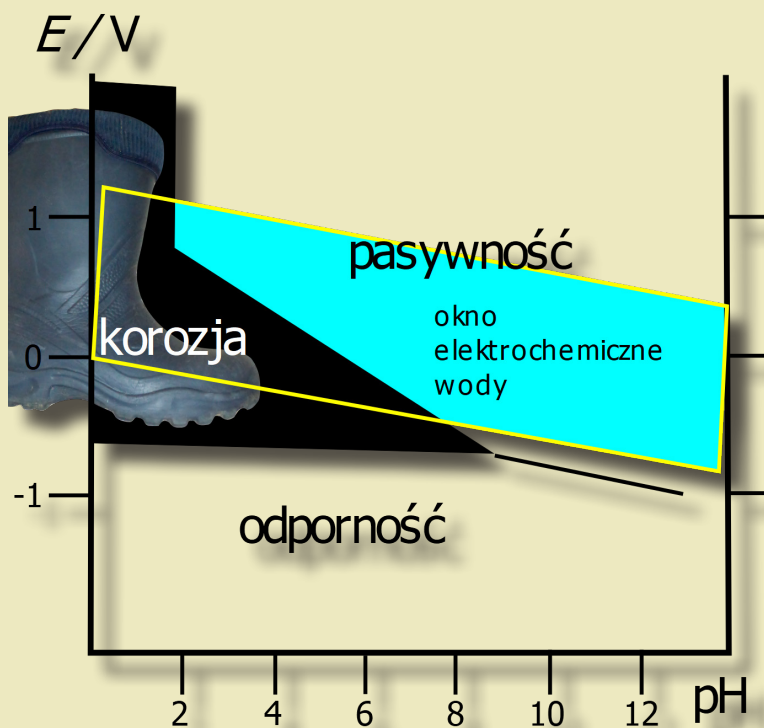




Marek Kosmulski

# Chemia jest wporzo



P  
O  
D  
R  
E  
C  
Z  
N  
I  
K  
I

Chemia jest wporzo

# Podręczniki – Politechnika Lubelska



POLITECHNIKA  
LUBELSKA  
WYDZIAŁ ELEKTROTECHNIKI  
I INFORMATYKI

Marek Kosmulski

# Chemia jest wporzo



Lublin 2022

Recenzenci:

dr hab. Aleksandra Szczeń, prof. uczelni, UMCS

dr hab. Tomasz Zientarski, prof. uczelni, Politechnika Lubelska

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2022

ISBN: 978-83-7947-519-3

Wydawca: Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej  
[www.biblioteka.pollub.pl/wydawnictwa](http://www.biblioteka.pollub.pl/wydawnictwa)  
ul. Nadbystrzycka 36C, 20-618 Lublin  
tel. (81) 538-46-59

Druk: Soft Vision Mariusz Rajski  
[www.printone.pl](http://www.printone.pl)

---

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL [www.bc.pollub.pl](http://www.bc.pollub.pl)

Książka udostępniona jest na licencji Creative Commons Uznanie autorstwa – na tych samych warunkach 4.0 Międzynarodowe (CC BY-SA 4.0)

Nakład: 50 egz.

## Spis treści

Streszczenie.....	7
Summary.....	7
Wykaz skrótów i symboli.....	9
Wstęp.....	13
1. Jądro atomowe.....	15
2. Budowa atomu.....	55
3. Wiązanie chemiczne.....	67
4. Reakcje chemiczne.....	83
5. Woda.....	113
6. Elektrochemia.....	117
7. Termodynamika chemiczna.....	135
8. Przemiany fazowe.....	146
9. Mechanizm reakcji i kinetyka chemiczna.....	161
10. Zjawiska powierzchniowe.....	172
11. Korozja.....	184
12. Przykładowe pytania testowe.....	193
13. Literatura uzupełniająca.....	206



## Streszczenie

Przedstawiono budowę materii, zaczynając od najmniejszych jej elementów (jądra atomowego), poprzez budowę atomu i molekuly, do całych faz i układów wielofazowych. Pokazano, jak różne działy chemii wzajemnie wiążą się ze sobą. Prawa chemii omówiono na przykładach związanych z praktycznymi problemami występującymi w elektrotechnice, w praktyce inżynierskiej oraz w życiu codziennym. Podkreślono różnice pomiędzy modelami zjawisk chemicznych, które studenci poznali w trakcie edukacji szkolnej, a rzeczywistością. Proste modele ułatwiają zrozumienie skomplikowanych zjawisk, pod warunkiem świadomości zawartych w nich uproszczeń i ograniczeń. W skrypcie przedstawiono także szereg paradoksów – zjawisk, w których zdrowy rozsądek podpowiada nam fałszywe rozwiązania.

## Summary

The title of this book is: *Chemistry is cool*. We explore the structure of matter starting from the smallest structures (atomic nucleus), then larger structures: atom and molecule, and finally we explore phases and multi-phase systems. We show interconnections between various sub-fields of chemistry. The principles of chemistry are illustrated by practical examples related to engineering, especially to electrical engineering, and to everyday life. The difference between simplified models of chemical phenomena used in undergraduate education on the one hand, and the real word on the other, is emphasized. These simple models are useful as long as their assumptions and limitations are understood. Several paradoxes are also presented: phenomena in which everything seems to go against common sense.





## Wykaz skrótów i symboli

### Skróty

CCC	krytyczne stężenie koagulacji
CMC	krytyczne stężenie micelizacji
EDTA	etylenodiaminotetraoctowy (kwas)
GM	Geigera-Müllera (licznik)
POPOP	1,4-di(5-fenyloksazolo-2-yl)benzen
PPO	2-difenylookszazol
SEM	siła elektromotoryczna

### Symbole

<i>a</i>	aktywność
<i>A</i>	liczba masowa (nuklidu)
<i>A</i>	energia swobodna
<i>A</i>	stała Arrheniusa
<i>A</i>	powierzchnia granicy faz
<i>a, b, c, d</i>	współczynniki stechiometryczne reagentów A, B, C, D
<i>A, B, C, D</i>	dowolna substancja
<i>c</i>	prędkość światła w próżni
<i>c</i>	stężenie
<i>C</i>	ciepło właściwe
<i>c<sub>0</sub></i>	stężenie równe 1 M
<i>c<sub>0</sub></i>	stężenie początkowe (w kinetyce chemicznej)
<i>d</i>	gęstość
<i>e</i>	ładunek elementarny
<i>E</i>	energia
<i>E</i>	potencjał elektryczny
<i>E<sub>0</sub></i>	potencjał normalny (reakcji redukcji)
<i>f</i>	liczba faz
<i>F</i>	siła
<i>F</i>	funkcja zmiennej $\varphi$ przy rozkładzie funkcji falowej na czynniki
<i>F</i>	stała Faradaya
<i>G</i>	gaz (indeks dolny)
<i>G</i>	swobodna entalpia, energia Gibbsa
<i>h</i>	stała Plancka
<i>H</i>	entalpia
<i>I</i>	natężenie promieniowania (po przejściu przez materię)
<i>I<sub>0</sub></i>	natężenie promieniowania (początkowe)
<i>k</i>	stała szybkości reakcji chemicznej
<i>k</i>	współczynnik podziału; współczynnik w równaniu (171)
<i>K</i>	stała równowagi reakcji chemicznej
<i>l</i>	poboczna liczba kwantowa
<i>L</i>	ciecz (indeks dolny)
<i>L</i>	moment pędu (elektronu)

$m$	magnetyczna liczba kwantowa
$m$	masa
$M$	masa molowa
$n$	główna liczba kwantowa
$n$	liczba składników
$n$	liczba moli (indywiduum chemicznego)
$N$	liczba neutronów (nuklidu)
$N$	liczba atomów (nuklidu)
$N_0$	(początkowa) liczba atomów (nuklidu); łączna liczba molekuł (gazu)
$ox$	forma utleniona
$p$	pęd
$P$	funkcja zmiennej $\theta$ przy rozkładzie funkcji falowej na czynniki
$q$	ładunek elektryczny
$q$	energia wymieniona na sposób ciepła
$r$	promień, odległość, współrzędna radialna w układzie współrzędnych sferycznych
$r_0$	stała równa $1,2 \cdot 10^{-15}$ m
$red$	forma zredukowana
$R$	funkcja zmiennej $r$ przy rozkładzie funkcji falowej na czynniki
$R$	stała gazowa
$R$	promień krzywizny
$s$	spinowa liczba kwantowa
$s$	liczba stopni swobody
$S$	pole powierzchni
$S$	entropia
$S$	ciało stałe (indeks dolny)
$t$	czas
$T$	temperatura
$T_{1/2}$	czas połowicznego rozpadu
$U$	energia wewnętrzna
$v$	szybkość reakcji
$V$	objętość
$w$	energia wymieniona na sposób pracy
$W$	prawdopodobieństwo przebywania elektronu w elemencie przestrzeni
$x$	grubość warstwy (absorbenta promieniowania)
$x$	ułamek molowy
$x$	stężenie jonów $H^+$ lub $OH^-$ w roztworze
$x, y, z$	współrzędne kartezjańskie
$x, y, z$	wykładniki potęgowe w równaniu kinetycznym
$X$	jądro macierzyste (w reakcjach jądrowych)
$Y$	jądro powstające (w reakcjach jądrowych)
$Z$	liczba porządkowa (nuklidu)
$\alpha$	stopień dysocjacji
$\gamma$	współczynnik aktywności
$\gamma$	napięcie międzyfazowe

$\Gamma$	nadmiar powierzchniowy
$\varepsilon$	stała dielektryczna
$\varepsilon_0$	stała dielektryczna próżni
$\zeta$	potencjał elektrokinetyczny
$\eta$	współczynnik geometrii układu pomiarowego
$\theta$	współrzędna kątowa w układzie współrzędnych sferycznych
$\theta$	kąt zwilżania
$\bar{E}$	pojemność na jednostkę powierzchni
$\lambda$	stała rozpadu
$\mu$	współczynnik pochłaniania (promieniowania)
$\nu$	współczynnik stechiometryczny
$\rho$	funkcja opisująca gęstość prawdopodobieństwa (przebywania elektronu w elemencie przestrzeni)
$\rho$	gęstość
$\sigma_0$	powierzchniowa gęstość ładunku
$\tau$	czas połowicznej reakcji
$\chi$	elektroujemność
$\varphi$	współrzędna kątowa w układzie współrzędnych sferycznych
$\Psi$	funkcja falowa



## Wstęp

Kiedy chodziłem do szkoły, było takie popularne hasło: chemia żywi, leczy, ubiera; czasem dodawano też: buduje. Rolnicy prześcigali się wówczas w stosowaniu nawozów sztucznych i środków ochrony roślin, lekarze faszerowali nas półsyntetycznymi i syntetycznymi lekami, a najmodniejsze sukienki i koszule robiono z poliestrów. Osiągnięcia chemii zlikwidowały głód i biedę w wielu krajach, więc wypowiadano się o chemii bardzo pozytywnie, zaś aktywiści ekologiczni i inni sceptycy uchodzili za dziwaków, a w dodatku byli skutecznie marginalizowani przez rządzących i to po obu stronach żelaznej kurtyny. Bezkrytyczny zachwyty skończył się w latach 70. XX wieku, kiedy do powszechnej świadomości dotarły ciemne strony chemizacji życia, a przede wszystkim obecność toksycznych substancji w powietrzu, wodzie, glebie i żywności oraz ich negatywny wpływ na zdrowie człowieka. Nie minęło jedno pokolenie i wahadło wychyliło się w drugą stronę: teraz polityczna poprawność nakazuje mówić o chemii jak najgorzej. Chemia nadal żywi, leczy, ubiera i buduje i to o wiele lepiej, taniej i bezpieczniej niż pół wieku temu, a my mamy udawać, że tego nie widzimy. Także nowoczesne technologie stosowane w ochronie środowiska naturalnego wykorzystują osiągnięcia chemii. Teraz jednak wypada się zachwycać drogą marchewką z półnawożonych obornikiem, najlepiej nadpleśniąłą lub nadgryzioną przez szkodniki (żadnej chemii!), a wiele „uznanych autorytetów” głosi, że azotany z obornika są dobre, zaś te z workowanej saletry – bardzo złe. Wydaje się, że niechęć do chemii wynika głównie z powszechnej ignorancji. Chciałbym, aby moi czytelnicy poznali chemię, a wtedy na pewno ją polubią.

W odróżnieniu od typowych podręczników, ten skrypt jest raczej książką do czytania niż kompendium wiedzy. Czytelnik nie znajdzie tu odnośników literaturowych (służą one głównie stwarzaniu pozoru „naukowości”, a studenci prawie z nich nie korzystają) ani wyjaśnienia wszystkich trudnych pojęć. Do niezbędnego minimum ograniczono liczbę równań matematycznych. Książka nie jest wykładem jednego z tradycyjnych działów chemii: ogólnej, organicznej, nieorganicznej, fizycznej itd., lecz autorskim przeglądem różnych zagadnień. Piszę o tym, co w chemii jest najważniejsze dla inżyniera-elektryka, ale przedstawione tu wiadomości przydadzą się wszystkim inżynierom bez względu na specjalizację. Porcja materiału jest dopasowana do 30-godzinnego wykładu zakończonym egzaminem.

Wykładowi towarzyszą ćwiczenia laboratoryjne, te zaś zostały w większości opracowane przez moich Kolegów z byłej Katedry Elektrochemii Politechniki Lubelskiej. Niektóre z tych ćwiczeń są opisane w skryptach wydanych przez Politechnikę Lubelską.

W tym skrypcie podano wiele wartości liczbowych. Niektóre z nich znane są z dokładnością do siedmiu lub więcej cyfr znaczących, zaś najnowsze badania przesuwają tę granicę w kierunku jeszcze większej liczby cyfr znaczących, ewentualnie korygują drobne błędy w dawnych wartościach. Nie kwestionuję doniosłości badań zmierzających np. do wyznaczenia masy spoczynkowej elektronu z dokładnością do 12 cyfr znaczących, jednak taka dokładność nie jest konieczna do zrozumienia zagadnień omawianych w tym skrypcie i większość wartości liczbowych zaokrąglono do 3–4 cyfr znaczących. Pomimo że równości, w których występują przybliżone wartości liczbowe także mają charakter przybliżony ( $\approx$ ), zastosowano w nich znak równości (=). Wszystkie ilustracje zostały wykonane przez autora skryptu.

## 1. Jądro atomowe

W tradycyjnych podręcznikach chemii rozdział poświęcony budowie jądra atomowego i przemianom jądrowym znajduje się na końcu, zaś w tym skrypcie od niego zaczniemy. Ten temat jest szczególnie ważny dla inżynierów-elektryków, gdyż od kilkudziesięciu lat toczy się w Polsce dyskusja na temat ewentualnej budowy elektrowni jądrowej. Energetyka jądrowa to temat kontrowersyjny. Budzi ona wielkie emocje, dodatkowo podsycane przez kolejne katastrofy (Czarnobyl, Fukushima). Inżynier-elektryk powinien posiadać wystarczającą wiedzę, aby sam mógł ocenić wagę argumentów podnoszonych przez entuzjastów i przeciwników energetyki jądrowej.

$$E = mc^2 \quad (1)$$

to jedno z najbardziej znanych równań fizycznych, które mówi o równoważności masy  $m$  i energii  $E$ . Współczynnik proporcjonalności ( $c^2$ ), czyli kwadrat prędkości światła w próżni jest bardzo wielką liczbą i stosunkowo dużym zmianom energii towarzyszą małe zmiany masy. Równanie (1) jest uniwersalne, tzn. dotyczy wszelkich zjawisk, jednak w większości zjawisk, które znamy z codziennej praktyki, zmiany masy są niemierzalne. Dlatego też na ogół przyjmujemy, że masa jest stała bez względu na efekty energetyczne. Pod tym względem przemiany jądrowe różnią się od innych zjawisk – obserwuje się w nich mierzalne zmiany masy.

Teoretycznie do opisu zjawisk zachodzących w skali atomowej i subatomowej można korzystać z jednostek układu SI, stosując bardzo małe liczby (gdy korzystamy z jednostek podstawowych) lub odpowiednie podwielokrotności. W praktyce wykorzystuje się bardziej intuicyjne jednostki pozaukładowe. Są nimi jednostka masy atomowej (dalton, u, Da) i megaelektronowolt (ze względu na równanie 1 w tym rozdziale będziemy czasami wyrażali masę w jednostkach energii lub energię w jednostkach masy):

$$1 \text{ u} = 1 \text{ Da} = 931,5 \text{ MeV} = 1,660 \times 10^{-27} \text{ kg}$$



Jądro atomowe jest dużo mniejsze od całego atomu: możemy je przedstawić w przybliżeniu jako kulę o promieniu proporcjonalnym do pierwiastka sześciennego z liczby masowej  $A$ :

$$r = r_0 A^{1/3} \quad (2)$$

gdzie  $r_0 = 1,2 \cdot 10^{-15}$  m. Oznacza to, że najmniejsze jądro (wodoru) ma promień  $1,2 \cdot 10^{-15}$  m zaś największe jądra, np. uranu, mają promienie rzędu  $7 \cdot 10^{-15}$  m. Małe jądra mają rzeczywiście kształt kulisty, zaś największe jądra mają kształt elipsoid. Z równania (2) wynika też, że gęstość materii jądrowej jest równa dla wszystkich pierwiastków i wynosi  $2 \cdot 10^{14}$  g  $\text{cm}^{-3}$ , czyli 10 bilionów razy więcej niż gęstość złota.

Atomy są zbudowane z protonów i neutronów, które wchodzą w skład jąder atomowych i nazywane są nukleonami, oraz z elektronów. Elektron jest cząstką elementarną i jest on trwały (nie ulega samorzutnym przemianom). Protony i neutrony uważano w przeszłości za cząstki elementarne, zaś obecnie należałoby je raczej nazwać cząstkami subatomowymi, gdyż według modelu standardowego nukleony zbudowane są z kwarków. Wewnętrzna budowa protonu i neutronu nie będzie przedmiotem poniższych rozważań, a informacja o budowie nukleonów służy jedynie wyjaśnieniu semantycznych subtelnosci. Protony są trwałe (nie ulegają samorzutnym przemianom), zaś neutrony poza jądrem atomowym rozpadają się na protony i elektrony z okresem półrozpadu ok. 10 minut (średni czas życia swobodnego neutronu: 880 s, różnicę między okresem półrozpadu i średnim czasem życia wyjaśniono poniżej). W trwałym jądrze atomowym neutrony nie ulegają samorzutnym przemianom. Masy składników atomu przedstawiono w Tabeli 1.

**Tabela 1.** Masy cząstek wchodzących w skład atomów

Masa	kg	u (Da)	MeV
elektronu	$9,109 \times 10^{-31}$	0,0005486	0,511
protonu	$1,673 \times 10^{-27}$	1,007276	938,26
neutronu	$1,675 \times 10^{-27}$	1,008665	939,57

Masy protonu i neutronu są w przybliżeniu równe, a każda z nich jest ok. 1800 razy większa niż masa elektronu. Z tego wynika, że masa jądra atomowego (w którym znajdują się protony i neutrony) jest w przybliżeniu równa masie całego atomu, zaś wkład elektronów do masy całego atomu jest co prawda niezerowy, ale stosunkowo niewielki (mniej niż 0,1%). Jeżeli więc posługujemy się liczbami zaokrąglonymi do 2 lub mniej cyfr znaczących, to nie popełnimy błędu, przyjmując, że masa jądra i masa atomu są sobie równe. Dopiero przy dokładniejszych obliczeniach musimy uwzględnić masę elektronu przy obliczeniu masy atomu. Tabela 1 pokazuje korzyści z posługiwania się nietypowymi jednostkami (Da) w odróżnieniu od standardowych jednostek układu SI do wyrażania mas atomów

i jąder. Atomy popularnych pierwiastków (nuklidów) składają się z kilku do kilkudziesięciu nukleonów, co oznacza, że ich masy w Da są równe w przybliżeniu liczbom całkowitym w zakresie od 1 do 100. Takie liczby łatwo jest zapisać, zapamiętać oraz wykonać na nich (także w pamięci) proste obliczenia, np. oszacować masy niewielkich molekuł. Analogiczne czynności są o wiele trudniejsze przy zastosowaniu jednostek układu SI lub ich podwielokrotności. W układzie SI najmniejszą podwielokrotnością, którą można wyrazić za pomocą powszechnie przyjętego przedrostka jest  $10^{-24}$ , (przedrostek jokto), co oznacza, że masy nukleonów są rzędu joktogramów (yg). Warto także zwrócić uwagę, że nazwa joktogram (yg) nie pochodzi od jednostki podstawowej układu SI (kg), lecz od jej podwielokrotności ( $1\text{ g} = 10^{-3}\text{ kg}$ ), co może być źródłem pomyłek. Dodatkową trudność stanowi podobieństwo nazw i symboli przedrostków jotta (Y), oznaczającego  $10^{24}$ , i wspomnianego już przedrostka jokto (y), oznaczającego  $10^{-24}$ . Trudno się więc dziwić, że joktogramy (yg) nie cieszą się wielką popularnością.

Masy protonu i neutronu wyrażone w Da są w przybliżeniu równe, a przy tym większe od jedynki. Analizując Tabelę 1 można pomyśleć, że bardziej naturalne byłoby wyrażenie mas nukleonów w jednostkach masy nieco większych od daltona, w których proton lub neutron miałby masę równą dokładnie 1. Korzyści z takiej definicji jednostki masy atomowej byłyby jednak umiarkowane. Tabela 1 podaje masy swobodnych nukleonów (poza jądrem atomowym), zaś te same cząstki w jądrze ważą na ogół znacznie mniej niż podano w Tabeli 1, ze względu na równanie (1). Z powodu defektu masy w wielu popularnych nuklidach ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ) średnia masa nukleonu wynosi prawie dokładnie 1 Da, a przez to masy atomów tych nuklidów wyrażone w Da są prawie dokładnie liczbami całkowitymi.

Warto także zauważyć, że masa neutronu jest nie tylko większa niż masa protonu, ale też większa niż suma mas protonu i elektronu. Oznacza to, że reakcja:



zachodzi z wydzieleniem energii równej różnicy między masą neutronu a sumą mas protonu i elektronu, a więc proces ten zachodzi samorzutnie.

Nukleony łączą się ze sobą, tworząc jądra atomowe, dzięki siłom jądrowym. W porównaniu ze znanymi ze szkolnego kursu fizyki oddziaływaniami grawitacyjnymi i elektrostatycznymi, siły jądrowe są zjawiskiem bardziej złożonym, w tym między innymi:

- W odróżnieniu od oddziaływań grawitacyjnych i elektrostatycznych (zawsze odpychanie lub zawsze przyciąganie) zwrot wektora siły zależy od odległości między nukleonami: przy odległości mniejszej niż ok. 0,8 fm nukleony się wzajemnie odpychają, zaś przy odległości większej niż ok. 0,8 fm nukleony się wzajemnie przyciągają, przy czym siła przyciągania osiąga maksimum przy odległości ok. 1 fm, a następnie szybko maleje z odległością i przy odległości ok. 3 fm oddziaływanie praktycznie zanika.

- W odróżnieniu od oddziaływań grawitacyjnych i elektrostatycznych nie ma prostego równania wyrażającego siłę lub energię oddziaływania między dwoma nukleonami.
- W odróżnieniu od oddziaływań grawitacyjnych i elektrostatycznych oddziaływanie między wieloma nukleonami nie jest wynikiem prostego sumowania oddziaływań par nukleonów.

Oddziaływania związane z siłami jądrowymi są na tyle silne, by przewyżczyć i to z dużym nadmiarem odpychanie elektrostatyczne między protonami znajdującymi się w jądrze atomowym pomimo, że w równaniu Coulomba:

$$F = q_1 q_2 / (4\pi\epsilon r^2) \quad (4)$$

kwadrat odległości znajduje się w mianowniku ułamka, a więc siła odpychania dwóch ładunków dodatnich znajdujących się w odległości rzędu 1 fm jest olbrzymia.

Już samo określenie trwałości jądra (teoretyczne lub doświadczalne) jest zadaniem nietrywialnym. Wygodnie jest wyróżnić trzy przypadki:

- Najwięcej jest kombinacji Z (liczba protonów) i N (liczba neutronów), dla których w ogóle nie jest możliwe utworzenie jądra atomowego.
- Dla wybranych kombinacji Z i N można co prawda utworzyć jądro atomowe, ale jest ono nietrwałe, tzn. ulega samorzutnej przemianie w jądro o innych liczbach Z i N. Nietrwałych nuklidów jest ok. 3600. W tej liczbie jest ok. 400 nuklidów o okresie półrozpadu powyżej 1 dnia, kolejnych 300 o okresie półrozpadu powyżej 1 godziny i kolejnych 400 o okresie półrozpadu powyżej 1 sekundy, czyli łącznie ponad 1000 nuklidów o okresie półrozpadu powyżej 1 sekundy. Ponadto jest ok. 2500 nuklidów o okresie półrozpadu poniżej 1 sekundy. Niektóre nietrwałe nuklidy występują w przyrodzie.
- Przy wybranych kombinacjach Z i N jądro atomowe jest trwałe, tzn. nie ulega samorzutnym przemianom. Wszystkie nuklidy trwałe występują w przyrodzie, również w skorupie ziemskiej.

Przeglądając podręczniki fizyki i chemii, także wydane w ostatnich latach, znajdziemy rozbieżne dane odnośnie do liczby nuklidów trwałych. Obecnie najczęściej podaje się liczbę 252 trwałych nuklidów, tzn. takich, których rozpad nie został stwierdzony eksperymentalnie. W starszych podręcznikach ta liczba jest nieco większa (rzędu 260–270). Modele teoretyczne wskazują jednak, że wśród 252 nuklidów obecnie uważanych za trwałe jest znaczna grupa nuklidów nietrwałych, o czasach życia zbyt długich, aby obecnie dostępnymi metodami dało się jednoznacznie potwierdzić ich rozpad. Te 252 nuklidy należą do 80 różnych pierwiastków chemicznych posiadających trwałe izotopy, a więc średnio przypadają 3 trwałe izotopy (atomy różniące się masą atomową przy stałej liczbie atomowej) na jeden pierwiastek. Nie można wykluczyć, że w dającej się przewidzieć przyszłości lista trwałych nuklidów będzie krótsza niż obecnie.

Czytelników może zdziwić, że fundamentalne pytanie o liczbę trwałych nuklidów nie doczekało się dotąd jednoznacznej i powszechnie akceptowanej odpowiedzi. Aby to wyjaśnić zaczynajmy od tego, że najczulszą metodą badania trwałości nuklidów jest rejestrowanie ich aktywności promieniotwórczej. W przypadku nuklidów o krótkich czasach życia (do paru tysięcy lat) taki pomiar jest stosunkowo łatwy, gdyż nawet niewielka ilość (ułamek 1 mg) takiego nuklidu ma znaczną aktywność promieniotwórczą, którą można zmierzyć za pomocą standardowej aparatury (sposoby pomiaru omówiono w dalszej części skryptu). Nuklidy o dłuższych czasach życia (ponad bilion lat) mają niewielką aktywność promieniotwórczą i wtedy pomiar staje się wyzwaniem.

Głównym problemem przy pomiarze niewielkich aktywności promieniotwórczych jest promieniowanie tła. Licznik promieniowania rejestruje obok promieniowania badanej próbki także promieniowanie nuklidów promieniotwórczych znajdujących się w najbliższym otoczeniu licznika oraz promieniowanie kosmiczne. Promieniowanie tła można do pewnego stopnia ograniczyć, ale nie można go całkowicie wyeliminować. Na ogół badaną próbkę wraz z sondą pomiarową umieszcza się w tzw. domku, tzn. osłonie zbudowanej z grubej warstwy metalu, której zadaniem jest pochłanianie promieniowania z zewnątrz. Dodatkowym zabiegiem zmniejszającym tło jest usunięcie powietrza z domku. Pozornie, dostatecznie grube ściany domku powinny całkowicie pochłaniać promieniowanie z zewnątrz. W praktyce jednak bardzo trudno jest znaleźć materiał całkowicie wolny od nuklidów promieniotwórczych, więc sam domek też jest źródłem promieniowania. Jego aktywność promieniotwórcza jest zbyt niska, by wpłynąć na wyniki pomiaru standardowych próbek, jednak może wpłynąć na pomiary próbek o ekstremalnie niskiej aktywności. Przykładem zabiegów mających na celu zmniejszenie promieniowania tła jest stosowanie do wyrobu domków stali pochodzącej z przetapiania szyn kolejowych wytworzonych w XIX wieku, a więc zanim wskutek działalności człowieka w atmosferze pojawiły się znaczne ilości nuklidów radioaktywnych. Nuklidy te przechodzą do stali w procesie produkcji i obecnie wytapiana stal zawiera ich więcej niż stal wytopiona w XIX wieku. Oczywiście przetapianie starych szyn wymaga specjalnej technologii, by uniknąć ich skażenia. Kolejnym źródłem skażenia może być sama badana próbka. Nawet bardzo mała ilość radioaktywnych zanieczyszczeń w materiale o niewielkim stopniu radioaktywności może wpłynąć na wyniki pomiaru, zaś ich całkowite usunięcie może być trudne.

Standardowa procedura polega na wykonaniu dwóch pomiarów: badanej próbki oraz samego tła i obliczeniu aktywności badanej próbki z różnicy. Należy jednak pamiętać, że wiarygodność wyniku, będącego małą liczbą otrzymaną jako różnica dwóch dużych i prawie równych liczb, jest umiarkowana (dotyczy to wszelkich pomiarów, także niezwiązanych z radioaktywnością). Zarówno aktywność próbki, jak i promieniowanie tła podlegają fluktuacjom. Można je ograniczyć wydłużając czas pomiaru, ale też za pewną cenę: im dłuższy czas, tym trudniej utrzymać stabilne tło i inne warunki pomiaru.

Aktywność promieniotwórcza jest wprost proporcjonalna do masy materiału radioaktywnego, wydaje się więc, że wiarygodne rozstrzygnięcie odnośnie do radioaktywności danego materiału (lub jej braku) uzyskamy prowadząc pomiary dla dostatecznie wielkich próbek. Pomijając to, że nie zawsze można uzyskać dostateczną ilość materiału, rozwiązanie polegające na zwiększaniu wielkości próbki ma wiele wad:

- nie unikniemy problemu radioaktywnych zanieczyszczeń w próbce,
- przy większej próbce musimy zastosować większy domek, a więc zawierający więcej radioaktywnych zanieczyszczeń,
- samopochłanianie promieniowania w próbce.

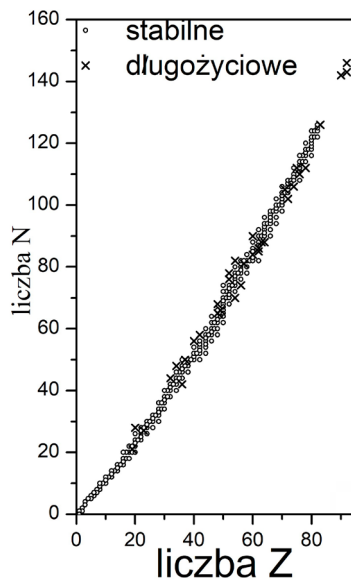
Sama różnica szybkości zliczania pomiędzy próbką (hipotetycznym długożyciowym nuklidem) i tłem nie stanowi jeszcze przekonującego dowodu radioaktywności badanego nuklidu: w widmie energetycznym próbki powinny znaleźć się „obce” linie niewystępujące w widmie tła, których nie można przypisać żadnemu ze znanych nuklidów radioaktywnych.

Przy obecnym poziomie techniki możliwe jest jednoznaczne stwierdzenie radioaktywności nuklidów o okresie półrozpadu poniżej  $10^{21}$  lat. Oznacza to, że nuklidy uważane obecnie za stabilne mogą w rzeczywistości być nuklidami radioaktywnymi o okresie półrozpadu powyżej  $10^{21}$  lat. Prawdopodobnie w przyszłości ta granica się przesunie w kierunku dłuższych okresów półrozpadu. Należy także podkreślić, że poziom radioaktywności nuklidów o okresie półrozpadu powyżej  $10^{15}$  lat jest na tyle mały, że ich promieniowanie nie stanowi zagrożenia (mniej niż 1 rozpad na sekundę w kilkugramowej próbce). Teoretycznie są one radioaktywne, lecz w świetle przepisów dotyczących ochrony przed promieniowaniem, obchodzenia się z substancjami radioaktywnymi itd., materiały zawierające te nuklidy traktowane są jako nieaktywne. Przykładem takiego materiału jest ind, który składa się w większości z długożyciowego izotopu radioaktywnego.

W dziedzinie rozstrzygnięć o zaliczeniu danego nuklidu do nuklidów trwałych (lub radioaktywnych) było wiele fałszywych alarmów, z których najbardziej spektakularna jest historia bizmutu 209. Do niedawna był on uważany za najcięższy nuklid trwały, zaś obecnie uważany jest on za długożyciowy nuklid radioaktywny. Do dziś w niektórych nowowydanych podręcznikach przeczytamy, że  $^{209}\text{Bi}$  jest trwały. Zanim jednak – już w XXI wieku –  $^{209}\text{Bi}$  został powszechnie uznany za radioaktywny, w literaturze naukowej, poczynając od wczesnych lat 50., pojawiały się kolejne doniesienia o rzekomych dowodach na radioaktywność  $^{209}\text{Bi}$ , które jednak były potem dementowane.

Co prawda nie ma prostego algorytmu na określenie trwałości jądra na podstawie liczb Z i N, ale zaobserwowano wiele prawidłowości pozwalających wskazać, które jądra są trwalsze od pozostałych.

Przed wszystkim trwałe jądra są stosunkowo lekkie: najcięższym trwałym nuklidem jest  $^{208}\text{Pb}$ , a wszystkie cięższe nuklidy są nietrwałe. Ponadto wszystkie trwałe nuklidy, z wyjątkiem paru najlżejszych, mają zbliżony stosunek N:Z. „Optymalny” stosunek N:Z wynosi 1 dla  $Z < 20$ , zaś dla wyższych wartości Z stopniowo rośnie i osiąga 1,5 dla najcięższych trwałych nuklidów. Także długożyciowe nuklidy promieniotwórcze charakteryzują się stosunkiem N:Z zbliżonym do wartości optymalnej (dla danego Z). Na Rysunku 1 przedstawiającym liczby Z i N w nuklidach trwałych i długożyciowych (okres półrozpadu powyżej 100 000 000 lat) obserwujemy „półwysep” trwałych jąder w „morzu” nietrwałości. Polskim czytelnikom ten półwysep może przypominać Hel (mierzeję, nie gaz).



**Rys. 1.** Nuklidy trwałe i długożyciowe (okres półrozpadu powyżej 100 000 000 lat)

O ile jednak Mierzeja Helska ma na całej długości za wyjątkiem południowego cypla w przybliżeniu stałą szerokość, to obszar stabilności na Rysunku 1 jest bardzo postrzępiony. Na przykład brakuje trwałych jąder o  $Z = 43$  i  $61$  oraz o  $N = 19, 21, 35, 39, 45, 61, 89, 115,$  i  $123$ . Tak więc niezbyt wielka masa i optymalny stosunek N:Z nie są wystarczającymi warunkami trwałości. Wszystkie „brakujące” liczby Z i N są nieparzyste. Tabela 2 przedstawia liczbę trwałych jąder w zależności od parzystości liczb Z i N.

**Tabela 2.** Trwałe jądra w zależności od parzystości liczb  $Z$  i  $N$

$Z$	$N$	Liczba trwałych jąder
parzyste	parzyste	146
parzyste	nieparzyste	53
nieparzyste	parzyste	48
nieparzyste	nieparzyste	5

Parzysta liczba  $Z$  i  $N$  sprzyja trwałości jądra atomowego, natomiast trwałych jąder o nieparzystych liczbach  $Z$  i  $N$  jest zaledwie 5, co stanowi 2% wszystkich trwałych jąder. Jednak nawet niezbyt wielka masa, optymalny stosunek  $N:Z$  w połączeniu z parzystością obu tych liczb nie są wystarczającymi warunkami trwałości. Jako kontrprzykład można podać  ${}^8\text{Be}$ , którego okres półrozpadu wynosi zaledwie  $8,19 \cdot 10^{-17}$  s pomimo spełnienia wszystkich trzech powyższych warunków.

Kolejna empiryczna reguła wskazuje, że jądra zbudowane z 2, 8, 20, 28, 50, 82 lub 126 protonów lub neutronów są ponadprzeciętnie trwałe. Powyższe liczby nazywamy magicznymi, a jądra, w których  $Z$  lub  $N$  jest jedną z tych liczb, nazywamy jądrami magicznymi, zaś gdy  $Z$  i  $N$  są magiczne – jądrami podwójnie magicznymi. Do jąder podwójnie magicznych należy  ${}^4\text{He}$ , który na Ziemi występuje co prawda w umiarkowanych ilościach, ale jest drugim pod względem ilości nuklidem w Kosmosie. Ponadto jądro  ${}^4\text{He}$  to inaczej cząstka  $\alpha$ , co oznacza, że struktura podobna do  ${}^4\text{He}$  może się utworzyć spontanicznie wewnątrz jądra długożyciowego nuklidu radioaktywnego. Do jąder podwójnie magicznych należy  ${}^{16}\text{O}$ , czyli najbardziej rozpowszechniony nuklid w skorupie ziemskiej, którego nie brakuje także w Kosmosie. Do jąder podwójnie magicznych należy także  ${}^{208}\text{Pb}$  ( $208 = 82 + 126$ ), czyli najcięższy z trwałych nuklidów. 50 to liczba atomowa cyny. Cyna nie należy do bardzo rozpowszechnionych pierwiastków, ale ma aż 10 trwałych izotopów: więcej niż jakikolwiek inny pierwiastek. 20 to liczba atomowa wapnia, piątego pierwiastka pod względem rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej. Naturalny wapń jest mieszaniną pięciu nuklidów trwałych i jednego długożyciowego nuklidu radioaktywnego:  ${}^{48}\text{Ca}$ . Dwa naturalne izotopy wapnia, tzn. wspomniany  ${}^{48}\text{Ca}$  i  ${}^{40}\text{Ca}$  (najbardziej rozpowszechniony ze wszystkich izotopów wapnia), są podwójnie magiczne. 28 to liczba atomowa niklu, który ma pięć izotopów trwałych i w skorupie ziemskiej występuje w umiarkowanych ilościach, natomiast w jądrze Ziemi jest drugim (po żelazie) najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem. Nikiel stanowi 1,8% masy całej Ziemi, co daje mu szóste miejsce wśród wszystkich pierwiastków (m.in. przed wapniem). Wśród pierwiastków o liczbie masowej  $>40$  nikiel jest drugim (po żelazie) najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem w Kosmosie. Liczba magiczna 126 odnosi się w zasadzie tylko do neutronów, tzn. nie otrzymano dotąd pierwiastka o liczbie atomowej 126. Wyżej opisane empi-

ryczne obserwacje stały się podstawą teoretycznych modeli jądra atomowego (na ogół bardzo złożonych), które nie tylko trafnie opisują rzeczywistość, ale także pozwalają przewidywać trwałość nieznanych jąder.

Jak już wspomniano, w przyrodzie występują wszystkie nuklidy trwałe, a także naturalne nuklidy promieniotwórcze. Odrębnym zagadnieniem są nuklidy promieniotwórcze, które znalazły się w przyrodzie wskutek działalności człowieka, ale warto podkreślić, że nawet przed rewolucją przemysłową i przed odkryciem radioaktywności, nasi przaprzodkowie byli wystawieni na działanie promieniowania jądrowego, które nie pochodziło z elektrowni jądrowych ani od broni jądrowej. Trudno jest określić liczbę naturalnie występujących nuklidów radioaktywnych, gdyż niektóre z nich występują w bardzo małych ilościach, na granicy wykrywalności. Najważniejsze naturalne nuklidy promieniotwórcze można podzielić na trzy grupy przedstawione w Tabeli 3.

**Tabela 3.** Podział naturalnych nuklidów promieniotwórczych

Grupa	Przykłady	Krótki opis
Th, U i produkty ich rozpadu	$^{232}\text{Th}$ , $^{238}\text{U}$ , $^{235}\text{U}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{210}\text{Po}$	Zawartość Th i U w skorupie ziemskiej wielokrotnie przekracza zawartość rzadkich metali takich jak Ag, Hg, Au i Pt. Zawartość Th i U systematycznie maleje z powodu ich rozpadu, który jest jednak bardzo powolny (okresy półrozpadu rzędu miliardów lat). Produktami rozpadu Th i U są nuklidy o znacznie krótszych czasach życia niż sam Th i U. Naturalna obecność tych krótkożyciowych nuklidów w rudach Th i U jest wynikiem równowagi między ich naturalnym rozpadem a powstawaniem nowych atomów wskutek rozpadu Th i U. Wskutek tej równowagi zawartość nuklidów takich jak $^{226}\text{Ra}$ w rudzie uranu jest w przybliżeniu niezmienna w czasie, jednak to nie są stale te same atomy. Stężenie $^{226}\text{Ra}$ w rudzie uranu można porównać do liczby pasażerów w miejskim autobusie, która jest w przybliżeniu stała pomimo że na poszczególnych przystankach pasażerowie wsiadają i wysiadają. Ułamek wagowy radioaktywnych produktów rozpadu Th i U w złożach tych metali jest niewielki, natomiast ich aktywność jest większa niż aktywność samego Th i U.



Grupa	Przykłady	Krótki opis
Pierwotne nuklidy długożyciowe	$^{40}\text{K}$ , $^{87}\text{Rb}$ , $^{115}\text{In}$ , $^{190}\text{Pt}$ , $^{209}\text{Bi}$	Wiele naturalnych pierwiastków stanowi mieszaniny nuklidów trwałych i nuklidów promieniotwórczych o okresach półrozpadu powyżej miliarda lat (w przypadku bizmutu, długożyciowy nuklid stanowi 100%). Długi czas życia spowodował, że nuklidy te przetrwały od początku istnienia Ziemi (podobnie jak Th i U). Różnica w stosunku do Th i U jest taka, że ze względu na niską zawartość (np. $^{40}\text{K}$ stanowi zaledwie 0,012% naturalnego potasu) lub na bardzo powolny rozpad (np. okres półrozpadu $^{115}\text{In}$ jest rzędu $10^{15}$ lat) ich promieniowanie nie stanowi zagrożenia dla ludzi i można je wykryć jedynie za pomocą specjalistycznego sprzętu. W odróżnieniu od Th i U nuklidy te w przeważającej większości nie tworzą szeregów promieniotwórczych, lecz rozpadają się bezpośrednio do nuklidów trwałych.
Nuklidy tworzące się w atmosferze pod wpływem promieniowania kosmicznego	$^{14}\text{C}$ , $^3\text{H}$	Co prawda okresy półrozpadu $^{14}\text{C}$ i $^3\text{H}$ (odpowiednio 5730 i 12 lat) są zbyt krótkie, aby nuklidy te przetrwały od początku istnienia Ziemi, ale stale tworzą się one w atmosferze wskutek oddziaływania jej składników z promieniowaniem kosmicznym. Podobnie jak w przypadku krótkożyciowych produktów rozpadu Th i U, stężenie $^{14}\text{C}$ i $^3\text{H}$ w atmosferze jest wynikiem równowagi między ich naturalnym rozpadem a powstawaniem nowych atomów wskutek oddziaływania składników atmosfery z promieniowaniem kosmicznym.

Naturalny uran składa się głównie z  $^{238}\text{U}$  (99,3%, okres półrozpadu 4,5 miliarda lat) i  $^{235}\text{U}$  (0,7%, okres półrozpadu 703 800 000 lat). Skład izotopowy uranu jest zbliżony we wszystkich jego złożach poza paroma wyjątkami. Skład izotopowy uranu zmienia się w czasie, gdyż  $^{235}\text{U}$  rozpada się szybciej niż  $^{238}\text{U}$ . W dawnych epokach geologicznych naturalny uran zawierał więcej  $^{235}\text{U}$  niż obecnie. Według dzisiejszych standardów, naturalny uran sprzed paru miliardów lat nazwalibyśmy wzbogaconym. Izotopy uranu (w tym wypadku  $^{238}\text{U}$  i  $^{235}\text{U}$ ), podobnie jak izotopy innych pierwiastków chemicznych, mają bardzo zbliżone właściwości fizyczne i chemiczne, toteż ich rozdzielenie jest niezwykle trudne.  $^{235}\text{U}$  stanowi cenny materiał, gdyż może ulegać kontrolowanemu rozszczepieniu pod wpływem neutronów w reaktorach energetycznych. Warto zwrócić uwagę na semantyczny detal: rozszczepienie polega na powstawaniu z ciężkiego jądra dwóch fragmentów

o porównywalnych masach (oraz innych produktów), zaś rozpad polega na emisji cząstek, których masa jest dużo mniejsza niż masa jądra powstającego w wyniku rozpadu. W reaktorach energetycznych rozszczepienie zachodzi pod wpływem neutronów, ale możliwe jest też samorzutne rozszczepienie  $^{235}\text{U}$  i niektórych innych ciężkich jąder.

Całkowite oddzielenie  $^{238}\text{U}$  od  $^{235}\text{U}$  jest bardzo kosztowne i całkowicie nieopłacalne w odniesieniu do zastosowań energetycznych. W praktyce stosuje się uran wzbogacony, w którym zawartość  $^{235}\text{U}$  jest wyższa niż w uranie naturalnym. Do celów energetycznych wykorzystuje się uran nisko- i wysoko wzbogacony o zawartości  $^{235}\text{U}$  odpowiednio ok. 4% i kilkanaście %. Jeszcze wyższe stopnie wzbogacenia są wymagane do celów specjalnych, w tym wojskowych. Pozostałością po procesie wzbogacania uranu jest uran zubożony, w którym zawartość  $^{235}\text{U}$  jest niższa niż w uranie naturalnym. Na przykład związki uranu dostępne jako odczynniki chemiczne zawierają uran zubożony.

Zarówno tor, jak i uran są pierwiastkami rozproszonymi i tworzą niewiele bogatych złóż minerałów. Towarzyszą natomiast w małych ilościach (rzędu ppm) wielu minerałom i są składnikami prawie wszystkich skał i gleb, a także naturalnych wód, jak również produktów z nich wytwarzanych (np. materiałów budowlanych i nawozów sztucznych). Oczywiście tam, gdzie są Th i U (a więc prawie wszędzie), znajdują się też produkty ich rozpadu, jakkolwiek na ogół w bardzo małych stężeniach.

Skład izotopowy większości pierwiastków jest praktycznie stały, tzn. niezależny od miejsca ich występowania (np. tlen i wodór w wodzie w Bystrzycy mają podobny skład izotopowy, jak w wodzie Amazonki) i od postaci chemicznej (np. tlen i wodór w wodzie w Bystrzycy mają podobny skład izotopowy, jak w cukrze produkowanym na Kubie). Dlatego też w obliczeniach chemicznych posługujemy się średnimi masami atomowymi obliczonymi jako średnie ważone mas atomowych izotopów danego pierwiastka w ich naturalnej mieszaninie. Niektóre pierwiastki (F, Al, P) składają się tylko z jednego izotopu i wtedy średnia masa atomowa jest masą atomową tego izotopu. Gwoli wyjaśnienia semantycznej subtelności podkreślam różnicę między liczbą masową (liczba całkowita w lewym górnym indeksie przy symbolu pierwiastka chemicznego równa  $Z + N$ ) i masą atomową równą sumie mas cząstek wchodzących w skład atomu, pomniejszoną o defekt masy (równanie 1), która (wyrażona w Da) jest liczbą ułamkową (za wyjątkiem  $^{12}\text{C}$ , którego masa atomowa wynosi z definicji dokładnie 12 Da). Średnie masy atomowe wybranych pierwiastków (ze wszystkimi znanymi cyframi znaczącymi) przedstawiono w Tabeli 4.

**Tabela 4.** Średnie masy atomowe wybranych pierwiastków

Pierwiastek	Średnia masa atomowa / u (patrz Tabela 1)
H	1,00784–1,00811
C	12,0096–12,0116
O	15,99903–15,99977
F	18,998403163(6)
P	30,973761998(5)
Ca	40,078(4)
Cu	63,546(3)
Zn	65,38(2)
Pb	206,14–207,94

W dawniejszych opracowaniach podawano pojedyncze wartości średnich mas atomowych, zaś obecnie dla większości pierwiastków podaje się nadal pojedyncze wartości, zaś dla kilkunastu pierwiastków podaje się przedziały. Odzwierciedlają one zmienność składu izotopowego np. w zależności od miejsca występowania i postaci chemicznej. Należy jednak podkreślić, że ekstremalne wartości średnich mas atomowych występują rzadko i skład izotopowy np. tlenu i wodoru poza nielicznymi wyjątkowymi sytuacjami jest bardzo zbliżony. Ponadto różnica między maksymalną i minimalną średnią masą atomową jest na ogół niewielka, np. dla wodoru wynosi ona 0,027%, zaś dla tlenu – 0,005%. Dlatego też przyjęcie maksymalnej lub minimalnej wartości średniej masy atomowej nie spowoduje istotnego błędu w obliczeniach stechiometrycznych, gdyż względna różnica między nimi jest mniejsza niż typowy błąd ważenia. W Tabeli 4 zwraca uwagę duża liczba cyfr po przecinku w średnich masach atomowych F i P. Mają one po jednym naturalnym izotopie, a więc ich skład izotopowy jest niezmienny. Typowa liczba cyfr po przecinku w średnich masach atomowych pierwiastków posiadających więcej niż po jednym naturalnym izotopie to trzy, co ilustrują przykłady wapnia i miedzi w Tabeli 4. Zwiększenie tej liczby cyfr po przecinku w dającej się przewidzieć przyszłości jest raczej nieprawdopodobne ze względu na wzmiankowaną zmienność składu izotopowego. W uproszczonych obliczeniach stechiometrycznych stosuje się wartości średnich mas atomowych zaokrąglone do liczb całkowitych. Jest to całkiem dobre przybliżenie nie tylko dla pierwiastków, które mają po jednym naturalnym izotopie (F, P), ale także dla pierwiastków, które są mieszaninami izotopów (C, O). Wynika to z ich specyficznego składu izotopowego:  $^1\text{H}$  stanowi 99,98% naturalnego wodoru,  $^{16}\text{O}$  stanowi 99,8% naturalnego tlenu,  $^{12}\text{C}$  stanowi 98,9% naturalnego węgla, zaś  $^{40}\text{Ca}$  stanowi 97% naturalnego wapnia, więc wpływ pozostałych izotopów na średnie masy atomowe tych pierwiastków jest niewielki. W przypadku wodoru różnica między średnią masą

atomową a liczbą 1 wynika z wyższej niż 1 masy atomowej  $^1\text{H}$  (brak defektu masy), zaś wpływ deuteru na tę różnicę jest niewielki. W Tabeli 4 przedstawiono także dwa pierwiastki (Cu i Zn), których średnie masy atomowe znajdują się „w pół drogi” między dwiema liczbami całkowitymi.

Szczególnym przypadkiem jest Pb, dla którego ekstremalne wartości średniej masy atomowej różnią się prawie o 2 Da. Zróżnicowany skład izotopowy ołowiu jest konsekwencją stałego tworzenia tego pierwiastka z Th (powstaje  $^{208}\text{Pb}$ ) i z U (powstają  $^{206}\text{Pb}$  i  $^{207}\text{Pb}$ ). Zawartość ołowiu w skorupie ziemskiej jest zbliżona do zawartości Th i zaledwie pięciokrotnie większa niż zawartość U. Od powstania Ziemi rozpadła się połowa początkowej ilości  $^{238}\text{U}$  i ponad 97%  $^{235}\text{U}$  oraz  $\frac{1}{4}$  początkowej ilości  $^{232}\text{Th}$ , zatem znacząca część ołowiu powstała właśnie wskutek rozpadu Th i U. Stężenia tych pierwiastków są zróżnicowane i w miejscach bogatszych w Th, ołów systematycznie wzbogaca się w izotop 208, a jego średnia masa atomowa rośnie, zaś w miejscach bogatszych w U, ołów systematycznie wzbogaca się w izotopy 206 i 207. Mierzalne zmiany zachodzą na przestrzeni milionów lat, zaś w perspektywie paru tysięcy lat skład izotopowy Pb jest praktycznie stały.

Analiza składu izotopowego Pb jest podstawą tzw. „archeologii izotopowej”. Znany jest skład izotopowy Pb w miejscach, gdzie w starożytności wydobywano ołów. Odnalezione przez archeologów przedmioty wykonane ze stopów ołowiu są analizowane pod względem składu izotopowego tego pierwiastka, co pozwala na ustalenie miejsca, z którego pochodzi ołów, a zatem również miejsca, gdzie mogły być wykonane znalezione przedmioty.

W odróżnieniu od pierwotnych nuklidów długożyciowych, które stanowią znaczący ułamek wagi naturalnie występujących pierwiastków (w przypadku Bi, Th i U jest to 100%), oraz produktów ich rozpadu, których ilości są znacznie mniejsze, ale które występują w przyrodzie w makroskopowych ilościach, obecność naturalnego  $^3\text{H}$  (trytu) i  $^{14}\text{C}$  objawia się przez ich promieniowanie, zaś masa tych nuklidów jest zbyt mała, aby dało się ją określić wagowo. Obieg naturalnego  $^{14}\text{C}$  w przyrodzie jest unikalnym zjawiskiem i znacznie różni się od obiegu innych nuklidów radioaktywnych ze względu na szczególną rolę organizmów żywych.  $^{14}\text{C}$  tworzy się w górnych warstwach atmosfery wskutek oddziaływania  $^{14}\text{N}$ , który jest głównym składnikiem atmosfery, z promieniowaniem kosmicznym. Prawdopodobieństwo zajścia takiej reakcji jądrowej jest bardzo małe i tylko nieznaczna część  $^{14}\text{N}$  ulega przemianie. Powstający  $^{14}\text{C}$  jest bardzo reaktywny i reaguje z tlenem, tworząc  $^{14}\text{CO}_2$ . Tak więc większość  $^{14}\text{C}$  w atmosferze występuje w postaci ditlenku węgla ( $^{14}\text{CO}_2$ ), którego właściwości są prawie identyczne z właściwościami „normalnego”  $^{12}\text{CO}_2$ . W procesie fotosyntezy z ditlenku węgla rośliny wytwarzają cukry zawierające  $^{14}\text{C}$ , a następnie przetwarzają je na inne związki organiczne także zawierające  $^{14}\text{C}$ . Ponieważ zaś życie większości roślin jest znacznie krótsze niż okres półrozpadu  $^{14}\text{C}$  wynoszący 5730 lat, więc w czasie ich życia jedynie znikomo mały ułamek  $^{14}\text{C}$  ulega rozpadowi i skład izotopowy węgla w żywych roślinach jest praktycznie taki sam jak w atmosferze. To

samo dotyczy innych żywych organizmów np. zwierząt odżywiających się roślinami (zawierającymi  $^{14}\text{C}$ ), a także zwierząt odżywiających się innymi zwierzętami. Nawet bardzo długowieczne rośliny i zwierzęta mają skład izotopowy węgla praktycznie taki sam jak w atmosferze, gdyż straty  $^{14}\text{C}$  wskutek jego naturalnego rozpadu są uzupełniane przez nowe porcje  $^{14}\text{C}$ , znajdujące się w pokarmie (zwierzęta) lub w świeżo wytwarzanych w procesie fotosyntezy cukrach (rośliny). Dopiero po śmierci ułamek  $^{14}\text{C}$  spada, gdyż nowe porcje radionuklidu nie są dostarczane w pokarmie, by uzupełnić jego straty powstałe wskutek naturalnego rozpadu. Tak więc 5730 lat po śmierci organizm zawiera połowę, 11460 lat po śmierci – jedną czwartą, a 17190 lat po śmierci – jedną ósmą  $^{14}\text{C}$  w stosunku do żywych organizmów. Zjawisko to wykorzystuje się do określenia wieku znalezisk archeologicznych, np. przedmiotów wykonanych z drewna i skór zwierzęcych. Metoda radiowęglowa wymaga skomplikowanego procesu przygotowania próbki, który może być źródłem błędów. Dlatego też nie zdaje ona egzaminu dla próbek stosunkowo świeżych (poniżej 100 lat), w których poziom  $^{14}\text{C}$  różni się o mniej niż 1% od poziomu w żywych organizmach. Nie nadaje się też ona do badania próbek bardzo starych (powyżej 100 000 lat), w których poziom  $^{14}\text{C}$  spadł praktycznie do zera wskutek naturalnego rozpadu.

Metoda radiowęglowa może służyć także do datowania starych murów. W procesie wiązania zaprawy wapiennej, wchłania ona atmosferyczny  $\text{CO}_2$  zawierający  $^{14}\text{C}$ . Świeżo stwardniała zaprawa (tynk, itd.) ma poziom  $^{14}\text{C}$  zbliżony do atmosferycznego, zaś w starych murach poziom ten spada wskutek naturalnego rozpadu  $^{14}\text{C}$ .

Dla zilustrowania poziomu radioaktywności żywych organizmów, związanej z obecnością w nich  $^{14}\text{C}$  i innych naturalnych nuklidów promieniotwórczych, w Tabeli 5 podano ich aktywność w ciele człowieka o masie 70 kg. 1 bekerel (Bq) to jednostka aktywności w układzie SI odpowiadająca 1 rozpadowi na sekundę. Podobne aktywności (w przeliczeniu na jednostkę masy) występują w żywych roślinach i zwierzętach. Tabela 5 obejmuje nuklidy naturalne, tzn. te, które znajdowały się w przyrodzie także przed rewolucją przemysłową. Obok nuklidów wymienionych w Tabeli 5 organizmy żywe zawierają obecnie także inne nuklidy, np. produkty rozszczepienia uranu.

**Tabela 5.** Nuklidy promieniotwórcze w ciele człowieka o masie 70 kg

Nuklid	Aktywność Bq
$^{40}\text{K}$	4200
$^{14}\text{C}$	3800
$^{87}\text{Rb}$	650
$^{210}\text{Pb}$ , $^{210}\text{Bi}$ , $^{210}\text{Po}$	60
Produkty rozpadu $^{220}\text{Rn}$	30
$^3\text{H}$	25
$^7\text{Be}$	25

Największy udział w radioaktywności ciała człowieka mają wspomniane już wcześniej  $^{40}\text{K}$  i  $^{14}\text{C}$ . Oba te nuklidy są naturalnymi izotopami pierwiastków chemicznych, które są niezbędne do życia i ich obecności w żaden sposób nie można uniknąć. Aktywności podane w Tabeli 5 nie są miarą ilości nuklidów promieniotwórczych w organizmie. Na przykład ilość  $^{40}\text{K}$  jest o kilka rzędów większa od ilości  $^{14}\text{C}$ , jednak ze względu na znacznie dłuższy okres półrozpadu  $^{40}\text{K}$  (1 251 300 000 lat) w stosunku do  $^{14}\text{C}$  (5 730 lat), aktywności obu nuklidów są podobne. Rubid nie jest niezbędny do życia, ale żywe organizmy zawierają ten pierwiastek, w tym jego naturalny długożyciowy izotop,  $^{87}\text{Rb}$ , ponieważ Rb ma bardzo zbliżone właściwości fizyczne do potasu i w przyrodzie prawie zawsze towarzyszy potasowi.

Aktywność promieniotwórcza (wyrażona w Bq) nie jest miernikiem szkodliwości promieniowania, która zależy nie tylko od aktywności, ale też od rodzaju promieniowania ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) i od jego energii, jak również od tego, jaka część organizmu została napromieniona lub skażona. Trzy pierwsze wiersze w Tabeli 5 reprezentują nuklidy ( $^{40}\text{K}$ ,  $^{14}\text{C}$  i  $^{87}\text{Rb}$ ) emitujące promieniowanie  $\beta$  o niewielkiej szkodliwości. Znacznie bardziej szkodliwe jest promieniowanie  $\alpha$  emitowane przez  $^{210}\text{Bi}$  i  $^{210}\text{Po}$  (które są produktami naturalnego rozpadu uranu) oraz przez produkty rozpadu  $^{220}\text{Rn}$  (wytwarzanego wskutek naturalnego rozpadu toru). Dodatkowe kilkaset Bq w postaci emiterów promieniowania  $\beta$  lub kilka Bq w postaci emiterów promieniowania  $\alpha$  nie wyrządzi nam wielkiej krzywdy, gdyż wartości te są o rząd mniejsze od naturalnej radioaktywności naszych organizmów (Tabela 5), do której jesteśmy ewolucyjnie przystosowani. Dopiero aktywności znacznie przekraczające liczby podane w Tabeli 5 stanowią poważny powód do niepokoju. Dlatego też należy z dystansem podchodzić do doniesień prasowych, w których z kilku Bq/kg znalezionych w żywności lub wodzie pitnej robi się wielką sensację. Radioaktywność jest wokół nas i w nas, a całkowite jej wyeliminowanie jest niemożliwe i niepotrzebne.

Najważniejszymi, chociaż niejedynymi, rodzajami naturalnych przemian jądrowych są rozpady  $\alpha$  i  $\beta$ . Promieniom  $\alpha$  i  $\beta$  często (lecz nie zawsze) towarzyszy promieniowanie  $\gamma$ . Są też izotopy emitujące tylko promieniowanie  $\gamma$  (bez  $\alpha$  lub  $\beta$ ). Emisji promieniowania  $\alpha$  i  $\beta$  towarzyszy przemiana w izotop innego pierwiastka chemicznego. W językach obcych jądro ulegające przemianie określa się często jako matkę (po francusku – ojca), zaś jądro powstające w wyniku przemiany – jako córkę (po francusku – syna). Takie nazewnictwo można rozwinąć: wnuczka jest wynikiem kolejnej przemiany, gdy nuklidy tworzą szereg promieniotwórczy, itd. W języku polskim używa się co prawda nazwy „jądro macierzyste”, ale nie przyjęły się pozostałe krótkie i trafne nazwy pochodzące od stopni pokrewieństwa, więc będziemy się musieli posługiwać długimi nazwami opisowymi.

W poniższych równaniach X oznacza jądro macierzyste, zaś Y – jądro powstające wskutek przemiany. Obie strony równania przemiany jądrowej (nie tylko samorzutnej) spełniają prawo zachowania liczby masowej (suma lewych górnych indeksów po obu stronach równania musi być jednakowa) i prawo zachowania

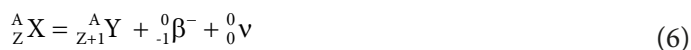
ładunku (suma lewych dolnych indeksów po obu stronach równania musi być jednakowa), natomiast ze względu na równanie (1) nie spełniają prawa zachowania masy, gdyż część masy przemienia się w energię.

Zgodnie z równaniem:

$${}^A_ZX = {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^4_2\alpha \quad (5)$$

w przemianie  $\alpha$  liczba masowa zmniejsza się o 4, zaś liczba atomowa zmniejsza się o dwa. Cząstka  $\alpha$  jest identyczna z jądrem  ${}^4\text{He}$ , toteż  ${}^4\text{He}$  towarzyszy rudom Th i U. Widmo energii promieniowania  $\alpha$  emitowanego przez dany nuklid  $\alpha$  promieniotwórczy jest dyskretne (liniowe), tzn. obserwowana jest niewielka liczba wartości energii (linii) charakterystycznych dla danego nuklidu, zaś nie obserwuje się cząstek  $\alpha$  o energiach pośrednich. Pozwala to na identyfikację poszczególnych nuklidów  $\alpha$  promieniotwórczych, a nawet na jakościowe i ilościowe określenie składu ich mieszanin. Tego typu analizy pozwalają jednoznacznie określić pochodzenie materiałów radioaktywnych o nieznanym pochodzeniu, np. gdy dochodzi do kradzieży lub nielegalnego handlu. Pomiar aktywności  $\alpha$ , a tym bardziej analiza jego energii, są utrudnione (w stosunku do pomiaru aktywności  $\beta$  i  $\gamma$ ) przez jego niewielki zasięg. Promieniowaniu  $\alpha$  na ogół towarzyszy promieniowanie  $\gamma$ , którego widmo jest także liniowe i które także może posłużyć do identyfikacji poszczególnych nuklidów. Promieniowanie  $\alpha$  jest charakterystyczne dla ciężkich nuklidów i jedynym znanym przypadkiem nuklidu  $\alpha$  promieniotwórczego o  $Z < 52$  jest  ${}^8\text{Be}$ , który ulega samorzutnej przemianie w 2 cząstki  $\alpha$ . Promieniowanie  $\alpha$  jest charakterystyczne dla bardzo ciężkich nuklidów ( $Z > 82$ ) oraz dla nuklidów posiadających nadmiar protonów w stosunku do optymalnej proporcji N:Z. Na Rysunku 1 obszar występowania nuklidów  $\alpha$  radioaktywnych dla  $Z < 83$  znajduje się pod czarnym konturem oznaczającym nuklidy trwałe oraz na jego przedłużeniu. Promieniowanie  $\alpha$  pochodzące ze źródeł znajdujących się na zewnątrz organizmu nie jest groźne dla zdrowia ze względu na jego mały zasięg – ulega ono pochłanianiu w cienkich warstwach materiałów (np. ubranie), a nawet w warstwie powietrza znajdującej się między źródłem promieniowania a napromienioną osobą. Natomiast w przypadku wewnętrznego skażenia (źródło promieniowania znajduje się wewnątrz organizmu) promieniowanie  $\alpha$  jest znacznie bardziej szkodliwe niż promieniowanie  $\beta$  i  $\gamma$ . Dlatego też liczby podane w Tabeli 5 (aktywność w Bq) nie są adekwatne do określenia wpływu poszczególnych nuklidów na zdrowie człowieka. Warto w tym miejscu zwrócić uwagę na semantyczny detal: o napromienieniu mówimy wtedy, gdy źródło promieniowania znajduje się poza organizmem, natomiast, gdy znajduje się ono wewnątrz organizmu mówimy o skażeniu. Te dwa pojęcia są często mylone w doniesieniach prasowych.

