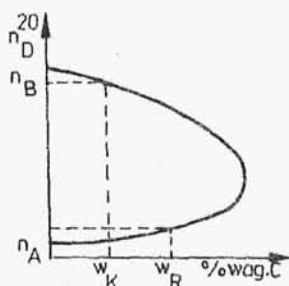


Składy poszczególnych roztworów można oznaczyć np. przez pomiar współczynnika załamania światła, z tym, że uprzednio należy sporządzić krzywą wzorcową. W tym celu wykonuje się pomiary współczynnika załamania światła roztworów o znanych składach, odpowiadających punktom leżącym na binodzie (np.



Rys.2.9

składnika C roztworu F (w_K) i roztworu E (w_R). Znając zawartość składnika C w fazach będących ze sobą w równowadze można wyznaczyć ciężkiw równowagi.

oznacza się n_D^{20} próbek otrzymanych przez zmiareczkowanie trzecim składnikiem, rys.2.8a - punkty $R_2, R_3 \dots R_6$). Następnie sporządza się wykres współczynnika załamania światła w funkcji stężenia trzeciego składnika. Z kolei, po wyznaczeniu współczynników załamania światła próbek roztworów E i F będących w równowadze, na podstawie krzywej wzorcowej (rys.2.9) znajduje się % wagowe

2.6. Wyznaczanie równowagi ciec-ciało stałe metodą określenia krzywej rozpuszczalności

Do badania równowagi ciec-ciało stałe używane są metody kriometryczne. Stosowane są one również do oznaczania: stopnia czystości substancji, temperatury krzepnięcia cieczy czy- stych, roztworów oraz masy molowej substancji rozpuszczonej.

Metody kriometryczne dzieli się zwykle na kinetyczne i statyczne. Metody kinetyczne polegają na pomiarze spadku temperatury krzepnięcia cieczy w funkcji czasu. Zakłada się, że przy niezbyt szybkim chłodzeniu substancji, ilość wytworzonej fazy stałej jest proporcjonalna do czasu trwania oziębiania i mamy wówczas do czynienia z równowagą między fazą ciekłą i stałą. Ponadto, należy także pamiętać, że badane substancje muszą mieć dość znaczną szybkość krystalizacji.

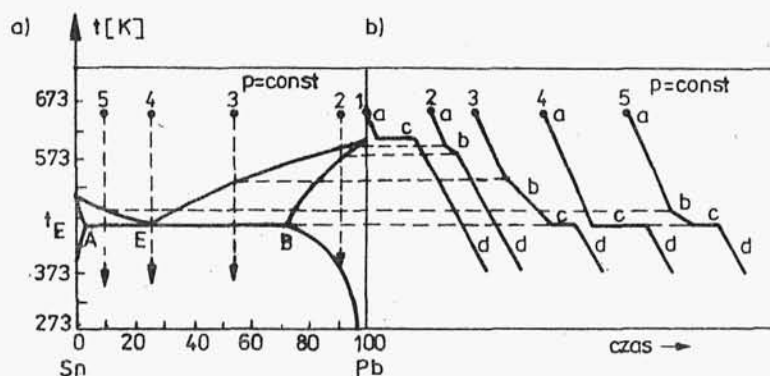
Metody kinetyczne, mimo że mniej dokładne od statycznych, są bardziej rozpowszechnione ze względu na dogodniejszy sposób

przewodzenia pomiarów. Zalicza się do nich również tzw. analiza termiczna.

Metodami statycznymi bada się najczęściej zależność temperatury równowagi między fazą stałą i ciekłą od ilości fazy ciekłej lub ilości fazy stałej. Metody te odznaczają się dużą precyzją.

Analiza termiczna polega na ochładzaniu ze stałą szybkością badanego roztworu ciekłego i obserwowaniu temperatury układu oraz jej zmian w czasie. Otrzymaną w ten sposób krzywą nazywamy krzywą oziębiania. Charakterystyczne załamania na tej krzywej, odpowiadające krzepnięciu czystych składników lub ich mieszanin, pozwalają wyciągać wnioski o równowadze ciec-z-faza stała dla danego układu.

Na rys.2.10 przedstawiono krzywe oziębiania układu Sn-Pb dla różnych składów stopów Sn-Pb. Czysty ołów ciekły (p. 1)



Rys.2.10

ochłodzimy od temp. 640 K do 366 K (od 367°C do 93°C). Osiągnąwszy temperaturę krzepnięcia 600 K (327°C) Pb zaczyna krzepnąć - odpowiada temu odcinek c równoległy do osi czasu. Po całkowitym skrzepnięciu temperatura zestalonego Pb szybko maleje (inne jest nachylenie prostej wynikające z innego ciepła molowego ciała stałego - odcinek d). Ciekły stop (p. 2), ochłodzony w tym samym zakresie temperatur, obniża swoją temperaturę (odcinek a) dopóty, dopóki nie zostanie osiągnięta krzywa cieczy (likwidus). W tym momencie zaczyna krystalizować nasy-

cony roztwór Sn w ołowiu (układ taki jest jednozmienny). Temperatura układu zmienia się (odpowiada temu krótki odcinek b krzywej chłodzenia), towarzyszą temu zmiany składu cieczy (wzbogaca się ona w Sn) wzdłuż krzywej likwidus. Ostatnia kropła cieczy znika w punkcie przecięcia się pionowej linii wychodzącej z p. 2 z krzywą solidus (koniec odcinka b). Po zastaleniu dalej przebiega chłodzenie stopu (odcinek d).

Ciekły stop o składzie początkowym jak w p. 3, przy chłodzeniu w początkowym okresie zachowuje się podobnie jak stop w p. 2, z tym, że w miarę krzepnięcia roztworu Sn w Pb skład cieczy będzie się zmieniał, aż do osiągnięcia składu punktu eutektycznego. Wtedy zaczną się również wydzielać kryształy drugiej fazy stałej, będącej nasyconym roztworem Pb w Sn. Zatem, po osiągnięciu temperatury punktu eutektycznego krystalizować będą obie fazy stałe w proporcji wynikającej ze składu w punkcie eutektycznym (roztwory nasycone względem obu składników), odpowiada temu odcinek c. Oczywiście w punkcie eutektycznym układ jest inwariantny, gdyż jego liczba stopni swobody równa jest zeru. Kiedy cały roztwór skrzepnie, oziębia się dalej fazę stałą, czemu odpowiada odcinek d. Gdy roztwór wyjściowy ma skład eutektyczny, wówczas krzepnie on w stałej temperaturze $T_E = 456,5 \text{ K } (183,3^\circ\text{C})$, a skład cieczy jest zawsze identyczny z sumarycznym składem faz stałych α i β (19,5% Sn w Pb i 2,6% Pb w Sn) - jest to tzw. mieszanina eutektyczna.

Gdy zmieszamy cynę i ołów w stosunku eutektycznym w temperaturze wyższej od temperatury eutektycznej, utworzona mieszanina zacznie się topić pobierając ciepło z otoczenia, wskutek czego temperatura obniży się do $456,5 \text{ K } (183,3^\circ\text{C})$, tzn. do temperatury eutektycznej.

