



MINISTERSTWO EDUKACJI  
NARODOWEJ



**Anna Szukała**

## **Zastosowanie podstawowych procesów fizycznych 311[31].Z1.02**

**Poradnik dla ucznia**

**Wydawca**  
**Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy**  
**Radom 2006**

Recenzenci:

mgr inż. Beata Misiek-Wachowska

mgr inż. Andrzej Wachowski

Opracowanie redakcyjne:

mgr inż. Małgorzata Urbanowicz

Konsultacja:

dr inż. Bożena Zając

Poradnik stanowi obudowę dydaktyczną programu jednostki modułowej 311[31].Z1.02 „Zastosowanie podstawowych procesów fizycznych” zawartego w modułowym programie nauczania dla zawodu technik technologii chemicznej 311[31].

Wydawca

Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 200

# SPIS TREŚCI

<b>1. Wprowadzenie</b>	<b>3</b>
<b>2. Wymagania wstępne</b>	<b>5</b>
<b>3. Cele kształcenia</b>	<b>6</b>
<b>4. Materiał nauczania</b>	<b>7</b>
<b>4.1 Stany skupienia materii</b>	<b>7</b>
4.1.1 Materiał nauczania	7
4.1.2 Pytania sprawdzające	15
4.1.3 Ćwiczenia	15
4.1.4 Sprawdzian postępów	16
<b>4.2 Równowagi fazowe w układach jednoskładnikowych</b>	<b>17</b>
4.2.1 Materiał nauczania	17
4.2.2 Pytania sprawdzające	30
4.2.3 Ćwiczenia	30
4.2.4 Sprawdzian postępów	32
<b>4.3 Równowagi fazowe w układach dwuskładnikowych</b>	<b>33</b>
4.3.1 Materiał nauczania	33
4.3.2 Pytania sprawdzające	43
4.3.3 Ćwiczenia	44
4.3.4 Sprawdzian postępów	45
<b>4.4 Zjawiska powierzchniowe zachodzące na granicy faz. Efekty energetyczne przemian fazowych</b>	<b>46</b>
4.4.1 Materiał nauczania	46
4.4.2 Pytania sprawdzające	53
4.4.3 Ćwiczenia	53
4.4.4 Sprawdzian postępów	56
<b>5. Sprawdzian osiągnięć</b>	<b>57</b>
<b>6. Literatura</b>	<b>62</b>

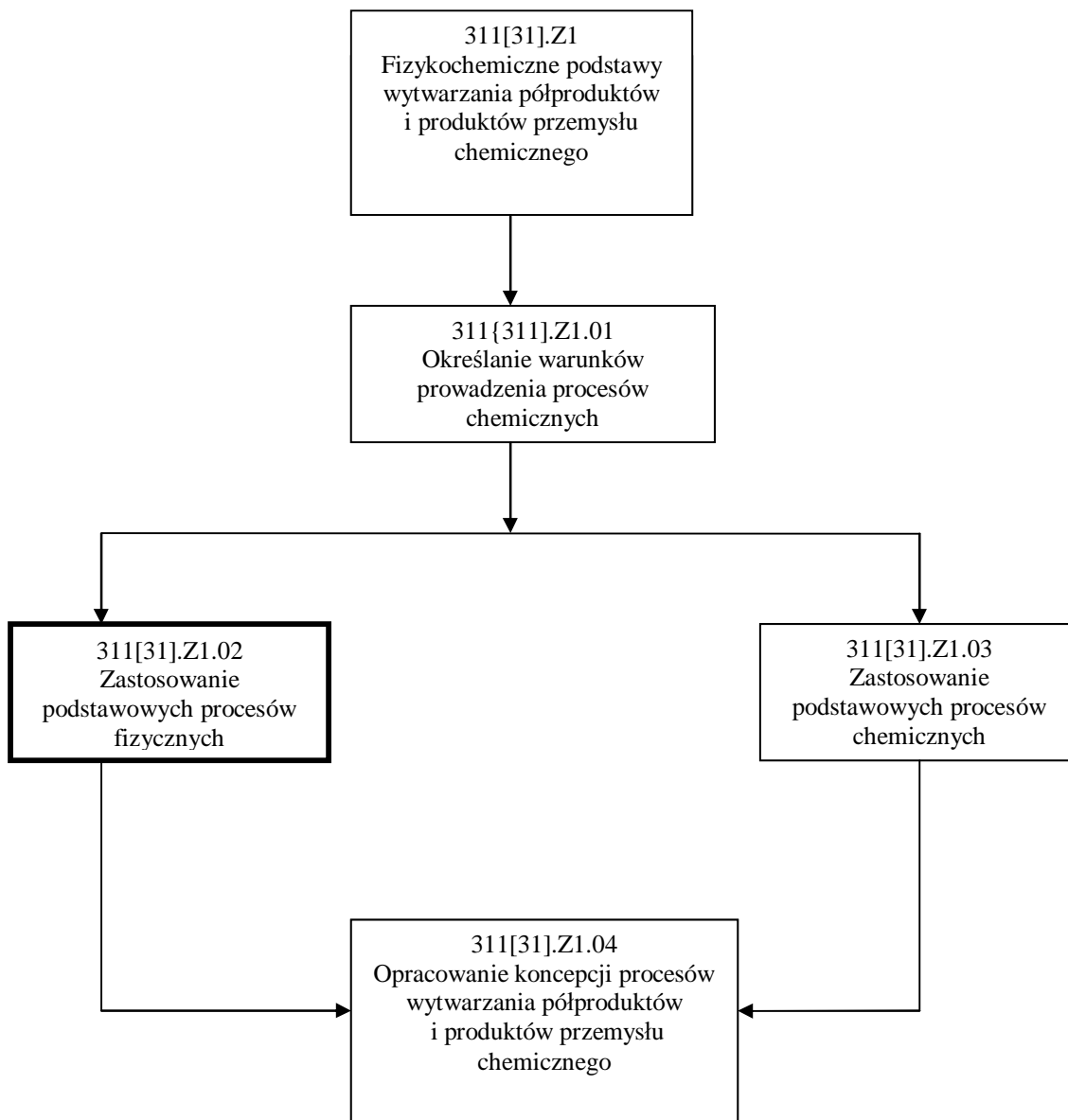
# 1. WPROWADZENIE

Poradnik ułatwi Ci przyswoić wiadomości z zakresu stanów skupienia materii, stanów równowag fazowych jedno i wieloskładnikowych układów oraz zdobyć praktyczne umiejętności potrzebne do wykorzystania w prowadzeniu procesów fizycznych.

Korzystając z tego poradnika, zdobędziesz umiejętności sporządzania wykresów i ich interpretowania, rozwinięsz swój zmysł właściwego postrzegania, nabierzesz wprawy przy doborze i montażu zestawów pomiarowych jak również rozwiązywania zadań obliczeniowych.

W poradniku umieszczono:

- wymagania wstępne, wykaz umiejętności, jakie powinieneś posiadać przed rozpoczęciem pracy z poradnikiem,
- cele kształcenia, wykaz umiejętności, jakie opanujesz w wyniku procesu kształcenia,
- materiał nauczania, informacje niezbędne do opanowania treści zawartych w jednostce modułowej i realizacji celów kształcenia,
- pytania sprawdzające wiedzę niezbędną do wykonania ćwiczeń,
- ćwiczenia kształtujące umiejętności praktyczne,
- sprawdzian postępów, umożliwiający określenie poziomu wiedzy po wykonaniu ćwiczenia,
- sprawdzian osiągnięć, umożliwiający sprawdzenie wiadomości i umiejętności opanowanych podczas realizacji programu jednostki modułowej,
- literaturę uzupełniającą.



Schemat układu jednostek modułowych

## 2. WYMAGANIA WSTĘPNE

Przystępując do realizacji programu nauczania jednostki modułowej, powinieneś:

- scharakteryzować budowę atomu i cząsteczek,
- scharakteryzować pojęcie mola i masy molowej,
- posługiwać się podstawowym sprzętem laboratoryjnym,
- znać zasady bhp przy posługiwaniu się odczynnikami chemicznymi,
- udzielać pierwszej pomocy przy oparzeniach termicznych i chemicznych,
- znać zasady postępowania podczas pracy z substancjami lotnymi, toksycznymi, szkodliwymi i łatwopalnymi,
- znać podstawowe jednostki w układzie SI,
- korzystać z wag analitycznych i technicznych,
- korzystać z różnych źródeł informacji.

### 3. CELE KSZTAŁCENIA

W wyniku procesu kształcenia, powinieneś umieć:

- scharakteryzować stany skupienia substancji,
- określić charakterystyczne właściwości układów jednoskładnikowych jednofazowych i wielofazowych,
- scharakteryzować przemiany zachodzące na granicy faz,
- obliczyć efekty energetyczne przemian fazowych,
- scharakteryzować procesy równowagowe zachodzące w układach dwuskładnikowych,
- zinterpretować wykresy fazowe dla układu ciecz-para i ciecz-faza stała,
- scharakteryzować podstawowe procesy fizyczne: destylację, ekstrakcję, absorpcję, adsorpcję, desorpcję i wymianę jonową,
- rozdzielić mieszaniny z zastosowaniem podstawowych procesów fizycznych,
- wykorzystać w sposób racjonalny substancje i czynniki energetyczne,
- sporządzić dokumentację laboratoryjną,
- wyciągać właściwe wnioski z obserwowanych zjawisk,
- określić zastosowanie podstawowych procesów fizycznych w technologii chemicznej,
- zastosować przepisy bhp oraz ochrony przeciwpożarowej podczas wykonywania prac laboratoryjnych.

## 4. MATERIAŁ NAUCZANIA

### 4.1. Stany skupienia materii

#### 4.1.1. Materiał nauczania

Poszczególne rodzaje materii, tj. substancje, mogą występować w trzech stanach skupienia: gazowym, ciekłym i stałym. Uzależnione jest to od warunków temperatury i ciśnienia oraz wielkości sił spójności działających między cząstkami. W różnych stanach skupienia substancje wykazują odmienne właściwości fizyczne. Gazy nie mają własnego kształtu ani objętości, przybierają kształty i objętość naczyń, w których się znajdują. Ciecze posiadają określoną objętość, lecz nie mają własnego kształtu. Natomiast ciała stałe przybierają określone kształty i mają własną objętość.

Odmienne właściwości stanów skupienia materii wynikają głównie z różnego zachowania się ich cząstek. W gazach odległości między cząstkami są bardzo duże, co powoduje, że siły wzajemnego ich oddziaływania są znikomo małe. Cząsteczki gazu posiadają dużą swobodę w wykonywaniu ruchów. Cząsteczki w cieczach znajdują się znacznie bliżej siebie, przez co ich wzajemne oddziaływanie jest większe. Mogą one łatwo zmieniać położenie lecz bez zbytniego zbliżania się do siebie lub oddalania. Z tej przyczyny ciecze łatwo zmieniają kształt, a trudno objętość. W przypadku ciał stałych cząsteczki, atomy lub jony są umiejscowione „sztywno” w siatkach krystalicznych i zdolne są tylko do wykonywania ograniczonych ruchów drgających.

Wraz ze zmianą warunków ciśnienia i temperatury substancje mogą przechodzić z jednego stanu skupienia w inny. Ciała stałe po ogrzaniu do odpowiedniej temperatury topią się, przechodzą w stan ciekły (topnienie), a ciecze przechodzą w stan pary (parowanie). Przemiany przechodzenia gazu lub pary w ciecz nazywa się skraplaniem, a cieczy w ciało stałe – krzepnięciem. Wymienionym przemianom towarzyszy pochłanianie lub wydzielanie energii na sposób ciepła. Uzależnione jest to od typu przemiany.

Gazy wykazują zdolność do samorzutnego rozprzestrzeniania się w danej objętości. Zjawisko to nosi nazwę dyfuzji. Dyfuzja w przypadku cieczy zachodzi wolno, a w ciałach stałych bardzo wolno.

#### **Pojęcie gazu doskonałego i podstawowe prawa gazowe**

Większość gazów posiada podobne właściwości i spełnia określone prawa. W celu opisywania tych właściwości w sensie ilościowym, wprowadzono pojęcie gazu doskonałego. Założono, że gaz ten spełnia następujące warunki:

- objętość jego cząsteczek jest w przybliżeniu równa 0 (cząsteczki stanowią punkty materialne),
- cząsteczki gazu nie działają na siebie żadnymi siłami,
- cząsteczki te znajdują się w stanie ciągłego chaotycznego ruchu postępowego,
- poruszają się z różną prędkością w różnych kierunkach, a ich zderzenia są doskonale sprężyste.

Gazy rzeczywiste nie spełniają wymienionych warunków, gdyż ich cząsteczki posiadają określone wymiary i istnieją między tymi cząsteczkami siły wzajemnego oddziaływania. Właściwości gazów rzeczywistych mogą być w przybliżeniu podobne do gazu doskonałego tylko w warunkach dużego rozrzedzenia i podwyższonej temperatury. W wyniku rozrzedzenia gazu cząsteczki znacznie oddalają się od siebie przez co



zmniejszają się wzajemne oddziaływania między nimi. Właściwości gazów rzeczywistych zbliżają się tym bardziej do właściwości gazu doskonałego im mniejsze jest ciśnienie, a temperatura wyższa.

Substancje gazowe reagują ze sobą w ściśle określonych stosunkach objętościowych. W tych samych warunkach ciśnienia i temperatury 1 m<sup>3</sup> gazowego wodoru łączy się z 1 m<sup>3</sup> gazowego chloru tworząc, 2 m<sup>3</sup> chlorowodoru. Tę prawidłowość wyjaśnił Avogadro, formułując prawo: jednakowe objętości różnych gazów znajdujących się w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury zawierają jednakową liczbę cząsteczek. W przypadku 1 mola gazu znajdującego się w warunkach normalnych (t = 273,14K, p = 1013 hPa) liczba ta wynosi 6,023 · 10<sup>23</sup> cząsteczek/mol i nosi nazwę liczby Avogadro.

Ciśnienie gazu doskonałego w stałej temperaturze jest odwrotnie proporcjonalne do objętości. Oznaczając przez p<sub>1</sub> ciśnienie gazu o objętości v<sub>1</sub>, a przez p<sub>2</sub> ciśnienie gazu o objętości v<sub>2</sub> zależność tę wyraża się wzorem:

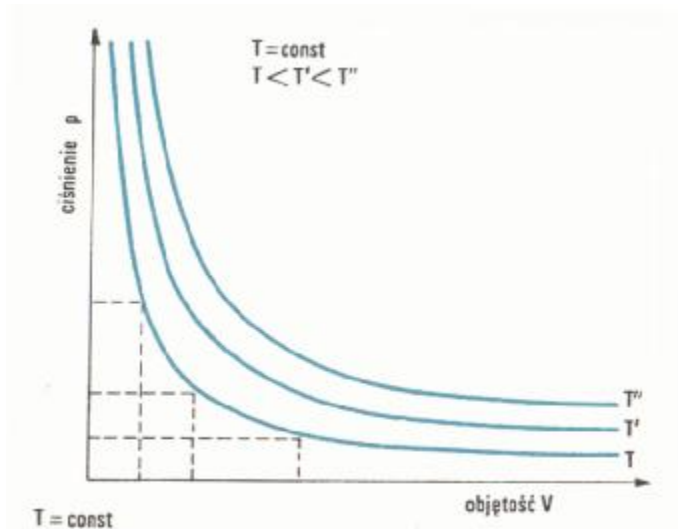
$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1} \quad T = \text{constans}$$

W stałej temperaturze iloczyn ciśnienia i objętości dla danej masy gazu doskonałego jest wielkością stałą.

$$p_1 \cdot v_1 = p_2 \cdot v_2$$

Jest to prawo Boyle'a i Mariotte'a.

Przemianę tę nazywa się przemianą izotermiczną. Graficzny obraz tej przemiany jest następujący:



**Rys. 1.** Zależność ciśnienia od objętości gazu dla różnych temperatur [4]

Wykres ma kształt hiperboli równobocznej i nosi nazwę izotermy.

Ogrzanie gazu pod stałym ciśnieniem, spowoduje zwiększenie jego objętości. Zależność objętości od temperatury pod stałym ciśnieniem podał Gay Lussac w formie równania:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad p = \text{constans}$$

$$\frac{v}{T} = \text{constans}$$

W warunkach stałego ciśnienia objętość gazu jest wprost proporcjonalna do temperatury bezwzględnej.

Przemianę zachodzącą pod stałym ciśnieniem nazywa się przemianą izobaryczną. Graficzną ilustracją prawa Gay Lussaca jest linia prosta i nosi nazwę izobary.

Ogrzewanie określonej masy gazu w zamkniętym naczyniu o stałej objętości ( $v = \text{constans}$ ) spowoduje zwiększenie ciśnienia gazu. Zależność ciśnienia gazu od temperatury ujmuje w formie wzoru prawo Charlesa:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad v = \text{constans}$$

Ciśnienie gazu doskonałego w przemianie izochorycznej jest wprost proporcjonalne do temperatury bezwzględnej.

Graficzną ilustracją prawa Charlesa jest linia prosta i nosi nazwę izochory.

Często mamy do czynienia z przemianami stanu gazu, w których ulegają zmianie wszystkie trzy parametry, tzn. ciśnienie, objętość, temperatura. Wzajemne zależności pomiędzy tymi parametrami opisuje równanie stanu gazu doskonałego zwane równaniem Clapeyrona:

$$pv = nRT$$

$p$  – ciśnienie [ $\text{N/m}^2$ ],

$v$  – objętość [ $\text{m}^3$ ],

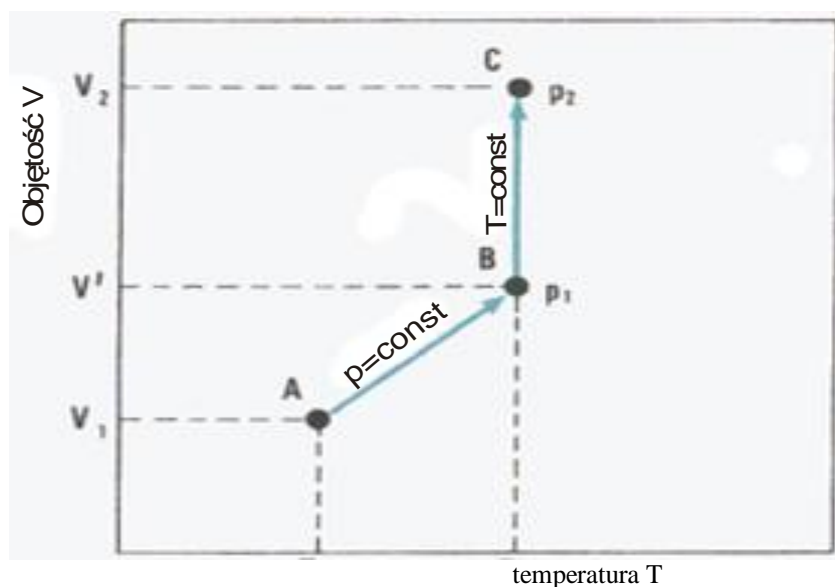
$n$  – liczba moli,

$R$  – uniwersalna stała gazowa [ $\text{J/mol}\cdot\text{K}$ ],

$T$  – temperatura bezwzględna [ $\text{K}$ ].

W celu wyprowadzenia tego równania rozpatrzono przemianę gazu doskonałego:

1 mol gazu o parametrach  $v_1$ ,  $p_1$ ,  $T_1$  przeprowadzono do stanu charakteryzującego się parametrami  $p_2$ ,  $v_2$ ,  $T_2$ . Przemianę prowadzono w dwóch etapach. W pierwszym zmieniono tylko temperaturę od  $T_1$  do  $T_2$  pod stałym ciśnieniem, w drugim – zmieniono ciśnienie w stałej temperaturze. Wykres ilustruje te etapy:



**Rys. 2.** Graficzna ilustracja wyprowadzenia równania Clapeyrona [4]

W pierwszym etapie zachodzi zależność:

$$\frac{v'}{v_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad p = \text{constans}$$

W drugim etapie zachodzi zależność:

$$p_1 v' = p_2 v_2$$

$$v' = \frac{T_2}{T_1} \cdot v_1$$

Przekształcając równania, otrzymuje się:

$$\frac{p_1 \cdot v_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot v_2}{T_2}$$

Zależność tę można przedstawić w postaci:

$$\frac{p \cdot v}{T} = R \quad R = \text{constans}$$

Dla  $n$  moli gazu równanie ma postać:

$$pv = nRT$$

Stała  $R$  nie zależy od żadnych parametrów stanu gazu i nosi nazwę uniwersalnej stałej gazowej. Charakteryzuje ona pracę, jaką wykonuje 1 mol gazu. Jeżeli ciśnienie wyrazi się w  $\text{N/m}^2$ , objętość w  $\text{m}^3/\text{mol}$ , temperaturę w  $\text{K}$ , to  $R$  będzie miała wymiar  $\text{J/mol K}$ .

Obliczenie wartości liczbowej uniwersalnej stałej gazowej.

Po podstawieniu do wzoru wartości parametrów odpowiadających warunkom normalnym otrzyma się wartość liczbową stałej gazowej  $R = 8,313 \text{ J/mol K}$

1 mol gazu w warunkach normalnych zajmuje objętość  $22,412 \text{ dm}^3/\text{mol}$ .