Zgodnie z równaniem (6), które jest poniekąd równoważne reakcji (3):



w przemianie  $\beta^-$  liczba masowa się nie zmienia, zaś liczba atomowa wzrasta o jeden. Cząstka  $\beta^-$  jest identyczna z elektronem. W przemianie  $\beta^-$  powstaje także antyneutrino. Jest to cząstka o małej masie (liczba atomowa zero) i zerowym ładunku. Antyneutrina przechodzą przez materię nie zmieniając jej oraz same się nie zmieniając, więc ich detekcja jest bardzo trudna. W odróżnieniu od promieniowania  $\alpha$ , widmo energetyczne promieniowania  $\beta$  jest ciągłe, tzn. cząstki mogą mieć dowolną energię od zera do energii maksymalnej. Widmo energii ma postać podobną do krzywej Gaussa, tzn. stosunkowo dużo cząstek ma energie zbliżone do połowy energii maksymalnej, a stosunkowo mało cząstek ma energie zbliżone do zera lub do energii maksymalnej. Promieniowaniu  $\beta$  na ogół towarzyszy promieniowanie  $\gamma$ , którego widmo jest liniowe i które może posłużyć do identyfikacji poszczególnych nuklidów. Obszar występowania nuklidów  $\beta^-$  radioaktywnych obejmuje zakres liczb atomowych od 0 do 99 (neutron można traktować jako  $\beta^-$  radioaktywny nuklid o  $Z = 0$ ) i na ogół posiadają one nadmiar neutronów w stosunku do optymalnej proporcji N:Z. Na Rysunku 1 obszar występowania nuklidów  $\beta^-$  radioaktywnych znajduje się tuż nad czarnym konturem oznaczającym nuklidy trwałe, przy czym im bliżej czarnego konturu, tym dłuższy czas życia. Zasięg promieniowania  $\beta$  jest bardzo zróżnicowany i zależy on od energii promieniowania.

Zgodnie z równaniem:



w przemianie  $\beta^+$  liczba masowa się nie zmienia, zaś liczba atomowa maleje o jeden. Cząstka  $\beta^+$  jest identyczna z pozytonem. W przemianie  $\beta^+$  powstaje także neutrino, którego właściwości są zbliżone do właściwości wyżej opisanego antyneutrino. Pozyton powstający w przemianie  $\beta^+$  ulega anihilacji z elektronem (elektrony są wszechobecne) i powstaje promieniowanie  $\gamma$ . Alternatywnym do reakcji (7) przebiegiem przemiany  $\beta^+$  jest wychwyt K opisany równaniem (8), który jest poniekąd odwróceniem reakcji (3):



w którym jądro pochłania „własny” elektron. Zamiast emisji antyelektronu mamy więc „antyemisję”, czyli pochłanianie elektronu. Pochłaniany jest najczęściej elektron położony najbliższej jądra – stąd nazwa: wychwyt K (patrz rozdział poświęcony budowie atomu). Atom Y, powstający wskutek wychwyty K, znajduje się w stanie silnie wzbudzonym i przechodząc do stanu podstawowego emituje promieniowanie elektromagnetyczne, w tym promieniowanie  $\gamma$ . Obszar występowania nuklidów  $\beta^+$  radioaktywnych obejmuje zakres liczb atomowych od 4 do 105 i na ogół



posiadają one nadmiar protonów w stosunku do optymalnej proporcji N:Z. Na Rysunku 1 obszar występowania nuklidów  $\beta^+$  radioaktywnych znajduje się tuż pod czarnym konturem oznaczającym nuklidy trwałe, przy czym im bliżej czarnego konturu tym dłuższy czas życia.

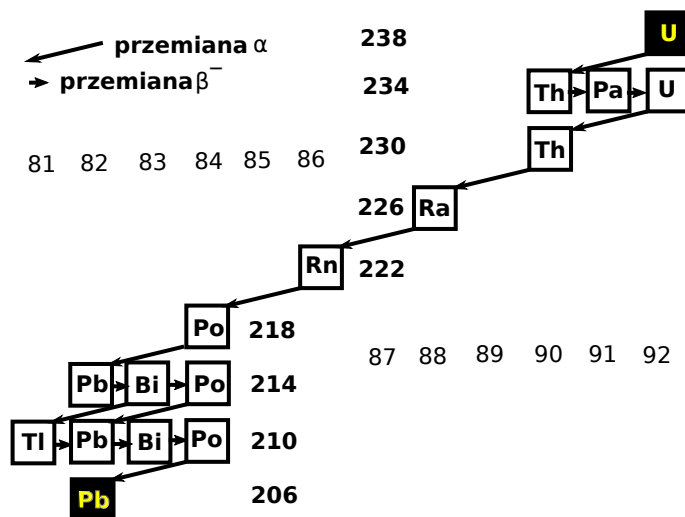
Przemiany  $\alpha$  i  $\beta$  (równania 5–8) to najważniejsze, ale nie jedyne samorzutne przemiany jądrowe. Bardzo ciężkie jądra ( $Z > 89$ ) ulegają samorzutnemu rozszczepieniu (uwaga: należy odróżnić samorzutne rozszczepienie od rozszczepienia pod wpływem neutronów). Jądra posiadające duży nadmiar protonów mogą emitować protony, zaś jądra posiadające duży nadmiar neutronów mogą emitować neutrony. Promieniotwórczość ciężkojonowa polega na emitowaniu przez jądro cząstek cięższych niż cząstki  $\alpha$ , ale znacznie lżejszych niż jądro macierzyste, np. jąder  $^{14}\text{C}$ . Wiele nuklidów może ulegać samorzutnemu rozpadowi na parę różnych sposobów, np. część jąder ulega przemianie  $\beta^-$ , a pozostałe – przemianie  $\beta^+$ .

Naturalny rozpad promieniotwórczy nie zależy od postaci chemicznej danego nuklidu (czysty pierwiastek, tlenek, itd.) ani od warunków fizycznych (ciśnienie, temperatura), tzn. zmiana tych warunków nie wpływa na rodzaj przemiany i na okres półrozpadu. Również rozkład energii promieniowania jest praktycznie niezależny od tych warunków.

Samorzutne przemiany jądrowe mogą prowadzić do powstania nuklidów trwałych lub do powstania nuklidów promieniotwórczych (które następnie ulegają rozpadowi). Szereg samorzutnych rozpadów, w którym nietrwałe jądro poprzez jeden lub więcej produktów pośrednich (innych nietrwałych jąder) ulega przemianie w jądro trwałe, określa się jako szereg promieniotwórczy. Szczególny charakter mają szeregi promieniotwórcze  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  i  $^{235}\text{U}$ , w których długożyciowe nuklidy poprzez szereg produktów pośrednich będących nuklidami krótkożyciowymi ulegają przemianie w nuklid trwały (izotop ołowiu). Należy jednak podkreślić, że szeregi promieniotwórcze występują powszechnie: tworzy je wiele sztucznych nuklidów promieniotwórczych, a także parę nuklidów naturalnych.

W odróżnieniu od typowych podręczników chemii, w których wiele miejsca poświęca się historii chemii, w tym skrypcie rzadko odwołuję się do nazwisk sławnych chemików lub do teorii i modeli, dzięki którym w przeszłości udawało się wyjaśnić skomplikowane zjawiska, lecz obecnie mają one wyłącznie znaczenie historyczne i dydaktyczne. Tu jednak – głównie ze względów patriotyczno-sentymentalnych – zrobię wyjątek. Pod koniec XIX wieku znana była radioaktywność minerałów toru i uranu, które to wyróżniają się w ten sposób wśród innych minerałów. W odróżnieniu od tych minerałów, radioaktywność czystego uranu i jego związków jest niewielka, zaś czystego toru – praktycznie żadna. Stwarza to dysonans poznawczy: z jednej strony promieniotwórczość jest immanentną cechą minerałów toru i uranu, a z drugiej – czysty tor i uran tej cechy nie posiadają. Innym niewyjaśnionym zjawiskiem była znaczna różnica między masami atomowymi Bi (209) i kolejnego znanego pierwiastka Th (232) wynosząca aż 23. Dla pier-

wiastków poprzedzających Bi w układzie okresowym pierwiastków chemicznych różnice mas atomowych między kolejnymi pierwiastkami wynoszą średnio około 3. Wydaje się zatem, że pomiędzy Bi i Th jest miejsce na co najmniej 6 nieznanymi pierwiastków o masach atomowych zawartych w przedziale 209–232. Ponadto, zgodnie z prawem okresowości, po bizmucie powinien następować pierwiastek o własnościach zbliżonych do telluru, a następnie pierwiastek o własnościach zbliżonych do jodu. Tymczasem tor nie jest podobny do telluru, a tym bardziej uran – do jodu. Małżonkowie Curie (w Polsce uznaje się głównie zasługi Marii, zaś Piotr jest pomijany) postawili tezę, że właśnie te hipotetyczne pierwiastki o masach atomowych pomiędzy 209 i 232 są odpowiedzialne za wysoką radioaktywność minerałów toru i uranu. Występują one co prawda w bardzo małych ilościach (co wyjaśnia, dlaczego nie zostały one wcześniej odkryte), ale ich aktywność na jednostkę masy jest ogromna (co wyjaśnia, że pomimo małej ilości mają one aktywność porównywalną z aktywnością makroskopowych ilości Th lub U). Bazując na prawie okresowości małżonkowie Curie przewidzieli, że jeden z tych pierwiastków ma własności zbliżone do telluru, a inny do baru, co pozwoliło na opracowanie metod ich wydzielenia z rud uranu. Powstawanie polonu i radu z  $^{238}\text{U}$  wyjaśnia Rysunek 2. Kwadraty oznaczają poszczególne nuklidy wchodzące w skład szeregu promieniotwórczego  $^{238}\text{U}$ , zaś strzałki oznaczają samorzutne przemiany jądrowe. Żółte litery na czarnym tle oznaczają długożyciowy  $^{238}\text{U}$  (okres półrozpadu: 4,5 miliarda lat) i trwały  $^{206}\text{Pb}$ , zaś czarne litery na białym tle to nuklidy o znacznie krótszych okresach półrozpadu: od ułamka sekundy do 246 000 lat. Oczywiście 246 000 lat to długi okres np. w stosunku do czasu życia człowieka, ale to ponad 18 tysięcy razy mniej niż okres półrozpadu  $^{238}\text{U}$ .



Rys. 2. Szereg promieniotwórczy  $^{238}\text{U}$

W wierszach znajdują się izobary, czyli nuklidy o jednakowych liczbach masowych, natomiast w kolumnach znajdują się izotopy. Strzałki oznaczają przemiany  $\alpha$  (równanie 5, strzałka w lewo i w dół) oraz  $\beta^-$  (równanie 6, strzałka w prawo). Cykl przemian przedstawiony na Rysunku 2 można porównać do sztafety sprinterskiej: pierwszy zawodnik stosunkowo długo czeka w blokach startowych na sygnał do startu, następnie kolejni zawodnicy przebiegają swoje dystanse kolejno i błyskawicznie, po czym ostatni uczestnik sztafety zatrzymuje się tuż za linią mety. W szeregu promieniotwórczym  $^{238}\text{U}$  znajdują się wyłącznie nuklidy o liczbach masowych dających w dzieleniu przez 4 resztę 2. Wynika to z charakteru przemian: w przemianie  $\beta$  liczba masowa nie zmienia się, zaś w przemianie  $\alpha$  maleje ona o 4. W szeregu promieniotwórczym  $^{238}\text{U}$  znajdują się po 3 izotopy ołowiu i polonu oraz po 2 izotopy bizmutu, toru i uranu, natomiast brakuje w nim izotopów pierwiastków o liczbach atomowych 85 (astat), 87 (frans) i 89 (aktyn). Przejście od długożyciowego  $^{238}\text{U}$  do trwałego  $^{206}\text{Pb}$  polega na 14 kolejnych rozpadach w tym 8 rozpadach  $\alpha$  i 6 rozpadach  $\beta$ , przy czym przemiana może zajść dwiema różnymi drogami: poprzez  $^{214}\text{Po}$  lub poprzez  $^{210}\text{Tl}$ , gdyż  $^{214}\text{Bi}$  ulega zarówno przemianie  $\alpha$ , jak i przemianie  $\beta^-$ . W obu przypadkach końcowym produktem jest  $^{206}\text{Pb}$  i łączna liczba przemian  $\alpha$  i  $\beta$  jest jednakowa, a zmienia się jedynie ich kolejność. Uwaga: w literaturze można znaleźć bardziej rozbudowane wersje szeregu promieniotwórczego  $^{238}\text{U}$ , np. z alternatywnym przebiegiem rozpadu  $^{210}\text{Pb}$ , polegającym na przemianie  $\alpha$  do  $^{206}\text{Hg}$ , która następnie poprzez 2 rozpady  $\beta^-$  przechodzi kolejno w  $^{206}\text{Tl}$  i w  $^{206}\text{Pb}$ , jednak w ponad 99,99%  $^{210}\text{Pb}$  ulega rozpadowi  $\beta^-$ , jak przedstawiono na Rysunku 2. Jeden z alternatywnych wariantów rozpadu  $^{238}\text{U}$  przechodzi m.in. przez izotop astatu, ale prawdopodobieństwo tego wariantu stanowi mały ułamek 1%.

Podobne szeregi promieniotwórcze tworzą  $^{235}\text{U}$  i  $^{232}\text{Th}$ , z tym że w szeregu  $^{235}\text{U}$  wszystkie nuklidy mają liczby masowe dające w dzieleniu przez 4 resztę 3, zaś w szeregu  $^{232}\text{Th}$  wszystkie nuklidy mają liczby masowe podzielne przez 4. Ponadto w szeregu promieniotwórczym  $^{232}\text{Th}$  występuje obok izotopów pierwiastków przedstawionych na Rysunku 2 także izotop aktynu, zaś w szeregu promieniotwórczym  $^{235}\text{U}$  – izotop aktynu i fransu.

Rysunek 2 wyjaśnia występowanie w przyrodzie  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$  i  $^{210}\text{Po}$  (Tabela 5). Polon i rad otrzymane przez małżonków Curie były mieszaninami izotopów tych pierwiastków przedstawionych na Rysunku 2 oraz izotopów powstających wskutek rozpadu  $^{235}\text{U}$ . Piotr i Maria Curie odkryli więc dwa z sześciu nieznanych wcześniej pierwiastków znajdujących się w układzie okresowym pomiędzy Bi i Th. Nazwanie pierwszego z nich polonem na cześć Polski znajdującej się wówczas pod zaborami było aktem patriotycznym, niestety dość niefortunnym pod względem marketingowym. Naturalnie występujący polon (jako produkt rozpadu Th i U) jest mieszaniną nuklidów o krótkich okresach półrozpadu (do 138 dni), co bardzo ogranicza jego praktyczne zastosowania. Dlatego też polon jest znany szerokiej publiczności

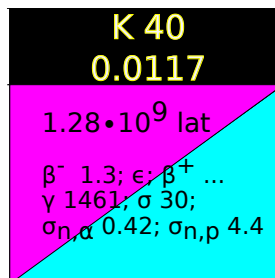
głównie ze swojej toksyczności, na przykład z ostrzeżeń umieszczanych na opakowaniach papierosów. To przykre, że nazwa naszej Ojczyzny kojarzona jest z tak straszliwą trucizną. Ciekawostka: znacznie bardziej stabilny od naturalnie występującego polonu jest otrzymany sztucznie  $^{209}\text{Po}$  o okresie półrozpadu wynoszącym 125 lat. Możemy się tylko pocieszyć, że pierwiastek francuski, również nazwany tak z pobudek patriotycznych, jest jeszcze rzadszy i mniej trwały niż polon.

W odróżnieniu od polonu, naturalny rad jest na tyle stabilny ( $^{226}\text{Ra}$  przedstawiony na Rysunku 2 ma okres półrozpadu 1600 lat), że można go otrzymać w gramowych ilościach. Pozwoliło to na szczegółowe zbadanie właściwości Ra i jego związków oraz otworzyło drogę do licznych zastosowań. Na przykład w roku 1964 dostałem w prezencie szwajcarski zegarek ze świecącymi wskazówkami, które zawierały ZnS z domieszką związków radu. Obecnie takich zegarków się już nie produkuje. Rad jest odpowiedzialny za jeden z przesądów na temat promieniotwórczości. Nawet obecnie wiele osób wierzy, że dowolny materiał napromieniony niewielką dawką promieniowania jądrowego sam staje się radioaktywny. Przesąd ten powstał na przełomie XIX i XX wieku, kiedy rad był najczęściej używanym źródłem promieniowania jądrowego i poddawano go przeróżnym eksperymentom. Zauważono wówczas, że przedmioty umieszczone w pobliżu źródła promieniowania jądrowego, lecz niestykające się z nim bezpośrednio, stawały się radioaktywne i interpretowano tę właściwość jako skutek napromienienia. Obecnie wiemy, że przyczyna radioaktywności była zupełnie inna: bezpośrednim produktem rozpadu  $^{226}\text{Ra}$  jest  $^{222}\text{Rn}$  (Rys. 2), który jest gazem, a więc samorzutnie miesza się z powietrzem.  $^{222}\text{Rn}$  ma dużą masę cząsteczkową, a w związku z tym radon zawarty w powietrzu łatwo adsorbuje się na powierzchniach różnych przedmiotów, czyniąc je radioaktywnymi. Jest to jednak radioaktywność zaadsorbowanego radonu (i produktów jego rozpadu), a nie radioaktywność tych przedmiotów. Co prawda wskutek rozpadu  $^{226}\text{Ra}$  powstaje tylko niewielka ilość  $^{222}\text{Rn}$ , ale ma on krótki czas życia (okres półrozpadu 3,8 dnia), a więc ogromną aktywność właściwą. Napromienienie bardzo wielkimi dawkami (zwłaszcza neutronów) może natomiast istotnie doprowadzić do wytworzenia sztucznych nuklidów radioaktywnych, co wykorzystuje się m.in. do celów analitycznych i do produkcji sztucznych izotopów promieniotwórczych. Zjawisko to wpływa także na skład odpadów radioaktywnych powstających przy rozszczepieniu  $^{235}\text{U}$ .

Obecność radonu w szeregach promieniotwórczych uranu (Rys. 2) i toru powoduje, że promieniotwórcze izotopy polonu, bizmutu i ołowiu mogą się pojawiać w znacznej odległości od minerałów Th i U. Możliwość migrowania izotopów radonu na długie dystanse jest ograniczona przez ich krótki czas życia, np. okres półrozpadu  $^{220}\text{Rn}$  powstającego z  $^{232}\text{Th}$  wynosi niecałą minutę. Niemniej, produkty rozpadu  $^{220}\text{Rn}$  znajdują się praktycznie wszędzie (Tabela 5). Radon jest naturalnym składnikiem atmosfery, a jego stężenia w różnych rejonach świata mogą się różnić o parę rzędów wielkości, a ponadto podlegają znacznym fluktuacjom w czasie.

Radon ma tendencję do gromadzenia się w słabo wentylowanych piwnicach, w których jego stężenie może być wielokrotnie wyższe niż w pozostałych częściach budynku i poza nim, do tego stopnia, że przebywanie w takich pomieszczeniach może stanowić realne zagrożenie dla zdrowia. Zagrożenie polega na tym, że Rn jest gazem, który samorzutnie miesza się z innymi składnikami powietrza, natomiast powstający z niego polon oraz kolejne radioaktywne nuklidy w szeregach promieniotwórczych Th i U są ciałami stałymi. Jeżeli więc znajdujący się we wdychanym powietrzu atom Rn ulegnie rozpadowi w czasie, gdy przebywa w płucach (co jest bardzo prawdopodobne ze względu na krótki czas życia), to powstający z niego polon nie opuści płuc z wydychanym powietrzem i kolejnych 7 rozpadów w szeregu promieniotwórczym  $^{218}\text{Po}$  (Rys. 2) odbędzie się także w płucach, a więc we wnętrzu organizmu.

Mapa nuklidów firmowana przez Europejski Instytut Transuranowców, znajdujący się koło Karlsruhe, jest dla fizyka jądrowego tym, czym układ okresowy pierwiastków dla chemika. Stanowi ona poniekąd rozszerzenie Rysunku 1, z tą różnicą, że liczba neutronów znajduje się na osi poziomej, zaś liczba protonów na osi pionowej, oraz że obok nuklidów trwałych i długożyciowych przedstawia ona także nuklidy krótkożyciowe. Ponieważ stale pojawiają się w literaturze naukowej nowe dane, mapa nuklidów była wielokrotnie aktualizowana, zaś najnowsze 8. wydanie ukazało się w 2012 roku. Mapa nuklidów publikowana jest w formie dużego plakatu do zawieszenia na ścianie oraz w formie książeczki i zawiera najważniejsze dane o 3847 nuklidach (w tym izomery jądrowe, które omówimy później): rodzaj rozpadu (np. równania 5–8), okres półrozpadu, energie promieniowania itd. Kolejne aktualizacje dotyczą nowo otrzymanych nuklidów, nowych danych liczbowych odnoszących się do wcześniej znanych nuklidów oraz zmian w nazewnictwie najcięższych pierwiastków (cztery pierwiastki noszą nazwy nadane im w 2016 roku, a więc już po ostatniej aktualizacji mapy nuklidów). Typową komórkę na mapie nuklidów przedstawia Rysunek 3. Reprezentuje ona  $^{40}\text{K}$  – główne źródło promieniowania w organizmie człowieka (Tabela 5).



Rys. 3.  $^{40}\text{K}$  na mapie nuklidów

Czarne pole na górze komórki oznacza nuklid naturalny, a liczba pod symbolem  $^{40}\text{K}$  oznacza jego udział w % w naturalnym pierwiastku (w tym wypadku K). Kolory różowy i niebieski oznaczają, że nuklid ten ulega zarówno rozpadowi  $\beta^+$  jak i  $\beta^-$ . W przypadku nuklidów trwałych cała komórka jest czarna. W przypadku nuklidów sztucznych nie ma czarnego pola na górze komórki ani informacji o udziale procentowym w naturalnym pierwiastku (jest on zerowy), a cała komórka ma kolor odpowiadający rodzajowi przemiany ( $\alpha$ ,  $\beta^+$ ,  $\beta^-$  itd.). Wiele nuklidów promieniotwórczych ulega tylko jednemu rodzajowi przemiany i wtedy kolor komórki jest jednolity. Liczby podane na Rysunku 3, na różowym i niebieskim tle, to okres półrozpadu i energia maksymalna promieniowania  $\beta^-$  w MeV. Wielokropki po symbolu  $\beta^+$  oznacza, że prawdopodobieństwo emisji cząstek  $\beta^+$  wskutek rozpadu  $^{40}\text{K}$  jest mniejsze niż 1%, zaś symbol  $\beta^-$  poprzedzający symbol  $\beta^+$  oznacza, że przemiana  $\beta^+$  zachodzi częściej przez wychwyt elektronów (równanie 8) niż przez emisję cząstek (równanie 7). Podano także najczęściej występującą energię promieniowania  $\gamma$  w keV. Symbolem  $\sigma$  oznaczono przekroje czynne w barnach ( $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ ) na reakcję z neutronami termicznymi o energii 0,0253 eV odpowiednio z emisją promieniowania  $\gamma$  (bez indeksu dolnego) oraz z emisją cząstek  $\alpha$  i protonów.

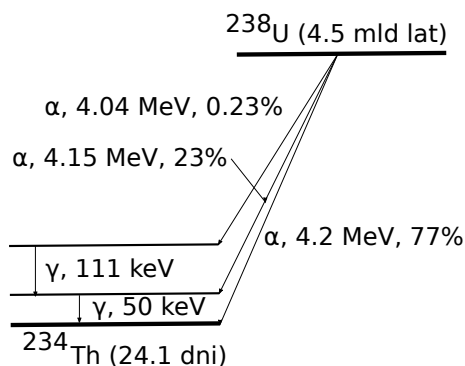
Na Rysunku 4 przedstawiono fragment mapy nuklidów: nuklidy sąsiadujące z  $^{40}\text{K}$ , ale już bez danych liczbowych uwzględnionych na Rysunku 3. Poza  $^{40}\text{K}$  wszystkie nuklidy promieniotwórcze przedstawione na Rysunku 4 wykazują tylko jeden rodzaj przemiany i nie występują w przyrodzie, stąd jednolity kolor odpowiadających im pól (kolor niebieski oznacza przemianę  $\beta^-$  zaś różowy –  $\beta^+$ ).

				izotopy
	Ca 40	Ca 41	Ca 42	Z=20
	K 39	K 40	K 41	Z=19
	Ar 38	Ar 39	Ar 40	Z=18
	N=20	N=21	N=22	izobary

Rys. 4. Nuklidy sąsiadujące z  $^{40}\text{K}$  na mapie nuklidów

W odróżnieniu od Rysunku 1, na którym izotopy znajdują się w kolumnach, na Rysunku 4 znajdują się one w wierszach, natomiast podobnie jak na Rysunku 1 – izobary znajdują się na przekątnej. Rysunek 4 potwierdza wcześniej omówione prawidłowości, np. wszystkie nuklidy o parzystej liczbie neutronów pokazane na rysunku są trwałe, zaś wszystkie nuklidy o nieparzystej liczbie neutronów są nietrwałe. Nuklid o wysokiej liczbie N (w stosunku do Z) jest  $\beta^-$  promieniotwórczy, zaś nuklid o wysokiej liczbie Z jest  $\beta^+$  promieniotwórczy. Przemiana  $\beta^-$   $^{40}\text{K}$  prowadzi do izobarycznego nuklidu znajdującego się na Rysunku 4 o jedno pole w lewo i o jedno pole w górę od macierzystego nuklidu, czyli do  $^{40}\text{Ca}$ . Przemiana  $\beta^+$   $^{40}\text{K}$  prowadzi do izobarycznego nuklidu znajdującego się na Rysunku 4 o jedno pole w prawo i o jedno pole w dół od macierzystego nuklidu, czyli do  $^{40}\text{Ar}$ . Oba powstające nuklidy są trwałe, a więc  $^{40}\text{K}$  nie tworzy szeregu promieniotwórczego. Przemiana  $\alpha$  prowadzi do nuklidu znajdującego się na mapie nuklidów o dwa pola w lewo i o dwa pola w dół od macierzystego nuklidu, ale w obszarze liczb atomowych i masowych przedstawionym na Rysunku 4 nie ma nuklidów  $\alpha$  radioaktywnych.

Z mapy nuklidów można zatem odczytać nie tylko dane liczbowe dotyczące danego nuklidu, ale też można się szybko dowiedzieć o właściwościach produktu(ów) jego rozpadu. Bardziej szczegółowych informacji o rozpadzie promieniotwórczym dostarcza schemat rozpadu, którego przykład przedstawiono na Rysunku 5.



Rys. 5. Schemat rozpadu  $^{238}\text{U}$  (bez zachowania skali)

Rysunek 5 przedstawia schemat rozpadu  $^{238}\text{U}$ , który jest głównym składnikiem naturalnego uranu i rozpoczyna szereg promieniotwórczy przedstawiony na Rysunku 2. Strzałki oznaczają samorzutne przemiany jądrowe. Kierunek góra–dół oznacza energię. Samorzutne przemiany zachodzą wtedy, gdy energia układu się zmniejsza, a więc strzałki oznaczające te samorzutne przemiany są zawsze skierowane w dół. Ponieważ zmiany energii towarzyszące poszczególnym przemianom mogą się różnić o parę rzędów, w schematach rozpadu na ogół nie jest zachowana skala (rysunek oddaje relacje większy–mniejszy, ale nie rzeczywiste wielkości

energii). Kierunek lewo–prawo oznacza ładunek. Przemiany  $\alpha$  i  $\beta^+$  prowadzą do zmniejszenia ładunku i oznaczane są ukośnymi strzałkami skierowanymi w lewo i w dół, zaś przemiana  $\beta^-$  prowadzi do zwiększenia ładunku i oznaczana jest ukośną strzałką skierowaną w prawo i w dół. Grubszy poziomy odcinek oznacza jądro atomowe w stanie podstawowym, zaś równoległe do niego cieńsze odcinki – jądro w stanie wzbudzonym. Pionowe strzałki łączące te odcinki oznaczają emisję kwantów  $\gamma$  (energia maleje, lecz nie zmienia się ładunek). Liczba ukośnych i pionowych strzałek na Rysunku 5 jest niewielka, co oznacza, że widmo promieniowania  $\alpha$  i  $\gamma$  emitowanego przez  $^{238}\text{U}$  składa się z niewielkiej liczby linii. Uważni czytelnicy zauważyli zapewne, że na Rysunku 5 nie ma strzałki łączącej stan wzbudzony o najwyższej energii ze stanem podstawowym. Podobnie jak między stanami elektronowymi w atomie, także między stanami energetycznymi jądra atomowego mamy przejścia dozwolone i zabronione, tzn. bezpośrednie przejście między dwoma stanami nie zawsze jest możliwe. Rysunek 5 potwierdza zasadę zachowania energii: bez względu na to, jaką drogą odbywa się przejście od  $^{238}\text{U}$  do  $^{234}\text{Th}$  w stanie podstawowym, sumaryczna energia promieniowania  $\alpha$  i  $\gamma$  jest zawsze równa i w tym wypadku wynosi ona 4,2 MeV.

Stany wzbudzone jąder atomowych są na ogół krótkożyciowe i emisja kwantów  $\gamma$ , związana z przejściem do stanu podstawowego, jest praktycznie równoczesna z poprzedzającą ją emisją cząstek  $\alpha$  lub  $\beta$ . Są również nuklidy, których stany wzbudzone żyją na tyle długo (wiele dni, a nawet lat), że można takie atomy wyizolować i zbadać. Na przykład okres półrozpadu naturalnego nuklidu radioaktywnego  $^{180\text{m}}\text{Ta}$  (litera m w lewym górnym indeksie oznacza metastabilny stan wzbudzony) jest rzędu  $10^{15}$  lat. Na mapie nuklidów metastabilne izomery jądrowe przedstawione są w ten sposób, że pole odpowiadające danej kombinacji liczb Z i N (patrz Rysunek 3) jest podzielone na dwa mniejsze pola linią pionową. Lewe pole oznacza stan metastabilny, zaś prawe – stan podstawowy, a w każdym z tych mniejszych pól znajdują się podobne dane, jak na Rysunku 3. Obok przejścia do stanu wzbudzonego tego samego nuklidu o niższej energii lub do jego stanu podstawowego (jak na Rysunku 5) z emisją kwantu  $\gamma$ , metastabilne stany wzbudzone mogą także ulegać przemianie  $\beta$  z wytworzeniem innych nuklidów, z pominięciem przejścia do stanu podstawowego macierzystego nuklidu.

Na Rysunku 5 przedstawiono prosty schemat rozpadu. W podobny sposób można przedstawić całe szeregi promieniotwórcze ( $^{234}\text{Th}$  rozpada się dalej do  $^{234}\text{Pa}$ , itd., patrz Rysunek 2) i alternatywne drogi rozpadu (np.  $^{40}\text{K}$  może ulegać zarówno rozpadowi  $\beta^-$  jak i  $\beta^+$ , patrz Rysunek 4). Schemat rozpadu podaje bardziej szczegółowe informacje o energiach promieniowania niż mapa nuklidów (patrz Rysunek 3), na której ze względu na szczupłość miejsca pokazane są tylko najbardziej intensywne linie w widmie promieniowania.

W powyższym tekście wielokrotnie odwoływano się do aktywności promieniotwórczej (całkowitej i właściwej), ale nie omówiono jej pomiaru, który jest



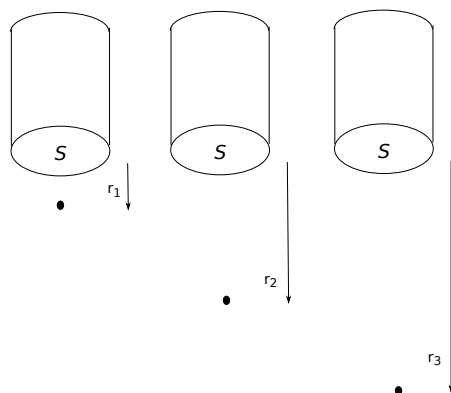
zagadnieniem nietrywialnym. Najczęściej używane są liczniki Geigera-Müllera (GM) i liczniki scyntylicyjne. Warto zwrócić uwagę na semantyczny detal: dla pełnej ścisłości należałoby odróżnić detektor promieniowania od licznika, czyli kompletnego urządzenia złożonego z detektora i przynależnej do niego elektroniki wraz z zasilaczem wysokiego napięcia i interfejsem użytkownika. Natomiast w mowie potocznej słowem „licznik” określa się zarówno sam detektor, jak i całe urządzenie. Na przykład w polskiej Wikipedii (dostęp we wrześniu 2021) nie ma osobnych haseł poświęconych z jednej strony poszczególnym rodzajom liczników, a z drugiej detektorom wchodzącym w ich skład. W tym skrypcie skupimy się na detektorach, a raczej na ich uproszczonych modelach. W liczniku GM wykorzystuje się zjawisko jonizacji gazów przez promieniowanie jądrowe. Zjawisko to występuje powszechnie w przyrodzie i aby je wywołać nie musimy budować specjalnego urządzenia. Promieniowanie jądrowe bywa nazywane promieniowaniem jonizującym, jakkolwiek ten ostatni termin jest szerszy i obejmuje także promieniowanie X i daleki nadfiolet. Liczniki GM reagują na promieniowanie jonizujące niekoniecznie będące promieniowaniem jądrowym.

W liczniku kielichowym detektor składa się z cylindrycznej metalowej obudowy o średnicy paru cm, połączonej z ujemnym biegunem źródła prądu stałego o napięciu rzędu kilkuset V, i cienkiego metalowego drutu stanowiącego oś symetrii obudowy i połączonego z biegunem dodatnim. W detektorze znajduje się gaz izolowany od atmosfery okrągłym okienkiem, stanowiącym podstawę walca. Gazem roboczym jest na ogół gaz szlachetny pod ciśnieniem niższym niż ciśnienie atmosferyczne. Materiał i grubość okienka dobrane są w ten sposób, aby z jednej strony zapewniało ono gazoszczelność i mechaniczną stabilność, a z drugiej nie stanowiło bariery dla promieniowania. Jest to zwłaszcza istotne dla promieniowania  $\alpha$ , które ma mały zasięg w ciałach stałych. Ponadto materiał taki nie powinien ulegać degradacji pod wpływem promieniowania. Materiałem posiadającym wszystkie te właściwości jest mika (powszechnie występujący minerał), którą można łupać w bardzo cienkie, a przy tym gazoszczelne warstwy. Jony powstające wskutek oddziaływania promieniowania z gazem roboczym w detektorze rozpędzają się w silnym polu elektrycznym i wytwarzają na swojej drodze kolejne pary jonów, co doprowadza do wyładowania (przepływu prądu). Takie wyładowania są rejestrowane przez układ elektroniczny połączony z detektorem. Czas wyładowania jest czasem martwym, tzn. kolejne cząstki wpadające do licznika w trakcie wyładowania nie są rejestrowane. Wyładowania gasną dzięki szeregowemu połączeniu z detektorem opornika, którego rezystancja jest dużo większa niż rezystancja detektora w czasie wyładowania, lecz dużo mniejsza niż rezystancja detektora między wyładowaniami. Dzięki temu opornikowi, napięcie między elektrodami w detektorze spada o kilka rzędów wielkości w trakcie wyładowania (ze względu na znaczny spadek napięcia na oporniku), a jony łączą się ze sobą, tworząc obojętne elektrycznie molekuly, po czym detektor wraca do

stanu przed wyładowania, tzn. wysokie napięcie między elektrodami powraca, ale w detektorze nie ma już jonów. W celu ograniczenia czasu martwego stosuje się dodatki do gazu roboczego w postaci halogenów lub alkoholi, które przyspieszają rekombinację jonów (przekształcanie ich w elektrycznie obojętne molekuly). Obok standardowej geometrii układu (źródło promieniowania umieszczone w pobliżu okienka licznika kielichowego), detektory o podobnej zasadzie działania można stosować w różnych wariantach, np.:

- Sonda zanurzeniowa. Zamiast grubej metalowej obudowy stanowiącej równocześnie ujemną elektrodę, stosuje się cylindryczną elektrodę z cienkiej folii i umieszcza ją w cienkościennej rurce szklanej. Takie urządzenie może służyć do pomiaru aktywności cieczy poprzez zanurzenie sondy w tej cieczy (promieniowanie przechodzi przez rurkę na całej jej długości, a nie tylko przez małe okienko).
- Sonda przepływowa. Na urządzeniu podobnym do sondy zanurzeniowej montuje się zewnętrzny płaszcz, przez który przepływa badany płyn. Pozwala na kontrolę radioaktywności w trybie ciągłym: przekroczenie określonej aktywności uruchamia alarm.
- Sonda gazowa. Badany gaz służy równocześnie jako gaz roboczy. Pozwala na kontrolę radioaktywności w trybie ciągłym, a przy tym eliminuje pochłanianie promieniowania przez okienko detektora.

Szybkość zliczania przez dowolny rodzaj licznika promieniowania jest na ogół znacznie mniejsza niż aktywność promieniotwórcza próbki. Wpływają na to takie czynniki jak czas martwy (*vide ultra*), pochłanianie promieniowania przez okienko licznika oraz współczynnik geometrii układu, który omówimy na przykładzie licznika kielichowego.



Rys. 6. Źródło promieniowania w różnych odległościach od okienka licznika kielichowego

Czarne kółka w dolnej części Rysunku 6 oznaczają źródło promieniowania, a walce – sondę GM, umieszczoną w różnych od niego odległościach. Źródło promieniowania emituje cząstki we wszystkich kierunkach z jednakowym prawdopodobieństwem, a więc tylko ich część trafi przez okienko do wnętrza detektora. Ułamek cząstek, jakie trafiają w okienko licznika, jest równy stosunkowi kąta bryłowego, jaki wycina powierzchnia boczna stożka, którego podstawą jest okienko licznika, a wierzchołkiem źródło promieniowania do pełnego kąta bryłowego  $4\pi$  i określa się go jako  $\eta$  współczynnik geometrii układu (pomiarowego). Jeżeli próbka znajduje się na prostej stanowiącej oś symetrii detektora, dostatecznie daleko od okienka licznika o polu  $S$  (Rys. 6), to w przybliżeniu

$$\eta = S/4\pi r^2 \quad (9)$$

gdzie  $r$  jest odległością, jaka dzieli okienko licznika od źródła promieniowania. Współczynnik  $\eta$  może teoretycznie przyjmować wartości od 0 do 1 i aktywność oblicza się dzieląc zmierzoną szybkość zliczania przez ten współczynnik. W układzie pomiarowym przedstawionym na Rysunku 6 maksymalna wartość  $\eta$  to 1/2 i można ją osiągnąć wtedy, gdy próbka znajduje się tuż przy okienku licznika: wówczas połowa cząstek skieruje się w górę i trafi do detektora. Umieszczanie próbki przy samym detektorze jest jednak niepraktyczne ze względu na możliwość skażenia okienka licznika lub jego mechanicznego uszkodzenia.

Współczynnik geometrii układu nie jest jedyną przyczyną, dla której tylko pewien ułamek cząstek trafia do detektora. Dlatego też bardziej praktycznym sposobem oznaczenia aktywności nieznannej próbki niż równanie (9) lub bardziej skomplikowane równania geometryczne (nie zakładające symetrii osiowej i dużej odległości  $r$ ) jest pomiar szybkości zliczania dla wzorca o znanej aktywności i obliczenie na tej podstawie ogólnego współczynnika efektywności zliczania, który uwzględnia geometrię układu, pochłanianie promieniowania i inne czynniki, a następnie wykonanie pomiaru dla badanej próbki przy zachowaniu tej samej geometrii. Domki do pomiaru aktywności promieniotwórczej skonstruowane są w ten sposób, że pozwalają na umieszczenie próbki na osi symetrii detektora w wybranej odległości od niego.

Z równania (9) wynika szereg wniosków praktycznych. Przy bardzo małej aktywności próbki umieszczamy ją jak najbliżej detektora, aby zwiększyć współczynnik  $\eta$  i szybkość zliczania. Jeżeli aktywność jest bardzo duża, umieszczamy próbkę stosunkowo daleko od detektora, aby w ten sposób ograniczyć błąd spowodowany przez czas martwy (im mniejsza szybkość zliczania, tym mniejsze prawdopodobieństwo, że kolejna cząstka wpadnie do licznika zanim wygaśnie wyładowanie spowodowane przez poprzednią cząstkę). Aby ograniczyć niebezpieczeństwo związane z napromienieniem, najlepiej oddalić się od źródła promieniowania: przy dostatecznie dużym  $r$ , nawet źródło o wielkiej aktywności nie wyrządzi

nam krzywdy, gdyż współczynnik  $\eta$  będzie dostatecznie mały. Oczywiście w tym wypadku  $S$  w równaniu (9) oznacza pole przekroju ciała człowieka.

Scyntyłacje to rozbłyski światła powstające pod wpływem promieniowania jądrowego. W sprzyjających warunkach można je zaobserwować gołym okiem. Scyntyłacja jest naturalnym i powszechnym zjawiskiem, zaś syntetyczne materiały, w których można ją szczególnie łatwo zaobserwować, a także wykorzystać do pomiaru aktywności promieniotwórczej (jak również energii promieniowania), nazywamy scyntylatorami. Typowa sonda scyntyłacyjna ma kształt i rozmiar podobny do detektora GM i składa się ze scyntylatora i fotopowielacza. Kwanty światła powstające w scyntylatorze wybijają elektrony z fotokatody, a następnie fotoelektrony są powielane przez szereg dynod (anod o narastających potencjałach), z których wybijane są wtórne elektrony. W ten sposób z pojedynczego elektronu uzyskuje się impuls prądowy, który można zarejestrować za pomocą standardowych urządzeń. Podobnie jak w liczniku GM, układ pomiarowy musi być zasilany napięciem stałym rzędu 800 V. W sondzie przeznaczonej do pomiarów w warunkach polowych scyntylator musi być osłonięty od światła dziennego. Do tego celu stosuje się cienkie warstwy metalu. Konieczne jest tu osiągnięcie kompromisu: dostatecznie gruba warstwa zapewnia całkowite pochłanianie światła z zewnątrz i dobrą stabilność mechaniczną, ale zbyt gruba warstwa pochłania także promieniowanie jądrowe. Z drugiej strony, gdy pomiar prowadzony jest w warunkach laboratoryjnych, domek może służyć także jako ciemnia (osłona nie dopuszczająca światła dziennego do scyntylatora). Do celów specjalnych stosuje się scyntylatory o odpowiednio dobranych kształtach. Na przykład w zautomatyzowanych urządzeniach do pomiaru aktywności promieniotwórczej serii próbek stosuje się kryształy węgkove: scyntylator z otworem w kształcie walca, w którym to otworze umieszczane jest naczynie z badaną próbką. W ten sposób uzyskuje się współczynnik geometrii (patrz równanie 9) bliski 100%. W pomiarach skażenia ciała człowieka stosuje się odpowiednio rozmieszczone scyntylatory w kształcie dłoni i stóp. Wiele związków organicznych np. PPO (2-difenylooksazol) i POPOP (1,4-di(5-fenyloksazolo-2-yl)benzen) daje scyntyłacje także w roztworze. Substancje te wykorzystuje się do produkcji scyntylatorów ciekłych. Koktajl scyntyłacyjny jednorazowego użytku umieszcza się w przezroczystym naczyniu, które w połączeniu z fotokatodą i fotopowielaczem działa podobnie jak standardowa sonda scyntyłacyjna, z tą różnicą, że scyntylator jest równocześnie źródłem promieniowania. Są automatyczne przyrządy do seryjnych pomiarów aktywności w takiej geometrii. Przedstawione rozwiązanie daje praktycznie stuprocentową efektywność zliczania ( $\eta = 1$  i brak strat związanych z pochłanianiem promieniowania) i polecane jest w szczególności do próbek o bardzo małej aktywności oraz do promieniowania o bardzo małym zasięgu (np.  $^{14}\text{C}$ ). Koktajl scyntyłacyjny jest roztworem scyntylatora organicznego w rozpuszczalniku niepolarnym (substancje te są nierozpuszczalne w wodzie), zawierającym także emulgator, aby koktajl scyn-

tylacyjny tworzył z badaną próbką (która jest często roztworem wodnym) stabilną emulsję. Duże ilości toksycznych odpadów, powstające przy zastosowaniu ciekłych scyntylatorów, są ceną, jaką trzeba zapłacić za ich niewątpliwe zalety.

Jonizacja gazów i scyntylacje są przykładami efektów, jakie wywołuje promieniowanie jądrowe, przechodząc przez materię. Końcowym efektem oddziaływania promieniowania z materią jest energia cieplna, zaś efekt biologiczny napromienienia (z zewnętrznego źródła) jest powiązany z dawką pochłoniętą wyrażoną w grejach ( $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$ ), czyli ilością energii pochłoniętej przez 1 kg (np. masy ciała człowieka). Dawka ok. 1 Gy wywołuje lekkie objawy choroby popromiennej, natomiast dawka powyżej 5 Gy wywołuje ciężką chorobę popromienną, która najczęściej kończy się śmiercią. Przy dawce powyżej 50 Gy śmierć jest natychmiastowa. Biologiczne efekty napromienienia przy tej samej dawce pochłoniętej zależą od rodzaju promieniowania i często stosuje się równoważnik dawki pochłoniętej. Jest to dawka pochłonięta pomnożona przez bezwymiarowy współczynnik równy 1 dla promieniowania  $\beta$  i  $\gamma$  oraz większy niż 1 dla neutronów i promieniowania  $\alpha$ . Równoważnik dawki wyraża się w siwertach ( $1 \text{ Sv} = \text{J/kg}$ ). Efekty biologiczne w zależności od równoważnika dawki pochłoniętej są podobne jak wspomniane wyżej efekty biologiczne w zależności od dawki pochłoniętej: 1 Sv wywołuje lekkie, a 5 Sv ciężkie objawy choroby popromiennej. Podane wartości liczbowe jako kryterium zachorowalności są dużym uproszczeniem, gdyż poszczególne części ciała ludzkiego wykazują zróżnicowaną wrażliwość na promieniowanie. Ponadto napromienienie jest znacznie bardziej szkodliwe dla dzieci niż dla osób dorosłych. Pomimo uproszczeń i niedoskonałości, dawka pochłonięta, a zwłaszcza równoważnik dawki pochłoniętej, są znacznie bardziej adekwatne jako wskaźniki zagrożenia skutkami napromienienia niż aktywność promieniotwórcza (nawet z poprawką na współczynnik geometrii, patrz równanie 9).

Obok wspomnianej jonizacji gazów i efektu cieplnego, promieniowanie jądrowe, przechodząc przez materię, wywołuje w niej przemiany chemiczne. Ich badaniem zajmuje się chemia radiacyjna, zaś same przemiany noszą nazwę radiolizy (słowo utworzone przez analogię do elektrolizy czy hydrolizy). Przemiany te inicjowane są często przez tworzenie wolnych rodników, tzn. bardzo reaktywnych indywiduów chemicznych. Rodniki omówimy szerzej w rozdziale poświęconym mechanizmowi reakcji i kinetyce chemicznej. Przy napromienieniu żywych organizmów wolne rodniki, powstające głównie wskutek radiolizy wody, reagują z biomolekułami (kwasy nukleinowe, enzymy), co prowadzi do zaburzenia funkcji życiowych organizmu. Negatywne skutki napromienienia mogą łagodzić tzw. zmiatacze rodników, czyli związki chemiczne (występujące naturalnie lub celowo podane), które reagują z wolnymi rodnikami, przekształcając je w substancje mniej reaktywne.

Natężenie promieniowania  $\gamma$  po przejściu przez materię jest opisane równaniem:

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (10)$$

gdzie  $x$  jest grubością warstwy, zaś  $\mu$  jest współczynnikiem pochłaniania zależnym m.in. od rodzaju materiału i energii promieniowania  $\gamma$  (im większa energia, tym mniejszy współczynnik  $\mu$ ). Równanie (10) jest analogiczne do równań opisujących przechodzenie innych rodzajów promieniowania elektromagnetycznego przez materię i podlega podobnym ograniczeniom, tzn. dotyczy promieniowania monochromatycznego i idealnie jednorodnego ośrodka. Do materiałów najbardziej efektywnie pochłaniających promieniowanie  $\gamma$  należy ołów – warstwa o grubości rzędu 1 cm powoduje zmniejszenie intensywności promieniowania o połowę. Grubość połowkowego pochłaniania jest odwrotnie proporcjonalna do gęstości materiału  $d$ . Dlatego też osłony z różnych materiałów, mające jednakowy iloczyn  $xd$  („grubość” wyrażoną w  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ), pochłaniają promieniowanie w jednakowym stopniu.

Zasięg promieniowania  $\beta$  w różnych materiałach jest znacznie krótszy niż zasięg promieniowania  $\gamma$  i zależy on od rodzaju materiału w podobny sposób, jak opisano powyżej dla promieniowania  $\gamma$ . Warstwa aluminium o grubości paru mm wystarcza do całkowitego pochłonięcia promieniowania  $\beta$ . Przy pochłanianiu promieniowania  $\beta$  przez materię powstaje promieniowanie hamowania (elektromagnetyczne) o zasięgu dłuższym niż oryginalne promieniowanie  $\beta$ . Paradoksalnie więc warstwa aluminium może być bardziej efektywna jako osłona przed promieniowaniem  $\beta$  niż warstwa ołowiu o tej samej grubości, gdyż promieniowanie hamowania generowane w ołowiu charakteryzuje się większą energią, a więc także większą przenikliwością. Zasięg promieniowania  $\alpha$  w powietrzu wynosi parę cm, zaś w ciałach stałych – jest to ułamek milimetra. Dlatego też promieniowanie  $\alpha$  nie stanowi zagrożenia dla zdrowia, gdy jego źródło znajduje się poza organizmem – normalne ubranie stanowi wtedy wystarczającą osłonę.

Aktywność promieniotwórcza jest proporcjonalna do liczby atomów nuklidu promieniotwórczego znajdujących się w próbce. Na przykład 2 gramy  $^{226}\text{Ra}$  wykazują dwukrotnie większą aktywność niż 1 g  $^{226}\text{Ra}$ . Tę zdroworozsądkową regułą, która stosuje się dla każdego rodzaju rozpadu (patrz równania 5–8), można wyrazić poprzez równanie:

$$dN/dt = -\lambda N \quad (11)$$

zwane prawem rozpadu, w którym  $N$  jest liczbą atomów nuklidu promieniotwórczego w próbce,  $dN/dt$  jest aktywnością promieniotwórczą (liczba rozpadów to liczba emitowanych cząstek, ale także liczba, o jaką się zmniejsza liczba atomów nuklidu promieniotwórczego w jednostce czasu), znak minus oznacza, że liczba  $N$  zmniejsza się z upływem czasu, zaś stała rozpadu  $\lambda$  jest charakterystyczna dla danego nuklidu i nie zależy od ciśnienia, temperatury ani od postaci chemicznej tego nuklidu. Duża wartość  $\lambda$  oznacza nuklid o wysokiej aktywności i krótkim

czasie życia. Odwrotność stałej  $\lambda$  jest średnim czasem życia danego nuklidu. Równanie (11) ma charakter przybliżony i jest tym lepszym przybliżeniem im większe są  $N$  i  $t$  ( $N$  jest z definicji liczbą całkowitą). Rozwiązanie równania (11) można przedstawić w postaci:

$$N = N_0 \exp(-\lambda t) \quad (12)$$

gdzie  $N_0$  oznacza liczbę atomów nuklidu promieniotwórczego dla  $t = 0$ . Skoro liczba  $N$  jest proporcjonalna do  $\exp(-\lambda t)$ , to także aktywność promieniotwórcza i szybkość zliczania przy stałej efektywności zliczania (patrz np. równanie 9) są proporcjonalne do  $\exp(-\lambda t)$ . Równania (11) i (12) stosują się do rozpadu pojedynczego nuklidu: w przypadku mieszaniny nuklidów, aktywność jest proporcjonalna do sumy składników analogicznych do prawej strony równania (12), lecz z indywidualnymi wartościami  $N_0$  i  $\lambda$  dla każdego składnika. Układ komplikuje się jeszcze bardziej w przypadku szeregów promieniotwórczych, tzn. gdy produkt rozpadu jest także radioaktywny.

Z równania (12) wynika, że nawet po bardzo długim czasie liczba atomów nuklidu promieniotwórczego, a więc i aktywność, zawsze jest dodatnia (większa od zera), jednak np. po  $t = 21/\lambda$  aktywność maleje ponad miliard razy, co oznacza, że nawet próbka o wielkiej aktywności staje się praktycznie nieaktywna po czasie będącym dużą wielokrotnością średniego czasu życia. Podstawiając w równaniu (12)  $N = 1/2 N_0$  można obliczyć czas, po którym zostanie połowa wyjściowej liczby atomów nuklidu promieniotwórczego:

$$T_{1/2} = \ln 2 / \lambda \quad (13)$$

zwany okresem połowicznego rozpadu, który to czas jest najczęściej podawany jako liczba charakteryzująca trwałość poszczególnych nuklidów.

Prawo rozpadu pozwala także oszacować skład mieszaniny nuklidów znajdującej się w stanie tzw. równowagi wiekowej. Jeżeli mieszanina nuklidów wchodzących w skład szeregu promieniotwórczego (np. Rys. 2) pozostaje w równowadze (np. w złożu rudy uranu, które nie było nigdy eksploatowane), to dla każdego nuklidu (za wyjątkiem rozpoczynającego szereg izotopu Th lub U i kończącego szereg izotopu Pb) szybkość jego powstawania zrównuje się z szybkością jego rozpadu, a więc prawe strony równania (11) opisującego jego powstawanie (indeks dolny 1) i rozpad (indeks dolny 2) zrównują się:

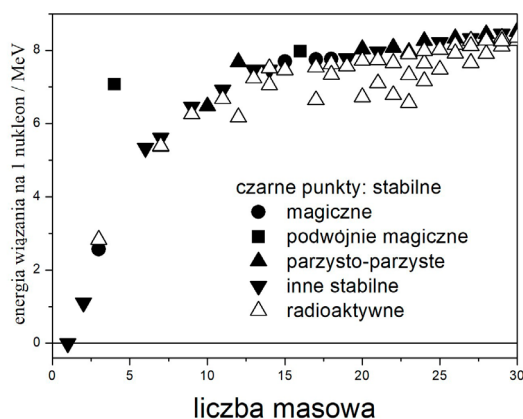
$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 \quad (14)$$

Korzystając z równania (13) oraz z przechodniości relacji równości (szybkość rozpadu danego nuklidu jest równocześnie szybkością powstawania kolejnego nuklidu w szeregu promieniotwórczym) otrzymujemy:

$$N/T_{1/2} = \text{const} \quad (15)$$

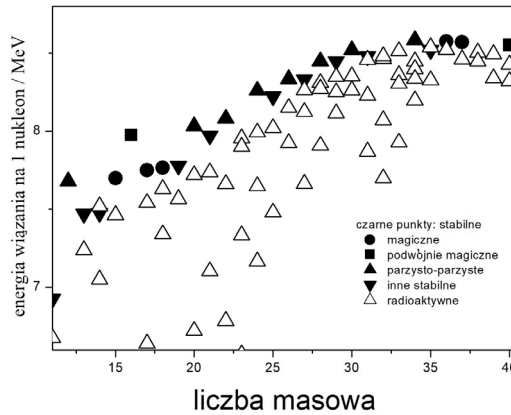
w danym szeregu promieniotwórczym, czyli ilości poszczególnych nuklidów, wchodzących w skład szeregu promieniotwórczego w rudach znajdujących się w stanie równowagi wiekowej, są proporcjonalne do ich okresów półrozpadu. Równanie (15) wyjaśnia, dlaczego z rudy uranu można uzyskać gramowe ilości  $^{226}\text{Ra}$  (okres półrozpadu 1600 lat), zaś nie można uzyskać dużej ilości polonu (okresy półrozpadu poszczególnych nuklidów od ułamka sekundy do 138 dni).

Trwałość poszczególnych nuklidów jest związana z energią wiązania, którą można obliczyć na podstawie defektu masy (równanie 1). Defekt masy jest różnicą sumy mas poszczególnych nukleonów tworzących dane jądro (gdy znajdują się one poza jądrem) i masy tego jądra. Energie wiązania najlżejszych nuklidów przedstawiono na Rysunku 7. Ponieważ całkowita energia wiązania jest wielkością ekstensywną (w przybliżeniu proporcjonalną do masy jądra), porównano energie przypadające na jeden nukleon. Na Rysunku 7 przedstawiono większość nuklidów stabilnych oraz wybrane nuklidy promieniotwórcze. Nuklidy stabilne mają większe energie wiązania niż izobaryczne nuklidy radioaktywne. Ponadto obserwuje się systematyczny wzrost energii wiązania przypadającej na jeden nukleon z liczbą masową. Różnice energii wiązania w izobarycznych jądrach są niewielkie i dla ich uwypuklenia na Rysunku 8 przedstawiono w innej skali te same dane, co na Rysunku 7. Wśród nuklidów trwałych jądra parzysto-parzyste oraz jądra magiczne mają wyższą energię wiązania niż pozostałe. Uwaga: w przypadku nuklidów radioaktywnych porównywanie energii wiązania jąder o parzystej i nieparzystej liczbie nukleonów nie ma wielkiego sensu, gdyż nuklidy te mają bardzo różne czasy życia.



Rys. 7. Energie wiązania najlżejszych nuklidów przypadające na jeden nukleon. Czarne punkty: nuklidy stabilne, białe punkty: nuklidy radioaktywne

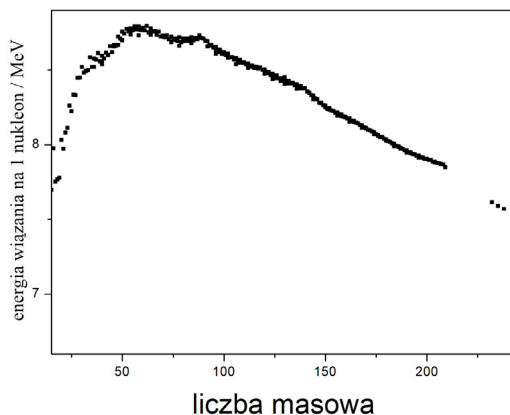




Rys. 8. Energie wiązania wybranych nuklidów o liczbach masowych 11–40 przypadające na jeden nukleon. Czarne punkty: nuklidy stabilne, białe punkty: nuklidy radioaktywne

Rysunek 9 przedstawia energie wiązania nuklidów trwałych i długożyciowych nuklidów radioaktywnych. Pominięto najlżejsze nuklidy pokazane na Rysunku 7. Energie wiązania przypadające na jeden nukleon są zbliżone w zakresie liczb masowych 20–238 i wahają się one od 7,6 do 8,7 MeV na nukleon, jednak dzięki zastosowaniu specyficznej skali (zakres wartości energii wiązania pokazany na rysunku obejmuje zaledwie 2 MeV) na Rysunku 9 widoczne jest maksimum przy liczbach masowych ok. 60. W tym obszarze znajdują się m.in. izotopy żelaza i niklu. Teoretycznie więc zarówno łącząc małe jądra ( $A \ll 60$ ) w większe, jak i dzieląc duże jądra ( $A \gg 60$ ) na mniejsze, można otrzymać energię. Jeden MeV na jeden nukleon (różnica energii wiązania między naturalnymi izotopami Th i U a najtrwałszymi izotopami Ni i Fe) stanowi  $10^{14}$  J na jeden kg paliwa, co jest ogromną gęstością energii w porównaniu z tym, co można uzyskać przy spalaniu różnych paliw (co najwyżej  $1,4 \cdot 10^8$  J/kg). Właśnie imponująca gęstość energii stanowi o atrakcyjności energetyki jądrowej.

Energia cząstek  $\alpha$  i  $\beta$  emitowanych przy samorzutnym rozpadzie nuklidów promieniotwórczych (reakcje 5–8) jest także wynikiem przemiany masy w energię (równanie 1), gdyż defekt masy w macierzystych jądrach X jest mniejszy niż w powstających jądrach Y. W tym wypadku różnice energii wiązania są rzędu ułamka 1 keV (rozpad  $\beta$ ) lub rzędu kilkudziesięciu keV (rozpad  $\alpha$ ) na nukleon. Wartości te odpowiadają wielkiej gęstości energii w porównaniu z wartością opałową węgla, jednak ciepło wytwarzane w samorzutnym rozpadzie nuklidów promieniotwórczych nie nadaje się do komercyjnej produkcji energii ze względu na brak możliwości kontrolowania tego rozpadu. Naturalny rozpad  $\alpha$  można wykorzystać do wytwarzania energii na małą skalę – do celów specjalnych, np. w stacjach kosmicznych.



Rys. 9. Energie wiązania cięższych nuklidów trwałych i długożyciowych nuklidów radioaktywnych

Analogicznie do reakcji chemicznych, aby zainicjować reakcję jądrową, często konieczne jest dostarczenie energii aktywacji. W odniesieniu do reakcji chemicznych problem ten omówimy szczegółowo w rozdziale poświęconym kinetyce chemicznej. W przypadku reakcji jądrowych energia aktywacji jest wysoka i przekształcenie różnicy energii wiązania nukleonów pomiędzy poszczególnymi nuklidami w inne rodzaje energii jest technicznie możliwe jedynie w szczególnych, sprzyjających okolicznościach.

Uran  $^{235}\text{U}$ , stanowiący składnik naturalnego uranu, pod wpływem neutronów ulega rozszczepieniu na dwa nuklidy o liczbach masowych około 90 i około 140. Produktami rozszczepienia są także neutrony, które mogą powodować rozszczepienie kolejnych jąder  $^{235}\text{U}$ , a więc w sprzyjających warunkach raz zainicjowana reakcja rozszczepienia może się sama podtrzymywać. Taki samopodtrzymujący się proces rozszczepienia nazywamy reakcją łańcuchową. Jest on wykorzystywany w reaktorach jądrowych do produkcji energii i do wytwarzania strumienia neutronów. Obok  $^{235}\text{U}$  z naturalnych surowców można także uzyskać inne materiały rozszczepialne (np.  $^{239}\text{Pu}$  w reaktorach powielających). Taka technologia jest jednak niebezpieczna i niezbyt opłacalna. Na podstawie Rysunku 9 można oszacować, że w wyniku rozszczepienia  $^{235}\text{U}$  uzyskuje się ok. 0,8 MeV na jeden nukleon. Do reakcji łańcuchowej w szczególnych okolicznościach może dojść również bez udziału człowieka, a na Ziemi są ślady po naturalnych reaktorach jądrowych sprzed setek milionów lat. Na świecie pracuje 440 reaktorów jądrowych, a łączna ich moc wynosi 390 GW. Te liczby w niewielkim stopniu zmieniły się w ciągu ostatnich 25 lat, tzn. liczby zamykanych i nowo otwieranych reaktorów są w przybliżeniu równe. Ponieważ jednak łączna produkcja energii elektrycznej stale wzrasta, procentowy udział energetyki jądrowej maleje i obecnie zaspokaja ona 10% światowego zapotrzebowania na energię elektryczną. Wielką zaletą reakcji

łańcuchowej jest możliwość sterowania jej szybkością i składem otrzymywanych produktów rozszczepienia poprzez dobór odpowiedniego składu paliwa (uran o różnych stopniach wzbogacenia), moderatora ( $H_2O$ ,  $D_2O$ , grafit), zastosowanie reflektora neutronów (Be) i pochłaniacza neutronów (Cd, Hf, Gd).

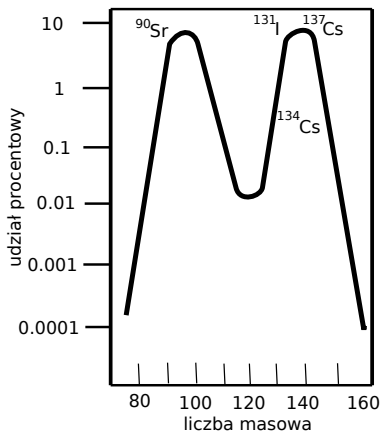
Innym technicznie możliwym do przeprowadzenia procesem, pozwalającym na wykorzystanie różnicy energii wiązania pomiędzy różnymi nuklidami do produkcji energii, jest synteza termojądrowa. W gwiazdach zachodzi reakcja, którą sumarycznie można przedstawić jako syntezę cząstek  $\alpha$  z protonów. W jej wyniku uzyskuje się ok. 7 MeV na jeden nukleon, a więc o rząd więcej niż w procesie rozszczepienia  $^{235}\text{U}$ . W gwiazdach zachodzi też synteza izotopów cięższych pierwiastków np. C, N i O.

W warunkach ziemskich odtworzenie procesów zachodzących w gwiazdach nie jest technicznie możliwe, natomiast można przeprowadzić reakcje, w których z deuteru lub trytu i litu powstaje  $^4\text{He}$ . Wykorzystanie tych reakcji do komercyjnej produkcji energii wydaje się jednak bardzo odległą perspektywą. Dlatego też w tym skrypcie skupimy się na produkcji energii w oparciu o rozszczepienie  $^{235}\text{U}$ , np.:



gdzie X i Y są jądrami o liczbach masowych 70–160. Podobnie jak w reakcjach (5–8), także w reakcji (16) obowiązuje zasada zachowania liczby masowej i ładunku. W szczególności suma liczb atomowych X i Y jest równa 92, czyli liczbie atomowej uranu. W odróżnieniu od reakcji (5–8), reakcja (16) nie jest samorzutną przemianą jądrową, lecz reakcją wywołowaną przez cząstki (w tym wypadku przez neutrony). W  $^{235}\text{U}$  stosunek N:Z wynosi 1,55, natomiast w trwałych nuklidach o liczbach masowych 70–160 stosunek N:Z wynosi od 1,2 do 1,5. Jądra X i Y powstające w reakcji (16) mają podobny stosunek N:Z jak w  $^{235}\text{U}$ , a więc nadmiar neutronów w stosunku do optymalnego stosunku N:Z (dla danej liczby masowej), i są one na ogół  $\beta^-$  promieniotwórcze. Przemiana  $\beta^-$  produktów rozszczepienia  $^{235}\text{U}$  może prowadzić bezpośrednio do nuklidów trwałych lub mogą one tworzyć szeregi promieniotwórcze, w których powstają kolejne nuklidy  $\beta^-$  promieniotwórcze. Rozkład liczb masowych produktów rozszczepienia przedstawiono schematycznie na Rysunku 10. Ten typ rozkładu liczb masowych produktów rozszczepienia nie jest specyficzny dla  $^{235}\text{U}$ : podobne rozkłady występują dla innych materiałów rozszczepialnych. Wartości liczbowe (udziały procentowe poszczególnych nuklidów) zależą od energii neutronów wywołujących reakcję rozszczepienia (np. równanie 16). W skład odpadów powstających wskutek rozszczepienia wchodzi nie tylko produkty rozpadu bezpośrednich produktów rozszczepienia, ale także nuklidy powstałe wskutek oddziaływania jednych i drugich z neutronami, na przykład z nieaktywnego  $^{133}\text{Cs}$  może powstać w ten sposób radioaktywny  $^{134}\text{Cs}$ . Dyskutując na temat wykresów podobnych do Rysunku 10 należy zwrócić uwagę na semantyczny detal: czy chodzi tylko o nuklidy powstające bezpośrednio w reakcji

rozszczeplenia, czy też o mieszaninę oryginalnych produktów rozszczepienia z produktami ich rozpadu i produktami ich reakcji z neutronami.



