

Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej

Praca zbiorowa pod redakcją
Jadwigi Woźnickiej
i **Henryka Piekarskiego**

Wydanie drugie
poprawione i uzupełnione



**Ćwiczenia
laboratoryjne
z chemii
fizycznej**



WYDAWNICTWO
UNIWERSYTETU
ŁÓDZKIEGO

Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej

Praca zbiorowa pod redakcją
Jadwigi Woźnickiej
i **Henryka Piekarskiego**

Wydanie drugie
poprawione i uzupełnione

POSZCZEGÓLNE PODROZDZIAŁY I ĆWICZENIA OPRACOWALI:

- Jolanta Barczyńska* – rozdział 3.2, ćwiczenia: 3.1.2, 3.2.1, 7.1.3
Leokadia Bartel – rozdziały: 3.4, 7.1, ćwiczenia: 3.4.1, 4.2.2, 7.1.1
Paweł Góralski – rozdziały: 3.5, 4.3, ćwiczenia: 3.5.1, 3.5.2, 4.3.1
Małgorzata Józwiak – rozdziały: 4.2, 6.1, 6.2, ćwiczenia: 4.2.4, 4.2.5, 6.1.1, 6.1.2, 6.1.3, 6.2.1, 8.1.3
Anna Kacperska – rozdział 5.1, ćwiczenia: 5.1.1, 5.1.2
Bożenna Nowicka – ćwiczenia: 4.2.3, 7.1.2, 7.1.4
Bartłomiej Palecz – rozdział 3.1, ćwiczenia: 3.1.1, 4.1.3, 4.4.3
Alina Piekarska – rozdział 8.1, ćwiczenia: 8.1.1, 8.1.2, 8.1.4, 8.1.5
Anetta Pietrzak – ćwiczenie 8.1.7
Mariola Tkaczyk – rozdział 3.3, ćwiczenia: 3.3.1, 8.1.6
Dariusz Waliszewski – rozdział 8.2, ćwiczenia: 8.2.1, 8.2.2
Jadwiga Woźnicka – rozdziały: 1, 2, 3.6, 4.1, 4.4, ćwiczenia: 3.6.1, 4.1.1, 4.1.2, 4.2.1, 4.4.1, 4.4.2, 5.1.3

REDAKCJA NAUKOWO-DYDAKTYCZNA
„FOLIA CHIMICA”

Henryk Piekarski, Małgorzata Józwiak

RECENZENT

Ewa Hawlicka

OKŁADKĘ PROJEKTOWAŁA

Katarzyna Turkowska

Zdjęcie wykorzystane na okładce: © Depositphotos.com/Nik_Merkulov/Tihon6

Skrypt dla studentów wykonujących ćwiczenia
w Katedrze Chemii Fizycznej Uniwersytetu Łódzkiego

© Copyright by Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 2007

Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego 2007

Wydanie II. Ark. druk. 24,25

Zam. W.09125.19.2.S

ISBN 978-83-7171-884-7

e-ISBN 978-83-8142-503-2

SPIS TREŚCI

WSTĘP	7
LITERATURA	8
1. METODYKA PRACY W LABORATORIUM CHEMII FIZYCZNEJ	9
1.1. Przygotowanie i wykonanie pomiaru w pracowni studenckiej	9
1.2. Przedstawienie i opracowanie wyników pomiarów	10
1.2.1. Tabele i wykresy	10
1.2.2. Graficzne opracowanie wyników pomiarów	17
1.2.3. Numeryczne opracowanie wyników pomiarów	23
1.2.4. Elementy rachunku błędów	27
2. JEDNOSTKI I STAŁE FIZYCZNE	36
2.1. Układ jednostek	36
2.2. Wartości liczbowe ważniejszych stałych fizykochemicznych	40
2.3. Alfabet grecki	40
3. OPTYCZNE I ELEKTRYCZNE WŁASNOŚCI SUBSTANCJI	41
3.1. Widma absorpcyjne	41
Ćwiczenie 3.1.1. Wyznaczanie punktu izobestycznego p-nitrofenolu	53
Ćwiczenie 3.1.2. Spektrofotometryczne oznaczanie stężenia jonów żelaza Fe(III)	58
3.2. Refraktometria	63
Ćwiczenie 3.2.1. Refrakcja dwuskładnikowych mieszanin organicznych	69
3.3. Interferometria	73
Ćwiczenie 3.3.1. Zastosowanie metody interferometrycznej do oznaczania stężenia roztworu	77
3.4. Aktywność optyczna związków chemicznych	80
Ćwiczenie 3.4.1. Wyznaczanie skręcalności właściwej sacharozy	82
3.5. Polaryzacja dielektryczna	87
Ćwiczenie 3.5.1. Względna przenikalność elektryczna cieczy organicznych ...	94
Ćwiczenie 3.5.2. Wyznaczanie momentu dipolowego cieczy polarnych	97
3.6. Elektryczne własności ciał stałych	101
Ćwiczenie 3.6.1. Temperaturowa charakterystyka termistora typu NTC	108
4. TERMODYNAMIKA CHEMICZNA	112
4.1. Efekty cieplne reakcji chemicznych i procesów fizykochemicznych	112
Ćwiczenie 4.1.1. Wyznaczanie entalpii tworzenia związku organicznego na podstawie pomiaru jego ciepła spalania	122
Ćwiczenie 4.1.2. Wyznaczanie ciepła właściwego cieczy metodą kalorymetryczną	132
Ćwiczenie 4.1.3. Entalpia rozpuszczania elektrolitu w wodzie	139
4.2. Równowagi fazowe w układach jedno- i wieloskładnikowych	150
Ćwiczenie 4.2.1. Wyznaczanie entalpii i entropii parowania wody na podstawie pomiaru temperaturowego współczynnika prężności pary	157

