

A-21-7
K-g-156
K-g-158

DANUTA DUDEK

CISNIENIA KRZEPNIĘCIA WYBRANYCH
ROZCIĘNCZONYCH ROZTWORÓW W BENZENIE
W WARUNKACH WYSOKICH CIŚNIEŃ

Praca doktorska
wykonana pod kierunkiem
prof. dr. B. Baranowskiego
w Zakładzie Fizykochemii
Ciała Stałego ICHF PAN

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.295/1992



80000000002703

Warszawa, 1991 r.



B 295/92

Spis treści.

I. Część literaturowa.....	1
1. Termodynamika roztworów.....	1
1.1. Roztwory doskonałe a rzeczywiste.....	2
1.2. Funkcje nadmiaru dla układów: benzen - chloroform i benzen - alkohol.....	5
1.3. Zależność funkcji nadmiarowych od temperatury i ciśnienia.....	9
2. Własności i przemiany fazowe ciecz - ciało stałe czystych związków organicznych oraz układów dwuskładnikowych.....	14
2.1. Czyste związki organiczne.....	14
2.1.1. Benzen.....	14
2.1.2. Chloroform.....	18
2.1.3. Alkohole.....	21
a) Metanol.....	21
b) Etanol.....	23
c) 1-propanol i 2-propanol.....	25
d) 1-butanol.....	25
2.2. Układy dwuskładnikowe.....	27
2.2.1. Skład faz w równowadze jako funkcja temperatury i ciśnienia.....	27
2.2.2. Rodzaje diagramów fazowych dla układów dwuskładnikowych.....	29
2.2.3. Równowaga ciecz - ciało stałe w warunkach stałego ciśnienia.....	33
2.2.4. Kriometria roztworów rozcieńczonych.....	37

2.2.5. Wyznaczanie równowagi ciecz - ciało stałe w warunkach stałej temperatury.....	39
2.2.6. Izotermiczny diagram fazowy związków o składnikach niemieszalnych w fazie stałej.....	42
2.2.7. Izotermiczny diagram fazowy związków o składnikach mieszalnych w fazie stałej.....	46
2.2.8. Wpływ ciśnienia na współczynnik $(dp/dT)_*$	48
2.2.9. Porównanie metod (presometrycznej z kriometryczną) opisywania równowag fazowych w rozcieńczonych roztworach w benzenie.....	50
II. Cel i zakres pracy.....	52
III. Teoretyczne podstawy opracowywania danych w obszarze stężeń granicznych.....	54
1. Presometria roztworów rozcieńczonych.....	54
2. Wyznaczanie objętości nadmiarowych dla składników układów eutektycznych na podstawie diagramów fazowych w stałej temperaturze.....	57
IV. Część doświadczalna.....	58
1. Aparatura i metody pomiarowe.....	58
2. Ciśnienia krzepnięcia czystych związków.....	63
2.1. Benzen.....	63
2.2. Chloroform.....	69
3. Badanie przejść fazowych ciecz - ciało stałe w dwuskładnikowych mieszaninach.....	71
3.1. Układ benzen - chloroform.....	71
3.1.1. Krzywe krzepnięcia.....	71
3.1.2. Objętości nadmiarowe.....	78
3.1.3. Współczynniki aktywności.....	80

3.2. Krzywe krzepnięcia rozcieńczonych roztworów alkoholu w benzenie.....	83
3.2.1. Układ benzen - metanol.....	83
3.2.2. Układ benzen - etanol.....	88
3.2.3. Układy: benzen - 1-propanol i 2-propanol.....	92
3.2.4. Układ benzen - 1-butanol.....	97
3.3. Porównanie diagramów fazowych badanych układów w obszarze stężeń granicznych.....	100
3.4. Objętości nadmiarowe benzenu w rozcieńczonych roztworach alkoholu w benzenie.....	103
3.5. Określanie składu fazy stałej w układach benzen - alkohol.....	106
3.6. Ciepło rozpuszczania.....	111
V. Zestawienie najważniejszych wyników i wnioski.....	113
VI. Wykaz literatury.....	117

I. Część literaturowa.

W części literaturowej zawarto podstawowe zależności termodynamiczne dotyczące równowag fazowych w roztworach dwuskładnikowych, zwłaszcza w warunkach wysokich ciśnień. Przedstawiono wzory opisujące równowagę ciecz - ciało stałe w warunkach stałej temperatury lub stałego ciśnienia, w szczególności dla roztworów rozcieńczonych. Zaprezentowano dotychczasowe dane doświadczalne odnośnie funkcji nadmiarowych w badanych układach. Omówiono przejścia fazowe ciecz - ciało stałe w czystych badanych układach jednoskładnikowych oraz w układach dwuskładnikowych benzen - chloroform i benzen - alkohol. Opisano dotychczasowe badania równowag fazowych w warunkach stałej temperatury i wysokich ciśnień. Przedstawiono interesujące dane termodynamiczne dotyczące badanych związków i mieszanin, pomocne w jakościowej i ilościowej analizie wyników eksperymentalnych.

1. Termodynamika roztworów ¹⁻³.

Roztworem nazywamy jednolitą (homogeniczną) mieszaninę składników. Własności roztworów opisuje się funkcjami termodynamicznymi, wśród których rozróżniamy wielkości intensywne - nie zależne od całkowitej masy fazy (np. ciśnienie hydrostatyczne p , temperatura T , odpowiednie wielkości parcjalne) oraz wielkości ekstensywne - zależne od masy np. potencjały termodynamiczne (energia wewnętrzna U , entalpia H , funkcja Gibbsa G , entropia S), objętość V , a

także odpowiednie funkcje mieszania Y^m .

Wielkość ekstensywną (E) fazy wieloskładnikowej można przedstawić jako sumę wielkości parcjalnych e_i (wielkości intensywne) pomnożonych przez odpowiednie liczby moli (n_i - liczba moli składnika i-tego):

$$e_i \stackrel{\text{def.}}{=} \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n} \quad (1)$$

$$\sum_i e_i n_i = E \quad (2)$$

Wyrażając stan układu jedynie za pomocą wielkości intensywnych określamy wyłącznie wewnętrzny stan układu, abstrahując zupełnie od masy układu. Ilość parametrów intensywnych, które możemy zmieniać i mieć nadal do czynienia z układem i-składnikowym oraz j-fazowym w stanie równowagi określa, zgodnie z regułą faz, tzw. liczba stopni swobody układu, która wynosi $i+2-j$. Dla układu jednofazowego i jednoskładnikowego możemy więc zmieniać dwa parametry intensywne, dla układu jednofazowego i dwuskładnikowego trzy parametry, zaś gdy w równowadze są dwie fazy znów tylko dwa parametry intensywne. Zakres zmian tych parametrów ograniczony jest obszarem stabilności termodynamicznej oraz oczywiście możliwościami doświadczalnymi.

1.1. Roztwory doskonałe a rzeczywiste ^{1,4,5}.

Jedną z najważniejszych wielkości intensywnych opisujących roztwór jest potencjał chemiczny. Ma on dla k-

tego składnika roztworu rzeczywistego i -składnikowego następującą postać:

$$\mu_k(T, p, x_1, \dots, x_{i-1}) = \mu_k^0(T, p) + RT \ln x_k f_k(T, p, x_1, \dots, x_{i-1}) \quad (3)$$

gdzie f_k - współczynnik aktywności k -tego składnika, μ_k^0 - standardowy potencjał chemiczny, $\mu_k^m = RT \ln x_k f_k$ to potencjał chemiczny mieszania. Z definicji funkcja mieszania równa jest różnicy między wartością funkcji dla całego roztworu a sumą wartości tej funkcji dla czystych składników:

$$Y^m = Y - \sum_{k=1}^i n_k y_k \quad (4)$$

gdzie y_k oznacza molową funkcję k -tego składnika, n_k liczbę moli tego składnika. Funkcje mieszania wygodnie jest opisać przy pomocy współczynnika aktywności :

$$\mu^m = RT \ln x_k f_k \quad (5)$$

$$h^m = - RT^2 (\partial \ln f_k / \partial T)_p \quad (6)$$

$$s^m = - R \ln x_k f_k - RT (\partial \ln f_k / \partial T)_p \quad (7)$$

$$v^m = RT (\partial \ln f_k / \partial p)_T \quad (8)$$

Dla wszystkich składników roztworu doskonałego spełnione jest $f_k = 1$ i funkcje mieszania upraszczają się do następującej postaci:

$$\mu^m = RT \ln x_k \quad (9)$$

$$h^m = v^m = 0 \quad (10)$$

$$s^m = - R \ln x_k \quad (11)$$

Jak widać ze wzoru (10), jeżeli składniki tworzą roztwór

doskonale, to ich zmieszanie nie daje żadnego efektu cieplnego, nie ma również zmiany objętości mieszaniny.

Do opisu mieszanin rzeczywistych oprócz funkcji mieszania używa się funkcji nadmiarowych, zdefiniowanych jako różnica między wartością funkcji mieszania dla roztworu, a wartością tej samej funkcji dla roztworu idealnego:

$$\gamma^E = \gamma_m - \gamma_{m, id} \quad (12)$$

Związek funkcji nadmiarowych ze współczynnikiem aktywności przedstawia się następująco:

$$\mu^E = RT \ln f_k \quad (13)$$

$$h^E = -RT^2 (\partial \ln f_k / \partial T)_p \quad (14)$$

$$s^E = -R \ln f_k - RT (\partial \ln f_k / \partial T)_p \quad (15)$$

$$v^E = RT (\partial \ln f_k / \partial p)_T \quad (16)$$

Niektóre funkcje nadmiarowe są równe funkcjom mieszania np. objętość czy entalpia (wzory 6 i 14 oraz 8 i 16).

Przedstawienie własności roztworów przy pomocy funkcji nadmiarowych ma szereg zalet, zwłaszcza w warunkach wysokich ciśnień. Po pierwsze istnieje często możliwość oszacowania wartości nadmiarowych bezpośrednio z modeli molekularnych. Poza tym zastosowanie funkcji nadmiaru pozwala na wyrażenie termodynamicznych własności mieszanin przy pomocy minimalnej liczby wartości doświadczalnych. Wykorzystanie funkcji nadmiarowych ułatwia przejście od opisu mieszanin dwuskładnikowych do wieloskładnikowych, zwłaszcza w obliczeniach komputerowych.

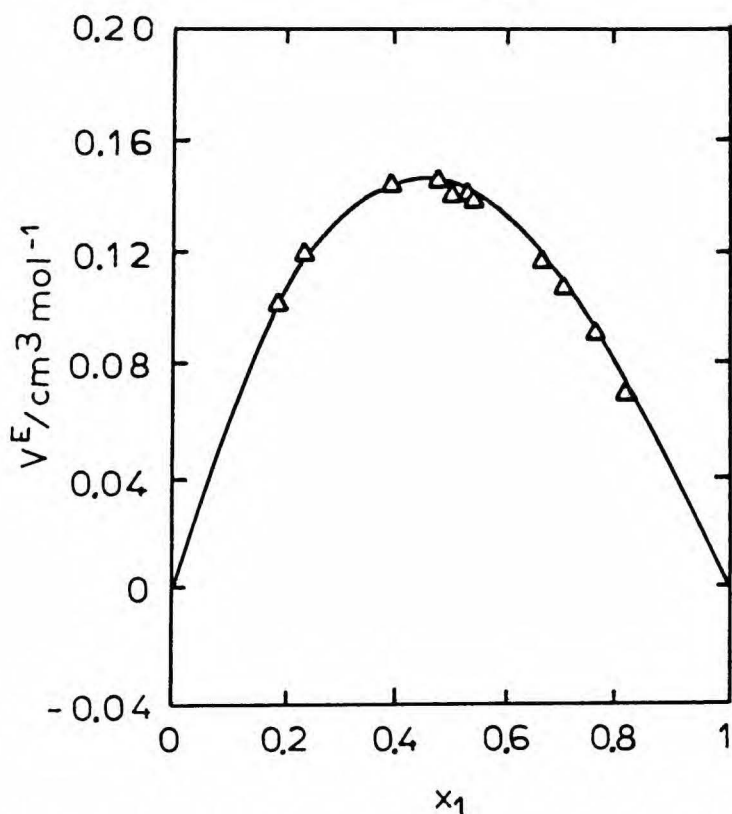
1.2. Funkcje nadmiaru dla układów benzen - chloroform i benzen - alkohol.

Wartość i znak funkcji nadmiarowych zależy od składu mieszaniny oraz warunków pomiaru - ciśnienia i temperatury. W wysokich ciśnieniach nadmiarowe funkcje dla układów benzen - chloroform i benzen - alkohol były wyznaczone dość rzadko ⁶⁾, natomiast w ciśnieniu atmosferycznym funkcje te były często przedmiotem badań. Niektóre z tych wyników przy ciśnieniu atmosferycznym przedstawiają rysunki 1-5.

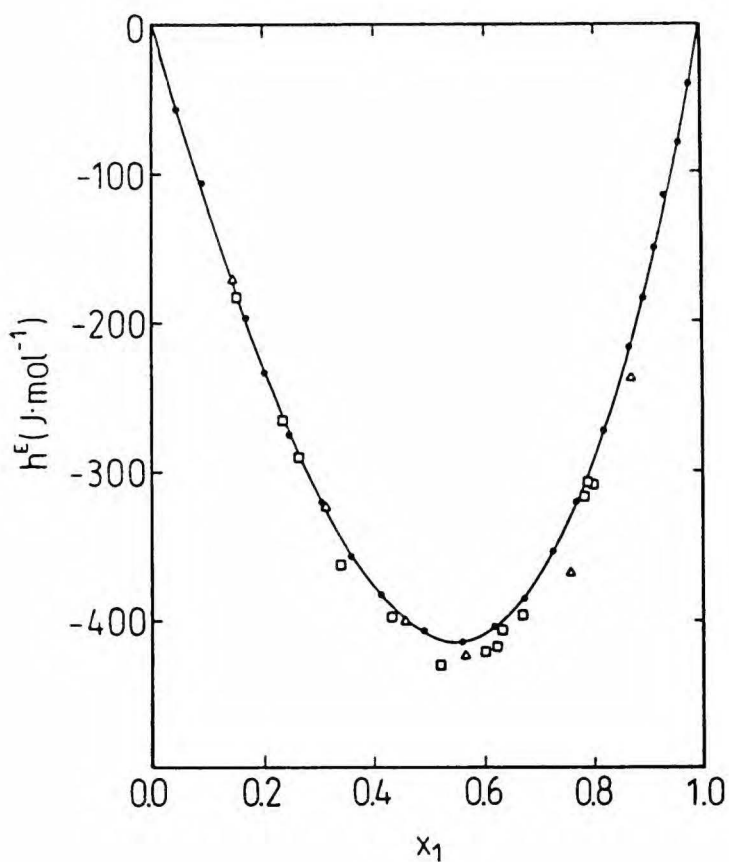
Objętość nadmiarowa dla układu benzen - chloroform w $T = 20, 30, 40$ °C jest wielkością dodatnią dla wszystkich składów mieszaniny ^{7,8)}. Przykładowo na rys.1 przedstawiono $v^E(x)$ w $T = 30$ °C ⁷⁾. Entalpia nadmiarowa w $T = 25$ °C dla tego układu jest ujemna ⁷⁻⁹⁾ (rys.2).

Objętości nadmiarowe dla prawie wszystkich układów benzen - alkohol przedstawionych na rys.3 w $T = 25$ °C są niewielkie i dodatnie (wyjątkiem są tu trzy najniższe alkohole normalne, gdzie w roztworach o wysokiej zawartości alkoholu objętości mieszania są ujemne) ¹⁰⁾. Alkohole o identycznym wzorze sumarycznym i różnym położeniu grupy OH charakteryzują się w mieszaninach z benzenem różnymi wartościami objętości mieszania (rys.4) ¹⁰⁾.

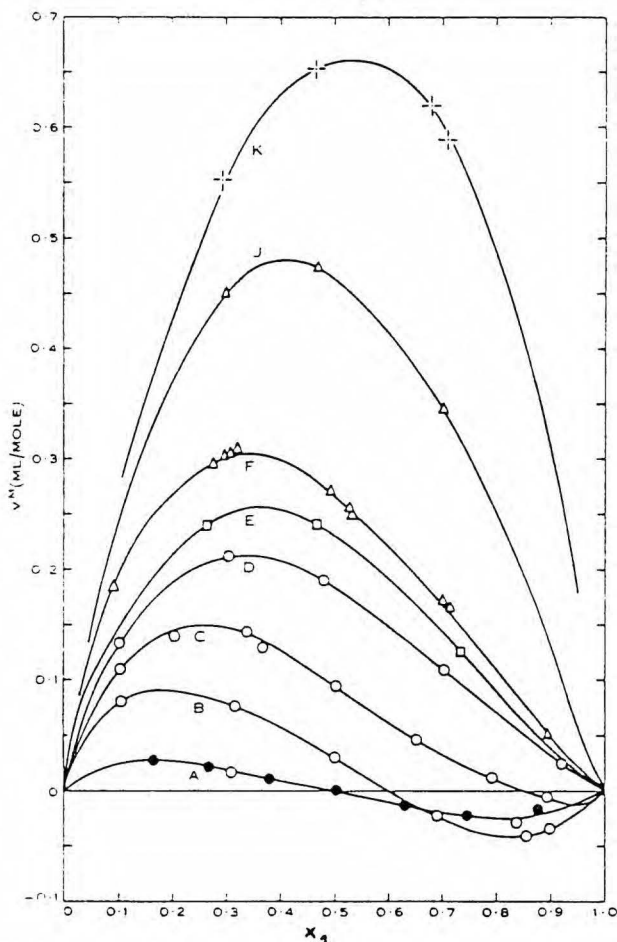
Efekty cieplne mieszania ($h^m - h^E$) oraz nadmiarowe funkcje G^E dla układów benzen - metanol, - etanol, - 1-propanol, - 2-propanol, - 1-butanol w temp. 25, 35, 45 °C są dodatnie w całym przedziale składów ¹¹⁻¹³⁾. Przykładowo na rys.5 przedstawiono nadmiarową entalpię dla układów



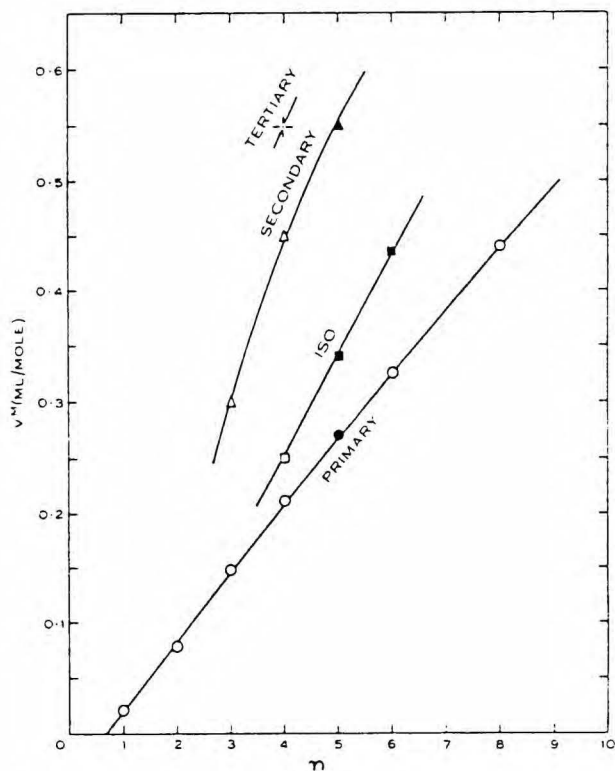
Rys.1. Nadmiarowa objętość v^E w funkcji ułamka molowego chloroformu x_1 w 30 °C dla układu benzen - chloroform [7].



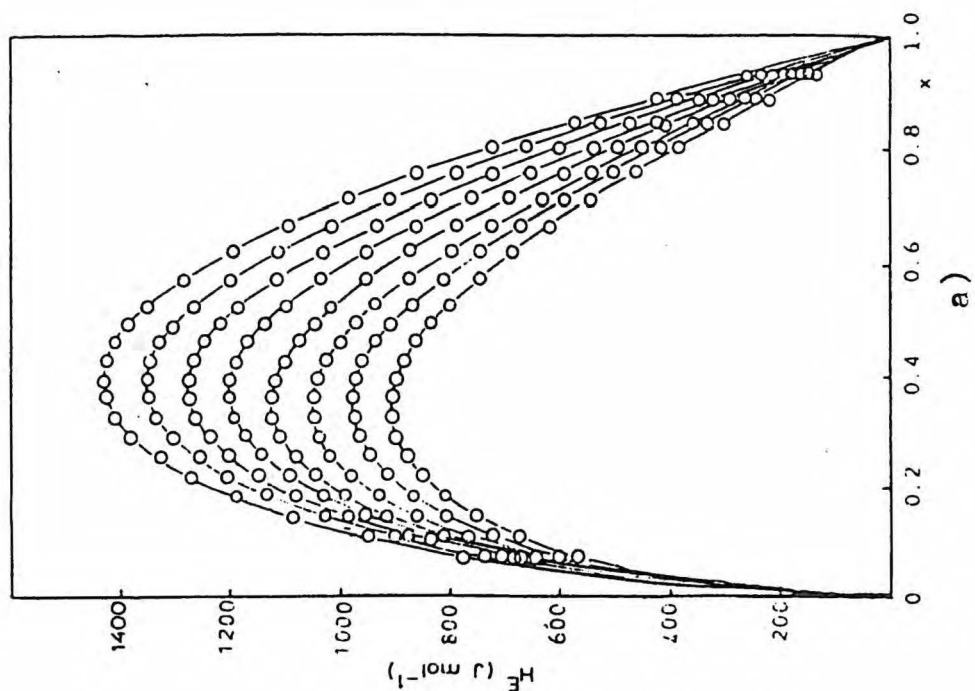
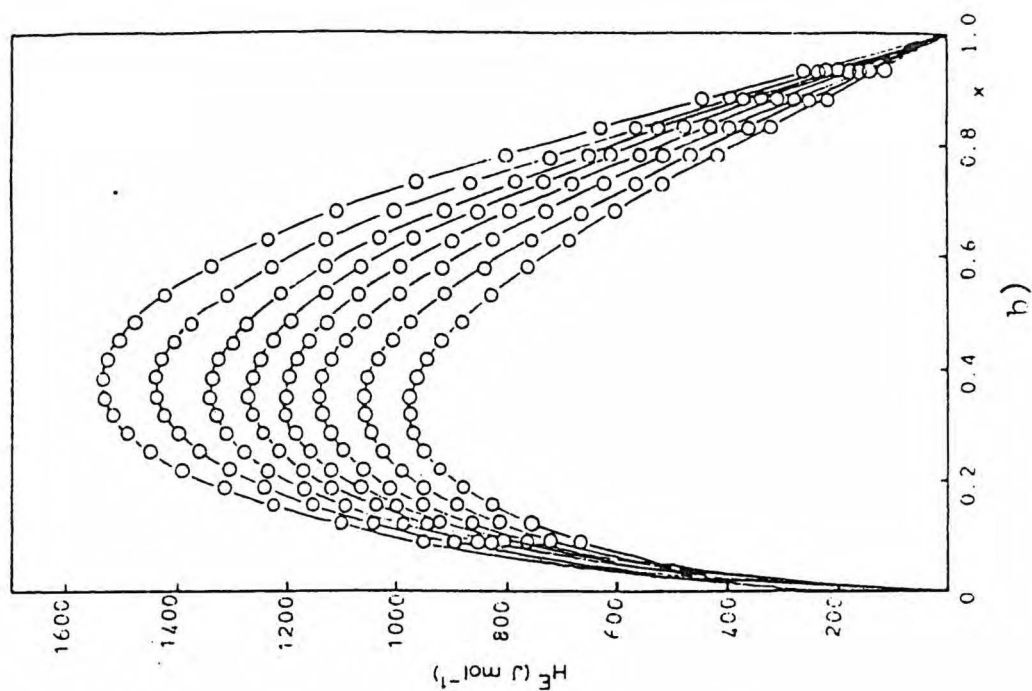
Rys.2. Nadmiarowa entalpia h^E w funkcji ułamka molowego chloroformu x_1 w 25 °C dla układu benzen - chloroform: □ - [7], ● - [8], Δ - [9].



Rys.3. Objętość mieszania w funkcji ułamka molowego alkoholu x_1 w 25 °C w układach alkohol-benzen ¹⁰⁾: A, metanol-●¹⁾; B, etanol; C, 1-propanol; D, 1-butanol; E, 2-metyl-1-propanol; F, 2-propanol; J, 2-butanol; K, 2-metyl-2-propanol.



Rys.4. Objętość mieszania w funkcji liczby atomów węgla w łańcuchu węglowym (n) w układach alkohol - benzen dla ułamka molowego alkoholu 0.3 ¹⁰⁾



Rys.5. Nadmiarowe entalpie w funkcji składu (x -ułamek molowy alkoholu) dla mieszanin: a) n-propanol - benzen, b) n-butanol - benzen w temperaturach: 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15, 313.15, 318.15, 323.15 K (kolejne krzywe od dołu do góry)^{1,2}.

benzen - n-propanol i benzen - n-butanol w różnych temperaturach z przedziału 288.15 - 323.15 K ¹¹⁾.

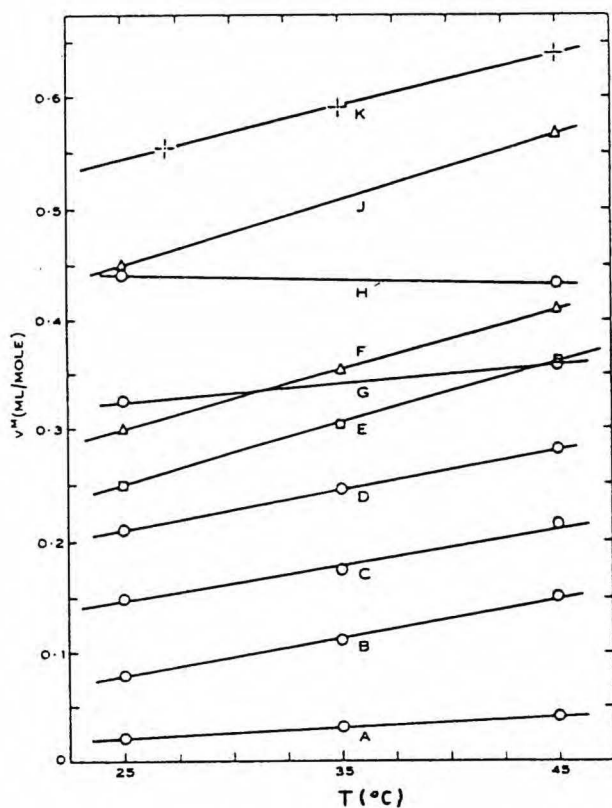
Najwięcej danych odnośnie funkcji nadmiarowych układów benzen - alkohol można znaleźć w literaturze dla mieszanin benzen - metanol. Przykładowo w pracy ¹⁴⁾ znajdujemy aż 22 odnośniki literaturowe dotyczące pomiarów objętości nadmiarowych dla układu benzen - metanol, w pracy ¹³⁾ 24 odnośniki do literatury, gdzie badano nadmiarowe entalpie dla tych mieszanin.

Należy podkreślić, że zaprezentowane funkcje nadmiarowe (rys.1-5) oraz wspomniane dane literaturowe dla układów benzen - chloroform oraz benzen - alkohol były mierzone przy ciśnieniu atmosferycznym. W warunkach wysokich cisnień można oczekiwać zmian zarówno wielkości jak i znaków tych funkcji.

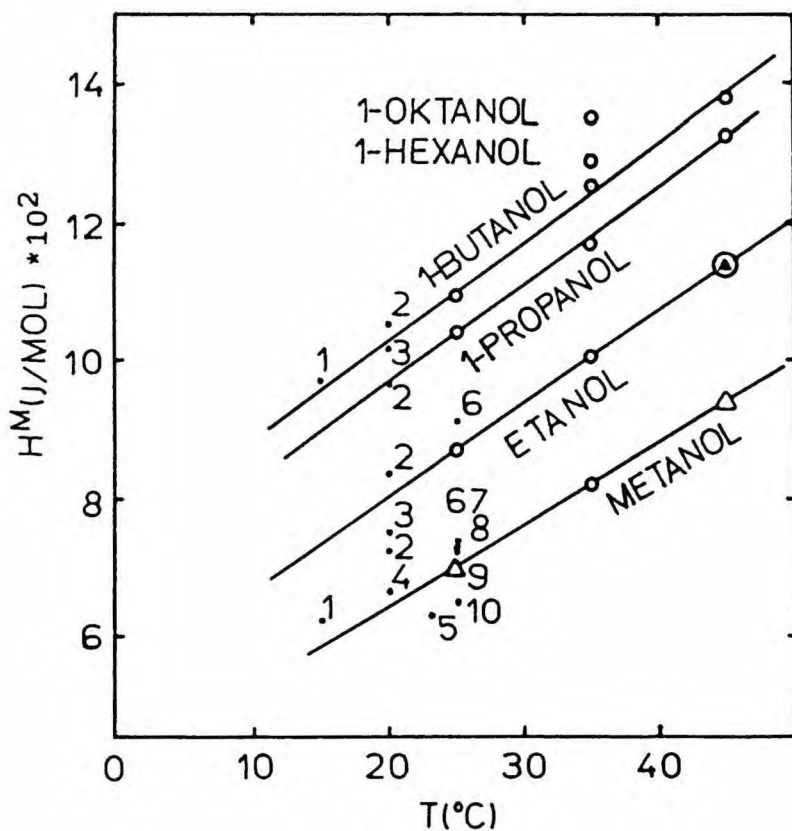
1.3. Zależność funkcji nadmiaru od temperatury i ciśnienia.

Na wielkość oraz znak funkcji nadmiarowej może wpływać zarówno temperatura jak i ciśnienie. Przykładowo na rys.6 i 7 przedstawiono odpowiednio objętość i entalpię mieszania w wybranych układach benzen - alkohol w temperaturach 25 - 45 °C (v^m) ¹⁰⁾ i 15 - 45 °C (h^m) ¹⁰⁰⁾. W tych zakresach wartości funkcji nadmiarowych rosną z temperaturą. Przykładem układu, dla którego pod wpływem temperatury następuje nie tylko zmiana wartości ale i znaku funkcji nadmiaru może być mieszanina etanolu z wodą w zakresie temperatur 298-473 K ¹⁵⁾ (rys.8).

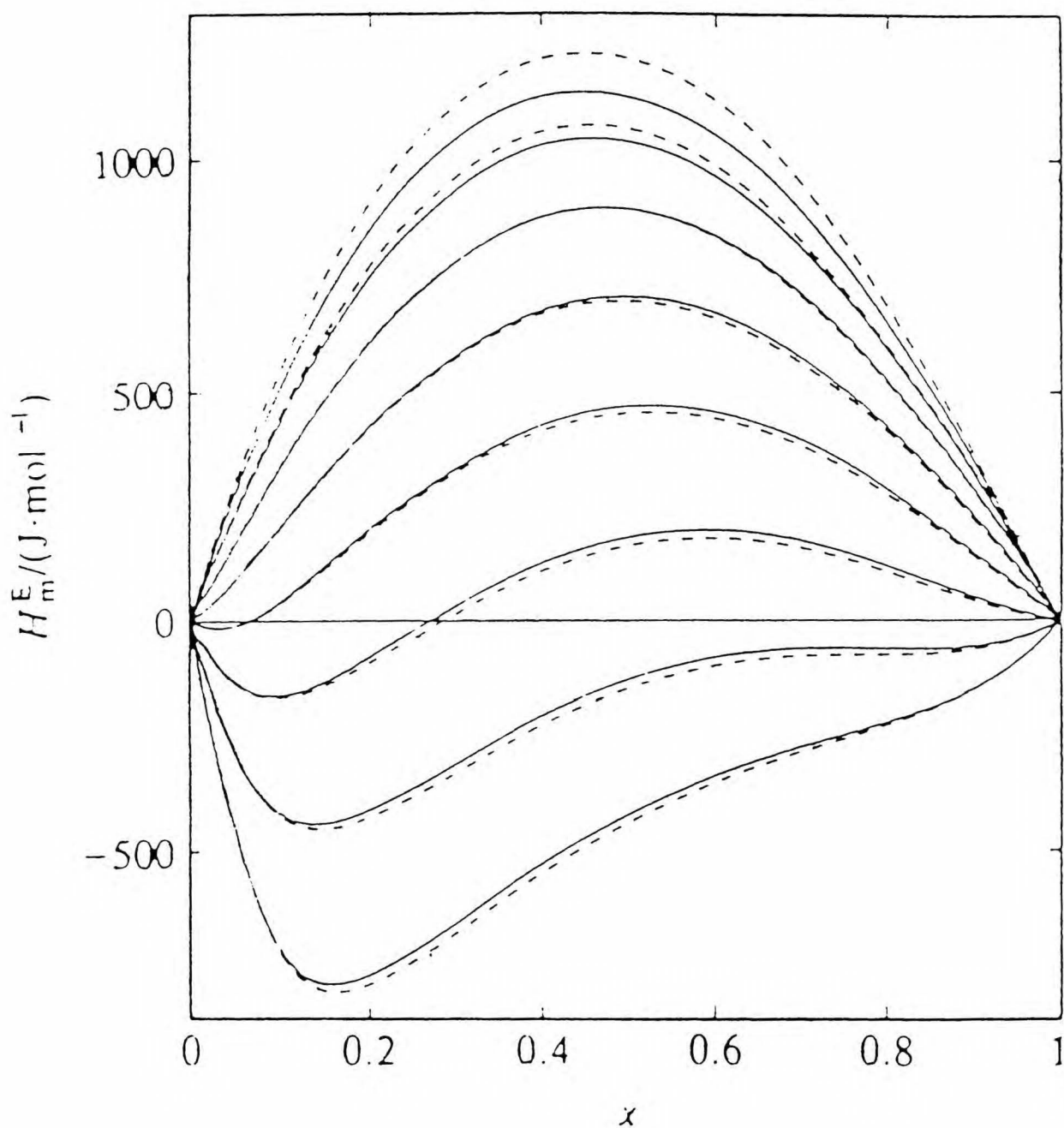
Równie silny wpływ na funkcje nadmiarowe może mieć



Rys.6. Objętość mieszania alkoholi z benzenem w funkcji temperatury dla ułamka molowego alkoholu 0.3. A, metanol; B, etanol; C, 1-propanol; D, 1-butanol; E, 2-metyl-1-propanol; F, 2-propanol; G, 1-hexanol; H, 1-oktanol; J, 2-butanol; K, 2-metyl-2-propanol ¹⁰⁰⁾.



