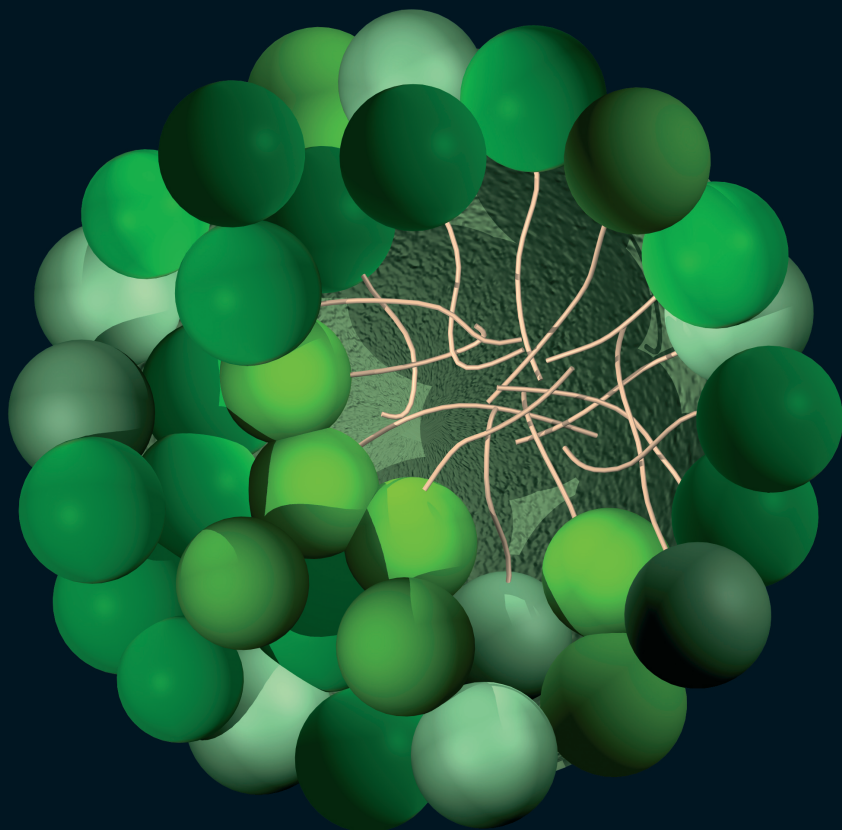


Redakcja naukowa

Ludwik Komorowski
Andrzej Olszowski



CHEMIA FIZYCZNA

4

Laboratorium fizykochemiczne

W Y D A W N I C T W O N A U K O W E P W N

Alfabet grecki

Nazwy i krój liter greckich używanych w popularnych edytorach tekstu oraz we wzorach matematycznych.

DUŻA	Litera	mała
A	alfa	α
B	beta	β
Γ	gamma	γ
Δ	delta	δ
E	epsilon	ϵ
Z	dzeta	ζ
H	eta	η
Θ	teta	θ, ϑ

DUŻA	Litera	mała
I	jota	ι
K	kappa	κ
Λ	lambda	λ
M	mi	μ
N	ni	ν
Ξ	ksi	ξ
O	omikron	\omicron
Π	pi	π, ϖ

DUŻA	Litera	mała
P	ro	ρ
Σ	sigma	σ, ς
T	tau	τ
Υ	ypsilon	υ
Φ	fi	ϕ, φ
X	chi	χ
Ψ	psi	ψ
Ω	omega	ω

Metoda najmniejszych kwadratów

Współczynniki równania liniowego $y = ax + b$ wyznaczonego metodą najmniejszych kwadratów na podstawie n eksperymentalnych pomiarów wielkości y_i oraz x_i :

$$a = \frac{\overline{xy} - (\bar{x})(\bar{y})}{(\overline{x^2}) - (\bar{x})^2} \quad b = \frac{\bar{y}(\overline{x^2}) - \bar{x}(\overline{xy})}{(\overline{x^2}) - (\bar{x})^2}$$

Symbole z kreską oznaczają średnie zdefiniowane wzorami:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad \overline{xy} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i y_i \quad \overline{x^2} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i)^2$$

Wyznaczone współczynniki a i b znane są z niepewnościami: $a \pm \sigma_a$, $b \pm \sigma_b$, przy czym

$$\sigma_a^2 = \frac{n}{(n-2)} \frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (ax_i + b)]^2}{n \left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$$

$$\sigma_b^2 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{(n-2)} \frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (ax_i + b)]^2}{n \left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} = \frac{\sigma_a^2}{n} \sum_i x_i^2$$