Ćwiczenie 4.2.2. Równowaga ciecz–para w układzie dwuskładnikowym	166
Ćwiczenie 4.2.3. Izoterma rozpuszczalności w układzie trójskładnikowym	178
Ćwiczenie 4.2.4. Wyznaczanie współczynnika podziału w układzie: woda– kwas octowy–chloroform metodą potencjometryczną	184
Ćwiczenie 4.2.5. Wyznaczanie współczynnika podziału w układzie: woda– aceton–tetrachloroetylen metodą refraktometryczną	193
4.3. Wielkości cząstkowe molowe	200
Ćwiczenie 4.3.1. Wyznaczanie cząstkowych molowych objętości wody i alko- holu w temperaturze 25°C	205
4.4. Oznaczanie masy cząsteczkowej substancji	209
Ćwiczenie 4.4.1. Wyznaczanie masy cząsteczkowej substancji metodą ebulio- metryczną	210
Ćwiczenie 4.4.2. Wyznaczanie masy cząsteczkowej cieczy lotnej metodą V. Meyera	218
Ćwiczenie 4.4.3. Zastosowanie destylacji z parą wodną do oznaczania masy cząsteczkowej cieczy niemieszającej się z wodą	225
5. ZJAWISKA TRANSPORTU W CIECZACH	232
5.1. Lepkość cieczy	232
Ćwiczenie 5.1.1. Wyznaczanie lepkości wodnych roztworów sacharozy	243
Ćwiczenie 5.1.2. Wyznaczanie termodynamicznych funkcji aktywacji lep- kiego przepływu cieczy	247
Ćwiczenie 5.1.3. Lepkościowo średnia masa cząsteczkowa polimeru	250
6. ZJAWISKA POWIERZCHNIOWE	258
6.1. Napięcie powierzchniowe cieczy	258
Ćwiczenie 6.1.1. Zależność napięcia powierzchniowego wody od stężenia mydła	268
Ćwiczenie 6.1.2. Zależność napięcia powierzchniowego 1,4-dioksanu od temperatury	272
Ćwiczenie 6.1.3. Wyznaczanie wartości parachory substancji organicznych ...	274
6.2. Adsorpcja	279
Ćwiczenie 6.2.1. Adsorpcja kwasu octowego na węglu aktywnym	285
7. KINETYKA CHEMICZNA	289
7.1. Podstawowe zagadnienia kinetyki chemicznej	289
Ćwiczenie 7.1.1. Wpływ rodzaju kwasu na szybkość inwersji sacharozy	306
Ćwiczenie 7.1.2. Wpływ stężenia kwasu na szybkość hydrolizy octanu etylu	313
Ćwiczenie 7.1.3. Wyznaczanie stałej szybkości i rzędu reakcji metodą całkową (wariant graficzny)	318
Ćwiczenie 7.1.4. Energia aktywacji jodowania acetonu	321
8. ELEKTROCHEMIA	326
8.1. Przewodnictwo i równowagi jonowe w roztworach elektrolitów	326
Ćwiczenie 8.1.1. Przewodnictwo graniczne mocnego elektrolitu	340
Ćwiczenie 8.1.2. Wyznaczanie stałej dysocjacji kwasu octowego poprzez pomiar przewodnictwa	341
Ćwiczenie 8.1.3. Entalpia dysocjacji kwasu octowego	343

Ćwiczenie 8.1.4. Miareczkowanie konduktometryczne	347
Ćwiczenie 8.1.5. Wyznaczanie stałej dysocjacji kwasu mlekowego metodą potencjometryczną	353
Ćwiczenie 8.1.6. Wyznaczanie współczynników aktywności soli trudno rozpuszczalnej metodą pomiaru rozpuszczalności	361
Ćwiczenie 8.1.7. Oznaczanie punktu izoelektrycznego żelatyny	369
8.2. Siła elektromotoryczna ogniwa	376
Ćwiczenie 8.2.1. Wyznaczanie funkcji termodynamicznych ΔG , ΔS , ΔH reakcji zachodzącej w ogniwie	383
Ćwiczenie 8.2.2. Siła elektromotoryczna ogniwa stężeniowego	385

WSTĘP

Do przygotowania niniejszego opracowania skłoniły nas zarówno zapotrzebowanie ze strony studentów chemii na skrypt zawierający opis ćwiczeń wykonywanych w laboratorium chemii fizycznej, jak i wieloletnie doświadczenie zdobyte w czasie organizowania i prowadzenia zajęć z chemii fizycznej na kierunku chemicznym Wydziału Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego.

Zakres opisanych ćwiczeń laboratoryjnych jest dostosowany do trzydziestu dziewięciu zestawów ćwiczeniowych wykonywanych w Katedrze Chemii Fizycznej UŁ. Skrypt nie uwzględnia ćwiczeń z tych działów chemii fizycznej, które nie są reprezentowane w naszym laboratorium. Poszczególne rozdziały dotyczące wybranych zagadnień z chemii fizycznej zawierają wstępy teoretyczne, które stanowią wprowadzenie do problematyki wykonywanych ćwiczeń. Każde ćwiczenie zawiera dość szczegółowo określony cel, z którego na ogół wynika wybór metody pomiarowej. W opracowaniu ćwiczenia zawarty jest zawsze opis układu pomiarowego (często ze schematem aparatury), spis stosowanych odczynników chemicznych, sposób wykonania eksperymentu oraz opracowanie i dyskusja uzyskanych rezultatów badań. Czasochłonność wykonywania wszystkich ćwiczeń została dostosowana do zajęć czterogodzinnych. Studenci wykonują ćwiczenia indywidualnie, a wyniki pomiarów opracowują w formie sprawozdań. Ze względu na to, że niniejsze opracowanie obejmuje tylko te zagadnienia, które są niezbędne do wykonania ćwiczeń, nie może ono stanowić jedyne źródła wiedzy koniecznej do zdania egzaminu. Spis podręczników i opracowań o charakterze monograficznym z dziedziny chemii fizycznej został zamieszczony za wstępem, natomiast na końcu każdego rozdziału podano numery zalecanych pozycji literaturowych dotyczących omawianej tematyki.

