



MINISTERSTWO EDUKACJI  
NARODOWEJ



**Sylwester Stawarz**

## **Stosowanie fizycznych procesów podstawowych 815[01].O2.05**

**Poradnik dla ucznia**

**Wydawca**  
**Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy**  
**Radom 2007**

**Recenzenci:**

dr inż. Jarosław Molenda  
dr inż. Magdalena Rychlik

**Opracowanie redakcyjne:**

dr inż. Sylwester Stawarz

**Konsultacja:**

mgr inż. Halina Bielecka

Poradnik stanowi obudowę dydaktyczną programu jednostki modułowej 815[01].O2.05. „Stosowanie fizycznych procesów podstawowych”, zawartego w modułowym programie nauczania dla zawodu operator urządzeń przemysłu chemicznego.

**Wydawca**

Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2007

# SPIS TREŚCI

<b>1. Wprowadzenie</b>	3
<b>2. Wymagania wstępne</b>	5
<b>3. Cele kształcenia</b>	6
<b>4. Materiał nauczania</b>	7
<b>4.1. Faza gazowa – gaz doskonały i rzeczywisty</b>	7
4.1.1. Materiał nauczania	7
4.1.2. Pytania sprawdzające	10
4.1.3. Ćwiczenia	10
4.1.4. Sprawdzian postępów	11
<b>4.2. Faza ciekła – ciecze niutonowskie i nieniuonowskie</b>	12
4.2.1. Materiał nauczania	12
4.2.2. Pytania sprawdzające	16
4.2.3. Ćwiczenia	16
4.2.4. Sprawdzian postępów	19
<b>4.3. Faza stała – ciała krystaliczne i bezpostaciowe</b>	20
4.3.1. Materiał nauczania	20
4.3.2. Pytania sprawdzające	24
4.3.3. Ćwiczenia	24
4.3.4. Sprawdzian postępów	26
<b>4.4. Układy jednoskładnikowe i dwuskładnikowe</b>	27
4.4.1. Materiał nauczania	27
4.4.2. Pytania sprawdzające	36
4.4.3. Ćwiczenia	37
4.4.4. Sprawdzian postępów	38
<b>4.5. Procesy wymiany masy i energii</b>	39
4.5.1. Materiał nauczania	39
4.5.2. Pytania sprawdzające	41
4.5.3. Ćwiczenia	41
4.5.4. Sprawdzian postępów	42
<b>4.6. Podstawowe procesy fizyczne w technologii chemicznej</b>	43
4.6.1. Materiał nauczania	43
4.6.2. Pytania sprawdzające	53
4.6.3. Ćwiczenia	53
4.6.4. Sprawdzian postępów	61
<b>5. Sprawdzian osiągnięć</b>	62
<b>6. Literatura</b>	67

# 1. WPROWADZENIE

Poradnik będzie Ci pomocny w przyswajaniu wiedzy i kształtowaniu umiejętności z zakresu stosowania fizycznych procesów podstawowych, ujętych w modułowym programie nauczania dla zawodu operator urządzeń przemysłu chemicznego.

W poradniku zamieszczono:

- wymagania wstępne – wykaz umiejętności, jakie powinieneś posiadać przed przystąpieniem do nauki w tej jednostce modułowej,
- cele kształcenia – wykaz umiejętności jakie ukształtujesz podczas pracy z tym poradnikiem,
- materiał nauczania – czyli zestaw wiadomości, które powinieneś posiadać, aby samodzielnie wykonać ćwiczenia,
- pytania sprawdzające – zestawy pytań, które pomogą Ci sprawdzić, czy opanowałeś podane treści i możesz już rozpocząć realizację ćwiczeń,
- ćwiczenia – mają one na celu ukształtowanie Twoich umiejętności praktycznych.

Przy wykonywaniu ćwiczeń laboratoryjnych powinieneś korzystać z instrukcji stanowiskowych, wskazówek i poleceń nauczyciela, zwracając szczególną uwagę na przestrzeganie warunków bezpieczeństwa i przepisów przeciwpożarowych.

Po wykonaniu ćwiczeń sprawdź poziom swoich postępów rozwiązując test „Sprawdzian postępów” zamieszczony po ćwiczeniach, zaznaczając w odpowiednim miejscu, jako właściwą Twoim zdaniem, odpowiedź TAK albo NIE. Odpowiedzi TAK wskazują Twoje mocne strony, natomiast odpowiedzi NIE wskazują na luki w Twojej wiedzy i nie w pełni opanowane umiejętności praktyczne, które musisz nadrobić.

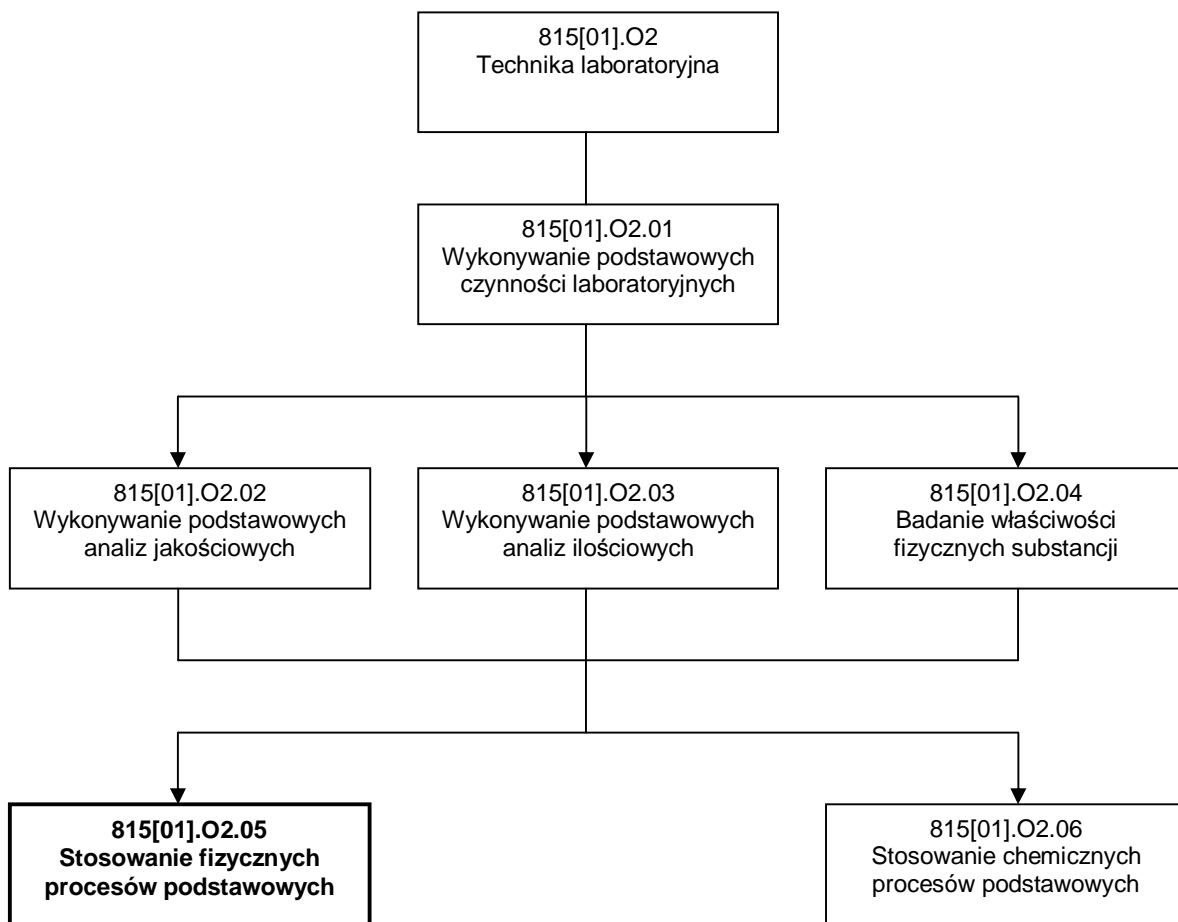
Sprawdzian postępów – zestaw pytań, na podstawie których sam możesz sprawdzić, czy potrafisz samodzielnie poradzić sobie z zadaniami, które wykonywałeś wcześniej.

Sprawdzian osiągnięć – zawiera zestaw zadań testowych (test wielokrotnego wyboru).

Literatura – wykaz pozycji, z jakich możesz korzystać podczas nauki.

## Bezpieczeństwo i higiena pracy

W czasie pobytu w pracowni musisz przestrzegać regulaminów, przepisów bhp i higieny pracy oraz instrukcji przeciwpożarowych, wynikających z rodzaju wykonywanych prac. Przepisy te poznałeś już podczas trwania nauki i należy je bezwzględnie stosować.



Schemat układu jednostek modułowych

## 2. WYMAGANIA WSTĘPNE

Przystępując do realizacji programu jednostki modułowej powinieneś umieć:

- posługiwać się terminologią zawodową,
- pobierać i przygotowywać próbki do badań substancji stałych, ciekłych i gazowych,
- odczytywać oraz wykonywać proste rysunki techniczne i schematy technologiczne,
- posługiwać się instrukcjami obsługi aparatów, maszyn i urządzeń,
- oceniać poprawność pracy aparatów, maszyn i urządzeń oraz aparatury pomiarowej,
- użytkować aparaturę pomiarową i urządzenia przemysłu chemicznego,
- dokonywać konserwacji aparatury podstawowej, urządzeń pomocniczych oraz aparatury pomiarowej,
- oceniać dokładność dozowania surowców i czynników energetycznych,
- oceniać hermetyczność aparatury i drożność odpowietrzenia,
- wykonywać czynności związane z prowadzeniem procesów technologicznych,
- przestrzegać przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy, ochrony przeciwpożarowej oraz ochrony środowiska,
- organizować stanowisko pracy zgodnie z wymaganiami ergonomii,
- udzielać pierwszej pomocy poszkodowanym w wypadkach przy pracy,
- komunikować się z uczestnikami procesu pracy,
- korzystać z różnych źródeł informacji.

### 3. CELE KSZTAŁCENIA

W wyniku realizacji programu jednostki modułowej powinieneś umieć:

- scharakteryzować stany skupienia substancji,
- określić charakterystyczne właściwości układów jednoskładnikowych jednofazowych,
- określić charakterystyczne właściwości układów jednoskładnikowych wielofazowych,
- określić charakterystyczne właściwości układów wieloskładnikowych jednofazowych,
- określić charakterystyczne właściwości układów wieloskładnikowych wielofazowych,
- scharakteryzować przemiany zachodzące na granicy faz,
- obliczyć efekty energetyczne przemian fazowych,
- scharakteryzować procesy równowagowe zachodzące w układach dwuskładnikowych,
- zinterpretować wykresy fazowe dla układów: ciecz – para i ciecz – faza stała,
- scharakteryzować podstawowe procesy fizyczne: destylacja, ekstrakcja, absorpcja, adsorpcja, desorpcja, suszenie, krystalizacja, wymiana jonowa,
- rozdzielić mieszaniny z zastosowaniem podstawowych procesów fizycznych: destylacji, ekstrakcji, absorpcji, adsorpcji, desorpcji, krystalizacji, wymiany jonowej,
- wykorzystać racjonalnie substancje i czynniki energetyczne,
- prowadzić dokumentację laboratoryjną,
- wskazać zastosowanie podstawowych procesów fizycznych w technologii chemicznej,
- zastosować przepisy bezpieczeństwa i higieny pracy oraz przeciwpożarowe podczas wykonywania prac laboratoryjnych.

## 4. MATERIAŁ NAUCZANIA

### 4.1. Faza gazowa – gaz doskonały i rzeczywisty

#### 4.1.1. Materiał nauczania

**Gaz** - stan skupienia materii, w którym ciało fizyczne łatwo zmienia kształt i zajmuje całą dostępną mu przestrzeń. Właściwości te wynikają z własności cząsteczek, które w fazie gazowej mają pełną swobodę ruchu. Wszystkie one cały czas przemieszczają się w przestrzeni zajmowanej przez gaz i nigdy nie zatrzymują się w jednym miejscu. Jedyny sposób, w jaki cząsteczki na siebie oddziałują, to zderzenia. Oprócz tego, jeśli gaz jest zamknięty w naczyniu, to jego cząsteczki stale zderzają się ze ściankami tego naczynia, wywierając na nie określone i stałe ciśnienie.

Cząsteczki gazu przemieszczają się z różną szybkością, a rozkład tych szybkości ma charakter całkowicie statystyczny. Średnia szybkość poruszania się cząsteczek w gazie jest zależna wyłącznie od ich masy molowej i temperatury. Podczas obniżania temperatury gazu maleje średnia szybkość cząsteczek, zaś podnoszenie ciśnienia powoduje zmniejszenie średniej odległości między nimi. Obniżanie temperatury lub podnoszenie ciśnienia prowadzi w końcu do skroplenia lub resublimacji gazu. Zamiana gazu w ciecz lub ciało stałe (resublimacja) wynika z faktu, że w pewnym momencie energia oddziaływań międzycząsteczkowych (sił van der Waalsa, wiązań wodorowych itp.) staje się większa od energii kinetycznej cieplnego ruchu cząsteczek.

Aby opisać przemiany, jakim podlegają gazy, wprowadzono pojęcie gazu doskonałego. Gazem doskonałym nazywa się taki gaz, którego cząsteczki nie oddziałują między sobą.

Energia wewnętrzna gazu jest sumą energii kinetycznej i potencjalnej cząsteczek, z których jest ono zbudowane. Jeżeli odległości między cząsteczkami są duże, to oddziaływanie między nimi jest słabe. Gaz doskonały jest przybliżeniem gazu rzeczywistego, w którym zaniedbano oddziaływania na odległość pomiędzy cząsteczkami i związaną z nimi energią potencjalną. Cząsteczki gazu doskonałego traktujemy jako bardzo małe, doskonale sprężyste kulki, które doznają zderzeń pomiędzy sobą i ściankami naczynia. Energia wewnętrzna gazu doskonałego wynika jedynie z energii kinetycznej cząsteczek, która zależy tylko od temperatury. W warunkach pokojowych gazy rzeczywiste dobrze spełniają przybliżenie gazu doskonałego, a odstępstwa od tej idealizacji obserwuje się przy zwiększonym ciśnieniu lub w niskich temperaturach.

Stan gazu jako substancji możemy opisać podając 3 wielkości fizyczne, które mogą być doświadczalnie określone. Są nimi ciśnienie  $p$ , objętość  $V$  i temperatura  $T$  gazu.

Równanie stanu gazu doskonałego

W ogólnym przypadku, gdy przy stałej masie gazu zmieniają się wszystkie trzy wielkości fizyczne charakteryzujące gaz, tzn.  $V$ ,  $p$  i  $T$ , związek pomiędzy nimi można zapisać następująco:

$$\frac{p \cdot V}{T} = \text{constans}$$

W tym wzorze temperatura musi być wyrażona w kelwinach.

Ilość gazu wyrażana jest w molach.

Stałą w równaniu stanu gazu można łatwo obliczyć, ponieważ 1 mol gazu zajmuje objętość  $V_m = 22,4 \text{ dm}^3$ , pod ciśnieniem  $p_0 = 101,3 \text{ kPa}$  i w temperaturze  $T_0 = 273,15 \text{ K}$  (są to tak zwane warunki normalne). Podstawiając te dane do równania stanu  $n$  moli gazu:



$$\frac{p \cdot V}{T} = \frac{p_0 \cdot nV_m}{T_0} = n \frac{p_0 \cdot V_m}{T_0} = n \cdot R$$

gdzie:  $R = \frac{p_0 \cdot V_m}{T_0}$

Po podstawieniu danych liczbowych otrzymamy  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ .

$R$  jest ważną stałą fizyczną - nosi ona nazwę stałej gazowej.

Równanie stanu gazu doskonałego dla  $n$  moli może być zapisane w postaci:

$$pV = nRT$$

gdzie:

$p$  – ciśnienie [Pa],

$V$  – objętość [ $\text{m}^3$ ],

$n$  - liczba moli gazu (będąca miarą liczby cząsteczek (ilości) rozważanego gazu) [mol]

$T$  - temperatura (bezwzględna) [K],

$R$  - uniwersalna stała gazową ( $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ).

Tak zapisane równanie stanu gazu nosi nazwę równania Clapeyrona. Jeżeli przez  $m$  oznaczymy masę gazu, przez  $\mu$ , — masę cząsteczkową, to  $n = m/\mu$ .

Z ogólnego równania stanu gazu wynikają szczególne zależności pomiędzy dwiema z trzech wielkości, gdy jedna z nich jest stała. Zależności te znane są jako prawa przemian gazowych.

### Przemiana izotermiczna

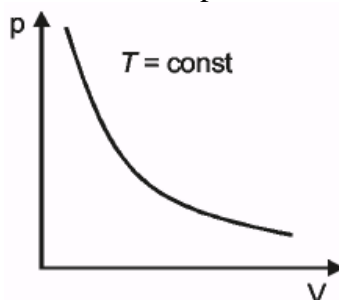
W przemianie izotermicznej temperatura gazu jest stała. Wykres przemiany izotermicznej przedstawiono na rys. 1. W każdym punkcie przemiany (np. w punkcie początkowym i końcowym) stan gazu można opisać równaniem stanu gazu doskonałego. Ponieważ w obu stanach temperatura gazu jest ustalona iloczyn ciśnienia danej masy gazu i jego objętości jest wielkością stałą:

W punkcie początkowym przemiany:  $p_1 V_1 = nRT_1$

W punkcie końcowym  $p_2 V_2 = nRT_2$

Ponieważ  $T_1 = T_2$  dla tej samej ilości gazu ulegającego przemianie:  $p_1 V_1 = p_2 V_2$

dla  $T = \text{const}, \quad p \cdot V = \text{const}$



Rys. 1. Wykres przemiany izotermicznej

Dla gazu doskonałego w stałej temperaturze, ciśnienie jest odwrotnie proporcjonalne do objętości.

### Przemiana izobaryczna

W przemianie izobarycznej wielkością stałą, oprócz masy gazu, jest ciśnienie.

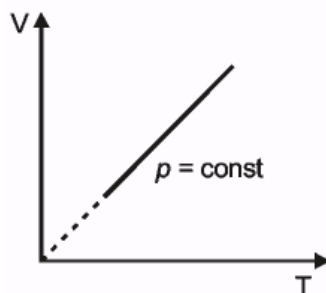
W punkcie początkowym przemiany :  $p_1 V_1 = nRT_1$

W punkcie końcowym  $p_2V_2=nRT_2$

Ponieważ  $p_1=p_2$  dla tej samej ilości gazu ulegającego przemianie, stosunek objętości i temperatury gazu jest wielkością ustaloną.

Z równań na przemianę izobaryczną wynika liniowa zależność między objętością i temperaturą gazu. Wykres przemiany izobarycznej przedstawiono na rys. 2:

$$\text{dla } p = \text{const}, \quad \frac{V}{T} = \text{const}$$

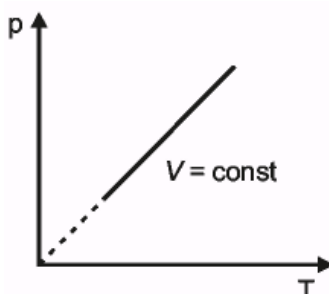


Rys. 2. Wykres przemiany izobarycznej

### Przemiana izochoryczna

Trzecią przemianą gazu doskonałego jest przemiana izochoryczna. Po dokonaniu analogicznej analizy stanu gazu w punkcie początkowym i końcowym przemiany, przy stałej masie gazu oraz stałej objętości, iloraz ciśnienia i temperatury jest wielkością stałą. Wykres przemiany izochorycznej przedstawiono na rys. 3:

$$\text{dla } V = \text{const}, \quad \frac{p}{T} = \text{const}$$



Rys. 3. Wykres przemiany izochorycznej

**Współczynnik ściśliwości.** Miarą odchylenia zachowania gazu rzeczywistego od gazu doskonałego jest współczynnik ściśliwości (współczynnik kompresji) Z:

$$Z = \frac{p \cdot V_m}{R \cdot T}$$

gdzie:

p - ciśnienie gazu [Pa],

$V_m = V/n$  - objętość molowa gazu (V - objętość, n - ilości gazu [mol]),

R - uniwersalna stała gazowa, ( $R = 8,314$ ) [J/(mol · K)],

T - temperatura bezwzględna, [K].

Dla gazu doskonałego w każdych warunkach  $Z = 1$  co wynika z równania stanu gazu doskonałego (równanie Clapeyrona). Dla gazów rzeczywistych Z może znacznie odbiegać od jedności. W pewnych warunkach i zawsze dla silnie rozrzedzonego gazu ( $p \rightarrow 0$  oraz  $\rho \rightarrow 0$ ) ale również dla gazów rzeczywistych współczynnik ściśliwości  $Z \rightarrow 0$ . Wartość  $Z = 1$  nie

oznacza jednak, że gaz będzie miał takie same właściwości jak gaz doskonały, gdyż wiele z nich zależy od pochodnych wielkości fizycznych.

Zdefiniowany powyżej współczynnik ściśliwości  $Z$  jest wielkością bezwymiarową, niezależną od układu jednostek, która ma określić odchylenie danego układu gazowego od stanu gazu doskonałego.

#### 4.1.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do ćwiczeń.

1. Jakie znasz własności gazów doskonałych?
2. Jakie znasz zależności pomiędzy ciśnieniem, temperaturą i liczbą cząstek gazu?
3. Jakie znasz podstawowe prawa opisujące właściwości gazów doskonałych?
4. Jak scharakteryzujesz właściwości gazów rzeczywistych?
5. Czy do porównania liczby cząstek tlenu w dwóch naczyniach wystarczy porównanie objętości tych naczyń?

#### 4.1.3. Ćwiczenia

##### Ćwiczenie 1

Wykorzystując wyszczególniony w doświadczeniu sprzęt, wykonaj próbę rozpuszczalności tlenku węgla(IV) oraz tlenu w wodzie. Jak wzrost temperatury wpływa na rozpuszczalność badanych gazów w wodzie?

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 3) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
- 4) postawić na stole dwie suche zlewki i do pierwszej z nich wlać z butelki wodę mineralną, a do drugiej - wodę z kranu,
- 5) obserwować zawartości obu zlewek,
- 6) następnie zlewki postawić na płytce metalowej i podgrzewać ich zawartość płomieniem palnika gazowego,
- 7) sprawdzać, czy w zlewkach zachodzą jakieś zmiany,
- 8) zanotować w zeszycie spostrzeżenia,
- 9) zaprezentować wyniki swojej pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- woda wodociągowa (z kranu), woda mineralna gazowana,
- zlewki pojemności 250 cm<sup>3</sup>,
- trójnóg,
- płytka metalowa,
- palnik gazowy,
- literatura,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis.

## Ćwiczenie 2

Oblicz liczbę moli gazu zawartą w balonie w warunkach normalnych, jeżeli średniej wielkości balon ma objętość  $7 \text{ dm}^3$ .

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) sprawdzić, czy podane wartości są zgodne z układem jednostek SI,
- 2) zapisać w zeszycie potrzebne wzory obliczeniowe,
- 3) wykonać niezbędne obliczenia,
- 4) zaprezentować wyniki swojej pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- zeszyt lub arkusz papieru, długopis,
- kalkulator,
- literatura.