CHEMIA FIZYCZNA

4

Redakcja naukowa

Ludwik Komorowski

Andrzej Olszowski

CHEMIA FIZYCZNA

Laboratorium fizykochemiczne

4



WYDAWNICTWO NAUKOWE PWN
WARSZAWA 2013

Chemia fizyczna. Tom 4. Laboratorium fizykochemiczne

**praca zbiorowa pod redakcją
Ludwika Komorowskiego
Andrzeja Olszowskiego**

Autorzy

Andrzej Albiniak — 13.1.2; Michał Araszkiewicz — 5.1, 13.9.1; Stanisław Bartkiewicz — 7.2–3, 18.4 i 6–7; Wiesław Biały — 13.7; Przemysław Boratyński — 17.15; Jolanta Borkowska-Burnecka — 10.3.2–3, 16.1–3, 17.4–6; Antoni Chyla — 5.2, 8.3.5; Bogusława Czarnik-Matusewicz — 17.9; Piotr Drożdżewski — 17.7; Agnieszka Dyonizy — 7.9, 19.3–5; Helena Górecka — 3.1, 10.3.4, 16.6; Grażyna Gryglewicz — 13.2.1; Stanisław Gryglewicz — 10.1.1, 13.3.1; Ewa Ingier-Stocka — 1.8, 2, 5.3–4; Robert Iskander — 4.4; Jacek Kapłon — 1.4, 5.2, 12.2–6 i 14, 13.5.3, 13.9.3, 13.10.2; Agnieszka Kiersnowska — 1.7; Kom. 20.2; Adam Kiersnowski — 1.6, 10.5.2–4, 18.1; Krzysztof Kierzek — 13.1.1; Małgorzata Komorowska — 10.6.2, 17.16; Ludwik Komorowski — 4.5, 5.1–2 i 5, 6.3, 7.4.2, 7.5, 8.1.3, 8.2.3, 10.2.1, 10.3.1, 10.5.1, 13.7, 17.8.2; Wstęp: I, 10, II; Kom. 3.2, 5.7 i 8, 8.1, 10.2 i 3, 14.2, 15.1, 16.2, 17.6, 19.1; Przykłady: 2.1, 5.1–2; Biogramy; Ryszard Kowal — 1.1, 1.3; Kom. 20.1; Antoni Koziół — 4.1–3, 11.7, 12.9, 13.2.1, 14.6.2; Kom. 12.1; Barbara Kułakowska-Pawlak — 10.3.2–3, 16.1–3, 17.4–6.; Anna Leśniewicz — 1.8, 2, 5.3–4; Ewa Lorenc-Grabowska — 13.2.1; Jacek Machnikowski — 13.1.1; Gabriela Maciejewska — 10.2.2–6, 6.5; Jan Masalski — 6.2.6, 14.8; Tomasz Misiaszek — 7.6.3, 14.9, 17.7; Czesław Mora — 7.9, 19.3–4; Izabela Mossakowska — 9.3, 11.8; Piotr Nowak — 19.5; Andrzej Noworyta — 15.7–8; Andrzej Olszowski — 7.1, 8.1, 8.2.1–2, 8.3.1–4, 9.1–2, 11.1–7, 11.8–12, 12.1, 12.7–10, 12.12–13, 13.2.2, 13.5.1–2, 13.6, 13.8, 13.9.2, 13.10.1, 14.1–7 i 9, 15.1–5 i 8, 17.1–3, 17.10–12, 18.4–7, 19.1, 19.4, 20.1–8; Sylwia Olsztyńska-Janus — 7.8, 17.8; Przykład 7.1; Krystyna Palewska — 7.2–3, 7.4.1, 7.5, 7.6.1–2, 17.10–13, 19.1–2, 20.9; Katarzyna Piela — 7.7; Jacek Pięłowski — 1.6, 10.5.2–4, 18.1; Zbigniew Rucki — 1.5, 3.2, 6.1–2.5, 6.3–4; Ewa Rudzińska-Szostak — 10.6.1, 17.14; Mieczysław Steininger — 10.1.2, 13.3.2; Roman Szafran — 1.2; Katarzyna Szymborska-Małek — 17.9; Janusz Trawczyński — 13.4; Anna Trusek-Hołownia — 12.11, 15.7; Ilona Turowska-Tyrk — 18.8; Włodzimierz Tylus — 10.4, 16.4; Jerzy Walendziewski — 13.4; Elżbieta Wieczorek — 15.6; Piotr Woszczyński — 13.3.3; Grażyna Wójcik — 18.2–3; Marek Wołczyr — 18.2; Wiesław Żyrnicki — 3.3, 10.3.2–3, 16.1–3, 17.4–6, 20.9.

Numery rozdziałów powtarzające się dla różnych autorów oznaczają ich współautorstwo.

Projekt okładki i stron tytułowych STEFAN SZCZYPKA
Redaktor MAŁGORZATA GALUS
Produkcja MARIOLA GRZYWACKA

Copyright © by Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa 2013

ISBN 978-83-01-17225-1 t. 4
ISBN 978-83-01-15055-6 t. 1-4

Wydanie I

Wydawnictwo Naukowe PWN SA
tel. 22 69 54 321; faks 22 69 54 288
infolinia 801 33 33 88
e-mail: pwn@pwn.com.pl
www.pwn.pl

Spis treści

PRZEDMOWA	XIII
I Pomiary i przyrządy w laboratorium	1
1. LABORATORIUM FIZYKOCHEMICZNE	3
1.1. Bezpieczeństwo w laboratorium	3
1.1.1. Stan laboratorium	4
1.1.2. Zasady pracy z chemikaliami	5
1.1.3. Źródła zagrożeń	6
1.2. Gazy techniczne	7
1.2.1. Znakowanie i dystrybucja gazów	8
1.2.2. Zasady pracy z gazami technicznymi	11
1.3. Gazy skroplone	12
1.4. Aparatura próżniowa	14
1.5. Przyrządy elektryczne oraz sprzęt komputerowy w laboratorium	16
1.6. Promieniowanie rentgenowskie	23
1.7. Odpady chemiczne	24
1.8. Woda w laboratorium	26
1.8.1. Stopnie czystości wody i jej przechowywanie	26
1.8.2. Metody otrzymywania wody oczyszczonej	27
2. SZKŁO I NACZYNIA LABORATORYJNE	31
2.1. Szkło ogólnego przeznaczenia	33
2.2. Szkło miarowe	39
2.3. Szkło specjalne do operacji z chemikaliami	45
2.4. Czystość i znakowanie szkła	47
3. CZYNNIKI CHARAKTERYZUJĄCE JAKOŚĆ POMIARÓW LABORATORYJNYCH ..	49
3.1. Dobra praktyka w laboratorium pomiarów fizykochemicznych	49
3.2. Niepewność pomiarów	54
3.3. Parametry charakteryzujące metodę, pomiar i wynik pomiaru	62

