

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 kropeł/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-

nienie i temperaturę. Po wyznaczeniu temperatury wrzenia benzenu przy aktualnym ciśnieniu atmosferycznym ochłodzi się ebuliometr. Następnie ustawia się kran trójdrożny tak, aby połączyć manometr z ebuliometrem, w którym znajduje się woda, po czym, podobnie jak dla benzenu, wykonuje się pomiary dla wody, rozpoczynając od obniżenia ciśnienia o ok. 85300 Pa (640 mm Hg); odciek skroplin w równowadze ma wynosić ok. 6 kropel/min.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów sporządza się wykresy $p = f(T)$ i $\ln p = f(1/T)$.

Z kolei oblicza się średnie ciepło parowania wody i benzenu w przebadanym zakresie oraz entalpię parowania wody i benzenu w temperaturze wskazanej przez prowadzącego ćwiczenie.

W końcu sporządza się wykres $p = f(T)$ dla układu benzen-woda i wyznacza temperaturę wrzenia oraz skład destylatu (w uł. mol.) dla aktualnego w danym dniu ciśnienia atmosferycznego.

Część teoretyczna tego ćwiczenia zawarta jest w punktach: 1.1, 2.1 i 2.22.

3.2. Wyznaczanie izobary wrzenia i rosy dla układu metanol-etanol

Celem ćwiczenia jest znalezienie linii cieczy i pary dla układu metanol-etanol pod aktualnym ciśnieniem atmosferycznym.

Na wstępie mierzy się współczynnik załamania światła każdego badanego roztworu przygotowanego do doświadczenia i (korzystając z wykresu zależności współczynnika załamania światła od stężenia) określa się skład roztworu wyjściowego. Następnie wprowadza się próbkę badanego roztworu do aparatu i powoli zwiększając temperaturę, doprowadza próbkę do wrzenia. Po ustaleniu się równowagi (niezmienna temperatura wrzenia) odczytuje się temperaturę i pobiera próbkę kondensatu. Mierzy się jej współczynnik załamania światła i na podstawie wykresu określa się skład kondensatu. Procedurę powtarza się dla wszystkich kolejnych roztworów badanych. Z barometru od-

czytuje się aktualne ciśnienie atmosferyczne. Opracowując doświadczenie należy obliczyć temperatury wrzenia metanolu i etanolu z równania Antoine'a (wzór (1.9)). Stałe Antoine'a wynoszą:

	A	B	C
Metanol	8,82812	2006,63	272,595
Etanol	8,65044	1892,02	249,472

Ponadto należy udowodnić, że skład cieczy surowej i skład cieczy wyczerpanej są (w badanym przypadku) praktycznie równe sobie i uwzględnić ten fakt przy wykonaniu wykresu fazowego dla układu metanol-etanol.

Część teoretyczna tego doświadczenia znajduje się w punktach 1.2, 1.28, 2.2, 2.17 i 2.21.

3.3. Wyznaczanie izotermy wrzenia i rosy dla układu n-heksan-n-heptan

Celem ćwiczenia jest znalezienie linii cieczy i pary dla układu n-heksan - n-heptan w temperaturze pokojowej.

Do aparatu wprowadza się poszczególne próbki badanych roztworów, a następnie odpowietrza te próbki. Dla każdej próbki wyznacza się punkty na krzywej ciśnienie-objętość próbki i odczytuje: objętość próbki dla różnych ciśnień, ciśnienie wskazywane przez manometr, wysokość słupa rtęci w rurze, poziom rtęci w kolbie, ciśnienie atmosferyczne i temperaturę w układzie.

Dla kolejnych próbek badanych roztworów sporządza się wykres P-v korzystając ze wzoru

$$P = P_{\text{atm}} + \Delta P - H_r, \quad (3.1)$$

gdzie: P_{atm} - ciśnienie atmosferyczne,

ΔP - różnica wskazywana przez manometr,

H_r - wysokość słupa rtęci w rurze względem poziomu rtęci w kolbie.

Na podstawie danych otrzymanych z wykresów $P-v$ wyznacza się wykres fazowy $P-x$ dla badanego układu.

Wartość prężności pary nasyconej P_n dla czystych składników można określić z zależności (1.9). Staże A , B i C we wzorze (1.9) są następujące:

	A	B	C
n-heptan	6,90253	1267,828	216,823
n-heksan	6,88555	1175,817	224,867

Część teoretyczna tego ćwiczenia opisana jest w punktach: 1.2, 1.28, 2.3 i 2.22.

3.4. Wyznaczanie górnego krytycznego punktu mieszalności dla układu fenol-woda i dolnego krytycznego punktu mieszalności dla układu trietyloamina-woda

Celem ćwiczenia jest określenie przebiegu krzywych rozpuszczalności dla układu fenol-woda i dla układu trietyloamina-woda oraz wyznaczenie odpowiednio: górnej i dolnej krytycznej temperatury mieszalności dla tych układów.