Fakt ten jest podstawą otrzymywania mieszanin oziębiających (np. mieszanina NaCl i lodu).

Chłodzenie stopu (5) przebiega podobnie jak chłodzenie stopu (3).

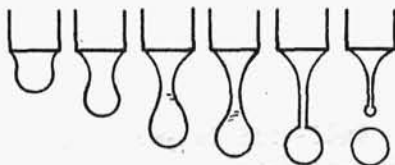
2.7. Wyznaczanie napięcia powierzchniowego

Istnieje bardzo wiele różnych metod pomiaru napięcia powierzchniowego, występującego na granicy faz ciecz-gaz. Do najbardziej znanych należą:

- a) metoda wzniesienia kapilarnego lub obniżenia kapilarnego,
- b) metoda stalagmometryczna (ważenia kropli),
- c) metoda maksymalnego ciśnienia w pęcherzyku,
- d) metoda polegająca na odrywaniu przedmiotów o różnym kształcie od powierzchni cieczy i pomiarze potrzebnej do tego siły,
- e) metoda oparta na określaniu kształtu kropli i pęcherzyków w spoczynku.

Najczęściej stosowane są trzy pierwsze metody.

Metoda polegająca na określaniu napięcia powierzchniowego cieczy wznoszącej się w kapilarze opisana została w punkcie 1.7. Jest ona uważana za jedną z lepszych i dokładniejszych spośród metod bezwzględnych. Wadą tej metody jest to, że ze względów praktycznych wskazane jest, by kąt zwilżania był bliski zeru.



Rys.2.11

W metodzie stalagmometrycznej analizuje się swobodny wypływ kropli cieczy z kapilary. Na rys.2.11 przedstawione są kolejne stadia tego zjawiska. Siłą, która odrywa kroplę jest jej ciężar, F_g , a siłą utrzymującą kroplę u wylotu rurki jest siła napięcia powierzchniowego, F_σ . W momencie odrywania kropli siła ta działa na obwodzie przewężenia o promieniu r_1 i równoważona jest przez ciężar kropli

$$m g = 2 \pi r_1 \sigma. \quad (2.3)$$

Do obliczenia napięcia powierzchniowego konieczna jest, jak widać, znajomość promienia przewężenia r_1 , który zależy od promienia zewnętrznego kapilary r , od napięcia powierzch-

niowego σ i od gęstości cieczy. Można jednak wykazać, że dla tej samej rurki i dla cieczy o zbliżonych właściwościach, promień przewężenia r_1 jest w przybliżeniu taki sam. Wtedy dzieląc stronami równania

$$m_1 g = 2 \pi r_1 \sigma_1, \quad (2.4)$$

$$m_2 g = 2 \pi r_1 \sigma_2, \quad (2.5)$$

otrzymamy:

$$\sigma_2 = \sigma_1 \frac{m_2}{m_1}, \quad (2.6)$$

gdzie m_1 i m_2 - masy jednej kropli cieczy pierwszej i drugiej.

Jak zaznaczono, wzór (2.6) jest bardzo przybliżony i nie można go stosować w przypadku cieczy różniących się znacznie wartością napięcia powierzchniowego.

W dokładnych pomiarach oblicza się napięcie powierzchniowe ze wzoru (2.3), wstawiając zamiast promienia przewężenia iloczyn promienia kapilary r i współczynnika poprawkowego f , zależnego od stosunku $r/V^{-1/3}$

$$m g = 2 \pi \sigma r f. \quad (2.7)$$

Zależność ta jest stabelaryzowana między innymi w książce Adamsona "Chemia fizyczna powierzchni" [1].

W praktyce laboratoryjnej posługujemy się stalagmometrem zbudowanym ze zbiorniczka cieczy, zakończonego zeszlifowaną kapilarą i naczynka, do którego skapują krople. Znając objętość lub masę pewnej liczby kropeł można obliczyć masę jednej z nich.

Metoda pęcherzykowa polega na pomiarze nadciśnienia, potrzebnego do wypchnięcia pęcherzyka z kapilary zanurzonej w cieczy. Zależność napięcia powierzchniowego σ od nadciśnienia w pęcherzyku Δp można wyprowadzić porównując pracę zmiany objętości V i powierzchni S przy powstawaniu pęcherzyka

$$\Delta p dV = \sigma dS, \quad (2.8)$$

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3, \quad dV = 4 \pi r^2 dr, \quad (2.9)$$

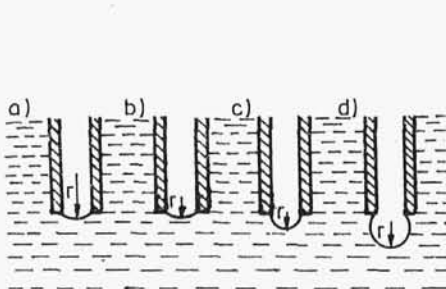
$$S = 4\pi r^2, \quad dS = 8\pi r dr, \quad (2.10)$$

$$\Delta p \cdot 4\pi r^2 dr = \sigma 8\pi r dr, \quad (2.11)$$

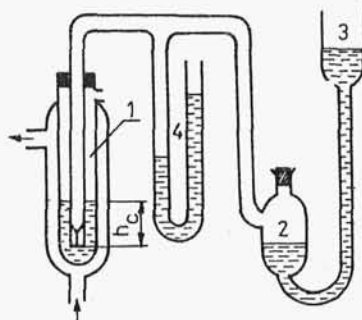
$$\sigma = \frac{r \Delta p}{2}, \quad (2.12)$$

gdzie r - promień pęcherzyka.

Kolejne stadia tworzenia się pęcherzyka przedstawia rys.2.12. Gdy średnica pęcherzyka jest minimalna, równa średnicy kapilary, ciśnienie w pęcherzyku jest maksymalne (rys.2.12c).



Rys.2.12



Rys.2.13

Aparat do wyznaczania napięcia powierzchniowego metodą pęcherzykową przedstawiony jest na rys.2.13. Do termostatowanego naczynka 1, w którym znajduje się badana ciecz, wprowadzona jest zeszlifowana na końcu kapilara pomiarowa. Gaz wtłaczany jest do kapilary ze zbiorniczka 2, do którego wpływa woda ze zbiorniczka naporowego 3. Wytworzone dzięki temu nadciśnienie, mierzone manometrem cieczowym 4, powoduje wydostawanie się pęcherzyków gazu z kapilary. Nadciśnienie panujące w pęcherzyku musi zrównoważyć siły napięcia powierzchniowego i ciśnienie hydrostatyczne słupa cieczy nad kapilarą. Napięcie powierzchniowe obliczamy więc ze wzoru

$$\sigma = \frac{r_k \Delta p_{\max}}{2}. \quad (2.13)$$

Promień kapilary r_k wyznaczamy określając Δp_{\max} , dla cieczy o znanym napięciu powierzchniowym (np dla wody). Maksymalne nadciśnienie w pęcherzyku Δp_{\max} , potrzebne do przezwyciężenia sił napięcia powierzchniowego, obliczamy ze wzoru

