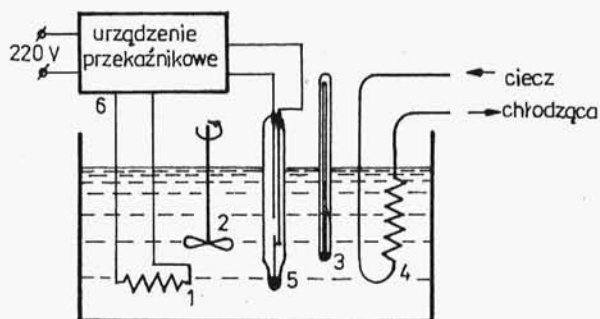


stałe). Jeżeli jednak strumień pomiarowy zostaje częściowo osłabiony przez absorpcję próbki, to odbiornik promieniowania IR wytwarza napięcie zmienne (prostokątne) o częstotliwości 12,5 Hz. To napięcie po wzmacnieniu uruchamia silnik, który steruje przesłoną pomiarową 4, wprowadzaną do strumienia porównawczego. Zatrzymuje ona taką część strumienia porównawczego, aby jego natężenie zrównało się z natężeniem strumienia pomiarowego. Z przesłoną 4 jest sprzęgnięty pisak rejestratora. Przed komorą pomiarową znajduje się na drodze strumienia pomiarowego przysłona 12, korygująca automatycznie wartość 100% przepuszczalności w całym mierzonym zakresie widma IR.

2.21. Termostatowanie układów

Jednym z najczęściej spotykanych w laboratoriach urządzeń jest termostat. Służy on do utrzymywania stałej temperatury w czasie przeprowadzania badań nad zjawiskami zależnymi od temperatury.

Ogólny schemat termostatu przedstawia rys.2.67. Termostat składa się z pojemnika napełnionego cieczą, którą najczęściej

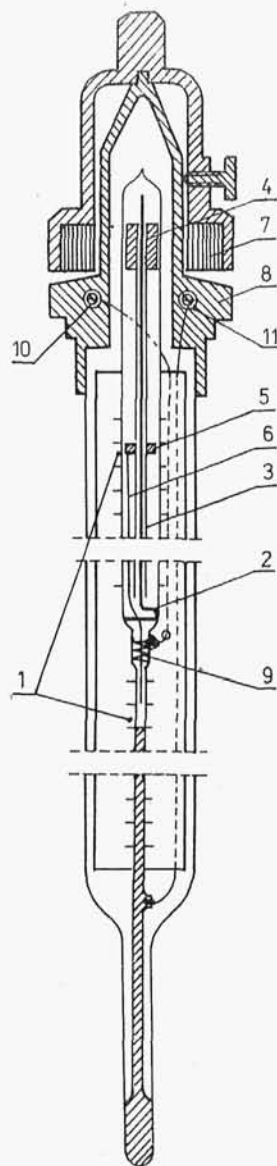


Rys.2.67

jest woda. W cieczy są zanurzone: grzejnik 1, mieszadło 2, termometr 3, wężownica chłodząca 4, przez którą może przepływać strumień zimnej wody, oraz termometr kontaktowy 5. Pełni on rolę czujnika urządzenia przekąźnikowego 6, sterującego grzejnikiem. Jest on zaopatrzony (rys.2.68) w dwie identyczne

podziałki 1, z których górna służy do nastawiania zadanej temperatury, a dolna do jej pomiaru. W górnej części termometru, w rurce płaskoowalnej, stanowiącej przedłużenie kapilary, znajduje się drut mosiężny 2, na który nałożona jest rurka nagwintowana 3, zakończona stalowym walcem 4. Na rurce znajduje się owalna nakrętka 5. Nie może się ona obracać, ale może poruszać się w górę i w dół podczas obrotów nagwintowanej rurki 3. Do nakrętki 5 przymocowany jest elastyczny drucik wolframowy 6, którego koniec ustawia się na żadaną temperaturę. Do tego celu służy pokrętło z magnesem 7, nałożone na nakładkę bakelitową 8 w górnej części termometru. Ruch obrotowy magnesu jest przekazany na walec 4, a tym samym na rurkę 3. Drucik wolframowy 6 przechodzi przez wtopioną spiralę z drutu platynowego 9, spełniającą rolę styku ślizgowego. Spirala połączona jest z bolcem wtyczkowym 10, natomiast bolec 11 jest połączony z rtęcią przez drut platynowy wtopiony do kapilary poniżej dolnej podziałki.

Kiedy temperatura cieczy, podgrzewanej za pomocą grzejnika, osiągnie wartość, na którą jest nastawiony termometr, słupek rtęci dotyka końca drutu 6 zamykając obwód między bolcami 10 i 11. Wtedy urządzenie przekąźnikowe 6 wyłącza grzejnik 1 (rys.2.67). Ponieważ grzałka nie dostarcza ciepła natychmiast po włączeniu, zaś po wyłączeniu grzeje jeszcze trochę, więc temperatura termostatu waha się w wąskich granicach.

