

Ćwiczenie 5

Temperatura przejścia – Analiza termiczna

Przybory i odczynniki

Termometr do 100° C

Szeroka probówka z mieszałem

Zlewka na 800 ml z pokrywką

Płyta grzewcza

Statyw z dwiema łapami

Moździerz porcelanowy

Krystaliczny $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Krystaliczny $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

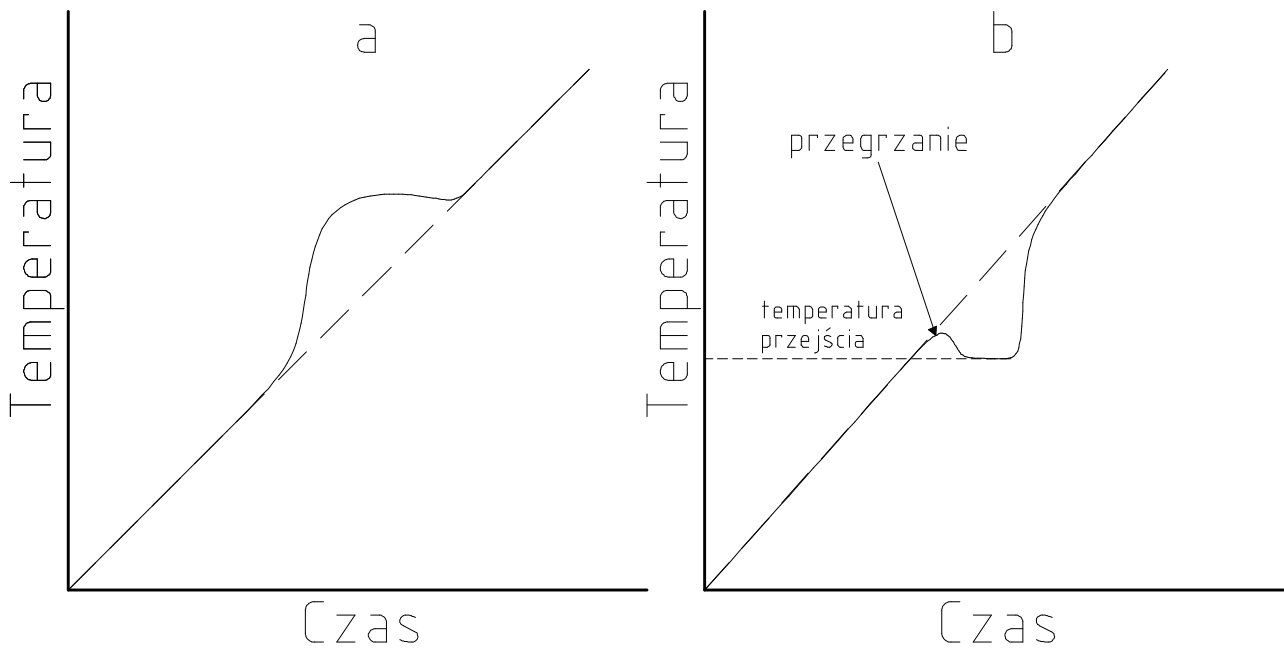
Wstęp

Temperaturę, w której określona substancja, pierwiastek lub związek zmienia swój stan fazowy (stan skupienia lub budowę sieci krystalicznej), nazywa się temperaturą przejścia. Jako przykłady można wymienić: topnienie, wrzenie, przemiany alotropowe i polimorficzne. W grupie przemian, którym towarzyszy zmiana stanu fazowego można również wymienić rozpad (lub powstanie) soli uwodnionych, węglanów itp. Przemiany te cechują się tym, że pod stałym ciśnieniem zachodzą one w stałej temperaturze zależnej od substancji i rodzaju przemiany.

Oznaczenie temperatury przejścia można wykonać metodami wykorzystującymi obserwowaną wówczas skokową zmianę własności fizycznych badanej substancji. Tak więc temperaturę przejścia można określić wyznaczając zależności funkcjonalną, od temperatury, własności takich jak na przykład objętość (metoda dylatometryczna), rozpuszczalność, prężność par, współczynnik załamania światła, ciężar właściwy, przewodnictwo elektryczne itp.