Gazy mieszają się ze sobą wzajemnie w dowolnych stosunkach, tworząc jednolite mieszaniny. Mieszanina gazów doskonałych o składnikach  $A$ ,  $B$  spełnia równanie Clapeyrona.

$$p_A v = n_A RT$$

$$p_B v = n_B RT$$

gdzie:

$n_A$ ,  $n_B$  – liczba moli gazów  $A$  i  $B$ ,

$p_A$ ,  $p_B$  – ciśnienia cząstkowe gazów, tj. każdego ze składników w danej mieszaninie gazowej.

Ciśnienia cząstkowe poszczególnych gazów wynoszą:

$$p_A = n_A \cdot \frac{RT}{v}$$

$$p_B = n_B \cdot \frac{RT}{v}$$

Sumaryczne ciśnienie mieszaniny tych gazów jest równe:

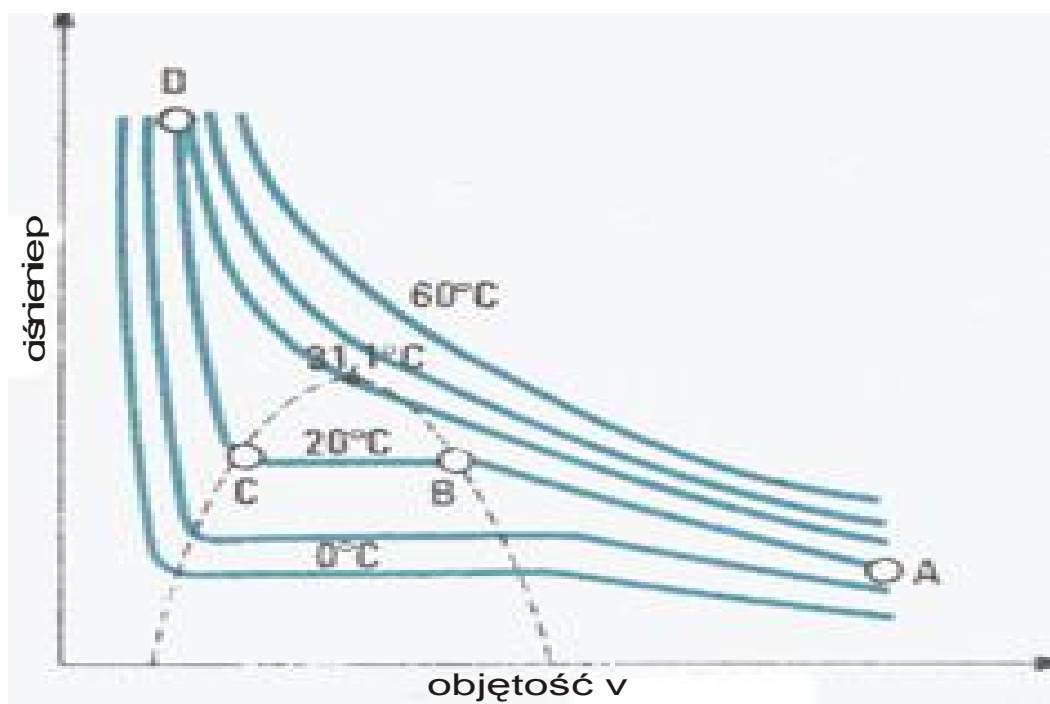
$$p = p_A + p_B$$

$$p = \frac{RT}{V} \cdot (n_A + n_B)$$

Jest to matematyczna postać prawa Daltona, które mówi, że całkowite ciśnienie mieszaniny gazów doskonałych jest równe sumie ciśnień cząstkowych poszczególnych składników tej mieszaniny. Równania opisujące zachowanie się gazu doskonałego, znajdują zastosowanie przy przeliczaniu objętości, ciśnienia, temperatury danej masy gazu z jednych warunków na inne oraz do wyznaczania mas molowych i gęstości gazów, jak również substancji, które łatwo przechodzą w stan gazowy.

Gazy rzeczywiste, zależnie od warunków ciśnienia i temperatury, wykazują większe lub mniejsze odstępstwa od praw gazu doskonałego. Przyczyną różnic w zachowaniu się gazów rzeczywistych w porównaniu z gazem doskonałym jest fakt, że cząsteczki mają pewne skończone wymiary oraz że oddziałują na siebie. Dowodem istnienia sił międzycząsteczkowych w gazach jest tendencja do skraplania się w dostatecznie niskich temperaturach (musi nastąpić zbliżenie się tych cząsteczek i wzajemne oddziaływanie).

O tym, że cząsteczki mają pewną objętość własną świadczy uzyskanie określonej objętości skroplonych gazów. W celu skroplenia gazu obniża się jego temperaturę bądź podwyższa ciśnienie.



**Rys. 3.** Zależność ciśnienia od objętości dla CO<sub>2</sub> w różnych temperaturach [4]

Sprężanie  $\text{CO}_2$  w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  powoduje stopniowe zmniejszanie się objętości gazu. Obrazuje to odcinek AB krzywej AD na rysunku 3. Pod ciśnieniem odpowiadającym punktowi B gazowy  $\text{CO}_2$  zaczyna się skraplać i pojawiają się pierwsze kropelki cieczy. Jest to tzw. punkt rosy. Podczas dalszego zmniejszania objętości ciśnienie pozostaje stałe. Obrazuje to odcinek BC krzywej AD. Następuje wtedy szybsze skraplanie fazy gazowej, zmniejsza się objętość gazu, a zwiększa objętość cieczy. W punkcie C następuje całkowity zanik fazy gazowej i występuje tylko faza ciekła. Punkt ten jest punktem wrzenia cieczy pod danym ciśnieniem. Dalsze sprężanie powoduje minimalną zmianę objętości cieczy, gdyż ciecze są bardzo trudno ściśliwe. Obrazuje to odcinek CD krzywej AD. Sprężając gazowy  $\text{CO}_2$  w temperaturach niższych od  $31,1^\circ\text{C}$ , otrzymuje się analogiczne krzywe z tym, że im niższa temperatura, tym odcinek CD będzie dłuższy i czas skraplania wydłuża się.

Temperaturę, w której następuje całkowity zanik fazy ciekłej i powyżej której występuje już tylko faza gazowa nazywa się temperaturą krytyczną. Ciśnienie odpowiadające temperaturze krytycznej nazywa się ciśnieniem krytycznym, a objętość – objętością krytyczną. Wielkości te nazywa się parametrami krytycznymi i są one charakterystyczne dla różnych gazów rzeczywistych. Wszystkie gazy można skraplać, stosując odpowiednio wysokie ciśnienie lecz tylko w temperaturach poniżej temperatur krytycznych.

## Ciecze

Struktura stanu ciekłego jest bardziej uporządkowana niż gazowego, lecz mniej od struktury stanu stałego. Cząstki w cieczech znajdują się blisko siebie i występują między nimi znaczne siły wzajemnych oddziaływań. Rodzaj sił wiążących cząsteczki w cieczy zależy od jej budowy. W większości cieczy składających się z obojętnych cząsteczek są to słabe oddziaływania zwane siłami van der Waalsa.

Między cząsteczkami cieczy, w których obecne są atomy wodoru związane silnie z silnie elektroujemnymi atomami takich pierwiastków jak np. tlen, mogą występować wiązania wodorowe znacznie silniejsze od wiązań siłami van der Waalsa. W wyniku występowania tych sił tworzą się w cieczech ogromne zespoły cząstek zwane asocjantami, które w wyższych temperaturach mogą się rozpadać i wówczas struktura cieczy staje się mniej uporządkowana. W stopionych metalach występują wiązania metaliczne, a w stopionych solach – wiązania jonowe. Cząsteczki w cieczech nie znajdują się w stałych położeniach lecz łatwo je zmieniają, nie mają jednak takiej swobody ruchu jak cząsteczki gazu. Ciecze w przeciwieństwie do gazów zachowują własną objętość oraz mają niewielką ściśliwość i rozszerzalność cieplną.

Do rozważań teoretycznych wprowadzono pojęcie nieistniejącej w rzeczywistości cieczy pozbawionej lepkości, określając ją nazwą cieczy doskonałej. Ciecz dla której lepkość zachowuje stałą wartość, bez względu na szybkość przepływu nosi nazwę cieczy newtonowskiej. Ciecze niespełniające tego warunku są cieczami nienewtonowskimi.

Substancje są cieczami w temperaturach wyższych od temperatur topnienia i niższych od temperatur wrzenia.

Gęstość jest wielkością charakterystyczną poszczególnego rodzaju cieczy i określa masę cieczy w jednostce objętości i zależy od temperatury. Przeważnie wzrost temperatury powoduje zmniejszenie gęstości cieczy. W kilku zaledwie przypadkach wpływ temperatury jest odwrotny i tak gęstość wody do  $4^\circ\text{C}$  rośnie, a powyżej tej temperatury maleje. Gęstość cieczy jest na ogół znacznie większa od gęstości gazów. Na przykład gęstość  $\text{CO}_2$  w warunkach normalnych wynosi  $1,976 \text{ g/dm}^3$ , podczas gdy ciekły  $\text{CO}_2$  w tych samych warunkach posiada gęstość  $914 \text{ g/dm}^3$ , a więc kilkaset razy większą. W temperaturze krytycznej i pod ciśnieniem krytycznym gęstość gazu staje się równa gęstości jego cieczy,

zanika różnica między gazem a cieczą. Do wyznaczania gęstości używa się areometrów, piknometrów.

Podczas przepływu w cieczach występuje zjawisko tarcia wewnętrznego pomiędzy warstewkami cieczy. Współczynnik występującej siły tarcia zwany jest lepkością. Lepkość cieczy zależy od temperatury i ciśnienia. W miarę wzrostu temperatury lepkość cieczy maleje, ze wzrostem ciśnienia rośnie. Lepkość cieczy mierzy się metodą Ostwalda, Höpplera. Znajomość lepkości jest bardzo ważna w przypadku olejów i smarów używanych do łożysk, silników itp. i odgrywa znaczną rolę przy projektowaniu aparatów chemicznych. Do badania lepkości używa się wiskozymetrów i lepkościomierzy (np. lepkościomierz Ostwalda, wiskozymetr Englera, wiskozymetr Höpplera).

Jednostką lepkości dynamicznej w układzie SI jest kilogram metr<sup>-1</sup> sekunda<sup>-1</sup>.

Ciecze posiadają dobrze ukształtowane powierzchnie oddzielające je od otoczenia. Cząsteczki znajdujące się w głębi cieczy i na powierzchni rozdziału faz wykazują inny stan energetyczny. Siły wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami na powierzchni cieczy są znacznie większe od sił oddziaływania we wnętrzu fazy ciekłej. Cząsteczki we wnętrzu fazy ciekłej są równomiernie otoczone przez sąsiednie cząsteczki przez co siły wzajemnego oddziaływania równoważą się. Cząsteczki znajdujące się na powierzchni cieczy przyciągane są silnie z jednej strony. Siły przyciągania tych cząsteczek nie są zrównoważone od strony gazu, więc wypadkowa tych sił skierowana jest w głąb cieczy. Cząsteczki są wciągane w głąb cieczy. Wskutek istnienia tych nie zrównoważonych sił międzycząsteczkowych na powierzchni cieczy istnieje pewna energia zwana energią powierzchniową. Energię tę można wyrazić wzorem:

$$E = \sigma S$$

gdzie:

E – energia powierzchniowa

S – powierzchnia cieczy

$\sigma$  – napięcie powierzchniowe wyrażone w jednostkach N/m lub J/m<sup>2</sup>.

Napięcie powierzchniowe definiuje się jako pracę potrzebną do zwiększenia powierzchni cieczy o jednostkę, np. 1 m<sup>2</sup>, 1 cm<sup>2</sup>.

Wskutek wystąpienia napięcia powierzchniowego, powierzchnia cieczy jest jakby pokryta elastyczną, bardzo cienką błoną. Każda ciecz usiłuje wytworzyć jak najmniejszą powierzchnię rozdziału faz. Jeśli nie działają żadne wewnętrzne siły, wówczas ciecz przybiera kształt kuli, gdyż ze wszystkich brył kula ma najmniejszy stosunek powierzchni do objętości.

Napięcie powierzchniowe cieczy zależy od rodzaju cieczy i temperatury. Maleje ono ze wzrostem temperatury, a w temperaturze krytycznej uzyskuje wartość zerową. Ciecze, które mają wysokie napięcie powierzchniowe i nie zwilżają ścianek utrzymują się w kapilarze poniżej poziomu cieczy znajdującej się w szerszym naczyniu, np. rtęć. Wewnętrzne siły międzycząsteczkowe są większe od sił przyczepności, menisk w kapilarze przybiera kształt wypukły. W przypadku wody, która zwilża powierzchnię szkła, siły oddziaływania między wodą a szkłem przewyższają działanie wewnętrznych sił między cząsteczkami cieczy. W rurce kapilarnej woda wznosi się na znaczną wysokość, tworząc w niej powierzchnię wklęsłą – menisk wklęsły.

Pomiaru napięcia powierzchniowego można wykonać metodą kapilarną, stalagmometryczną, pęcherzykową.

## Ciała stałe

Mają określony kształt i objętość. Charakteryzują się sztywnością, a ich gęstość zależy w niewielkim stopniu od temperatury i ciśnienia. Ogólnie można podzielić je na krystaliczne i bezpostaciowe. W ciałach krystalicznych w odróżnieniu od bezpostaciowych elementy struktury (atomy, jony, cząsteczki) ułożone są regularnie i periodycznie we wszystkich kierunkach przestrzeni w tzw. przestrzenne sieci krystaliczne. Odległości między cząstkami są mniejsze niż w cieczach i gazach, a siły wzajemnego oddziaływania między elementami budowy są znacznie większe. Cząsteczki, atomy lub jony w kryształach nie mają swobody ruchu, mogą jedynie wykonywać nieznaczne ruchy drgające wokół ściśle określonych położeń. Kryształy mają kształt wielościanów ograniczonych z zewnątrz ścianami płaskimi. Pojedyncze kryształy nazywa się monokryształami, a konglomeraty o dużej liczbie kryształów różnie ułożonych względem siebie – ciałami polikrystalicznymi.

Substancje krystaliczne w odróżnieniu od bezpostaciowych zazwyczaj wykazują różne własności w zależności od kierunku działania. Zjawisko to nosi nazwę anizotropii. W niektórych kryształach takie właściwości, jak: twardość, współczynnik załamania światła, przewodnictwo cieplne i elektryczne zależą od kierunku kryształu.

Ciała bezpostaciowe wykazują własności takie same we wszystkich kierunkach i nazywa się je substancjami izotropowymi. Różnią się one od kryształów tym, że nie posiadają prawidłowej budowy wewnętrznej i wynikających z tej budowy charakterystycznych własności, jak np. ściśle określonych temperatur topnienia, łupliwości i ograniczenia ścianami płaskimi. Atomy, jony bądź cząsteczki ułożone są w nich w sposób nieuporządkowany.

Ze względu na rodzaj wiązań występujących między cząstkami w kryształach dzieli się je na kryształy: molekularne (cząsteczkowe), kowalencyjne (atomowe), jonowe i metaliczne.

**Kryształy molekularne** są zbudowane z atomów lub cząsteczek między którymi występują słabe siły van der Waalsa. Charakteryzują się niskimi temperaturami topnienia i wrzenia, małą twardością, nie przewodzą prądu elektrycznego. Energia potrzebna do zniszczenia sieci krystalicznej jest niewielka.

**Kryształy kowalencyjne** są utworzone przez atomy połączone wiązaniami kowalencyjnymi. Kryształy tego typu są trwałe, mają wysokie temperatury topnienia i wrzenia, w stanie czystym nie przewodzą prądu elektrycznego. Stają się półprzewodnikiem po zastąpieniu w sieci przestrzennej atomów danego związku przez atomy niektórych innych pierwiastków.

**Kryształy jonowe** tworzą związki o wiązaniach jonowych. Oddziaływania między jonami mają charakter elektrostatyczny. Siły działające między jonami są znaczne, więc kryształy wykazują dużą wytrzymałość i twardość, wysokie temperatury topnienia, mały współczynnik rozszerzalności cieplnej. Kryształy te nie przewodzą prądu elektrycznego, ale w stanie stopionym i w roztworach wykazują przewodnictwo jonowe.

**Kryształy metaliczne** tworzą metale i ich stopy. Kryształ te stanowią uporządkowany przestrzennie zbiór jonów dodatnich i poruszających się między nimi swobodnie zdelokalizowanych elektronów tworzących tzw. gaz elektronowy, który je cementuje. Gaz elektronowy jest utworzony przez elektrony walencyjne. Obecnością tych swobodnych elektronów tłumaczy się charakterystyczne właściwości metali: połysk, duże przewodnictwo elektryczne i cieplne, wytrzymałość mechaniczną.

Substancje krystaliczne z wyjątkiem stopów mają charakterystyczne temperatury topnienia i podczas ogrzewania zmieniają swoje właściwości skokowo przy przejściu w stan ciekły. Natomiast substancje bezpostaciowe przechodzą w ciecz w sposób ciągły, poprzez stan plastyczny w szerokim zakresie temperatury.

### 4.1.2. Pytania sprawdzające

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

1. Jakie odmienne właściwości charakteryzują każdy stan skupienia materii?
2. Co jest główną przyczyną odmiennych właściwości stanów skupienia?
3. Jakie warunki spełnia gaz doskonały i dlaczego wprowadzono to pojęcie?
4. Czym różni się gaz rzeczywisty od gazu doskonałego?
5. Czy znasz prawa gazowe?
6. Jaką postać ma równanie stanu gazu doskonałego?
7. Co charakteryzuje uniwersalną stałą gazową?
8. Jakie znaczenie ma znajomość parametrów krytycznych?
9. Jaką strukturę ma stan ciekły?
10. Jakie wielkości charakteryzują ciecze?
11. Czym różnią się ciecze newtonowskie od nienewtonowskich?
12. Co wyraża gęstość?
13. Jaki wpływ ma temperatura na wartość lepkości i napięcia powierzchniowego?
14. Jakie cechy wykazują ciała stałe krystaliczne, a jakie bezpostaciowe?
15. Jakie właściwości wykazują kryształy molekularne, kowalencyjne, jonowe i metaliczne?

### 4.1.3. Ćwiczenia

#### Ćwiczenie 1

Oblicz objętość, jaką zajmie  $100 \text{ dm}^3$  gazu znajdującego się w warunkach normalnych, jeżeli jego temperatura wzrośnie o  $100\text{K}$ . Ogrzewanie prowadzono w warunkach izobarycznych.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś znać:

- 1) prawa gazowe,
- 2) parametry warunków normalnych.

Wyposażenie stanowiska pracy

- materiał nauczania pkt 4.1.1,
- literatura pkt 6.

#### Ćwiczenie 2

Oblicz ciśnienia gazów:  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ , znajdujących się w naczyniach o objętościach  $3 \text{ dm}^3$  każde, zawierających jednakowe masy wynoszące po 4 gramy. Jakie ciśnienie wywierałaby mieszanina tych gazów w tych samych warunkach, znajdująca się w naczyniu o objętości  $3 \text{ dm}^3$ ?

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) wykorzystać prawa gazowe,
- 2) znać wartość liczbową uniwersalnej stałej gazowej,
- 3) przeliczyć temperaturę ze skali Celsjusza na skalę Kelvina,
- 4) obliczyć liczbę moli poszczególnych gazów,



- 5) obliczyć ciśnienie gazów w każdym zbiorniku,
- 6) obliczyć sumaryczne ciśnienie mieszaniny gazów,
- 7) wyciągnąć wnioski z uzyskanych wyników.

Wyposażenie stanowiska pracy

- materiał nauczania pkt 4.1.1,
- literatura pkt 6.

#### 4.1.4 Sprawdzian postępów

Czy potrafisz?	Tak	Nie
1) scharakteryzować stany skupienia materii?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) wyjaśnić przyczynę odmiennych właściwości stanów skupienia?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) określić przemiany zachodzące podczas przechodzenia jednego stanu w inny?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) posługiwać się prawami gazowymi?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) zastosować prawo Clapeyrona?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) podać różnice występujące między cieczami newtonowskimi a nienewtonowskimi?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) określić wielkości charakteryzujące ciecze i czynniki wpływające na jej wartość?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8) scharakteryzować ciała krystaliczne i bezpostaciowe?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9) podać różnice w przechodzeniu w stan ciekły substancji krystalicznych i bezpostaciowych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
10) wytłumaczyć, dlaczego metale wykazują specyficzne właściwości ?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

## 4.2. Równowagi fazowe w układach jednoskładnikowych

### 4.2.1 Materiał nauczania

Fazą nazywa się jednolitą część danego układu, oddzieloną od pozostałych jego części określoną granicą – granicą faz. Granica faz nie jest płaszczyzną w sensie geometrycznym, lecz warstwą o grubości kilku, a nawet kilkudziesięciu cząsteczek. W przypadku, gdy układ składa się z substancji o różnych stanach skupienia materii mogą tworzyć się różne powierzchnie międzyfazowe w zależności od rodzaju tych substancji, np.: ciecz – gaz, ciało stałe – gaz, ciecz – ciecz, ciało stałe – ciecz itd. Warstwa powierzchniowa utworzona na granicy faz wykazuje odmienne właściwości od właściwości wnętrza fazy.