LITERATURA

- [1] Atkins P. W., *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
- [2] Brdička R., *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1970.
- [3] Barrow G., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1978.
- [4] Sobczyk L., Kiswa A., Gatner K., Koll A., *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1982.
- [5] Garaj J. i in., *Fizyczne i fizykochemiczne metody analizy*, WNT, Warszawa 1981.
- [6] Praca zbiorowa pod red. Kamińskiego B., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980.
- [7] Gumiński K., *Wykłady z chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1973.
- [8] Tomassi W., Jankowska H., *Chemia fizyczna*, WNT, Warszawa 1980.
- [9] Pigoń K., Ruziewicz Z., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa, 1982.
- [10] Whittaker A. G., Mount A. R., Heal M. R., *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa 2003.
- [11] Sobczyk L., Kiswa A., *Chemia fizyczna dla przyrodników*, PWN, Warszawa 1977.
- [12] Atkins P. W., *Podstawy chemii fizycznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
- [13] Szarawara J., *Termodynamika chemiczna*, WNT, Warszawa 1998.
- [14] Buchowski H., Ufnalski W., *Podstawy termodynamiki*, WNT, Warszawa 1994.
- [15] Buchowski H., Ufnalski W., *Roztwory*, WNT, Warszawa 1995.
- [16] Buchowski H., Ufnalski W., *Gazy, ciecze, płyny*, WNT, Warszawa 1994.
- [17] Kęcki Z., *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
- [18] Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna*, t. 3, PWN, Warszawa 1985.
- [19] Szyszko E., *Instrumentalne metody analizy*, PZWL, Warszawa 1982.
- [20] Halliday D., Resnik R., *Fizyka*, PWN, Warszawa 1994.
- [21] Staab H. A., *Wstęp do teoretycznej chemii organicznej*, PWN, Warszawa 1966.
- [22] Michalski L., Eckersdorf K., *Pomiary temperatury*, WNT, Warszawa 1986.
- [23] Jaworski B., Dietlaf A., Miłkowska L., *Kurs fizyki t.2*, PWN, Warszawa 1984.
- [24] Miszczenko K. P., Poltoratski G. M., *Woprosy termodynamiki i strojenia wodnych i niewodnych roztworow elektrolitow*, Khimija, Leningrad 1968.
- [25] Basiński A., *Zarys fizykochemii koloidów*, PWN, Warszawa 1957.
- [26] Morawetz H., *Fizykochemia roztworów makrocząsteczek*, PWN, Warszawa 1970.
- [27] Dutkiewicz E., *Fizykochemia powierzchni*, WNT, Warszawa 1998.
- [28] Ościk J., *Adsorpcja*, PWN, Warszawa 1973.
- [29] Libuś W., Libuś Z., *Elektrochemia*, PWN, Warszawa 1975.
- [30] Kiswa A., *Elektrochemia I*, WNT, Warszawa 2000.
- [31] Koryta J., Dvorak J., Bohackova V., *Elektrochemia*, PWN, Warszawa 1980.

1. METODYKA PRACY W LABORATORIUM CHEMII FIZYCZNEJ

1.1. Przygotowanie i wykonanie pomiaru w pracowni studenckiej

Badanie procesów i zjawisk fizykochemicznych w laboratorium studenckim ma na celu sprawdzenie ustalonych praw fizycznych o podstawowym znaczeniu dla chemii, weryfikację tych praw w odniesieniu do nowych obiektów badań oraz nauczenie studenta posługiwania się aparaturą pomiarową. Przeprowadzane w laboratorium fizykochemicznym badania mają charakter ilościowy. Oznacza to, że podejmując się rozwiązanie określonego zadania, należy zwracać uwagę na dobór odpowiedniej metody badawczej, dokładność pomiarów, sposób ich przeprowadzenia i prezentacji, czystość odczynników chemicznych itp.

Pomiar fizykochemiczny sprowadza się w zasadzie do ilościowych pomiarów kilku prostych parametrów fizycznych, a następnie – na podstawie określonych zależności funkcyjnych – do ustalenia wartości liczbowej szukanej wielkości w danym układzie jednostek. Prowadzenie badań w pracowni fizykochemicznej wymaga od studenta odpowiedniego przygotowania teoretycznego dotyczącego danego zagadnienia oraz dokładnego poznania metody badawczej. Do tego celu służą podręczniki z zakresu chemii fizycznej, opracowania specjalistyczne oraz podręczniki i skrypty do ćwiczeń laboratoryjnych z chemii fizycznej. W celu ułatwienia studentom korzystania z odpowiedniej literatury na końcu każdego rozdziału podajemy spis podręczników niezbędnych do należytego przygotowania się do wykonania doświadczenia. Takie przygotowanie obejmuje przede wszystkim: opanowanie i analizę materiału teoretycznego związanego z danym ćwiczeniem oraz określenie celu doświadczenia i zaplanowanie w szczegółach jego wykonania.

