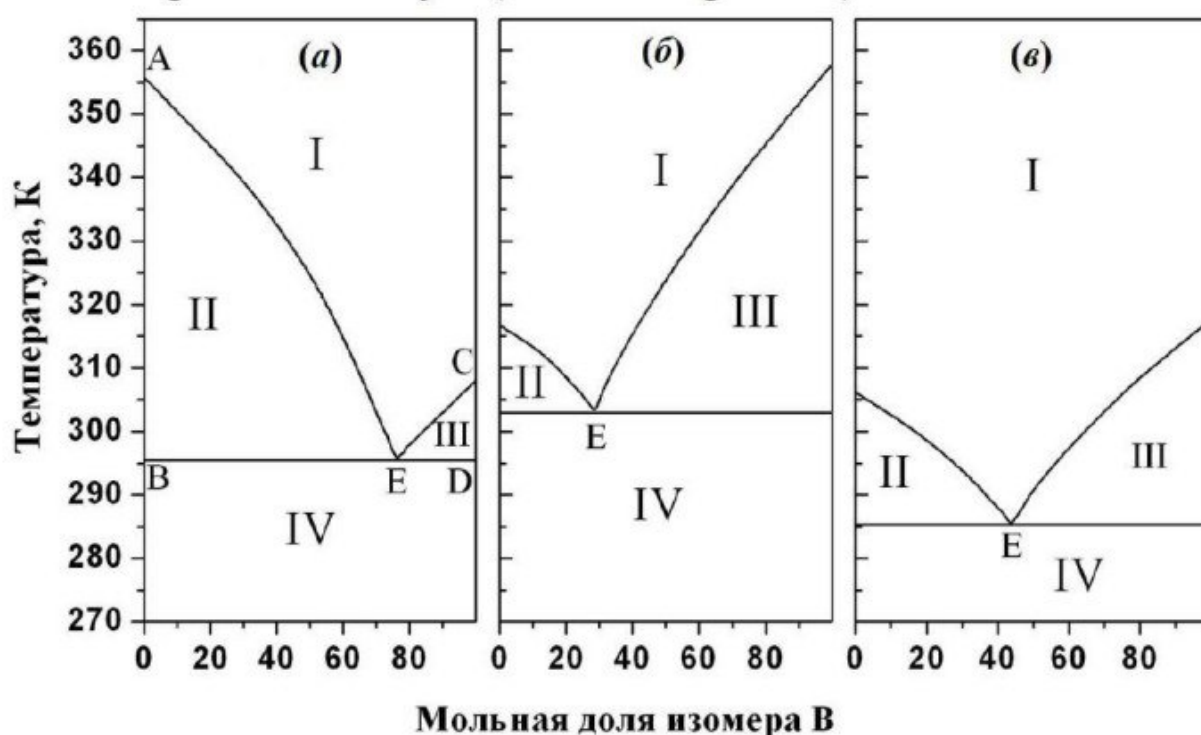


Рис. 2: Молярная доля изомера

На рис. 2 приведены три диаграммы плавкости двухкомпонентных смесей: мета-, орто- и пара-изомеров хлорнитробензола. Их отличительной особенностью является наличие характерного излома на кривой ликвидуса (точка E на рис. 2).

3.2 Уравнение 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 $\mu(fluid) = \mu(solid)$ следует

$$\mu_i^o(fluid) + RT \ln a_i^{fluid} = \mu_i^o(solid) \quad (1)$$

Выражая отсюда активность и дифференцируя обе части равенства, приходим к уравнению Шредера

$$\left(\frac{\partial \ln a_i^{fluid}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_i^o}{RT^2}, \quad (2)$$

которое для идеальных растворов выглядит как

$$\left(\frac{\partial \ln x_i^{fluid}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_i^o}{RT^2}, \quad (3)$$

Здесь ΔH_i^o - стандартная энтальпия плавления i -го компонента. Если принять, что ΔH_i^o не зависит от температуры, то после интегрирования получим уравнение Шредера в интегральной форме:

$$\ln x_i^{fluid} = -\frac{\Delta H_i^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^o} \right), \quad (4)$$