### 4.1.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

- |   | Tak                      | Nie                      |
|---|--------------------------|--------------------------|
| 1) wymienić podstawowe parametry stanu gazu?                          | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 2) wymienić podstawowe założenia kinetycznej teorii gazów?            | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 3) wymienić podstawowe prawa opisujące właściwości gazów doskonałych? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 4) scharakteryzować właściwości gazów rzeczywistych?                  | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

## 4.2. Faza ciekła – ciecze niutonowskie i nieniuonowskie

### 4.2.1. Materiał nauczania

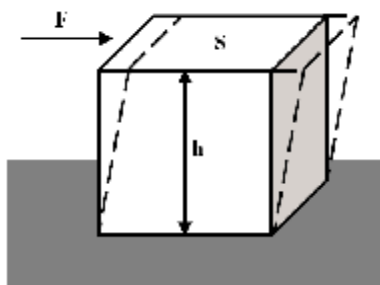
Ciecz – stan skupienia materii – pośredni między ciałem stałym a gazem, w którym ciało fizyczne trudno zmienia objętość, a łatwo zmienia kształt. Wskutek tego ciecz przyjmuje kształt naczynia, w którym się znajduje, ale w przeciwieństwie do gazu nie rozszerza się, aby wypełnić je całe. Powierzchnia styku cieczy z gazem lub próżnią nazywa się powierzchnią swobodną cieczy.

Istnienie cieczy ogranicza od strony niskich temperatur temperatura krzepnięcia, a od wysokich temperatura wrzenia. Czysta ciecz może istnieć w temperaturze niższej od temperatury krzepnięcia - nazywana jest wówczas cieczą przechłodzoną. Może ona także istnieć w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia – jest wtedy nazywana cieczą przegrzaną. Ciecz przechłodzona lub przegrzana jest nietrwała i pod wpływem zanieczyszczenia lub zaburzenia odpowiednio krzepnie lub wrze. Niektóre substancje ciekłe o dużej lepkości nie krystalizują się, pozostając w stanie amorficznym (stan skupienia materii - ciało stałe, ale tworzące je cząsteczki są ułożone w sposób dość chaotyczny, bardziej zbliżony do spotykanego w cieczach), które formalnie biorąc jest cieczą przechłodzoną.

Własności cieczy wynikają z zachowania się jej cząsteczek:

- podobnie jak w gazie, mają one pełną swobodę przemieszczania się w objętości zajmowanej przez ciecz,
- występują między nimi oddziaływania międzycząsteczkowe, które się jednak w obrębie objętości cieczy znoszą nawzajem,
- oddziaływania międzycząsteczkowe nie znoszą się na granicy cieczy z inną fazą na skutek czego występuje zjawisko zwane napięciem powierzchniowym.

Dział mechaniki stosowanej zajmujący się zjawiskiem deformacji oraz płynięcia materii pod wpływem zewnętrznie przyłożonej siły nazywa się reologią. Zależność między odkształceniem materiału a wywołującą je siłą można przeanalizować na przykładzie wydzielonego sześciennego elementu objętości tego materiału umieszczonego na stałej powierzchni (rys. 4). Jeżeli do górnej krawędzi tego sześcianu zostanie przyłożona siła  $F$  to powoduje ona ruch górnej jego podstawy, podczas gdy podstawa dolna pozostaje nieruchoma (przy założeniu, że sześcian jest idealnym ciałem stałym). Ten rodzaj deformacji określaną jest mianem deformacji ścinającej (rys. 4).



Rys. 4. Deformacja ścinająca [32]

Stosunek przyłożonej siły  $F$  do powierzchni  $S$ , na którą działa ta siła to tzw. naprężenie ścinające ( $\sigma$ ). Wyraża je wzór:

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

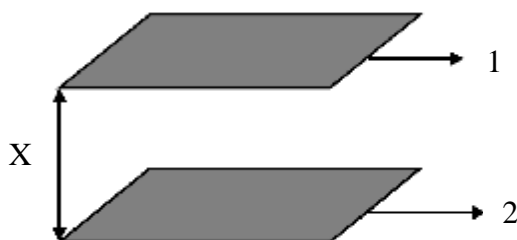
Jednostką naprężenia ścinającego jest Pascal [Pa], ([Pa]=[N/m<sup>2</sup>]).

Istnieją dwa graniczne przypadki zachowania się materii:

- 1) natychmiastowe ustąpienie odkształcenia po ustaniu działania siły (odkształcenie elastyczne),
- 2) narastająca w czasie deformacja, nawet po ustaniu działania siły (płynięcie materii).

Zagadnienie to można wyjaśnić rozważając dwie warstwy cieczy oznaczone znacznikami 1 i 2 o powierzchni  $S$  odległe od siebie o  $X$  i poruszające się względem siebie z różną prędkością (rys. 5). Między przesuwanymi warstwami 1 i 2 występują siły tarcia. W przypadku cieczy określa się te siły jako siły tarcia wewnętrznych. Przyłożona siła zewnętrzna, wywołująca płynięcie materii musi przewyciężyć siły tarcia. Zdolność płynów do stawiania oporu wewnętrznego przeciw płynięciu nazywa się lepkością (tarcie wewnętrzne). Zdolność tę określa współczynnik tarcia wewnętrznego inaczej zwany współczynnikiem lepkości dynamicznej oznaczany zwykle symbolem  $\eta$ . Współczynnik ten został wprowadzony w równaniu prawa Newtona. Równanie Newtona mówi, że wspomniane wcześniej naprężenie ścinające  $\sigma$  wywołuje płynięcie materii z szybkością proporcjonalną do współczynnika lepkości dynamicznej  $\eta$ .

Im większy współczynnik lepkości dynamicznej jest, tym siły tarcia wewnętrznych są większe a ciecz określa się jako bardziej lepka.



Rys. 5. Schematyczne przedstawienie sił tarcia wewnętrznych [32]

W układzie SI jednostką współczynnika lepkości dynamicznej jest Pa·s lub kg/(m·s). Praktyczne zastosowanie znajdują jeszcze jednostki:

- poise (puaz),  $1 \text{ poise} \equiv 1 \text{ P} = 0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,
- centipoise  $1 \text{ cP} = 10^{-2} \text{ P}$ .

Oprócz pojęcia lepkości dynamicznej wprowadzono także pojęcie lepkości kinematycznej ( $\eta_k$ ) równej stosunkowi lepkości dynamicznej do gęstości ( $\rho$ ):

$$\eta_k = \frac{\eta}{\rho}$$

gdzie:

$\rho$  - gęstość [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ].

Jednostką kinematycznego współczynnika lepkości jest  $\text{m}^2/\text{s}$ . W praktyce spotyka się też jednostki:

- stokes,  $1 \text{ stokes} \equiv 1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2/\text{s} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ,
- centistokes  $1 \text{ cSt} = 10^{-2} \text{ St}$ .

Ze względu na zachowanie podczas płynięcia ciecze można podzielić na niutonowskie i nieniutonowskie.

**Ciecze niutonowskie** Spełniają prawo Newtona, niezależnie od przyłożonego naprężenia ścinającego lepkość płynu pozostaje stała. Przykładami cieczy niutonowskich są woda, oleje oraz rozcieńczone roztwory polimerów. Jednym z rodzajów płynów nieniutonowskich są tzw. płyny tiksotropowe.

Tiksotropia (pamięć cieczy) – własność niektórych rodzajów płynów, w których występuje zależność lepkości od czasu działania sił ścinających, które na ten płyn działały. Na przykład niektóre płyny tiksotropowe mogą stać się przez pewien czas mniej lepkie gdy podda się je intensywnemu mieszaniu. Płyny takie po pewnym czasie (spoczynku) od momentu mieszania ponownie „zastygają”, tzn. zwiększają swoją lepkość do normalnej wartości. Możliwe jest jednak także odwrotne zjawisko tzn. płynem tiksotropowym jest także taka substancja, która czasowo zwiększa swoją lepkość na skutek mieszania.

Czasami mylnie się uważa, że wszystkie płyny nieniutonowskie, których lepkość maleje na skutek na przykład mieszania są tiksotropowe. Płyny takie nazwa się jednak ogólnie płynami rozrzedzanymi ścinaniem i dopiero gdy efekt „rozrzedzania” utrzymuje się po ustaniu działania siły ścinającej (czyli na przykład po zaprzestaniu mieszania lub tłoczenia) można mówić o zjawisku tiksotropii. Płyn wykazujący własności tiksotropowe zachowuje się zatem tak jakby przez pewien czas „pamiętał” co się z nim niedawno działo.

Zjawisko to wykorzystywane jest m.in. przy produkcji i stosowaniu farb emulsyjnych i farb drukowych oraz w technologii płuczek wiertniczych. Farby tiksotropowe, odpowiednio stosowane nie kapią - co jest szczególnie przydatne przy malowaniu sufitów.

### Ciecze nieniutonowskie

Lepkość takich cieczy może wykazywać poniższe zależności:

- lepkość maleje wraz ze wzrostem naprężenia ścinającego. Są to materiały pseudoplastyczne na przykład śluzy, niektóre żele.
- lepkość wzrasta wraz ze wzrostem naprężenia ścinającego. Tego typu ciecze wykazują tzw. zachowanie zagęszczania i określane są mianem płynów dylatacyjnych, na przykład bardzo gęste zawiesiny, mokry piasek.

Wartość lepkości dynamicznej i kinematycznej wybranych cieczy przedstawia tabela 1.

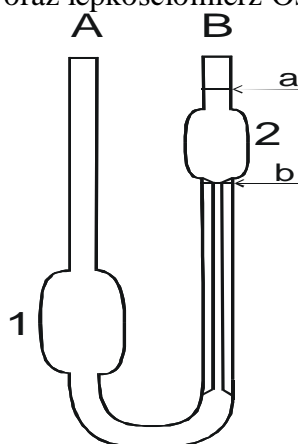
**Tabela 1.** Lepkość wybranych cieczy [10, s.256]

Ciecz	Temperatura [°C]	Współczynnik lepkości	
		dynamiczny · 10 <sup>-3</sup> [N·s/m <sup>2</sup> ]	kinematyczny · 10 <sup>-6</sup> [m <sup>2</sup> /s]
Alkohol etylowy	0	1,77	2,24
Benzen	20	0,65	0,74
Chloroform	20	0,56	0,38
Olej rycynowy	10	2420	2500
	20	986	1020
Rtęć	20	1,55	0,115
Woda	10	1,3	1,3
	20	1,0	1,0
	50	0,55	0,556

Lepkość zależy od rodzaju cieczy, jego temperatury i nieznacznie od ciśnienia. Ze wzrostem temperatury lepkość maleje, wzrost temperatury powoduje powiększenie się odległości pomiędzy cząsteczkami, wskutek czego maleją siły przyciągania cząsteczkowego, czemu towarzyszy zmniejszenie się sił tarcia wewnętrznego.

Współczynniki lepkości wyznacza się doświadczalnie za pomocą lepkościomierzy (wiskozymetrów). Najbardziej rozpowszechnione są lepkościomierze następujących systemów:

- wypływowe, działające na zasadzie pomiaru czasu laminarnego wypływu cieczy lepkiej z pojemnika o określonej objętości przez pionową rurkę włoskową i porównanie tego czasu z czasem wypływu tej samej objętości wody destylowanej (kubek Forda),
- rotacyjne, działające na zasadzie pomiaru momentu oporu występującego przy obrocie jednego z dwóch współosiowych cylindrów, między którymi znajduje się warstwa cieczy lepkiej (lepkościomierz Couette’a, Hatscheka), bądź między obracającym się stożkiem a płaszczyzną. Mierząc wartość siły oporu cieczy znajdującej się w szczelinie między tymi cylindrami albo stożkiem i płaszczyzną, określa się wartość współczynnika lepkości,
- kulkowe, których zasada działania polega na pomiarze czasu opadania kulki o znanej średnicy i gęstości w cieczy o wyznaczonej lepkości (lepkościomierz Hopplera). Czas opadania zależy od oporu stawianego przez ciecz,
- kapilarne, których zasada działania jest oparta na pomiarze spadku ciśnienia na określonej długości przewodu o znanej średnicy i znanym laminarnym przepływie. Wartość tego spadku ciśnienia zależy od lepkości płynu. Na takiej zasadzie działają m.in.: lepkościomierz Englera, stosowany głównie do wyznaczania lepkości olejów i smarów w stopniach Englera oraz lepkościomierz Ostwalda (rys. 6).



Rys. 6. Lepkościomierz kapilarny Ostwalda [28]

Lepkościomierz Ostwalda przedstawiony na (rys. 6) to rurka szklana, wygięta w kształcie litery „U”, z dwoma zbiorniczkami, umieszczonymi na dwóch różnych poziomach. Pomiedzy tymi zbiorniczkami rurka jest kapilarnie przewężona na odcinku kilku centymetrów. Objętość cieczy w górnym zbiorniczku jest oznaczona dwiema kreskami „a” i „b”.

Jeżeli ciecz przepływa przez kapilarę pod wpływem własnego ciężaru, wówczas:

$$\Delta p = \rho \cdot g \cdot \Delta h$$

gdzie:

$\Delta h$  – różnica poziomów cieczy,

$\rho$  - gęstość cieczy [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ],

$g$  – przyspieszenie ziemskie ( $9,80665[\text{m}/\text{s}^2]$ ).

W celu wyznaczenia lepkości mierzy się czas przepływu przez kapilarę objętości cieczy zawartej pomiędzy poziomami a i b. Mierząc czasy przepływu jednakowych objętości cieczy wzorcowej  $t_0$  i badanej  $t_x$  oraz uwzględniając, że różnica ciśnień jest proporcjonalna do gęstości cieczy, otrzymujemy:



$$\frac{\eta_x}{\eta_0} = \frac{\rho_x \cdot t_x}{\rho_0 \cdot t_0}$$

Stąd lepkość badanej cieczy  $\eta_x$  wynosi:

$$\eta_x = \eta_0 \cdot \frac{\rho_x \cdot t_x}{\rho_0 \cdot t_0}$$

#### 4.2.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do ćwiczeń.

1. Co nazywamy lepkością cieczy?
2. Jakie są rodzaje lepkości cieczy?
3. Od czego i w jaki sposób zależy wartość lepkości cieczy?
4. Za pomocą jakich przyrządów można zmierzyć lepkość cieczy?
5. Jaka jest różnica między cieczami niutonowskimi a nieniutonowskimi?
6. Jakie znasz przykłady cieczy niutonowskich?
7. Jakie znasz przykłady cieczy nieniutonowskich?

#### 4.2.3. Ćwiczenia

##### Ćwiczenie 1

Wykonaj pomiar lepkości ropy naftowej za pomocą lepkościomierza Englera. Zmierzoną wartość lepkości przelicz na lepkość dynamiczną.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 3) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
- 4) przygotować próbkę wody destylowanej i ropy naftowej do wykonania pomiaru,
- 5) ustalić z nauczycielem gęstości posiadanej próbki ropy naftowej,
- 6) przygotować lepkościomierz do badań,
- 7) wykonać, zgodnie z instrukcją, pomiar stałej lepkościomierza, (dla uzyskania wartości średnich pomiary wykonać kilkakrotnie),
- 8) wykonać kilkakrotnie pomiar czasu wypływu ropy z lepkościomierza,
- 9) obliczyć średni czas wypływu ropy, a następnie obliczyć współczynnik lepkości względnej,
- 10) obliczyć ze wzoru lub korzystając z tabel przeliczyć współczynnik lepkości względnej na lepkość dynamiczną,
- 11) wyniki pomiarów zestawić w postaci tabelarycznej,
- 12) dokonać samooceny pracy,
- 13) uporządkować stanowisko pracy,
- 14) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- instrukcja stanowiskowa do pomiaru lepkości względnej,
- próbki ropy naftowej (gęstość podana przez nauczyciela),
- woda destylowana,

- lepkościomierz Englera,
- stoper,
- kalkulator,
- literatura.

## Ćwiczenie 2

Wyznacz lepkości roztworu gliceryny za pomocą lepkościomierza Ostwalda w różnych temperaturach.

### Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 3) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
- 4) przed rozpoczęciem pomiaru lepkościomierz starannie wymyć ciepłą wodą z dodatkiem płynu odtłuszczającego, następnie wypłukać wodą destylowaną oraz badaną cieczą,
- 5) lepkościomierz należy umocować pionowo w statywie,
- 6) lepkościomierz napełnić badaną cieczą (woda, wodny roztwór gliceryny) za pomocą pipety, biorąc taką jej objętość, aby po jej zassaniu do zbiorniczka w ramieniu B jeden menisk znajdował się w dolnej części zbiorniczka 1, natomiast drugi menisk (górnny) był powyżej poziomu „a”. Należy zwrócić uwagę, aby w cieczy znajdującej się w lepkościomierzu nie było pęcherzyków powietrza!
- 7) lepkościomierz zanurzyć w zlewce z wodą, pilnując aby był umieszczony pionowo w statywie. W zlewce z wodą umieścić termometr i rozpocząć podgrzewanie całego naczynia na palniku gazowym. Po upływie kilku minut od ustalenia się żądanej temperatury wody w naczyniu rozpocząć pomiary. W tym celu za pomocą gumowej gruszki i wężyka, zamocowanego do ramienia A przyrządu, przepompować ciecz ze zbiornika „1” w ramieniu A do ramienia B, powyżej poziomu „a” (rys. 4). Po odłączeniu gruszki, rozpocząć obserwację górnego menisku cieczy. W chwili, gdy menisk zrówna się z kreską „a” zacząć mierzyć czas. Pomiar skończyć, gdy menisk zrówna się z kreską „b”,
- 8) czasy wpływu cieczy zanotować w tabeli:

**Tabela do ćwiczenia 2.** Wyniki czasu wpływu cieczy

Temperatura	Woda			.....% roztwór gliceryny		
	Nr pomiaru	Czas pojedynczego pomiaru, $t_0^i$ [s]	Czas średni pomiaru $t_0$ [s]	Nr pomiaru	Czas pojedynczego pomiaru, $t_x^i$ [s]	Czas średni pomiaru $t_x$ [s]
Temp 1	1			1		
	2			2		
.....	3			3		
Temp 2	1			1		
	2			2		
.....	3			3		
Temp 3	1			1		
	2			2		
.....	3			3		

- 9) pomiar dla każdej temperatury powtarzać co najmniej trzykrotnie, po czym wyliczyć średnią arytmetyczną czasu przepływu,
- 10) w opisany wyżej sposób mierzyć czas wypływu wody destylowanej w temperaturach: 20–90 °C oraz wodnego roztworu gliceryny o zadanym stężeniu (na przykład 20 lub 30 % wag.) w temperaturach: 20–90 °C,
- 11) potrzebną do obliczeń gęstość gliceryny wyznaczyć dla temperatury pokojowej za pomocą piknometru. Dla wyższych temperatur przyjąć założenie upraszczające, że stosunek gęstości wody do gęstości gliceryny jest w badanym zakresie temperatur stały. Do obliczeń przyjąć wartość gęstości wody w temperaturze pokojowej równą 0,9982 g·cm<sup>-3</sup>. Jeżeli m<sub>1</sub> - masa pustego piknometru, m<sub>2</sub> - masa piknometru z badaną cieczą, m<sub>3</sub> - masa piknometru z wodą destylowaną, to gęstość badanej cieczy d wynosi:
 
$$d = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \cdot 0,9982 \text{ [g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{]},$$
- 12) na podstawie wyników pomiarów (tabela 1) oraz danych z tabeli 2, wyliczyć lepkość względną i bezwzględną gliceryny, a następnie sporządzić wykres zależności lepkości badanego roztworu gliceryny od temperatury,
- 13) przeprowadzić dyskusję na temat uzyskanych wyników,
- 14) dokonać samooceny pracy,
- 15) uporządkować stanowisko pracy,
- 16) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia.

**Tabela do ćwiczenia 2.** Lepkość dynamiczna  $\eta$  wody w cP oraz lepkość względna wody  $\eta/\eta_0$  w zakresie temp. 0-100 °C

T [°C]	T [K]	$\eta$ [cP]	$\eta/\eta_0$
0	273	1,7921	1,000
10	283	1,3077	0,7297
20	293	1,0050*	0,5608
30	303	0,8007	0,4468
40	313	0,6560	0,3661
50	323	0,5494	0,3066
60	333	0,4688	0,2616
70	343	0,4061	0,2266
80	353	0,3565	0,1989
90	363	0,3165	0,1766
100	373	0,2838	0,1584

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowiskowa instrukcja laboratoryjna,
- lepkościomierz Ostwalda,
- wodny roztwór gliceryny,
- woda destylowana,
- statyw,
- pipeta,
- zlewka,
- termometr,
- palnik gazowy,
- gumowa gruszka,
- piknometr,

- płyn odtłuszczający,
- stoper,
- kalkulator,
- literatura,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis, linijka, ołówek.

#### 4.2.4. Sprawdzian postępów

**Czy potrafisz:**

	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) podać rodzaje lepkości cieczy i odpowiadające im jednostki?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) określić wpływ warunków złożowych na wartość lepkości cieczy?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) wykonać pomiar lepkości względnej lepkościerzem Ostwalda?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) przeliczyć wartość lepkości względnej cieczy na lepkość dynamiczną i kinematyczną?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) wyjaśnić różnicę między cieczami niutonowskimi a nieniuutonowskimi?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) podać przykłady cieczy niutonowskich i nieniuutonowskich?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

## 4.3. Faza stała - ciała krystaliczne i bezpostaciowe

### 4.3.1. Materiał nauczania

Ciało stałe – to rodzaj fazy skondensowanej, każda substancja, która nie jest płynna, czyli nie może samoistnie zmieniać swoich kształtów i rozmiaru.

W ciałach stałych mogą występować 4 różne fazy:

- faza krystaliczna – w fazie tej cząsteczki są „zablokowane” i tworzą trwałe sieci,
- kryształy plastyczne, w fazie tej cząsteczki są również zablokowane, ale mogą rotować (obracać się) wokół własnych osi,
- kryształy condis (faza pośrednia między kryształem i cieczą), w fazie tej cząsteczki nie mogą się przemieszczać, ale mogą zmieniać w dość szerokim zakresie swoją konformację (układ przestrzenny całej cząsteczki mogący ulegać zmianom, bez zrywania wiązań chemicznych),
- faza amorficzna – w fazie tej cząsteczki nie tworzą sieci krystalicznej, ale oddziaływania między nimi są na tyle silne, że nie mogą się one swobodnie przemieszczać względem siebie; czasami fazę amorficzną nazywa się też „superlepką” cieczą lub cieczą „zamrożoną”.

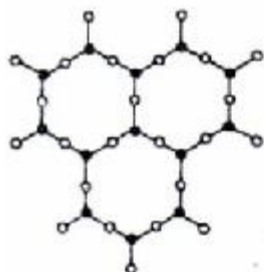
W wielu substancjach, jak na przykład w tworzywach sztucznych lub w metalach często zdarza się, że w stanie stałym występują na raz dwie fazy, na przykład krystaliczna i amorficzna, tworząc złożoną mikrostrukturę, decydującą o własnościach mechanicznych całego materiału.

Niektóre ciała na pozór stałe są w rzeczywistości przechłodzonymi cieczami, co nazywa się fazą szklistą, której przykładem jest szkło – ciecz o tak wielkiej lepkości, że praktycznie nie płynie.

