

Czwartą formą energii cząstek jest energia elektronów. Jest to energia kinetyczna elektronów w atomach i cząsteczkach i energia potencjalna przyciągania elektronów przez jądra i odpychania ich przez sąsiadujące elektrony. Dla ruchu elektronów nie ma modelu analogicznego do modelu rotacji czy oscylacji. Nie przyporządkowuje się też elektronom stopni swobody, gdyż byłoby to zbyt skomplikowane a mało użyteczne.

Z przedstawionych form energii atomów i cząsteczek tylko energia translacji może się zmieniać w sposób ciągły. Pozostałe formy energii cząsteczek są skwantowane. Energia translacji jest przekazywana w zderzeniach i może przekształcić się w energię rotacyjną, oscylacyjną i inne, jeżeli przekazana w zderzeniu porcja energii odpowiada przypadkowo różnicy poziomów energetycznych.

2. METODY EKSPERYMENTALNE STOSOWANE W LABORATORIUM

2.1. Wyznaczanie równowagi ciecz-para metodą dynamiczną z obiegiem obu faz

Pomiar równowagi ciecz-para prowadzony jest zawsze w określonych warunkach ciśnienia i temperatury.

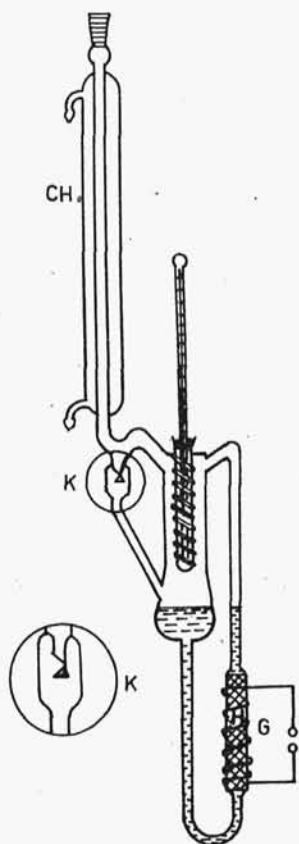
Do najczęściej stosowanych metod badania równowagi ciecz-para należą metody: statyczna, dynamiczna i chromatograficzna.

Metoda statyczna polega na umieszczeniu odgazowanej próbki w dokładnie termostatowanym naczyniu pomiarowym i oznaczeniu ciśnienia po ustaleniu się równowagi termodynamicznej ($\Delta G = 0$) dla danej temperatury oraz składu współistniejących faz.

Metody dynamiczne wyznaczania równowagi ciecz-para można podzielić na następujące grupy: metody z obiegiem obu faz,

metody z obiegiem fazy parowej, metody przepływowe i metody destylacyjne.

Stosunkowo najnowsze i najdokładniejsze są metody z obiegiem obu faz. Wśród urządzeń, w których realizowany jest obieg obu faz, najprostszą konstrukcję ma ebuliometr Świątosławskiego (rys.2.1). Pozwala on na bardzo dokładne oznaczenie temperatury wrzenia, ograniczone jedynie precyzją zastosowanego urządzenia manostatującego.



Rys.2.1

Zbiorniczek G ebuliometru (rys.2.1) wykonany jest z rurki szklanej, której wewnętrzna powierzchnia jest specjalnie aktywowana (do wewnętrznej ścianki rurki przytopiony jest proszek szklany, tak aby cząstki szkła zachowały ostre krawędzie skierowane do wnętrza rurki). Natomiast na zewnętrzną powierzchnię rurki G nawinięty jest grzejny drut oporowy. W zbiorniczku G ogrzewana jest badana ciecz. Mieszanina przegrzanej wrzącej cieczy i pary jest wyrzucana za pomocą tzw. pompki Cottrella ze zbiorniczka G i intensywnie omywa gniazdo termometryczne T. W czasie transportu tej mieszaniny następuje szybkie wyparowanie małej ilości cieczy, przy czym zużyty zostaje całkowicie nadmiar energii zawarty w cieczy przegrzanej.

Wskutek tego, wokół gniazda termometrycznego T ustala się dynamiczna równowaga termodynamiczna pomiędzy cieczą i parą. Gniazdo termometryczne T wypełnione jest rtęcią, w celu polepszenia warunków wymiany ciepła. (W zależności od dokładności pomiarów używa się termometrów Beckmanna, lub zwykłych rtęciowych, o odpowiedniej dokładności).