Rys.7. Ciepła mieszania alkoholi z benzenem w funkcji temperatury dla ułamka molowego alkoholu 0.3 ¹⁰⁰⁾



Rys.8. H_m^E dla $(x\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + (1-x)\text{H}_2\text{O})$ w $T = 298.15, 323.15, 348.15, 373.15, 398.15, 423.15, 448.15, 473.15$ K (odpowiednio krzywe od dołu do góry), — $p = 5.0$ MPa, --- $p = 15.0$ MPa \Rightarrow .

ciśnienie. Zależności poszczególnych funkcji nadmiarowych od ciśnienia opisują następujące wzory ¹⁶⁾:

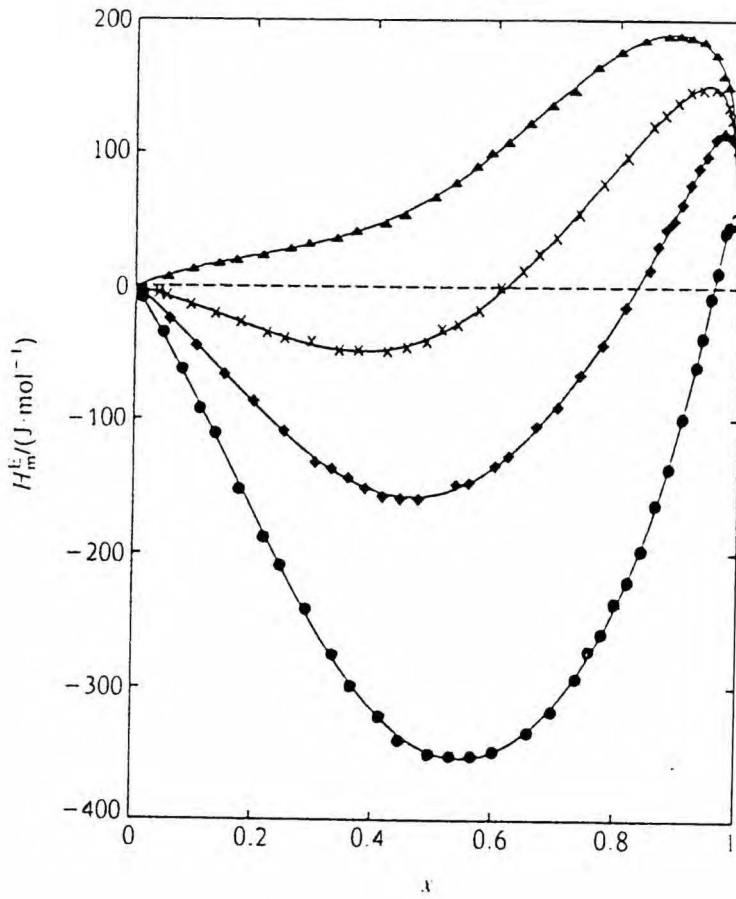
$$\left(\frac{\partial g^E}{\partial p} \right)_{T,x} = v^E \quad (17)$$

$$\left(\frac{\partial h^E}{\partial p} \right)_{T,x} = v^E - T \left(\frac{\partial v^E}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (18)$$

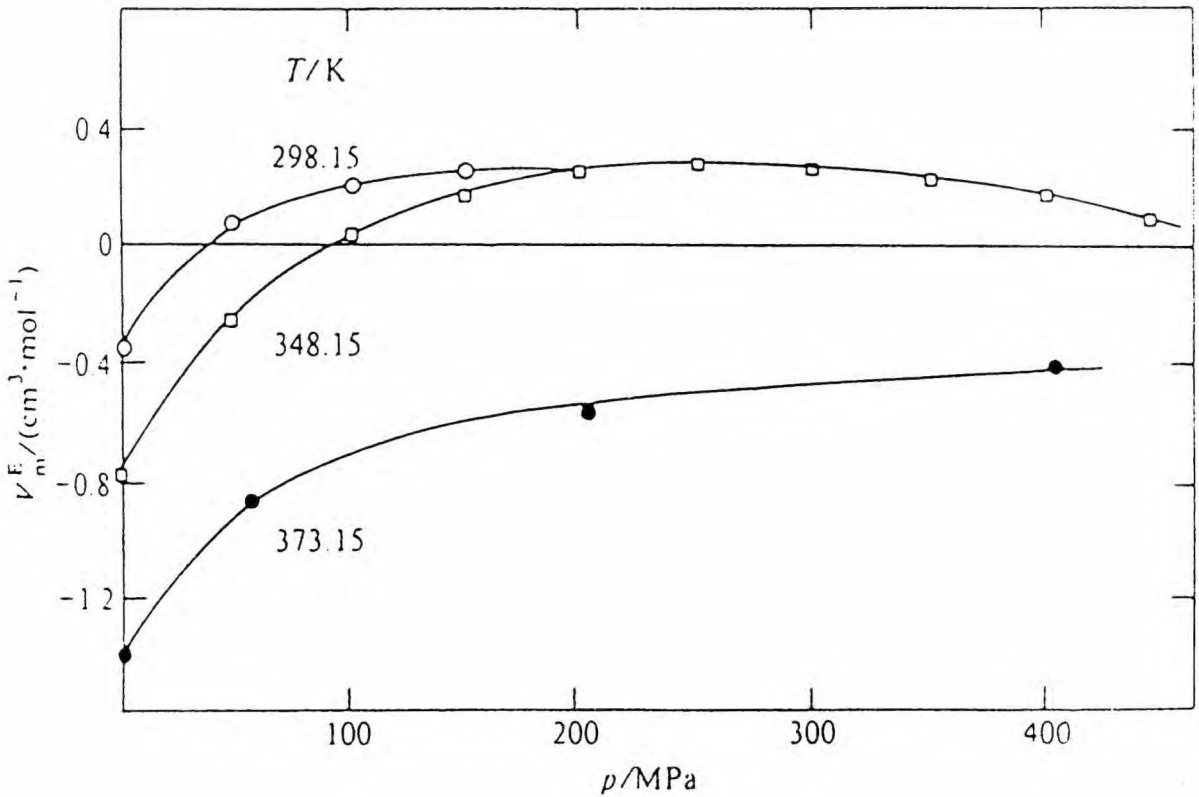
$$\left(\frac{\partial s^E}{\partial p} \right)_{T,x} = - \left(\frac{\partial v^E}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (19)$$

Znajomość objętości nadmiarowych oraz ich pochodnych po temperaturze daje zależności innych nadmiarowych funkcji termodynamicznych od ciśnienia.

Wpływ ciśnienia na funkcje nadmiarowe przedstawiono na rys.9 i 10 dla dwóch przykładowo wybranych ciekłych mieszanin. Na rys.9 ¹⁷⁾ umieszczono funkcję $h^E(x)$ dla mieszaniny etan - etanol (składniki mieszają się ze sobą w całym zakresie składów) w temperaturze 298.15 K w ciśnieniach: 5, 6.9, 10, 15 MPa. Na rys.10 ¹⁸⁾ przedstawiono wartości molowych nadmiarowych objętości w funkcji ciśnienia dla trzech temperatur: 298.15, 348.15, 373.15 K dla układu (0.5 C₆H₁₄ + 0.5 C₁₂H₂₆). Na rys.9 i 10 widać jak pod wpływem ciśnienia i temperatury następuje zmiana wartości lub wręcz znaku funkcji nadmiarowej. Oczywiście nie zawsze wpływ ciśnienia na funkcje namiaru jest tak wyraźny jak w przedstawionych dwóch przykładach. Np. na rys.8 widać, że zmiana ciśnienia o 10 MPa powoduje dla układu woda - etanol niewielkie zmiany wartości entalpii nadmiaru.



Rys.9. Nadmiarowe entalpie dla $(xC_2H_6 + (1-x)C_2H_5OH)$ w 298.15 K: ● 5 MPa, ◆ 6.9 MPa, × 10 MPa, ▲ 15 MPa [17].



Rys.10. Molowe nadmiarowe objętości w funkcji ciśnienia dla $(0.5C_6H_{14} + 0.5C_{12}H_{26})$ w trzech temperaturach [18].

2. Własności i przemiany fazowe ciecz - ciało stałe czystych związków organicznych oraz układów dwuskładnikowych.

2.1. Czyste związki organiczne.

2.1.1. Benzen.

Diagram fazowy benzenu był badany wielokrotnie różnymi metodami. Jeszcze pod koniec XIX wieku Hullet¹⁹⁾ określił temperaturę topnienia benzenu w 1 i 3100 bar. Tammann²⁰⁾ i Block²¹⁾ zmierzili temperaturę topnienia benzenu do 1 kbar. W 1914 r. ²²⁾ Bridgman podał diagram fazowy do 12 kbar i 200 °C, w 1941 r. ²³⁾ do 50 kbar przy niższej temperaturze 70 °C. W 1971 r. Akella i Kennedy²⁴⁾ wyznaczyli diagram fazowy benzenu do 35 kbar i 500 °C z parametrami punktów potrójnych przedstawionymi w tabeli 1.

W wysokich ciśnieniach i temperaturach następuje rozpad benzenu w warunkach: 580 °C, 40 kbar^{24, 27)} (600 °C, 40 kbar²⁴⁾).

Rozwój techniki wysokociśnieniowej pozwolił na badanie równowag fazowych w wysokich ciśnieniach w komorach diamentowych. W 1988 r. Thiery i Leger²⁸⁾ podali diagram fazowy benzenu w temperaturze 294 K do 25 GPa (rys.11). Przejścia fazowe 1-go rodzaju występują w 1.4 oraz 4 GPa, 2-go rzędu w 11 GPa. Pojawienie się nowej fazy stwierdzono też w 24 GPa²⁸⁾. Bardzo wysokie ciśnienia doprowadzają do polimeryzacji benzenu. Takie przejście zaobserwował Pruzan i in.²⁹⁾ w temperaturze pokojowej przy

Tabela 1

Parametry punktów potrójnych benzenu.

punkt potrójny	ciś.(kbar)	temp.(°C)
ciecz - benzen I - benzen II	a. 12.0 ± 0.5	204 ± 5
	b. 11.8	216
	c. 30.0	310
ciecz - benzen II - benzen III	a. 22.5 ± 0.5	335 ± 5
	c. 40.0	590 ± 15

a. Akella, Kennedy ²⁴⁾

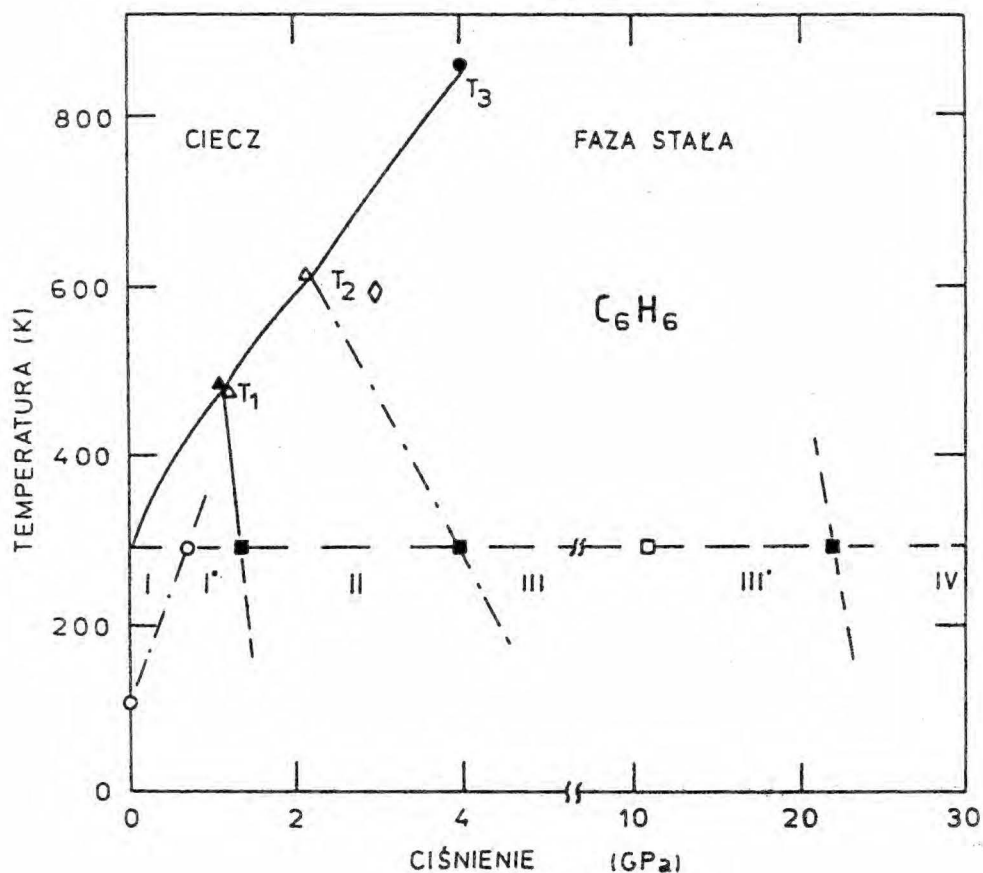
b. Bridgman ²²⁾

c. Block i in. ²⁶⁾ oraz Piermarini i in. ²⁵⁾

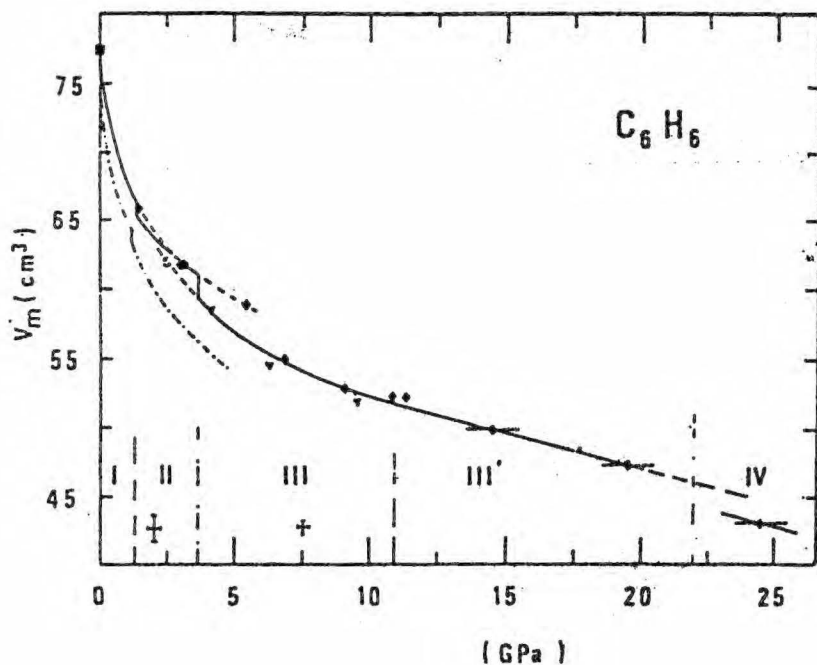
Tabela 2

Parametry komórki sieciowej oraz molowe objętości fazy stałej benzenu dla różnych ciśnień ²⁸⁾.

faza stała	ciśnienie (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	V (cm ³)
benzen I	0	7.49	9.71	7.07		77.5
	1.4	7.13	9.38	6.55		66.0
benzen II	3.1	9.80	4.87	4.40	102.1	61.8
benzen III	6.2	5.22	5.11	7.26	110.9	54.5
	9.0	5.16	5.03	7.18	109.7	52.9
benzen IV	24	9.13	4.96	6.46	101.8	43.1



Rys.11. Diagram fazowy benzenu ²⁸. Linia topnienia (linia ciągła) z ²⁴, punkty potrójne T_1 , T_2 i T_3 z ²³ i ²⁴, Δ , \diamond z ²⁵, \bullet z ²⁶, Δ z ²⁴. Przejścia pierwszego (■) i drugiego (□) rzędu. Linia przerywana przypuszczalne granice faz.



Rys.12. Molowe objętości benzenu w funkcji ciśnienia. ◆ rosnące ciśnienie, ▼ malejące ciśnienie, ○ z ²⁵, ■ ekstrapolacja niskotemperaturowych danych do temp. pokojowej ²⁸.

ciś. ≈ 30 GPa.

Benzen I krystalizuje w strukturze rombowej $Pbca$ (D_{2h}^{15}) z czterema cząsteczkami na jednostkową komórkę z_{el} . Struktura faz stałych benzenu II, III i IV jest jednoskośna z odpowiednio dwiema (II i III) i czterema (IV) cząsteczkami na jednostkową komórkę z_{el} . W tabeli 2 przedstawiono stałe sieciowe oraz objętości molowe benzenu I-IV w różnych ciśnieniach z_{el} . Dodatkowo objętości molowe benzenu jako funkcję ciśnienia przedstawia rys.12, na którym widoczne są skoki objętości charakterystyczne dla przejść fazowych 1-go rzędu.

Dokładne zbadanie linii topnienia p - T jest bardzo ważne, pozwala bowiem na obliczenie termodynamicznych własności substancji, opierając się np. na równaniu Clausiusa - Clapeyrona. Szczególnie dokładnie zbadano linię topnienia dla benzenu w zakresie ciśnień do ok. 200 MPa (np.³⁰⁻³³). Bardzo często do eksperymentalnych punktów topnienia dopasowuje się równanie Simona - Glatzela, które ma postać:

$$(p/a) = (T/T_0)^c - 1 \quad (20)$$

gdzie a , T_0 , c są parametrami. Np. Sun i in. w 1987 r.³¹ badając linię topnienia benzenu do 174 MPa wyznaczyli następujące parametry w równaniu (20): $a = 347.9$ MPa, $T_0 = 278.24$ K, $c = 2.7111$.

Równanie stanu podaje się często w postaci równania Tait'a:



$$(V_0 - V) / V_0 = \text{Cln}((B+p)/(B+p_0)) \quad (21)$$

Parametry tego równania dla benzenu w zakresie temperatur do 450 °C podali Gehring i Lentz ³⁴.

Dla krystalicznego benzenu równanie stanu w postaci:

$$V(p, T) = a_0(T) + a_1(T)p + a_2(T)p^2 \quad (22)$$

podał Figure i in. ³³. Wartości parametrów a_0 , a_1 , a_2 zależą od temperatury.

Równanie stanu benzenu w bardzo wysokich ciśnieniach (do 80 GPa) podano w pracy ³⁵ w 1984 r.

Zestawienie kilku własności termodynamicznych benzenu podaje tabela 3.

2.1.2. Chloroform.

Na rys.13 ²³ przedstawiono diagram fazowy chloroformu do 25 kbar oraz zmiany objętości chloroformu związane z przemianą fazową ciecz - ciało stałe. W ciśnieniu atmosferycznym temperatura topnienia wynosi - 63.5 °C ³⁷, w temperaturze pokojowej (T = 20 °C) ciśnienie krzepnięcia chloroformu określono na 5.15 kbar ²³.

Równania stanu ciekłego chloroformu w postaci równań Tait'a (21) przedstawiających zależność objętości od ciśnienia w stałych temperaturach z przedziału 273 do 348 K i ciśnieniach do 100 MPa zawiera praca ³⁹.

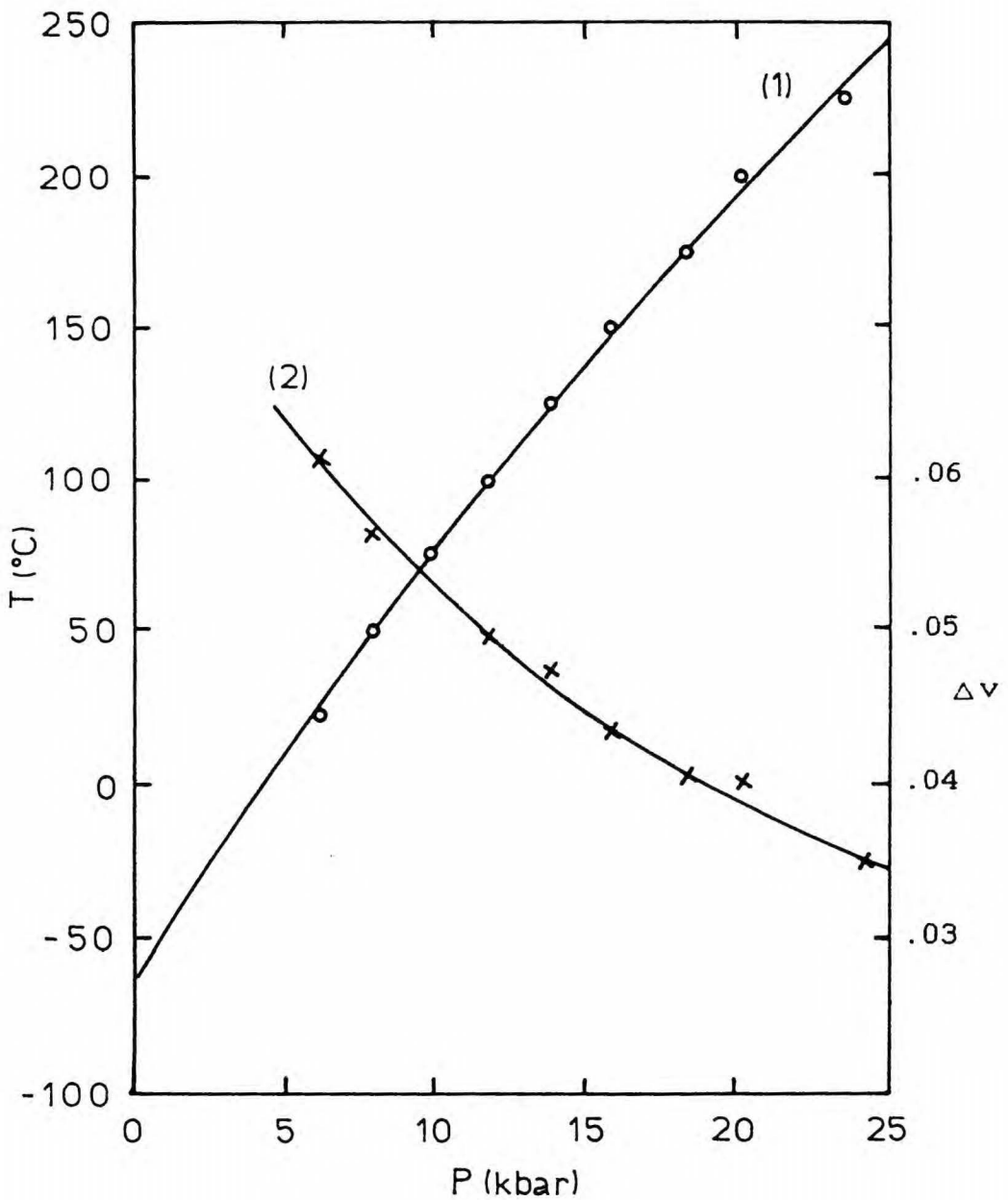
Chloroform krystalizuje w strukturze D_{2h}^{16} (Pnma) z czterema cząsteczkami na jednostkową komórkę o stałych

Tabela 3

Zestawienie kilku własności benzenu, chloroformu, metanolu, etanolu, 1- i 2-propanolu, 1-butanolu ^{37,86}).

związek	wzór	masa cząsteczkowa	temperatura topnienia w 1 atm (°C)	temperatura wrzenia w 1 atm (°C)	gęstość w 20 °C (g/cm ³)	ciepło topnienia (kcal/mol)
benzen	C ₆ H ₆	78.12	5.53	80.10	0.8790	2.351
chloroform	CHCl ₃	119.37	-63.55	61.15	1.4904	2.280
metanol	CH ₃ OH	32.04	-97.49	64.51	0.7915	0.757
etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46.07	-114.50	78.33	0.7893	1.200
1-propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	60.09	-126.20	97.15	0.8075*	1.241
2-propanol	CH ₃ CH(OH)CH ₃	60.09	-89.50	82.40	0.7851	1.248
1-butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	74.12	-89.53	117.73	0.8113*	1.218

*) gęstość w T = 15 °C



Rys.13. Diagram fazowy ciecz - ciało stałe $p(T)$ (krzywa 1) oraz zmiany objętości Δv podczas krzepnięcia (krzywa 2) dla chloroformu ²³⁾.

(zmiana objętości 1 g chloroformu = $\Delta v/\rho$, gdzie ρ - gęstość)

sięciowych $a = 7.485 \pm .005 \text{ \AA}$, $b = 9.497 \pm .010 \text{ \AA}$, $c = 5.841 \pm .010 \text{ \AA}$ [36].

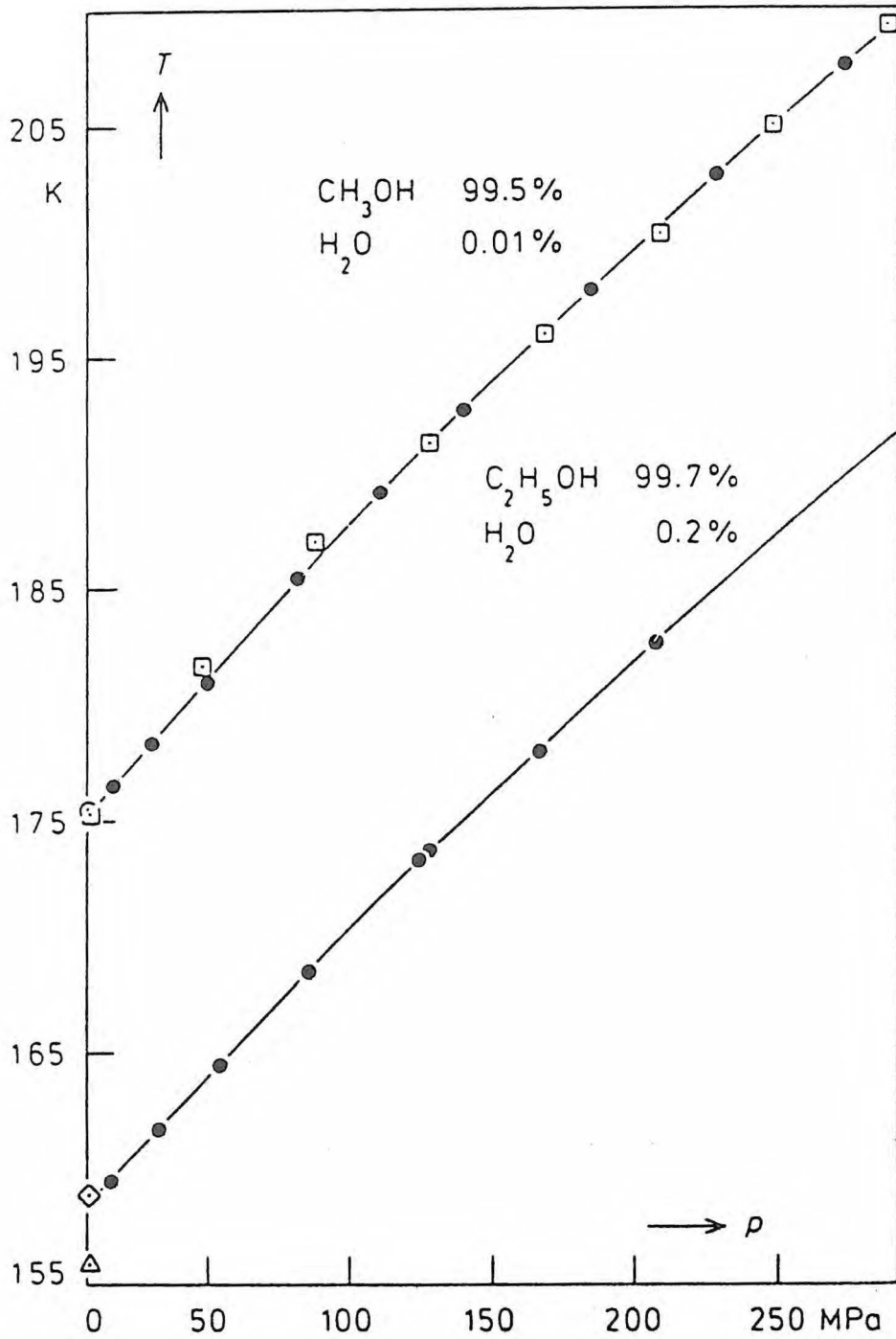
Kilka wybranych danych dla chloroformu przedstawia tabela 3.

2.1.3. Alkohole.

a) Metanol.

Linie topnienia metanolu do 300 MPa przedstawia rys.14 [40]. Linie te opisuje wzór Simona-Glatzela (20) o parametrach $a = 358.6 \text{ MPa}$, $T_0 = 175.17 \text{ K}$, $c = 3.2443$ [40]. Temperatura topnienia metanolu w ciśnieniu atmosferycznym wynosi $-97.49 \text{ }^\circ\text{C}$ [37] ($-94.9 \text{ }^\circ\text{C}$ [41], $-93.9 \text{ }^\circ\text{C}$ [42]). Zmiany objętości związane z przejściem fazowym ciecz - ciało stałe w ciśnieniu atmosferycznym wynoszą $\Delta v = 2.762 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [40] ($2.75 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [43]). Wartości Δv dla ciśnień do 35 kbar w $T = 25, 75, 125, 175 \text{ }^\circ\text{C}$ podaje praca [23].

Własności termodynamiczne ciekłego metanolu były badane przez wielu autorów np. [44-47]. Parametry równania Tait'a (21) dla metanolu w $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ i ciśnieniach do 800 bar wyznaczono w pracy [48]: $C = 0.230$, $B = 760 \text{ bar}$. W [49] podano równania stanu oraz izotermiczną ściśliwość metanolu w zakresie temperatur 298-489 K do 1040 bar, w [50] zależność objętości właściwej od ciśnienia w temperaturach 283 - 348 K i ciśnieniach do 350 MPa, w [51] p-V-T dane w przedziale temperatur 223-298 K do 3 kbar, w [52] w 203-263 K do 280 MPa. W wyższych ciśnieniach (do 6.8 GPa) wyznaczono prędkość dźwięku i gęstość metanolu jako funkcję ciśnienia w temperaturze $25 \text{ }^\circ\text{C}$ w pracy [53].



Rys.14. Linie topnienia dla metanolu i etanolu 40):

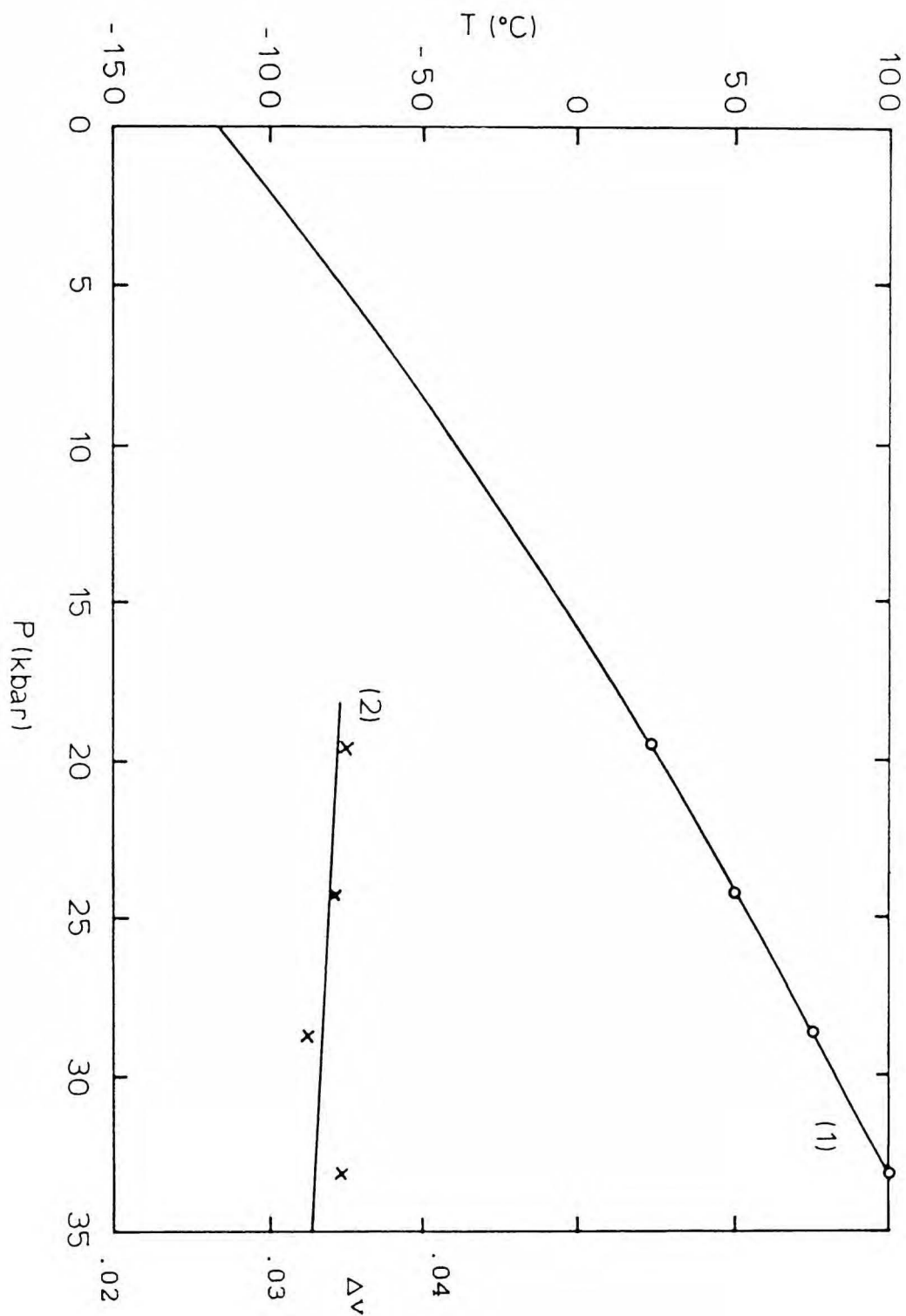
△ 23), ● 40), ○ 54), □ 59), ◇ 90).

Fizykochemiczne własności fazy stałej metanolu były badane np. w pracach ^{43,54-59}. Obserwowano trzy fazy stałe. Struktura krystaliczna α -fazy jest określona przez grupę C_{2h}^2 ($P2_1/m$) o stałych sieciowych w $T = -160$ °C $a = 4.53 \pm .03$ Å, $b = 4.69$ Å, $c = 4.91 \pm .03$ Å i kącie $\beta = 90^\circ \pm 3^\circ$, $z = 2$ (z - liczba cząsteczek w jednostkowej komórce) ³⁶. Struktura β -fazy jest D_{2h}^{17} ($Cmcm$). W $T = -110$ °C $a = 6.43 \pm .02$ Å, $b = 7.24 \pm .02$ Å, $c = 4.67 \pm .02$ Å, $z = 4$ ³⁶. Struktura drugiej β -fazy jest heksagonalna ³⁶.

b) Etanol.

Już w 1941 r. Bridgman ²³ przedstawił diagram fazowy etanolu do 35 kbar oraz zmiany objętości przy przejściu fazowym (rys.15). Parametry równania Simona-Glatzela opisującego linię topnienia etanolu do 3 kbar podaje praca ⁴⁰, gdzie $a = 436.9$ MPa, $T_0 = 158.37$ K, $c = 2.6432$ (rys.14). W ciśnieniu atmosferycznym temperatura topnienia wynosi -114.5 °C ³⁷ (-111.8 °C ⁴², -112.3 °C ⁴¹). Parametry równania Tait'a (21) dla ciekłego etanolu w $T = 20$ °C i ciśnieniach do 800 bar wynoszą: $C = 0.211$, $B = 830$ bar ⁴⁸. Zależność $V(p)$ w przedziale temperatur 283-348 K w ciśnieniach do 350 MPa wyznaczono w ⁵⁰, zaś w wysokich ciśnieniach (do 3.2 GPa) gęstość metanolu w funkcji ciśnienia w $T = 298$ K podano w pracy ⁵³.

Termodynamiczne własności etanolu w ciśnieniu atmosferycznym poniżej punktu topnienia przedstawiają m.in. prace ⁶⁰⁻⁶³. Bardzo szybkie schłodzenie cieczy poniżej 90 K daje fazę szkła, która przechodzi po ogrzaniu w



Rys.15. Diagram fazowy ciec - ciało stałe $p(T)$ (krzywa 1) oraz zmiany objętości Δv podczas krzepnięcia (krzywa 2) dla etanolu [23].

(zmiana objętości 1 g etanolu = $\Delta v / \rho$, gdzie ρ - gęstość)

metastabilny, później zaś w stabilny kryształ, topiący się w 159 K.

c) 1-propanol i 2-propanol.

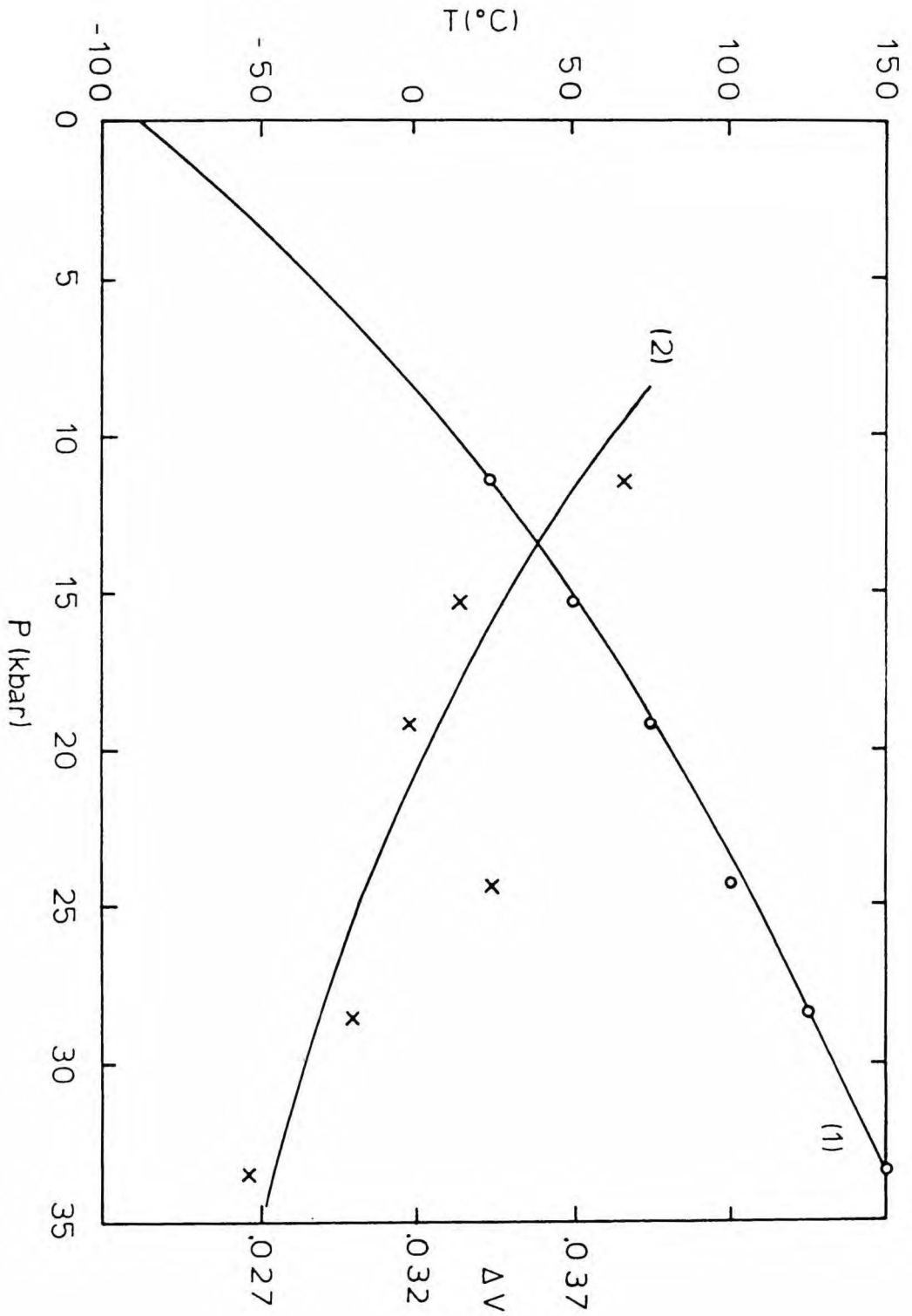
Temperatury krzepnięcia 1-propanolu i 2-propanolu w ciśnieniu 1 atm wynoszą odpowiednio -126.2 oraz -89.5 °C³⁷⁾. Parametry równania Tait'a w $T = 20$ °C w ciśnieniach do 800 bar dla ciekłego 1-propanolu podaje praca⁴⁸⁾: $C = 0.233$, $B = 630$ bar. Zależności p - V - T dla 1-propanolu i 2-propanolu wyznaczono w⁵⁰⁾ w temperaturach 283-348 K i ciśnieniach do 350 MPa.