Układy mogą składać się z jednej lub wielu faz i zawierać jeden lub kilka składników. Składnikiem układu jest każda substancja złożona z takich samych cząsteczek.

Układy, w których gołym okiem lub za pomocą mikroskopu niezależnie od liczby składników nie zauważa się istnienia więcej niż jednej fazy nazywa się układami jednofazowymi lub homogenicznymi.

Układy, w których zauważa się istnienie więcej niż jednej fazy nazywa się układami wielofazowymi lub heterogenicznymi.

Układ złożony z lodu, wody i pary wodnej jest układem jednoskładnikowym trójfazowym. Pomiedzy liczbą faz a jego temperaturą istnieje ścisła zależność. Podwyższenie temperatury powoduje stopienie lodu i częściowe wyparowanie wody, przez co ciśnienie pary nad cieczą wzrośnie. Obniżenie temperatury spowoduje zamrożenie wody i zmniejszenie ciśnienia pary nad cieczą dzięki jej częściowemu skropleniu. Dlatego nocne obniżenie temperatury powietrza atmosferycznego powoduje powstawanie mgły, tzn. skraplanie się zawartej w powietrzu pary wodnej w postaci drobnych kropelek wody.

Współistnienie faz stałej, ciekłej i gazowej przez dowolnie długi okres jest możliwe tylko wówczas, gdy pomiędzy układem a otoczeniem nie następuje wymiana energii. Taki układ w przypadku wody jest trwały w temperaturze  $0,01^{\circ}\text{C}$ . Dodanie soli do układu lód – woda – para wodna spowoduje stopienie lodu. Układ staje się dwufazowym i dwuskładnikowym.

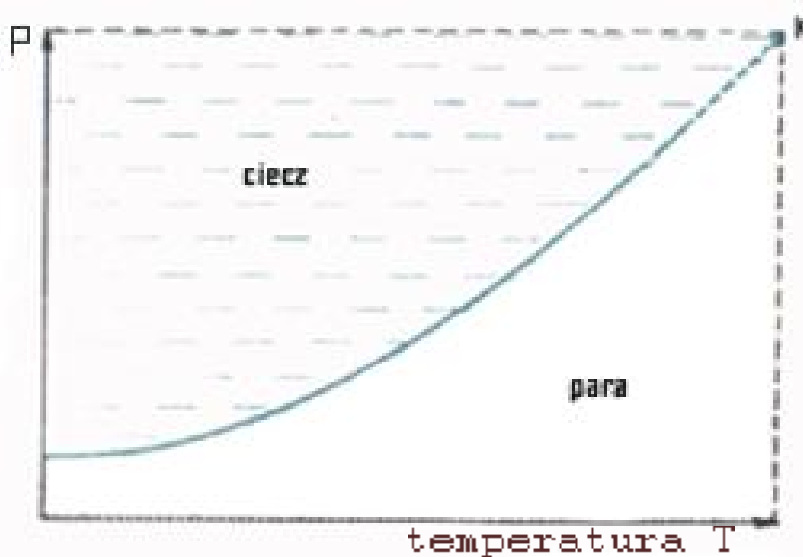
Wynika z tego, że liczba składników może mieć wpływ na liczbę współistniejących ze sobą faz. Każdą zmianę stanów skupienia lub krystalicznej postaci substancji nazywa się przemianą fazową. Przemianą fazową jest topnienie, krzepnięcie, wrzenie, parowanie, sublimacja, skraplanie, przemiana polimorficzna (przejście tej samej substancji z jednej postaci w drugą, np.  $\alpha$  żelaza w  $\gamma$ ). Każdej przemianie fazowej towarzyszy efekt energetyczny w postaci wydzielania lub pobierania pewnej energii zwanej ciepłem przemiany. W zależności od rodzaju przemiany można mieć do czynienia z molowym ciepłem topnienia, molowym ciepłem parowania itd. Ilość energii zależy zawsze od wielkości sił działających między poszczególnymi elementami struktury substancji.

Równowaga fizykochemiczna pomiędzy dwiema postaciami (fazami) danej substancji występuje wtedy, gdy każdorazowe doprowadzenie lub odprowadzenie pewnej ilości energii pociąga za sobą tylko przejście odpowiedniej ilości substancji z jednego stanu w inny. Temperatura przy tym nie ulega zmianie, a współistnienie obydwu faz danej substancji zostaje zachowane.

### Równowaga ciecz – para w układach jednoskładnikowych

Ciecze w dowolnych warunkach przechodzą w stan pary. Jeżeli ciecz znajdzie się w zamkniętym naczyniu i wypełnia je tylko częściowo, to w miarę upływu czasu wskutek parowania będzie nad nią coraz więcej pary. Cząsteczki o większej energii będą wydostawały się z powierzchni cieczy do przestrzeni nad cieczą. Z kolei cząsteczki pary poruszając się chaotycznie będą zderzały się z powierzchnią cieczy, przy czym niektóre z nich powrócą do fazy ciekłej – ulegną skropleniu. Po pewnym czasie ustali się w danej temperaturze charakterystyczny stan równowagi, w którym szybkość parowania i skraplania stają się równe. W wyniku tego stanu ciśnienie pary nad cieczą osiągnie stałą wartość. Ciśnienie to nazywa się ciśnieniem pary nasyconej. Wartość tego ciśnienia zależy od temperatury i rodzaju substancji, nie zależy od objętości. Zwiększenie lub zmniejszenie objętości w stałej temperaturze powoduje tylko przejście odpowiedniej liczby cząsteczek ze stanu ciekłego w stan pary lub odwrotnie. Zależność ciśnienia pary nasyconej od objętości w danej temperaturze przedstawia się na wykresie  $p = f(v)$  jako linię prostą równoległą do osi objętości.

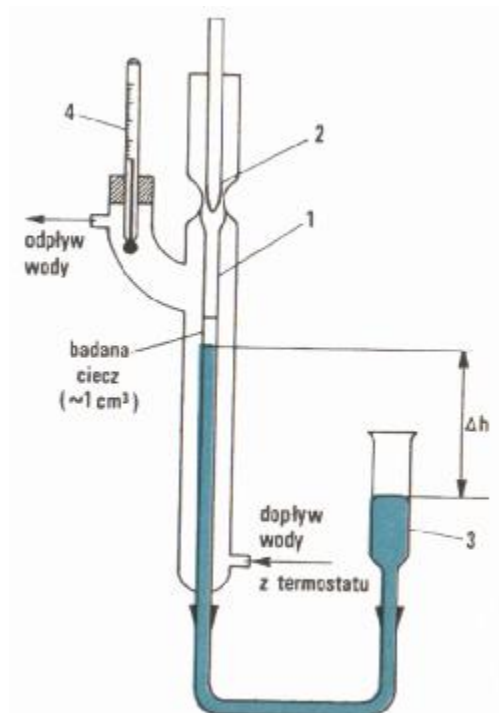
Ze wzrostem temperatury ciśnienie pary nasyconej gwałtownie zwiększa się. Temperatura, w której ciśnienie pary danej cieczy osiągnie ciśnienie zewnętrzne, nosi nazwę temperatury wrzenia. W temperaturze tej parowanie odbywa się nie tylko na powierzchni, ale w całej objętości. Podczas wrzenia ciecz pobiera z otoczenia energię na sposób ciepła i wykorzystuje ją na pokonanie sił wzajemnego oddziaływania cząsteczek oraz przejście do fazy gazowej. Dla danej cieczy ciepło parowania jest zawsze równe co do bezwzględnej wartości ciepłu skraplania (kondensacji) tej cieczy. Zależność ciśnienia pary nasyconej od temperatury przedstawia wykres na rys.4.



Rys. 4. Zależność ciśnienia pary nasyconej od temperatury [4]

Punkty położone na krzywej odpowiadają różnym stanom równowagi fazowej pomiędzy cieczą a parą. Krzywa ta kończy się w punkcie krytycznym K, w którym zanika różnica pomiędzy fazą ciekłą a gazową i tworzy się układ jednofazowy.

W celu wyznaczenia zależności ciśnienia pary nasyconej od temperatury można posłużyć się przyrządem przedstawionym na rysunku 5.



**Rys. 5.** Przyrząd do pomiaru ciśnienia pary nasyconej: 1 – rurka pomiarowa, 2 – zatyczka, 3 – manometr rtęciowy, 4 – termometr [4]

Badaną ciecz wprowadza się do rurki pomiarowej poprzez lejek zamykany zatyczką. Do płaszcza rurki doprowadza się wodę o odpowiedniej temperaturze. W rurce pomiarowej ustala się określone ciśnienie pary nasyconej badanej cieczy. Wartość tego ciśnienia określa się na podstawie wskazań manometru rtęciowego. Dokonuje się również pomiaru temperatury odpowiadającej temu ciśnieniu. Obniżenie zbiorniczka manometru, powoduje wytworzenie pary, a gdy poziom rtęci ustali się odczytuje się różnicę poziomów –  $\Delta h$ . Dokonuje się również pomiaru ciśnienia atmosferycznego za pomocą barometru.

Ciśnienie pary nasyconej badanej cieczy oblicza się na podstawie zależności:

$$h_p = h_b - \Delta h$$

gdzie:

$\Delta h$  - odczytana różnica poziomów rtęci w mm

$h_b$  - wysokość słupka rtęci odpowiadająca ciśnieniu atmosferycznemu w mm

$h_p$  - wysokość słupka rtęci odpowiadająca ciśnieniu pary nasyconej w mm

Podobne pomiary przeprowadza się w kilku różnych temperaturach, a z uzyskanych wyników sporządza wykres, ilustrujący zależność ciśnienia pary nasyconej od temperatury.

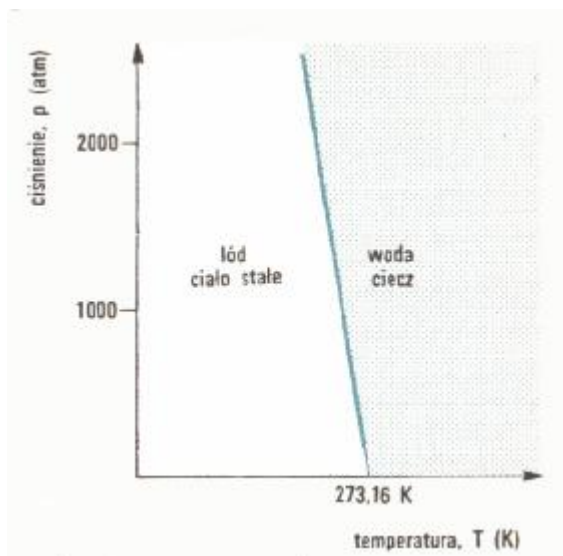
### **Równowaga układu ciecz – ciało stałe**

W układzie jednoskładnikowym ciecz – ciało stałe może ustalić się w danej temperaturze pewien stan równowagi fazowej między cieczą a ciałem stałym. W stanie tej równowagi ma miejsce przechodzenie cząsteczek z fazy stałej do cieczy oraz wędrowka cząsteczek z cieczy do fazy stałej, przy czym szybkości tych procesów są równe.

Temperaturę, w której ciecz zamienia się w ciało stałe, nazywa się temperaturą krzepnięcia, a gdy ciało stałe zamienia się w ciecz – temperaturą topnienia. Temperatura w stanie równowagi ciecz – ciało stałe jest równa temperaturze topnienia (krzepnięcia).

Temperatury topnienia i krzepnięcia zależą od ciśnienia, przy czym dla niektórych substancji wzrastają ze wzrostem ciśnienia (benzen), a dla innych maleją (woda).

Graficzne przedstawienie tej zależności dla wody:



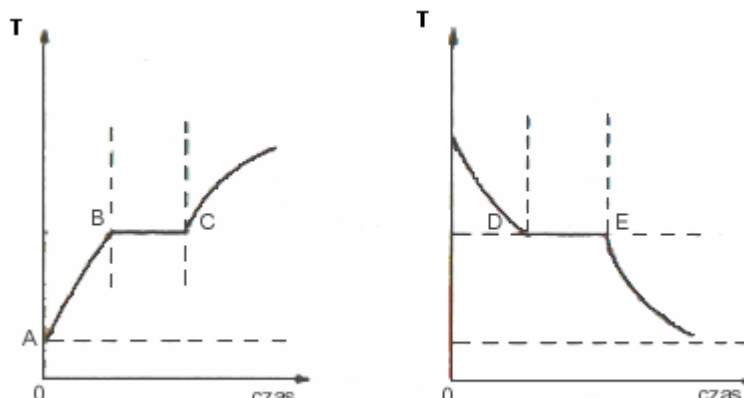
**Rys. 6.** Zależność ciśnienia od temperatury krzepnięcia wody [4]

Kierunek wpływu ciśnienia na temperaturę topnienia można przewidzieć. Jeżeli objętość określonej masy substancji w stanie ciekłym jest większa niż objętość tej substancji w stanie stałym, to temperatura topnienia będzie się zwiększać wraz ze wzrostem ciśnienia.

Podczas topnienia energia na sposób ciepła jest dostarczana z zewnątrz, a w czasie krzepnięcia wydzielana na zewnątrz. Ilość energii potrzebnej do zamiany 1 kg ciała stałego na 1 kg cieczy w temperaturze topnienia nazywa się ciepłem topnienia. Ciepło topnienia jest równe co do bezwzględnej wartości ciepłu krzepnięcia.

Ciepło topnienia odniesione do 1 mola substancji nazywa się molowym ciepłem topnienia.

Wykresy przechodzenia ze stanu krystalicznego w stan ciekły lub odwrotnie przedstawiają wykresy na rys. 7.



**Rys. 7.** Wykresy przechodzenia substancji ze stanu krystalicznego w stan ciekły lub odwrotnie: a) krzywa ogrzewania, b) krzywa oziębiania [3]

Stopniowe ogrzewanie substancji krystalicznej pod stałym ciśnieniem doprowadzi w pewnym momencie do początku topnienia tej substancji – punkt B. Od chwili kiedy rozpoczyna się topnienie aż do chwili kiedy cała substancja przejdzie w stan ciekły temperatura utrzymuje się na stałym poziomie – odcinek BC. Stała temperatura utrzymuje się do momentu istnienia dwóch faz, gdyż dostarczona energia na sposób ciepła z zewnątrz zużywa się na rozrywanie sieci krystalicznej. Po zniknięciu fazy stałej temperatura układu ponownie wzrasta.

Natomiast oziębianie cieczy prowadzi do zapoczątkowania krzepnięcia – punkt D. W układzie temperatura pozostanie na stałym poziomie do momentu istnienia dwóch faz. Energia jaka wydzieliła się podczas tworzenia sieci krystalicznej jest powodem utrzymywania się temperatury na stałym poziomie. Z chwilą pojawienia się tylko fazy stałej temperatura układu ulega obniżeniu.

### Reguła faz i punkt potrójny

Niektóre wielkości charakteryzujące dany układ fazowy nie zależą od jego objętości. Wielkości te nazywa się wielkościami intensywnymi. Przykładem tych wielkości jest temperatura, gęstość, ciśnienie, współczynnik załamania światła.

Wielkości, które zależą od objętości układu nazywa są ekstensywnymi. Do wielkości ekstensywnych zalicza się masę, entalpię, potencjał termodynamiczny i inne.

W celu scharakteryzowania danego stanu układu nie jest konieczne podawanie wszystkich wielkości intensywnych i ekstensywnych, lecz wystarczy podać tylko niektóre z nich.

Najmniejszą liczbę wielkości intensywnych, konieczną do opisu stanu układu nazywa się liczbą stopni swobody –  $z$ . Liczba stopni swobody określa liczbę parametrów intensywnych, które można zmieniać w pewnych granicach, przy czym stan układu nie ulega zmianie. Liczba stopni swobody zależy od liczby faz i liczby składników tworzących dany układ. Zależność tę wyraża wzór wyprowadzony przez Gibbsa:

$$z = s - f + 2$$

gdzie:

- z – liczba stopni swobody,
- s – liczba składników znajdujących się w układzie,
- f – liczba faz.

Powyższa zależność nosi nazwę reguły faz Gibbsa.

Na podstawie tej reguły można przewidzieć, jakiego typu równowagi fazowe zachodzą w danym układzie.

W przypadku układu jednofazowego wzór na regułę faz ma postać:

$$z = s + 1$$

Dla układu jednofazowego jednoskładnikowego liczba swobody wynosi 2. Oznacza to, że można zmienić w tym układzie dwa parametry intensywne, np. temperaturę i ciśnienie, przy czym stan układu nie zmieni się.

Wzór na regułę faz dla układu trójfazowego ma postać:

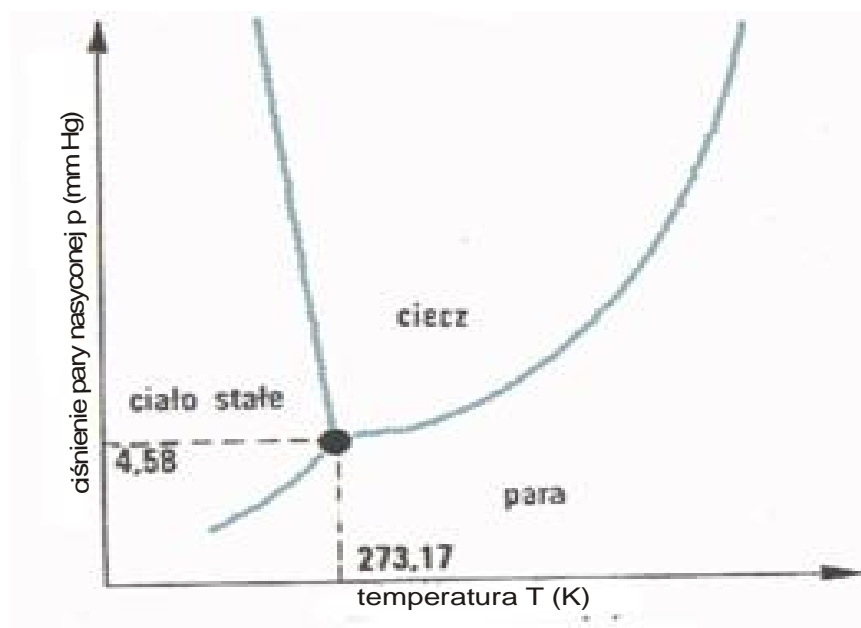
$$z = s - 1$$

Dla układu trójfazowego jednoskładnikowego  $z = 0$ . Oznacza to, że układ taki może istnieć tylko w ściśle określonej temperaturze i pod ściśle określonym ciśnieniem. Na wspólnym wykresie zależności ciśnienia od temperatury można przedstawić wpływ:

- temperatury na ciśnienie pary nasyconej nad cieczą, czyli krzywą parowania,
- temperatury na ciśnienie pary nasyconej nad fazą stałą czyli krzywą sublimacji,
- ciśnienia na temperaturę krzepnięcia danej substancji czyli krzywą krzepnięcia.

Krzywe parowania, sublimacji i krzepnięcia przecinają się w jednym punkcie zwanym punktem potrójnym.

Wykres ilustrujący współlistnienie trzech faz nazywa się wykresem równowagi fazowej między fazą stałą, ciekłą i gazową danej substancji lub krótko wykresem równowagi.



Rys. 8. Wykres równowagi między lodem, wodą i parą [4]

Na wykresie występują trzy obszary: pary wodnej, wody i lodu. Linie oddzielające te obszary są liniami określającymi stany równowagi pomiędzy fazami. W punkcie potrójnym, wspólnym dla tych krzywych równowag, układ woda – lód – para wodna ma liczbę stopni swobody równą zeru. Oznacza to, że jakakolwiek zmiana ciśnienia lub temperatury zmienia warunki stanu tego układu, przy czym zanika jedna z faz. Współrzędne punktu potrójnego są różne dla różnych substancji. Substancje wykazujące zdolność do przemiany polimorficznej mają dodatkowe punkty potrójne np. siarka posiada trzy punkty potrójne.

### **Równowagi w układach dwuskładnikowych jednofazowych**

Wszystkie substancje występujące w różnych stanach skupienia mogą tworzyć z sobą mieszaniny. Mieszaniną nazywa się układ złożony co najmniej z dwóch substancji zmieszanych w dowolnym stosunku. Można je podzielić na niejednorodne (heterogeniczne) i jednorodne (homogeniczne).

W mieszaninach heterogenicznych poszczególne składniki rozróżnia się gołym okiem lub pod mikroskopem. W mieszaninach tych składniki zachowują swoje właściwości fizyczne, np. stan skupienia, rozmiary i postać ziaren. Dlatego też mieszaniny te można rozdzielić na składniki prostymi metodami, np. przez wirowanie, dekantację, sączenie.

W mieszaninach homogenicznych składniki zatracają częściowo swoje właściwości fizyczne. Mieszanina taka wykazuje nowe, jednorodne w całej swej masie właściwości fizyczne takie, jak: gęstość, temperatura wrzenia, temperatura topnienia itp.