$$\Delta p_{\max} = \frac{1}{2} g(h_{\max} \rho_m - h_c \rho_c), \quad (2.14)$$

gdzie: h_{\max} - maksymalna różnica wysokości cieczy w manometrze,

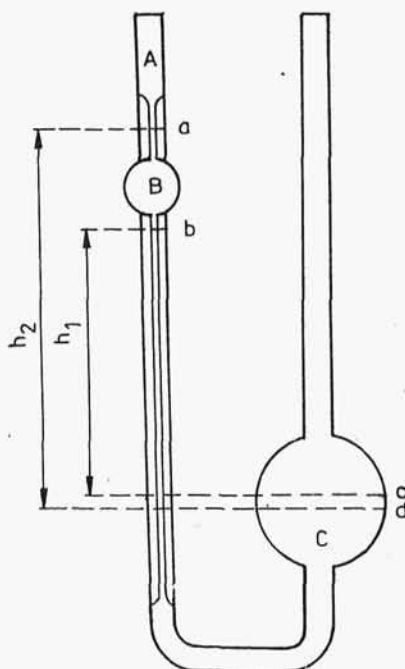
h_c - głębokość zanurzenia kapilary,

ρ_m - gęstość cieczy manometrycznej,

ρ_c - gęstość cieczy badanej.

2.8. Wyznaczanie lepkości cieczy

Do mierzenia lepkości cieczy służą przyrządy zwane lepkościomierzami lub wiskozymetrami.



Rys.2.14

W praktyce laboratoryjnej najszersze zastosowanie znalazły lepkościomierze kapilarne i kulkowe. Znane są również lepkościomierze pęcherzykowe, rotacyjne, ultradźwiękowe i inne.

Jednym z lepkościomierzy kapilarnych jest lepkościomierz Ostwalda (rys.2.14). Jest to szklana rurka, wygięta w kształcie litery U, z trzema zbiorniczkami A, B, C. Pomiędzy zbiorniczkami B i C znajduje się rurka kapilarna.

Przy pomiarze lepkości cieczy korzysta się z prawa Poiseuille'a

$$V = \frac{\pi r^4 \Delta p t}{8 \mu l}, \quad (2.15)$$

gdzie: V - objętość przepływającej cieczy [m^3],

r - promień kapilary [m],

p - różnica ciśnień [Pa],

t - czas [s],

μ - współczynnik dynamiczny lepkości [Pa·s],

l - długość kapilary [m].

Jeśli zmierzmy kolejno czasy przepływu określonej objętości cieczy zawartej między poziomami a i b raz dla cieczy wzorcowej, a drugi raz dla cieczy badanej, to

$$V_x = V_o, \quad (2.16)$$

gdzie: V_x - objętość cieczy badanej,

V_o - objętość cieczy wzorcowej.

Przepływ przez kapilarę następuje pod wpływem różnicy ciśnień Δp , równej

$$\Delta p = h \, d \, g, \quad (2.17)$$

przy czym w miejsce h podstawiamy średnią arytmetyczną poziomów h_1 i h_2 (rys.2.14). W związku z tym, z zależności (2.16), po odpowiednim przekształceniu, otrzymamy

$$\mu_x = \mu_o \frac{d_x t_x}{d_o t_o}, \quad (2.18)$$

gdzie: μ_x - lepkość cieczy badanej [Pa·s],

μ_o - lepkość cieczy wzorcowej [Pa·s],

d_x - gęstość cieczy badanej [kg/m³],

d_o - gęstość cieczy wzorcowej [kg/m³],

t_x - czas przepływu przez kapilarę stałej objętości cieczy badanej [s],

t_o - czas przepływu przez kapilarę stałej objętości cieczy wzorcowej [s].

W obowiązującym obecnie układzie jednostek SI jednostką lepkości jest paskalosekunda [Pa·s]. W wielu opracowaniach spotyka się jednostki należące do używanego dawniej układu CGS, takie jak: puaz [P], centypuaz [cP]

$$\begin{aligned} 1 \text{ Pa} \cdot \text{s} &= 1 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = \\ &= 10 \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 10 \text{ P} = 10^3 \text{ cP}. \end{aligned}$$

Obok dynamicznego współczynnika lepkości μ do określania lepkości jest stosowany również kinematyczny współczynnik lepkości ν , równy

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}, \quad (2.19)$$

gdzie: ν - kinematyczny współczynnik lepkości [m^2/s],
 μ - dynamiczny współczynnik lepkości [$\text{Pa}\cdot\text{s}$],
 ρ - gęstość [kg/m^3].

Używaną dawniej dla współczynnika kinematycznego lepkości jednostką układu CGS był stokes [St], ($1 \frac{\text{m}^2}{\text{s}} = 10^4 \text{ St}$).

Innym, znanym lepkościomierzem kapilarnym, działającym na tej samej zasadzie co wiskozymetr Ostwalda, jest lepkościomierz Vogla-Ossaga. Za pomocą tego przyrządu oznacza się czas wypływu określonej objętości cieczy z pipety kapilarnej.

Reprezentantem wypływowych lepkościomierzy kapilarnych jest wiskozymetr Englera, w którym pomiar lepkości polega na zmierzeniu czasu przepływu określonej objętości cieczy do kolby miarowej. Ten typ lepkościomierza stosowany jest przede wszystkim w przemyśle naftowym do oznaczania lepkości olejów. Wymiary przyrządu są znormalizowane.

Z pomiarów wiskozymetrem Englera otrzymujemy lepkość względną, która jest stosunkiem lepkości dynamicznej cieczy do lepkości dynamicznej cieczy wzorcowej. Lepkość względną cieczy wyraża się w jednostkach umownych: stopniach Englera [$^{\circ}\text{E}$] i Barbégo [$^{\circ}\text{B}$] lub w sekundach Redwooda ["R"]. Spośród tych jednostek umownych najczęściej spotyka się stopnie Englera [$^{\circ}\text{E}$]. Stopień Englera wyraża się stosunkiem czasu wypływu cieczy badanej w określonym przyrządzie do czasu wypływu takiej samej objętości wody destylowanej (200 cm^3) w temperaturze 20°C .

W celu przeliczenia lepkości w stopniach Englera na lepkość w jednostkach absolutnych, należy stosować następującą zależność empiryczną

$$\mu = \left(0,0731^{\circ}\text{E} - \frac{0,0631}{^{\circ}\text{E}} \right) \frac{\rho}{100} [\text{Pa}\cdot\text{s}], \quad (2.20)$$

gdzie ρ - gęstość cieczy [kg/m^3].

Reprezentantami lepkościomierzy kulkowych są lepkościomierze Stokesa i Höpplera.

Zasada budowy lepkościomierza Stokesa oparta jest na prawie Stokesa (1.267), które opisuje swobodne opadanie ruchem laminarnym ciała stałego w płynie.

W lepkościomierzu Höpplera kulka toczy się w cieczy po cienkiej warstewce granicznej "wyściekającej ściankę" rurki odchylonej od pionu o około 10° , porywając ze sobą warstewki cieczy i powodując poślizg tych warstewek.