4. OPRACOWYWANIE WYNIKÓW POMIARÓW	66
4.1. Metody matematyczno-numeryczne stosowane w opracowywaniu wyników pomiarów	66
4.1.1. Interpolacja za pomocą wielomianów	67
4.1.2. Różniczkowanie i całkowanie numeryczne	69
4.2. Metoda najmniejszych kwadratów	70
4.2.1. Wyznaczanie parametrów dowolnej funkcji ciągłej metodą najmniejszych kwadratów	71
4.2.2. Funkcja liniowa ze względu na parametry	72
4.2.3. Funkcja liniowa ze względu na zmienną x	73
4.3. Analiza statystyczna eksperymentu fizykochemicznego	74
4.3.1. Rozkład prawdopodobieństwa w analizie statystycznej	75
4.3.2. Analiza statystyczna pomiaru jednej wielkości	76
4.3.3. Analiza statystyczna eksperymentu wyznaczającego zależność funkcyjną	78
4.3.4. Kowariancja i współczynnik korelacji	80
4.4. Dekonwolucja spektralna	81
4.5. Elementy rachunku macierzowego w chemometrii	85
4.5.1. Rozwiązywanie układu równań liniowych	87
4.5.2. Nadokreślony układ równań	89
4.5.3. Wartości osobliwe macierzy: optymalizacja przybliżeń wielowymiarowych	90
5. FIZYKOCHEMICZNE POMIARY ELEMENTARNE	93
5.1. Pomiar temperatury	93
5.1.1. Termometry	94
5.1.2. Czujniki temperatury	95
5.1.3. Bezkontaktowy pomiar temperatury	99
5.1.4. Kalibracja przyrządów do pomiaru temperatury i błędy pomiarowe	101
5.1.5. Termostatowanie	103
5.2. Pomiar ciśnienia i pompy próżniowe	104
5.2.1. Przyrządy do pomiaru ciśnienia	105
5.2.2. Podstawy techniki próżniowej	109
5.2.3. Próżniomierze	111
5.2.4. Pompy próżniowe	114
5.3. Pomiar masy: ważenie i wagi	117
5.3.1. Wagi	118
5.3.2. Kalibracja i legalizacja wag	121
5.3.3. Ważenie	122
5.3.4. Wpływ czynników fizycznych na proces ważenia	124
5.4. Pomiar objętości i analiza miareczkowa	126
5.4.1. Kalibracja i sprawdzanie pojemności naczyń miarowych	126
5.4.2. Naczynia miarowe i sporządzanie roztworów	128
5.4.3. Analiza objętościowa (wolumetryczna)	131
5.5. Pomiar stężenia substancji w roztworze	134
5.5.1. Metoda krzywej wzorcowej	135
5.5.2. Metoda dodawania wzorca	136
5.5.3. Niepewność pomiarów z wykorzystaniem wzorca	137
5.5.4. Jednostki stężenia	139
6. POMIARY ELEKTRYCZNE	141
6.1. Pomiar napięć oraz prądów stałych i zmiennych	141
6.1.1. Różnica potencjałów	141

6.1.2.	Pomiar natężenia prądu stałego	144
6.1.3.	Pomiary napięcia i natężenia prądu zmiennego	145
6.1.4.	Pomiar impedancji	146
6.2.	Mierniki i zasilacze elektryczne	148
6.2.1.	Mierniki analogowe, cyfrowe, multimetry	148
6.2.2.	Oscyloskopy analogowe i cyfrowe	150
6.2.3.	Generatory	151
6.2.4.	Zasilacze elektryczne	151
6.2.5.	Zasilacze awaryjne (UPS)	153
6.2.6.	Potencjostat	154
6.3.	Pomiar pH	155
6.3.1.	Wykładnik stężenia jonów wodorowych (pH)	155
6.3.2.	Elektrochemiczny pomiar pH	157
6.3.3.	Pehametry	159
6.3.4.	Dokładność i precyzja pomiaru pH	164
6.4.	Pomiar przewodności — konduktometri	167
6.4.1.	Pomiar przewodności elektrolitycznej (konduktywności)	168
6.4.2.	Wpływ temperatury na pomiar przewodności elektrolitycznej	171
6.4.3.	Zjawiska przyelektrodowe — impedancja interfazy	172
6.4.4.	Kalibracja czujnika	174
7.	POMIARY OPTYCZNE	176
7.1.	Współczynnik załamania światła	176
7.2.	Skręcalność optyczna	181
7.3.	Interferometri	183
7.4.	Pomiar natężenia promieniowania	188
7.4.1.	Detektory promieniowania	188
7.4.2.	Absorbancja, transmitancja i niepewność ich pomiaru	190
7.5.	Monochromatory	192
7.5.1.	Filtry optyczne	192
7.5.2.	Monochromatory siatkowe	196
7.5.3.	Monochromatory pryzmatyczne	198
7.5.4.	Zdolność rozdzielcza monochromatora	199
7.6.	Spektrofotometri UV–VIS	201
7.6.1.	Spektrofotometri absorpcyjne	203
7.6.2.	Spektrofotometri fluorescencyjne	205
7.6.3.	Spektrometr ramanowski	207
7.7.	Spektrofotometri i metodyka spektroskopii IR	208
7.8.	Metoda ATR	214
7.9.	Densytometri	217
8.	POMIARY GĘSTOŚCI, LEPKOŚCI I NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO	221
8.1.	Gęstość	221
8.1.1.	Prawo Archimedesesa	222
8.1.2.	Piknometr	224
8.1.3.	Gęstościomierze elektroniczne	225
8.2.	Lepkościomierze	226
8.2.1.	Prawo Poiseuille’a	226
8.2.2.	Prawo Stokesa	228
8.2.3.	Wiskozyometri dynamiczne	230