Do naczynia pomiarowego, zawierającego 10 ml 80% wodnego roztworu fenolu, wlewa się 5 ml wody i włącza mieszadło. Ciągłe mieszając, zwiększa się powoli temperaturę wody płynącej przez płaszcz naczynka. Obserwuje się mieszanie i odczytuje temperaturę, w której nastąpił zanik jednej z faz. Następnie ochładza się układ i wyznacza temperaturę w jakiej pojawiła się druga faza (zmętnienie). Procedurę tę powtarza się dla mieszanin, które powstaną po dolaniu kolejnych porcji wody (2 ml, 5,6 ml, 9,2 ml, 17,4 ml, 10 ml). Drugą porcję roztworu fenolu miareczkuje się wodą. Znajduje się dwa punkty miareczkowania, tzn. stężenia, przy których pojawia się i znika druga faza.

Z kolei, do drugiego naczynka pomiarowego wlewa się 8 ml trietyloaminy, dodaje 3 ml wody i włącza mieszadło. Mieszając, zmniejsza się powoli temperaturę wody płynącej w płaszczu na-

czynka pomiarowego. Obserwuje się mieszaninę. Odczytuje się temperaturę, w której nastąpił zanik jednej z faz. Wyłącza się chłodzenie, włącza grzanie i znajduje się temperaturę, w jakiej pojawiła się druga faza (zmętnienie). Procedurę powtarza się dla kolejnych mieszanin, powstających po dolaniu kolejnych porcji wody (5 ml, 10 ml, 15 ml, 5 ml, 5 ml).

Na podstawie otrzymanych danych wykonuje się wykresy fazowe dla układów fenol-woda i trietyloamina-woda oraz znajduje się odpowiednio górną i dolną temperaturę rozpuszczania.

Część teoretyczna tego ćwiczenia opisana jest w punktach: 1.3, 2.4, 2.21 i 2.22.

3.5. Wyznaczanie krzywej równowagi oraz cięciwy równowagi dla układu woda-etanol-benzen

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie krzywej równowagi ww. układu trójskładnikowego oraz określenie składu faz będących ze sobą w równowadze.

Najpierw przygotowuje się odpowiednią mieszaninę: benzen-woda-etanol, według składu wskazanego przez prowadzącego ćwiczenie, miesza się ją i odstawia do rozdzielenia się faz. Następnie ustala się temperaturę w termostacie połączonym z refraktometrem Abbego na 293 K. Z kolei przygotowuje się 10 roztworów dwuskładnikowych (dwufazowych) według tabeli:

Lp.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Liczba ml C_6H_6	0,4	0,5	0,7	2	3	4	5	7	10	18
Liczba ml H_2O	17	14	8	6	5	4	3	1	0,5	0,4

Przygotowane mieszaniny dwufazowe miareczkuje się alkoholem etylowym (rektyfikat - 94,6% wag. C_2H_5OH) do chwili otrzymania roztworu jednofazowego, a następnie wyznacza się współczynniki załamania światła zmiareczkowanych roztworów. Sporządza się krzywą wzorcową $n_D^{20} = f$ (% wag. trzeciego składnika). Z przygotowanej według zaleceń trójskładnikowej dwufazo-

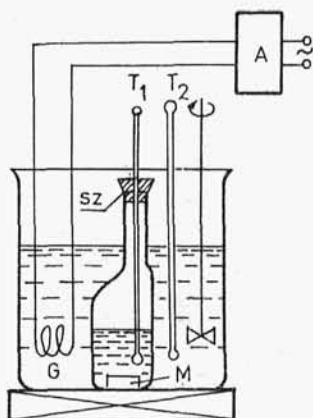
wej mieszaniny pobiera się próbki z obu warstw i wyznacza współczynniki załamania światła warstwy benzenowej i warstwy wodnej.

Z wykresu $n_D^{20} = f(\% \text{ wag. } C_2H_5OH)$ odczytuje się dla wyznaczonych współczynników załamania światła zawartość alkoholu w warstwach benzenowej i wodnej. Przyjmując gęstości benzenu, rektyfikatu i wody odpowiednio: 879, 800 i 998 kg/m³, oblicza się składy zbadanych układów trójskładnikowych jednofazowych (uł. mol.). Otrzymane wyniki nanosi się na trójkąt Gibbsa i wykreśla krzywą równowagi oraz zaznacza średni skład wyjściowej trójskładnikowej dwufazowej mieszaniny.

Część teoretyczną tego ćwiczenia podano w punktach: 1.4, 1.28, 2.5, 2.17 i 2.21.