Jednorodna fizycznie faza utworzona z dwu lub większej liczby składników jest roztworem rzeczywistym. W roztworach rzeczywistych poszczególne składniki występują w rozdrobnieniu molekularnym poniżej  $10^{-9}$  m. Jeden ze składników roztworu nazywa się rozpuszczalnikiem. Występuje on w przeważającej ilości. Pozostałe składniki nazywa się substancjami rozpuszczonymi. Proces mieszania prowadzący do powstania roztworu nosi nazwę rozpuszczania.

Substancja może się rozpuszczać, gdy między nią a rozpuszczalnikiem występują dostatecznie silne oddziaływania, silniejsze niż między cząstkami substancji rozpuszczonej. Ogólnie obserwuje się, że rozpuszczają się w sobie substancje podobne do siebie chemicznie.

Substancje niepolarne rozpuszczają dobrze substancje niepolarne i analogicznie substancje polarne i o charakterze jonowym rozpuszczają się w rozpuszczalnikach polarnych.

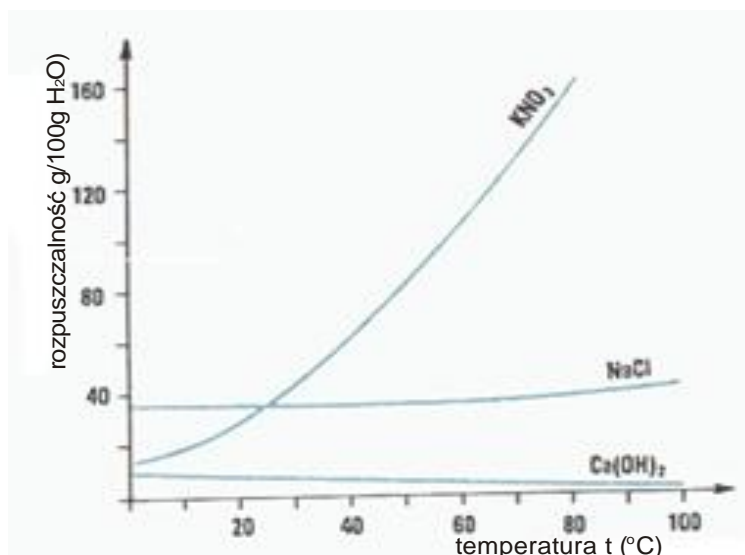
Niektóre mieszaniny tworzą galarety lub mają konsystencję kleju. Nazywa się je koloidami.

Najczęściej ma się do czynienia z roztworami gazów, cieczy i ciał stałych w cieczach. Ilość substancji, jaka może maksymalnie rozpuścić się w jednostce masy rozpuszczalnika o określonej temperaturze, nazywa się rozpuszczalnością. Najczęściej rozpuszczalność podaje się w g substancji rozpuszczonej w 100 g rozpuszczalnika. Rozpuszczalność zależy od:

- rodzaju substancji rozpuszczanej,
- rodzaju użytego rozpuszczalnika,
- temperatury,
- ciśnienia – tylko w przypadku gazów.

Rozpuszczalność substancji w różny sposób zależy od temperatury. Rozpuszczalność gazów w cieczach na ogół zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury, natomiast ze wzrostem ciśnienia rośnie. W przypadku ciał stałych wzrost temperatury powoduje przeważnie zwiększenie rozpuszczalności. Przedstawia to wykres pokazany na rysunku 9.





**Rys.9.** Krzywe rozpuszczalności KNO<sub>3</sub>, NaCl i Ca(OH)<sub>2</sub> w wodzie w temperaturach 0° – 100°C [4]

Roztwór zawierający w danej temperaturze maksymalną ilość substancji rozpuszczonej nazywa się roztworem nasyconym.

Rozpuszczalności gazu w cieczy dotyczy prawo Henry'ego, które mówi, że masa gazu rozpuszczonego w danej objętości cieczy jest wprost proporcjonalna do ciśnienia tego gazu nad cieczą:

$$m = k \cdot p$$

gdzie:

m – masa gazu,

p – ciśnienie gazu nad cieczą,

k – współczynnik proporcjonalności (zależny od rodzaju gazu i rozpuszczalnika).

Rozpuszczaniu towarzyszą procesy uboczne takie, jak solwatacja (w przypadku wody hydratacja), która polega na grupowaniu się cząsteczek rozpuszczalnika wokół cząstek substancji rozpuszczonej. Jest ona wynikiem oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w roztworach.

Zawartość substancji w roztworze określa się za pomocą stężenia procentowego, molowego, ułamków molowych i wagowych.

W roztworach występuje zjawisko dyfuzji, polegające na samorzutnym wyrównywaniu stężeń. Szybkość dyfuzji zależy od:

- temperatury,
- różnicy stężeń,
- lepkości,
- wielkości cząstek dyfundujących,
- mieszania.

Jednostronna dyfuzja przez błonę półprzepuszczalną nosi miano osmozy, a ciśnienie wywierane przez cząstki substancji rozpuszczonej na błonę – ciśnieniem osmotycznym. Wartość ciśnienia osmotycznego jest proporcjonalna do stężenia roztworu i rośnie ze wzrostem temperatury.

## Wrzenie i krzepnięcie roztworów

Roztwory ciał stałych rozpuszczonych w ciekłych rozpuszczalnikach mają zazwyczaj inne temperatury wrzenia i krzepnięcia niż same rozpuszczalniki.

W przypadku substancji lotnych temperatura wrzenia roztworu jest niższa niż czystego rozpuszczalnika, np. roztwór etanolu w wodzie. Po rozpuszczeniu w wodzie substancji mało lotnej lub nielotnej następuje podwyższenie temperatury wrzenia.

Dla roztworów nielotnych prawa Raoult'a wyraża się wzorem:

$$p_A = p_A^0 \cdot x_A$$

gdzie

$p_A$  – ciśnienie pary nasyconej rozpuszczalnika nad roztworem,

$p_A^0$  – ciśnienie pary nasyconej samego rozpuszczalnika,

$x_A$  – ułamek molowy rozpuszczalnika w roztworze.

Uwzględniając zależność:

$$x_A + x_B = 1$$

otrzymuje się:

$$x_A = 1 - x_B$$

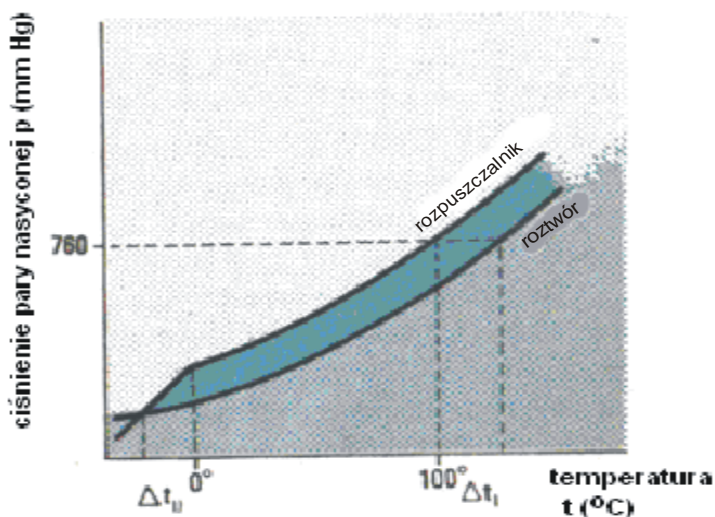
Po podstawieniu i przekształceniu otrzymuje się zależność:

$$x_B = \frac{(p_B^0 - p_A)}{p_A^0}$$

$x_B$  – ułamek molowy nielotnej substancji w roztworze.

Z wzoru tego wynika, że względne obniżenie ciśnienia pary nasyconej nad roztworem substancji nielotnej jest wprost proporcjonalne do ułamka molowego składnika nielotnego w roztworze.

Przedstawiony wykres ilustruje zależność ciśnienia pary wodnej nad roztworem NaCl w wodzie i nad czystą wodą, w zależności od temperatury.



Rys. 10. Zależność ciśnienia pary nasyconej od temperatury nad roztworem NaCl w wodzie i nad czystą wodą [4]

Zmiana temperatury wrzenia roztworu w stosunku do rozpuszczalnika wyraża się zależnością:

$$\Delta T_w = \frac{K_{eb} \cdot n}{m_r}$$

Po podstawieniu:

$$n = \frac{m}{M}$$

Otrzymuje się zależność:

$$\Delta T_w = \frac{K_{eb} \cdot m}{M \cdot m_r}$$

- $\Delta T_w$  – zmiana temperatury wrzenia roztworu [K],
- $K_{eb}$  – stała ebullioskopowa, charakterystyczna dla danego rozpuszczalnika, niezależna od rodzaju substancji rozpuszczonej [K· kg/mol],
- $n$  – liczba moli substancji rozpuszczonej,
- $m_r$  – masa rozpuszczalnika [kg],
- $M$  – masa molowa substancji rozpuszczonej [kg/kmol],
- $m$  – masa substancji rozpuszczonej [kg].

Stała ebullioskopowa jest równa zmianie temperatury wrzenia roztworu w stosunku do temperatury wrzenia rozpuszczalnika, gdy roztwór zawiera 1 mol substancji rozpuszczonej w 1 kg rozpuszczalnika. Dla wody stała ebullioskopowa wynosi 1,51 K· kg/mol, a dla benzenu 2,61 K· kg/mol.

Roztwory posiadają też inne temperatury krzepnięcia niż czyste rozpuszczalniki. Zmiany temperatury krzepnięcia roztworu w zależności od stężenia wyrażają zależność:

$$\Delta T_{krz} = \frac{K_{kr} \cdot m}{M \cdot m_r}$$

- $\Delta T_{krz}$  – obniżenie temperatury krzepnięcia roztworu [K],
- $K_{kr}$  – stała krioskopowa rozpuszczalnika [K· kg / mol]
- $m$  – masa substancji rozpuszczonej [kg],
- $M$  – masa molowa substancji rozpuszczonej [kg/mol],
- $m_r$  – masa rozpuszczalnika [kg].

Stała krioskopowa jest równa zmianie temperatury krzepnięcia roztworu, gdy w jednym kg rozpuszczalnika rozpuszczony jest jeden mol danej substancji. Wielkość ta jest charakterystyczna dla danego rozpuszczalnika i nie zależy od rodzaju substancji rozpuszczonej. Stała krioskopowa dla wody wynosi 1,86 K· kg/mol, a dla benzenu 5,12 K kg/mol.

W przypadku roztworów substancji lotnych krzywa ilustrująca zależność ciśnienia pary nasyconej nad roztworem od temperatury leży powyżej krzywej charakterystycznej dla czystego rozpuszczalnika. Wartość podwyższenia temperatury wrzenia lub obniżenia temperatury krzepnięcia roztworu zależy od stężenia roztworu. W przypadku roztworu dwuskładnikowego zależność ciśnienia pary nasyconej od stężenia można przedstawić za pomocą prawa Raoula:

$$p_A = p_A^{\circ} \cdot x_A$$

$$p_B = p_B^{\circ} \cdot x_B$$

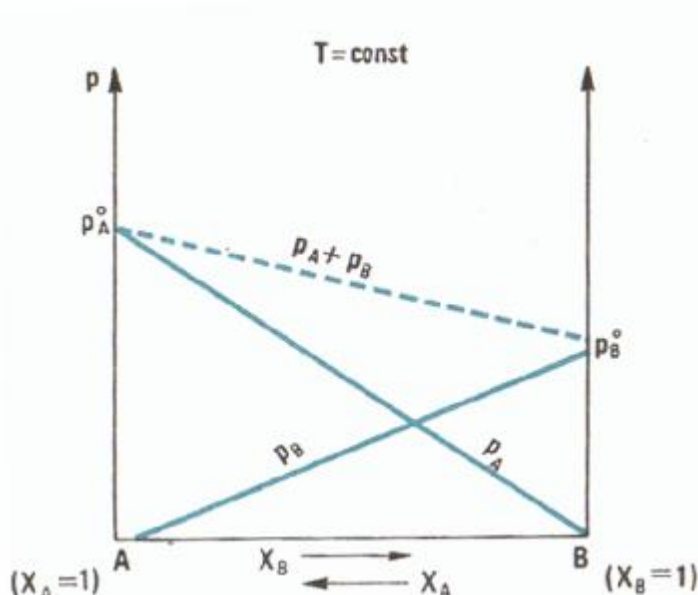
gdzie:

$p_A, p_B$  – ciśnienia cząstkowe składników A i B nad roztworem,

$p_A^{\circ}, p_B^{\circ}$  – ciśnienia pary nasyconej składników A i B nad czystymi rozpuszczalnikami,

$x_A, x_B$  – ułamki molowe składników A i B.

Ciśnienia cząstkowe składników A i B roztworu są wprost proporcjonalne do ich ułamków molowych. Przedstawia to wykres na rys. 11.



**Rys. 11.** Zależność ciśnienia pary nasyconej od stężenia cieczy (układ doskonały) [4]

Prawo Raoula stosuje się ściśle tylko do tzw. roztworów doskonałych, tzn. takich, w których brak jest jakichkolwiek oddziaływań międzycząsteczkowych.

Roztwory rzeczywiste wykazują różne odchylenia od prawa Raoula. Spowodowane to jest występowaniem różnych oddziaływań między cząstkami w roztworze.

Roztwór może spełnić prawo Raoula wtedy, gdy siły  $F_{AB}$  są prawie równe  $F_{AA}$  i  $F_{BB}$ , tzn. gdy siły oddziaływań między cząsteczkami substancji rozpuszczonej i cząsteczkami rozpuszczalnika są podobne do sił występujących pomiędzy samymi cząsteczkami substancji rozpuszczonej lub pomiędzy samymi cząsteczkami rozpuszczalnika. Natomiast jeżeli siła  $F_{AB}$  jest większa od sił  $F_{AA}, F_{BB}$  to ciśnienie pary nasyconej nad roztworem będzie niższe niż przewiduje prawo Raoula. Występuje ujemne odchylenie od tego prawa.

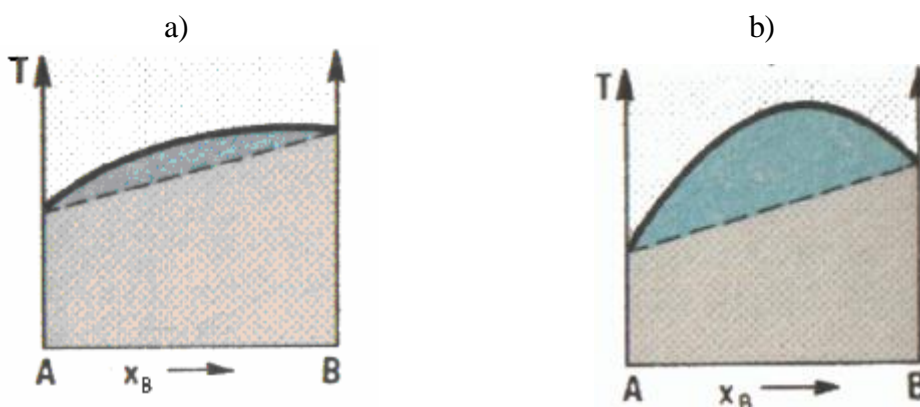
W roztworze działają większe siły międzycząsteczkowe niż w czystej cieczy. Cząsteczki skupiają się w roztworze na mniejszych przestrzeniach i trudniej przechodzą do fazy gazowej.

Krzywa zależności ciśnienia pary nasyconej od stężenia może wykazać minimum, - wówczas taki układ nosi nazwę układu azeotropowego ujemnego. Roztwór nie wykazujący tej cechy nazywa się zeotropem ujemnym. Ilustrują to wykresy na rys. 12.



**Rys. 12.** Zależność ciśnienia pary nasyconej od stężenia cieczy dla dwuskładnikowych układów niedoskonałych przy  $T = \text{constans}$  a) zeotropia ujemna, b) azeotropia ujemna [4]

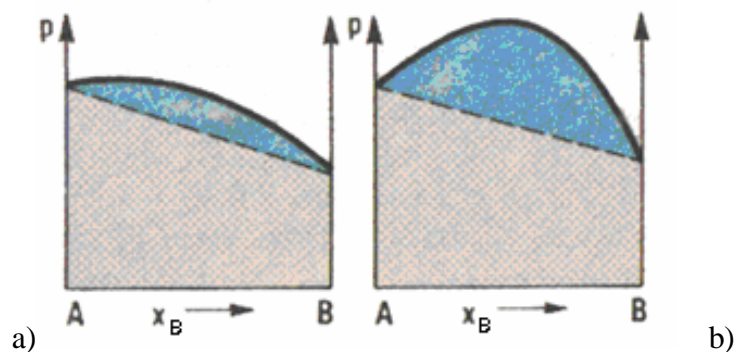
Podobnie jak ciśnienie pary nasyconej, tak i temperatura wrzenia roztworu zależy od składu. Obrazują to wykresy na rysunku 13.



**Rys. 13.** Zależność temperatury wrzenia od stężenia cieczy dla dwuskładnikowych układów niedoskonałych przy  $p = \text{const}$ ; a) zeotropia ujemna, b) azeotropia ujemna [4]

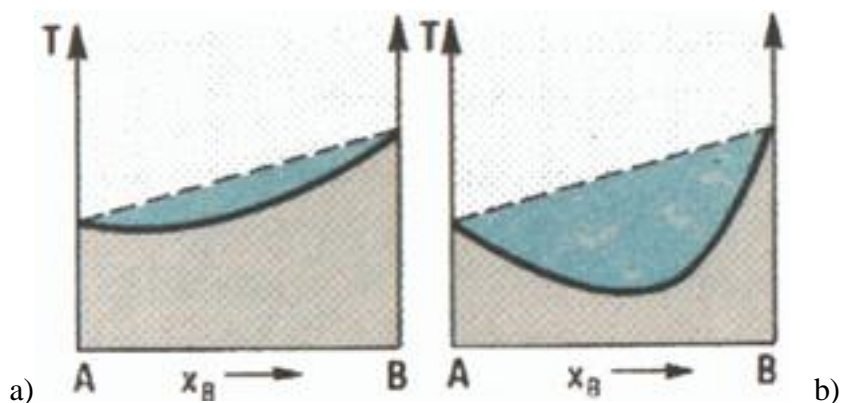
Układy azeotropowe ujemne występują w przypadku substancji, których cząsteczki posiadają duże wartości momentów dipolowych, silniej przyciągają się w układzie dwuskładnikowym niż w czystym układzie dwuskładnikowym. Wskutek tego cząsteczki bardziej lotnego składnika są jak gdyby powstrzymywane w głębi cieczy co powoduje spadek ciśnienia pary nad roztworem. W układach takich zazwyczaj stwierdza się obecność asocjatów tj. zespołów złożonych z cząsteczek obydwu składników.

Jeżeli  $F_{AB}$  jest mniejsza od  $F_{AA}$  i  $F_{BB}$  to w roztworze rosną odległości międzycząsteczkowe przez co cząsteczki w roztworze zajmują większą przestrzeń. Siły przyciągania między cząsteczkami tego samego składnika są większe od sił przyciągania się cząsteczek dwóch różnych składników. Cząsteczki jednej substancji usiłują się jak gdyby pozbyć sąsiedztwa obcej substancji i w efekcie wzrasta ciśnienie pary nad roztworem. Układy takie wykazują dodatnie odchylenia od prawa Raoult'a. Zachowanie się takich układów ilustrują wykresy na rys. 14.



**Rys. 14.** Zależność ciśnienia pary nasyconej od stężenia cieczy dla dwuskładnikowych układów niedoskonałych przy  $T = \text{const}$ . a) zeotropia dodatnia, b) azeotropia dodatnia [4]

Wykresy przedstawiające zależność temperatury wrzenia roztworu od składu roztworu dla układów dwuskładnikowych o dodatnim odchyleniu od prawa Raoult'a pokazano na rysunku 15.



**Rys. 15.** Zależność temperatury wrzenia od stężenia cieczy dla dwuskładnikowych układów niedoskonałych przy  $p = \text{const}$ : a) zeotropia dodatnia, b) azeotropia dodatnia [4]

Na krzywych zależności ciśnienia pary nasyconej nad roztworem dwuskładnikowym od stężenia roztworu występują charakterystyczne minima i maksima. Punkty określające te minima i maksima nazywa się punktami azeotropowymi, mieszaniny w składzie odpowiadającym tym punktom – **mieszaninami azeotropowymi**. W punktach azeotropowych para i ciecz mają identyczny skład. Pod stałym ciśnieniem azeotrop wrze w stałej temperaturze. Tą właściwością roztwór przypomina ciecze jednoskładnikowe.

Temperatura wrzenia roztworu wykazuje maksimum, jeżeli na krzywej zależności ciśnienia pary nad roztworem od stężenia występuje minimum, w przeciwnym przypadku jest odwrotnie.