8.3.	Pomiar napięcia powierzchniowego	231
8.3.1.	Wzniesienie kapilarne	232
8.3.2.	Stalagmometr	233
8.3.3.	Metoda pęcherzykowa	235
8.3.4.	Tensjometr	236
8.3.5.	Płytką Wilhelmy'ego	237
9.	POMIAR CIEPŁA – KALORYMETRY	239
9.1.	Kalorymetry adiabatyczne	240
9.2.	Kalorymetry diatermiczne	241
9.3.	Różnicowy kalorymetr skaningowy	246
10.	APARATURA SPECJALNA	249
10.1.	Chromatografia	249
10.1.1.	Chromatograf gazowy	249
10.1.2.	Chromatograf cieczowy	252
10.2.	Spektrometria mas	255
10.2.1.	Podstawy pierwotnej metody	256
10.2.2.	Wprowadzanie próbek	257
10.2.3.	Jonizacja	257
10.2.4.	Analizator	261
10.2.5.	Detektory	263
10.2.6.	Widmo mas	263
10.3.	Spektrometria atomowa z wykorzystaniem plazmy ICP	265
10.3.1.	Plazma	265
10.3.2.	Generowanie plazmy indukcyjnie sprzężonej	266
10.3.3.	Spektrometry emisyjne ICP OES	267
10.3.4.	Metoda ICP MS	270
10.4.	Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów	273
10.5.	Dyfraktometr proszkowy	276
10.5.1.	Metoda rentgenografii proszkowej	276
10.5.2.	Źródło promieniowania rentgenowskiego	278
10.5.3.	Dyfraktometr	280
10.5.4.	Pomiary dyfraktometryczne	282
10.6.	Spektrometry magnetyczne	284
10.6.1.	Spektrometr jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR)	284
10.6.2.	Spektrometr EPR pracujący w systemie fali ciągłej	288
II	Eksperymenty fizykochemiczne	293
11.	PODSTAWY TERMODYNAMIKI, TERMOCHEMIA, STATYKA CHEMICZNA	295
11.1.	Cząstkowe objętości molowe	295
11.2.	Masa molowa	298
11.3.	Ciepło spalania	301
11.4.	Ciepło rozpuszczania	306
11.5.	Ciepło hydratacji	310
11.6.	Ciepło zobojętniania	313

11.7. Ciepło parowania	317
11.8. Ciepło przemiany fazowej	323
11.9. Równowaga rozpuszczalności	325
11.10. Stała równowagi reakcji w roztworze	329
11.11. Stała równowagi tworzenia kompleksu	333
11.12. Stała równowagi reakcji heterogenicznej	337
12. RÓWNOWAGI FAZOWE W UKŁADACH WIELOSKŁADNIKOWYCH	341
12.1. Równowaga ciecz–para	341
12.2. Współczynniki lotności względnej	349
12.3. Linia destylacji	353
12.4. Półki teoretyczne w kolumnie rektyfikacyjnej	356
12.5. Heteroazeotrop	361
12.6. Destylacja z parą wodną	363
12.7. Równowaga ciecz–ciało stałe w układach dwuskładnikowych	366
12.8. Kriometryczna metoda wyznaczania masy molowej	370
12.9. Wyznaczanie współczynników aktywności metodą kriometryczną	373
12.10. Ebulliometryczna metoda wyznaczania masy molowej	377
12.11. Osmoza	380
12.12. Współczynnik podziału	383
12.13. Rozpuszczalność wzajemna trzech cieczy	387
12.14. Ekstrakcja	394
13. ZJAWISKA POWIERZCHNIOWE I DYNAMICZNE	400
13.1. Adsorpcja z fazy gazowej	400
13.1.1. Powierzchnia właściwa adsorbentu	400
13.1.2. Struktura porowata ciał stałych	405
13.2. Adsorpcja z fazy ciekłej	411
13.2.1. Izoterma Langmuira	411
13.2.2. Izoterma Freundlicha	417
13.3. Chromatografia	419
13.3.1. Chromatografia gazowa	419
13.3.2. Chromatografia cieczowa	421
13.3.3. Wyznaczanie izotermy BET metodą inwersyjnej chromatografii	424
13.4. Kwasowość powierzchni	429
13.4.1. Temperaturowo programowana desorpcja amoniaku	429
13.4.2. Widma w podczerwieni adsorbowanej pirydyny	432
13.5. Napięcie powierzchniowe cieczy	435
13.5.1. Metoda pęcherzykowa	435
13.5.2. Stałagmometr	437
13.5.3. Metoda płytkowa	439
13.6. Izoterma Gibbsa	440
13.7. Potencjał elektrokinetyczny ζ	444
13.8. Masa molowa koloidu	452
13.9. Lepkość	456
13.9.1. Lepkość cieczy nienewtonowskich	456
13.9.2. Temperaturowa zależność lepkości cieczy	458
13.9.3. Lepkość gazu	460