Rys. 10. Rozkład liczb masowych produktów rozszczepienia

Udziały procentowe poszczególnych nuklidów przedstawiono w skali logarytmicznej, zatem różnica w udziale procentowym nuklidów o liczbach masowych z jednej strony 90–100 i 130–140 (dwa maksima), a z drugiej strony 110–120 (minimum na Rysunku 10) jest ogromna. Rysunek 10 pokazuje główną linię trendu, natomiast udziały procentowe poszczególnych nuklidów o zbliżonych liczbach masowych są zróżnicowane m.in. ze względu na parzystość–nieparzystość i liczby magiczne (patrz Rysunek 8). Szeroki zakres liczb masowych oznacza, że nuklidy powstające wskutek reakcji rozszczepienia należą do wszystkich grup układu okresowego pierwiastków, a więc reprezentują bardzo szeroki zakres właściwości fizycznych i chemicznych. Poza nuklidami powstającymi bezpośrednio w reakcji rozszczepienia, w odpadach produkowanych przez reaktor jądrowy znajdują się także produkty ich rozpadu  $\beta^-$ , które same są także często radioaktywne. Produkty rozszczepienia są  $\beta^-$  promieniotwórcze, a ich czasy życia są bardzo zróżnicowane: od ułamków sekund do milionów lat. Ich obecność w częściowo zużytej paliwie jądrowym powoduje wiele problemów:

- Promieniowanie  $\beta^-$  działa niszcząco na standardowe materiały. Konieczne jest zastosowanie specjalnych materiałów.
- Częściowo zużyte paliwo jądrowe ma bardzo dużą aktywność promieniotwórczą. Jego obróbka (w celu odzyskania materiału rozszczepialnego) jest kosztowna i niebezpieczna.
- Elektrownie jądrowe produkują niebezpieczne odpady (produkty rozszczepienia), a to generuje koszty związane z przewożeniem i magazynowaniem tych

odpadów, a zwłaszcza z ich zabezpieczeniem przed niekontrolowanym uwolnieniem do środowiska naturalnego lub dostaniem się w niepowołane ręce.

- Rozpad  $\beta$  produkuje duże ilości ciepła. Proces rozszczepienia można zatrzymać, natomiast rozpad  $\beta$  zachodzi samorzutnie. Dlatego też reaktor jądrowy musi mieć zapewnione efektywne chłodzenie także przez długi czas po jego wyłączeniu.
- Ewentualna awaria lub sabotaż może doprowadzić do niekontrolowanego uwolnienia niebezpiecznych odpadów.

Poważnym zagrożeniem związanym z obecnością produktów rozszczepienia w środowisku naturalnym jest możliwość wewnętrznego skażenia organizmu człowieka. Materiały radioaktywne znajdujące się wewnątrz organizmu są o wiele większym zagrożeniem niż te same materiały jako zewnętrzne źródła promieniowania. Większość produktów rozszczepienia ma naturalne izotopy o praktycznie identycznych własnościach fizykochemicznych. Dlatego też obieg produktów rozszczepienia w przyrodzie, w tym w organizmach żywych, jest zbliżony do obiegu ich naturalnych, nieaktywnych izotopów. Większość produktów rozszczepienia znajdujących się w obszarze dwóch maksimów pokazanych na Rysunku 10, nie posiada naturalnych izotopów o potwierdzonej funkcji biologicznej i dlatego naturalne analogi tych produktów rozszczepienia znajdują się w organizmie człowieka jedynie w śladowych ilościach, na ogół znacznie mniejszych niż ich zawartość w otaczającym nas środowisku. Wynika to ze zdolności organizmu do selektywnego pobierania poszczególnych pierwiastków. Produkty rozszczepienia znajdujące się w pokarmie są szybko wydalane i nie gromadzą się w organizmie. Ważnym czynnikiem, stanowiącym o ewentualnym zagrożeniu dla zdrowia człowieka, jest też czas życia produktów rozszczepienia i produktów ich rozpadu. Nuklidy o bardzo krótkim czasie życia (poniżej godziny) stanowią umiarkowane zagrożenie, gdyż ich aktywność promieniotwórcza szybko maleje z czasem (równanie 11) i spada praktycznie do zera zanim niebezpieczny izotop dostanie się do wnętrza organizmu. Nuklidy o bardzo długim czasie życia (powyżej 100 000 lat) stanowią umiarkowane zagrożenie, gdyż ich aktywność właściwa jest niewielka. Największym zagrożeniem są nuklidy o czasach życia od paru dni do paru tysięcy lat.

Do takich produktów rozszczepienia zalicza się  $^{131}\text{I}$  o okresie półrozpadu wynoszącym osiem dni. Produktem rozpadu  $\beta^-$  jodu 131 jest stabilny  $^{131}\text{Xe}$ , tzn.  $^{131}\text{I}$  nie tworzy szeregu promieniotwórczego. W odróżnieniu od większości produktów rozszczepienia, które występują w odpadach radioaktywnych wyłącznie w postaci związków chemicznych, jod (naturalny i radioaktywny) często występuje w postaci elementarnej. Naturalny jod składa się z jednego izotopu  $^{127}\text{I}$  i jest niezbędny do życia, a jego niedobory powodują poważne choroby, natomiast podobnie jak inne mikroelementy, jod w nadmiernej ilości jest toksyczny. Niedobory jodu w standardowej diecie są sztucznie uzupełniane, np. w wielu krajach jodowanie

solu spożywczej jest obowiązkowe. Jod jest pierwiastkiem rzadkim i organizm człowieka jest przystosowany do pobierania go ze wszelkich dostępnych źródeł. Jednym z tych źródeł jest powietrze: elementarny jod jest ciałem stałym, lecz ma wysoką prężność pary w temperaturze pokojowej. Wskutek niekontrolowanego uwolnienia produktów rozszczepienia,  $^{131}\text{I}$  może się znaleźć w powietrzu w postaci pary elementarnego jodu. W takiej postaci łatwo wnika on do organizmu człowieka, który traktuje go tak samo jak  $^{127}\text{I}$ , czyli jako cenny mikroelement, którego w standardowej diecie zwykle brakuje i którego brak trzeba przy nadarżającej się okazji uzupełnić. Prawie cały jod w organizmie człowieka znajduje się w tarczycy. Przy skażeniu jodem 131 dochodzi więc do koncentracji wysokoaktywnego izotopu w niewielkim organie ważącym zaledwie 25 g. Kilka dni po katastrofie w Czarnobylu, w Lublinie odległym o ponad 500 km w linii prostej, sonda scyntylacyjna po zbliżeniu do szyi człowieka wykazywała wielokrotnie większą szybkość zliczania niż przy pomiarze reszty ciała. Były to jednak niewielkie ilości  $^{131}\text{I}$ , niezagrożające zdrowiu. Znacznie większe ilości  $^{131}\text{I}$  mogą się dostać do organizmów osób znajdujących się w miejscu uwolnienia odpadów. Aby zapobiec skutkom asymilacji dużych ilości  $^{131}\text{I}$ , pracownicy narażeni na takie zdarzenia noszą ze sobą preparat zawierający nieaktywny jod w ilości (obliczonej według masy ciała), która spowoduje lekkie zatrucie jodem. Preparat ten należy spożyć natychmiast po ogłoszeniu alarmu. Wskutek chwilowego nadmiaru jodu w organizmie, nie przyjmuje on kolejnych porcji jodu, w tym radioaktywnego  $^{131}\text{I}$ . Takie zjawisko samoregulacji (homeostazy) nie jest specyficzne dla jodu, lecz dotyczy utrzymywania stałego stężenia wszystkich mikroelementów w płynach ustrojowych. Dzięki wczesnemu podaniu nieaktywnego jodu w nadmiernej ilości (w stosunku do zapotrzebowania organizmu na ten pierwiastek) unikamy większego zła, jakim jest skażenie jodem 131. Taki zabieg jest jednak skuteczny tylko wtedy, gdy lekkie zatrucie nieaktywnym jodem nastąpi zanim do organizmu dostanie się znaczna ilość  $^{131}\text{I}$ . Podanie nawet bardzo dużej ilości nieaktywnego jodu nie usunie  $^{131}\text{I}$ , który już wcześniej dostał się do organizmu. Dlatego też podawanie nieaktywnego jodu kilka dni po ekspozycji na działanie  $^{131}\text{I}$  jest bezcelowe. Po katastrofie w Czarnobylu podawano polskim dzieciom nieaktywny jod, jednak tę akcję przeprowadzono zbyt późno i głównym jej efektem było wywołanie reakcji alergicznej u wielu dzieci.

Bardzo niebezpiecznym dla zdrowia produktem rozszczepienia jest także  $^{90}\text{Sr}$ . Ulega on rozpadowi  $\beta^-$  do  $^{90}\text{Y}$  z okresem półrozpadu 29 lat, zaś  $^{90}\text{Y}$  ulega rozpadowi  $\beta^-$  do stabilnego  $^{90}\text{Zr}$  z okresem półrozpadu 65 godzin.  $^{90}\text{Sr}$  tworzy więc krótki szereg promieniotwórczy. Nieaktywny stront (złożony z 4 stabilnych izotopów) jest normalnym składnikiem ciała człowieka i znajduje się głównie w kościach. Nie ma dowodów na korzystne działanie strontu na organizm człowieka. Jego obecność w organizmie wynika z podobieństwa do wapnia: stront często towarzyszy wapniowi i trudno jest te pierwiastki całkowicie rozdzielić. Pokarmy bogate w wapń (np. nabiał) zawierają także stront. W odróżnieniu od skażenia  $^{131}\text{I}$ , który wykazuje

wysoką aktywność promieniotwórczą przez krótki czas, przy skażeniu  $^{90}\text{Sr}$  aktywność promieniotwórcza jest niska, jednak napromienienie organizmu trwa całymi latami. Stront w kościach wymienia się bardzo powoli. Obok fizycznego okresu półrozpadu mówi się o biologicznym okresie półrozpadu wynikającym z kombinacji rozpadu promieniotwórczego i wydalania. Biologiczny okres półrozpadu  $^{90}\text{Sr}$  wynosi 18 lat. W odróżnieniu od fizycznego okresu półrozpadu, który ma stałą wartość, biologiczny okres półrozpadu zależy od wielu czynników (wieku, masy ciała, diety) i w indywidualnych przypadkach może on znacząco odbiegać od podanej wartości. Skażenie  $^{90}\text{Sr}$  jest szczególnie groźne dla dzieci, których kości są w fazie wzrostu. Znajdujący się w kościach długich szpik należy do tkanek szczególnie wrażliwych na napromienienie. Otaczająca go kość, która jest zbudowana z pierwiastków o większych masach atomowych niż reszta organizmu, chroni szpik przed napromienieniem z zewnętrznych źródeł. Paradoksalnie przy skażeniu  $^{90}\text{Sr}$ , kość, która powinna stanowić ochronę przed promieniowaniem, sama staje się jego źródłem.  $^{90}\text{Sr}$  zawarty w wodzie, glebie, roślinach i konserwowanej żywności może spowodować skażenie organizmu człowieka wiele lat po uwolnieniu go do środowiska naturalnego. Nadal można stwierdzić w glebie obecność  $^{90}\text{Sr}$ , który powstał w wyniku próbnycj eksplozji jądrowych kilkadziesiąt lat temu.

W produktach rozszczepienia znajdują się znaczne ilości izotopów cezu, w tym  $^{137}\text{Cs}$  o okresie półrozpadu 30 lat. Co prawda w organizmie człowieka znajduje się jedynie bardzo mała ilość nieaktywnego Cs, ale ze względu na podobieństwo cezu do potasu,  $^{137}\text{Cs}$  gromadzi się w organizmie. Wymienia się on jednak szybko na potas i jego biologiczny okres półrozpadu wynosi 70 dni.

## 2. Budowa atomu

W tym i kolejnych rozdziałach będziemy traktowali jądro atomowe jako niepodzielną całość i skupimy się na oddziaływaniu między jądrem i elektronami w atomie oraz na wzajemnych oddziaływaniach elektronów. Jako układ modelowy omówimy najpierw atom wodoru, który ma tylko jeden elektron. Matematyczny opis innych atomów, posiadających więcej niż jeden elektron, jest bardziej skomplikowany ze względu na wzajemne oddziaływania między elektronami. Izolowany atom w realnym świecie jest rzadkością: zwykle występuje duża liczba wzajemnie oddziałujących na siebie atomów (wodoru lub innych pierwiastków).

Nasze doświadczenia z makroświatem skłaniają do próby znalezienia trajektorii, po jakiej porusza się elektron względem jądra, tzn. określenia wektorów położenia i pędu elektronu w dowolnym momencie czasu. Taki opis jest stosowany w mechanice klasycznej, jednak zawodzi on w odniesieniu do atomu wodoru. Przede wszystkim:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h \quad (17)$$

gdzie  $\Delta x$  i  $\Delta p_x$  są błędami w określeniu składowych wektorów położenia i pędu równoległych do osi  $x$ , zaś  $h$  jest stałą Plancka równą  $6,63 \cdot 10^{-34}$  Js. Równanie (17) jest uniwersalne i stosuje się także do obiektów makroskopowych, jednak z powodu niskiej wartości stałej  $h$ , niepewność w określeniu wektorów położenia i pędu obiektów makroskopowych nie ma praktycznego znaczenia.

Próby zastosowania mechaniki klasycznej do analizy ruchu elektronu w atomie są bezcelowe. Podejmiemy więc mniej ambitne (ale nadal trudne) zadanie, jakim jest określenie prawdopodobieństwa  $W$  znalezienia elektronu w danym elemencie przestrzeni  $dV$ . W tym celu należy znaleźć funkcję  $\rho$  opisującą gęstość prawdopodobieństwa, tzn.

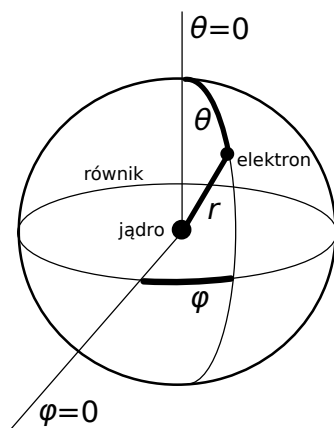
$$W = \int \rho dV \quad (18)$$

Aby znaleźć funkcję  $\rho$  posłużymy się pomocniczą funkcją  $\Psi$ , zwaną funkcją falową, która jest związana z funkcją  $\rho$  równaniem

$$\rho(x,y,z) = |\Psi(x,y,z)|^2 \quad (19)$$



Przypuszczamy, że wartości funkcji  $\rho$  i  $\Psi$  zależą przede wszystkim od odległości między elektronem i jądrem atomowym, zaś w mniejszym stopniu od kierunku w przestrzeni. Dlatego też do tego zagadnienia bardziej niż układ współrzędnych kartezjańskich ( $x, y, z$ , równanie 19) nadaje się układ współrzędnych sferycznych przedstawiony na Rysunku 11.



Rys. 11. Współrzędne sferyczne

Jądro i elektron traktujemy jako punkty, co jest uzasadnione ich małymi rozmiarami w porównaniu z wielkością atomu. Położenie punktu w przestrzeni określamy za pomocą trzech liczb:  $r$ ,  $\varphi$  i  $\theta$ . Wartości tych liczb jednoznacznie określają położenie elektronu względem jądra. Podobny układ współrzędnych jest używany w geografii i dlatego na Rysunku 11 i w poniższym tekście posłużono się analogią do współrzędnych geograficznych. Współrzędna radialna  $r$  jest odległością elektron–jądro. Współrzędne kątowe określają położenie elektronu na powierzchni kuli o promieniu  $r$ . Współrzędna kątowa  $\theta$  jest kątem między półprostą łączącą jądro z „biegunem północnym” i półprostą łączącą jądro z elektronem. Obie te półproste leżą w płaszczyźnie „południka” wyznaczonego przez elektron. Południk ten przedstawiono na Rysunku 11 jako przedłużenie łuku oznaczającego kąt  $\theta$ . Współrzędna kątowa  $\varphi$  jest kątem między półprostą łączącą jądro z przecięciem „równika” z „południkiem zero”, przedstawioną na Rysunku 11, z półprostą łączącą jądro z przecięciem „równika” z „południkiem”, na którym znajduje się elektron, również przedstawionym na Rysunku 11. Dla uproszczenia obrazu, Rysunek 11 nie pokazuje tej półprostej ani „południka zero”. „Równik” przedstawiono na Rysunku 11 jako przedłużenie łuku oznaczającego kąt  $\varphi$ . Obie półproste wyznaczające kąt  $\varphi$  leżą w płaszczyźnie równikowej.

Aby znaleźć równania opisujące funkcje falową, rozwiążemy równanie Schrödingera. W odróżnieniu od równań, z którymi większość Czytelników się zwykle spotyka, jest ono równaniem funkcyjnym, tzn. zmienną (niewiadomą) jest w nim funkcja (falowa), a nie (jak w „zwykłych” równaniach) – liczba. W równaniach funkcyjnych występują operatory, czyli działania na funkcjach. W pewnym sensie operator jest dla funkcji tym, czym funkcja dla liczby, tzn. jego argumentem jest jedna lub wiele funkcji, a wynikiem jego działania jest funkcja. Funkcja falowa jest funkcją trzech zmiennych, a przez to rozwiązanie równania funkcyjnego z funkcją falową jako zmienną (niewiadomą) jest znacznie trudniejsze niż rozwiązywanie równań funkcyjnych, w których występują funkcje jednej zmiennej. Analityczne rozwiązanie równania Schrödingera dla atomu wodoru jest możliwe dzięki przedstawieniu funkcji falowej jako iloczynu trzech funkcji, z których każda jest funkcją jednej zmiennej:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot P(\theta) \cdot F(\varphi) \quad (20)$$

Rozdzielenie zmiennych pozwala rozwiązać równanie Schrödingera dla atomu wodoru, natomiast nie każdą funkcję trzech zmiennych można przedstawić jako iloczyn trzech funkcji jednej zmiennej.

Jest nieskończenie wiele funkcji falowych spełniających równanie Schrödingera dla atomu wodoru. Energia układu elektron–proton jest równa

$$E = -me^2 / (8\epsilon_0^2 h^2 n^2) \quad (21)$$

gdzie  $m$  i  $e$  oznaczają masę i ładunek elektronu,  $\epsilon_0$  jest przenikalnością elektryczną próżni,  $h$  – stałą Plancka (równanie 17), zaś  $n$  – liczbą naturalną. Znak minus przed prawą stroną równania (21) pochodzi stąd, że naturalnym punktem odniesienia ( $E = 0$ ) jest układ, w którym elektron i jądro znajdują się nieskończenie daleko od siebie – wówczas brak jest oddziaływania między nimi. Przyjmujemy konwencję, w której energia doprowadzona do układu ma znak plus, a energia oddana przez układ otoczeniu ma znak minus. Aby doprowadzić układ od stanu, w którym elektron i jądro znajdują się blisko siebie do stanu odniesienia, musimy wykonać pracę (przeciwno przyciąganiu coulombowskiemu), a więc zero jest najwyższą wartością energii, jaką może uzyskać układ. Wszystkie wielkości po prawej stronie równania (21) za wyjątkiem  $n$  są stałe. Po wykonaniu działań arytmetycznych na tych stałych otrzymujemy:

$$E = -13,6 \text{ eV} / n^2 \quad (22)$$

Równania (21) i (22) są sprzeczne z naszymi doświadczeniami z makroświatem: w atomie wodoru energia nie zmienia się w sposób ciągły, lecz w sposób skokowy i przyjmuje tylko wartości określone przez równanie (22) bez wartości pośrednich. Liczbę  $n$  nazywamy główną liczbą kwantową i przyjmuje ona wartości 1,2,3, itd.

Co prawda liczb naturalnych jest nieskończenie wiele, ale praktyczne znaczenie mają stany atomu wodoru o najniższej energii, a więc tylko niewielkie wartości  $n$ . Zamiast podawać wartości liczbowe  $n$ , często stosuje się oznaczenia literowe:

$n = 1$	K
$n = 2$	L
$n = 3$	M, itd.

Takie oznaczenie literowe (elektry K) zastosowano przy omawianiu przemian jądrowych (równanie 8). Absorpcja i emisja promieniowania elektromagnetycznego przez atomowy wodór jest związana z przejściem między dwoma stanami o różnych wartościach głównej liczby kwantowej, a więc energia kwantu promieniowania może być równa

$$h\nu = 13,6 \text{ eV} \cdot (1/n^2 - 1/m^2) \quad (23)$$

gdzie  $\nu$  jest częstotliwością promieniowania, zaś  $m$  i  $n$  są niewielkimi liczbami naturalnymi. Równanie (23) odpowiada obserwowanym doświadczalnie częstotliwościom w widmie absorpcyjnym i emisyjnym atomowego wodoru. Samo określenie energii atomu wodoru (równanie 21) nie wystarcza do znalezienia funkcji  $\Psi$  i  $\rho$  (równanie 19). Dla danej wartości energii możliwe są różne wartości momentu pędu elektronu  $L$  opisane równaniem:

$$L^2 = l(l+1) (h/2\pi)^2 \quad (24)$$

gdzie poboczna liczba kwantowa  $l = 0, 1, \dots, (n-1)$ . Mówimy, że nie tylko energia, ale także moment pędu elektronu jest skwantowany. Liczba różnych wartości  $l$  zależy od głównej liczby kwantowej. Zamiast podawać wartości liczbowe  $l$  często stosuje się oznaczenia literowo-liczbowe:

1s	$n = 1$	$l = 0$
2s	$n = 2$	$l = 0$
2p	$n = 2$	$l = 1$
3s	$n = 3$	$l = 0$
3p	$n = 3$	$l = 1$
3d	$n = 3$	$l = 2, \text{ itd.}$

lub literowe

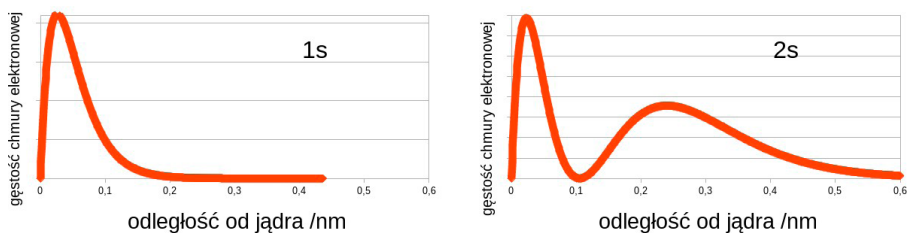
s	$l = 0$
p	$l = 1$
d	$l = 2$
f	$l = 3$
g	$l = 4, \text{ itd.}$

Dla danej wartości momentu pędu elektronu  $L$  możliwe są różne wartości  $L_z$  składowej momentu pędu elektronu równoległej do osi  $z$  (prostej łączącej bieguny na Rysunku 11) opisane równaniem:

$$L_z = m h/2\pi \quad (25)$$

gdzie magnetyczna liczba kwantowa  $m$  jest liczbą całkowitą zawartą w przedziale zamkniętym od  $-l$  do  $l$ . Liczba różnych wartości  $m$  zależy więc od pobocznej liczby kwantowej. Dla atomu wodoru można przedstawić analityczną postać funkcji falowych będących rozwiązaniami równania Schrödingera, w których  $R(r)$ ,  $P(\theta)$  i  $F(\varphi)$  (równanie 20) zależą od liczb kwantowych  $n$ ,  $l$  i  $m$ . Funkcja falowa otrzymana dla  $n = 1$  i  $l = m = 0$  odpowiada stanowi podstawowemu atomu wodoru, czyli stanowi o najniższej energii. Pozostałe funkcje falowe odpowiadają stanom wzbudzonym. Gdy  $l = 0$ , funkcje  $P(\theta)$  i  $F(\varphi)$  (równanie 20) przyjmują stałe wartości niezależne od zmiennych kątowych  $\theta$  i  $\varphi$  i funkcja falowa zależy tylko od  $r$ . W takim przypadku gęstość prawdopodobieństwa  $\rho$  (równanie 18) zależy tylko od odległości od jądra, zaś nie zależy od kierunku. Gdy  $m = 0$ , funkcja  $F(\varphi)$  (równanie 20) przyjmuje stałą wartość niezależną od zmiennej kątowej  $\varphi$  i funkcja falowa zależy tylko od  $r$  i  $\theta$ . W takim przypadku funkcja opisująca gęstość prawdopodobieństwa  $\rho$  (równanie 18) jest symetryczna względem osi  $z$  (prosta łącząca bieguny na Rysunku 11). Gdy  $m \neq 0$ , funkcja falowa zależy od wszystkich trzech zmiennych w układzie współrzędnych sferycznych. Funkcje falowe opisujące stany elektronu (nie tylko w atomie wodoru) nazywa się orbitalami. Słowo orbital jest często używane w szerszym znaczeniu odnoszącym się także do funkcji  $\rho$  (równanie 18), odpowiadającej danemu orbitalowi, oraz do graficznych reprezentacji tej funkcji, jak również do zbioru liczb kwantowych  $n$ ,  $l$ ,  $m$  charakteryzujących ten orbital.

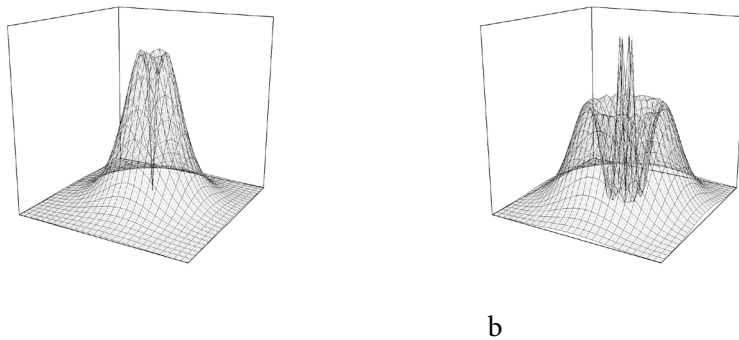
Możliwości graficznego przedstawienia funkcji  $\Psi$  i  $\rho$  zależą od stopnia ich symetrii. Gdy  $l = 0$  i  $\Psi$  i  $\rho$  zależą tylko od  $r$ , zaś nie zależą od zmiennych kątowych, możemy się posłużyć wykresem gęstości chmury elektronowej. Analityczne równania funkcji  $\Psi(r)$  i  $\rho(r)$  otrzymano w układzie współrzędnych sferycznych (Rys. 11), natomiast poniższe prezentacje graficzne są dostosowane do bliższego naszej intuicji układu współrzędnych kartezjańskich (równania 18 i 19).



**Rys. 12.** Gęstość chmury elektronowej w zależności od odległości elektronu od jądra dla elektronów 1s i 2s

Rysunek 12 pokazuje gęstość chmury elektronowej dla elektronów 1s i 2s. Podobne wykresy otrzymuje się dla elektronów 3s, 4s itd.: gęstość chmury elektronowej jest niska w pobliżu jądra i bardzo daleko od niego, zaś w odległościach rzędu kilku Å od jądra gęstość chmury elektronowej ma  $n$  maksimum ( $n$  jest główną liczbą kwantową) z głębokimi minimami między nimi, w których gęstość chmury elektronowej spada do zera. Maksimum najdalsze od jądra jest najszersze i leży tym dalej od jądra, im większe jest  $n$ . W literaturze można znaleźć krzywe analogiczne do krzywych na Rysunku 12 o nieco innym kształcie, co wynika z odmiennego podejścia: w tym skrypcie pokazano prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w elemencie o stałej objętości, w odróżnieniu od prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w danej odległości od jądra. W krzywych, pokazujących prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w danej odległości od jądra, maksima na krzywej są dalej od jądra niż to pokazano na Rysunku 12, gdyż objętość elementów o stałej grubości zawartych między dwiema współśrodkowymi sferami rośnie wraz ze wzrostem promieni tych sfer. Rysunek 12 pokazuje, że podawanie jednej liczby jako promienia atomu wodoru (nawet w stanie podstawowym) jest dużym uproszczeniem.

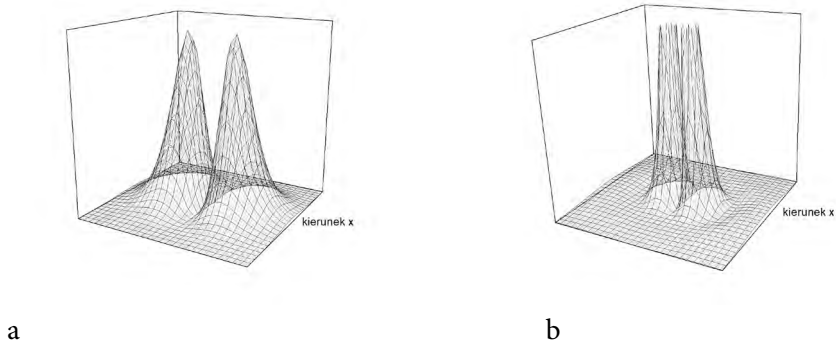
Gęstość chmury elektronowej jest funkcją trzech zmiennych i na podstawie Rysunku 12 można sobie wyobrazić, że w 3D obszar o wysokiej gęstości ma dla elektronu 1s postać wydrążonej kuli lub grubościennej piłki, natomiast dla orbitalu  $ns$  obraz 3D przypomina  $n$  współśrodkowych piłek różnej wielkości umieszczonych jak w matryoszce: jedna w drugiej.



**Rys. 13.** Gęstość chmury elektronowej dla elektronów 1s (a) i 2s (b): przekrój płaszczyzną  $xy$ . Uwaga: rysunki a i b nie są w tej samej skali

Rysunek 13 pokazuje gęstość chmury elektronowej dla elektronów 1s i 2s jako przekrój płaszczyzną przechodzącą przez jądro. Profile przedstawione na rysunkach otrzymano, obracając krzywe przedstawione na Rysunku 12 wokół osi pionowej. Ponieważ gęstość chmury elektronowej dla elektronów  $s$  wykazuje

wysoką symetrię, identyczne profile otrzymujemy dla przekroju dowolną płaszczyzną przechodzącą przez jądro, w tym dla przekrojów płaszczyznami  $xy$ ,  $xz$  i  $yz$ . Przestrzenne rozmieszczenie gęstości chmury elektronowej otrzymamy obracając profile pokazane na Rysunku 13 wokół dowolnej osi leżącej w płaszczyźnie  $xy$  i przechodzącej przez jądro. Zaletą sposobu prezentacji z Rysunku 13 – w stosunku do sposobu prezentacji z Rysunku 12 – jest możliwość przedstawienia gęstości chmury elektronowej nie tylko dla elektronów  $s$  (gęstość chmury elektronowej zależy tylko od  $r$ , zaś nie zależy od  $\theta$  i  $\varphi$ ), ale także dla elektronów  $p$  (gęstość chmury elektronowej zależy od  $r$  i jednej zmiennej kątowej, zaś nie zależy od drugiej zmiennej kątowej) z tym zastrzeżeniem, że tylko przekrój płaszczyzną zawierającą oś symetrii chmury elektronowej daje możliwość odtworzenia gęstości chmury elektronowej w 3D. Dla elektronów  $s$  i  $p$  gęstość chmury elektronowej wykazuje symetrię osiową.



**Rys. 14.** Gęstość chmury elektronowej dla elektronów  $2p_x$  (a) i  $3p_x$  (b): przekrój płaszczyzną  $xy$ .  
*Uwaga: rysunki a i b nie są w tej samej skali*

Są trzy różne orbitale  $2p$  i trzy orbitale  $3p$ , gdyż magnetyczna liczba kwantowa dla  $l = 1$  może przyjmować 3 różne wartości. Rysunek 14 pokazuje gęstość chmur elektronowych dla elektronów  $2p_x$  i  $3p_x$  jako przekrój płaszczyzną  $xy$ . Przekroje tych chmur dowolną płaszczyzną zawierającą oś  $x$ , np. płaszczyzną  $xz$  są identyczne. Orbitale  $2p_y$  i  $3p_y$  a więc i gęstości chmur elektronowych, mają takie same kształty jak orbitale  $2p_x$  i  $3p_x$ , z tą różnicą, że są one symetryczne względem osi  $y$ . Orbitale  $2p_z$  i  $3p_z$ , a więc i gęstości chmur elektronowych, mają takie same kształty jak orbitale  $2p_x$  i  $3p_x$  z tą różnicą, że są one symetryczne względem osi  $z$ . Zatem Rysunek 14, jakkolwiek prezentuje kształty chmur elektronowych dla elektronów  $2p_x$  i  $3p_x$ , oddaje także kształty chmur elektronowych dla elektronów  $2p_y$ ,  $3p_y$ ,  $2p_z$  i  $3p_z$ . Dla elektronów  $2p_x$  obraz 3D otrzymamy obracając kształt przedstawiony na Rysunku 14 a wokół osi  $x$ . Są to dwa lustrzane obszary o dużej gęstości chmury

elektronowej położone po dwóch stronach jądra, przypominające kopułę lub kapelusz borowika, zwrócone wklęsłą stroną do jądra. Podobne dwa kopulaste kształty symetryczne odpowiednio względem osi  $y$  i  $z$  otrzymamy dla elektronów  $2p_y$  i  $2p_z$ . Analogicznie dla elektronów  $3p_x$  obraz 3D otrzymamy obracając kształt przedstawiony na Rysunku 14 b wokół osi  $x$ . Są to cztery obszary o dużej gęstości chmury elektronowej: dwa stosunkowo małe lustrzane obszary o wielkiej gęstości chmury elektronowej, położone w pobliżu jądra, przypominające kopułę i zwrócone wklęsłą stroną do jądra oraz dwa dużo większe lustrzane obszary w podobnym kształcie, o mniejszej gęstości chmury elektronowej i położone dalej od jądra. Podobne kształty (cztery kopulaste obszary o dużej gęstości chmury elektronowej) symetryczne odpowiednio względem osi  $y$  i  $z$  otrzymamy dla elektronów  $3p_y$  i  $3p_z$ .

Sposób prezentacji przedstawiony na Rysunku 13 i 14 nie daje możliwości odtworzenia gęstości chmury elektronowej w 3D, gdy gęstość chmury elektronowej nie wykazuje symetrii osiowej, a więc np. dla elektronów  $d$ , gdy  $m \neq 0$ . Uniwersalnym sposobem przedstawienia obszarów o dużej gęstości chmury elektronowej, bez względu na jej symetrię, jest rysunek perspektywiczny. Przykłady takich rysunków zostaną pokazane w rozdziale poświęconym wiązaniami chemicznym. Przestrzeń dzielimy powierzchnią o stałej wartości funkcji  $\rho$  na dwa obszary, w ten sposób, by prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w jednym z nich wynosiło 90%. W ten sposób oddzielimy obszar, w którym elektron „prawdopodobnie jest” od obszaru, w którym go „prawdopodobnie nie ma”. Podana wartość 90% jest jedną z wielu możliwych: kształty otrzymane przy innych wartościach, np. 95%, są zbliżone. Na przykład dla orbitali  $ns$  otrzymujemy w ten sposób szereg kul o coraz większych średnicach. Rysunek perspektywiczny nie wymaga wielkiej wyobraźni przestrzennej, natomiast nie oddaje szczegółów, np. nie widać, że kule są puste w środku (niska wartość funkcji  $\rho$  w pobliżu jądra), a w ich obrębie (dla  $n > 1$ ) funkcja  $\rho$  ma maksima i minima.

Na tym kończymy omawianie atomu wodoru i przechodzimy do układów z wieloma elektronami. Podobnie jak w atomie wodoru elektronom tym przypisujemy liczby kwantowe  $n$ ,  $l$  i  $m$  oraz funkcje falowe zależne od tych liczb. Zarówno same funkcje falowe, jak i przebieg funkcji  $\rho$ , są jakościowo podobne jak w atomie wodoru, lecz wartości energii różnią się ze względu na ładunek jądra atomowego (proporcjonalny do liczby atomowej) oraz na wzajemne oddziaływania elektronów. W odróżnieniu od atomu wodoru, w układzie z wieloma elektronami energia elektronu zależy nie tylko od głównej, ale też od pobocznej liczby kwantowej.

Podobnie jak w atomie wodoru także inne atomy mogą występować w stanie podstawowym – wtedy poszczególne elektrony znajdują się w stanach o najniższej (dozwolonej) energii lub w stanie wzbudzonym. Przejście między dwoma stanami o różnych energiach jest związane z absorpcją lub emisją promieniowania elektromagnetycznego o energii charakterystycznej dla danego pierwiastka. Na podstawie widm absorpcyjnych i emisyjnych można określić energie elektronów w atomie.

Na jednym orbitalu określonym przez wartości liczb kwantowych  $n$ ,  $l$  i  $m$  mogą się znajdować co najwyżej dwa elektrony. Te dwa elektrony mają przeciwne spiny, czyli własne momenty magnetyczne. Elektron poruszający się wokół jądra atomowego wytwarza pole magnetyczne. Moment magnetyczny związany z tym ruchem nazywamy orbitalnym momentem magnetycznym i powstaje on podobnie jak momenty magnetyczne w obwodach elektrycznych w makroświecie, natomiast spin nie ma w makroświecie swojego odpowiednika i wynika on z właściwości funkcji falowych. Nie wnikając w te właściwości, elektronom w atomie przypisujemy jedną z dwóch wartości spinowej liczby kwantowej  $s$ :  $+1/2$  lub  $-1/2$ . Zakaz Pauliego mówi, że dwa elektrony w atomie nie mogą mieć jednakowych liczb kwantowych  $n$ ,  $l$ ,  $m$  i  $s$ . Elektrony  $1s$  mają najniższą energię, jednak ze względu na zakaz Pauliego w atomie mogą się znajdować co najwyżej dwa takie elektrony. Zatem w atomach wieloelektronowych, nawet w stanie podstawowym, elektrony „zajmują” nie tylko orbital  $1s$ , ale także orbitale o wyższych energiach.

W atomie z wieloma elektronami energia elektronu dla danej wartości głównej liczby kwantowej rośnie wraz z poboczną liczbą kwantową. Mamy więc:

$$E(2p) > E(2s) \quad \text{oraz} \quad E(3d) > E(3p) > E(3s) \quad (26)$$

itd. Dlatego też w atomie litu (3 elektrony) w stanie podstawowym elektrony znajdują się na orbitalach  $1s$  i  $2s$ , a nie  $1s$  i  $2p$ . Dla najmniejszych wartości  $n$  różnice energii wynikające z równań (21) i (22) są znaczne, zaś ze wzrostem  $n$  stają się one coraz mniejsze i o energii poszczególnych elektronów w równym stopniu jak główna liczba kwantowa decydują inne czynniki. Różnice energii między elektronami  $s$ ,  $p$  i  $d$  (równanie 26) powodują, że wyższa wartość głównej liczby kwantowej (równania 21 i 22) nie musi oznaczać wyższej energii. Kolejność orbitali wg rosnącej energii jest następująca:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p, 8s \quad (27)$$

Ciąg (27) pozwala dokładnie przewidzieć konfiguracje elektronowe najlżejszych pierwiastków w stanie podstawowym oraz przewidzieć konfiguracje elektronowe cięższych pierwiastków w przybliżeniu. Konfiguracje elektronowe zapisuje się w ten sposób, że liczba w prawym górnym indeksie oznacza liczbę elektronów na orbitalu (orbitalach) danego typu, np.  $1s^2$  oznacza 2 elektrony  $1s$ . O kolejności orbitali w zapisie konfiguracji elektronowych decyduje główna liczba kwantowa, a nie energia elektronów. Konfiguracje najlżejszych pierwiastków w stanie podstawowym przedstawiono w Tabeli 6.



**Tabela 6.** Konfiguracje elektronowe najbliższych pierwiastków

Pierwiastek	Konfiguracja
H	$1s^1$
He	$1s^2$
Li	$1s^22s^1$
Be	$1s^22s^2$
B	$1s^22s^2p^1$
C	$1s^22s^2p^2$
N	$1s^22s^2p^3$
O	$1s^22s^2p^4$
F	$1s^22s^2p^5$
Ne	$1s^22s^2p^6$

Zapis w Tabeli 6 nie stanowi pełnej informacji, gdyż podaje tylko łączną liczbę elektronów 2p, bez ich liczb kwantowych m i s, tzn. bez podziału na elektrony  $2p_x$ ,  $2p_y$  i  $2p_z$ . Reguła Hunda mówi, że w stanie podstawowym elektrony o tej samej wartości l przyjmują takie wartości m i s, by wypadkowy spin był maksymalny. Na przykład w atomie węgla mamy w stanie podstawowym dwa elektrony o zgodnych spinach na dwóch różnych orbitalach 2p.

Dla cięższych pierwiastków występują niewielkie rozbieżności między rzeczywistą konfiguracją w stanie podstawowym i konfiguracją wynikającą z ciągu (27) i otrzymaną według schematu przedstawionego w Tabeli 6. Rozbieżności spowodowane są m.in. szczególnie niską energią konfiguracji  $d^5$  (połowicznie zapełniona podpowłoka d) i  $d^{10}$  (całkowicie zapełniona podpowłoka d). Stąd atom Cr ma w stanie podstawowym konfigurację  $1s^22s^2p^63s^2p^6d^54s^1$  zamiast wynikającej z ciągu (27) konfiguracji  $1s^22s^2p^63s^2p^6d^44s^2$ , zaś atom Cu ma w stanie podstawowym konfigurację  $1s^22s^2p^63s^2p^6d^{10}4s^1$  zamiast wynikającej z ciągu (27) konfiguracji  $1s^22s^2p^63s^2p^6d^94s^2$ . Oba atomy mają dodatkowy elektron 3d kosztem mniejszej liczby elektronów 4s względem „przewidywanej” konfiguracji. Podobne rozbieżności, tzn. konfiguracja  $(n-1)d^5ns^1$  zamiast „przewidywanej”  $(n-1)d^4ns^2$  i konfiguracja  $(n-1)d^{10}ns^1$  zamiast „przewidywanej”  $(n-1)d^9ns^2$  występują także dla cięższych pierwiastków. Dla cięższych pierwiastków różnice energii między stanem podstawowym i stanem wzbudzonym o najniższej energii bywają tak małe, że trudno jednoznacznie rozstrzygnąć, który stan jest faktycznie stanem podstawowym.

Właściwości fizykochemiczne pierwiastków chemicznych zależą przede wszystkim od ich elektronów walencyjnych, tzn. położonych najdalej od jądra. Elektrony te, z powodu ich peryferyjnego położenia, są bardziej podatne na



guracja He wynika stąd, że dla  $n = 1$  w ogóle nie ma orbitali p. Puste komórki na Rysunku 15 oznaczają krótkożyciowe pierwiastki promieniotwórcze, dla których eksperymentalne badanie konfiguracji elektronowych jest trudne. W grupach 1, 2 i 13–18 analogiczna konfiguracja elektronowa jest przyczyną dużego podobieństwa wszystkich pierwiastków w poszczególnych grupach (na przykład wszystkich gazów szlachetnych, czyli pierwiastków 18 grupy) tym bardziej, że w grupach 1 i 2, poczynając od trzeciego, zaś w grupach 13–18, poczynając od czwartego okresu, jednakowa konfiguracja występuje nie tylko na powłoce  $n(\max)$ , ale także na powłoce  $n(\max)-1$ . Różnice występujące na powłoce  $n(\max)-1$  pomiędzy pierwiastkami 1 i 2 okresu a pozostałymi pierwiastkami danej grupy powodują, że najlżejsze pierwiastki w poszczególnych grupach nieco różnią się od pozostałych, np. Na, K, Rb i Cs są bardzo podobne, natomiast podobieństwo Li, a zwłaszcza H, do pozostałych pierwiastków 1 grupy jest zdecydowanie mniejsze.

Konfiguracja elektronowa ma także wpływ na podobieństwo pierwiastków grup 3–12. W przeważającej większości mają one konfigurację  $n(\max)s^2$  i wykazują pewne podobieństwo między sobą bez względu na numer grupy. W grupach 3, 4, 7, 11 i 12 duże podobieństwo wszystkich pierwiastków w poszczególnych grupach jest związane z jednakową konfiguracją nie tylko na powłoce  $n(\max)$ , ale także na powłoce  $n(\max)-1$ . Bardzo zbliżone właściwości mają pierwiastki o liczbach atomowych 57–71 (lantanowce) i 89–103 (aktynowce) o jednakowej konfiguracji na powłoce  $n(\max)$  i zbliżonych konfiguracjach na powłoce  $n(\max)-1$ . Wyjątkową konfigurację elektronową ma pallad: pomimo że należy do piątego okresu, nie ma w stanie podstawowym żadnego elektronu o  $n = 5$  (wszystkie elektrony są na powłokach 1–4).

### 3. Wiązanie chemiczne

Pomiędzy atomami występują różne rodzaje wiązań. W zasadzie każde wiązanie ma swój indywidualny charakter, ale występują między nimi pewne podobieństwa i dlatego wygodnie jest wyróżnić kilka typów. Należy jednak podkreślić, że poniższa klasyfikacja po pierwsze nie obejmuje wszystkich wiązań, a po drugie wiele realnych wiązań ma charakter pośredni między poniższymi typami. Są to:

- wiązanie siłami dyspersyjnymi (nie jest ono wiązaniem chemicznym w pełnym tego słowa znaczeniu),
- wiązanie metaliczne,
- wiązanie jonowe,
- wiązanie atomowe,
- wiązanie atomowe spolaryzowane,
- wiązanie koordynacyjne.

Dwa ostatnie typy są szczególnymi rodzajami wiązań atomowych.

Siły dyspersyjne wynikają z dipolowego (lub multipolowego) charakteru atomów i molekuł. Nawet jeżeli środek ciężkości ładunku ujemnego w atomie jako średnia czasowa znajduje się w tym samym miejscu co jądro atomowe (Rys. 13, 14), to chwilowe położenie elektronu jest poza jądrem. Dlatego też atomy i molekuly, nawet te nieposiadające trwałego momentu dipolowego, mają chwilowe momenty dipolowe, które powodują ich wzajemne przyciąganie. Energia wiązania siłami dyspersyjnymi jest znacznie niższa niż energie typowych wiązań chemicznych. Wiązania siłami dyspersyjnymi nie zaliczamy do wiązań chemicznych, lecz do oddziaływań fizycznych. Wiązania siłami dyspersyjnymi tworzą się z udziałem wielu molekuł lub atomów. Są one odpowiedzialne m.in. za krystalizację gazów szlachetnych.

W czystych pierwiastkach metalicznych i ich stopach występuje wiązanie metaliczne, ale mogą w nich występować także inne rodzaje wiązań. W wiązaniu metalicznym atomy metalu tracą elektrony walencyjne i w ten sposób tworzą jony dodatnie. Elektrony te są zdelokalizowane tzn. niezwiązane z konkretnym atomem lub grupą atomów i stanowią „spoiwo” łączące wszystkie jony w kryształ metalu w jedną całość. Odpowiadają one za wspólne własności wszystkich metali odróżniające je od innych materiałów, tzn. dobre przewodnictwo elektryczne i cieplne w stanie stałym i ciekłym, zdolność pochłaniania i odbijania promieniowania

elektromagnetycznego w szerokim zakresie częstotliwości, połysk metaliczny, ciągliwość i kowalność oraz wysokie temperatury wrzenia. Energia wiązania metalicznego jest porównywalna z energiami wiązania atomowego i jonowego. W podręcznikach chemii wiązaniu metalicznemu poświęca się niewiele miejsca. Także w tym skrypcie skupimy się na wiązaniach atomowym i jonowym.

Parametrem pozwalającym łatwo określić rodzaj wiązania jest elektroujemność  $\chi$ , czyli tendencja atomów do przyciągania elektronów. Duża elektroujemność charakteryzuje atomy, które łatwo przyjmują elektrony, zaś trudno je oddają. Zaproponowano kilka definicji elektroujemności (oznaczanej przez  $\chi$  z odpowiednim indeksem dolnym) pozwalających na przypisanie poszczególnym pierwiastkom konkretnych wartości liczbowych. Skale elektroujemności są skalibrowane w ten sposób, by najbardziej elektroujemny pierwiastek (F) miał elektroujemność około 4 (jest to liczba bezwymiarowa), zaś najmniej elektroujemne pierwiastki (Cs, Fr) – około 0,8. Do obliczania elektroujemności wykorzystuje się mierzalne wielkości fizyczne jak energia jonizacji, liczba atomowa, efektywny promień walencyjny itd. Dla pierwiastków grup 1–4 i 13–17 elektroujemności obliczone różnymi metodami są zbieżne, natomiast dla pozostałych pierwiastków (np. Au, Mo) zdarzają się znaczne rozbieżności między poszczególnymi skalami elektroujemności. Elektroujemność służy jedynie do orientacyjnego określenia rodzaju wiązania w związkach binarnych: rodzaj wiązania w dużym stopniu zależy nie tylko od elektroujemności poszczególnych pierwiastków, ale też od ich wartościowości i położenia w molekułe.

Najbardziej elektroujemnymi pierwiastkami są niemetale. W tym skrypcie nie będziemy się zajmowali elektroujemnością gazów szlachetnych, gdyż te pierwiastki tworzą niewiele związków chemicznych, które w dodatku są trudne do otrzymania i nietrwałe. F ( $\chi = 4$ ) jest najbardziej elektroujemnym pierwiastkiem, tzn. może on odbierać elektrony wszystkim innym atomom. Na drugim miejscu ( $\chi = 3,5$ ) jest tlen, którego atomy mogą odbierać elektrony wszystkim innym atomom za wyjątkiem fluoru. To właśnie od tlenu pochodzą terminy „utlenianie” (odbieranie elektronów innym atomom) i „utleniacz” (atom odbierający elektrony innym atomom). Tlen jest najbardziej znanym utleniaczem, chociaż są utleniacze silniejsze od tlenu, w tym fluor. Do tego zagadnienia powrócimy w rozdziale poświęconym elektrochemii. Bardzo elektroujemne są także azot i chlor ( $\chi = 3,0$ ). Czytelników może zaskoczyć zbliżona elektroujemność dwóch pierwiastków o tak różnych właściwościach. Z jednej strony mamy azot, czyli pierwiastek bardzo mało reaktywny: w temperaturze pokojowej azot jest stosowany jako gaz inertny np. do przechowywania w nim łatwo psującej się na powietrzu żywności czy do ochrony metali przed korozją, z drugiej zaś chlor – w temperaturze pokojowej bardzo reaktywny gaz przyspieszający korozję metali, silna trucizna. Wyżej opisane właściwości dotyczą jednak azotu ( $N_2$ ) i chloru ( $Cl_2$ ) cząsteczkowego, natomiast skala elektroujemności odnosi się do atomów, a nie do molekuł. Listę najbardziej elektroujemnych pier-

wiastków zamykają Br ( $\chi = 2,8$ ), I, S i C ( $\chi = 2,5$ ). Inne pierwiastki, w tym typowe niemetale (Se, P, H, B, Si), mają mniejsze elektroujemności.

Na drugim biegunie skali elektroujemności ( $\chi \leq 1$ ) znajdują się pierwiastki grup 1 i 2 (Rys. 15) poza wodorem, berylem i magnezem oraz grupy 3, w tym lantanowce i większość aktynowców ( $\chi \leq 1,3$ ). Pozostałe pierwiastki mają elektroujemności od 1,3 do 2,4, a więc niewiele różniące się między sobą.

Praktyczna reguła mówi, że:

- Jeżeli elektroujemności dwóch atomów są duże ( $\chi \geq 2,5$ ), to w molekułe utworzonej z tych atomów występuje wiązanie atomowe (tym bardziej typowe im mniejsza różnica elektroujemności).
- Jeżeli elektroujemności dwóch atomów są małe ( $\chi < 1,8$ ), to w połączeniu tych atomów występuje wiązanie metaliczne (tym bardziej typowe im mniejsza różnica elektroujemności).
- Jeżeli różnica elektroujemności dwóch atomów jest duża ( $\Delta\chi > 1,5$ ), to w połączeniu tych atomów występuje wiązanie jonowe (tym bardziej typowe im większa różnica elektroujemności).

Powyższe warunki są spełnione tylko przez niektóre pary atomów – w pozostałych przypadkach tworzą się wiązania o właściwościach pośrednich między wiązaniem atomowym, jonowym i metalicznym lub wiązania nienależące do żadnego z typów wymienionych na początku tego rozdziału.

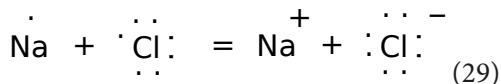
Wiązanie jonowe najłatwiej można wyjaśnić za pomocą modelu Lewisa, który opiera się na obserwacji, że gazy szlachetne są mało reaktywne. Gazy szlachetne mają w stanie podstawowym strukturę  $n(\max)s^2p^6$ , za wyjątkiem helu, który ma strukturę  $1s^2$ . Strukturę tę nazywamy oktetem (osiem elektronów na zewnętrznej powłoce). Mała reaktywność gazów szlachetnych wynika z niskiej energii (wysokiej trwałości) takiej struktury elektronowej. Obok atomów gazów szlachetnych oktet elektronowy posiadają także jony:

- jednododatnie kationy metali grupy 1,
- dwudodatnie kationy metali grupy 2,
- jednoujemne aniony niemetali grupy 17.

które wykazują wielką trwałość (małą reaktywność). W odróżnieniu od gazów szlachetnych, te jony nie występują w czystej postaci, lecz jako składniki związków chemicznych o budowie jonowej. Dzięki trwałości struktury oktetu, równowaga reakcji



jest przesunięta całkowicie w prawo, gdyż energia zużyta na wytworzenie pary jonów Na i Cl, związana z pracą przeciwko siłom coulombowskim (oderwanie elektronu od atomu Na), zwraca się z nawiązką dzięki energii uzyskanej wskutek utworzenia dwóch oktety elektronowych. Uzyskiwanie oktety elektronów przez atomy, które go wcześniej nie miały, ilustrują „wzory kropkowe”, np.



w których kropki wokół symboli pierwiastków chemicznych oznaczają elektrony walencyjne. Brak kropek wokół kationu  $\text{Na}^+$  po prawej stronie równania oznacza, że ten kation ma konfigurację neonu – gazu szlachetnego bezpośrednio poprzedzającego sód w układzie okresowym pierwiastków. W tych wzorach wykorzystujemy informację o liczbie elektronów walencyjnych (Rys. 15), nie wnikając w kształty chmur elektronowych (Rys. 12–14), ani nawet w to, czy są one elektronami s czy p. Jony utworzone w reakcjach (28) i (29) przyciągają się wzajemnie siłami coulombowskimi i powstaje w ten sposób silne wiązanie chemiczne. O wielkiej sile wiązania jonowego świadczą wysokie temperatury wrzenia związków o budowie jonowej. Związki o budowie jonowej przewodzą prąd elektryczny w stanie ciekłym, natomiast w stanie stałym są one izolatorami prądu. Formalnie w reakcjach (28) i (29) tworzy się związek chemiczny  $\text{NaCl}$ , jednak nie składa się on z dwuatomowych cząsteczek  $\text{NaCl}$ , lecz z równej liczby jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  tworzących sieć krystaliczną. W kryształach  $\text{NaCl}$  każdy kation jest otoczony przez 6 anionów znajdujących się w równych odległościach od niego, zaś każdy anion jest otoczony przez 6 kationów znajdujących się w równych odległościach od niego. Także w roztworach wodnych nie występują molekule  $\text{NaCl}$ , lecz równa liczba jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ . Wzory soli wyrażają stosunek liczby kationów do liczby anionów, a nie dokładne ich liczby (w hipotetycznej molekuły). Jony w roztworach wodnych są stabilizowane przez otaczające je dipolowe molekule wody, więc zapis  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  jest w odniesieniu do roztworów pewnym uproszczeniem. Do tematu hydratacji jonów wrócimy w rozdziale poświęconym reakcjom chemicznym.

Wartościowość w związkach chemicznych z wiązaniem jonowym to liczba elektronów, które przyjmuje lub oddaje dany atom, tworząc jon. W równaniach (28) i (29) występuje jednododatni kation i jednoujemny anion, a więc oba pierwiastki są jednowartościowe. Tworząc jony o strukturze gazu szlachetnego atomy metali grupy 2 oddają po dwa elektrony:



Wapń jest zatem dwuwartościowy, gdyż tworzy dwudodatni kation, zaś w formalnym wzorze soli ( $\text{CaCl}_2$ ) na jeden kation wapnia przypadają dwa jednowartościowe aniony. Analogicznie, tworząc jony o strukturze gazu szlachetnego, atomy niemetalu grupy 16 przyjmują po dwa elektrony:



Tlen jest zatem dwuwartościowy, gdyż tworzy dwuujemny anion, zaś w formalnym wzorze tlenku ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) na jeden anion tlenkowy przypadają dwa jednowartościowe kationy. Dwuujemne aniony niemetalu grupy 16 są stabilne w stanie

krystalicznym, lecz w odróżnieniu od jednoujemnych anionów niemetalu grupy 17 nie są stabilne w roztworze. Uwaga: w równaniach (29–31) „substratami” są pojedyncze atomy. Równania te ilustrują regułę oktetu i nie są *sensu stricto* reakcjami chemicznymi, gdyż tlen i chlor występują w warunkach normalnych w postaci molekuł dwuatomowych.

Nie tylko metale grup 1 i 2 tworzą kationy o konfiguracji elektronowej gazu szlachetnego. Na przykład glin tworzy kationy  $\text{Al}^{3+}$  o strukturze neonu, zaś skand tworzy kationy  $\text{Sc}^{3+}$  o strukturze argonu. Nie wszystkie jony w związkach chemicznych z wiązaniem jonowym mają konfigurację elektronową gazu szlachetnego. Wiele metali grup 3–13 tworzy kationy, w których oprócz 2 elektronów s i 6 elektronów p tworzących oktet, na zewnętrznej powłoce znajduje się też pewna liczba elektronów d. Szczególnie trwałe są kationy, w których liczba elektronów d na zewnętrznej powłoce wynosi 5 (np.  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) lub 10 (np.  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ).

Model Lewisa i wzory kropkowe (równanie 29) stosuje się także do opisu wiązania atomowego. Typowe wiązania atomowe występują w molekułach złożonych z 2 atomów tego samego pierwiastka (Rys. 16).



Rys. 16. Molekuły  $\text{N}_2$  i  $\text{F}_2$

Atom azotu ma 5 elektronów walencyjnych (Rys. 15). Aby uzyskać konfigurację gazu szlachetnego musiałby uzyskać trzy dodatkowe elektrony lub oddać 5 elektronów, ale po oddaniu 3 elektronów jednemu z atomów lub po przyjęciu od niego 5 elektronów, drugi atom w cząsteczce  $\text{N}_2$  miałby dwa elektrony walencyjne. Ponadto nie ma powodu, by jeden z atomów oddawał swoje elektrony drugiemu atomowi o jednakowej elektroujemności. Dlatego też nie ma możliwości utworzenia wiązania jonowego w molekułce  $\text{N}_2$ . Na Rysunku 16 pokazano 10 elektronów walencyjnych (po 5 z każdego atomu azotu), w tym 6 elektronów znajduje się pomiędzy atomami azotu. Pomimo że w molekułce jest tylko 10 elektronów walencyjnych, każdy z atomów azotu ma wokół siebie 8 elektronów walencyjnych, w tym 6 „wspólnych” z drugim atomem azotu i w ten sposób oba atomy uzyskują (w pewnym sensie) oktet elektronowy. 6 elektronów znajdujących się pomiędzy atomami azotu nazywamy elektronami wiążącymi, a pozostałe dwie pary – elektronami niewiążącymi. Elektrony wiążące przyciągają do siebie jądra atomowe, a więc te jądra zbliżają się do siebie. W typowym wiązaniu atomowym elektrony wiążące pochodzą w równej mierze z obu związanych atomów i przyciągane są z równą siłą przez oba związane atomy. Zamiast wzorów kropkowych, w których wszystkie elektrony oznaczone są kropkami, stosuje się także wzory kropkowo-kreskowe,



w których wiążące pary elektronów oznacza się kreskami oraz wzory kreskowe, w których pomija się niewiążące elektrony. W podobny sposób można przedstawić molekułę  $F_2$ , w której występuje tylko jedna para elektronów wiążących, a dodatkowo każdy z atomów fluoru ma po 6 elektronów niewiążących. Stanowi to łącznie 14 elektronów walencyjnych (po 7 z każdego atomu fluoru).

Liczba wiążących par elektronowych określa krotność wiązania: w molekułe  $N_2$  występuje wiązanie potrójne, zaś w molekułe  $F_2$  występuje wiązanie pojedyncze. Liczba wiązań utworzonych przez dany atom jest jego wartościowością: w molekułe  $N_2$  azot jest trójwartościowy, zaś w molekułe  $F_2$  (oraz w związkach z innymi pierwiastkami) fluor jest jednowartościowy. Warto tu odnotować semantyczną subtelność: wartościowość w odniesieniu do wiązania atomowego nie jest tym samym, co w odniesieniu do wiązania jonowego. Wiązanie atomowe występuje nie tylko w molekułach dwuatomowych. Gazowa siarka tworzy molekuły czteroatomowe, zaś kryształ diamentu i płaszczyzna grafenowa w graficie stanowią gigantyczne molekuły zbudowane z wielu atomów węgla połączonych wiązaniami atomowymi.

Wiązanie atomowe może się także tworzyć pomiędzy atomami różnych pierwiastków.



Rys. 17. Wiązanie atomowe spolaryzowane

Rysunek 17 przedstawia wiązanie atomowe między hipotetycznymi atomami A i Z, różniącymi się elektroujemnością. Przy zbliżonych elektroujemnościach, wiążąca para elektronów znajduje się w połowie dystansu między A i Z. Przy większej różnicy elektroujemności, wiążąca para elektronów znajduje się bliżej atomu bardziej elektroujemnego (A) niż atomu mniej elektroujemnego (Z), przy czym im większa różnica elektroujemności, tym większa różnica w dystansie. Takie wiązanie nazywamy wiązaniem atomowym spolaryzowanym. Jeżeli różnica elektroujemności jest dostatecznie wielka, to wiązanie między A i Z jest wiązaniem jonowym. Uważni czytelnicy zauważyli zapewne, że kation  $Z^+$  na Rysunku 17 nie ma konfiguracji elektronowej gazu szlachetnego, ale też, jak wyżej wspomniano, nie wszystkie kationy taką konfigurację posiadają. Rysunek 17 pokazuje, że pomiędzy wiązaniem atomowym i jonowym nie ma skokowej różnicy, lecz raczej „ciągłe spektrum” wiązań o różnej polarności.

Krotność wiązania (*vide infra*) ma wpływ na jego długość i energię. Przykład takiej zależności przedstawiono w Tabeli 7.

**Tabela 7.** Wpływ krotności wiązania na jego długość i energię

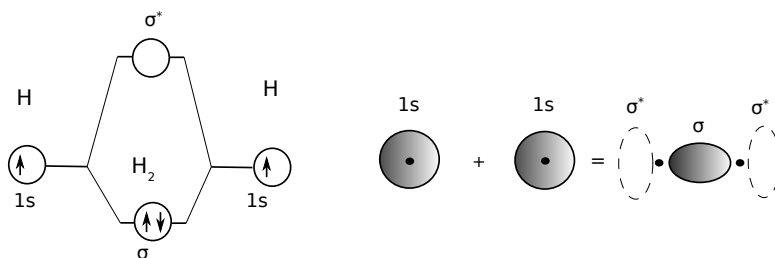
Wiązanie	Długość/pm	Energia kJ/mol
C–C	154	343
C=C	133	615
C≡C	120	802

Atomy węgla tworzą między sobą wiązania o różnej krotności. Wiązanie pojedyncze jest dłuższe od podwójnego, które z kolei jest dłuższe od potrójnego. Różnica długości nie jest wielka, ale wyraźna, a wynika ona z silniejszego przyciągania jąder atomowych przez znajdujące się między nimi pary elektronowe, gdy tych wiążących par elektronowych jest więcej. Energia wiązania rośnie wraz z jego krotnością, ale nie jest to wzrost wprost proporcjonalny: energia wiązania podwójnego jest o 80%, a potrójnego – o 130% wyższa niż energia wiązania pojedynczego. Podobne prawidłowości obserwuje się dla innych pierwiastków tworzących wiązania o różnej krotności. Energia wiązania ma duży wpływ na reaktywność gazów zbudowanych z molekuł dwuatomowych: N<sub>2</sub>, w którym wiązanie N–N jest potrójne, jest w temperaturze pokojowej gazem inertnym, O<sub>2</sub> z wiązaniem podwójnym jest umiarkowanie reaktywny, zaś Cl<sub>2</sub> i F<sub>2</sub> z wiązaniem pojedynczym są bardzo reaktywne.

Model Lewisa jest bardzo prosty w porównaniu z modelami atomu przedstawionymi w poprzednim rozdziale. Bardziej zaawansowane modele wiązania chemicznego pozwalają na wyjaśnienie właściwości molekuł.

Teoria orbitali cząsteczkowych przypisuje elektronom w cząsteczce (złożonej z dwóch lub więcej atomów) funkcje falowe i funkcje gęstości prawdopodobieństwa podobne do tych, jakie omawialiśmy w poprzednim rozdziale. W odróżnieniu od orbitali atomowych oznaczanych literami alfabetu łacińskiego (s, p), orbitale cząsteczkowe oznacza się ich odpowiednikami w alfabecie greckim ( $\sigma$ ,  $\pi$ ). Orbitale cząsteczkowe powstają z przenikających się wzajemnie orbitali atomowych. W ich tworzeniu biorą więc udział elektrony walencyjne, a liczba powstałych orbitali cząsteczkowych jest równa liczbie tworzących je orbitali atomowych. Oznacza to, że w cząsteczce elektrony walencyjne zajmują orbitale cząsteczkowe, a pozostałe elektrony – orbitale atomowe. Powstaje równa liczba orbitali cząsteczkowych wiążących i antywiązących, których właściwości zostaną omówione poniżej. Podobnie jak na orbitalach atomowych, także na orbitalach cząsteczkowych mogą się znajdować co najwyżej po dwa elektrony. Podobnie jak w atomach, także w molekułach w stanie podstawowym wypełnione są orbitale o najniższych energiach, a pozostałe orbitale są puste. Orbitale wiążące mają niższą energię niż orbitale antywiązące. O trwałości molekuly decyduje możliwie duża liczba elektronów na orbitalach wiążących przy małej liczbie elektronów na orbitalach antywiązących.

Są też orbitale niewiążące, których wypełnienie nie ma wpływu na trwałość molekuł. Przykład orbitali cząsteczkowych przedstawiono na Rysunku 18.