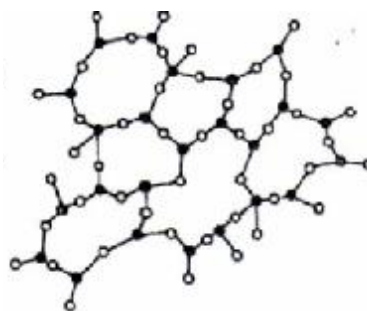
Ciało krystaliczne (kryształ) – rodzaj ciała stałego, w którym cząsteczki, atomy lub jony nie mają swobody przemieszczania się w objętości ciała, gdyż zajmują ściśle określone miejsca w sieci przestrzennej (sieci krystalicznej) i mogą jedynie drgać w obrębie zajmowanych przez siebie miejsc. Tak więc sieć krystaliczna jest to sposób wypełnienia atomami przestrzeni tak, że pewna konfiguracja atomów zwana komórką elementarną jest wielokrotnie powtarzana.

Kryształy to ciała jednorodne o prawidłowej, uporządkowanej budowie wewnętrznej. Kryształ posiada symetrię, która odróżnia go od ciał amorficznych (ciał bezpostaciowych), na przykład szkła. Na rys. 7 zilustrowano podstawową różnicę pomiędzy strukturą krystaliczną (A) oraz strukturą amorficznego szkła (B).

A.



B.

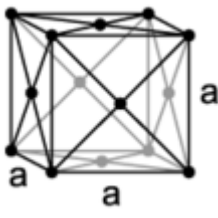
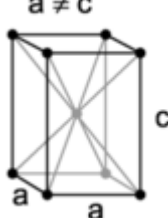
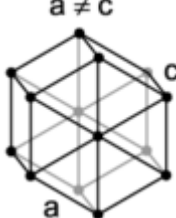
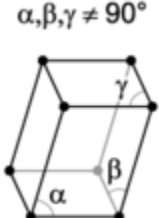
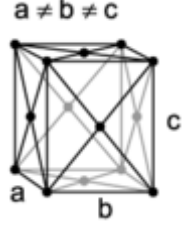
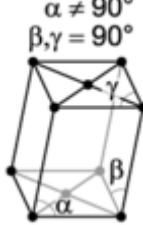
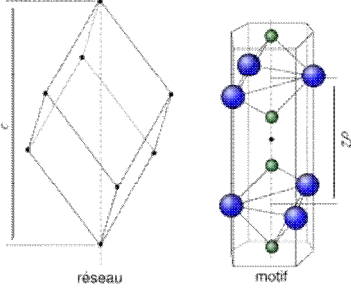


Rys. 7. Struktura sieci przestrzennej kryształu (A) i ciała amorficznego (B) [34]

- Niektóre kryształy można opisać za pomocą jednakowego układu odniesienia (punkt lub układ punktów w przestrzeni, względem, którego określa się położenie lub zmianę

położenia (ruch) wybranego ciała). Stworzono więc system klasyfikacji kryształów ze względu na układ wewnętrzny cząsteczek w sieci krystalicznej. Tabela 2 podaje przykłady układów krystalograficznych.

**Tabela 2.** Przykłady komórek elementarnych [22]

			
komórka elementarna układu regularnego, np. sól kamienna, diament	komórka elementarna układu tetragonalnego, np. kasyteryt	komórka elementarna układu heksagonalnego, np. grafit, beryl	komórka elementarna układu trygonalnego, kalcyt, kwarc
			
komórka elementarna układu rombowego, np. suarka, oliwin	komórka elementarna układu jednoskośnego, np. gips, ortoklaz	komórka elementarna układu trójskośnego, aksynit, rodonit	

Jeżeli ciało krystaliczne wykazuje prawidłową, wielościenną postać zewnętrzną wykształconą samorzutnie to wtedy nazywamy je kryształem.

Inne, bardzo istotne cechy minerałów (i kryształów) to polimorfizm, izomorfizm, jednorodność, anizotropia (i izotropia).

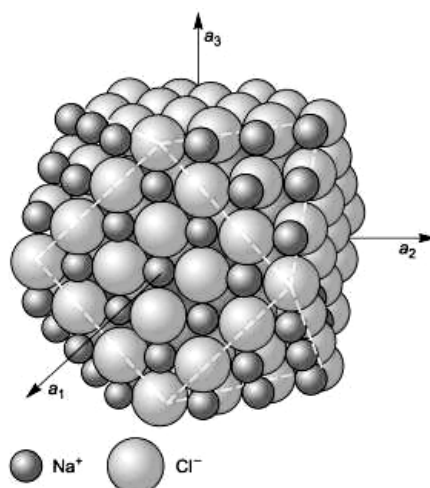
Polimorfizm (różnopościowość) – ten sam pierwiastek, związek chemiczny, jednorodna mieszanina tworzy dwie lub więcej faz krystalicznych, różniących się własnościami krystalograficznymi, fizycznymi i chemicznymi, tzn. ten sam pierwiastek, związek lub mieszanina mogą tworzyć kilka różnych minerałów, na przykład:

**Tabela 3.** Odmiany polimorficzne pierwiastków i związków chemicznych [22]

Pierwiastek/związek chemiczny		Odmiany polimorficzne
Wzór	Nazwa	
C	węgiel	diament, grafit
FeS <sub>2</sub>	siarczek żelaza	piryt, markasyt
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	glinokrzemian potasu	ortoklaz, mikroklin
CaCO <sub>3</sub>	węglan wapnia	aragonit, kalcyt

Izomorfizm (w szerokim znaczeniu) – oznacza podobieństwo struktury krystalicznej.

Komórki elementarne różnych minerałów mogą posiadać analogiczną budowę i zawierać jednakową liczbę atomów. Na przykład NaCl (halit) (rys. 8), PbS (galena) i MgO (perykłaz) posiadają taką samą strukturę krystaliczną.



**Rys. 8.** Model ułożenia jonów w strukturze halitu (duże kule Cl<sup>-</sup> małe Na<sup>+</sup>). Strzałki a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> i a<sub>3</sub> oznaczają kierunki osi krystalograficznych [34]

Jednorodność – każda, nawet najmniejsza cząstka kryształu (minerału) ma takie same własności fizyczne i chemiczne jak cały kryształ (minerał).

Anizotropia – takie fazy (minerały, kryształy), w których przynajmniej jedna z własności (na przykład twardość, barwa, itd.) zmienia się w zależności od kierunku.

Izotropia – własności fizyczne, chemiczne są takie same bez względu na kierunek.

W ciałach izotropowych brak zmienności pewnych własności w zależności od kierunku, związany jest z bezładnym rozmieszczeniem atomów i jonów. Ciała te nie mają uporządkowanej budowy wewnętrznej, czyli nie są krystaliczne. Są to substancje bezpostaciowe (ciała bezpostaciowe), których nie można nazywać minerałami. Wyróżnia się je jako osobną grupę i nazywa substancjami mineralnymi.



**Rys. 9.** Przykład minerału: NaCl (sól kuchenna), układ krystalograficzny - regularny [22]

Powstawanie sieci krystalicznej zawsze wiąże się z wydzieleniem na zewnątrz kryształu pewnej porcji energii. Wiemy, że układy są tym trwalsze, im niższą energię udało im się osiągnąć, czyli w wypadku kryształu - im więcej energii zostało wyzwolonej podczas tworzenia sieci krystalicznej. Jeżeli chcemy rozerwać sieć krystaliczną, musimy dostarczyć do kryształu taką samą porcję energii, jaka została uwolniona podczas jego tworzenia. Dlatego, aby stopić kryształ, należy go ogrzać. Wiemy z własnego doświadczenia, że niektóre ciała stale są łatwo topliwe, na przykład ołów czy lód, a inne trudno topliwe, na przykład chlorek sodu. Oznacza to, że energia sieci krystalicznej chlorku sodu jest dużo większa od energii sieci krystalicznej ołowiu i lodu. Również odmiany polimorficzne tego samego pierwiastka różnią się między sobą łatwością topienia się.

Podczas rozpuszczania kryształu występują trzy równoległe procesy:

- oderwanie jonów z powierzchni kryształów, czyli niszczenie sieci krystalicznej substancji rozpuszczanej. Proces ten wymaga nakładu energii, czyli energia musi być dostarczona do układu.
- niszczenie oddziaływań międzycząsteczkowych w wodzie, które wymaga dostarczenia energii.
- powstanie oddziaływań między jonami kryształu, a cząsteczkami rozpuszczalnika. Procesowi temu towarzyszy uwalnianie się energii cieplnej i wydzielanie jej do otoczenia. Energię tę nazywamy energią hydratacji.

Rozpatrując wartości energii poszczególnych procesów występujących podczas rozpuszczania substancji, można wyjaśnić zmianę temperatury danego roztworu (układu). W przypadku rozpuszczania się na przykład wodorotlenku sodu w wodzie stwierdzamy ogrzanie się roztworu. Można to wyjaśnić faktem, że energia hydratacji ma znacznie większą wartość od sumy energii potrzebnej do niszczenia sieci krystalicznej oraz oddziaływań międzycząsteczkowych w rozpuszczalniku. Inaczej jest podczas otrzymywania roztworu na przykład azotanu(V) amonu. W tym przypadku wartość energii hydratacji jonów jest niższa od wartości energii potrzebnej do rozbicia kryształu i oddziaływań między cząsteczkami rozpuszczalnika. Zatem układ musi pobrać energię z otoczenia. Ilości pochłanianej przez układ energii mogą być w niektórych przypadkach bardzo duże, co powoduje znaczne obniżenie temperatury roztworu.

Ciało bezpostaciowe (amorficzne) – to stan skupienia materii charakteryzujący się własnościami reologicznymi zbliżonymi do ciała krystalicznego, w którym nie występuje uporządkowanie dalekiego zasięgu. Ciało będące w stanie amorficznym jest ciałem stałym (tzn. nie może płynąć), ale tworzące je cząsteczki są ułożone w sposób dość chaotyczny, bardziej zbliżony do spotykanego w cieczech. Z tego powodu ciało takie dość często nazywa się stałą cieczą przechłodzoną.

W stanie amorficznym występują zwykle substancje, które są zdolne do krystalizacji, ale ze względu na duży rozmiar cząsteczek, zanieczyszczenia lub szybkie schłodzenie cieczy, nie mają warunków, aby w pełni skryształizować.

Faza amorficzna rzadko występuje w całej objętości substancji spotykanych w praktyce, lecz zwykle współistnieje z fazą krystaliczną. W ciałach takich pojawiają się wówczas domeny (niewielkie obszary) fazy krystalicznej, przemieszane z domenami fazy amorficznej, przy czym zmieniając warunki schładzania cieczy, można zmieniać proporcje jednej fazy do drugiej w dość szerokim zakresie.

Amorfizm (bezpostaciowość) występuje w wielu substancjach spotykanych na co dzień. Są to na przykład:

- niektóre metale i stopy metali otrzymywane w specjalnych warunkach – całkowicie lub częściowo amorficzne – na przykład stal węglowa, która jest zlepkiem domen krystalicznych żelaza, poprzedzielanych domenami amorficznymi (węgiel żelaza, węgiel amorficzny oraz czyste żelazo amorficzne),
- szkło, które zależnie od rodzaju ma większą lub mniejszą zawartość fazy amorficznej. Im większy jej udział w szkle, tym jest ono mniej kruche i łatwiej topliwe, ale też bardziej mętne; typowe szkło stosowane w szybach okiennych posiada od 40 do 60% fazy amorficznej; idealnie czysta krzemionka poddana procesowi bardzo szybkiego schładzania jest szkłem całkowicie amorficznym; z kolei szkła „kwarcowe”, do których dodawane są substancje przyspieszające krystalizację, nie posiadają fazy bezpostaciowej prawie wcale,
- stopy polimerów – zależnie od ich budowy chemicznej oraz warunków schładzania z fazy ciekłej posiadają różną zawartość fazy amorficznej, która może się wahać od 1 do 99%; na przykład w polietylenie udział fazy amorficznej waha się w zakresie 60–85%.



- niektóre minerały: opale, bursztyny, szkliva wulkaniczne – obsydian (rys. 10).



**Rys. 10.** Obsydian - skała o materii amorficznej (bezpłaciowa) [22]

Ze względu na coraz szersze zastosowanie można byłoby napisać kilka słów o ciekłych kryształach – samą definicję i zasadę działania na przykład żaluzji ciekłokrystalicznych.

### 4.3.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do ćwiczeń.

1. Co to jest ciało bezpostaciowe?
2. Jakie znasz ciała bezpostaciowe?
3. Jaka jest różnica między ciałami bezpostaciowymi a krystalicznymi?
4. Jakie znasz rodzaje struktur ciał krystalicznych?
5. Co to jest sieć przestrzenna?
6. Co to jest komórka elementarna?
7. Jaka jest przyczyna zróżnicowanych efektów energetycznych towarzyszących rozpuszczaniu się substancji w wodzie?

### 4.3.3. Ćwiczenia

#### Ćwiczenie 1

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych badanie efektów energetycznych towarzyszących rozpuszczaniu się wybranych substancji stałych w wodzie.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zgromadzić materiały potrzebne do wykonania ćwiczenia,
- 2) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 3) do jednej probówki wlać około 15 cm<sup>3</sup> wody i sprawdzić jej temperaturę, a następnie wsypać do niej kilka pastylek wodorotlenku sodu i rozpuszczając go, zbadać, jak zmienia się temperatura powstałego roztworu,
- 4) do drugiej probówki w podobny sposób wlać 15 cm<sup>3</sup> wody, zbadać jej temperaturę i wsypać 4g azotanu(V) amonu, rozpuszczając go w wodzie,
- 5) zbadać, jaki efekt energetyczny towarzyszy jego rozpuszczaniu się w wodzie, dotknąć ręką dna probówki,
- 6) wyjaśnić przyczynę tak zróżnicowanych efektów energetycznych towarzyszących rozpuszczaniu się substancji w wodzie,
- 7) obserwacje zanotować w zeszycie,
- 8) dokonać analizy ćwiczenia,
- 9) zaprezentować pracę.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- odczynniki: wodorotlenek sodu, azotan(V) amonu,
- waga analityczna,
- próbówki,
- termometr,
- woda destylowana,
- literatura,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis.

## Ćwiczenie 2

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych rozpuszczenie kryształu siarczanu(VI) miedzi w wodzie z mieszaniem (konwekcja wymuszona) i bez mieszania (konwekcja swobodna).

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zgromadzić materiały i przybory potrzebne do wykonania ćwiczenia,
- 2) zaplanować tok postępowania,
- 3) do pierwszej zlewki wlać około  $100 \text{ cm}^3$  wody, a następnie wsypać do niej 15 g siarczanu(VI) miedzi,
- 4) obserwacje zanotować w zeszycie,
- 5) do drugiej zlewki wlać około  $100 \text{ cm}^3$  wody, a następnie intensywnie mieszając bagietką, wsypać do niej 15 g siarczanu(VI) miedzi,
- 6) obserwacje zanotować w zeszycie,
- 7) wyjaśnić przyczynę zróżnicowanych efektów towarzyszących rozpuszczaniu się  $\text{CuSO}_4$  w wodzie w przypadku konwekcji wymuszonej i swobodnej,
- 8) dokonać analizy ćwiczenia,
- 9) zaprezentować pracę.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- 2 zlewki  $250 \text{ cm}^3$ ,
- siarczan(VI) miedzi,
- woda destylowana,
- bagietka,
- waga,
- literatura,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis.

#### 4.3.4. Sprawdzian postępów

**Czy potrafisz:**

	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) wyjaśnić co to jest ciało bezpostaciowe?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) podać przykłady ciał bezpostaciowych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) wyjaśnić jaka jest różnica między ciałami bezpostaciowymi a krystalicznymi?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) wymienić rodzaje struktur ciał krystalicznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) wyjaśnić co to jest sieć przestrzenna?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) wyjaśnić co to jest komórka elementarna?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) wyjaśnić przyczynę zróżnicowanych efektów energetycznych towarzyszących rozpuszczaniu się substancji w wodzie?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

## 4.4. Układy jednoskładnikowe i dwuskładnikowe

### 4.4.1. Materiał nauczania

Zespół ciał (substancji) stanowiący w danej chwili przedmiot badań nazywamy układem, a wszystko co znajduje się na zewnątrz niego, otoczeniem. Poszczególne jednolite części układu oddzielone od innych wyraźnymi powierzchniami granicznymi nazywamy fazami tego układu. W układzie złożonym z wody, lodu i pary wodnej fazami są lód, woda i jej para. Fazy te występują w różnych stanach skupienia, a przejście dowolnej fazy układu z jednego stanu skupienia w inny, nazywamy przemianą fazową. Fazy mogą być jednorodne (czysta woda) i niejednorodne (roztwór chlorku sodowego w wodzie).

Każdy układ zbudowany jest z pewnej liczby niezależnych składników, przez które rozumie się substancje konieczne do zbudowania wszystkich faz układu. Na przykład układ lód-woda-para wodna jest układem trójfazowym ale jednoskładnikowym. Układ chloroform-kwas octowy-woda jest układem trójskładnikowym, jednofazowym.

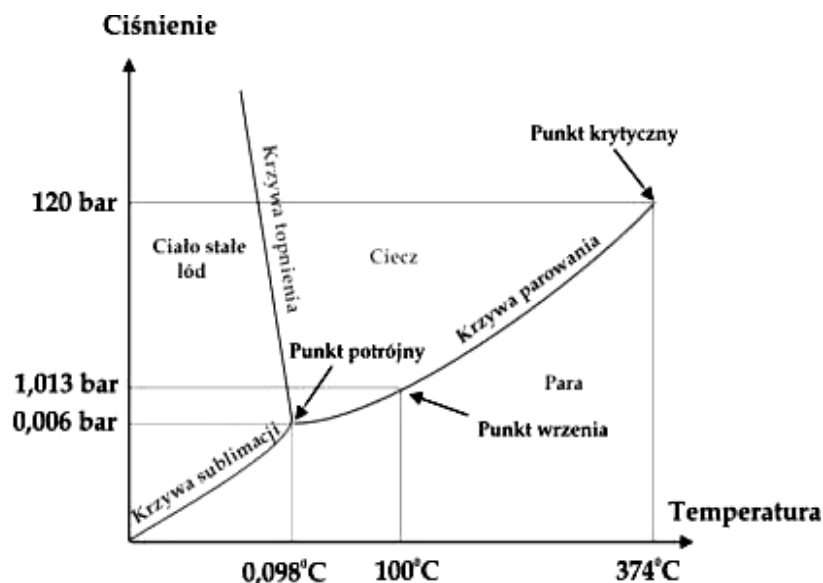
Liczba faz  $f$  w każdym układzie zależy od takich czynników (parametrów) jak ciśnienie  $p$ , temperatura  $T$ , skład (wyrażony w różny sposób, na przykład za pomocą stężeń  $c$ ) itp. Tę liczbę parametrów, które możemy zmieniać bez wywoływania zaniku lub powstania nowej fazy nazywamy stopniami swobody układu. Pomiedzy liczbą stopni swobody  $s$ , ilością faz  $f$  i ilością składników  $n$  w każdym układzie istnieje zależność określona przez regułę faz wyprowadzoną przez Gibbsa. Reguła ta mówi, że suma liczby faz i stopni swobody w dowolnym układzie jest równa liczbie składników powiększonej o dwa. Zależność tę można wyrazić równaniem:

$$f + s = n + 2$$

Układy zawierające tylko fazy stałe i fazy ciekłe, a niezawierające fazy gazowej noszą nazwę układów skondensowanych. Gdy w skondensowanym (zagęszczonym) układzie dwuskładnikowym, w warunkach izobarycznych (stałe ciśnienie) istnieją w stanie równowagi dwie fazy (na przykład roztwór ciekły i jedna faza stała) wtedy układ posiada jeden stopień swobody. Oznacza to, że w tych warunkach wystarcza jeden parametr dla jednoznacznego określenia stanu układu. Może nim być temperatura lub stężenie jednego ze składników w jednej z faz. Innymi słowy, temperatura, w której mogą współistnieć w stanie równowagi dwie fazy w układzie skondensowanym dwuskładnikowym w warunkach izobarycznych, jednoznacznie określa stężenie składników w obu fazach lub odwrotnie, stężenie jednego ze składników w jednej z faz określa temperaturę, w której obie fazy mogą współistnieć w stanie równowagi.

#### Układ jednoskładnikowy

Liczba składników dla takiego układu,  $n = 1$ , stąd liczba stopni swobody  $s = 3 - f$ , gdzie  $f$  to liczba faz w stanie równowagi. Z reguły faz wynika, że w układzie jednoskładnikowym mogą występować maksymalnie trzy fazy i to tylko w ściśle określonych warunkach temperatury i ciśnienia. W punkcie potrójnym liczba faz w stanie równowagi  $f = 3$ , stąd liczba stopni swobody  $s = 1 - 3 + 2 = 0$ .



Rys. 11. Wykres fazowy dla układu jednoskładnikowego – wykres fazowy wody [28]

Na rys. 11 przedstawiono tzw. wykres fazowy wody, na którym przedstawiono fazy w jakich występuje czysta woda w zależności od temperatury i ciśnienia.

Widoczne na wykresie krzywe sublimacji, parowania i topnienia zwane krzywymi równowagi, liniami równowagi albo krzywymi współistnienia określają współrzędne ciśnienia i temperatury ( $p$ ,  $T$ ) punktów na wykresie fazowym oznaczających dwie ( $f = 2$ ) fazy w równowadze termodynamicznej, czyli w stanie, w którym parametry układu, takie jak ciśnienie, objętość, masa, liczność materii, temperatura, i inne, są stałe w czasie.

Dla krzywych równowagi w układzie jednoskładnikowym otrzymujemy  $s = 1 - 2 + 2 = 1$  stopień swobody. Istnieje więc możliwość zmiany ciśnienia albo temperatury, ale nie obu naraz. Jednoczesna zmiana ciśnienia i temperatury musi prowadzić zmiany liczby faz w układzie jednoskładnikowym.

Na przykład w układzie ciecz-para w równowadze są 2 fazy ( $f = 2$ ), stąd liczba stopni swobody  $s = 1 - 2 + 2 = 1$ . Można wówczas zmienić temperaturę albo ciśnienie. Jeżeli zmienimy temperaturę, ciśnienie musi zmienić się samo, jeżeli zmienimy ciśnienie, wówczas temperatura układu musi się odpowiednio dostosować. Nie można zmienić dowolnie (nawet o niewielkie wartości) naraz obu parametrów bez opuszczenia krzywej równowagi ciecz-para.

Po przekroczeniu punktu krytycznego (końcowy punkt krzywej ciecz-para od strony wysokich ciśnień i temperatur), mamy do czynienia z 1 fazą – fazą gazową (ani ciecz ani ciało stałe nie mogą istnieć). Liczba stopni swobody  $s = 1 - 1 + 2 = 2$ , czyli można zmieniać równocześnie 2 zmienne: ciśnienie i temperaturę.