W ebuliometrach ważny jest problem ustalenia odpowiedniego ogrzewania badanej mieszaniny. Należy pamiętać, że miesza-

nina omywająca gniazdo termometryczne T musi składać się z wrzącej cieczy i jej pary nasyconej. Intensywność ogrzewania badanej mieszaniny powinna być ustalana każdorazowo, oddzielnie dla każdej substancji i każdego ebuliometru. Najwygodniej można uregulować tempo ogrzewania badanej mieszaniny w zależności od ilości pary skraplanej w chłodnicy CH, mierząc liczbę kropeł za pomocą kroplomierza K. Przy małych szybkościach kroplowania, w miarę wzrostu natężenia prądu grzania, mierzona temperatura będzie wzrastać. Następnie można zaobserwować dość znaczny obszar, w którym temperatura pozostanie niezmienna. Obszar ten jest właściwym obszarem pracy ebuliometru. Dlatego dalszy wzrost prądu grzania będzie powodował podwyższenie temperatury wrzenia. Na przykład dla wody przedział pracy wynosi $6 \div 25$ kropeł/min, a dla benzenu $10 \div 100$ kropeł/min.

W ebuliometrach można wyznaczać temperatury wrzenia i kondensacji substancji indywidualnych, roztworów i innych mieszanin tworzących co najmniej jedną fazę ciekłą. Ponadto, ebuliometrycznie można badać stopień czystości cieczy, obliczać współczynniki zmiany temperatury wrzenia cieczy od ciśnienia, cechować termometry, wyznaczać masy molowe substancji rozpuszczonych oraz badać zjawisko azeotropii w układach dwu- i trójskładnikowych.

2.2. Wyznaczanie równowagi ciecz-para metodą dynamiczną z obiegiem fazy parowej

Metody dynamiczne pozwalają na wyznaczanie składu cieczy wrzącej i będącej z nią w równowadze pary.

W tej grupie metod szczególnie prosta, chociaż dosyć niedokładna, jest metoda z obiegiem fazy parowej. Za pomocą tej metody można wyznaczyć dane do wykresu zależności temperatur wrzenia i kondensacji od składu mieszaniny przy stałym ciśnieniu.

Na rys. 2.2 przedstawiony jest aparat do badania równowagi pod ciśnieniem atmosferycznym. Próbkę cieczy dwuskładnikowej ogrzewana jest w zbiorniku 1 do wrzenia za pomocą grzałki 2

(zasilanej poprzez autotransformator). Powstająca para kondensuje w chłodnicy 3, a kondensat spływa do rurki zwrotnej 4. Nie kondensujące gazy wylatują do atmosfery.

Gdy ustali się temperatura wrzenia cieczy (świadczy to o dojściu układu do równowagi), odczytuje się ją (termometr 5) i pobiera jednocześnie próbkę kondensatu (próbnyk 6) oraz badanej cieczy (kran 7). Próbki te są następnie analizowane refraktometrycznie. W ten sposób uzyskuje się dwa punkty x' i x'' na wykresie $T-x$ (rys.1.11).

Pomiar powtarza się kilkakrotnie dla próbek badanych cieczy o różnych stężeniach, a na podstawie otrzymanych danych wykreśla się izobary wrzenia i kondensacji.

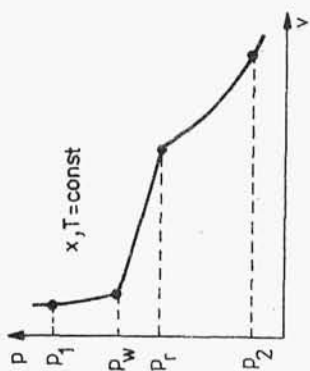
2.3. Wyznaczanie równowagi ciecz-para metodą punktów wrzenia i punktów rosy

W poprzednim punkcie scharakteryzowane zostały krótko metody wyznaczania równowag fazowych ciecz-para.

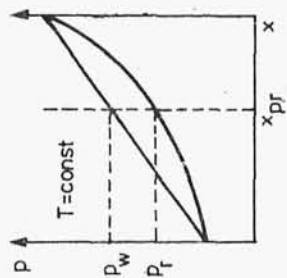
Metoda punktów wrzenia i punktów rosy jest jednym z wariantów metody statycznej. Zaletą tej metody jest możliwość pominięcia analizy składu faz. Metoda ta polega na pomiarze zmian ciśnienia w układzie, które towarzyszą zmianom objętości próbki o znanym składzie.