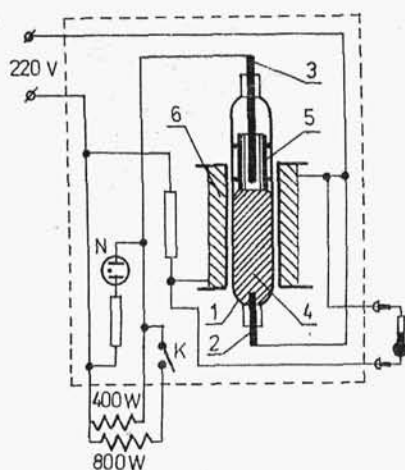


Rys.2.68

Obiekt pomiarowy, który ma być termostатовany, może być zanurzony bezpośrednio w cieczy termostатовanej. Jest jednak również możliwe pobieranie cieczy z termostatu za pomocą pompy, doprowadzenie jej do obiektu pomiarowego, a następnie odprowadzenie z powrotem do termostatu.

Istotnym elementem każdego termostatu jest urządzenie przekąźnikowe. Spotykane są najczęściej cztery typy tych urządzeń.

W polskich ultratermostatach typu UTU oraz UTP stosowane jest urządzenie przedstawione schematycznie na rys.2.69. Głównym elementem jest tutaj elektro-



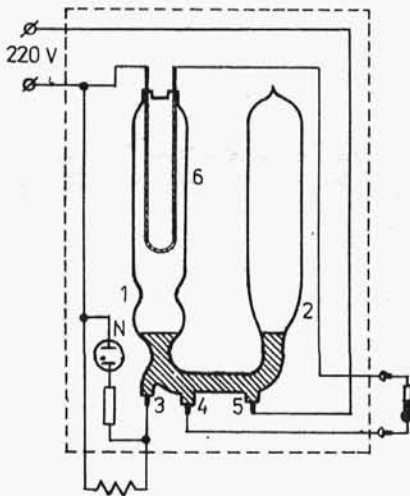
Rys.2.69

nym elementem jest tutaj elektromagnetyczny wyłącznik rtęciowy. Składa się on z rurki szklanej 1, z wtopionymi na obu końcach drutami wolframowymi 2 i 3. Rurkę wypełnia rtęć 4. Na powierzchni rtęci umieszczony jest żelazny pływak 5. Poziom rtęci znajduje się poniżej drutu 3. Wyłącznik rtęciowy jest umieszczony w cewce 6. Jeśli przez nią płynie prąd, pływak 5 jest wciągany w głąb cewki, wskutek czego podnosi się poziom rtęci. Rtęć dotyka końca drutu 3, włączając dopływ prądu

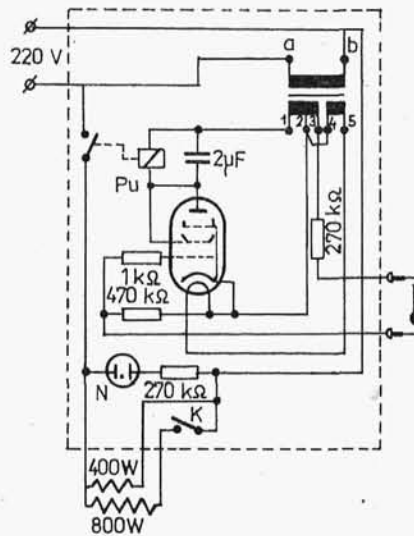
do grzejnika termostatu. Jednocześnie zapala się neonówka N. Grzejnik może pracować z mocą 400 W lub 1200 W, w zależności od położenia wyłącznika K. Po podniesieniu się temperatury cieczy w termostacie do wartości nastawionej, termometr kontaktowy zwiera obwód cewki. Pole magnetyczne w cewce zanika; pływak wyskakuje z rtęci, przez co obniża się jej poziom przerywając dopływ prądu do grzejnika. Neonówka gaśnie sygnalizując przerwę w grzaniu.

Często spotyka się w laboratoriach urządzenie przekąźnikowe typu Jumax Tl. Jest ono przedstawione schematycznie na rys.2.70. Głównym elementem są w nim dwie wydłużone bańki szklane 1 i 2, połączone u dołu. W tym wypełnionym rtęcią połączeniu są wtopione trzy kontakty: 3, 4 i 5. Napięcie doprowadzone

wadza się do grzejnika przez kontakty 5 i 3, zwarte rtęcią. Zapala się wtedy neonówka N. W bańce 1 znajduje się miniaturowy grzejnik 6. Po zamknięciu obwodu za pomocą termometru kontaktowego przez grzejnik 6 przepływa prąd. Nagrzewający się od grzejnika gaz rozszerza się i przetłacza rtęć z bańki 1 do bańki 2, wskutek czego przerwany zostaje dopływ prądu najpierw do grzejnika termostatu przez kontakt 3 (co jest sygnalizowane zgaśnięciem neonówki N), a następnie do grzejnika 6 przez kontakt 4.

