

### 3. TERMICKÁ ANALÝZA BINÁRNÍ SMĚSI

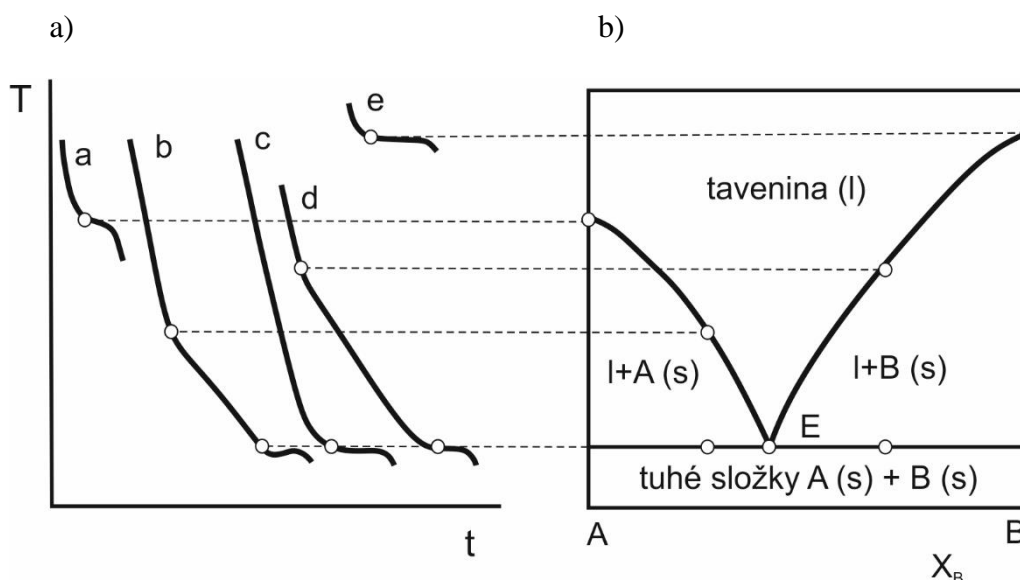
Termická analýza umožňuje stanovení fázového diagramu směsi látek, ve kterém jsou znázorněny oblasti existence jednotlivých fází v závislosti na složení a teplotě směsi.

Jednotlivé body pro sestavení fázového diagramu získáme ze závislosti teploty na čase při chladnutí směsí různého složení. Tyto závislosti (křivky chladnutí) jsou zachyceny na Obr. III - 1a). Vysvětlení jejich průběhu vyplývá z Gibbsova zákona fází, který pro kondenzované soustavy, v nichž je tlak konstantní, píšeme ve tvaru:

$$f + v = s + 1 \quad (\text{III-1}),$$

kde  $f$  je počet fází,  $s$  je počet složek a  $v$  je počet stupňů volnosti sledované soustavy. Pomocí tohoto zákona lze určit počet stupňů volnosti v systému daného složení při dané teplotě.

Tvar jednotlivých křivek chladnutí na Obr. III-1a) závisí na složení studovaného systému. První křivka (a) znázorňuje průběh chladnutí čisté složky. Nejprve klesá teplota kapalně spojitě. V okamžiku, kdy se začne vylučovat tuhá fáze, klesne počet stupňů volnosti na nulu ( $2 + v = 1 + 1$ ) a teplota zůstane konstantní, dokud celá soustava neztuhne. Chlazením se odebrává v tomto okamžiku pouze uvolňující se teplo tuhnutí, což se na křivce chladnutí projeví prodlevou. Jakmile celá soustava ztuhne, klesá teplota opět spojitě ( $1 + v = 1 + 1$ ).



**Obr. III-1:** a) Křivky chladnutí, b) Izobarický fázový diagram binární směsi s eutetikem

Druhá křivka (b) znázorňuje průběh chladnutí směsi o vyšší koncentraci složky A oproti složce B (vzhledem ke složení eutektické směsi). Z počátku je pokles teploty plynulý. Jakmile se objeví tuhá fáze (vylučuje se složka A), klesne počet stupňů volnosti na jeden ( $2 + v = 2 + 1$ ). Teplota sice dále klesá, avšak pomaleji než v předchozí fázi (při vylučování tuhé fáze se uvolňuje skupenské teplo tuhnutí). Na křivce se první vyloučení tuhé fáze projeví zlomem. Jakmile se soustava ochladí natolik, že se začne vylučovat i druhá složka směsi do tuhé fáze, klesne počet stupňů volnosti na nulu ( $3 + v = 2 + 1$ ) a teplota se nemění, pokud celá soustava neztuhne. Od tohoto okamžiku klesá teplota opět plynule.