3.6. Pomiar temperatury rozpuszczania, konstrukcja wykresu fazowego dla układu eutektycznego benzen-naftalen

Celem ćwiczenia jest sporządzenie wykresu fazowego dla układu benzen-naftalen.



Rys.3.1

Ćwiczenie wykonuje się w układzie pomiarowym, którego schemat przedstawiony jest na rys.3.1 (A - autotransformator, Sz - szlif, G - grzałka, M - mieszadło magnetyczne, T₁, T₂ - termometry).

Przygotowuje się 15-gramowe mieszaniny, zawierające: 2, 18, 36, 68% molowych naftalenu ($\rho = 878 \text{ kg/m}^3$) i wyznacza temperaturę zaniku ostatniego kryształu w sporządzonych roztworach.

Na podstawie otrzymanych wyników oraz przy uwzględnieniu znanych temperatur topnienia benzenu (278,7 K) i naftalenu (353,4 K) oraz temperatury punktu eutektycznego $T_e = 269,7 \text{ K}$ sporządza się wykres fazowy dla układu benzen-naftalen i określa skład mieszaniny eutektycznej.

Część teoretyczna tego ćwiczenia opisana jest w punktach: 1.5 i 2.6.

3.7. Wyznaczanie zależności napięcia powierzchniowego od stężenia dla wodnych roztworów n-butanolu i wykreślenie izotermy adsorpcji Gibbsa

Celem ćwiczenia jest znalezienie zależności napięcia powierzchniowego na granicy faz ciecz-powietrze dla wodnych roztworów n-butanolu od ich stężenia (w warunkach izotermicznych) i wyznaczenie izotermy adsorpcji Gibbsa.

W termostatowanym naczynku pomiarowym (po kilkakrotnym przemyciu go badanym roztworem) umieszcza się pewną określoną ilość badanego roztworu (kolejno: 0,2%, 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,5%, 4% roztwór n-butanolu), tak aby wylot kapilary znajdował się pięć milimetrów pod powierzchnią cieczy. Odpowiednio manipulując zaworami ustala się przepływ powietrza przez kapilarę w ten sposób, aby wypływały z niej pojedyncze pęcherzyki. Odczytuje się (dla każdego roztworu) maksymalne ciśnienie i głębokość zanurzenia kapilary.

Na podstawie analogicznego pomiaru dla czystej wody wyznacza się najpierw promień kapilary, a znając go - napięcie powierzchniowe dla poszczególnych roztworów w zależności od stężenia (σ cieczy manometrycznej, tj. C_2H_5OH wynosi 0,78).

Korzystając z wykresu $\sigma = f(c)$, oblicza się pochodną $d\sigma/dc$, a następnie określa się wartość stężenia powierzchniowego Γ dla poszczególnych badanych roztworów. Zależność $\Gamma = f(c)$ przedstawia się graficznie.

Część teoretyczną tego ćwiczenia obejmują punkty: 1.6, 1.7, 2.7, 2.21 i 2.22.

3.8. Wyznaczanie punktu izoelektrycznego żelatyny z zależności lepkości jej wodnych roztworów od pH

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie punktu izoelektrycznego białka (żelatyny).

Najpierw ustala się temperaturę łaźni termostatujucej na 298 K. Następnie przygotowuje się roztwory buforowe wg tabeli:

Roztwór	1	2	3	4	5	6	7	8
Liczba cm ³ 1M CH ₃ COOH	50	50	50	50	50	25	25	10
Liczba cm ³ 1M CH ₃ COONa	2	5	9	14	25	20	50	50
Gęstość [kg/m ³]	1006	1007	1007	1008	1008	1010	1012	1013

Z kolei sporządza się osiem badanych wodnych roztworów żelatyny (15 cm³ 1% roztworu żelatyny) w poszczególnych mieszaninach buforowych (15 cm³ buforu). Dalej wyznacza się czas przepływu 5 ml wody destylowanej i kolejno wszystkich badanych roztworów żelatyny przez kapilarę wiskozymetru Ostwalda (przed pomiarem próbkę należy termostatować przez 5 minut w temp. 298 K). Po wyskalowaniu elektrody szklanej za pomocą roztworu buforowego o pH = 4,19, należy zmierzyć pH wszystkich przygotowanych roztworów buforowych (dla porównania oblicza się również pH przygotowanych roztworów buforowych). Następnie oblicza się lepkość poszczególnych roztworów żelatyny (lepkość wody w 298 K $\eta_0 = 0,8937 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, jej gęstość $\rho_0 = 997 \text{ kg/m}^3$) i sporządza wykres $\eta = f(\text{pH})$, z którego wyznacza się pH dla punktu izoelektrycznego żelatyny.

Część teoretyczna tego ćwiczenia zawarta jest w punktach: 1.3, 1.9, 1.17, 1.19, 2.8, 2.14, 2.21 i 2.22.