где T_i^o - температура плавления чистого i -го компонента. Положение точки эвтектики (температуру T и состав хэвт) нетрудно вычислить из уравнения Шредера. Линии ликвидуса и солидуса делят диаграмму плавкости на ряд областей: I - жидкий расплав; II - жидкий расплав и кристаллы компонента А; III - жидкий расплав и кристаллы компонента В; IV - механическая смесь двух чистых кристаллических компонентов А и В. Часто встречаются системы, компоненты которых частично растворимы в твёрдом состоянии и из расплавов кристаллизуются не чистые компоненты, а твёрдые растворы. При этом уравнение Шредера имеет вид

$$\ln \frac{x_i^{fluid}}{x_i^{solid}} = -\frac{\Delta H_i^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^o} \right), \quad (5)$$

Пример одной из таких диаграмм плавкости приведён на рис. 3 в упрощенной форме. Области II, III и V, где система является двухфазной, затемнены.

Схема установки :

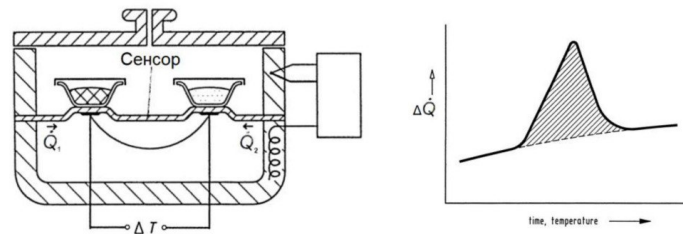


Рис. 6. а) – схема измерительной ячейки в ДСК, б) изменение теплового потока в ходе исследуемого процесса