Student przystępujący do wykonania ćwiczenia wykazuje często pewną obawę przed korzystaniem z aparatury pomiarowej, szczególnie bardziej skomplikowanej. Aby ją pokonać, należy dokładnie zapoznać się z instrukcją obsługi przyrządów, ćwiczenie wykonywać w kolejności podanej w instrukcji, a w przypadkach szczególnie trudnych, zwrócić się o pomoc do prowadzącego zajęcia. Niektóre przyrządy są łatwe do uszkodzenia, a ich naprawa bywa trudna i kosztowna. Tylko uważne i delikatne obchodzenie się z aparaturą pomiarową daje gwarancję uzyskania dokładnych wyników badań.

Wykonane ćwiczenie student opracowuje samodzielnie w postaci pisemnego sprawozdania. Każde sprawozdanie powinno zawierać informa-

cje na temat celu pomiarów, krótką charakterystykę badanego zagadnienia wraz z częścią teoretyczną, opis metodyki pomiarowej, sposób opracowania uzyskanych rezultatów badań i ich interpretację oraz analizę błędów doświadczalnych. Do sprawozdania należy dołączyć wykresy. Opracowanie pisemnego sprawozdania jest warunkiem koniecznym zaliczenia przez studenta poszczególnych ćwiczeń, a w konsekwencji pracowni chemii fizycznej. Poniżej zostaną omówione metody przedstawiania i opracowywania wyników badań fizykochemicznych oraz podstawy rachunku błęd.

1.2. Przedstawienie i opracowanie wyników pomiarów

1.2.1. Tabele i wykresy

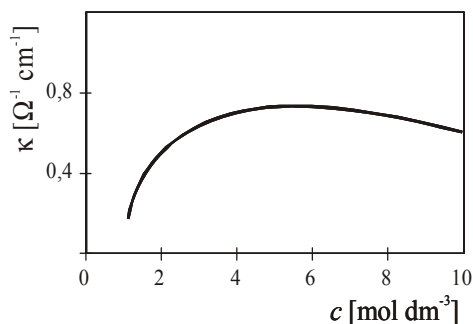
Wyniki pomiarów i obliczeń wygodnie jest zamieszczać w *tabelach* opatrzonych nagłówkami oraz ewentualnymi dodatkowymi informacjami (patrz przykład poniżej). Jest to przejrzysta forma zapisu danych doświadczalnych i może stanowić punkt wyjścia do dalszego opracowywania ćwiczenia.

Tabela 1.2.1. Wyznaczanie stałej dysocjacji kwasu octowego metodą pomiaru przewodnictwa w temperaturze 25°C

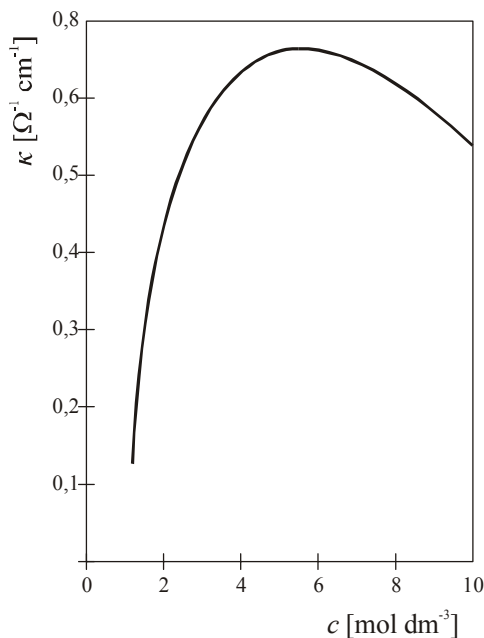
Stężenie kwasu c [mol dm ⁻³]	Przewodnictwo właściwe κ [Ω^{-1} cm ⁻¹]	Przewodnictwo molowe Λ [cm ² Ω^{-1} mol ⁻¹]	Stopień dysocjacji α	Stała dysocjacji K_c
0,005	$1,15 \cdot 10^{-4}$	22,60	0,0582	$1,77 \cdot 10^{-5}$
0,01	$1,67 \cdot 10^{-4}$	16,51	0,0421	$1,78 \cdot 10^{-5}$
0,02	$2,33 \cdot 10^{-4}$	11,59	0,0302	$1,75 \cdot 10^{-5}$
0,05	$3,73 \cdot 10^{-4}$	7,42	0,0194	$1,79 \cdot 10^{-5}$

W naukach eksperymentalnych jednym z najczęściej stosowanych sposobów opracowania wyników pomiarów są metody graficzne, a wśród nich przedstawianie uzyskanych wielkości na *wykresach*. Cechuje je prostota i poglądowość ułatwiająca zapamiętanie jakościowego charakteru otrzymanych zależności, jak np. występowanie ekstremów funkcji, punktów przegięcia itp. Dobrze sporządzony wykres powinien być wykonany na papierze milimetrowym z wyraźnym zaznaczeniem podziałek skali osi rzędnych i odciętych oraz obejmować cały przedział, w którym przeprowadzono pomiary. Na osiach nie zaznacza się wartości uzyskanych

w doświadczeniu, lecz skalę mierzonych wartości. Wykresu nie należy nadmiernie „spłaszczać” ani „pionizować”. Zasadę tę ilustrują rysunki 1.2.1 i 1.2.2, na których przedstawiono wyniki tych samych pomiarów, lecz w różnej skali. Przebieg badanej zależności (w tym wypadku zależność przewodnictwa właściwego HCl od stężenia) można lepiej zinterpretować za pomocą rysunku 1.2.2, ponieważ wpływ stężenia elektrolitu na przewodnictwo roztworu jest tu bardziej widoczny.