3.9. Wyznaczanie stałej równowagi reakcji chemicznej w fazie gazowej

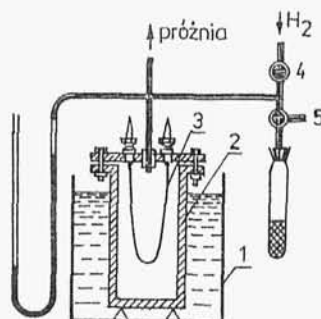
Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stałej równowagi reakcji



Pomiary przeprowadza się w aparaturze przedstawionej na rys.3.2. Wodę w naczyniu 1, w którym zanurzony jest reaktor 2,

ogrzewa się do 80°C (353 K), obniżając jednocześnie za pomocą obrotowej pompy olejowej ciśnienie w układzie poniżej 1 mm Hg (100 Pa) (zawory 4 i 5 są zamknięte).

Po otwarciu kranu 4 napełnia się reaktor wodorem, tak aby ciśnienie wzrosło do $p^0 = 300\text{ mm Hg}$ ($4 \cdot 10^5\text{ Pa}$). Po zamknięciu kranu 4 otwiera się kran 5 i ogrzewa kwarcową probówkę zawierającą węglan magnezowy dopóty, dopóki ciśnienie w układzie wzrośnie do 400 mm Hg ($5,33 \cdot 10^5\text{ Pa}$). Wtedy kranem 5 zamyka się układ, wypuszczając wydzielający się jeszcze CO_2 na zewnątrz.



Rys. 3.2

Następnie przez platynowy drut 3 o długości 25 cm i średnicy $0,4\text{ mm}$ przepuszcza się w ciągu 15 minut prąd o natężeniu 6 A . Ciepło Joule'a wydzielone podczas przepływu prądu nagrzewa drut do temp. ok. 1200 K . Rozżarzony drut oddaje ciepło do gazu, w wyniku czego wzrasta temperatura gazu (substratów reakcji). Ponieważ platyna jest równocześnie katalizatorem badanej reakcji, obydwa czynniki tak przyspieszają reakcję, że już po kilku minutach ustala się stan równowagi. Z chwilą przerwania dopływu prądu, pompką wodną usuwa się gorącą wodę z naczynia 1 i naczynie napełnia się wodą z lodem "zamrażają" w ten sposób osiągnięty stan równowagi. Po ochłodzeniu reaktora odczytuje się w temp. 0°C (273 K) ciśnienie p_{273} . Analogiczne pomiary wykonuje się dla ciśnień początkowych:

	$p^0 [\text{mm Hg}]$		$p^0 [\text{Pa} \cdot 10^5]$	
H_2	200	100	2,66	1,33
CO_2	200	300	2,66	5,33

"Klasyczna" stała równowagi reakcji



$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}. \quad (3.2)$$

Ponieważ $p_{H_2O} = p_{CO}$, więc

$$K_p = \frac{p_{H_2O}^2}{(p_{H_2} - p_{H_2O})(p_{CO_2} - p_{H_2O})}, \quad (3.3)$$

$$p_{353}^r = p_{H_2}^r + p_{CO_2}^r + p_{H_2O}^r + p_{CO}^r = p_{H_2}^o + p_{CO_2}^o, \quad (3.4)$$

$$p_{273} = \left(p_{H_2}^r + p_{CO_2}^r + p_{CO}^r \right) \cdot \frac{273}{353} + 4,6. \quad (3.5)$$

Prężność cząstkowa pary wodnej w temperaturze 353 K wynosi

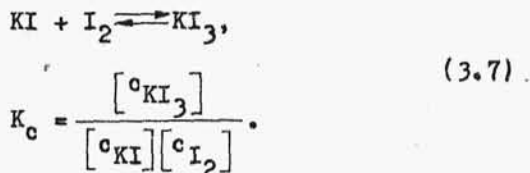
$$p_{H_2O}^r = p_{H_2}^o + p_{CO_2}^o - p_{273} \cdot \frac{353}{273} + 4,6 \cdot \frac{353}{273}. \quad (3.6)$$

Uzyskane wartości prężności pary wodnej służą do obliczenia uśrednionej wartości stałej równowagi K_p dla rozpatrywanej reakcji.

Część teoretyczna tego ćwiczenia jest przedstawiona w punktach: 1.10 i 2.22.

3.10. Wyznaczanie stałej równowagi reakcji chemicznej w fazie ciekłej

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stałej równowagi K_c reakcji



Wykonanie ćwiczenia polega na wyznaczeniu stężeń reagentów w warunkach stanu równowagi. Stężenie jodu wyznacza się na podstawie prawa podziału Nernsta. Stwierdza ono, że jeżeli do układu dwóch nie mieszających się ze sobą cieczy wprowadzimy