13.10. Dyfuzja	462
13.10.1. Dyfuzja w roztworze	463
13.10.2. Dyfuzja na granicy ciecz/faza stała	467
14. ELEKTROCHEMIA I RÓWNOWAGI JONOWE	471
14.1. Pehametria	471
14.1.1. Półogniwa pehametryczne	472
14.1.2. Krzywa miareczkowania	476
14.1.3. Pojemność buforowa	478
14.2. Stała dysocjacji	482
14.2.1. Metoda pehametryczna	483
14.2.2. Metoda spektrofotometryczna	486
14.3. Ogniwa elektrochemiczne	490
14.3.1. Siła elektromotoryczna	491
14.3.2. Termodynamika ogniwa	495
14.4. Współczynniki aktywności elektrolitu	499
14.5. Potencjał dyfuzyjny	503
14.6. Przewodnictwo elektrolityczne	507
14.6.1. Elektrolity mocne	507
14.6.2. Elektrolity słabe	510
14.6.3. Stopione sole	513
14.7. Liczby przenoszenia	517
14.7.1. Metoda ruchomej granicy	517
14.7.2. Metoda Hittorfa	521
14.8. Szybkość korozji metali	524
14.8.1. Ekstrapolacja Tafela	524
14.8.2. Metoda oporu polaryzacyjnego	527
14.8.3. Metoda impedancyjna	528
14.9. Elektrochemiczne metody analityczne	531
14.9.1. Polarografia	532
14.9.2. Miareczkowanie potencjometryczne	535
14.9.3. Miareczkowanie konduktometryczne	537
14.9.4. Miareczkowanie amperometryczne	539
14.9.5. Miareczkowanie amperometryczne z dwiema elektrodami spolaryzowanymi (do martwego punktu)	542
14.9.6. Miareczkowanie oscylometryczne	543
15. KINETYKA CHEMICZNA	545
15.1. Hydroliza estru	545
15.1.1. Reakcja w środowisku kwasowym	546
15.1.2. Reakcja w środowisku zasadowym: stała szybkości	550
15.1.3. Reakcja w środowisku zasadowym: energia aktywacji	553
15.2. Rozkład jonu kompleksowego	558
15.3. Inwersja sacharozy	560
15.4. Reakcja Landolta	564
15.4.1. Rząd reakcji	565
15.4.2. Energia aktywacji	567
15.4.3. Stała szybkości i pierwotny efekt solny	569
15.5. Katalityczny rozkład nadtlenu wodoru	571

15.6. Reakcja enzymatyczna	574
15.7. Kinetyka wzrostu mikroorganizmów	579
15.8. Reaktory	585
15.8.1. Reaktor okresowy mieszalnikowy	585
15.8.2. Reaktor ciągły mieszalnikowy	589
15.8.3. Reaktor ciągły kolumnowy	592
16. WIDMA ATOMOWE I ANALIZA ŚLADOWA	597
16.1. Temperatura wzbudzenia swobodnych atomów i jonów	597
16.2. Gęstość elektronowa plazmy	603
16.3. Współczynniki Einsteina dla emisji samorzutnej	608
16.4. Widma XPS oraz UPS	612
16.4.1. Badanie składu chemicznego warstwy powierzchniowej metodą XPS	612
16.4.2. Wpływ trawienia powierzchniowego na widmo UPS	618
16.5. Widma mas	621
16.5.1. Analiza perfum	621
16.5.2. Wyznaczanie masy molowej	624
16.6. Analiza śladowa metodą ICP OES w akredytowanym laboratorium analitycznym	625
17. SPEKTROSKOPIA MOLEKULARNA	631
17.1. Prawo Lamberta–Beera i prawo addytywności absorbancji	631
17.2. Widmo absorpcyjne substancji w roztworze	636
17.3. Struktura wibronowa pasm absorpcyjnych	642
17.4. Analiza struktury rotacyjnej widma	650
17.5. Wyznaczanie temperatury rotacyjnej	657
17.6. Analiza struktury oscylacyjnej widma	661
17.7. Widmo Ramana	667
17.8. Widmo oscylacyjne	669
17.8.1. Widmo w podczerwieni i widmo Ramana	670
17.8.2. Spektrofometryczne wyznaczenie pK_a aminokwasu w wodzie	674
17.9. Wpływ temperatury na widmo oscylacyjne	679
17.10. Wygaszanie fluorescencji	687
17.11. Fluorescencja ekscymerowa	693
17.12. Luminescencja w niskiej temperaturze	696
17.13. Wielowymiarowe widma luminescencji	703
17.14. Widma NMR	707
17.14.1. Stałe sprzężenia	707
17.14.2. Widma wielowymiarowe	712
17.15. Izomeryzacja badana metodą NMR	715
17.16. Parametry widma EPR	720
18. STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE MATERIAŁÓW	727
18.1. Parametry strukturalne polimeru z pomiarów rentgenograficznych	727
18.1.1. Ułamek masowy fazy krystalicznej, metoda dyfraktometrii szerokokątowej	728
18.1.2. Parametry struktury lamelarnej, metoda dyfraktometrii niskokątowej	731
18.2. Przemiany fazowe materiału krystalicznego	732
18.3. Rozszerzalność termiczna kryształów	737
18.4. Moment dipolowy	739
18.5. Refraktometria	745

18.5.1. Struktura związku organicznego	746
18.5.2. Refraktometryczna krzywa wzorcowa	748
18.6. Polarymetria	749
18.7. Interferometria	752
18.8. Nefelometria	754
19. FOTOCHEMIA	759
19.1. Aktynometria	759
19.2. Wydajność kwantowa fluorescencji	764
19.3. Sensytmometria	771
19.4. Spektrosensytmometria	776
19.5. Pomiar barwy metodą spektrofotometryczną	782
20. ZESTAWIENIE WAŻNIEJSZYCH DANYCH LICZBOWYCH	791
20.1. Gęstość cieczy wzorcowych w zależności od temperatury	791
20.2. Dane termochemiczne	795
20.3. Poprawki stalagmometryczne i współczynniki wiskozymetryczne	796
20.4. Roztwory buforowe stosowane w elektrochemii i kinetyce chemicznej	797
20.4.1. Wzorce pH	797
20.4.2. Bufor uniwersalny według McIlvaine'a	798
20.4.3. Kwasowy bufor według Clarka-Lubsa	799
20.4.4. Zasadowy bufor boranowy o pH = 9,23	799
20.5. Wartości parametrów w równaniu Debye'a-Hückla-Onsagera	800
20.6. Właściwości półogniwa kalomelowego	800
20.7. Przydatne roztwory elektrolitów	801
20.7.1. Roztwory wzorcowe w konduktometrii	802
20.8. Refrakcje molowe	803
20.9. Użyteczne dane w spektroskopii i fotochemii	804
LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA	814
SKOROWIDZ	824

Przedmowa

Nowoczesna fizykochemia jest obszarem wiedzy praktycznej i teoretycznej na wzór fizyki, a eksperyment jest jej niezbywalnym składnikiem. O ile jednak w nauczaniu fizyki doświadczalnej ma on najczęściej znaczenie demonstracyjne i dydaktyczne, tutaj wykonywany jest zazwyczaj w sposób dokładnie taki sam jak pomiary stosowane w praktyce, podobnymi metodami i za pomocą podobnych przyrządów. Kontakt z laboratorium fizykochemicznym wprowadza studiujących nie tylko w świat wiedzy, którą ilustruje, lecz także w specyficzny świat pracy laboratoryjnej, w którym wielu absolwentów znajdzie swoją zawodową przyszłość.