Na wykresie równowagi fazowej dla układu jednoskładnikowego obszar poza krzywymi współistnienia i punktem potrójnym oznacza zawsze czystą pojedynczą fazę:

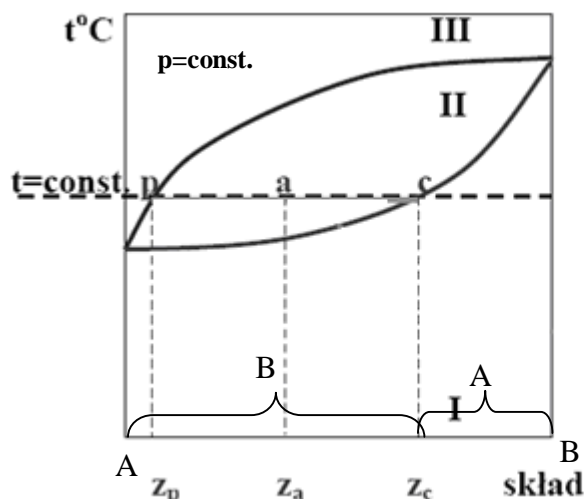
- powierzchnia ograniczona krzywą ciało stałe-gaz i krzywą ciecz-gaz (niskie ciśnienia i wysokie temperatury) określa obszar występowania pary (a powyżej punktu krytycznego - gazu),
- powierzchnia ograniczona krzywą ciało stałe-ciecz i krzywą ciecz-gaz (wysokie ciśnienia i wysokie temperatury) określa obszar występowania cieczy, ale tylko poniżej punktu krytycznego. Powyżej punktu krytycznego istnieje tylko 1 faza - gazowa,
- powierzchnia ograniczona krzywą ciało stałe-gaz i krzywą ciało stałe-ciecz (wysokie ciśnienia i niskie temperatury) określa obszar występowania ciała stałego.

## Układ dwuskładnikowy

Zgodnie z regułą faz Gibbsa w układzie dwuskładnikowym do jednoznacznego określenia stanu takiego układu potrzebna jest znajomość wartości 3 parametrów:

- ciśnienia,
- temperatury,
- składu układu.

Ze względu na niewygodę posługiwania się wykresami przestrzennymi zredukowano liczbę stopni swobody narzucając warunek stałości jednego z parametrów, zwykle temperatury lub ciśnienia. Można wówczas przedstawić każdy stan układu dwuskładnikowego w postaci punktu na płaskim wykresie o współrzędnych ciśnienie-skład lub temperatura-skład.

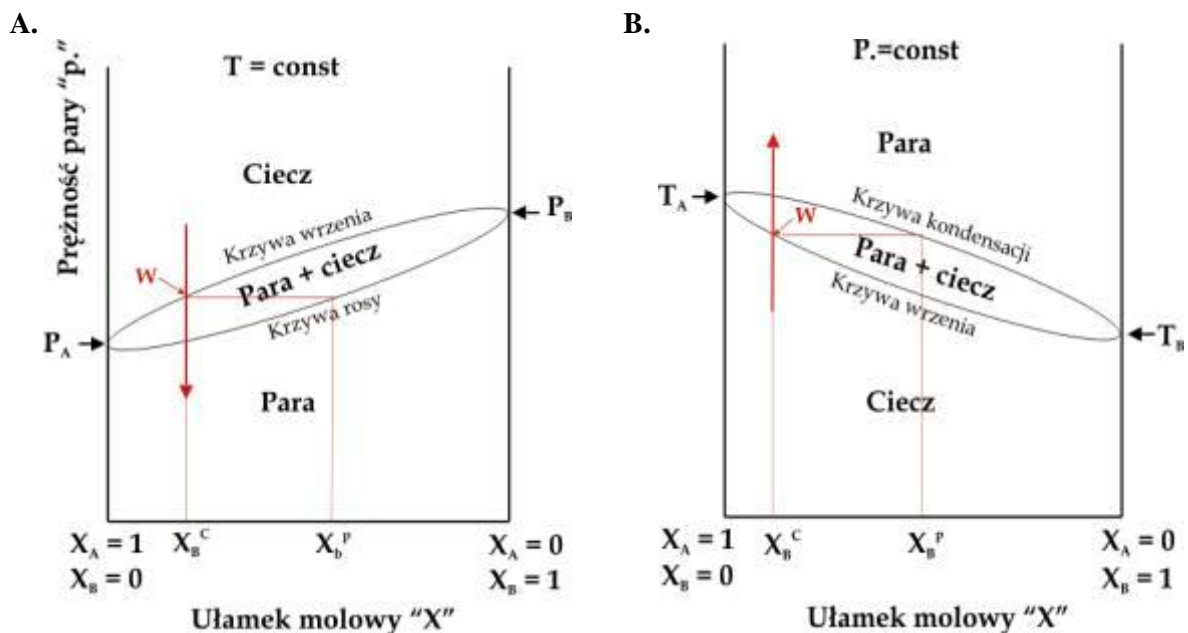


Rys. 12. Wykres fazowy cieczi-para dla układu dwuskładnikowego dla ustalonego ciśnienia [35]

Tworzenie (czytanie) diagramu fazowego:

- na osi odciętych odkładamy procent wagowy lub ułamek molowy jednego ze składników w danej fazie, na osi rzędnych temperaturę lub ciśnienie,
- krzywa dolna – zależność między składem cieczy a jej temperaturą wrzenia pod stałym ciśnieniem,
- krzywa górna – zależność między składem pary a temperaturą wrzenia cieczy, z której para o danym składzie powstała,
- punkty leżące w obszarze I – stany układu jednofazowego zawierającego ciecz poniżej temperatury wrzenia,
- punkty obszaru III – stany układu jednofazowego, gazowego (para nienasycona),
- punkty zawarte pomiędzy krzywymi, czyli w obszarze II – układy dwufazowe,
- punkt p – określa skład  $z_p$  fazy gazowej w temperaturze  $t$ ,
- punkt c – określa skład  $z_c$  fazy ciekłej w temperaturze  $t$ ,
- punkt a – układ dwufazowy (ciecz – para), w którym stany obu faz dane są punktami p i c, a odpowiadające  $z_p$  i  $z_c$  podają skład pary i cieczy, zaś  $z_a$  skład układu.

Duża część procesów chemicznych przebiega pod stałym ciśnieniem lub stałą temperaturze. Diagramy fazowe dla tego rodzaju procesów możemy przedstawić w formie uproszczonej. Rysunek 13 pokazuje diagram fazowy dla układu dwuskładnikowego w warunkach izobarycznych ( $p = \text{const}$ , rys. 13A) oraz izotermicznych ( $T = \text{const}$ , rys. 13B).



**Rys. 13.** Diagram fazowy dla układu dwuskładnikowego w warunkach: (A) izotermicznych ( $T = \text{const}$ ), (B) izobarycznych ( $p = \text{const}$ ) [28]

Diagramy te ilustrują wpływ składu chemicznego układu dwuskładnikowego wyrażonego ułamekami molowymi substancji A i B na przemiany fazowe w tym układzie. Substancja A o wyższej temperaturze wrzenia  $T_A$  jest substancją mniej lotną niż substancja B ( $P_A < P_B$ ). Wraz ze wzrostem ułamka molowego substancji B maleje temperatura wrzenia układu w warunkach izobarycznych i rośnie prężność pary nad układem w warunkach izotermicznych.

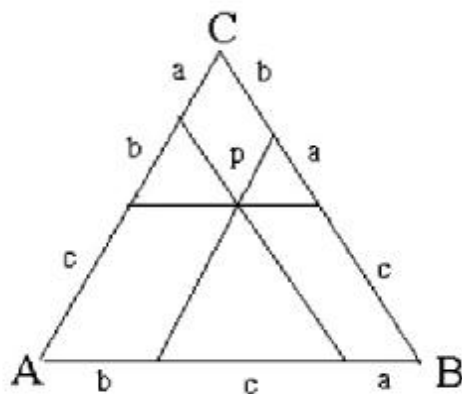
W diagramie fazowym możemy rozróżnić dwa obszary odpowiadające układom jednofazowym: obszar pary i obszar cieczy. Obszary te rozdzielone są obszarem dwufazowym: ciecz + para. Linie oddzielające obszary określają skład cieczy (krzywa wrzenia) i pary (krzywa kondensacji lub rosy) w momencie przemiany fazowej. Wzrost temperatury cieczy A + B o danym składzie zaznaczony na rysunku 13B strzałką do osiągnięcia temperatury wrzenia (punkt W na rys. 13B) powoduje pojawienie się pary której skład różni się od składu cieczy. Para wzbogacona jest w bardziej lotny składnik B. Podobny efekt można uzyskać przy rozprężaniu gazu A + B w warunkach izotermicznych (rys. 13A).

Zjawisko wzbogacenia par nad układem dwuskładnikowym w składnik bardziej lotny wykorzystuje się do rozdzielania substancji w procesach destylacji.

Znajomość przemian fazowych wyrażona poprzez diagramy fazowe ma olbrzymie znaczenie w technologii chemicznej, metalurgii i szeroko pojętej inżynierii materiałowej.

Dla układów trójskładnikowych wykresy fazowe stają się tak bardzo złożone, że w zasadzie nie można ich przedstawić w formie dwuwymiarowej.

Skład układu trójskładnikowego przedstawia się zazwyczaj posługując się trójkątnym układem współrzędnych, zaproponowanym przez Gibasa (rys. 14). Wykres ma postać trójkąta równobocznego.



Rys. 14. Trójkąt Gibbsa dla układu trójskładnikowego [33]

Wierzchołki trójkąta równobocznego (A, B, C) odpowiadają czystym składnikom, czyli 100% składnika A, B lub C – określone masowo lub molowo. Punkty leżące na bokach trójkąta odpowiadają układom dwuskładnikowym, a punkty leżące wewnątrz trójkąta – układom trójskładnikowym. Jeżeli długość boku trójkąta równobocznego przyjmuje się za jednostkę, to punkty leżące na bokach określają bezpośrednio ułamki molowe lub wagowe dwóch z trzech składników w danym układzie. W celu określenia składu układu trójskładnikowego, reprezentowanego na przykład punktem P, prowadzimy przez punkt P proste równoległe do każdego z boków trójkąta. Odcinki wyznaczone przez przecięcie tych prostych z bokami trójkąta określają zawartość składników. Odcinek środkowy leżący naprzeciw danego wierzchołka, na przykład C, określa zawartość składnika C. Odcinki przylegające do wierzchołków odpowiadają zawartości tego składnika, który jest wypisany na przeciwległym wierzchołku, na tym samym boku trójkąta.

## Koloidy

Układ koloidalny (koloid, układ koloidowy, roztwór koloidalny) – jest to niejednorodna mieszanina, zwykle dwufazowa, tworząca układ dwóch substancji, w którym jedna z substancji jest rozproszona w drugiej. Średnica cząstek rozproszonych w układach koloidalnych wynosi około 500 nanometrów i są zbyt małe aby je obserwować pod zwykłym mikroskopem optycznym. Przechodzą przez większość sączków papierowych. Można je natomiast wykryć na podstawie obserwacji rozproszenia światła. W koloidach wielkość cząstek fazy rozproszonej (zdyspergowanej) sprawia, że ważne są zarówno oddziaływania pomiędzy nią i fazą dyspergującą, jak i oddziaływania wewnątrz obu faz.

Typowy układ koloidalny (tzw. koloid fazowy) składa się z dwóch faz:

- fazy ciągłej, czyli substancji rozpraszającej, zwanej też ośrodkiem dyspersyjnym albo dyspergującym,
- fazy rozproszonej, czyli substancji zawieszonyj (zdyspergowanej) w ośrodku dyspersyjnym i w nim nierozpuszczalnej.

Inny rodzaj koloidów to koloidy cząsteczkowe, gdzie fazą rozproszoną są makrocząsteczki, na przykład polimery (na przykład żelatyna, skrobia, białka) – nie występuje wówczas wyraźna granica fazowa, bo cząsteczki rozpuszczalnika mogą wnikać do wewnątrz makrocząsteczki – większość koloidów cząsteczkowych powstaje w sposób samorzutny w wyniku rozpuszczania w rozpuszczalniku (koloidy liofilowe, hydrofilowe). Niektóre ich właściwości są inne niż właściwości koloidów fazowych.

Wyróżnia się następujące rodzaje układów koloidalnych (tab.4) :



**Tabela 4.** Układy koloidalne [22]

Ośrodek rozpraszający	Substancja rozpraszana	Rodzaj	Przykład
Gaz	Gaz	Gaz	Powietrze - jeden gaz w innych gazach
	Ciecz	aerozol ciekły	mgła
	Ciało stałe	aerozol stały	dym
Ciecz	Gaz	piana	piana mydlana
	Ciecz	emulsja	lakier do paznokci, mleko, majonez
	Ciało stałe	zol, zawiesina koloidalna (suspensja), roztwór koloidalny	Ag <sub>kol</sub> w H <sub>2</sub> O
Ciało stałe	Gaz	piana stała	pumeks, styropian
	Ciecz	emulsja stała	opal
	Ciało stałe	zol stały (pirozol)	szkło rubinowe

Ciało stałe i ciecz przenikające się wzajemnie to żel.

Nie występują układy koloidalne, w których gaz rozproszony jest w gazie (gazy tworzą wyłącznie roztwory rzeczywiste).

Układy koloidalne z fazą ciągłą w postaci gazu to gazozole, natomiast z fazą ciągłą w postaci cieczy to liozole.

### Emulsje

Emulsja - w znaczeniu stosowanym w chemii fizycznej jest to niejednorodna mieszanina dwóch substancji, z których przynajmniej jedna jest cieczą i w której występują micide. Micide są niewielkimi drobinami wewnątrz których znajdują się cząsteczki tworzące fazę rozproszoną, na powierzchni których znajduje się otoczka solwatacyjna złożona z cząsteczek fazy rozpraszającej lub emulgatora. Solwatacja to proces otaczania cząsteczek rozpuszczonego związku chemicznego przez cząsteczki rozpuszczalnika). Emulgator zaś to związek chemiczny umożliwiający powstanie emulsji oraz zapewniający jej trwałość. W tym sensie emulsja jest szczególnym przypadkiem układu koloidalnego.

W inżynierii chemicznej za emulsję uważa się każdą zawiesinę jednej cieczy w drugiej, niezależnie od tego czy występują w niej micide, natomiast nie uważa się za emulsję mieszanin gazów i ciał stałych w cieczy, nawet jeśli w powstałym układzie istnieją micide.

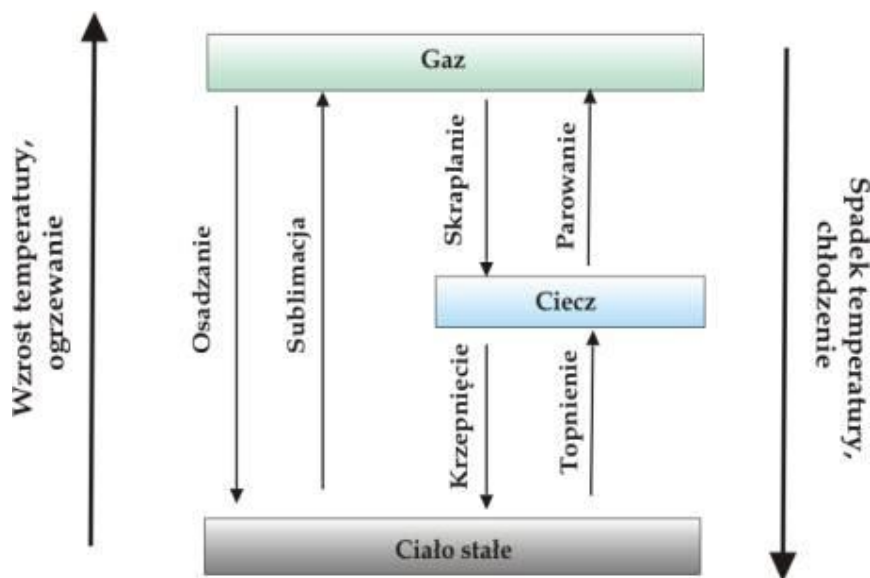
Zazwyczaj zawiesiny, w których nie występują micide są bardzo nietrwałe i ulegają łatwej sedymentacji (sedymentacja - proces rozdzielania ciała stałego od cieczy, rozdział substancji niejednorodnych). Kryterium podziału jest różnica gęstości. Pod wpływem działania siły grawitacji gęstsze składniki mieszaniny osadzają się na dnie zbiornika.

Niektóre kombinacje dwóch związków chemicznych tworzą trwałe emulsje w sposób spontaniczny po odpowiednio intensywnym ich zmieszaniu. Na ogół jednak do powstania trwałej emulsji niezbędny jest emulgator, który stabilizuje powstające micide.

Przykładem emulsji występujących w naturze są wszelkie produkty mleczne zawierające tłuszcz.

### Przemiany zachodzące na granicy faz

W wyniku zmian ciśnienia i temperatury tak energia oddziaływania cząsteczek jak ich energia kinetyczna ulegają zmianom. Wzrost temperatury i spadek ciśnienia zwiększają tendencję do swobodnego ruchu cząsteczek, podczas gdy niskie temperatury i wysokie ciśnienia porządkują strukturę. Zmiany uporządkowania struktury w wyniku zmian ciśnienia i temperatury mogą prowadzić do zmian stanu skupienia materii (rys. 15).



Rys. 15. Zmiany stanu skupienia [30]

Przemiana stanu ciekłego w gazowy nosi nazwę parowania. Przemiana odwrotna – przejście cieczy w gaz nosi nazwę skraplania. Przemiana stanu stałego w stan ciekły nosi nazwę topnienia. Proces odwrotny nazywamy krzepnięciem.

Przemiana stanu stałego w stan gazowy nosi nazwę sublimacji. Proces odwrotny nazywamy resublimacją.

Przemiana fazowa (przejście fazowe) to taka zmiana układu fizycznego lub chemicznego, której towarzyszy skokowa zmiana parametrów układu, na przykład ciepła właściwego układu lub jego składowych.

W trakcie przemiany następuje wydzielanie się energii, tak zwanego utajonego ciepła przejścia. Typowymi przykładami takich przejść są zjawiska związane z topnieniem czy krzepnięciem, zjawiska parowania, wrzenia, itp.

### Efekty energetyczne przemian fazowych

**Parowanie** – proces zmiany stanu skupienia, przechodzenia z fazy ciekłej danej substancji w fazę gazową (parę) zachodzący z reguły na powierzchni cieczy. Para, która powstaje podczas procesu parowania jest parą nienasyconą. Parowanie może odbywać się w całym zakresie ciśnień i temperatur, w których mogą współistnieć z sobą fazy ciekła i parowa, ale nasila się w wysokiej temperaturze. Proces parowania jest szybszy również, gdy obniżymy ciśnienie zewnętrzne oraz gdy mamy do czynienia z przepływem gazu względem powierzchni cieczy. Parowanie zachodzi wtedy, gdy cząsteczka ma dostatecznie wysoką energię kinetyczną, by wykonać pracę przeciwko siłom przyciągania między cząsteczkami. Procesem odwrotnym do parowania jest skraplanie pary.

Gdy ciśnienie pary zrówna się z ciśnieniem otoczenia, wówczas proces parowania – zwany wówczas wrzeniem - zaczyna zachodzić również w całej objętości cieczy. Powstająca podczas tego procesu para jest parą nasyconą.

Proces parowania z bezpośrednim przejściem pomiędzy fazą stałą a parą nazywamy sublimacją.

Ilość energii (cieplnej) potrzebnej do odparowania  $m$  kilogramów cieczy można wyznaczyć posługując się wzorem:

$$Q_p = m \cdot r$$

gdzie:

$Q_p$  – energia potrzebna do odparowania tej ilości substancji (dżul J),

$m$  – masa parującej substancji (kg),

$r$  – ciepło parowania – współczynnik charakteryzujący substancję (J/kg).

Ciepło parowania  $r$  jest podawane w tablicach i odnosi się do parowania zachodzącego w temperaturze wrzenia danej cieczy.

**Skraplanie** lub kondensacja to zjawisko zmiany stanu skupienia, przejścia substancji z fazy gazowej w fazę ciekłą.

Skraplanie może zachodzić przy odpowiednim ciśnieniu i w temperaturze niższej od temperatury krytycznej. Zestawienie parametrów ciśnienia i temperatury, dla których rozpoczyna się proces skraplania nazywany jest punktem rosy.

Kondensacja wiąże się ze zmniejszeniem odległości między cząsteczkami substancji. Spadek temperatury powoduje, że cząsteczki poruszają się wolniej. Siły oddziaływania między nimi wzrastają, aż do momentu uzyskania nowego stanu równowagi. Przy tym zachodzi wydzielanie energii w postaci ciepła. Ciepło wydzielone podczas procesu kondensacji nazywa się ciepłem skraplania i co do wartości jest równe ciepłu parowania  $r$ .

**Topnienie/krzepnięcie** – przemiana fazowa, polegająca na przejściu substancji ze stanu stałego w stan ciekły (topnienie) lub przejściu substancji ze stanu ciekłego w stan stały (krzepnięcie). Oznaczana eksperymentalnie temperatura topnienia nie zawsze jednak odpowiada ściśle temperaturze krzepnięcia. Wynika to m.in. z wpływu zanieczyszczeń, szybkości schładzania/ogrzewania, problemów z krystalizacją oraz ze zjawiskami powierzchniowymi i międzyfazowymi.

Dla każdego idealnie czystego pierwiastka i większości związków chemicznych, przy określonym ciśnieniu można wyznaczyć jedną, ściśle określoną temperaturę topnienia, która zarazem jest też jej temperaturą krzepnięcia. Pomiary takie wykonuje się na bardzo małych próbkach i przy jak najwolniejszym tempie zmiany temperatury. Niektóre związki chemiczne nie topią się w ogóle, gdyż rozkładają się przed osiągnięciem temperatury topnienia.

W przypadku mieszanin związków chemicznych i związków o bardzo wysokich masach cząsteczkowych takich jak polimery czy bopolimery, wyznaczenie jednej temperatury topnienia jest niewykonalne, gdyż proces ten jest dla takich substancji bardzo złożony. W przypadku polimerów, kompozytów i stopów metali bardzo często zamiast mówić o temperaturze topnienia, mówi się raczej o zakresie temperatur mięknienia.

Procesy topnienia prowadzone pod stałym ciśnieniem mają zawsze charakter endotermiczny (czyli taki, w którym pochłaniana jest energia), co oznacza, że do ich zajścia konieczne jest dostarczenie z zewnątrz określonej porcji energii termicznej. Wzór na energię (cieplną) potrzebną do stopienia określonej ilości ciała stałego  $m$  (w kilogramach) ma postać:

$$Q_t = m \cdot L$$

gdzie:

$Q_t$  - energia potrzebna do stopienia danej ilości substancji (dżul J),

$m$  - masa substancji (kg),

$L$  - ciepło topnienia - (J/kg).

Ciepło topnienia  $L$  jest podawane w tablicach i odnosi się najczęściej do topienia zachodzącego w temperaturze danej cieczy (i pod ciśnieniem normalnym).

Krzepnięcie substancji zachodzi w temperaturze krzepnięcia (dla wody 0°C). Temperatura topnienia (krzepnięcia) zależy nieznacznie od ciśnienia. Procesowi krzepnięcia towarzyszy wydzielanie ciepła, co jest równoważne temu, że krzepnięcie przy stałym ciśnieniu wymaga odprowadzenia ciepła z krzepnącej substancji.

Krzepnięciu roztworów towarzyszy zwykle rozdzielanie na poszczególne składniki.