## 4.2.2. Pytania sprawdzające

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

1. W jaki sposób określa się fazę, składnik, powierzchnię międzyfazową?
2. Jakie cechy mają układy jednofazowe, a jakie wielofazowe?
3. Od czego zależy współistnienie faz w danym układzie?
4. Co rozumie się pod pojęciem przemiany fazowej i jakie są jej rodzaje?
5. Kiedy istnieje równowaga fizykochemiczna pomiędzy dwiema postaciami danej substancji?
6. Kiedy ma się do czynienia z ciśnieniem pary nasyconej i jakie czynniki wpływają na jego wartość?
7. Na co zostaje zużyta energia pobierana z otoczenia podczas wrzenia cieczy?
8. Jak interpretuje się wykres zależności ciśnienia pary nasyconej od temperatury?
9. Jakie procesy zachodzą w układzie jednoskładnikowym ciec – ciało stałe w stanie równowagi?
10. Czym różnią się wielkości intensywne od ekstensywnych?
11. Czego dotyczy reguła Gibbsa?
12. Jaka jest różnica między roztworami rzeczywistymi a doskonałymi?
13. Jaki wpływ na rozpuszczalność substancji ma temperatura i ciśnienie?
14. Jakie odchylenia od prawa Raoult'a wykazują roztwory rzeczywiste?

## 4.1.3. Ćwiczenia

### Ćwiczenie 1

Określ wpływ temperatury i ciśnienia na rozpuszczalność gazów.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) znać cechy charakterystyczne dotyczące stanu gazowego,
- 2) ogrzać lub oziębic wodę gazowaną do temperatury wskazanej przez nauczyciela,
- 3) dokonać obserwacji wody gazowanej w różnych temperaturach,
- 4) przeanalizować foliogram przedstawiający rozpuszczalność  $\text{CO}_2$  w wodzie pod różnymi ciśnieniami,
- 5) wyciągnąć i zapisać wnioski z dokonanych obserwacji.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- podstawowy sprzęt laboratoryjny,
- grafoskop,
- foliogram – rozpuszczalność  $\text{CO}_2 = f(p)$
- woda gazowana,
- lód.

### Ćwiczenie 2

Sprawdź, czy rozpuszczalność tlenu w wodzie jest zgodna z prawem Henry'ego.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z foliogramem przedstawiającym rozpuszczalność tlenu pod różnymi ciśnieniami,
- 2) wyznaczyć współczynnik proporcjonalności występujący w zapisie prawa Henry'ego,
- 3) sporządzić wykres izotermy dla tlenu rozpuszczonego w wodzie,
- 4) wyciągnąć wnioski z przeprowadzonego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- grafoskop,
- foliogram – rozpuszczalność  $O_2 = f(p)$ .

### Ćwiczenie 3

Wyznacz krzywą równowagi etanolu.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z obsługą przyrządu służącego do pomiaru ciśnienia pary nasyconej,
- 2) zmierzyć ciśnienie pary nasyconej w kilku różnych temperaturach,
- 3) sporządzić wykres zależności:  $p = f(T)$ .

Wyposażenie stanowiska pracy:

- przyrząd do pomiaru pary nasyconej,
- termostat,
- termometr,
- etanol.

### Ćwiczenie 4

Określ wpływ temperatury na rozpuszczalność ciał stałych.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) otrzymać  $PbI_2$ , dysponując wodnymi roztworami  $KI$  i  $Pb(NO_3)_2$ ,
- 2) ogrzać powstały układ i określić zmiany zachodzące po ogrzaniu,
- 3) ochłodzić układ,
- 4) zinterpretować zaobserwowane zjawiska,
- 5) przestrzegać przepisów bhp przy ogrzewaniu substancji w probówkach.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- podstawowy sprzęt laboratoryjny,
- palnik,
- roztwory wodne  $KI$  i  $Pb(NO_3)_2$ .

### Ćwiczenie 5

Określ wpływ mieszania i stopnia rozdrobnienia na rozpuszczalność ciała stałego.

Sposób wykonania ćwiczenia



Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) odważyć próbki tej samej substancji, o tej samej masie lecz o różnym stopniu rozdrobnienia,
- 2) sporządzić roztwory o tym samym stężeniu z przygotowanych uprzednio próbek,
- 3) obserwować i porównać czas rozpuszczania tych próbek,
- 4) określić czas rozpuszczania dwóch próbek tej samej substancji, o takim samym stopniu rozdrobnienia i w tej samej temperaturze mieszając jedną z nich.
- 5) wyciągnąć wnioski z poczynionych obserwacji i uzasadnić je.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- podstawowy sprzęt laboratoryjny,
- waga techniczna,
- moździerz,
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,
- woda destylowana.

#### 4.2.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz?	Tak	Nie
1) wymienić czynniki wpływające na współistnienie faz w danym układzie?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) podać, kiedy istnieje równowaga fizykochemiczna pomiędzy dwiema postaciami danej substancji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) zinterpretować wykres zależności ciśnienia pary nasyconej od temperatury?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) scharakteryzować procesy zachodzące w układzie jednoskładnikowym ciecz – ciało stałe w stanie równowagi?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) przedstawić za pomocą wzoru i omówić regułę Gibbsa?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) scharakteryzować roztwory rzeczywiste?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) zdefiniować rozpuszczalność i określić czynniki wpływające na rozpuszczalność cieczy, ciał stałych i gazów?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8) podać prawo Raoult'a i interpretować wykresy zależności ciśnienia pary nasyconej od stężenia roztworów?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9) omówić zasady kriometrii i ebuliometrii?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

## 4.3. Równowagi fazowe w układach dwuskładnikowych

### 4.3.1. Materiał nauczania

W różnych rozważaniach wygodne jest podawane zależności ciśnienia pary nasyconej zarówno od składu cieczy, jak i składu pary. Skład pary dla układu dwuskładnikowego, pozostającego w równowadze z cieczą, jest na ogół inny niż skład cieczy. Skład ten można wyrazić za pomocą ułamków molowych w formie:

$$X_{A(\text{para})} = \frac{p_A}{p_A + p_B} \quad X_{A(\text{para})} = p_A : (p_A + p_B)$$

$$X_{B(\text{para})} = \frac{p_B}{p_A + p_B} \quad X_{B(\text{para})} = p_B : (p_A + p_B)$$

gdzie:  $p_A, p_B$  – ciśnienia cząstkowe składników A i B w parze.

Uwzględniając prawo Raoult'a

$$p_A = X_{A(\text{ciecz})} \cdot p_A^0$$

$$p_B = X_{B(\text{ciecz})} \cdot p_B^0$$

otrzymuje się:

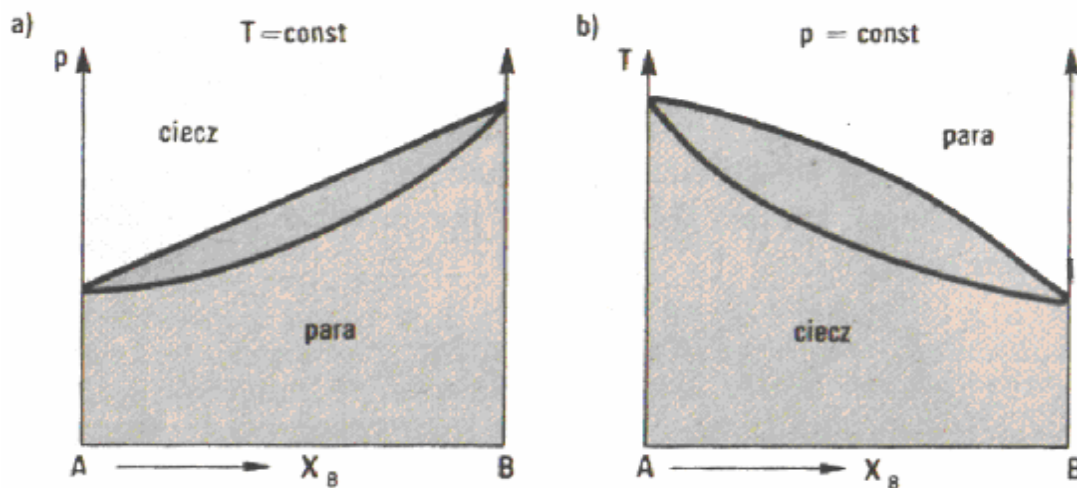
$$X_{A(\text{para})} = \frac{X_{A(\text{ciecz})} \cdot p_A^0}{p_A + p_B}$$

$$X_{B(\text{para})} = \frac{X_{B(\text{ciecz})} \cdot p_B^0}{p_A + p_B}$$

gdzie:  $p_A^0, p_B^0$  – ciśnienia pary nasyconej nad czystymi składnikami A i B.

Wzory te podają zależność między składem pary a składem cieczy dla układu dwuskładnikowego znajdującego się w stanie równowagi.

Wykresy na rys. 16 ilustrują zależność ciśnienia pary nasyconej i temperatury wrzenia od stężenia roztworu dwuskładnikowego. Składniki tworzące ten układ wykazują mieszalność w fazie gazowej i ciekłej.



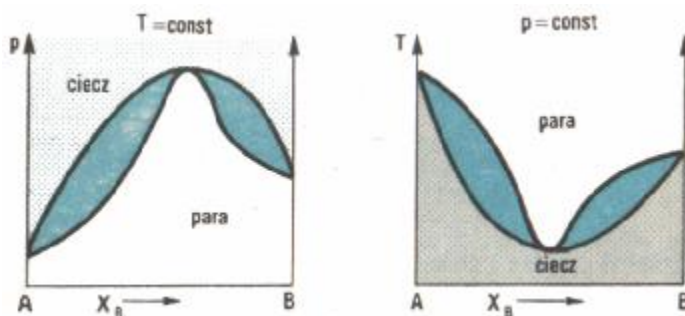
**Rys. 16.** Zależność ciśnienia pary nasyconej i temperatury wrzenia od stężenia cieczy dla dwuskładnikowego układu doskonałego [4]

Krzywa górna na rysunku (a) dotyczy zależności ciśnienia pary nasyconej od składu cieczy, a dolna – zależności ciśnienia pary nasyconej od składu pary. Pomiędzy tymi krzywymi występuje obszar współistnienia cieczy i pary, pozostających w równowadze.

Krzywa górna na rysunku (b) dotyczy zależności temperatury wrzenia roztworu od składu pary, natomiast dolna – od składu cieczy. Punkty A i B oznaczają czyste składniki. Wykresy powyższe odnoszą się do roztworów spełniających prawo Raoult'a. Roztwory takie nazywa się układami homozeotropowymi.

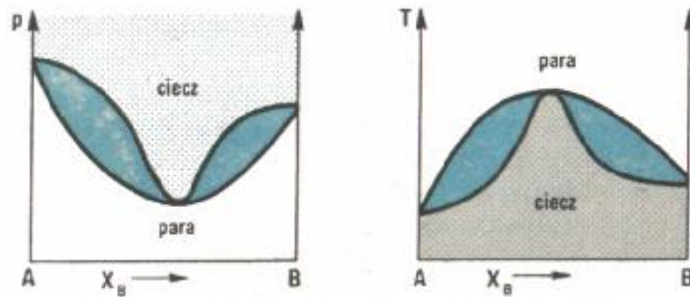
Roztwory rzeczywiste wykazujące niewielkie odstępstwa od roztworów doskonałych mają wykresy podobne, jak w przypadku roztworów spełniających prawo Raoult'a. Jeżeli odstępstwa są duże, krzywe wykazują ekstrema (maksima lub minima).

Dla układu wykazującego nieograniczoną rozpuszczalność i dodatnie odchylenia od prawa Raoult'a wykresy mają następującą postać pokazaną na rys. 17a.



**Rys. 17a.** Zależność ciśnienia pary nasyconej i temperatury wrzenia od składu cieczy i pary dla układu dwuskładnikowego niedoskonałego: wykazującego dodatnie odchylenie od prawa Raoult'a

Dla układów o nieograniczonej rozpuszczalności wykazujących ujemne odchylenie od prawa Raoult'a wykresy zależności ciśnienia pary nasyconej i temperatury wrzenia od składu cieczy i pary przyjmują postać pokazaną na rys. 17b.

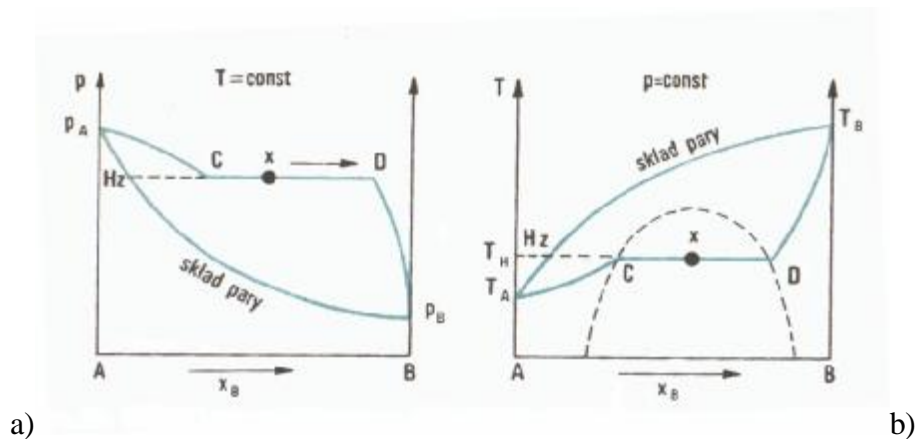


**Rys. 17b.** Zależność ciśnienia pary nasyconej i temperatury wrzenia od składu cieczy i pary dla układu dwuskładnikowego niedoskonałego: wykazującego ujemne odchylenie od prawa Raoult'a [4]

Krzywe cieczy i pary posiadają jeden punkt wspólny, w którym ciecz i para mają identyczny skład. Roztwór o takim składzie nazywa się azeotropem, a układ homoazeotropowym.

Układ dwóch cieczy o ograniczonej rozpuszczalności nie wykazujący maksimum ani minimum ciśnienia pary lub temperatury wrzenia nazywa się układem heterozeotropowym.

Zależności ciśnienia pary i temperatury wrzenia od składu cieczy i składu pary ilustrują poniższe wykresy:



**Rys.18.** Układ heterozeotropowy:  
a) izoterma, b) izobara [4]

Górna krzywa oznaczona punktami (p<sub>A</sub>, C, D, p<sub>B</sub>) na rysunku (a) przedstawia skład cieczy, a dolna (p<sub>A</sub>, p<sub>B</sub>) – skład pary. Na rysunku (b) górna krzywa (T<sub>A</sub>, T<sub>B</sub>) przedstawia skład pary, a dolna (T<sub>A</sub>, C, D, T<sub>B</sub>) – skład cieczy. Odcinek C, D widoczny na tych wykresach nazywa się linią heterozeotropową. Każdy punkt leżący na tym odcinku (np. x) odpowiada ogólnemu składowi mieszaniny utworzonej z dwóch faz ciekłych: skład jednej z tych faz jest określony przez punkt C, a drugiej przez D. Skład pary pozostającej w równowadze z tymi fazami ciekłymi określany jest przez punkt H<sub>Z</sub>. Układ heterozeotropowy posiada

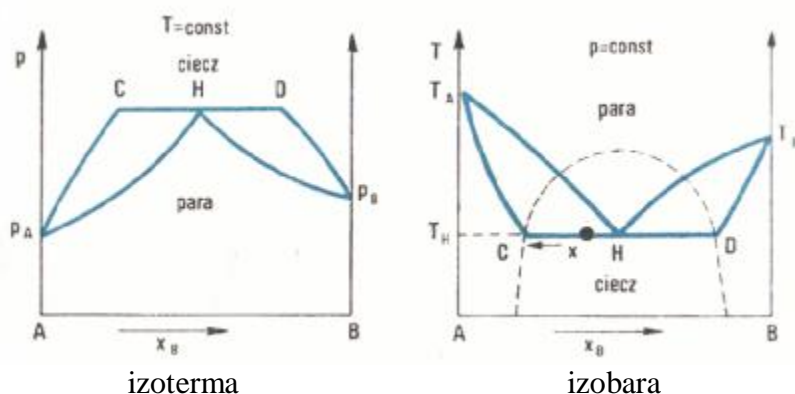
stałą temperaturę wrzenia, oznaczoną punktem  $T_H$ . Temperatura ta jest zawarta pomiędzy temperaturami wrzenia czystych cieczy.

W wyniku ogrzewania układu heterozeotropowego następuje w temperaturze  $T_H$  ubytek fazy o składzie C, aż do całkowitego jej zaniku. Wtedy punkt X, określający ogólny skład cieczy, przesuwa się do punktu D. W chwili gdy punkt X pokryje się z punktem D, pozostaje tylko jedna faza ciekła o składzie określonym przez punkt D. W czasie dalszego wrzenia skład cieczy zmienia się wzdłuż krzywej (D,  $T_B$ ), a skład pary – wzdłuż krzywej ( $H_Z$ ,  $T_B$ ).

Wzajemną rozpuszczalność składników można zwiększyć przez podwyższenie temperatury i ciśnienia. Układ heterozeotropowy może przejść w homozeotropowy.

Układy cieczy o wzajemnie ograniczonej rozpuszczalności wykazujące minimum lub maksimum temperatury wrzenia lub ciśnienia nazywa się układami heteroazeotropowymi.

W praktyce znane są tylko układy heteroazeotropowe dodatnie, które posiadają minimum temperatury wrzenia i maksimum ciśnienia pary. Wykresy ilustrujące zależności ciśnienia pary i temperatury wrzenia od składu pary i cieczy dla układu heteroazeotropowego przedstawiono na rys. 19.



Rys. 19. Układ heteroazeotropowy [4]

Odcinek (CD) określa obszar współlistnienia dwóch faz ciekłych o składzie C i D, będących w równowadze z parą o ciśnieniu  $p_H$ . Jest to tzw. linia heteroazeotropowa. Punkt H nazywa się punktem heteroazeotropowym.

Mieszanina cieczy o składzie odpowiadającym punktowi heteroazeotropowemu ma skład pary taki sam, jak skład cieczy.

W przypadku ogrzewania układu heteroazeotropowego o składzie odpowiadającym punktom leżącym na linii heteroazeotropowej (H, C) ogólny skład cieczy zmienia się od X do C. Para staje się bogatsza w składnik bardziej lotny B. W czasie dalszego wrzenia skład cieczy zmienia się wzdłuż krzywej  $CT_A$ , a skład pary według  $HT_A$ .

W układzie złożonym z dwóch cieczy niemieszających się, każda z nich zachowuje się tak, jakby była sama w tym układzie. Sumaryczne ciśnienie pary nad takimi ciekłami jest równe sumie ciśnień pary nad poszczególnymi ciekłami.

$$p = p_A^0 + p_B^0$$

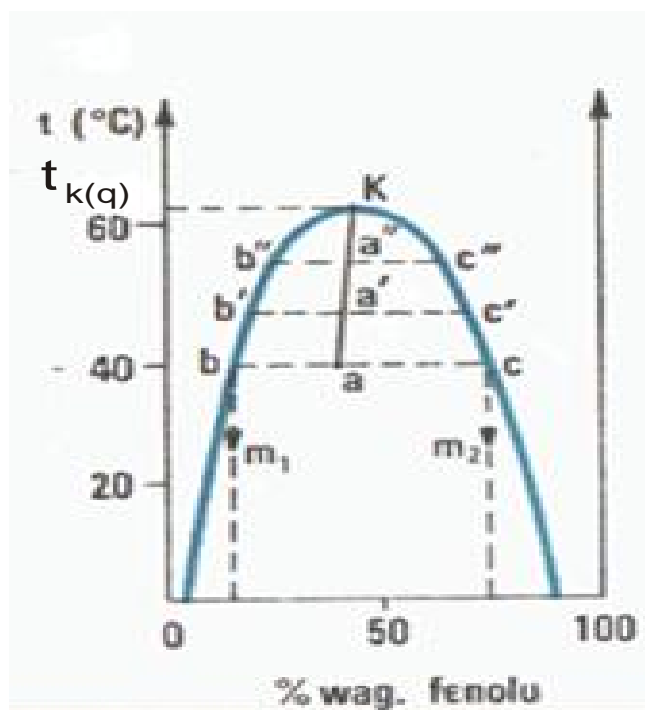
gdzie:  $p_A^0, p_B^0$  – ciśnienie pary nad ciekłami A i B,  
 $p$  – sumaryczne ciśnienie pary.

Na wykresie zależności  $p = f(x)$  ciśnienie poszczególnych cieczy:  $p_A^0, p_B^0$  i ciśnienie sumaryczne  $p$  przedstawiają linie proste równoległe do osi składu, gdyż stosunek ilościowy cieczy A do cieczy B nie wpływa na ciśnienie pary.

Temperatura wrzenia takiego układu też nie będzie zależała od składu. Dodatek cieczy innej, niemieszającej się z nią, spowoduje podwyższenie sumarycznego ciśnienia pary, a tym samym obniżenie temperatury wrzenia tego układu. Fakt ten jest wykorzystany w procesie destylacji z parą wodną.

### Równowaga cieczy w układach dwuskładnikowych

Przy ograniczonej mieszalności dwóch cieczy można spotkać się z przypadkiem istnienia pewnej górnej, krytycznej temperatury  $T_K(g)$ , powyżej której oba składniki mieszają się w dowolnych stosunkach, a poniżej tej temperatury wzajemna rozpuszczalność jest ograniczona. Po zmieszaniu takich dwóch cieczy w temperaturze niższej od temperatury krytycznej uzyskuje się dwie fazy ciekłe będące nasyconymi roztworami. Przykładem takiego układu jest mieszanina fenolu i wody, dla której temperatura krytyczna wynosi  $65,7^{\circ}\text{C}$ . Wykres dla układu fenol – woda przedstawia rys. 20.