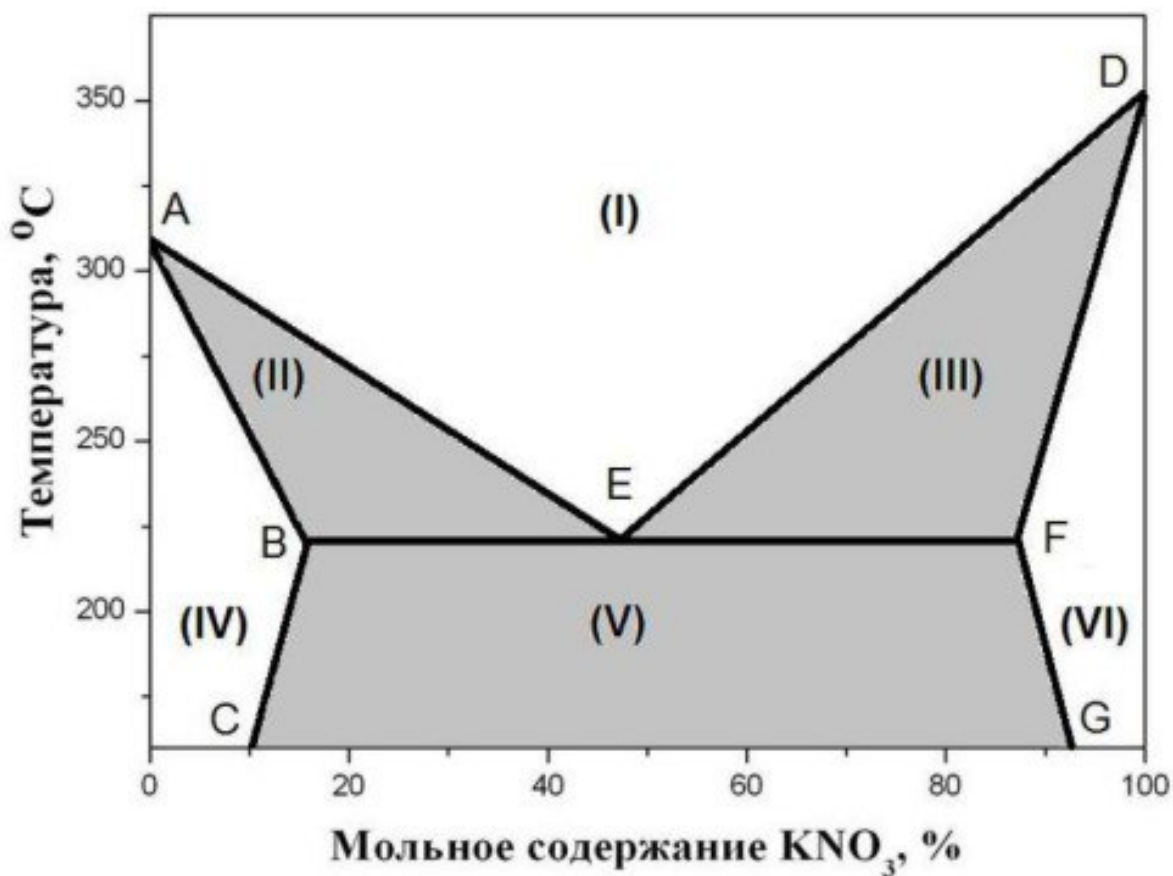


Рис. 3: Диаграмма плавкости двухкомпонентной смеси NaNO_3 и KNO_3

4 Методика

1. Измерение T охлаждаемой или нагреваемой смеси
2. При изменении фазы появляются изломы
3. Пологие линии говорят о кристаллизации расствора, выделяется теплота
4. Начало - ликвидус, конец - солидус.

5 Тепловой поток

$$-\Delta Q = \frac{\Delta T}{R}, \quad (6)$$

где ΔT разность температур между исследуемым образцом и эталоном, R - тепловое сопротивление диска в ячейке. ДСК - метод, при котором измеряется разность тепловых потоков к исследуемому образцу и к инертному эталону.

6 Ход работы

1. Взвесим навеску на аналитических весах.

- $m_{pot} = 52(mg)$ - масса тигеля
- $m_{full} = m_{pot} + m_{mix} = 70.2(mg)$ - масса полная
- $m_{mix} = 18.2(mg)$ - масса смеси

2. Поместим тигель с образцом и эталон.

3. Проводим эксперимент по нагреву образца от комнатной температуры до $350\text{ }^{\circ}C$ и охлаждаем до $200\text{ }^{\circ}C$. Затем повторяем программу.

Были получены следующие результаты:

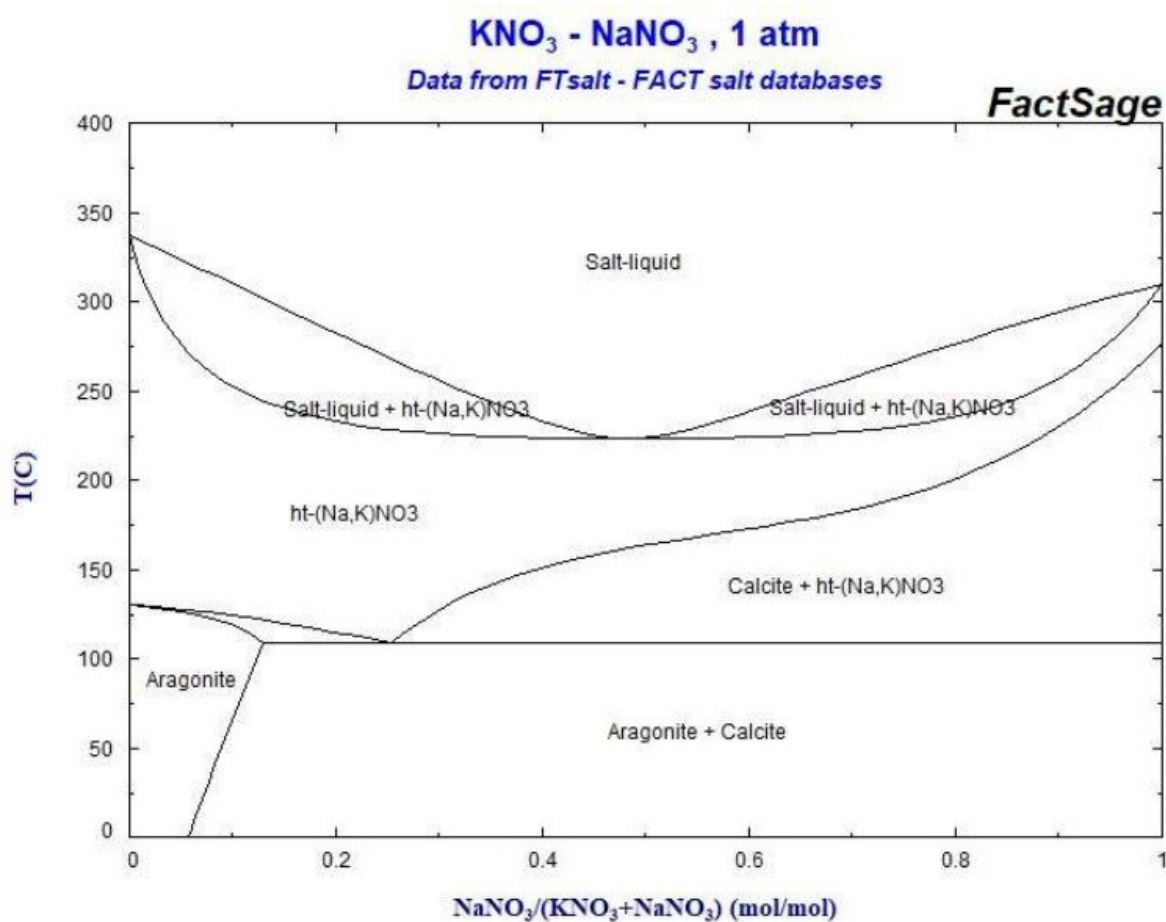
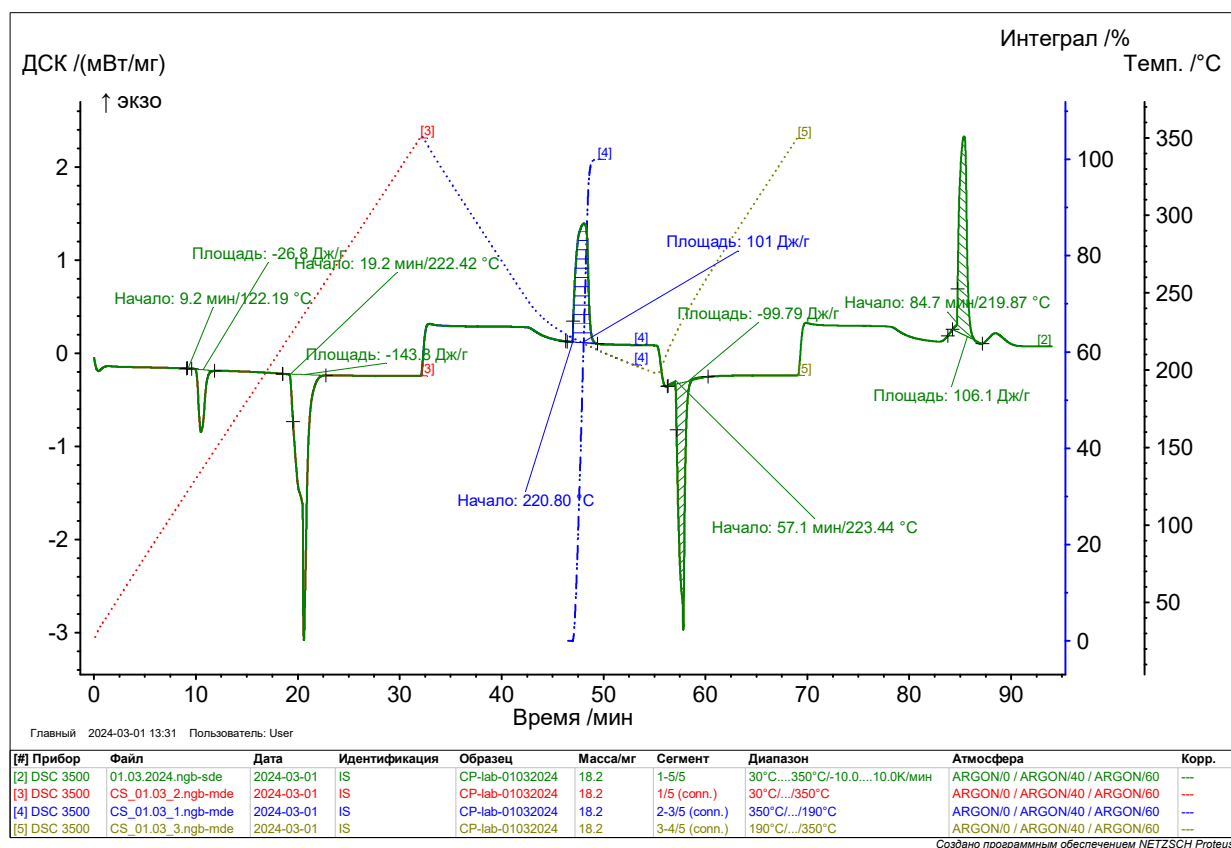


Рис. 8. Экспериментальная диаграмма плавкости для системы NaNO_3 - KNO_3 из базы данных FTsalt – FACT salt dstabase.