Temperatura krzepnięcia roztworu zależy od stężenia roztworu. Temperatura, w której rozpoczyna się krzepnięcie roztworu jest zazwyczaj niższa od temperatury krzepnięcia czystego rozpuszczalnika, a dla mieszanin cieczy niższa od temperatur krzepnięcia cieczy składowych. Wielokrotne topienie i krzepnięcie używa się do rozdzielania lub oczyszczania substancji.

**Sublimacja** – przemiana fazowa bezpośredniego przejścia ze stanu stałego w stan gazowy z pominięciem stanu ciekłego. Zjawisko odwrotne do sublimacji to resublimacja.

Dla danej substancji sublimacja zachodzi w takich warunkach termodynamicznych (ciśnienie i temperatura), w których nie może ona istnieć w formie ciekłej. Przykładem ciała sublimującego w warunkach normalnych jest suchy lód czyli zestalony dwutlenek węgla.

**Rozpuszczanie** – proces fizykochemiczny polegający na takim zmieszaniu ciała stałego, gazu lub cieczy w innej cieczy lub gazie, że powstaje jednorodna, niemożliwa do rozdzielania metodami mechanicznymi mieszanina. Mieszanina taka nazywana jest roztworem, zaś ciecz, w której to się odbywa nazywana jest rozpuszczalnikiem.

Proces rozpuszczania nie jest uważany za reakcję chemiczną, gdyż w wyniku interakcji między substancją rozpuszczaną a rozpuszczalnikiem nie powstają nowe, trwałe wiązania chemiczne. Główną siłą napędową procesów rozpuszczania są słabe oddziaływania międzycząsteczkowe między substancją rozpuszczaną i rozpuszczalnikiem. W procesie rozpuszczania zostaje wydzielone lub pobrane ciepło rozpuszczania. W zależności od tego, który z tych procesów przeważa w układzie substancja rozpuszczana-rozpuszczalnik, proces rozpuszczania może prowadzić do oziębienia (proces endoenergetyczny) lub ogrzania się (proces egzoenergetyczny) całego układu.

**Rozpuszczalność** – ilość związku chemicznego, która tworzy roztwór nasycony w 100 g rozpuszczalnika w określonej temperaturze i ciśnieniu. Rozpuszczalność określa się w tych samych jednostkach jak stężenie, podając dodatkowo warunki, dla jakich została ona ustalona (zwykle są to tzw. warunki normalne). Mówiąc inaczej, rozpuszczalność określa jaka masa lub liczność danego składnika jest możliwa do rozpuszczenia w danym rozpuszczalniku w sprecyzowanych warunkach.

Rozpuszczalność substancji zależy od:

- rodzaju substancji rozpuszczanej,
- rodzaju rozpuszczalnika,
- temperatury,
- ciśnienia,
- siły jonowej,
- wpływu wspólnego jonu (na przykład wpływ pH na rozpuszczalność substancji amfoterycznych),
- kompleksowania.

Ze wzrostem temperatury, rozpuszczalność najczęściej rośnie dla cieczy i ciał stałych, zaś maleje dla gazów.

Rozpuszczalność gazów w cieczach jest określona przez prawo Henry'ego. Prawo to mówi, że ciśnienie parcjalne (ciśnienie, jakie wywierałby dany składnik mieszaniny gazów, gdyby w tej samej temperaturze sam zajmował tę samą objętość) tego gazu nad roztworem jest proporcjonalne do stężenia gazu rozpuszczonego w cieczy w danych warunkach

$$p = k \cdot c$$

gdzie:

k – stała zależąca od temperatury, rozpuszczalnika i gazu (na przykład, 769,2 (dm<sup>3</sup>·N/m<sup>2</sup>)/mol dla tlenu (O<sub>2</sub>) w wodzie w temperaturze 298 K),

$p$  – ciśnienie parcjalne gazu ( $\text{N/m}^2$ ),  
 $c$  – koncentracja gazu rozpuszczonego w cieczy ( $\text{mol/dm}^3$ ).

Inaczej mówiąc prawo Henry'ego opisuje zależność ilości (objętości)  $v$  gazu rozpuszczonego w jednostce masy lub objętości cieczy od ciśnienia tego gazu,  $p$ :

$$v = K_H(T)p$$

gdzie:

$K_H(T)$  jest stałą Henry'ego zależną od układu gaz-ciecz i temperatury.

Rozpuszczanie gazu w cieczy może być traktowane jako pochłanianie objętościowe, czyli absorpcja.

### Równowaga w układzie

Niezwykle ważną rzeczą jest pojęcie stanu równowagi, w dowolnym, nawet bardzo skomplikowanym układzie. Mówimy, że układ znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej, czyli w stanie w którym nie występują żadne przepływy energii, a wszystkie parametry układu mają ustalone w czasie wartości tak długo, jak długo warunki zewnętrzne pozostają niezmiennie.

Równoznaczne jest to ze stwierdzeniem, że w każdej z faz układu nie występują zmiany parametrów stanu (takich jak np. ciśnienie i temperatura), które są bodźcami dla przepływu energii. Tak rozumiany stan równowagi osiąga się przy spełnieniu trzech warunków:

- układ jest w równowadze mechanicznej, co oznacza, że ani we wnętrzu fazy, ani na jej granicach, ani między układem, a otoczeniem, nie występują niezrównoważone siły,
- układ jest w równowadze termicznej, co oznacza, że we wnętrzu fazy, ani na jej granicach, ani między układem, a otoczeniem, nie występuje przepływ energii cieplnej, czyli nie występują różnice temperatury,
- układ jest w równowadze chemicznej, którą określić można stałością i niezmiennością w czasie mas składników i składu poszczególnych faz układu.

### 4.4.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Co to jest faza?
2. Co to jest przemiana fazowa?
3. Od jakich parametrów zależy liczba faz w układzie?
4. Co to jest reguła faz?
5. Ile parametrów określa stan układu jednofazowego, a ile układu dwuskładnikowego?
6. Jakie znasz przemiany zachodzące na granicy faz?
7. Czym charakteryzują się koloidy?
8. Co to jest emulsja?
9. Jakie znasz efekty energetyczne towarzyszące przemianom fazowym?
10. Za pomocą jakiego wzoru można obliczyć energię (cieplną) potrzebną do odparowania cieczy?

### 4.4.3. Ćwiczenia

#### Ćwiczenie 1

Oblicz ilość ciepła potrzebną do przekształcenia 100 g wody ciekłej (alkoholu lub innej cieczy organicznej wskazanej przez nauczyciela) o temp. 20°C w parę wodną o temp. 100°C, wiedząc że średnie ciepło właściwe wody w tym przedziale temperatur wynosi 4,187 kJ·kg<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, a ciepło parowania wody w temperaturze wrzenia i pod ciśnieniem 1013,25 hPa wynosi 2,28 MJ·kg<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> (założyć, że utworzyło się bardzo mało pary przed osiągnięciem temp. 100°C).

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zgromadzić materiały i przybory potrzebne do wykonania ćwiczenia,
- 2) zapisać w zeszycie potrzebne wzory obliczeniowe,
- 3) obliczyć jaka ilość energii  $Q_1$  potrzebna jest na ogrzanie 100 g wody,
- 4) obliczyć jaka ilość energii  $Q_2$  potrzebna jest na przeprowadzenie 100 g wody w parę wodną,
- 5) obliczyć całkowitą energię w postaci ciepła jaka musi być dostarczona  $Q = Q_1 + Q_2$ ,
- 6) ustalić z nauczycielem zestaw próbek materiałów konstrukcyjnych niemetalicznych dla których będzie wykonane ćwiczenie,
- 7) dokonać analizy ćwiczenia,
- 8) zaprezentować pracę.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- Poradnik dla ucznia,
- kalkulator,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis.

#### Ćwiczenie 2

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych proces otrzymywania emulsji typu woda/olej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zgromadzić materiały i przybory potrzebne do wykonania ćwiczenia,
- 2) w zlewce o pojemności 100 cm<sup>3</sup> odważyć 4 g wosku pszczelego,
- 3) następnie ostrożnie dodawać kolejne składniki fazy tłuszczowej: 7,5 g oleju parafinowego, 5 g oliwy z oliwek,
- 4) fazę tłuszczową stopić i ogrzewać na łaźni wodnej do 70–75°C,
- 5) w zlewce o pojemności 25 cm<sup>3</sup> ogrzać wodę do 70–75°C (wstawić do łaźni wodnej razem z fazą tłuszczową),
- 6) w zlewce o pojemności 25 cm<sup>3</sup> odważyć 0,2 g boraksu i dodać pipetą 8,5 cm<sup>3</sup> ciepłej wody,
- 7) zamontować mieszadło mechaniczne,
- 8) roztwór wodny trzymać na łaźni wodnej i dodawać powoli mikropipetką do stopionego tłuszczu intensywnie mieszając,
- 9) całość mieszać do ostygnięcia (homogenizować w ten sposób, aby nie wcierać pęcherzyków powietrza do masy,
- 10) pod koniec dodać olejek zapachowy (lawendowy lub pomarańczowy).

Zachowanie emulsji pod wpływem wody:

- 11) pobrać niewielką ilość otrzymanych emulsji (około 0,5 g) do probówek,
- 12) dodać wody i wymieszać,
- 13) zanotować obserwacje.

Sprawdzanie rodzaju emulsji (dodać wskaźniki: oranż metylowy, sudan IV):

- 14) pobrać po grudce emulsji woda/olej na 2 szkiełka zegarkowe,
- 15) na jedno szkiełko wsypać szczyptę oranżu metylowego a na drugie sudan IV,
- 16) emulsje dokładnie rozetrzeć z barwnikami za pomocą bagietki,
- 17) emulsje z sudanem IV i oranżem metylowym nanieść na szkiełka mikroskopowe i obejrzyć pod mikroskopem,
- 18) zanotować obserwacje i wyciągnąć wnioski,
- 19) dokonać analizy ćwiczenia,
- 20) zaprezentować wyniki swojej pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowiskowa instrukcja laboratoryjna,
- воск pszczeli, olej parafinowy, boraks, oliwa z oliwek, olejek zapachowy,
- wskaźniki: oranż metylowy, sudan IV,
- waga analityczna,
- łaźnia wodna,
- mieszadło mechaniczne,
- mikroskop,
- szkiełka mikroskopowe,
- zlewki: 100 cm<sup>3</sup>, 25 cm<sup>3</sup>,
- probówki,
- bagietka,
- pipeta, mikropipeta,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis.

#### 4.4.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) zdefiniować pojęcie fazy?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) wymienić wielkości charakteryzujące stan układu?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) wyjaśnić co to jest wykres równowag fazowych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) wymienić przemiany zachodzące na granicy faz?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) wyjaśnić co to jest emulsja, koloid?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) obliczyć energię (cieplną) potrzebną do wyparowania cieczy?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

## 4.5. Procesy wymiany masy i energii

### 4.5.1. Materiał nauczania

Między układem a otoczeniem występuje przekazywanie energii. Ogólnie rzecz biorąc można mówić o trzech formach wymienianej energii:

- przepływ energii na sposób pracy,
- przepływ energii na sposób ciepła,
- przepływ energii drogą wymiany masy.

Przy zetknięciu się dwóch lub więcej ciał o różnej temperaturze następuje przepływ ciepła od ciała cieplejszego do ciała zimniejszego. Ciało oddające ciepło obniża swoją temperaturę, a ciało pobierające podwyższa. Ciepło jest, zatem, formą energii przekazywanej od jednego ciała do drugiego. Miarą stanu cieplnego ciała jest temperatura.

W układzie SI ilość ciepła  $Q$  wyrażamy w dżulach [J], natomiast temperaturę  $T$  — w kelwinach [K]. W życiu codziennym temperaturę mierzymy w stopniach Celsjusza [ $^{\circ}\text{C}$ ] i w tym przypadku oznaczamy ją małą literą  $t$ . Związek pomiędzy obiema skalami przedstawia równanie:

$$T = t + 273,15.$$

Przyrost temperatury jest w obydwu skalach jednakowy:  $\Delta T = \Delta t$ .

Ilość ciepła  $Q$  pobranego przy ogrzaniu ciała od temperatury  $T_1$  do temperatury  $T_2$  (lub oddanego przy jego stygnięciu od  $T_2$  do  $T_1$ ) zależy od rodzaju ciała i jest proporcjonalna do jego masy  $m$  i uzyskanej zmiany temperatury  $\Delta T = T_2 - T_1$ :

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T$$

Współczynnik proporcjonalności  $c$  nazywamy średnim ciepłem właściwym w przedziale temperatury od  $T_1$  do  $T_2$ . Wzór definiujący ciepło właściwe:

$$c = \frac{Q}{m \cdot \Delta T}$$

Ciepło właściwe określa ilość ciepła potrzebną do ogrzania jednostki masy ciała (kilograma) o jednostkę temperatury (o jeden Kelwin). Ciepło właściwe wyrażamy w  $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ .

Trzy podstawowe mechanizmy transportu ciepła (wymiany ciepła) to:

1. Przewodzenie - przekazywanie energii od jednej cząstki do drugiej, za pośrednictwem ruchu drgającego tych cząstek. Proces ten trwa dopóty, dopóki temperatura ciała nie zostanie wyrównana w całej rozpatrywanej objętości. Dotyczy to bezpośredniego kontaktu ciała z ciałem, części ciała z ciałem.
2. Promieniowanie - przekazywanie ciepła w postaci energii promieniowania, którego natura jest taka sama jak energii świetlnej,
3. Konwekcja (wnikanie) - wiąże się z ruchem konwekcyjnym gazów lub cieczy, wywołanym bądź różnicą gęstości (różnicą temperatur), bądź przez wymuszenie czynnikami zewnętrznymi.

Wymiana ciepła może zachodzić równocześnie dwoma lub trzema sposobami. Najczęściej odbywa się przez przewodzenie i konwekcję. Mechanizm transportu ciepła łączący wymienione sposoby ruchu ciepła nazywa się przenikaniem ciepła.

Wymiana masy - wszystkie te procesy, w których następuje przemieszczanie się składnika lub składników przez granice faz lub wewnątrz tej samej fazy.



Siłą napędową wymiany masy może być różnica wartości stężenia, ciśnienia i temperatury.

Wymiana masy to zjawisko powszechne w procesach technologicznych. Przykładowe procesy:

- krystalizacja: substancja krystalizowana przechodzi z roztworu do kryształu,
- ekstrakcja: składnik lub składniki ekstrahowane przechodzą z ciała stałego lub cieczy do rozpuszczalnika,
- absorpcja: rozdział mieszaniny gazowej lub usunięcie z niej jednego ze składników,
- desorpcja: polega na uwalnianiu cząsteczek, atomów lub jonów z powierzchni lub z masy jednej ciągłej fazy fizycznej do drugiej,
- adsorpcja: proces w którym wykorzystuje się zmiany stężenia składnika na powierzchni rozdziału faz, spowodowane oddziaływaniem sił powierzchniowych,
- destylacja: rozdzielanie mieszanin ciekłych, polegająca na wykorzystaniu przejścia fazowego ciec-z-gaz,
- suszenie: woda przemieszcza się przez granicę faz z ciała stałego lub cieczy do otaczającego gazu.

### **Molekularny ruch masy (dyfuzja)**

Dyfuzja jest procesem samorzutnym. Polega na rozprzestrzenianiu się cząsteczek jednej substancji w głąb drugiej na skutek bezładnego ruchu cieplnego cząsteczek materii. Dyfuzja jest zjawiskiem występującym w każdym stanie skupienia materii, powoduje mieszanie się różnych gazów, cieczy i ciał stałych. Oczywiście najłatwiej dyfuzja zachodzi w przypadku gazów, gdzie mamy do czynienia z małą koncentracją cząsteczek. Dla ciał stałych szybkość dyfuzji jest najmniejsza.

Dyfuzję przyspiesza zwiększenie różnicy stężeń. Na początku zjawisko przebiega szybciej niż w momencie bliskim wyrównania stężeń.

Celem dyfuzji jest wyrównanie stężeń w układzie dwóch faz i utworzenie w miarę możliwości jednorodnych roztworów.

Najbardziej złożony mechanizm ma dyfuzja w ciałach stałych. Zachodzi m.in. przez wymianę pary lub grupy atomów. Dyfuzja cząstek może zachodzić w jednym lub w dwóch kierunkach.

Dyfuzja dwukierunkowa to mieszanie się gazów w każdym stosunku i tworzenie roztworów ciekłych w granicach rozpuszczalności lub wzajemnej mieszalności składników.

Praktyczne wykorzystanie procesów dyfuzji, na przykład osmozy w technologii chemicznej sprowadza się do realizacji dwóch zasadniczych zadań:

- odzyskania rozpuszczalnika (wody) w stanie czystym praktycznie nie zawierającym substancji rozpuszczonych, rozproszonych, koloidalnych, pozostających w zateżonym roztworze (koncentracie),
- selektywnego rozdzielania substancji rozpuszczonych i rozproszonych między filtratem i koncentratem.

Szczegółowym rozwinięciem wyżej wymienionych kierunków jest proces odwróconej osmozy. Osmoza to dyfuzja cząsteczek rozpuszczalnika, na przykład wody przez membranę półprzepuszczalną, na przykład błonę komórkową oddzielającą dwa roztwory różniące się potencjałami chemicznymi. Różnica potencjałów chemicznych wynika z różnicy składu (stężenia) roztworów. Jeżeli pomiędzy takimi roztworami istnieje różnica potencjałów chemicznych, pojawia się wówczas proporcjonalne do niej tzw. ciśnienie osmotyczne, które wymusza przepływ cząsteczek przez membranę. Odwrócona osmoza to przepływ cząsteczek rozpuszczalnika od roztworu o wysokim stężeniu do roztworu o niższym stężeniu spowodowany przyłożeniem do cieczy o wysokim stężeniu ciśnienia większego niż ciśnienie osmotyczne. Odwrócona osmoza jest podstawą jednej z najlepszych metod odsalania wody

morskiej. Stosuje ją się także do:

- zateżania wód kopalnianych,
- zateżania wody płuczającej w fotografice celem odzyskania srebra,
- odzyskiwania sody z wód drenazowych kopalni węgla kamiennego,
- oczyszczania ścieków z farbiarni tekstyliów,
- zateżania popłuczyn masy celulozowej,
- zateżania wód ze składowisk śmieci,
- zmiękczenia wody,
- zateżania ługu posiarzynowego,
- zateżania ścieków zawierających rozpuszczalniki.

Zjawisko dyfuzji wykorzystywane jest ponadto w produkcji elektronicznych elementów półprzewodnikowych. Powszechne jest też wykorzystywanie dyfuzyjnych pomp próżniowych

Dyfuzja warunkuje zachodzenie wielu ważnych procesów w metalurgii, a także w materiałach niemetalicznych. Można tu wymienić przemiany fazowe, tworzenie roztworów stałych, spiekanie, obróbkę cieplno-chemiczną, utlenienie. Poza tym dyfuzja odgrywa pewną rolę w przeróbce plastycznej na gorąco, pełzaniu, krystalizacji i rekrystalizacji i innych.

Dyfuzja należy do najczęściej spotykanych zjawisk fizycznych w naturze. Dzięki zjawisku dyfuzji możliwy jest proces oddychania. Jest to dyfuzja przez barierę pęcherzykowo – włóściczkową między środowiskiem gazowym pęcherzyków płucnych, a środowiskiem płynnym krwi we włóściczkach. Dyfuzja tlenu odbywa się jednokierunkowo, z pęcherzyków do krwi, a dyfuzja dwutlenku węgla odwrotnie.

#### 4.5.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do ćwiczeń.

1. Co to jest układ termodynamiczny?
2. Jakie znasz formy przekazywania energii?
3. Jakie znasz mechanizmy wymiany ciepła?
4. Jakie znasz procesy wymiany masy?
5. Co to jest dyfuzja?
6. Jakie znasz praktyczne wykorzystanie procesów dyfuzji w technologii chemicznej i w naturze?

#### 4.5.3. Ćwiczenia

##### Ćwiczenie 1

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych badanie szybkości dyfuzji w agarze (substancja żelująca).

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 2) zorganizować stanowisko pracy,
- 3) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
- 4) odważyć 10 g żelatyny i w zlewce rozpuścić na gorąco w 70 ml wody,
- 5) do rozpuszczonej żelatyny dodać kilka kropel przygotowanego roztworu czerwieni metylowej i następnie kroplami dodać 0,1 N NaOH aż do alkalicznego odczynu,

- 6) następnie dopełnić mieszaniną żelatyny ze wskaźnikiem do 100 ml gorącą wodą,
- 7) żelatynę przelać do 3 probówek (do 3/4 wysokości) i pozostawić do skrzepnięcia,
- 8) pozostały roztwór żelatyny rozcieńczyć wodą destylowaną w stosunku 1:1,
- 9) przelać do 3 probówek (do 3/4 wysokości) i pozostawić do skrzepnięcia,
- 10) do każdej probówki nanieść pipetą po 1 ml stężonego HCl,
- 11) obserwować zmianę koloru żelatyny pod wpływem HCl i mierzyć głębokość dyfuzji co 15 minut,
- 12) przygotować tabelę według wzoru:

Nr pomiaru (co 15 minut)	Probówki z większym stężeniem			Probówki z mniejszym stężeniem		
	I	II	III	IV	V	VI
1						
2						
3						
4						

- 13) uzupełnić tabelę,
- 14) dokonać analizy ćwiczenia (od czego zależy tempo dyfuzji?),
- 15) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia,
- 16) uporządkować stanowisko pracy,
- 17) zaprezentować pracę.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowiskowa instrukcja laboratoryjna,
- odczynniki: agar – substancja żelująca, NaOH, HCl, czerwien metylowa,
- woda destylowana,
- papierki wskaźnikowe pH,
- waga analityczna,
- 6 probówek,
- zlewka,
- stoper,
- literatura,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis, linijka, ołówek.

#### 4.5.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

- |  | <b>Tak</b>               | <b>Nie</b>               |
|--|--------------------------|--------------------------|
| 1) wyjaśnić co to jest układ termodynamiczny?  | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 2) wymienić formy przekazywania energii?   | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 3) określić mechanizmy wymiany ciepła?   | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 4) wymienić procesy wymiany masy?  | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 5) wyjaśnić co to jest dyfuzja?  | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 6) podać praktyczne wykorzystanie procesów dyfuzji w technologii chemicznej i w naturze? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

## 4.6. Podstawowe procesy fizyczne w technologii chemicznej

### 4.6.1. Materiał nauczania

#### Destylacja

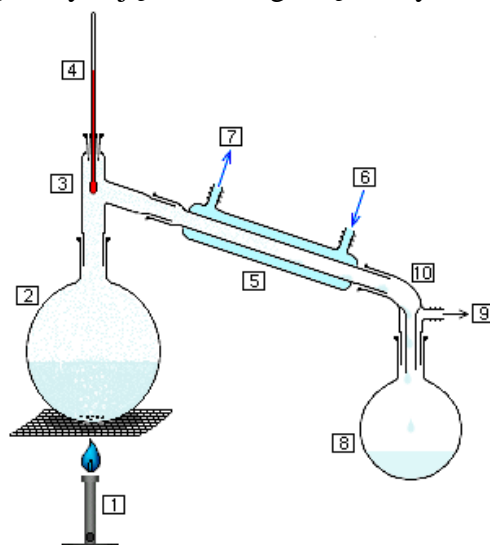
W przemyśle chemicznym, spożywczym i w innych pokrewnych w wyniku wielu procesów technologicznych otrzymuje się mieszaniny ciekłe dwu- lub wieloskładnikowe, które w celu wyodrębnienia poszczególnych składników ciekłych poddaje się rozdzielaniu.

