

## 30. Kristalizacijos šilumos matavimas vėsimo būdu

### Užduotis.

1. Išmatuoti metalų lydinio kristalizacijos šilumą.
2. Išmatuoti savitosios šilumos pokytį antrosios rūšies fazinio virsmo metu.

### Pagrindiniai teoriniai klausimai.

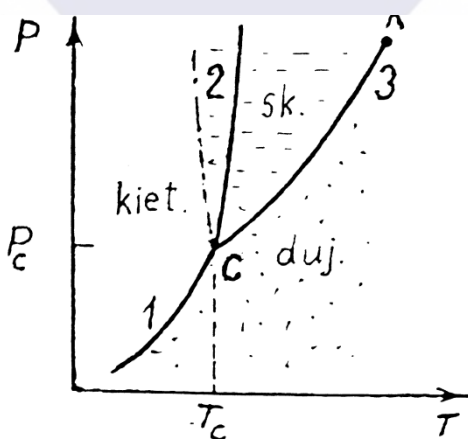
1. Kietųjų kūnų ir skysčių molekulių judėjimas.
2. Fazinės diagramos, trigubas taškas.
3. Klauzijaus ir Klapeirono lygtis.
4. Kūnų vėsimo Niutono dėsnis.

### Teorinis įvadas.

Medžiagos faze vadinama jos termodinamiškai pusiausvira būseną, besiskirianti savo fizikinėmis savybėmis nuo kitos termodinamiškai pusiausviro tos pačios medžiagos būsenos. Medžiagos fazės pokytis vadinamas faziniu virsmu. Fazinį virsmą sukelia fizikinių sąlygų kitimas (temperatūros, slėgio, elektrinio bei magnetinio laukų ir t.t.). Pagal medžiagos fizikinių savybių kitimo pobūdį faziniai virsmai skirstomi į dvi grupes: pirmosios rūšies ir antrosios rūšies.

Pirmosios rūšies fazinio virsmo metu išsiskiria arba sugeriamas tam tikras šilumos kiekis, vadinamas fazinio virsmo šiluma, ir šuoliškai pakinta medžiagos tankis. Antrosios rūšies fazinio virsmo metu nėra šilumos išsiskyrimo bei sugerties, o pakinta tik tie parametrai, kurie priklauso nuo vidinės energijos bei kitų termodinaminių dydžių pirmųjų išvestinių. Pavyzdžiui, pakinta savitoji šiluma.

Būdingas pirmosios rūšies fazinio virsmo pavyzdys yra medžiagos agregatinės būsenos kitimas. Beveik visos medžiagos gali egzistuoti trijose agregatinėse būsenose (trijose fazėse) – kietojoje, skystoje ir dujinėje. Medžiagos agregatinę būseną lemia išorinis slėgis  $p$  ir temperatūra  $T$ . Esant tam tikroms jų vertėms egzistuoja medžiagos fazių dinaminė pusiausvira: kietosios ir dujinės, kietosios ir skystosios, skystosios ir dujinės. Šias fazių pusiausvyros būsenas aprašo trys funkcijos  $p=f(T)$ , randamos ekspertiniu keliu. Jų grafikai vadinami fazinėmis diagramomis. Jie sueina į vieną bendrą tašką  $C$ , vadinamą trigubu tašku (1 pav.). Šį tašką atitinka medžiagos būseną, kurioje egzistuoja trijų fazių dinaminė pusiausvira.

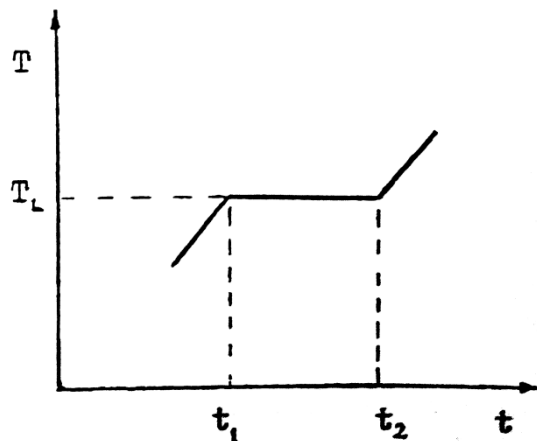


1 pav. Fazinė diagrama

Mažų slėgių ir žemų temperatūrų srityje galimas tik sublimacijos vyksmas. Ją atitinkanti fazinės diagramos atšaka 1 aprašo kietojo kūno ir jo garų dinaminę pusiausvyrą. Kietojo kūno lydymosi temperatūros priklausomybę nuo išorinio slėgio vaizduoja atšaka 2. Čia ištinė linija atitinka atvejį, kai išoriniam slėgiui didėjant lydymosi temperatūra didėja, o

punktyrinė atitinka mažėjimo atvejį. Kreivė 3 vaizduoja skysčio sočiųjų garų slėgio priklausomybę nuo temperatūros iki kritinio taško K. Viršijus šio taško parametrų vertes, medžiaga gali būti tik dujinėje fazėje.