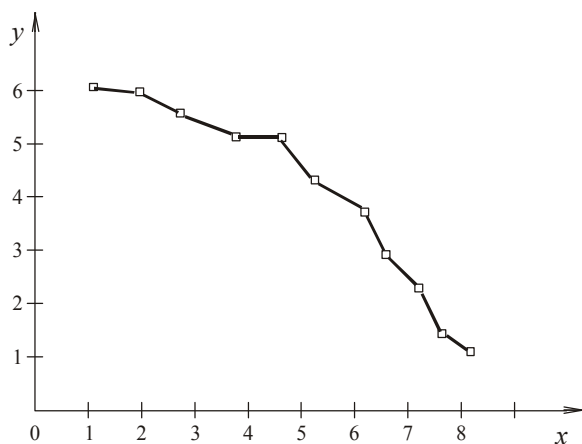


Rys. 1.2.1. Zależność przewodnictwa właściwego HCl od stężenia w $t = 25^{\circ}\text{C}$

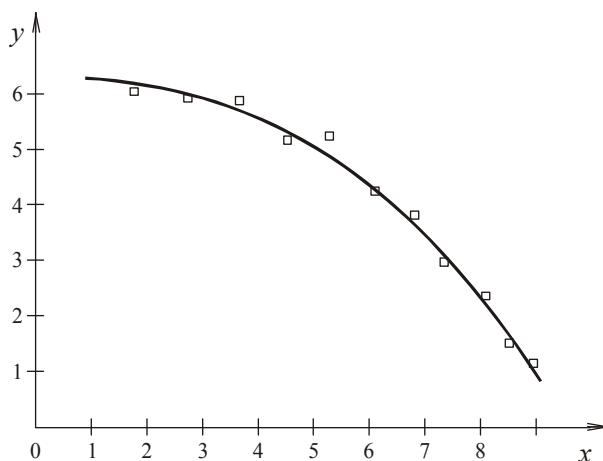


Rys. 1.2.2. Zależność przewodnictwa właściwego HCl od stężenia w $t = 25^{\circ}\text{C}$

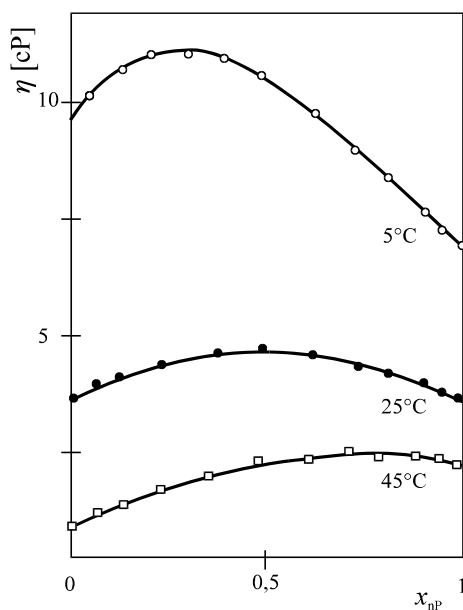
Punkty doświadczalne zaznacza się wyraźnie na wykresie w postaci kółek, krzyżyków, kwadracików itp. Środek tych figur geometrycznych lub przecięcie prostych oznaczają najlepszą wartość zmierzonej wielkości, a długości ramion dają standardowe odchylenie. Można w ten sposób rozstrzygnąć, czy punkty pomiarowe są rozproszone, mieszczą się w granicach błędu doświadczalnego, układają się wokół prostej czy raczej wokół krzywej. Proste lub krzywe nie przebiegają na ogół przez wszystkie punkty doświadczalne zaznaczone na wykresie; należy je poprowadzić w pobliżu wszystkich punktów. Jeżeli w wyniku pomiaru otrzymuje się krzywą, to punkty należy łączyć przy pomocy krzywika. W przypadku wyraźnego rozrzutu punktów, krzywą należy przeprowadzić tak, aby zachować w miarę symetryczny rozkład i najmniejsze odchylenie punktów po obu stronach krzywej. Punkty doświadczalne bardzo wyraźnie odbiegające od krzywej należy, w miarę możliwości, wyznaczyć powtórnie, albo zaniedbać przy wykreślaniu wykresu. Najczęściej stosowanym kryterium odrzucenia punktów doświadczalnych w metodzie graficznej przedstawiania wyników jest odchylenie 2–3 razy większe od odchylenia standardowego. Prowadzenie wykresu „od punktu do punktu” jest niewłaściwe i zacierza rzeczywisty przebieg zależności. Jeżeli na jednym rysunku zamieszcza się kilka wykresów, to różnicuje się je poprzez stosowanie różnych oznaczeń graficznych, np. prowadzenie linii ciągłych, przerywanych, kolorowych, odpowiednio numerowanych i jak wyżej wspomniano, różne oznaczanie punktów doświadczalnych. Tak sporządzone wykresy należy dokładnie opisać. Na rysunkach 1.2.3–1.2.5 przedstawiono kilka przykładów ilustrujących omawiane zagadnienia.



Rys. 1.2.3. Niewłaściwie poprowadzona krzywa doświadczalna



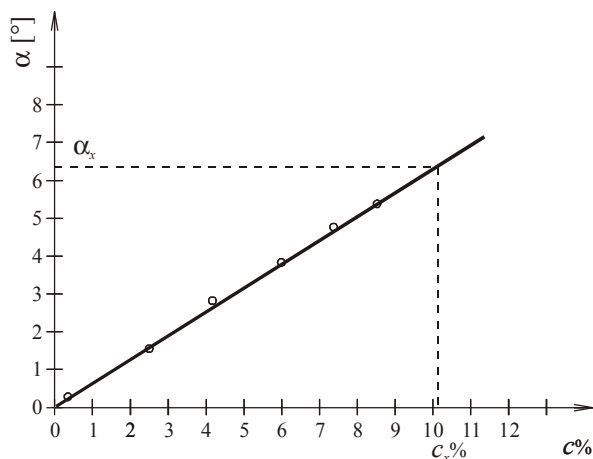
Rys. 1.2.4. Prawidłowo poprowadzona krzywa doświadczalna dotycząca tych samych danych pomiarowych, które przedstawiono na rysunku 1.2.3