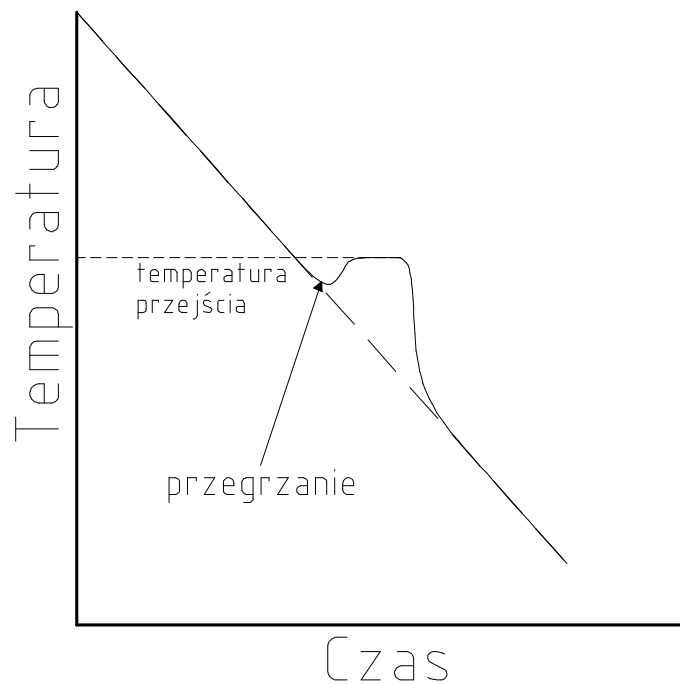
Inną, bardzo często stosowaną, metodą określania temperatury przejścia jest analiza termiczna. W metodzie tej wykorzystuje się efekt cieplny towarzyszący z reguły przemianom fazowej.

Podczas ogrzewania substancji obserwuje się wzrost jej temperatury (jeśli szybkość ogrzewania, tj. szybkość doprowadzania ciepła, jest stała, wówczas temperatura jest liniową funkcją czasu) aż do rozpoczęcia się przemiany fazowej. W temperaturze przemiany pojawiają się załamania na krzywej analizy termicznej (krzywa: temperatura próbki – czas). Jeśli badany proces jest egzotermiczny, temperatura substancja wskutek wydzielania ciepła przemiany zaczyna wzrastać szybciej niż temperatura układu ogrzewającego (Ilustracja 1a)



Ilustracja 1: Krzywe analizy termicznej podczas ogrzewania: a – przemiana egzotermiczna. b- przemiana endotermiczna. Linie kreskowane – temperatura układu grzewczego w funkcji czasu- tzw. „charakterystyka pieca”, „krzywa piecowa”: linie ciągłe – temperatura ogrzewania próbki jako funkcja czasu, tzw. krzywa analizy termicznej.

Jeżeli przemianie fazowej zachodzącej podczas ogrzewania substancji towarzyszy efekt endotermiczny, to podczas oziębiania obserwuje się efekt egzotermiczny. Zależność taką, w przypadku oziębiania ze stałą szybkością, pokazuje Ilustracja 2. Na rysunki tym pokazano również często obserwowane (np. podczas krzepnięcia) zjawisko przechłodzenia, związane z trudnością utworzenia zarodków nowej fazy.



Ilustracja 2: Krzywa analizy termicznej podczas oziębiania w przemianie egzotermicznej

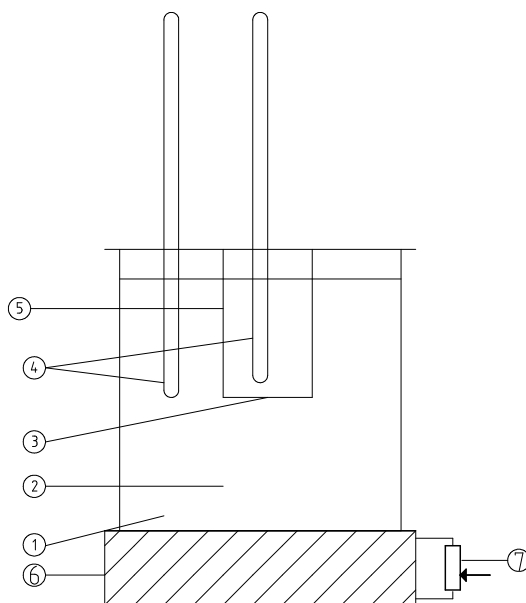
Stromy lub płaskie przebieg krzywej analizy termicznej zależy od szybkości ogrzewania lub chłodzenia układu. Długość odcinka przystanku na krzywej analizy termicznej zależy od rodzaju substancji (im większe ciepło przemiany, tym dłuższy przystanek), szybkości ogrzewania (chłodzenia) oraz masy próbki wziętej do badań.