Компоненты системы ограничено растворимы в твердом состоянии и имеются области сосуществования твердых растворов KNO_3 в $NaNO_3$ и $NaNO_3$ в KNO_3 .

Сначала наблюдаем 1-ый пик - полиморфный переход KNO_3 ($T \approx 122.19^\circ\text{C}$); затем: (фазовый переход твердое - жидкое)

В: $T_B = 222.42^\circ\text{C}$ - начало плавления эвтектики;

С: $T_C = 220.80^\circ\text{C}$ - начало кристаллизации при охлаждении;

Следующий пик получился не совсем корректным (скорее всего не дождался окончания кристаллизации) - начало кристаллизации должно было совпасть с началом плавления.

D: Начало плавления $T_D = 223.44^\circ\text{C}$;

E: Начало кристаллизации $T_E = 219.87^\circ\text{C}$;

Видим, что $T_{crystallization}$ отличается от $T_{melting}$. Это может быть связано с недостаточно медленным нагревом/охлаждением.

Также были посчитаны тепловые эффекты (интегралы):

$$\Delta_{crystallization_1} H = 101.0 \text{ J/g};$$

$$\Delta_{crystallization_2} H = 106.1 \text{ J/g};$$

$$\Delta_{melting_1} H = -143.9 \text{ J/g};$$

$$\Delta_{melting_2} H = -99.79 \text{ J/g}.$$

Возьмем для расчетов $\Delta_{melting_2} H$ (Ближе $\Delta_{crystallization_1}$).

По графику определим содержание солей (По Th 222°C); совершается переход Calcite + ht(Na, k) $NO_3 \leftrightarrow$ ht(Na, k) NO_3 .

Итого:

$$w_{mol} (NaNO_3) = 0.5 = 50 \%$$

$$w_{mol} (KNO_3) = 0.5 = 50 \%$$

Вещество	$T_{melting}, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{melting} H, \text{kJ/mol}$
$NaNO_3$	308	15.09
KNO_3	335	9.80

Таблица 1: Табличные значения

Счет:

$$\ln x = -\frac{\Delta_{melt} H_i^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^o} \right) \quad (7)$$

где $T_i^o = T_{melt}$; T - температура фазового равновесия

$NaNO_3$:

$$\ln 0.5 = -\frac{\Delta H_i^o}{8.31} \left(\frac{1}{273 + 223} - \frac{1}{273 + 308} \right) = 19526 (J/mol) \quad (8)$$

KNO_3 :

$$\ln 0.5 = -\frac{\Delta H_i^o}{8.31} \left(\frac{1}{273 + 223} - \frac{1}{273 + 335} \right) = 15509 (J/mol) \quad (9)$$

Сравнение энтальпий:

Энтальпия плавления для смеси: -191.6 Дж/г (Из верхних формул) , из графика: -121.81 Дж/г.

7 Вывод

В ходе лабораторной работы были получены кривые охлаждения и нагревания $\Delta Q(t)$, $T(t)$ с помощью ДСК. По начальным температурам кристаллизации и плавления были определены фазы, в которых вещества находятся в равновесии, а также процентное соотношение вещества в смеси.

$T_{melting} = 222.93 ^\circ\text{C}$; $T_{crystallization} = 220.34 ^\circ\text{C}$.

И по уравнению Шредера найдены удельные энтальпии плавления отдельных веществ, но результат не совпал с табличным .(Для $NaNO_3$: 19.5 кДж/моль; KNO_3 : 15.5 кДж/моль)

Табличные значения стандартной энтальпии образования $NaNO_3$ и KNO_3 соответственно равны 15.09 кДж/моль и 9.8 кДж/моль.

Также по графику определены тепловые эффекты (энтальпии плавления смеси) $\Delta_{melt} H^o(KNO_3 + NaNO_3) = -99.79 \text{ Дж/г}$, но получили: -191.6 Дж/г.

Это связано с тем, что не выполняется свойство аддитивности энтальпий (Так как вещества взаимодействуют друг с другом). Также неточно были посчитаны мольные доли веществ.