Termodynamiczne własności 1-propanolu kryształu, szkła i cieczy w $T = 0 - 370$ K w ciśnieniu atmosferycznym mierzyli autorzy prac m.in. ^{41,44)}. Niskotemperaturowe własności 2-propanolu dotyczące m.in. przejść fazowych badano w pracach np. ^{41,45-48)}.

d) 1-butanol.

W 1941 r. ²³⁾ Bridgman zmierzył warunki przejścia fazowego ciecz - ciało stałe dla butanolu do 35 kbar oraz określił związane z tym przejściem zmiany objętości (rys.16). Temperatura krzepnięcia butanolu w ciśnieniu atmosferycznym wynosi -89.53 °C³⁷⁾. Gęstość butanolu w funkcji ciśnienia do 20 MPa w temperaturach 298 - 400 K mierzono w pracy⁴⁹⁾. Niskotemperaturowe własności 1-butanolu zaprezentowane są m.in. w pracach^{70,71)}.

Kilka wybranych danych dla alkoholi przedstawia tab.3.



Rys.16. Diagram fazowy ciecz - ciało stałe $p(T)$ (krzywa 1) oraz zmiany objętości Δv podczas krzepnięcia (krzywa 2) dla n-butanolu [23].

(zmiana objętości 1 g butanolu = $\Delta v / \rho$, gdzie ρ - gęstość)

2.2. Układy dwuskładnikowe.

2.2.1. Skład faz w równowadze jako funkcja temperatury i ciśnienia ^{1,3,72}.

W układzie dwuskładnikowym dwufazowym warunkiem równowagi dyfuzyjnej jest równość potencjałów chemicznych dla każdego składnika w obu fazach l i s:

$$\mu_j^l = \mu_j^s \quad (23)$$

Wstawiając wzór (3) na potencjał chemiczny do wzoru (23) i przekształcając otrzymujemy:

$$R \ln \frac{x_j^l f_j^l}{x_j^s f_j^s} = \frac{\mu_j^{os} - \mu_j^{ol}}{T} \quad (24)$$

gdzie μ_j^{ol} i μ_j^{os} są potencjałami standardowymi dla fazy l i s odpowiednio.

Korzystając ze wzoru na różniczkę zupełną (μ_j^o/T):

$$d(\mu_j^o/T) = H_j^o d(1/T) + (V_j^o/T) dp \quad (25)$$

oraz wstawiając (25) do (24) otrzymujemy:

$$d((\mu_j^{os} - \mu_j^{ol})/T) = (H_j^{os} - H_j^{ol}) d(1/T) + ((V_j^{os} - V_j^{ol})/T) dp \quad (26)$$

Najczęściej przemiany fazowe przeprowadzane są w warunkach stałego ciśnienia lub stałej temperatury. Uzasadnione jest więc rozpatrzenie dwóch przypadków:

a) $p = \text{const.}$ - przemiana izobaryczna,

b) $T = \text{const.}$ - przemiana izotermiczna.

Całkując (26) od temperatury topnienia czystego składnika j do T , w warunkach stałego ciśnienia otrzymuje się następujące wyrażenie na izobare :

$$R \ln \frac{x_j^l f_j^l}{x_j^s f_j^s} = - \int_{T^0}^T \Delta H_j^0 d(1/T) \quad (27)$$

gdzie $\Delta H_j^0 = H_j^{0l} - H_j^{0s}$ jest entalpia topnienia.

Zaś dla izotermy ($T = \text{const.}$):

$$RT \ln \frac{x_j^l f_j^l}{x_j^s f_j^s} = - \int_{p^0}^p \Delta V_j^0 dp \quad (28)$$

gdzie $\Delta V_j^0 = V_j^{0l} - V_j^{0s}$ jest zmiana objętości podczas krzepnięcia. Obliczenie całki we wzorze (28) wymaga znajomości równań stanu.

Wzory (27) i (28) zostały wyprowadzone przy założeniu mieszalności składników w fazie ciekłej i stałej. W roztworze dwuskładnikowym w przypadku mieszalności w fazie ciekłej i niemieszalności w fazie stałej, gdy faza stała składa się wyłącznie z kryształów składnika j to $x_j^s f_j^s = 1$ i wzory (27), (28) ulegają uproszczeniu:

a) w warunkach stałego ciśnienia

$$R \ln x_j^l f_j^l = - \int_{T^0}^T \Delta H_j^0 d(1/T) \quad (29)$$

b) w warunkach stałej temperatury

$$RT \ln x_j^l f_j^l = - \int_{p^0}^p \Delta V_j^0 dp \quad (30)$$

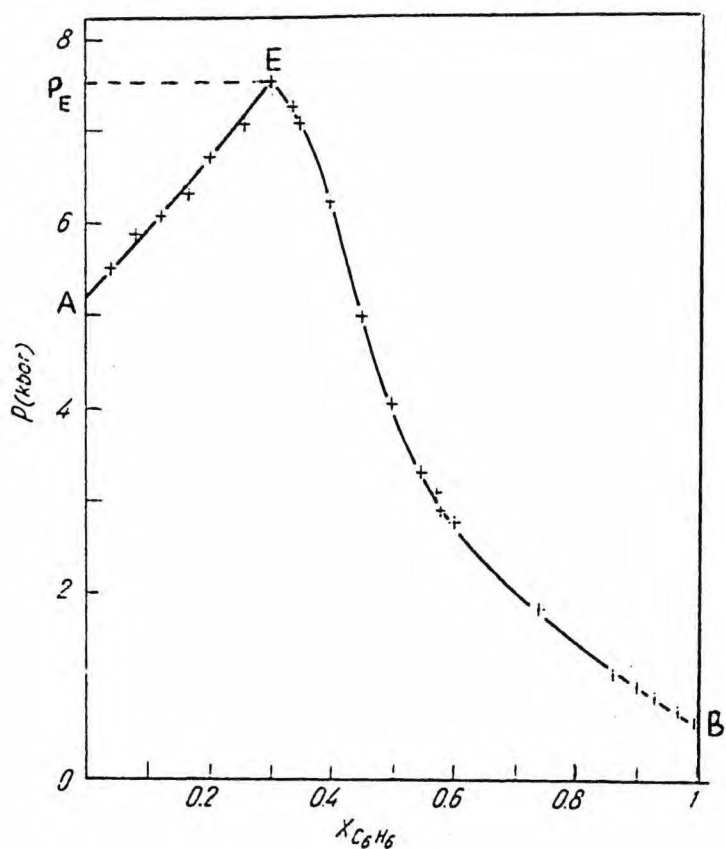
W zależności od mieszalności lub niemieszalności w

fazach ciekłej i stałej diagramy fazowe układów dwuskładnikowych stanowiące zależności składu w równowadze fazowej od ciśnienia lub temperatury przedstawiają dużą różnorodność typów.

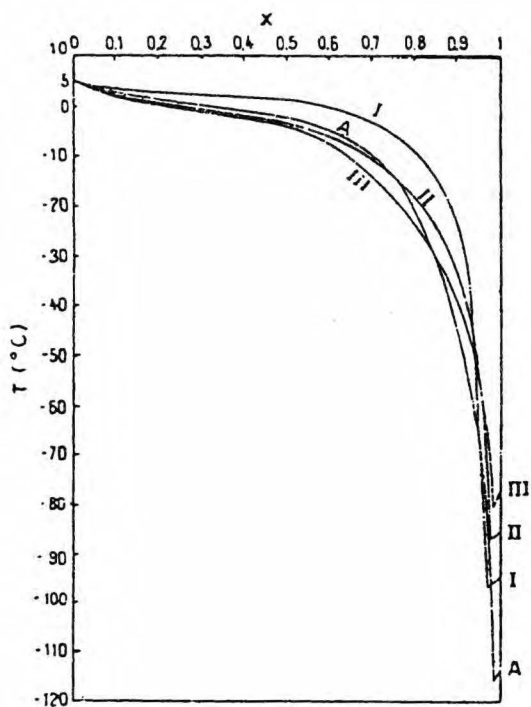
2.2.2. Rodzaje diagramów fazowych dla układów dwuskładnikowych ^{1,73}.

Utworzenie wspólnej siatki krystalicznej przez różne cząsteczki z reguły jest bardzo utrudnione. Dlatego bardzo często wytrącające się z mieszaniny kryształy są czystymi składnikami. Tego typu mieszaniny nazywamy eutektykami prostymi (składniki są całkowicie mieszalne w fazie ciekłej natomiast całkowicie niemieszalne w fazie stałej). Przykładem układu eutektycznego prostego może być mieszanina benzen - chloroform (rys.17) w $T = 293 \text{ K}$ ^{3e}. Na rys.17 pole poniżej krzywej AEB odpowiada jednej fazie ciekłej. Linie AE i BE opisują równowagę odpowiednio: cieczy i stałego chloroformu (AE) oraz cieczy i stałego benzenu (BE). W ciśnieniach powyżej p_E nie ma już fazy ciekłej. W temperaturze 293 K dla mieszanin benzenu z chloroformem ciśnienie eutektyczne wynosi 754 MPa ^{3e}, zaś w stałym ciśnieniu atmosferycznym punkt eutektyczny jest scharakteryzowany przez temperaturę $T = 191 \text{ K}$ i skład $x_D = 0.26$ (x_D - ułamek molowy benzenu w mieszaninie) ⁷⁴.

Dla układów benzen - metanol, - etanol, - isopropanol, - n-butanol w ciśnieniu atmosferycznym punkt eutektyczny występuje dla składu $x_{alk} > 0.9$ - rys.18 ⁷⁵ (x_{alk} - ułamek molowy alkoholu w mieszaninie). Kształt tych krzywych



Rys.17. Cisnienia krzepnięcia mieszanin benzen - chloroform w $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ».



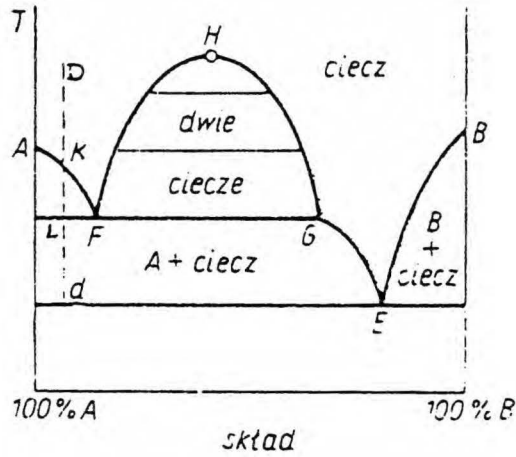
Rys.18. Krzywe równowagi ciecz - ciało stałe w ciś. 1 atm dla układów: I. benzen - metanol, A. benzen - etanol, II. benzen - isopropanol, III. benzen - n-butanol ».

wskazuje na pewną niemieszalność alkoholu z benzenem ⁷⁵⁾.

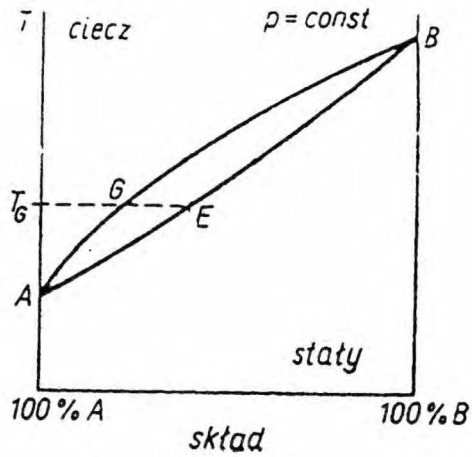
Typowy diagram fazowy układu złożonego ze składników całkowicie niemieszalnych w fazie stałej i częściowo mieszalnych w fazie ciekłej przedstawiono na rys.19 (układ eutektyczny z dwiema fazami ciekłymi). Jeżeli oziębiamy mieszaninę o składzie odpowiadającym punktowi D, to w punkcie K pojawiają się kryształy czystego składnika A i skład cieczy zmienia się wzdłuż linii AF. W temperaturze odpowiadającej punktowi L pojawiają się dwie fazy ciekłe - o składzie F i G. Temperatura układu nie zmienia się dopóki nie zniknie faza ciekła F. Jeżeli nadal obniżamy temperaturę, to mieszanina zachowuje się jak zwykły eutektyk. Przykładami układów z częściową mieszalnością w fazie ciekłej mogą być: kwas benzoesowy - woda oraz fenol - woda ⁷³⁾.

Cisnienie krzepnięcia układu, w którym składniki są całkowicie mieszalne w fazie stałej i ciekłej, zmienia się w sposób ciągły od ciśnienia krzepnięcia jednego składnika do ciśnienia krzepnięcia drugiego składnika. Typowy diagram fazowy takiego układu przedstawiono na rys.20, na którym linia AEB tzw. solidus pokazuje składy fazy stałej, zaś linia AGB tzw. likwidus składy fazy ciekłej, będących w równowadze. W temperaturze np. T_G z faza ciekła o składzie G współistnieje faza stała o składzie E. Przykładem układu z mieszalnością składników w fazie stałej może być benzen - tiofen w temperaturze 293 K ⁷⁴⁾.

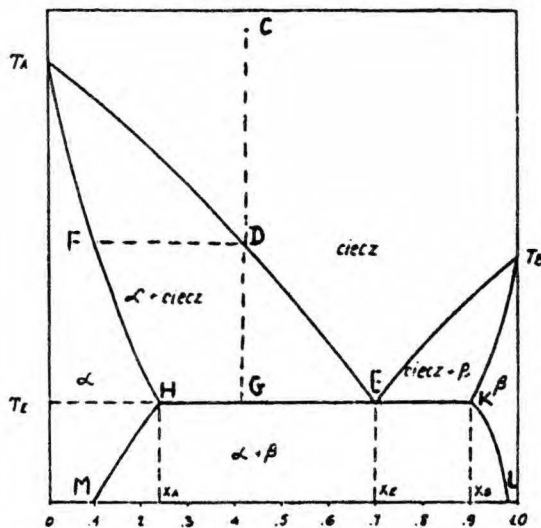
Typowy diagram fazowy układu z ograniczoną mieszalnością składników w fazie stałej przedstawia rys.21. Schładzając mieszaninę o składzie odpowiadającym punktowi C



Rys.19. Typowy diagram fazowy układu o składnikach częściowo mieszalnych w fazie ciekłej ¹⁾.



Rys.20. Typowy diagram fazowy układu o składnikach całkowicie mieszalnych w fazie stałej i ciekłej ¹⁾.



Rys.21. Typowy diagram fazowy układu z ograniczoną mieszalnością składników w fazie stałej ²⁾.

dochodzimy do punktu D, gdzie zaczyna powstawać faza stała, której skład zmienia się zgodnie z krzywą solidusu od punktu F do H, zaś skład cieczy zgodnie z krzywą likwidusu od punktu D do E. W temperaturze T_E pojawia się nowa faza stała o składzie K. Układ pozostaje w stałej temperaturze dopóki nie zniknie faza ciepla. Po dalszym schłodzeniu składy kryształów zmieniają się zgodnie z krzywymi HM i KL. Przykładem układu z ograniczoną mieszalnością składników w fazie stałej może być benzen - pirydyna [9].

Wymieniono tu tylko niektóre (najprostsze) typy diagramów fazowych, które mogą być wyznaczone w stałej temperaturze lub w stałym ciśnieniu.

2.2.3. Równowaga ciecz - ciało stałe w warunkach stałego ciśnienia [1, 72].

Krzywa określająca równowagę ciecz - ciało stałe w warunkach stałego ciśnienia może być wyznaczona ze wzoru (27). Do obliczenia całki po prawej stronie równania (27) niezbędna jest zależność entalpii topnienia od temperatury. Można ją przedstawić następująco:

$$\Delta H_j^0(T) = \Delta H_j^0(T_j^0) + \Delta C_j^0 dT \quad (31)$$

gdzie $\Delta H_j^0(T_j^0)$ jest entalpią topnienia w temperaturze T_j^0 topnienia składnika j , zaś $\Delta C_j^0 = C_j^{0l} - C_j^{0s}$ jest różnicą pojemności cieplnych pod stałym ciśnieniem odpowiednio fazy ciekłej i stałej składnika j .

Gdy nie znana jest zależność ΔC_j^0 od temperatury,

konieczne jest wprowadzenie pewnych przybliżeń. W niektórych przypadkach nie popełnia się dużego błędu korzystając z założenia:

$$\Delta C_j^0 = 0 \quad (32)$$

co prowadzi do warunku:

$$\Delta H_j^0(T) = \Delta H_j^0(T_j^0) = \text{const.} \quad (33)$$

czyli do entalpii topnienia nie zależącej od temperatury. W tym przypadku wzór (27) sprowadza się do wyrażenia:

$$\ln \frac{x_j^l f_j^l}{x_j^s f_j^s} = - \frac{\Delta H_j^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_j^0} \right) \quad (34)$$

Dla idealnej mieszaniny dwuskładnikowej z całkowitą mieszalnością składników w fazie ciekłej i niemieszalnością w fazie stałej (złożonej ze składnika 1-go) wzór (34) upraszcza się następująco:

$$\ln x_1 = - \frac{\Delta H_1^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right) \quad (35)$$

Bardziej skomplikowane wyrażenie na krzywą krzepnięcia otrzymuje się, gdy nie mogąc stosować przybliżenia (32), założy się, że ΔC_j^0 nie zależy od temperatury i jest równe różnicy pojemności cieplnych cieczy i ciała stałego w temperaturze topnienia składnika j:

$$\Delta C_j^0(T) = \Delta C_j^0(T_j^0) = \text{const.} \quad (36)$$

Wtedy krzywa równowagi jest opisana wzorem:

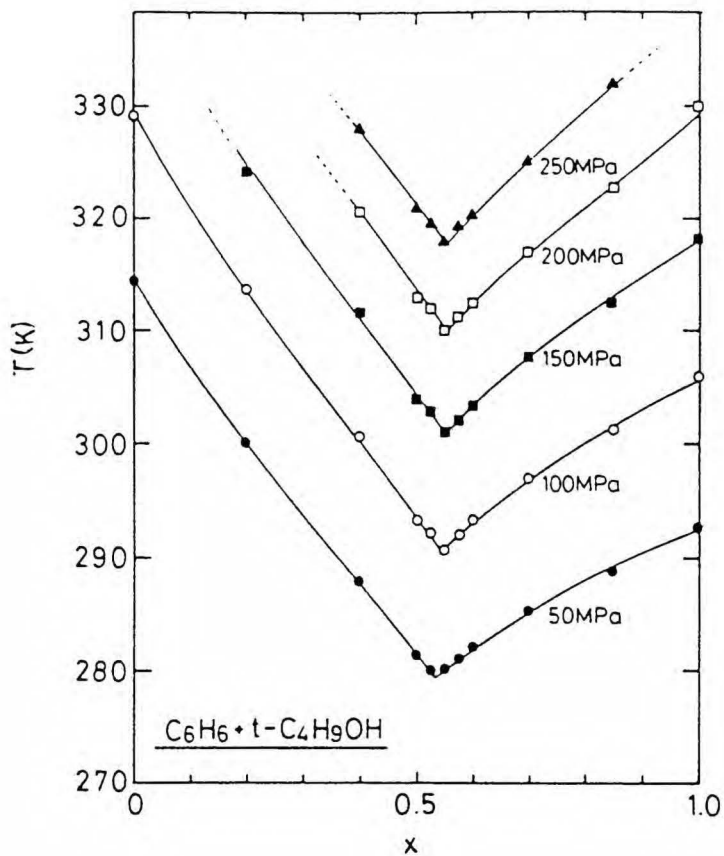
$$-\ln \frac{x_j^l f_j^l}{x_j^s f_j^s} = \frac{\Delta H_j^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_j^0} \right) - \frac{\Delta C_j^0}{R} \left(\ln \frac{T}{T_j^0} + \frac{T_j^0}{T} - 1 \right) \quad (37)$$

Dla idealnego eutektyku ze składnikiem 1-ym w fazie stałej wzór (37) przekształca się w wyrażenie:

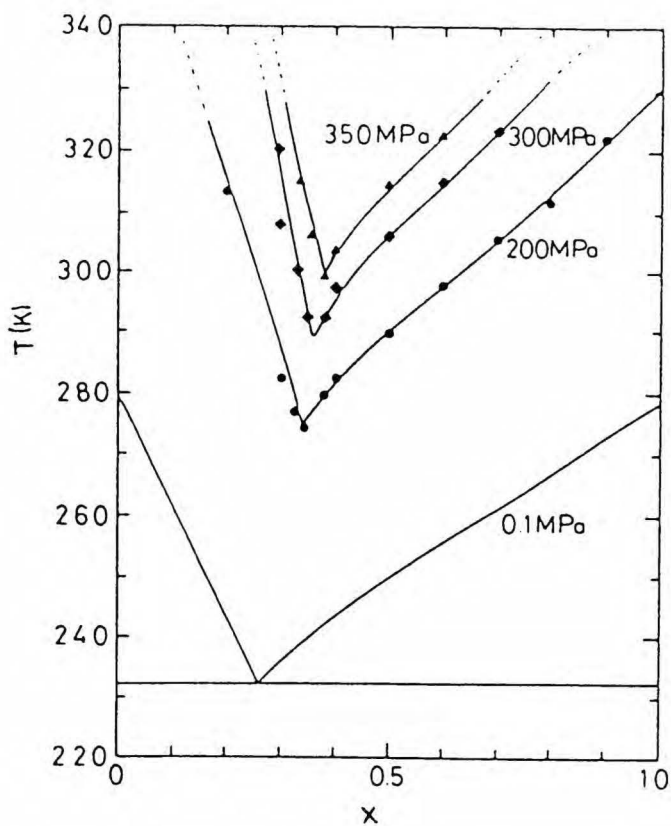
$$-\ln x_1 = \frac{\Delta H_1^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right) - \frac{\Delta C_1^0}{R} \left(\ln \frac{T}{T_1^0} + \frac{T_1^0}{T} - 1 \right) \quad (38)$$

Ze wzoru (38) wynika, że dla mieszanin idealnych z całkowitą niemieszalnością składników w fazie stałej diagram fazowy w stałym ciśnieniu można skonstruować znając temperaturę topnienia, entalpię topnienia i pojemność cieplną jednego z czystych składników. Oczywiście w rachunku błędów niezbędne jest uwzględnienie przyjętych wcześniej przybliżeń.

Eksperymentalne badania warunków izobarycznych przejść fazowych dla mieszanin dwuskładnikowych przeprowadzano najczęściej (ze zrozumiałych względów) w stałym ciśnieniu atmosferycznym (np. 77, 78). Można jednak znaleźć w literaturze sporo prac dotyczących przemian izobarycznych w wyższych ciśnieniach (np. 79). Jaki może być wpływ ciśnienia na przebieg diagramu fazowego prezentują rys. 22 i 23. Na rys. 22 przedstawiono temperatury krzepnięcia w funkcji składu dla pięciu różnych ciśnień dla układu eutektycznego benzen - 2-metyl-2-propanol. Pod wpływem ciśnienia (do 250 MPa) następuje niewielkie przesunięcie punktu eutektycznego 80. Przykładem układu, w którym ciśnienie ma większy wpływ na przebieg diagramu fazowego



Rys.22. Diagram fazowy ciecz - ciało stałe dla układu benzen - 2-metyl-2-propanol w kilku stałych ciśnieniach p_0 .



Rys.23. Diagram fazowy ciecz - ciało stałe dla układu benzen - cykloheksan w kilku stałych ciśnieniach p_0 .

może być mieszanina benzen - cykloheksan (rys.23)^[1],
(wyraźniejsze przesunięcie punktu eutektycznego).

W pomiarach kriometrycznych można wyznaczać w warunkach stałego ciśnienia nie tylko temperaturę pojawienia się cieczy i zaniku kryształów ale również stany pośrednie o różnym stosunku ilości fazy stałej i ciekłej. Metody kriometryczne przydatne są zwłaszcza w obszarze stężeń granicznych.

2.2.4. Kriometria roztworów rozcieńczonych ^[1,72].

Dla dwuskładnikowych układów eutektycznych, gdy faza stała składa się wyłącznie z pierwszego składnika, w warunkach stałego ciśnienia, zgodnie z (34) słuszny jest następujący wzór:

$$\ln x_1 f_1 = - \frac{\Delta H_1^0 \Delta T}{RT_1 T_1^0} \quad (39)$$

gdzie $\Delta T = T_1^0 - T_1$ to różnica między temperaturą krzepnięcia czystego rozpuszczalnika - składnika 1-go - T_1^0 a temperaturą, w której pojawiają się kryształy rozpuszczalnika w roztworze.

Dla roztworu bardzo rozcieńczonego ($x_2 \ll 1$) słuszne są następujące przybliżenia:

$$f_1 \approx 1 \quad (40)$$

$$\ln x_1 = \ln(1-x_2) \approx -x_2 \quad (41)$$

$$T_1 \approx T_1^0 \quad (42)$$

Stosując te przybliżenia oraz wzór (39) otrzymuje się:

$$\Delta T = \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta H_1^0} x_2 \quad (43)$$

czyli:

$$\Delta T = \sigma m_2 \quad (44)$$

gdzie m_2 - molalność roztworu powiązana z ułamkiem molowym x_2 i masa cząsteczkowa rozpuszczalnika M_1 , w roztworach bardzo rozcieńczonych, w następujący sposób:

$$x_2 = m_2 10^{-3} M_1 \quad (45)$$

zas σ to stała kriometryczna równa:

$$\sigma = \frac{R M_1 (T_1^0)^2}{10^3 \Delta H_1^0} \quad (46)$$

Dla benzenu stała kriometryczna σ wynosi 5.08 °C.

Jak widać ze wzoru (44) przy przyjętych założeniach (40)-(42) obniżenie kriometryczne nie zależy od natury rozpuszczonego składnika. Nie zawsze jednak istnieje możliwość skorzystania z przybliżeń (40)-(42). Niekiedy nawet dla stężeń granicznych mogą zachodzić zjawiska odchylenia od doskonałości. Może to być związane np. z asocjacją lub dysocjacją cząsteczek rozpuszczonej substancji wiążące się odpowiednio ze zmniejszeniem lub zwiększeniem efektywnej liczby cząsteczek, zmieniające efekt obniżenia temperatury w porównaniu z teoretycznym.

2.2.5. Wyznaczanie równowagi ciecz - ciało stałe w warunkach stałej temperatury.

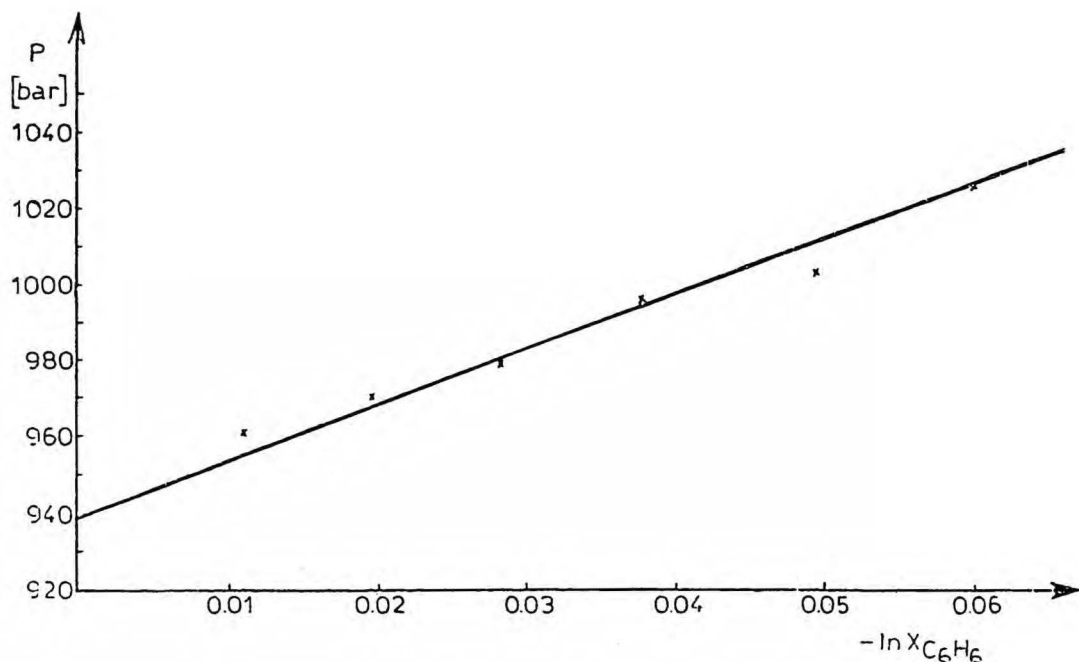
Ilość dostępnej literatury dotyczącej eksperymentalnych pomiarów presometrycznych (w stałej temperaturze) oraz ich opracowań teoretycznych jest stosunkowo niewielka. Teoretyczne podstawy presometrii dla układów eutektycznych przedstawił Baranowski ^{74,81}, który w analogii do wyrażen kriometrycznych znalazł wzory opisujące krzywe izotermiczne oraz zmierzył krzywą równowagi ciecz - ciało stałe dla układu benzen - chloroform w stałej temperaturze 20 °C w wysokich ciśnieniach - do ok. 8 kbar. Diagram fazowy wyznaczono na podstawie zależności ciśnienia w mieszaninie od jej objętości dla różnych składów układu.

W podobny sposób Baranowski i Moroz ^{74,82} wyznaczali diagramy fazowe układów benzen - tiofen oraz benzen - toluen w warunkach izotermicznych. Diagram fazowy układu benzen - tiofen w $T = 20$ °C ze względu na całkowitą mieszalność składników w fazie stałej i ciekłej przedstawia linię ciągłą od ciśnienia krzepnięcia benzenu do ciśnienia krzepnięcia toluenu. W wyższych temperaturach (30, 40, 50, 70, 90 °C) zmienia się zupełnie kształt krzywych izotermicznych. Układ staje się eutektykiem. Ze względu na stosunkowo wysoką temperaturę (do 90 °C), pomiary wymagały ciśnień ponad 10 kbar. Jeszcze wyższe ciśnienia (ponad 15 kbar) były zastosowane dla układu benzen - toluen, którego diagramy fazowe zmierzono w dwóch stałych temperaturach 20 i 30 °C w pełnym zakresie składów.

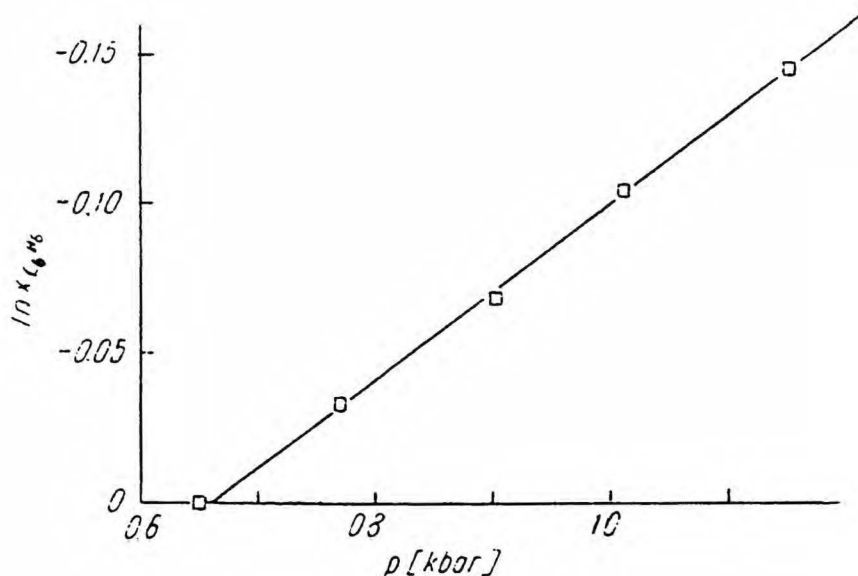
Inną metodę obserwowania przejścia fazowego ciecz -

ciało stałe w wysokich ciśnieniach przedstawili Nagaoka i Makita^{20, 21, 23}. Optycznie badano m.in. układy benzen - cykloheksan, benzen - 2-metyl-2-propanol, benzen - czterochlorek węgla. Pomiary izotermiczne przeprowadzono w szerokim zakresie składów (głównie w obszarze składów eutektycznych) w ciśnieniach do 300 MPa²⁰ i 500 MPa^{21, 23}.

Zastosowanie metody presometrycznej do badania własności roztworów rozcieńczonych w wysokich ciśnieniach, poprzez wyznaczanie warunków równowagi ciecz - ciało stałe, to sposób opisywania roztworów, który prawie nie był spotykany w literaturze. Właściwie tylko dwie prace^{4, 32} dotyczą równowag fazowych w roztworach rozcieńczonych, w wysokich ciśnieniach. W pracy⁴ dla rozcieńczonych roztworów metanolu w benzenie w temperaturach 25, 35, 40, 50 °C na podstawie izotermicznych krzywych krzepnięcia wyznaczono objętości nadmiarowe benzenu w roztworze. Na rys. 24 przedstawiono krzywą krzepnięcia dla tego układu w T = 30 °C dla rozcieńczonych roztworów metanolu w benzenie. Do punktów eksperymentalnych autorzy pracy⁴ dopasowali linię prostą. Również prostoliniową zależność ciśnienia krzepnięcia od logarytmu ułamka molowego benzenu w rozcieńczonych roztworach chloroformu w benzenie w T = 20 °C otrzymano w pracy³² (rys.25). Należy podkreślić, że zwłaszcza w obszarze stężeń granicznych wymagana jest duża dokładność pomiaru ciśnienia. Pomiary ciśnienia w pracach^{4, 32} były wykonywane przy pomocy cewek manganinowych, więc nie mogły dotyczyć roztworów bardzo rozcieńczonych (zbyt mała dokładność ciśnienia). Np. w pracy³² najmniejsza



Rys.24. Ciśnienia krzepnięcia rozcieńczonych roztworów metanolu w benzenie w funkcji logarytmu ułamka molowego benzenu w $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ [4].



Rys.25. Ciśnienia krzepnięcia rozcieńczonych roztworów chloroformu w benzenie w funkcji logarytmu ułamka molowego benzenu w $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ [3].

zawartość chloroformu w mieszaninie wynosiła $x_{ch} \approx 0.04$.

Również rozcieńczone roztwory były przedmiotem badań w pracy ³⁴, gdzie opracowano metodę wyznaczania składu roztworu na podstawie różnicy ciśnienia krzepnięcia roztworu i czystego rozpuszczalnika. Pomiary ciśnień krzepnięcia rozcieńczonych roztworów chlorku potasu w wodzie wykonano w $T = 0$ °C. Ponieważ rozpuszczalnikiem była woda, doprowadzenie do krzepnięcia wymagało nie jak w poprzednich przypadkach podniesienia lecz obniżenia ciśnienia.