Na rys.2.3 przedstawiony jest schemat aparatury do badania równowagi ciecz-para w temperaturze pokojowej. Za pomocą pompy 1 wtłacza się do biurety pomiarowej 2 rtęć z kolby 3. Następnie wpuszcza się przez kran 4 bardzo niewielką ilość roztworu i szybko rozprężając i sprężając odgazowuje się próbkę. Nie kondensujące gazy usuwa się otwierając kran 4. Odpowietrzony roztwór powoli rozpręża się. Notuje się zmiany objętości próbki oraz odpowiadające im zmiany ciśnienia (manometr 5).

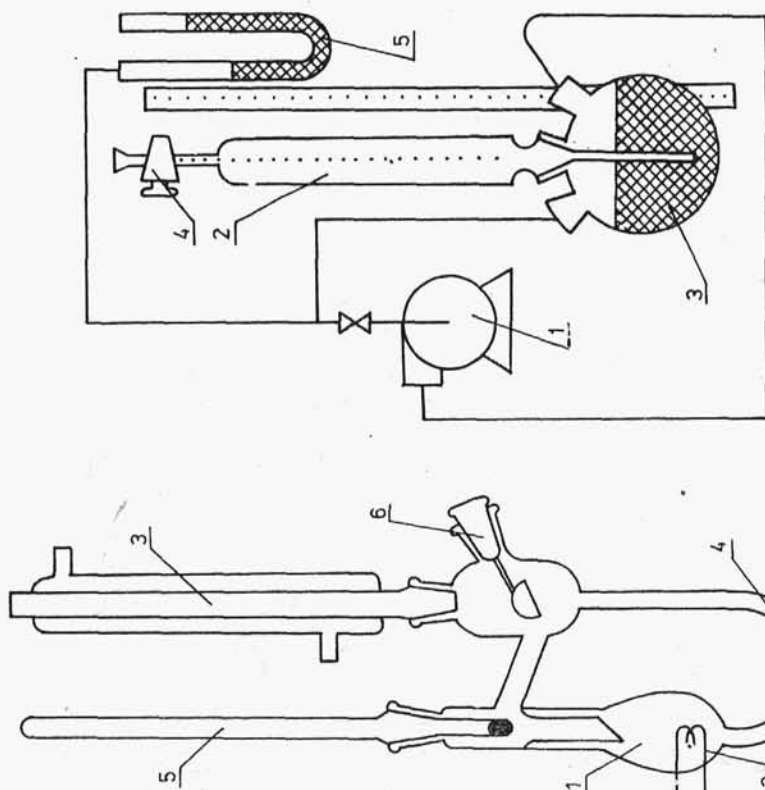
Rozprężając izotermicznie próbkę cieczy o składzie x , znajdującą się pod ciśnieniem p_1 , dochodzimy do punktu wrzenia (p_w). W miarę dalszego rozprężania następuje odparowanie próbki. W punkcie rosy (p_r) zanika ostatnia kropla cieczy. Potem ciśnienie zmienia się ze wzrostem objętości krzywoliniowo



Rys. 2.4



Rys. 2.5



Rys. 2.3

Rys. 2.2

(np. do ciśnienia p_2). Określanie punktów wrzenia i rosy może odbywać się również poprzez sprężanie próbki o danym składzie od p_2 do p_1 .

Z rys.2.4 widać, że ciśnienia p_w i p_r odpowiadają wyraźnym załamaniom izotermy $p = f(V)$ dla $x = \text{const}$.

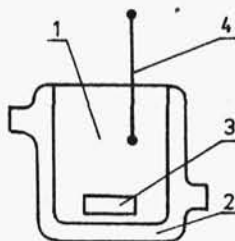
W powyższy sposób uzyskuje się dwa punkty na wykresie $p(x)$ (rys.2.5).

Pomiar powtarza się kilkakrotnie dla próbek o różnych stężeniach, a na podstawie otrzymanych danych wykreśla się izotermy wrzenia i kondensacji.