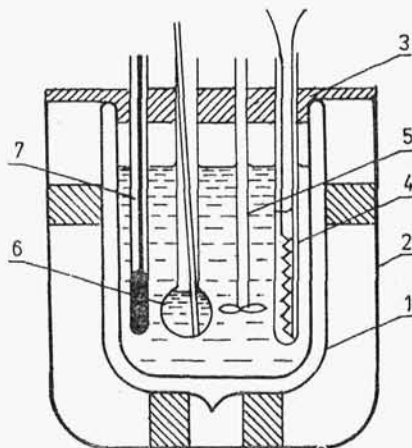
W lepkościomierzach Stokesa oznacza się prędkość (w obszarze ruchu jednostajnego) określonej liczby kulek o znanych parametrach. Następnie na podstawie prawa Stokesa oblicza się współczynnik lepkości dynamicznej.

Spośród lepkościomierzy rotacyjnych najbardziej znane są lepkościomierze Couette'a (cylinder wewnętrzny nieruchomy) i Stormera (cylinder zewnętrzny nieruchomy). Stosowane są one do pomiarów lepkości cieczy nienewtonowskich.

2.9. Wyznaczanie ciepła rozpuszczania

Efekty cieplne towarzyszące rozpuszczaniu ciała stałego w cieczy wyznacza się najczęściej w zwykłym kalorymetrze typu n-n, przedstawionym na rys.2.15.

Składa się on z naczynia Dewara 1 o pojemności kilkuset cm^3 , wypełnionego przynajmniej w $3/4$ objętości cieczą kalorymetryczną, umieszczonego w osłonie 2 i przykrytego szczelną pokrywą 3, wykonaną z materiału źle przewodzącego ciepło. Przestrzeń między kalorymetrem a osłoną jest również wypełniona materiałem o dużym oporze cieplnym. Zabezpiecza on kalorymetr przed stratami ciepła do otoczenia.



Rys.2.15

W precyzyjnych pomiarach, naczynie Dewara zamiast w osłonie umieszcza się w termostacie i utrzymuje w nim taką temperaturę, jaką ma ciecz kalorymetryczna. W pokrywie kalorymetru są zamocowane: grzałka 4, mieszadło 5, pojemnik z substancją rozpuszczaną 6 i czujnik przyrządu do pomiaru temperatury 7. Może nim być termometr Beckmanna (rys.2.22). Pojemnik zawierający substancję rozpuszczaną jest najczęściej cienkościenną banieczką szklaną, która w momencie rozpoczęcia pomiaru zostaje stłuczona umieszczoną w środku bagietką szklaną. W przedstawionym układzie substancję rozpuszczamy w cieczy kalorymetrycznej. Jeżeli chcemy rozpuszczać w innym rozpuszczalniku, to w pokrywie umieszczamy metalowe naczynko z mieszadłem zawierające dany rozpuszczalnik i w nim zanurzamy pojemnik z substancją. Takie rozwiązanie jest stosowane w kalorymetrze Zellhofera i Coupleya (rys.2.16).

2.10. Wyznaczanie entalpii mieszania

Entalpie mieszania są ważnymi wielkościami termodynamicznymi. Wyznacza się je za pomocą kalorymetrów, które różnią się od kalorymetrów do wyznaczania entalpii innych procesów, np. rozpuszczania.

Ponieważ służą one do pomiarów efektów cieplnych towarzyszących zjawisku mieszania dwóch cieczy lub dwóch gazów, klasyfikuje się je na podstawie istotnych różnic w ich budowie, wynikających ze sposobu, w jaki doprowadza się oba składniki do zmieszania ze sobą.

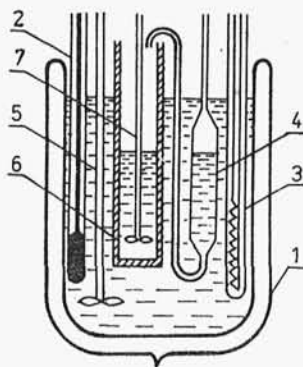
Podstawowy podział wyróżnia dwa rodzaje kalorymetrów. Do pierwszego, który obejmuje kalorymetry do pomiarów jednostkowych, należą te kalorymetry, w których każdy pomiar kończy się całkowitym zmieszaniem ze sobą dwóch oddzielonych od siebie czystych cieczy. Seria takich pomiarów jednostkowych, wykonanych dla różnych stosunków ilości moli obu składników, umożliwia oznaczenie entalpii mieszania jako funkcji składu mieszaniny. Do tego rodzaju zalicza się również kalorymetry rozcieńczeniowe, w których tylko pierwszy pomiar jest wykonywany z

substancjami czystymi, a dalsze polegają na dodawaniu do poprzednio powstałej mieszaniny określonej ilości czystego drugiego składnika. W kalorymetrach tych składnik drugi może być dodawany porcjami lub w sposób ciągły.

Do drugiego rodzaju kalorymetrów należą kalorymetry przepływowe, w których oba składniki są doprowadzane do zetknięcia i wymieszania ze sobą w sposób ciągły, przy stałym stosunku prędkości przepływu obu składników (ciekłych) lub stałym stosunku ciśnień obu składników (gazowych).

Kalorymetry do pomiarów jednostkowych dzielą się na trzy grupy. Różnią się one sposobem, w jaki obie czyste ciecze zostają w momencie pomiaru doprowadzone do zetknięcia ze sobą i wymieszania.

Do pierwszej grupy należą kalorymetry, w których obie ciecze są oddzielone od siebie tylko przestrzenią parową. Wyróżnić tu można m.in.: kalorymetr Zellohfera i Copleya oraz kalorymetr Lipsesta, Johnsona i Maasa. Pierwszy z nich, przedstawiony na rys.2.16, składa się z naczynia Dewara 1, wstawionego do termostatu. Wewnątrz naczynia 1 znajduje się ciecz inercyjna, w której zanurzone są: termometr Beckmanna 2, grzałka 3, pipeta 4 z badaną cieczą, mieszadełko 5 oraz specjalne naczynko 6 z mieszadłem 7, zawierające drugą ciecz. Ciecz z naczynia 4 jest przetłaczana termostatowanym powietrzem do naczynia 6, gdzie następuje wymieszanie. Obecność cieczy inercyjnej zwiększa stałą kalorymetryczną K , umożliwiając pomiary, którym towarzyszy dość duży efekt cieplny. W przypadku efektów średniej wielkości, duża wartość stałej kalorymetru K przyczynia się do powstania niewielkiego przyrostu temperatury Θ , a tym samym zmniejszenia wymiany ciepłej z otoczeniem. Pomimo braku zabezpieczenia przed parowaniem uzyskuje się w tym kalorymetrze wyniki obciążone tylko trzyprocentowym błędem.



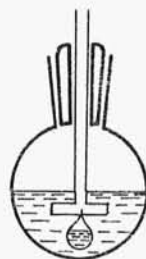
Rys.2.16

Kalorymetr Lipsesta, Johnsona i Maasa (rys.2.17) składa się z naczynia w kształcie walca, wewnątrz którego znajduje się podobne do walca drugie naczynie, połączone z pierwszym tylko jednym ze swych brzegów. Pierwszą z badanych cieczy umieszcza się w wewnętrznym zbiorniku, a drugą w zewnętrznym. W czasie obrotu naczynia ciecz z jednego zbiornika przelewa się do drugiego i następuje ich wymieszanie.