2.2.6. Izotermiczny diagram fazowy związków o składnikach niemieszalnych w fazie stałej ^{38,76,85}.

Podstawy teoretyczne wyznaczania diagramów fazowych mieszanin eutektycznych w stałej temperaturze podał Baranowski ³⁸. Przemianę izotermiczną układu eutektycznego opisuje wzór (30). Do obliczenia całki po prawej stronie tego równania niezbędna jest zależność Δv_j^0 od ciśnienia. W tym celu można skorzystać ze wzoru na ściśliwość:

$$\gamma_j = - \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_T \quad (47)$$

Przy założeniu, że ściśliwość nie zależy od ciśnienia, wzór (47) prowadzi do wyrażen:

$$v_j^l(p) = v_j^{0l}(p_j^0) \exp(\gamma_j^{0l}(p_j^0 - p)) \quad (48)$$

$$v_j^s(p) = v_j^{0s}(p_j^0) \exp(\gamma_j^{0s}(p_j^0 - p)) \quad (49)$$

gdzie p_j^0 - ciśnienie krzepnięcia czystego składnika j ,
 κ_j^{01} i κ_j^{0S} to odpowiednio ściśliwości fazy ciekłej i
 stałej. Po podstawieniu wyrażen (48) i (49) do (30)
 otrzymuje się po scalkowaniu:

$$\ln x_j^l f_j^l = \frac{v_j^{01}(p_j^0)}{RT\kappa_j^{01}} (1 - \exp(\kappa_j^{01}(p_j^0 - p))) +$$

$$- \frac{v_j^{0S}(p_j^0)}{RT\kappa_j^{0S}} (1 - \exp(\kappa_j^{0S}(p_j^0 - p))) \quad (50)$$

Upraszczając równania (48) i (49), opisujące zależność
 objętości obu faz od ciśnienia, tzn. rozwijając prawa
 stronę tych wyrażen w szereg i biorąc dwa pierwsze czlony
 tego rozwinięcia otrzymujemy:

$$v_j^l(p) = v_j^{01}(p_j^0) (1 - \kappa_j^{01} p) \quad (51)$$

$$v_j^S(p) = v_j^{0S}(p_j^0) (1 - \kappa_j^{0S} p) \quad (52)$$

W tym przypadku eutektyczny diagram fazowy opisany jest
 równaniem:

$$-RT \ln x_j^l f_j^l = \Delta v_j^0(p_j^0) (p - p_j^0) - (1/2) (\Delta v_j^0(p_j^0) \kappa_j) (p - p_j^0)^2 \quad (53)$$

gdzie przyjęto oznaczenia:

$$\Delta v_j^0(p_j^0) = v_j^{01}(p_j^0) - v_j^{0S}(p_j^0) \quad (54)$$

$$\Delta v_j^0(p_j^0) \kappa_j = v_j^{01}(p_j^0) \kappa_j^l - v_j^{0S}(p_j^0) \kappa_j^S \quad (55)$$

Wyrażenie na diagram fazowy może mieć prostszą formę, jeżeli założymy we wzorze (30), że Δv_j^0 nie zależy od ciśnienia, tzn.:

$$\Delta v_j^0(p) = \Delta v_j^0(p_j^0) = \text{const.} \quad (56)$$

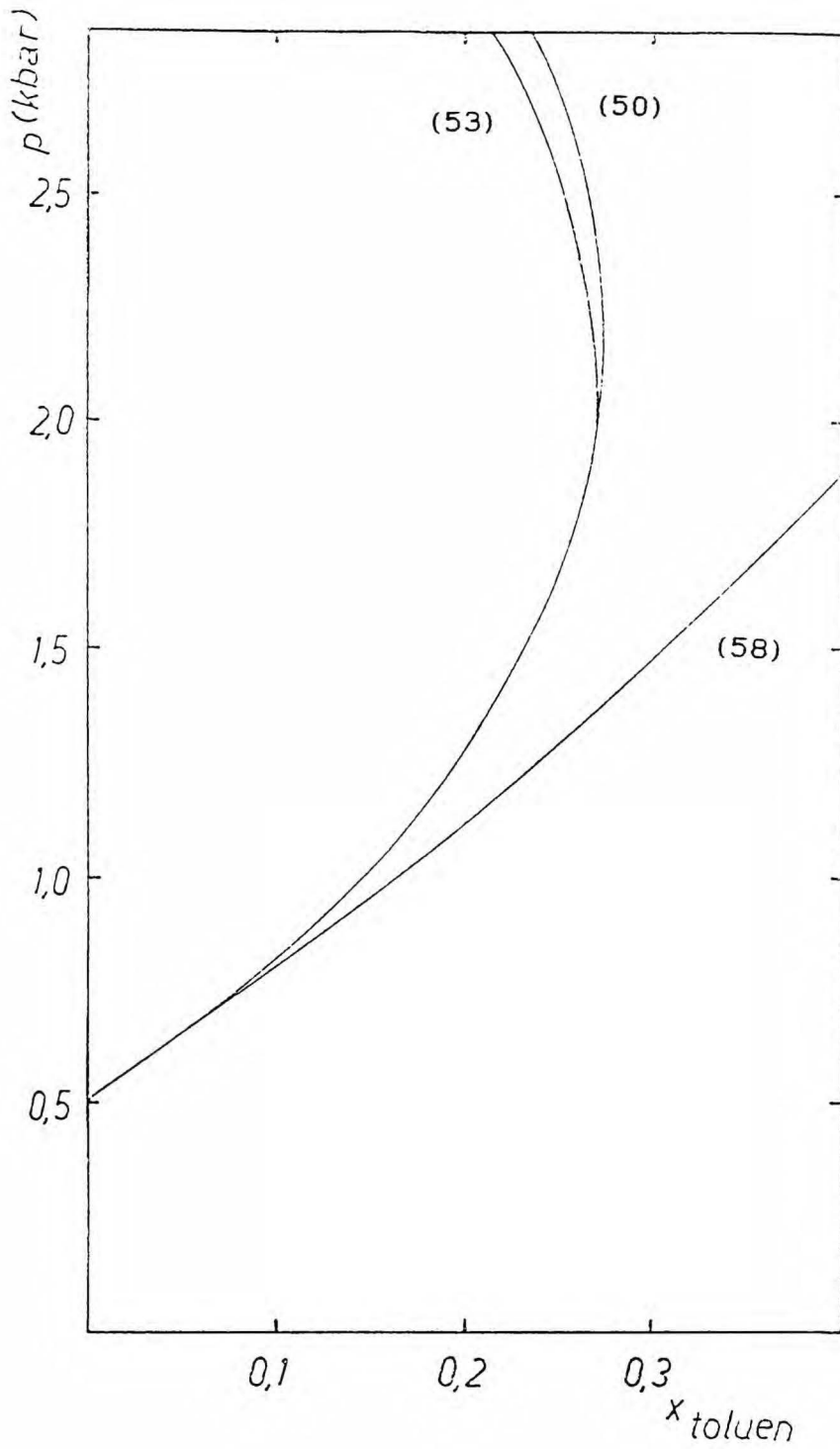
Wtedy otrzymuje się:

$$RT \ln x_j^1 f_j^1 = - \Delta v_j^0(p_j^0) (p - p_j^0) \quad (57)$$

Przy założeniu, że $f_j^1 = 1$ do wyznaczenia przybliżonego diagramu fazowego wystarczy znajomość $\Delta v_j^0(p_j^0)$ oraz p_j^0 dla czystego składnika j.

$$RT \ln x_j^1 = - \Delta v_j^0(p_j^0) (p - p_j^0) \quad (58)$$

W celu sprawdzenia dla jakich składów mieszanin oraz w jakim zakresie ciśnień rozsądne jest stosowanie przybliżeń (48) i (49) lub (51) i (52) lub (56) znaleziono w literaturze ²⁵ i przedstawiono na rys.26 wyniki obliczeń diagramu fazowego dla mieszaniny benzen - toluen w T = 20 °C. Obliczenia w pracy ²⁵ były przeprowadzone na podstawie wzorów (50), (53) i (58). Z rysunku widać, że dla stężeń do około 10 % molowych toluenu, gdzie ciśnienie nie przekracza 1 kbar przyjęte uproszczenia w zależności objętości od ciśnienia nie mają znaczącego wpływu na wyniki obliczeń. Dla większych niż 10 % molowych składów, wzory (53) i (50) dają nieprawdopodobne zakrzywienie krzywych w kierunku składów o większej zawartości benzenu. Wyniki te



Rys.26. Diagram fazowy ciecz - ciało stałe dla układu benzen - toluen w $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ obliczony ze wzorów 50, 53 i 58.

świadczą o tym, że do obliczeń diagramu fazowego tej mieszaniny w ciśnieniach powyżej 1 kbar niezbędna jest znajomość rzeczywistych równań stanu.

2.2.7. Izotermiczny diagram fazowy związków o składnikach mieszalnych w fazie stałej ^{76.85}.

Dla układów o składnikach mieszalnych w fazie stałej, podstawowe wzory presometryczne opisujące równowagę ciec - ciało stałe w warunkach stałej temperatury podali Baranowski i Moroz ^{76.85}.

Wzorem wyjściowym do określenia równowagi ciec - ciało stałe w warunkach izotermicznych dla układów mieszalnych w fazie stałej jest wyrażenie (28). Jeżeli skorzystamy analogicznie do poprzednich obliczeń ze wzorów (48) i (49) na zależność objętości od ciśnienia to otrzymamy następujące dwa równania:

$$\ln \frac{x_1^l f_1^l}{x_1^s f_1^s} = \frac{v_1^{ol}}{RT\kappa_1^{ol}} \left(1 - \exp(\kappa_1^{ol}(p_1^o - p)) \right) + \frac{v_1^{os}}{RT\kappa_1^{os}} \left(1 - \exp(\kappa_1^{os}(p_1^o - p)) \right) \quad (59)$$

$$\ln \frac{x_2^l f_2^l}{x_2^s f_2^s} = \frac{v_2^{ol}}{RT\kappa_2^{ol}} \left(1 - \exp(\kappa_2^{ol}(p_2^o - p)) \right) + \frac{v_2^{os}}{RT\kappa_2^{os}} \left(1 - \exp(\kappa_2^{os}(p_2^o - p)) \right) \quad (60)$$

Po uwzględnieniu zależności:

$$x_1^l + x_2^l = 1 \quad (61)$$

$$x_1^s + x_2^s = 1 \quad (62)$$

i rozwiązaniu równań (59-62), otrzymujemy następujące wyrażenia na krzywe likwidusu i solidusu:

$$x_1^l = \frac{(\exp \alpha_2) f_1^s f_2^s - f_1^s f_2^l}{(\exp(\alpha_2 - \alpha_1)) f_1^l f_2^s - f_1^s f_2^l} \quad (63)$$

$$x_1^s = \frac{(\exp \alpha_2) f_2^s f_1^l - f_1^l f_2^l}{(\exp \alpha_2) f_1^l f_2^s - (\exp \alpha_1) f_1^s f_2^l} \quad (64)$$

gdzie wprowadzono oznaczenia:

$$\alpha_1 = \frac{v_1^{o1}}{RT\kappa_1^{o1}} \left(1 - \exp(\kappa_1^{o1}(p_1^o - p)) \right) + \frac{v_1^{os}}{RT\kappa_1^{os}} \left(1 - \exp(\kappa_1^{os}(p_1^o - p)) \right) \quad (65)$$

$$\alpha_2 = \frac{v_2^{o1}}{RT\kappa_2^{o1}} \left(1 - \exp(\kappa_2^{o1}(p_2^o - p)) \right) + \frac{v_2^{os}}{RT\kappa_2^{os}} \left(1 - \exp(\kappa_2^{os}(p_2^o - p)) \right) \quad (66)$$

O ile w poprzednim przypadku (niemieszalności w fazie stałej) do określenia diagramu fazowego wystarczyły dane jednego z dwóch składników mieszaniny, tu we wzorach (65) i (66) niezbędna jest znajomość własności obu czystych składników (nawet w najprostszym przypadku, gdy zamiast wyrażen (48) i (49) stosujemy: $\Delta v^o(p) = \Delta v^o(p^o) = \text{const.}$)

2.2.8. Wpływ ciśnienia na współczynnik $(dp/dT)_x$ w e.s.

Dla układów eutektycznych warunki równowagi w stałym ciśnieniu i stałej temperaturze zgodnie z (29) i (30) można opisać wyrażeniami:

$$\frac{d \ln x_1^l}{dp} = -\frac{\Delta v^o}{RT} - \left(\frac{d \ln f_1^l}{dp} \right)_T \quad (67)$$

$$\frac{d \ln x_1^l}{dT} = -\frac{\Delta H_1^o}{RT^2} - \left(\frac{d \ln f_1^l}{dT} \right)_P \quad (68)$$

Dzieląc stronami powyższe równania otrzymujemy:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_x = \frac{\frac{\Delta H_1^o}{RT^2} + \left(\frac{d \ln f_1^l}{dT} \right)_P}{\frac{\Delta v^o}{RT} + \left(\frac{d \ln f_1^l}{dp} \right)_T} \quad (69)$$

Po uwzględnieniu zależności entalpii topnienia od ciśnienia w postaci e.s.:

$$\Delta H_1^o(p) = T \Delta v_1^o \left(\frac{dp}{dT} \right)_{x_1=0} + \quad (70)$$

$$+ \int_{p^o}^p ((1 + \alpha_p^l T) v_1^l - (1 + \alpha_p^s T) v_1^s) dp$$

mamy następujące wyrażenie na $(dp/dT)_x$ e.s.:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_x = \frac{\Delta v_1^o \left(\frac{dp}{dT} \right)_{x_1=0}}{RT \left(\frac{\Delta v_1^o}{RT} + \left(\frac{d \ln f_1^l}{dp} \right)_T \right)} + \quad (71)$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{\int_{p^0}^p ((1 + \alpha_p^l T) v_i^l - (1 + \alpha_p^s T) v_i^s) dp}{RT \left(\frac{\Delta v_i^0}{RT} + \left(\frac{d \ln f_i^l}{dp} \right)_\tau \right)} + \\
 & + \frac{\left(\frac{d \ln f_i^l}{dT} \right)_p}{\frac{\Delta v_i^0}{RT} + \left(\frac{d \ln f_i^l}{dp} \right)_\tau}
 \end{aligned}$$

gdzie α_p - współczynnik rozszerzalności cieplnej określony wzorem:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \quad (72)$$

Dla niewielkiego zakresu temperatury oraz małych zmian ciśnienia sensowne jest następujące uproszczenie, w którym pominięto współczynniki rozszerzalności cieplnej oraz nie uwzględniono ściśliwości:

$$\int_{p^0}^p ((1 + \alpha_p^l T) v_i^l - (1 + \alpha_p^s T) v_i^s) dp = \Delta v_i^0 (p - p_i^0) \quad (73)$$

W konsekwencji uproszczeń, wzór (71) ma następującą postać:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_\kappa = \frac{\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\kappa, T^0} + \frac{(p - p_i^0)}{T} + \frac{RT}{\Delta v_i^0} \cdot \left(\frac{d \ln f_i^l}{dT} \right)_p}{1 + RT \left(\frac{d \ln f_i^l}{dp} \right)_\tau} \quad (74)$$

Jeżeli można dodatkowo założyć, że $(d \ln f_i^l / dp)_\tau =$

$(d \ln f_1^l / dT)_p = 0$, to otrzymujemy:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_x = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_1=0} + \frac{(p - p_1^0)}{T} \quad (75)$$

Czyli jest to współczynnik (dp/dT) dla czystego i - tego składnika powiększony o człon zależny od składu mieszaniny.

2.2.9. Porównanie metod (presometrycznej z kriometryczną) opisywania równowag fazowych w rozcieńczonych roztworach w benzenie ^{38,72}.

Warunki równowagi ciecz - ciało stałe mogą być wyznaczone w stałej temperaturze lub stałym ciśnieniu. O wyborze jednej z nich może decydować wiele czynników. W warunkach wysokich ciśnień metodą bardziej użyteczną wydaje się być presometria, ponieważ pomiary izobaryczne wymagają bardzo długich czasów eksperymentalnych z powodu dużej pojemności cieplnej aparatury wysokociśnieniowej. Tutaj czynnikiem decydującym są więc warunki pomiaru.

Równie ważnymi czynnikami są : rozdzielczość oraz dokładność pomiaru (zwłaszcza dla roztworów rozcieńczonych). Zgodnie ze wzorami (35) i (58) dla mieszanin z benzenem, przyjmując $\Delta H_D^0 = 10 \text{ kJ/mol}$ ^{36,73,74}, $T_1^0 \approx T = 300 \text{ K}$, $\Delta v^0 = 9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ mamy w warunkach stałego ciśnienia i stałej temperatury odpowiednio:

$$p = \text{const.} : \ln x_D \approx 1.4 \cdot 10^{-2} (T - T^0) \quad (76)$$

$$T = \text{const.} : \ln x_D \approx 3.6 \cdot 10^{-4} (p^0 - p) \quad (77)$$

gdzie ciśnienie wyrażono w barach a temp. w K. Porównując oba wyrażenia dla tego samego ułamka molowego benzenu w mieszaninie wzrost ciśnienia krzepnięcia jest około dwa rzędy wielkości większy niż obniżenie temperatury krzepnięcia. Oczywiście ta ogromna przewaga metody presometrycznej ma tylko wtedy znaczenie, gdy dokładność pomiaru temperatury i ciśnienia jest taka sama. Jak na razie precyzja pomiaru ciśnienia nie dorównuje dokładności pomiaru temperatury. Być może rozwój techniki wysokociśnieniowej stworzy w przyszłości pomiarom presometrycznym większe możliwości.

II. C e l i z a k r e s p r a c y .

Badania izotermicznych (w stałej temperaturze) przejść fazowych ciecz - ciało stałe, w warunkach wysokich ciśnień zostały zapoczątkowane stosunkowo niedawno. Krzywe równowagi ciecz - ciało stałe w stałych temperaturach wyznaczano różnymi metodami: np. optycznie ^{80,81}, czy też na podstawie załamania krzywych przedstawiających zależność objętości próbki od ciśnienia ^{6,38,82}. Wymienionymi metodami badano eutektyki proste ^{38,80}, układy z dwoma punktami eutektycznymi ⁸³, mieszaniny o pełnej mieszalności w fazie stałej i ciekłej ⁷⁴, częściowo mieszalne w fazie stałej ⁶. Pomiary przeprowadzano w szerokim zakresie składów ^{74,82} lub w wybranym przedziale stężeń np. w okolicy punktu eutektycznego ^{80,81} czy też w obszarze stężeń granicznych ⁶. W literaturze można znaleźć niewiele prac dotyczących przemian fazowych w stałych temperaturach w wysokich ciśnieniach dla roztworów rozcieńczonych ^{6,38}.

Celem przedstawionej pracy było wyznaczenie objętości nadmiarowych benzenu w wybranych dwuskładnikowych rozcieńczonych roztworach, charakteryzując ich odchylenia od idealności. Objętości nadmiarowe obliczano na podstawie diagramów fazowych, wyznaczonych przy pomocy zmierzonych zależności objętości próbek od ciśnienia.

Pierwszym zadaniem było zbudowanie takiego układu wysokociśnieniowego, który zapewniałby dużą dokładność pomiaru ciśnienia oraz wysoką stabilność temperatury. W układzie tym zmierzono krzywe krzepnięcia dla następujących

mieszanin dwuskładnikowych: benzen - chloroform oraz pięciu układów benzen - alkohol (metanol, etanol, 1- i 2-propanol, 1-butanol). Pomiary przeprowadzono dla roztworów rozcieńczonych, w których rozpuszczalnikiem był benzen.

Realizacja celu pracy objęła następujące etapy:

1. Zbudowanie układu wysokociśnieniowego.
2. Zmierzenie linii równowagi ciecz - ciało stałe dla czystego benzenu w zakresie temperatur 293 - 300 K oraz obliczenie zmian objętości związanych z tą przemianą.
3. Wyznaczenie ciśnienia krzepnięcia czystego chloroformu w $T = 298$ K.
4. Wyprowadzenie wzorów teoretycznych opisujących diagramy fazowe w dwuskładnikowych rozcieńczonych roztworach.
5. Wyznaczenie ciśnień krzepnięcia rozcieńczonych roztworów chloroformu w benzenie w ośmiu stałych temperaturach z przedziału 293-300 K.
6. Wyznaczenie ciśnień krzepnięcia rozcieńczonych roztworów alkoholu (metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol) w benzenie w pięciu stałych temperaturach z przedziału 293 - 300 K.
7. Określenie objętości nadmiarowych benzenu w wymienionych sześciu roztworach, przy założeniu ich idealności.
8. Obliczenie współczynników aktywności benzenu w rozcieńczonych roztworach chloroformu w benzenie.

III. Teoretyczne podstawy opracowywania danych w obszarze stężeń granicznych.

1. Presometria roztworów rozcieńczonych.

Dla układów eutektycznych równowagę ciecż - ciało stałe w stałej temperaturze opisuje wzór (50). Dla roztworów rozcieńczonych ze względu na małą wartość $(p-p_j^0)$ uzasadnione jest stosowanie uproszczeń (51) i (52) i w konsekwencji wzoru (53) na diagram fazowy. Dodatkowo dla roztworów rozcieńczonych słuszne jest przybliżenie:

$$\Delta v_j^0(p_j^0)(p-p_j^0) \gg (1/2)(\Delta v_j^0(p_j^0) \chi_j)(p-p_j^0)^2 \quad (78)$$

Wtedy wyrażenie (53) upraszcza się następująco:

$$RT \ln x_j^1 f_j^1 = - \Delta v_j^0(p_j^0)(p-p_j^0) \quad (79)$$

Jeżeli dla roztworów rozcieńczonych można założyć: $f_j = 1$, to z wyrażenia (79) otrzymuje się wtedy:

$$x_j^1 = \exp(-(1/RT)\Delta v_j^0(p_j^0)(p-p_j^0)) \quad (80)$$

Wprowadźmy oznaczenie:

$$-(1/RT)\Delta v_j^0(p_j^0)(p-p_j^0) = \beta_j \quad (81)$$

Zakładając, że roztwory są na tyle rozcieńczone by można

było założyć:

$$\beta_j \ll 1 \quad (82)$$

można rozwinąć wyrażenie (80) w szereg. Biorąc dwa pierwsze człony tego rozwinięcia otrzymujemy:

$$x_j^l = 1 + \beta_j = 1 - \frac{1}{RT} \Delta v_j^0(p_j^0) (p - p_j^0) \quad (83)$$

Jak widać z powyższego wzoru, dla idealnego układu eutektycznego, w okolicy punktu krzepnięcia czystego składnika, zależność ciśnienia krzepnięcia mieszaniny od jej składu można uznać za prostoliniową. Warunki równowagi eutektycznych roztworów rozcieńczonych można określić znając wartości Δv^0 , p^0 tylko dla jednego składnika mieszaniny.

Dla roztworów rozcieńczonych z mieszalnością składników w fazie stałej analogiczne przybliżenia doprowadzają do wzorów:

$$-RT \ln \frac{x_1^l f_1^l}{x_1^s f_1^s} = \Delta v_1^0(p_1^0) (p - p_1^0) = -RT \beta_1 \quad (84)$$

$$-RT \ln \frac{x_2^l f_2^l}{x_2^s f_2^s} = \Delta v_2^0(p_2^0) (p - p_2^0) = -RT \beta_2 \quad (85)$$

Czyli:

$$\frac{x_1^l f_1^l}{x_1^s f_1^s} = \exp \beta_1 \quad (86)$$

$$\frac{x_2^l f_2^l}{x_2^s f_2^s} = \exp \beta_2 \quad (87)$$

Rozwijając prawe strony równań (86) i (87) w szereg i biorąc dwa pierwsze czony rozwinięcia oraz rozwiązując te równania otrzymujemy dla roztworów rozcieńczonych z mieszalnością w fazie stałej:

$$x_1^l = \frac{\beta_2 (1 + \beta_1)}{\beta_2 - \beta_1} \quad (88)$$

$$x_1^s = \frac{\beta_2}{\beta_2 - \beta_1} \quad (89)$$

Po podstawieniu wyrażen na β_1 i β_2 ze wzorów (84) i (85) otrzymuje się następujące zależności na krzywą likwidusu i solidusu od ciśnienia dla roztworów rozcieńczonych:

$$x_1^l = \frac{1 + \frac{\Delta v_1^0(p_1^0)}{\Delta v_2^0(p_2^0)} (p - p_1^0)}{1 - \frac{\Delta v_1^0(p_1^0)}{\Delta v_2^0(p_2^0)} (p - p_1^0)} \quad (90)$$

$$x_1^s = \frac{1}{1 - \frac{\Delta v_1^0(p_1^0)}{\Delta v_2^0(p_2^0)} (p - p_1^0)} \quad (91)$$

Ze wzorów (90) i (91) widać, że nawet dla roztworów rozcieńczonych (o składnikach mieszalnych w fazie stałej i ciekłej) do skonstruowania linii likwidusu i solidusu niezbędne są dane dotyczące obu składników mieszaniny.

2. Wyznaczanie objętości nadmiarowych dla składników układów eutektycznych na podstawie diagramów fazowych w stałej temperaturze.

Ze zmianami parametrów punktu krzepnięcia wiąza się zmiany potencjału chemicznego, entropii i entalpii krzepnięcia, objętości krzepnięcia a także nadmiarowych funkcji mieszania charakteryzujących odchylenia roztworów od idealności.

Zgodnie z definicją (12) objętość nadmiarowa to różnica między wartością funkcji mieszania dla roztworu a wartością tej samej funkcji dla roztworu idealnego, czyli:

$$v_j^E = v_j^m - v_j^{om} \quad (92)$$

Objętość nadmiarowa jest związana ze współczynnikiem aktywności w następujący sposób ¹⁾:

$$v_j^E = RT \frac{d \ln f_j}{dp} \quad (93)$$

Dla układów eutektycznych w stałej temperaturze zgodnie z (67) zależność ciśnienia krzepnięcia od składu roztworu przedstawia wzór:

$$\frac{d \ln x_j^l f_j^l}{dp} = - \frac{\Delta v_j^o}{RT} \quad (94)$$

Łącząc wyrażenia (93) i (94) otrzymujemy:

$$v_j^{El} = -RT \frac{d \ln x_j^l}{dp} - \Delta v_j^o \quad (95)$$

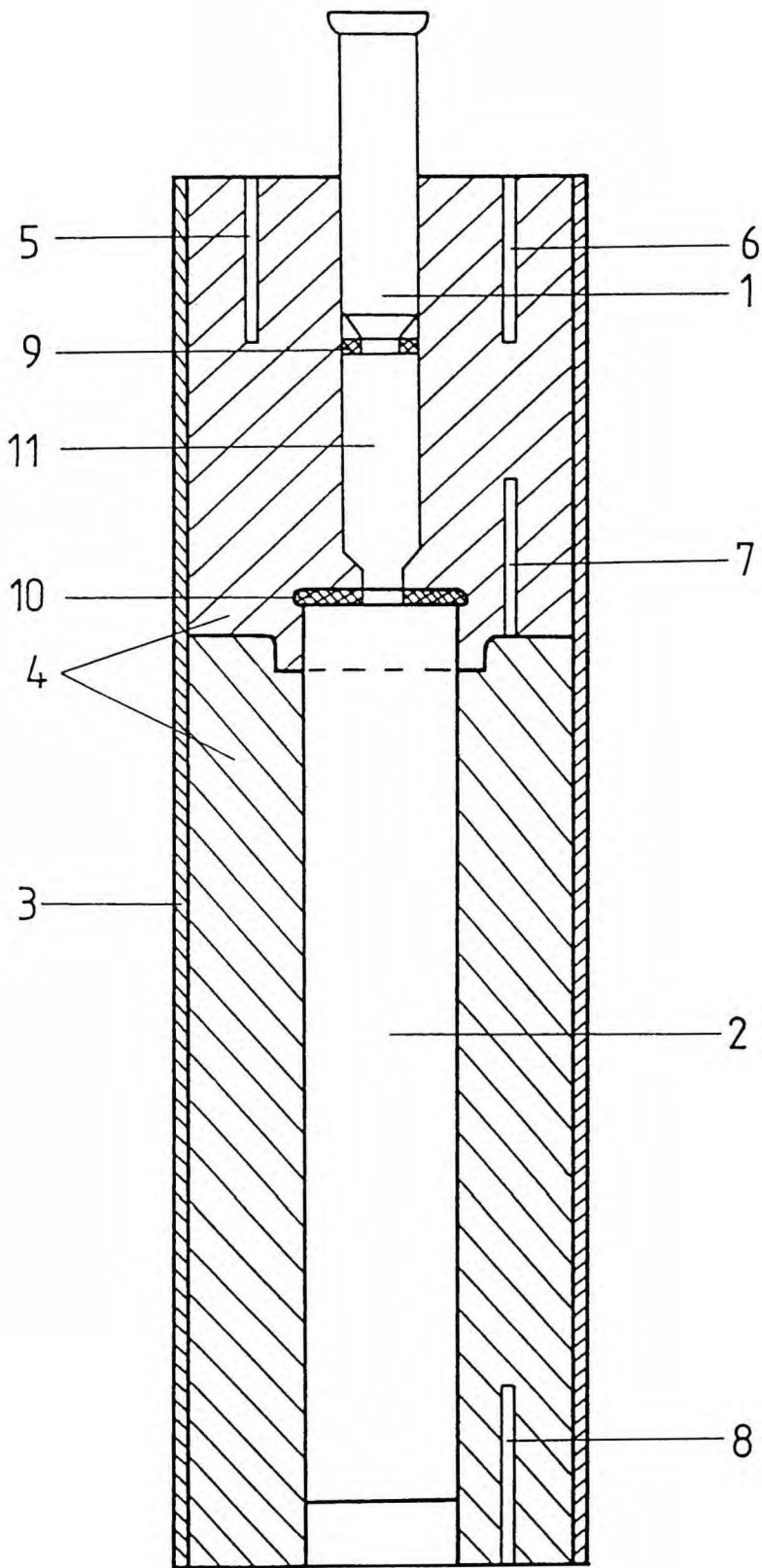
Na podstawie eksperymentalnych danych nachylenia diagramów fazowych oraz wartości Δv_j^o można wyznaczyć nadmiarowe objętości j-tego składnika mieszaniny.

IV. C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a.

1. Aparatura i metody pomiarowe.

Do badania przejść fazowych w wysokich ciśnieniach zastosowano aparaturę typu tłok - cylinder. Skonstruowano komorę wysokociśnieniową, której schemat umieszczono na rys.27. Jest to jednopłaszczowa, stalowa komora, która składa się z dwóch części: w dolnej umieszczono miernik ciśnienia, w górnej znajdowała się badana mieszanina oraz stalowy tłok. Komora uszczelniona była przy pomocy uszczelek metalowych, pokrytych cyną i indem (u dołu była uszczelka miedziana zaś między tłokiem a komorą uszczelka mosięzna). Zastosowanie uszczelek wyłącznie metalowych pozwalało na utrzymanie mieszanin w stanie niezanieczyszczonym podczas długotrwałych pomiarów. Tłok był przesuwany w górnej części komory przy pomocy hydraulicznej prasy. Jego przemieszczenie było mierzone czujnikiem zegarowym z dokładnością 10^{-2} mm.

Umieszczony w dolnej części komory czujnik tensometryczny mierzył ciśnienia do 100 MPa. Był on zasilany napięciem 10 V. Czujnik ten (wycechowany firmowo w T = 293 K) został dodatkowo wycechowany w temperaturach 293 - 300 K przy pomocy manometru obciążnikowo - tłokowego MTU-600. Stwierdzono zgodność obu cechowań w T = 293 K oraz konieczność uwzględnienia małych poprawek w wyższych temperaturach np. w T = 300 K poprawka wynosiła 1.3 bar, zaś w temperaturach $293\text{ K} < T < 300\text{ K}$ odpowiednio mniej. Poprawki te zostały uwzględnione w pomiarach. Dokładność

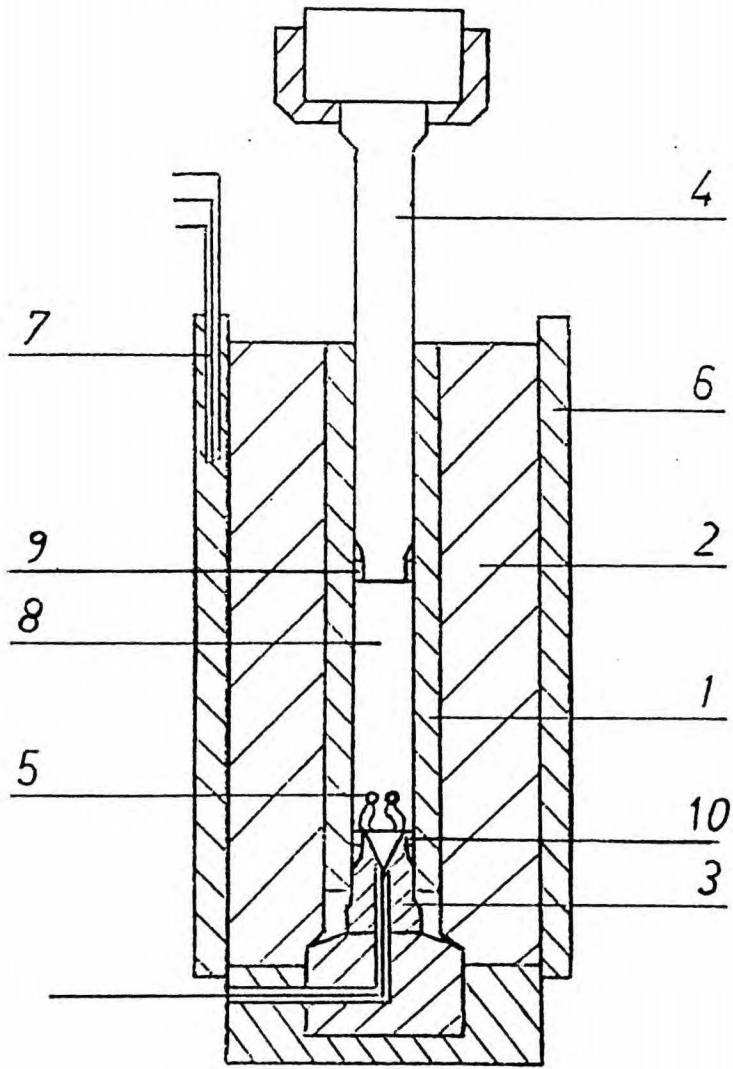


Rys.27. Schemat komory wysokociśnieniowej (do 100 MPa). 1 - tłok, 2 - miernik ciśnienia, 3 - grzejnik, 4 - stalowe naczynie, 5 - termometr platynowy, 6,7,8 - termopary, 9, 10 - metalowe uszczelki.

pomiaru ciśnienia w zakresie do 100 MPa wynosiła 0.13 %.

Stala temperatura w układzie była utrzymywana z dokładnością ± 0.005 K przy pomocy płaszcza grzejnego umieszczonego symetrycznie wokół komory i podłączonego do regulatora temperatury. Regulator ten mierzył temperaturę przy pomocy termometru platynowego, umieszczonego we wnętrzu stalowej komory. Wartości stałych temperatur określono przy pomocy termometru kwarcowego oraz platynowego termometru "Tinsley 5187SA", z dokładnością ± 0.02 K. Dodatkowo w układzie znajdowały się trzy termopary (każda to trzy szeregowo połączone termopary - w celu zwiększenia czułości pomiaru temperatury), mierzące różnice temperatur między górą, środkiem i dołem komory. Mimo że powierzchnia górna i dolna komory, czyli tam gdzie nie było płaszcza grzejnego, były pokryte materiałem izolującym, różnica temperatur między (6) i (7) (rys.27) wynosiła 0.01 K, prowadząc do błędu w ciśnieniu krzepnięcia 0.05 MPa.

Przedstawiony układ pomiarowy pozwalał na wzrost ciśnienia do 100 MPa. W wyższych ciśnieniach zastosowano komorę, której schemat jest umieszczony na rys.28. Jest to komora dwupłaszczowa, pozwalająca na uzyskiwanie ciśnień do 1000 MPa. Komora jest zamknięta od dołu korkiem, który posiada przepust drutów czujników ciśnienia i temperatury. Komorę termostatowano przy pomocy płaszcza grzejnego połączonego z termoregulatorem. Dokładność pomiaru oraz stabilność temperatury były takie same jak w komorze z rys.27. Ciśnienie w zakresie do 10 kbar mierzono cewkami manganinowymi. Mimo, że cewki były starzone przed pomiarem (tzn. wielokrotnie zanurzane na zmianę w ciekłym azocie i



Rys.28. Schemat komory wysokociśnieniowej (do 1000 MPa). 1 - tuleja wewnętrzna, 2 - tuleja zewnętrzna, 3 - korek, 4 - tłok, 5 - czujniki: ciśnienia i temperatury, 6 - płaszcz grzejny, 7 - termometr platynowy, 8 - objętość robocza, 9, 10 - uszczelki metalowe.

wrzącej wodzie), dokładność pomiaru ciśnienia wynosiła około 1 %.

Komorę z rys.27 zastosowano dla związków nie wymagających ciśnień wyższych niż 100 MPa, a więc dla czystego benzenu oraz dla rozcieńczonych roztworów w benzenie. Wyższych ciśnień, a więc zastosowania komory z rys.28, wymagały jedynie pomiary ciśnień krzepnięcia czystego chloroformu.

W badaniach stosowano związki organiczne wcześniej oczyszczone przez Zakład Doświadczalny "Chemipan": analitycznie czysty chloroform oraz benzen i alkohole o czystości 99.95 %. Do momentu rozpoczęcia pomiarów związki były przechowywane w zamkniętych szklanych ampulkach. Przed pomiarem komorę kilkakrotnie przepłukiwano roztworem, który później był badany.

Przedstawione układy służyły do pomiarów zależności ciśnienia w próbkach czystych związków lub ich mieszanin od objętości, na podstawie których wyznaczano ciśnienia krzepnięcia. Każdej zmianie objętości, zwłaszcza w obszarze przejścia fazowego, towarzyszyły duże efekty cieplne, wymuszające długie czasy oczekiwania na ustalenie się równowagi w układzie. Z tego względu wartość ciśnienia w mieszaninach była odczytywana z urządzeń pomiarowych dopiero po pewnym czasie od momentu zmiany objętości. Na przykład w układzie z czujnikiem tensometrycznym odczyt ciśnienia następował dopiero, gdy ciśnienie nie zmieniał się o więcej niż 0.02 MPa w ciągu kolejnych 10 minut. Czasami czas oczekiwania na ustalenie się równowagi dochodził do godziny.

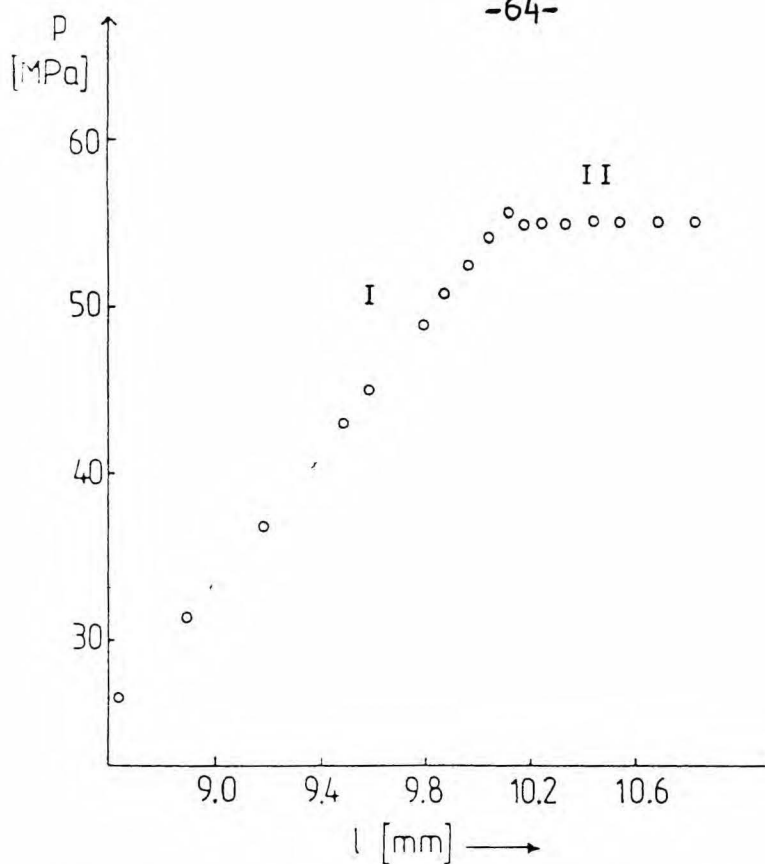
2. Cisnienia krzepnięcia czystych związków organicznych.