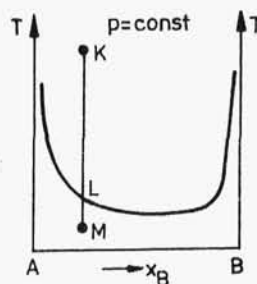
2.4. Wyznaczanie równowagi ciecz-ciecz w układzie dwuskładnikowym metodą oznaczenia temperatury rozpuszczania

Znane są liczne metody wyznaczania równowagi ciecz-ciecz w układzie dwuskładnikowym. Można ją między innymi badać z zastosowaniem metody polegającej na określeniu temperatury, w której zanika lub pojawia się druga faza w mieszaninie o znanym stężeniu.

Naczynie 1 do badania równowagi (rys.2.6) jest zaopatrzone w płaszcz 2, przez który przepływa woda o zmieniającej się powoli temperaturze. Ciecz w naczyniu pomiarowym musi być dobrze wymieszana, czemu służy umieszczone wewnątrz naczynia mieszadło magnetyczne 3. Temperaturę roztworu wskazuje termometr 4. Do naczynia pomiarowego wprowadza się pipetą odpowiednie ilości obu składników mieszaniny. W zależności od temperatury



Rys.2.6



Rys.2.7

i składu, powstała mieszanina może się znaleźć w obszarze, w którym współistnieją dwie fazy lub w obszarze jednofazowego roztworu nienasyconego.

Dla przykładu rozpatrzmy na wykresie $T-x$ (rys.2.7) mieszaninę o składzie wyjściowym reprezentowanym punktem K. Niech badany układ ma dolną krytyczną temperaturę rozpuszczania.

Punkt K znajduje się w obszarze dwufazowym, mieszanina w naczyniu pomiarowym jest mętna. Spowodowane jest to dyspersją w wyniku mieszania. Rozbita na drobne kropelki jedna z faz jest przyczyną zmętnienia. Obniżanie temperatury badanej mieszaniny powoduje stopniowy zanik fazy rozproszonej. Badana próbka po przekroczeniu punktu L stanie się jednofazowa, klarowna (punkt M znajduje się w obszarze jednofazowym).

Poprzez określenie temperatury zaniku zmętnienia w mieszaninie o ustalonym składzie, otrzymujemy punkt na krzywej równowagi ciecz-ciecz.

W przypadku gdy układ ma górną krytyczną temperaturę rozpuszczania, postępowanie jest analogiczne. Jediną różnicą jest to, że przy przejściu z obszaru dwufazowego w jednofazowy należy badaną próbkę ogrzewać.

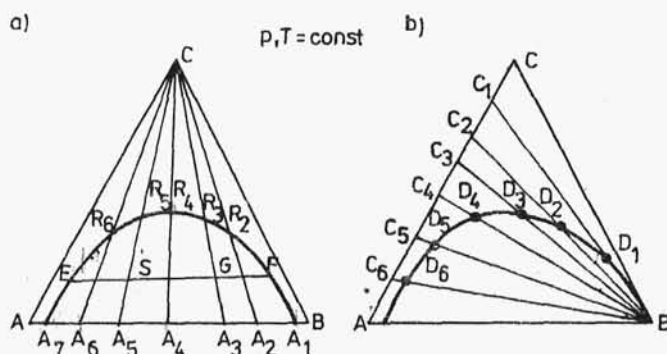
2.5. Wyznaczanie równowagi ciecz-ciecz w układzie trójskładnikowym metodą miareczkowania trzecim składnikiem

Wyznaczenie równowagi ciecz-ciecz w układzie trójskładnikowym, w którym dwa składniki wykazują ograniczoną mieszalność, wymaga znalezienia zarówno krzywej równowagi (binody), jak i cięciw równowagi.

W celu wyznaczenia obszaru niemieszalności należy sporządzić roztwory dwuskładnikowe i miareczkując trzecim składnikiem osiągnąć składy równowagowe reprezentowane punktami na krzywej równowagi. Można to uzyskać dwiema metodami (rys.2.8a i b).

Na rys.2.8a pokazano wyznaczanie krzywej równowagi w układzie trójskładnikowym (w którym dwie cieczce wykazują ograni-

czoną mieszalność) metodą miareczkowania roztworu dwuskładnikowego, tworzącego układ dwufazowy, aż do osiągnięcia roztworu jednofazowego (zanik zmętnienia). Natomiast na rys.2.8b pokaza-



Rys.2.8

no wyznaczanie krzywej równowagi w układzie trójskładnikowym (w którym dwie ciecze wykazują ograniczoną mieszalność) metodą miareczkowania roztworu dwuskładnikowego jednofazowego, aż do osiągnięcia zmętnienia sygnalizującego pojawienie się drugiej fazy.