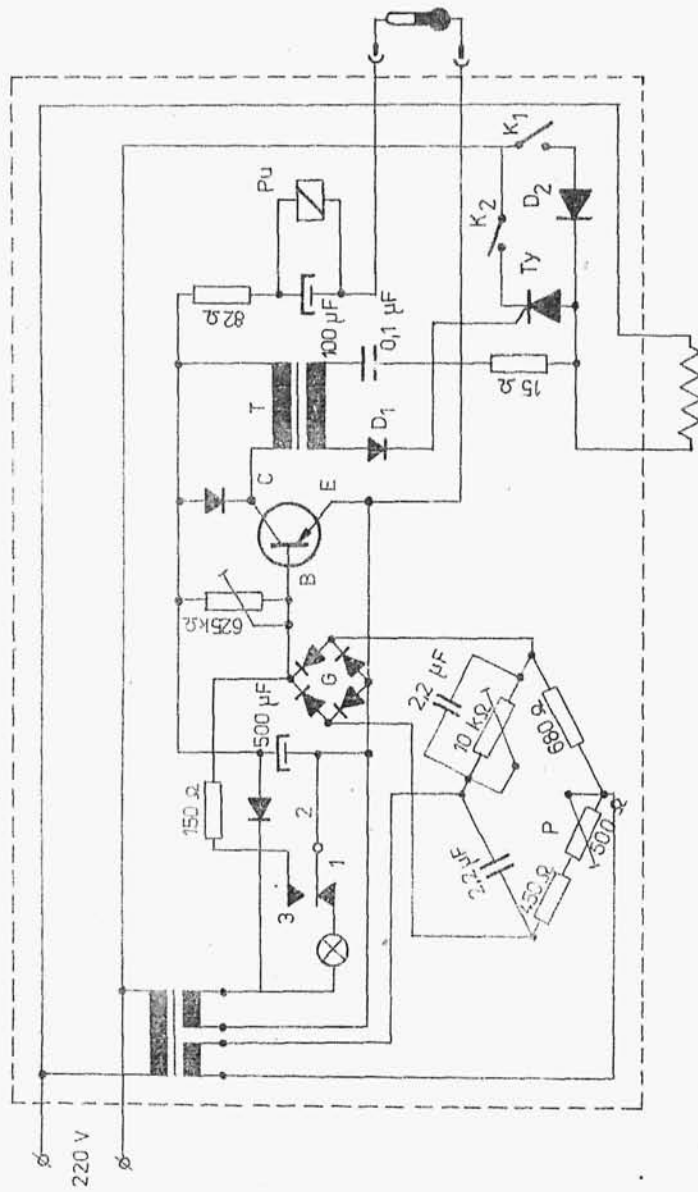


Rys. 2.70



Rys. 2.71

W ultratermostacie typu U10 (importowanym z NRD) główną częścią urządzenia przełącznikowego, przedstawionego na rys.2.71, jest pentoda, która w obwodzie anodowym ma przełącznik włączający napięcie do grzejnika. Jest to wyłącznik rtęciowy przedstawiony na rys.2.69. Po włączeniu napięcia, przez cewkę wyłącznika (zbocznikowaną kondensatorem $2 \mu F$) płynie prąd anodowy. Pływak jest wciągany w głąb cewki i rtęć włącza napięcie do grzejnika i neonówki. Po zwarcu w termometrze kontaktowym, do dzielnika napięcia w obwodzie siatki sterującej lampy zostaje doprowadzone napięcie z odczepu 3 transformatora, co powoduje ujemną polaryzację siatki sterującej. Prąd anodowy maleje prawie do zera, powodując zanik pola magnetycznego w



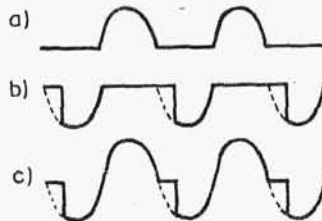
Rys. 2.72

cewce. Pływak wyskakuje z rtęci, która obniżając swój poziom przerywa dopływ prądu do grzejnika. Jednocześnie gaśnie neobówka sygnalizacyjna.

W opisanych powyżej termostatach, grzejniki po włączeniu pracują zawsze pełną mocą, wskutek czego po wyłączeniu temperatura jeszcze wzrasta i nie można zmniejszyć tych oscylacji. Możliwość regulacji mocy grzania jest zaletą urządzenia przekątnikowego stosowanego w termostatach typu: TB25, TB75, TB120 i TB150, importowanych z NRD. Jest ono przedstawione na rys.2.72.