2.1. Benzen.

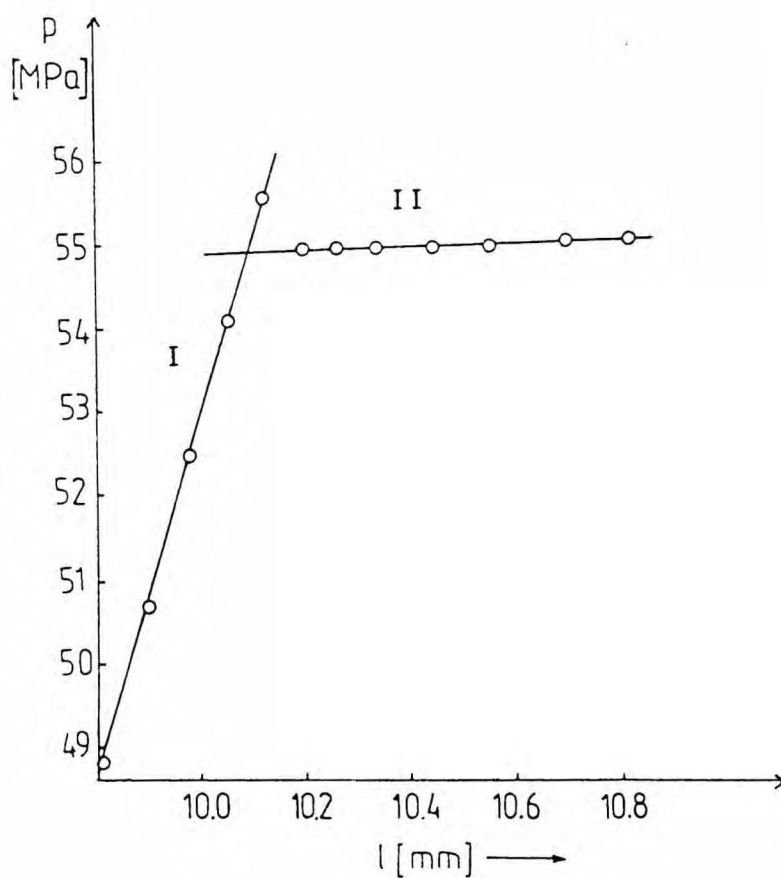
Cisnienia krzepnięcia czystego benzenu wyznaczono dla kilku temperatur z przedziału 293 - 300 K na podstawie zmierzonych zależności ciśnienia (p) w próbce cieczy od przesunięcia tłoka (l). Jedną z otrzymanych zależności $p(l)$ (w $T = 293.45$ K) przedstawia rys.29, na którym widoczne jest charakterystyczne plateau, spowodowane przejściem fazowym ciecz - ciało stałe. Obszar I przedstawia punkty opisujące przesuw tłoka wyłącznie w fazie ciekłej benzenu, w obszarze II po przecisnieniowaniu pojawia się faza stała, która współistnieje z fazą ciekłą. Całkowite zestalenie benzenu następowało dopiero po odpowiedniej zmianie objętości.

Widoczny efekt przecisnieniowania (tuż przed plateau) polegał na tym, że stały benzen pojawiał się w komorze przy ciśnieniu trochę wyższym od równowagowego. Jest to efekt analogiczny do zjawiska przechłodzenia w pomiarach kriometrycznych. Tak więc ciśnienie krzepnięcia nie mógł wyznaczać punkt pojawienia się fazy stałej lecz przecięcie dwóch linii ekstrapolujących obszar jedno- i dwu-fazowy (rys.30). Obszar plateau nie odpowiada wyłącznie jednej wartości ciśnienia. Było to związane (najczęściej) z istniejącymi w benzenie zanieczyszczeniami. Czasami jednak nieregularności w przebiegu plateau mogły być spowodowane nierównomiernym rozkładem fazy stałej w komorze.

Do sporządzenia mieszanin użyto dwóch próbek benzenu.



Rys.29. Zależność ciśnienia w benzenie od przesunięcia tłoka l w $T = 293.45$ K.



Rys.30. Obszar przejścia fazowego na krzywej krzepnięcia dla czystego benzenu (w $T = 293.45$ K).

Pierwsza z nich posłużyła do wykonania roztworów z chloroformem i etanolem, druga z pozostałymi alkoholami.

Cisnienia krzepnięcia dla pierwszej próbki benzenu zmierzono w ośmiu różnych temperaturach, dla drugiej w pięciu, z przedziału 293 - 300 K. Wyniki umieszczono w tabeli 4. W tabeli tej widać, że cisnienia krzepnięcia obu próbek różnią się od siebie w każdej z temperatur o 1.2 do 1.4 MPa. Powodem tych różnic jest większa ilość zanieczyszczeń w pierwszej próbce benzenu. Na podstawie różnic ciśnień krzepnięcia oszacowano wielkość tych zanieczyszczeń na $x_{\text{cont.}} \approx 0.005$.

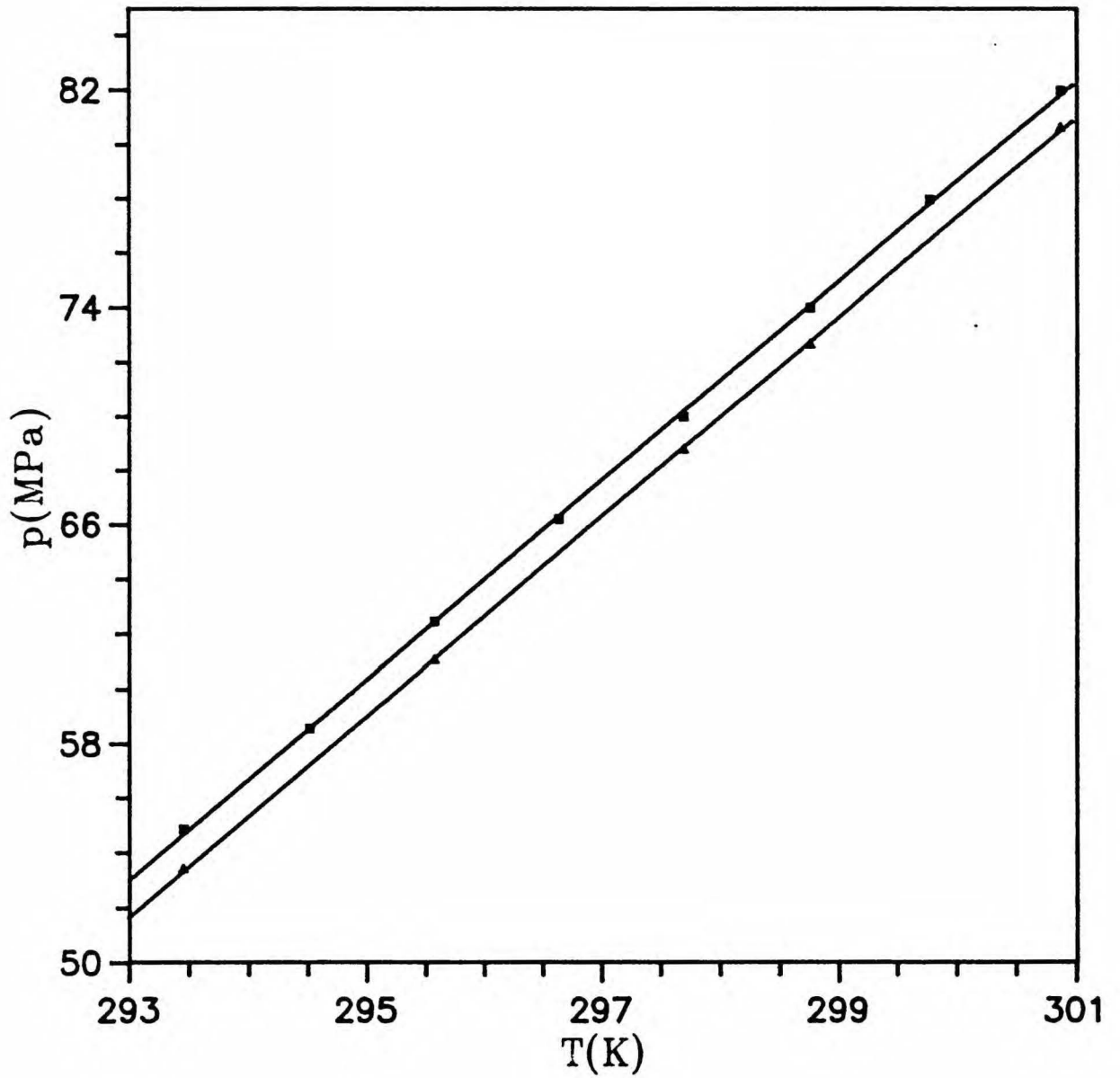
Porównując otrzymane wartości ciśnień krzepnięcia benzenu z danymi literaturowymi mamy następujące wielkości p_D^0 w przykładowo wybranej temperaturze 293 K: 51.8 (druga próbka), 52.81 ³¹⁾, 53.0 ⁷⁴⁾, 53.1 (pierwsza próbka), 54.3 ⁹⁴⁾, 60.5 MPa ³²⁾. Rozbieżność podanych wartości dochodząca do ok.15 % jest spowodowana nie tylko różną dokładnością pomiarów, ale również różnicami w czystości benzenu. Każda zmiana ilości zanieczyszczeń w danym związku prowadzi do odpowiedniej zmiany w ciśnieniu krzepnięcia. Bardzo ważne było więc w doświadczeniu dokładne zbadanie ciśnień krzepnięcia wszystkich różnych próbek czystego benzenu, aby każda zmiana w ciśnieniu krzepnięcia roztworu mogła być prawidłowo zinterpretowana.

Dla obu próbek benzenu wraz ze wzrostem temperatury następował wzrost ciśnienia krzepnięcia. Do punktów eksperymentalnych ($p^0(T)$) dopasowano linie proste (rys.31). Nachylenie tych linii wynosi: $36,5 \pm 0.3$ bar/K dla pierwszej próbki oraz $36,6 \pm 0.2$ bar/K dla drugiej próbki.

Tabela 4

Cisnienia krzepnięcia dwóch próbek czystego benzenu (p_1^0 i p_2^0) oraz zmiana objętości benzenu podczas przejścia fazowego ciec - ciało stałe w różnych temperaturach.

T (K)	p_1^0 (MPa)	p_2^0 (MPa)	Δv^0 ± 0.4 (cm^3/mol)
293.45	54.88	53.44	9.2
294.51	58.58		9.2
295.57	62.46	61.07	9.2
296.63	66.20		9.2
297.69	70.00	68.79	9.1
298.75	73.99	72.67	9.1
299.77	77.96		9.1
300.86	81.98	80.63	9.0



Rys.31. Ciśnienia krzepnięcia dwóch próbek czystego benzenu: ■ - p_1^0 , ▲ - p_2^0 w funkcji temperatury.

Wyniki te zgadzają się dobrze z innymi eksperymentalnymi rezultatami dostępnymi w literaturze: 36,9²²⁾, 37,5⁹²⁾, 36,5 bar/K^{32,93)}.

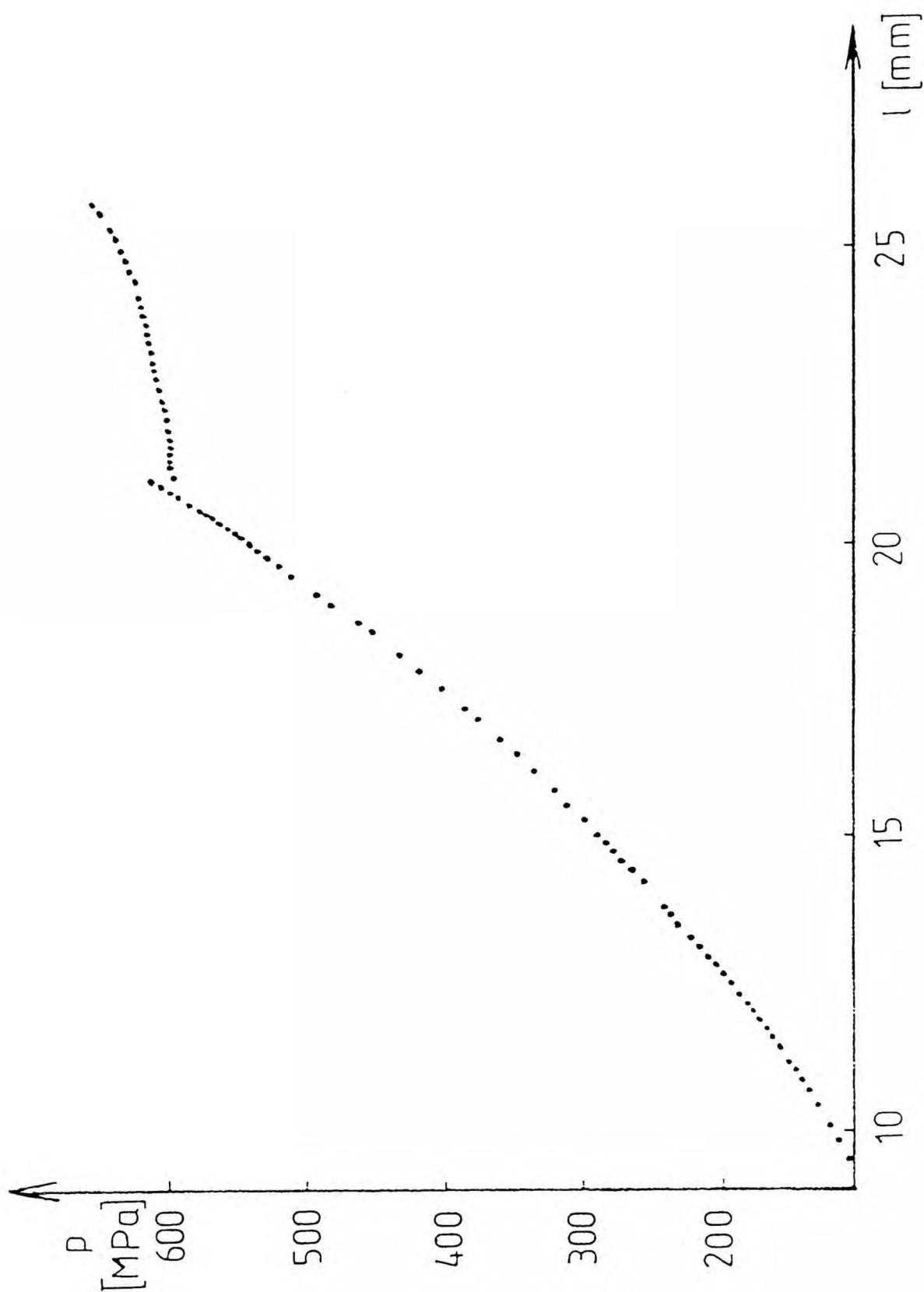
Na podstawie wartości nachylenia linii topnienia czystego benzenu wyznaczono z równania Clausiusa - Clapeyrona zmiany objętości benzenu podczas przejścia ciecz - ciało stałe. Do obliczeń wzięto z literatury wartość entalpii topnienia jako średnią arytmetyczną następujących danych: 9,96⁹⁵⁾, 9,91⁹⁶⁾, 9,84 kJ/mol⁸⁶⁾, co daje $9,90 \pm 0,06$ kJ/mol. Otrzymane wartości zmiany objętości podczas krzepnięcia Δv^0 są przedstawione w tabeli 4. Porównując te liczby z dostępnymi danymi literaturowymi mamy np. w 298 K następujące Δv^0 (cm³/mol): 9,1 (w tej pracy), 9,0³³⁾, 8,62²²⁾, 8,31⁹⁷⁾, 8,2³²⁾. Jak widać różnice między tymi wartościami w zależności od źródła sięgają 10 %.

2.2. Chloroform.

Pomiar ciśnienia krzepnięcia chloroformu wymagał zastosowania bardzo wysokich ciśnień, a więc komory z rys.28. Użyto chloroformu o czystości analitycznej. Taką czystość uznano za wystarczającą, ponieważ chloroform miał posłużyć do sporządzania rozcieńczonych roztworów z benzenem.

Na rys.32 przedstawiono otrzymaną zależność ciśnienia w chloroformie od przesunięcia tłoka. Podobnie jak dla benzenu, charakterystyczne plateau wyznacza ciśnienie krzepnięcia, które w $T = 298 \text{ K}$ określono na $593 \pm 5 \text{ MPa}$.

Cisnienia krzepnięcia alkoholi w temperaturach z przedziału $293 - 300 \text{ K}$ nie zostały zmierzone, ponieważ znacznie przekraczały dostępne w doświadczeniu ciśnienia - np. dla metanolu w 298 K ciśnienie to wynosi ok. 30 kbar ²³.



Rys.32. Krzywa krzepnięcia chloroformu w $T = 298$ K (ciśnienie p w funkcji przesunięcia tłoka l).

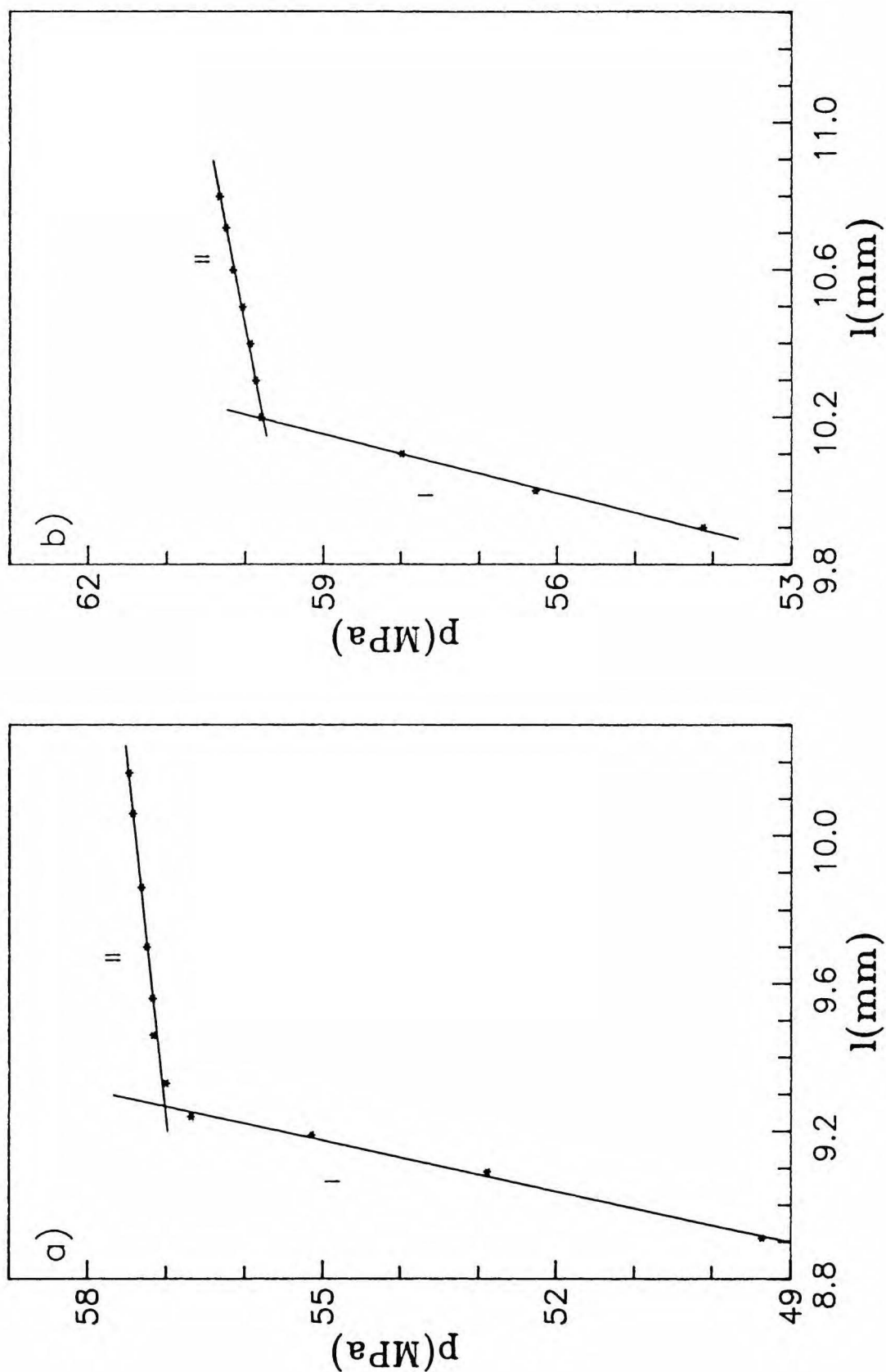
3. Badanie przejść fazowych ciecz - ciało stałe w dwuskładnikowych mieszaninach.

3.1. Układ benzen - chloroform.

3.1.1. Krzywe krzepnięcia.

Dla rozcieńczonych roztworów chloroformu w benzenie o ułamkach molowych chloroformu z przedziału: 0 - 0.06, w ośmiu różnych temperaturach z zakresu 293 - 300 K zmierzono zależności objętości próbek od ciśnienia. Jedynie w temperaturach: 299.77 K i 300.86 K zakres badanych składów był mniejszy ze względu na ograniczone możliwości pomiarowe miernika ciśnienia (tylko do 100 MPa) i wynosił 0 - 0.03. W każdej z temperatur zbadano około dziesięciu mieszanin o różnych składach. W sumie wykonano dla układu benzen - chloroform około 80 krzywych krzepnięcia $p(l)$.

Na rys.33 a i b przedstawiono dwie przykładowo wybrane krzywe krzepnięcia $p(l)$ dla składów: $x_b = 0.991, 0.981$ w temperaturze 293.45 K. Odcinek I każdej z tych krzywych charakteryzuje ciekłą mieszaninę benzenu i chloroformu, odcinek II opisuje współistniejącą fazę stałą benzenu oraz ciekłą benzenu i chloroformu. Ciśnienia krzepnięcia wyznaczano w identyczny sposób jak dla czystych związków. Wraz ze wzrostem zawartości chloroformu w roztworze następował wzrost nachylenia obszaru dwufazowego w stosunku do osi l. Spowodowane było to zwiększającymi się różnicami stężeń faz stałej i ciekłej. Jest to widoczne na rys.33 a i b, mimo że różnica między składami obu mieszanin jest



Rys.33. Krzywe krzepnięcia dla mieszanin benzen - chloroform o składach: a) $x_b = 0.991$, b) $x_b = 0.981$ w $T = 293.45$ K.

niewielka.

Na rys.34 przedstawiono ciśnienia krzepnięcia benzenu w mieszaninach benzen - chloroform w funkcji logarytmu ułamka molowego benzenu w przykładowo wybranej temperaturze 294.5 K. Wraz ze wzrostem zawartości chloroformu w roztworze następował odpowiedni wzrost ciśnienia krzepnięcia. W każdej z badanych temperatur punkty doświadczalne układały się na liniach prostych ($p(\text{MPa}) = A \ln x_b + B$), o współczynnikach przedstawionych w tabeli 5. Wartości $(d \ln x_b / dp)$ określają nachylenie linii krzepnięcia do osi składów. Z tabeli 5 widać, że bezwzględna wartość tego nachylenia maleje ze wzrostem temperatury.

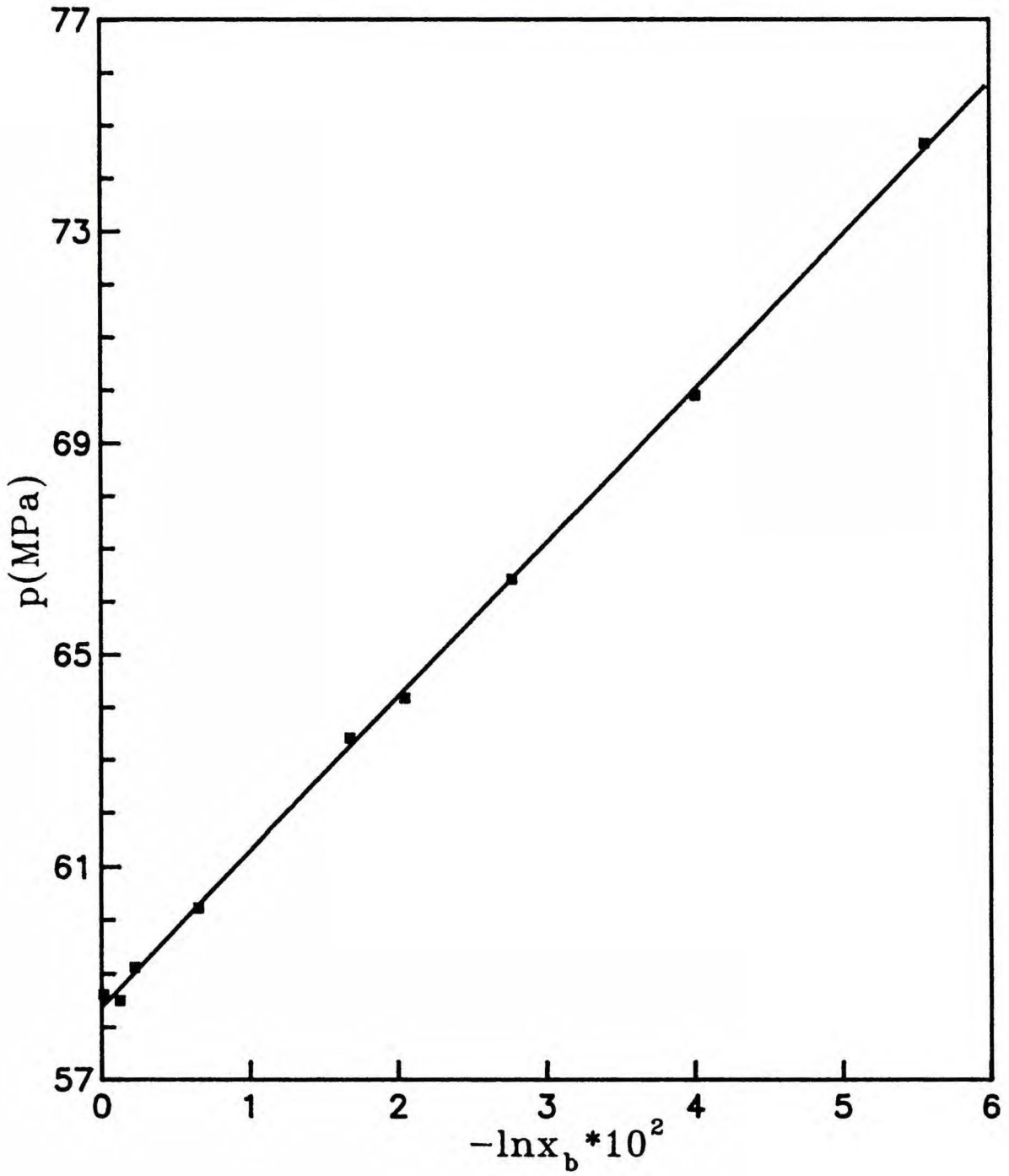
Zależność ciśnienia krzepnięcia od temperatury przedstawia rysunek 35 dla czterech wybranych składów mieszaniny. Do punktów dopasowano linie proste. Dla każdego składu wraz ze wzrostem temperatury następuje wzrost ciśnienia krzepnięcia. Wartość nachylenia krzywej krzepnięcia $(p(T))$ rośnie wraz ze wzrostem zawartości chloroformu w mieszaninie.

W rozdz.III.1. wyprowadzono wzory opisujące zależność ciśnienia krzepnięcia od składu mieszaniny dla roztworów rozcieńczonych z niemieszalnością składników w fazie stałej. Do obliczenia krzywej teoretycznej $p(x_b)$ dla układu benzen - chloroform skorzystano ze wzoru (83), w którym przyjęto dane: $\Delta v_b^0 = 9.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ oraz $p_b^0 = 58.58 \text{ MPa}$ (tab.4). Na rys.36 porównano otrzymaną krzywą teoretyczną z doświadczalną zależnością $p(x_b)$ w wybranej temperaturze 294.51 K. Stwierdzono, że przebieg linii teoretycznej

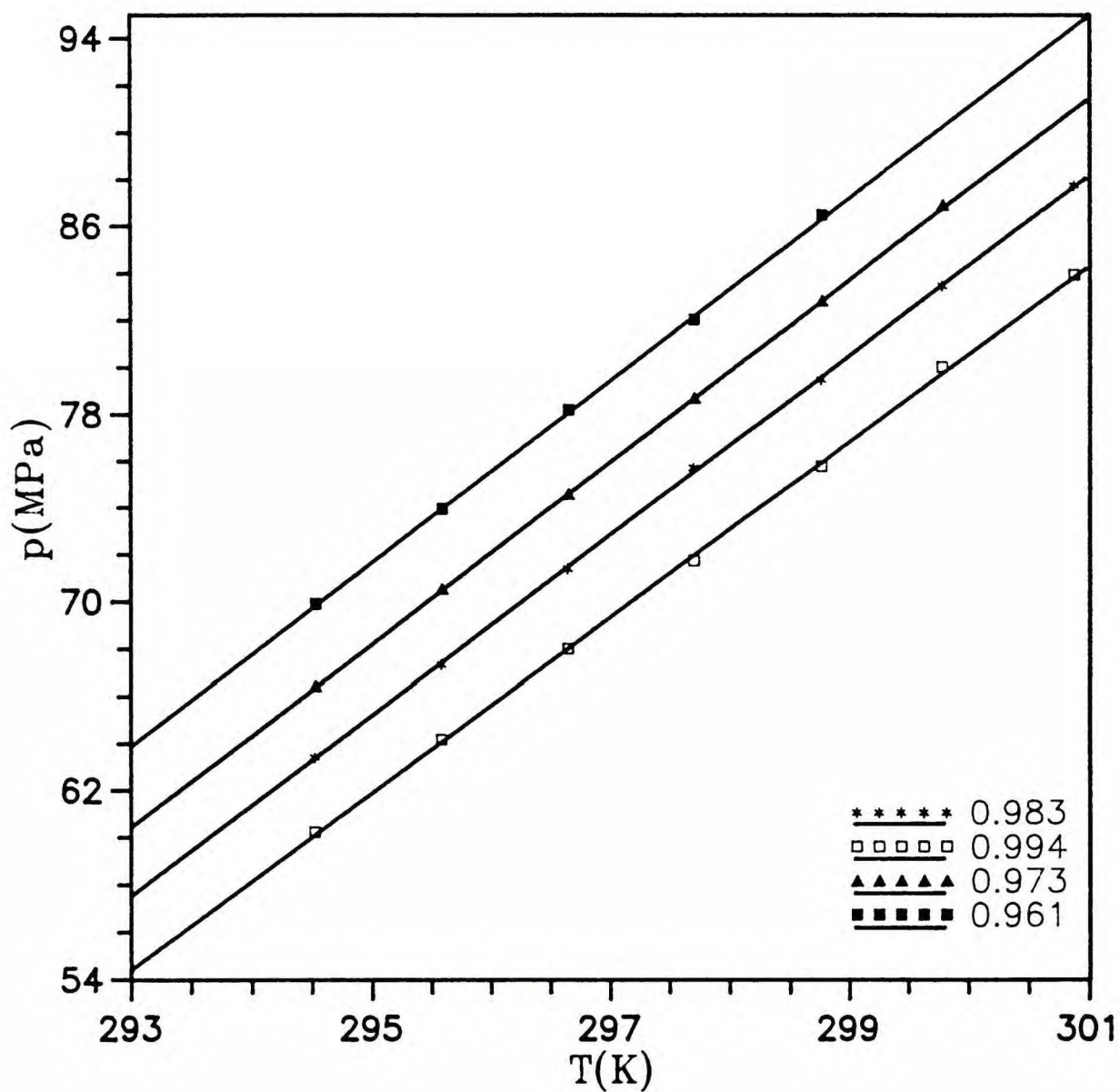
Tabela 5

Współczynniki równania $p = A \ln x_b + B$, nachylenie linii krzepnięcia $\left(\frac{d \ln x_b}{dp}\right)$ oraz objętości nadmiarowe benzenu w mieszaninach benzen - chloroform w kilku różnych temperaturach.

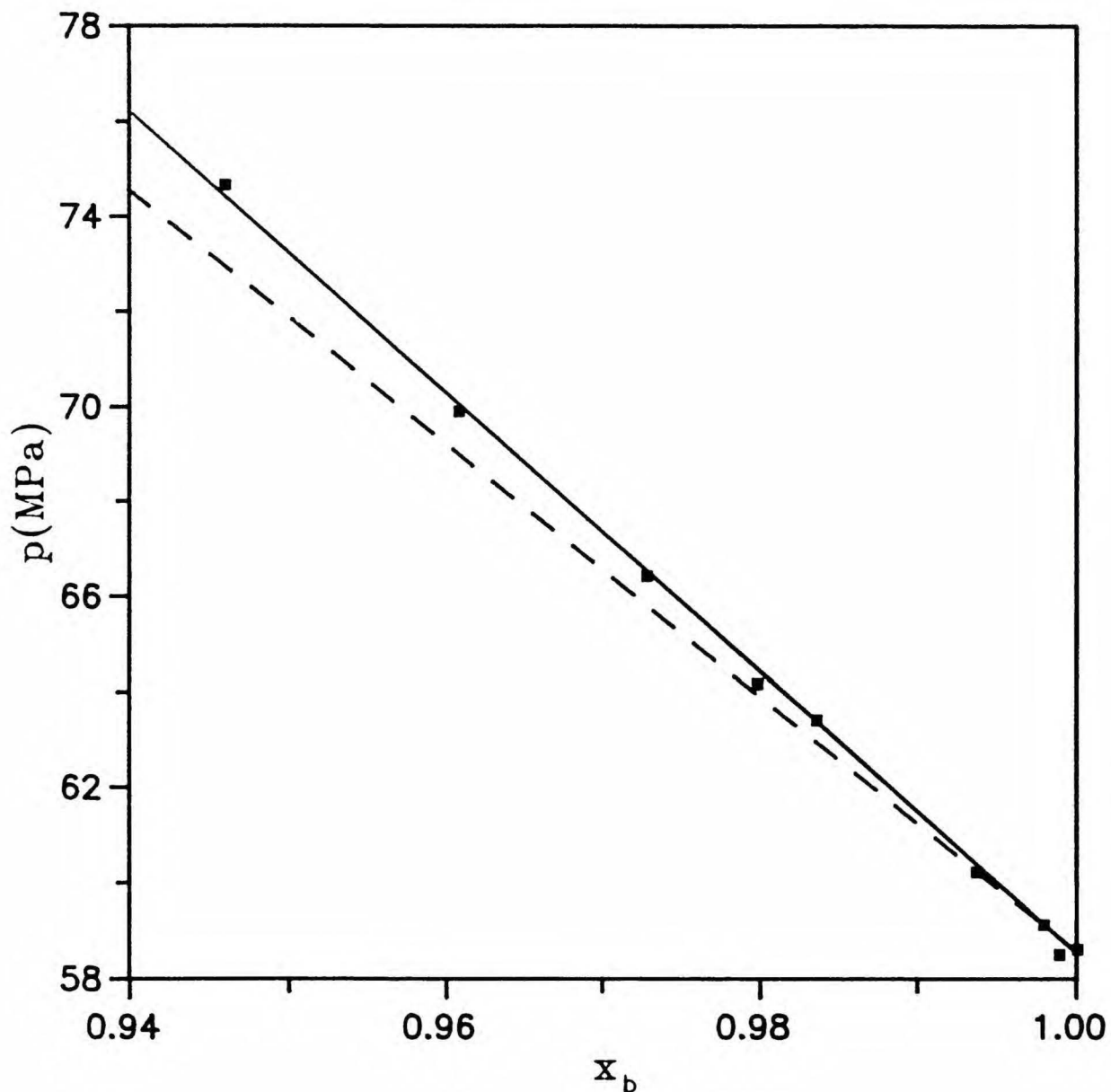
T (K)	$A \pm \Delta A$	$B \pm \Delta B$	$\left(\frac{d \ln x_b}{dp}\right) \cdot 10^3$ (1/MPa)	v^E (cm ³ /mol)
293.45	- 275 ± 5	54.7 ± 0.1	- 3.50 ± 0.10	- 0.8 ± 0.7
294.51	- 291 ± 3	58.4 ± 0.2	- 3.44 ± 0.03	- 0.9 ± 0.5
295.57	- 297 ± 5	62.1 ± 0.1	- 3.37 ± 0.05	- 1.0 ± 0.5
296.63	- 303 ± 4	66.0 ± 0.1	- 3.30 ± 0.04	- 1.1 ± 0.5
297.69	- 309 ± 5	69.8 ± 0.1	- 3.24 ± 0.06	- 1.2 ± 0.6
298.75	- 317 ± 7	72.8 ± 0.1	- 3.15 ± 0.07	- 1.3 ± 0.6
299.77	- 324 ± 9	77.9 ± 0.1	- 3.08 ± 0.09	- 1.4 ± 0.6
300.86	- 328 ± 20	81.8 ± 0.2	- 3.05 ± 0.15	- 1.5 ± 0.9



Rys.34. Ciśnienia krzepnięcia rozcieńczonych roztworów chloroformu w benzenie w funkcji logarytmu ułamka molowego benzenu w $T = 294.51$ K.