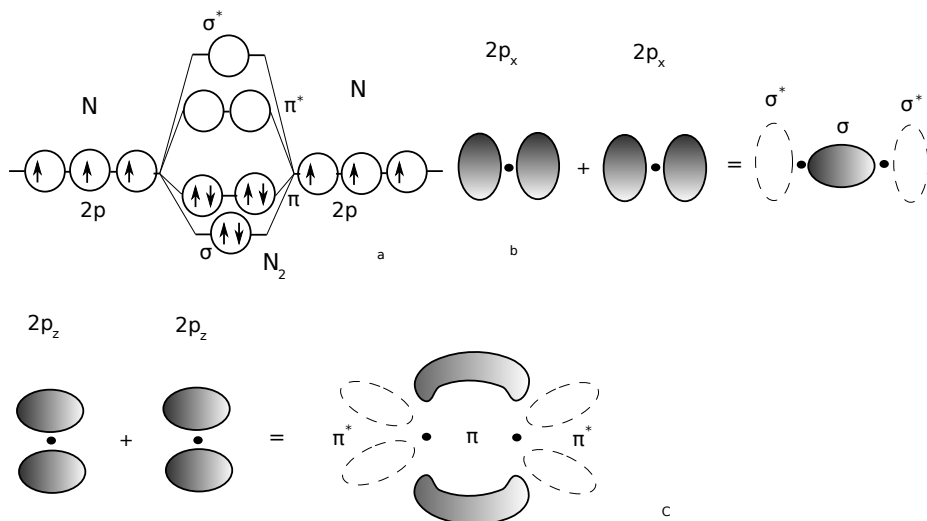
Rys. 18. Orbitale molekularne w molekule wodoru i rysunki perspektywiczne przedstawiające obszary o wysokiej gęstości chmury elektronowej

Z lewej strony przedstawiono energie orbitali oznaczonych kółkami: atomowych w atomach wodoru i cząsteczkowych w cząsteczce wodoru. Strzałki skierowane w górę i w dół oznaczają elektrony o przeciwnych spinach. Taki sposób przedstawiania orbitali i elektronów stosuje się zarówno do atomów (orbitale atomowe), jak i do molekuł. Energia orbitalu wiążącego  $\sigma$  jest niższa, zaś antywiążącego  $\sigma^*$  jest wyższa niż energie orbitali  $1s$ , przy czym wartość bezwzględna różnicy energii między orbitalem cząsteczkowym i atomowym jest większa w przypadku orbitalu antywiążącego. Molekuła  $H_2$  z wypełnionym orbitalem  $\sigma$  i pustym orbitalem  $\sigma^*$  ma niższą energię niż dwa atomy wodoru. Dlatego też molekuła  $H_2$  tworzy się z atomów wodoru spontanicznie z wydzieleniem energii, zaś aby rozbić tę molekułę na dwa atomy trzeba doprowadzić energię z zewnątrz. Rysunek 18 wyjaśnia też, dlaczego nie tworzą się dwuatomowe molekuły  $He_2$ . Atom helu ma konfigurację  $1s^2$  (Tabela 6), zatem dwa atomy helu mają łącznie 4 elektrony. W hipotetycznej molekule  $He_2$  dwa z nich musiałyby się znajdować na orbitale  $\sigma^*$  (Rys. 18) i energia molekuły  $He_2$  byłaby wyższa niż energia dwóch atomów helu, a zatem molekuła ulegałaby samorzutnej dysocjacji na dwa atomy.

Rysunek 18 przedstawia także perspektywiczne rysunki orbitali  $1s$  w atomach wodoru oraz wypełnionego orbitalu  $\sigma$  i pustego orbitalu  $\sigma^*$  w molekule  $H_2$ . Czarne kropki oznaczają jądra atomowe. Chmura elektronowa w molekule  $H_2$  przybiera kształt elipsoidy, znajdującej się między jądrami atomowymi, i wydłużonej w kierunku osi łączącej oba jądra. Orbital  $\sigma^*$  przybiera kształt dwóch rozłącznych elipsoid spłaszczonych w kierunku osi łączącej oba jądra.

W tworzeniu wiązań w dwuatomowych molekułach niemetali drugiego okresu biorą udział elektrony  $2p$ . Rysunek 19 pokazuje orbitale molekularne w molekule  $N_2$ . Rysunek 19 przedstawia energie orbitali – znaczenie symboli jak na Rysunku 18. Z orbitali  $2p_x$  symetrycznych względem osi  $x$  łączącej oba jądra, powstają orbitale  $\sigma$  i  $\sigma^*$ . Energia orbitalu wiążącego  $\sigma$  jest najniższa, zaś antywiążącego  $\sigma^*$  jest najwyższa spośród wszystkich powstałych orbitali molekularnych. Z orbitali

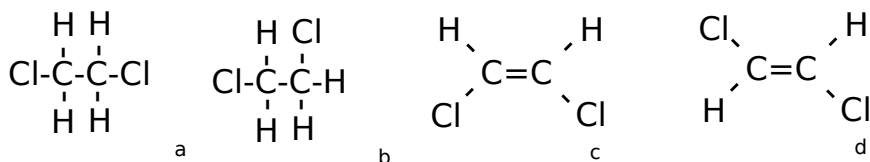
$2p_y$  i  $2p_z$ , niesymetrycznych względem osi łączącej oba jądra, powstają orbitale  $\pi$  i  $\pi^*$ . Podobnie jak na Rysunku 18 energia orbitalu wiążącego jest niższa, zaś energia odpowiadającego mu orbitalu antywiążącego jest wyższa niż energie orbitali atomowych, z których powstały, przy czym wartość bezwzględna różnicy energii między orbitalem cząsteczkowym i atomowym jest większa w przypadku orbitalu wiążącego. Molekuła  $N_2$  z trzema zapełnionymi orbitalami wiążącymi i trzema pustymi orbitalami antywiązącymi ma niższą energię niż dwa atomy azotu. Dlatego też molekuła  $N_2$  tworzy się z atomów azotu spontanicznie z wydzieleniem energii. W dwuatomowych molekułach tlenu i fluoru występują te same orbitale cząsteczkowe, co w molekułe azotu, jednak łączna liczba elektronów na dwóch orbitalach atomowych  $2p$  tych pierwiastków wynosi odpowiednio 8 i 10. Dlatego też w molekułach  $O_2$  i  $F_2$  znajdują się odpowiednio 2 i 4 elektrony na orbitalach antywiążących  $\pi^*$ , przez co wiązania w tych molekułach są słabsze niż w molekułe  $N_2$ .



**Rys. 19.** Orbitale molekularne w molekułe azotu i rysunki perspektywiczne przedstawiające obszary o wysokiej gęstości chmury elektronowej

Rysunek 19 b przedstawia perspektywiczne rysunki orbitali  $2p_x$  w atomach azotu oraz zapełnionego orbitalu  $\sigma$  i pustego orbitalu  $\sigma^*$  w molekułe  $N_2$  – znaczenie symboli jak na Rysunku 18. Kształty orbitali  $\sigma$  i  $\sigma^*$  w molekułe  $N_2$ , utworzonych z orbitali atomowych  $2p_x$ , są zbliżone do kształtów orbitali  $\sigma$  i  $\sigma^*$  w molekułe  $H_2$ , utworzonych z orbitali atomowych  $1s$  (Rys. 18). Rysunek 19 c przedstawia perspektywiczne rysunki orbitali  $2p_z$  w atomach azotu oraz zapełnionego orbitalu  $\pi$  i pustego orbitalu  $\pi^*$  w molekułe  $N_2$ . Podobnie jak orbitale  $2p_z$  także powstałe z nich orbitale  $\pi$  i  $\pi^*$  są symetryczne względem płaszczyzny  $xz$ , lecz nie są symetryczne

względem osi  $x$  łączącej oba jądra. Orbital  $\pi$  przypomina kształtem dwie kielbaski stanowiące swoje lustrzane odbicia względem płaszczyzny  $xy$ . Orbital  $\pi^*$  składa się z czterech rozłącznych i peryferyjnie położonych owalnych kształtów. Orbitale  $\pi$  i  $\pi^*$ , powstające z orbitali atomowych  $2p_y$ , mają taki sam kształt jak przedstawione na Rysunku 19 c orbitale  $\pi$  i  $\pi^*$  powstające z orbitali atomowych  $2p_z$ , z tą różnicą, że są one obrócone względem nich o  $90^\circ$  wokół osi  $x$ , a więc symetryczne względem płaszczyzny  $xy$ . Po obrocie „kielbaski” znajdują się nad i pod płaszczyzną rysunku. Wiązanie potrójne  $N\equiv N$  w molekułe  $N_2$  składa się zatem z dwóch wiązań  $\pi$  i jednego wiązania  $\sigma$ . Na ogół wiązanie pojedyncze tworzy się za pomocą elektronów  $\sigma$ , zaś w wiązaniu wielokrotnym jedno z wiązań tworzy się za pomocą elektronów  $\sigma$  a pozostałe – za pomocą elektronów  $\pi$ .



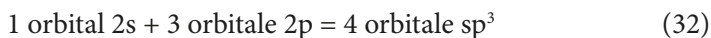
Rys. 20. Izomeria *cis-trans*

Ze względu na symetrię względem osi łączącej dwa jądra, wiązanie  $\sigma$  ma swobodę obrotu dookoła tej osi (o ile tej swobody nie ograniczają inne fragmenty molekuly) i dlatego wzory a i b na Rysunku 20 to ten sam związek chemiczny, 1,2-dichloroetan. Wiązania we wzorach a i b tworzą kąty proste, gdyż przestrzenną molekułę przedstawiono na jednej płaszczyźnie; w rzeczywistości kąty między wiązaniami zbliżone są do  $108^\circ$ . 1,2-dichloroetan ma różne konformacje, tzn. atomy chloru mogą znajdować się bliżej lub dalej od siebie, ale różne konformery znajdują się w stanie równowagi dynamicznej i nie sposób ich rozdzielić. Z drugiej strony, wiązanie podwójne złożone z wiązań  $\sigma$  i  $\pi$  (Rys. 19 b i c) takiej swobody obrotu nie posiada i wzory c (izomer *cis*) i d (izomer *trans*) to dwa różne związki chemiczne o odrębnych właściwościach fizycznych i chemicznych, które można rozdzielić i otrzymać w postaci czystej. Izomeria *cis-trans* występuje powszechnie, zwłaszcza w związkach organicznych.

Wiązania  $\sigma$  łączą ze sobą dwa atomy bezpośrednio sąsiadujące ze sobą w molekułach dwu- i wieloatomowych, w tym w związkach o budowie pierścieniowej i wielopierścieniowej. W przykładzie podanym na Rysunku 19 wiązanie  $\pi$  także łączy ze sobą dwa sąsiadujące atomy, jednak z połączenia orbitali  $p$  mogą także powstawać orbitale molekularne łączące ze sobą więcej niż dwa atomy. Mówimy wtedy o wielocentrowych orbitalach molekularnych. Takie orbitale występują w związkach aromatycznych, a występowanie wielocentrowych orbitali jest poniekąd fundamentem aromatyczności.

Ważnym osiągnięciem teorii orbitali molekularnych jest wyjaśnienie podobieństwa molekuł izoelektronowych, tzn. molekuł złożonych z jednakowej liczby atomów posiadających łącznie jednakową liczbę elektronów. Na przykład  $N_2$  i  $CO$  mają po 2 atomy i po 14 elektronów, a  $N_2O$  i  $CO_2$  mają po 3 atomy i po 22 elektrony. Pomimo że zbudowane z różnych pierwiastków, molekuly te zgodnie z modelem przedstawionym na Rysunku 19, mają podobne struktury elektronowe, a niewielkie różnice w energii poszczególnych orbitali są spowodowane głównie różnymi ładunkami jąder atomowych. Właściwości chemiczne w powyższych parach związków izoelektronowych różnią się diametralnie, natomiast ich właściwości fizyczne jak temperatura topnienia i wrzenia, temperatura i ciśnienie krytyczne i gęstość w stanie ciekłym są bardzo zbliżone.

Teoria orbitali zhybrydowanych wyjaśnia geometrię molekuł. Zgodnie z modelem przedstawionym w Tabeli 6 i na Rysunku 15, atom węgla ma w stanie podstawowym konfigurację  $1s^2 2s^2 2p^2$ , a więc w atomie tym występują dwa rodzaje elektronów walencyjnych (s i p). To sugeruje, że w molekułach  $CH_4$  i  $CCl_4$  atomy H i Cl są w różny sposób związane z atomem węgla (poprzez elektrony s lub p), a  $CH_3Cl$  posiada izomery (atom Cl związany poprzez elektron s lub poprzez elektron p). Eksperyment wskazuje natomiast, że atomy H w  $CH_4$  i atomy Cl w  $CCl_4$  są równocenne (mają identyczne właściwości), a  $CH_3Cl$  nie ma izomerów. Ten problem wyjaśnia teoria orbitali zhybrydowanych. Według niej orbitale atomowe mogą w związkach chemicznych ulegać wymieszaniu (hybrydyzacji) i powstają w ten sposób orbitale o odmiennych właściwościach, a zwłaszcza o innej symetrii niż oryginalne orbitale atomowe, np.

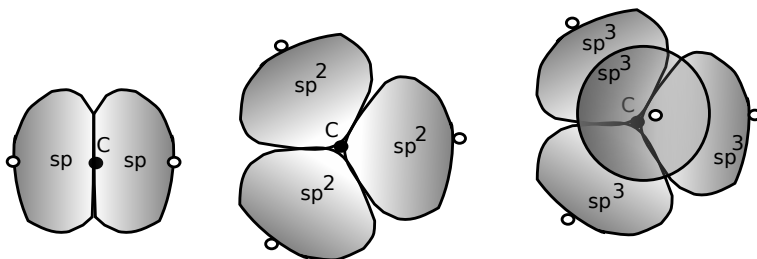


Liczba orbitali zhybrydowanych jest równa liczbie orbitali atomowych, z których powstały. W odróżnieniu od teorii orbitali molekularnych, nie ma orbitali zhybrydowanych antywiązących. Orbitale zhybrydowane oznacza się w ten sposób, że liczba w prawym górnym indeksie jest liczbą orbitali danego typu, które uległy wymieszaniu, ale jedynek się pomija, zatem nie piszemy  $s^1 p^3$ , lecz  $sp^3$ . Wszystkie orbitale powstałe wskutek wymieszania mają jednakową energię (pomimo nierówności 25 i 26), a przy ich zapełnianiu obowiązuje reguła Hunda, zatem w stanie podstawowym atom węgla może mieć konfigurację  $1s^2 (2sp^3)^4$ . W takich zapisie liczby w prawym górnym indeksie oznaczają zarówno liczbę orbitali (3), jak i liczbę elektronów (4).

Te same orbitale atomowe mogą ulegać różnym rodzajom hybrydyzacji, np. orbitale atomów węgla mogą ulegać nie tylko hybrydyzacji  $sp^3$ , lecz także hybrydyzacji  $sp$  i  $sp^2$ . Przy hybrydyzacji  $sp$  dwa, a przy hybrydyzacji  $sp^2$  jeden z oryginalnych orbitali p zachowuje swoje „normalne” właściwości.

Zhybrydowane orbitale  $sp$ ,  $sp^2$  i  $sp^3$  przedstawiono na Rysunku 21. Hybrydyzacji  $sp$ ,  $sp^2$  i  $sp^3$  mogą ulegać orbitale różnych atomów, a atom węgla omówimy

jako przykład. Czarne małe kółko symbolizuje centralny atom węgla, zaś białe kółka oznaczają położenie atomów (węgla lub innych pierwiastków), które tworzą z atomem centralnym wiązania  $\sigma$  powstające z udziałem jego orbitali zhybrydowanych (patrz Rysunek 18 i 19).



Rys. 21. Zhybrydowane orbitale  $sp$ ,  $sp^2$  i  $sp^3$  – rysunki perspektywiczne przedstawiające obszary o wysokiej gęstości chmury elektronowej

Dla dwóch orbitali  $sp$  obszary o wysokiej gęstości chmury elektronowej mają kształty zbliżone do odcinków kuli symetrycznych względem osi  $x$ . Kierunek wiązań  $\sigma$  utworzonych z udziałem orbitali  $sp$  jest także zgodny z kierunkiem osi  $x$ , wobec czego centralny atom węgla i dwa związane z nim atomy leżą na jednej prostej. Na przykład w molekule etynu ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ) kąt  $\text{H-C-C}$  wynosi  $180^\circ$ . Ten wynik nie jest oczywisty, gdyż generalnie trzy punkty nie muszą leżeć na jednej prostej i w wielu molekułach o budowie liniowej kąty między wiązaniami są różne od  $180^\circ$ . Orbitalom  $sp$  towarzyszą orbitale  $2p_y$  i  $2p_z$  o kształtach przedstawionych na Rysunku 19 c, symetryczne odpowiednio względem osi  $y$  i  $z$ . Biorą one udział w tworzeniu wiązań  $\pi$ . Hybrydyzacja  $sp$  występuje tam, gdzie atomy węgla tworzą wiązania podwójne i potrójne.

Dla trzech orbitali  $sp^2$  obszary o wysokiej gęstości chmury elektronowej mają kształty zbliżone do klinów kulistych (*spherical wedges*) symetrycznych względem osi leżących w płaszczyźnie  $xy$  i tworzących ze sobą kąty  $120^\circ$ . Kierunek wiązań  $\sigma$  utworzonych z udziałem orbitali  $sp^2$  jest w przybliżeniu zgodny z kierunkiem tych osi, w każdym razie centralny atom węgla i trzy związane z nim atomy leżą w jednej płaszczyźnie. Na przykład molekula etenu ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) jest płaska. Ten wynik nie jest oczywisty, gdyż generalnie cztery punkty (Rys. 21), a tym bardziej sześć (atomy w molekule etenu), nie muszą leżeć w jednej płaszczyźnie. Zagadnienie kątów między wiązaniami przy hybrydyzacji  $sp^2$  (np. w molekule etenu) jest bardziej złożone niż przy hybrydyzacji  $sp$ . Kąt między wiązaniami jest wynikiem wzajemnego odpychania chmur elektronowych. Przy dwóch chmurach elektronowych (hybrydyzacja  $sp$ ) w stanie o najniższej energii te chmury elektronowe są od siebie maksymalnie oddalone, a więc kąt między wiązaniami jest równy  $180^\circ$  bez względu na to, z jakimi atomami jest związany atom centralny. Przy trzech

chmurach elektronowych stan o najniższej energii zależy od funkcji opisującej gęstość tych chmur (patrz np. Rysunek 12–14), a rozkład gęstości zależy od elektroujemności atomów powiązanych z atomem centralnym wiązaniami  $\sigma$ . Na przykład w molekule etenu centralny atom węgla związany jest z jednym atomem węgla ( $\chi = 2,5$ ) i dwoma atomami wodoru ( $\chi = 2,1$ ) i ta niewielka różnica elektroujemności sprawia, że kąty H-C-H i H-C-C w molekule etenu nieco odbiegają od „oczekiwanej” wartości  $120^\circ$ . Gdy jednak wszystkie trzy atomy związane z atomem centralnym są jednakowe (np. w jonie azotanowym V), to hybrydyzacja  $sp^2$  atomu centralnego prowadzi do kąta między wiązaniami (w tym wypadku O-N-O) równego dokładnie  $120^\circ$ . Orbitalom  $sp^2$  towarzyszą orbitale  $2p_z$  o kształtach przedstawionych na Rysunku 19 c, symetryczne względem osi z. Biorą one udział w tworzeniu wiązań  $\pi$ . Hybrydyzacja  $sp^2$  występuje tam, gdzie atomy węgla tworzą wiązania podwójne.

Dla czterech orbitali zhybrydyzowanych  $sp^3$  obszary o wysokiej gęstości chmury elektronowej mają kształty zbliżone do wycinków kuli, symetrycznych względem osi tworzących ze sobą kąty  $109,5^\circ$ . Kierunek wiązań  $\sigma$  utworzonych z udziałem orbitali  $sp^3$  jest w przybliżeniu zgodny z kierunkiem tych osi. Centralny atom węgla (Rys. 21) znajduje się w środku czworościanu foremnego, a cztery jednakowe atomy związane z atomem centralnym (np. w molekule metanu) znajdują się w jego wierzchołkach. Gdy jednak centralny atom węgla związany jest w różnymi atomami (np. w molekule etanu z trzema atomami wodoru i jednym atomem węgla), to niewielka różnica elektroujemności sprawia, że kąty (np. H-C-H i H-C-C w molekule etanu) nieco odbiegają od „oczekiwanej” wartości  $109,5^\circ$  z powodu opisanego wyżej przy omawianiu hybrydyzacji  $sp^2$ . Hybrydyzacja  $sp^3$  występuje tam, gdzie atomy węgla tworzą wyłącznie wiązania pojedyncze. W łańcuchach złożonych z wielu atomów węgla połączonych wiązaniami pojedynczymi wszystkie kąty C-C-C mają około  $109,5^\circ$ , a więc łańcuchy te tworzą trójwymiarowe linie łamane. Wiązanie pojedyncze ma swobodę obrotu wokół osi wiązania, dzięki czemu łańcuch węglowy jest giętki i może przyjmować różne kształty (konformacje).

Hybrydyzacja  $sp^3$  wyjaśnia także budowę molekuł wody i amoniaku. Atom tlenu ma sześć elektronów walencyjnych, a więc w stanie podstawowym na dwóch jego orbitalach  $sp^3$  znajdują się pary elektronowe, a na dwóch pozostałych – niesparowane elektrony. Za pomocą niesparowanych elektronów atom tlenu wytwarza dwa wiązania  $\sigma$  z atomami wodoru. Wokół jądra tlenu w molekule wody znajdują się cztery chmury elektronowe o kształtach przedstawionych na Rysunku 21, jednak w odróżnieniu od molekuly metanu, chmury te mają różne kształty. Niewiążące pary elektronowe są silnie przyciągane przez bardzo elektroujemny atom tlenu, przez co obszar o wysokiej gęstości chmury elektronowej znajduje się blisko jądra tlenu. Wiążące pary elektronowe są przyciągane przez atom tlenu, ale są także (znacznie słabiej) przyciągane przez atom wodoru. Przyciąganie

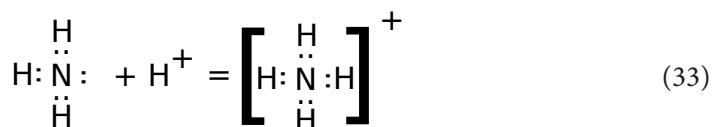


przez atom wodoru sprawia, że obszar o wysokiej gęstości chmury elektronowej znajduje się dalej od jądra tlenu niż w przypadku par niewiązanych. Chmury elektronowe położone najbliżej jądra tlenu znajdują się także najbliżej siebie i zgodnie z prawem Coulomba najsilniej się odpychają, co wpływa na kąty między wiązaniami. Chmury elektronowe z niewiązącymi parami elektronowymi odpychają się najsilniej i kąt między ich osiami symetrii jest największy. Odpychanie między chmurami elektronowymi z wiążącymi i niewiązącymi parami elektronowymi jest nieco słabsze, a odpychanie między chmurami elektronowymi z wiążącymi parami elektronowymi jest najsłabsze i dlatego kąt H-O-H w molekuie wody jest mniejszy niż kąt H-C-H w molekuie metanu i wynosi 105°. Podobne rozumowanie można przeprowadzić dla molekuły amoniaku z tą różnicą, że w molekuie amoniaku jest tylko jedna niewiążąca para elektronowa, a kąt H-N-H wynosi 106,7°.

Podane przykłady hybrydyzacji sp, sp<sup>2</sup> i sp<sup>3</sup> odnoszą się do pierwiastków drugiego okresu. Orbitale atomów pierwiastków kolejnych okresów mogą ulegać hybrydyzacji z udziałem orbitali s, p i d. Na przykład hybrydyzacja d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> tłumaczy równocенność wiązań w molekułach, w których atom centralny łączy się z sześcioma atomami tego samego pierwiastka. Takie molekuły mają kształt ośmiościanu foremego: atom centralny znajduje się w jego środku, a pozostałe atomy – w jego wierzchołkach.

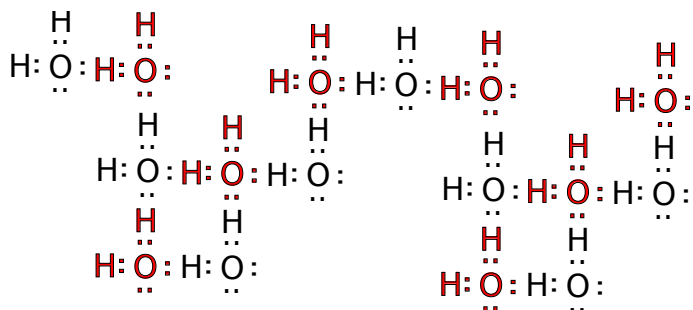
Wiązanie koordynacyjne jest szczególnym rodzajem wiązania atomowego, w którym wiążąca para elektronowa pochodzi od jednego z atomów, a nie jak w dotychczas omawianych wiązaniach atomowych – po jednym elektronie z każdego atomu. Szczególną zdolność do tworzenia wiązań koordynacyjnych mają najbardziej elektroujemne atomy: F, O, N i Cl. Atomy tych pierwiastków w ich związkach posiadają niewiązące pary elektronowe.

Amoniak roztwarza się w wodzie i w kwasach, tworząc jony amonowe:



W jonie amonowym wszystkie cztery atomy wodoru są równocenne. Według modelu Lewisa reakcję (33) można opisać następująco: co prawda w molekuie amoniaku wszystkie atomy mają już konfigurację gazu szlachetnego, ale dzięki niewiążącej parze elektronowej atomu azotu konfigurację gazu szlachetnego uzyskuje także jon wodorowy. Według teorii orbitali zhybrydyzowanych w molekuie amoniaku trzy orbitale sp<sup>3</sup> atomu azotu tworzą z orbitalami 1s atomów wodoru wiązania σ, a na czwartym znajduje się niewiążąca para elektronowa. Pod wpływem jonu wodorowego ta niewiążąca para elektronowa przekształca się w parę wiążącą. Jon amonowy ma właściwości podobne do jednododatnich kationów metali 1

grupy układu okresowego, pomimo że jest złożony tylko z atomów niemetalu. Wiązanie koordynacyjne, w którym atom wodoru lub jon wodorowy przyłącza się do niewiążącej pary elektronowej, nazywamy wiązaniem wodorowym.

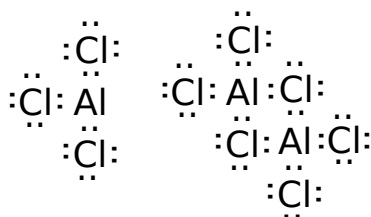


Rys. 22. Wiązania wodorowe w wodzie. Kolor zastosowano jedynie po to, by ułatwić rozróżnienie poszczególnych molekuł

Przyjrzyjmy się bliżej atomowi wodoru w molekułce wody. Z pozoru atomy wodoru mają konfigurację helu, ale ze względu na różnicę elektroujemności między O i H, gęstość chmury elektronowej w wiązaniu O-H jest duża w pobliżu atomu tlenu i mała w pobliżu atomu wodoru. Molekuła wody ma więc charakter dipolowy: atom tlenu jest nośnikiem ładunku ujemnego, a atomy wodoru są nośnikami ładunków dodatnich. Dlatego też podobnie jak proton w reakcji (33) także atom wodoru w molekułce wody uzupełnia deficyt elektronów, przyłączając się do niewiążącej pary elektronowej. Molekuła wody ma tę wyjątkową właściwość, że posiada dwa atomy wodoru (z deficytem elektronów) i dwie niewiążące pary elektronowe, dzięki czemu jedna molekuła wody może tworzyć wiązania wodorowe nawet z czterema innymi molekułkami: z dwiema poprzez atomy wodoru i z kolejnymi dwiema poprzez niewiążące pary elektronowe atomu tlenu. Prowadzi to do utworzenia polimerycznych struktur jak na Rysunku 22. Mogą to być to dimery, trimery, różne struktury łańcuchowe i pierścieniowe oraz struktury 3D. Struktury te są bardzo dynamiczne i pozostają w równowadze z monomerami. Podobne struktury tworzą się w amoniaku i fluorowodorze. Ze względu na polimeryczną budowę, te związki chemiczne wykazują niezwykle właściwości fizyczne i chemiczne, np. woda i amoniak pomimo (formalnie) najniższych mas cząsteczkowych mają wyższe temperatury topnienia i wrzenia niż związki innych pierwiastków odpowiednio 16 i 15 grupy z wodorem, zaś HF obok anormalnie wysokiej temperatury wrzenia jest słabym kwasem, w odróżnieniu od związków innych pierwiastków 17 grupy z wodorem, które są mocnymi kwasami.

Wodór nie jest jedynym pierwiastkiem tworzącym wiązania koordynacyjne z donorami niewiążących par elektronowych. Wiązanie koordynacyjne pozwala wyjaśnić właściwości chlorku glinu. Co prawda występują jony  $\text{Al}^{3+}$  o strukturze

elektronowej neonu, ale chlorek glinu nie ma budowy jonowej. W odróżnieniu od związków o budowie jonowej, chlorek glinu nie przewodzi prądu w stanie ciekłym i ma niską temperaturę wrzenia. Przyjmujemy więc, że pomimo znacznej różnicy elektroujemności między Al i Cl, w chlorku glinu występuje wiązanie atomowe. W monomerze chlorku glinu (Rys. 23) atom glinu posiadający trzy elektrony walencyjne (Rys. 15) nie ma konfiguracji gazu szlachetnego, więc taki monomer jest niestabilny. W cyklicznym dimerze (Rys. 23) atomy glinu uzyskują konfigurację argonu dzięki niewiążącym parom elektronowym atomów chloru z drugiej molekuly  $\text{AlCl}_3$  wchodzącej w skład dimeru. Dlatego też bardziej właściwym wzorem jest  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ .



Rys. 23. Monomer i dimer chlorku glinu

Inne przykłady wiązania koordynacyjnego zostały przedstawione w rozdziale poświęconym reakcjom chemicznym. Na zakończenie tego rozdziału przypominam, że wielu typów wiązań nie można wyjaśnić w ramach prezentowanych tu modeli.

## 4. Reakcje chemiczne

Chemia zajmuje się układami, których skład się zmienia, czyli w których zachodzą przemiany chemiczne. Wiązania chemiczne nie są wieczne: jedne wiązania chemiczne ulegają zerwaniu, a inne w tym samym czasie powstają. W układzie znajdującym się w stanie równowagi dynamicznej też zachodzą reakcje chemiczne, jednak szybkość tych reakcji jest równa szybkości reakcji odwrotnych i w rezultacie nie prowadzą one do zmiany składu.

Zacniemy od klasyfikacji reakcji chemicznych. W odróżnieniu od typów wiązań chemicznych wymienionych na początku 3. rozdziału, przedstawiona tu klasyfikacja reakcji chemicznych obejmuje wiele różnych kryteriów, toteż ta sama reakcja może należeć do wielu typów równocześnie. W odróżnieniu od typów wiązań przedstawionych na wstępie 3. rozdziału, w których między jednym i drugim typem rozciąga się spektrum wiązań o charakterze pośrednim (Rys. 17), zaliczenie lub niezaliczenie reakcji do poszczególnych typów ma często charakter zerojedynkowy.

Reakcje można podzielić ze względu na charakter substratów i produktów. Reakcje syntezy, np.



to reakcje, w których z pierwiastków powstają związki chemiczne lub w których mniejsze molekuly łączą się ze sobą, tworząc większe, a więc reakcje typu  $A + B = AB$ . Reakcja syntezy zapisana wspak (produkty stają się substratami, a substraty – produktami) nie jest reakcją syntezy. Reakcja (34) jest jedną z najważniejszych reakcji w przemyśle chemicznym i stanowi m.in. podstawę produkcji nawozów azotowych. Aby ją przeprowadzić w praktyce potrzebna jest wysoka temperatura, wysokie ciśnienie i katalizator (nie próbuj robić tego w domu!).

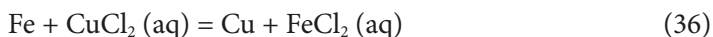
Reakcje analizy, np.



to reakcje, w których związki chemiczne rozkładają się na pierwiastki lub w których większe molekuly rozkładają się, tworząc mniejsze, a więc reakcje typu  $AB = A + B$ . Reakcja analizy zapisana wspak jest reakcją syntezy, nie jest zaś reakcją analizy. Natomiast reakcja syntezy zapisana wspak jest reakcją analizy. Reakcja (35) jest

znana od wieków i służy do produkcji wapna z łatwo dostępnego surowca. Do jej przeprowadzenia nie jest potrzebna specjalna aparatura – wystarczy ogrzać  $\text{CaCO}_3$  do około  $1000^\circ\text{C}$ . Wapno palone nie jest trwałe w temperaturze pokojowej, gdyż pod wpływem atmosferycznego  $\text{CO}_2$  zachodzi powoli reakcja odwrotna do (35). Trwałe jest natomiast, gdy znajduje się w hermetycznym naczyniu izolowanym od atmosfery.

Reakcje wymiany, np.



to reakcje typu  $\text{AB} + \text{C} = \text{AC} + \text{B}$ , gdzie A, B i C są atomami, jonami lub fragmentami molekuł. Skrót (aq) oznacza, że dany reagent znajduje się w roztworze wodnym. Reakcja wymiany nie jest ani reakcją syntezy, ani reakcją analizy. Reakcja wymiany zapisana wstecz jest też reakcją wymiany. Reakcję (36) można przeprowadzić w warunkach domowych. Żelazna blaszka zanurzona w roztworze  $\text{CuCl}_2$  zmienia kolor ze srebrzystoszarego na brązowy, co świadczy o wydzieleniu się na jej powierzchni metalicznej miedzi. Jednocześnie niebieskozielony roztwór odbarwia się. Roztwory  $\text{FeCl}_2$  są bladezielone, ale kolor ten jest widoczny tylko w grubej warstwie stężonego roztworu.

Reakcje podwójnej wymiany, np.



to reakcje typu  $\text{AB} + \text{CD} = \text{AD} + \text{CB}$ , gdzie A, B, C i D są atomami, jonami lub fragmentami molekuł. Symbol  $\downarrow$  oznacza wytrącanie trudno rozpuszczalnego osadu. Reakcja podwójnej wymiany nie jest ani reakcją syntezy ani reakcją analizy. Reakcja podwójnej wymiany zapisana wstecz jest też reakcją podwójnej wymiany. Reakcję (37) można przeprowadzić w warunkach domowych. Po zmieszaniu dwóch przezroczystych roztworów w zależności od stężenia  $\text{NaCl}$  i  $\text{AgNO}_3$  oraz od proporcji, w jakich je zmieszano, obserwujemy zmętnienie lub biały osad na dnie naczynia. Reakcja (37) może służyć do wykrywania srebra w roztworze, gdyż chlorki większości metali są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Reakcje podwójnej wymiany występują też w chemii organicznej (Nagroda Nobla w 2005 roku).

Podział na reakcje syntezy, analizy, wymiany i podwójnej wymiany nie obejmuje wszystkich reakcji, tzn. są reakcje, które nie zaliczają się do żadnej z tych kategorii.

Podział reakcji ze względu na efekt cieplny jest niezależny od podziału ze względu na charakter substratów i produktów. Reakcje syntezy, analizy i wymiany mogą być zarówno egzotermiczne, jak i endotermiczne. W reakcjach egzotermicznych np.



wydziela się ciepło, zaś w reakcjach endotermicznych np.



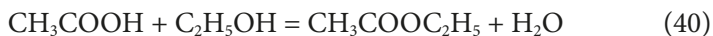
ciepło jest pochłaniane. Reakcja egzotermiczna zapisana wspan jest reakcją endotermiczną i odwrotnie. Efekt cieplny reakcji można wyrazić za pomocą liczby i zależy on od warunków reakcji (ciśnienie, temperatura, stężenia reagentów). Ze względu na efekt cieplny mamy więc raczej ciągle spektrum reakcji niż zerojedynkowy podział na reakcje egzo- i endotermiczne. Efekty cieplne reakcji omówimy bardziej szczegółowo w rozdziale poświęconym termodynamice chemicznej. Mechanizm reakcji (38) jest bardzo złożony i omówimy go w rozdziale poświęconym kinetyce chemicznej. Reakcja (39) ma ogromny wpływ na procesy zachodzące w przyrodzie ożywionej i nieożywionej oraz w technice i omówimy ją szczegółowo w dalszej części tego rozdziału. Na ogół w temperaturze pokojowej reakcje egzotermiczne zachodzą spontanicznie. Sposoby określania kierunku reakcji omówimy szczegółowo w rozdziale poświęconym termodynamice chemicznej.

Podział reakcji ze względu na zmiany stopnia utlenienia jest niezależny od podziału ze względu na charakter substratów i produktów oraz ze względu na efekt cieplny. Reakcje syntezy, analizy i wymiany oraz reakcje egzo- jak i endotermiczne mogą być lub nie być reakcjami utleniania i redukcji. Spośród przykładów omawianych w tym rozdziale, reakcje (34), (36) i (38) są, zaś reakcje (35), (37) i (39) nie są reakcjami utleniania i redukcji. Reakcja utleniania i redukcji zapisana wspan jest także reakcją utleniania i redukcji. Podział reakcji na te, które są i te, które nie są reakcjami utleniania i redukcji obejmuje wszystkie reakcje, tzn. nie ma reakcji, która nie należałaby do jednej z tych dwóch kategorii. Warto zwrócić uwagę na semantyczny detal: termin „reakcja utleniania i redukcji” oznacza jeden a nie dwa rodzaje reakcji. Reakcje utleniania i redukcji omówimy szczegółowo w rozdziałach poświęconych elektrochemii i korozji.

Podział reakcji ze względu na odwracalność jest niezależny od podziału ze względu na charakter substratów i produktów oraz ze względu na zmiany stopnia utlenienia, a więc reakcje syntezy, analizy i wymiany oraz reakcje, które są lub nie są reakcjami utleniania i redukcji, mogą być zarówno odwracalne jak i nieodwracalne. Odwracalność reakcji jest natomiast w pewnym stopniu związana z efektem cieplnym (zagadnienie to omówimy w rozdziale poświęconym termodynamice chemicznej) i podobnie jak w podziale pod względem efektu cieplnego mamy raczej ciągle spektrum reakcji ze względu na odwracalność niż zerojedynkowy podział na reakcje odwracalne i nieodwracalne.

O reakcji odwracalnej mówimy, gdy w mieszaninie poreakcyjnej w stanie równowagi znajdują się mierzalne ilości produktów i substratów, a ich

wzajemne proporcje zależą od warunków reakcji (ciśnienie, temperatura, stężenia reagentów). Typową reakcją odwracalną jest estryfikacja np.



Po zmieszaniu substratów w temperaturze pokojowej otrzymujemy mieszaninę zawierającą kwas, alkohol, ester i wodę. Po osiągnięciu pewnego stopnia przereagowania nawet bardzo długi czas oczekiwania i katalizatory nie są w stanie zwiększyć stopnia przereagowania. Jeżeli zmieszamy w jednym naczyniu 1 mol kwasu octowego z 1 molem etanolu, a w drugim naczyniu 1 mol octanu etylu z 1 molem wody, to po dostatecznie długim czasie w obu naczyniach powinniśmy otrzymać mieszaniny o tym samym składzie.

O reakcji nieodwracalnej mówimy, gdy w mieszaninie poreakcyjnej w stanie równowagi znajdują się produkty i brak jest substratów. Typowymi reakcjami nieodwracalnymi są reakcje spalania związków organicznych np.



Reakcja (41) jest podstawą działania kocherów turystycznych, jak również laboratoryjnych palników spirytusowych, jakkolwiek w tych źródłach ciepła poza reakcją (41) zachodzą także reakcje uboczne. Nie ma możliwości przeprowadzenia reakcji (41) wstak. Generalnie reakcja odwracalna zapisana wstak jest także reakcją odwracalną, zaś reakcję nieodwracalną można zapisać wstak na papierze, ale nie można takiej reakcji odwrotnej przeprowadzić w praktyce.

Powyższe klasyfikacje obejmują wszystkie lub przynajmniej wielką liczbę reakcji. Poniżej omówimy kilka ważnych typów reakcji, które nie mają charakteru klasyfikacji (gdyż obejmują niewielką liczbę reakcji), natomiast które mają duże znaczenie w technice.

W reakcji zobojętniania kwas reaguje z zasadą w roztworze wodnym, a produktami ich reakcji są sól i woda, np.



Nazwa reakcji pochodzi stąd, że z dwóch bardzo reaktywnych i niebezpiecznych substratów powstają znacznie mniej reaktywne produkty. Ponieważ mocne kwasy i zasady oraz ich sole są w roztworach wodnych zdysocjowane na jony, reakcja (42) sprowadza się do:



która to reakcja jest odwrotna w stosunku do reakcji (39), czyli reakcji dysocjacji wody. Zapis (43) wyjaśnia, że bez względu na charakter kwasu i zasady, np. jeżeli

zamiast HCl i NaOH reagują ze sobą  $\text{HNO}_3$  i KOH, w istocie mamy do czynienia z tą samą reakcją. Reakcja zobojętniania nie jest reakcją utleniania i redukcji, natomiast jest reakcją egzotermiczną (efekt cieplny nie zależy od rodzaju kwasu i zasady). Od rodzaju kwasu i zasady zależy natomiast jej odwracalność. W formie zapisanej w równaniu (42) reakcja zobojętniania jest reakcją podwójnej wymiany, ale równanie (43) tego nie potwierdza.

W reakcjach hydrolizy i hydratacji woda jest jednym z substratów. Reakcja hydrolizy jest reakcją podwójnej wymiany zaś reakcja hydratacji jest reakcją syntezy i polega na przyłączaniu wody do różnych substancji. Woda jest nie tylko najważniejszym rozpuszczalnikiem, ale też reaguje z wieloma substancjami. Ze względu na powszechne występowanie wody, reakcje hydrolizy i hydratacji mają duży wpływ na procesy zachodzące w przyrodzie ożywionej i nieożywionej oraz w technice. Hydrolizę soli omówimy szczegółowo w dalszej części tego rozdziału. Jako przykład reakcji hydrolizy można podać hydrolizę estrów, np. reakcję odwrotną do reakcji (40). Przykładem hydratacji jest przyłączenie wody do CaO z wytworzeniem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Wodorotlenek wapnia jako produkt techniczny nosi nazwę wapna hydratyzowanego.

Zwykle hydratacja jonów nie jest traktowana jak reakcja chemiczna. Hydratacja jest szczególnym przypadkiem solwatacji, czyli oddziaływania jonów z molekułami rozpuszczalnika. W skróconym zapisie reakcji chemicznych np. (33), (42) i (43) hydratację jonów się pomija. To właśnie dzięki hydratacji sole w roztworach wodnych są zdysocjowane na jony. Jony w roztworze otoczone są molekułami wody zorientowanymi w ten sposób, że w powłokach hydratacyjnych anionów atomy wodoru są zwrócone w kierunku anionu, zaś w powłokach hydratacyjnych kationów atomy tlenu są zwrócone w kierunku kationu. Dzięki powłokom hydratacyjnym jony są duże, a przez to stabilne, gdyż duży dystans między jonami osłabia przyciąganie coulombowskie. Poszczególnym jonom nie można przypisać konkretnych liczb molekuł wody wchodzących w skład ich powłok hydratacyjnych. Pole elektryczne wytworzone przez jon najbardziej wpływa na orientację molekuł wody bezpośrednio z nim sąsiadujących, ale – w mniejszym stopniu – wpływa także na molekuły w drugiej, a nawet trzeciej warstwie. Stopień hydratacji jonów jest najwyższy dla małych jonów o dużym ładunku. Paradoksalnie więc w roztworze wodnym małe jony (wraz z powłokami hydratacyjnymi) mogą mieć większy efektywny rozmiar niż duże jony. Sole mają budowę jonową nie tylko w roztworze, ale też w stanie krystalicznym, więc proces roztwarzania soli w wodzie nie jest procesem ich dysocjacji, lecz raczej procesem hydratacji jonów. Do dysocjacji pod wpływem rozpuszczalnika dochodzi natomiast w przypadku HCl. Czysty chlorowódor jest zbudowany z molekuł, które dopiero pod wpływem rozpuszczalnika rozpadają się na jony.

W reakcji izomeryzacji jest tylko jeden substrat i jeden produkt – są nimi izomery czyli związki chemiczne o jednakowych wzorach sumarycznych lecz różnych strukturach. Najbardziej znaną reakcją izomeryzacji jest przekształcenie izocya-

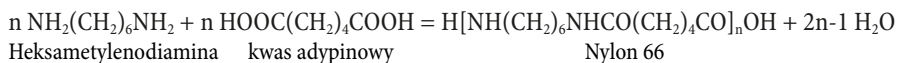


nianu amonu w mocznik pod wpływem ogrzewania. Reakcja ta przyczyniła się do obalenia panującej jeszcze 200 lat temu teorii *vis vitalis*, według której związki chemiczne wytwarzane przez żywe organizmy (w tym mocznik) nie mogły być otrzymane na drodze syntezy. Obalenie teorii *vis vitalis* zaowocowało rozwojem syntetycznej chemii organicznej.

Tworzenie polietylenu z etenu:



gdzie  $n$  jest dużą liczbą naturalną, jest przykładem reakcji polimeryzacji. Jest to reakcja syntezy, jednak w odróżnieniu od reakcji (34), produkt jest związkiem wielkocząsteczkowym. Polietylen jest najpopularniejszym polimerem i wytwarzany jest w wielu odmianach różniących się m.in. masą cząsteczkową. W skrypcie *Nanocząstki i nanotechnologie*, wydanym przez Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, polimerom poświęcono cały rozdział. Reakcja (44) jest najprostszym przykładem polimeryzacji, w której bierze udział tylko jeden rodzaj monomerów. Gdy występuje więcej rodzajów monomerów, mówimy o kopolimeryzacji, która jest rodzajem polimeryzacji. Reakcja (44) jest przykładem reakcji polimeryzacji, w której brak produktów ubocznych i w której z monomeru (monomerów) powstaje tylko polimer. Reakcję tworzenia związków wielkocząsteczkowych z wydzieleniem produktów ubocznych nazywamy polikondensacją, która jest rodzajem polimeryzacji, np.



(45)

W nylonie 66 występuje wiązanie peptydowe (NHCO), które łączy aminokwasy w białkach. Nylon jest nazwą handlową popularnych tworzyw sztucznych, poliamidów, zaś cyfra 6 oznacza liczbę atomów węgla w molekułach heksametylenodiaminy i kwasu adypinowego.

Reakcje (34)–(45) zapisane są w ten sposób, że po lewej stronie znajdują się substraty, a po prawej produkty, zatem reakcja przebiega z lewa na prawo. Za wyjątkiem reakcji (39), której równowaga jest zdecydowanie przesunięta w lewo, pozostałe reakcje można w sprzyjających warunkach przeprowadzić w ten sposób, by w mieszaninie poreakcyjnej znalazły się głównie produkty.

Papier jest cierpliwy i można na nim zapisać dowolną reakcję, jednak w praktyce bardzo przydatna jest wiedza, czy dana reakcja zajdzie w kierunku zapisanym czy raczej w odwrotnym. Zasady określania kierunku reakcji omówimy dokładnie w rozdziale poświęconym termodynamice chemicznej. Tu omówimy praktyczne reguły pozwalające na określenie kierunku reakcji bez korzystania z danych termodynamicznych i bez wykonywania obliczeń.

W roztworach wodnych reakcje jonowe zachodzą w takim kierunku, że jeden z produktów opuszcza środowisko reakcji jako trudno rozpuszczalny osad. Potraktujmy reakcję (37) jako odwracalną. Biorąc pod uwagę, że sole w roztworze są zdysocjowane na jony i pomijając te jony, które powtarzają się po dwóch stronach równania reakcji (37), można ją sprowadzić do:



Jony  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Cl}^-$  jako składniki rozpuszczalnych soli (lewa strona równań (37) i (46)) mają swobodę ruchu, mogą więc zderzać się z innymi jonami i z kryształami  $\text{AgCl}$ . W przeciwieństwie do nich, większość jonów wchodzących w skład kryształów  $\text{AgCl}$  jest „uwięziona” w ich środku i nie ma możliwości oddziaływania z jonami w roztworze. Dlatego też reakcja (46) może zajść w kierunku z prawa na lewo jedynie dla tych jonów, które znajdują się na powierzchni kryształu, a te stanowią mniejszość. Stąd też dopóki stężenia jonów po lewej stronie reakcji (46) są dostatecznie wysokie, uprzywilejowany jest kierunek z lewa na prawo bez względu na to, jak wielka ilość krystalicznego  $\text{AgCl}$  znajduje się w układzie. Generalnie, jeżeli w zmieszanych ze sobą roztworach znajdzie się para jonów, które tworzą ze sobą trudno rozpuszczalną sól, to wynikiem reakcji będzie utworzenie takiej soli. Reguła ta znajduje zastosowanie w analizie jakościowej kationów i anionów.

W fazach skondensowanych reakcje zachodzą w takim kierunku, że jeden z produktów opuszcza środowisko reakcji jako gaz. Potraktujmy reakcję (35) jako odwracalną. W temperaturze  $1000^\circ\text{C}$   $\text{CaCO}_3$  i  $\text{CaO}$  są nielotnymi ciałami stałymi i nie mają możliwości opuszczenia wapiennika, natomiast  $\text{CO}_2$  jest gazem. Uwolniony  $\text{CO}_2$  miesza się spontanicznie ze składnikami powietrza i już do wapiennika nie wraca.

Kolejna praktyczna reguła to reguła przekory: reakcja zachodzi w takim kierunku, aby zmniejszyć skutki zmiany spowodowanej w układzie przez czynnik zewnętrzny. Oczywiście słowo przekora jest tu użyte w znaczeniu przenośnym i w żadnym razie nie zamierzamy przypisywać tej cechy materii nieożywionej. Naukowe podstawy reguły przekory omówimy w rozdziale poświęconym termodynamice chemicznej. Zmiana w układzie może dotyczyć stężeń składników, temperatury i ciśnienia. Reguła przekory wskazuje na możliwość wymuszenia przebiegu reakcji w pożądanym kierunku poprzez zmianę warunków. Reakcję możemy wymusić dostarczając substratów (lub usuwając jej produkty). „Przekora” polega na tym, że zachodząca reakcja zapobiega wzrostowi stężenia substratów (lub spadkowi stężenia produktów), do którego prowadzi nasze działanie. Na przykład reakcję (33) można przesunąć w prawo, dodając kwasu, i w ten sposób zwiększając stężenie jonów  $\text{H}^+$ . „Przekora” polega na tym, że pomimo dodatku kwasu roztwór nie staje się bardziej kwaśny, gdyż kwas jest zobojętniany przez amoniak. Reakcję (35) można przesunąć w prawo, pozwalając, aby utworzony  $\text{CO}_2$  mógł opuścić środowisko reakcji. Ogrzewając  $\text{CaCO}_3$  w zamkniętym naczyniu szybko dojdziemy

do tak wysokiego ciśnienia CO<sub>2</sub>, że układ osiągnie stan równowagi. „Przekora” polega na tym, że powstający w reakcji CO<sub>2</sub> zapobiega spadkowi jego stężenia w reaktorze. Reakcja endotermiczna przesuwają się na prawo, zaś egzotermiczna na lewo przy wzroście temperatury. Reakcja (35) jest reakcją endotermiczną, a więc ogrzewanie przesuwają ją na prawo. „Przekora” polega na tym, że temperatura w piecu nie wzrasta pomimo stałego dostarczania ciepła. Dostarczana energia jest bowiem zużywana na podtrzymywanie reakcji endotermicznej. Reakcja odwrotna do (35) jest reakcją egzotermiczną. Oziębiając zatem CaO w obecności CO<sub>2</sub> otrzymamy z powrotem CaCO<sub>3</sub>. „Przekora” polega na tym, że pomimo odprowadzania ciepła, temperatura spada powoli, gdyż zachodzi reakcja egzotermiczna.

Równowaga reakcji, w których reagentami są gazy, może (lecz nie musi) być wrażliwa na zmiany ciśnienia. W fazach skondensowanych wpływ ciśnienia na przebieg reakcji jest niewielki i spektakularne efekty można uzyskać dopiero przy ciśnieniu rzędu setek MPa (w gazach wystarczy kilkaset kPa). Reakcja zachodząca ze spadkiem objętości przesuwają się na prawo, zaś reakcja zachodząca ze wzrostem objętości na lewo, przy wzroście ciśnienia. Reakcja (35) powoduje wzrost objętości, gdyż CO<sub>2</sub> zajmuje większą objętość niż reagenty stałe. Przy wysokim ciśnieniu CO<sub>2</sub> reakcja zajdzie zatem w lewo. „Przekora” polega na tym, że część CO<sub>2</sub> zostanie związana przez CaO, co hamuje wzrost ciśnienia. Reakcja (34) powoduje spadek objętości, gdyż z 4 moli substratów powstają 2 mole produktów. Przy wysokim ciśnieniu reakcja zajdzie zatem w prawo. „Przekora” polega na tym, że spadek ogólnej liczby moli gazów w układzie wskutek zachodzącej reakcji hamuje wzrost ciśnienia.

W dalszej części tego rozdziału skupimy się na reakcjach zachodzących w roztworach wodnych. Dla określenia składu roztworu będziemy się posługiwać stężeniem molowym oznaczanym jako *c* lub przez umieszczenie wzoru związku chemicznego w nawiasie kwadratowym. Ilekroć będzie mowa o stężeniu (bez przymiotnika), domyślnie chodzi o stężenie molowe. Popularność stężenia molowego w chemii wynika stąd, że roztwory o znanym stężeniu molowym jest łatwo otrzymać, zaś precyzyjne odmierzenie objętości roztworów jest znacznie łatwiejsze niż precyzyjne ważenie. Znając objętość roztworu o znanym stężeniu znamy też ilość substancji rozpuszczonej. Stężenie molowe ma także wady, np. z powodu rozszerzalności cieplnej roztworu zmienia się ono wraz ze zmianą temperatury. Objętość roztworów nie jest addytywna, tzn. objętość roztworu powstałego wskutek zmieszania dwóch roztworów nie jest równa sumie ich objętości.

Rozpatrzmy modelową reakcję chemiczną:



W stanie równowagi

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (48)$$

gdzie  $a$  oznacza aktywność (czasami określaną jako „efektywne stężenie”), zaś  $K$  jest stałą równowagi reakcji, która nie zależy od stężeń reagentów ani od stężeń innych substancji, natomiast zależy od ciśnienia i temperatury. W dalszej części tego rozdziału ograniczymy się do reakcji zachodzących pod ciśnieniem  $10^5$  Pa i w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ . Wpływ ciśnienia i temperatury na stałą równowagi oraz podstawy fizyczne równania (48) omówimy w rozdziale poświęconym termodynamice chemicznej. Wartość  $K \gg 1$  oznacza, że w stanie równowagi aktywność produktów reakcji jest wysoka, a aktywność substratów jest niska, czyli reakcja zachodzi w prawo, zaś wartość  $K \ll 1$  oznacza, że w stanie równowagi aktywność produktów reakcji jest niska, a aktywność substratów jest wysoka czyli reakcja nie zachodzi (jej równowaga jest przesunięta w lewo).

Równanie (48) potwierdza regułę przekory i nadaje jej charakter ilościowy. Jeżeli do środowiska reakcji wprowadzamy substrat, to zwiększamy mianownik ułamka. Aby ułamek zachował stałą wartość, musi się zmniejszyć aktywność pozostałych substratów lub zwiększyć aktywność produktów, co w obu przypadkach oznacza przesunięcie równowagi w prawo. Jeżeli ze środowiska reakcji usuwamy produkt, to zmniejszamy licznik ułamka. Aby ułamek zachował stałą wartość, musi się zmniejszyć aktywność substratów lub zwiększyć aktywność pozostałych produktów, co w obu przypadkach oznacza przesunięcie równowagi w prawo.

Aktywność jest liczbą bezwymiarową, stosunkiem aktywności w danym stanie do aktywności w stanie standardowym, w którym z definicji  $a = 1$ . Wartość liczbową aktywności zależy od tego, w jaki sposób zdefiniujemy stan standardowy. Dla reakcji zachodzących w roztworach wodnych przyjmujemy następujące stany standardowe.

- Stanem standardowym wody (jako reagenta w roztworze wodnym) jest czysta woda. W czystej wodzie stężenie molowe wody wynosi  $55,5 \text{ mol/dm}^3$ , a molekuły wody są otoczone innymi molekułami wody. Również w rozcieńczonych roztworach wodnych stężenie molowe wody nie odbiega od jej stężenia w czystej wodzie, a zdecydowana większość molekuł wody jest otoczona innymi molekułami wody, gdyż stężenie wody jest o wiele rzędów większe od stężeń wszystkich innych substancji razem wziętych. Dlatego też przyjmujemy, że również w rozcieńczonych roztworach wodnych aktywność wody jest równa 1. Taka definicja stanu standardowego wody dotyczy tylko roztworów wodnych, natomiast nie dotyczy roztworów wody w innych rozpuszczalnikach, np. w etanolu lub w stężonym kwasie siarkowym.
- Stanem standardowym substancji trudno rozpuszczalnych w wodzie pozostających w kontakcie z roztworem wodnym jest czysta substancja. Ta definicja

odnosi się do trudno rozpuszczalnych soli (np. AgCl w reakcji 37) i do metali (np. Fe i Cu w reakcji 36). Konsekwencją takiej definicji jest niezależność aktywności od ilości substancji, np. gdy w kontakcie z roztworem znajduje się 1 lub 10 g czystego chlorku srebra, jego aktywność w obu przypadkach wynosi 1. Niezależność aktywności od ilości substancji tłumaczymy w ten sposób, że substancja trudno rozpuszczalna w wodzie, np. AgCl oddziałuje z substancjami w roztworze poprzez swój roztwór nasycony, którego stężenie nie zależy od ilości krystalicznego AgCl. Jony znajdujące się w głębi kryształów AgCl lub atomy Fe w głębi kryształów żelaza nie mają wpływu na reakcje w roztworze.

- Stanem standardowym substancji rozpuszczalnych w wodzie jest hipotetyczny roztwór o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$ , w którym ta substancja zachowuje się jak w roztworze bardzo rozcieńczonym. Ten stan jest stanem hipotetycznym, ponieważ rzeczywisty roztwór o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$  jest roztworem stężonym. W roztworze bardzo rozcieńczonym molekuly są otoczone wyłącznie molekulami wody, zaś w roztworze stężonym w otoczeniu molekuł substancji rozpuszczonej znajdują się zarówno molekuly wody, jak i inne molekuly substancji rozpuszczonej. Właściwości molekuł w roztworze zależą od ich otoczenia, a więc zmieniają się w zależności od stężeń wszystkich substancji rozpuszczonych. W roztworach stężonych molekuly różnych substancji rozpuszczonych wzajemnie wpływają na swoje właściwości, a więc także na aktywność.

Praktyczną zaletą przyjętej definicji stanu standardowego substancji rozpuszczonych jest możliwość łatwego obliczenia aktywności roztworów rozcieńczonych i przygotowania roztworów o znanej aktywności. Zgodnie z powyższą definicją, aktywność dostatecznie rozcieńczonego roztworu ma taką samą wartość liczbową jak jego stężenie molowe. Różnica polega na tym, że aktywność jest wielkością bezwymiarową. Dla roztworów stężonych

$$a = \gamma c/c_0 \quad (49)$$

gdzie  $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ , zaś  $\gamma$  jest współczynnikiem aktywności, bezwymiarową liczbą, która przyjmuje (z definicji) wartość równą 1 przy bardzo dużym rozcieńczeniu i bliską 1 przy umiarkowanym rozcieńczeniu. Współczynnik aktywności wskazuje, że zdolność molekuł do wchodzenia w reakcje chemiczne nie jest wprost proporcjonalna do liczby tych molekuł. Teoretycznie  $\gamma$  może być dowolną liczbą dodatnią, także większą od 1, ale w praktyce w stężonych roztworach wodnych ( $0,01\text{--}1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) współczynniki aktywności są na ogół nieco mniejsze od 1.

Jeżeli roztwór jest dostatecznie rozcieńczony i  $\gamma = 1$  dla wszystkich reagentów, to prawo działania mas przyjmuje postać:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} c_0^{(a+b-c-d)} \quad (50)$$

Czynnik  $c_0^{(a+b-c-d)}$  wstawiono po to, by wyrażenie po prawej stronie było bezwymiarowe. Jeżeli jednak nawiasy kwadratowe nie oznaczają stężeń molowych, lecz ich wartości liczbowe, to ten czynnik jest niepotrzebny.

Gdy roztwór jest stężony, równanie (50) ma charakter przybliżony. Z zastosowaniem równania (50) zamiast (48) wiąże się szereg problemów, np. gdy wśród reagentów jest woda lub substancje trudno rozpuszczalne (*vide infra*). Z drugiej strony, korzystając z równania (50) posługujemy się powszechnie znaną wielkością, jaką jest stężenie, zaś unikamy trudnego i nieintuicyjnego pojęcia aktywności, z którego zrozumieniem mają problem nawet studenci chemii (ten skrypt jest przeznaczony dla kierunków niechemicznych). Trudno się zatem dziwić autorom wielu podręczników, którzy przedkładają równanie (50) nad (48). Stosowanie w podręcznikach równania (50) pomimo jego oczywistych wad nie jest zatem błędem, lecz raczej usprawiedliwionym uproszczeniem. Także w skrypcie *Nanocząstki i nanotechnologie* posłużono się uproszczonym modelem. W tym skrypcie zastosujemy podejście „mieszane”: dla wody i substancji trudno rozpuszczalnych przyjmujemy  $a = 1$  zgodnie z powyższą definicją, zaś dla reagentów łatwo rozpuszczalnych zastąpimy aktywności liczbowymi wartościami stężeń molowych. W takim podejściu „mieszanym” stałą równowagi reakcji



zwaną iloczynem jonowym wody, zdefiniujemy jako:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (w temp. } 25^\circ\text{C)} \quad (51)$$

Zgodnie z równaniem (48) w mianowniku ułamka powinna znaleźć się aktywność wody, ale jest ona równa 1, więc cały ułamek jest równy jego licznikowi. Reakcja (39) jest bardzo silnie przesunięta w lewo, tzn. woda jest praktycznie niezdisocjowana ze względu na niską wartość  $K_w$  (równanie 51) i wydaje się, że na tym stwierdzeniu powinniśmy poprzestać. Wbrew pozorom reakcja (39) jest jednak bardzo ważna i w tym skrypcie poświęcimy jej wiele miejsca. Zaczniemy od oszacowania stężenia jonów w czystej wodzie. Zgodnie z reakcją (39)  $[\text{H}^+]$  i  $[\text{OH}^-]$  są sobie równe, a więc każde z nich wynosi  $\sqrt{10^{-14}}$ , czyli  $10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup>. Biorąc pod uwagę stężenie molowe wody w czystej wodzie oznacza to, że zdysocjowana jest jedna na 555 000 000 molekuł wody. Ponieważ równanie (39) przedstawia równowagę dynamiczną, nie jest to stale ta sama molekula; wprost przeciwnie: reakcja (39) jest jedną z najszybszych znanych reakcji chemicznych.

Aby uniknąć stosowania bardzo małych liczb, do opisu dysocjacji wody wprowadzono pojęcie pH:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \approx -\log ([\text{H}^+]/c_0) \quad (52)$$

W tym i wielu innych równaniach w dalszej części rozdziału będziemy się posługiwać logarytmami, więc znajomość właściwości funkcji logarytmicznych będzie bardzo pomocna w zrozumieniu przedstawionych tu treści. Zgodnie z równaniem (52) pH czystej wody wynosi 7. Generalnie p przed symbolem pierwiastka chemicznego, np. pAg, oznacza  $-\log$  aktywności jego jonów, zaś przed symbolem wielkości fizycznej, np.  $pK_w$ , oznacza  $-\log$  tej wielkości.

Czysta woda o pH 7 jest konstruktem teoretycznym, bez odpowiednika w realnym świecie. Bardzo czysta woda używana w laboratorium ma pH bliskie 7, jednak nawet minimalne ilości substancji rozpuszczonych, wpływają na pH. Wartość pH wody i roztworów wodnych należy do najważniejszych parametrów określających ich właściwości, a zwłaszcza ich działanie na różne substancje.

Wielki wpływ na pH mają kwasy i zasady. Zagadnienie to omówimy na przykładzie roztworów HCl.

Kwas solny w roztworach wodnych jest całkowicie zdysocjowany na jony  $H^+$  i  $Cl^-$ , przy czym jony  $Cl^-$  wpływają na pH tylko pośrednio poprzez współczynnik aktywności jonów  $H^+$ . Analityczne stężenia kwasu, stężenia jonów  $H^+$  i wartości pH oszacowane na podstawie równania (52) z pominięciem współczynnika aktywności przedstawiono w Tabeli 8.

**Tabela 8.** Wartości pH roztworów HCl (oszacowane z pominięciem współczynnika aktywności)

[HCl]/M	[H <sup>+</sup> ]/M	pH
1	1	0
10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-1</sup>	1
10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	2
10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	3
10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	4
10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	5

Wartości pH przedstawione w Tabeli 8 dla roztworów stężonych są jedynie grubym szacunkiem (np. rzeczywista wartość pH 1 M HCl wynosi ok. 0,3), zaś im niższe stężenie HCl, tym bliższe są one wartościom rzeczywistym. Po zapoznaniu się z Tabelą 8, wielu studentów zapytanych o pH 10<sup>-8</sup> M HCl machinalnie podaje liczbę 8, co jest odpowiedzią błędną. Bez względu na stężenie kwasu, w roztworach HCl znajdują się także jony pochodzące z dysocjacji wody. W roztworach przedstawionych w Tabeli 8 stężenie jonów  $H^+$  powstałych wskutek dysocjacji wody jest zanedbywalnie małe w stosunku do stężenia jonów pochodzących z kwasu, zwłaszcza że kwas cofa dysocjację wody. Zgodnie z równaniem (51) w 10<sup>-5</sup> M HCl

stężenie jonów  $\text{OH}^-$  wynosi  $10^{-9}$  M, a więc na mocy równania (39) takie samo jest stężenie jonów  $\text{H}^+$  powstałych wskutek dysocjacji wody (pozostałe jony  $\text{H}^+$  pochodzą z kwasu). Przy pH 5 mamy zatem 10 000 razy więcej jonów  $\text{H}^+$  pochodzących z kwasu niż pochodzących z dysocjacji wody, co przekłada się na różnicę na piątym miejscu po przecinku między wartościami pH obliczonymi z pominięciem i z uwzględnieniem dysocjacji wody. Opisane dysproporcje między ilością jonów  $\text{H}^+$  pochodzących z kwasu i pochodzących z dysocjacji wody są jeszcze większe dla wyższych stężeń HCl. Dysocjacji wody nie można natomiast pominąć przy obliczeniu pH  $10^{-8}$  M HCl, gdyż woda wnosi więcej jonów  $\text{H}^+$  niż kwas. Generalnie, w roztworze kwasu o dowolnym stężeniu,  $[\text{H}^+]$  nie może być niższe niż  $10^{-7}$  M (tyle zapewnia sama dysocjacja wody), a więc pH roztworu kwasu nie może być wyższe niż 7. Zakres pH od 0–7 nazywamy zakresem kwaśnym, przy czym im bliżej 0, tym bardziej kwaśny jest roztwór.