Rys. 20. Ograniczona mieszalność cieczy: układ fenol-woda [4]

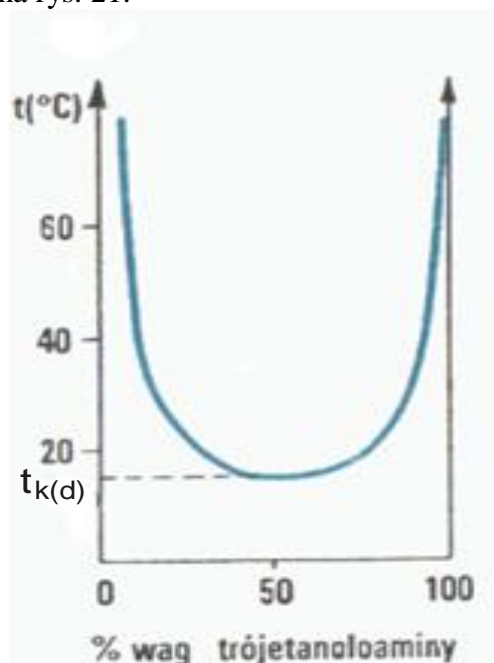
W temperaturze  $40^{\circ}\text{C}$  sumaryczny skład mieszaniny jest wyrażony przez punkt (a). Utworzą się w tym przypadku dwie fazy ciekłe o składach określonych punktami (b, c). Oznaczając masę fazy o stężeniu „b” przez  $m_1$ , a masę fazy o stężeniu „c” przez  $m_2$  uzyskuje się zależność:

$$m_1 (ab) = m_2 (ac)$$

Jest to tzw. reguła dźwigni dwuramiennej.

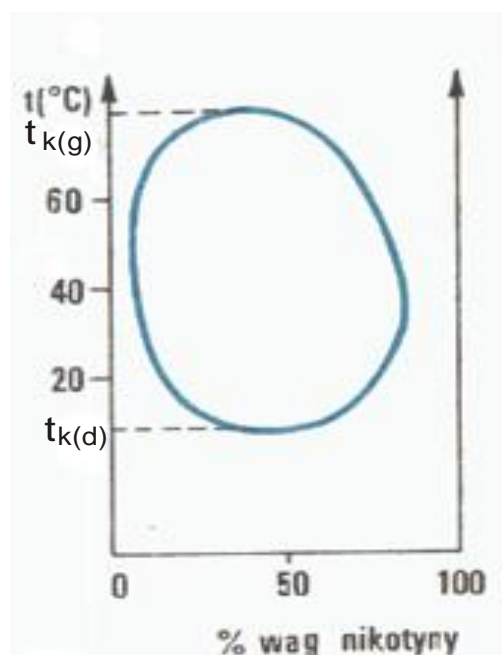
W wyniku podwyższania temperatury skład sumaryczny tego układu będzie się zmieniał do punktu krytycznego K. Z chwilą osiągnięcia tej temperatury układ staje się jednofazowy.

W układach dwóch cieczy o ograniczonej mieszalności może również wystąpić dolna krytyczna temperatura mieszalności  $T_{K(d)}$ , poniżej której zachodzi całkowita mieszalność tych cieczy. Przykładem takiego układu jest mieszanina trietyloaminy i wody. Wykres przyjmuje postać pokazaną na rys. 21.



**Rys. 21.** Ograniczona mieszalność cieczy:  
układ trietyloamina-woda [4]

Istnieją też układy cieczy o ograniczonej rozpuszczalności, które posiadają dwie temperatury krytyczne – górną i dolną. Przykładem takiego układu jest nikotyna – woda. Wykres dla tego układu ma postać pokazaną na rys. 22.



**Rys. 22.** Ograniczona mieszalność cieczy:  
układ nikotyna-woda [4]

Jeżeli do układu dwóch praktycznie niemieszających się cieczy zostanie dodany trzeci składnik, rozpuszczający się częściowo w obu tych cieczach, wówczas w stanie równowagi stosunek stężeń tego składnika w obu fazach ma w danej temperaturze wartość stałą.

$$\frac{C_1}{C_2} = k$$

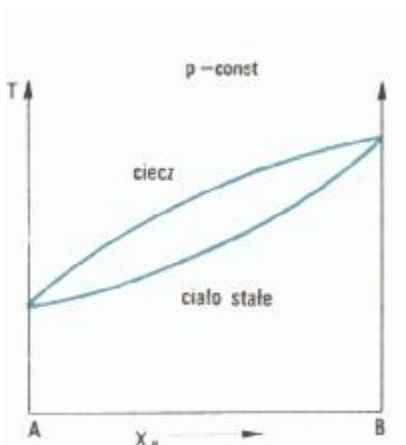
gdzie:  $C_1, C_2$  – stężenie składnika w obu fazach,  
 $k$  – stała zwana współczynnikiem podziału zależna od temperatury.

Zależność ta jest spełniona tylko w przypadku roztworów doskonałych, a w praktyce dla roztworów niezbyt stężonych i nieulegających dysocjacji ani asocjacji i nazywa się prawem podziału Nernsta.

Prawo podziału Nernsta wykorzystywane jest w procesach ekstrakcji.

### Ciecz – ciało stałe w układach dwuskładnikowych

Dla dwuskładnikowego układu ciało stałe – ciecz wykazującego całkowitą mieszalność składników w fazie stałej i ciekłej, wykres równowagi składa się z trzech obszarów cieczy: ciała stałego i cieczy plus ciało stałe. Obszary te oddzielone są od siebie krzywymi równowagi.

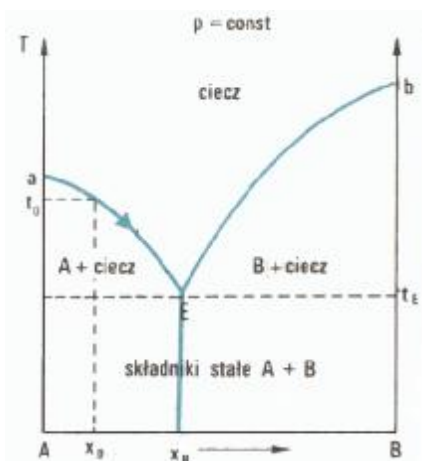


**Rys. 23.** Równowaga ciecz-ciało stałe (składniki tworzą jednolity roztwór stały) [4]

Górna krzywa określa zależność temperatury topnienia od składu cieczy (krzywa topnienia), a dolna – zależność temperatury krzepnięcia od składu fazy stałej (krzywa krzepnięcia).

Jeżeli układ faza stała – ciecz wykazuje całkowitą mieszalność obu składników w fazie ciekłej, a zupełną ich niemieszalność w fazie stałej, to wykres równowagi jest inny. Obrazuje to wykres – rys. 24.





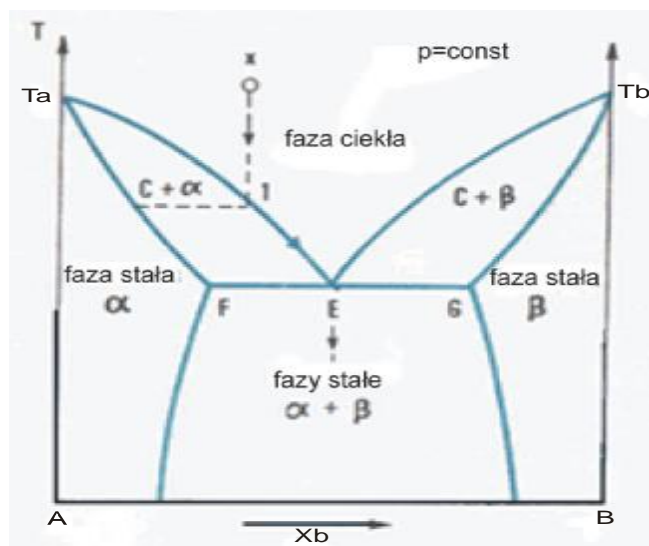
**Rys. 24.** Równowaga ciecz-ciało stałe  
(składniki nie mieszają się w stanie stałym) [4]

Krzywa (a, E) charakteryzuje równowagę roztworu ciekłego z fazą stałą A, natomiast krzywa (b, E) – roztworu ciekłego z fazą stałą B. Powyżej tych krzywych położony jest obszar cieczy. Obszar (A + ciecz) odpowiada równowagowemu współlistnieniu składnika A z fazą ciekłą, a obszar (B + ciecz) – współlistnieniu składnika B z fazą ciekłą. Krzywe (a, E) – (b, E) przecinają się w punkcie E, zwanym punktem eutektycznym. Temperatura topnienia mieszaniny o składzie eutektycznym jest najniższą temperaturą topnienia. Poniżej tej temperatury układ składa się tylko z dwóch faz stałych, stanowiących mieszaninę kryształów czystych składników A i B.

Ochłodzenie powyższego układu o składzie  $X_0$  do temperatury  $T_0$  spowoduje pojawienie się kryształów czystej substancji A. Przy dalszym obniżaniu temperatury ilość kryształów substancji A wzrasta, a skład ciekłego roztworu zmienia się wzdłuż krzywej (a, E).

W temperaturze eutektycznej  $T_E$  roztwór osiąga skład eutektyczny i obok składnika A będzie krystalizował składnik B. Roztwór o składzie eutektycznym jest roztworem nasyconym względem składnika A i B. W punkcie eutektycznym trójfazowy układ: roztwór – substancja A – substancja B ma liczbę stopni swobody  $z = 0$

Układ fazowy ciecz – ciało stałe o ograniczonej wzajemnej rozpuszczalności składników w fazie stałej nazywa się niedoskonałym układem eutektycznym. Wykres równowagi fazowej dla tego układu pokazuje rys. 25.



**Rys. 25.** Równowaga ciec-ciało stałe (składniki wykazują ograniczoną rozpuszczalność w stanie stałym) [4]

Powyżej krzywych  $T_{AE}$  i  $T_{BE}$  znajduje się tylko faza ciekła. Krzywe te nazywa się likwidusem, a krzywe  $T_{AF}$  i  $T_{BG}$  – solidusem. Pomiedzy krzywymi solidusu i likwidusu istnieją obszary odpowiadające równowadze cieczy i kryształów fazy  $\alpha$  oraz cieczy i kryształów fazy  $\beta$ . Faza  $\alpha$  jest stałym roztworem substancji B w A, natomiast faza  $\beta$  – substancji A w B. Odcinek F, G wyraża stężenia przy których występują jednocześnie fazy  $\alpha$  i  $\beta$ . Punkt E znajdujący się na tym odcinku jest punktem eutektycznym. Określa on równowagę pomiedzy fazą ciekłą oraz fazami stałymi  $\alpha$  i  $\beta$  o składach wyznaczonych punktami F i G.

Przebieg krystalizacji w takim układzie zależy od składu początkowego. Jeżeli ciecz o składzie X podda się oziębieniu, to krystalizacja rozpocznie się w temperaturze określonej przez punkt 1. Wydzieliła się wtedy faza krystaliczna o składzie  $\alpha$ . W skutek dalszego ochładzania skład cieczy zmienia się wzdłuż krzywej 1 – E aż do punktu eutektycznego E, w którym krystalizują jednocześnie dwie fazy stałe  $\alpha$  i  $\beta$  o składzie określonym przez punkty F i G. Dalsze obniżanie temperatury prowadzi do wystąpienia już tylko dwóch faz stałych  $\alpha + \beta$ . Przykładem takich niedoskonałych układów eutektycznych są: Bi – Pb, Ag – Bi, Ag – Si.

### Układy koloidalne

Układy koloidalne składają się z dwóch faz: fazy ciągłej stanowiącej fazę rozpraszającą występującą w przeważającej ilości i fazy rozproszonej składającej się z cząstek o wymiarach średnic rzędu  $10^{-9}$  do  $10^{-7}$  m.

Układy koloidalne mogą być różne, ponieważ faza rozpraszająca i faza rozproszona mogą występować w różnych stanach skupienia materii.

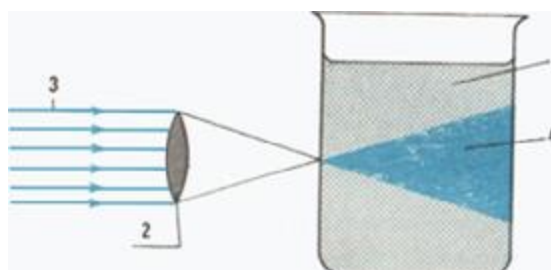
Tabela 1 [4] Typy układów koloidalnych

Faza rozproszona	Faza rozpraszająca		
	Gaz	Ciecz	Ciało stałe
Gaz	-----	piana (bite białko)	piana stała (pumeks)
Ciecz	aerozol ciekły (mgła)	emulsja (majonez)	emulsja stała (masło)
Ciało stałe	aerozol stały (dym)	zol (barwne szkło)	zol stały (niektóre stopy metali)

Wiele związków chemicznych ma wymiary cząstek koloidów, np. białka, barwniki, skrobia, celuloza tworzywa sztuczne i może tworzyć układy koloidalne.

Układy koloidalne można otrzymać metodami dyspersyjnymi oraz przez kondensację lub polimeryzację małych cząsteczek. Metody kondensacyjne i polimeryzacyjne polegają na skupieniu drobin w coraz większe agregaty, aż do uzyskania wymiarów charakterystycznych dla koloidów. Do metod dyspersyjnych należą metody mechanicznego rozdrabniania w płynach koloidalnych, metody rozdrabniania w łuku elektrycznym za pomocą fal naddźwiękowych.

Układy koloidalne posiadają specyficzne właściwości mechaniczne, optyczne i elektryczne, odróżniające je od zwykłych roztworów. Cząstki układów koloidalnych wykazują tzw. ruchy Browna. Cząstki te poruszają się z określoną prędkością wzdłuż linii łamanych. Przyczyną tych ruchów są ciągle zderzenia zachodzące pomiędzy cząstkami koloidalnymi i cząstkami fazy rozpraszającej. Światło przepuszczone przez układy koloidalne ulega rozproszeniu wskutek czego powstaje smuga świetlna zwana stożkiem Tyndalla.



**Rys. 26.** Efekt Tyndalla 1 – roztwór koloidowy, 2 – soczewka, 3 – promienie światła, 4 – stożek [4]

Cząstki koloidalne obdarzone są często ładunkiem elektrycznym. Ładunek ten uzyskują wskutek adsorpcji na ich powierzchniach jonów znajdujących się w fazie rozpraszającej. Dzięki ładunkom elektrycznym cząstki koloidalne wykazują zdolność do intensywnego ruchu w polu elektrycznym. Zjawisko to nazywa się elektroforezą. Elektroforezę stosuje się do rozdzielania i analizy mieszaniny białek.

Koloidy można podzielić na: liofilowe i liofobowe. Koloidami liofilowymi nazywa się takie układy, w których występują silne oddziaływania pomiędzy cząstkami fazy rozproszonej a rozpraszającej. Prowadzi to do wzajemnego łączenia się cząstek. Otaczanie się cząstek koloidu cząsteczkami fazy rozpraszającej nazywa się solwatacją, a gdy rozpuszczalnikiem jest woda – hydratacją.

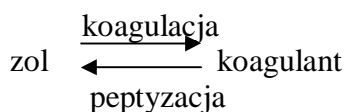
Proces przyłączenia do powierzchni międzyfazowej cząstek lub jonów z fazy rozpraszającej nazywa się adsorpcją.

Koloidy liofobowe nie ulegają w dużym stopniu solwatacji. Czynnikiem stabilizującym te koloidy jest powierzchniowy ładunek elektryczny. Koloidy liofobowe w odróżnieniu od liofilowych nie tworzą piany, nie pęcznieją, nie tworzą galaret, wykazują wyraźny efekt Tyndalla i ruch Browna.

Cząstki koloidalne mogą łączyć się ze sobą w większe zespoły cząstek. Zjawisko to nosi nazwę koagulacji. Koagulację koloidu można wywołać przez: ogrzanie układu koloidalnego, dodanie do koloidu odpowiedniego elektrolitu, naświetlanie radiochemiczne itp. Ogrzanie powoduje zwiększenie energii cząstek koloidu i łatwiej mogą pokonać siły odpychania, występujące między nimi, a tym samym łatwiej tworzyć większe agregaty cząstek. Dodanie do układu koloidalnego odpowiedniego elektrolitu może zlikwidować ładunek cząstek fazy rozproszonej, co również ułatwi łączenie się ich w większe zespoły.

Koloidy liofilowe ulegają koagulacji dopiero pod wpływem dużych ilości elektrolitów. Proces ten nazwano wysalaniem. W procesie wysalania następuje najpierw zniszczenie powłoki solwatacyjnej, a dopiero później utrata ładunku.

Odwróconym procesem do koagulacji jest peptyzacja, która polega na rozpadzie dużych cząstek koloidowych na mniejsze fragmenty.



### Emulsje

Układ, w którym obie fazy, rozpraszana i rozpraszająca są cieczami, nazywa się emulsją. W tych układach cząstki fazy rozpraszanej są na ogół większe od cząstek koloidalnych, lecz ze względu na ich właściwości zalicza się je do koloidów. Trwałość emulsji przy małych stężeniach fazy rozpraszanej jest uwarunkowana obecnością ładunków elektrycznych na powierzchni międzyfazowej. Przy większym stężeniu fazy rozpraszanej trwałość emulsji może być zapewniona dzięki adsorpcji na powierzchni międzyfazowej pewnych substancji zwanych emulgatorami.

Możliwe są dwa rodzaje emulsji utworzonych z tych samych cieczy:

- emulsja cieczy A w cieczy B,
- emulsja cieczy B w cieczy A.

Ilość cieczy A w stosunku do cieczy B i odwrotnie nie odgrywa większej roli, natomiast duże znaczenie mają emulgatory, różne dla obydwu typów emulsji. Na przykład rozwarstwieniu emulsji oleju w wodzie (typ o/w) zapobiegają mydła sodowe, a emulsji wody w oleju (typ w/o) – mydła wapniowe.

Jeden koniec cząsteczki emulgatora jest hydrofilowy, a drugi hydrofobowy. Na powierzchni międzyfazowej cząsteczki orientują się w ten sposób, że końcem hydrofilowym zwracają się ku fazie wodnej, a końcem hydrofobowym w stronę fazy olejowej. Jeżeli cząsteczki emulgatora mają silniejszy charakter hydrofilowy niż hydrofobowy, to stabilizują emulsję typu o/w, w przeciwnym przypadku emulsję w/o.

Przykładem emulsji typu o/w jest mleko, śmietana, majonez, kremy kosmetyczne nawilżające. Do emulsji typu w/o zalicza się margarynę, kremy kosmetyczne tłuste. Trwałość emulsji typu w/o można poprawić przez dodatek wosku, lanoliny, a także substancji nie zwilżalnych przez wodę ani przez olej np. bardzo rozdrobnionej gliny.

### 4.3.2 Pytania sprawdzające

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

1. Jaka jest zależność ciśnienia pary nasyconej i temperatury od stężenia roztworu dwuskładnikowego dla układu doskonałego?
2. Jak zinterpretujesz wykresy ciśnienia pary nasyconej i temperatury od stężenia roztworu dwuskładnikowego dla układu rzeczywistego?
3. Jaki jest skład cieczy i pary w punkcie azeotropowym?
4. Jak zmienia się temperatura dwóch niemieszających się cieczy?
5. O czym informuje krytyczna temperatura mieszalności cieczy?
6. Jakie znaczenie praktyczne ma prawo podziału Nernsta?
7. Jakich informacji dostarcza punkt eutektyczny?
8. Jakie właściwości różnią koloidy od zwykłych roztworów?
9. Jakie różnice występują między koloidami liofilowymi a liofobowymi?
10. Na czym polega koagulacja?
11. Jakie układy nazywa się emulsjami i od czego zależy ich trwałość?

### 4.3.3. Ćwiczenia

#### Ćwiczenie 1

Określ czynniki wpływające na koagulację białka.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) przygotować sprzęt ochrony osobistej i przypomnieć sobie zasady bezpiecznej pracy,
- 2) sporządzić wodny roztwór białka kurzego,
- 3) roztwór białka podzielić na pięć części,
- 4) do każdej z tych części dodać kolejno:
  - roztwór  $H_2SO_4$ ,
  - etanol,
  - roztwór  $CuSO_4$ ,
  - roztwór  $NaCl$ ,
  - ostatnią probówkę należy ogrzać,
- 5) dokonać obserwacji przeprowadzonego eksperymentu,
- 6) wyciągnąć wnioski i uzasadnić je.

Wyposażenie stanowiska pracy

- sprzęt laboratoryjny: kolba stożkowa, probówki w statywie, pipetki, łąpa do probówek, palnik,
- odczynniki: białko, roztwory  $H_2SO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $NaCl$ , etanol, woda destylowana.

#### Ćwiczenie 2

Otrzymaj zol i żel wodorotlenku żelaza(III).