Cel ćwiczenia

1. Wyznaczenie metodą analizy termicznej temperatury przejścia:
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$
2. Ustalenie związku między szybkością ogrzewania, szybkością wzrostu temperatury próbki i długością przystanku na krzywej analizy termicznej
3. Ustalenie związku między masą próbki oraz długością przystanku na krzywej analizy termicznej
4. Wyznaczenie metodą analizy termicznej temperatury przejścia
 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$
5. Wyznaczenie temperatur przejścia przemian omawianych w punktach 1 oraz 4, na podstawie danych tabelarycznych obrazujących zależność rozpuszczalności siarczanów sodu i cynku, od temperatury.

Wykonanie i opracowanie wyników

Temperatury przejścia badanych hydratów są niższe niż 100° C, to też jako układ ogrzewający można zastosować łaźnię wodną. Układ pomiarowy pokazano na Ilustracji 3.



Ilustracja 3: Układ pomiarowy temperatury przejścia: 1 - zlewka termostatująca z wodą, 2 - grzałka, 3 - probówka badaną substancją, 4 - termometry, 5 - mieszadełko, 6 - płyta grzewcza, 7 - potencjometr

1. Na wazze technicznej ($\pm 0,1$ g) odważa się około 10 g dziesięciowodnego siarczanu sodowego i wsypuje go do pokazanej na Ilustracji 3 szerokiej próbówki szklanej (w przypadku gdy preparat jest grubokryształiczny, należy go przed odważeniem rozetrzeć w moździerz porcelanowym). Za pomocą potencjometru należy ustawić moc płyty grzewczej zgodnie ze wskazaniami prowadzącego. Odczytywane co 15 sek. (czas t) temperatury badanej substancji, którą w czasie pomiaru należy stale mieszać, oraz wody notuje się według schematu Tabeli 1. Dokładność odczytu temperatury przy użyciu termometrów o skali 0 – 100° C wynosi $\pm 0,5^\circ$. Pomiar przerywa się, gdy temperatura próbki wzrośnie do około 40° C.

Wyłącza się obwód grzewczy, nalewa do zlewki zimnej wody i mierzy się co 15 sekund temperaturę stygnącej próbki. W przypadku gdy po opadnięciu temperatury poniżej 30° C próbka jeszcze nie zakrzepła, należy wrzucić do niej kilka małych kryształków preparatu wyjściowego i obserwować dalej zachodzący proces.

Tabela 1: Wyniki analizy termicznej hydratów

Badana substancja:	naważka: [g]	prąd grzewczy i = [A]
Czas pomiaru t[s]	Temperatura wody w zlewce $t_1^\circ[\text{°C}]$	Temperatura próbki $t_2^\circ[\text{°C}]$
0		
15		
30		
...		
...		

Posługując się wynikami zanotowanymi w Tabeli 1 należy sporządzić krzywe analizy termicznej (ogrzewania i chłodzenia) nanosząc również na tym samym wykresie temperatury kąpieli grzewczej jako funkcję czasu („krzywa piecowa”).

Z wykresu należy odczytać temperaturę przejście siarczanu dziesięciowodnego w bezwodny.

2. Należy powtórzyć pomiar 1, stosując dwukrotnie większą oraz dwukrotnie mniejszą szybkość ogrzewania*. Nie wykonuje się pomiarów temperatur stygnącej próbki Dane pomiarowe notuje się według schematu Tabeli 2 i przedstawia je graficznie. Wykresy te pozwalają wyznaczyć szybkość nagrzewania piece V° oraz próbki V (wyrażone w °C na minutę). Można z nich również odczytać czasy przemiany próbek „t” w poszczególnych eksperymentach.

Posługując się uzyskanymi wielkościami należy wyliczyć ilorazy:

$$V_1^\circ : V_2^\circ : V_3^\circ = 1 \dots$$

$$V_1 : V_2 : V_3 = 1 \dots$$

$$t_1 : t_2 : t_3 = 1 \dots$$

oraz omówić wynikające z tych wyliczeń wnioski.