Křivka (d) je křivkou chladnutí směsi o vyšší koncentraci složky B oproti složce A (vzhledem ke složení eutektické směsi). Její průběh je obdobný jako v případě křivky (b), jako první se zde však vylučuje složka B.

Křivka (c) znázorňuje chladnutí eutektické směsi, tj. směsi, která má nejnižší teplotu tuhnutí. Teplota klesá plynule až do okamžiku, kdy se současně vylučují obě složky v tuhé fázi. Na křivce chladnutí se objeví prodleva, a to při stejné teplotě jako na dvou předcházejících křivkách. Je to pochopitelné, poněvadž v případech (b) a (d) se vylučováním první tuhé fáze tavenina ochuzovala o složku A resp. B, až koncentrace složek dosáhla složení eutektické směsi a začaly se vylučovat obě tuhé složky současně. Ze směsi o složení jiném než eutektickém se tedy nejprve vylučuje složka, která je ve směsi v nadbytku oproti eutektické směsi.

Průběh chladnutí čisté složky B znázorňuje křivka (e). Průběh této křivky je obdobný křivce (a), pouze prodleva (tuhnutí složky B) se objevuje při jiné teplotě, než u složky A.

Vyneseme-li do grafu teplotu, kdy se na křivkách chladnutí objeví zlom či prodleva, proti složení směsi, dostaneme fázový diagram studované soustavy (Obr. III-1b).

**Úkol: Sestrojte fázový diagram soustavy difenylamin-naftalen.**

**Experimentální vybavení:**

- Sada zkumavek se směsí naftalenu a difenylaminu o různém složení (%)
- aparatura pro chlazení směsi
- 2 kádinky o obsahu  $1000 \text{ cm}^3$
- teploměr
- vaříč

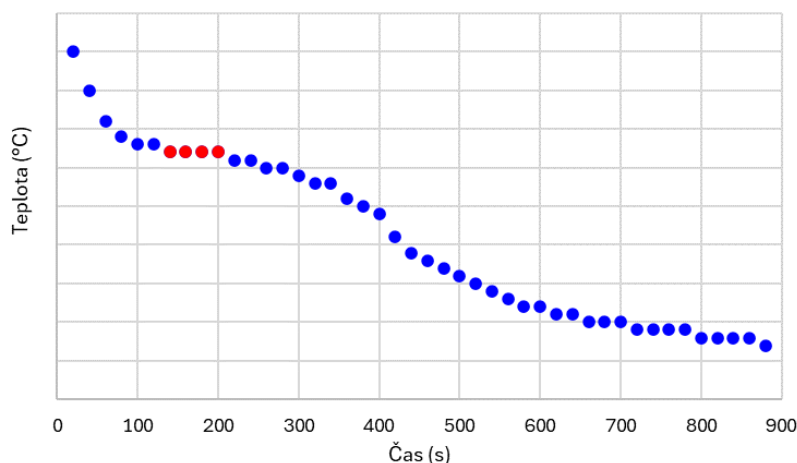
**Pracovní postup:** V kádince s teplou vodou si nejdříve na vařiči zahřejeme zkumavku se směsí nad teplotu tání výše tající složky (tj. 81 °C, nejlépe cca 85°C). Potom kádinku s horkou vodou i se zkumavkou, v které je roztavená směs, opatrně přemístíme z vařiče na stůl (k dispozici jsou kožené rukavice, aby vás to nepálilo). Zkumavku na chvíli vytáhneme z kádinky s horkou vodou, abychom mohli do kádinky zanořit U-trubicí, kterou proudí chladící voda. Zkumavku upevníme do držáku, dáme do ní teploměr, kterým obsah zkumavky budeme opatrně intenzivně míchat (musíme dát pozor, abychom při míchání neprorazili dno zkumavky). Zkumavku ponoříme zpět do vodní lázně doprostřed chladícího šneku tak, aby se nedotýkala U-trubice, kde by docházelo k prudkému ochlazování směsi. Sledujeme pokles teploty s časem, který odečítáme v 20 s intervalech a zapisujeme do tabulky (*měření je možno ukončit až při teplotě alespoň 30°C*). Chlazení musí být pomalé, aby směs prudce nezuhla – nebylo by možno zaznamenat prodlevy.