Rys.2.17

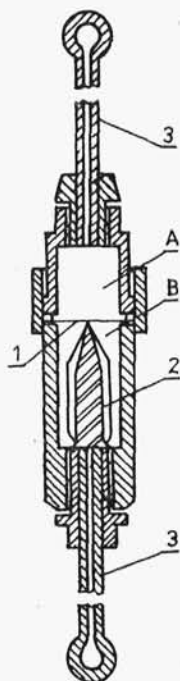
W drugiej grupie kalorymetrów do pomiarów jednostkowych obie cieczy przed zmieszaniem rozdziela się przegrodą stałą, będącą cienką płytką szklaną lub folią metalową. Przykładem tej dość licznej grupy może być kalorymetr zbudowany przez Jakuszelewskiego i Łaźniewskiego oraz kalorymetr Cheesmana i Landera. W pierwszym z nich jedna ciecz jest zatopiona w ampułce umocowanej pod skrzydełkami mieszadła, przechodzącego przez szklany korek naczynia zawierającego drugą ciecz (rys.2.18). W czasie obrotów mieszadło zostaje opuszczone w dół i zgniata ampułkę.



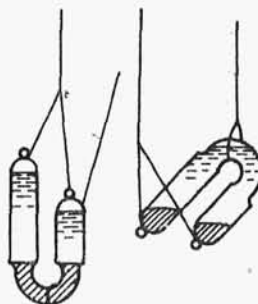
Rys.2.18

W kalorymetrze Cheesmana i Landera (rys.2.19) obie części naczynia, wykonanego z miedzi, są rozdzielone folią cynową 1. Wnętrze naczynia wypełnione jest cieczą A i cieczą B. W dolnej części naczynia znajduje się żelazny stożek 2, który podnoszony za pomocą magnesu przebija folię i doprowadza do zetknięcia obie cieczy, jednocześnie je mieszając. Obie części naczynia są zaopatrzone w szklane kapilary 3, zakończone banieczkami. Po wypełnieniu kalorymetru przestrzeń parowa znajduje się tylko w balonikach. Kapilary umożliwiają w czasie pomiaru obserwację przesunięć menisków cieczy, tym samym oszacowanie nadmiarowej objętości V^{B} badanego układu. Jednocześnie baloniki zapewniają minimalne zmiany ciśnienia w układzie.

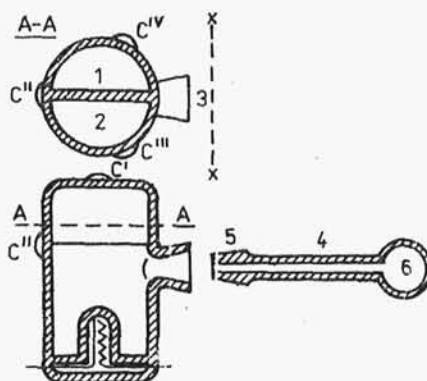
Trzecią grupę stanowią kalorymetry, w których przegrodą między cieczami jest rtęć. Stosowanie tych przyrządów ogranicza możliwość reagowania rtęci z niektórymi badanymi cieczami.



Rys.2.19



Rys.2.20



Rys.2.21

Pierwszym, już dzisiaj historycznym kalorymetrem, w którym zastosowano rtęć jako przegrodę i jednocześnie wykorzystano ją jako czynnik mieszający oba składniki, był kalorymetr Hirobe (rys.2.20). Składa się on z dwóch naczynek o różnej wysokości, szczelnie zamkniętych korkami w górnej swojej części i połączonych u dołu U-rurką o mniejszej średnicy. W U-rurce znajduje się rtęć, a nad nią w obu ramionach określone ilości składników poddawanych mieszaniu. Kalorymetr jest zawieszony na dwóch nitkach i zanurzony w naczyniu wypełnionym cieczą inercyjną. Odpowiednie opuszczenie lub podnoszenie jednej z nitki zmienia pozycję kalorymetru, umożliwiając wymieszanie obu cieczy i wymianę ciepła z ośrodkiem inercyjnym.

Do trzeciej grupy należą również te kalorymetry, w których ciecze są oddzielone od siebie przegrodą stałą i ciekłą.

Jednym z najlepszych przyrządów tego typu jest kalorymetr Larkina i McGlashana (rys.2.21). Charakteryzuje się on brakiem przestrzeni parowej nad badaną mieszaniną i jednocześnie obecnością przestrzeni ekspansyjnej, możliwością dobrego wymieszania obu składników i zużyciem do badania niewielkich ich ilości (najmniejszą ilość wprowadzonych do naczynka cieczy wyznacza dokładność ważenia - największa wynosi ok. 2 cm^3). Naczynko kalorymetryczne jest wykonane ze szkła. Ma ono w górnej części przegrodę rozdzielającą je na części 1 i 2. Poniżej przegrody znajduje się otwór zaopatrzony w zewnętrzny stożek szlif 3, który zamyka się kapilarą 4, zakończoną szlifowanym korkiem 5 i banieczką ekspansyjną 6. W środku dna znajduje się grzałka, a na ściankach zewnętrznych połączone równolegle cztery termistory c^I c^{II} c^{III} c^{IV} . Termistory c^{II} c^{III} i c^{IV} są umocowane na powierzchni bocznej wzdłuż linii śrubowej. Po napełnieniu naczynka rtęcią i zanurzeniu go w rtęci powyżej otworu 3, wprowadza się (za pomocą strzykawki ze zgiętą igłą) przez otwór 3 nad rtęć każdą z mieszanych cieczy. Jedną z nich podaje się do przestrzeni 1, drugą do przestrzeni 2, a następnie również pod rtęcią zamyka się otwór 3 kapilarą. Po napełnieniu kalorymetr umieszcza się w naczyniu próżniowym, które zanurza się w termostacie i pozostawia do uzyskania równowagi termicznej. Zmieszanie cieczy odbywa się przez powtarzany parokrotnie obrót całego naczynia o 180° wokół osi x w taki sposób, aby uniemożliwić zwilżenie szlif 3 cieczą. Po zakończeniu pomiaru, odpowiadającego procesowi zmieszania, obroty naczynka powtarza się w sposób identyczny, celem wyznaczenia wartości poprawkowej ΔT_p , spowodowanej tarciem cieczy i rtęci o części wewnętrzne kalorymetru. W trzecim etapie pomiaru wykonuje się oznaczenie stałej kalorymetru K w sposób opisany w punkcie 1.12.

W pomiarach endotermicznych z reguły stosuje się metodę niepełnej kompensacji, przepuszczając przez grzejnik taki na-bój, że ilość wydzielonego przezeń ciepła nie zostaje całkowicie w procesie pochłonięta, a nadmiar jego, powodujący nieznaczący przyrost temperatury, jest obliczany na podstawie oznaczonej stałej K i uwzględniony w końcowych obliczeniach.

Kalorymetrem Larkina i McGlashana można wyznaczać ciepła mieszania o wartościach kilku dżuli na mol.