Stosując podobne rozumowanie, jak przedstawiono wyżej dla HCl, oszacujemy pH roztworów NaOH. Wodorotlenek sodu w roztworach wodnych jest całkowicie zdysocjowany na jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{OH}^-$ , przy czym jony  $\text{Na}^+$  wpływają na pH tylko pośrednio poprzez współczynnik aktywności jonów  $\text{OH}^-$ . Równanie (51) przekształcimy do postaci:

$$\text{pH} = \text{p}K_w + \log [\text{OH}^-] \quad (53)$$

gdzie  $[\text{OH}^-] \approx [\text{NaOH}]$ , gdy  $[\text{NaOH}] > 10^{-6}$  M, zaś w bardziej rozcieńczonych roztworach NaOH pH jest nieco większe od 7. W szczególności dla 1 M NaOH, równanie (53) daje  $\text{pH} = 14$ , która to wartość jest „końcem” skali pH od strony alkalicznej, podobnie jak  $\text{pH} = 0$  jest „końcem” skali pH od strony kwaśnej. Zakres pH 7–14 nazywamy zakresem zasadowym (alkalicznym), przy czym im bliżej 14, tym bardziej alkaliczny jest roztwór. Roztwór o  $\text{pH} \approx 7$  nazywamy obojętnym (neutralnym).

HCl i NaOH są elektrolitami mocnymi, tzn. całkowicie zdysocjowanymi na jony. Obok mocnych kwasów i zasad występują też kwasy i zasady słabe, tzn. tylko częściowo zdysocjowane. One także wpływają na pH roztworów. Amoniak roztwarza się w wodzie z wytworzeniem jonów  $\text{OH}^-$ :



jednak reakcja (54) jest silnie przesunięta w lewo. Stałą równowagi reakcji (54), zwaną stałą dysocjacji, definiujemy jako:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (55)$$

Tak jak każda inna stała równowagi reakcji, również stała dysocjacji nie zależy od stężeń reagentów. W odróżnieniu od stałej dysocjacji, stopień dysocjacji  $\alpha$  jest ułamkiem molekuł słabego elektrolitu, które (przy danym jego stężeniu) uległy dysocjacji, np.:



$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \alpha c \quad (56)$$

gdzie  $c$  jest analitycznym stężeniem amoniaku, tzn. łącznym stężeniem formy zdysocjowanej i niezdisocjowanej. Z definicji,  $0 \leq \alpha \leq 1$ . W odniesieniu do jonów  $\text{OH}^-$  równanie (56) ma charakter przybliżony, gdyż pomija jony utworzone wskutek dysocjacji wody. Podstawiając do równania (55) stężenia obliczone z równania (56) oraz zakładając, że stopień dysocjacji jest mały ( $[\text{NH}_3] \approx c$ ), otrzymujemy  $K = (\alpha c)^2/c = \alpha^2 c$ , a więc:

$$\alpha = (K/c)^{1/2} \quad (57)$$

Z równania (57) wynika, że stopień dysocjacji słabych elektrolitów jest niski w ich stężonych roztworach ( $c$  jest w mianowniku ułamka) i rośnie w miarę rozcieńczania roztworu. Równanie (57) ma charakter przybliżony ze względu na poczynione założenia. W równaniu (56) pominięto jony utworzone wskutek dysocjacji wody, co można uczynić, gdy  $\alpha c \gg 10^{-7}$  M. Podstawiając  $[\text{NH}_3] = c$  założyliśmy, że stopień dysocjacji jest mały, a więc  $c \gg K$  (patrz równanie 57). Stopień dysocjacji maleje ze stężeniem słabego elektrolitu, zaś stężenie jonów rośnie i jest w przybliżeniu proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego ze stężenia słabego elektrolitu, gdyż  $(K/c)^{1/2} \cdot c = (Kc)^{1/2}$ .

Potwierdzeniem równania (57) jest zmierzona doświadczalnie przewodność molowa roztworów elektrolitów, czyli stosunek ich przewodności właściwej do stężenia molowego. Przewodność molowa elektrolitów mocnych w niewielkim stopniu zależy od ich stężenia. Przewodność molowa elektrolitów słabych w rozcieńczonych roztworach jest porównywalna z przewodnością molową elektrolitów mocnych, zaś w stężonych roztworach spada o kilka rzędów wielkości. Wiele soli należy do elektrolitów mocnych, natomiast mocne kwasy i zasady są stosunkowo nieliczne. Do mocnych kwasów zaliczamy:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Mocne zasady to:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  i  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Bardzo liczne są natomiast kwasy i zasady słabe. Słabe elektrolity znacznie się różnią między sobą stałą dysocjacji (równanie 55). Kilka przykładów przedstawiono w Tabeli 9.

**Tabela 9.** Słabe kwasy

kwasy	$\text{p}K_{a1}$	$\text{p}K_{a2}$	$\text{p}K_{a3}$
HF	3,20		
$\text{H}_3\text{PO}_4$	2,16	7,21	12,32
$\text{H}_3\text{BO}_3$	9,27	>14	
$\text{H}_2\text{CO}_3$	6,35	10,33	
HCN	9,21		
$\text{H}_2\text{S}$	7,05	19	
$\text{CH}_3\text{COOH}$	4,76		

Stałą dysocjacji kwasu oznacza się symbolem  $K_a$  ( $a = acidity =$  kwasowość), natomiast w tabeli podano wartości  $pK_a$  czyli ujemnego logarytmu  $K_a$ . Stałe dysocjacji słabych kwasów są często bardzo małymi liczbami i wygodnie jest zapisywać je w postaci logarytmicznej. Kwasy ulegające wielostopniowej dysocjacji mają określone stałe dysocjacji dla poszczególnych stopni dysocjacji, np.



$$K_{a1} = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (59)$$



$$K_{a2} = [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] \quad (61)$$

Stałe dysocjacji pierwszego stopnia są o kilka rzędów większe niż stałe dysocjacji kolejnych stopni. Stałe dysocjacji niższe niż iloczyn jonowy wody (równanie 51) jest trudno zmierzyć, gdyż takie kwasy produkują małą ilość jonów wodorowych, a głównym źródłem jonów wodorowych w ich roztworach jest dysocjacja wody.

Tabela 9 pokazuje, że HF i  $\text{H}_3\text{PO}_4$  są stosunkowo mocne (w porównaniu z innymi słabymi kwasami), kwas octowy,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  i  $\text{H}_2\text{S}$  są kwasami średniej mocy, a HCN i  $\text{H}_3\text{BO}_3$  są bardzo słabe. Znając stałą dysocjacji i stężenie, można oszacować pH roztworu słabego kwasu. Aby obliczyć pH roztworu HCN o stężeniu 0,1 M wykorzystamy dane z Tabeli 9. Stałe dysocjacji słabych kwasów można znaleźć w różnego rodzaju tablicach fizykochemicznych, a także w Wikipedii. Zgodnie z równaniem reakcji:



w równaniu

$$K_a = [\text{H}^+][\text{CN}^-] / [\text{HCN}] \quad (63)$$

podstawiamy:

$$[\text{H}^+] = [\text{CN}^-] = x$$

(zakładamy, że stężenie jonów  $\text{H}^+$  powstałych wskutek dysocjacji wody jest zanedbywalnie małe w stosunku do stężenia jonów pochodzących z kwasu, patrz Tabela 8 i jej dyskusja) oraz  $[\text{HCN}] = 0,1 - x$  i otrzymujemy równanie kwadratowe:

$$K_a = x^2 / (0,1 - x) \quad (64)$$

które potrafimy rozwiązać względem  $x$ . Jeżeli dodatkowo założymy niski stopień dysocjacji, co w przypadku tak słabego kwasu wydaje się rozsądnym założeniem, to prawa strona równania (64) upraszcza się do  $x^2/0,1$ , czyli

$$x^2 = 0,1K_a \quad (65)$$

Korzystając z definicji pH (równanie 53) i z właściwości logarytmów, otrzymujemy:

$$\text{pH} = -\log x = -0,5\log(0,1K_a) = -0,5\log 0,1 + 0,5\text{p}K_a = 0,5 + 4,6 = 5,1 \quad (66)$$

Teraz sprawdzimy zasadność przyjętych założeń. Analizując Tabelę 8 stwierdziliśmy już, że przy pH 5 stężenie jonów  $\text{H}^+$  powstałych wskutek dysocjacji wody jest zanedbywalnie małe w stosunku do stężenia jonów pochodzących z kwasu. Podobnie jest przy pH 5,1. Stosunek stężenia jonów  $\text{H}^+$  powstałych wskutek dysocjacji wody do stężenia jonów pochodzących z kwasu przy danym pH nie zależy od rodzaju kwasu. Stężenie jonów wodorowych jest równe  $10^{-5,1}$ , a więc o cztery rzędy niższe od analitycznego stężenia kwasu, a zatem również założenie, że stopień dysocjacji jest mały, było zasadne. Wynik podany w równaniu (66) przeszedł zatem „kontrolę jakości”, zwłaszcza że wartość pH podana jest tylko z jedną cyfrą po przecinku. W podobny sposób (równania 62–66) można obliczyć pH roztworów kwasów ulegających dysocjacji wielostopniowej oraz pH roztworów zasad.

Nie tylko roztwory kwasów i zasad mają wyraźny odczyn kwaśny lub zasadowy, czyli pH znacznie różniące się od 7, jakkolwiek tylko roztwory kwasów i zasad mają ekstremalne wartości pH (około 0 lub około 14). Roztwory soli mocnych kwasów z mocnymi zasadami (*vide infra*), np. NaCl, mają odczyn obojętny, natomiast sole słabych kwasów z mocnymi zasadami i sole słabych zasad z mocnymi kwasami ulegają hydrolizie, która to hydroliza ma wpływ na pH. Aby zilustrować to zjawisko oszacujemy pH roztworu octanu sodu o stężeniu 0,1 M. W roztworach octanów zachodzi reakcja:



Jest ona silnie przesunięta w lewo, ale nawet niewielki ułamek anionów ulegających hydrolizie może spowodować wyraźny odczyn alkaliczny. Stałej równowagi reakcji (67), zwanej stałą hydrolizy (anionów octanowych)

$$K_h = [\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (68)$$

nie znajdziemy w tablicach fizykochemicznych ani w Wikipedii, ale mnożąc licznik i mianownik ułamka po prawej stronie równania (68) przez  $[\text{H}^+]$ :

$$K_h = [\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+]/([\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]) = ([\text{H}^+][\text{OH}^-])/([\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]) = K_w/K_a \quad (69)$$

zauważymy, że stała hydrolizy anionów słabego kwasu jest ilorazem iloczynu jonowego wody i stałej dysocjacji słabego kwasu, a więc możemy ją obliczyć korzystając z łatwo dostępnych danych. Przy okazji zauważymy, że im słabszy kwas, tym mocniej zhydrolizowane są jego aniony.

Logarytmując stronami równanie (69) otrzymamy:

$$pK_h = pK_w - pK_a = 9,24 \quad (70)$$

Oznaczając jako  $x$  stężenie jonów wodorotlenowych i zakładając, że stężenie jonów  $\text{OH}^-$  powstałych wskutek dysocjacji wody jest zaniedbywalnie małe w stosunku do stężenia jonów pochodzących z reakcji hydrolizy, mamy  $[\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = x$  oraz  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1 - x$  i równanie (68) przyjmuje postać równania kwadratowego podobnego do równania (64):

$$K_h = x^2 / (0,1 - x) \quad (71)$$

które potrafimy rozwiązać względem  $x$ . Jeżeli dodatkowo założymy niski stopień hydrolizy, co sugeruje niewysoka stała hydrolizy (równanie 70), to prawa strona równania (71) upraszcza się do  $x^2 / 0,1$  i po podstawieniu  $x$  do równania (53) otrzymujemy:

$$\text{pH} = 14 + \log x = 14 + 0,5 \log(0,1 K_h) = 14 + 0,5 \log 0,1 - 0,5 pK_h = 8,88 \quad (72)$$

Podobnie jak w poprzednim przykładzie, przeprowadzimy teraz „kontrolę jakości”, czyli sprawdzenie zasadności przyjętych założeń. Otrzymana wartość  $\text{pH}$  może posłużyć do oszacowania stężenia jonów pochodzących z dysocjacji wody. Skoro z dysocjacji wody powstało  $10^{-8,88}$  M jonów  $\text{H}^+$ , to musiało powstać tyle samo, czyli  $10^{-8,88}$  M, jonów  $\text{OH}^-$ , a więc jest ich o prawie 4 rzędy mniej niż jonów  $\text{OH}^-$  powstałych wskutek hydrolizy (skoro  $\text{pH} = 8,88$  to  $\text{pOH} = 5,12$ ). Zatem założenie, że stężenie jonów  $\text{OH}^-$  powstałych wskutek dysocjacji wody jest zaniedbywalnie małe w stosunku do stężenia jonów pochodzących z reakcji hydrolizy, zostało spełnione. Przy łącznym stężeniu jonów octanowych 0,1 M, hydrolizie uległo mniej niż  $10^{-5}$  M, a więc także założenie o małym stopniu hydrolizy zostało spełnione. Generalnie hydroliza soli słabych kwasów i mocnych zasad prowadzi do tym bardziej alkalicznego  $\text{pH}$ , im wyższe jest stężenie soli i im słabszy jest kwas. W analogiczny sposób obliczymy  $\text{pH}$  roztworów słabych zasad i mocnych kwasów, które to roztwory mają wskutek hydrolizy odczyn kwaśny. W obu powyższych przykładach stężenia są zbyt wysokie, by założyć, że  $\gamma = 1$  (równanie 49), więc otrzymane wartości są jedynie grubymi przybliżeniami.

Hydroliza soli każe szerzej spojrzeć na pojęcie kwasu i zasady. Skoro roztwór wodny octanu sodowego ma odczyn alkaliczny, to octan sodowy jest w pewnym sensie zasadą. Reakcję, w której biorą udział protony, można zapisać jako:



przy czym, jeżeli w parze kwas–sprzężona zasada, kwas jest mocny, to jego sprzężona zasada jest słaba i odwrotnie. Taką parę stanowią np.  $\text{HCN}$  i jon cyjankowy:

kwasy jest słaby ( $pK_a = 9,21$ ), więc zasada ( $pK_b = 4,79$ ) jest relatywnie mocna. Kwas octowy jest mocniejszym kwasem od cyjanowodorowego ( $pK_a = 4,76$ ), więc jego sprzężona zasada (jon octanowy,  $pK_b = 9,24$ ) jest dużo słabszą zasadą niż jon cyjanowy. Kwas solny jest mocnym kwasem. Wg teorii Bronsteda jon chlorkowy jest jego sprzężoną zasadą (w schemacie 73:  $\text{HCl} = \text{Cl}^- + \text{H}^+$ ), ale zasadą bardzo słabą, a właściwie tylko formalnie zasadą, bo obecność jonów  $\text{Cl}^-$  w roztworze nie czyni go alkalicznym.

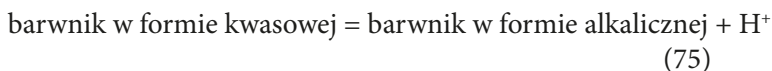
Analogicznie do schematu (73):



i podobnie jak wyżej, jeżeli w powyższej parze (zasada–sprzężony kwas) zasada jest mocna, to jej sprzężony kwas jest słaby i odwrotnie. Na przykład  $\text{NaOH}$  jest mocną zasadą, a kation sodowy, czyli jej sprzężony kwas (w schemacie 74:  $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ), jest bardzo słaby, a właściwie jest kwasem tylko formalnie. Z drugiej strony,  $\text{NH}_4\text{OH}$  jest zasadą słabą, a jej sprzężony kwas, czyli kation  $\text{NH}_4^+$ , jest kwasem na tyle mocnym, że sole amonowe mocnych kwasów mają odczyn kwaśny.

Teoria Bronsteda nie przywiązuje terminów „kwas” i „zasada” do konkretnych indywiduali chemicznych, lecz do roli, jaką spełniają poszczególne indywiduali chemiczne w danej reakcji, np. w reakcji (58) jon  $\text{HCO}_3^-$  jest sprzężoną zasadą kwasu węglowego, ale w reakcji (60) ten sam jon jest kwasem, a jego sprzężoną zasadą jest jon  $\text{CO}_3^{2-}$ . Rozpatrując dysocjację wody (reakcja 39) w kategorii schematów (73) i (74), można rozpatrywać wodę jako bardzo słaby kwas, gdyż jego sprzężoną zasadą jest anion  $\text{OH}^-$  i jako bardzo słabą zasadą, gdyż jej sprzężonym kwasem jest proton.

W podanych przykładach ilustrujących schematy (73) i (74) wszystkie reagenty były bezbarwne, natomiast istnieje wiele reakcji chemicznych, w których zasada i sprzężony kwas różnią się barwą. Zjawisko to można wykorzystać do zgrubnego określenia pH nieznannej próbki. Reakcji:

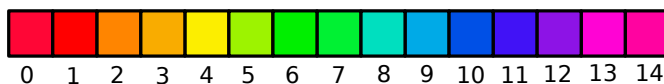


która jest wariantem schematu (73), przypisujemy stałą równowagi:

$$K = \frac{[\text{barwnik w formie alkalicznej}][\text{H}^+]}{[\text{barwnik w formie kwasowej}]} \quad (76)$$

Gdy  $[\text{H}^+] \ll K$ , przeważa forma alkaliczna i roztwór przybiera charakterystyczną dla niej barwę, zaś gdy  $[\text{H}^+] \gg K$ , roztwór przybiera barwę charakterystyczną dla formy kwaśnej, natomiast gdy  $[\text{H}^+] \approx K$ , roztwór przybiera barwę pośrednią. Substancje wykorzystywane do pomiaru pH nazywamy wskaźnikami lub indykatorami pH. Zróżnicowane wartości  $pK$  (równanie 76) poszczególnych

indykatorów wyznaczają ich zakresy zmiany barwy. Ich barwy są zróżnicowane i nie ma jednolitej reguły przypisującej określone barwy do formy kwasowej lub alkalicznej, np. oranż metylowy jest czerwony przy pH poniżej  $pK$  i żółty powyżej  $pK$ , natomiast czerwień bromofenolowa jest żółta przy pH poniżej  $pK$  i czerwona powyżej  $pK$ . Indykatory pH mogą być stosowane w postaci papierków wskaźnikowych, czyli pasków bibuły nasyconych roztworem barwnika. Taki papierek należy zanurzyć w badanym roztworze i obserwować jego barwę. Wyrażenie „papierek lakmusowy” (lakmus jest jednym z najbardziej znanych indykatorów pH) stosuje się często w znaczeniu przenośnym. Dzięki odpowiedniej mieszance barwników, uniwersalne papierki wskaźnikowe dają możliwość oszacowania pH w zakresie 0–14 z dokładnością do 1 jednostki. Przykładową skalę barw (dołączoną do opakowania) uniwersalnych papierków wskaźnikowych przedstawiono na Rysunku 24.



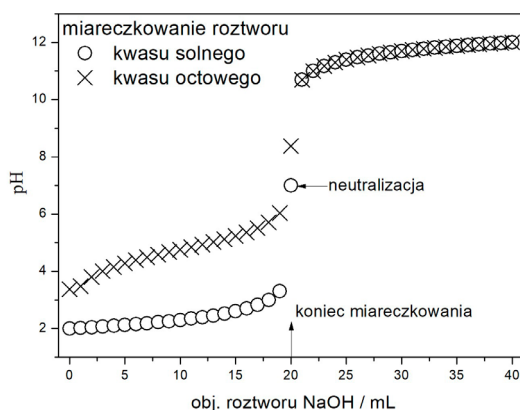
Rys. 24. Skala barw uniwersalnych papierków wskaźnikowych

Zaletami papierków wskaźnikowych są: ich niska cena, mały ciężar, nietoksyczność, trwałość i niezależność od źródeł zasilania. Do celów specjalnych stosuje się papierki wskaźnikowe z ograniczonym zakresem pH (np. od 4 do 7), ale z większą dokładnością. Są też papierki w dwoma lub trzema paskami barwnymi, z których każdy zmienia barwę niezależnie od pozostałych. W ten sposób można osiągnąć dokładność do 0,1 jednostki pH.

Wskaźniki pH można także wykorzystać do analizy ilościowej. Rysunek 25 przedstawia miareczkowanie roztworów kwasów solnego i octowego 0,1 M roztworem wodorotlenku sodowego. Miareczkowanie polega na dodawaniu małymi porcjami roztworu zwanego titrantem reagującego z badanym roztworem. Do miareczkowania służy biureta, specjalne naczynie pozwalające na regulację szybkości dodawania titranta i rejestrujące jego łączną dodaną ilość. Miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą jest w przybliżeniu odwracalne: jeżeli do roztworu alkalicznego będziemy dodawali 0,1 M HCl, to wrócimy do punktu wyjściowego prawie po tych samych punktach.

Sygnalem końca miareczkowania może być zmiana barwy indykatora pH, wskazująca, że kwas został całkowicie zobojętniony. Na podstawie ilości zasady zużytej w miareczkowaniu (w tym przykładzie 20 mL roztworu) można określić ilość kwasu w badanej próbce. Rysunek 25 pokazuje, że punkt końcowy miareczkowania HCl jest związany z dużą zmianą pH po dodaniu małej ilości titranta. Do określenia punktu końcowego można użyć dowolnego wskaźnika zmieniającego barwę w przedziale pH 4–10. W krzywej miareczkowania kwasu octowego też

występuje stromy odcinek w okolicy punktu końcowego, jednak jest on krótszy i obejmuje zakres pH 7–10, co ogranicza liczbę wskaźników przydatnych do sygnalizacji punktu końcowego. W obszarze kwaśnym, roztwór HCl ma niższe pH niż roztwór kwasu octowego o jednakowym stężeniu, gdyż kwas octowy jest słabym kwasem, natomiast w środowisku alkalicznym obie krzywe miareczkowania pokrywają się. Na początku miareczkowania dodatek małej ilości NaOH do roztworu kwasu octowego powoduje znaczny wzrost pH, jednak po dodaniu ok. 10 mL roztworu NaOH następuje stabilizacja i pH wzrasta bardzo powoli pod wpływem dodawania NaOH.



**Rys. 25.** Miareczkowanie roztworów zawierających jednakowe liczby moli kwasów solnego (kółka) i octowego (krzyżyki) 0,1 M roztworem NaOH. W tym przykładzie punkt końcowy odpowiada objętości 20 mL

Ten efekt nazywany buforowaniem pH. Bufor pH to taki roztwór, którego pH nie zmienia się pod wpływem dodania małej ilości kwasu lub zasady lub pod wpływem rozcieńczania. Bufory pH odgrywają wielką rolę w organizmach żywych (dla zapewnienia prawidłowego działania organizmu konieczne jest utrzymanie określonej wartości pH w poszczególnych jego częściach) i w procesach technologicznych. Woda i roztwory soli nie są buforami pH: wystarczy mały dodatek kwasu lub zasady, by zmienić pH o kilka jednostek. Punkty na Rysunku 25, odpowiadające objętości roztworu NaOH równej 20 mL, reprezentują odpowiednio roztwory NaCl i octanu sodu (kwas i zasada zmieszane zostały w stosunku stechiometrycznym). Rysunek pokazuje, że dodatek małej ilości zasady (punkt miareczkowania położony bezpośrednio na prawo) lub małej ilości kwasu (punkt miareczkowania położony bezpośrednio na lewo od punktu zobjętnienia) do roztworu soli powoduje znaczną zmianę pH.

Działanie buforu octanowego, jaki otrzymujemy po dodaniu ok. 10 mL roztworu NaOH do roztworu kwasu octowego (Rys. 25), można wyjaśnić następu-

jąco. Oszacujemy najpierw pH roztworu zawierającego kwas octowy i octan sodu, obie substancje występują w równych sobie i dostatecznie wysokich stężeniach  $c$ . W następującym równaniu:

$$K_a = [\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (77)$$

które definiuje stałą dysocjacji kwasu octowego, oszacujemy  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  i  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  w powyższym buforze pH. Zgodnie z regułą przekory obecność octanu sodu cofa dysocjację kwasu, gdyż zwiększenie stężenia jednego z produktów reakcji powoduje zmniejszenie stężeń innych produktów (patrz równanie 50) i z tego samego powodu obecność kwasu octowego cofa hydrolizę jego soli. Przypuszczamy, że kwas octowy jako słaby kwas jest w takich warunkach w małym stopniu zdysocjowany i stężenie niezdisocjowanych molekuł kwasu jest równe jego analitycznemu stężeniu  $c$ , zaś octan sodu jest w małym stopniu zhydrolizowany i stężenie jonów octanowych jest równe analitycznemu stężeniu soli  $c$ . Równanie (77) przyjmuje więc postać:

$$K_a = [\text{H}^+] \cdot c/c \quad (78)$$

a więc  $\text{pH} = \text{p}K_a = 4,76$  (Tabela 9). Sprawdźmy jeszcze poprawność poczynionych założeń. Stopień hydrolizy w buforze istotnie jest mały, skoro roztwór jest kwaśny, gdyż hydroliza octanu sodu prowadzi do roztworu zasadowego. Stopień dysocjacji kwasu octowego w buforze jest równy  $10^{-4.7}/c$ , czyli jest on mały, gdy  $c \gg 10^{-4.7}$ . Z równania (78) bezpośrednio wynika, że przy stałym stosunku stężenia kwasu do stężenia soli, pH buforu octanowego jest stałe, czyli że pH buforu nie zmienia się przy jego (umiarkowanym) rozcieńczeniu.

Dodając zasady do roztworu buforowego zobojętnimy część zawartego w nim kwasu i przekształcimy ten kwas w octan sodu. Dodając kwasu do roztworu buforowego przekształcimy część zawartego w nim octanu sodu w kwas octowy. Jeżeli liczba moli dodanej zasady lub kwasu będzie niewielka w porównaniu z liczbą moli kwasu octowego i octanu sodu, wchodzących w skład buforu, to  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$ , a zatem i pH roztworu niewiele się zmieni. Wynika to z właściwości funkcji logarytmicznej, która „niweluje” małe różnice względne. Na przykład dodatek kwasu lub zasady w ilości 1% w stosunku do  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  i  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  spowoduje zmianę pH o  $\log(1,01/0,99) = 0,009$  jednostki, zaś dodatek kwasu lub zasady w ilości 10% w stosunku do  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  i  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  spowoduje zmianę pH o  $\log(1,1/0,9) = 0,09$  jednostki pH. Pojemność buforowa zależy zatem od stężenia kwasu i soli w buforze. Buforem pH może być dowolna para kwas–sprzężona zasada (równanie 73) w stosunku molowym 1:1, jeżeli kwas i zasada mają umiarkowaną moc ( $3 < \text{p}K_a < 10$ ), przy czym pH takiego buforu jest równe  $\text{p}K_a$  reakcji (73). Pożądaną wartość pH buforu można uzyskać przez odpowiedni dobór pary kwas–sprzężona zasada oraz stosunku, w jakim są one zmieszane. Na bufory o pH kwaśnym nadają się mieszaniny słabych kwasów i ich soli z mocnymi zasadami,



zaś na bufor o pH zasadowym nadają się mieszaniny słabych zasad i ich soli z mocnymi kwasami. Jako bufor o pH bliskim obojętnego wykorzystuje się parę  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\text{pK}_a = 7,21$ , patrz Tabela 9). Charakter buforów pH mają też sole słabych kwasów i słabych zasad, np. octan amonu oraz białka i aminokwasy, które w wodzie tworzą jony obojnacze (są one jednocześnie słabymi kwasami i słabymi zasadami). Przykładem technologii, w której utrzymanie właściwej wartości pH na poszczególnych etapach produkcji ma ogromny wpływ na właściwości produktu, jest produkcja serów. Rolę bufora pH pełnią białka zawarte w mleku. Przykładem buforów pH w żywych organizmach jest krew. Krew zdrowego człowieka ma pH 7,4, a odchylenie o więcej niż 0,1 jednostki pH może spowodować ciężką chorobę, a nawet śmierć. Krew zawiera wiele sprzężonych par kwas–zasada zarówno organicznych, jak i nieorganicznych i powyższa wartość pH jest wypadkowym efektem ich działania.

Prawo działania mas (równania 48, 50) stosuje się także do reakcji chemicznych opisujących rozpuszczalność związków chemicznych o budowie jonowej. Rozpuszczalność poszczególnych związków chemicznych jest bardzo zróżnicowana i tradycyjnie dzielimy je na łatwo- i trudno rozpuszczalne w wodzie. Nie jest to podział zerojedynkowy: nawet najtrudniej rozpuszczalne związki wykazują mierzalną rozpuszczalność. Za trudno rozpuszczalne uważamy substancje o rozpuszczalności poniżej 1 g/L. Sole Na, K i  $\text{NH}_4^+$  oraz azotany (V) i octany wszystkich metali są łatwo rozpuszczalne w wodzie. Siarczany (VI) większości metali (oprócz Pb, Ba, Sr i Ca) i chlorki większości metali (oprócz Ag i Hg(I)) są łatwo rozpuszczalne w wodzie. Z drugiej strony wodorotlenki, węglany, fosforany i siarczki większości metali są trudno rozpuszczalne w wodzie.

Stałą równowagi reakcji rozpuszczania nazywamy iloczynem rozpuszczalności np.:



$$K = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad (80)$$

Ponieważ aktywność trudno rozpuszczalnej soli jest z definicji równa 1, mianownik ułamka w równaniu (50) przyjmuje wartość 1 i dlatego w równaniu (80) ten mianownik pomijamy. Reakcja (79) zapisana jest w ten sposób, że trudno rozpuszczalna sól jest substratem, a nie produktem, tak jak w równaniu (37). Iloczyn rozpuszczalności interpretujemy w ten sposób, że iloczyn stężeń po prawej stronie równania (80) może być mniejszy od  $K$  i wtedy wszystkie jony  $\text{Ba}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  znajdują się w roztworze, natomiast gdy ten iloczyn jest większy od  $K$  (iloczyn rozpuszczalności został przekroczony), to wytrąca się osad do momentu, gdy iloczyn stężeń jonów  $\text{Ba}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  osiągnie wartość  $K$ . Równanie (80) stosuje się zatem tylko do układów, w których w równowadze z roztworem pozostają kryształy trudno rozpuszczalnej soli. Równanie (80) różni się pod tym względem od analogicznych

równań odnoszących się do równowag kwasowo-zasadowych (równania 51, 55, 59, 61, 63 i 68), które stosują się zawsze, gdyż woda (rozpuszczalnik) może wytworzyć lub pochłonąć praktycznie nieograniczoną liczbę jonów  $H^+$  i  $OH^-$ . Przykładowe wartości iloczynów rozpuszczalności przedstawiono w Tabeli 10.

**Tabela 10.** Iloczyny rozpuszczalności wybranych związków chemicznych

Substancja	Iloczyn rozpuszczalności
$AlPO_4$	$9,84 \cdot 10^{-21}$
$BaSO_4$	$1,08 \cdot 10^{-10}$
$CaCO_3$	$3,36 \cdot 10^{-9}$
$CaSO_4$	$4,93 \cdot 10^{-5}$
$Fe(OH)_3$	$2,79 \cdot 10^{-39}$
$AgCl$	$1,77 \cdot 10^{-10}$
$AgBr$	$5,35 \cdot 10^{-13}$
$AgI$	$8,57 \cdot 10^{-17}$
$KClO_4$	$1,05 \cdot 10^{-2}$

Wartości iloczynu rozpuszczalności  $BaSO_4$ ,  $CaCO_3$  i  $AgCl$  są rzędu  $10^{-10}$  i są to typowe wartości dla soli trudno rozpuszczalnych. Rozpuszczalność poszczególnych związków może się różnić o kilka rzędów wielkości, np. jodek srebra ma iloczyn rozpuszczalności ponad milion razy mniejszy niż chlorek srebra. W Tabeli 10 wodorotlenek żelaza (III) wyróżnia się bardzo niskim iloczynem rozpuszczalności, jednak podana w tabeli liczba jest iloczynem czterech liczb ( $[Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3$ ), zaś pozostałe iloczyny rozpuszczalności są iloczynami 2 liczb, patrz równanie (80). Jeżeli stężenia jonów  $Fe^{3+}$  i  $OH^-$  w nasyconym roztworze  $Fe(OH)_3$  są tego samego rzędu ( $10^{-10}$  M), to nie odbiegają one od stężeń jonów w nasyconym roztworze  $AlPO_4$ , pomimo że iloczyn rozpuszczalności  $AlPO_4$  jest o 18 rzędów większy. W Tabeli 10 znalazły się także dwie stosunkowo duże liczby.  $CaSO_4$  (gips) stoi na granicy między solami łatwo- i trudno rozpuszczalnymi i jest popularnym minerałem, składnikiem materiałów budowlanych oraz wpływa na twardość wody wodociągowej.  $KClO_4$  jest solą łatwo rozpuszczalną, ale trudno rozpuszczalną w porównaniu z innymi solami potasu.

W nasyconym roztworze  $BaSO_4$  stężenia anionów i kationów są sobie równe i wynoszą  $(1,08 \cdot 10^{-10})^{0,5} = 1,04 \cdot 10^{-5}$  M. Mnożąc tę liczbę przez masę molową soli otrzymujemy rozpuszczalność 2,3 mg/L. Jest to typowa wartość dla soli trudno rozpuszczalnych.

Konsekwencją równania (80) jest wpływ jonów w roztworze na rozpuszczalność soli. Na przykład w 0,1 M roztworze  $\text{BaCl}_2$ , zgodnie z równaniem (80), stężenie jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  wynosi zaledwie  $10^{-9}$  M, a więc nasycony roztwór  $\text{BaSO}_4$  w 0,1 M  $\text{BaCl}_2$  ma także stężenie  $10^{-9}$  M. Jest ono o 4 rzędy niższe niż stężenie roztworu nasyconego w czystej wodzie. Obniżenie rozpuszczalności soli w roztworze innej soli o wspólnym jonie w stosunku do jej rozpuszczalności w wodzie ma duże znaczenie praktyczne. Na podstawie iloczynu rozpuszczalności i stężenia roztworu nasyconego  $\text{BaSO}_4$  w wodzie, wykrywanie siarczanów za pomocą reakcji z  $\text{BaCl}_2$  wydaje się metodą niezbyt czułą. Jeżeli jednak uwzględnimy wpływ stężenia  $\text{BaCl}_2$  na rozpuszczalność  $\text{BaSO}_4$ , to zmętnienie 0,1 M  $\text{BaCl}_2$  powinniśmy zaobserwować już przy stężeniu jonów siarczanowych poniżej 1  $\mu\text{g/L}$ , a więc poniżej 1 ppb.

Rozpuszczalność wodorotlenków metali zależy od pH: przy stężeniu  $\text{Fe}^{3+}$  w roztworze równym  $10^{-6}$  M, iloczyn rozpuszczalności  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  zostanie przekroczony przy  $[\text{OH}^-] = (K/[\text{Fe}^{3+}])^{1/3}$ . Podstawiając ten wynik do równania (53) otrzymamy:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 + \log [\text{OH}^-] = 14 + \frac{1}{3} \log (K/[\text{Fe}^{3+}]) \\ &= 14 - \frac{1}{3} \text{p}K - \frac{1}{3} \log [\text{Fe}^{3+}] = 3,15 \end{aligned} \quad (81)$$

Oznacza to, że jony  $\text{Fe}^{3+}$  mogą występować w stężeniu  $10^{-6}$  M w roztworach o pH poniżej 3,15 (a więc bardzo kwaśnych), gdyż powyżej tej wartości pH wytrąci się osad  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Gdy iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku metalu jest wystarczająco wysoki, to stężenie jonów tego metalu w roztworze może być wysokie także w środowisku obojętnym, a nawet lekko alkalicznym.

Kationy metali grup 2–15 tworzą wiele związków chemicznych z wiązaniem koordynacyjnym, w których jon metalu jest akceptorem par elektronowych. Związki te nazywamy związkami kompleksowymi lub kompleksami. Stechiometria tych związków ma niewiele wspólnego z definicją wartościowości, stosowaną w odniesieniu do wiązania jonowego i atomowego. Bezżyteczny jest także model Lewisa: orbitale w jonach metali ulegają hybrydyzacji z udziałem orbitali d i na zewnętrznej powłoce może się znajdować więcej niż 8 elektronów. Przykładem kompleksowania jest następująca reakcja:



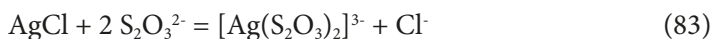
W tej reakcji Fe nazywamy atomem centralnym, a jony  $\text{CN}^-$  nazywamy ligandami. Liczbę ligandów przypadającą na 1 atom centralny nazywamy liczbą koordynacyjną. Ta liczba koordynacyjna nie ma związku z wartościowością metalu (typowa wartościowość żelaza to 2 lub 3) i w reakcji (82) wynika ona z hybrydyzacji  $d^2sp^3$  kationu żelaza. Nawias kwadratowy w równaniu reakcji (82) oznacza, że grupa atomów w nawiasie stanowi kompleks (zaś nie oznacza stężenia). Liczba koordynacyjna jest charakterystyczna dla danego jonu metalu, ale hybrydyzacja  $d^2sp^3$  i liczba koordynacyjna 6

występują bardzo często i nie są one unikalną właściwością jonów żelaza. Spotyka się również inne rodzaje hybrydyzacji i inne liczby koordynacyjne. Wszystkie ligandy w kompleksie  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  są równocenne. Ładunek jonu kompleksowego jest sumą ładunków jonu centralnego i ligandów. Aniony  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  tworzą z kationami metali sole, które można otrzymać w postaci krystalicznej i jako roztwory wodne. W związkach binarnych metali z niemetalami, metale są zawsze kationami, natomiast w związkach kompleksowych nawet typowe metale o elektroujemnościach około 1,5 mogą wchodzić w skład anionów. Reakcja (82) jest silnie przesunięta na prawo i roztwór zawierający  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{CN}^-$  w stosunku molowym 1:6 nie wykazuje ani reakcji charakterystycznych dla jonów żelaza, np. wytrącania trudno rozpuszczalnego wodorotlenku (Tabela 10), ani reakcji charakterystycznych dla jonów cyjankowych, np. hydrolizy, charakterystycznego zapachu i odczynu alkalicznego. Reakcja (82) jest wykorzystywana do pochłaniania cyjanowodoru powstającego jako niepożądany produkt uboczny w procesach technologicznych. Tworzenie związków kompleksowych tłumaczy się w ten sposób, że ligandy są donorami par elektronowych, które to pary elektronowe są dzielone z jonem metalu poprzez puste orbitale, np.  $d^2sp^3$  jonu metalu. Ligandami mogą być więc molekuly i jony posiadające niewiążące pary elektronowe. Do takich molekuł należą m.in. molekula wody (Rys. 22) i amoniaku (równanie 33). Omawiając hydratację jonów odwoływaaliśmy się do oddziaływań jon–dipol, co jest jednym z możliwych, ale nie jedynym modelem tego zjawiska. Uwodnione kationy wielu metali w roztworze wodnym są hydroksykompleksami tych metali, jednak przy zapisywaniu równań reakcji chemicznych, obecność molekuł wody jako ligandów jest zazwyczaj pomijana. W szczególnych sytuacjach kation  $\text{Fe}^{3+}$  można przedstawić jako  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Reakcja (82) jest w pewnym sensie wymianą wody na inne ligandy. Krystaliczne sole zawierające stechiometryczną ilość wody (np.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) są także związkami kompleksowymi. Ze względu na wysokie stężenie molowe wody w roztworach wodnych (*vide ultra*), z hydroksykompleksów mogą ją wypierać jedynie te ligandy, których powinowactwo do jonów metali jest zdecydowanie wyższe niż powinowactwo wody. Jeżeli w reakcji (82) występuje nadmiar Fe w stosunku do stechiometrycznego stosunku molowego (1:6), to tworzą się jony takie jak  $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_4]^-$  itd. W tych jonach żelazo ma także liczbę koordynacyjną 6, na którą składa się suma liczb jonów cyjankowych i molekuł wody jako ligandów. Aby podkreślić stałość liczby koordynacyjnej można przed-

stawić powyższe kompleksy jako  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  i  $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ . Występują też kompleksy mieszane (z różnymi ligandami), w których żaden z ligandów nie jest molekułą wody. Obok wspomnianych już kompleksów cyjankowych, akwo- i aminokompleksów, popularnymi ligandami są molekuły CO (karbonylokompleksy) i NO (nitrozylokompleksy) oraz aniony  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  i  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

Stała równowagi reakcji (82) jest określana jako stała trwałości kompleksu, a reakcji odwrotnej jako stała nietrwałości.

Kompleksowanie może posłużyć do przeprowadzenia do roztworu trudno rozpuszczalnego osadu. Na przykład  $\text{AgCl}$  jest trudno rozpuszczalny w wodzie (Tabela 10), ale łatwo roztwarza się w stężonym roztworze tiosiarczanu sodu:



Stała równowagi reakcji (83) jest równa iloczynowi rozpuszczalności  $\text{AgCl}$  podzielonemu przez stałą nietrwałości kompleksu (sposób obliczeń podano w równaniu 69). Reakcja (83) jest przesunięta w prawo, gdyż stała nietrwałości kompleksu  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  jest o trzy rzędy mniejsza niż iloczyn rozpuszczalności  $\text{AgCl}$ . W tym kompleksie srebro ma liczbę koordynacyjną 2. W odróżnieniu od roztworu tiosiarczanu sodu,  $\text{AgCl}$  wykazuje tylko umiarkowaną rozpuszczalność w amoniaku. Co prawda tworzy się kompleks diaminosrebra, ale ma on milion razy większą stałą nietrwałości niż kompleks tiosiarczanowy. W odróżnieniu od chlorku srebra  $\text{AgI}$  wykazuje tylko umiarkowaną rozpuszczalność w roztworze tiosiarczanu sodu. Reakcja analogiczna do (83) jest przesunięta w lewo, gdyż iloczyn rozpuszczalności  $\text{AgI}$  jest ponad milion razy mniejszy niż iloczyn rozpuszczalności  $\text{AgCl}$ .

W związkach kompleksowych często występuje izomeria. Kompleksy chromu wyróżniają się powolną wymianą ligandów. W zależności od preparatyki można otrzymać roztwory  $\text{CrCl}_3$  o jednakowym stężeniu analitycznym, lecz różnych barwach. W tych roztworach występują różne kompleksy chlorkowe chromu:

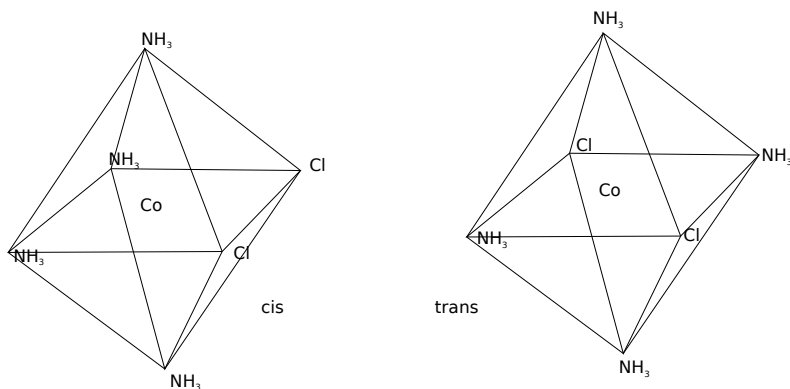
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$                        $\text{CrCl}_3$                       niebieskoszary,
- $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$                        $[\text{CrCl}]\text{Cl}_2$                       jasnozielony,
- $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$                        $[\text{CrCl}_2]\text{Cl}$                       ciemnozielony.

Powyżej zapisano ich wzory w postaci rozwiniętej (uwzględniające molekuły wody) i skróconej. Podobnie jak jony żelaza w przykładzie (82) także chrom ma w tym przykładzie liczbę koordynacyjną 6. Jony chlorkowe występują w kompleksach z chromem w dwóch rolach: jako ligandy i jako swobodne aniony. Przewodność roztworów maleje od  $\text{CrCl}_3$  do  $[\text{CrCl}_2]\text{Cl}$  ze względu na malejącą liczbę jonów w molu soli. 1 mol  $\text{CrCl}_3$  daje z nadmiarem  $\text{AgNO}_3$  3 mole osadu  $\text{AgCl}$ , zaś 1 mol  $[\text{CrCl}_2]\text{Cl}$  – tylko 1 mol osadu. Przedstawione zjawisko jest unikalne dla chromu,

gdyż dla innych metali wymiana ligandów jest o wiele szybsza niż dla chromu, natomiast wiele metali tworzy dość trwałe kompleksy chlorkowe.

Ligandy mogą stabilizować kationy na nietypowych stopniach utlenienia (pojęcie stopnia utlenienia omówimy szczegółowo w rozdziale poświęconym elektrochemii). Na przykład jon  $\text{Co}^{3+}$  jest bardzo silnym utleniaczem i roztwory wodne soli trójwartościowego kobaltu są niestabilne, natomiast stabilne są roztwory aminokompleksów trójwartościowego kobaltu.

W kompleksach mieszanych, w których wymiana ligandów nie jest zbyt szybka, występuje izomeria cis-trans (patrz Rys. 20), na przykład kompleksy przedstawione na Rysunku 26 to dwa różne związki chemiczne. W tych związkach kobalt ma liczbę koordynacyjną 6, podobnie jak żelazo w reakcji (82). Różnica między izomerami polega na tym, że w formie cis dwa jony chlorkowe znajdują się przy jednej krawędzi ośmiościanu foremnego, zaś w formie trans takiej wspólnej krawędzi nie ma. Kompleksy mają szerokie zastosowanie w analizie jakościowej. Bardzo czułą reakcją na żelazo (III) jest reakcja z rodankami, które tworzą z żelazem (III) trwałe kompleks o kolorze intensywnie czerwonym. Zabarwienie znika po dodaniu nadmiaru fluorku do roztworu zawierającego kompleks  $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$ , gdyż bezbarwny kompleks fluorkowy jest trwalszy niż kompleks rodankowy.



Rys. 26. Izomeria kationów tetraaminodichlorokobaltu (III)

Jony  $\text{Cu}(\text{II})$  mają w roztworach kolor niebieski lub niebieskozielony, jednak jest on prawie niewidoczny w cienkiej warstwie rozcieńczonego roztworu. Nawet w bardzo rozcieńczonym roztworze  $\text{Cu}(\text{II})$  pojawia się intensywny niebieski kolor po dodaniu amoniaku. W odróżnieniu od omawianych kompleksów żelaza, chromu i kobaltu, miedź ma w tym kompleksie liczbę koordynacyjną 4. Kompleks  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  jest trwały tylko w środowisku alkalicznym, gdyż w środowisku kwaśnym amoniak zamiast tworzyć kompleks z  $\text{Cu}(\text{II})$  ulega konkurencyjnej reakcji

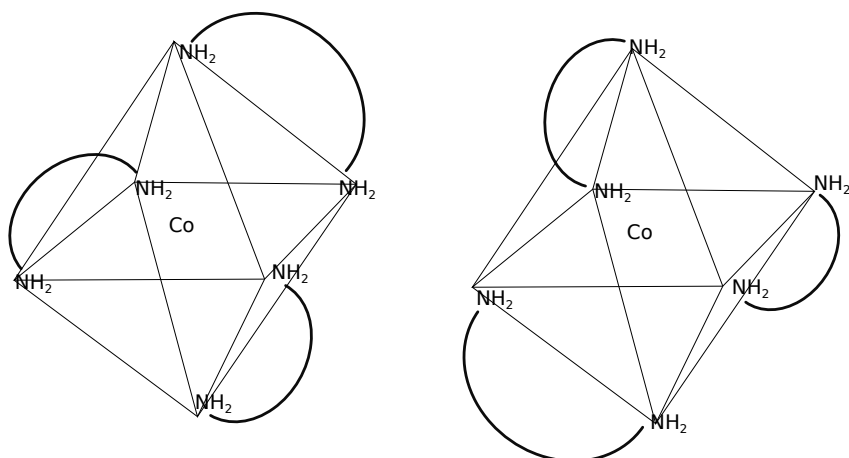
(33). W odróżnieniu od molekuly amoniaku, jon amonowy nie posiada niewiążącej pary elektronowej. Jeżeli zatem do roztworu zawierającego amoniakalny kompleks Cu(II) dodamy nadmiar kwasu, to intensywne niebieskie zabarwienie zniknie.

Amfoteryczny charakter wodorotlenków wielu metali grup 4–15 można zinterpretować jako tworzenie hydroksykompleksów, np.  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  i  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , w których oba metale mają liczbę koordynacyjną 4. Oba kompleksy mają charakter anionów. Warunkiem utworzenia takich kompleksów jest wysokie stężenie jonów  $\text{OH}^-$ , a więc wysoka wartość pH. Przy niskich wartościach pH przeważają jony  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  w postaci hydroksykompleksów, natomiast w środowisku neutralnym i lekko zasadowym występują kompleksy z mniejszą liczbą grup hydroksylowych, np. kation  $[\text{Zn}(\text{OH})]^{+}$ , obojętna molekula  $[\text{Zn}(\text{OH})_2]^0$  i anion  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ . Nawias kwadratowy i liczba 0 w prawym górnym indeksie we wzorze chemicznym kompleksu  $[\text{Zn}(\text{OH})_2]^0$  zostały dodane po to, by odróżnić rozpuszczalny w wodzie kompleks od trudno rozpuszczalnego osadu wodorotlenku. Tworzenie hydroksykompleksów wpływa na reakcje wytrącania wodorotlenków metali, np. równanie (81), gdyż np. w stanie równowagi z trudno rozpuszczalnym  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  znajdują się obok kationów  $\text{Fe}^{3+}$  także kationy  $[\text{FeOH}]^{2+}$  i  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{+}$ .

Dotychczas omawialiśmy kompleksy z jednym jonem centralnym, ale ligand, posiadający więcej niż jedną niewiążącą parę elektronów, może dzielić te pary z wieloma kationami metali. Tego typu kompleksy są nazywane wielordzeniowymi. Hydroksykompleksy Sn(II) i Pb(II) są przykładami takich kompleksów wielordzeniowych.

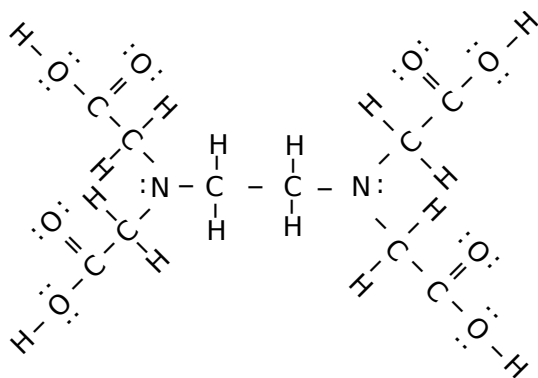
Tworzenie kompleksów bardzo komplikuje reakcje wytrącania osadów, gdyż te same aniony tworzą z metalami trudno rozpuszczalne sole lub rozpuszczalne w wodzie kompleksy, w zależności od stężeń reagentów. Na przykład wiele metali tworzy z roztworem KCN trudno rozpuszczalny osad cyjanku, który jednak rozтворя się w nadmiarze KCN.

Dotychczas omawialiśmy kompleksy z ligandami, które dzielą z jonem centralnym jedną parę niewiążących elektronów. W przypadku molekuł wody lub jonów chlorkowych posiadających więcej niż jedną niewiążącą parę elektronów, dzielenie przez jeden ligand więcej niż jednej pary z tym samym atomem centralnym jest wykluczone ze względów geometrycznych. Takich ograniczeń nie ma natomiast molekula etylenodiaminy, w której dwie grupy aminowe, posiadające niewiążące pary elektronów, połączone są giętkim łańcuchem umożliwiającym obu grupom oddziaływanie z tym samym jonem centralnym. Na Rysunku 27 łuki symbolizują giętkie łańcuchy  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ .



Rys. 27. Kompleksy  $\text{Co}^{3+}$  z etylenodiaminą

Taki ligand nazywamy dwupozycyjnym w odróżnieniu od dotychczas omawianych ligandów jednopozycyjnych, które z jonem centralnym mogą dzielić tylko jedną niewiążącą parę elektronów (nawet gdy posiadają tych par więcej). Kompleksy, zawierające takie ligandy, to kompleksy chelatowe (kleszczowe), które charakteryzują się wysoką trwałością i powolną wymianą ligandów. W kompleksach chelatowych liczba ligandów przypadających na jeden jon centralny jest mniejsza niż jego liczba koordynacyjna, na przykład na jeden jon metalu o liczbie koordynacyjnej 6 przypadają trzy dwupozycyjne molekuly etylenodiaminy (Rys. 27). W kompleksach chelatowych występuje chiralność: przedstawione na rysunku kompleksy są swoimi lustrzanymi odbiciami i stanowią odrębne dwa związki chemiczne.



Rys. 28. Wzór kropkowo-kreskowy EDTA



Spośród wielopozycyjnych ligandów wielkie znaczenie praktyczne ma EDTA, kwas etylenodiaminotetraoctowy (Rys. 28) i jego sól sodowa. Molekuła EDTA posiada 8 atomów tlenu, z których każdy ma dwie niewiążące pary elektronów i 2 atomy azotu, mające po jednej niewiążącej parze elektronów. Anion EDTA tworzy z wieloma metalami o liczbach koordynacyjnych 4 i 6 trwałe kompleksy anionowe w proporcjach molowych 1:1. W tych kompleksach jony metali „oplecione” ze wszystkich stron przez giętki anion tracą swoje „normalne” właściwości, np. są niewykrywalne za pomocą klasycznych metod analitycznych. Dzięki tej właściwości sól sodowa EDTA służy jako odtrutka przy zatruciach metalami ciężkimi oraz jako środek konserwujący żywność (wiąże metale ciężkie przyspieszające jej rozkład). Metale ciężkie tworzą także kompleksy chelatowe z kwasami humusowymi, które to kompleksy odgrywają znaczącą rolę w migracji tych metali w środowisku naturalnym.



opisywanych w tym rozdziale, gotowanie nie wymaga stosowania żrących chemikaliów ani specjalnej aparatury. Przy gotowaniu wody w czajniku na jego dnie lub na grzałce w czajniku elektrycznym gromadzi się osad złożony głównie z węglanów wapnia i magnezu. Taki osad powstaje szybciej tam, gdzie woda wodociągowa jest twarda. Osad może być zabarwiony na żółto lub brązowo, gdy woda zawiera znaczne ilości żelaza lub manganu. Z czasem taki czajnik przestaje spełniać swoją rolę: zagotowanie wody trwa dłużej ( $\text{CaCO}_3$  i  $\text{MgCO}_3$  słabo przewodzą ciepło) i pojemność czajnika się zmniejsza. Osad z czajnika można stosunkowo łatwo usunąć (poprzez odkamienianie czajnika).

Osad węglanów wapnia i magnezu powstaje także przy odparowaniu twardej wody. Reakcja (84) przesuwana się wówczas w lewo, gdyż lotne reagenty (woda i  $\text{CO}_2$ ) są usuwane ze środowiska reakcji (reguła przekory).  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  występuje w postaci roztworów wodnych, lecz nie można go otrzymać w postaci krystalicznej. Twarda woda po odparowaniu zostawia na flizach oraz na armaturze łazienkowej trudny do usunięcia brudnoszary osad. Powolne odparowanie twardej wody jest także odpowiedzialne za zjawiska krasowe, w tym za powstawanie pięknych stalagmitów i stalaktytów w jaskiniach. Kolejnym zjawiskiem związanym z codziennym życiem, a spowodowanym twardością wody, jest zmniejszenie efektywności środków myjących i piorących przez występujące w wodzie sole Ca i Mg. Wiele z tych środków zawiera anionowe związki powierzchniowo czynne, które tworzą z jonami Ca i Mg trudno rozpuszczalne sole, np. stearynian wapnia:



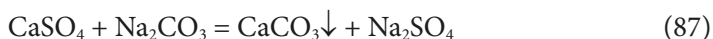
Stearyniany i palmityniany wapnia i magnezu są głównymi składnikami osadu gromadzącego się na dnie wanny po spuszczeniu z niej wody po kąpiel. Reakcje analogiczne do (85) są odpowiedzialne za konieczność stosowania tym większej ilości środków piorących, im twardsza jest woda, co przekłada się na wyższy koszt prania i większe zanieczyszczenie środowiska.

Znacznie większe straty niż w gospodarstwach domowych powoduje twarda woda w przemyśle. Osadzenie się węglanów wapnia i magnezu może doprowadzić do całkowitego zablokowania zaworów i wąskich rurek, a przez to do poważnej awarii. Dlatego też na ogół stosuje się wodę zmiękczoną. Znacznie tańszym i bardziej przyjaznym dla środowiska sposobem usuwania twardości węglanowej niż gotowanie jest dodanie do twardej wody stechiometrycznej ilości wodorotlenku wapnia:



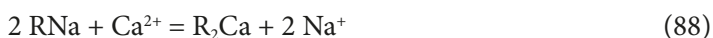
Stosowanie tej metody wymaga dokładnego określenia stężenia  $\text{CO}_2$  i kwaśnych węglanów wapnia i magnezu w wodzie oraz skutecznej metody oddzielenia klarownego roztworu od osadu. Pozostałą nadal w wodzie twardość trwałą, związaną

z obecnością w wodzie chlorków i siarczanów wapnia i magnezu, można usunąć przez dodatek stechiometrycznej ilości węglanu sodu:



W odróżnieniu od reakcji (86), której jedynymi produktami są trudno rozpuszczalna sól i woda, w reakcji z węglanem sodu powstaje także siarczan lub chlorek sodu jak produkt uboczny. Woda zawierająca sole sodu ma tę przewagę nad wodą zawierającą sole wapnia i magnezu, że nie zachodzi w niej reakcja (85) ani analogiczne reakcje z innymi anionowymi surfaktantami. Ponadto siarczan i chlorek sodu roztwarzają się dobrze w zimnej i w gorącej wodzie, więc nie tworzą się kłopotliwe osady, zaś plamy powstające po odparowaniu takich roztworów (np. na flizach) można zmyć zwykłą wodą.

Wymieniacze jonowe są naturalnymi i syntetycznymi związkami chemicznymi składającymi się z nierozpuszczalnego w wodzie szkieletu o charakterze jonowym i luźno z nim związanych przeciwjonów. Całość jest elektrycznie obojętna, natomiast przeciwjony mogą się wymieniać na inne pod warunkiem zachowania warunku elektroobojętności, np.:



gdzie R jest fragmentem szkieletu, nośnikiem jednego ładunku ujemnego. Jeżeli szkielet ma ładunek ujemny, a związane z nim są kationy, to taki wymieniacz jonowy (jonit) nazywamy kationitem. Równanie (88) przedstawia więc kationit. Jeżeli szkielet ma ładunek dodatni, a związane z nim są aniony, to taki jonit nazywamy anionitem. Reakcja (88) jest typową reakcją odwracalną. Anionit może mieć bardzo zróżnicowane powinowactwo do poszczególnych kationów, jednak, wprowadzając do układu odpowiednio duży nadmiar jonów sodowych lub wapniowych, możemy przesunąć równowagę w dowolną stronę. Reakcja (88) może być zastosowana do zmniejszania twardości wody używanej w gospodarstwie domowym. Jeżeli przez kationit w formie sodowej przepływa woda wodociągowa zawierająca Ca, to reakcja może zajść tylko w prawo (początkowo cały kationit jest w formie sodowej). Otrzymujemy więc wodę wolną od wapnia (w wodzie zastępuje go sól). W miarę przepływu twardej wody przez jonit, ubywa kationitu w formie sodowej, a przybywa kationitu w formie wapniowej i jego zdolność usuwania wapnia maleje. Zużyty jonit można zregenerować, przepuszczając przezeń stężony roztwór NaCl. Reakcja zachodzi wówczas w lewo. Oczywiście po przejściu przez jonit roztwór NaCl nie jest kierowany do domowej instalacji wodnej, lecz bezpośrednio do kanalizacji. Po regeneracji (która następuje w godzinach nocnych) jonit jest gotowy do powtórnego użycia. Pożytek z zastosowania jonitu jest taki, że z kilkuset litrów twardej wody otrzymujemy niewiele mniejszą ilość wody miękkiej, która jest kierowana do domowej instalacji wodnej, oraz parę litrów skoncentrowanego roztworu  $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ , traktowanego jako odpad.

Aby zapewnić działanie systemu w gospodarstwie domowym potrzebna jest ilość NaCl zależna od twardości wody (nawet kilkaset g dziennie). Jonit może przejść kilka tysięcy cykli regeneracji bez pogorszenia swoich właściwości użytkowych. Podobną reakcję, np.



można wykorzystać do otrzymania bardzo czystej wody do celów laboratoryjnych. Tym razem kationit jest w formie wodorowej i wszystkie kationy w roztworze są wymieniane na jony wodorowe. Jeżeli zastosujemy także anionit w formie wodorotlenowej i wymienimy wszystkie aniony w roztworze na jony wodorotlenowe, np.



gdzie  $\text{R}_1$  jest fragmentem szkieletu, nośnikiem jednego ładunku dodatniego, to otrzymane jony  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  ulegną zubożeniu i otrzymamy wodę dejonizowaną. W laboratoriach stosuje się komercyjne urządzenia z wymiennicami jonowymi jednorazowego użytku. Dodatkowo lampa UV stosowana jest do rozkładu śladowych ilości substancji organicznych znajdujących się w wodzie na produkty gazowe. Zużyty kationit można przeprowadzić do postaci wodorowej, przepuszczając przez niego stężony roztwór HCl (reakcja odwrotna do 89).

## 6. Elektrochemia

Przepływ prądu elektrycznego może wpływać na kierunek reakcji chemicznych, zaś reakcje chemiczne mogą wywoływać przepływ prądu. Dotyczy to zwłaszcza reakcji utleniania i redukcji, czyli reakcji, w których poszczególne atomy przyjmują lub oddają elektrony. Te reakcje nazywamy też reakcjami redoks:

- Atom, oddający elektrony lub indywiduum chemiczne (molekułę, jon), w skład którego ten atom wchodzi, nazywamy reduktorem.
- Atom, który przyjmuje elektrony lub indywiduum chemiczne (molekułę, jon), w skład którego ten atom wchodzi, nazywamy utleniaczem.
- Utleniacz utlenia inne atomy, a sam się redukuje.
- Reduktor redukuje inne atomy, a sam się utlenia.

Utlenianie i redukcja zachodzą równocześnie (sumaryczna liczba przyjętych elektronów jest równa sumarycznej liczbie oddanych elektronów).

Pojęcia „utleniacz” i „reduktor” nie są przywiązane do poszczególnych indywiduów chemicznych, tzn. ten sam pierwiastek lub związek chemiczny może występować w różnych reakcjach w roli utleniacza lub reduktora. Na przykład elementarną siarkę można zredukować do siarkowodoru i w tej reakcji jest ona utleniaczem, ale można ją też utlenić do ditlenku siarki i w tej reakcji jest ona reduktorem. Natomiast są indywidua chemiczne, które jest łatwo utlenić, lecz trudno zredukować i wtedy mówimy o silnych reduktorach oraz takie, które jest łatwo zredukować, lecz trudno utlenić i wtedy mówimy o silnych utleniaczach. Zwróćmy uwagę na semantyczny detal: zarówno kwasy i zasady, jak i utleniacze i reduktory mogą być słabe, natomiast o utleniaczach i reduktorach mówimy „silne”, zaś o kwasach i zasadach – „mocne”. Analogicznie do teorii Bronsteda (równanie 73) możemy zdefiniować ogólną reakcję redukcji:



gdzie  $n e$  oznacza, że w reakcji bierze udział  $n$  elektronów. Reakcja (91) jest teoretycznie odwracalna, ale jeżeli utleniacz jest bardzo silny, to reakcja jest przesunięta mocno w prawo, a jeżeli reduktor jest bardzo silny, to reakcja jest przesunięta mocno w lewo. Jeżeli w parze reagentów redoks w równaniu (91) utleniacz jest silny, to reduktor jest słaby i odwrotnie. Poza gazami szlachetnymi, każdy pierwiastek i związek chemiczny jest powiązany z innymi substancjami co najmniej

jedną reakcją redoks. W układach wieloskładnikowych znajduje się więc wiele par redoks. Reakcje redoks w takich układach zachodzą w ten sposób, że w pierwszej kolejności reaguje najsilniejszy utleniacz z najsilniejszym reduktorem do wyczerpania jednego z nich, następnie najsilniejszy utleniacz z najsilniejszym reduktorem z pozostałych itd. do skutku. Powyższy obraz jest uproszczony: niektóre reakcje redoks także z udziałem silnych utleniaczy lub reduktorów są bardzo powolne (patrz rozdział poświęcony kinetyce chemicznej) i w takich układach w pierwszej kolejności mogą reagować słabsze utleniacze i reduktory, których reakcje są szybsze. Do szczególnie powolnych należą te reakcje (redoks i inne), w których reagenty znajdują się w różnych fazach.

Woda jest nie tylko bardzo słabym kwasem i bardzo słabą zasadą (wg teorii Bronsteda), ale też słabym utleniaczem (może się zredukować do wodoru) i słabym reduktorem (może się utlenić do tlenu). Z reaktywnością redoks wody wiąże się jej okno elektrochemiczne. Utleniacz silniejszy od tlenu utlenia wodę do tlenu. Woda w roztworze wodnym występuje w nadmiarze w stosunku do innych składników, więc reakcja będzie zachodziła aż do wyczerpania silnego utleniacza. Podobnie reduktor silniejszy od wodoru redukuje wodę do wodoru. Woda w roztworze wodnym występuje w nadmiarze w stosunku do innych składników, więc reakcja będzie zachodziła aż do wyczerpania silnego reduktora. Sugeruje to, że w roztworze wodnym (lub nawet w kontakcie z roztworem wodnym) nie mogą występować utleniacze silniejsze od tlenu ani reduktory silniejsze od wodoru. Okno elektrochemiczne wody to zakres, w którym woda nie utlenia się i nie redukuje. Powyższy obraz jest uproszczony: niektóre reakcje redoks także z udziałem wody są bardzo powolne i wtedy nawet bardzo silne utleniacze lub reduktory mogą być relatywnie stabilne w roztworach wodnych lub w kontakcie z takimi roztworami.