Rys.35. Zależność ciśnienia krzepnięcia od temperatury dla czterech wybranych składów mieszanin benzen - chloroform: $x_b = 0.961, 0.973, 0.983, 0.994$.



Rys.36. Zależność ciśnienia krzepnięcia od składu dla mieszaniny benzen - chloroform w $T = 294.51$ K: --- krzywa teoretyczna, — najlepsze dopasowanie do punktów doświadczalnych.

trochę się różni od przebiegu linii będącej najlepszym dopasowaniem do punktów doświadczalnych. Różnice zwiększają się wraz ze wzrostem zawartości chloroformu w mieszaninie (maksymalna różnica w $T = 294.51$ K, w badanym zakresie składów, wynosi ok. 20 bar - dla $x_b = 0.94$). Przyczyną tych różnic są: nieuwzględniona ściślność we wzorze (83) oraz odchylenia od idealności, których miarą mogą być współczynniki aktywności lub objętości nadmiarowe.

3.1.2. Objętości nadmiarowe.

Wyznaczone wartości $\left(\frac{d \ln x_b}{dp}\right)$ (tabela 5) pozwalają na obliczenie nadmiarowych objętości benzenu w mieszaninach benzenu z chloroformem. W tym celu skorzystano ze wzoru (95), gdzie jako Δv^0 przyjęto wyznaczone wcześniej wartości na zmiany objętości podczas przejścia fazowego ciecz - ciało stałe dla czystego benzenu (tabela 4).

Wyniki obliczeń objętości nadmiarowych v^E przedstawia tabela 5. Wartości te są dla wszystkich temperatur ujemne i stosunkowo niewielkie. Wartość bezwzględna v^E rośnie wraz z temperaturą.

Otrzymane wartości objętości nadmiarowych benzenu w układzie benzen - chloroform porównano z dostępnymi danymi literaturowymi tzn. z wartościami objętości mieszania dla tego układu v^m . Mimo, że objętość mieszania (v^m) zawiera wkład zarówno od benzenu jak i od chloroformu, przedstawione porównanie jest sensowne, ponieważ dla rozcieńczonych roztworów chloroformu w benzenie główny

wkład do v^m pochodzi od benzenu. W roztworach o małej zawartości chloroformu oszacowano, że aby wkłady do v^E pochodzące od benzenu (v_B^E) i chloroformu (v_{Ch}^E) były porównywalne, wartość v_{chl}^E musiałaby być około 15 razy większa od v_B^E , co wydaje się być nieprawdopodobne. Wspomniane źródła literaturowe [4, 9a] podają, że wartości objętości mieszania dla układu benzen - chloroform w ciśnieniu 1 atm., w interesującym nas zakresie temperatur 293 - 300 K są niewielkie i dodatnie oraz, że są one konsekwencją istniejących w tym układzie słabych kompleksów benzenu z chloroformem 1:1 [9a]. Przewidywano, że stabilność tych kompleksów powinna maleć wraz ze wzrostem ciśnienia [9a]. Wartości objętości nadmiarowych benzenu przedstawione w tabeli 5 są ujemne.

Zródła tych rozbieżności mogą być następujące:

1. Objętości nadmiarowe wyznaczono z wyrażenia (95), uwzględniając następujące błędy:

a) błąd entalpii topnienia ± 0.06 kJ/mol, który prowadzi do błędu w objętości nadmiarowej ± 0.3 cm³/mol,

b) błąd $\left(\frac{d \ln x_b}{dp}\right)$ (podany w tabeli 5 w każdej z interesującej nas temperatur),

c) błąd nachylenia linii krzepnięcia $\left(\frac{dp}{dT}\right)$ dla czystego benzenu dający błąd objętości nadmiarowej ≈ 0.3 cm³/mol.

Przyczyną dodatkowego, dotąd nie uwzględnionego błędu, może być wartość (dp/dT) tzn. niektóre źródła literaturowe podają, że linia krzepnięcia $p(T)$ dla czystego benzenu nie jest linią prostą, lecz krzywą o nachyleniu zmieniającym

się wraz z temperaturą. W przedstawionej pracy dopasowanie linii prostej było usprawiedliwione małym zakresem temperatur, lecz oczywiście dokładniejsze obliczenia wymagałyby uwzględnienia zależności (dp/dT) od temperatury. Na przykład przyjęcie zależności ciśnienia krzepnięcia czystego benzenu od temperatury w postaci $p = AT^2 + BT + C$ daje w 293.45 K (dp/dT) równe 34.7 bar/K, w 300.86 K 38.3 bar/K, prowadząc do zmiany v^E w każdej z tych temperatur o ok. $0.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

2. W pracy ⁹⁸ wartości objętości mieszania dla mieszanin benzen - chloroform były wyznaczone w przedziale składów $x_{\text{ch}} = 0.05 - 0.92$, w ⁹⁹ $x_{\text{ch}} = 0.18 - 0.82$. W tych zakresach objętości nadmiarowe były dodatnie. Badania w wysokich ciśnieniach objęły jedynie roztwory rozcieńczone o zawartościach chloroformu do 0.06. Jest prawdopodobne, że dla mieszanin o małych zawartościach chloroformu następuje zmiana znaku v^E .

3.1.3. Współczynniki aktywności.

Współczynniki aktywności benzenu w eutektycznych mieszaninach benzen - chloroform wyznaczono ze wzoru (57). Do obliczeń przyjęto dane eksperymentalne Δv^0 oraz $(p - p_0)$. Otrzymane wartości współczynników aktywności (f) przedstawia tabela 6, w której widać, że współczynniki te są bliskie jedności. W każdej z temperatur wartość współczynnika f zależy od składu roztworu. Wzrost zawartości chloroformu w mieszaninie powoduje malenie współczynnika aktywności benzenu.

Tabela 6

Współczynniki aktywności benzenu dla kilku ułamków molowych chloroformu (x_{ch}) w mieszaninach benzen - chloroform w różnych temperaturach.

T (K)	x_{ch}					
	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
293.45	1.000 ± 0.001	0.999 ± 0.002	0.999 ± 0.002	0.999 ± 0.003	0.998 ± 0.004	0.998 ± 0.004
294.51	0.999 ± 0.001	0.998 ± 0.001	0.997 ± 0.002	0.996 ± 0.003	0.995 ± 0.003	0.995 ± 0.004
295.57	0.999 ± 0.001	0.998 ± 0.001	0.997 ± 0.002	0.996 ± 0.003	0.995 ± 0.003	0.993 ± 0.004
296.63	0.999 ± 0.001	0.997 ± 0.001	0.996 ± 0.002	0.995 ± 0.003	0.994 ± 0.004	0.992 ± 0.004
297.69	0.999 ± 0.001	0.997 ± 0.002	0.996 ± 0.002	0.995 ± 0.003	0.993 ± 0.004	0.992 ± 0.004
298.75	0.998 ± 0.001	0.997 ± 0.002	0.995 ± 0.002	0.994 ± 0.003	0.992 ± 0.004	0.990 ± 0.005
299.77	0.998 ± 0.001	0.996 ± 0.002	0.995 ± 0.002	0.993 ± 0.003	0.991 ± 0.004	0.980 ± 0.005
300.86	0.998 ± 0.001	0.996 ± 0.002	0.995 ± 0.003	0.993 ± 0.005	0.991 ± 0.004	0.989 ± 0.007

Jeżeli przy obliczeniach uwzględnimy się dodatkowo ściśliwości fazy ciekłej i stałej, to po przyjęciu następujących danych (z [25]): $\kappa^l = 8.94 \cdot 10^{-5} \text{ 1/bar}$, $\kappa^s = 2.05 \cdot 10^{-5}$, $v^l = 88.85 \text{ cm}^3/\text{mol}$ otrzymuje się ze wzoru (53) współczynniki aktywności jeszcze bardziej bliskie jedynki np. wartości f w temperaturze 298.75 K dla x_{ch} od 0.01 do 0.06 co 0.01 wynoszą odpowiednio: 0.999, 0.997, 0.996, 0.996, 0.995, 0.955.

3.2. Krzywe krzepnięcia rozcieńczonych roztworów alkoholu w benzenie.

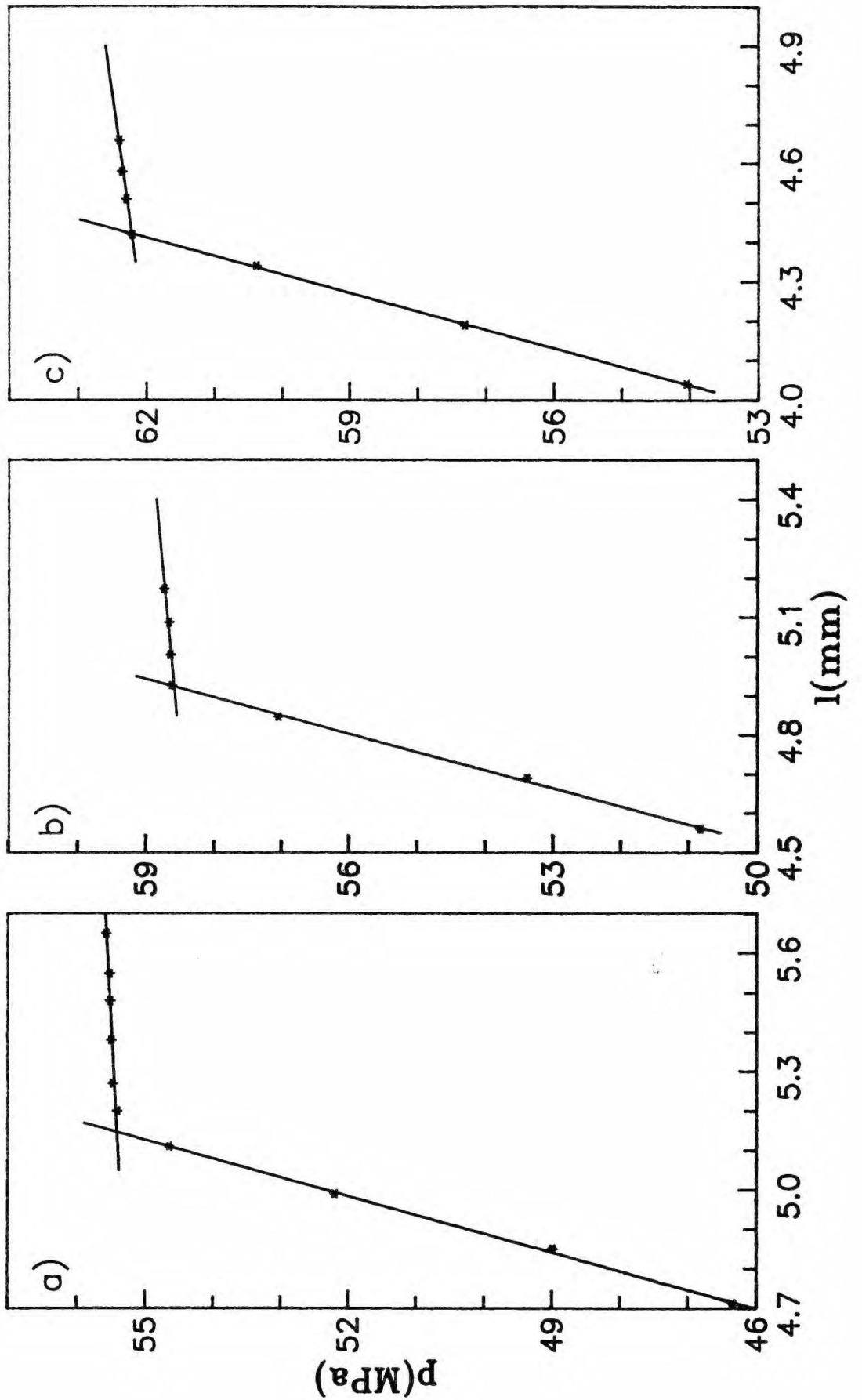
3.2.1. Układ benzen - metanol.

Rozcieńczone roztwory metanolu w benzenie były badane dla składów $x_m = 0 - 0.06$ (x_m - ułamek molowy metanolu w mieszaninie), w pięciu różnych temperaturach z przedziału 293 - 300 K. Jedynie w $T = 300.86$ K zakres składów był mniejszy (do $x_m = 0.035$). W każdej z temperatur wyznaczono ciśnienia krzepnięcia benzenu w mieszaninach na podstawie zależności ciśnienia w badanej próbce roztworu od przesunięcia tłoka.

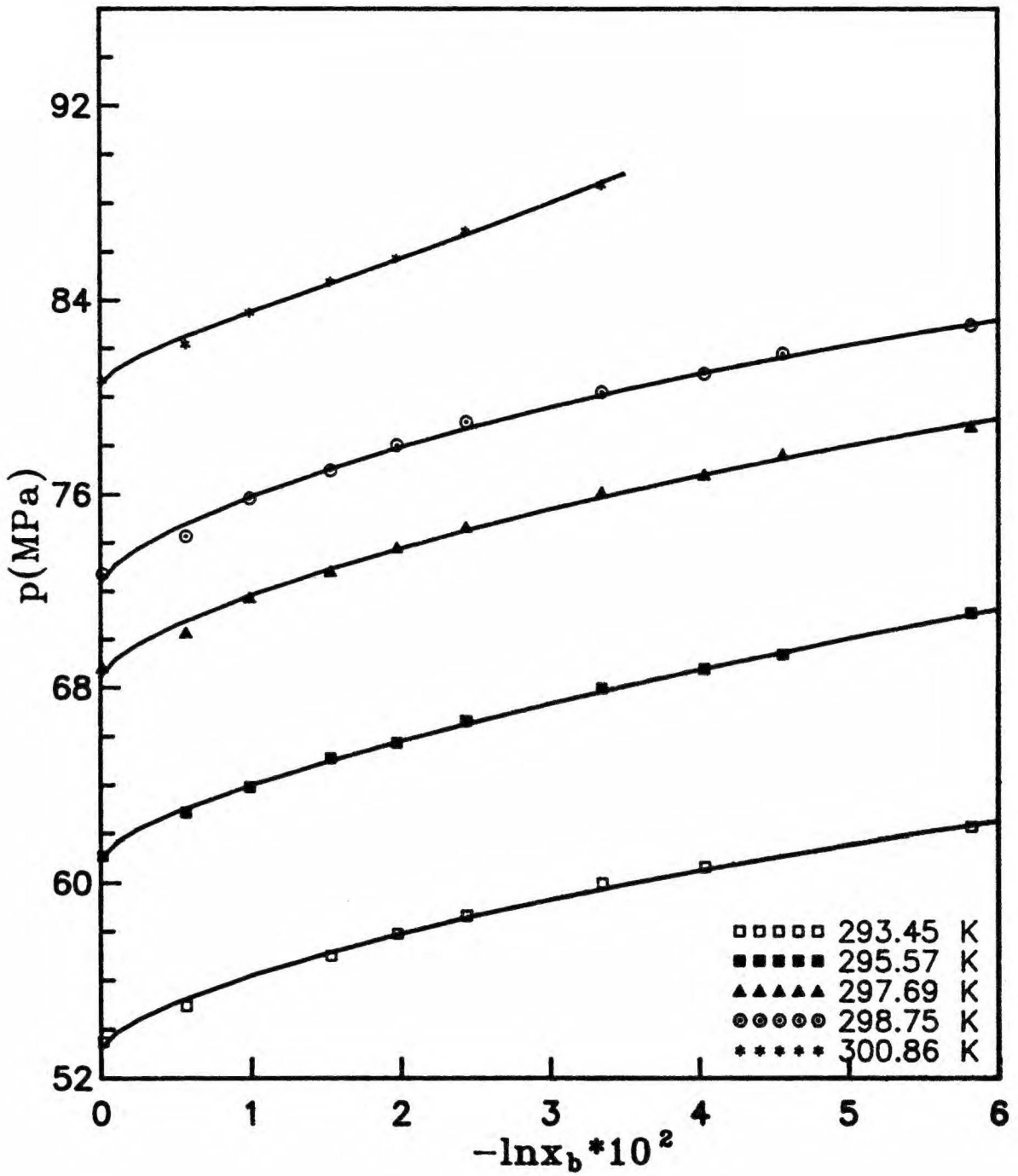
Na rys.37 a, b, c przedstawiono wybrane krzywe krzepnięcia dla tego układu w temperaturze 293.45 K dla składów: $x_b = 0.943, 0.976, 0.994$. Obserwowano zwiększanie nachylenia obszaru dwufazowego krzywej krzepnięcia do osi 1 przy wzroście zawartości metanolu w roztworze. Potwierdzają to rys.37 a, b, c. Wyznaczone ciśnienia krzepnięcia we wszystkich badanych temperaturach w funkcji logarytmu ułamka molowego benzenu przedstawia rys. 38. W każdej z temperatur ciśnienie krzepnięcia rośnie wraz ze wzrostem zawartości metanolu w roztworze. Do punktów eksperymentalnych dopasowano krzywe postaci:

$$p = A(\ln x_b)^{2/3} + B(\ln x_b)^2 + C \quad (96)$$

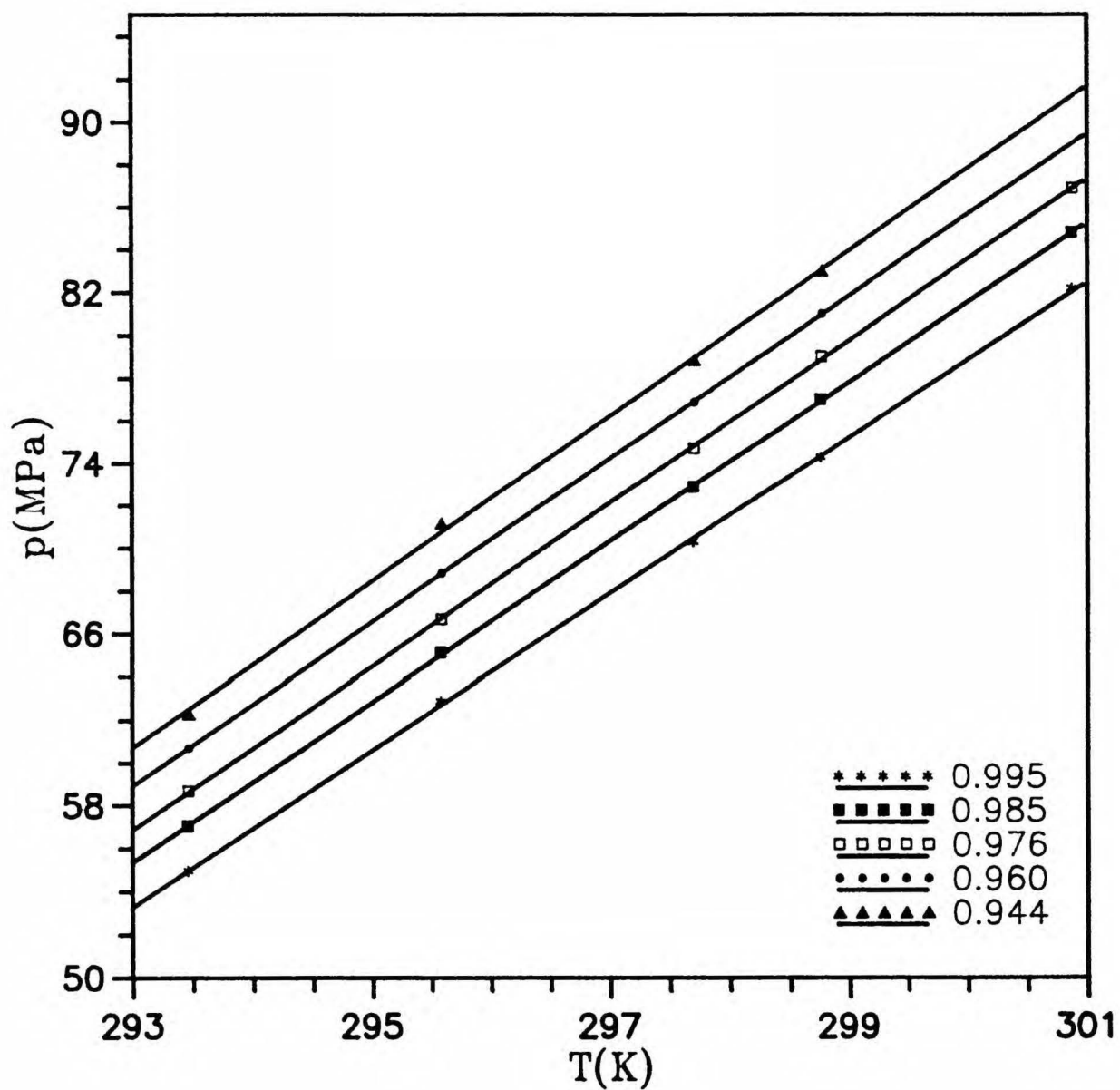
Współczynniki dopasowania A, B, C i maksymalny błąd dopasowania umieszczono w tab.7. Krzywe na rys.38 są



Rys.37. Krzywe krzepnięcia mieszanin benzen - metanol o składach: a) $x_b = 0.994$, b) $x_b = 0.976$, c) $x_b = 0.943$ w $T = 293.45$ K.



Rys.38. Zależność ciśnienia krzepnięcia mieszanin benzen - metanol od logarytmu ułamka molowego benzenu w temperaturach: 293.45, 295.57, 297.69, 298.75, 300.86 K.



Rys.39. Ciśnienia krzepnięcia mieszanin benzen - metanol o składach: $x_D = 0.944, 0.960, 0.976, 0.985, 0.995$ w funkcji temperatury.

Tabela 7

Współczynniki równania (96): A, B, C oraz maksymalny błąd dopasowania krzywej (96): σ w różnych temperaturach.

układ	T(K)	A	B	C	σ (MPa)
benzen - metanol	293.45	64.97	-183.11	53.20	0.3
	295.57	65.20	86.85	60.96	0.2
	297.69	73.39	-157.50	68.43	0.5
	298.75	77.70	-29.04	72.33	0.5
benzen - etanol	293.45	56.25	37.80	54.59	0.3
	295.57	63.69	-115.39	62.16	0.3
	297.69	71.94	-201.55	69.66	0.3
	298.75	76.51	-341.04	73.55	0.4
	300.86	76.40	-142.69	81.61	0.6
benzen - 1-propanol	293.45	68.67	-117.25	53.17	0.3
	295.57	71.63	-101.07	60.93	0.2
	297.69	76.01	-107.98	68.61	0.2
	298.75	79.55	-134.70	72.37	0.4
benzen - 2-propanol	293.45	67.37	-39.10	53.28	0.3
	295.57	74.03	-83.01	60.76	0.5
	297.69	77.42	-74.26	68.60	0.3
	298.75	77.56	48.40	72.44	0.4
benzen - 1-butanol	293.45	70.02	-81.00	53.11	0.4
	295.57	72.97	-44.18	60.87	0.3
	297.69	77.95	-51.06	68.53	0.4
	298.75	81.83	-63.43	72.28	0.5

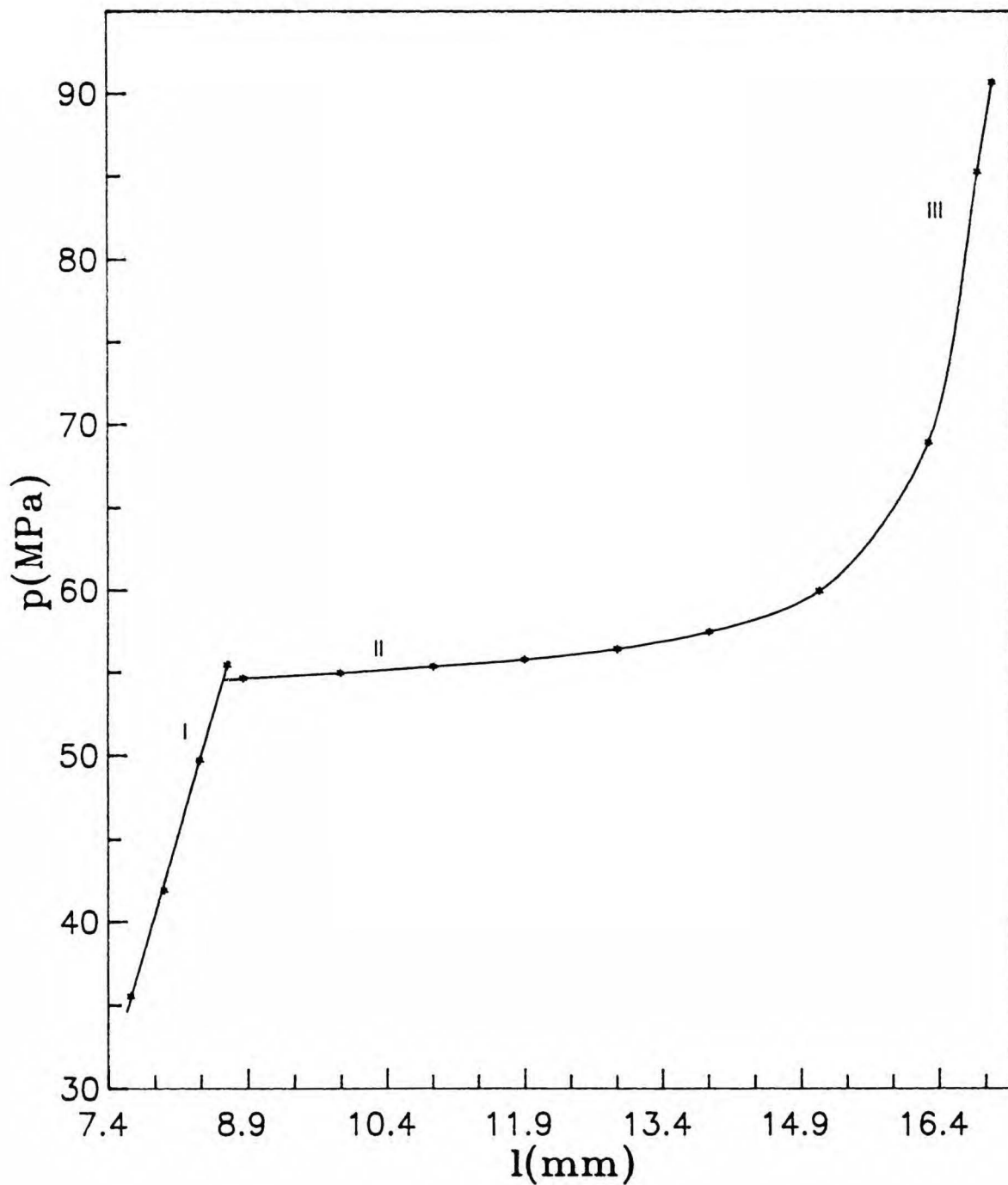
krzywymi typu (96) o nachyleniu do osi $\ln x_D$ zmieniającym się wraz ze składem .

Zależność ciśnienia krzepnięcia od temperatury dla kilku wybranych składów przedstawia rys.39. Punkty układają się na liniach prostych o nachyleniu zwiększającym się wraz z zawartością metanolu w mieszaninie (zgodnie ze wzorem 75). Różnice w nachyleniu są niewielkie m.in. ze względu na mały zakres badanych składów np. nachylenia dwóch krańcowych krzywych z rys.39, charakteryzujących mieszaniny o składach odpowiednio 0.995 i 0.944 różnią się o ok. 6 %.

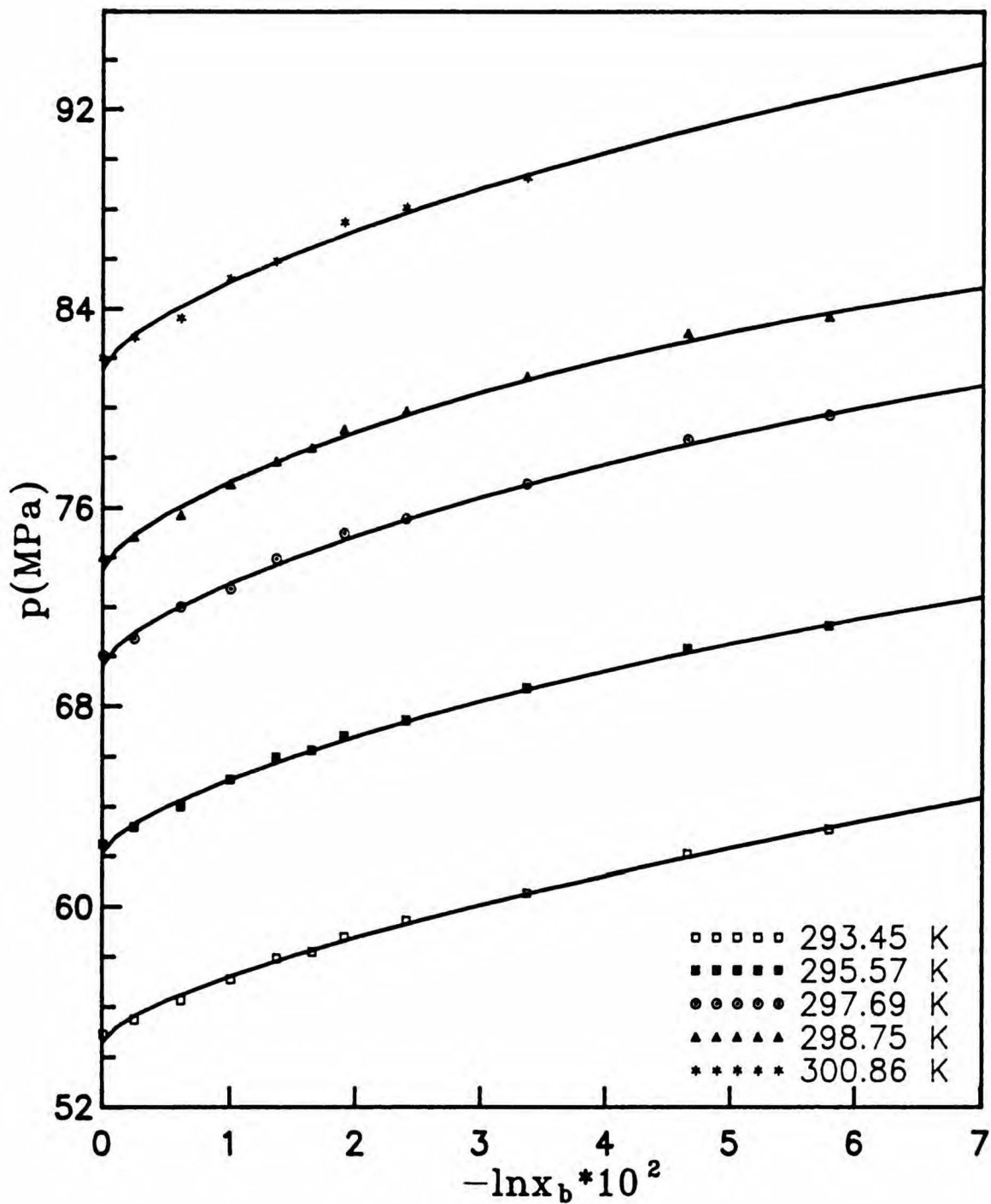
3.2.2. Układ benzen - etanol.

Roztwory etanolu w benzenie były badane dla składów z przedziału $x_e = 0 - 0.06$ (x_e - ułamek molowy etanolu w mieszaninie), w pięciu temperaturach z zakresu 293 - 300 K (jedynie w $T = 300.86$ K zakres składów był mniejszy i wynosił 0 - 0.035).

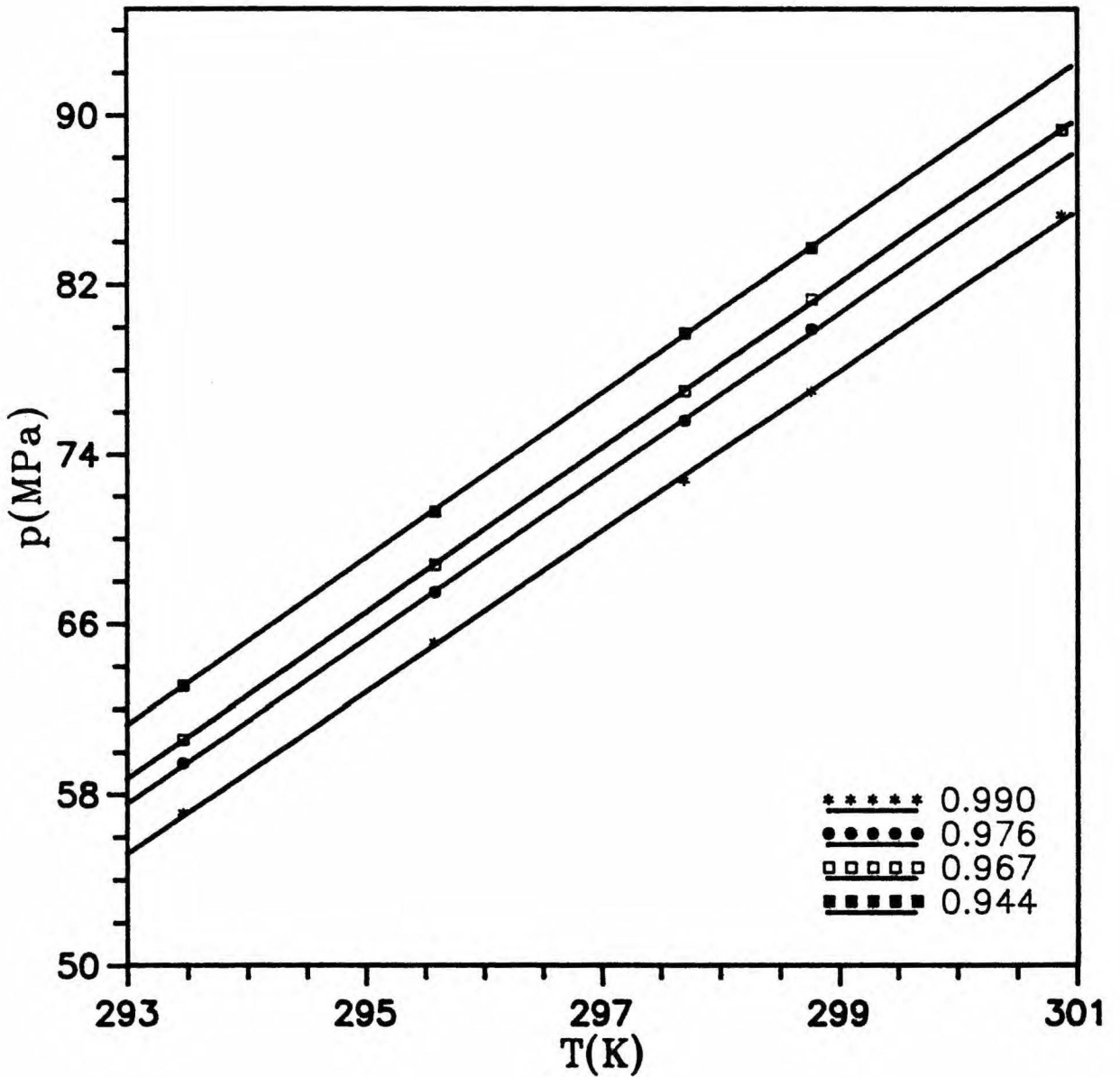
Jedną z otrzymanych krzywych krzepnięcia (dla składu $x_D = 0.995$, w $T = 293.45$ K) przedstawia rys.40. Nachylenie plateau do osi 1 jest niewielkie ze względu na małą zawartość etanolu w roztworze. Krzywą z rys.40 podzielono na trzy odcinki. Oprócz odcinka I-go (ciekły benzen i ciekły etanol) i II-go (ciekła mieszanina benzenu z etanolem oraz faza stała) wyodrebniono odcinek III opisujący ciekły etanol istniejący w równowadze z fazą stałą. Dalsze eksperymenty oraz odpowiednie obliczenia wykażą czy wspomniana faza stała jest wyłącznie czystym



Rys.40. Zależność ciśnienia w mieszaninie benzen - etanol ($x_D = 0.955$) od przesunięcia tłoka w $T = 293.45$ K.



Rys.41. Zależność ciśnienia krzepnięcia układu benzen - etanol od logarytmu ułamka molowego benzenu w temperaturach: 293.45, 295.57, 297.69, 298.75, 300.86 K.



Rys.42. Ciśnienia krzepnięcia mieszanin benzen - etanol o składach: $x_D = 0.944, 0.967, 0.976, 0.990$ w funkcji temperatury.

benzenem (tak jak dla układu benzen - chloroform) czy też zawiera zarówno benzen jak i etanol.

Zależność ciśnienia krzepnięcia od logarytmu ułamka molowego benzenu we wszystkich badanych temperaturach umieszczono na rys.41. Do punktów eksperymentalnych dopasowano krzywe (96) o współczynnikach umieszczonych w tabeli 7.

Zależność ciśnienia krzepnięcia od temperatury dla kilku wybranych składów mieszaniny przedstawia rys.42. Linie proste dopasowano metoda najmniejszych kwadratów. Podobnie jak dla układu benzen - metanol nachylenie tych linii rośnie wraz ze wzrostem zawartości alkoholu w roztworze.