W kalorymetrach do pomiarów jednostkowych obie ciecz za-
równo przed, jak i po pomiarze, znajdują się wewnątrz naczynia. W kalorymetrach rozcieńczeniowych tylko jedna z cieczy stale pozostaje w naczynku, a druga w czasie pomiaru zostaje do niej doprowadzona, porcjami lub w sposób ciągły. W kalorymetrach przepływowych obie ciecz, będące składnikami badanej mieszaniny, zostają w czasie pomiaru doprowadzone z zewnątrz. Układy te charakteryzują się złożoną i bardzo rozbudowaną aparaturą. Szczególnie odpowiedzialną rolę odgrywa tu układ tłoczący obie ciecz do właściwego naczynka kalorymetrycznego. To odstręcza od ich używania, tym bardziej że osiagane za ich pomocą wyniki są gorsze od uzyskiwanych w kalorymetrach do pomiarów jednostkowych. Kalorymetry przepływowe umożliwiają eliminację strat ciepłnych, które nigdy nie są dokładnie określone w innych metodach oraz pozwalają na zaoszczędzenie czasu pracy eksperymentatora. Rozwój tej grupy kalorymetrów odbywa się jednak powoli.

Termometr Beckmanna

Do wyznaczania niewielkich zmian temperatury, występujących w pomiarach kalorymetrycznych, w kalorymetrach adiabatycznych i w kalorymetrach typu n-n stosuje się: termometry Beckmanna, termometry oporowe, termometry platynowe, zespoły termopar, termistory lub termometry kwarcowe. Termometr kwarcowy pozwala na bezpośredni odczyt temperatury z dokładnością $5 \cdot 10^{-5}$ stopnia, jednak ze względu na wysoką cenę nie znalazł zastosowania.

Najczęściej bywa używany termometr Beckmanna ze skalą pięciostopniową (rys.2.22). Jego skala ma podziałkę z dokładnością do 0,01 stopnia. Przy użyciu lupy można odczytać wskazania termometru z dokładnością do 0,001 stopnia. Termometr Beckmanna ma dwa zbiorniczki rtęci połączone kapilarą. Dolny służy



Rys.2.22

jako czujnik temperatury, a w górnym znajduje się nadmiar rtęci. Punkt zerowy termometru jest zmienny, zależy od ilości rtęci w zbiorniku dolnym. Aby ustawić termometr do pomiaru w wyższych temperaturach, należy część rtęci przeprowadzić ze zbiornika dolnego do górnego. W tym celu ogrzewa się kulkę termometru do temperatury wyższej o $5\div 8$ stopni od żądanej. Nadmiar rtęci zbiera się w górnym zbiorniku na końcu kapilary i zostaje oderwany od końca kapilary przez lekkie wstrząśnięcie termometrem. Po umieszczeniu termometru w żądanej temperaturze koniec słupka rtęci znajdzie się na skali przyrządu. Jeśli termometr ma pracować w niższej temperaturze niż jest nastawiony, ogrzewa się kulkę termometru tak, aby nadmiar rtęci zebrał się w górnym zbiorniku na końcu kapilary. Następnie odwraca się termometr łącząc tę rtęć z resztą rtęci w zbiorniku. Z kolei ochładza się kulkę termometru. Rtęć przepływa do zbiornika dolnego. Gdy koniec słupka rtęci osiągnie na górnej skali żadaną temperaturę pracy kalorymetru, odrywa się nadmiar rtęci od końca kapilary przez wstrząśnięcie termometrem.

Należy pamiętać, że termometr Beckmanna służy tylko do pomiaru różnicy temperatur. Bezwzględny pomiar temperatury wymaga kalibracji termometru.

2.11. Pomiar przewodnictwa

Wyznaczanie przewodnictwa sprowadza się w praktyce do pomiarów oporu roztworu badanego elektrolitu. Metodę pomiaru, polegającą na wykorzystaniu prądu zmiennego, podał w 1868 roku Kohlrausch. W metodzie tej zmiany na elektrodzie, wywołane przepływem pojedynczego impulsu prądu zmiennego, są eliminowane przez następny impuls o kierunku przeciwnym.

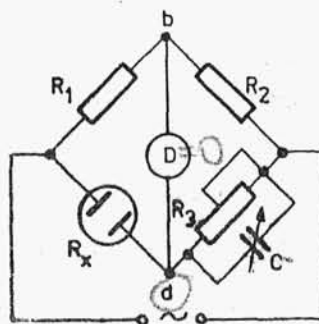
Do pomiarów nie można stosować prądu zmiennego o małej częstotliwości (np. 50 Hz). Pojedynczy impuls przepływając przez naczynko pomiarowe powoduje wydzielenie na elektrodach produktów elektrolizy w ilościach proporcjonalnych do czasu trwania impulsu i natężenia prądu. W czasie trwania impulsu stę-

żenie produktu elektrolizy na powierzchni elektrody rośnie, a ponieważ w warstwie przyelektrodowej stężenie produktu elektrolizy wynosi zero, natychmiast zostaje uruchomiony proces dyfuzji, który część produktu elektrolizy przeprowadza do roztworu otaczającego elektrodę. Tak dzieje się np. podczas przepuszczania prądu zmiennego przez roztwór chlorków. Wydzielony na elektrodzie (podczas trwania jednego impulsu) chlor rozpuszcza się w roztworze otaczającym elektrodę i następny impuls nie jest w stanie usunąć skutków impulsu poprzedniego, tzn. zlikwidować zmianę stężenia roztworu w warstwie przy elektrodzie. Trudności te usunięto przez skrócenie czasu trwania pojedynczego impulsu do $5 \cdot 10^{-4}$ s (częstość 1000 Hz). Jednocześnie zmniejszono gęstość prądu na elektrodzie, zwiększając jej powierzchnię, przez pokrycie jej czernią platynową i ogrzanie do czerwonego żaru.

Zmniejszenie czasu trwania impulsu i gęstości prądu na elektrodzie powoduje, że stężenie produktu elektrolizy na powierzchni elektrody jest tak małe, że proces jego dyfuzji do roztworu praktycznie nie zachodzi. Następny impuls całkowicie usuwa polaryzację wywołaną poprzednim impulsem (pod warunkiem, że prąd zmienny jest symetryczny) i średnie stężenie roztworu w warstwie przylegającej bezpośrednio do elektrody pozostaje stałe. Jest to podstawowy warunek prawidłowo przeprowadzonego pomiaru przewodnictwa roztworu zawartego między dwiema elektrodami.

Pomiar oporu przeprowadza się za pomocą mostka Wheatstone'a-Kohlrasha, przedstawionego na rys.2.23.

Naczynko pomiarowe R (o oporze słupa elektrolitu między elektrodami, równym R_x) tworzy jedno ramię mostka, drugie ramię tworzy opornik dekadowy R_3 , zabezpieczony kondensatorem o zmiennej pojemności C. Włączenie kondensatora jest konieczne dlatego, że naczynko pomiarowe jest również kondensatorem i powoduje opóźnienie napięcia w stosunku do natężenia prądu. Regulowany kondensator C równoważy ten wpływ. Oporniki dekadowe R_1 i R_2 stanowią



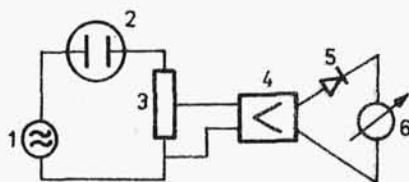
Rys.2.23

stałe ramiona mostka. Najlepsze warunki pracy układu istnieją wtedy, gdy opór na wszystkich opornikach ma ten sam rząd wielkości. Jako detektor prądu (oznaczony na rys.2.23 symbolem D) stosuje się oscyloskop lub galwanometr. W przypadku używania galwanometru należy między galwanometrem a zaciskami b i d umieścić prostownik.