Panagrinėkime kietųjų kristalinių kūnų lydymosi ir kristalizacijos vyksmus. Tarkime, kad kristaliniškas kūnas kaitinamas suteikiant jam vienodą šilumos kiekį kiekvieną sekundę. Jeigu nagrinėjame temperatūrų intervale savitosios šilumos priklausomybę nuo temperatūros nežymi, kūno temperatūra didės proporcingai kaitinimo trukmei (2 pav.)



2 pav. Kaitinamo kietojo kristalinio kūno temperatūros priklausomybė nuo laiko.

Kūnui pradėjus lydytis, jo temperatūra  $T_L$  išliks pastovi tol, kol visa medžiaga neišsilydys. Po to temperatūra vėl ims didėti. Jeigu savitoji šiluma skystoje fazėje išliks ta pati, tai nepakis ir temperatūros didėjimo sparta. Savitajai šilumai sumažėjus, kūno temperatūra kils sparčiau, o padidėjus – lėčiau.

Kūno lydymosi metu jo temperatūra nekinta, todėl molekulių vidutinė kinetinė energija išlieka pastovi. Masės vieneto išlydymui sunaudotas energijos kiekis  $Q_L$  lygus jo vidinės potencinės energijos pokyčio  $\Delta W_p$  ir tūrio kitimo darbu  $A$ , atlikto fazinio virsmo metu, algebrinei sumai:

$$Q_L = \Delta W_p + A; \quad (1)$$

Pakitęs išoriniam slėgiui mažu dydžiu  $dp$ , darbas, atliktas kintant tūriui nuo vertės  $V_K$  ketoje fazėje iki  $V_S$  - skystoje, pakis dydžiu

$$dA = (V_S - V_K)dp; \quad (2)$$

Tokiu atveju  $V_S - V_K$  ir  $\Delta W_p$  priklausomybės nuo slėgio galima nepaisyti. Atsižvelgę į tai, iš (1) lygties gausime, kad

$$dA = dQ_L; \quad (3)$$

Kadangi nagrinėjamas tūrio ir slėgio kitimo vyksmas yra grįžtamas, jam praktiškai galioja Karno ciklo naudingumo koeficiento išraiška:

$$\frac{dQ_L}{Q_L} = \frac{dT_L}{T_L}; \quad (4)$$

Iš (2), (3) ir (4) lygčių gausime, kad

$$\frac{dp}{dT_L} = \frac{Q_L}{T(V_S - V_K)}; \quad (5)$$

Ši formulė vadinama Klauzijaus ir Klapeirono lygtimi. Taigi, kai  $V_S > V_K$ , tai slėgiui didėjant lydymosi temperatūra didėja, o kai  $V_S < V_K$  - mažėja. Pastarasis atvejis pasitaiko labai retai. Jo pavyzdys – ledo tirpimas: Slegiamas ledas lydosi žemesnėje temperatūroje.

### Tyrimo metodas.

Fazinių virsmų tyrimas atliekamas tiriant kūnų vėsimą. Aparatūros schema pavaizduota 3 pav. Metalas išlydomas tiglyje T, kaitinant indukcinę krosnelę K.



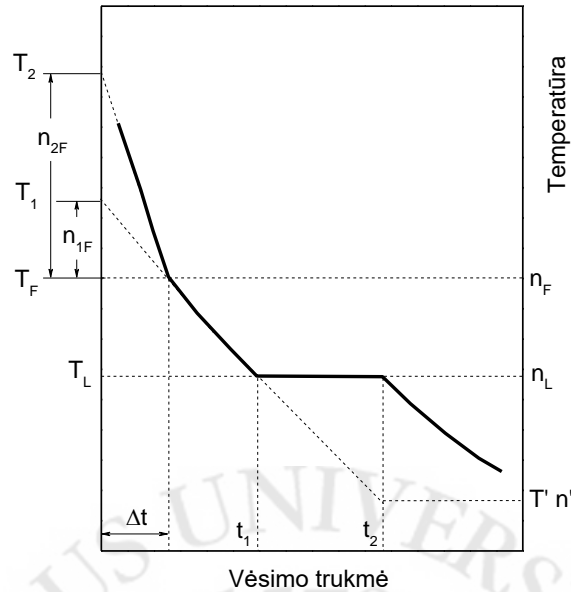
3 pav. Fazinių virsmų tyrimo aparatūros schema.