Zdefiniujmy stopień utlenienia jako hipotetyczny ładunek atomu (wyrażony jako wielokrotność ładunku elementarnego) obliczony przy założeniu, że wszystkie wiązania w molekuale są jonowe. Stopień utlenienia nie jest przywiązany do pierwiastka, tzn. ten sam pierwiastek może mieć w różnych związkach różne stopnie utlenienia, natomiast są stopnie utlenienia typowe dla danego pierwiastka (np. równe ładunkowi jonu o konfiguracji gazu szlachetnego). W binarnych związkach o budowie jonowej, w których wiązania są faktycznie (a nie tylko hipotetycznie) jonowe, stopień utlenienia pokrywa się z wartościowością: ze znakiem plus dla kationu i minus dla anionu. Do określenia stopni utlenienia pierwiastków w większości prostych związków nieorganicznych wystarczą następujące reguły:

1. Suma stopni utlenienia w cząsteczce obojętnej = 0.
2. Pierwiastki w stanie wolnym mają stopień utlenienia 0.
3. Suma stopni utlenienia w jonie = ładunek jonu.
4. Fluor w związkach ma stopień utlenienia  $-1$ .
5. Tlen w związkach (poza  $\text{OF}_2$  i nadtlenkami) ma stopień utlenienia  $-2$ .
6. Wodór w związkach (poza wodorkami metali) ma stopień utlenienia  $+1$ .

W tym skrypcie przyjmujemy konwencję, że stopnie utlenienia wszystkich atomów danego pierwiastka w danym związku chemicznym są jednakowe. Taka konwencja ułatwia obliczenia chemiczne (*vide infra*), natomiast czasami przypisuje pierwiastkom ułamkowe stopnie utlenienia, np. w  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – zgodnie z regułami 1 i 5 – stopień utlenienia żelaza wynosi  $8/3$ . Takie rezultaty, niemające sensu fizycznego (ładunki powinny być całkowitymi wielokrotnościami ładunku elementarnego), spowodowały, że przedstawiona tu konwencja ma wielu sceptyków.

Oto dwa nietrywialne przykłady zastosowania sześciu wymienionych wyżej reguł:

- Do obliczenia stopnia utlenienia tlenu w wodzie utlenionej nie możemy zastosować reguły 5, gdyż woda utleniona jest nadtlenkiem. Wobec tego stosujemy reguły 1 i 6: stopień utlenienia tlenu:  $-(2 \cdot 1)/2 = -1$ . Skoro w obojętnej molekułe suma stopni utlenienia jest zerowa, to suma stopni utlenienia atomów tlenu jest sumą stopni utlenienia atomów wodoru ze znakiem minus. Tę sumę (ze znakiem minus) dzielimy przez dwa, gdyż w molekułe są dwa atomy tlenu. Stopień utlenienia  $-1$  nie jest typowy dla tlenu (patrz reguła 5).
- Do obliczenia stopnia utlenienia tlenu w jonie tiosiarczanowym  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  stosujemy reguły 3 i 5: stopień utlenienia siarki =  $\{-2 - [3 \cdot (-2)]\}/2 = +2$ . Cały anion ma ładunek  $-2$ , z czego po odjęciu ładunku trzech atomów tlenu  $[3 \cdot (-2)] = -6$  pozostaje  $\{-2 - [3 \cdot (-2)]\} = 4$  (ładunek dwóch atomów siarki), a po podzieleniu tej liczby przez 2 otrzymujemy średni ładunek przypadający na 1 atom siarki (wg przyjętej konwencji). Z drugiej strony ze względu na podobieństwo między jonami tiosiarczanowym i siarczanowym, możemy przypisać dwóm atomom siarki stopnie utlenienia odpowiednio  $+6$  i  $-2$  (średnia arytmetyczna wynosi 2).

Dzięki wprowadzeniu stopnia utlenienia możemy zdefiniować reakcje redoks jako reakcje, w których pierwiastki zmieniają swoje stopnie utlenienia. Zwiększenie stopnia utlenienia jest utlenianiem, zaś zmniejszenie – redukcją. Utleniacz zmniejsza swój stopień utlenienia, zaś reduktor go zwiększa.

Znalezienie współczynników stechiometrycznych w równaniu reakcji (tzw. uzgadnianie reakcji) jest na ogół trywialne, jednak w reakcjach redoks może być trudnym zadaniem. Niedowiarków zachęcam do próby samodzielnego określenia współczynników stechiometrycznych następującej reakcji redoks:

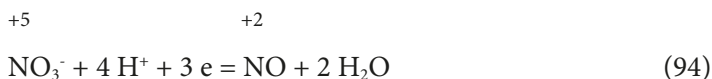


Kluczem do rozwiązania tego zadania jest formalne zapisanie reakcji utleniania i reakcji redukcji w postaci dwóch osobnych równań, w których reagentami są elektrony, podobnie jak w równaniu (91). Najpierw znajdziemy utleniacz i reduktor w reakcji (92). Reduktorem jest miedź, która w postaci elementarnej ma stopień utlenienia 0 (reguła 2), a w soli, gdzie jest dwuwartościowym kationem, miedź ma stopień utlenienia  $+2$  (reguła 3). Zatem:





Małe cyfry nad symbolami pierwiastków poprzedzone znakiem + lub – oznaczają ich stopnie utlenienia. Utleniaczem jest azot, który w kwasie azotowym ma stopień utlenienia +5 (reguły 1, 5 i 6), a w tlenku azotu ma stopień utlenienia +2 (reguły 1 i 5). Zatem:

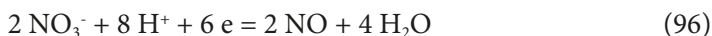


W reakcji (94) wystąpił problem z uzyskaniem po obu stronach równania jednakowych ładunków (jon azotanowy jest anionem, a NO jest elektrycznie obojętną molekułą) i jednakowej liczby atomów tlenu. Tego typu problemy rozwiązuje się, dopisując jako reagenty molekuły wody oraz jony  $\text{H}^+$ , gdy reakcja zachodzi w środowisku kwaśnym lub  $\text{OH}^-$ , gdy reakcja zachodzi w środowisku alkalicznym.

Ponieważ w sumarycznej reakcji elektrony nie mogą być reagentami, ich liczby występujące w równaniach (93) i (94) muszą być równe, a zatem musimy znaleźć najmniejszą wspólną wielokrotność liczb elektronów występujących w tych reakcjach i pomnożyć stronami te reakcje przez odpowiednie liczby:

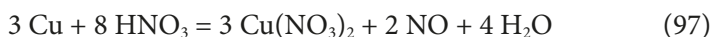


(reakcja 93 pomnożona stronami przez 3)



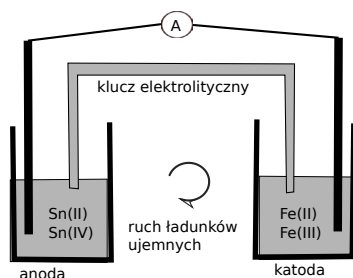
(reakcja 94 pomnożona stronami przez 2)

Dzięki tym zabiegom w reakcji będącej sumą reakcji (95) i (96) nie występują elektrony jako reagenty:



i jest to reakcja (92) z właściwymi współczynnikami stechiometrycznymi. Dobrym sprawdzianem przeprowadzonych obliczeń jest sumaryczna liczba atomów tlenu po obu stronach równania reakcji. Faktycznie,  $8 \cdot 3 = 3 \cdot 3 \cdot 2 + 2 \cdot 1 + 4 \cdot 1$ . Kwas azotowy pełni w reakcji (97) dwojaką rolę: utlenia elementarną miedź i dostarcza anionów, których ładunek neutralizuje dodatni ładunek powstających kationów  $\text{Cu}^{2+}$ .

Powyżej dokonaliśmy formalnego rozdzielenia reakcji utleniania i redukcji poprzez zapisanie ich w postaci dwóch osobnych równań. Na Rysunku 29 przedstawiono ogniwo galwaniczne, w którym utlenianie i redukcja zachodzą równocześnie, ale w różnych miejscach.



Rys. 29. Ogniwo galwaniczne

Składa się ono z dwóch półogniw połączonych kluczem elektrolitycznym oraz przewodnikiem prądu. W lewym półogniwie  $\text{SnCl}_2$  utlenia się do  $\text{SnCl}_4$ . W prawym półogniwie  $\text{FeCl}_3$  redukuje się do  $\text{FeCl}_2$ . Reakcja zachodzi w takim właśnie kierunku (a nie w odwrotnym), gdyż  $\text{FeCl}_3$  jest silniejszym utleniaczem niż  $\text{SnCl}_4$ , zaś  $\text{FeCl}_2$  jest słabszym reduktorem niż  $\text{SnCl}_2$ . Na Rysunku 29 zastosowano symbole  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{Sn(IV)}$  itd. zamiast często używanych  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  itd., dla podkreślenia, że w roztworach znajdujących się w półogniwach jest wiele różnych indywiduali chemicznych, w tym hydroksykompleksy i kompleksy chlorkowe Sn i Fe. W obu roztworach zanurzone są elektrody platynowe, których zadaniem jest przeniesienie ładunków elektrycznych między półogniwami. Platyna jest metalem szlachetnym: przenosi elektrony, lecz nie wchodzi w reakcje chemiczne z reagentami w roztworze. Podobne zadanie może spełniać np. elektroda złota lub grafitowa. Roztwory połączone są także kluczem elektrolitycznym, tzn. rurką zawierającą stężony roztwór KCl. Elektrody Pt przenoszą elektrony, powstające wskutek utleniania  $\text{Sn(II)}$  do  $\text{Sn(IV)}$ , poprzez łączący je przewodnik prądu do prawego naczynia.  $\text{Fe(III)}$ , pobierając elektrony, redukuje się do  $\text{Fe(II)}$ . Aby  $\text{SnCl}_2$  utlenił się do  $\text{SnCl}_4$  potrzebne są jeszcze dodatkowe jony chlorkowe w lewym naczyniu. Z kolei po redukcji  $\text{FeCl}_3$  do  $\text{FeCl}_2$  w prawym naczyniu pozostaje nadmiar jonów chlorkowych. Dzięki kluczowi elektrolitycznemu jony chlorkowe mogą przepłynąć z prawego do lewego naczynia. Ładunki ujemne, czyli elektrony w przewodniku prądu, łączącym elektrody platynowe i jony chlorkowe w kluczu elektrolitycznym, płyną więc w kierunku zegarowym (strzałka na Rysunku 29). Prąd w utworzonym w ten sposób obwodzie płynie dopóki nie wyczerpie się jeden z reagentów:  $\text{SnCl}_2$  w lewym lub  $\text{FeCl}_3$  w prawym naczyniu. Gdy patrzymy na ten obwód prądu od strony powietrza, to lewe półogniwo jest elektrodą ujemną (z niego wypływają elektrony). Gdy patrzymy na ten sam obwód prądu od strony roztworów, to prawe półogniwo jest elektrodą ujemną (z niego wypływają jony chlorkowe). Zamiast stosować niejasne w tym wypadku terminy: „elektroda dodatnia” i „elektroda

ujemna”, posługujemy się terminami: „anoda” – elektroda, na której zachodzi utlenianie i „katoda” – elektroda, na której zachodzi redukcja.

Ogniwo galwaniczne nie jest konieczne do tego, by utlenić  $\text{SnCl}_2$  do  $\text{SnCl}_4$  za pomocą  $\text{FeCl}_3$ . Tę samą reakcję można przeprowadzić przez zmieszanie roztworów w jednym naczyniu. Dzięki ogniwu galwanicznemu możemy zademonstrować, że reakcja redoks polega na przyjmowaniu i oddawaniu elektronów. Układ przedstawiony na Rysunku 29 nie jest atrakcyjny jako chemiczne źródło prądu, ze względu na wielki opór elektryczny, jaki stawiają półogniwa i klucz elektrolityczny, natomiast mierząc natężenie prądu możemy śledzić przebieg reakcji. Gdy w układzie przedstawionym na Rysunku 29 amperomierz zastąpimy źródłem prądu stałego połączonym biegunem ujemnym z półogniwem zawierającym sole cyny, to przy odpowiednio wysokim napięciu tego źródła prądu możemy zmienić kierunek przepływu ładunków ujemnych na przeciwny do zegarowego i odwrócić kierunek reakcji, tzn. zredukować  $\text{SnCl}_4$  do  $\text{SnCl}_2$  i utlenić  $\text{FeCl}_2$  do  $\text{FeCl}_3$ .

Aby nadać powyższym rozważaniom charakter ilościowy, zapiszmy równanie (91) w formie skróconej



Równanie Nernsta określa potencjał elektrody platynowej zanurzonej w roztworze, w którym zachodzi reakcja redoks:

$$E = E_0 + RT/nF \ln (a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}) \quad (98)$$

gdzie  $a$  oznacza aktywności zdefiniowane podobnie jak w równaniu (48),  $R$  i  $F$  oznaczają odpowiednio stałą gazową i stałą Faradaya, zaś  $E_0$  jest potencjałem normalnym charakterystycznym dla konkretnej reakcji półokwowej, np. (94). Równanie (98) jest podobne do równania (48): aktywność elektronów jest wyrażona przez  $\exp(-eF/RT)$ , zaś  $\exp(nE_0F/RT)$  jest odpowiednikiem stałej równowagi reakcji.  $E = E_0$ , gdy aktywności form utlenionej i zredukowanej są sobie równe. W równaniu (98) zastępujemy logarytm naturalny dziesiętnym:

$$E = E_0 + RT/nF \log (a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}) : \log e \quad (99)$$

W standardowej temperaturze (w elektrochemii jest ona równa  $25^\circ\text{C}$ ) po podstawieniu wartości liczbowych stałych fizycznych mamy:

$$\begin{aligned} (RT/F) : \log e &= (8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \cdot 298,15 \text{ K} : 96485 \text{ C/mol}) : 0,434= \\ &= 59 \text{ mV} \end{aligned} \quad (100)$$

zatem równanie (99) upraszcza się do:

$$E = E_0 + 59 \text{ mV}/n \log (a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}) \quad (101)$$

Wysoka wartość  $E_0$  oznacza, że w parze (91) utleniacz jest silny, zaś reduktor słaby, a niska wartość  $E_0$  oznacza, że w parze (91) utleniacz jest słaby, zaś reduktor silny.

Szczególnym przypadkiem pary utleniacz–reduktor jest metal zanurzony w roztworze własnych jonów:



Ponieważ metal jest przewodnikiem prądu, nie potrzeba elektrody platynowej, by doprowadzić lub odprowadzić elektrony. Zgodnie w równaniu Nernsta potencjał elektrody metalicznej zanurzonej w roztworze własnych jonów jest równy:

$$E = E_0 + 59 \text{ mV}/n \log a(\text{Me}^{n+}) \quad (103)$$

Półogniwo, w którym  $a(\text{Me}^{n+}) = 1$  nazywamy elektrodą normalną, a jej potencjał  $E = E_0$ . Podobnie jak w równaniu (48), także w równaniach (101) i (103) można zastąpić aktywności stężeniami, ale przy definiowaniu elektrody normalnej takie rozwiązanie nie jest polecane z powodu wysokiego stężenia jonów metalu ( $\gamma \neq 1$ ). Równowagę między metalem w formie elementarnej a jonami tego metalu w roztworze można opisać następująco. Gdy metal się roztwarza, to ładuje się on ujemnie, gdyż produktem reakcji odwrotnej do (102) są elektrony. Ujemny ładunek metalu działa przyciągająco na kationy w roztworze, w tym na kationy tego metalu, a więc im bardziej ujemnie jest naładowany metal, tym trudniej jest oderwać od niego kolejne kationy i przy pewnej wartości potencjału elektrycznego metalu (zależnej od jego powinowactwa do elektronów) ustala się stan równowagi i dalsze roztwarzanie metalu nie zachodzi. Gdy jony metalu się redukują, metal ładuje się dodatnio, gdyż w reakcji 102 zużywają się elektrony. Dodatni ładunek metalu działa odpychająco na kationy w roztworze, w tym na kationy tego metalu, a więc im bardziej dodatnio jest naładowany metal, tym trudniej jest doprowadzić do niego kolejne kationy z roztworu i przy pewnej wartości potencjału elektrycznego metalu (zależnej od jego powinowactwa do elektronów) ustala się stan równowagi i dalsze wydzielanie metalu z roztworu nie zachodzi. Można też spojrzeć na to zjawisko od strony roztworu. Gdy metal się roztwarza, to w roztworze pojawia się nadmiar kationów, a co za tym idzie względny niedobór anionów (których stężenie jest stałe). Cały roztwór uzyskuje zatem ładunek dodatni, który działa odpychająco na kationy, co utrudnia dalsze roztwarzanie metalu. Gdy jony metalu się redukują, to w roztworze pojawia się względny nadmiar anionów (których stężenie jest stałe), spowodowany mniejszym stężeniem kationów. Cały roztwór uzyskuje zatem ładunek ujemny i działa przyciągająco na kationy, co utrudnia dalszą ich redukcję do metalu.

Równanie (103) można stosować dwojako: na podstawie znanego stężenia (aktywności) jonów metalu w roztworze obliczamy, do jakiego potencjału naładowuje się zanurzona w tym roztworze elektroda z tego metalu lub łączymy metal

zanurzony w roztworze z potencjostatem (co prowadzi do jego roztwarzania lub do redukcji jego jonów) i na podstawie znanego potencjału elektrody obliczamy równowagowe stężenie jonów tego metalu w roztworze.

Ponieważ bezpośredniemu pomiarowi podlega różnica potencjałów, a nie sam potencjał, wartości  $E$  i  $E_0$  w równaniach (98–103) uzależnione są od przyjęcia punktu odniesienia ( $E = 0$ ). Takim punktem odniesienia w elektrochemii jest normalna elektroda wodorowa (elektroda platynowa zanurzona w roztworze o  $\text{pH} = 0$  obmywana wodorem pod ciśnieniem 101325 Pa). Normalna elektroda wodorowa zostanie omówiona bardziej szczegółowo w dalszej części tego rozdziału. Wybór elektrody wodorowej podyktowany jest występowaniem jonów wodorowych (w większym lub mniejszym stężeniu) we wszystkich roztworach wodnych. Potencjały normalne reakcji (103) dla różnych metali przedstawiono w Tabeli 11. Wiele metali ma tylko jedną typową wartościowość, ale są także metale posiadające różne wartościowości. Dlatego też w Tabeli 11 podano ładunki jonów, np. utlenianie żelaza do Fe(II) i do Fe(III) to dwie różne reakcje charakteryzujące się różnymi potencjałami normalnymi.

**Tabela 11.** Szereg elektrochemiczny metali

metal	$E_0 / V$
$\text{Au}^{3+}$	1,5
$\text{Hg}^{2+}$	0,85
$\text{Ag}^+$	0,8
$\text{Cu}^{2+}$	0,35
$\text{H}^+$	0
$\text{Pb}^{2+}$	-0,13
$\text{Sn}^{2+}$	-0,14
$\text{Ni}^{2+}$	-0,23
$\text{Co}^{2+}$	-0,28
$\text{Fe}^{2+}$	-0,44
$\text{Ta}^{3+}$	-0,6
$\text{Zn}^{2+}$	-0,76
$\text{Nb}^{3+}$	-1,1
$\text{Mn}^{2+}$	-1,18
$\text{Ti}^{3+}$	-1,37
$\text{Al}^{3+}$	-1,66
$\text{Mg}^{2+}$	-2,36
$\text{Na}^+$	-2,71
$\text{Ca}^{2+}$	-2,87
$\text{Li}^+$	-3,04

Wysokie wartości  $E_0$  oznaczają, że metal jest słabym reduktorem, a jego kation jest silnym utleniaczem. Niskie wartości  $E_0$  oznaczają, że metal jest silnym reduktorem, a jego kation jest słabym utleniaczem. Na podstawie Tabeli 11 można określić kierunek reakcji (36) i innych podobnych reakcji: skoro Cu(II) jest silniejszym utleniaczem niż Fe(II), to roztwór  $\text{CuCl}_2$  utleni elementarne żelazo do Fe(II) sam się redukując do elementarnej miedzi. Tabela 11 pozwala także na określenie kierunku reakcji metali z kwasami. Metale o ujemnych potencjałach normalnych są silniejszymi reduktorami niż elementarny wodór, dlatego też roztwarzają się one w rozcieńczonych roztworach kwasów z wydzieleniem wodoru. Metale o dodatnich potencjałach normalnych są słabszymi reduktorami niż elementarny wodór, dlatego też nie roztwarzają się one w rozcieńczonych roztworach kwasów. Takie metale nazywamy metalami szlachetnymi. Aby przeprowadzić metal szlachetny do roztworu potrzebny jest silniejszy utleniacz niż jon wodorowy. Anion azotanowy w środowisku kwaśnym (reakcje 92–97) jest silniejszym utleniaczem niż jon wodorowy i wystarczająco silnym utleniaczem, by przeprowadzić do roztworu miedź, a nawet srebro, które ma wyższy potencjał normalny niż miedź, jednak nie jest wystarczająco silnym utleniaczem, by przeprowadzić do roztworu złoto, którego potencjał normalny jest jeszcze wyższy. Kwasy, których aniony są silniejszymi utleniaczami niż jon wodorowy, nazywamy kwasami utleniającymi w odróżnieniu od kwasów nieutleniających. Tabela 11 pozwala jedynie na zgrubny szacunek kierunkowości reakcji redoks, gdyż na mocy równania Nernsta (98–103) zdolność metali i ich jonów do utleniania lub redukowania innych substancji zależy nie tylko od położenia w szeregu napięciowym metali, ale także od stężeń reagentów. Na przykład jony wodorowe w wodzie o pH 7, a tym bardziej w stężonym roztworze zasady o pH 14, mają znacznie mniejszą zdolność utleniania metali niż jony wodorowe w stężonym roztworze kwasu o pH 0. Niemniej, metale o najniższych potencjałach normalnych (Na, Ca, Li) reagują gwałtownie z wodą z wydzieleniem wodoru.

Różnica potencjałów normalnych (Tabela 11) pozwala na selektywne wydzielenie metali z roztworu przez elektrolizę. Odpowiednio dobierając potencjał katody możemy otrzymać na niej wybrany metal (i metale bardziej szlachetne), zaś metale mniej szlachetne pozostaną w roztworze. Różnica potencjałów normalnych pozwala także na selektywne anodowe roztwarzanie metali zawartych w stopie. Odpowiednio dobierając potencjał anody możemy przeprowadzić do roztworu jej wybrany składnik (i metale mniej szlachetne), zaś metale bardziej szlachetne pozostaną w formie elementarnej. Elektorafinacja polega na wykorzystaniu elektrolizy i anodowego roztwarzania w jednym procesie do oczyszczania metali otrzymanych drogą hutniczą. Anodę stanowi zanieczyszczony metal. Główny składnik przechodzi do roztworu, a następnie osadza się na katodzie. Metale bardziej od niego szlachetne nie przechodzą do roztworu, lecz osadzają się na dnie w postaci

elementarnej, zaś metale mniej od niego szlachetne przechodzą do roztworu, lecz nie wydzielają się na katodzie.

Potencjały obliczone z równania Nernsta (98–103), a także potencjały normalne przedstawione w Tabeli 11 są addytywne, np. ogniwo złożone z normalnej elektrody srebrowej i normalnej elektrody niklowej ma siłę elektromotoryczną SEM równą  $0,8 - (-0,23) = 1,03$  V. SEM określa napięcie w układzie, w którym nie płynie prąd, np. zmierzone metodą kompensacyjną. Rzeczywiste napięcie, jakie można uzyskać dzięki ogniwom chemicznym, jest znacznie mniejsze od SEM, m.in. ze względu na duży spadek napięcia na samym ogniwie. Praca powyższego ogniwa polega na tym, że nikiel się roztwarza, a równocześnie jony srebra redukują się do elementarnego srebra. Siła elektromotoryczna spada więc w trakcie eksploatacji ogniwa, gdyż stężenie jonów srebra w elektrodzie srebrowej spada, zaś stężenie jonów niklu w elektrodzie niklowej rośnie (patrz równanie 98). Z pozoru najlepszymi kandydatami do produkcji ogniw chemicznych są metale o najwyższych i najniższych potencjałach normalnych, gdyż taka para mogłaby zapewnić najwyższą siłę elektromotoryczną. Taka możliwość jest jednak ograniczona przez okno elektrochemiczne wody: kationy metali o najwyższych potencjałach normalnych utleniają wodę do tlenu, zaś metale o najniższych potencjałach normalnych redukują ją do wodoru. Dlatego też w produkcji ogniw chemicznych stosowane są często metale o umiarkowanych potencjałach normalnych, jak Pb, Zn i Fe. Ogniwa chemiczne oparte na rozpuszczalnikach niewodnych nie podlegają ograniczeniom, związanym z oknem elektrochemicznym wody, natomiast pojawiają się w nich problemy związane z wysokim kosztem, toksycznością i łatwopalnością tych rozpuszczalników oraz niską konduktywnością roztworów elektrolitów w tych rozpuszczalnikach. Lit jest szczególnie pożądanym metalem do produkcji ogniw chemicznych (Nobel z chemii 2019) ze względu na niski potencjał normalny i niską masę atomową (wysoki stosunek ładunku do masy).

Okno elektrochemiczne wody jest wyznaczone przez potencjały normalne następujących reakcji:



Podobnie jak opisano wyżej dla wodoru, także dla tlenu stanem standardowym jest czysty gaz pod ciśnieniem 101325 Pa. Równania (104) i (105) odnoszą się do środowiska alkalicznego (pH 14), a równania (106) i (107) do środowiska kwaśnego

(pH 0). Potencjały normalne reakcji redukcji wody do wodoru i reakcji redukcji tlenu do wody w reakcjach (104–107) są różne, ale – po uwzględnieniu aktywności jonów (równanie 98) – pary równań (104, 107) i (105, 106) dają jednakowe wartości  $E$  dla dowolnego pH, a okno elektrochemiczne wody ma szerokość 1,23 V bez względu na pH. Gdyby zatem ogniwa chemiczne działały w stanie równowagi, to maksymalna SEM możliwa do uzyskania w środowisku wodnym wynosiłaby 1,23 V. W rzeczywistości do przeprowadzenia reakcji elektrodowej potrzebne jest napięcie wyższe niż obliczone z równania Nernsta, np. 1,23 V nie wystarcza do tego, by rozłożyć wodę na pierwiastki. Zjawisko to nosi nazwę nadnapięcia i dotyczy praktycznie wszystkich reakcji elektrodowych, zaś reakcje prowadzące do powstania gazów, w tym tlenu i wodoru, charakteryzują się wysokim nadnapięciem, często przekraczającym 1 V. Nadnapięcie zależy od wielu czynników, w tym od materiału elektrody. Na przykład, prowadząc w odpowiednio dobranych warunkach elektrolizę roztworu NaCl, można na katodzie rtęciowej uzyskać obok gazowego wodoru znaczną ilość sodu w postaci amalgamatu (roztworu metalu w rtęci), mimo że z szeregu napięciowego metali wynika, że wodór powinien się wydzielać w pierwszej kolejności, a sód dopiero po całkowitym wydzieleniu wodoru.

Elektrody metaliczne (równania 102, 103) zaliczamy do elektrod pierwszego rodzaju. Ta grupa elektrod obejmuje także inne elektrody redoks, np. półogniwa przedstawione na Rysunku 29, w których do przenoszenia ładunku wykorzystuje się metal szlachetny. Reakcje (104–107) zachodzą w elektrodach gazowych. Ich działanie zostanie omówione na przykładzie elektrody wodorowej (np. reakcja 107). Ze względu na zjawisko nadpotencjału i małą szybkość reakcji sama obecność elementarnego wodoru, jonów wodorowych i przewodnika prądu nie wystarcza, by pomiędzy aktywnością jonów i potencjałem elektrody zachodziła zależność opisana równaniem Nernsta. Zastosowanie do przenoszenia ładunku elektrody platynowej pokrytej czernią platynową obniża nadpotencjał reakcji redukcji jonów wodorowych do wodoru i utleniania wodoru do jonów wodorowych prawie do zera i znacząco przyspiesza te reakcje. Czerni platynowa to elementarna platyna w postaci cienkiej warstwy złożonej z małych cząstek Pt osadzonych na „normalnej” platynie. Czerni platynowa jest katalizatorem reakcji zachodzących na elektrodzie wodorowej. Zjawisko katalizy omówimy szczegółowo w osobnym rozdziale. Czerni platynowa jest nietrwała, tzn. z czasem traci swoje właściwości katalityczne. Dlatego też, aby zapewnić prawidłowe działanie elektrody wodorowej, potrzebna jest platyna świeżo pokryta czernią platynową. Jeżeli dodatkowo aktywność jonów wodorowych jest równa 1 i elektroda platynowa jest obmywana czystym wodorem pod ciśnieniem 101325 Pa, to taka elektroda wodorowa jest normalną elektrodą wodorową. Łącząc dowolne półogniwo z normalną elektrodą wodorową w sposób przedstawiony na Rysunku 29, można zmierzyć potencjał elektrody metodą kompensacyjną. Normalna elektroda wodorowa jest niewygodna w użyciu ze względu na:



- wysoką cenę platyny,
- biurokratyczne ograniczenia związane z posługiwaniem się platyną,
- konieczność systematycznego odtwarzania czerni platynowej,
- dużą masę butli z gazowym wodorem,
- niebezpieczeństwo pożaru i wybuchu.

Dlatego też w praktyce stosuje się inne elektrody odniesienia, których potencjał względem normalnej elektrody wodorowej jest znany i które nie mają wyżej wymienionych wad. Omówimy je w dalszej części tego rozdziału.

Elektrodę wodorową można także wykorzystać do pomiaru pH. Służy do tego ogniwo złożone z normalnej elektrody wodorowej oraz z elektrody platynowej, pokrytej czernią platynową i obmywanej czystym wodorem pod ciśnieniem 101325 Pa, zanurzonej w roztworze o nieznanym pH. Wodór i platyna nie mają wpływu na ten nieznaną roztwór, gdy pomiar napięcia odbywa się metodą kompensacyjną. Zgodnie z równaniem Nernsta ogniwo złożone z normalnej elektrody wodorowej i elektrody wodorowej z roztworem o nieznanym pH ma napięcie równe:

$$\Delta E = E = E_0 + 59 \text{ mV} \log a(\text{H}^+) = -59 \text{ mV} \cdot \text{pH} \quad (108)$$

gdz:

- Potencjał normalnej elektrody wodorowej jest równy zero (z definicji), więc  $\Delta E = E$ .
- Potencjał normalny reakcji redukcji jonów wodorowych do wodoru jest równy zero (z definicji), więc  $E_0 = 0$ .
- W obu półogniwach elementarny wodór znajduje się w stanie standardowym, więc  $a_{\text{red}} = 1$  (równania 99–101).
- Reakcję redukcji jonów wodorowych do wodoru można zapisać jako  $\text{H}^+ + e = \frac{1}{2} \text{H}_2$  i wtedy  $n = 1$ .

Zatem, dzieląc napięcie ogniwa przez  $-59 \text{ mV}$ , otrzymamy wartość pH roztworu. Taka metoda pomiaru pH jest znacznie bardziej precyzyjna niż pomiar przy pomocy wskaźników pH (Rys. 24), natomiast jest ona uciążliwa z powodów opisanych powyżej dla normalnej elektrody wodorowej. Pomiar pH jest znacznie łatwiej przeprowadzić przy pomocy elektrody szklanej, której potencjał jest także opisany równaniem (108), jakkolwiek z pewnymi ograniczeniami. Elektroda szklana składa się z cienkościennej bańki ze specjalnego gatunku szkła, zanurzonej w badanym roztworze. Wewnątrz bańki znajduje się roztwór buforowy o znanym pH. Elektroda szklana jest najbardziej znanym przykładem elektrody jonoselektywnej (elektrody, której potencjał zależy od aktywności określonych jonów w roztworze). Elektroda szklana daje poprawne wyniki w zakresie pH 3–11, który można nieznacznie rozszerzyć, dzięki specjalnej konstrukcji elektrody i stosowaniu specjalnych rodzajów szkła. Elektroda szklana daje poprawne wyniki w środowisku alkalicznym przy niezbyt wysokiej aktywności kationów  $\text{Na}^+$  (oraz  $\text{Li}^+$ ). Wysoka aktywność tych kationów, zwłaszcza przy wysokim pH, wpływa na

potencjał elektrody szklanej. Błąd sodowy (różnicę pomiędzy wskazaniem pH-metru a rzeczywistą wartością pH spowodowaną wpływem kationów  $\text{Na}^+$  na potencjał elektrody szklanej) można zmniejszyć dzięki specjalnej konstrukcji elektrody i stosowaniu specjalnych rodzajów szkła. Pomimo powyższych ograniczeń, pomiary pH za pomocą elektrody szklanej wykonuje się znacznie częściej niż za pomocą elektrody wodorowej. Specjalny woltomierz wycechowany w jednostkach pH służący do tego rodzaju pomiarów nosi nazwę pH-metru (lub pehametru).

Wyżej opisane ogniwo złożone w dwóch elektrod wodorowych różniących się stężeniem jonów  $\text{H}^+$  jest szczególnym przykładem ogniwa stężeniowego. Rozważmy dwa półogniwa, w których ten sam metal jest zanurzony w roztworach własnych jonów o różnych stężeniach. Siła elektromotoryczna takiego ogniwa jest równa:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_1 - E_2 = E_0 + 59 \text{ mV/n} \log a_1 - [E_0 + 59 \text{ mV/n} \log a_2] = \\ &= 59 \text{ mV/n} \log (a_1/a_2) \approx 59 \text{ mV/n} \log (c_1/c_2) \end{aligned} \quad (109)$$

Nie zależy ona od rodzaju metalu, a jedynie od jego wartościowości i od stosunku stężeń jonów metalu w dwóch półogniwach. W czasie pracy ogniwa stężeniowego stężenia w dwóch półogniwach wyrównują się, a siła elektromotoryczna maleje. Dla jednowartościowego metalu i stężeniach w dwóch półogniwach różniących się milion razy, siła elektromotoryczna wynosi  $6 \cdot 59 \text{ mV} = 354 \text{ mV}$ , a dla metalu dwuwartościowego jest ona o połowę niższa. Ogniwa stężeniowe nie nadają się na chemiczne źródła prądu ze względu na niską siłę elektromotoryczną i wysoki opór. Aby uzyskać napięcie kilku woltów, trzeba połączyć szeregowo wiele takich ogniw.

Przykładem elektrody drugiego rodzaju jest elektroda chlorosrebrowa. Jest to drut srebrny pokryty warstwą chlorku srebra zanurzony w stężonym roztworze zawierającym jony chlorkowe, np.  $\text{KCl}$ . W elektrodzie tej zachodzą następujące reakcje odwracalne:



Reakcja (111) jest reakcją odwrotną w stosunku do reakcji (46). Potencjał elektrody chlorosrebrowej obliczymy z równania Nernsta:

$$\Delta E = E_0 + 59 \text{ mV} \log [\text{Ag}^+] \quad (112)$$

w którym  $[\text{Ag}^+]$  obliczymy z równania:

$$K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (113)$$

które po przekształceniu zapiszemy jako:

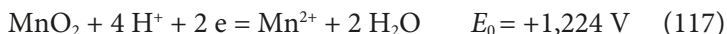
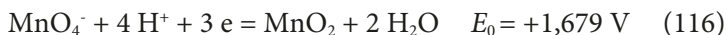
$$\log [\text{Ag}^+] = -pK - \log [\text{Cl}^-] \quad (114)$$

zaś wartości liczbowe iloczynu rozpuszczalności AgCl i potencjału normalnego Ag znajdziemy odpowiednio w Tabelach 10 i 11. Równanie Nernsta przyjmuje więc postać:

$$E = E_0 + 59 \text{ mV}(-pK - \log [\text{Cl}^-]) = (E_0 - 59 \text{ mV} \cdot pK) - 59 \text{ mV} \cdot \log[\text{Cl}^-] = \\ = 0,22 \text{ V} - 59 \text{ mV} \cdot \log[\text{Cl}^-] \quad (115)$$

Potencjał półogniwa jest tym wyższy, im niższe jest stężenie jonów chlorkowych. Jeżeli jednak  $[\text{Cl}^-]$  jest dostatecznie wysokie, to zmiany  $[\text{Cl}^-]$  mają niewielki wpływ na  $\log[\text{Cl}^-]$ . Wynika to z właściwości funkcji logarytmicznej. Jeżeli stężenie jonów chlorkowych jest dostatecznie wysokie i stałe (lub prawie stałe), to potencjał elektrody chlorosrebrowej jest także stały. Jednym ze sposobów zapewnienia stałego stężenia jonów chlorkowych jest zastosowanie nasyconego roztworu KCl, w którym umieszczono krystaliczny KCl. W podobny sposób zachowuje się elektroda kalomelowa, w której zamiast pary Ag-AgCl stosuje się parę Hg-kalomel. Kalomel, czyli  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , jest trudno rozpuszczalny w wodzie. Elektrody kalomelowa i chlorosrebrowa są stosowane jako elektrody odniesienia do pomiaru potencjału innych półogniw. Stanowią one tanią i wygodną alternatywę dla normalnej elektrody wodorowej. Na przykład, jeżeli potencjał nieznannej elektrody wynosi  $-1 \text{ V}$  w stosunku do elektrody chlorosrebrowej o potencjale  $0,22 \text{ V}$ , to ta nieznaną elektrodą ma potencjał  $+0,22 - 1 = -0,78 \text{ V}$  (w stosunku do normalnej elektrody wodorowej).

Podobnie jak w równowagach kwasowo-zasadowych (np. reakcje 58 i 60), występują także wielostopniowe reakcje redoks, np.:



W środowisku kwaśnym manganian (VII), znajdujący się w nadmiarze w stosunku do reduktora, redukuje się do tlenku manganu (IV), który jest trudno rozpuszczalny w wodzie, natomiast gdy reduktor jest w nadmiarze w stosunku do manganianu (VII), mangan redukuje się do manganu (IV), a następnie do manganu (II). Potencjał normalny redukcji manganianu (VII), zarówno do manganu (IV) (reakcja 116), jak i do manganu (II) (reakcja 118), jest wyższy od potencjału normalnego redukcji tlenu do wody, co oznacza, że manganian (VII) powinien utleniać wodę do tlenu, a więc powinien być on nietrwały w roztworze wodnym (układ znajduje się poza oknem elektrochemicznym wody). W praktyce jednak nawet dosyć stężone roztwory  $\text{KMnO}_4$  są relatywnie stabilne bez względu na pH

(jakkolwiek są one bardzo silnymi utleniaczami), co wynika z wysokiego nadpotencjału reakcji utleniania wody do tlenu. Potencjał normalny reakcji (118), która jest sumą reakcji (116) i (117), jest średnią ważoną potencjałów normalnych tych reakcji:  $+1,507 \text{ V} = +1,679 \text{ V} \cdot (3/5) + 1,224 \text{ V} \cdot (2/5)$ , w której waga poszczególnych reakcji odpowiada liczbom elektronów biorących udział w tych reakcjach. W każdym razie w wielostopniowych reakcjach redoks potencjały standardowe nie są addytywne.

W reakcjach redoks ten sam pierwiastek może być równocześnie utleniaczem i reduktorem. Potencjały normalne reakcji (116) i (117) wskazują, że manganian (VII) w reakcji (116) jest silniejszym utleniaczem niż  $\text{MnO}_2$  w reakcji (117), zaś mangan (II) w reakcji (117) jest silniejszym reduktorem niż  $\text{MnO}_2$  w reakcji (116). Dlatego też manganian (VII) jest wystarczająco silnym utleniaczem, by utlenić mangan (II) do  $\text{MnO}_2$ , zaś  $\text{MnO}_2$  jest zbyt słabym utleniaczem w reakcji (117), by utlenić w reakcji (116)  $\text{MnO}_2$  do manganianu (VII). Gdy więc zmieszamy roztwory manganianu (VII) i manganu (II), stopnie utlenienia ulegają „uśrednieniu”, zaś  $\text{MnO}_2$  jest stabilny. Takich przykładów uśrednienia stopni utlenienia jest wiele, np. w roztworze wodnym  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  rozkłada się na wodę i azot, gdyż azot (-3) z grupy amonowej redukuje azot (3) do azotu (0), sam się utleniając do azotu (0).

Z odwrotną sytuacją mamy do czynienia w przypadku wody utlenionej:

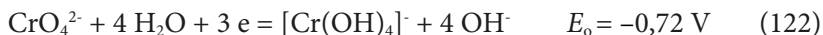


Potencjały normalne reakcji (119) i (120) wskazują, że  $\text{H}_2\text{O}_2$  w reakcji (120) jest silniejszym utleniaczem niż tlen w reakcji (119), zaś  $\text{H}_2\text{O}_2$  w reakcji (119) jest silniejszym reduktorem niż woda w reakcji (120). Dlatego też  $\text{H}_2\text{O}_2$  jest wystarczająco silnym utleniaczem, by utlenić  $\text{H}_2\text{O}_2$  do tlenu, zaś tlen jest zbyt słabym utleniaczem, by utlenić wodę do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . W rezultacie zachodzi dysproporcjonowanie, czyli z tlenu na stopniu utleniania (-1) powstaje tlen na stopniu utleniania wyższym (0) i niższym (-2). Co prawda wysoki stopień utlenienia zawsze oznacza właściwości utleniające, ale niekoniecznie oznacza wysoki potencjał normalny reakcji redukcji. Na przykład, pomimo niższego stopnia utlenienia tlenu,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (tlen na -1 stopniu utlenienia) jest silniejszym utleniaczem niż elementarny tlen (tlen na 0 stopniu utlenienia). Dysproporcjonowanie nie jest zjawiskiem nadzwyczajnym, np. elementarny chlor w reakcji z roztworem  $\text{NaOH}$  ulega dysproporcjonowaniu na chlorek (stopień utlenienia chloru -1) oraz chloran (I) (stopień utlenienia chloru +1) lub na chlorek oraz chloran (V) (stopień utlenienia chloru +5) w zależności od warunków.

Potencjały normalne reakcji redukcji zależą od pH (patrz reakcje 104–107). Na przykład w środowisku kwaśnym (pH 0)  $\text{Cr(VI)}$  jest bardzo silnym utleniaczem (w stanie równowagi powinien utleniać wodę do tlenu):



Natomiast w środowisku alkalicznym Cr(VI) jest słabym utleniaczem, zaś Cr(III) jest bardzo silnym reduktorem (potencjał normalny reakcji redukcji Cr(VI) na granicy okna elektrochemicznego wody):

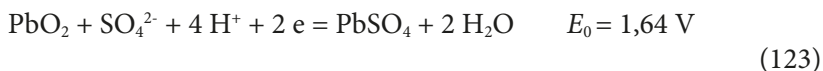


Podobnie jak mangan (np. reakcje 116–118) także chrom należy do metali o licznych stopniach utlenienia.

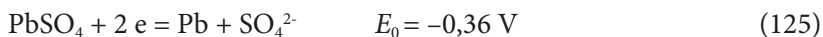
Akumulator ołowiowy ma następujące zalety jako chemiczne źródło prądu:

- wysoka siła elektromotoryczna pojedynczego ogniwa,
- mały wpływ stopnia naładowania na SEM,
- odtwarzalne właściwości po wielu cyklach ładowania i rozładowania,
- niska oporność,
- niska temperatura krzepnięcia elektrolitu i niska prężność pary nad elektrolitem w wysokich temperaturach,
- niepalność,
- niska cena.

Dlatego też pomimo niewątpliwych wad, jakimi są toksyczność ołowiu i niekorzystny stosunek masy do ładunku, akumulator ołowiowy jest nadal powszechnie stosowany w pojazdach samochodowych. Elektrolitem jest kwas siarkowy o stężeniu ok. 36%. W stanie całkowicie rozładowanym jego elektrody składają się głównie z  $\text{PbSO}_4$ , który jest solą trudno rozpuszczalną w wodzie, zaś w stanie całkowicie naładowanym elektrody składają się odpowiednio z  $\text{PbO}_2$  i metalicznego Pb. Działanie akumulatora opiera się na następujących reakcjach:



$$E = E_0 + 29,5 \text{ mV} \cdot \log ([\text{H}^+]^4[\text{SO}_4^{2-}]) \quad (124)$$

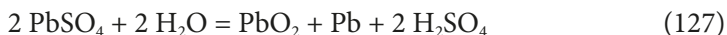


$$E = E_0 + 29,5 \text{ mV} \cdot \log (1/[\text{SO}_4^{2-}]) \quad (126)$$

Potencjały normalne reakcji (123) i (125) leżą poza oknem elektrochemicznym wody, tzn. w stanie równowagi  $\text{PbO}_2$  powinien utleniać wodę do tlenu, zaś elementarny Pb powinien redukować wodę do wodoru. Jednakże z powodu wysokiego nad napięcia reakcji utleniania i redukcji wody (w warunkach działania akumulatora ołowiowego) rozkład wody zachodzi jedynie w niewielkim stopniu (zależnym od napięcia stosowanego do ładowania akumulatora). W starszych typach akumulatorów ich użytkownicy musieli okresowo uzupełniać wodę w elek-

trolicie. W równaniach Nernsta (124) i (126) aktywność wody oraz substancji trudno rozpuszczalnych, tzn. Pb, PbO<sub>2</sub> i PbSO<sub>4</sub>, jest równa 1, natomiast potencjały półogniw zależą od [H<sup>+</sup>] i [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]. Te jony nie ulegają utlenianiu ani redukcji, ale są one reagentami w reakcjach redoks (123) i (125). Generalnie w równaniu Nernsta bierze się pod uwagę aktywności wszystkich reagentów, występujących w reakcji redukcji w potęgach odpowiadających ich współczynnikom stechiometrycznym, podobnie jak w równaniu (48) i dlatego potencjały obliczone dla reakcji (116–122) są zależne od pH.

Sumaryczna reakcja zachodząca przy ładowaniu akumulatora ołowiowego jest różnicą reakcji (125) i (123):



w której lewa strona reprezentuje w pełni rozładowany, natomiast prawa strona reprezentuje w pełni naładowany akumulator. Produktem reakcji (127) jest kwas siarkowy, zaś jej substratem jest woda, a więc w miarę ładowania akumulatora, kwasu w elektrolicie przybywa, a jednocześnie ubywa wody. Zatem stężenie kwasu w naładowanym akumulatorze jest wyższe niż w rozładowanym. To zjawisko wykorzystuje się przy pomiarze stopnia naładowania akumulatora poprzez pomiar konduktywności elektrolitu: jest ona tym większa, im większe jest stężenie kwasu. Można także mierzyć gęstość (ciężar właściwy) elektrolitu – im bardziej stężony kwas, a więc im lepiej naładowany akumulator, tym wyższa gęstość. Dawniej stosowano w tym celu pipetę z kolorowymi kulkami o różnej gęstości. Kulki pływały po powierzchni stężonego kwasu, zaś kolejno tonęły w kwasie bardziej rozcieńczonym (im więcej pływających kulek, tym wyższy stopień naładowania).

Siła elektromotoryczna jednego ogniwa w akumulatorze ołowiowym jest różnicą potencjałów obliczonych z równań (124) i (126) i wynosi:

$$\Delta E = 2 \text{ V} + 59 \text{ mV} \cdot \log \{a^2(\text{H}^+)a(\text{SO}_4^{2-})\} \quad (128)$$

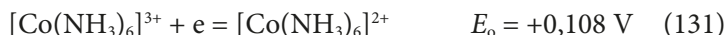
Wartości liczbowe w równaniu (128) i w poniższym tekście dotyczą pojedynczego ogniwa, natomiast cały akumulator składa się na ogół z 6 lub 12 ogniw połączonych szeregowo. W równaniu (128) wyjątkowo nie zastępowaliśmy aktywności stężeniami (uproszczenie stosowane w tym skrypcie, patrz równania 48 i 50), gdyż kwas w akumulatorze jest roztworem stężonym. Ponieważ w naładowanym akumulatorze stężenie kwasu wynosi ok. 4 M, logarytm po prawej stronie równania (128) jest dodatni i SEM ogniwa wynosi ok. 2,4 V. Jest to prawie dwukrotnie więcej niż „teoretycznie” przewidziana najwyższa wartość SEM, równa szerokości okna elektrochemicznego wody. W czasie rozładowania akumulatora (reakcja odwrotna do 127) stężenie kwasu maleje i wraz z nim maleją aktywności w równaniu (128), ale ze względu na właściwości funkcji logarytmicznej, spadek stężenia kwasu o kilka procent wskutek rozładowania ma umiarkowany wpływ na SEM.

Jest wiele urządzeń podobnych do akumulatora ołowiowego, ale żadne z nich nie jest tak powszechnie stosowane. W akumulatorze niklowo-żelazowym sumaryczną reakcję ładowania analogiczną do (127) można zapisać jako:



Elektrolitem w ogniwie jest roztwór KOH (z dodatkiem LiOH), ale w reakcji (129) KOH nie jest reagentem. W reakcji (129) wszystkie reagenty mają aktywność równą 1 (z definicji), gdyż reagentami są woda i związki trudno rozpuszczalne. SEM wynosi 1,4 V i nie zależy od stopnia naładowania. Akumulator niklowo-żelazowy ma większą gęstość energii, jest trwalszy niż akumulator ołowiowy i był stosowany m.in. w radiostacjach wojskowych.

Właściwości redoks metali na poszczególnych stopniach utleniania są wrażliwe na kompleksowanie. Porównajmy dwie reakcje:



W formie akwokompleksu Co(III) jest bardzo silnym utleniaczem i utlenia wodę do tlenu. W formie heksaaminokompleksu Co(III) jest słabym utleniaczem, a w każdym razie dużo słabszym niż tlen (reakcja 105), i mieści się w oknie elektrochemicznym wody. Inny kompleks Co(III) jest przedstawiony na Rysunku 26.

## 7. Termodynamika chemiczna

Jest jedna termodynamika, tzn. nie ma sprzeczności między podejściem przedstawionym w tym rozdziale a termodynamiką znaną Czytelnikowi z kursu fizyki. W tym skrypcie skupimy się na aspektach termodynamiki związanych z przemianami chemicznymi. Dla zrozumienia tych zagadnień konieczna jest elementarna znajomość rachunku różniczkowego i całkowego.

Wszechświat dzielimy na 2 części: układ jest częścią Wszechświata, którą aktualnie badamy, zaś całą resztę Wszechświata nazwiemy otoczeniem. Układ nie musi mieć stałej objętości i nie musi być adiabatyczny, natomiast skupimy się na układach zamkniętych, które nie wymieniają materii z otoczeniem. Stan układu jest jednoznacznie określony przez parametry stanu. Należą do nich  $p$ ,  $V$ ,  $T$  i  $n_i$ , czyli ciśnienie, objętość, temperatura i liczby moli poszczególnych indywiduów chemicznych ( $i$ ). Ponieważ poszczególne układy różnią się liczbą występujących w nich indywiduów chemicznych, do ich opisu potrzebna jest różna liczba parametrów stanu. W odniesieniu do parametrów stanu celowo używam terminu „indywiduum chemiczne” zamiast często używanego w tym kontekście pojęcia „składnik”. W rozdziale poświęconym równowagom fazowym „składnik” nie jest synonimem „indywiduum chemicznego” i dlatego warto te terminy rozróżnić.

W tym rozdziale będziemy badali przepływy energii między układem i otoczeniem. Przyjmujemy konwencję, że energia uzyskana przez układ z otoczenia ma znak dodatni, zaś oddana otoczeniu – znak ujemny. Energia wewnętrzna układu  $U$  jest funkcją termodynamiczną, tzn. zależy od stanu układu (a więc od wartości parametrów stanu), zaś nie zależy od historii układu. Zmiana energii wewnętrznej układu  $\Delta U$  podlega bezpośredniej weryfikacji doświadczalnej, natomiast ustalenie wartości  $U$  (jako wielkości absolutnej) zależy od przyjętej konwencji. W termodynamice chemicznej zwyczajowo pomija się energię potencjalną układu jako całości (np. związaną z polem grawitacyjnym) oraz energię kinetyczną układu jako całości (np. związaną z ruchem obrotowym), pomimo że taka energia jest realna i może się zmieniać. To zagadnienie jest poniekąd podobne do problemu z określaniem potencjałów elektrycznych (Tabela 11), który rozwiązaliśmy, przypisując normalnej elektrodzie wodorowej potencjał równy zero. Do ustalenia punktu odniesienia ( $U = 0$ ) wrócimy w dalszej części tego rozdziału.



Nie każda wielkość fizyczna charakteryzująca wymianę energii między układem i otoczeniem jest funkcją termodynamiczną, na przykład:

$$\Delta U = q + w \quad (132)$$

Układ zamknięty może wymieniać z otoczeniem różne ilości energii na sposób pracy ( $w$ ) i na sposób ciepła ( $q$ ), lecz jedynie suma  $q + w$  jest funkcją termodynamiczną. W maszynach cieplnych energia może być stale dostarczana do układu na sposób pracy, zaś pobierana z układu na sposób ciepła lub odwrotnie.

W energii układu wyodrębnimy dwie składowe.  $TS$  to energia związana, której nie można zamienić na inne rodzaje energii, np. na energię mechaniczną, w odróżnieniu od energii swobodnej, którą można zamienić na inne rodzaje energii. Przedstawia się ją jako iloczyn  $TS$ , gdzie  $S$  jest entropią. Iloczyn  $pV$  jest związany z pracą mechaniczną wykonaną nad otoczeniem (dodatkowa energia w stosunku do hipotetycznego układu otoczonego próżnią). Zarówno  $TS$ , jak i  $pV$  są funkcjami termodynamicznymi, a więc są nimi także:

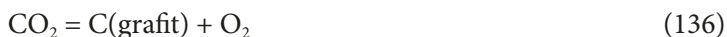
$$H = U + pV \quad \text{entalpia} \quad (133)$$

$$A = U - TS \quad \text{energia swobodna Helmholtza (dawniej } F \text{ energia swobodna)} \quad (134)$$

$$G = H - TS \quad \text{entalpia swobodna, energia swobodna Gibbsa} \quad (135)$$

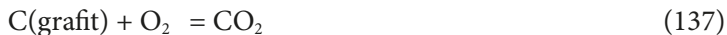
$U$ ,  $H$ ,  $A$  i  $G$  w równaniach (133–135) są wielkościami ekstensywnymi. Podobnie jak w przypadku  $U$ , także dla  $H$ ,  $A$  i  $G$ , bezpośredniej weryfikacji doświadczalnej podlegają zmiany energii, zaś ich bezwzględne wartości zależą od przyjętej konwencji. W szczególności  $\Delta H$  jest (mierzalnym) efektem cieplnym przy stałym ciśnieniu i temperaturze. Dla układów homogenicznych stosuje się także wielkości intensywne: energię wewnętrzną właściwą, entalpię właściwą, energię swobodną Helmholtza właściwą i entalpię swobodną właściwą, które są odpowiednimi funkcjami termodynamicznymi podzielonymi przez masę układu i które mierzy się w J/kg. Oznacza się je małymi literami, a więc odpowiednio  $u$ ,  $h$ ,  $a$  i  $g$ . Dla substancji czystych stosuje się wielkości intensywne: energię wewnętrzną molową, entalpię molową, energię swobodną Helmholtza molową i entalpię swobodną molową, które są odpowiednimi funkcjami termodynamicznymi podzielonymi przez liczbę moli i które mierzy się w J/mol. Oznacza się je tymi samymi symbolami, co wielkości ekstensywne, z indeksem dolnym  $m$  (oznaczającym „molowa”). Pomiędzy funkcjami termodynamicznymi właściwymi i molowymi zachodzą analogiczne relacje (równania 133–135) jak pomiędzy odpowiednimi wielkościami ekstensywnymi.

Symbol  $\Delta$  może w zasadzie oznaczać dowolną zmianę wartości funkcji termodynamicznych, jednak w termodynamice chemicznej stosuje się go na ogół w odniesieniu do zmian wywołanych przez reakcje chemiczne. Jeżeli dodatkowo reakcja zachodzi w warunkach standardowych, to mówimy o standardowych funkcjach termodynamicznych reakcji chemicznych:  $\Delta H^\circ$  oznacza standardową entalpię reakcji itd. Na przykład  $\Delta H^\circ$  reakcji:



to zmiana entalpii spowodowana reakcją analizy, w której z 1 mola molekuł  $\text{CO}_2$  powstaje 1 mol atomów węgla w postaci grafitu i 1 mol molekuł  $\text{O}_2$  i wszystkie reagenty znajdują się w stanie standardowym. Grafit jest termodynamicznie trwałą odmianą węgla w warunkach standardowych. Przemiana grafitu w inne odmiany węgla (lub odwrotnie) związana jest ze zmianą entalpii. Dlatego też, podając wartości liczbowe standardowych funkcji termodynamicznych reakcji chemicznych, zaznaczamy, w jakiej postaci są reagenty.

Entalpię reakcji można zmierzyć jako efekt cieplny reakcji (przy stałym ciśnieniu i temperaturze), gdy zachodzi ona ze 100% wydajnością. Entalpię reakcji, której nie można przeprowadzić ze 100% wydajnością, można obliczyć, jeżeli daną reakcję potrafimy przedstawić jako sumę innych reakcji, które można przeprowadzić ze 100% wydajnością. Wynika to bezpośrednio z prawa zachowania energii. Na przykład entalpia reakcji odwrotnej jest równa liczbie przeciwnej do entalpii danej reakcji. Aby wyznaczyć entalpię reakcji (136), której nie potrafimy przeprowadzić, wystarczy zmierzyć entalpię reakcji odwrotnej:

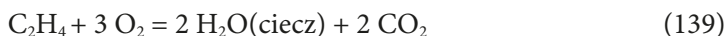


którą potrafimy przeprowadzić i liczba przeciwna w stosunku do zmierzonej entalpii reakcji (137) jest poszukiwaną entalpią reakcji (136).

Gdy nie potrafimy przeprowadzić ze 100% wydajnością ani reakcji, której entalpię chcemy wyznaczyć, ani reakcji odwrotnej, skorzystamy z bardziej wyrafinowanej metody, którą omówimy na przykładzie następującej reakcji:



Nie potrafimy przeprowadzić ze 100% wydajnością ani syntezy etenu, ani też rozłożyć go ze 100% wydajnością na pierwiastki (reakcja odwrotna do 138). Potrafimy natomiast spalić grafit w tlenie (reakcja 137), spalić wodór w tlenie (reakcja 38) i spalić eten w tlenie:



W równaniu (139) występuje ciekła woda, gdyż taki jest właśnie stan skupienia wody w stanie standardowym. Zmiana stanu skupienia związana jest ze zmianą

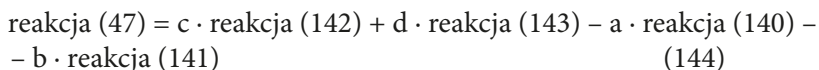
entalpii. Łatwo zauważyć, że reakcja (138), której entalpię chcemy obliczyć, jest równa [2·reakcja (137) + reakcja (38) – reakcja (139)], zatem również  $\Delta H^\circ(\text{reakcja 138}) = 2 \cdot \Delta H^\circ(\text{reakcja 137}) + \Delta H^\circ(\text{reakcja 38}) - \Delta H^\circ(\text{reakcja 139})$ . Nie zawsze przedstawienie reakcji w postaci sumy lub różnicy innych reakcji, których entalpie potrafimy wyznaczyć doświadczalnie, jest równie łatwe, jak to przedstawiono powyżej dla reakcji (138). Na szczęście, aby obliczyć  $\Delta H^\circ$  dowolnej reakcji, nie musimy posiadać wiedzy na temat możliwości przeprowadzenia reakcji ze 100% wydajnością ani rozwiązywać trudnych łamigłówek. W tablicach fizykochemicznych można znaleźć entalpie tworzenia tysięcy związków chemicznych z pierwiastków, zaś dowolną reakcję chemiczną można przedstawić jako sumę reakcji tworzenia poszczególnych reagentów z pierwiastków pomnożonych przez odpowiednie współczynniki liczbowe. Aby obliczyć entalpię reakcji:



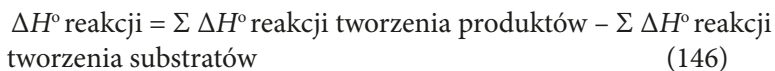
wystarczy znaleźć w tablicach entalpie następujących reakcji:



i zauważyć, że



lub w skrócie



gdzie sumy oblicza się z uwzględnieniem współczynników stechiometrycznych.

Genialność równania (146) polega na tym, że związków chemicznych jest o wiele mniej niż reakcji, w których te związki mogą uczestniczyć. Zatem stabilizowanie niewielkiej liczby  $\Delta H^\circ$  reakcji tworzenia związków chemicznych z pierwiastków umożliwia łatwe obliczenie  $\Delta H^\circ$  wielu reakcji. Równania analogiczne do (146) stosują się do innych funkcji termodynamicznych, np.

$$\Delta G^\circ \text{ reakcji} = \Sigma \Delta G^\circ \text{ reakcji tworzenia produktów} - \Sigma \Delta G^\circ \text{ reakcji tworzenia substratów} \quad (147).$$

W jednorodnym układzie wieloskładnikowym, np. w gazie lub w roztworze, swobodną entalpię można rozłożyć na składniki, które reprezentują wkłady poszczególnych indywiduów chemicznych do całkowitej swobodnej entalpii układu

$$G = \Sigma G_i n_i \quad (148)$$

gdzie  $n_i$  oznacza liczbę moli indywiduum chemicznego  $i$ , zaś  $G_i$  – jego potencjał chemiczny przy stałym ciśnieniu i temperaturze definiujemy jako

$$G_i = (dG/dn_i), \text{ gdy } T, p, n_j = \text{const}, j \neq i \quad (149)$$

Uwaga: w bardziej zaawansowanych podręcznikach w równaniu (149) i kilku następnych występują pochodne cząstkowe oznaczane symbolem  $\partial$ . Studenci, dla których przeznaczony jest ten skrypt nie znają jeszcze pochodnych cząstkowych i zastosowanie symbolu  $d$  jest celowym uproszczeniem.

Potencjał chemiczny jest sumą wielkości charakterystycznej dla danej substancji zależnej od ciśnienia i temperatury, lecz niezależnej od stężeń poszczególnych substancji, i wielkości zależnej od stężenia:

$$G_i = G_i^\circ(T, p) + RT \ln a_i(T, p, x_j) \quad (150)$$

gdzie  $x_j$  reprezentuje ułamki molowe wszystkich indywiduów chemicznych w układzie (nie tylko reagentów). Warunkiem równowagi reakcji przy stałym ciśnieniu i temperaturze jest minimalna swobodna entalpia układu. Minimum swobodnej entalpii zapewniają takie stężenia reagentów, przy których sumaryczne entalpie swobodne produktów i substratów są równe, a więc reakcja



osiągnie stan równowagi, gdy

$$a G_A + b G_B = c G_C + d G_D \quad (151)$$

Przy każdym innym stężeniu reagentów układ ma wyższą entalpię swobodną niż w stanie równowagi i ta wysoka entalpia swobodna stanowi siłę napędową przesuującą reakcję (47) w lewo lub w prawo.

Po zastosowaniu formuły (150) ( $i = A, B, C$  lub  $D$ ) i uporządkowaniu, równanie (151) przyjmuje postać:

$$RT \ln [(a_C^c a_D^d)/(a_A^a a_B^b)] = a G_A^\circ + b G_B^\circ - c G_C^\circ + d G_D^\circ \quad (152)$$

Po prawej stronie równania (152) znajdują się wyłącznie wielkości niezależne od stężeń reagentów, których suma na mocy równania (147) jest równa  $-\Delta G^\circ$  reakcji (47), a więc

$$\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \exp(-\Delta G^\circ / RT) = K \quad (153)$$

Tak oto otrzymaliśmy równanie (48), które stosowaliśmy już wcześniej w obliczeniach, a także wyjaśniliśmy sens fizyczny stałej równowagi reakcji. Im bardziej ujemna jest wartość  $\Delta G^\circ$ , tym wyższa jest stała  $K$ , a więc tym bardziej reakcja jest przesunięta w prawo. Dzięki równaniu (147) i stabilizowanym wartościom  $\Delta G^\circ$  reakcji tworzenia reagentów możemy za pomocą równania (153) obliczyć  $K$  dowolnej reakcji, a więc także przewidzieć jej kierunek. Należy jednak zaznaczyć, że dodatnia wartość  $\Delta G^\circ$  reakcji i  $K \ll 1$  wyklucza samorzutne tworzenie produktów reakcji z jej substratów bez dopływu energii z zewnątrz, natomiast ujemna wartość  $\Delta G^\circ$  reakcji i  $K \gg 1$  nie jest jednoznaczna z samorzutnym przebiegiem takiej reakcji. Problem ten omówimy bardziej szczegółowo w rozdziale poświęconym kinetyce chemicznej.

Z definicji  $\Delta G^\circ$  i  $K$  wynikają następujące praktyczne wnioski:

- $\Delta G^\circ$  reakcji będącej sumą dwóch reakcji jest równa sumie  $\Delta G^\circ$  tych reakcji.
- $K$  reakcji będącej sumą dwóch reakcji jest równa iloczynowi  $K$  tych reakcji.
- $\Delta G^\circ$  reakcji odwrotnej jest równa  $-\Delta G^\circ$  reakcji.
- $K$  reakcji odwrotnej jest równa  $1/K$  reakcji.

Obliczenia  $K$  reakcji na podstawie  $K$  innych reakcji wykonywaliśmy już w poprzednich rozdziałach, np. w równaniu (69), natomiast powyższe reguły znacznie takie obliczenia upraszczają. Typowe wartości  $\Delta G^\circ$  reakcji są rzędu 100 kJ/mol. Po podstawieniu do równania (153) otrzymujemy:

- $\Delta G^\circ = -10$  kJ/mol       $K = 64,5$
- $\Delta G^\circ = -100$  kJ/mol       $K = 1,25 \cdot 10^{18}$
- $\Delta G^\circ = -1000$  kJ/mol       $K = 9 \cdot 10^{180}$

Porównanie powyższych liczb z liczbą Avogadra wyjaśnia, dlaczego w wielu reakcjach stopień przereagowania wynosi prawie 100%, tzn. mieszanina poreakcyjna w stanie równowagi jest praktycznie wolna od substratów. Nie powinny także dziwić bardzo małe wartości stałych równowagi, występujące np. w Tabelach 9 i 10, a także wartości bardzo duże, ani to, że najczęściej zamiast wartościami  $K$  posługujemy się wartościami  $pK$ .