Pomiar wykonuje się w ten sposób, że na opornikach R_1 i R_2 nastawia się jednakowe wartości oporu, zbliżone do oczekiwanej wartości R_x i za pomocą opornika R_3 sprowadza się obraz sinusoidy na ekranie oscyloskopu do obrazu linii prostej (lub wskazania galwanometru do zera). Oznacza to, że potencjały w punktach b i d są sobie równe, czyli

$$\frac{R_1}{R_x} = \frac{R_2}{R_3} \quad (2.21)$$

Ponieważ $R_1 = R_2$, więc $R_x = R_3$, czyli szukany opór jest równy oporowi nastawionemu na oporniku dekadowym R_3 .



Rys.2.24

W ostatnich latach najpopularniejszym przyrządem do pomiaru przewodnictwa stał się konduktometr węgierski firmy Radelkis, typ OK-102-2, którego działanie wyjaśnia rys.2.24.

Napięcie oscylatora 1 przyłożone jest do elektrod naczynia pomiarowego 2 i do połączonego z nim szeregowo opornika pomiarowego 3 (innego w każdym zakresie). Napięcie z opornika pomiarowego przez wzmacniacz 4 i prostownik 5 dochodzi do przyrządu wskazującego (wycechowanego w simensach). Napięcie pomiarowe wynosi 0,2 V przy częstotliwości 80 Hz w zakresach do 500 μ S i 3 kHz w zakresach od 500 μ S do 150 mS.

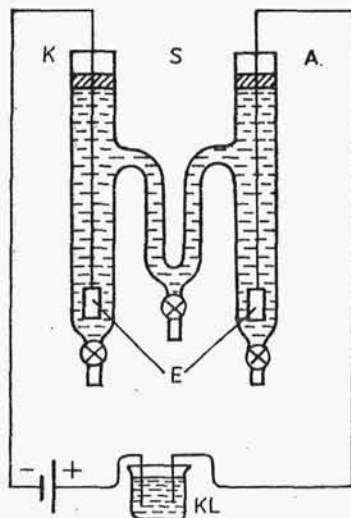
Zastosowanie częstotliwości 80 Hz przy bardzo małym przewodnictwie jest uzasadnione znikomo małą ilością produktu wydzielonego na elektrodzie podczas przepływu prądu o bardzo małym natężeniu.

W pomiarach przewodnictwa można również stosować prąd stały, ale wtedy należy użyć elektrod nie polaryzujących się,

np.: w roztworach chlorków - elektrod kalomelowych, w roztworach siarczanów - siarczanowych i w roztworach kwaśnych - elektrod wodorowych. Wadą metody pomiaru przewodnictwa za pomocą prądu stałego jest ograniczone jej zastosowanie, sprowadzające się tylko do takich roztworów elektrolitów, dla których można dobrać nie polaryzujące się elektrody.

2.12. Wyznaczanie liczb przenoszenia jonów

Pierwszą metodą wyznaczania liczb przenoszenia jonów zaproponował Hittorf. W aparacie przedstawionym na rys.2.25 badał on zmianę stężeń elektrolitu w przestrzeniach: anodowej, środkowej i katodowej, na skutek przepływu prądu. Sposób wyznaczania liczb przenoszenia na podstawie doświadczalnie uzyskanych zmian stężenia jest w pewnym stopniu zależny od rodzaju procesów zachodzących na obu elektrodach. Przed włączeniem prądu stężenie elektrolitu w całym elektrolizatorze (rys.2.25 - w części anodowej A, w części katodowej K i w części środkowej S), było jednakowe.



Rys.2.25

Rozpatrzmy elektrolizę przebiegającą w aparacie Hittorfa (rys.2.25), gdy elektrody E wykonane są ze srebra, a elektrolitem jest AgNO_3 . Zbilansujmy procesy przebiegające w poszczególnych częściach elektrolizera, jeśli przez roztwór przepływie ładunek jednego faradaya (pomiar ładunku za pomocą kulometru KL) - tabela 2.1.

Z przedstawionego bilansu wynika, że w przestrzeni anodowej przybywa liczba gramorównoważników AgNO_3 , proporcjonalna do liczby przenoszenia jonu NO_3^- (t_-). Natomiast z przestrze-

Tabela 2.1

	Przestrzeń anodowa	Przestrzeń środkowa	Przestrzeń katodowa	
Anoda (+)	$\text{Ag} \rightarrow 1 \text{ gramorównow. } \text{Ag}^+$ $t_+ \text{ gramorównow. } \text{Ag}^+ \rightarrow$	$t_+ \text{ gramorównow. } \text{Ag}^+ \rightarrow$ $t_- \text{ gramorównow. } \text{NO}_3^- \leftarrow$	$1 \text{ gramorównow. } \text{Ag}^+ \rightarrow$ $t_- \text{ gramorównow. } \text{NO}_3^- \leftarrow$	Katoda (-)
Bilans				
	$\text{Ag}^+: +1 - t_+ = +t_-$ $\text{NO}_3^-: \quad \quad \quad +t_-$ $\Sigma \text{ przybywa } t_- \text{ AgNO}_3$	$\text{Ag}^+: +t_+ - t_+ = 0$ $\text{NO}_3^-: +t_- - t_- = 0$ $\Sigma \text{ bez zmian}$	$\text{Ag}^+: -1 + t_+ = -t_-$ $\text{NO}_3^-: \quad \quad \quad -t_-$ $\Sigma \text{ ubywa } t_- \text{ AgNO}_3$	

Tabela 2.2

Pt	t_+ gramorównow. $\text{Ag}^+ \longrightarrow$	t_+ gramorównow. $\text{Ag}^+ \longrightarrow$	Pt	
	\longleftarrow	t_- gramorównow. $\text{NO}_3^- \longleftarrow$	t_- gramorównow. $\text{NO}_3^- \longleftarrow$	
Anoda (+)	1 gramorównow. $\text{NO}_3^- \longleftarrow$		1 gramorównow. $\text{Ag}^+ \longrightarrow$	Katoda (-)
Bilans				
$\text{Ag}^+: \quad \quad \quad -t_+$ $\text{NO}_3^-: -1 + t_- = -t_+$ $\Sigma \text{ ubywa } t_+ \text{ AgNO}_3$		$\text{Ag}^+: +t_+ - t_+ = 0$ $\text{NO}_3^-: +t_- - t_- = 0$ $\Sigma \text{ bez zmian AgNO}_4$		$\text{Ag}^+: -1 + t_+ = -t_-$ $\text{NO}_3^-: \quad \quad \quad -t_-$ $\Sigma \text{ ubywa } t_- \text{ AgNO}_3$

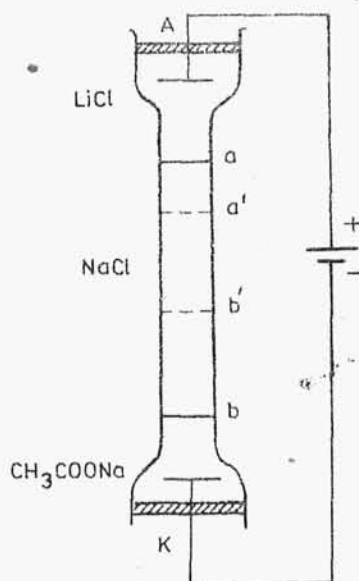
ni katodowej ubywa taka sama liczba gramorównoważników NO_3^- (t_-).