Temperatūra matuojama termoelementu ir registruojama multimetru. Viena termoelemento jungtis palaikoma pastovioje temperatūroje  $T_a$  (aplinkos temperatūroje). Išsilydęs metalas kaitinamas viršijant antrosios rūšies fazinio virsmo temperatūrą  $T_F$ . Tyrimams gerai tinka litavimui naudojamas švino ir alavo lydinys (40% Sn 60% Pb). Įkaitinus iki norimos temperatūros, išsilydęs metalas vėsina kambario aplinkoje. Išmatuojama jo temperatūros priklausomybė nuo laiko.

### Matavimo duomenų analizė.

Kristalizacijos metu temperatūra nekinta, todėl į aplinką atiduodama tiek šilumos, kiek jos išsiskiria. Taigi, norint apskaičiuoti kristalizacijos (lydymosi) savitąją šilumą iš kūno vėsimo kreivės, reikia žinoti šilumos atidavimo spartą kristalizacijos temperatūroje ir kristalizacijos trukmę. Kristalizacijos (lydymosi) savitoji šiluma parodo, kokį minimalų šilumos kiekį reikia suteikti kūnui, kurio masė lygi vienetui, norint jį išlydyti. Jeigu kristalizacijos trukmė  $t_2 - t_1$  (5 pav.), tai savitoji lydymosi šiluma

$$Q_L = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ}{dt} (t_2 - t_1). \quad (6)$$



5 pav. Kūno vėsimo, vykstant faziniams virsmams, kreivė.

Pagal Niutono vėsimo dėsnį šilumos atidavimo greitis proporcingas kūno ir aplinkos temperatūrų skirtumui. Kadangi kristalizacijos metu temperatūra nekinta, tai jos pradžioje ir pabaigoje šilumos atidavimo greičiai vienodi:

$$\left. \frac{dQ}{dt} \right|_{t_1} = \left. \frac{dQ}{dt} \right|_{t_2}. \quad (7)$$

Kadangi  $dQ = mcdT$ , tai

$$\frac{dQ}{dt} = mc_1 \left( \frac{dT}{dt} \right)_{t_1} = mc_2 \left( \frac{dT}{dt} \right)_{t_2}. \quad (8)$$

Šioje lygtyje  $c_1$  ir  $c_2$  – medžiagos savitosios šilumos skystoje ir kietoje fazėse.

Įrašę tai į (6) lygtį, gausime

$$Q_L = c_1 \left( \frac{dT}{dt} \right)_1 (t_2 - t_1); \quad (9)$$

Temperatūros kitimo greitis  $\left( \frac{dT}{dt} \right)_1$  yra vėsimo kreivės liestinės prieš pat prasidedant kristalizacijai krypties koeficientas. Jį įvertinsime grafiniu būdu, suradę temperatūros pokytį  $T_L - T'$ , atitinkantį kristalizacijos trukmę  $t_2 - t_1$ :

$$\left( \frac{dT}{dt} \right)_1 = \frac{T_L - T'}{t_2 - t_1}. \quad (10)$$

Įrašę (10) išraišką į (9), gausime

$$Q_L = c_1 (T_L - T'). \quad (11)$$

Antrosios rūšies fazinio virsmo metu pakinta šiluminė talpa, tačiau energija nei išsiskiria, nei sugerama. Šiluminei talpai padidėjus, kūno vėsimo greitis sumažėja. Tarkime, temperatūroje  $T_F$  įvyko antrosios rūšies fazinis virsmas ir savitoji šiluma pakito nuo  $c_1$  iki  $c_3$ . Šilumos atidavimo greičiai prieš pat fazinį virsmą ir tuoj po jo yra praktiškai vienodi:

$$c_1 \left( \frac{dT}{dt} \right)_{1F} = c_3 \left( \frac{dT}{dt} \right)_{3F}. \quad (12)$$

Vėsimo greičius prieš pat fazinį virsmą  $\left( \frac{dT}{dt} \right)_{1F}$  ir tuoj po jo  $\left( \frac{dT}{dt} \right)_{3F}$  rasime nubrėžę vėsimo kreivės liestines prie fazinio virsmo taško ir sudarę du stačiuosius trikampius su bendru statiniu (5 pav.). Vėsimo greičiai proporcingi šių trikampių statinių santykiams:

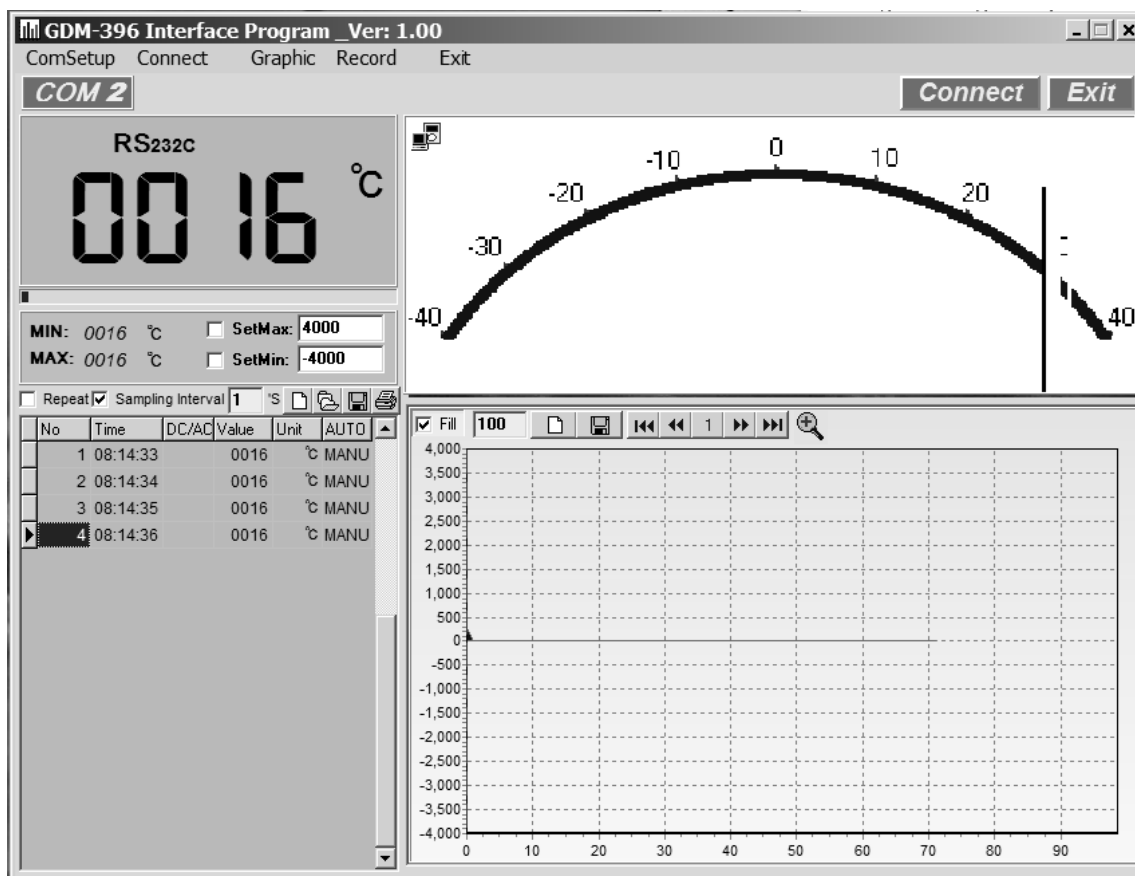
$$\frac{\left( \frac{dT}{dt} \right)_{3F}}{\left( \frac{dT}{dt} \right)_{1F}} = \frac{(T_2 - T_F)}{(T_1 - T_F)}; \quad (13)$$

Iš čia:

$$c_3 = c_1 \frac{T_1 - T_F}{T_2 - T_F}. \quad (14)$$

### Darbo eiga.

1. Įjunkite multimetą (GDM-396) ir nustatykite jį temperatūros matavimui.
2. Kompiuteryje įjunkite programą „GDM-396 Interface Program\_Ver 1.00“ ir nustatykite jos parametrus, kaip parodyta 4 paveiksle:
  - Meniu skiltyje „ComSetup“ pasirinkite „COM 2“ prievadą;
  - Duomenų nuskaitymo intervalas (Sampling interval) – 1 s.
3. Spauskite mygtuką „Connect“. Multimetras pradės užrašinėti bandinio temperatūrą.
4. Įjunkite indukcinę kaitinimo krosnelę jungikliu „POWER“ ir pradėkite kaitinimą paspausdami „START HEATING“ mygtuką. Paspaudus mygtuką automatiškai yra kaitinama ~130 sekundžių. Norint pasiekti 350°C temperatūrą, kaitinimą reikia paleisti antrą kartą, kai šviečia indikatorius „READY“.
5. Baigę eksperimentą, paspauskite melsvą diskelio piktogramą ir išsaugokite matavimo duomenis kompiuterio loginiame D diske.



4 pav. Multimetromatavimo grafines aplinkos langas.

#### Laboratorinio stendo fizikiniai parametrai:

Lydmetalo  $Pb_{0,6}Sn_{0,4}$  lydymosi temperatūra  $T_L = 183,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  $c_1 = 0,177 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ .

#### Literatūra:

1. A. Medeišis „Mechanika, molekulinė fizika, elektra ir magnetizmas. Fizikos praktikumas.“, Vilnius, *Vilniaus universiteto leidykla*, 2000, 353 p.
2. J. Kaladė, V. Mickevičius, D. Grabauskas, „Termodinamika ir statistinė fizika“, Vilnius, *Mokslas*, 1982, 380 p.