Rys. 1.2.5. Zależność lepkości mieszaniny *n*-pentanolu i 2-metylo-2-butanolu od ułamka mowego x_{nP} w kilku temperaturach (wg A. D Aprano i in., *J. Solution Chem.*, 1989, **18**, 785)

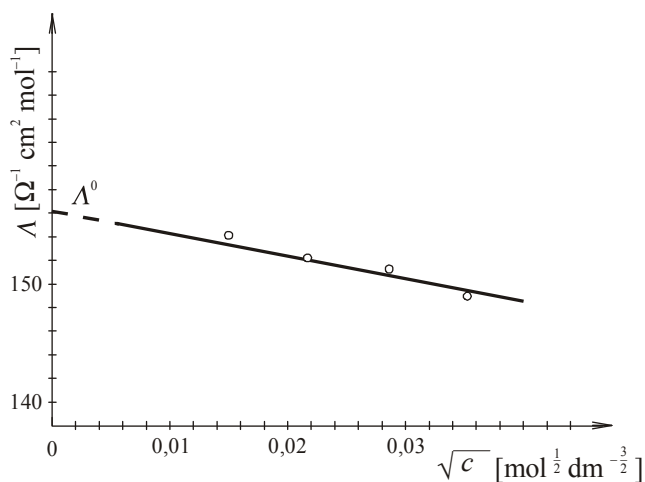
Wykresy mogą być ponadto wykorzystywane do uzyskania określonych wielkości fizycznych. Najprostszym tego typu przypadkiem jest wykorzystanie tzw. *krzywych kalibracyjnych* (wzorcowych). Krzywe te

otrzymuje się na podstawie pomiarów pewnej wielkości fizycznej, np. absorbancji światła A , współczynnika załamania światła n_D , kąta skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego α itp., w zależności od stężenia roztworu c . Następnie sporządza się wykres zależności zmierzonej wielkości od stężenia. Na podstawie tego wykresu, po wykonaniu wcześniej jednostkowego pomiaru mierzonej wielkości, wyznacza się stężenie roztworu o nieznanym składzie. Na rysunku 1.2.6 przedstawiono krzywą kalibracyjną $\alpha = f(c\%)$ i sposób wyznaczenia nieznanego stężenia $c_x\%$.

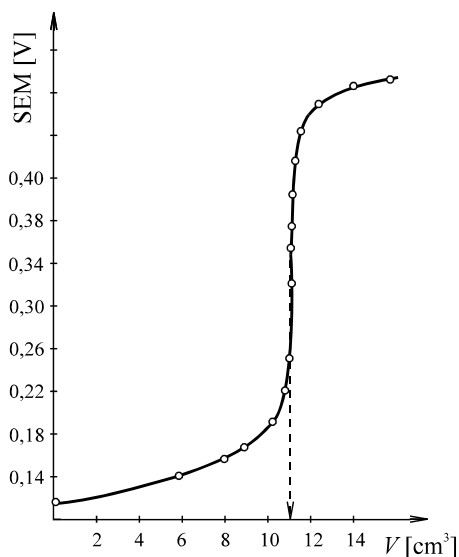


Rys. 1.2.6. Wyznaczanie nieznanego stężenia $c_x\%$ na podstawie krzywej kalibracyjnej $\alpha = f(c\%)$

W wielu przypadkach wyniki pomiarów przedstawia się na wykresach w celu wyznaczenia *wielkości granicznych*, niedostępnych w bezpośrednim pomiarze. Jako przykład może służyć wyznaczenie przewodnictwa molowego granicznego Λ^0 mocnych elektrolitów przez ekstrapolację funkcji $\Lambda = f(\sqrt{c})$ do stężenia zerowego (rys. 1.2.7). Jeżeli między badanymi wielkościami występują zależności niemonotoniczne, a na krzywych występują *punkty przegięcia*, to niejednokrotnie wielkością wyznaczaną jest wartość liczbowa odpowiadająca temu punktowi (na ogół na osi x). Taka sytuacja ma np. miejsce w przypadku krzywych miareczkowania potencjometrycznego. Zależność SEM powstającego ogniwa od objętości V lub stężenia c dodawanego odczynnika wykazuje przebieg taki, jak to przedstawia rysunek 1.2.8. Stężenie odpowiadające punktowi przegięcia jest stężeniem związanym z całkowitym zmiareczkowaniem substancji oznaczanej.

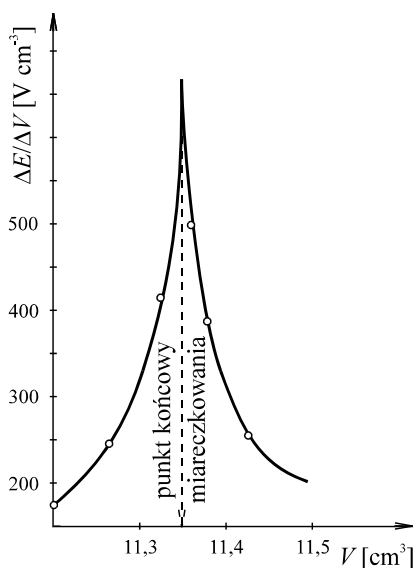


Rys. 1.2.7. Graficzne wyznaczenie przewodnictwa molowego granicznego Λ^0 mocnego elektrolitu metodą ekstrapolacji do $c = 0$