Wyróżnikiem laboratorium fizykochemicznego spośród innych typów pracowni chemicznych nie jest ani wyposażenie, ani rodzaj wykonywanych tam prac, lecz sposób wykorzystania pomiarów. W laboratoriach preparatywnych istotą pracy jest otrzymanie substancji, materiału lub preparatu. Wykonywany na bieżąco pomiar parametrów (np. temperatury, stężenia) jest potrzebny jedynie dla stworzenia optymalnych warunków takiego procesu, mierzone wielkości nie są inaczej wykorzystywane. W laboratorium fizykochemicznym wykonanie pomiarów jest pierwszym etapem złożonego łańcucha dedukcji, której rezultatem jest wiedza o materiałach lub procesach: np. energia aktywacji prowadzonej reakcji, stała dysocjacji elektrolitu itp.

Ilościowy pomiar wprowadzony do chemii przez Lavoisiera w wieku XVIII ma tradycję krótszą niż alchemia; do dziś stereotypem laboratorium chemicznego jest pracownia preparatywna, pomimo znacznego nasycenia współczesnych laboratoriów nowoczesną aparaturą. Mistrzowskim i pionierskim wykorzystaniem pomiaru do odkrywczą dedukcji chemicznej było pamiętne odkrycie radu i polonu przez Marię Skłodowską-Curie. Punktem wyjścia jej badań był pierwszy ilościowy pomiar natężenia promieniowania rudy uranowej oraz porównanie go z natężeniem promieniowania analogicznych preparatów syntetycznych uranu. Z wyników pomiaru późniejsza noblistka wysnuła wniosek, że w rudzie jest obecny obok uranu także inny pierwiastek silnie promieniotwórczy. Stało się to na długo wcześniej, zanim zdołała go wypreparować po miesiącach mozolnej pracy.

W pełni ilościowa rola pomiaru w obszarze chemii pojawiła się wraz z rozwojem chemii analitycznej, która wypracowała metodykę postępowania umożliwiającego precyzyjny pomiar ilości substancji za pośrednictwem pomiaru wielkości fizycznych, dziś

także za pomocą złożonej aparatury. Powszechne wykorzystanie metod analitycznych stało się siłą napędową rozwoju nowoczesnej aparatury fizykochemicznej oraz metod numerycznych wspierających rozwiązywanie problemów analitycznych (chemometria). Precyzyjny sprzęt pomiarowy pojawiający się w laboratoriach chemicznych umożliwił jego wykorzystanie również w celach poznawczych. Połączenie wypracowanych przez fizykę metod analizy i opisu problemów z zastosowaniem przydatnej w chemii aparatury przyniosło żywiołowy rozwój chemii fizycznej — wyodrębnionego i najmłodszego z czterech kanonicznych obszarów wiedzy chemicznej (chemia nieorganiczna, organiczna, analityczna, fizyczna). Metody eksperymentalne chemii fizycznej znajdują dziś szerokie zastosowanie w biochemii i farmacji, inżynierii i technologii chemicznej, analityce medycznej i inżynierii biomedycznej, technologii elektronicznej i inżynierii materiałowej, rolnictwie i technologii żywności, inżynierii środowiska, technologii materiałów budowlanych oraz wielu innych dziedzinach szczegółowych.

We współczesnych laboratoriach (a także procesach technologicznych) pomiary fizykochemiczne wykorzystywane są rutynowo jako niezbywalne narzędzia badawcze, kontrolne i diagnostyczne, dlatego eksperymentalna fizykochemia nauczana jest obszernie w ramach różnorodnych przedmiotów na studiach chemicznych, a jej fragmenty nauczane są także na wielu innych kierunkach nauk przyrodniczych. Fragmentaryczny charakter nauczania prowadzi nierzadko do kształcenia specjalistów o wąskich umiejętnościach praktycznych, nieposiadających wiedzy ogólniejszej, z której wyrastają stosowane na co dzień praktyczne procedury. Całość tej wiedzy zwyczajowo prezentowana jest pod nazwą chemii fizycznej, jednak nauczanie fizykochemii eksperymentalnej ma znaczenie daleko wykraczające poza obszar przedmiotu chemia fizyczna i poza dziedzinę nauk chemicznych.

Wrocławski podręcznik *Chemia fizyczna* zawiera wyselekcjonowany i kompletny obszar wiedzy z zakresu fizykochemii ogólnej (tomy 1. i 2.) oraz zastosowania tej wiedzy w rozwiązywaniu problemów rachunkowych (tom 3.). Tom 4 podręcznika ma być źródłem wiedzy praktycznej, koniecznej do twórczego wykorzystywania pomiarów fizykochemicznych zarówno przez studiujących fizykochemię, jak i przez wszystkich, którzy z pomiarów fizykochemicznych bezpośrednio korzystają.