Jedną z metod rozdzielania mieszanin ciekłych, wieloskładnikowych, jest destylacja.

Destylacja to rozdzielanie ciekłej mieszaniny związków chemicznych przez odparowanie, a następnie skroplenie jej składników. Schemat zestawu do destylacji prostej pokazano na rys. 16. W kolbie 2 znajduje się surowiec. W temperaturze wrzenia roztworu powstają opary które przepływając przez chłodnicę 5 kondensują się i są odbierane w odbieralniku 8. Podstawowym warunkiem jest tu różnica temperatur wrzenia rozdzielanych związków chemicznych. W mieszaninie dwuskładnikowej składnik A wrze pod ustalonym ciśnieniem w temperaturze  $t_A$ , składnik B w temperaturze  $t_B$ . Temperatura wrzenia mieszaniny składników A i B jest różna od  $t_A$  i  $t_B$  i zależy od jego składu (zawartości poszczególnych składników). W temperaturze wrzenia, nad roztworem powstaje para nasycona, w której znajduje się więcej składnika bardziej lotnego, czyli tego, który pod ciśnieniem, w jakim odbywa się proces, ma wyższą temperaturę wrzenia. Skład fazy gazowej jest równowagowy do składu fazy ciekłej. Oznacza to, że faza gazowa w danej temperaturze i pod danym ciśnieniem może mieć ściśle określony skład – opisany stanem równowagi. Zagadnienia te zostały opisane w rozdziale 4.4 (rys. 12). Gdyby proces destylacji był przeprowadzony w warunkach przedstawionych na rys. 12. z surowca o składzie  $z_a$  otrzymalibyśmy destylat o składzie  $z_p$  i ciecz wyczerpana o składzie  $z_c$ .

Odparowanie składnika bardziej lotnego, czyli przeprowadzenie go do fazy gazowej powoduje ubożenie fazy ciekłej w kolbie w składnik bardziej lotny, co powoduje że w następnym momencie prowadzenia procesu skład w kolbie jest inny niż w poprzednim, a więc jak wynika z rys. 12 – składy destylatu i cieczy wyczerpanej będą inne niż  $z_p$  i  $z_c$ .

Destylację stosuje się w celu wyizolowania lub oczyszczenia jednego lub więcej związków składowych. Z technologicznego punktu widzenia można rozróżnić dwa rodzaje destylacji: destylację prostą, destylacją równowagową i rektyfikację.



**Rys. 16.** Schemat zestawu do destylacji laboratoryjnej: 1 – palnik, 2 – kolba, 3 – nasadka destylacyjna, 4 – termometr, 5 – chłodnica, 6 – oliwka wlotowa wody, 7 – oliwka wylotowa wody, 8 – odbieralnik, 9 – oliwka próżniowa (gazu obojętnego), 10 – łącznik destylacyjny [27]

Jest to mało wydajny sposób rozdziału mieszanin (stosowany głównie w laboratoriach).

Rektyfikacja (destylacja frakcyjna, frakcjonowana, frakcjonująca) – z fizycznego punktu widzenia jest to proces destylacji kaskadowej (wielopoziomowej), w którym każdy stopień procesu jest zasilany produktem (destylatem) poprzedniego.

Rektyfikacja w warunkach przemysłowych zachodzi w specjalnych kolumnach rektyfikacyjnych choć czasami stosuje się też kolumny z płaszczem chłodzącym lub grzejnym

Destylacja jako metoda rozdzielania mieszanin ciekłych jest szeroko stosowana w technologii chemicznej, w przemyśle chemicznym i spożywczym. Dla przykładu można wymienić rozdzielanie ropy naftowej, smoły pogazowej, produktów różnego rodzaju syntez organicznych, brzeczek pofermentacyjnych w celu otrzymania alkoholu etylowego, butylowego, acetonu itp., rozdzielanie gazów skroplonych (na przykład powietrza).

### **Ekstrakcja**

Ekstrakcją nazywamy operację polegającą na częściowym lub całkowitym rozdzielaniu mieszaniny ciekłej lub stałej za pomocą rozpuszczalnika, w którym składniki mieszaniny wykazują różną rozpuszczalność. W przypadku rozdzielania tą metodą mieszaniny stałej proces nazywamy ługowaniem, natomiast w przypadku rozdzielania mieszanin ciekłych – ekstrakcją właściwą lub po prostu ekstrakcją.

Ekstrakcja polega na kontaktowaniu surówki ekstrakcyjnej (roztwór surowy składający się z rozpuszczalnika pierwotnego A i substancji rozpuszczonej B, którą należy wyekstrahować) z odpowiednio dobranym rozpuszczalnikiem wtórnym (C) – ekstrahentem. Po dodaniu rozpuszczalnika wtórnego składnik ekstrahowany (B) przechodzi w znacznej części z surówki do rozpuszczalnika wtórnego, tworząc wraz z rozpuszczalnikiem C – ekstrakt. Pozostałość poekstrakcyjna, czyli rozpuszczalnik A z pozostałościami substancji ekstrahowanej B jest nazywana rafinatem.

W przypadku gdy rozpuszczalnik wtórny (C) wykazuje zupełną nierozpuszczalność w rozpuszczalniku pierwotnym (A) oraz gdy nie występują zjawiska asocjacji lub dysocjacji składnika ekstrahowanego (B) może być zastosowane prawo podziału Nernsta. Według tego prawa w danej temperaturze stosunek zawartości składnika ekstrahowanego w ekstrakcie i rafinacie jest stały:

$$k = \frac{Y}{X}$$

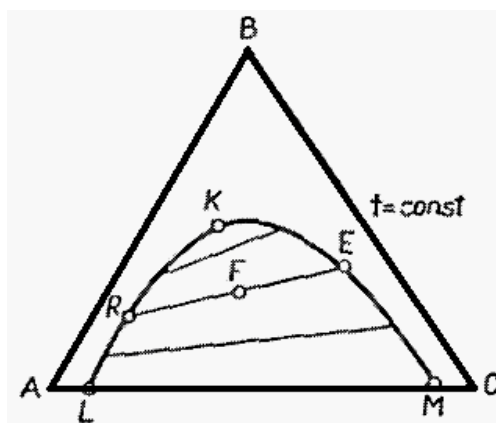
gdzie:

k - współczynnik podziału,

Y - zawartość składnika ekstrahowanego w ekstrakcie,

X - zawartość tego składnika w rafinacie.

Jeżeli rozpuszczalnik pierwotny (A) i rozpuszczalnik wtórny (C) rozpuszczają się częściowo w sobie, do przedstawiania równowagi ekstrakcyjnej stosuje się tzw. trójkąt Gibbsa przedstawiony na rys. 17.

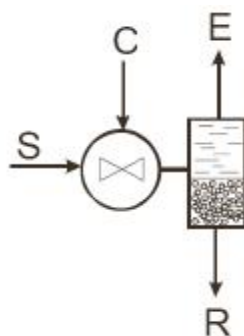


Rys. 17. Równowaga ekstrakcyjna w trójkącie Gibbsa [29]

Krzywa LKM podaje składy obu faz ciekłych, wzajemnie względem siebie nasyconych (dane równowagi ciecz-ciecz). Pole wyznaczone krzywą LKM pokazuje składy roztworu ciekłego dwufazowego – w zakresie tych stężeń ekstrakt i rafinat nie mieszają się ze sobą. Cięciwy łączą składy obu faz (E - ekstrakt, R - rafinat). Długości tych cięciw, czyli różnica składów tych faz maleje do zera w punkcie krytycznym (K). Jeżeli dana jest mieszanina o składzie (F), wówczas podzieli się ona na rafinat (R) i ekstrakt (E). Na zewnątrz krzywej granicznej mamy roztwory jednofazowe.

Przemysłowe prowadzenie procesu ekstrakcji określa pewne wymagania stawiane dobremu ekstrahentowi. Najważniejszym i zarazem koniecznym warunkiem jest jego ograniczona mieszalność z rozpuszczalnikiem pierwotnym, powinien on ekstrahować głównie pożądaną składnik (selektywność), powinien różnić się znacząco gęstością od rozpuszczalnika pierwotnego, istotna jest również łatwość jego regeneracji, współczynnik podziału w danym układzie powinien mieć jak największą wartość, pomiędzy rozpuszczalnikiem pierwotnym i wtórnym powinno być optymalne napięcie międzyfazowe tak, aby ciecze łatwo nie emulgowały, ale również zbyt szybko nie zachodziła koalescencja (dłuższy czas kontaktu międzyfazowego ułatwia dyfuzję). Rozpuszczalnik wtórny nie powinien działać niszcząco na aparaturę, ani reagować ze składnikami surowki, powinien być on tani, najlepiej nietoksyczny, ekologicznie bezpieczny. Przy tak licznych wymaganiach należy wybierać optymalne rozwiązania.

Prosty sposób jednostopniowy (rys. 18) polega na zmieszaniu surowki z ekstrahentem. Po osiągnięciu stanu równowagi fizykochemicznej następuje rozwarstwienie mieszaniny na ekstrakt i rafinat.



Rys. 18. Schemat prostego, jednostopniowego procesu ekstrakcyjnego: S – surowiec, C – rozpuszczalnik, E – ekstrakt, R – rafinat [29]

W przypadku założenia całkowitej niemieszalności dwóch rozpuszczalników, bilans materiałowy składnika ekstrahowanego można zapisać jako:

$$SX_0 = SX + CY$$

gdzie:

S - ilość rozpuszczalnika pierwotnego w surówce [kg],

$X_0$  - zawartość składnika ekstrahowanego [kg B/kg A],

C - ilość rozpuszczalnika wtórnego [kg],

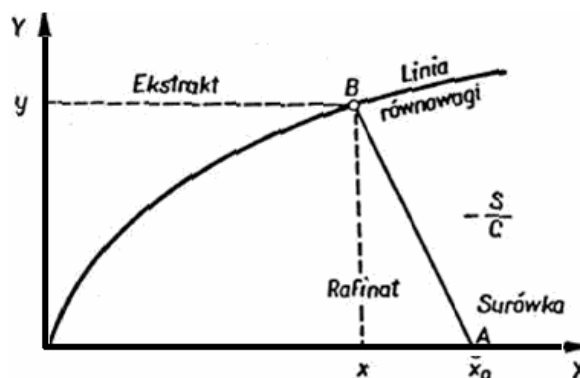
Y - zawartość składnika ekstrahowanego w ekstrakcie [kg B/kg C],

X - zawartość składnika ekstrahowanego w rafinacie [kg B/kg A].

Rozwiązując powyższe równanie względem Y otrzymamy:

$$Y = -\frac{S}{C}(x - x_0)$$

Zależność tą ilustruje rys. 19.



Rys. 19. Graficzny bilans ekstrakcji jednostopniowej [29]

Linia AB wychodząca z punktu o współrzędnych  $[x_0, y = 0]$  przecina krzywą równowagi w punkcie B, wyznaczając skład ekstraktu y i rafinatu x.

Ekstrakcja w technologii chemicznej ma szerokie i ugruntowane zastosowania jako metoda rozdzielania i oczyszczania, zarówno w skali laboratoryjnej (szczególnie w analizie chemicznej) jak i w technologiach wielkoprzemysłowych, na przykład w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym. W dziedzinie ochrony środowiska rozwijającym się obszarem zastosowań ekstrakcji jest wydzielenie z wód ściekowych zanieczyszczeń występujących w umiarkowanie niskich (nie śladowych) stężeniach (na przykład nitrobenzenu, fenolu, aniliny, pirydyny, kwasu mrówkowego i octowego oraz formaldehydu).

### Adsorpcja

Adsorpcja jest to zjawisko gromadzenia się substancji (gazu, pary, składnika roztworu) na powierzchni ciała stałego. W praktyce często zachodzi ona jednocześnie z absorpcją, która polega na pochłanianiu danej substancji przez całą objętość ciała stałego. Oba zjawiska nazywa się sorpcją. Substancja adsorbująca nosi nazwę adsorbentu, a adsorbowana – adsorbatu.

W zależności od rodzaju sił powodujących proces rozróżnia się adsorpcję fizyczną i chemisorpcję.

Adsorpcja fizyczna zachodzi wskutek działania przyciągania międzycząsteczkowego (sił Van der Waalsa). Cząsteczki na powierzchni ciała stałego mają tylko częściowo wysyczone siły przyciągania międzycząsteczkowego. W rezultacie ciało stałe może gromadzić na swojej powierzchni cząsteczki adsorbentu. Oczywiście im większa powierzchnia, tym adsorbuje się na niej większa ilość substancji. Różnego rodzaju pęknięcia, pory, kanaliki itp. zwiększają znacznie powierzchnię adsorbentu. W adsorpcji nie uczestniczy jednak cała powierzchnia adsorbentu, lecz tylko pewne jej obszary, zwane centrami aktywnymi, w których działające siły są szczególnie duże. Centrami są różnego rodzaju zagłębienia, kanaliki itd. w których

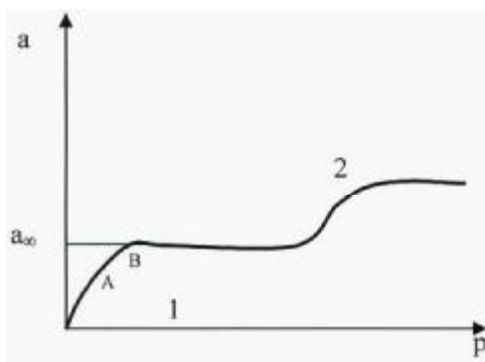
stosunkowo słabe siły międzycząsteczkowe nakładają się na siebie.

Struktura kanalikowa (na przykład w węglu aktywnym) sprzyja nie tylko rozwinięciu powierzchni, lecz także znacznemu wzrostowi powierzchniowej gęstości centrów aktywnych. Dla orientacji można dodać, że powierzchnia rzeczywista 1 g węgla wynosi  $500 \text{ m}^2$ . Innymi silnymi adsorbentami są ziemia krzemkowa i żel krzemionkowy.

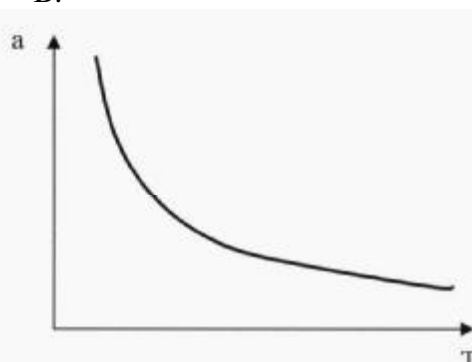
Jeżeli siły wiążące adsorbat na powierzchni adsorbentu mają naturę wiązania chemicznego (tzn. są realizowane z udziałem elektronów), mamy do czynienia z adsorpcją chemiczną (chemisorpcją). Centrami aktywnymi są różne wypukłości, krawędzie, naroża itd., gdzie znajdują się atomy, cząsteczki lub jony nie mają w pełni wysyconych wiązań. Chemisorpcja nie jest jednak reakcją chemiczną. Zaadsorbowana cząsteczka w zasadzie zachowuje swoją tożsamość. Ulega jedynie pewnym naprężeniom, co osłabia w niej wiązania i zwiększa jej reaktywność (obniża barierę energetyczną reakcji). Może to mieć związek z katalitycznym działaniem niektórych ciał stałych.

Ilość zaadsorbowanego gazu lub pary jest tym większa, im wyższe są temperatury wrzenia i krytyczna adsorbentu. W stałej temperaturze ( $T = \text{const}$ ) ilość substancji zaadsorbowanej  $a$  (na przykład w molach adsorbentu na 1 kg adsorbentu) zwiększa się w zależności od ciśnienia  $p$  (rys.20A). Początkowo wielkość  $a$  wzrasta niemal liniowo, przybierając pod odpowiednio dużymi ciśnieniami stałą wartość  $a_\infty$ . Podwyższenie temperatury zmniejsza wielkość  $a$  (rys. 20B). W podwyższonej temperaturze wzrasta energia cząsteczek adsorbentu, co utrudnia ich utrzymanie na powierzchni adsorbentu zarówno w przypadku adsorpcji fizycznej, jak i chemisorpcji.

A.



B.



**Rys. 20.** A: Izoterma adsorpcji gazów i par, B: Ilość adsorbentu w funkcji temperatury, 1 – adsorpcja jednocząsteczkowa, 2 – adsorpcja kolejnych warstw [27]

Substancja rozpuszczona tym silniej się adsorbuje, im gorzej rozpuszcza się w danym rozpuszczalniku. O ilości zaadsorbowanego rozpuszczalnika decyduje jego zdolność zwilżania adsorbentu, na przykład woda źle zwilża węgiel aktywny i dlatego z roztworu wodnego adsorbuje się głównie substancja rozpuszczona.

Wykorzystanie zjawisk adsorpcyjnych przebiegających na granicach faz: gaz (para) – ciało stałe oraz ciecz - ciało stałe od dawna stanowi podstawę technik rozdzielania mieszanin gazowych i ciekłych. Stanowi jeden z etapów ciągu oczyszczania lub rozdzielania układów wieloskładnikowych. Metody tej używa się do odzyskiwania związków organicznych ze strumieni powietrznych, usuwanie tlenków siarki i azotu z gazów odlotowych, uzdatnianie wody pitnej, odbarwianie cieczy. Jest to metoda rozdzielania w procesach osuszania gazów lub odzyskiwania rozpuszczalników (rozdzielanie powietrza na składniki, wydzielanie wodoru z gazów rafineryjnych, rozdzielanie izomerów w fazie ciekłej, rozdzielanie kwasów tłuszczowych). W ostatnim ćwierćwieczu obserwuje się niezwykle burzliwy rozwój technologii adsorpcyjnej ukierunkowany na zastosowania w różnych gałęziach przemysłu (chemiczny, petrochemiczny, farmaceutyczny, ochrona środowiska).



Równocześnie obok tradycyjnych zastosowań adsorbentów pojawiają się nowe, niekonwencjonalne jak na przykład adsorpcyjne magazynowanie paliw gazowych (metan, wodór).

## **Absorpcja**

Absorpcja to proces polegający na wnikaniu cząsteczek, atomów lub jonów do rdzenia innej substancji tworzącej dowolną fazę ciągłą – (gazu, cieczy, ciała stałego itp.). Absorpcji nie należy mylić z adsorpcją, która jest zjawiskiem powierzchniowym. Absorpcja, adsorpcja i wymiana jonowa są wspólnie nazywane procesami sorpcji.

Jest to proces dyfuzyjny zachodzący podczas bezprzeponowego zetknięcia cieczy z gazem zawierającym składnik, który chcemy z niego usunąć. Składnik gazowy pochłaniany przez ciecz nazywa się absorbentem, a ciecz używana do pochłaniania określonego składnika nazywa się absorbentem.

Absorbentami są: woda, roztwory kwasów, zasad, soli o właściwościach utleniających lub redukujących. Szybkość absorpcji zwiększa się wówczas, gdy zachodzi reakcja chemiczna między cieczą i zanieczyszczeniem w gazie. Podczas absorpcji z reakcją chemiczną składnik ze strumienia gazu reaguje z substancją zawartą w cieczy, w wyniku, czego powstaje produkt o właściwościach odmiennych od substancji wyjściowej. Absorpcja stosowana jest wówczas, gdy stężenie zanieczyszczeń wynosi kilka procent a w przypadku gazów rozcieńczonych, gdy są one łatwo rozpuszczalne w absorbencie.

Absorpcja jest jedną z zasadniczych metod usuwania zanieczyszczeń kwaśnych takich jak  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  i in. przy oczyszczaniu gazów odlotowych.

## **Krystalizacja**

Krystalizacja to proces powstawania fazy krystalicznej z fazy ciekłej, roztworu lub fazy gazowej. Krystalizacja jest procesem egzotermicznym (proces w którym wydziela się energia podnosząc temperaturę układu i otoczenia). Przeprowadza się ją w celu wyodrębnienia związku chemicznego z roztworu. Mieszaniny jednorodnej cieczy (roztwarzalnik) i ciała stałego (substancja rozpuszczona) mają graniczne stężenie, w którym rozpoczyna się proces krystalizacji.

Krystalizacja z fazy ciekłej jest powszechnie występującym zjawiskiem w naturze. Większość związków chemicznych ma ściśle określoną temperaturę, w której ulega krystalizacji. W przypadku mieszanin temperatura krystalizacji zależy od składu mieszaniny.

Zwykle proces krystalizacji przebiega w trzech częściach zwanych fazami:

- pierwsza to nukleacja – powstawanie zarodków krystalizacji, czyli miejsc, od których kryształy zaczynają powstawać,
- druga to swobodny wzrost pojedynczych kryształów zwany propagacją krystalizacji,
- trzecia faza to zlepianie się pojedynczych kryształów w większe struktury i powstawanie tzw. mikrostruktury krystalicznej.

Przy odpowiednim doborze warunków krystalizacji można uniknąć trzeciej fazy krystalizacji i uzyskać tzw. monokryształy, które nie są zlepkami małych kryształków tylko jednorodnymi dużymi kryształami. Zwykle jednak występują wszystkie trzy etapy. Liczba i rozkład przestrzenny zarodków, szybkość i stopień doskonałości propagacji oraz sposób w jaki odbywa się trzecia faza krystalizacji są silnie zależne od warunków ich prowadzenia takich jak szybkości chłodzenia, czystości materiału, kształtu naczynia itp. Przebieg krystalizacji ma decydujące znaczenie na mikrostrukturę skryształizowanego materiału, co powoduje, że warunki krystalizacji mają ogromny wpływ na własności mechaniczne materiałów, które przerabia się przez topienie i ponowne zestalenie (metale, tworzywa sztuczne i szkło).

Proces krystalizacji z roztworu przeprowadza się zwykle w celu wyodrębnienia

i oczyszczenia wybranego związku chemicznego. Każdy układ rozpuszczalnik – związek chemiczny ma pewne graniczne stężenie, zwane stężeniem nasycenia, od którego rozpoczyna się krystalizacja. Stężenie to maleje ze spadkiem temperatury. Krystalizację z roztworu przeprowadza się poprzez schłodzenie roztworu lub odparowanie rozpuszczalnika. Można też przeprowadzać krystalizację dodając stopniowo do roztworu ciecz, w której nie rozpuszcza się jeden z jego składników.

Proces ten odbywa się w podobny sposób jak zwykła krystalizacja z fazy ciekłej, większe jednak znaczenie ma tu pierwszy i drugi etap krystalizacji, a trzeciego etapu można łatwiej uniknąć.

Krystalizacja z fazy ciekłej ma ogromne znaczenie technologiczne przy obróbce cieplnej takich materiałów jak metale, tworzywa sztuczne, sztucznie i naturalne włókna, oraz szkło.

Krystalizacja jest jedną z podstawowych metod oczyszczania i rozdzielania mieszanin na skalę laboratoryjną i przemysłową w technologii chemicznej. Stałe związki organiczne, bezpośrednio wydzielone w reakcji, nie są zwykle czyste, lecz zawierają niewielkie ilości innych związków (tzw. zanieczyszczeń) powstających jednocześnie z pożądanym produktem reakcji. Oczyszcza się je zazwyczaj przez krystalizację z odpowiedniego rozpuszczalnika lub z mieszaniny rozpuszczalników.