Regulację mocy grzania uzyskano dzięki zastosowaniu tyrystora Ty. Tyrystor jest sterowaną diodą czterowarstwową typu p-n-p-n. Jego cechą (podobnie jak każdej diody) jest jednokierunkowe przewodnictwo. W układzie przedstawionym na rys.2.72 tyrystor jest sterowany za pomocą układu opartego na tranzystorze. W obwodzie kolektora C znajduje się pierwotne uzwojenie transformatora T. Napięcie z uzwojenia wtórnego, po wyprostowaniu diodą D_1 , jest wykorzystywane do sterowania tyrystorem. Tyrystor przewodzi, gdy jego anoda i elektroda sterująca (bramka) są dodatnio spolaryzowane względem katody. Po włączeniu napięcia 220 V i wyłącznika K_2 , przekaźnik Pu jest w położeniu spoczynkowym (styki 1 i 2 zwarte) i zapala się wtedy żarówka. Jednocześnie tyrystor przepuszcza przez grzejnik jednokierunkowe impulsy prądu w czasie, gdy jego obwód bramkowy jest zasilany z uzwojenia wtórnego transformatora dodatnimi impulsami. Ich szerokość (czas trwania impulsu) można regulować potencjometrem P, który przez zmianę wartości napięcia zmiennego, podawanego na prostownik w układzie mostkowym Graetz, zmienia polaryzację w obwodzie baza-emiter. Zmniejszając potencjometrem P stosunek czasu trwania tych impulsów do czasu przerwy, zmniejsza się moc grzania.

Po włączeniu przełącznika K_1 przez grzejnik płyną te połówki napięcia zmiennego, których nie przepuścił tyrystor, ponieważ dioda D_2 jest włączona przeciwnie. Zmianę napięcia na grzejniku przedstawia rys.2.73:



Rys.2.73

- a) prąd płynie tylko przez diodę D_2 (K_1 - zamknięty, K_2 - otwarty),
- b) prąd płynie tylko przez tyrystor (K_1 - otwarty, K_2 - zamknięty),
- c) prąd płynie przez diodę i tyrystor.

Kiedy termometr kontaktowy zamknie obwód, przez cewkę przekaźnika Pu popłynie prąd. Następuje rozwarcie styków 1-2 (gaśnię wtedy żarówka) i zwarcie styków 2-3, co powoduje zanik impulsów sterujących tyrystorem, czyli przerwę w dopływie prądu płynącego do grzejnika przez tyrystor. Do grzejnika dopływa nadal prąd płynący przez diodę D_2 . Przepływ tego prądu nie jest więc sterowany termometrem kontaktowym.

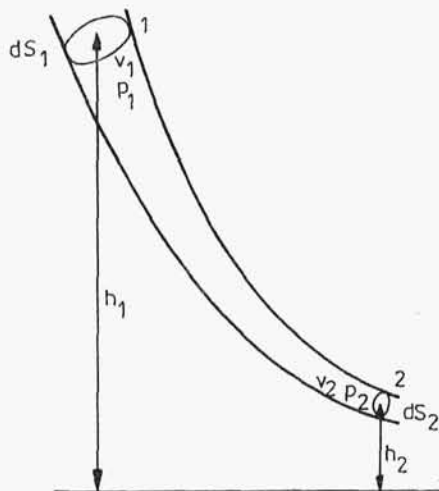
W termostacie U15C, importowanym również z NRD, układ elektryczny jest uproszczony. Po rozwarciu w termometrze kontaktowym grzejnik pracuje pełną mocą 1600 W. Tę moc można zmniejszyć w wyniku zastosowania wyłącznika sterowanego generatorem drgań, w którym odpowiednim potencjometrem zmienia się stosunek czasu trwania impulsu podawanego na wyłącznik (przerwa w grzaniu) do czasu przerwy (grzanie). Równocześnie z grzałką włączana jest neonówka, dzięki czemu można śledzić długość okresów grzania.

2.22. Otrzymywanie próżni

2.22.1. Pompka wodna

Rozpatrzmy odcinek elementarnej strugi płynu, ograniczony dwoma dowolnie wybranymi przekrojami normalnymi 1 i 2, których pola są równe dS_1 i dS_2 (rys. 2.74). Prędkość cieczy w miejscu przekroju dS_1 oznaczmy przez v_1 , a ciśnienie przez p_1 , zaś prędkość i ciśnienie w miejscu przekroju dS_2 - odpowiednio przez v_2 i p_2 . Załóżmy jeszcze, że struga nie jest pozioma, lecz ma pewne nachylenie, oznaczmy wysokość, na jakiej znajduje się przekrój dS_1 przez h_1 , a wysokość, na której leży przekrój dS_2 - przez h_2 . Jeżeli przepływ płynu jest stacjonarny, wówczas masa płynu zawartego między przekrojami w punk-

tach 1 i 2 nie zależy od czasu. Przy takim ustalonym ruchu płynu doskonałego całkowita energia jednostki masy (stanowiąca



Rys.2.74

sumę energii kinetycznej, energii ciśnienia i energii potencjalnej) jest w każdym punkcie strugi stała, co wyraża równanie Bernoulliego

$$\frac{\rho v_1^2}{2} + p_1 + \rho g h_1 = \frac{\rho v_2^2}{2} + p_2 + \rho g h_2. \quad (2.65)$$

W przypadku strugi poziomej ($h_1 = h_2$) równanie Bernoulliego ma prostszą postać

$$\frac{\rho v_1^2}{2} + p_1 = \frac{\rho v_2^2}{2} + p_2, \quad (2.66)$$

czyli

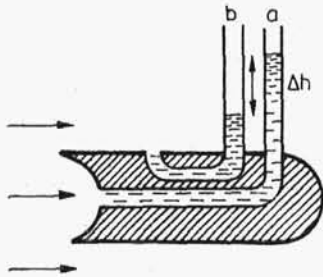
$$\frac{\rho v^2}{2} + p = \text{const.} \quad (2.67)$$