3.2.3. Układy: benzen - 1-propanol i benzen - 2-propanol.

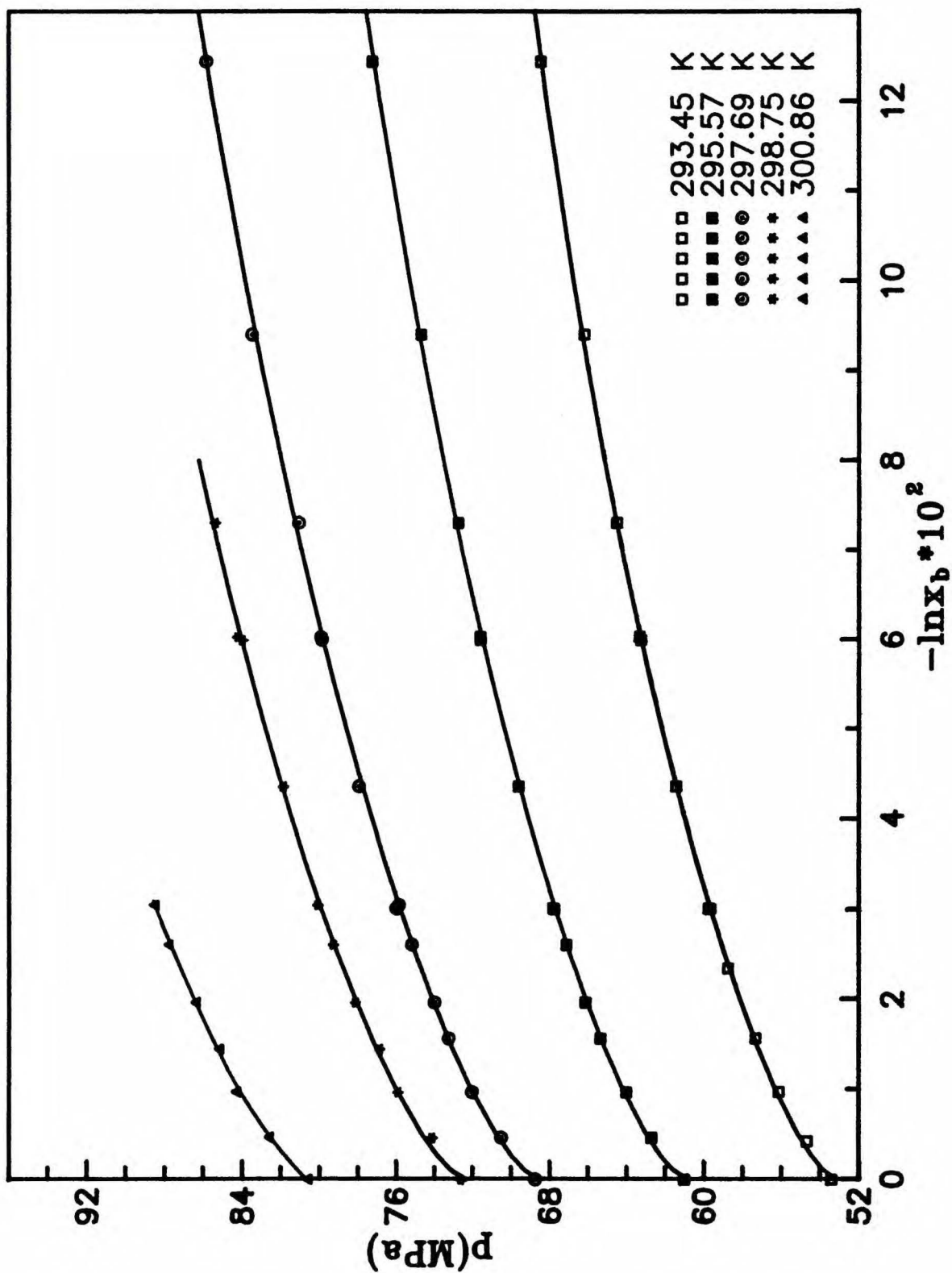
Zakres badanych składów mieszanin benzen - 1-propanol i benzen - 2-propanol był następujący:

a) w $T = 293.45, 295.57, 297.69$ K $x_p = 0 - 0.13$ (x_p - ułamek molowy propanolu w roztworze),

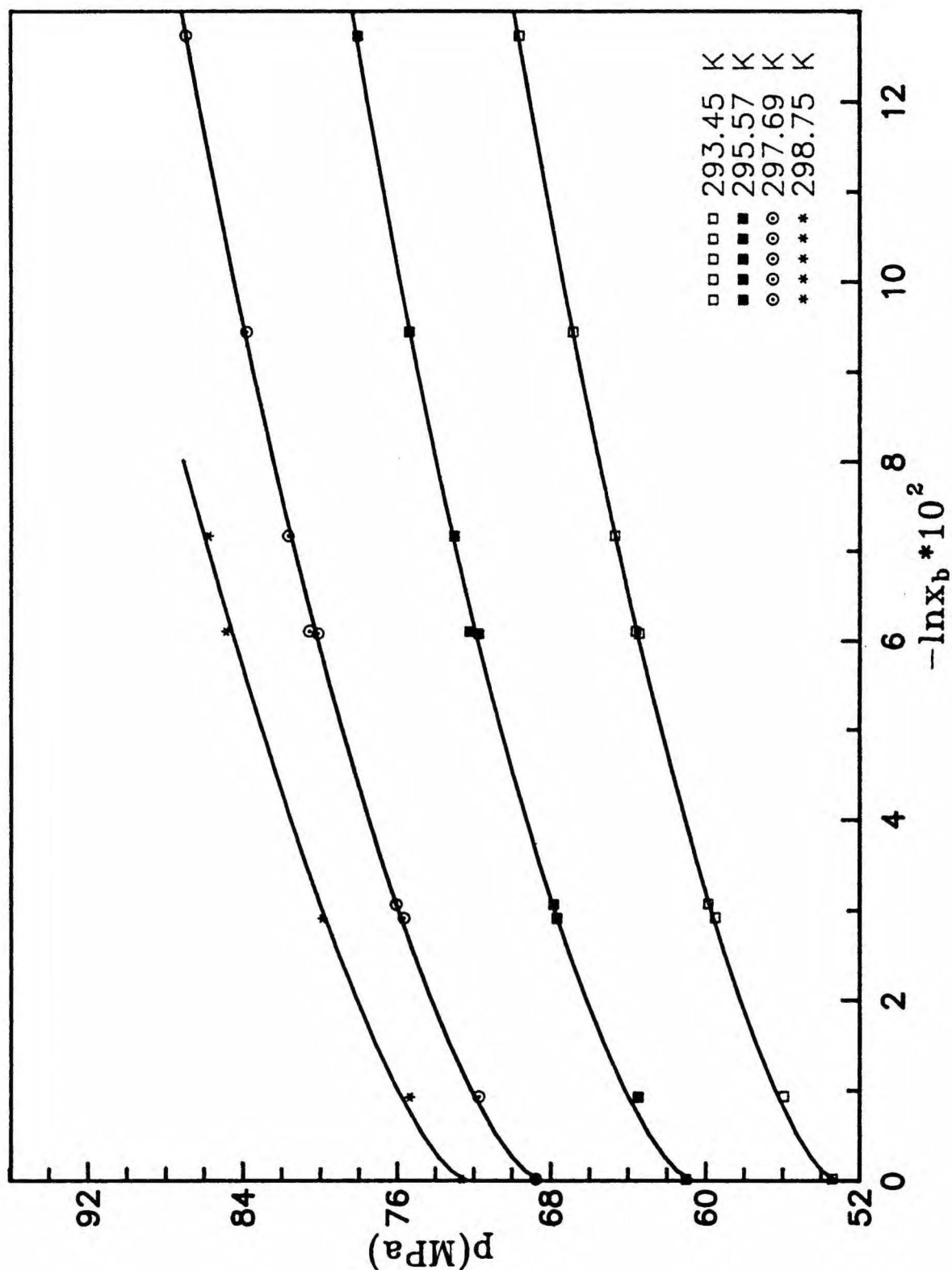
b) w $T = 298.75$ K $x_p = 0 - 0.075$,

c) w $T = 300.86$ K $x_p = 0 - 0.035$ (tylko dla mieszanin benzen - 1-propanol).

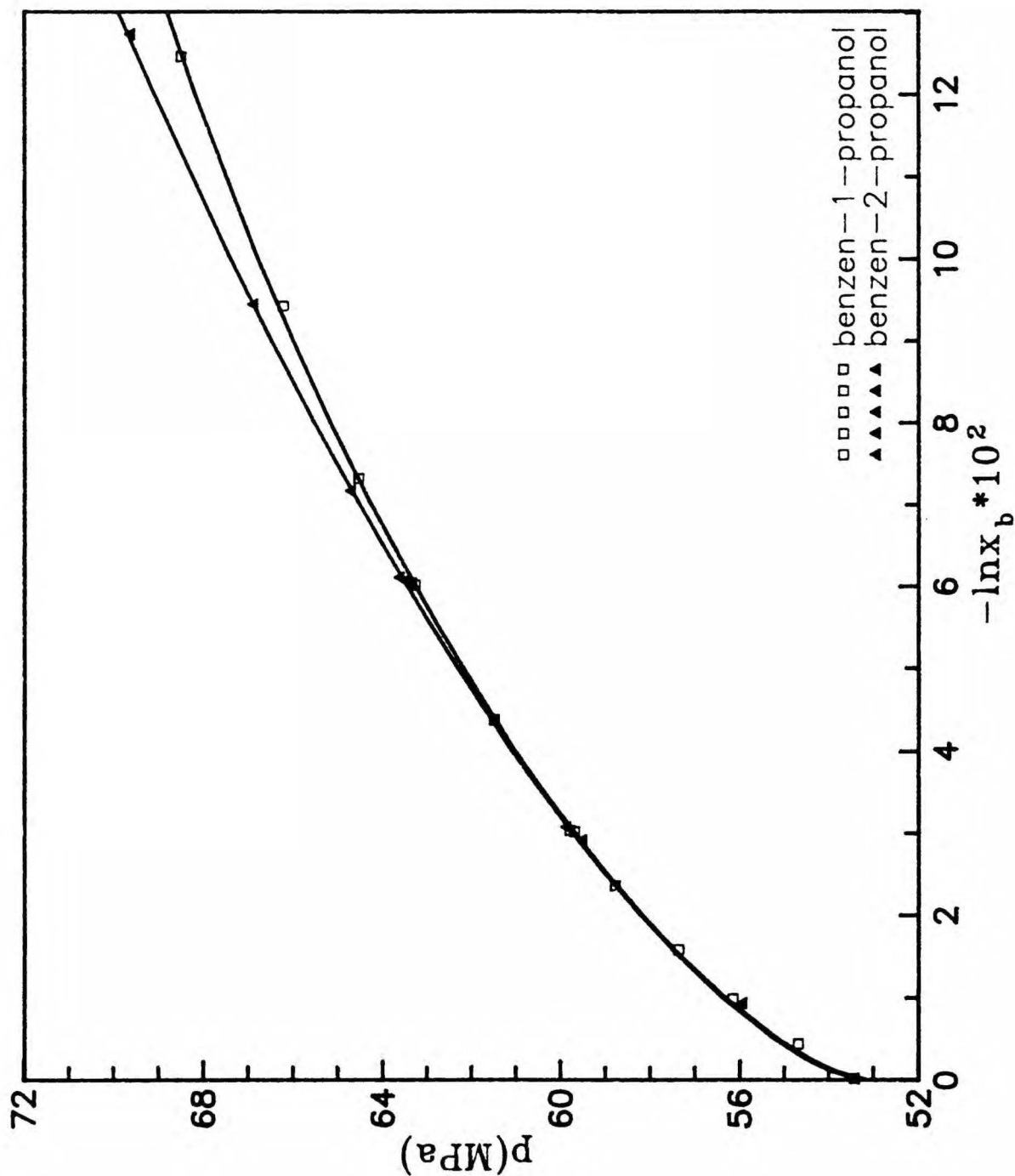
Otrzymane wartości ciśnień krzepnięcia dla różnych składów mieszanin benzen - 1-propanol i benzen - 2-propanol przedstawiają odpowiednio rys.43 i 44. Współczynniki dopasowanych krzywych (96) są umieszczone w tab.7. Krzywe te są liniami o nachyleniu zmieniającym się wraz ze składem roztworu, przy czym im wyższa zawartość propanolu w



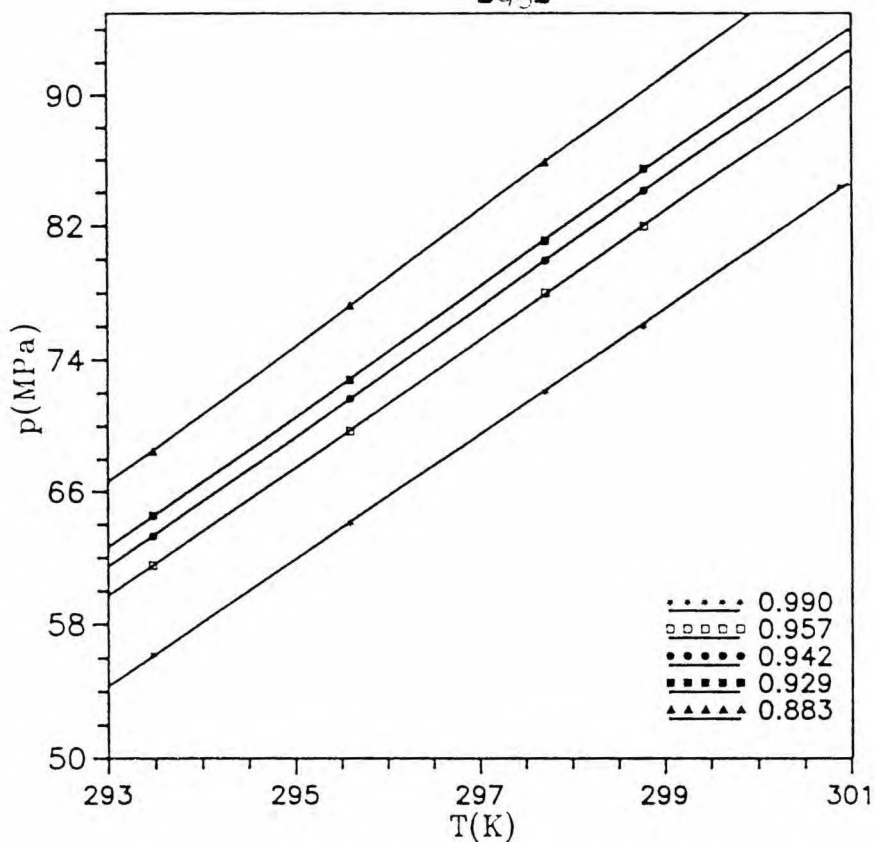
Rys.43. Ciśnienia krzepnięcia mieszanin benzen - 1-propa-
nol w funkcji logarytmu ułamka molowego benzenu w
temperaturach: 293.45, 295.57, 297.69, 298.75, 300.86 K.



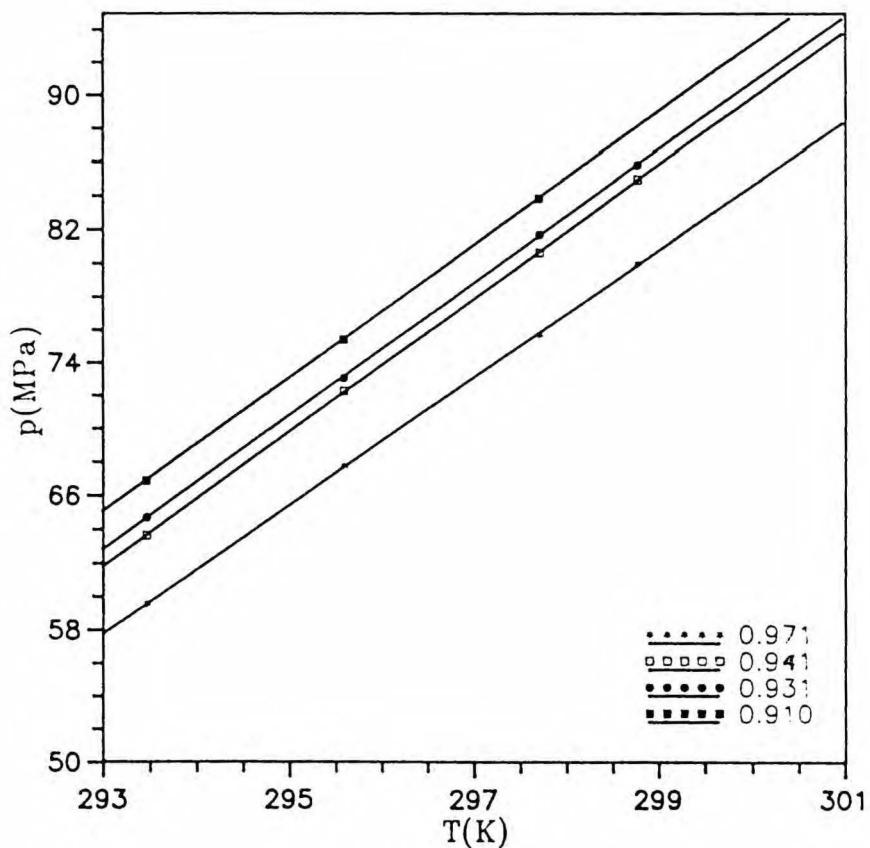
Rys.44. Zależność ciśnienia krzepnięcia mieszanin benzen - 2-propanol od logarytmu ułamka molowego benzenu w temperaturach: 293.45, 295.57, 297.69, 298.75 K.



Rys.45. Ciśnienia krzepnięcia mieszanin benzen - 1-propanol i benzen - 2-propanol w funkcji logarytmu ułamka molowego benzenu w $T = 293.45$ K.



Rys.46. Cisnienia krzepnięcia mieszanin benzen - 1-propanol o składach: $x_D = 0.883, 0.928, 0.942, 0.957, 0.990$ w funkcji temperatury.



Rys.47. Cisnienia krzepnięcia mieszanin benzen - 2-propanol o składach: $x_D = 0.910, 0.931, 0.941, 0.971$ w funkcji temperatury.

mieszaniu tym zmiany te są coraz mniejsze.

1-Propanol różni się od 2-propanolu w budowie cząsteczkowej miejscem grupy OH. Ponieważ już w ciśnieniu atmosferycznym obserwowano różnice w wartości parametrów punktów krzepnięcia dla 1-propanolu i 2-propanolu (tab.3)³⁷, więc spodziewano się pewnych różnic w ciśnieniach krzepnięcia nawet dla roztworów rozcieńczonych.

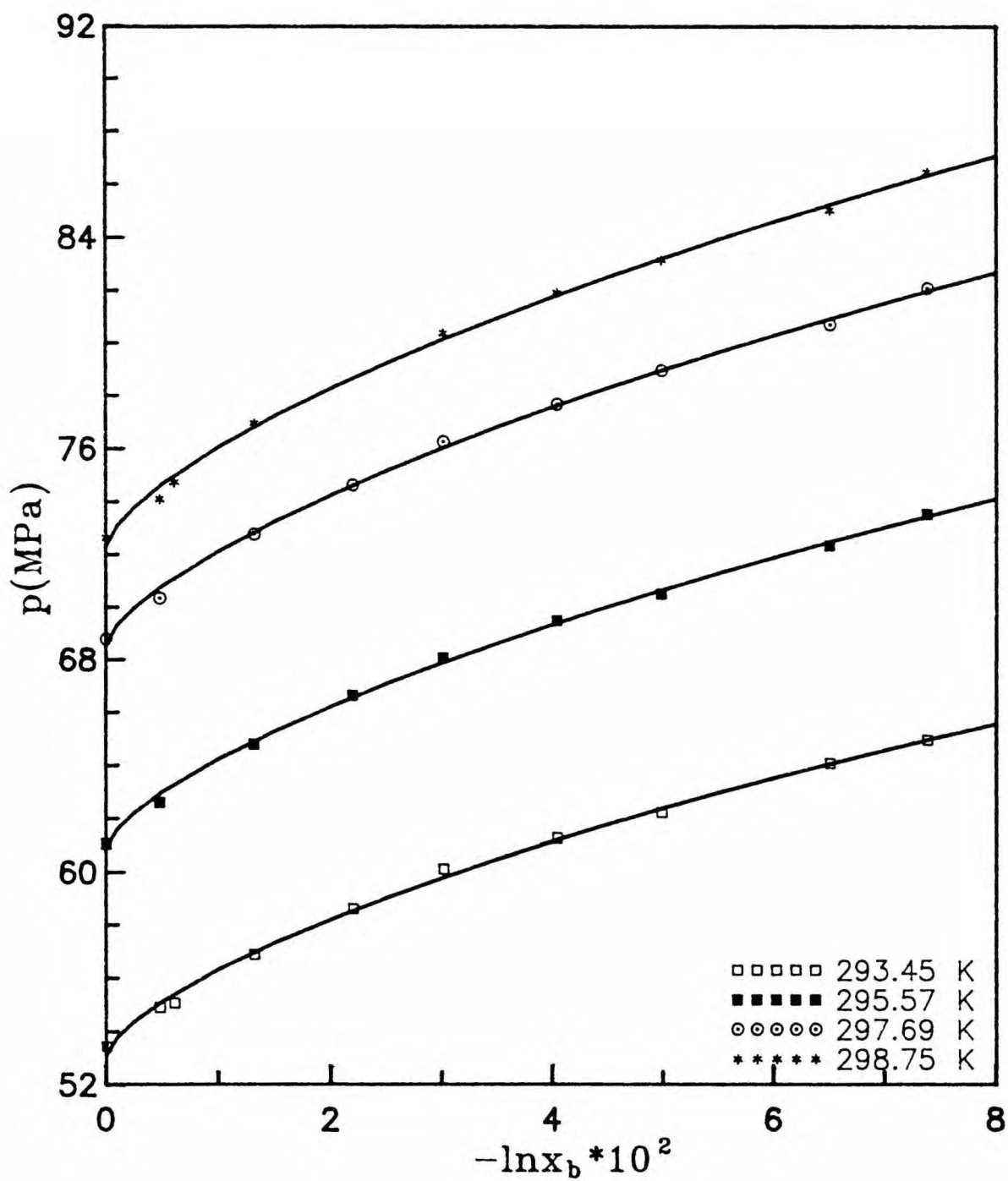
Na rys. 45 porównano dla układów benzen - 1-propanol i benzen - 2-propanol zależności ciśnienia krzepnięcia od logarytmu ułamka molowego benzenu w wybranej temperaturze 293.45 K. Dla składów do $x_p \approx 0.04$ obie krzywe pokrywają się, powyżej 0.04 obserwuje się pewną różnicę, która rośnie wraz ze wzrostem alkoholu propylowego w mieszaninie, podczas gdy roztwór z 2-propanolem przedstawia zawsze wyższe ciśnienie krzepnięcia. Tego typu różnice obserwowano we wszystkich badanych temperaturach.

Na rys.46 i 47 przedstawiono zależność ciśnienia krzepnięcia od temperatury dla kilku wybranych składów mieszanin benzenu z 1-propanolem i 2-propanolem. Są to linie proste dopasowane metoda najmniejszych kwadratów.

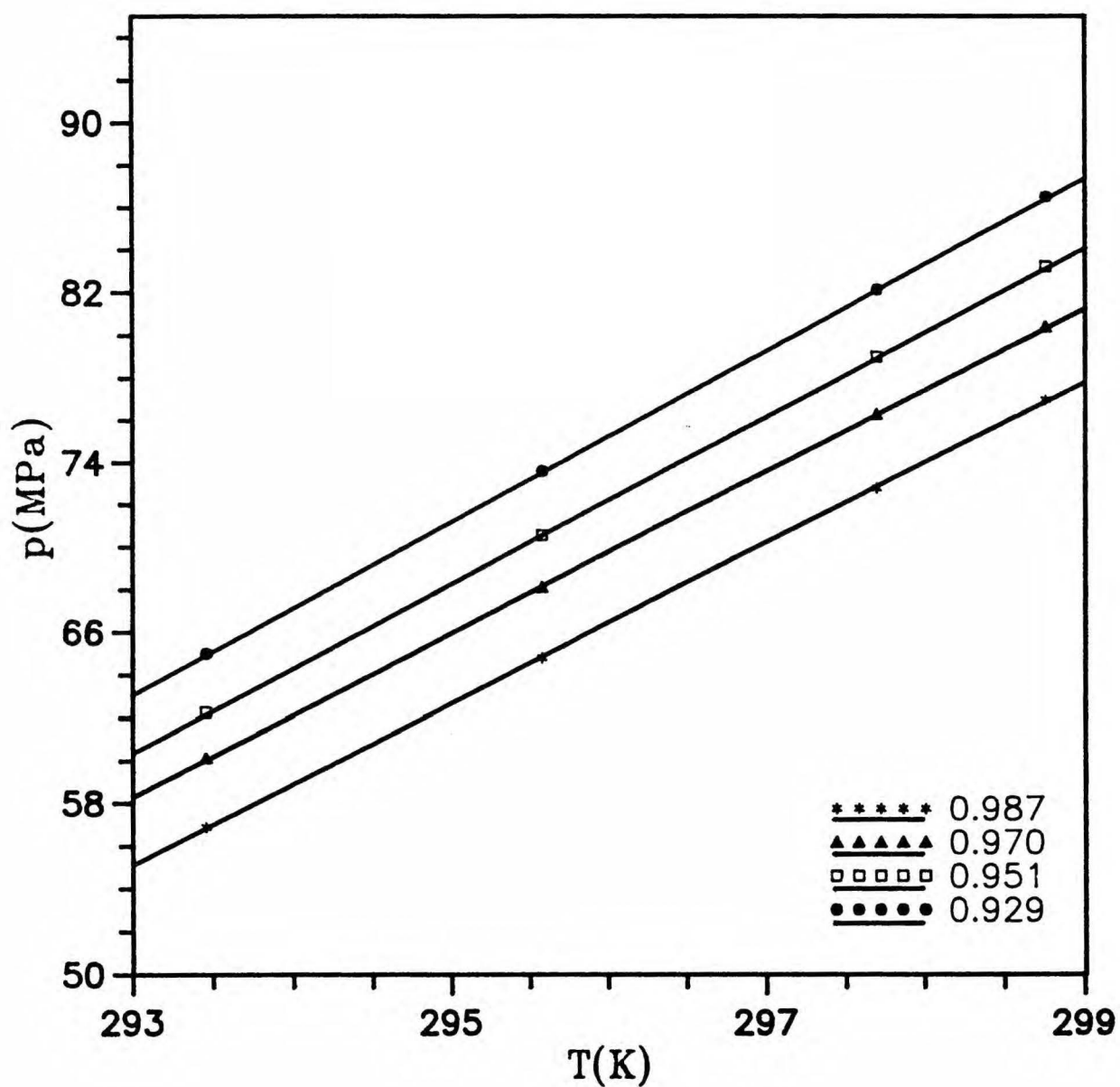
3.2.4. Układ benzen - 1-butanol.

Cisnienia krzepnięcia dla mieszanin benzenu z 1-butanolem wyznaczono w czterech temperaturach : 293.45, 295.57, 297.69, 298.75 K dla składów $x_{1b} = 0 - 0.08$ (x_{1b} - ułamek molowy 1-butanolu).

Zależność ciśnienia krzepnięcia od logarytmu ułamka



Rys.48. Zależność ciśnienia krzepnięcia mieszanin benzen - 1-butanol od logarytmu ułamka molowego benzenu w temperaturach: 293.45, 295.57, 297.69, 298.75 K.



Rys.49. Ciśnienia krzepnięcia układu benzen - 1-butanol o składach: $x_b = 0.929, 0.951, 0.970, 0.987$ w funkcji temperatury.

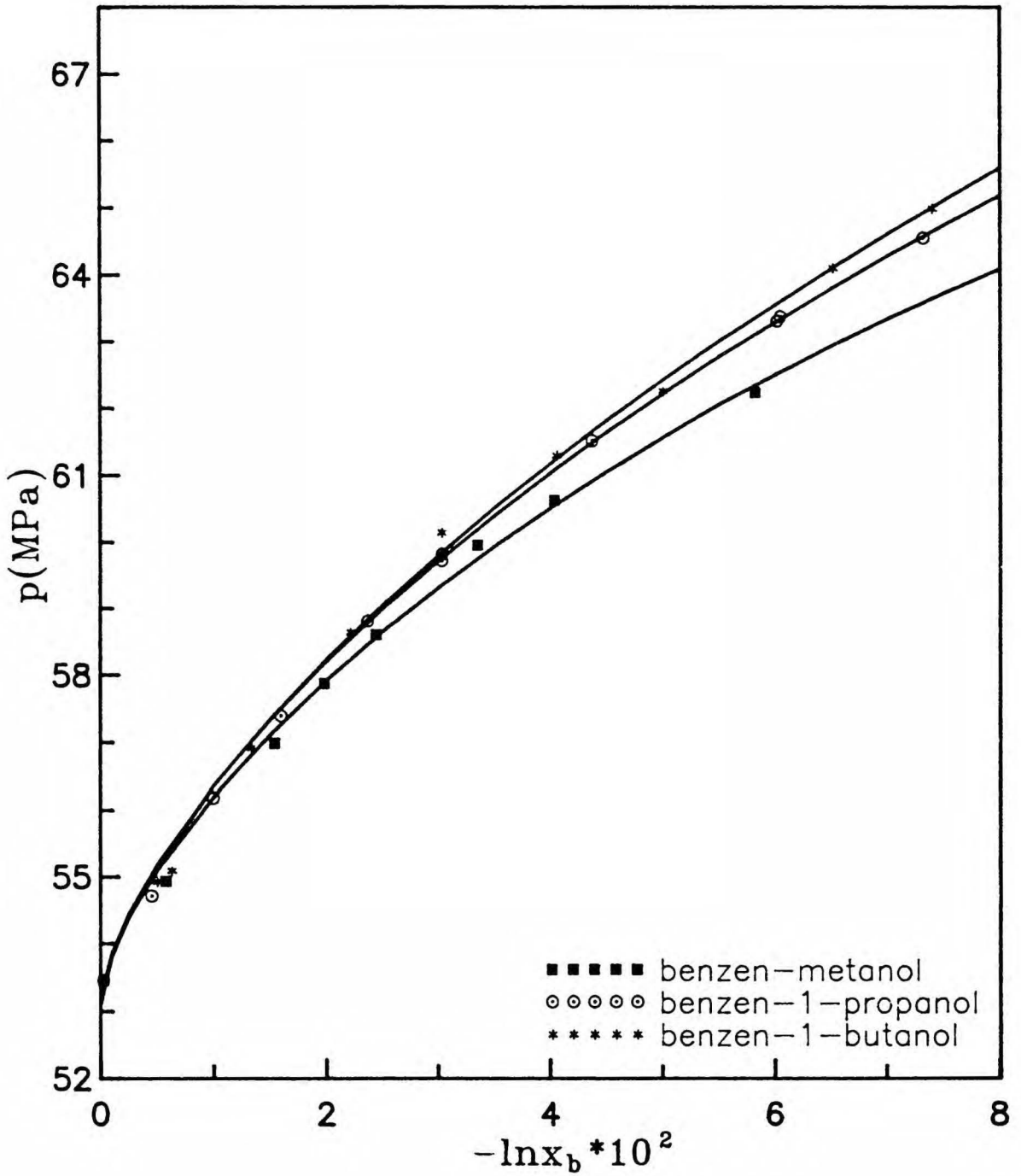
molowego w powyższych temperaturach i zakresach składu przedstawia rys.48. Otrzymane krzywe (współczynniki zawiera tab.7) mają identyczny charakter jak poprzednio wyznaczone dla innych układów benzen - alkohol.

Zależność ciśnienia krzepnięcia od temperatury dla mieszaniny benzen - 1-butanol o dowolnie wybranym składzie, w przedstawionym zakresie temperatur, jest prostoliniowa (rys.49).

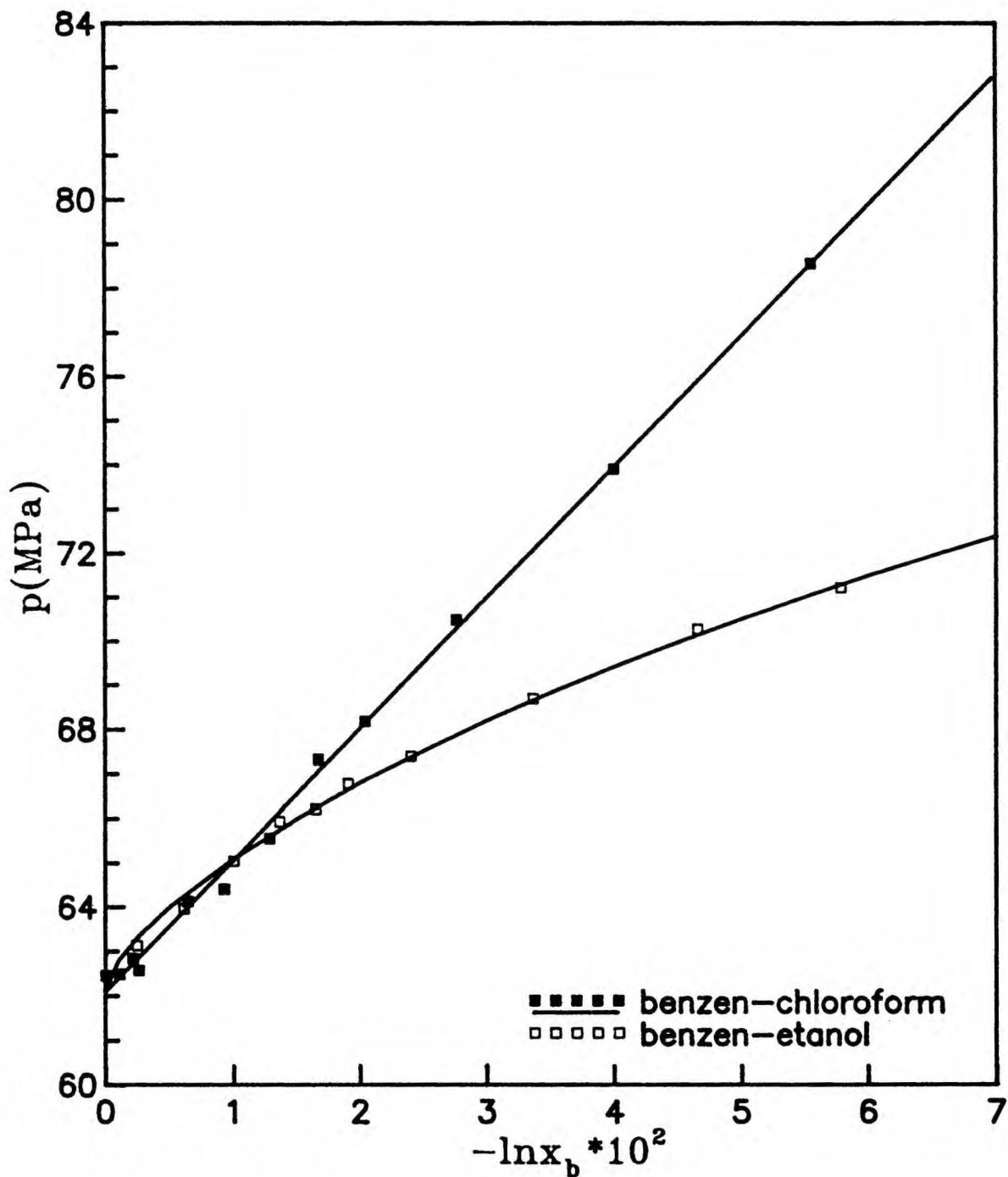
3.3. Porównanie diagramów fazowych badanych układów w obszarze stężeń granicznych.

Na rys.50 przedstawiono ciśnienia krzepnięcia mieszanin benzen - metanol, -1-propanol i -1-butanol w funkcji logarytmu ułamka molowego benzenu w temperaturze 293.45 K. Różnice w ciśnieniu krzepnięcia są widoczne nawet dla roztworów bardzo rozcieńczonych, przy czym najwyższa wartość jest dla układu z 1-butanołem, najmniejsza dla mieszanin z metanołem (obserwowano to we wszystkich badanych temperaturach). Na rys.50 nie umieszczono wartości dla roztworów z etanołem i chloroformem, ponieważ mieszaniny te były wykonane z benzenem o wyższym ciśnieniu krzepnięcia (opisano to w rozdz.I.2.1).

Porównanie wartości ciśnień krzepnięcia dla układu benzen - etanol i benzen - chloroform w temperaturze 295.57 K prezentuje rys.51. Zwraca uwagę różny charakter tych zależności. Dla mieszanin z chloroformem jest on prostoliniowy, zaś dla mieszaniny z alkoholem jest to linia zakrzywiająca się do osi składów. Już sam kształt tej linii



Rys.50. Ciśnienia krzepnięcia mieszanin benzen - metanol, benzen - 1-propanol i benzen - 1-butanol w funkcji logarytmu ułamka molowego benzenu w $T = 293.45$ K.



Rys.51. Ciśnienia krzepnięcia mieszanin benzen - chloroform i benzen - etanol w funkcji logarytmu ułamka molowego benzenu w $T = 295.57$ K.

wskazuje na to, że jeżeli potraktujemy mieszaniny benzenu z alkoholami jako eutektyki, to odchylenia od idealności tych mieszanin będą duże, ponieważ dla idealnych eutektycznych roztworów rozcieńczonych spodziewano się linii prostej - wzór (83).