Proces krystalizacji ma zastosowanie do rozdzielania mieszanin jednorodnych, z których jedna jest cieczą a druga ciałem stałym rozpuszczalnym w wodzie lub innych rozpuszczalnikach.

### **Wymiana jonowa**

Sposoby oczyszczania wody są zależne od tego, do jakich celów oczyszczania woda jest przeznaczona. Szczególną uwagę należy poświęcić oczyszczaniu wody używanej do wytwarzania pary w kotłach parowych. Oprócz usunięcia zanieczyszczeń stałych i koloidalnych, woda, którą nazywa się wodą kotłową, musi być wolna od soli wapnia i magnezu. Powodują one wytrącanie się węglanów w postaci kamienia kotłowego osiadającego na ściankach aparatu, co zmniejsza przewodnictwo cieplne. W pewnych przypadkach samo usunięcie soli wapnia i magnezu nie wystarcza i dlatego konieczne jest usunięcie z wody wszystkich soli lub zmniejszenie ich ilości. Całkowite usunięcie soli z wody zwane dejonizacją przeprowadza się za pomocą wymiennicy jonowych.

Duże znaczenie ma także zmniejszenie zawartości soli w wodach morskich. Wśród opracowanych lub opracowywanych metod uzdatniania wody morskiej do celów gospodarczych należy wymienić następujące:

- destylacja wody morskiej w wielodziałowych wyparkach specjalnej konstrukcji, ze względu na tworzenie się kamienia kotłowego,
- wymrażanie, które pozwala oddzielić prawie czysty lód od stężonego roztworu soli,
- elektroliza przy zastosowaniu membran z jonitów, pozwalająca uzyskać wodę o zmniejszonym stężeniu soli, zdatną do picia,
- odwrócona osmoza.

Woda do zasilania kotłów parowych powinna być tak oczyszczona aby nie tworzył się kamień kotłowy i żeby nie zachodziła korozja kotła. Nawet czysta woda działa korodująco, zwłaszcza w podwyższonych temperaturach. Rozpuszczone w wodzie wolne kwasy nieorganiczne, tlen, dwutlenek węgla, azotany, chlorki oraz siarczany magnezu i potasu zwiększają korodujące działanie wody.

Proces uzdatniania wody jest więc w istocie procesem jej zmiękczenia, a ponadto polega na usuwaniu domieszek gazów.

Metody fizykochemiczne zmiękczenia wody polegają na wymianie jonów wapnia, magnezu i żelaza na jony sodowe lub wodorowe. Jest to możliwe przy zastosowaniu jonitów, kationów lub anionitów. Kationity mogą być zarówno związkami nieorganicznymi

(na przykład  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) zdolnymi do wymiany jonu sodowego jak i organicznymi, w których występują grupy funkcyjne (takie jak  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ) zdolne do wymiany jonu wodorotlenowego czy węglanowego  $\text{CO}_3^{2-}$  na inny anion znajdujący się w wodzie, na przykład  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ .

Aniony zawierają takie grupy funkcyjne, jak:  $\text{N}(\text{R}_3)^+$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$  i  $-\text{NR}_2$ .

Podstawową technologiczną cechą jonitów jest ich pojemność wymienna lub adsorpcyjna ( $E_p$ ). Wyraża się ona liczbą moli jonów zaadsorbowanych przez jednostkę objętości jonitu do momentu pojawienia się w wodzie jonów powodujących twardość po przepuszczeniu danej objętości wody przez jonit. Wymienną pojemność jonitu oblicza się według wzoru:

$$E_p = \frac{(T_{w_0} - T_z) \cdot V_0 \cdot 1000}{V_k}$$

gdzie:

$E_p$  - pojemność wymienna jonitu,  $\text{mmol}/\text{m}^3$ ,

$T_{w_0}$  - twardość ogólna próbki badanej wody,  $\text{mmol}/\text{dm}^3$ ,

$T_z$  - zakres dopuszczalnej twardości wody zmiękczonej,  $\text{mmol}/\text{dm}^3$ ,

$V_0$  - całkowita objętość wody, przepuszczonej przez jonit, której twardość jest równa  $T_z$ ,  $\text{dm}^3$ ,

$V_k$  - objętość kationity,  $\text{dm}^3$ .

W zależności od potrzeb w stosunku do zmiękczonej wody, dopuszczalna jest odpowiednia twardość wody, przy której cykl zmiękczenia uważa się za zakończony (najczęściej wynosi ona  $0,1-0,2 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ).

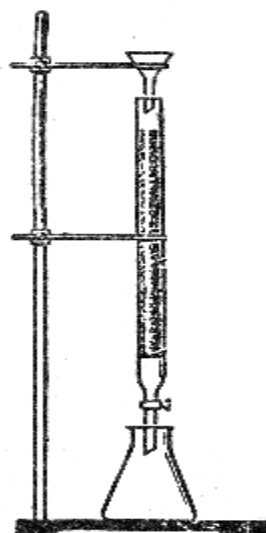
Reakcja jonowej wymiany między jonami jonitu i wody jest odwracalna. Bardzo szybko ustala się stan równowagi.

Stosowanie kationitu w formie wodorowej prowadzi do uzyskania wody kwaśnej, którą następnie należy zobojętnić sodą. W przypadku kationitu wymieniającego jony sodowe powstaje wodorowęglan sodu, wymagający z kolei zobojętnienia za pomocą kwasu. Jednoczesne zastosowanie anionitu i kationitu pozwala na całkowite odmineralizowanie wody.

Technologiczny proces dejonizacji wody: Woda surowa jest kierowana do kolumny kationitowej, w której następuje wymiana kationów na jony wodorowe. Otrzymuje się więc z tej kolumny wodę kwaśną, która jest kierowana do kolumny anionitowej. W kolumnie tej następuje wymiana anionów na jony  $\text{OH}^-$  lub  $\text{CO}_3^{2-}$  czyli pełna dejonizacja wody. Po wyczerpaniu zdolności wymiennej, złoża kationitowe są regenerowane za pomocą kwasu, a złoża anionitowe - za pomocą sody. Możliwość regeneracji jonitów jest ich dużą zaletą dlatego są coraz powszechniej stosowane, pomimo ich dość wysokiej ceny.

W warunkach laboratoryjnych uczniowie mogą przeprowadzić proces dejonizacji wody na jonitach wykonując doświadczenie albo przy użyciu niedużej kolumny rys. 21, albo na jonowymiennym laboratoryjnym zestawie aparaturowym.

Kolumna kationowymienna ma postać rury szklanej o długości 70 cm i średnicy 3 cm. W dolnej części rura ta jest zwężona i wypełniona watą szklaną lub spiekami oraz zakończona kranem. Wypełnia się ją kationitem do wysokości 50 cm.



Rys. 21. Kolumna wypełniona kationitom [26]

Proces wymiany jonowej znajduje głównie zastosowanie do:

- zmiękczenia,
- demineralizacji i odsalania,
- usuwania fosforanów i azotanów,
- usuwania azotu amonowego, metali i radionuklidów,
- usuwania niektórych zanieczyszczeń organicznych.

## Suszenie

W przemyśle chemicznym, spożywczym, ceramicznym i innych bardzo często otrzymuje się produkty w stanie stałym, zawierające pewne ilości cieczy, którą należy usunąć w celu uzyskania produktu w stanie suchym. Uzyskanie materiału nie zawierającego cieczy lub zawierającego niewielkie jej ilości możliwe jest w wyniku odparowania tej cieczy w procesie suszenia. Ciecz nasycającą materiał stały, niezależnie od jej rodzaju, nazywamy wilgocią. Najczęściej wilgocią jest woda, a więc proces suszenia w tym przypadku sprowadza się do odparowania wody. Otrzymanie produktu w stanie suchym ma na celu: uchronienie go przed procesami gnilnymi, zmniejszenie masy, ułatwienie transportu materiału, uzyskanie materiału o odpowiednich własnościach użytkowych. Ze względu na duży koszt energii cieplnej zużywanej do odparowania wilgoci z materiału część wilgoci, jeżeli jest to możliwe należy oddzielić od materiału przez prasowanie lub wirowanie (a więc w sposób mechaniczny). Niekiedy pomimo bardzo dużej zawartości wilgoci jest to niemożliwe i wówczas całą wilgoć należy usuwać w procesie suszenia. Wilgoć znajdująca się w materiale wilgotnym, poddawany suszeniu, może być z nim w różny sposób związana, co ma istotny wpływ na przebieg procesu suszenia. Może być ona związana: mechanicznie, fizykochemicznie i chemicznie.

Mechanicznie związaną wilgoć usuwa się z materiału przez prasowanie lub wirowanie.

Poza metodami mechanicznymi i cieplnymi spotyka się metody chemiczne usuwania wilgoci, które polegają na pochłanianiu pary wilgoci przez substancje higroskopijne, jak na przykład stężony kwas siarkowy, pięciotlenek fosforu, chlorek wapniowy itp. Metody chemiczne usuwania wilgoci na skalę przemysłową są rzadko stosowane. Szersze zastosowanie znajdują one w laboratoriach.

Szybkość suszenia zależy od rodzaju materiału i jego struktury. W pierwszym etapie usuwana jest wilgoć swobodna z powierzchni materiału przez odparowanie wilgoci. Proces odbywa się ze stałą szybkością (jest to I okres suszenia). W II okresie suszenia wilgoć jest

usuwana z wnętrza materiału, czyli ciepło dostarczone do suszonej substancji jest przewodzone do jej wnętrza i powoduje odparowanie wilgoci a następnie transport pary na zewnątrz ciała suszonego. W tym okresie szybkość suszenia stale spada.

Duża różnorodność właściwości fizycznych i chemicznych suszonych materiałów powoduje, że istnieje wiele sposobów prowadzenia procesu suszenia i rozwiązań konstrukcyjnych aparatów do suszenia – suszarek.

Suszenie może być prowadzone pod ciśnieniem zwiększonym, atmosferycznym lub pod próżnią. Jako czynniki grzejne są stosowane: powietrze, gazy spalinowe, para wodna, prąd elektryczny, promieniowanie podczerwone i ultrakrótkie, prądy o wysokiej częstotliwości.

Ocena techniczno-procesowa suszarek jest dokonywana na podstawie czasu suszenia, szybkości właściwej suszenia wyrażanej w kilogramach odparowanej wilgoci na jednostkę powierzchni grzejnej w jednostce czasu [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ], wydajności suszenia odniesionej do strumienia masy surowca lub produktu, zużycia mocy, sprawności energetycznej i innych.

## Filtracja

Filtracja – metoda oddzielania substancji stałych od cieczy i gazów, poprzez mechaniczne zatrzymanie jednego ciała stałego w przegrodach porowatych (filtrach) przy użyciu odpowiednich aparatów. Ciecz lub gaz otrzymane po filtracji nazywa się filtratem. Filtracja jest najczęściej stosowanym sposobem oddzielania ciał stałych od cieczy.

Produktem filtracji jest na przykład ciecz oczyszczona do wymaganego poziomu lub/i zagęszczona faza stała, oddzielona od tej cieczy. Zawiesina fazy stałej w cieczy charakteryzowana jest przez stężenie masowe fazy stałej oraz rozmiary cząstek, tworzących zawiesinę. Biorąc pod uwagę własności zawiesiny oraz wymagania skuteczności rozdzielania tej zawiesiny, wyróżniamy następujące typy filtracji:

- filtracja ciśnieniowa (plackowa),
- filtracja dynamiczna,
- filtracja membranowa,
- filtracja węgłbna.

Pierwsze dwa typy filtracji służą zwykle do wstępnego rozdzielania zawiesin. Stosuje się je na ogół do układów o dużym stężeniu cząstek i o stosunkowo dużych rozmiarach (powyżej  $100 \mu\text{m}$ ). Filtracja membranowa używana jest do usuwania bardzo niewielkich ilości cząstek o rozmiarach submikronowych i nanometrycznych (ultra i nanofiltracja). Przeznaczona jest z reguły do specjalnych zadań czystych technologii lub zastosowań medycznych. Filtracja węgłbna polega na usuwaniu cząstek fazy stałej występujących w cieczy w niewielkich stężeniach masowych, rzędu  $10 \text{ mg/l}$ , poprzez przepuszczanie zawiesiny przez warstwę złoża, zbudowanego z ziaren piasku lub włókien polimerowych. W trakcie przepływu przez złożo, cząstki osadzają się na ziarnach lub na włóknach, tworząc aglomeraty usuniętych cząstek. Czysta ciecz opuszcza filtr. Filtrację węgłbną stosuje się do oczyszczania płynów zawierających cząstki zawiesiny o rozmiarach  $0,5\text{--}100 \mu\text{m}$ . Znajduje ona zastosowanie do oczyszczania wody spożywczej i technologicznej oraz do oczyszczania innych płynów. Filtracja węgłbna często łączona jest z filtracją membranową jako wstępny etap oczyszczania i zabezpieczania filtrów membranowych.

Jakość filtra określona jest przez:

- skuteczność filtracji,
- spadek ciśnienia na filtrze,
- pyłochłonność filtra.

Skuteczność filtracji  $\eta$  definiowana jest jako iloraz ilości cząstek zatrzymanych na filtrze do ilości cząstek napływających na filtr:

$$\eta = \frac{\eta_0 - \eta_k}{\eta_0} \cdot 100\%$$

gdzie:

$\eta_0$  - stężenie cząstek w oczyszczonej zawieszynie [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ],  
 $\eta_k$  - stężenie cząstek za filtrem [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ].

#### 4.6.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do ćwiczeń.

1. Jakie znasz zastosowanie procesów: destylacji, wymiany jonowej w technologii chemicznej?
2. Na czym polega proces ekstrakcji i jakie ma zastosowanie?
3. Na czym polega proces adsorpcji?
4. Na czym polega proces absorpcji?
5. Do czego służy krystalizator?
6. Co to jest demineralizacja i w jaki sposób się ją przeprowadza?
7. Od czego zależy szybkość suszenia i jakie znasz etapy procesu suszenia?
8. Na czym polega proces filtracji?

#### 4.6.3. Ćwiczenia

##### Ćwiczenie 1

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych proces wyodrębniania i oczyszczania związków chemicznych metodą destylacji prostej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 2) zorganizować stanowisko pracy,
- 3) przestrzegać zasad bezpieczeństwa i higieny pracy,
- 4) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
- 5) przed montażem zestawu do destylacji prostej wlać do kolby destylacyjnej mieszaninę składającą się z  $50 \text{ cm}^3$  wody,  $8 \text{ cm}^3$  acetonu i  $8 \text{ cm}^3$  glikolu etylenowego przeznaczonego do destylacji,
- 6) wrzucić kamyczek wrzenny i zmontować aparaturę,
- 7) uruchomić przepływ wody przez chłodnicę i rozpocząć ogrzewanie, obserwując wskazania termometru. Pierwsza porcja destylatu, przechodząca przez chłodnicę przy ciągle rosnących wskazaniach termometru stanowi przedgon,
- 8) zbierać ją w całości do pierwszego odbieralnika,
- 9) po ustaleniu się temperatury (destylacja zazwyczaj wtedy ulega znacznemu przyspieszeniu) zmienić odbieralnik i zbierać frakcję główną,
- 10) destylację kontynuować do momentu, gdy temperatura wskazywana przez termometr zacznie opadać (czasami oznaką końca frakcji głównej jest dalszy wzrost temperatury),
- 11) zmierzyć objętość frakcji głównej, zanotować w zeszycie początkową i końcową temperaturę wrzenia tej frakcji,
- 12) obliczyć wydajność przeprowadzonej destylacji korzystając ze wzoru:

$$W(\%) = \frac{V_o}{V_t} \cdot 100\%$$

gdzie:

$V_0$  – objętość czystego etanolu po destylacji, [ml]

$V_t$  – objętość skażonego etanolu przed destylacją, [ml].

- 13) uporządkować stanowisko pracy,
- 14) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowiskowa instrukcja laboratoryjna,
- zestaw laboratoryjny do destylacji prostej,
- odczynniki: aceton, glikol etylenowy,
- kamyczki wrzenne,
- kolba miarowa,
- kalkulator,
- literatura,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis, linijka, ołówek.

## Ćwiczenie 2

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych proces ługowania sacharozy z buraków cukrowych w procesie jednostopniowym.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy zgodnie z wymogami bezpieczeństwa i higieny pracy i ergonomii pracy,
- 2) zaplanować tok postępowania,
- 3) burak cukrowy oczyścić z resztek gleby, opłukać i osuszyć,
- 4) z oczyszczonego buraka cukrowego sporządzić na tarce krajankę (surówkę ekstrakcyjną),
- 5) z uzyskanej krajanki wycisnąć za pomocą ręcznej praski kilka kropel soku do naczynka wagowego i oznaczyć refraktometrycznie zawartość substancji rozpuszczalnych w roztworze ( $y_s$ ),
- 6) po dokładnym wymieszaniu odważyć do wytarowanego naczynia około 50 g krajanki,
- 7) wynik ważenia zanotować w zeszycie,
- 8) wyniki tarowania i ważenia surówki  $G_s$  należy podać z dokładnością  $\pm 0,1$  g,
- 9) następnie surówkę w naczyniu zalać wodą destylowaną (rozpuszczalnikiem wtórnym C), podgrzaną do  $60 - 65$  °C w ilości  $G_C \approx 200$  g i umieścić w łaźni wodnej z wytrząsarką,
- 10) wodę wprowadzoną do ekstraktora  $G_C$  należy zważyć z dokładnością  $\pm 0,1$  g,
- 11) proces ługowania prowadzić w temperaturze  $60 - 65$  °C przez czas podany przez nauczyciela, jednak nie krócej niż przez 30 min,
- 12) po zakończonym procesie za pomocą ręcznej praski oddzielić ekstrakt od rafinatu i zważyć rozdzielone fazy otrzymując masy  $G_E$  i  $G_R$ . We wszystkich ważeniach zachować tą samą precyzję, tzn.  $\pm 0,1$  g,
- 13) wynik ważenia zanotować w zeszycie,
- 14) po zważeniu za pomocą refraktometru laboratoryjnego oznaczyć stężenie sacharozy w ekstrakcie ( $y_E$ ),
- 15) obliczyć skład krajanki buraka ( $x_{AS}$ ,  $x_{BS}$ ,  $x_{CS}$ ) biorąc pod uwagę, że na podstawie założonej koncentracji inerty w surówce można obliczyć ilość tego składnika  $G_{AS}$ , jaką wprowadzono do procesu ługowania. Pozostałą masę surówki stanowi sok, składający się z wody C i substancji rozpuszczalnej B,
- 16) na podstawie oznaczenia zawartości substancji rozpuszczalnej w soku buraka ( $y_s$ )

- obliczyć masy: substancji rozpuszczalnej  $G_{BS}$  i wody  $G_{CS}$  w surowcu,
- 17) w obliczeniach operować stężeniami wyrażonymi w ułamkach masowych (tzn. wyniki oznaczeń w procentach masowych przeliczyć na ułamki). Zawsze obowiązuje zasada, że  $x_A + x_B + x_C = 1$ ,
  - 18) skład krajanki buraka obliczyć, korzystając z definicji ułamka masowego,
  - 19) Udział inerty A zgodnie z założeniem wynosi  $x_{AS}=0,05$ , zaś na przykład udział substancji wymywanej B wynosi:  $x_{BS} = \frac{G_{BS}}{G_S}$ ,
  - 20) udział wody  $x_{CS}$  obliczyć w sposób analogiczny,
  - 21) sporządzić bilans masowy dla poszczególnych stopni ekstrakcji,
  - 22) obliczyć stopień wyekstrahowania substancji rozpuszczalnych – tzn. obliczyć, jaka część (%) substancji pierwotnie zawartej w burakach przeszła do ekstraktu,
  - 23) przeprowadzony proces ekstrakcji (ługowania) przedstawić na wykresie trójkątnym i porównać dane odczytywane z wykresu z wynikami obliczeń,
  - 24) wyniki zestawić w tabelach:

**Tabela do ćwiczenia 2.** Wyniki ekstrakcji jednostopniowej

Ekstrakcja jednostopniowa / ługowanie jednostopniowe		
- masa surowca	$G_S$	[g]
- zawartość substancji rozpuszczalnych w soku buraka	$y'_{BS}$	[%]
	$y_{BS}$	[-]
- przyjęta do obliczeń zawartość substancji nie rozpuszczalnych (inerty) w burakach (z zakresu 4,5-5,5%)	$x'_{AS}$	[%]
	$x_{AS}$	[-]
- masa wody (rozpuszczalnika C)	$G_C$	[g]
- masa ekstraktu	$G_E$	[g]
- masa rafinatu	$G_W$	[g]
- stężenie substancji rozpuszczalnych w ekstrakcie	$x'_{BE}$	[%]
	$x_{BE}$	[-]



<b>Bilans masy ogólny:</b>	
- masa surowca	$G_S$ [g]
- masa wody (rozpuszczalnika C)	$G_C$ [g]
- masa ekstraktu	$G_E$ [g]
- masa rafinatu	$G_R$ [g]
- straty masy substancji ogółem	$G_{strat}$ [g]
- procentowo	[%]
<b>Skład surowca:</b>	
- masa inerty w surowcu	$G_{AS}$ [g]
- masa substancji rozpuszczalnej w surowcu	$G_{BS}$ [g]
- masa wody w surowcu	$G_{CS}$ [g]
- stężenie inerty w surowcu	$x_{AS}$ [-]
- stężenie substancji rozpuszczalnej w surowcu	$x_{BS}$ [-]
- stężenie wody w surowcu	$x_{CS}$ [-]
<b>Bilans masy substancji rozpuszczalnej:</b>	
- masa substancji rozpuszczalnej w ekstrakcie	$G_{BE}$ [g]
- masa substancji rozpuszczalnej w rafinacie	$G_{BR}$ [g]
- straty masy substancji rozpuszczalnej	$G_{strat}$ [g]
- procentowo	[%]
<b>Skład rafinatu:</b>	
- masa inerty w rafinacie	$G_{AR}$ [g]
- masa substancji rozpuszczalnej w rafinacie	$G_{BR}$ [g]
- masa wody w rafinacie	$G_{CR}$ [g]
- stężenie inerty w rafinacie	$x_{AR}$ [-]
- stężenie substancji rozpuszczalnej w rafinacie	$x_{BR}$ [-]
- stężenie wody w rafinacie	$x_{CR}$ [-]
<b>Wielkości odczytane z wykresu trójkątnego:</b>	
- masa ekstraktu	$G_E$ [g]
- masa rafinatu	$G_R$ [g]
- stężenie substancji rozpuszczalnej w ekstrakcie	$x_{BE}$ [-]
<b>Skład rafinatu:</b>	
- stężenie inerty w rafinacie	$x_{AR}$ [-]
- stężenie substancji rozpuszczalnej w rafinacie	$x_{BR}$ [-]
- stężenie wody w rafinacie	$x_{CR}$ [-]

25) sformułować wnioski.

Uwaga: We wszystkich ważeniach należy zachować tą samą precyzję, tzn.  $\pm 0,1$  g. Podczas doświadczeń należy kontrolować temperaturę wody w łaźni w podanym zakresie (60-65 °C) odpowiednio włączając i wyłączając grzałkę elektryczną. Oznaczenia refraktometryczne należy wykonywać po ochłodzeniu ekstraktu do  $20,0 \pm 0,5$  °C.