Wielkość p nazywa się ciśnieniem statycznym, $\rho v^2/2$ - ciśnieniem dynamicznym, a ich suma - ciśnieniem całkowitym. Ciśnienie dynamiczne mierzy się za pomocą tzw. rurki Pitota (rys.2.75), stanowiącej kombinację rurek do pomiaru ciśnienia

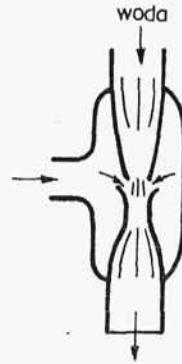
całkowitego a i statycznego b. Ciśnienie dynamiczne jest równe

$$\frac{\rho v^2}{2} = \rho g \Delta h. \quad (2.68)$$

Ze wzoru (2.67) wynika, że przy przepływie cieczy w rurze poziomej o różnych przekrojach, prędkość cieczy jest większa w miejscach węższych, ciśnienie zaś jest większe w miejscach szerszych.



Rys.2.75



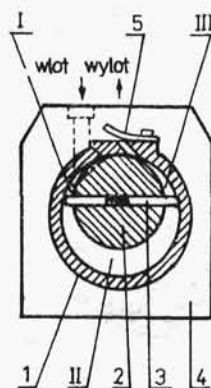
Rys.2.76

Zmniejszenie ciśnienia w miejscach, gdzie szybkość strumienia wzrasta, jest podstawą działania powszechnie używanej pompki wodnej (rys.2.76). Woda wypływa ze zwężającej się rurki z dużą szybkością. Jeżeli ciśnienie w szerokiej części pompki jest równe atmosferycznemu, to w przewężeniu jest ono mniejsze od atmosferycznego i strumień wykazuje działanie ssące. Powierzchnie boczne strumienia wodnego, poruszającego się z dużą prędkością, porywają ze sobą cząsteczki gazu uderzającego w tę powierzchnię.

Obniżenie ciśnienia w szerokiej części pompki wodnej powoduje obniżenie ciśnienia w układzie połączonym z pompką. Dobrze wykonana pompka wodna pozwala (przy odpowiednim ciśnieniu wody) uzyskać ciśnienie końcowe równe prężności pary wodnej w temperaturze, jaką ma przepływająca woda (tj. od 0,6 kPa w temperaturze 273 K (0°C) do 3,2 kPa w temperaturze 298 K (25°C)). Szybkość pompowania wodnej pompki laboratoryjnej jest rzędu paru dziesiątych części litra na sekundę.

2.22.2. Obrótowa pompa olejowa

Sposób działania pompy dyfuzyjnej przedstawia rys.2.27. W nieruchomym cylindrze 1 obraca się wirnik 2 usytuowany mimośrodowo. Wirnik ma wycięcie, w którym znajdują się dwa suwaki 3, przylegające grzbietami do wewnętrznej powierzchni cylindra. Docisk suwaków do cylindra wywołują znajdujące się między nimi sprężyny. Suwaki dzielą wolną przestrzeń między cylindrem a wirnikiem na trzy komory I, II, III. Komora I połączona jest z wlotem do pompy, komora III z wylotem. Komora II stanowi obszar zawarty między suwakami. Cylinder 1 jest częściowo zanurzony w oleju wypełniającym korpus pompy 4, który smaruje, uszczelnia i odprowadza ciepło. Podczas obrotów gaz jest zasysany z ewakuowanego naczynia do komory I (której objętość powiększa się) dopóty, dopóki drugi suwak nie minie otworu rury doprowadzającej gaz. Zassana ilość gazu zostaje wtedy zamknięta między obiema zasuwami i przesuwana w kierunku wylotu, a następnie usunięta z pompy przez zawór wylotowy 5.



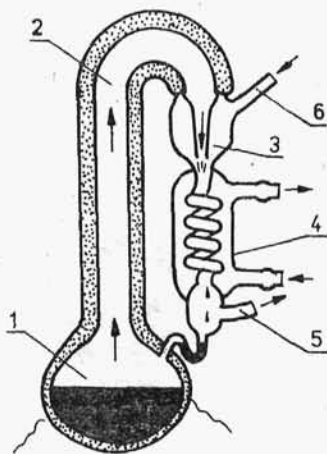
Rys.2.77

Obrótowe pompy olejowe stosowane w laboratoriach są bardzo wydajne. Szybkość pompowania np. polskiej pompy olejowej typu BL15P wynosi 4,2 litra na sekundę, a osiągnięta próżnia $65 \div 2,5 \cdot 10^{-2}$ Pa. Większą próżnię wytwarza się za pomocą pomp dyfuzyjnych.