Równanie (153) pozwala także na powiązanie potencjałów elektrycznych występujących w równaniu (98) z  $\Delta G^\circ$  i  $K$  reakcji utleniania i redukcji. Dla reakcji (91)

$$\Delta G^\circ = -nFE_0 \quad (154)$$

Przyjmując  $n = 1$  i  $E = 0$  zdefiniujemy

$$K \text{ (reakcja 91)} = a_{\text{red}}/a_{\text{ox}} \quad (155)$$

a wówczas na mocy równań (153) i (154):

$$E_0 = 1 \text{ V} \quad \text{odpowiada } \Delta G^\circ = -96 \text{ kJ/mol} \quad \text{i } K > 10^{18}$$

$$E_0 = 3 \text{ V} \quad \text{odpowiada } \Delta G^\circ = -290 \text{ kJ/mol} \quad \text{i } K > 10^{54}$$

$$E_0 = -1 \text{ V} \quad \text{odpowiada } \Delta G^\circ = +96 \text{ kJ/mol} \quad \text{i } K < 10^{-18}$$

Oznacza to, że różnica potencjałów rzędu 1 V może przesunąć równowagę reakcji redoks praktycznie całkowicie w kierunku tworzenia formy utlenionej lub formy zredukowanej.

W tym rozdziale wielokrotnie powołyaliśmy się na możliwość znalezienia w tablicach termochemicznych danych potrzebnych do obliczenia entalpii i  $K$  reakcji chemicznej. Kilka przykładów wykorzystania tablic przedstawiono poniżej.

Entalpię reakcji (139) można wyznaczyć doświadczalnie, ale znacznie łatwiej jest ją obliczyć na podstawie danych znalezionych w tablicach. W tym celu odczytujemy z tablic termochemicznych:

$$H^\circ (\text{H}_2\text{O, ciecz}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

$$H^\circ (\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$H^\circ (\text{C}_2\text{H}_4) = +52,4 \text{ kJ/mol}$$

Na mocy równania (146)

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ \text{ (reakcji 139)} &= 2 H^\circ (\text{H}_2\text{O, ciecz}) + 2 H^\circ (\text{CO}_2) - H^\circ (\text{C}_2\text{H}_4) = \\ &= -1411 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (156)$$

W równaniu (156) nie występuje  $H^\circ$  tlenu, który jest jednym z substratów w reakcji (139), jednak jest on pierwiastkiem chemicznym i jego  $H^\circ = 0$  z definicji. Nie musieliśmy także (w odróżnieniu od rozważań dotyczących reakcji (137) i (138)) wiedzieć, w jakiej postaci występuje w tych reakcjach węgiel (grafit, diament itd.), ani nawet wiedzieć, że może on występować w różnych postaciach, gdyż wszystkie wartości  $H^\circ$  w tablicach termochemicznych odnoszą się do tej samej postaci węgla. Wartość  $H^\circ$  wody w tablicach termochemicznych to nie  $\Delta H^\circ$  reakcji (38), lecz połowa tej wartości (wartość w tablicach odnosi się do 1 mola wody).

Zanim zajmiemy się kolejnym przykładem obliczeniowym, powróćmy do zagadnienia bezwzględnych wartości funkcji termodynamicznych (w odróżnieniu od zmian tych funkcji). Według ogólnie akceptowanej konwencji, entalpie pierwiastków chemicznych (w formie termodynamicznie stabilnej) w warunkach standardowych są równe zero. Dzięki takiej definicji można na podstawie wyżej opisanych pomiarów kalorymetrycznych (np. reakcja 137) obliczyć bezwzględną standardową entalpię dowolnego związku chemicznego. W sposób analogiczny do entalpii tworzenia związków chemicznych z pierwiastków można stabilizować  $G_f^\circ$

(swobodne entalpie tworzenia związków chemicznych z pierwiastków) i posłużyć się nimi do obliczenia swobodnej entalpii reakcji chemicznych (równanie 147). Wartości  $G_f^\circ$  można znaleźć z tablicach termochemicznych, ale w odróżnieniu od entalpii tworzenia związków chemicznych, wartości  $G_f^\circ$  nie utożsamiamy z bezwzględnymi wartościami swobodnej entalpii, jak również nie przypisujemy swobodnym entalpiom pierwiastków chemicznych (w formie termodynamicznie stabilnej) w warunkach standardowych wartości zero. Stworzenie koherentnego systemu pozwalającego na określenie bezwzględnych wartości wszystkich funkcji termodynamicznych wymaga dodatkowych założeń. Takim założeniem jest przypisanie entropii równej zero substancjom krystalicznym w temperaturze 0 K. Jest to jedno z popularnych sformułowań trzeciej zasady termodynamiki. Na mocy tego założenia można określić bezwzględną wartość entropii w dowolnej temperaturze na podstawie mierzalnych wielkości:

$$S = \int_0^T C_p d \ln T \quad (157)$$

gdzie  $C_p = (dH/dT)_p$  jest ciepłem właściwym przy stałym ciśnieniu, a całkowanie uwzględnia (jeżeli takie zachodzą) ciepła przemian fazowych. Podstawiając entropię obliczoną z równania (157) do równania (135) otrzymamy bezwzględną wartość  $G$ . Jeżeli zaś w równaniach (135) i (157) występują wielkości standardowe, to otrzymana swobodna entalpia będzie także wielkością standardową.

Jako kolejny przykład zastosowania tablic termochemicznych rozważymy wskazanie termodynamicznie stabilnej postaci krystalograficznej związku chemicznego. W Tabeli 12 przedstawiono fragment tablic termochemicznych.

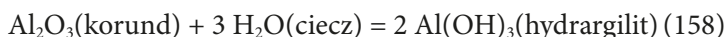
**Tabela 12.** Wybrane dane termodynamiczne tlenków i wodorotlenków glinu

wzór	struktura	$C_p$	$H^\circ$	$G_f^\circ$	$G^\circ$
		J/mol/K	kJ/mol		
H <sub>2</sub> O	(ciecz)	76	-286	-237	-307
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	korund	79	-1676	-1582	-1691
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ	83	-1657	-1564	-1672
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	δ	81	-1666	-1573	-1681
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	κ	81	-1666	-1574	-1682
AlOOH	bemit	60	-985	-910	-999
AlOOH	diaspor	53	-1002	-923	-1013
Al(OH) <sub>3</sub>	hydrargilit	93	-1293	-1156	-1314
Al(OH) <sub>3</sub>	bajeryt		-1288	-1149	-1308
Al(OH) <sub>3</sub>	bezpostaciowy	93	-1276	-1139	-1297

Z danych przedstawionych w Tabeli 12 wynika, że korund ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) jest w warunkach standardowych termodynamicznie trwałą odmianą  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , gdyż jego standardowa swobodna entalpia jest niższa niż standardowe swobodne entalpie innych odmian  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na mocy równania (147)  $\Delta G^\circ$  reakcji, w których korund jest produktem, a inne odmiany  $\text{Al}_2\text{O}_3$  są substratami, jest ujemna, zaś  $\Delta G^\circ$  reakcji odwrotnych jest dodatnia. Oznacza to, że w warunkach standardowych odmiany  $\gamma$ ,  $\delta$  i  $\kappa$  mogą ulec samorzutnej przemianie w korund, zaś korund nie może ulec samorzutnej przemianie w  $\gamma$ ,  $\delta$  lub  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Posługując się wartościami  $G_f^\circ$  lub  $G^\circ$  z Tabeli 12 otrzymamy z równania (147) jednakowe wartości  $\Delta G^\circ$  reakcji (z dokładnością do błędu zaokrąglenia). W analogiczny sposób stwierdzimy, że diaspor jest w warunkach standardowych termodynamicznie trwałą odmianą  $\text{AlOOH}$ , zaś hydrargilit jest w warunkach standardowych termodynamicznie trwałą odmianą  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Materiały bezpostaciowe mają zawsze wyższą  $G^\circ$  niż ten sam związek chemiczny w postaci krystalicznej.

W odróżnieniu od reakcji w mieszaninach gazów i w roztworach, w których w mieszaninie poreakcyjnej w stanie równowagi występują zarówno produkty, jak i substraty, a wartość  $\Delta G^\circ$  reakcji wpływa jedynie na proporcje między nimi, przemiany fazowe substancji czystych zachodzą do końca, tzn. w stanie równowagi występuje wyłącznie odmiana termodynamicznie stabilna (w danych warunkach). Stała równowagi reakcji (równanie 153) jest właściwym narzędziem do opisu reakcji w roztworach i w mieszaninach gazów, lecz nie do opisu przemian fazowych. Zagadnienie to omówimy bardziej szczegółowo w rozdziale poświęconym przemianom fazowym.

Tabela 12 pozwala także przewidzieć kierunek reakcji tlenków i wodorotlenków glinu z wodą. Rozważmy reakcję, w której termodynamicznie trwała postać tlenku reaguje z wodą i powstaje termodynamicznie trwała postać wodorotlenku glinu.



$$\Delta G^\circ(\text{reakcji 158}) = 2 G^\circ(\text{Al}(\text{OH})_3, \text{hydrargilit}) - 3 G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ciecz}) - G^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{korund}) = -17 \text{ kJ/mol} \quad (159)$$

Reakcja (158) ma ujemną  $\Delta G^\circ$ , zatem może zachodzić samorzutnie. Pod nieobecność wody korund jest termodynamicznie trwały, natomiast pod wpływem wody może się on samorzutnie przekształcić w hydrargilit. Jeżeli korund jest nietrwały względem hydrargilitu, to tym bardziej nietrwałe względem hydrargilitu są odmiany  $\gamma$ ,  $\delta$  i  $\kappa$  tlenku glinu. Rozważmy teraz reakcję częściowego odwodnienia hydrargilitu:



$$\Delta G^\circ(\text{reakcji 160}) = G^\circ(\text{AlOOH}, \text{diaspor}) + G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ciecz}) - G^\circ(\text{Al}(\text{OH})_3, \text{hydrargilit}) = -5 \text{ kJ/mol} \quad (161)$$



Reakcja (160) ma ujemną  $\Delta G^\circ$ , a więc zachodzi ona samorzutnie. Zatem hydrargilit nie jest termodynamicznie trwały i może on samorzutnie przekształcić się w diaspor. Jeżeli hydrargilit jest nietrwały względem diasporu, to tym bardziej nietrwałe względem niego są bajeryt i wodorotlenek bezpostaciowy, a także – ze względu na ujemną  $\Delta G^\circ$  reakcji 158 – korund i inne odmiany tlenku glinu w obecności wody (*vide ultra*). Ostatecznie więc dochodzimy do wniosku, że w kontakcie z wodą termodynamicznie trwały jest diaspor, a pozostałe tlenki i wodorotlenki glinu są nietrwałe i mogą ulec samorzutnej przemianie w diaspor.

W powyższych przykładach wszystkie reagenty znajdowały się w warunkach standardowych. Poniżej omówimy wykorzystanie tablic termochemicznych do przewidywania wpływu temperatury i ciśnienia na przebieg reakcji chemicznych. W tablicach termochemicznych można znaleźć nie tylko wartości  $H^\circ$  i  $G^\circ$  w warunkach standardowych (Tabela 12), ale także molowe entalpie i entalpie swobodne w różnych temperaturach, np. co  $100^\circ\text{C}$ . Wartości funkcji termodynamicznych w innych temperaturach można otrzymać przez interpolację. Nawet dysponując tylko wielkościami standardowymi można oszacować  $H_m$  i  $G_m$  w różnych temperaturach i przy różnych ciśnieniach. Do oszacowania wpływu temperatury na przebieg reakcji chemicznych możemy skorzystać z następujących zależności:

$$d(\Delta G/T)/dT = -\Delta H/T^2 \quad \text{przy stałym } p \quad (162)$$

$$\Delta H(T) = \Delta H^\circ(298,15) + \int_{298,15}^T \Delta C_p \, dT \quad (163)$$

gdzie

$$\Delta C_p = \Sigma C_p (\text{produkty}) - \Sigma C_p (\text{substraty}) \quad (164)$$

Równanie (162) w sposób ilościowy wyraża regułę przekory. Jeżeli reakcja jest egzotermiczna, to  $\Delta H < 0$ , a więc prawa strona równania (162) jest dodatnia, a więc także lewa strona tego równania jest dodatnia. Zatem  $\Delta G$  rośnie z temperaturą, czyli równowaga reakcji przesuwa się wraz ze wzrostem temperatury na lewo. Jeżeli natomiast reakcja jest endotermiczna, to  $\Delta H > 0$ , a więc prawa strona równania (162) jest ujemna, a więc także lewa strona tego równania jest ujemna. Zatem  $\Delta G$  maleje z temperaturą, czyli równowaga reakcji przesuwa się wraz ze wzrostem temperatury na prawo. Oszacujmy  $\Delta G$  reakcji (158) w temperaturze 368,15 K. Najpierw obliczymy  $\Delta H$  na podstawie danych z Tabeli 12:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ(\text{reakcji 158}) &= 2 H^\circ(\text{Al}(\text{OH})_3, \text{hydrargilit}) - 3 H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ciecz}) - \\ &H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{korund}) = -52 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (165)$$

Reakcja jest zatem egzotermiczna. Następnie pochodną w równania (162) zastąpimy ilorazem różnicowym:

$$[(\Delta G_2/T_2) - (\Delta G_1/T_1)] / (T_2 - T_1) = -\Delta H / (T_1 T_2) \quad (166)$$

gdzie  $T_1 = 298,15$  K,  $T_2 = 368,15$  K, indeksy dolne 1 i 2 odnoszą się do  $T_1$  i  $T_2$ ,  $T$  po prawej stronie równania zastąpiono średnią geometryczną  $T_1$  i  $T_2$ , a jedyną niewiadomą jest  $\Delta G_2$  ( $\Delta G_1$  i  $\Delta H$  obliczyliśmy już wcześniej). Rozwiązaniem równania (166) jest  $\Delta G_2 = -9$  kJ/mol, zatem w temperaturze 368,15 K reakcja (158) również zachodzi w kierunku tworzenia hydrargilitu. Równanie (163) możemy wykorzystać do sprawdzenia, jak wielki błąd popełniliśmy stosując  $\Delta H^\circ$  dla całego przedziału temperatur 298,15–368,15 K. Po podstawieniu danych z Tabeli 12 do równania (164) otrzymujemy  $\Delta C_p = -121$  J/mol/K, a zatem z równania (163) otrzymujemy  $\Delta H(368,15) = -60$  kJ/mol. Takie obliczenia mają także charakter przybliżony, gdyż  $C_p$  reagentów, a więc na mocy równania (164) także  $\Delta C_p$ , są funkcjami  $T$ . Różnica między oszacowaną wartością  $\Delta H(368,15)$  i  $\Delta H^\circ$  reakcji (158) z równania (165) ma umiarkowany wpływ na wartość  $\Delta G_2$  obliczoną z równania (166): przy  $\Delta H = -60$  kJ/mol otrzymujemy  $\Delta G_2 = -7$  kJ/mol. Podany przykład obliczeniowy wskazuje, że (w zależności od  $H^\circ$ ) standardowe wartości  $G$  i  $H$  i  $C_p$  pozwalają z niezłą dokładnością oszacować  $G_m$  i  $\Delta G$  w zakresie temperatur od kilku do kilkudziesięciu K od 298,15 K, natomiast im dalej od 298,15 K, tym większe znaczenie ma zmienność  $H$  i  $C_p$  w zależności od temperatury.

Do oszacowania wpływu ciśnienia na przebieg reakcji chemicznych możemy skorzystać z następującej zależności:

$$(d\Delta G/dp)_T = \Delta V \quad (167)$$

gdzie objętość reakcji

$$\Delta V = \sum V(\text{produkty}) - \sum V(\text{substraty}) \quad (168)$$

Objętości molowe reagentów gazowych w reakcji (168) można oszacować z równania  $pV = nRT$ , natomiast objętości molowe reagentów stałych i ciekłych można obliczyć, dzieląc ich masy molowe przez gęstości odczytane z tablic fizykochemicznych. Równanie (167) w sposób ilościowy wyraża regułę przekory. Jeżeli reakcja zachodzi ze wzrostem objętości, to obie strony równania (167) są dodatnie. Zatem  $\Delta G$  rośnie z ciśnieniem, czyli równowaga reakcji przesuwa się wraz ze wzrostem ciśnienia na lewo. Jeżeli natomiast reakcja zachodzi ze spadkiem objętości, to obie strony równania (167) są ujemne. Zatem  $\Delta G$  maleje z ciśnieniem, czyli równowaga reakcji przesuwa się wraz ze wzrostem ciśnienia na prawo. Objętości reakcji, w których biorą udział tylko reagenty stałe i ciekłe, są na ogół mniejsze niż 100 cm<sup>3</sup>/mol i wpływ ciśnienia (rzędu kilku atmosfer) na  $\Delta G$  takich reakcji jest niewielki. W reakcjach z reagentami gazowymi  $\Delta V$  może być >10 dm<sup>3</sup>/mol i wówczas nawet zmiana ciśnienia o kilkadziesiąt kPa (ułamek 1 atmosfery) ma znaczny wpływ na  $\Delta G$ .

## 8. Przemiany fazowe

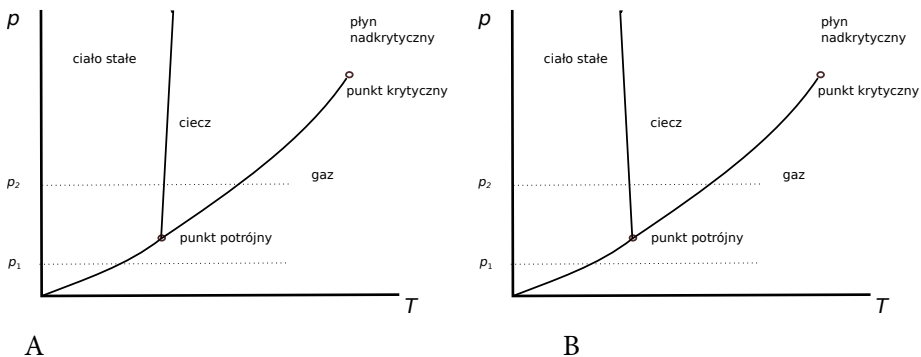
Do najważniejszych właściwości fizycznych podawanych w encyklopediach i w tablicach fizykochemicznych należą temperatura topnienia i wrzenia. Wiele substancji czystych znajdujących się w postaci krystalicznej, w dostatecznie wysokiej temperaturze topi się, a w jeszcze wyższej temperaturze przechodzi w stan gazowy. Te same substancje znajdujące się w stanie gazowym, w dostatecznie niskiej temperaturze ulegają skropleniu, a w jeszcze niższej temperaturze krzepną, przy czym temperatura topnienia jest równa temperaturze krzepnięcia, zaś temperatura wrzenia jest równa temperaturze skraplania. Jest to jednak bardzo uproszczony obraz przemian fazowych, ponieważ:

- Temperatura topnienia i temperatura wrzenia zależą od ciśnienia. Zmiana objętości molowej przy przejściu między stanem krystalicznym i ciekłym jest niewielka, np. dla wody wynosi ona  $1,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Dlatego też, na mocy równania (167), wpływ ciśnienia na swobodną entalpię topnienia jest niewielki. Pod ciśnieniem 1 MPa (10 atmosfer) temperatura topnienia wody obniża się zaledwie o 0,06 K w stosunku do temperatury topnienia pod ciśnieniem atmosferycznym. Zmiana objętości molowej przy przejściu między stanem ciekłym i gazowym jest większa o co najmniej 4 rzędy. Dlatego też na mocy równania (167), ciśnienie ma duży wpływ na swobodną entalpię parowania. Pod ciśnieniem 90 kPa (0,9 atmosfery) temperatura wrzenia wody obniża się o ponad 3 K w stosunku do temperatury wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym. 90 kPa jest normalną wartością ciśnienia atmosferycznego na wysokości ok. 1 km nad poziomem morza, np. w wyżej położonych dzielnicach Zakopanego, zaś przy ekstremalnych warunkach pogodowych, ciśnienie może spaść do 90 kPa nawet na poziomie morza. Dlatego też przyjęcie encyklopedycznej wartości temperatury wrzenia wody (i innych cieczy) jest na ogół dość grubym przybliżeniem.
- Temperatura topnienia jest równa temperaturze krzepnięcia, zaś temperatura wrzenia jest równa temperaturze skraplania dla substancji czystych i mieszanin o ściśle określonym składzie. W większości mieszanin cieczy składy fazy ciekłej i gazowej podczas wrzenia są różne i temperatury wrzenia i skraplania mieszaniny o tym samym składzie są różne. Ponadto w miarę parowania cieczy i skraplania gazów składy faz ciekłej i gazowej na ogół się zmieniają, a wraz ze składem zmieniają się temperatura wrzenia i skraplania. Nie mamy wtedy

do czynienia z jedną wartością temperatury, lecz raczej z zakresem temperatur wrzenia i skraplania. Analogiczne problemy występują przy topnieniu i krzepnięciu mieszanin.

- Nie wszystkie przemiany fazowe są szybkie. Na przykład wiele cieczy można przechowywać przez wiele godzin, a nawet dni, poniżej temperatury krzepnięcia lub powyżej temperatury wrzenia, bez zmiany stanu skupienia. Takie zjawisko nazywamy przechłodzeniem lub przegrzaniem.
- Pojęcie ciała stałego ma różne znaczenia. Czasami utożsamia się je ze stanem krystalicznym. Przy takiej definicji ciała szkliste nie są ciałami stałymi. Pomimo że zachowują sprężystość postaci, szkła traktuje się często jako ciecze o bardzo wysokiej lepkości. W tym skrypcie pominiemy przemiany między stanem szklistym i ciekłym, które znacznie się różnią od przemian między stanem krystalicznym i ciekłym.
- Wiele substancji może tworzyć kryształy o różnych strukturach (patrz Tabela 12). Pewne struktury mogą być stabilne w określonym zakresie ciśnień i temperatur, np. pod ciśnieniem atmosferycznym siarka rombowa przechodzi w temp. powyżej  $95,6^{\circ}\text{C}$  w siarkę jednoskośną. Wiele znanych struktur wykazuje termodynamiczną trwałość jedynie pod ciśnieniami rzędu dziesiątek MPa. Dlatego też na wykresach fazowych (*vide infra*) często przedstawia się ciśnienie na skali logarytmicznej. Są także struktury, które mogą występować jedynie w stanie metastabilnym.
- Wiele substancji przechodzi pod ciśnieniem atmosferycznym bezpośrednio ze stanu stałego w gaz i odwrotnie, z pominięciem stanu ciekłego.

Rysunek 30 przedstawia uproszczone wykresy fazowe typowej substancji czystej oraz wody. Na tych wykresach pominięto kilka elementów wykresów fazowych, które omówimy później.



Rys. 30. Typowy wykres fazowy (A) i wykres fazowy wody (B)

Linie na wykresach oznaczają współistnienie dwóch faz, zaś punkt potrójny, oznaczany symbolem  $\Delta$ , oznacza współistnienie trzech faz. Przy ciśnieniach poniżej  $p_{\Delta}$  (np.  $p_1$  na Rysunku 30), substancja przechodzi bezpośrednio ze stanu stałego w gaz i odwrotnie, z pominięciem stanu ciekłego. Przykładami substancji, które pod ciśnieniem atmosferycznym nie występują w stanie ciekłym, są As i  $\text{CO}_2$ . Przy ciśnieniach powyżej  $p_{\Delta}$  (np.  $p_2$  na Rysunku 30), substancja może występować we wszystkich trzech stanach skupienia. Współczynniki kierunkowe stycznych do krzywych ciało stałe–gaz i ciecz–gaz są dodatnie, gdyż prężność pary nad ciałem stałym i nad cieczą zawsze wzrasta ze wzrostem temperatury. Ten wynik można wytłumaczyć równaniem (167): im wyższe ciśnienie, tym wyższa skłonność substancji do tworzenia faz o niższej objętości molowej (ciekłej i stałej) przy danej temperaturze. Współczynnik kierunkowy stycznej do krzywej ciało stałe–ciecz może być dodatni (Rys. 30 A) lub ujemny (Rys. 30 B). Objętość molowa większości substancji w stanie stałym jest mniejsza niż w stanie ciekłym. Zgodnie z równaniem (167) wzrost ciśnienia prowadzi do tworzenia fazy o niższej objętości molowej (w tym wypadku fazy stałej) i stąd dodatni współczynnik kierunkowy. Objętość molowa lodu jest większa niż objętość molowa ciekłej wody. Jest to rzadkie, ale nie wyjątkowe zjawisko: podobnie jak woda także Ga i Bi mają większą gęstość w stanie ciekłym niż w stanie stałym. Zgodnie z równaniem (167) wzrost ciśnienia prowadzi do tworzenia fazy o niższej objętości molowej (w tym wypadku cieczy) i stąd ujemny współczynnik kierunkowy. Rysunek 30 obejmuje stosunkowo niewielkie ciśnienia. Przy ciśnieniach rzędu setek MPa powstają odmiany lodu o gęstości wyższej niż ciekła woda.

Powyżej punktu krytycznego zanika różnica pomiędzy gazem i cieczą, tzn. wzrost ciśnienia przy stałej temperaturze i obniżenie temperatury przy stałym ciśnieniu nie powodują skraplania gazu. Płyny nadkrytyczne łączą w sobie właściwości gazów (np. są ściśliwe) i cieczy (np. mogą się w nich roztwarzać ciała stałe). Płynem nadkrytycznym może być m.in. tzw. przegrzana para wodna stosowana w energetyce. Dla wielu popularnych gazów (tlen, azot, wodór) temperatura krytyczna jest poniżej  $0^\circ\text{C}$ , zatem sprężając te gazy w temperaturze pokojowej nie można ich skroplić.

Wykresy na Rysunku 30 odnoszą się do substancji czystych, czyli układów jednoskładnikowych, w których  $p$  i  $T$  jednoznacznie definiują stan układu. Bardziej skomplikowane są równowagi fazowe w układach wieloskładnikowych. Reguła faz Gibbsa podaje zależność między  $f$  liczbą faz,  $s$  liczbą stopni swobody i  $n$  liczbą składników:

$$f + s = n + 2 \quad (169)$$

Fazą nazywamy część układu o jednorodnym składzie i jednorodnych właściwościach fizycznych, oddzieloną od reszty układu wyraźną granicą, na której te właściwości zmieniają się skokowo. Na Rysunku 30 fazami są ciało stałe, ciecz

i gaz. W tym wypadku skład chemiczny poszczególnych faz jest jednakowy, lecz różnią się one własnościami fizycznymi. Pojęcie składnika ma różne znaczenia, także w tekstach naukowych. Składniki w równaniu (169) mają tę właściwość, że stężenia wszystkich indywiduów chemicznych w układzie można wyrazić jako  $K \prod (c_i)^{\nu_i}$ , gdzie  $K$  jest stałą charakterystyczną dla danego indywiduum chemicznego niezależną od stężeń składników  $c_i$ , zaś  $\nu_i$  są niewielkimi liczbami całkowitymi charakterystycznymi dla danego indywiduum chemicznego, natomiast stężenia żadnego ze składników nie można wyrazić jako  $K \prod (c_i)^{\nu_i}$ , gdzie  $c_i$  są stężeniami pozostałych składników. Powyższe wyrażenie ma postać podobną do równania (48) i występujące w nim parametry mają podobny sens fizyczny. Liczba składników jest na ogół znacznie mniejsza niż liczba indywiduów chemicznych występujących w układzie, przy czym składnik nie musi być indywiduum chemicznym realnie występującym w układzie. Na przykład w roztworze wodnym NaCl występują jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ , ale co najwyżej jeden z tych jonów może być składnikiem, ponieważ  $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$  (taka równość z definicji nie może zachodzić dla składników). Roztwór wodny NaCl ma tylko dwa składniki, chociaż występuje w nim wiele indywiduów chemicznych, w tym jony  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$ . W tym samym układzie można zdefiniować składniki w różny sposób, ale ich liczba jest zawsze stała. Na przykład w roztworze wodnym NaCl składnikiem może być jon  $\text{Na}^+$  (wówczas  $[\text{Cl}^-] = [\text{Na}^+]$ ), albo jon  $\text{Cl}^-$  (wówczas  $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$ ), albo NaCl (wówczas  $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{NaCl}]$ ). Stopniem swobody nazywamy niezależny parametr stanu.

W układzie jednoskładnikowym (Rys. 30):

- Układ jednofazowy (ciało stałe, ciecz lub gaz) ma 2 stopnie swobody ( $p$  i  $T$  mogą się zmieniać niezależnie od siebie). Oczywiście w tym i we wszystkich opisanym niżej układach parametry stanu nie mogą się zmieniać całkiem dowolnie, lecz tylko w granicach określonych przez diagram fazowy.
- Układ dwufazowy (ciało stałe–ciecz, ciało stałe–gaz lub ciecz–gaz) ma 1 stopień swobody (jeżeli zmieni się  $p$ , to musimy odpowiednio zmienić  $T$ , jeżeli zaś zmieni się  $T$ , to musimy odpowiednio zmienić  $p$ , aby układ był nadal dwufazowy).
- Układ trójfazowy (ciało stałe–ciecz–gaz) ma 0 stopni swobody (nie można zmienić  $p$  ani  $T$ ).

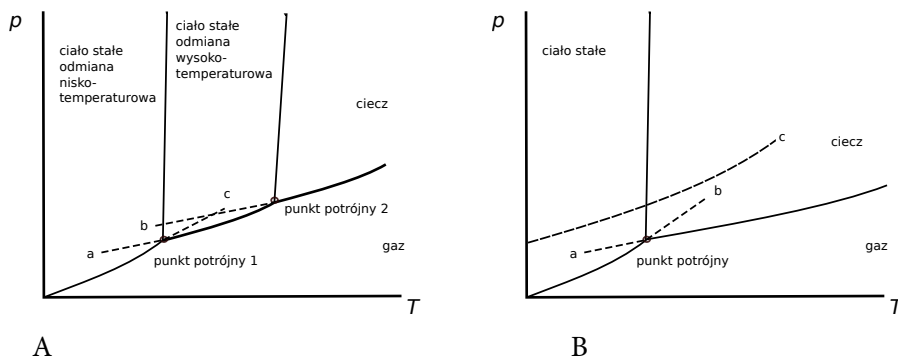
W układzie dwuskładnikowym (np. woda + KCl):

- Układ jednofazowy (roztwór KCl) ma zgodnie z równaniem (169) 3 stopnie swobody ( $p$ ,  $T$  i stężenie KCl mogą się zmieniać niezależnie od siebie).
- Układ dwufazowy ma zgodnie z równaniem (169) 2 stopnie swobody. Może to być roztwór KCl w równowadze ze swoją parą nasyconą. Gdy zmiennymi niezależnymi są  $T$  i stężenie KCl, to prężność pary jest jednoznacznie określona przez te zmienne. Może to być roztwór KCl w równowadze z krystalicznym lodem. Gdy zmiennymi niezależnymi są  $p$  i stężenie KCl, to temperatura jest jednoznacznie określona przez te zmienne. Może to być roztwór KCl w równo-

wadze z krystalicznym KCl. Gdy zmiennymi niezależnymi są  $p$  i  $T$ , to stężenie roztworu nasyconego jest jednoznacznie określone przez te zmienne.

- Układ trójfazowy ma zgodnie z równaniem (169) 1 stopień swobody. Może to być roztwór KCl w równowadze z lodem i ze swoją parą nasyconą. Gdy zmienną niezależną jest stężenie KCl, to  $p$  i  $T$  są jednoznacznie określone przez to stężenie. Gdy zmienną niezależną jest prężność pary nasyconej, to  $T$  i stężenie KCl są jednoznacznie określone przez  $p$ . Gdy zmienną niezależną jest  $T$ , to stężenie KCl i  $p$  są jednoznacznie określone przez  $T$ . Inny układ trójfazowy to nasycony roztwór KCl w równowadze z krystalicznym KCl i ze swoją parą nasyconą. Gdy zmienną niezależną jest stężenie roztworu nasyconego, to  $p$  i  $T$  są jednoznacznie określone przez to stężenie. Gdy zmienną niezależną jest prężność pary nasyconej, to  $T$  i stężenie roztworu nasyconego są jednoznacznie określone przez  $p$ . Gdy zmienną niezależną jest  $T$ , to stężenie roztworu nasyconego i  $p$  są jednoznacznie określone przez  $T$ .
- Układ czterofazowy ma zgodnie z równaniem (169) 0 stopni swobody. Roztwór KCl w równowadze z lodem i stałym KCl oraz ze swoją parą nasyconą ma ściśle określone stężenie, temperaturę i prężność pary.

Na Rysunku 30 pominięto możliwość tworzenia przez daną substancję wielu faz krystalicznych. Zjawisko to nazywamy polimorfizmem, a w przypadku pierwiastków chemicznych – alotropią. O przemianie enancjotropowej mówimy, gdy każda z odmian jest termodynamicznie stabilna w określonym zakresie temperatur i ciśnień. Do takich przemian należy przemiana siarki rombowej w jednoskośną lub cyny białej w szarą. Przemiany te przedstawiono na Rysunku 31 A.



Rys. 31. Przemiana enancjotropowa (A) i monotropowa (B)

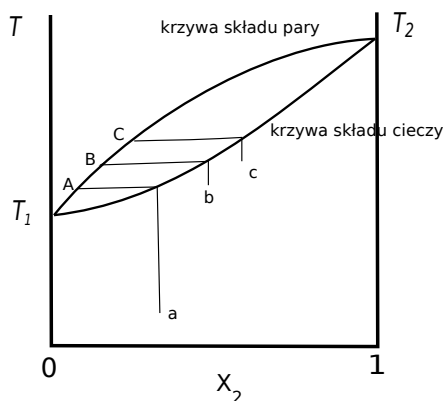
W stosunku do Rysunku 30, Rysunek 31 A obejmuje jedynie niewielki zakres  $p$ - $V$ , np. punkt krytyczny znajduje się poza obszarem Rysunku 31 A, natomiast jest on bardziej szczegółowy i przedstawia elementy, które pominięto na Rysunku 30. Linie przerywane przedstawiają stany metastabilne, w odróżnieniu od stanów

termodynamicznie stabilnych przedstawionych za pomocą linii ciągłych. Linia a przedstawia prężność pary nad przechłodzoną odmianą wysokotemperaturową, zaś linia c przedstawia prężność pary nad przegrzaną odmianą niskotemperaturową. Linia b przedstawia prężność pary nad przechłodzoną cieczą. Każdorazowo w stanie metastabilnym (przegrzanym lub przechłodzonym) prężność pary jest wyższa niż w stanie termodynamicznie stabilnym. Przegrzanie i przechłodzenie występują powszechnie, także w układach bez polimorfizmu (alotropii). Kolejnym elementem na Rysunku 31 A, którego brak na Rysunku 30, jest przejście fazowe między odmianą nisko- i wysokotemperaturową. Krzywa przemiany między odmianą nisko- i wysokotemperaturową jest często przedstawiana jako pionowa. W rzeczywistości współczynnik kierunkowy stycznej do tej krzywej może być dodatni lub ujemny (podobnie jak dla krzywej ciało stałe–ciecz na Rysunku 30 A i B) zależnie od stosunku gęstości odmian polimorficznych (alotropowych). Na przykład cyna szara (odmiana niskotemperaturowa) ma wyższą objętość molową niż cyna biała (odmiana wysokotemperaturowa) i stąd ujemny współczynnik kierunkowy stycznej do krzywej przemiany między cyną szarą i białą. Z drugiej strony siarka rombowa (odmiana niskotemperaturowa) ma niższą objętość molową niż siarka jednoskośna (odmiana wysokotemperaturowa) i stąd dodatni współczynnik kierunkowy stycznej do krzywej przemiany między siarką rombową i jednoskośną. Na Rysunku 30 A mamy też 2 punkty potrójne.

O przemianie monotropowej mówimy, gdy jedna z odmian jest termodynamicznie stabilna, zaś druga – metastabilna. Na Rysunku 30 B w dowolnej temperaturze prężność pary nad odmianą metastabilną (krzywa c) jest wyższa niż nad odmianą stabilną i nad cieczą. Teoretycznie odmiana metastabilna powinna ulegać samorzutnej nieodwracalnej przemianie w odmianę stabilną lub w ciecz, w zależności od temperatury, ale w praktyce się zdarza, że taka przemiana w ogóle nie zachodzi. Na przykład w warunkach standardowych diament jest metastabilną postacią węgla, ale nie ulega on samorzutnej przemianie w stabilny grafit. Na Rysunku 30 A i B znajdują się po dwie odmiany w stanie stałym. Niektóre substancje tworzą liczne odmiany polimorficzne, w tym stabilne (w określonym zakresie  $p$  i  $T$ ) i metastabilne.

W dotychczas omawianych przykładach para miała jeden składnik. Równowagi fazowe są znacznie bardziej skomplikowane, gdy para ma więcej niż jeden składnik.



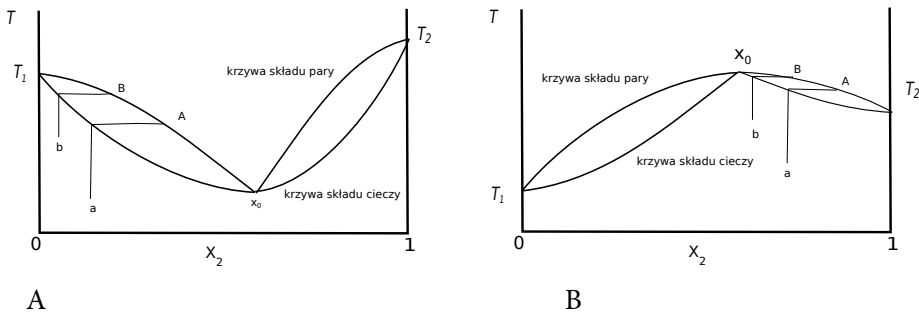


Rys. 32. Destylacja pod stałym ciśnieniem

Wykres na Rysunku 32 zwany „rybką” przedstawia destylację dwuskładnikowej mieszaniny lotnych cieczy pod stałym ciśnieniem. W odróżnieniu od Rysunku 30 i 31, gdzie zmiennymi były  $p$  i  $T$ , na Rysunku 32  $p$  jest stałe, zaś zmiennymi są  $T$  i stężenie jednego ze składników. W tym przykładzie posłużyliśmy się ułamkiem molowym. W mieszaninie dwuskładnikowej z definicji  $x_1 = 1 - x_2$ , więc tylko stężenie jednego ze składników jest zmienną niezależną. Składnik 1 ma temperaturę wrzenia  $T_1$ , która jest niższa od temperatury wrzenia drugiego składnika  $T_2$ . Krzywa składu pary leży powyżej krzywej składu cieczy, co oznacza, że w danej temperaturze para jest bogatsza od cieczy w bardziej lotny składnik 1. Obszar powyżej rybki jest jednofazowy (gaz), obszar poniżej rybki jest jednofazowy (ciecz), natomiast wewnątrz rybki znajduje się obszar współistnienia obu faz: cieczy i jej pary. W tym aspekcie Rysunek 32 różni się od Rysunku 30 i 31, gdzie obszary współistnienia dwóch faz ograniczały się do linii.

Zaczynamy podgrzewać ciecz o składzie  $a$  (pionowy odcinek zaczynający się w punkcie  $a$ ). Przecięcie tego pionowego odcinka z krzywą składu cieczy oznacza początek wrzenia. Poziome odcinki na Rysunku 32 są izotermami. Ciecz wrze, gdy punkt  $(x_2, T)$  znajduje się we wnętrzu rybki. Punkt przecięcia izotermy z krzywą składu cieczy określa skład cieczy, zaś punkt przecięcia izotermy z krzywą składu pary (dla cieczy o składzie  $a$  jest to punkt  $A$ ) określa skład pary. Jeżeli skroplona para jest zwracana do naczynia z cieczą (np. za pomocą chłodnicy zwrotnej), to skład się nie zmienia i stan wrzenia utrzymuje się dopóki do układu dostarczana jest dostateczna ilość energii pozwalająca na utrzymanie stałej  $T$ . Jeżeli natomiast skroplona para jest odprowadzana do innego naczynia, to w miarę parowania układ ulega zubożeniu w bardziej lotny składnik 1 i wzbogaceniu w mniej lotny składnik 2. Wskutek zmiany składu punkt  $(x_2, T)$  przesuwa się stale na prawo i przy stałej temperaturze znajdzie się on po pewnym czasie poza rybką (punkt  $b$ ). Aby

utrzymać stan wrzenia musimy wrócić do rybki, co można zrobić poprzez podniesienie temperatury (pionowy odcinek zaczynający się w punkcie b). Nowemu składowi cieczy b odpowiada nowa izoterma ( $T_b > T_a$ ) i nowy skład pary (B), która jest uboższa w składnik 1 niż para o składzie A. Dalsza destylacja spowoduje dalsze przesunięcie punktu ( $x_2, T$ ) na prawo i podniesienie temperatury wrzenia oraz dalsze zubożenie składu pary (C) w składnik 1. Z Rysunku 32 wynika, że dystylacja nie prowadzi do całkowitego rozdzielania składników, lecz jedynie do wzbogacenia mieszaniny w jeden ze składników, o ile będziemy zbierali poszczególne frakcje destylatu nie mieszając ich ze sobą. Rozdzielenie składników można uzyskać przez wielokrotną destylację (frakcję wzbogaconą w składnik 1 poddajemy kolejnej destylacji itd., aż do skutku) lub poprzez zastosowanie specjalnych urządzeń (rektyfikację). Rozdzielanie przez destylację jest szczególnie trudne przy wąskiej rybce, tzn. kiedy składy pary i cieczy przy danej  $T$  niewiele się różnią między sobą. Rysunek 32 przedstawia najprostszypadek, gdy temperatury wrzenia i skraplania mieszaniny są monotonicznymi funkcjami  $x_2$ . Dla niektórych mieszanin cieczy obserwuje się minimum lub maksimum temperatury wrzenia i temperatury skraplania jako funkcji  $x_2$ , tzn. temperatura wrzenia mieszaniny może być wyższa (lub niższa) niż temperatury wrzenia poszczególnych składników. Takie układy przedstawiono na Rysunku 33.



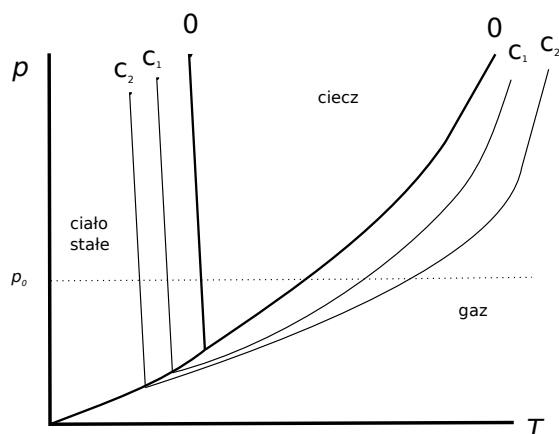
Rys. 33. Azeotrop dodatni (A) i ujemny (B)

Mieszanina azeotropowa ( $x_2 = x_0$ ) charakteryzuje się, podobnie jak substancje czyste, jednakowym składem cieczy i pary i destyluje bez zmiany składu, dlatego też nie można jej rozdzielić przez destylację. Nie jest ona związkiem chemicznym, ponieważ skład mieszaniny azeotropowej zmienia się w sposób ciągły jako funkcja ciśnienia. Ponadto skład azeotropu można zmienić nawet przy stałym ciśnieniu, dodając do niego innych substancji. Azeotrop dodatni (Rys. 33 A) wykazuje minimum temperatury wrzenia przy stałym ciśnieniu i maksimum prężności pary przy stałej temperaturze. Azeotrop ujemny (Rys. 33 B) wykazuje maksimum temperatury wrzenia przy stałym ciśnieniu i minimum prężności pary przy stałej tem-

peraturze. Diagram fazowy mieszaniny wykazującej azeotropię składa się z dwóch rybek zamiast jednej (Rys. 32). Na Rysunku 33 A zaczynamy podgrzewać ciecz o składzie a (pionowy odcinek zaczynający się w punkcie a). Przecięcie tego pionowego odcinka z krzywą składu cieczy oznacza początek wrzenia. Ciecz wrze, gdy punkt  $(x_2, T)$  znajduje się we wnętrzu rybki. Punkt przecięcia izotermy z krzywą składu cieczy określa skład cieczy, zaś punkt przecięcia izotermy z krzywą składu pary określa skład pary. Paradoksalnie para (punkt A) jest bogatsza w mniej lotny składnik 2 niż ciecz. W miarę parowania układ ulega wzbogaceniu w bardziej lotny składnik 1 i zubożeniu w mniej lotny składnik 2. W rezultacie punkt  $(x_2, T)$  przesuwa się stale na lewo i przy stałej temperaturze znajdzie się on po pewnym czasie poza rybką (punkt b). Aby utrzymać stan wrzenia musimy wrócić do rybki, co można zrobić poprzez podniesienie temperatury (pionowy odcinek zaczynający się w punkcie b). Nowemu składowi cieczy b odpowiada nowa izoterma ( $T_b > T_a$ ) i nowy skład pary (B), która jest uboższa w składnik 2, w porównaniu do pary o składzie A. Dalsza destylacja spowoduje dalsze przesunięcie punktu  $(x_2, T)$  na lewo i podniesienie temperatury wrzenia itd. Zbierając kolejne frakcje destylatu i destylując je powtórnie możemy w najlepszym razie rozdzielić mieszaninę na czysty składnik 1 i azeotrop lub na czysty składnik 2 i azeotrop. Na Rysunku 33 B zaczynamy podgrzewać ciecz o składzie a (pionowy odcinek zaczynający się w punkcie a). Przecięcie tego pionowego odcinka z krzywą składu cieczy oznacza początek wrzenia. Ciecz wrze, gdy punkt  $(x_2, T)$  znajduje się we wnętrzu rybki. Punkt przecięcia izotermy z krzywą składu cieczy określa skład cieczy, zaś punkt przecięcia izotermy z krzywą składu pary określa skład pary. Paradoksalnie para (punkt A) jest bogatsza w mniej lotny składnik 2 niż ciecz. W miarę parowania układ ulega wzbogaceniu w bardziej lotny składnik 1 i zubożeniu w mniej lotny składnik 2. W rezultacie punkt  $(x_2, T)$  przesuwa się stale na lewo i przy stałej temperaturze znajdzie się on po pewnym czasie poza rybką (punkt b). Aby utrzymać stan wrzenia musimy wrócić do rybki, co można zrobić poprzez podniesienie temperatury (pionowy odcinek zaczynający się w punkcie b). Nowemu składowi cieczy b odpowiada nowa izoterma ( $T_b > T_a$ ) i nowy skład pary (B), która jest uboższa w składnik 2, w porównaniu do pary o składzie A. Dalsza destylacja spowoduje dalsze przesunięcie punktu  $(x_2, T)$  na lewo i podniesienie temperatury wrzenia itd. Zbierając kolejne frakcje destylatu i destylując je powtórnie możemy w najlepszym razie rozdzielić mieszaninę na czysty składnik 2 i azeotrop lub na czysty składnik 1 i azeotrop.

Powyższe opisy dotyczą lewej rybki na Rysunku 33 A i prawej rybki na Rysunku 33 B, kiedy para wzbogaca się w składnik mniej lotny. Jest to wynik nieoczywisty i dlatego przebieg destylacji został opisany bardzo szczegółowo. Jeżeli początkowy skład wrzącej mieszaniny znajduje się w obszarze prawej rybki na Rysunku 33 A lub lewej rybki na Rysunku 33 B, to układ zachowuje się podobnie, jak w przypadku pojedynczej rybki (Rys. 32), tzn. para wzbogaca się w składnik bardziej lotny.

Powszechnie znanym azeotropem dodatnim (Rys. 33 A) jest spirytus: mieszanina złożona z 96% etanolu i 4% wody ma niższą temperaturę wrzenia niż czysty etanol, a tym bardziej niż czysta woda i destyluje bez zmiany składu. Czysty etanol stosuje się tylko do celów specjalnych (pod nazwą alkohol absolutny), a najczęściej stosuje się azeotrop. Jedną z metod otrzymywania alkoholu absolutnego jest dodanie do dwuskładnikowego azeotropu obliczonej ilości benzenu, który tworzy z wodą i etanolem dodatni azeotrop trójskładnikowy. Po oddestylowaniu tego azeotropu pozostaje etanol zawierający jedynie śladowe ilości wody i benzenu. Powszechnie znanymi azeotropami ujemnymi (Rys. 33 B) są 20% HCl i 68% HNO<sub>3</sub>, które mają wyższe temperatury wrzenia niż czysta woda, a tym bardziej niż odpowiednio chlorowódór i czysty HNO<sub>3</sub> i które destylują bez zmiany składu. Zatem destylacja nie jest właściwym sposobem otrzymania czystego chlorowodoru i czystego HNO<sub>3</sub> z ich rozcieńczonych roztworów wodnych.

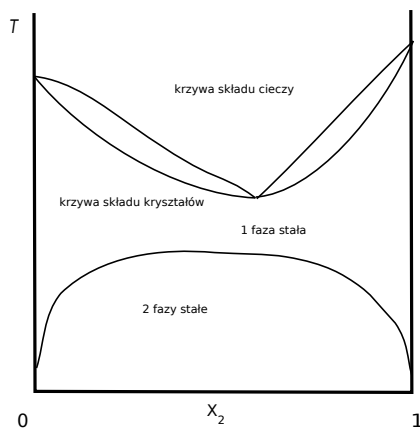


**Rys. 34.** Wpływ nierozpuszczalnej substancji rozpuszczonej o stężeniu  $c$  na diagram fazowy wody,  $c_2 > c_1$ . Pozioma linia oznacza ciśnienie atmosferyczne

Rysunek 34 przedstawia wpływ substancji rozpuszczonej na diagram fazowy. W odróżnieniu od Rysunku 32 i 33, para jest jednoskładnikowa, ponieważ substancja rozpuszczona jest nierozpuszczalna. Ze względu na współczynnik kierunkowy stycznych do krzywych ciało stałe–ciecz diagram fazowy wody różni się od diagramów fazowych innych rozpuszczalników, ale opisane poniżej zjawiska występują we wszystkich rozpuszczalnikach. Rysunek 34 pokazuje, że w miarę wzrostu stężenia substancji rozpuszczonej, obszar fazy ciekłej na diagramie fazowym powiększa się kosztem obszarów fazy stałej i fazy gazowej. Przedstawione zjawisko dotyczy roztworów ciekłych i ma znikomy wpływ na równowagę ciało stałe–gaz. Przecięcie krzywych ciało stałe–ciecz i ciecz–gaz z poziomą linią  $p_0$  oznacza temperaturę topnienia i wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym. Wraz ze wzrostem stężenia

nielotnej substancji rozpuszczonej temperatura krzepnięcia roztworu (pod dowolnym ciśnieniem) maleje, zaś temperatura wrzenia rośnie, przy czym spadek temperatury krzepnięcia roztworu i wzrost temperatury wrzenia są proporcjonalne do stężenia roztworu wyrażonego w molach substancji rozpuszczonej na 1 kg rozpuszczalnika. Stosunek zmiany temperatury krzepnięcia roztworu (w stosunku do czystego rozpuszczalnika) do stężenia nazywamy stałą krioskopową, zaś stosunek zmiany temperatury wrzenia roztworu do stężenia nazywamy stałą ebulioskopową. Te stałe zależą od ciśnienia i od rodzaju rozpuszczalnika, zaś nie zależą od rodzaju substancji rozpuszczonej. Pomiary temperatury krzepnięcia i wrzenia roztworu pozwalają na oszacowanie masy molowej nieznannej substancji, jak również stopnia dysocjacji elektrolitów. Na przykład zmiana temperatur topnienia i wrzenia wody spowodowana rozpuszczeniem w niej 1 mola NaCl jest dwukrotnie większa niż odpowiednia zmiana po rozpuszczeniu 1 mola glukozy, gdyż w 1 molu NaCl znajdują się 2 mole jonów. Niska masa molowa i wysoka rozpuszczalność NaCl oraz  $\text{CaCl}_2$  w wodzie w niskich temperaturach jest wykorzystywana do usuwania oblodzenia dróg. Stężone roztwory tych soli, powstające wskutek posypania lodu krystaliczną solą, mają temperatury krzepnięcia od minus kilkunastu do minus kilkudziesięciu stopni poniżej zera. Możliwość obniżenia temperatury krzepnięcia wody poprzez rozpuszczenie w niej innych substancji nielotnych jest zwykle dużo mniejsza, ze względu na ograniczoną rozpuszczalność tych substancji w zimnej wodzie i ich wysoką masę molową.

Dotychczas rozważaliśmy układy, w których fazy stałe, np. różne odmiany polimorficzne (alotropowe) tej samej substancji, nie mieszały się ze sobą. W układach wieloskładnikowych występują także roztwory stałe, tzn. dwie lub więcej substancji stałych może tworzyć jedną homogeniczną fazę stałą. W tym skrypcie nie będziemy szczegółowo omawiali roztworów stałych i ograniczymy się do najprostszych przykładów.



Rys. 35. Diagram fazowy NaCl (składnik 2)–KCl (składnik 1)

Rysunek 35 przedstawia układ, w którym poniżej temperatury topnienia dwie substancje wykazują całkowitą mieszalność w stanie stałym, a także mieszają się one w dowolnych proporcjach w stanie ciekłym. Przy ograniczonej mieszalności w stanie stałym lub w stanie ciekłym, wykresy fazowe są bardziej złożone. Wpływ ciśnienia na równowagi przedstawione na Rysunku 35 jest umiarkowany (równanie 168), dlatego też diagram fazowy przedstawiamy w układzie  $x_2, T$ .

W dostatecznie niskiej temperaturze występują dwie niemieszające się fazy stałe: nasycony roztwór stały NaCl w KCl i nasycony roztwór stały KCl w NaCl. Jedynie w pobliżu  $x_2 = 0$  i w pobliżu  $x_2 = 1$  układ jest jednofazowy w całym zakresie temperatur. W miarę wzrostu temperatury te obszary jednofazowe poszerzają się, a przy dostatecznie wysokiej temperaturze, łączą się w jeden obszar jednofazowy obejmujący cały zakres stężeń NaCl i KCl.

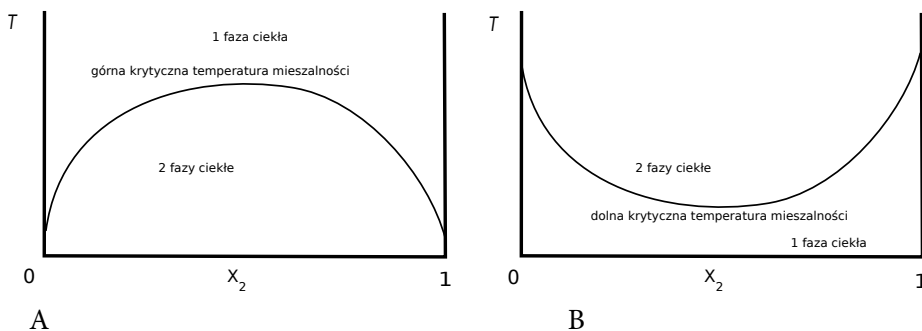
Obszar wewnątrz podwójnej rybki na Rysunku 35 jest układem dwufazowym (podobnie jak w podwójnej rybce na Rysunku 33 A, *vide ultra*), z tą różnicą, że na Rysunku 35 są to fazy stała i ciekła. Temperatura topnienia mieszaniny różni się od temperatury krzepnięcia mieszaniny o tym samym składzie, zaś skład kryształu różni się od składu stopu pozostającego z nim w równowadze. Wyjątkiem jest eutektyk, czyli mieszanina topiąca się i krzepnąca bez zmiany składu, której temperatury topnienia i krzepnięcia są sobie równe i niższe niż temperatury topnienia czystego NaCl i KCl.

Niskie temperatury topnienia roztworów stałych (niekoniecznie eutektyków) to zjawisko powszechnie znane i wykorzystywane w technice. Obok dwuskładnikowych roztworów stałych wykorzystuje się też roztwory wieloskładnikowe. Podobnie jak w przypadku wieloskładnikowych azeotropów dodatnich, których temperatury wrzenia są niższe niż temperatury wrzenia odpowiednich azeotropów dwuskładnikowych (*vide ultra*), także temperatury topnienia eutektyków wieloskładnikowych są niższe niż temperatury topnienia odpowiednich eutektyków dwuskładnikowych. Na przykład niskotopliwe mieszaniny  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  i  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$  wykorzystuje się do magazynowania energii w energetyce słonecznej, zaś niskotopliwą mieszaninę  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  wykorzystuje się jako elektrolit w ogniwach paliwowych.

Odrębnym zagadnieniem są niskotopliwe stopy metali. Ze względu na powstawanie związków międzymetalicznych, nawet przy dwóch składnikach w takiej mieszaninie może się tworzyć wiele różnych faz stałych – w zależności od składu i temperatury. O związku międzymetalicznym mówimy, gdy w stopie metali występuje struktura krystaliczna niewystępująca w metalach, z których składa się ten stop. Są one daltonidami, natomiast ta sama para metali może tworzyć wiele różnych związków, których wzory chemiczne nie są związane z wartościowością ani z liczbą koordynacyjną występującą w innych związkach tych metali. Związki międzymetaliczne są często łamliwo-krucho, w odróżnieniu od ich składników, które są kowalne i ciągliwe. Niskotopliwy stop sodu z potasem, ciekły w tempera-

turze pokojowej, może być wykorzystany jako nośnik ciepła (*heat transfer fluid*) w energetyce jądrowej. Niskotopliwe stopy cyny są wykorzystywane jako stopy lutownicze. Bardzo korzystne właściwości ma stop cyny z ołowiem, jednak od 2006 w Unii Europejskiej jego stosowanie jest ograniczone ze względu na toksyczność Pb i zastąpiony został on innymi stopami (o gorszych właściwościach). Poczwośny eutektyk Bi-Pb-Sn-Cd o temperaturze topnienia poniżej 70°C ma zastosowanie m.in. jako element topikowy w systemach przeciwpożarowych (*fire sprinkler*).

Zjawisko częściowej mieszalności przedstawione na Rysunku 35 dla roztworów stałych występuje też w roztworach ciekłych. Wiele cieczy, np. woda i metanol, miesza się ze sobą w dowolnych stosunkach w szerokim zakresie temperatur: od temperatury krzepnięcia do temperatury wrzenia. Wiele cieczy, np. woda i heksan, nie miesza się ze sobą bez względu na temperaturę. Nie oznacza to kompletnego braku wzajemnej rozpuszczalności, lecz jedynie to, że nasycony roztwór heksanu w wodzie i nasycony roztwór wody w heksanie mają bardzo niskie stężenia ( $\ll 1\%$ ) w szerokim zakresie temperatur: od temperatury krzepnięcia do temperatury wrzenia. O częściowej mieszalności mówimy, gdy nasycony roztwór cieczy 1 w cieczy 2 lub nasycony roztwór cieczy 2 w cieczy 1 ma stężenie  $>1\%$ , przy czym stężenia roztworów nasyconych mocno zależą od temperatury. Najczęściej wzajemna rozpuszczalność dwóch częściowo mieszających się cieczy rośnie wraz z temperaturą (Rys. 36 A), przy czym wykres nie musi być symetryczny. Na przykład woda dość dobrze roztwarza się w oktanolu (ok. 30% molowych w temp. pokojowej), natomiast oktanol jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie ( $\ll 0,1\%$ ).



Rys. 36. Zależność mieszalności cieczy od temperatury

Wzrost wzajemnej rozpuszczalności wraz z temperaturą (przy stałym ciśnieniu) może doprowadzić do połączenia obszarów jednofazowych po lewej i prawej stronie obszaru dwufazowego w jeden obszar jednofazowy, jeżeli górna krytyczna temperatura mieszalności jest niższa niż temperatura wrzenia, jak to przedstawiono na Rysunku 36 A. Innymi słowy, mieszalność jest nieograniczona powyżej i ograniczona poniżej górnej krytycznej temperatury mieszalności. Górna krytyczna temperatura mieszalności występuje głównie pod wysokimi

ciśnieniami, kiedy zakresy pomiędzy temperaturą topnienia i wrzenia cieczy są szerokie (Rys. 30), natomiast jest rzadkością pod ciśnieniem atmosferycznym. Wyjątkowo w niektórych układach wzajemna rozpuszczalność dwóch częściowo mieszających się cieczy maleje wraz z temperaturą (Rys. 36 B). Wzrost wzajemnej rozpuszczalności przy obniżeniu temperatury może doprowadzić do połączenia obszarów jednofazowych po lewej i prawej stronie obszaru dwufazowego w jeden obszar jednofazowy, jeżeli dolna krytyczna temperatura mieszalności jest wyższa niż temperatura krzepnięcia. Mieszalność jest wtedy nieograniczona poniżej i ograniczona powyżej dolnej krytycznej temperatury mieszalności. Jeszcze rzadziej występują kombinacje sytuacji przedstawionych na Rysunku 36 A i B:

- Ograniczona mieszalność w pewnym przedziale temperatur i nieograniczona mieszalność powyżej i poniżej tego zakresu lub
- Nieograniczona mieszalność w pewnym przedziale temperatur i ograniczona mieszalność powyżej i poniżej tego zakresu.

Dodatek trzeciej substancji ma duży wpływ na wzajemną mieszalność dwóch cieczy. Na przykład obecność surfaktantów poprawia wzajemną mieszalność wody i rozpuszczalników niepolarnych.

Układy z dwiema fazami ciekłymi można wykorzystać do rozdzielania różnych substancji do celów analitycznych i preparatywnych. Według prawa podziału:

$$c_I/c_{II} = k(T) \quad (170)$$

gdzie  $k$  jest współczynnikiem podziału, zaś dolne indeksy oznaczają stężenia w dwóch niemieszających się cieczach. Stosunek stężeń substancji rozpuszczonej w obu fazach zależy od temperatury, zaś nie zależy od stosunku objętości tych faz ani od łącznej ilości substancji rozpuszczonej.

Rozpuszczalność gazów w cieczach jest wprost proporcjonalna do ciśnienia parcjalnego gazu:

$$c = k(T)p \quad (171)$$

gdzie  $c$  jest stężeniem roztworu nasyconego, zaś stała  $k$  jest charakterystyczna dla danej kombinacji gaz–ciecz. Stałe  $k$  wielu gazów są zbliżone i ich nasycone roztwory wodne mają w warunkach standardowych stężenia rzędu  $10^{-3}$  M. Odrębnym zagadnieniem jest roztwarzanie w wodzie takich gazów jak  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$  i  $\text{CO}_2$ , które ma charakter reakcji chemicznej. Rozpuszczalność składników powietrza w wodzie wpływa na jej właściwości fizyczne i chemiczne (patrz rozdział 6). Przy dokładnych obliczeniach należy wziąć pod uwagę różnicę np. pomiędzy gęstością wody odgazowanej i wody nasyconej powietrzem. Wysoka rozpuszczalność azotu w tkankach ludzkich pod wysokim ciśnieniem (równanie 171) i jego wydzielanie się w postaci pęcherzyków gazu przy gwałtownym spadku ciśnienia są przyczyną choroby kesonowej.





## 9. Mechanizm reakcji i kinetyka chemiczna

Równanie reakcji chemicznej nie odzwierciedla jej mechanizmu, lecz jedynie przedstawia stan przed i po reakcji. Na przykład równanie



możemy odczytać w ten sposób, że wskutek reakcji znikają 2 molekuly wodoru i 1 molekula tlenu i powstają z nich 2 molekuly wody, ewentualnie w ten sposób, że znikają 2 mole molekuł wodoru i 1 mol molekuł tlenu i powstają z nich 2 mole molekuł wody. Natomiast nie oznacza ono, jakoby molekuly wody powstawały wskutek zderzeń 3 molekuł: 2 molekuł wodoru i 1 molekuly tlenu. Nie można całkowicie wykluczyć, że sumaryczne równanie konkretnej reakcji chemicznej przedstawia także jej mechanizm (w konkretnych warunkach), ale taka tożsamość jest raczej wyjątkiem niż regułą. Znacznie częściej równanie reakcji chemicznej stanowi sumę wielu reakcji odpowiadających rzeczywistym procesom (zderzeniom molekuł), zachodzącym w mieszaninie reakcyjnej, w których obok stabilnych molekuł związków chemicznych stanowiących substraty i produkty reakcji, które możemy otrzymać w ilościach makroskopowych i badać ich własności, występują także produkty przejściowe, w tym nietrwałe połączenia, których nie można wyodrębnić w stanie czystym, ale które realnie istnieją (w małych stężeniach). Poza produktami przejściowymi, którym przypisujemy wzory chemiczne odmienne od wzorów produktów i substratów reakcji, w mieszaninie reakcyjnej znajdują się też kompleksy aktywne, w których stabilne molekuly wskutek wzajemnego oddziaływania przyjmują struktury elektronowe odmienne od tych, jakie przeważają w czystych związkach chemicznych. Krótkotrwała zmiana struktury elektronowej następuje wskutek oddziaływania z molekułami innych reagentów. Na podstawie obliczeń termodynamicznych, przedstawionych w poprzednich rozdziałach, możemy określić położenie stanu równowagi reakcji, tzn. rozstrzygnąć, czy w mieszaninie poreakcyjnej w stanie równowagi chemicznej będą się znajdowały głównie produkty (reakcja zachodzi), głównie substraty (reakcja nie zachodzi, natomiast zachodzi reakcja odwrotna) czy też produkty i substraty w porównywalnych ilościach. Termodynamika nie określa jednak, po jakim czasie stan równowagi zostanie osiągnięty. Kinetyka reakcji zależy od wielu czynników, które jest trudno kontrolować.

Szybkość reakcji  $v$  można zdefiniować jako:

$$v_i = dc_i/dt \quad (172)$$

gdzie  $c_i$  jest stężeniem jednego z reagentów i wyrażamy ją w mol  $\text{dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ . W tym i w kolejnych równaniach piszemy  $v$  antykwą ze względu na podobieństwo pomiędzy  $\nu$  (litera  $\nu$  zapisana kursywą) i  $\nu$  (greckie  $\nu$  oznaczające współczynnik stechiometryczny). Powyższa definicja szybkości reakcji jest kontrowersyjna, gdyż np. w reakcji (116) na 1 mol  $\text{MnO}_2$  powstają 2 mole  $\text{H}_2\text{O}$ , a więc szybkość tej samej reakcji w odniesieniu do jednego z produktów (woda) byłaby wg równania (172) dwukrotnie wyższa niż w odniesieniu do drugiego produktu ( $\text{MnO}_2$ ). Ponadto w odniesieniu do substratów otrzymujemy z równania (172) liczby ujemne. Problem ten rozwiążemy, zapisując reakcję chemiczną jako:

$$0 = \text{produkty} - \text{substraty} \quad (173)$$

na przykład w reakcji (47):

$$0 = \nu_C C + \nu_D D + \nu_A A + \nu_B B \quad (174)$$

gdzie  $\nu_i$  są współczynnikami stechiometrycznymi poszczególnych reagentów (ujemnymi dla substratów i dodatnimi dla produktów), gdy reakcja jest zapisana w konwencji zastosowanej w równaniach (173) i (174). Tak więc  $\nu_C$  w reakcji (174) jest równe  $c$  w reakcji (47), lecz  $\nu_A$  w reakcji (174) jest równe  $-a$  w reakcji (47). Na przykład reakcja (38) zapisana wg powyższego schematu przyjmuje postać:

$$0 = 2 \text{H}_2\text{O} - 2 \text{H}_2 - \text{O}_2 \quad (175)$$

Teraz zredefiniujemy szybkość reakcji jako

$$v = (dc_i/dt)/\nu_i \quad (176)$$

i otrzymamy tę samą dodatnią wartość liczbową dla wszystkich reagentów.