*W doświadczeniu można używać stale tej samej próbki, o ile przed kolejnym ogrzewaniem przeprowadzi się ją w postać uwodnioną, tj. ochłodzi poniżej temperatury przejścia (chłodząc intensywnie naczynie i mieszając próbkę). Otrzymuje się wówczas preparat w postaci wilgotnej masy luźnych kryształów.

3. Powtarza się pomiar 3 stosując szybkość ogrzewania wskazaną przez prowadzącego oraz naważki preparatu – dwa razy większą i dwa razy mniejszą od stosowanej uprzednio. Należy porównać stosunek wielkości naważek ze stosunkiem długości odcinków poziomych na krzywych analizy termicznej.
4. Odważa się (z dokładnością $\pm 0,1$ g) siedmiowodny siarczan cynku w ilości odpowiadającej molowej naważce dziesięciowodnego siarczanu sodowego w pomiarze 1. Ogrzewa się układ, stosując szybkość ogrzewania wskazaną przez prowadzącego, aż do temperatury około 65°C odczytując, co 15 sekund, temperatury na obydwu termometrach. Posługując się uzyskanymi wynikami należy sporządzić krzywe analizy termicznej (ogrzewania i oziębiania) i odczytać z nich temperatury przejścia. Porównując długości przystanków na krzywych analizy termicznej, uzyskanych w pomiarach 2 oraz 4, należy podać orientacyjny wniosek o stosunku efektów cieplnych tych procesów (**uwaga:** krzywe analizy termicznej nie pozwalają na dokładne ustalenie stosunku efektów cieplnych badanych procesów).
5. Posługując się wartościami podanymi w Tabeli 2 należy sporządzić wykres obrazujący zależność rozpuszczalności siarczanu sodowego oraz siarczanu cynku od temperatury. Należy wyznaczyć punkty załamania na krzywych, odpowiadające im temperatury przejścia oraz porównać je z wartościami określonymi metodą analizy termicznej.

Tabela 2: Rozpuszczalność badanej soli w g na 100 g wody[1]

Temperatura t° [$^{\circ}\text{C}$]	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
g $\text{Na}_2\text{SO}_4/100\text{g H}_2\text{O}$	13,0	19,5	28,0	40,5	49,0	48,0	47,0	46,5	46,0	45,5	45,0	44,0
g $\text{ZnSO}_4/100\text{g H}_2\text{O}$	51,0	55,0	58,0	61,0	67,0	71,0	73,0	76,0	80,0	76,5	73,5	70,5

[1] J. D. Ans, E. Lax, Taschbuch für Chemiker und Physiker, 1943

Zastosowania

Metoda analizy termicznej jest często stosowana w badaniach przemian fazowych. Należy przy tym zaznaczyć, że w przypadku układów dwu- i więcej składnikowych krzywe analizy termicznej bywają znacznie bardziej złożone i ich interpretacja może być trudniejsza.

Metodę analizy termicznej wykorzystuje się niekiedy do cechowania urządzeń pomiarowych (termometry, termopary) w oparciu o znane temperatury przemian fazowych.

Praktyczne konsekwencje mogą mieć również wzmiankowane we wstępie zjawiska przegrzania i przechłodzenia. Pokazany na Ilustracji 1b efekt przegrzania obserwuje się czasami w przypadku cieczy, które mimo osiągnięcia czy nawet przekraczania temperatury wrzenia, nie wrzą. Przyczyną tego jest trudność utworzenia pierwszych zarodków nowej fazy – baniek gazowych. Zjawisko to może być niebezpieczne w skutkach, gdyż w momencie, gdy ciecz przegrzana zaczyna wrzeć, powstaje gwałtownie duża ilość fazy gazowej, co może doprowadzić do eksplozji w naczyniu zamkniętym (kocioł) lub wyrzucenie gorącej cieczy z naczynia otwartego. Zapobiega się temu wprowadzając sztucznie zarodki nowej fazy (np. wprowadzając do cieczy strumień baniek obcego gazu lub wrzucając kawałki porowatych materiałów ceramicznych, z których podczas ogrzewania uchodzą bańki powietrza).

Zjawisko przechłodzenia pary jest wykorzystywane w komorze Wilsona dla ujawnienia torów przebiegu naładowanych elektrycznie elementarnych cząstek materii mogących spełniać rolę zarodków skraplania.

Silne przechłodzenie cieczy może niekiedy doprowadzić do otrzymania ciała stałego o budowie bezpostaciowej (szkło).