Sposób wykonanie ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) wkraplać  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  roztwór  $FeCl_3$  do  $50 \text{ cm}^3$  wrzącej wody aż do uzyskania żółtej barwy,
- 2) rozdzielić zawartość zlewki na cztery jednakowe części,
- 3) do każdej z tych części należy dodać kolejno roztwory o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$  następujących odczynników:  $Na_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $KAl(SO_4)_2$ ,
- 4) dokonać obserwacji, porównując zawartości zlewek z czwartą częścią roztworu wyjściowego,
- 5) pracować, przestrzegając zasad bezpiecznej pracy,
- 6) wyciągnąć wnioski i uzasadnić je.

Wyposażenie stanowiska pracy

- sprzęt laboratoryjny: 5 zlewek, pipetki, palnik, trójnóg, siatka ochronna,
- roztwory o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$  następujących odczynników:  $Na_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $KAl(SO_4)_2$ ,  $FeCl_3$ ,
- $H_2O$  destylowana.

### Ćwiczenie 3

Sporządź emulsję z wody i oleju mineralnego.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) sporządzić acetonowy roztwór oleju mineralnego,
- 2) zmieszać roztwór acetonowy z wodą destylowaną,
- 3) ogrzewać otrzymaną mieszaninę pod wyciągiem, do temp. bliskiej jej wrzenia w celu usunięcia acetonu. Należy pamiętać o przestrzeganiu przepisów bhp,
- 4) obserwować emulsję w świetle przechodzącym i oświetleniu bocznym,
- 5) wyciągnąć wnioski z poczynionych obserwacji.

Wyposażenie stanowiska pracy

- zlewki, łaźnia wodna elektryczna, mieszadło elektromagnetyczne, dipol,
- odczynniki: olej mineralny, aceton, woda destylowana,

**Uwaga:** można użyć również oleju parafinowego.

#### 4.3.4. Sprawdzian postępów

<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) zinterpretować wykresy zależności ciśnienia pary nasyconej i temperatury od stężenia roztworu dwuskładnikowego dla układu doskonałego i rzeczywistego?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) omówić wykresy ilustrujące zależności ciśnienia pary i temperatury wrzenia od składu pary i składu roztworu dla układu heteroazeotropowego?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) wymienić procesy, które opierają się na prawie podziału Nernsta?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) narysować wykres dla układu dwóch cieczy o ograniczonej mieszalności, wykazujących krytyczne temperatury mieszalności?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) zinterpretować wykres równowagi ciecz – ciało stałe dla układu dwuskładnikowego?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) scharakteryzować układy koloidowe?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) porównać metody otrzymywania koloidów liofobowych i liofilowych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

## 4.4. Zjawiska powierzchniowe zachodzące na granicy faz. Efekty energetyczne przemian fazowych

### 4.4.1. Materiał nauczania

Na granicy dwóch faz wytwarza się zawsze obszar przejściowy, którego skład odbiega przynajmniej ilościowo od składu wnętrza obu faz. Obszar ten powstaje pod wpływem sił działających na powierzchniach granicznych,

Siły te zależą od charakteru stykających się ze sobą faz. Zasięg tego obszaru nie przekracza z reguły rzędu średnicy cząsteczki.

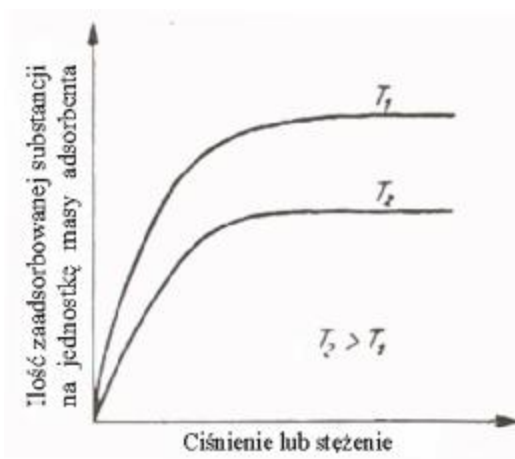
Zjawisko gromadzenia się jakiejś substancji na powierzchni międzyfazowej nosi nazwę adsorpcji.

Adsorpcja zachodzi prawie zawsze w przypadku zetknięcia się gazów lub cieczy z fazą stałą (adsorbentem). Zachodzi ona w tym większym stopniu im większą powierzchnię właściwą ma faza stała. W przypadku ciał porowatych i substancji rozdrobionych powierzchnia właściwa osiąga duże wartości. Dlatego też gatunki węgla aktywnych o rozwiniętej dużej powierzchni oraz rozdrobione tlenki metali są dobrymi adsorbentami. Jeżeli adsorbent o tak rozwiniętej powierzchni zetknie się z określoną ilością gazu lub roztworu, to adsorpcja przejawia się wyraźnym spadkiem ciśnienia gazu lub stężenia substancji rozpuszczonej.

Cząstki znajdujące się na powierzchni kryształu występują w nieco innym stanie energetycznym niż cząstki położone w głębi kryształu. W tych ostatnich siły międzycząsteczkowego przyciągania są całkowicie wysyczone, natomiast cząstki powierzchniowe skierowują do otoczenia pewne wypadkowe siły przyciągania. Ciała stałe wykazują niezmienną budowę wewnętrzną i powierzchniową, dlatego też jedyną możliwością zmniejszenia przez kryształ jego energii powierzchniowej jest przyłączenie obcych cząstek z otoczenia.

Zdolność adsorpcyjna ciał stałych zależy od ich natury i od stopnia rozwinięcia powierzchni.

Gazy i pary są na ogół tym lepiej adsorbowane przez jeden i ten sam adsorbent im: niższa temperatura adsorbenta, wyższe ciśnienie cząstkowe adsorbentu (to jest substancji która ulega adsorpcji), większa masa molowa adsorbentu, wyższa temperatura krytyczna adsorbentu. Wpływ ciśnienia na ilość adsorbentu pochłoniętego przez określoną ilość adsorbenta w dwóch różnych temperaturach przedstawia wykres izoterm adsorpcji (rys. 27).



Rys. 27. Izoterm adsorpcji [4]

Adsorbent uzyskuje stan nasycenia wtedy, gdy cała jego czynna powierzchnia została pokryta adsorbentem.

Nie zawsze izoterma adsorpcji ma taki przebieg jak przedstawiony na rys. 27. Jeżeli adsorpcji ulega np. para znajdująca się poniżej swej temperatury krytycznej, to w porach adsorbenta może nastąpić skraplanie się jej, czyli zjawisko tzw. kondensacji kapilarnej.

W stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem lub przy stałym stężeniu ustala się stan równowagi dynamicznej, w którym liczba cząstek zatrzymanych na powierzchni jest równa liczbie cząstek ulegającym w tym samym czasie oderwaniu się od powierzchni. Proces przeciwny do adsorpcji nosi nazwę desorpcji.

W zależności od rodzaju sił utrzymujących cząstki zaadsorbowane na powierzchni ciała stałego rozróżnia się dwa rodzaje adsorpcji. Jedną z nich jest adsorpcja fizyczna spowodowana występowaniem sił van der Waalsa, a drugą chemiczna, gdzie występują wiązania atomowe. W adsorpcji chemicznej na powierzchni powstaje tzw. powierzchniowy związek chemiczny, różniący się jednak od typowego związku chemicznego tym, że atomy fazy stałej po utworzeniu związku pozostają w obrębie fazy stałej. Przykładem takiej adsorpcji jest przyłączanie gazów do powierzchni metali, np. adsorpcja wodoru na platynie. Na powierzchni metalu tworzą się związki o charakterze podobnym do wodorków. Osłabia się wówczas wiązanie między atomami wodoru, co prowadzi do zwiększenia aktywności chemicznej zaadsorbowanego wodoru. Ten fakt wykorzystuje się w katalizie kontaktowej.

W przypadku adsorpcji z roztworów, poza siłami fizycznymi i chemicznymi mogą działać siły elektryczne. Adsorpcja pod wpływem sił elektrostatycznych zachodzi na elektrodach lub na cząstkach koloidów.

Substancje mają niejednakową zdolność ulegania adsorpcji. Równowaga między adsorbentem a adsorbentem ustala się tym szybciej, im łatwiej dana substancja ulega adsorpcji, co zależy od masy molowej adsorbentu.

Adsorbenty stałe, głównie węgiel aktywny znalazły zastosowanie przy wyodrębnianiu węglowodorów ciekłych z gazu ziemnego, oczyszczaniu powietrza, odbarwianiu syropu buraczanego w cukrowni itp.

W przypadku roztworów skład warstwy powierzchniowej może się różnić od składu wnętrza cieczy i wówczas napięcie powierzchniowe roztworu może mieć wartość mniejszą lub większą niż czysty rozpuszczalnik. Do wzrostu napięcia powierzchniowego dochodzi wówczas, gdy warstwa powierzchniowa ubożeje w rozpuszczony składnik- występuje adsorpcja ujemna. Adsorpcja dodatnia występuje wtedy, gdy napięcie powierzchniowe maleje, a w warstwie powierzchniowej zwiększa się ilość rozpuszczonego składnika.

Związki organiczne o niesymetrycznej, polarnej budowie cząsteczek wykazują zdolność silnego zagęszczania się na powierzchni wodnych roztworów i znacznego obniżania napięcia powierzchniowego. Związki takie nazywa się związkami powierzchniowo czynnymi.

Znajdują one zastosowanie jako środki pianotwórcze do mycia i prania.

Cząsteczki substancji powierzchniowo czynnych gromadzą się na powierzchni cieczy w sposób uporządkowany. Substancje których cząsteczki są biegunowe, przyciągają i gromadzą na swej powierzchni inne cząsteczki, również biegunowe. Natomiast substancje o cząsteczkach niebiegunowych adsorbują dobrze cząsteczki niepolarne.

Różną zdolność wody do zwilżania poszczególnych substancji wykorzystano w procesie wzbogacania rud zwanym flotacją. Proces ten ma na celu oddzielenie rudy od złoże, z którym została wydobyta.

Różne adsorbenty wykazują niejednakową zdolność przyłączania jonów do swojej powierzchni. Również jony w niejednakowej mierze są zdolne do ulegania adsorpcji na

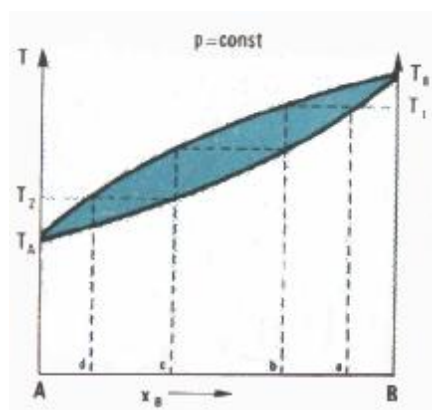


powierzchniach ciał stałych. Spośród kationów największą zdolność adsorpcyjną ma jon wodorowy, a z anionów jon wodorotlenkowy. Przejście odpowiednich jonów z adsorbenta do roztworu i odwrotnie nazywa się adsorpcją wymienną, a substancje mające zdolność adsorbowania jonów w sposób wymienny – wymiennicami jonowymi lub jonitami. Zależnie od rodzaju zaadsorbowanego jonu rozróżnia się kationity i anionity. Jonity są szeroko stosowane przy zmiękczeniu wody i jako materiał oczyszczający wodę z obcych jonów.

### Metody rozdzielania układów dwuskładnikowych

Metody rozdzielania układów złożonych z dwóch lub większej liczby składników opierają się na wykorzystaniu różnych właściwości fizycznych tych składników. Przy doborze odpowiedniej metody uwzględnia się takie właściwości, jak: gęstość, rozpuszczalność, temperatura wrzenia, wzajemna mieszalność, zdolność adsorpcyjną itd. jak również czynniki ekonomiczne.

Układy dwuskładnikowe złożone z cieczy można rozdzielić na składniki przez destylację. Proces destylacji można prześledzić na podstawie wykresów przedstawiających zależności ciśnienia pary lub temperatury wrzenia, od składu cieczy i pary. Wykres charakteryzujący równowagę ciecz – para dla układu dwuskładnikowego złożonego z cieczy lotnych A i B, wykazującego niewielkie odchylenia od prawa Raoult'a ma poniższą postać.



Rys. 28. Przebieg destylacji frakcyjnej [4]

Jeżeli ten roztwór o składzie np. „a” ogrzeje się do temperatury  $T_1$  to zacznie on wrzeć. Skład pary będący w tej temperaturze w równowadze z cieczą określa punkt „b”. Para w porównaniu z cieczą jest bogatsza w składnik bardziej lotny czyli A. Wskutek dalszego ogrzewania będzie się tworzyło więcej pary o tym składzie. Pary odprowadzone i skroplone dadzą destylat „b”. Taka jednorazowa destylacja prowadzi do rozdzielania składników roztworu tylko w niewielkim stopniu. W praktyce stosuje się zazwyczaj tzw. destylację frakcyjną (wielostopniową), polegającą na wielokrotnym skraplaniu i odparowywaniu destylatu. Procesowi temu odpowiada powyższy wykres schodkowy pokazany na powyższym rysunku. W tym przypadku w końcowym efekcie uzyskano destylat o składzie bogatszy w składnik bardziej lotny A (na wykresie – „d”).

Ciecze tworzących mieszaniny azeotropowe nie można rozdzielić na składniki za pomocą zwykłej destylacji, należy stosować inne środki. Na przykład w celu rozdzielania azeotrofu etanol – woda najczęściej stosuje się środki wiążące chemicznie wodę, działając tlenkiem wapnia lub prowadzi destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Azeotrop etanol – woda można też rozdzielić przez dodanie trzeciego składnika tworzącego azeotrop

trójskładnikowy (benzenu) i oddestylowanie tego azeotropu. Wtedy oddestylowuje najpierw azeotrop trójskładnikowy, w wyniku czego usuwana jest z układu woda. Pozostały po destylowaniu roztwór etanolu i benzenu tworzy azeotrop dwuskładnikowy wrzący w wyższej temperaturze. Azeotrop ten poddany destylacji rozdziela się na czysty etanol i azeotrop etanol – benzen. Azeotrop etanol – benzen wykorzystuje się przy rozdzielaniu nowej porcji azeotropu etanol – woda i wydzieleniu czystego etanolu.

Destylację z parą wodną stosuje się przy rozdzielaniu lub oczyszczaniu cieczy wykazujących małą rozpuszczalność w wodzie. W tym celu do kolby destylacyjnej napełnionej daną cieczą doprowadza się strumień pary wodnej, w wyniku czego ciśnienie sumaryczne pary nad cieczą wzrasta. Temperatura wrzenia takiego układu ciekłego jest niższa od temperatury wrzenia poszczególnych składników pod tym samym ciśnieniem. Mieszanina danej cieczy z parą wodną oddestylowuje w niższej temperaturze. Obniżenie temperatury destylacji ma duże znaczenie w przypadku cieczy, które w normalnych temperaturach wrzenia ulegają rozkładowi. Oddestylowująca para jest odprowadzana do chłodnicy, w której ulega skropleniu z jednoczesnym rozwarstwieniem na wodę i ciecz. Ilościowy stosunek mas A i B w parze można wyrazić zależnością:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{p_A^0 \cdot M_A}{p_B^0 \cdot M_B}$$

gdzie:  $m_A, m_B$  – masy substancji A i B w parze,  
 $M_A, M_B$  – masy molowe tych substancji,  
 $p_A^0, p_B^0$  – ciśnienia cząstkowe pary cieczy A i B.

Rektyfikacja jest operacją jednostkowa polegającą na rozdzielaniu mieszaniny ciekłej przez wielokrotną destylację. W czasie rektyfikacji składniki bardziej lotne przechodzą do fazy ciekłej. Rektyfikacja odbywa się w kolumnach rektyfikacyjnych i może przebiegać okresowo lub w sposób ciągły. W metodzie okresowej odbiera się poszczególne frakcje różniące się temperaturami wrzenia. W metodzie ciągłej można w różnych miejscach kolumny odbierać stale frakcje o określonym składzie.

Procesy destylacyjne i rektyfikacyjne są szeroko stosowane w przemyśle chemicznym. Szczególnie wykorzystywane są przez rafinerie ropy naftowej, destylarnie smoły węglowej i drzewnej, gorzelnie, rafinerie spirytusu, fabryki uzyskujące czysty azot z powietrza.

### **Ekstrakcja**

Ekstrakcja jest metodą rozdzielania mieszanin na drodze wymywania rozpuszczalnikiem pożądaných składników z mieszaniny stałej lub ciekłej. W przypadku ekstrakcji fazy stałej rozdrobnione ciała stałe łączy się z rozpuszczalnikiem i miesza do chwili, gdy większość rozpuszczonych składników przejdzie do fazy ciekłej. Otrzymany roztwór po oddzieleniu pozostałej fazy stałej poddaje się destylacji i otrzymuje produkt ekstrakcji. Bardziej efektywną ekstrakcją z ciał stałych uzyskuje się w specjalnych ekstraktorach, w których faza stała wielokrotnie obmywana jest czystym rozpuszczalnikiem.

W przypadku ekstrakcji z cieczy dobiera się taki rozpuszczalnik, który nie miesza się z tą cieczą a dobrze rozpuszcza wyodrębniany składnik. Wówczas po wymieszaniu obu faz ciekłych i oddzieleniu roztworu rozpuszczalnika otrzymuje się ekstrakt zawierający żądany składnik.

Proces ekstrakcji można prowadzić metodą ciągłą, stosując przeciwprądowy przepływ cieczy ekstrahowanej i rozpuszczalnika.

Procesy ekstrakcji mają duże zastosowanie przy otrzymywaniu olejów z nasion roślin oleistych, eterów aromatycznych z kwiatów i ziół, jodu z solanek lub roślin morskich itd.

### **Wykorzystanie metod adsorpcyjnych do rozdzielania mieszanin**

Podczas rozdzielania mieszanin na składniki wykorzystuje się różnice w zdolnościach adsorpcyjnych składników tej mieszaniny jak również niejednakowe zdolności adsorbentów do zatrzymywania ich na swej powierzchni. Wybór rozpuszczalnika i adsorbenta zależy od rodzaju substancji, które należy rozdzielić.

Metodą adsorpcji usuwa się ze ścieków oleje mineralne, które tworzą trudne do odsączenia emulsje. Adsorpcję przeprowadza się w kolumnach adsorpcyjnych wypełnionych adsorbentem hydrofobowym. Cząstki oleju zatrzymywane są na adsorbencie, a wyciek z kolumny jest ich pozbawiony.

Przy usuwaniu zanieczyszczeń o charakterze koloidów trudnych do oddzielenia drogą filtracji, roztwór poddaje się koagulacji. Jako koagulanty stosuje się przeważnie sole glinu i żelaza.

Adsorpcję jonowymienną stosuje się do demineralizacji wody. Wodę twardą przepuszcza się kolejno przez warstwy kationitu i anionitu. Zawarte w wodzie kationy metali wypierają z kationitu jony wodorowe i zajmują ich miejsce. W anionicie zachodzi wymiana grupy wodorotlenkowej na zawarte w tej wodzie aniony. Wydzielane jony wodorowe i wodorotlenkowe łączą się w cząsteczki wody. W procesie tym otrzymuje się wodę odpowiadającą wodzie destylowanej.

Chromatografia adsorpcyjna jest metodą szeroko stosowaną zwłaszcza w pracy z substancjami naturalnymi, dostępnymi niejednokrotnie tylko w bardzo małych ilościach. Tą metodą można rozdzielić i zidentyfikować barwniki, terpeny, steroidy, witaminy, można kontrolować stopień czystości tych związków, uwalniać je od zanieczyszczeń.

### **Absorpcja**

Absorpcja jest procesem pochłaniania gazu przez ciecz w całej objętości danej fazy, rzadziej gazu lub cieczy przez ciało stałe. Proces ten prowadzi się w absorberach przeciwprądowo. Absorpcja może być fizyczna i chemiczna. Metodą absorpcji oczyszcza się gazy od składników, które dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach ciekłych np. CO<sub>2</sub>, HCl w wodzie. Procesem odwrotnym do absorpcji jest desorpcja.

### **Krystalizacja**

Wydzielenie substancji stałej z roztworu można przeprowadzić, stosując krystalizację. Roztwór zateża się w wyższych temperaturach do momentu uzyskania roztworu nasyconego, a następnie pozostawia do powolnego oziębienia. Wydzielają się kryształy substancji stałej, które oddziela się od rozpuszczalnika przez filtrację. Krystalizację wykorzystuje się do oczyszczania substancji. W tym celu dobiera się odpowiedni rozpuszczalnik, w którym substancja oczyszczana słabo rozpuszcza się w temperaturze pokojowej, natomiast bardzo dobrze rozpuszcza się w temperaturze wrzenia. Zanieczyszczenia łatwo powinny być rozpuszczalne już na zimno.

### **Sublimacja**

Sublimacja jest przemianą fazową polegającą na przejściu substancji stałej bezpośrednio w stan gazowy z następującą kondensacją otrzymanych par na kryształy. Sublimacja stosowana jest w celu oczyszczania niektórych substancji, np. jodu, naftalenu, arseniku. Przejście substancji z fazy stałej w gazową i odwrotnie sprawia, że otrzymane

kryształy charakteryzują się dużym stopniem czystości. Procesem odwrotnym do sublimacji jest proces resublimacji.

### **Efekty energetyczne przemian fazowych**

Przemiana fazowa jest to przemiana termodynamiczna polegająca na zaniku jednej fazy i pojawieniu się na jej miejscu innej fazy.