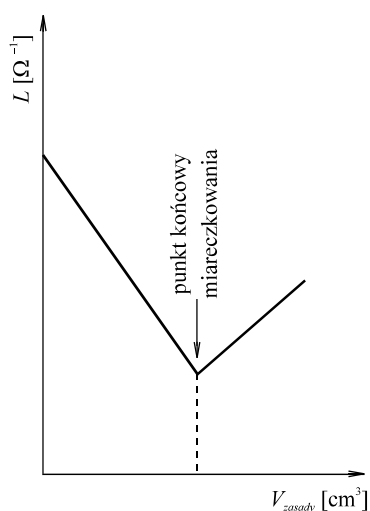
Rys. 1.2.8. Krzywa miareczkowania potencjometrycznego $\text{SEM} = f(V)$

Punkt ten można wyznaczyć dokładniej wiedząc, że w punkcie przebiegu pochodna SEM względem V lub c osiąga wartość maksymalną. Sporządza się drugi wykres (rys. 1.2.9) w układzie współrzędnych $\frac{\Delta(\text{SEM})}{\Delta V} = f(V)$, którego maksimum odpowiada interesującej nas wartości objętości lub stężenia. Jest to tzw. metoda pierwszej pochodnej.



Rys. 1.2.9. Krzywa różnicowa miareczkowania potencjometrycznego $\Delta(\text{SEM})/\Delta V = f(V)$

Pomiędzy badanymi wielkościami mogą istnieć zależności charakteryzujące się tym, że w pewnych zakresach przebiegają według różnych prostych. Wówczas, na podstawie *punktu przecięcia* prostych wyznacza się poszukiwaną wielkość. Typowym przykładem omawianego przypadku jest miareczkowanie konduktometryczne, którego schematyczny przebieg ilustruje rysunek 1.2.10.



Rys. 1.2.10. Miareczkowanie konduktometryczne mocnego kwasu mocną zasadą

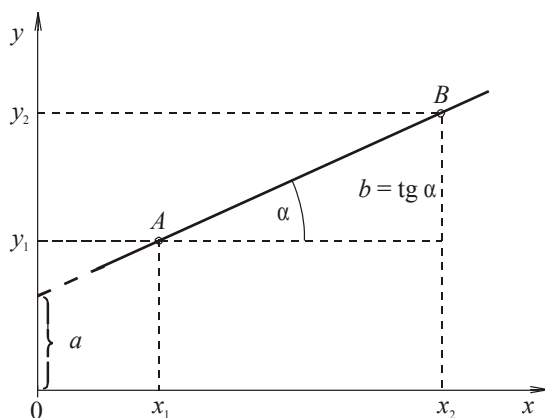
1.2.2. Graficzne opracowanie wyników pomiarów

Metody graficzne opracowania wyników badań nie są tak dokładne jak metody numeryczne, wykazują jednak szereg zalet i są często stosowane w naukach eksperymentalnych. Cechuje je prostota, poglądowość i łatwość uzyskania poszukiwanego rezultatu. Wykresy, będące podstawą do graficznego opracowania wyników badań, powinny być wykonane szczególnie starannie, ponieważ od tego w dużym stopniu zależy dokładność wyznaczenia poszukiwanej wielkości. Wyniki pomiarów przedstawia się zwykle w prostokątnym układzie współrzędnych x i y , uzyskując odpowiednie linie. Szczególnie korzystnym przypadkiem do dalszego opracowywania danych jest linia prosta, ponieważ do jej wykreślenia potrzeba niewielkiej liczby par wartości x , y , a ponadto łatwo ją interpolować lub ekstrapolować. Najczęściej jednak uzyskuje się wykresy w postaci krzywych o charakterze funkcji potęgowych lub wykładniczych. Okazuje się jednak, że w wielu przypadkach jest możliwa modyfikacja skali na osiach współrzędnych wykresu; dla funkcji reprezentowanej krzywą w pierwotnym układzie współrzędnych, można uzyskać w nowym układzie linię prostą. Czynność modyfikacji skali nazywa się „prostowaniem krzywych”. Poniżej zostaną omówione najczęściej spotykane zależności funkcyjne.

Podstawowe zależności funkcyjne

Funkcja liniowa:
$$y = a + bx \tag{1.2.1}$$

Jeżeli przez sporządzenie w prostokątnym układzie współrzędnych zależności $y = f(x)$ otrzymuje się w przybliżeniu linię prostą (rys. 1.2.11), to można założyć, że spełnione jest równanie (1.2.1).



Rys. 1.2.11. Wyznaczanie parametrów prostej $y = a + bx$ metodą graficzną

Stała a tego równania jest tzw. wyrazem wolnym i określa odległość prostej od początku układu współrzędnych. Wartość liczbowa stałej a jest równa wartości odciętej w punkcie przecięcia prostej z osią y . Współczynnik kierunkowy b oznacza tangens kąta nachylenia prostej względem osi x . Oblicza się go jako iloraz z różnic współrzędnych dwóch punktów doświadczalnych $A(x_1, y_1)$ i $B(x_2, y_2)$, leżących na prostej (rys. 1.2.11). Punkty te powinny być znacznie oddalone od siebie, tzn. obejmować możliwie duży zakres danych eksperymentalnych. Zatem:

$$b = \operatorname{tg} \alpha = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad (1.2.2)$$

Stałe a i b można również uzyskać rozwiązując układ równań dla punktów $A(y_1, x_1)$ oraz $B(y_2, x_2)$.

$$y_1 = a + bx_1$$

$$y_2 = a + bx_2$$

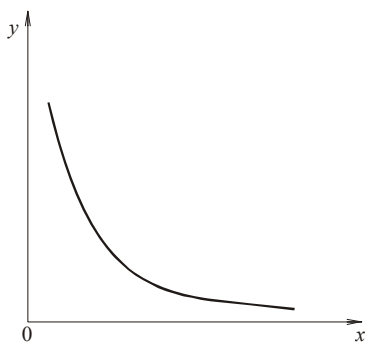
Funkcja wykładnicza: $y = ae^{bx}$ (1.2.3)