2.22.3. Pompa dyfuzyjna

Schemat pompy dyfuzyjnej przedstawia rys.2.78. W naczyniu 1 znajduje się ciecz robocza, którą doprowadza się do wrzenia ogrzewając ją elektrycznie. Pary odprowadzane są rurą 2 izolowaną azbestem do przestrzeni dyfuzyjnej 3, zbudowanej na zasadzie pompy wodnej. Pary te wychodząc ze zwężającej się

rukki porywają ze sobą cząsteczki gazu, powodując tworzenie się próżni. Następnie, pary skraplają się w chłodnicy wodnej 4,



Rys. 2.78

a porywany z nimi gaz jest wysysany z aparatu przewodem 5 przez pompę olejową. Skroplona ciecz wraca przez syfon do zbiornika, w którym wrze. Jako ciecz roboczą stosuje się rtęć lub specjalne oleje silikonowe, odznaczające się niską prężnością pary w temperaturze pokojowej. Ponieważ rtęć wykazuje w temperaturze pokojowej ciśnienie pary ok. 1 Pa, w przewodzie wysokiej próżni 6 musi być umieszczona wymrażarka chłodzona ciekłym azotem. Natomiast pompy olejowe mogą pracować bez wymrażarki, bowiem

ciśnienie par oleju silikonowego w temperaturze pokojowej bywa niższe od 10^{-4} Pa. Ciśnienie na wlocie 5, wytwarzane przez pompę obrotową, nie powinno być wyższe niż 10^{-1} Pa dla pomp rtęciowych i 10^{-2} Pa dla pomp olejowych (zachodzi obawa przegrzania i rozkładu oleju). Szybkość pompowania laboratoryjnych pomp dyfuzyjnych wynosi kilka litrów na sekundę, a uzyskiwane ciśnienie końcowe jest mniejsze niż 10^{-4} Pa.

2.22.4. Pomiar niskich ciśnień

Ciśnienie jest drugim parametrem stanu, którego znajomość (a także możliwość utrzymania na odpowiednim poziomie) ma w badaniach fizykochemicznych istotne znaczenie.

Obowiązującą jednostką ciśnienia, należącą do układu SI, jest paskal [Pa], czyli niuton na metr kwadratowy [N/m^2] ($1 \text{ N} = 10^5 \text{ dyn}$). Niuton jest to siła, jaką nadaje masie 1 kg przyspieszenie $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

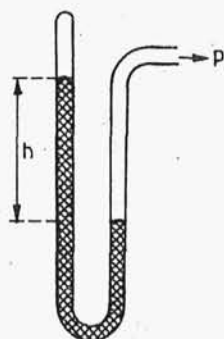
Dawniej używaną jednostką ciśnienia była atmosfera fizyczna [atm], określona jako ciśnienie słupa rtęci o wysokości 760 mm, gęstości $13,5951 \text{ g/cm}^3$ (a więc w temp. 0°C), podlegającej działaniu normalnego przyspieszenia ziemskiego

$$1 \text{ atm} = 76 \text{ cm} \cdot 13,5951 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 980,665 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2} = 1013250 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

Często używaną jednostką, będącą poza układem SI, jest 1 mm Hg, zwany również torem [Tr], od nazwiska Torricellego (który w 1643 roku opracował projekt barometru). Nawet najnowsze monografie z dziedziny termodynamiki roztworów nadal podają ciśnienie par w mm Hg, ponieważ 1 mm Hg jest najbardziej naturalną jednostką ciśnienia uzyskiwaną bezpośrednio z pomiarów.

Urządzenia do pomiarów ciśnienia noszą nazwę manometrów. Do pomiarów niskich ciśnień w laboratoriach fizykochemicznych stosowane są manometry cieczowe, jonizacyjne i cieploprzewodnościowe.

Manometrem cieczowym, dogodnym do pomiarów ciśnienia w zakresie $10^4 \div 10^2$ Pa, jest tzw. skrócony manometr rtęciowy, przedstawiony na rys.2.79. Jest to zasklepiona z jednej strony rurka szklana w kształcie litery U, wypełniona (na gorąco i w próżni) rtęcią. Po połączeniu z układem, w którym wytworzono próżnię, rtęć opada w zamkniętym ramieniu rurki. Różnica wysokości słupów rtęci w obu ramionach h jest miarą ciśnienia gazu p , jakie działa na słup rtęci w prawym ramieniu. Gdy ciśnienie p zmaleje do zera, h stanie się równe zero. Jeśli rtęć w lewym ramieniu opadnie poniżej poziomu rtęci w prawym ramieniu, to oznacza, że wskutek złego odgazowania rtęci (oraz szkła) ciśnienie gazów w lewym ramieniu nie jest równe zero. Najniższe ciśnienie, jakie można tym manometrem zmierzyć, jest rzędu 1 mm Hg.



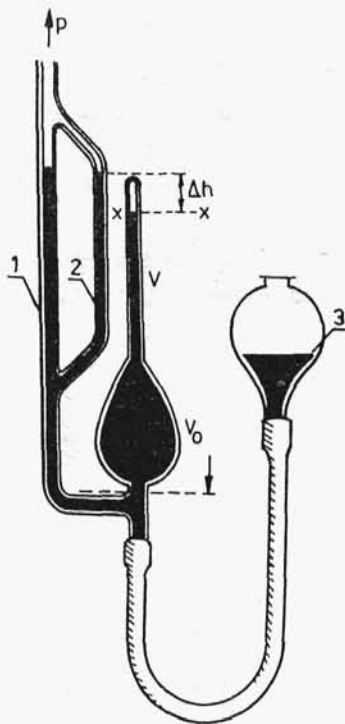
Rys.2.79

Do pomiarów ciśnień mniejszych od 100 Pa służą manometry kompresyjne. Najstarszym przyrządem tego typu jest manometr McLeoda z 1890 roku, przedstawiony na rys.2.80.