**Tabulka III-1:** Hodnoty poklesu teplot vzorků (1 – 9) v čase

Vzorek	1	2	3	4	5	6	7	8	9
čas [s]	Teplota [°C]								
20									
40									
60									
..									
..									

### Vyhodnocení:

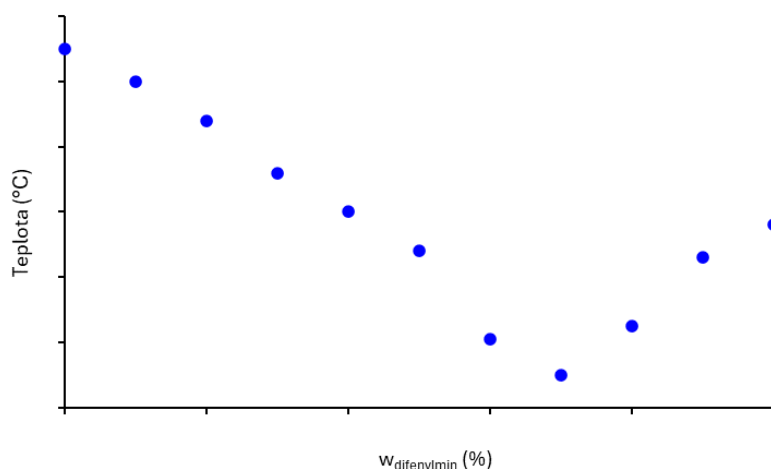
- Sestrojíme grafy závislostí  $T = f(t)$  pro jednotlivé vzorky (zkumavky), tj. 9 grafů.



- $T$  (°C) (závisle proměnná) → osa y
- $t$  (s) (nezávisle proměnná) → osa x
- velikost grafu alespoň 10 x 10 cm
- není lineární závislost → neprokládat přímkou !!!
- body izolované, nespojovat !!!

**Graf III-1:** Závislost teploty vzorku na čase

- Na křivkách tuhnutí barevně vyznačíme prodlevy, pomocí kterých sestrojíme výsledný fázový diagram.
- Sestrojíme fázový diagram  $T = f(w)$



- $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) (závisle proměnná)  $\rightarrow$  osa y
- $w$  (%) (nezávisle proměnná)  $\rightarrow$  osa x
- velikost grafu alespoň 10 x 10 cm
- není lineární závislost  $\rightarrow$  neprokládat přímkou !!!
- body izolované, nespojovat !!!

**Graf III-2:** Fázový diagram směsi difenylamin - naftalen

- Do fázového diagramu vyneseme rovněž teploty tuhnutí čistých složek (tyto hodnoty nalezneme v tabulkách). Teplota ve fázovém diagramu pro 0% složky A odpovídá teplotě tání čisté složky B a teplota pro 100% složky A odpovídá teplotě tání čisté složky A.

Označení zkumavky	Složka A (%)	+	Složka B (%)	Označení zkumavky	Složka A (%)	+	Složka B (%)
<b>1</b>	10	+	90	<b>5</b>	50	+	50
<b>2</b>	20	+	80	<b>6</b>	60	+	40
<b>3</b>	30	+	70	<b>7</b>	70	+	30
<b>4</b>	40	+	60	<b>8</b>	80	+	20
				<b>9</b>	90	+	10

- Na diagramu vyznačíme eutektickou teplotu a odečteme složení eutektické směsi.
- Do **závěru** protokolu nezapomeňte uvést:
  - co bylo cílem úlohy, co jste stanovovali, jak jste to provedli
  - kde jsou uvedena data (např. v tabulce 1, 2 atd.) a příslušné grafy (např. v grafu 1, 2 atd.)
  - uveďte eutektickou teplotu a složení eutektické směsi
  - pokud se něco nepovedlo, nezapomeňte to uvést a napsat pravděpodobnou příčinu nepřesnosti