3.4. Objętości nadmiarowe benzenu w rozcieńczonych roztworach alkoholu w benzenie.

Równowagę fazową ciecz - ciało stałe w układach eutektycznych opisuje wzór (94). Jeżeli przyjmiemy, że składniki układów benzen - alkohol nie mieszają się w fazie stałej, to możemy obliczyć ze wzoru (95) objętości nadmiarowe benzenu w mieszaninach. Do obliczeń wzięto wyznaczone wcześniej wielkości Δv^0 dla czystego benzenu

oraz wartości $\left(\frac{d \ln x_b}{dp}\right)$ nachylenia linii krzepnięcia.

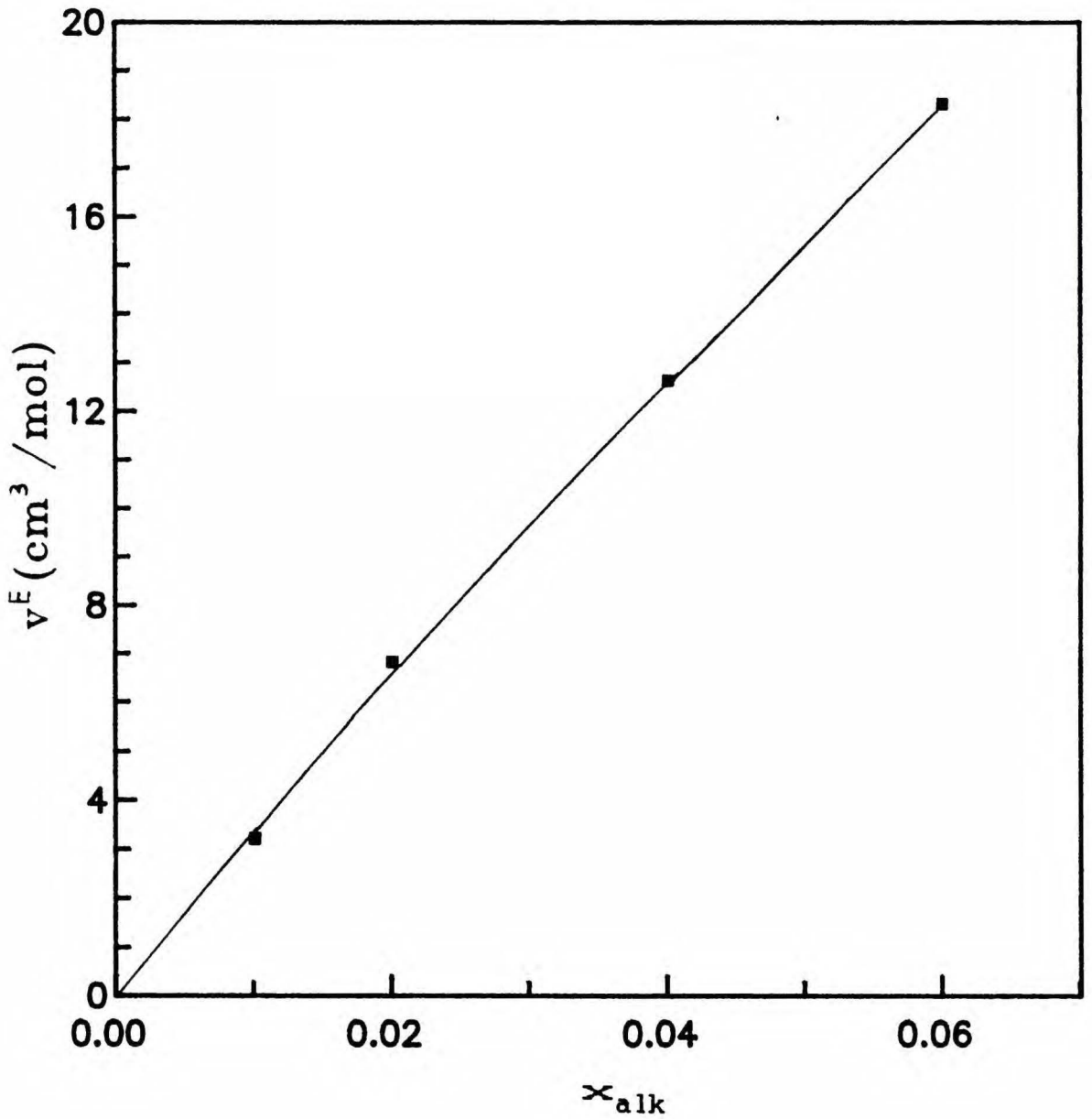
Obliczone objętości nadmiarowe przedstawia tab.8. W stałej temperaturze nachylenie linii krzepnięcia zmienia się wraz ze składem. Konsekwencją tego jest zmieniająca się wraz ze składem objętość nadmiarowa benzenu. Dla wszystkich badanych składów i temperatur wartości v^E są dodatnie. Otrzymane wartości objętości nadmiarowych w porównaniu z dostępnymi danymi literaturowymi [2, 14, 88] (w ciśnieniu normalnym) są bardzo duże.

Wartość v^E zwiększa się wraz ze wzrostem alkoholu w mieszaninie. Zależność tę przedstawiono na rys.52 dla wybranego układu benzen - metanol przykładowo w temperaturze 293.45 K. Ponieważ wszystkie pomiary dotyczyły

Tabela 8

Nadmiarowe objętości benzenu w ciekłych mieszaninach benzen - alkohol: $v^E(\text{cm}^3/\text{mol})$ dla wybranych ułamków molowych alkoholu (x_{alk}) w różnych temperaturach (T).

Układ	T(K)	x_{alk}						
		0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12
benzen- metanol	293.45	3.2	6.8	12.6	18.3			
	295.57	2.9	5.8	9.1	11.0			
	297.69	2.0	5.1	9.9	14.2			
	298.75	1.3	4.0	7.8	10.2			
benzen- etanol	293.45	4.8	8.3	12.5	15.1			
	295.57	3.4	7.0	12.2	16.8			
	297.69	2.2	5.6	10.8	16.1			
	298.75	1.7	5.2	11.3	18.7			
	300.86	1.7	4.7	9.2	13.1			
benzen- 1-propanol	293.45	2.4	5.7	10.4	14.5	18.7	23.3	28.5
	295.57	2.0	5.1	9.5	13.2	16.8	20.5	24.7
	297.69	1.5	4.5	8.6	12.1	15.6	19.2	23.1
	298.75	1.1	4.0	8.1	11.7	15.4		
benzen- 2-propanol	293.45	2.5	5.7	9.8	13.0	15.7	18.2	20.7
	295.57	1.6	4.6	8.7	12.0	15.1	18.2	21.5
	297.69	1.3	4.1	8.0	11.0	13.8	16.6	19.4
	298.75	1.2	3.8	6.9	8.9	10.3		
benzen- 1-butanol	293.45	2.1	5.3	9.6	13.1	16.4		
	295.57	1.7	4.6	8.5	11.5	14.0		
	297.69	1.2	4.0	7.6	10.5	12.9		
	298.75	0.8	3.4	7.0	9.8	12.2		



Rys.52. Objętość nadmiarowa benzenu v^E w mieszaninach benzenu z metanolem w funkcji ułamka molowego alkoholu w $T = 293.45$.

rozcieńczonych roztworów w benzenie, więc raczej trudno jest przyjąć, że jest to rzeczywista zależność v^E od składu.

Powyzsze analizy dotyczace wielkości objętości nadmiarowych w mieszaninach benzenu z alkoholem prowadzą do wniosku, że rzeczywiste wielkości v^E dla tych układów nie mogą być liczone ze wzoru (95), w którym założono niemieszalność składników w fazie stałej. Pozostaje więc założenie pewnej mieszalności składników w fazie stałej.

3.5. Określanie składu fazy stałej w układach benzen - alkohol.

Równowagę fazową ciecz - ciało stałe w warunkach stałej temperatury dla układów o składnikach mieszalnych w fazie stałej i ciekłej opisuje wzór (28). Przy założeniu, że Δv^0 dla czystego benzenu nie zależy od ciśnienia (w badanym zakresie ciśnień) oraz, że $f_b^l = f_b^s = 1$ można obliczyć zawartość benzenu i alkoholu w fazie stałej z następującego wzoru:

$$\ln x_b^s = \ln x_b^l + \frac{\Delta v^0}{RT} (p - p^0) \quad (97)$$

Obliczone wartości x^s dla różnych składów cieczy w pięciu różnych temperaturach są umieszczone w tab.9. Z liczb tych wynika, że wyższej zawartości alkoholu w cieczy odpowiada wyższa zawartość tego składnika w fazie stałej. W żadnym z przypadków nie obserwuje się tendencji do nasycenia, co

Tabela 9

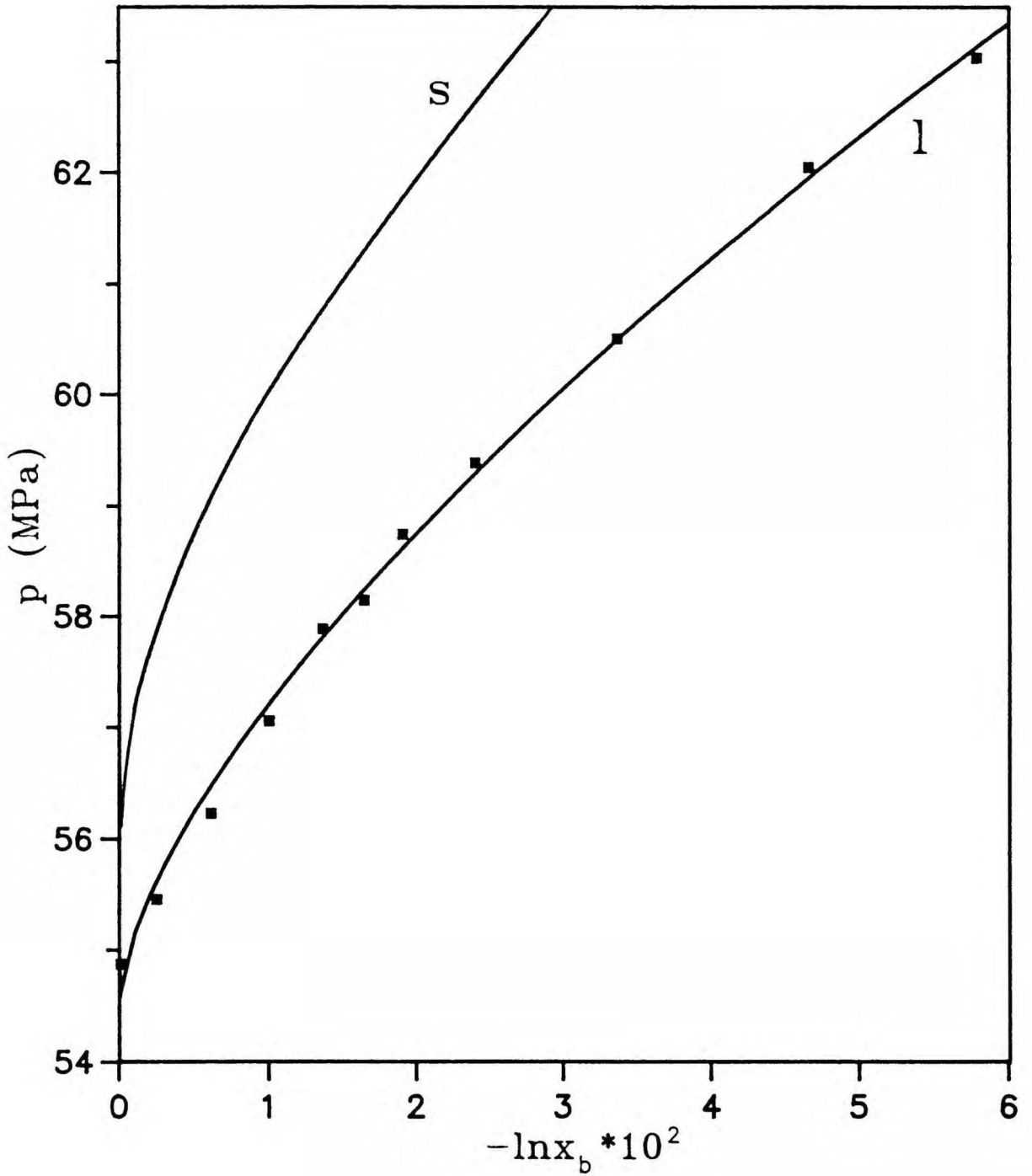
Zawartość benzenu w fazie stałej (x_b^S) obliczona ze wzoru (97) dla różnych składów ciekłych mieszanin (x_b^L - ułamek molowy benzenu w fazie ciekłej) benzen - alkohol. Błędy c, d, g są równe odpowiednio: c = 0.002, d = 0.003, g = 0.004 (dotyczą całych kolumn).

T(K)	x_b^L ± 0.001	x_b^S				
		benzen- metanol	benzen- etanol	benzen- 1-propanol	benzen- 2-propanol	benzen- 1-butanol
293.45	0.990	1.000±c	0.999±c	1.001±c	1.001±c	1.001±c
	0.980	0.997	0.995	0.998	0.998	0.998
	0.970	0.992	0.990	0.994	0.994	0.994
	0.961	0.987	0.984	0.989	0.989	0.989
	0.951	0.981	0.978	0.983	0.984	0.984
	0.942	0.975	0.972	0.977	0.978	0.978
295.57	0.990	1.001±c	0.999±c	1.002±c	1.002±d	1.002±c
	0.980	0.998	0.994	0.999	0.999	0.999
	0.970	0.994	0.989	0.995	0.995	0.996
	0.961	0.989	0.983	0.990	0.991	0.991
	0.951	0.984	0.977	0.985	0.986	0.986
	0.942	0.978	0.970	0.979	0.980	0.981
297.69	0.990	1.001±d	1.001±d	1.002±c	1.003±d	1.002±d
	0.980	0.998	0.998	1.000	1.000	1.000
	0.970	0.994	0.994	0.996	0.997	0.997
	0.961	0.989	0.987	0.991	0.992	0.992
	0.951	0.984	0.983	0.986	0.987	0.988
	0.942	0.978	0.977	0.981	0.982	0.982
298.75	0.990	1.002±d	1.001±d	1.002±d	1.002±d	1.002±d
	0.980	1.000	0.999	1.000	1.000	1.001
	0.970	0.996	0.994	0.997	0.997	0.997
	0.961	0.992	0.989	0.992	0.993	0.993
	0.951	0.987	0.983	0.987	0.988	0.989
	0.942	0.982	0.977	0.982	0.984	0.984
300.86	0.990		1.001±g			
	0.980		0.999			
	0.970		0.995			
	0.961		0.990			
	0.951		0.985			
	0.942		0.979			

oznacza, że ewentualna granica w zawartości alkoholu w fazie stałej leży powyżej badanego zakresu składów. Przedstawia to rys.53, na którym umieszczono dla układu benzen - etanol w $T = 293.45 \text{ K}$ dwie krzywe l i s. Dla krzywej l oś x przedstawia zawartość benzenu w cieczy ($\ln x_b^l$), dla s - zawartość benzenu w fazie stałej ($\ln x_b^s$).

Skład fazy stałej określono dodatkowo metoda chromatografii gazowej dla przykładowo wybranej próbki benzen - etanol o ułamku molowym benzenu w fazie ciekłej $x_b = 0.9787$ (wzięto cztery takie próbki). Otrzymano $x_e^s = 0.098 \pm 0.001$ (średnia arytmetyczna pomiarów dla czterech próbek) (x_e^s - zawartość etanolu w fazie stałej) w temperaturze $\approx 277 \text{ K}$ w ciśnieniu normalnym. Rzeczywista zawartość etanolu w fazie stałej jest prawdopodobnie mniejsza, ponieważ etanol mógł być dodatkowo adsorbowany z cieczy na powierzchni kryształów podczas krzepnięcia. W celu wykluczenia możliwości, że etanol w zakrzepniętych próbkach pochodzi wyłącznie ze wspomnianej adsorbcji, otrzymane kryształy były płukane w benzenie. Chromatograficzna analiza tych próbek dała zawartość etanolu w fazie stałej $x_e^s = (1.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$. Oba przedstawione wyniki analiz chromatograficznych potwierdzają pewną mieszalność składników w fazie stałej dla układu benzen - etanol.

Otrzymana w badaniach chromatografii gazowej wartość x_e^s została porównana z wcześniejszymi obliczeniami w temperaturze 293.45 K . Z obliczeń (wzór 97) wynika, że dla $x_b^l = 0.9787$ zawartość etanolu w fazie stałej wynosi $x_e^s = 0.006 \pm 0.002$. Ta wartość jest trochę mniejsza od



Rys.53. Składy cieczy (krzywa l) i fazy stałej (krzywa s) będące w równowadze dla różnych ciśnień w roztworach benzen - etanol w $T = 293.45$ K.

wielkości otrzymanej z analizy chromatograficznej ($x_e^S = 0.01$), co może być spowodowane różnicą w temperaturach otrzymywania kryształów. Ponieważ dla wszystkich mieszanin benzen - alkohol stwierdzono prawidłowość, że zawartość alkoholu w fazie stałej maleje ze wzrostem temperatury, więc w $T = 277$ K wartość x_e^S z obliczeń powinna być większa niż 0.006, co zmniejszy wspomnianą różnicę.

Skład fazy stałej może być wyznaczony z danych ekperymentalnych również inną metodą, mianowicie na podstawie krzywej krzepnięcia $p(l)$ w obszarze dwufazowym, zaczynając od początku krzepnięcia. Porównuje się krzywe doświadczalne $p(l)$ z teoretycznymi, dla których zakłada się, że krzepnie wyłącznie benzen. Obliczenia krzywych teoretycznych przeprowadzono dla wszystkich badanych układów benzen - alkohol dla kilku wybranych temperatur i składów mieszanin (dla każdego układu wybrano krzywe krzepnięcia dla trzech różnych składów w temperaturach 293.45, 298.75 K. Obliczenia dotyczyły zmian objętości związanych z przesunięciem tłoka maksymalnie o 0.4 mm (od początku krzepnięcia). Porównanie krzywych teoretycznych z doświadczalnymi w obszarze przejścia fazowego (dla wszystkich wymienionych wyżej składów) nie dostarcza żadnego dowodu, który potwierdzałby mieszalność składników układów w fazie stałej tzn. krzywe pokrywały się (w zakresie błędu doświadczalnego), w badanym zakresie zmian objętości próbki.

W celu sprawdzenia czy przyczyną niestwierdzenia obecności alkoholu w fazie stałej mógł być zbyt wąski zakres warunków pomiaru (Δl do 0.4 mm), wykonano

następujące porównanie. Obliczono dla wybranego składu mieszaniny benzen - etanol ($x_D = 0.955$) w $T = 298.75$ K dwie krzywe teoretyczne $p(l)$ w obszarze przejścia fazowego ciecz - ciało stałe:

- a) krzywą uwzględniającą w fazie stałej wyłącznie benzen
- b) krzywą zakładającą, że faza stała zawiera benzen i etanol (przyjęto wartość x_D z tab.9).

Stwierdzono, że dla Δl do 0.4 mm różnica między obiema krzywymi mieści się w granicy błędu doświadczalnego. Świadczy to o tym, że dopiero odpowiednio większa zawartość etanolu w fazie stałej byłaby wykrywalna tą metodą. Tak więc przedstawione porównania (dla układów benzen - alkohol) krzywych doświadczalnych $p(l)$ z krzywymi teoretycznymi uwzględniającymi wyłącznie benzen w fazie stałej nie wykluczają niewielkiej zawartości alkoholu w fazie stałej.

3.6. Ciepło rozpuszczania.

Z obliczeń (tab.9) wynika, że dla dowolnie wybranego składu ciekłych mieszanin benzen - alkohol wzrost temperatury powoduje malenie zawartości alkoholu w fazie stałej. Zależność $\ln x_{alc}^S(1/T)$ jest prostoliniowa. Nachylenie tej linii wyznacza ciepło rozpuszczania zgodnie ze wzorem ²⁷ :

$$\frac{d \ln x_{alc}^S}{d(1/T)} = - \frac{L}{R} \quad (98)$$

Z otrzymanych zależności x_{alc}^S od temperatury dla roztworów

alkoholu w benzenie nie można wyznaczyć dokładnie wartości ciepła rozpuszczania ze względu na to, że faza stała roztworów rozcieńczonych charakteryzuje się bardzo małą zawartością alkoholu (tab.9) i w konsekwencji dużymi błędami w stosunku do tych wartości. Jedynie oszacowano, że dla $x_{alc}^1 = 0.06$ ciepło rozpuszczania wynosi $\approx 20 - 30$ kJ/mol dla wszystkich badanych układów benzen - alkohol. Literaturowe źródła ³⁴ podają, że dla małych ułamków molowych alkoholi wartości ciepła rozpuszczania (w fazie ciekłej) wynoszą ≈ 20 kJ/mol (np. dla mieszanin benzen - butanol $L_{\phi} = 16.44$ kJ/(mol butanolu)). Otrzymane wartości są więc porównywalne z literaturowymi danymi.

V. Z e s t a w i e n i e n a j w a ż n i e j s z y c h w y n i k ó w i w n i o s k i.

Realizacja celu pracy objęła zbudowanie układu wysokociśnieniowego oraz zbadanie przemian fazowych ciecz - ciało stałe w czystych związkach oraz w ich dwuskładnikowych mieszaninach. Ciśnienia krzepnięcia wszystkich badanych substancji były wyznaczane na podstawie zależności ciśnienia w układzie od zmiany objętości.

1. Czyste związki.

a) Zmierzono ciśnienia krzepnięcia benzenu w ośmiu różnych temperaturach z przedziału 293 - 300 K. Na podstawie nachylenia linii krzepnięcia (dp/dT) obliczono wartości zmiany objętości benzenu podczas przejścia fazowego ciecz - ciało stałe.

b) Wyznaczono ciśnienie krzepnięcia chloroformu w $T=298$ K.

2. Rozcieńczone roztwory chloroformu w benzenie.

a) Zmierzono ciśnienia krzepnięcia benzenu w mieszaninach benzen - chloroform o składach $x_{ch} = 0 - 0.06$ w ośmiu temperaturach z przedziału 293 - 300 K (w dwóch najwyższych temperaturach 299.77 K i 300.86 K zakres składów był mniejszy: do $x_{ch} = 0.03$). Otrzymano prostoliniową zależność ciśnienia krzepnięcia od składu mieszaniny (w każdej z temperatur).

b) Dla kilku wybranych składów przedstawiono zależność ciśnienia krzepnięcia od temperatury.

c) Opracowano wzory teoretyczne opisujące równowagę fazową ciecz - ciało stałe w roztworach rozcieńczonych z

niemieszalnością składników w fazie stałej. Dla układu benzen - chloroform obliczono krzywa teoretyczną $p(x_D)$ w $T = 294.51$ K.

d) Obliczono objętości nadmiarowe oraz współczynniki aktywności benzenu w fazie ciekłej mieszaniny. Niewielkie wartości objętości nadmiarowych dowodzą, że rozcieńczone roztwory chloroformu w benzenie mogą być traktowane jako układy bliskie idealności.

3. Rozcieńczone roztwory alkoholu w benzenie.

a) Układy benzen - alkohol były badane w pięciu temperaturach z przedziału 293 - 300 K. Zakresy składów były następujące:

*) benzen - metanol: $x_m = 0 - 0.06$ (jedynie w $T = 300.86$ K zakres składów był mniejszy: $0 - 0.35$),

*) benzen - etanol: w $T = 300.86$ K $x_e = 0 - 0.35$, w pozostałych temperaturach $x_e = 0 - 0.06$,

*) benzen - 1-propanol i benzen - 2-propanol: w $T = 293.45, 295.57, 297.69$ K $x_p = 0 - 0.13$, w $T = 298.75$ K $x_p = 0 - 0.075$; w $T = 300.86$ K $x_p = 0 - 0.035$ (tylko dla mieszanin benzen - 1-propanol),

*) benzen - 1-butanol: $x_D = 0 - 0.08$.

W $T = 300.86$ K dla wszystkich układów zakres badanych składów był mniejszy niż w pozostałych temperaturach ze względu na ograniczone możliwości pomiarowe miernika ciśnienia (tylko do 100 MPa).

b) Wyznaczono w sumie kilkaset krzywych krzepnięcia $p(l)$, na podstawie których określono ciśnienia krzepnięcia mieszanin benzen - alkohol.

c) Przedstawiono zależności ciśnienia krzepnięcia od logarytmu składu mieszaniny. Zależności te nie były prostoliniowe jak dla roztworów chloroformu w benzenie, lecz były to krzywe o nachyleniu zmieniającym się wraz ze składem.

Porównując ciśnienia krzepnięcia dla układów benzen - metanol, - 1-propanol, - 2-propanol, - 1-butanol stwierdzono, że w każdej z temperatur największa wartość była zawsze dla mieszanin z 1-butanolem, najmniejsza dla układów z metanolem.

Porównanie ciśnień krzepnięcia mieszanin benzen - 1-propanol i benzen - 2-propanol wymagało większego zakresu składów niż dla pozostałych układów. Porównanie to (w trzech temperaturach: 293.45, 295.57, 297.69 K) wykazało, że do $x_p \approx 0.04$ obie krzywe pokrywały się, natomiast powyżej $x_p = 0.04$ obserwowano pewną różnicę, która rosła wraz ze wzrostem zawartości propanolu w roztworze, dając zawsze wyższą wartość ciśnienia krzepnięcia dla mieszanin z 2-propanolem.

d) Dla wybranych składów mieszanin wyznaczono zależności ciśnień krzepnięcia od temperatury. Ze względu na mały zakres temperatur dopasowano linie proste.

e) Dla układów benzen - alkohol stwierdzono znaczne odchylenia od zachowania charakteryzującego idealne eutektyki. Próbowano to wytłumaczyć w dwojaki sposób:

- jako odchylenia od idealności roztworów ciekłych (wyznaczone objętości nadmiarowe miały duże wartości, zmieniające się w sposób nierealistyczny ze składem mieszaniny),

- częściowa rozpuszczalność alkoholi w fazie stałej, co pozwoliło przy założeniu idealności w obu fazach na obliczenie składu fazy stałej.

W celu znalezienia potwierdzenia jednej z tych koncepcji określono skład fazy stałej wybranej mieszaniny benzen - etanol metodą chromatografii gazowej. Stwierdzono w fazie stałej obecność nie tylko benzenu ale i etanolu. Otrzymany skład fazy stałej był zbliżony do składu wyznaczonego przy założeniu drugiej koncepcji (mieszalności w fazie stałej).

Dodatkowo próbowano wyznaczyć skład fazy stałej na podstawie nachylenia odcinka obszaru dwufazowego (od początku krzepnięcia) krzywych krzepnięcia $p(l)$. Metoda ta nie potwierdziła mieszalności składników w fazie stałej ale i nie wykluczyła małych zawartości alkoholi w tej fazie.

f) Opracowano wzory teoretyczne opisujące równowagę fazową ciecz - ciało stałe w roztworach rozcieńczonych z mieszalnością składników w fazie stałej. Ze względu na brak odpowiednich danych dla alkoholi nie wykonano obliczeń krzywej likwidusu i solidusu dla mieszanin benzen - alkohol.

g) Na podstawie zależności zawartości alkoholu w fazie stałej od temperatury oszacowano ciepło rozpuszczania na ≈ 20 kJ/mol.

VI. W y k a z l i t e r a t u r y .

1. Barański A. i in., Chemia Fizyczna, PWN, Warszawa, 1980.
2. Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics, Glasgow, 1954.
3. Pigoń K., Ruziewicz Z., Chemia Fizyczna, PWN, Warszawa, 1980.
4. Materiały konferencji, Jabłonna, 1961, Teoria roztworów ciekłych w stanie równowagi, cz.I.
5. Dack M.R., Techniques of Chemistry, vol. VIII Solutions and Solubilities, part II, New York - London - Sydney - Toronto, 1976.
6. Baranowski B., Przeor J., Pol.J.Chem., 59, 635 (1985).
7. Rastroggi R.P., Nath J., Misra R.R., J.Chem.Thermodyn. 3, 307 (1971).
8. Nagata J., Tamura K., Tokuriki S., Thermochim. Acta, 47, 315 (1981).
9. Hirobe H., J.Fac.Sci.Univ. Tokyo, 1, 155 (1926).
10. Brown I., Smith F., Austr.J.Chem., 15, 1 (1962).
11. Chao J.P., Dai M., Thermochim. Acta, 123, 285 (1988).
12. Brown I., Fock W., Smith F., J.Chem.Thrmodyn. 1, 273 (1969).
13. Srivastava R., Smith B.D., J.Phys.Chem.Ref.Data, 16, 219 (1987).
14. Srivastava R., Smith B.D., J.Phys.Chem.Ref.Data, 16, 209 (1987).
15. Ott J.B., Stouffer C.E., Cornett G.V., Woodfield B.F., Guanquan C., Christensen J.J., J.Chem.Thermodyn. 19, 343 (1987).
16. Schneider G.M., Pure and Appl.Chem., 47, 277 (1976).
17. Ott J.B., Sipowska J.T., Owen R.L., Izatt R.M., J.Chem.Thermodyn. 22, 683, (1990).
18. Dymond J.H., Robertson J., Isdale J.D., J.Chem. Thermodyn. 14, 51 (1982).
19. Hullet G.A., Z.Physik.Chem. 28, 667 (1899).

20. Tammann G., Kristallisieren und Schmelzen (University of Leipzig) Leipzig, 1903.
21. Block E.A., Z.Physik.Chem. 82, 403 (1913).
22. Bridgman P.W., Phys.Rev., 3, 153 (1914).
23. Bridgman P.W., J.Chem.Phys., 9, 794 (1941).
24. Akella J., Kennedy G.C., J.Chem.Phys., 55, 793 (1971).
25. Piermarini G.J., Mighell A.D., Weir C.E., Block S., Science 165, 1250 (1969).
26. Block S., Weir C.E., Piermarini G.J., Science, 169, 586 (1970).
27. Akella J., Kennedy G.C., J.Chem.Phys., 52, 970 (1970).
28. Thiery M.M., Leger J.M., J.Chem.Phys., 89, 4255 (1988).
29. Pruzan P., Chervin J.C., Thiery M.M., Itie J.P., Besson J.M., Forgerit J.P., Remault M., J.Chem.Phys. 92, 6910 (1990).
30. Makita T., Takagi T., Rev.Phys.Chem.Japan, 38, 4, (1968).
31. Sun T.F., Kortbeek P.J., Biswas S.N., Trappeniers N.J., Schouten J.A., Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 91, 1013 (1987).
32. Osugi J., Shimizu K., Onodera K., Rev.Phys.Chem. Japan, 34, 97 (1964).
33. Figure P., Fuchs A.H., Ghelfenstein M., Szwarc H., J.Phys Chem.Solids, 39, 19 (1978).
34. Gehring M., Lentz H., J.Chem.Thermodyn., 9, 445 (1977).
35. Nellis W.J., Ree F.H., Trainer R.J., Mitchell A.C., Boslough M.B., J.Chem.Phys. 80, 2789 (1984).
36. Landolt - Börnstein, Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, vol.V, Berlin - Heidelberg - New York, 1971.
37. Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A., Tops E.E., Technique of Organic Chemistry, vol.VIII, New York, 1955.
38. Baranowski B., Pol.J.Chem. 52, 1789, (1978).
39. Kumagai A., Takahashi S., Chem.Lett. 7, 971 (1982).
40. Sun T.F., Schouten J.A., Trappeniers N.J., Biswas S.N., Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 92, 652 (1988).

41. Ladenburg A., Krugel C., Ber.Deutsch.Chem.Gesel. 32, 1818 (1899).
42. Ladenburg A., Krugel C., Ber.Deutsch.Chem.Gesel. 33, 637 (1900).
43. Stavely L.A.K., Hogg M.A.P., J.Chem.Soc. 1013 (1954).
44. Ta'ani R., Ph.D. Thesis, Universitat Karlsruhe, West Germany, 1976.
45. Finkelstein R.S., Stiel L.I., Chem.Eng.Prog.Symp. Ser. 66 (1970).
46. Zubarev V.N., Prusakov P.G., Sergeeva L.V., Thermophysical Properties of Methanol, Moscow, (1973).
47. Machado J.R.S., Ph.D. Thesis, Cornell University, Itaca, 1982.
48. Himadri B. Bohidar, J.Appl.Phys. 64, 1810 (1988).
49. Machado J.R.S., Street W.B., J.Chem.Eng.Data, 28, 218 (1983).
50. Kubota H., Tanaka Y., Makita T., Int.J.Thermphys. 8, 47 (1987).
51. Ledwig R., Würflinger A., Zeit.Phys.Chem. Neue Folge 132, 21 (1982).
52. Sun T., Biswas S.N., Trappeniers N.J., Seldam T.A., J.Chem.Eng.Data, 33, 395 (1988).
53. Brown J.M., Slutsky L.J., Nelson K.A., Cheng L.-T. Science, 65, 241 (1988).
54. Carlson H.G., Westrum E.F., J.Chem.Phys., 54, 1464 (1971).
55. Dawidson D.W., Can.J.Chem., 34, 1243 (1956).
56. Garg S.K., Dawidson D.W., J.Chem.Phys., 58, 1898 (1973).
57. Dawidson D.W., Can.J.Chem., 35, 458 (1957).
58. Carlson H.G., Dissertation, University of Michigan 1962.
59. Würflinger A., Landau R., J.Phys.Chem.Solids, 38, 811 (1977).
60. Haida O., Suga H., Seki S., J.Chem.Thermodyn., 9, 1133 (1977).

61. Wilhoit L.R., Chao J., Hall K.R., J.Phys.Chem.Ref. Data, 14, 33 (1985).
62. Rabinowich I.B., Nikolaev P.N., Dokl.Akad.Nauk SSSR 142, 1335 (1962).
63. Nikolaev P.N., Rabinowich I.B., Lebedev B.V., Russ. J.Phys.Chem., 41, 688 (1967).
64. Cunsell J.F., Lees E.B., Martin J.F., J.Chem.Soc. Sect.A, 1819 (1968).
65. Kelley K.K., J.Am.Chem.Soc. 51, 1145 (1929).
66. Parks G.S., Kelley K.K., J.Am.Chem.Soc.,47, 2089 (1925).
67. Parks G.S., Kelley K.K., J.Phys.Chem., 32, 734 (1928).
68. Andon R.J.L., Counsell J.F., Martin J.F., Trans. Farad.Soc., 59, 1555 (1963).
69. Albert H.J., Gates J.A, Wood R.H., Grolier J.P.E., Fluid Phase Equilibria, 20, 321 (1985).
70. Parks G.S., J.Am.Chem.Soc., 47, 338 (1925).
71. Counsell J.F., Hales J.L., Martin J.L., Trans. Faraday Soc., 61, 1869 (1965).
72. Bylicki A., Kriometria, II Krajowa Konferencja Kalorymetrii i Analizy Termicznej, Zakopane, 1976.
73. Nyvlt J., Solid-Liquid Phase Equilibria, Praha, 1977.
74. Seidell A., Solubilities of Organic Compounds, vol.2, New York, 1941 p.15.
75. Perrakis N., J.Chim.Phys., 22, 280 (1925).
76. Baranowski B., Moroz A., Pol.J.Chem., 56, 379 (1982).
77. Krawczenko W.M., J.Phys.Chem.(Russ), 13, 133, 1523 (1939).
78. Peshkov B., Acta Physicochim. URSS, 21, 109 (1946).
79. Deffet L., Bull.Soc.Chim.Belg. 44, 42, 97 (1935), 45, 213 (1936).
80. Nagaoka K., Makita T., Internat.J.Thermoph., 9, 61 (1988).
81. Nagaoka K., Makita T., Internat.J.Thermoph., 8, 415 (1987).
82. Baranowski B., Moroz A., Z.Phys.Chem., Leipzig,

- 264, 235 (1983).
83. Nagaoka K., Makita T., Internat.J.Thermoph., 9, 535 (1988).
84. Baranowski B., Soszyńska E., Pol.J.Chem. 56, 1115 (1982).
85. Moroz A., Praca doktorska, Warszawa, 1982.
86. Poradnik Fizykochemiczny, WNT Warszawa, 1974.
87. Lange J., Einführung in die Physikalische Chemie, Wien, 1942.
88. Marsh K.N., Burfitt C., J.Chem.Thermodyn., 7, 955 (1975).
89. Bridgman P.W., Proc.Am.Acad.Arts and Sci., 74, 399 (1942); 77, 129 (1949).
90. Timmermans J., Physico - Chemical Constants of Pure Organic Compounds, New York, 310 (1950).
91. Scatchard G., Wood S.F., Mochel J.M., J.Amer.Chem.Soc., 68, 1957 (1946).
92. Deffet L., Bull.Soc.Chem.Belg., 44, 71 (1935).
93. Osugi J., Shimizo K., Yasunami K., Mariotoki M., Onodera A., Rev.Phys.Chem.Japan, 38, 90 (1968).
94. Makita T., Takagi T., Rev.Phys.Chem.Japan, 38, 41, (1968).
95. Meyer J., Z.physik.Chem., 72, 225 (1910).
96. International Critical Tables V, New York - London, 133 (1929).
97. Deffet L., Vlerick G., Bull.Soc.Chim.Belges, 51, 237 (1942).
98. Grolier J.P.E., Roux - Desgranges G., Kooner Z.S., Smith J.F., Hepler L.G., J.Solution Chem., 16, 745 (1987).
99. Zamojska R., Praca doktorska, Warszawa, 1981.
100. Brown I., Fock W., Aust.J.Chem., 14, 387 (1961).



B 295/92

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.295/1992



80000000002703