Do przemian fazowych zalicza się: topnienie, krzepnięcie, parowanie, skraplanie, sublimacja, resublimacja, przemiany alotropowe i polimorficzne, rozpuszczanie, krystalizacja.

Ilość energii wymienionej na sposób ciepła w określonych warunkach między układem podlegającym przemianie fazowej, a otoczeniem nosi nazwę ciepła przemiany [J/g· K] lub molowego ciepła przemiany [ J/mol· K].

Molowe ciepło topnienia danej substancji definiuje się jako ilość energii zużytej do izotermiczno-izobarycznego przeprowadzenia 1 mola substancji ze stanu stałego w stan ciekły w warunkach równowagi obu faz. Empiryczny przybliżony wzór do obliczenia molowego ciepła topnienia ma postać:

$$L_t = S \cdot T_t$$

gdzie:  $T_t$  – temperatura topnienia [ K],

S wynosi dla:

- pierwiastków  $10,5 \pm 2,1$  J/mol · K,
- dla związków nieorganicznych  $25,1 \pm 4,2$  J/mol · K,
- dla związków organicznych  $54,4 \pm 12,6$  J/mol · K.

Ciepło parowania definiuje się jako energię, którą należy dostarczyć do układu, aby zmienić 1 kg cieczy w 1 kg pary w warunkach wrzenia. Molowe ciepło parowania jest ilością energii zużytej do izotermicznego przeprowadzenia 1 mola substancji ze stanu ciekłego w parę nasyconą pod ciśnieniem pary nasyconej w temperaturze przemiany.

Ciepło parowania zależy od temperatury, a temperatura wrzenia od ciśnienia, przy czym zmiany te mają inny przebieg dla każdej substancji.

Wartość ciepła parowania cieczy określa się poprzez pomiary kalometryczne, bądź na podstawie zależności ciśnienia pary nasyconej od temperatury. Powyższą zależność wyraża równanie:

$$\log p = \frac{A}{T} + B$$

gdzie: A,B – stałe niezależne od rodzaju cieczy,

p – ciśnienie pary nasyconej,

T – temperatura bezwzględna.

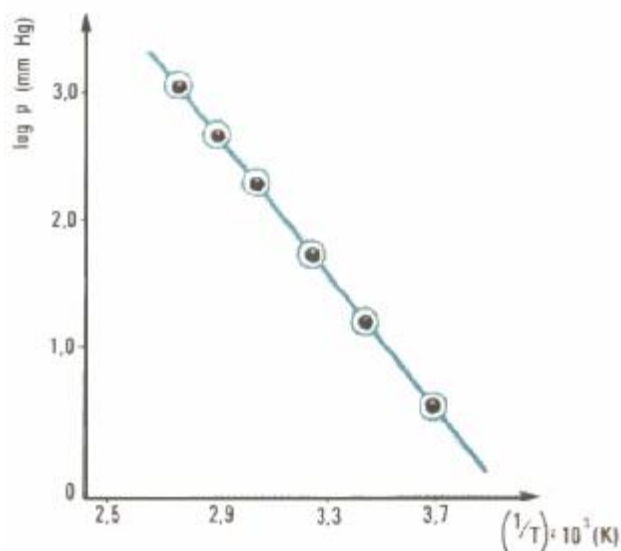
Stała A zależy od wartości ciepła parowania i wyraża się wzorem:

$$A = \frac{-L_p}{2,303R}$$

$L_p$  – ciepło parowania,

R – uniwersalna stała gazowa.

W celu określenia ciepła parowania cieczy mierzy się ciśnienie jej pary nasyconej w kilku temperaturach, a następnie wykreśla zależność  $\log p = f(1/T)$ . Tangens kąta nachylenia wykreślonej prostej równy jest wartości A.



**Rys. 29.** Zależność logarytmu ciśnienia pary nasyconej jako funkcja odwrotności temperatury w przypadku wody [3]

$$L_p = - 2,303 R \cdot A$$

**Molowe ciepło sublimacji** jest ilością energii potrzebnej do przeprowadzenia 1 mola substancji ze stanu stałego bezpośrednio w parę nasyconą w stałej temperaturze pod ciśnieniem pary nasyconej. Do obliczenia molowego ciepła sublimacji można wykorzystać zależność:

$$L_s = L_t + L_p$$

gdzie:

$L_s$  – molowe ciepło sublimacji,

$L_t$  – molowe ciepło topnienia,

$L_p$  – molowe ciepło parowania.

Molowe ciepło przemiany alotropowej lub polimorficznej danej substancji jest to ilość energii wydzielonej lub pobranej podczas izotermiczno-izobarycznego przejścia 1 mola tej substancji z jednej fazy stałej w inną fazę stałą w warunkach równowagi tych faz.

Efekt cieplny rozpuszczania zależy od rodzaju substancji rozpuszczanej, rodzaju rozpuszczalnika, od stosunku ilości substancji rozpuszczonej do ilości rozpuszczalnika oraz od temperatur. Rozpuszczanie może przebiegać z wydzielaniem lub pochłanianiem energii na sposób ciepła. Efekt cieplny rozpuszczania odnoszący się do 1 mola substancji rozpuszczonej nosi nazwę molowego ciepła rozpuszczania i dotyczy określonej liczby moli rozpuszczalnika. Molowa entalpia rozpuszczania  $\Delta H$  jest to ciepło wymienione w procesie rozpuszczania 1 mola substancji w  $n$  molach rozpuszczalnika. Podczas zwiększania ilości rozpuszczalnika ciepło rozpuszczania zmienia się osiągając stałą wartość w dostatecznie dużej ilości rozpuszczalnika ( rzędu kilkuset moli na mol substancji rozpuszczonej ).

Energia przekazana na sposób ciepła, towarzysząca rozpuszczeniu 1 mola substancji takiej ilości rozpuszczalnika jaka jest potrzebna do uzyskania roztworu o określonym stężeniu, nosi nazwę całkowitego molowego ciepła rozpuszczania. Podając wartość całkowitego molowego ciepła rozpuszczania danej substancji w danym rozpuszczalniku i w danej temperaturze, należy podawać również końcowe stężenie roztworu.

Największy efekt cieplny obserwuje się przy rozpuszczaniu ciał stałych w cieczach. Proces ten polega na zniszczeniu sieci krystalicznej oraz solwatacji uwolnionych z niej drobin przez cząsteczki rozpuszczalnika. Pierwszy proces jest zawsze endotermiczny, a drugi egzotermiczny. Stąd ciepło rozpuszczania może być dodatnie lub ujemne w zależności od przewagi jednego lub drugiego z tych procesów. Z tego powodu ciepło rozpuszczania kryształów uwodnionych (hydratów) jest większe od ciepła rozpuszczania kryształów nie uwodnionych. Podczas rozpuszczania hydratu  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  w dużej ilości wody roztwór ochładza się, a podczas rozpuszczania soli bezwodnej ogrzewa się.

W przypadku rozpuszczania cieczy w gazie proces sprowadza się do parowania cieczy do fazy gazowej, a efekt cieplny nieznacznie różni się od ciepła parowania.

Procesy krzepnięcia, skraplania, desublimacji są procesami odwrotnymi do procesów topnienia, parowania i sublimacji. Zgodnie z prawem Lavosiera-Laplaca efekty cieplne procesów odwrotnych mają tę samą wartość liczbową lecz przeciwny znak.

#### 4.4.2 Pytania sprawdzające

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

1. Jaki proces nazywa się adsorpcją i jakie czynniki wpływają na jego przebieg?
2. Określ różnice pomiędzy adsorpcją fizyczną i chemiczną?
3. Jakie związki nazywa się substancjami powierzchniowo czynnymi.
4. W jakich przypadkach stosuje się destylacje: zwykłą, próżniową i z parą wodną?
5. Na czym polega proces ekstrakcji?
6. Jak definiuje się ciepło przemiany fazowej?
7. W jaki sposób można wyznaczyć lub obliczyć ciepło parowania?
8. Jakie czynniki wpływają na wartość ciepła rozpuszczania?
9. Które procesy fazowe wymagają dostarczenia energii na sposób ciepła, a które przekazują ją do otoczenia?

#### 4.4.3 Ćwiczenia

##### Ćwiczenie 1

Wyznacz ilość energii niezbędnej do odparowania metanolu.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) znać obsługę przyrządu do wyznaczania ciśnienia pary nasyconej,
- 2) zmierzyć ciśnienie pary nasyconej w kilku różnych temperaturach,
- 3) sporządzić wykres w układzie  $\log p = f(1/T)$ ,
- 4) obliczyć molowe ciepło parowania, wykorzystując wykres lub równanie Clausiusa-Clapeyrona,
- 5) obliczyć efekt energetyczny dla określonej masy metanolu.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- przyrząd do pomiaru ciśnienia pary nasyconej,
- termostat,
- termometr,
- metanol.

## Ćwiczenie 2

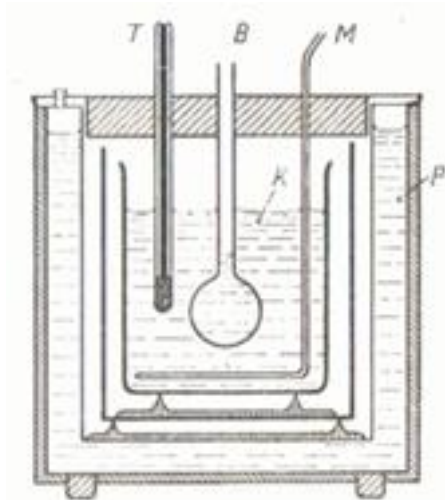
Wyznacz efekt energetyczny rozpuszczania i rozcieńczania kwasu siarkowego(VI).

Sposób wykonania ćwiczenia:

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zmierzyć gęstość kwasu siarkowego(VI),
- 2) odczytać z tablic fizykochemicznych stężenie procentowe kwasu,
- 3) odważyć w ampułce próbkę kwasu,
- 4) odmierzyć określoną objętość wody i wprowadzić do kalorymetru,
- 5) rozbić ampułkę w wodzie,
- 6) zmierzyć temperaturę wody przed rozbiciem ampułki i po rozbiciu,
- 7) po ustaleniu się temperatury dolać określoną porcję wody i zmierzyć temperaturę,
- 8) pomiarów temperatury dokonywać po każdorazowym rozcieńczeniu roztworu kwasu określoną ilością wody,
- 9) obliczyć ciepło rozpuszczania kwasu w wodzie i po każdorazowym dodaniu wody – ciepło rozcieńczania,
- 10) sporządzić wykres: ilość wydzielonego ciepła podczas rozpuszczania kwasu jako funkcja ilości dodanej wody i zinterpretować uzyskaną krzywą.

Wyposażenie stanowiska pracy:



**Rys. 30.** Kalorymetr: T – termometr Beckmanna  
M – mieszadło, K – kalorymetr, P – płaszcz wodny  
B – ampułka [5]

- kalorymetr,
- termometr Beckmanna,
- waga analityczna,
- areometr,
- ampułki,
- podstawowy sprzęt laboratoryjny,
- tablice fizykochemiczne,
- kwas siarkowy(VI), woda destylowana.

### Ćwiczenie 3

Rozdziel na składniki mieszaninę ciekłą.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zmontować zestaw do destylacji frakcyjnej,
- 2) po doprowadzeniu cieczy do wrzenia zbierać frakcje wrzące w odpowiednim zakresie temperatur,
- 3) wyciągnąć wnioski.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- zestaw do destylacji frakcyjnej,
- ropa naftowa,

### Ćwiczenie 4

Rozdziel na składniki kolorowy atrament.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) przygotować paski z bibuły filtracyjnej dłuższe o 1 cm od wysokości cylindra i szerokości mniejszej niż średnica cylindra,
- 2) do cylindra wlać mieszaninę etanolu z wodą (1:1),
- 3) umieścić paski z zaznaczoną na nich czarną kreską tak, aby kreski znalazły się ponad roztworem,
- 4) wykonać próbę rozdzielania, stosując różny skład cieczy użytej do rozdzielania,
- 5) obserwować wędrującą ciecz na paskach bibuły,
- 6) wyciągnąć wnioski z poczynionych obserwacji.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- cylindry, zlewki, bagietki,
- bibuła filtracyjna,
- nożyczki,
- etanol, ocet, woda destylowana.

### Ćwiczenie 5

Usuń wyznaczony składnik z roztworu.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) oznaczyć stężenie kwasu octowego,
- 2) odmierzyć określoną objętość kwasu i umieścić w niej porcję węgla aktywnego,
- 3) wytrząsać kwas z węglem,
- 4) przesączyć i wyznaczyć stężenie kwasu w przesączu, porównać stężenie kwasu przed i po adsorpcji,
- 5) wyciągnąć wnioski.



Wyposażenie stanowiska pracy:

- zestaw do miareczkowania,
- kolby stożkowe, lejek,
- bibuła filtracyjna,
- roztwór kwasu octowego,
- mianowany roztwór NaOH, fenoloftaleina,
- węgiel aktywny.

#### 4.4.4 Sprawdzian postępów

<b>Czy potrafisz?</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) scharakteryzować proces adsorpcji i określić czynniki wpływające na jego przebieg?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) określić związki powierzchniowo czynne i wskazać ich zastosowanie?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) scharakteryzować adsorpcję wymienną?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) dokonać właściwego doboru typu destylacji przy rozdzielaniu mieszanin ciekłych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) omówić proces ekstrakcji wraz z praktycznym zastosowaniem?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) zdefiniować ciepło przemian fazowych i określić jego rodzaje?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) wskazać jakie procesy wymagają dostarczania energii na sposób ciepła i uzasadnić, na co się ją zużywa?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

## **5.SPRAWDZIAN OSIĄGNIĘĆ**

### **INSTRUKCJA DLA UCZNI**

1. Przeczytaj uważnie instrukcję.
2. Podpisz imieniem i nazwiskiem kartę odpowiedzi.
3. Zapoznaj się z zestawem zadań testowych.
4. Test zawiera 20 zadań wielokrotnego wyboru.
5. Każde zadanie zawiera cztery możliwości odpowiedzi, z których jedna jest tylko poprawna.
6. Dobrze zastanów się nad wyborem prawidłowej odpowiedzi
7. Udzielaj odpowiedzi tylko na załączonej karcie odpowiedzi, stawiając znak X. W przypadku pomyłki należy błędną odpowiedź zaznaczyć kółkiem, a następnie ponownie zakreślić odpowiedź prawidłową.
8. Kiedy udzielenie odpowiedzi będzie Ci sprawiało trudność, wtedy odłóż jego rozwiązanie na później i wróć do niego, gdy zostanie Ci czas wolny.
9. Na rozwiązanie testu masz 45 min.
10. Pracuj samodzielnie.

Powodzenia

## ZESTAW PYTAŃ TESTOWYCH

1. Występowanie substancji w danym stanie skupienia nie zależy od:
  - a) ciśnienia,
  - b) temperatury,
  - c) sił spójności,
  - d) masy molowej.
2. Gazy rzeczywiste właściwościami zbliżają się do gazu doskonałego:
  - a) w warunkach rozrzedzenia i podwyższonej temperaturze,
  - b) tylko przy niskich ciśnieniach,
  - c) tylko w podwyższonej temperaturze i warunkach zagęszczenia,
  - d) w żadnych warunkach.
3. Różne gazy mają taką samą ilość cząsteczek, gdy:
  - a) objętości są takie same,
  - b) są jednakowe: objętości, ciśnienie i temperatura,
  - c) ciśnienie jest takie samo,
  - d) temperatura jest taka sama.
4. W warunkach normalnych  $1,505 \cdot 10^{23}$  cząsteczek wodoru zajmuje objętość:
  - a)  $22,4 \text{ dm}^3$ ,
  - b)  $5,6 \text{ m}^3$ ,
  - c)  $5,6 \text{ dm}^3$ ,
  - d)  $2,24 \text{ m}^3$ .
5. Izoterma funkcji  $p = f(v)$  ma kształt:
  - a) linii prostej równoległej do osi rzędnej,
  - b) hiperboli równobocznej,
  - c) paraboli,
  - d) linii prostej równoległej do osi odciętej.
6. Gaz o objętości  $5 \text{ dm}^3$  i temperaturze  $300 \text{ K}$  ogrzany pod stałym ciśnieniem o  $100 \text{ K}$  zajmie objętość:
  - a)  $7,5 \text{ dm}^3$ ,
  - b)  $5,5 \text{ dm}^3$ ,
  - c)  $6,6 \text{ dm}^3$ ,
  - d)  $7,6 \text{ dm}^3$ ,
7. Uniwersalna stała gazowa:
  - a) zależy od temperatury i nie zależy od ciśnienia,
  - b) nie zależy od żadnych parametrów stanu,
  - c) zależy od ciśnienia, nie zależy od objętości,
  - d) zależy od objętości, nie zależy od temperatury.
8. Linia prostą funkcji  $p = f(v)$ ,  $p = f(T)$ ,  $v = f(T)$  jest:
  - a) izochora i izobara,
  - b) izoterma i izochora,
  - c) izobara i izotera,
  - d) tylko izochora.

9. Jeżeli siły międzycząsteczkowe składników roztworu są większe od sił międzycząsteczkowych w czystych składnikach, to:
- spełnione jest prawo Raoult'a,
  - wystąpi ujemne odchylenie od prawa Raoult'a,
  - wystąpi dodatnie odchylenie od prawa Raoult'a,
  - roztwór jest doskonały.
10. W układzie dwuskładnikowym punkt niezmienny istnieje, gdy występują obok siebie:
- dwie fazy,
  - trzy fazy,
  - jedna faza,
  - cztery fazy.
11. Stężenie molowe roztworu kwasu siarkowego (VI) 90% o gęstości  $1,8 \text{ g/cm}^3$  wynosi:
- $16,5 \text{ mol/dm}^3$ ,
  - $33,0 \text{ mol/dm}^3$ ,
  - $20,6 \text{ mol/dm}^3$ ,
  - $15,5 \text{ mol/dm}^3$ .
12. Gazy i ciecze są dobrze adsorbowane przez jeden i ten sam adsorbent im:
- wyższa temperatura adsorbenta,
  - niższe ciśnienie adsorbentu,
  - wyższa temperatura krytyczna adsorbentu,
  - większa masa molowa adsorbentu.
13. Stężenie molowe wodnego roztworu NaCl o gęstości  $1,2 \text{ g/cm}^3$  i rozpuszczalności  $36 \text{ g/100g}$  wody wynosi:
- $3,4 \text{ mol/dm}^3$ ,
  - $8,2 \text{ mol/dm}^3$ ,
  - $5,4 \text{ mol/dm}^3$ ,
  - $6,0 \text{ mol/dm}^3$ .
14. Współistnienie faz stałej, ciekłej, gazowej zależy od:
- temperatury,
  - wymiany energii z otoczeniem,
  - wprowadzenie innego składnika do układu,
  - rodzaju substancji.
15. Roztwór dwuskładnikowy o składzie eutektycznym jest roztworem:
- nienasyconym,
  - nasyconym tylko względem składnika A,
  - nasyconym tylko względem składnika B,
  - nasyconym względem składnika A i B.
16. Koloidy liofobowe charakteryzują się tym, że:
- tworzą galarety i piany,
  - cząstki ich są zawsze naładowane elektrycznie,
  - stężenie fazy rozproszonej może być duże,
  - wykazują małą wrażliwość na działanie elektrolitów.

17. Dla układu trójskładnikowego jednofazowego liczba stopni swobody wynosi:
- a) 4,
  - b) 3,
  - c) 2,
  - d) 1.
18. Jaką destylację należy zastosować przy rozdzielaniu mieszaniny rozkładającej się w wysokich temperaturach:
- a) zwykłą,
  - b) z parą wodną,
  - c) próżniową,
  - d) frakcyjną.
19. Substancje powierzchniowo czynne:
- a) obniżają napięcie powierzchniowe cieczy,
  - b) gromadzą się bezładnie na powierzchni cieczy,
  - c) zwiększają napięcie powierzchniowe cieczy,
  - d) obniżają stężenie w warstwie powierzchniowej.
20. Które przemiany fazowe wymagają dostarczenia do układu energii na sposób ciepła:
- a) krzepnięcie,
  - b) skraplanie,
  - c) parowanie,
  - d) resublimacja .

## Karta odpowiedzi

Imię i nazwisko.....

### Zastosowanie podstawowych procesów fizycznych

Zakreśl poprawną odpowiedź, wpisz brakujące części zdania lub wykonaj rysunek.

Nr zadania	Odpowiedzi				Punkty
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. Atkins P.W.: Chemia fizyczna. PWN, Warszawa 2002
2. Buchnowski H. Ufnalski W.: Gazy, ciecze, płyny. WNT, Warszawa 1995
3. Buchnowski H. Ufnalski W.: Roztwory. WNT, Warszawa 1995
4. Karpiński W. Chemia fizyczna. WSiP, Warszawa 1978
5. Pigoń K., Ruziewicz Z.: Chemia fizyczna. PWN, Warszawa 1996
6. Ufnalski W. Równowagi chemiczne. WNT, Warszawa 1995
7. Praca zbiorowa: Chemia fizyczna. PWN, Warszawa 1980