Pierwsza metoda (rys.2.8a) polega na sporządzeniu np. pięciu roztworów składników A i B o tej samej objętości i składach reprezentowanych punktami A_2 , A_3 , A_4 , A_5 i A_6 . Otrzymane roztwory są mieszaninami 1 dwu faz o składach A_1 i A_7 . W przypadku całkowitej niemieszalności składników A i B, punkt A_7 pokryje się z punktem A, a punkt A_1 pokryje się z punktem B. Następnie kolejno każdą mieszaninę dwufazową ciągle mieszając miareczkujemy czystym składnikiem C. Rozpatrzmy ten proces na trójkącie Gibbsa dla roztworu, którego skład reprezentuje punkt A_5 . W miareczkowanej próbce zmienia się tylko zawartość składnika C, a stosunek składników A i B jest stały. Dlatego też średni skład mieszaniny w trakcie miareczkowania będzie się przesunął wzdłuż prostej A_5C . Natomiast w tym samym czasie składy obu faz znajdujących się ze sobą w równowadze będą się przesunęły po binodzie. Punkt reprezentujący skład fazy bogatszej w składnik A będzie się przesunął od punktu A_7 przez punkty E , R_6 do punktu R_5 , a punkt reprezentujący skład fazy bogatszej w składnik B będzie się przesunął po binodzie od

punktu A_1 przez punkty F , R_2 , R_3 , R_4 do punktu R_5 . Wtedy gdy składy obu faz osiągną ten sam skład (reprezentowany punktem R_5) roztwór stanie się jednofazowy (klarowny).

Oczywiście, w trakcie dodawania składnika C , roztwory dwufazowe będące ze sobą w równowadze mają składy wyznaczone przez punkty przecięcia binody i cięciwy równowagi. Na przykład mieszanina, której średni skład reprezentowany jest punktem S , składa się z dwóch faz: E i F . Punktowi G leżącemu na tej samej cięciwie równowagi odpowiadają oczywiście te same punkty reprezentujące składy faz: E i F , ale stosunki ilościowe tych faz są inne. Mianowicie dla punktu S

$$\frac{\text{ilość fazy } E}{\text{ilość fazy } F} = \frac{\overline{SF}}{\overline{ES}}, \quad (2.1)$$

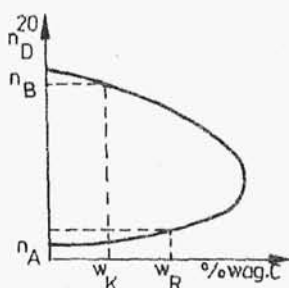
natomiast dla punktu G

$$\frac{\text{ilość fazy } E}{\text{ilość fazy } F} = \frac{\overline{GF}}{\overline{EG}}. \quad (2.2)$$

Druga metoda polega na sporządzeniu kilku roztworów jednofazowych (C_1 , C_2 ... C_6) i miareczkowaniu ich trzecim składnikiem B , aż do pojawienia się pierwszej kropli drugiej fazy (rys.2.8b). Zaobserwować wówczas można zmętnienie układu, wynikające z pojawienia się pierwszej kropli drugiej fazy. Na rysunku będą to punkty D_1 , D_2 ... D_6 wyznaczające krzywą binodalną.

Wyznaczanie cięciw równowagi polega na znalezieniu składów faz będących w stanie równowagi. W tym celu sporządza się mieszaniny trójskładnikowe dwufazowe, rozdziela je i oznacza zawartość jednego ze składników. Jeżeli np. zmieszamy składniki A , B i C (rys.2.8a) w ilościach takich, że średni skład mieszaniny będzie reprezentowany punktem S , to mieszanina ta rozdzieli się na dwie fazy o składach równowagowych reprezentowanych punktami E i F . Prosta przechodząca przez punkty E , S i F jest cięciwą równowagi. W podobny sposób można wyznaczyć inne cięciwy równowagi. Należy zaznaczyć, że nie są to proste równoległe zarówno względem siebie, jak i nie są równoległe do żadnego z boków trójkąta Gibbsa.

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

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

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

Do badania równowagi ciecz-ciało stałe używane są metody kriometryczne. Stosowane są one również do oznaczania: stopnia czystości substancji, temperatury krzepnięcia cieczy czystych, 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