Powszechne wykorzystywanie eksperymentalnych i teoretycznych metod fizykochemii w wielu dziedzinach jest źródłem znacznej różnorodności prezentacji tej wiedzy przez specjalistów zakorzenionych w szczegółowych obszarach tak odległych od siebie jak inżynieria chemiczna i biofizyka. Różnorodność ta jest typową przeszkodą w komunikowaniu się specjalistów z różnych dziedzin, a bywa szczególnie dolegliwa dla studiujących, którym znacznie utrudnia pokonywanie granic interdyscyplinarnych. Zjawisko jest najwyraźniej widoczne właśnie w fizykochemii eksperymentalnej. Cztery tomy *Chemii fizycznej* celowo gromadzi realne eksperymenty z wielu laboratoriów, aby pokazać ich wspólny fizykochemiczny rodowód oraz wskazać jednolity język, terminologię oraz formalizm (wzory), które są wspólną platformą dla zastosowań oraz komunikacji. Dla zachowania wymaganej tu jednolitości tom 4. podręcznika bazuje na opisie formalnym zjawisk zawartym w tomach 1. i 2., odsyłając tam Czytelnika, lub cytując zdefiniowane w nich terminy i wzory; identyczną metodę zastosowano w tomie 3 — *Obliczenia*

fizykochemiczne. W rzadkich przypadkach, gdy niezbędne są wiadomości szczegółowe wykraczające poza materiał tomów 1. i 2., dodatkowe informacje wyodrębniano w formie komentarza.

Książka składa się z dwóch części. Pierwsza zawiera syntetyczny opis podstawowych zagadnień kluczowych dla skutecznego, twórczego i bezpiecznego wykonywania pracy eksperymentalnej w laboratoriach wśród specjalistycznego sprzętu i aparatury, w tym: 1) zasady pracy laboratoryjnej, 2) podstawy pomiarów fizykochemicznych, 3) opracowanie wyników pomiaru, 4) przyrządy i aparatura pomiarowa. Materiał ten adresowany jest do praktykujących w laboratorium w każdym zakresie i na każdym poziomie. Powszechna obecność metod fizykochemicznych sprawia, że przyrządy i metody fizykochemii stały się popularnym narzędziem pracy studentów lub personelu bez stosownego przygotowania do pracy laboratoryjnej, a warunki wykonywanej pracy doświadczalnej nie spełniają często elementarnych standardów. Celem części I jest przypomnienie zasad pracy, bez których wykonywanie pomiarów byłoby zajęciem bezowocnym lub niebezpiecznym. Opis aparatury w części I ograniczono do szeroko stosowanych przyrządów o typowym działaniu, aby czytelnikowi odkryć zasadę pospolicie spotykanych pomiarów, wspólną dla rozmaitych konstrukcji w zmieniających się generacjach aparatury.

Szczególnym elementem części pierwszej jest prezentacja zasad określenia niepewności pomiarów oraz wyników obliczeń z wykorzystaniem danych pomiarowych. Popularność urządzeń elektronicznych i cyfryzacja pomiarów laboratoryjnych są przyczyną nowego zjawiska, wcześniej obserwowanego przy zastosowaniu kalkulatorów osobistych: użytkownik ma tendencję do bezkrytycznego odczytywania wskazań mierników cyfrowych (lub kalkulatorów). W kilku rozdziałach części I przypomniano zasady analizy niepewności wyników pomiarowych, reguły rachunku i podawania wyników obliczeń z uwzględnieniem niepewności oraz metody statystyczne, stosowane w krytycznej ocenie wyników serii pomiarowych. Zaprezentowano metody dedukcji zależności funkcyjnej między mierzonymi seriami wielkości fizycznych z uwzględnieniem ich niepewności pomiarowej. Dla prostych, najbardziej rozpowszechnionych pomiarów (temperatury, ciśnienia, masy, objętości) opisano szczegółowo praktyczne zasady korekcji wyniku pomiaru, uwzględniające fluktuację warunków laboratoryjnych (zmiany temperatury, ciśnienia itp.).

Część druga zawiera opis wybranych eksperymentów fizykochemicznych, usystematyzowanych zgodnie z kolejnością materiału w tomach 1–3 podręcznika. Doświadczenia opisane są w sposób umożliwiający ich praktyczne wykonanie oraz wykorzystanie wyników do ilustracji praw i zjawisk z zakresu fizykochemii. Zbiór doświadczeń zawiera przede wszystkim eksperymenty elementarne, które mogą być zazwyczaj wykonane w czasie jednej sesji laboratoryjnej nieprzekraczającej czasu ok. 3–4 godzin. Znajdują się tu doświadczenia o charakterze demonstracyjnym, ćwiczenia w skutecznym wykonywaniu pomiarów oraz eksperymenty służące obliczeniu ważnych wielkości fizykochemicznych (stałej równowagi, energii aktywacji itp.) na podstawie pomiaru wielkości elementarnych (np. stężenia).

Szczególne miejsca zajmują tu eksperymenty analityczne, które zaliczyć można do trzech kategorii. Są one często niezbędnym narzędziem do ustalenia wartości stężeń,

służących z kolei do obliczenia wielkości fizykochemicznych (np. współczynnika absorpcji światła, przewodności molowej itp.). Druga grupa to fizykochemiczne metody analityczne, które są podstawą instrumentalnych metod oznaczania stężeń, w złożonych komercyjnych przyrządach pomiarowych. Ich prezentacja jako wyodrębnionych pomiarów jednostkowych w laboratorium fizykochemicznym jest konieczna do rozpoznania poprawnych warunków ich stosowania. Trzecia grupa eksperymentów analitycznych to metody zaawansowane, w których analiza ilościowa (pomiar stężenia) lub jakościowa (rozpoznanie rodzaju substancji) jest wynikiem zaawansowanych metod badawczych, przystosowanych do rutynowego wykorzystywania (np. polarografia, spektroskopia ramanowska). Rolą laboratorium fizykochemicznego jest tu nie nauczanie tajników metod (np. spektroskopii NMR, EPR), lecz pokazanie przykładowej metodyki ich stosowania jako narzędzi pomiarowych, służących poznaniu wielkości fizykochemicznych (np. stałej szybkości badanej reakcji).