Skład rafinatu oblicza się tak samo, jak skład surowki. Dla uproszczenia przyjmujemy, że w przybliżeniu udział inerty A w rafinacie jest stały i wynosi 4,5-5,5%.

Ze względu na wysoki udział wody korzystnie jest wykreślić operacje na fragmencie wykresu, przyjmując odpowiednio dużą długość boku trójkąta, np.  $L = 500$  mm lub nawet więcej.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- zestawy niezbędnych materiałów do wykonania ćwiczenia (na przykład burak cukrowy),
- instrukcja do wykonania ćwiczenia,
- laboratoryjna waga techniczna,

- naczynko wagowe,
- refraktometr,
- praska ręczna,
- tarka,
- kalkulator,
- stoper,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis, linijka, ołówek.

### Ćwiczenie 3

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych wyznaczenie ilości substancji zaadsorbowanej z roztworu. Ćwiczenie wykonaj dla różnych stężeń adsorbatu w surowcu.

#### Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 2) zorganizować stanowisko pracy,
- 3) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
- 4) przygotować w kolbkach miarowych (100 cm<sup>3</sup>) kilka roztworów kwasu octowego lub szczawiowego o stężeniach  $c_1$  podanych przez nauczyciela,
- 5) odważyć do kolbek „erlenmajerek” węgiel aktywny w ilościach (g) podanych przez nauczyciela (ważenie wykonać na wadze technicznej z dokładnością do 0,01 g),
- 6) do „erlenmajerek” z odważonym węglem aktywnym wlać sporządzone roztwory o objętościach (V) podanych przez nauczyciela,
- 7) do „erlenmajerek” z węglem i badanym roztworem wstawić mieszadło elektryczne i mieszać każdą próbkę około 10 min,
- 8) jeśli poleci nauczyciel, podczas mieszania próbek wykonać następujące oznaczenia: a) stosując roztwór kwasu (na przykład HCl) o znanym stężeniu (0,1 mol/dm<sup>3</sup>) wyznaczyć metodą miareczkowania stężenie (miano) wodnego roztworu zasady sodowej (zwykle bywa podane). Posługując się zasadą sodową (przygotowaną wg pkt. a) wyznaczyć metodą miareczkowania stężenia ( $c_1$ ) sporządzonych roztworów kwasu,
- 9) po zakończeniu mieszania przesączyć zawartość „erlenmajerek” przez bibułę na lejku,
- 10) pobrać z przesączu próbkę o określonej objętości  $V_k$  (podanej przez nauczyciela) i zmiareczkować ją zasadą sodową (o znanym mianie cz.) w celu wyznaczenia stężenia równowagowego kwasu ( $c_2$ ),
- 11) obliczyć ilość substancji zaadsorbowanej  $a$  (w molach) na 1 kg węgla:

$$a = \frac{(c_1 - c_2) \cdot V}{g} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right], \text{ (nawagę węgla } g \text{ należy podać w kg a } V \text{ w dm}^3\text{),}$$

- 12) wyniki miareczkowania i obliczeń zestawić w tabeli:

L.p.	g [kg]	$c_1$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	$V_k$ [cm <sup>3</sup> ]	$V_z$ [cm <sup>3</sup> ]	$c_2$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	a [mol/kg]
1						
2						
3						
4						
5						

- 13) sporządzić wykres  $a = f(c)$ ,

- 14) przeprowadzić dyskusję na temat otrzymanych wyników,
- 15) dokonać samooceny pracy,
- 16) uporządkować stanowisko pracy,
- 17) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowiskowa instrukcja laboratoryjna,
- odczynniki: roztwór kwasu octowego lub szczawowego, węgiel aktywny, HCl,
- kolbki miarowe (100 cm<sup>3</sup>),
- kolbki „erlenmajerki”,
- zestaw do miareczkowania,
- mieszadło elektryczne,
- lejek,
- bibuła do sączenia,
- waga techniczna,
- kalkulator,
- literatura,
- papier milimetrowy,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis, linijka, ołówek.

#### Ćwiczenie 4

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych proces wyodrębniania składnika mieszaniny z zastosowaniem procesu absorpcji.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 2) zorganizować stanowisko pracy,
- 3) zapoznać się z instrukcją obsługi zestawu aparatury do procesu absorpcji,
- 4) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
- 5) przygotować zestawu aparatury do procesu absorpcji do pracy,
- 6) odważyć określone przez nauczyciela ilości CaCO<sub>3</sub> lub CaO lub Ca(OH)<sub>2</sub> i przenieść do 200 ml wody,
- 7) przepuścić przez zlewkę (płuczke) strumień SO<sub>2</sub>,
- 8) obserwować zmiany pH na pehametrze i po ustaleniu się pH ok. 7 przerwać proces,
- 9) wyłączyć zestawu aparatury do procesu absorpcji,
- 10) odsączyć osad na lejku i wysuszyć w suszarce, po wysuszeniu osad zważyć,
- 11) policzyć przepływ ditlenku siarki w g/godz. i porównać z otrzymanymi osadami,
- 12) policzyć ilość pochłoniętego ditlenku siarki w g SO<sub>2</sub>/mol Ca lub g Ca w strumieniu gazów,
- 13) porównać wyniki dla stosowanych absorbentów,
- 14) zestawić wyniki pomiarów w postaci tabelarycznej,
- 15) przestrzegać zasad bezpieczeństwa i higieny pracy,
- 16) dokonać samooceny pracy,
- 17) uporządkować stanowisko pracy,
- 18) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowiskowa instrukcja laboratoryjna,
- zestaw laboratoryjny aparatury do procesu absorpcji,
- suszarka,
- waga laboratoryjna,
- pehametr,
- lejek, sączki,
- odczynniki ( $\text{CaCO}_3$  lub  $\text{CaO}$  lub  $\text{Ca(OH)}_2$ ),  $\text{SO}_2$ ,
- woda destylowana,
- literatura,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis, linijka, ołówek.

### Ćwiczenie 5

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych proces suszenia substancji metodą okresową.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zgromadzić materiały i przybory potrzebne do wykonania ćwiczenia,
- 2) zorganizować stanowisko pracy zgodnie z wymogami bezpieczeństwa i higieny pracy i ergonomii pracy,
- 3) zaplanować tok postępowania,
- 4) pobrać z suszarki laboratoryjnej próbkę „absolutnie suchego” materiału i zważyć jej masę z dokładnością  $\pm 0,01$  g lub lepszą – otrzymasz informację o ilości suchej substancji w materiale  $m_{SS}$ ,
- 5) wynik ważenia zanotować w zeszycie,
- 6) zanurzyć próbkę w naczyniu z wodą destylowaną celem jej nawilżenia – szczegóły tej operacji (czasie nawilżania, ilość wprowadzonej wody) określi nauczyciel prowadzący ćwiczenie,
- 7) nawilżoną próbkę wyjąć z naczynia, usunąć nadmiar wody (próbka nie powinna ociekać) i zważyć ją ponownie z taką samą dokładnością – otrzymasz: masę materiału przed suszeniem  $m_1$ .
- 8) wynik ważenia zanotować w zeszycie,
- 9) umieścić materiał doświadczalny na ażurowej półce wewnątrz suszarki,
- 10) założyć pokrywę suszarki, odczytaj wskazania termometru i zanotuj godzinę jako „START” doświadczenia i włącz zasilanie wentylatora oraz grzejnika powietrza naciskając wyłącznik na obudowie komory suszarki,
- 11) w odstępach 5-minutowych dokonuj kolejnych odczytów temperatur na stanowisku ćwiczeniowym wpisując dane do zeszytu,
- 12) na podstawie wyników ważenia próbek materiału wilgotnego obliczyć wilgotność materiału przed i po procesie suszenia,
- 13) obliczyć zawartość wilgoci wyrażaną ilością wody w materiale przypadającą na jednostkę masy „absolutnie” suchej substancji, definiowaną równaniem:  $X = \frac{m_A}{m_{SS}}$ ,  
[ $\text{kg}_A / \text{kg}_{m_{SS}}$ ],
- 14) obliczyć masę wilgotnego materiału:  $m = m_{SS} (1 + X)$ , [kg],
- 15) obliczyć masę „absolutnie” suchego materiału:  $m_{SS} = \frac{m}{1 + X}$ , [kg],

- 16) obliczyć masę wilgoci (wody) odparowanej z materiału:  $m_A = m_{SS} (X_1 - X_2)$ , [kg],  
 17) obliczyć wilgotność podawaną jako ułamek masy  $m_A$ , wilgoci (wody) w materiale

wilgotnym o masie  $m$ :  $X = \frac{m_A}{m}$ , [kg<sub>A</sub>/kg<sub>mat. wilg.</sub>].

Ilość wody odparowanej z materiału podczas suszenia może być obliczana wprosi z różnicy masy przed i po procesie ( $m_1$ ,  $m_2$ ), a w każdym razie wynika z bilansu masy suchej substancji, której ilość w każdym stadium procesu suszenia jest taka sama.

- 18) przeprowadzić bilans masowy procesu suszenia – bilans ogólny:  $m_1 = m_2 + m_A$ , bilans suchej substancji:  $m_1 (1 - x_1) = m_2 (1 - x_2)$ ,  
 19) z układu równań obliczyć ilość wody odparowanej podczas suszenia:

$$m_A = m_1 \frac{x_1 - x_2}{1 - x_2}$$

$$m_A = m_2 \frac{x_1 - x_2}{1 - x_1}$$

- 20) korzystając z podanych wzorów i wyników ważenia próbek sporządzić bilans masowy procesu suszenia. Ilość wody odparowanej podczas ćwiczenia i czas trwania eksperymentu dostarczają informacji o wydajności procesu suszenia  $W_A$  wyrażanej

ilością wady odparowywanej w jednostce czasu:  $W_A = \frac{m_A}{\tau}$ ,

- 21) dokonać analizy ćwiczenia,  
 22) zaprezentować pracę.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- suszarka laboratoryjna z termometrem,
- instrukcja obsługi suszarki laboratoryjnej,
- laboratoryjna waga techniczna,
- materiał przeznaczony do suszenia,
- naczynie z wodą destylowaną,
- kalkulator,
- stoper,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis, linijka, ołówek.

## Ćwiczenie 6

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych proces zmiękczenia wody metodą jonitową.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 2) zorganizować stanowisko pracy,
- 3) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
- 4) do jednej zlewki włąć wodę z kranu, do drugiej wodę destylowaną,
- 5) zanurzyć elektrodę konduktometryczną w wodzie wodociągowej, włączyć konduktometr i odczytać wartość przewodnictwa. Czynności powtórzyć dla wody destylowanej,
- 6) przeprowadzić regenerację kationitu – w tym celu przez kationit przepuszcza się 0,7 dm<sup>3</sup> 8% roztworu chlorku sodu w czasie 25–30 min (szybkość przepływu regulować kranem w dolnej części kolumny). W ten sposób z kationitu wymywa się sole wcześniej uzdatnianej wody,

- 7) zmiękczyć badaną wodę przepuszczając ją przez kolumnę bardzo powoli w ilości 200-250 cm<sup>3</sup>,
- 8) odkręcić kranik u dołu kolumny i odbierać wodę zmiękczoną do zlewki,
- 9) zmierzyć przewodnictwo wody po przejściu przez kolumnę jonitową,
- 10) przepuścić wodę destylowaną przez kolumnę bardzo powoli w ilości 200-250 cm<sup>3</sup>,
- 11) odkręcić kranik u dołu kolumny i odbierać wodę do zlewki,
- 12) zmierzyć przewodnictwo wody po przejściu przez kolumnę jonitową,
- 13) zestawić wyniki pomiarów w postaci tabelarycznej,

**Tabela do ćwiczenia 6.** Wyniki pomiarów

Rodzaj wody	Wartość przewodnictwa [S]
woda wodociągowa	
woda destylowana	
woda wodociągowa po przejściu przez kolumnę jonitową	
woda destylowana po przejściu przez kolumnę jonitową	

- 14) dokonać samooceny pracy,
- 15) uporządkować stanowisko pracy,
- 16) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowiskowa instrukcja laboratoryjna,
- kolumna jonitowa,
- płytki metalowa,
- konduktometr, elektroda konduktometryczna,
- zlewki 50 cm<sup>3</sup>,
- literatura,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis, linijka, ołówek.

#### 4.6.4. Sprawdzian postępów

**Czy potrafisz:**

	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) podać przykłady zastosowania procesów: destylacji, wymiany jonowej w technologii chemicznej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) wyjaśnić na czym polega proces ekstrakcji i jakie ma zastosowanie?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) wyjaśnić na czym polega proces adsorpcji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) wyjaśnić na czym polega proces absorpcji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) określić do czego służy krystalizator?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) wyjaśnić co to jest demineralizacja i w jaki sposób się ją przeprowadza?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) wyjaśnić od czego zależy szybkość suszenia i wymienić etapy suszenia?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8) wyjaśnić na czym polega proces filtracji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

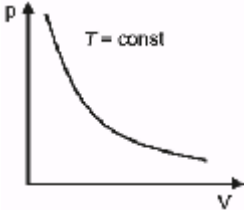
## 5. SPRAWDZIAN OSIĄGNIĘĆ

### INSTRUKCJA DLA UCZNIĄ

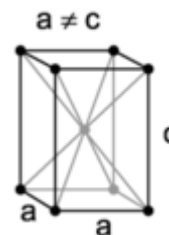
1. Przeczytaj uważnie instrukcję zanim rozpocznesz rozwiązywać zadania.
2. Podpisz imieniem i nazwiskiem kartę odpowiedzi.
3. Zapoznaj się z zestawem zadań testowych.
4. Odpowiedzi udzielaj tylko na załączonej karcie odpowiedzi.
5. Test składa się z 20 zadań wielokrotnego wyboru, z których tylko jedna jest poprawna.
6. Wybraną odpowiedź zaznacz na karcie odpowiedzi znakiem X.
7. Jeśli uznasz, że pomyliłeś się i wybrałeś nieprawidłową odpowiedź, to otocz wybór kółkiem, a następnie prawidłową odpowiedź zaznacz znakiem X.
8. Pracuj samodzielnie, bo tylko wtedy będziesz mógł sprawdzić poziom swojej wiedzy i umiejętności.
9. Jeśli jakiej zadanie sprawi Ci trudność, rozwiąż inne i ponownie spróbuj rozwiązać poprzednie.
10. Odpowiedzi udzielaj tylko na załączonej karcie odpowiedzi.
11. Na rozwiązanie wszystkich zadań masz 45 minut.

Powodzenia!

### ZESTAW ZADAŃ TESTOWYCH

1. Na rysunku obok znajduje się wykres
    - a) przemiany izotermicznej.
    - b) przemiany izobarycznej.
    - c) przemiany izochorycznej.
    - d) przemiany politropowej.
- 
2. Stan fizyczny każdego gazu określają następujące parametry
    - a) masa molowa, objętość, temperatura, ciśnienie.
    - b) masa molowa, lepkość, gęstość.
    - c) temperatura, ciśnienie, lepkość.
    - d) objętość, lepkość, ciężar właściwy, masa molowa.
  3. 5 moli tlenu odmierzonego w temperaturze 20°C pod ciśnieniem normalnym zajmuje objętość
    - a) 100 dm<sup>3</sup>.
    - b) 200 dm<sup>3</sup>.
    - c) 160 dm<sup>3</sup>.
    - d) 120 dm<sup>3</sup>.
  4. Jednostką naprężenia ścinającego jest
    - a) niuton [N].
    - b) kulomb [C].
    - c) pascal [Pa].
    - d) stokes [ST].

5. Ciecze newtonowskie charakteryzują się tym, że
  - a) lepkość maleje wraz ze wzrostem naprężenia ścinającego.
  - b) lepkość wzrasta wraz ze wzrostem naprężenia ścinającego.
  - c) lepkość nie zależy od naprężenia ścinającego.
  - d) wykazują liniową zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania.
  
6. Tzw. płyny dylatacyjne to
  - a) śluzy, niektóre żele.
  - b) roztwory polimerów, substancje w stanie stopionym.
  - c) bardzo gęste zawiesiny, mokry piasek.
  - d) pasty.
  
7. Ze wzrostem temperatury lepkość
  - a) rośnie.
  - b) maleje.
  - c) nie zmienia się.
  - d) lepkość nie zależy od temperatury.
  
8. Do pomiaru lepkości cieczy używamy
  - a) odstożnika.
  - b) katalizatora.
  - c) wiskozymetru.
  - d) krystalizatora.
  
9. Schemat przedstawia strukturę komórki elementarnej układu
  - a) tetragonalnego.
  - b) trygonalnego.
  - c) rombowego.
  - d) jednoskośnego.



10. Odmiana polimorficzna tego samego pierwiastka to na przykład
  - a) aragonit i mikroklin.
  - b) magnetyt i wapń.
  - c) diament i grafit.
  - d) piryt i kalcyt.
  
11. Do grupy ciał amorficznych (bezpostaciowych) należy
  - a) halit.
  - b) grafit.
  - c) diament.
  - d) bursztyn.
  
12. Lód-woda–para jest układem
  - a) jednofazowym jednoskładnikowym.
  - b) trójfazowym jednoskładnikowym.
  - c) jednofazowym trójskładnikowym.
  - d) trójfazowym trójskładnikowym.



13. Do jednoznacznego określenia stanu układu dwuskładnikowego potrzebna jest znajomość parametrów
- ciśnienia, masy.
  - temperatury, lepkości.
  - składu układu, gęstości.
  - ciśnienia, temperatury, składu układu.
14. Proces, w którym następuje przemieszczanie się składnika lub składników przez granice faz lub wewnątrz tej samej fazy to
- wymiana ciepła.
  - unoszenie ciepła.
  - wymiana masy.
  - wymiana pracy.
15. Proces rozprzestrzeniania się cząsteczek lub energii w danym ośrodku (na przykład w gazie, cieczy lub ciele stałym), będący konsekwencją chaotycznych zderzeń cząsteczek dyfundującej substancji między sobą i/lub z cząsteczkami otaczającego ją ośrodka to
- mieszanie.
  - dyfuzja.
  - wymiana masy.
  - utlenianie.
16. Dla lepkości dynamicznej  $1,77 \cdot 10^{-3} \text{ [N}\cdot\text{s/m}^2\text{]}$  i kinematycznej  $2,24 \cdot 10^{-6} \text{ [m}^2\text{/s]}$  gęstość cieczy wynosi
- 780  $[\text{kg/m}^3]$ .
  - 760  $[\text{kg/m}^3]$ .
  - 710  $[\text{kg/m}^3]$ .
  - 790  $[\text{kg/m}^3]$ .
17. W procesie krystalizacji przebiega wymiana
- masy.
  - pracy.
  - ciepła.
  - wszystkie odpowiedzi są błędne.
18. Proces polegający na odpędzeniu rozpuszczonego gazu z cieczy nosi nazwę
- adsorpcji.
  - destylacji.
  - desorpcji.
  - absorpcji.
19. Proces dyfuzji może zostać przyśpieszony przez
- wzrost temperatury i zwiększenie różnicy stężeń.
  - zmniejszenie temperatury i zwiększenie różnicy stężeń.
  - zmniejszenie temperatury i zmniejszenie różnicy stężeń.
  - wzrost temperatury zmniejszenie różnicy stężeń.

20. Proces polegający na oddzielaniu substancji stałych od cieczy i gazów, poprzez mechaniczne zatrzymanie jednego ciała stałego w przegrodach porowatych to
- a) destylacja.
  - b) filtracja.
  - c) suszenie.
  - d) ekstrakcja.

# KARTA ODPOWIEDZI

Imię i nazwisko .....

## Stosowanie fizycznych procesów podstawowych

**Zakreśl poprawną odpowiedź.**

<b>Nr zadania</b>	<b>Odpowiedź</b>				<b>Punkty</b>
1	a	b	c	d	
2	a	b	c	d	
3	a	b	c	d	
4	a	b	c	d	
5	a	b	c	d	
6	a	b	c	d	
7	a	b	c	d	
8	a	b	c	d	
9	a	b	c	d	
10	a	b	c	d	
11	a	b	c	d	
12	a	b	c	d	
13	a	b	c	d	
14	a	b	c	d	
15	a	b	c	d	
16	a	b	c	d	
17	a	b	c	d	
18	a	b	c	d	
19	a	b	c	d	
20	a	b	c	d	
<b>Razem:</b>					

## 6. LITERATURA

1. Błasiński H., Młodziński B.: Aparaty przemysłu chemicznego. WNT, Warszawa 1983
2. Dobrzyński T.: Rysunek techniczny maszynowy. WNT, Warszawa 2004
3. Hejwowska S., Marcinkowski R.: Chemia 1 - Liceum ogólnokształcące. Operon, Gdynia 2007
4. Jabłońska-Drozdowska H., Krajewska K.: Aparaty, urządzenia i procesy przemysłu chemicznego. WSiP, 1995
5. Klepaczko – Filipiak B., Łoin J.: Pracownia chemiczna. Analiza techniczna. WSiP, 1994
6. Molenda J.: Chemia w przemyśle: surowce – procesy – produkty. WSiP, Warszawa 1996
7. Molenda J.: Technologia chemiczna. WSiP, Warszawa 1993
8. Mycek B., Wójcik-Jawień M., Bożek S., Jawień W.: Ćwiczenia laboratoryjne z biofizyki. Skrypt dla studentów Wydziału Farmaceutycznego Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego. Kraków 2006
9. Pikoń J.: Aparatura chemiczna. PWN, Warszawa 1983
10. Radlicz-Rühlowa H., Szuster A.: Hydrogeologia i hydraulika z elementami hydrogeologii. WSiP, Warszawa 1992
11. Rączkowski B.: BHP w praktyce. ODDK, Gdańsk 1999
12. Ryng M.: Bezpieczeństwo techniczne w przemyśle chemicznym. WNT, Warszawa 1993
13. Szypuła B.: Równowaga w układzie dwuskładnikowym ciało stałe – ciecz, AGH 2007
14. Szmidt-Szałowski K.: Podstawy technologii chemicznej. Bilanse procesów technologicznych. OWPW, Warszawa 1997
15. Warych J.: Aparaty i urządzenia przemysłu chemicznego i przetwórczego. WSiP, Warszawa 1996
16. Warych J.: Oczyszczanie gazów. Procesy i aparatura. WNT, Warszawa 1998
17. Warych J.: Podstawowe procesy przemysłu chemicznego i przetwórczego. WSiP, Warszawa 1996
18. Warych J.: Aparatura chemiczna i procesowa. OWPW, Warszawa 1998
19. Waselowsky K.: 225 doświadczeń chemicznych. WNT, Warszawa 1987
20. Wojtkun F., Bukala W.: Materiałoznawstwo. Część 1 i 2. WSiP, Warszawa 1997

Strony internetowe:

1. <http://encyklopedia.servis.pl>
2. <http://pl.wikipedia.org>
3. <http://donserv.pl/>
4. <http://tribologia.org>
5. <http://ekoineko.pl>
6. <http://zwm.pb.bialystok.pl/>
7. <http://mitr.p.lodz.pl>
8. <http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl>
9. <http://www.chem.uw.edu.pl/>
10. <http://inzchem.republika.pl/>
11. <http://wodpol.com.pl>
12. <http://hermes.umcs.lublin.pl/>
13. <http://www.wiw.pl/biblioteka/encyklopedia/>
14. <http://if.pw.edu.pl/>
15. <http://chemia.apsl.edu.pl>