Często spotykaną w chemii fizycznej zależnością funkcyjną jest równanie typu (1.2.3), którego graficzny obraz przedstawia rysunek 1.2.12. Równanie to sprowadza się do postaci liniowej przez obustronne zlogarytmowanie,

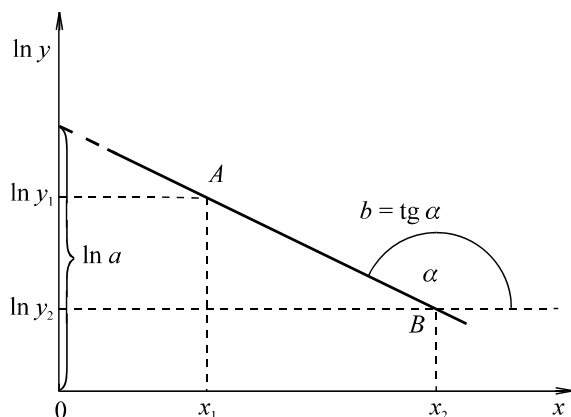
$$\ln y = \ln a + bx \quad (1.2.4)$$

lub po zamianie logarytmów naturalnych na dziesiętne:

$$\lg y = \lg a + \frac{b}{2,303} x \quad (1.2.5)$$



Rys. 1.2.12. Wykres funkcji wykładniczej $y = ae^{bx}$, ($b < 0$)

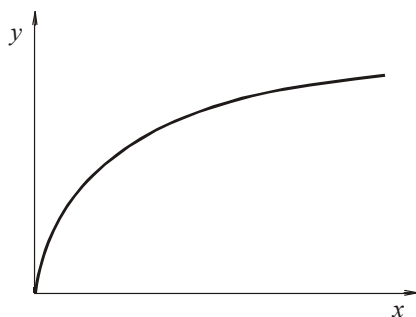


Rys. 1.2.13. Funkcja $y = ae^{bx}$ w układzie półlogarytmicznym, ($b < 0$)

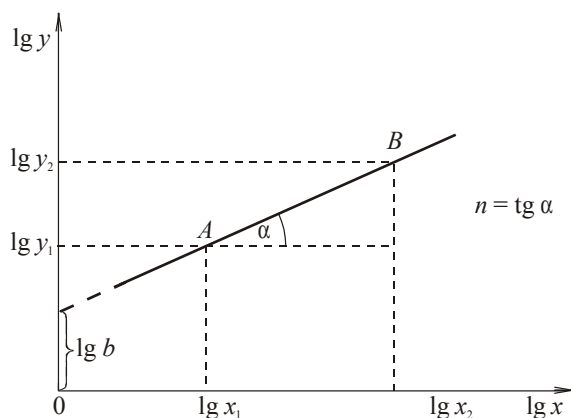
Jeżeli zatem w układzie półlogarytmicznym sporządzi się wykres tej zależności odkładając na osi odciętych wartości x a na osi rzędnych $\ln y$, to otrzyma się linię prostą (rys. 1.2.13). W omawianym przypadku nachylenie prostej wyraża kąt $\alpha > 90^\circ$, którego $\operatorname{tg} \alpha < 0$. Oznacza to, że współczynnik kierunkowy prostej jest również ujemny: $b < 0$. Współczynnik ten wyznacza się z równania (1.2.6), zaś wyraz wolny odpowiada $\ln a$ ze wzoru (1.2.4):

$$\operatorname{tg} \alpha = b = \frac{\ln y_2 - \ln y_1}{x_2 - x_1} \quad (1.2.6)$$

Funkcja potęgowa: $y = bx^n$ (1.2.7)



Rys. 1.2.14. Wykres funkcji potęgowej $y = bx^n$

Rys. 1.2.15. Funkcja $y = bx^n$ w układzie logarytmicznym

Jeżeli punkty eksperymentalne w układzie współrzędnych prostokątnych układają się w przybliżeniu na krzywej pokazanej na rysunku 1.2.14, to można spodziewać się, że w układzie logarytmicznym będzie to zależność liniowa postaci:

$$\lg y = \lg b + n \lg x \quad (1.2.8)$$

Aby wyznaczyć stałe b i n równania (1.2.8) należy wykreślić funkcję prostoliniową $\lg y = f(\lg x)$, której wyrazem wolnym jest $\lg b$ (przecięcie z osią $\lg y$), zaś n jest współczynnikiem kierunkowym tej prostej (rys. 1.2.15). Jego wartość można obliczyć z następującej zależności:

$$\operatorname{tg} \alpha = n = \frac{\lg y_2 - \lg y_1}{\lg x_2 - \lg x_1} \quad (1.2.9)$$

Różniczkowanie graficzne

Niekiedy dla wyznaczenia interesującej nas wielkości fizykochemicznej niezbędne jest zróżniczkowanie wyników pomiarów. Jeżeli wyniki te nie mogą być opisane za pomocą określonej funkcji, to różniczkowanie należy przeprowadzić metodą graficzną. Wykorzystuje się tutaj geometryczną interpretację pochodnej jako współczynnika kierunkowego stycznej do krzywej w tzw. punkcie styczności. Najczęściej taką styczną prowadzi się możliwie dokładnie metodą „na oko”, a następnie znajduje się tangens kąta nachylenia stycznej do osi x (w przykładzie pokazanym na rysunku 1.2.16, $x = n$). Dokładniejszy sposób różniczkowania krzywej, polega na przeprowadzeniu konstrukcji geometrycznej opisanej w podręcznikach geometrii.