Zestaw eksperymentów wybranych do prezentacji w niniejszym tomie jest przykładową próbą z nieograniczonego obszaru eksperymentów fizykochemicznych. Wyselekcjonowane doświadczenia mają pełnić rolę demonstracji metod fizykochemicznych w zakresie:

1) typowych, łatwych do realizacji doświadczeń ilustrujących prawa fizykochemiczne (np. ebulioskopia);

2) eksperymentów ilustrujących metodykę pracy, w której wyniki prostych pomiarów (np. miareczkowych) służą pomiarowi podstawowych wielkości w realnych warunkach (np. współczynnika podziału);

3) instruktażowych zastosowań rozpowszechnionej metodyki pomiarowej do celów analizy struktury cząsteczek lub materiałów (np. NMR, spektroskopia mas).

4) przykładowego wykorzystania zaawansowanych metod badawczych w praktyce analitycznej lub technologii materiałów (np. metoda ICP, dyfraktometr proszkowy).

Opisywane doświadczenia mogą być wykorzystywane jako ćwiczenia w nauczaniu rozmaitych przedmiotów zarówno o utrwalonych nazwach (np. chemia fizyczna, chemia analityczna, analiza instrumentalna, fizyka chemiczna, inżynieria chemiczna), jak i nazwach doraźnie stosowanych w nauczaniu (fizykochemia molekularna, metody analityczne itp). Wspólnym mianownikiem jest pomiar wielkości fizycznych w układach chemicznych, najczęściej w roztworach. Eksperymenty mogą być z łatwością przystosowane do specyfiki i wyposażenia każdego konkretnego laboratorium, a przy właściwym doborze wykorzystywane w nauczaniu zarówno na poziomie elementarnym, jak zaawansowanym. Redaktorzy wierzą, że lektura podręcznika będzie pomocna również dla pracujących w laboratoriach badawczych i pomiarowych jako materiał instruktażowy (część I. podręcznika) oraz źródło informacji o rozpowszechnionych metodach badawczych możliwych do rutynowego wykorzystania (część II.).

Książka nie jest podręcznikiem do żadnego istniejącego laboratorium; powstaje na podstawie doświadczeń autorów pracujących w środowisku wrocławskim w rozmaitych dziedzinach: chemii fizycznej, chemii analitycznej, chemii nieorganicznej, chemii organicznej, biochemii, technologii chemicznej, inżynierii chemicznej, biotechnologii, inżynierii materiałowej, biofizyki, inżynierii biomedycznej, a także metrologii. Książka będzie pomocna studiującym we wszelkich obszarach zastosowań chemii fizycznej jako

przewodnik i pomoc w pracy doświadczalnej, a pracującym zawodowo w laboratoriach pozwoli odkrywać wspólne z innymi obszary badań oraz wspólny język ich opisu.

Kształtowanie terminologii polskiej w obszarze fizykochemii było przedmiotem szczególnej troski redaktorów wszystkich czterech tomów podręcznika; to dziedzictwo po naszych nauczycielach, pierwotnych twórcach tego dzieła. Zadanie okazało się szczególnie wymagające w obecnym tomie poświęconym praktyce laboratoryjnej, w której króluje żargon formowany doraźnie pod naciskiem wzorców płynących z języka angielskiego. Unikając szablonowego spolszczania terminów, redaktorzy proponują polskie odpowiedniki, przywołując ich brzmienie w języku obcym. Rozpowszechniony w fizykochemii instrumentalnej zwyczaj używania skrótowców (NMR, HPLC itp.) wydaje się utrwaloną normą językową, dlatego każdy podobny skrót zaopatrzono w jego oryginalne rozwinięcie, a wszystkie zebrano w skorowidzu.

Redaktorzy czują się w obowiązku podziękować wszystkim autorom, którzy przyjęli zaproszenie do zaprezentowania w niniejszym tomie swoich doświadczeń w rozmaitych laboratoriach oraz swoich tekstów. Aby zapewnić jednolitość zamierzonego podręcznika, redaktorzy zmuszeni byli do daleko idących interwencji w oryginalne teksty i wielokrotnych konsultacji z autorami. Przekazując do druku owoc naszej wspólnej pracy, wyrażamy nadzieję, że i nasi współautorzy wraz z Czytelnikami zauważą wartość wspólnego wysiłku, bez którego tak szerokie i oryginalne zamierzenie nie byłoby wykonalne.

Oddając Czytelnikom ostatni tom wrocławskiego podręcznika *Chemia fizyczna* redaktorzy pragną podziękować Wydawcy za kilkuletnią współpracę w tworzeniu tego dzieła, które powstało z inicjatywy ówczesnej dyrektor wydawniczej PWN, pani dr Anny Szemberg. Bez jej zachęty i wsparcia nie byłaby możliwa mobilizacja tak wielu autorów wokół jednego podręcznika. Wszyscy mieliśmy okazję przekonać się, jak szerokie, uniwersalne i finezyjne są dziś zastosowania metod fizykochemicznych, łączące badaczy z wielu dziedzin i laboratoriów. Za redagowanie całego czterotomowego dzieła jesteśmy winni wdzięczność pani dr Małgorzacie Galusowej, dzięki której podręcznik zyskał jednolitą i bogatą szatę redakcyjną, przez zastosowanie niestandardowych elementów jak komentarze, przykłady, notki biograficzne.

Do Czytelników zwracamy się z prośbą, by zechcieli komunikować nam swoje uwagi do podręcznika (szczególnie, jeśli są krytyczne), korzystając z kanałów komunikacji elektronicznej.

*Ludwik Komorowski
Andrzej Olszowski*

Wrocław, 25 lutego 2013.