Rozpatrzmy jeszcze elektrolizę roztworu AgNO_3 , gdy elektrody są platynowe (tabl.2.2).

Z bilansu tego wynika, że stosunek liczb gramorównoważników AgNO_3 opuszczających przestrzeń anodową do liczby gramorównoważników opuszczających przestrzeń katodową jest równy t_+/t_- . Zatem, mierząc spadek stężenia AgNO_3 w przestrzeni anodowej i oznaczając ilość wydzielonego na katodzie srebra można znaleźć liczby przenoszenia jonów Ag^+ i NO_3^- .

Dogodniejszą metodą jest wyznaczania liczb przenoszenia jonów metodą ruchomej granicy. Metodę tę ilustruje rys.2.26.

W celu określenia liczby przenoszenia jonów Na^+ i Cl^- wypełniamy przestrzeń katodową roztworem indykatora posiadającego wspólny kation z NaCl (np. octanem sodowym), przestrzeń środkową roztworem NaCl , a przestrzeń anodową indykatozem mającym wspólny anion z NaCl (np. chlorkiem litowym). Elektrolizer należy napełnić tak, aby między roztworami powstały wyraźne granice (rys.2.26) (poziom a i b). Granice rozdziálu roztworów nie ulegną rozmyciu, o ile podczas przepływu prądu prędkości migracji jonów wskaźnikowych będą w przybliżeniu równe prędkościom migracji jonów badanych. Warunek ten dla poziomu a będzie spełniony, o ile spełniona będzie zależność



Rys.2.26

$$\frac{t_{\text{Na}^+}}{c_{\text{równow Na}^+}} = \frac{t_{\text{Li}^+}}{c_{\text{równow Li}^+}}, \quad (2.22)$$

zwana funkcją regulującą Kohlrauscha. Wynika to z zależności (1.308). Skoro stosunek liczby przenoszenia jonu do jego stę-

żenia równoważnikowego jest proporcjonalny do prędkości jonu, to jeżeli iloraz t/c jest dla dwóch jonów równy, to ich prędkości też muszą być równe.

W wyniku przepływu prądu granice faz przesuną się o odcinki aa' i bb' , a ponieważ w roztworze NaCl gradient potencjału ma stałą wartość, to odcinki te będą proporcjonalne do ruchliwości jonów u_{Na^+} i u_{Cl^-} . Czyli

$$\frac{aa'}{aa' + bb'} = \frac{u_{Na^+}}{u_{Na^+} + u_{Cl^-}} = t_{Na^+} \quad (2.23)$$

$$\frac{bb'}{aa' + bb'} = \frac{u_{Cl^-}}{u_{Cl^-} + u_{Na^+}} = t_{Cl^-} \quad (2.24)$$

W praktyce unika się wyszukiwania dwóch roztworów indykatorów i obserwuje się ruch jednej granicy.

Jeżeli przez rozważany elektrolizer przepłynie 1 faraday ładunku elektrycznego, to przez każdy przekrój roztworu powinno przepłynąć w jednym kierunku t_+ gramorównoważnika kationu. Dla roztworu o stężeniu c gramorównoważników kationu w jednostce objętości, podczas przepływu 1 faradaya naboju granica powinna się przesunąć o objętość t_+/c . Gdy przez roztwór przepłynie Q kulombów, to granica przesunie się o objętość

$$V = \frac{Q t_+}{F c} \quad (2.25)$$

Jeżeli powierzchnia przekroju elektrolizera, w którym przesuwają się granice, wynosi $s \text{ cm}^2$, a droga, którą przebyła granica podczas przepływu Q kulombów - $l \text{ cm}$, to:

$$V = l s \quad (2.26)$$

Zatem

$$t_+ = \frac{l s F c}{Q} \quad (2.27)$$

Jeżeli kationy indykatora powstają na skutek rozpuszczania się anody (np. Ag, Cu, Cd), to nie trzeba wtedy stosować specjalnego roztworu indykatora.

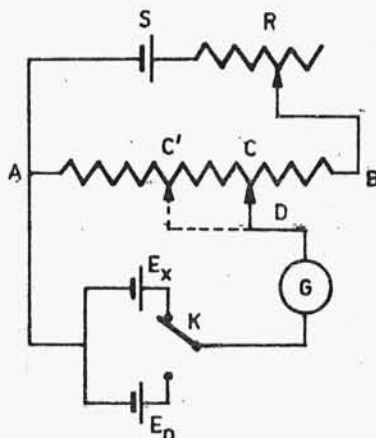
Wartości liczb przenoszenia jonów, wyznaczone metodą ruchomej granicy, są jednak tak, jak i wyznaczone metodą Hittorfa, liczbami pozornymi, ponieważ w wyniku wędrówki cząsteczek rozpuszczalnika zmienia się objętość, o którą przesuwa się granica.

Ilości przeniesionego rozpuszczalnika solwującego jony, np. wody, można wyznaczyć dodając do elektrolitu substancji obojętnej (np. sacharozy lub mocznika), która nie jest przenoszona przez prąd. Jeśli cząsteczki wody nie będą przenoszone przez jony, to stężenie substancji obojętnej po elektrolizie będzie stałe w całym roztworze. Na tej podstawie można obliczyć ilość przeniesionej wody, a następnie wyliczyć rzeczywiste liczby przenoszenia badanych jonów.

2.13. Pomiar siły elektromotorycznej ogniwa

Siła elektromotoryczna ogniwa nie może być zmierzona za pomocą zwykłego woltomierza, gdyż przyrząd ten wykazuje zawsze pewien pobór mocy. Pomiar bezprądowy zapewnia kompensacyjna metoda, opracowana przez Poggendorffa w 1841 roku. Zaproponowany przez niego układ pomiarowy przedstawia rys. 2.27.

Drut potencjometryczny AB o jednolitym oporze (tj. proporcjonalnym do długości) jest zaopatrzony w skalę, na której odczytuje się położenie kontaktu ślizgowego. Do końców drutu AB przyłożone jest napięcie z zewnętrznego źródła napięcia S, którym jest najczęściej akumulator. Musi ono być większe niż SEM badanych ogniw. Wielkość spadku napięcia między punktami A i B możemy regulować opornikiem R. Za pomocą przełącznika K, w obwód włącza się najpierw nie znane ogniwo E_x i kontaktem



Rys. 2.27