Pomiar ciśnienia polega na sprężeniu znanej objętości gazu V_0 , wynoszącej $300 \div 500 \text{ cm}^3$, do bardzo małej objętości V_x , która stanowi część kapilary o znanej objętości V . Najpierw opuszcza się zbiornik z rtęcią tak nisko, aby w zbiorniku o objętości V_0 mogło się ustalić ciśnienie, którego wartość

chcemy wyznaczyć. Następnie zbiornik z rtęcią podnosi się.

Po dojściu do poziomu zaznaczonego strzałką, rtęć zamyka po-



Rys.2.80

łączenie z obszarem mierzonego ciśnienia p , a podnoszona dalej działa jak tłok, który spręża gaz w zbiorniku (a następnie w kapilarze) do momentu osiągnięcia przez rtęć poziomu xx . W kapilarze porównawczej 2, identycznej z kapilarą pomiarową, rtęć zajmuje oczywiście położenie wyższe o Δh . Ze względu na różne średnice rurek 1 i 2, poziomy rtęci w tych rurkach nie są identyczne.

Rozpatrując po sprężeniu stan równowagi rtęci w naczyniach połączonych, jakimi są kapilary 2 i pomiarowa, ciśnienie w kapilarze pomiarowej

$$p_k = p + \Delta h.$$

Ponieważ pomiar odbywa się w stałej temperaturze, stosujemy prawo Boyle'a-Mariotte'a (zgodnie z którym $pV = \text{const}$) i uzyskujemy

$$p V_0 = p_k V_x. \quad (2.69)$$

Stąd

$$p = p_k \frac{V_x}{V_0} = (p + \Delta h) \frac{V_x}{V_0}. \quad (2.70)$$

Zaniedbując p w stosunku do Δh otrzymujemy zależność na mierzone ciśnienie p

$$p = \Delta h \frac{V_x}{V_0}. \quad (2.71)$$

Ponieważ wyrównywanie się ciśnienia w przewodzie doprowadzającym przy małych ciśnieniach zachodzi powoli (między innymi ze względu na obecność pary rtęci), przed każdym pomiarem czeka się co najmniej 10 minut i stosuje dostatecznie szeroki

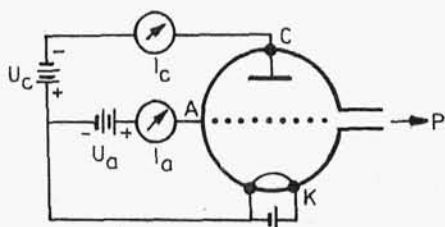
przewód doprowadzający. Manometr powinien być dołączany do aparatury zawsze przy końcu przeciwnym do pompy. Poważną wadą manometru McLeoda - oprócz powolnego sposobu pracy i dość dużej martwej przestrzeni - jest jego ograniczone zastosowanie. Nie można go używać do par (pary wodnej, amoniaku, par olejów itp.), ponieważ podczas sprężania kondensują się one na wewnętrznej powierzchni kapilary, uniemożliwiając pomiar rzeczywistego ciśnienia. Przy zachowaniu wielu środków ostrożności, manometr McLeoda pozwala na dokładne mierzenie ciśnienia, aż do $1,2 \cdot 10^{-4}$ Pa ($8,8 \cdot 10^{-7}$ Tr). Taki manometr ma zbiornik o objętości $V_0 = 1300 \text{ cm}^3$ (masa rtęci $\sim 32 \text{ kg}$) i kapilarę o średnicy 0,6 mm.

Obecność pary rtęci jest również wadą manometru McLeoda, ponieważ para ta - jeśli nie stosuje się środków zapobiegawczych - dostaje się do układu pomiarowego, gdzie najczęściej nie jest pożądana. Aby tego uniknąć, między układem a manometrem wstawia się wymrażarkę chłodzoną ciekłym azotem. Obecność jednak tej wymrażarki powoduje nie tylko komplikacje aparaturowe, lecz może również wpływać na wynik pomiaru. Nawet słaby strumień pary rtęci, dążący do wymrażarki, działa jak strumień czynnika w pompie dyfuzyjnej, porywając ze sobą gazy, których ciśnienie jest właśnie mierzone. Może to być przyczyną znacznych błędów pomiarowych.

Wygodniej i dokładniej niż manometrem McLeoda można mierzyć ciśnienie w zakresie $10^{-1} \div 10^{-10}$ Pa manometrem jonizacyjnym. Głowica tego manometru przypomina trójelektrodową lampę elektronową (triode). Żarzona katoda emituje elektrony, które dążą do anody. Anoda ma postać cylindra wykonanego z siatki. Jej potencjał jest dodatni względem katody ($U_a = 150 \div 200 \text{ V}$). Zadaniem układu elektrod anoda-katoda jest wywoływanie jonizacji gazu w obszarze anody. Wytworzone dodatnie jony gazu poruszają się w kierunku kolektora C, który ma potencjał ujemny ($U_c = 35 \div 55 \text{ V}$), dając w jego obwodzie prąd jonowy I_c . Stosunek natężenia prądu kolektora I_c do natężenia prądu anodowego I_a (prądu wytwarzanego przez elektrony) jest proporcjonalny do ciśnienia w przestrzeni zawierającej gaz

$$\frac{I_c}{I_a} = \text{const} \cdot p. \quad (2.72)$$

Schemat manometru jonizacyjnego przedstawia rys.2.81. Przewody połączeniowe między głowicą a obszarem ciśnienia



Rys.2.81

mierzonego powinny być krótkie i o dużej średnicy. Powierzchnie elektrod głowicy jonizacyjnej mogą adsorbować i desorbować gazy podczas pomiarów. Powoduje to lokalne zmiany ciśnienia, przekraczające nieraz rząd wielkości. Dlatego w głowicach do po-

miaru bardzo wysokich próżni, np. w głowicy Bayarda-Alperta (1951 r.), zastosowano kolektor o bardzo małej powierzchni. Jest to pręt o niewielkiej średnicy, umieszczony w osi cylindrycznej anody siatkowej, podczas gdy katoda, wykonana również z drutu w postaci odwróconej litery V, znajduje się na zewnątrz anody.

Wykonany po raz pierwszy przez Piraniego w 1906 roku manometr cieplnoprzewodnościowy opiera się na zależności przewodnictwa cieplnego gazu od jego ciśnienia i masy molowej.

Ciepłota określa się przez pomiar jakiejś wielkości fizycznej, która zmienia się, gdy szybkość odprowadzania (przez przewodzenie) energii cieplnej ulega zmianie wraz ze zmianą ciśnienia. Na przykład, jeśli do tzw. elementu czujnikowego, którym jest drut platynowy o średnicy około 0,02 mm, umieszczonego w obszarze ciśnienia mierzonego, doprowadza się stałą moc elektryczną, dzięki której element ten uzyskuje pewną temperaturę, to zmiana ciśnienia gazu powoduje zmianę szybkości odprowadzania energii cieplnej, w wyniku czego następuje zmiana jego temperatury.

Dla utrzymania określonej temperatury elementu czujnikowego należy zmieniać moc doprowadzaną: więc zarówno temperatura jak i wspomniana moc mogą służyć za miarę ciśnienia. Zazwyczaj stosuje się metody elektryczne, które pozwalają na dogodny i łatwy pomiar bądź mocy, bądź temperatury.

Manometry Piraniego mają zakres pomiarowy $10^{-1} \div 10^5$ Pa ($10^{-3} \div 760$ mm Hg). Czułość tego manometru jest odwrotnie proporcjonalna do trzeciej potęgi temperatury. Zanurzenie zatem

głowicy z elementem czujnikowym w ciekłym azocie (77 K) pozwala na przesunięcie zakresu pomiarowego o dwa rzędy wielkości w kierunku niższych ciśnień.

Na uwagę zasługuje jeszcze manometr kwarcowy, w którym doprowadza się do drgań nitkę kwarcową długości 30÷80 mm i średnicy 0,02÷0,4 mm, umocowaną górnym końcem nieruchomo do naczynia. Z tłumienia, jakiego doznaje ruch drgający z powodu obecności cząsteczek gazu, można obliczyć ciśnienie, jeśli się zna skład gazu. Manometr z nitką kwarcową musi być ustawiony w sposób zabezpieczający go od wstrząsów. Umożliwia on pomiary w wyższych temperaturach i w obecności agresywnych gazów, w zakresie ciśnień $10 \div 10^{-5}$ Pa ($10^{-1} \div 10^{-7}$ mm Hg).

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. Wyznaczanie zależności prężności pary od temperatury i obliczanie molowych entalpii parowania dla wody i benzenu

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie zależności prężności pary od temperatury dla benzenu i wody oraz obliczenie molowych entalpii tych cieczy.

Po ustaleniu przepływu wody w chłodnicach obu ebulliometrów Świętosławskiego i odczytaniu aktualnego ciśnienia atmosferycznego należy ustawić kraj trójdrożny tak, aby połączyć manometr z ebulliometrem, w którym znajduje się benzen. Następnie obniża się ciśnienie w ebulliometrze o ok. 64000 Pa (480 mm Hg). Po ustaleniu się równowagi dynamicznej wrzenia (ustawienie autotransformatora w obwodzie grzania tak, aby odciek skroplin wynosił ok. 12 kropel/min) odczytuje się ciśnienie i temperaturę. Z kolei, zwiększając w układzie ciśnienie (kolejno o ok. 8000 Pa (60 mm Hg)) doprowadza się układ do kilku kolejnych stanów równowagi i wyznacza się dla tych stanów ciś-