Szybkość reakcji (47) opisuje następujące równanie empiryczne:

$$v = k [\text{A}]^x [\text{B}]^y [\text{K}]^z \dots \quad (177)$$

gdzie  $x$  i  $y$  są współczynnikami liczbowymi, które nie muszą być i na ogół nie są współczynnikami stechiometrycznymi substratów  $\text{A}$  i  $\text{B}$ , stała szybkości reakcji  $k$  zależy od temperatury, ale nie zależy od stężeń reagentów, natomiast  $\text{K}$  jest substancją, która co prawda nie jest substratem, ale wpływa na szybkość reakcji, przy czym takich substancji może być wiele. Współczynnik  $z$  może być dodatni, gdy obecność substancji  $\text{K}$  katalizuje (przyspiesza) reakcję, lub ujemny, gdy obecność substancji  $\text{K}$  spowalnia reakcję. Substancję  $\text{K}$  przyspieszającą reakcję nazywamy katalizatorem, zaś substancję  $\text{K}$  spowalniającą reakcję nazywamy jej inhibitorem (katalizatorem ujemnym). Liczby  $x$ ,  $y$  i  $z$  nie muszą być całkowite. Równanie (177)

stosuje się do homogenicznych mieszanin, w których wszystkie reagenty i katalizatory znajdują się w fazie gazowej lub w roztworze.

Ze względu na zróżnicowaną liczbę substratów i różne współczynniki  $x$ ,  $y$  i  $z$ , stała  $k$  ma różne wymiary (jednostki) dla poszczególnych reakcji. Możliwość wpływania na szybkość reakcji przez substancje niebędące substratami powoduje, że szybkość reakcji jest wysoce nieprzewidywalna. Wpływają na nią nie tylko substancje celowo dodane, ale także substancje, które dostały się do układu przypadkowo np. jako zanieczyszczenia. Do substancji, które mogą wpływać na szybkość reakcji należą jej produkty. Jeżeli przyspieszają reakcję, to mówimy o autokatalizie. Szybkość reakcji jest funkcją czasu: w miarę postępu reakcji stężenie substratów spada, a więc – zgodnie z równaniem (177) – spada także szybkość reakcji zachodzącej w stałej temperaturze. Wyjątkiem są reakcje autokatalityczne. Równanie (177) odnosi się do stałej temperatury. W realnych układach, gdy reakcja jest egzotermiczna, szybkość reakcji może wzrosnąć wskutek wzrostu temperatury pomimo spadku stężeń substratów. Pomiar stężeń reagentów w funkcji czasu pozwala na wyznaczenie współczynników  $k$ ,  $x$ ,  $y$  i  $z$  w równaniu (177), jednak interpretacja danych doświadczalnych i jednoczesne obliczenie wielu empirycznych współczynników jest trudne. W reakcjach odwracalnych dodatkową komplikację stanowi reakcja odwrotna, której szybkość rośnie w miarę powstawania produktów danej reakcji (które dla reakcji odwrotnej są substratami).

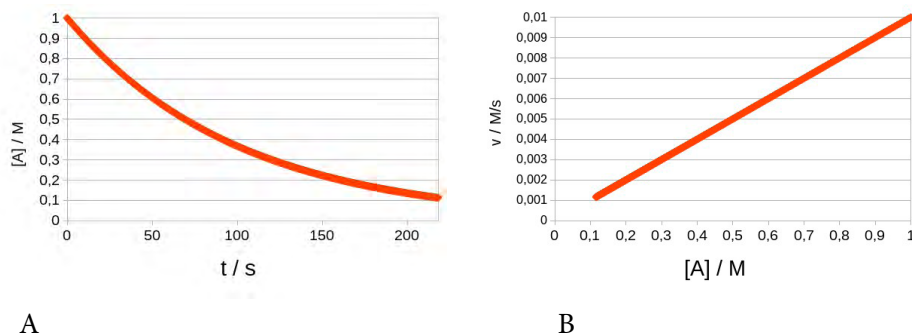
Równanie (177) można interpretować w ten sposób, że większość reakcji zachodzi w kolejnych etapach, przy czym o ogólnej szybkości reakcji decyduje etap najwolniejszy. Szybkość tego najwolniejszego etapu jest proporcjonalna do częstotliwości zderzeń odpowiednich molekuł, która jest proporcjonalna do stężeń tych molekuł oraz od prawdopodobieństwa efektywnego zderzenia, które to prawdopodobieństwo zawarte jest w stałej  $k$ . Aby zderzenie było efektywne (prowadziło do reakcji) molekuły muszą mieć odpowiednią energię kinetyczną i odpowiednią orientację, zaś większość zderzeń jest nieefektywna.

Rozważmy hipotetyczną nieodwracalną reakcję, w której  $A$  jest jednym z substratów ze współczynnikiem stechiometrycznym równym 1 i równanie kinetyczne przyjmuje postać:

$$v = k [A] \quad (178)$$

a więc w równaniu (177)  $x = 1$ , a pozostałe liczby w wykładniku ( $y$ ,  $z$ ) są równe zero. Równanie to jest identyczne z równaniem (11) i ma identyczne rozwiązanie. Równania (178) i (11) opisują kinetykę reakcji pierwszego rzędu. Rząd reakcji jest sumą wykładników potęgowych po prawej stronie równania (177). Mówimy też o rzędzie reakcji ze względu na poszczególne substraty, np. w równaniu (177)  $x$  jest rzędem reakcji ze względu na  $A$ , zaś  $y$  jest rzędem reakcji ze względu na  $B$ . Na Rysunku 37 przedstawiono dwa wykresy:  $[A]$  jako funkcję  $t$  oraz  $v$  jako funkcję

[A]. Obliczenia wykonano przy założeniu, że pozostałe substraty znajdują się w nadmiarze w stosunku do A.



Rys. 37. Kinetyka reakcji wg równania (178). Początkowe stężenie  $A=1\text{ M}$ ,  $k=0,01\text{ s}^{-1}$

Oba wykresy na Rysunku 37 przedstawiają te same punkty, jednak na Rysunku 37 B początek reakcji ( $t=0$ ) to punkt w prawym górnym rogu. Przebieg reakcji przedstawiony na Rysunku 37 A jest typowy dla wszystkich reakcji bez względu na ich rząd. Początkowo spadek stężenia substratów jest stosunkowo szybki, a potem reakcja zachodzi coraz wolniej. Wyjątkiem są reakcje autokatalityczne. Wynika stąd praktyczny wniosek: brak reakcji w krótkim czasie po zmieszaniu reagentów wskazuje, że nie warto dłużej czekać, lecz raczej należy pomyśleć o zmianie warunków reakcji. Powolny przebieg reakcji w jej końcowej fazie (Rys. 37 A) stwarza dylemat: czy czekać dłużej, by lepiej wykorzystać substraty, czy przerwać reakcję, by nie tracić czasu, licząc się z niepełnym wykorzystaniem substratów.

Następujące równania kinetyczne:

$$v = k [A]^2 \quad (179)$$

$$v = k [A][B] \quad (180)$$

odpowiadają reakcjom drugiego rzędu, przy czym reakcja (179) jest reakcją drugiego rzędu ze względu na A, zaś reakcja (180) jest reakcją pierwszego rzędu ze względu na A i pierwszego rzędu ze względu na B. Wiele reakcji jest reakcjami pierwszego lub drugiego rzędu, zaś reakcje rzędu trzeciego lub wyższego są bardzo rzadkie.

O szybkości reakcji często decyduje obecność katalizatorów i inhibitorów (równanie 177), które nie tylko przyspieszają lub spowalniają przebieg reakcji, ale także pozwalają na selektywne uzyskanie pożądaných produktów, natomiast nie mają wpływu na stałe równowagi reakcji chemicznych. Katalizator nie wchodzi w skład produktów, ale może wchodzić w skład rodników, kompleksów aktywnych i produktów pośrednich pojawiających się na kolejnych etapach reakcji. Katalizatorami

są enzymy odpowiadające za funkcjonowanie organizmów żywych. Katalizatory i inhibitory są również powszechnie stosowane w technice. Kiedy katalizator znajduje się w tej samej fazie co reagenty, mówimy o katalizie homogenicznej. Na przykład reakcja syntezy  $\text{SO}_3$  z  $\text{SO}_2$  i tlenu:



ma  $K \gg 1$ , ale zachodzi bardzo powoli, natomiast reakcje

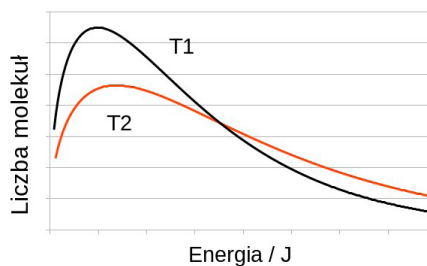


są szybkie, zaś ich suma jest reakcją (181). NO katalizuje więc reakcję (181), tzn. jego dodatek do mieszaniny substratów przyspiesza tę reakcję. Wszystkie reagenty w równaniach (181–183) w temperaturze powyżej  $45^\circ\text{C}$  są gazami, więc mieszają się w dowolnych proporcjach i stanowią jedną fazę. Wadą katalizy homogenicznej jest obecność katalizatora w produktach reakcji. Jego całkowite wydzielenie może być kosztowne, a jego obecność nawet w niewielkich ilościach może obniżać wartość użytkową produktu.

Kiedy katalizator znajduje się w innej fazie niż reagenty, mówimy o katalizie heterogenicznej. Największe praktyczne znaczenie mają układy, w którym katalizator jest ciałem stałym, zaś reagenty są gazami. Ważną grupą katalizatorów są metale szlachetne, w tym platyna. Katalizator platynowy wykorzystuje się m.in. w produkcji amoniaku, który należy do najważniejszych produktów przemysłu chemicznego. W reakcjach katalitycznych biorą udział atomy Pt znajdujące się na jej powierzchni, więc jako katalizatory stosuje się materiały o dużym stosunku powierzchni do masy. Aby ograniczyć zużycie drogich metali stosuje się je w postaci cienkich warstw osadzonych na tanich nośnikach. W katalizie heterogenicznej dużą rolę odgrywa chemisorpcja. Zjawisko adsorpcji omówimy szczegółowo w rozdziale poświęconym zjawiskom powierzchniowym. Molekuły substratów zaadsorbowane na katalizatorze mają zmienioną strukturę elektronową i wiązania między atomami w zaadsorbowanych molekułach są osłabione, a przez to molekuły znajdujące się na powierzchni mogą łatwiej wchodzić w reakcje chemiczne niż molekuły tej samej substancji znajdujące się w głębi fazy gazowej. Po przereagowaniu substratu molekuły produktu desorbują się i zwalniają miejsce na powierzchni dla kolejnych molekuł substratu. W katalizie heterogenicznej katalizator nie zanieczyszcza produktów, jak w katalizie homogenicznej, natomiast może ulec zatruciu. W procesach przemysłowych stosuje się substraty o umiarkowanym stopniu czystości, gdyż dokładne ich oczyszczanie jest kosztowne. Częstymi zanieczyszczeniami występującymi w gazach stosowanych w syntezie chemicznej są CO, HCN,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$  i  $\text{AsH}_3$ . Adsorbują się one nieodwracalnie na

powierzchni katalizatora, często z wytworzeniem produktów stałych, np. CO, który jest typowym zanieczyszczeniem wodoru, na powierzchni katalizatorów może się redukować do elementarnego węgla, powodując ich zawęglenie. Truczyny katalizatorów są w większości trujące dla ludzi. Zatruty katalizator jest mniej efektywny niż katalizator świeży ze względu na mniejszą zdolność chemisorpcji substratów reakcji (część powierzchni jest zajęta przez trucizny). Stosowanie katalizy heterogenicznej wiąże się więc z trudnym wyborem pomiędzy kosztownym oczyszczaniem reagentów a częstą wymianą lub regeneracją katalizatora. Ważnym elementem, który bierze się pod uwagę przy projektowaniu nowych katalizatorów jest ich odporność na zatrucie.

W odróżnieniu od reakcji zachodzących w jednej fazie, równanie (177) nie jest właściwym narzędziem do opisu reakcji zachodzących na granicy faz, a w szczególności katalizy heterogenicznej na granicy ciało stałe–gaz. Reakcji takiej nie można przyspieszyć poprzez zwiększenie stężenia (ciśnienia) substratów, gdyż etapem limitującym szybkość procesu jest transport substratów z głębi fazy na powierzchnię i produktów z powierzchni do głębi fazy. Liczba jednocześnie zaadsorbowanych molekuł substratów jest znacznie mniejsza niż liczba tych molekuł w głębi fazy i to ona stanowi „wąskie gardło”. Paradoksalnie zatem taka reakcja może być reakcją zerowego rzędu względem wszystkich substratów, a jej szybkość zależy głównie od dostępnej powierzchni katalizatora.



Rys. 38. Rozkład Boltzmannowski,  $T_2 > T_1$

Średnia arytmetyczna energii kinetycznej molekuł gazu wynosi  $1,5 kT$ , co nie oznacza, że wszystkie molekuły posiadają jednakową energię. Rysunek 38 przedstawia rozkład energii kinetycznych molekuł gazu w dwóch różnych temperaturach,  $T_2 > T_1$ . Łączna liczba molekuł odpowiada polu pod krzywą i jest w obu temperaturach jednakowa (część tego pola znajduje się poza obszarem rysunku). Pole pod krzywą w zakresie od  $E_1$  do  $E_2$  jest równe liczbie molekuł o energiach od  $E_1$  do  $E_2$ . Maksima na krzywych odpowiadają każdorazowo energii  $\frac{1}{2} kT$ . W dowolnej temperaturze jest wiele molekuł o energiach poniżej  $\frac{1}{2} kT$ , jak również są molekuły

o energiach  $10 kT$ , a nawet  $100 kT$ , jakkolwiek liczba tych ostatnich jest bardzo mała. Rysunek 38 pokazuje, że ułamek molekuł o dostatecznie wysokiej energii rośnie wraz z temperaturą.

Stała szybkości reakcji jest powiązana z energią molekuł. Warunkiem efektywnego zderzenia molekuł jest, aby ich energia kinetyczna była wyższa od progowej wartości charakterystycznej dla danej reakcji zwanej energią aktywacji  $E_a$ . Typowe  $E_a$  reakcji chemicznych są rzędu  $100 \text{ kJ/mol}$ , co w temperaturze  $298,15 \text{ K}$  odpowiada  $40 RT$ , a więc  $40 kT$  na jedną molekułę. Zgodnie z rozkładem Boltzmanna przedstawionym na Rysunku 38 liczba molekuł o energii  $>E_a$  jest równa

$$N = N_0 \exp(-E_a/RT) \quad (184)$$

gdzie  $N_0$  jest liczbą wszystkich molekuł. Podstawiając  $E_a = 40 RT$  do równania (184) otrzymujemy ułamek molekuł o energii  $>E_a$  rzędu  $10^{-18}$ , zatem ułamek efektywnych zderzeń w reakcji o  $E_a = 40 RT$  jest bardzo mały. Równanie Arrheniusa:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (185)$$

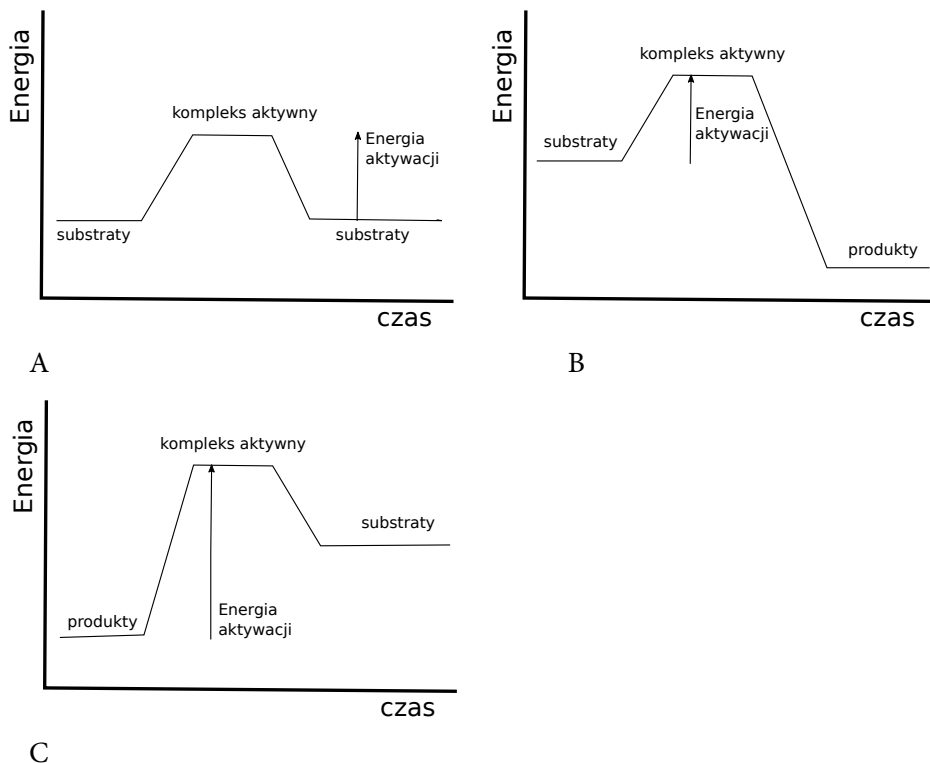
gdzie  $A$  jest stałą charakterystyczną dla danej reakcji, wiąże energię aktywacji ze stałą szybkości reakcji. Stała Arrheniusa  $A$  wyraża zależność efektywności zderzeń od orientacji molekuł i w pierwszym przybliżeniu jest niezależna od temperatury. Różniczkując równanie (185) względem  $T$  otrzymujemy następującą zależność  $k$  od  $T$ :

$$d \ln k / dT = E_a / RT^2 \quad (186)$$

Podstawiając do równania (186)  $E_a = 100 \text{ kJ/mol}$  i  $T = 298,15 \text{ K}$  otrzymujemy  $d \ln k / dT = 0,13 \text{ K}^{-1}$ , co oznacza, że szybkość typowej reakcji chemicznej w temperaturze pokojowej ulega podwojeniu po podniesieniu temperatury o  $5 \text{ K}$ . Odpowiednio: wzrost temperatury o  $50 \text{ K}$  powoduje tysiąckrotny, a wzrost temperatury o  $100 \text{ K}$  powoduje milionkrotny wzrost szybkości typowej reakcji. Zatem, podnosząc lub obniżając temperaturę, możemy wpływać na szybkość reakcji. Jeżeli reakcja jest egzotermiczna, to do jej przyspieszenia wystarczy chwilowe podniesienie temperatury, gdyż po zainicjowaniu reakcji, jej ciepło zapewni wysoką temperaturę i szybki przebieg reakcji. Ten sposób kontrolowania szybkości reakcji ma ograniczenie wynikające z wpływu temperatury na równowagę reakcji. Większość samorzutnych reakcji stanowią reakcje egzotermiczne, których  $\Delta G$  na mocy równania (162) rośnie z temperaturą. Podniesienie temperatury o kilka lub nawet kilkadziesiąt  $\text{K}$  ma umiarkowany wpływ na  $\Delta G$  typowych reakcji (patrz przykład obliczeniowy pod równaniem 165), lecz wzrost temperatury o kilkaset  $\text{K}$  może odwrócić kierunek reakcji. Z równania (185) wynika, że  $\log k$  jest liniową funkcją  $1/T$ . Na podstawie współczynnika kierunkowego takiej prostej można wyznaczyć  $E_a$  z danych doświadczalnych.



Rysunek 39 przedstawia zmiany energii zachodzące w czasie reakcji chemicznej.

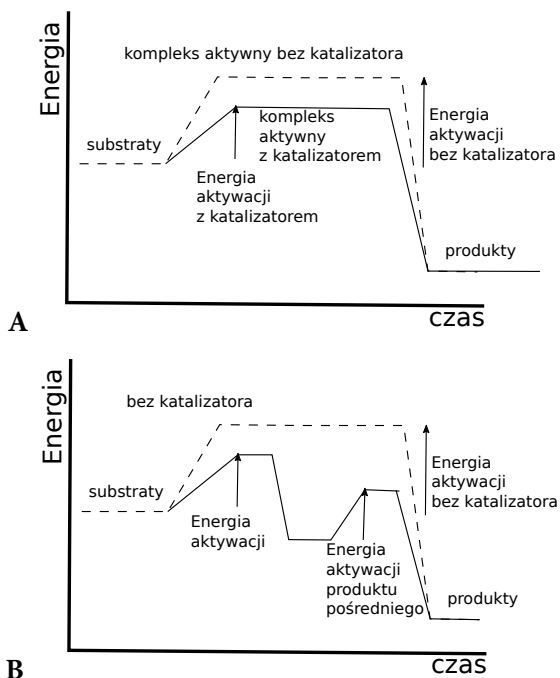


Rys. 39. Zmiany energii w czasie reakcji chemicznej

Rysunek 39 A przedstawia sytuację, w której do reakcji nie dochodzi. Co prawda tworzy się kompleks aktywny, ale rozpada się on z wytworzeniem substratów, oddając energię. Ten sam kompleks aktywny może się rozpaść z wytworzeniem produktów (Rys. 39 B) i wtedy ilość oddanej energii jest większa niż na Rysunku 39 A. Rysunek 39 B pokazuje, że aby uzyskać energię w reakcji chemicznej trzeba w pewnym sensie „zainwestować” energię w postaci energii aktywacji. W najgorszym razie (Rys. 39 A) odzyskamy zainwestowaną energię, a jeżeli reakcja przebiegnie wg schematu 39 B, odzyskamy ją z nawiązką. Ten sam kompleks aktywny, który powstaje wskutek aktywacji substratów, może też powstać wskutek aktywacji produktów (Rys. 39 C), jednak aby do tego doszło potrzebna jest wyższa energia aktywacji. Energia aktywacji może pochodzić z energii kinetycznej molekuł, a wówczas do aktywacji produktów dochodzi o wiele rzadziej niż do aktywacji substratów, gdyż liczba molekuł o energii kinetycznej wystarczająco dużej by aktywować produkty jest znacznie mniejsza niż liczba molekuł o energii wystarczającej do aktywacji substratów (równanie 184). Dlatego też szybkość reakcji przedstawionej na Rysunku 39 C jest mała. Kompleks aktywny może też powstać dzięki absorpcji promieniowania elektromagnetycznego.

Poszczególne molekuly mają zdolność do selektywnej absorpcji promieniowania o określonych częstotliwościach. Absorbując kwanty promieniowania molekuly uzyskują dodatkową energię, która może przyspieszyć reakcję chemiczną. Do najbardziej znanych reakcji chemicznych zachodzących pod wpływem światła widzialnego należy rozkład halogenków srebra na pierwiastki, który objawia się ciemnieniem tych związków pod wpływem światła białego. Reakcja ta nie zachodzi w ciemności i w świetle czerwonym. Reakcje zachodzące pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego, a zwłaszcza światła widzialnego, są przedmiotem badań fotochemii.

Na bazie schematów przedstawionych na Rysunku 39 można też wyjaśnić działanie katalizatorów. Rysunek 40 A przedstawia układ, w którym dzięki katalizatorowi powstaje kompleks aktywny o niższej energii, przez co obniża się energia aktywacji. Przy takim mechanizmie działania katalizator przyspiesza nie tylko daną reakcję, ale też reakcję odwrotną, gdyż jej energia aktywacji się także obniża. Rysunek 40 B przedstawia układ, w którym katalizator tworzy z substratami produkt pośredni, jak w reakcjach (181–183). Obie energie aktywacji (substratów i produktu pośredniego) w reakcji katalizowanej są niższe niż energia aktywacji bez katalizatora. Ze względu na wykładniczy charakter równania (184), przekroczenie niskiej energii aktywacji w dwóch kolejnych reakcjach jest znacznie bardziej prawdopodobne niż przekroczenie wysokiej energii aktywacji w jednej reakcji.



Rys. 40. Wpływ katalizatora na energię aktywacji. A obniżenie energii aktywacji B produkt pośredni

Pomocnym parametrem w badaniu kinetyki chemicznej jest  $\tau$  – czas połowicznej przemiany, po którym  $c = c_0/2$  (stężenie substratów spada do połowy swojej początkowej wartości). Jest on analogiczny do okresu półrozpadu nuklidów radioaktywnych (równanie 13). Równanie (178) i Rysunek 37 opisują kinetykę reakcji nieodwracalnej pierwszego rzędu, w której podobnie jak w równaniu 13:

$$\tau = \ln 2/k \quad (187)$$

zatem  $\tau$  nie zależy od stężeń substratów. Dla reakcji nieodwracalnej drugiego rzędu (równania 178 i 179), przy założeniu  $[A] = [B] = c$ , czas połowicznej przemiany

$$\tau = 1/(kc_0) \quad (188)$$

jest odwrotnie proporcjonalny do początkowego stężenia reagentów, zaś dla reakcji nieodwracalnej trzeciego rzędu:



przy  $[A] = [B] = [C] = c$  i  $v = kc^3$ , czas połowicznej przemiany

$$\tau = 1,5/(kc_0^2) \quad (190)$$

jest odwrotnie proporcjonalny do kwadratu początkowego stężenia reagentów. Reakcje drugiego i trzeciego rzędu można zatem prędzej doprowadzić do końca przy wysokich stężeniach reagentów, co jest praktycznym sposobem na kontrolowanie szybkości reakcji. Badając zależność  $\tau$  od początkowego stężenia reagentów można określić rząd reakcji nieodwracalnej. W równaniach (187, 188 i 190) przyjęliśmy, że stężenia wszystkich substratów wpływających na kinetykę reakcji są równe oraz milcząco założyliśmy, że początkowe stężenia substratów można dowolnie zmieniać, co nie jest prawdą, gdy jednym z substratów jest rozpuszczalnik, którego stężenie jest znacznie wyższe od stężeń pozostałych substratów i praktycznie stałe w trakcie reakcji. Dlatego też podaną metodą nie można określić rzędu reakcji ze względu na rozpuszczalnik.

Sumaryczna szybkość reakcji odwracalnej jest różnicą szybkości danej reakcji i reakcji odwrotnej. W najprostszym przypadku, gdy reakcja jest pierwszego rzędu ze względu na substrat A (równanie 178), a reakcja odwrotna jest pierwszego rzędu ze względu na produkt C, ponadto A i C w równaniu reakcji są w stosunku molowym 1:1 oraz pozostałe substraty są obecne w nadmiarze w stosunku do A, sumaryczna szybkość reakcji jest równa:

$$v = k[A] - k_1[C] \quad (191)$$

gdzie  $k_1$  jest stałą szybkości reakcji odwrotnej. Rozwiązaniem tego równania ze względu na  $[A]$  i  $[C]$  jest:

$$[A] = c_0 \{k_1 + k \exp[-(k+k_1)t]\} / (k+k_1) \quad (192)$$

$$[C] = c_0 - [A] \quad (193)$$

gdzie  $c_0$  jest początkowym stężeniem A. Przy reakcji nieodwracalnej  $k \gg k_1$  i równanie (192) redukuje się do równania:

$$[A] = c_0 \exp(-kt) \quad (194)$$

które jest analogiczne do równania (12). Kinetyka reakcji odwracalnej jest jakościowo podobna do zależności przedstawionej na Rysunku 37 A, z tą różnicą, że w reakcji odwracalnej  $[A]$  maleje asymptotycznie do pewnej wartości równowagowej  $>0$ .

## 10. Zjawiska powierzchniowe

Zagadnienia omawiane w tym rozdziale opisano szerzej w skrypcie *Nano-cząstki i nanotechnologie* wydanym przez Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej. W rozdziale poświęconym równowagom fazowym posłużyliśmy się pojęciami fazy i granicy faz. W uproszczonym modelu faza ma jednorodny skład i jednorodne właściwości fizyczne w całej objętości, a na granicy faz skład i właściwości zmieniają się skokowo. W rzeczywistości molekuly w pobliżu granicy faz mają nieco inne właściwości niż molekuly w głębi fazy. Ponadto w wieloskładnikowych gazach i cieczach skład w pobliżu granicy faz może się różnić od składu w głębi fazy. To zjawisko nazywamy adsorpcją.

Powyższy uproszczony model sprawdza się w układach, w których poszczególne fazy mają rozmiary makroskopowe ( $\gg 1 \mu\text{m}$ ), gdyż wówczas molekuly położone w pobliżu granicy faz stanowią niewielki ułamek wszystkich molekuł. Jednak nawet w fazach o rozmiarach makroskopowych, zjawiska powierzchniowe odgrywają wielką rolę i odwoływaliśmy się do nich kilkakrotnie w poprzednich rozdziałach. Gdy fazy mają rozmiary mikroskopowe ( $< 1 \mu\text{m}$ ), molekuly znajdujące się w pobliżu granicy faz stanowią znaczny ułamek wszystkich molekuł i własności układu w dużym stopniu zależą od zjawisk powierzchniowych.

W modelu uwzględniającym zjawiska powierzchniowe, energię Gibbsa układu złożonego z dwóch faz A i B obliczymy jako:

$$G = G(A) + G(B) + \Delta G \quad (195)$$

gdzie  $G(A)$  i  $G(B)$  są energiami Gibbsa poszczególnych faz obliczonymi z równania (148), a więc przy założeniu, że wszystkie molekuly w obu fazach zachowują się „normalnie”, zaś  $\Delta G$  jest nadmiarową powierzchniową energią Gibbsa, która odzwierciedla anomalne właściwości molekuł w obu fazach w pobliżu ich granicy. Innymi słowy,  $\Delta G$  jest różnicą między rzeczywistą energią Gibbsa układu a energią Gibbsa, obliczoną przy założeniu, że wszystkie molekuly w obu fazach zachowują się jak molekuly w głębi fazy. W tym rozdziale do oznaczenia nadmiarowej powierzchniowej energii Gibbsa posłużyliśmy się tym samym symbolem, którym w rozdziale poświęconym termodynamice chemicznej oznaczaliśmy energię Gibbsa reakcji chemicznej. Oznaczenie jednym symbolem dwóch różnych wielkości stanowi pewien dyskomfort dla czytelnika, jednak autor uważa to za mniejsze zło

w porównaniu ze stosowaniem w tym skrypcie innego oznaczenia nadmiarowej powierzchniowej energii Gibbsa niż w skrypcie *Nanocząstki i nanotechnologie*, stosowanie niestandardowego symbolu dla energii Gibbsa reakcji chemicznej lub stosowanie symboli w wieloma górnymi i dolnymi indeksami.

Analogicznie do równania (195) definiujemy inne nadmiarowe powierzchniowe funkcje termodynamiczne. Powierzchnia nie jest fazą, a w szczególności ma zerową objętość. Wartość  $\Delta G$  jest zawsze dodatnia, co oznacza, że układ dwufazowy ma wyższą energię Gibbsa niż dwa izolowane układy jednofazowe.

Nadmiarowa powierzchniowa energia Gibbsa jest iloczynem wielkości intensywnej  $\gamma$ , zwanej napięciem międzyfazowym, która zależy od składu faz A i B oraz A powierzchni granicy faz, która jest wielkością ekstensywną:

$$\Delta G = \gamma A \quad (196)$$

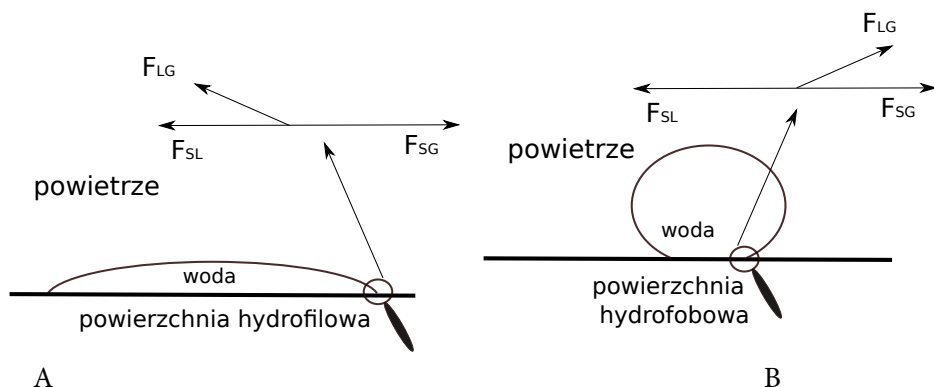
Napięcie międzyfazowe mierzymy w  $\text{J/m}^2$  i wyraża ono energię potrzebną do wytworzenia  $1 \text{ m}^2$  nowej powierzchni. Wyraża także siłę przypadającą na 1 metr bieżący granicy trzech faz ( $\text{J/m}^2 = \text{N/m}$ ) zapobiegającą samorzutnemu zmniejszeniu powierzchni. Tę drugą interpretację omówimy bardziej szczegółowo poniżej. Napięcie międzyfazowe między cieczą lub ciałem stałym i powietrzem nazywamy napięciem powierzchniowym. Typowe napięcia powierzchniowe cieczy to kilkadziesiąt  $\text{mJ/m}^2$ , a napięcia powierzchniowe ciał stałych są rzędu  $1 \text{ J/m}^2$ . Napięcie powierzchniowe zależy od temperatury oraz od substancji rozpuszczonych (nawet obecnych w małym stężeniu).

Układ dąży samorzutnie do minimalizacji  $G$ , co może się przejawiać minimalizacją  $A$  i  $\gamma$ . W fazach płynnych granica faz często przyjmuje kształt sfery (kropla rosy na liściu, bańki mydlane), gdyż kula jest bryłą o najmniejszej powierzchni w stosunku do objętości. Adsorpcja poszczególnych składników z faz płynnych prowadzi do obniżenia  $\gamma$ . Układy o dużej wartości  $A$ , a więc np. złożone z submikronowych cząstek fazy stałej rozproszonych w gazie (dym) lub w cieczy (zól), materiały mikroporowate i włókna o submikronowych średnicach są termodynamicznie niestabilne, jednak procesy prowadzące do zmniejszenia  $A$  w tych układach są często powolne i wtedy układy mogą długo pozostawać w stanie metastabilnym. Energia powierzchniowa (równanie 196) jest także odpowiedzialna za powolny przebieg reakcji chemicznych, w których powstaje nowa faza. Energia powierzchniowa jest przyczyną wysokiej energii aktywacji takich reakcji i wysokiego nadnapięcia w reakcjach elektrodowych. Energia powierzchniowa odgrywa dużą rolę w zjawiskach przegrzania i przechłodzenia cieczy, które omawialiśmy w rozdziale poświęconym przemianom fazowym.

Powierzchnia granicy faz  $A$  jest wielkością ekstensywną. Aby scharakteryzować stopień rozwinięcia powierzchni w skali mikro stosuje się wielkości intensywne:

- promień cząstek,
- promień porów,
- powierzchnię właściwą w  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Powierzchnia właściwa jest szczególnie użyteczna do opisu układów polidispersyjnych, w których poszczególne cząstki mają różne kształty i wielkości i odzwierciedla uśrednione właściwości takich cząstek. Poldispersyjność jest regułą w układach o rozwiniętej powierzchni, natomiast uzyskanie monodispersyjności w układzie o dużej powierzchni właściwej (wszystkie cząstki mają jednakowe kształty i wielkości) jest trudne, a często niemożliwe. Materiały złożone z cząstek makroskopowych mają powierzchnie właściwe  $\ll 1 \text{ m}^2/\text{g}$ . W układach złożonych z nanocząstek udaje się uzyskać powierzchnie właściwe do ok.  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , a w nielicznych układach (mikroporowate węgle) nawet ponad  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Biorąc pod uwagę typowe powierzchnie właściwe nanocząstek ( $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ) i typowe napięcia powierzchniowe ciał stałych ( $1 \text{ J}/\text{m}^2$ ), otrzymujemy energie powierzchniowe rzędu  $0,1 \text{ kJ}/\text{g}$ . Są one o rząd mniejsze od typowych energii Gibbsa reakcji chemicznych, a przy mniejszej powierzchni właściwej energie powierzchniowe są jeszcze mniejsze, jednak nadal wystarczająco duże, by znacząco wpływać na otaczającą nas rzeczywistość.



Rys. 41. Kropla wody na powierzchni hydrofilowej (A) i hydrofobowej (B)

Rysunek 41 pokazuje przykład działania sił powierzchniowych na obiekty makroskopowe. Kropla wody o średnicy paru mm leży na molekularnie gładkiej powierzchni hydrofilowej (A) lub hydrofobowej (B). Lupka pokazuje siły działające na odcinek granicy trzech faz. Odcinek ten jest prostopadły do płaszczyzny rysunku. Warunkiem równowagi jest równoważenie się składowych tych sił stycznych do powierzchni ciała stałego. Indeksy dolne oznaczają siły związane z napięciem międzyfazowym na granicach faz woda–powietrze (LG, *liquid–gas*), ciało stałe–powietrze (SG, *solid–gas*) i ciało stałe–woda (SL, *solid–liquid*). Zgodnie z definicją napięcia międzyfazowego, siły te są równe długości odcinka granicy trzech faz, pomnożonej przez odpowiednie napięcie międzyfazowe na granicy dwóch faz. Ponieważ długość odcinka stanowiącego granicę trzech faz jest jednakowa dla wszystkich trzech granic dwóch faz, warunek równowagi można zapisać jako:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos\theta \quad (197)$$

gdzie  $\gamma$  z odpowiednimi indeksami dolnymi oznacza napięcie międzyfazowe na granicach faz woda–powietrze (LG), ciało stałe–powietrze (SG) i ciało stałe–woda (SL), zaś  $\theta$  jest kątem zwilżania (na Rysunku 41 powierzchni hydrofilowej (A) lub hydrofobowej (B) przez wodę), czyli kątem, jaki tworzą wektory  $F_{SL}$  i  $F_{LG}$  na Rysunku 41. Powyższe równanie Younga ma charakter przybliżony ze względu na nierealistyczne założenia przedstawionego modelu. Rzeczywiste powierzchnie ciał stałych są chropowate i heterogeniczne. Przy doskonałej zwilżalności (np. szkło) kąt  $\theta$  jest bardzo mały i woda rozplywa się po powierzchni. Kształt kropli leżące na powierzchni hydrofobowej zależy nie tylko od sił przedstawionych na Rysunku 41 B, ale także od grawitacji. Uzyskanie kąta  $\theta$  powyżej  $135^\circ$  wymaga odpowiedniej mikrofaktury powierzchni i jest nieosiągalne na powierzchniach molekularnie gładkich. Powierzchnie, na których  $\theta > 135^\circ$ , nazywamy superhydrofobowymi.

Zróżnicowane kąty zwilżania dla różnych kombinacji ciało stałe–ciecz obserwuje się nie tylko, gdy kropla cieczy leży na płaskiej powierzchni, ale też w innych geometriach układu. Na przykład woda w szklance tworzy menisk wklęsły (poziom wody w pobliżu ścianki jest wyższy niż na środku szklanki), zaś rtęć w szklanym naczyniu tworzy menisk wypukły (poziom rtęci w pobliżu ścianki jest niższy niż na środku naczynia). Styczna do powierzchni wody w płaszczyźnie prostopadłej do granicy trzech faz woda–szkło–powietrze tworzy z boczną powierzchnią szklanki poniżej poziomu wody kąt ostry, podobnie jak to przedstawiono na Rysunku 41A, zaś styczna do powierzchni rtęci w płaszczyźnie prostopadłej do granicy trzech faz rtęć–szkło–powietrze tworzy z boczną powierzchnią szklanki poniżej poziomu rtęci kąt rozwarty, podobnie jak to przedstawiono na Rysunku 41B. Jeżeli w płaskim naczyniu z cieczą zanurzymy szklaną kapilarę, to poziom wody w kapilarze będzie wyższy niż w całym naczyniu, tym wyższy im węższa jest kapilara, zaś poziom rtęci w kapilarze będzie niższy niż w całym naczyniu, tym niższy im węższa jest kapilara. Zakrzywienie powierzchni (menisk) cieczy o napięciu powierzchniowym  $\gamma$  powoduje różnicę ciśnień  $\Delta p$  po obu jej stronach, zgodnie z równaniem Laplace'a:

$$\Delta p = \gamma(1/R_1 + 1/R_2) \quad (198)$$

gdzie  $R_1$  i  $R_2$  są dwoma promieniami krzywizny tej powierzchni. Jeżeli powierzchnia jest czaszą kulistą, to  $R_1$  i  $R_2$  są równe promieniowi tej kuli. Jeżeli powierzchnia jest płaska, to  $R_1$  i  $R_2$  są nieskończenie wielkie i ciśnienia po obu jej stronach są równe. Wyższe ciśnienie panuje po tej stronie zakrzywionej powierzchni, od której powierzchnia ta jest wklęsła. Zatem ciśnienie tuż nad meniskiem wklęsłym utworzonym w szklanej kapilarze, w której znajduje się woda, jest wyższe niż w wodzie tuż pod meniskiem. Skoro nad meniskiem panuje ciśnienie atmosferyczne, to w wodzie tuż pod meniskiem panuje ciśnienie niższe od atmosferycznego. Róż-



nica ciśnień jest równa ciśnieniu hydrostatycznemu słupa wody w kapilarze. Woda w teflonowej kapilarze i rtęć w szklanej kapilarze tworzą meniski wypukłe ( $\theta > 90^\circ$ ) i dlatego poziom cieczy w kapilarze jest w tych układach niższy niż w szerokim naczyniu.

Prężność pary  $p$  nad kulistą kroplą cieczy o promieniu  $r$  można obliczyć z równania Kelvina:

$$RT \ln(p/p_0) = 2 M\gamma/pr \quad (199)$$

gdzie  $p_0$  jest prężnością pary nad płaską powierzchnią,  $M$  – masą molową cieczy, a  $\rho$  – jej gęstością. Dla płaskiej powierzchni  $r$  w równaniu (199) jest nieskończenie wielki i  $p = p_0$ . Również dla kulistej kropli cieczy o rozmiarach makroskopowych ( $r > 10^{-6}$  m)  $p$  niewiele się różni do  $p_0$ . Dopiero prężność pary nad kroplą o promieniu  $< 10^{-8}$  m jest znacząco wyższa niż nad płaską powierzchnią. Pęcherzyk gazu w cieczy można potraktować jako kroplę o ujemnym promieniu. Prężność pary w pęcherzyku gazu o promieniu  $< 10^{-8}$  m jest znacząco niższa niż nad płaską powierzchnią. Równanie Kelvina tłumaczy zjawiska przegrzania i przechłodzenia. Na przykład wrzenie cieczy można przedstawić jako tworzenie się w niej w temperaturze wrzenia pęcherzyków gazu o ciśnieniu równym ciśnieniu otoczenia. Poniżej temperatury wrzenia ciśnienie gazu w hipotetycznym pęcherzyku jest niższe niż ciśnienie otoczenia i pęcherzyk nie powstanie. Po osiągnięciu temperatury wrzenia do utworzenia pęcherzyka o rozmiarach makroskopowych konieczne jest utworzenie najpierw bardzo małego pęcherzyka, jednak w hipotetycznym małym pęcherzyku prężność pary jest mniejsza niż nad płaską powierzchnią (równanie 199), zatem w temperaturze wrzenia jest ona niższa od ciśnienia otoczenia i mały pęcherzyk się nie tworzy. Skoro zaś nie tworzy się mały pęcherzyk, to nie może też powstać duży (w którym hipotetyczna prężność pary byłaby równa ciśnieniu otoczenia) i ciecz nie wrze pomimo przekroczenia temperatury wrzenia. W ten sposób dochodzi do przegrzania cieczy.

Analogicznie do równania (199) także rozpuszczalność małych kryształów jest większa niż rozpuszczalność dużych kryształów zgodnie z równaniem:

$$RT \ln(c/c_0) = 2 M\gamma/pr \quad (200)$$

gdzie  $c$  i  $c_0$  są stężeniami roztworów nasyconych odpowiednio nad kryształami o promieniu  $r$  i nad dużymi kryształami. Konsekwencją równania (200) jest dojrzewanie kryształów, tzn. wzrost dużych kryształów kosztem małych.

Jednym ze sposobów na obniżenie energii powierzchniowej (równanie 196) jest obniżenie  $\gamma$  wskutek adsorpcji. Molekuły gazów samorzutnie gromadzą się na powierzchni ciał stałych, tzn. liczba molekuł gazu w jednostce objętości w pobliżu powierzchni jest większa niż w głębi fazy gazowej. Adsorpcja gazów jest egzotermiczna, co wynika bezpośrednio z równania (135). Adsorpcja gazów powoduje zmniejszenie entropii układu, skoro adsorpcja jest samorzutna, to wartość  $\Delta G$

w procesie adsorpcji jest ujemna, zatem wartość  $\Delta H$  też musi być ujemna. Na mocy równania (162) adsorpcja par i gazów maleje z temperaturą, zatem można je zaadsorbować w niskiej temperaturze, a następnie zdesorbować w wysokiej temperaturze. Adsorpcja może być selektywna, tzn. jedne substancje adsorbują się na danym adsorbencie lepiej niż inne. Skłonność gazów do adsorbowania się na ogół wzrasta z masą molową. Zjawisko to można wykorzystać do oczyszczania powietrza z trucizn i z brzydkich zapachów. Do tego celu nadają się zwłaszcza adsorbenty o dużej powierzchni właściwej np. węgle aktywne. Porowata krzemionka jest stosowana jako adsorbent pary wodnej z powietrza. Zużyty adsorbent można zregenerować poprzez jego ogrzewanie. Ilość gazu zaadsorbowanego na ciełe stałym można zmierzyć bezpośrednio metodą wagową lub obliczyć na podstawie ubytku stężenia składnika w fazie gazowej wskutek adsorpcji.

W fazie gazowej odległości między molekułami są większe niż rozmiary molekuł, zatem adsorpcja (zagęszczanie się gazu na powierzchni) może zachodzić nawet w gazie jednoskładnikowym, zaś w gazie wieloskładnikowym dodatnia adsorpcja jednego ze składników nie wyklucza dodatknej adsorpcji pozostałych. W roztworze molekuły są gęsto upakowane i nie ma między nimi wolnej przestrzeni. Adsorpcja ma więc charakter konkurencyjny: dodatnia adsorpcja jednego ze składników zachodzi pod warunkiem ujemnej adsorpcji innego składnika. Dlatego też w badaniach adsorpcji z roztworów, zamiast ilością zaadsorbowaną, często posługujemy się nadmiarem powierzchniowym  $\Gamma$ , wyrażonym w  $\text{mol/m}^2$ , który może być dodatni lub ujemny. Jest to różnica (przypadająca na jednostkę powierzchni) pomiędzy rzeczywistą ilością składnika w warstwie powierzchniowej a hipotetyczną ilością, przy założeniu, że skład roztworu jest jednakowy w jego całej objętości, a więc zdefiniowana analogicznie do nadmiarowych powierzchniowych funkcji termodynamicznych (równanie 195). W szczególności, gdy roztwór zawiera poza rozpuszczalnikiem tylko 1 składnik, dodatni nadmiar powierzchniowy tego składnika jest związany z ujemnym nadmiarem powierzchniowym rozpuszczalnika.

Mierząc  $\gamma$  na granicy ciecż–gaz można zbadać, jak zachowują się składniki fazy ciekłej na granicy faz. Równanie Gibbsa:

$$\Gamma = -1/RT (d\gamma/d\ln c) \quad (201)$$

przedstawia zależność między wpływem stężenia substancji rozpuszczonej na  $\gamma$  na granicy faz roztwór–powietrze a jej nadmiarem powierzchniowym  $\Gamma$ . Jeżeli substancja rozpuszczona podnosi napięcie powierzchniowe, to zgodnie z równaniem Gibbsa jej adsorpcja jest ujemna, tzn. w przypowierzchniowej warstwie roztworu jest jej mniej niż w głębi roztworu. Obecność w roztworze soli nieorganicznych, np. NaCl, podnosi napięcie powierzchniowe wody, ale dzięki ujemnej adsorpcji jonów, wzrost napięcia powierzchniowego jest mniejszy niż w hipotetycznym układzie, w którym stężenie jonów na powierzchni byłoby takie, jak w głębi

roztworu. Jeżeli substancja rozpuszczona obniża napięcie powierzchniowe, to zgodnie z równaniem Gibbsa jej adsorpcja jest dodatnia. Obecność takiej substancji nie tylko obniża napięcie powierzchniowe wody, ale, dzięki jej dodatniej adsorpcji, spadek napięcia powierzchniowego jest większy niż w hipotetycznym układzie, w którym stężenie substancji rozpuszczonej na powierzchni byłoby takie, jak w głębi roztworu. Wiele związków organicznych, np. krótkołańcuchowe alkohole i kwasy tłuszczowe, obniża napięcie powierzchniowe wody, zaś szczególnie duży wpływ na napięcie powierzchniowe wody mają surfaktanty, czyli związki powierzchniowo aktywne. Molekuły tych substancji są amfifilowe, tzn. składają się z części hydrofilowej i hydrofobowej. Takie molekuły gromadzą się na powierzchni i orientują się w ten sposób, że część hydrofilowa znajduje się w wodzie, zaś część hydrofobowa znajduje się w powietrzu. Do związków powierzchniowo czynnych należą mydła, czyli sole sodowe i potasowe wyższych kwasów tłuszczowych (patrz reakcja 85). Mydła można łatwo otrzymać z naturalnych surowców i były one znane już w starożytności. Mydła są związkami o budowie jonowej, przy czym anion jest powierzchniowo aktywny (składa się z części hydrofilowej i hydrofobowej), natomiast kation jest hydrofilowy. Nazywamy je surfaktantami anionowymi. Są też surfaktanty kationowe (hydrofilowy anion i kation złożony z części hydrofilowej i hydrofobowej) oraz niejonowe (złożone z elektrycznie obojętnych molekuł amfifilowych). Ze względu na swój amfifilowy charakter surfaktanty łatwo adsorbują się z roztworów wodnych nie tylko na granicy faz woda–powietrze, ale także na powierzchniach ciał stałych. W rozcieńczonych roztworach surfaktanty obecne są w postaci pojedynczych molekuł (jonów), natomiast w roztworach bardziej stężonych tworzą one agregaty złożone z wielu molekuł (jonów), zwane micelami. Krytyczne stężenie roztworu, powyżej którego obserwujemy micelle, nazywane jest krytycznym stężeniem micelizacji (CMC, *critical micelle concentration*) i dla danego surfaktanta zależy ono od temperatury i od stężeń innych substancji w roztworze. Przy stężeniu surfaktanta tuż powyżej CMC powstają micelle kuliste złożone z kilkudziesięciu molekuł (jonów) zorientowanych w ten sposób, że ich części hydrofilowe znajdują się na powierzchni miceli, zaś ich części hydrofobowe skierowane są do środka miceli. Roztwór zawierający micelle ma cechy pośrednie między roztworem właściwym a koloidem, np. podobnie jak koloidy, micelle wykazują efekt Tyndalla. Micelle utworzone przez surfaktanty jonowe są naładowane elektrycznie. Przy wysokich stężeniach surfaktantów micelle kuliste przechodzą w inne struktury np. micelle cylindryczne, dyski i warstwy.

Pomiary napięcia międzyfazowego można wykorzystać do badania adsorpcji na granicy faz ciecz–ciecz. Zagadnienie to omówimy na przykładzie układu modelowego rtęć–woda. Wzajemna rozpuszczalność tych cieczy jest zerowa, a ponadto rtęć jest przewodnikiem prądu, dzięki czemu można wpływać na adsorpcję jonów z wody poprzez zmianę potencjału elektrycznego rtęci. Dodatnio naładowana powierzchnia rtęci przyciąga aniony z roztworu, zaś odpycha kationy, natomiast

ujemnie naładowana powierzchnia rtęci przyciąga kationy z roztworu, zaś odpycha aniony. Adsorpcja jonów (ujemna lub dodatnia) prowadzi do powstania podwójnej warstwy elektrycznej. W przypadku granicy faz rtęć–woda składa się ona z:

- ładunku powierzchni rtęci wynikającego z nadmiaru lub deficytu elektronów,
- ładunku w przypowierzchniowej warstwie roztworu wynikającego z dodatniej adsorpcji jonów naładowanych przeciwnie niż rtęć oraz ujemnej adsorpcji jonów o znaku zgodnym ze znakiem ładunku rtęci,
- ładunku w głębi roztworu o wartości przeciwnej do ładunku w przypowierzchniowej warstwie roztworu (wynika to z warunku elektroobojętności roztworu jako całości).

W odróżnieniu od granicy faz woda–powietrze, na której obecność jonów podwyższa napięcie międzyfazowe, jony obniżają napięcie międzyfazowe na granicy faz woda–rtęć. Adsorpcja poszczególnych jonów na powierzchni rtęci jest zjawiskiem złożonym, gdyż poza przyciąganiem i odpychaniem elektrostatycznym występują specyficzne oddziaływania jon–rtęć, które powodują, że różne jony o jednakowym ładunku wykazują zróżnicowane powinowactwo do powierzchni rtęci i adsorbują się w różnym stopniu przy jednakowym potencjale rtęci. Nie wnikając w szczegóły można przyjąć, że im więcej jonów adsorbuje się z roztworu wodnego na powierzchni Hg (obojętne, czy są to aniony czy kationy), tym niższe napięcie międzyfazowe. Zależność między powierzchniową gęstością ładunku rtęci  $\sigma_0$  (wyrażoną w  $C/m^2$ ) i napięciem międzyfazowym woda–rtęć określa równanie Lippmanna:

$$d\gamma/dE = -\sigma_0 \quad (202)$$

które po zróżniczkowaniu stronami względem  $E$  daje:

$$d^2\gamma/dE^2 = \Xi \quad (203)$$

gdzie  $\Xi$  jest pojemnością podwójnej warstwy elektrycznej przypadającą na jednostkę powierzchni. W równaniach (202) i (203) zakładamy niezmienny skład elektrolitu, tzn.  $E$  jest jedyną zmienną wpływającą na adsorpcję jonów. Pojemność na jednostkę powierzchni  $\Xi$  zależy od grubości kondensatora i od stałej dielektrycznej materiału znajdującego się między jego okładkami. Jeżeli stężenie elektrolitu jest dostatecznie wysokie, to można przyjąć, że  $\Xi$  nie zależy od  $E$ , a wówczas rozwiązaniem równania (203) jest:

$$\gamma = \gamma_{\max} - \frac{1}{2} \Xi (E - E_{\max})^2 \quad (204)$$

Równanie (204) przedstawia sobą krzywą elektrokapilarną, czyli zależność napięcia międzyfazowego rtęć–woda od potencjału elektrycznego Hg. Jest to odwrócona parabola, której wierzchołek ma współrzędne  $E_{\max}$ ,  $\gamma_{\max}$ . W tym punkcie  $d\gamma/dE = 0$ , więc na mocy równania (202)  $\sigma_0=0$ . Maksimum elektrokapilarne

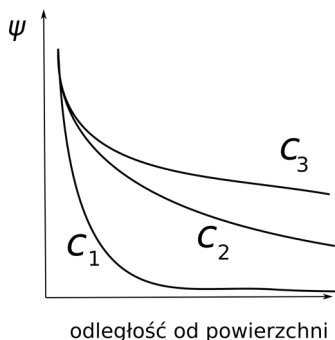
interpretujemy następująco: w punkcie zerowego ładunku ( $\sigma_0=0$ )  $\gamma$  osiąga swoją maksymalną wartość  $\gamma_{\max}$ . Położenie punktu zerowego ładunku na skali potencjałów ( $E_{\max}$ ) zależy od rodzaju elektrolitu i jego stężenia. W tym punkcie adsorpcja jonów na powierzchni rtęci jest stosunkowo niska i jest ona wynikiem równowagi między specyficzną adsorpcją jonów (*vide ultra*) i ich elektrostatycznym przyciąganiem i odpychaniem. Przy potencjałach wyższych niż  $E_{\max}$  na powierzchni rtęci znajduje się nadmiar anionów, których dodatnia adsorpcja obniża  $\gamma$  zgodnie z równaniem (201). Przy potencjałach niższych niż  $E_{\max}$  na powierzchni rtęci znajduje się nadmiar kationów, których dodatnia adsorpcja także obniża  $\gamma$ , tym bardziej, im większa jest różnica między  $E_{\max}$  i  $E$ . Mierząc  $\gamma$  jako funkcję  $E$  możemy zatem określić położenie punktu zerowego ładunku.

Powyższy model podwójnej warstwy elektrycznej stosuje się także do adsorpcji jonów z roztworu na powierzchni cząstek koloidalnych. Gdy stałe cząstki rozproszone w cieczy są mniejsze niż długość fali światła, dyspersja jest przezroczysta. Układ koloidalny możemy odróżnić od roztworu rzeczywistego dzięki efektowi Tyndalla. Dyspersja rozprasza światło i promień lasera przechodzący przez (przezroczysty) koloid jest widoczny w postaci jasnej smugi, natomiast w roztworze rzeczywistym promień lasera jest niewidoczny. Zole nie są termodynamicznie stabilne, gdyż mają wysoką energię powierzchniową wynikającą z dużej powierzchni granicy faz (równanie 196), natomiast mogą długo utrzymywać się w stanie metastabilnym dzięki wzajemnemu odpychaniu elektrostatycznemu cząstek ciała stałego. Ładunki elektryczne cząstek koloidalnych wynikają z adsorpcji jonów na ich powierzchni. Podobnie jak to opisano powyżej dla powierzchni rtęci, tworzy się podwójna warstwa elektryczna, tzn. w głębi roztworu znajduje się ładunek o wartości przeciwnej do ładunku powierzchniowego. W odróżnieniu od powierzchni Hg, potencjału powierzchni cząstek koloidalnych nie można zmierzyć ani regulować go za pomocą zewnętrznego źródła prądu. Nie można także zmierzyć napięcia międzyfazowego ciało stałe-roztwór. W odróżnieniu od powierzchni Hg, ładunek powierzchniowy nie jest ładunkiem elektronowym, lecz sumarycznym ładunkiem na powierzchni, wynikającym z dodatniej lub ujemnej adsorpcji różnych jonów i dlatego zależy on od składu roztworu. Jony zaadsorbowane na powierzchni ciała stałego wpływają na adsorpcję innych jonów poprzez ich przyciąganie lub odpychanie elektrostatyczne. Adsorpcja jonów z roztworu ma charakter konkurencyjny: miejsce na powierzchni zajęte przez jeden jon lub molekułę jest niedostępne dla innych. Zjawisko adsorpcji jonów na powierzchni cząstek koloidalnych jest skomplikowane, jednak można podać kilka prostych reguł pozwalających na oszacowanie ładunku tych cząstek:

- Małe jony nieorganiczne, np.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  mają niewielki wpływ na ładunek cząstek. Ich adsorpcja ma charakter niespecyficzny: aniony adsorbują się na cząstkach naładowanych dodatnio, zaś kationy adsorbują się na cząstkach naładowanych ujemnie.

- Tlenki metali (i wiele innych koloidów) adsorbują jony  $H^+$ , uzyskując ładunek dodatni i jony  $OH^-$ , uzyskując ładunek ujemny. Dlatego też znak ładunku cząstek zależy od pH: przy niskim pH ładunek jest dodatni, a przy wysokim – ujemny. Wartość pH, przy której ładunek powierzchni jest zerowy, nazywamy punktem zerowego ładunku PZC (*point of zero charge*) i jest ona ważnym parametrem charakteryzującym dany koloid. Wartości PZC poszczególnych tlenków są bardzo zróżnicowane, np.: 2 dla  $SiO_2$ , 6 dla  $TiO_2$  oraz 9 dla tlenków i wodorotlenków żelaza (III) i glinu. Znając pH roztworu i PZC cząstek możemy określić znak ich ładunku. Na przykład w wodach naturalnych (pH około 7) cząstki  $SiO_2$  są naładowane ujemnie, zaś cząstki wodorotlenku żelaza są naładowane dodatnio.
- Anionowe surfaktanty i anionowe polimery silnie adsorbują się na cząstkach koloidalnych, nadając im ładunek ujemny, zaś kationowe surfaktanty i kationowe polimery adsorbują się na cząstkach koloidalnych, nadając im ładunek dodatni. Jest to adsorpcja specyficzna, np. anionowe surfaktanty adsorbują się na powierzchniach zarówno naładowanych dodatnio, jak i ujemnie.

Bezpośrednim dowodem istnienia ładunku elektrycznego na powierzchni cząstek koloidalnych są zjawiska elektrokinetyczne. Cząstki koloidalne poruszają się w polu elektrycznym w kierunku elektrody o przeciwnym znaku ładunku (elektroforeza). Ciecz w kapilarze lub w porowatym ciele stałym płynie pod wpływem pola elektrycznego (elektroosmoza), zaś wymuszony przepływ cieczy w kapilarze lub w porowatym ciele stałym powoduje powstanie różnicy potencjałów (potencjał przepływu). Powyższe zjawiska elektrokinetyczne można wykorzystać do badania podwójnej warstwy elektrycznej. Prędkość naładowanych cząstek koloidalnych w polu elektrycznym jest proporcjonalna do natężenia tego pola. Pozwala to na obliczenie potencjału  $\zeta$  (dzeta), który zależy jedynie od rodzaju cząstek i składu roztworu, natomiast nie zależy od natężenia pola elektrycznego. Potencjału  $\zeta$  nie należy utożsamiać z potencjałem elektrycznym występującym w równaniach (202–204).



Rys. 42. Rozkład potencjału elektrycznego w pobliżu naładowanej powierzchni w zależności od stężenia elektrolitu  $c$ ,  $c_1 > c_2 > c_3$

Rysunek 42 przedstawia potencjał elektryczny w roztworze jako funkcję odległości od naładowanej powierzchni. Przyjmujemy, że potencjał w głębi roztworu jest równy zero, natomiast w pobliżu granicy faz zmienia się on w sposób ciągły. Ładunek w roztworze, który ma wartość przeciwną do ładunku powierzchni, tworzy warstwę dyfuzyjną. Przeciwny w warstwie dyfuzyjnej z jednej strony przyciągane są przez przeciwnie naładowaną powierzchnię, ale z drugiej strony odpychają się wzajemnie między sobą. Poza tym jony w warstwie dyfuzyjnej, znajdujące się stosunkowo blisko powierzchni, ekranują ładunek powierzchniowy, przez co efektywne przyciąganie jonów w warstwie dyfuzyjnej, znajdujących się nieco dalej od powierzchni, jest słabe. Dużą rolę w adsorpcji jonów i ich wzajemnych oddziaływaniach odgrywa też hydratacja: ze względu na powłokę hydratacyjną, jony nie mogą zbyt blisko zbliżyć się do powierzchni ani wzajemnie do siebie. Przy wysokim stężeniu elektrolitu ( $c_1$  na Rysunku 42) potencjał elektryczny w pobliżu naładowanej powierzchni zmienia się bardzo szybko i w odległości kilku Å od powierzchni spada praktycznie do zera (cienka warstwa podwójna). Przy niskim stężeniu elektrolitu ( $c_3$  na Rysunku 42) potencjał elektryczny w pobliżu naładowanej powierzchni zmienia się powoli i nawet w odległości kilku nm od powierzchni nadal wyraźnie się różni od potencjału w głębi roztworu (gruba warstwa podwójna).

Cząstki koloidalne w roztworze są silnie związane z warstwą elektrolitu o grubości kilku Å, którą nazwiemy warstwą nieruchomą. W elektroforezie warstwa nieruchoma porusza się wraz z cząstką i efektywny ładunek cząstki poruszającej się w polu elektrycznym jest sumą ładunku cząstki i części ładunku dyfuzyjnego znajdującej się w warstwie nieruchomej. Potencjał  $\zeta$  jest potencjałem elektrycznym na granicy warstwy nieruchomej. W rozcieńczonych roztworach elektrolitów, kiedy podwójna warstwa elektryczna jest gruba ( $c_3$  na Rysunku 42), obserwuje się stosunkowo wysokie wartości bezwzględne potencjału  $\zeta$ , nawet  $>100$  mV. W stężonych roztworach elektrolitów, kiedy podwójna warstwa elektryczna jest cienka ( $c_1$  na Rysunku 42), obserwuje się znacznie niższe wartości bezwzględne potencjału  $\zeta$ . Dlatego też wartość bezwzględną potencjału  $\zeta$  cząstek koloidalnych można obniżyć dodając do roztworu soli, np. NaCl. Podobnie jak  $\sigma_0$ , także potencjał  $\zeta$  zależy od pH – przy niskiej wartości pH cząstki mają dodatni, a przy wysokiej – ujemny potencjał  $\zeta$ . Wartość pH, przy której  $\zeta = 0$  nazywamy punktem izoelektrycznym IEP (*isoelectric point*). Pod nieobecność silnie adsorbujących się substancji (surfaktanty jonowe, polielektrolity) IEP = PZC. Stabilność wielu dyspersji (ich odporność na koagulację) jest skorelowana właśnie z potencjałem  $\zeta$ , a nie np. z potencjałem powierzchniowy czy z  $\sigma_0$ . Na przykład na Rysunku 42 potencjał powierzchniowy nie zależy od  $c$ , natomiast potencjał  $\zeta$  maleje ze wzrostem  $c$  i dyspersja jest najbardziej stabilna dla najmniejszej wartości  $c$ . Pomiar elektrokinezetyczny wykonuje się często celem oszacowania stabilności, gdyż są one szybsze i łatwiejsze niż bezpośredni pomiar stabilności. Z grubsza przyjmuje się, że przy

$|\zeta| > 50$  mV dyspersje są stabilne, a w okolicach IEP są one bardzo niestabilne. Jest to jednak bardzo niedokładny szacunek, gdyż w rzeczywistości stabilność koloidów zależy nie tylko od potencjału  $\zeta$ , lecz także od innych czynników, w tym od stężenia elektrolitu. W każdym razie pomiaru potencjału  $\zeta$  nie należy utożsamiać z pomiarem stabilności. Przy dostatecznie wysokim stężeniu elektrolitu, np. NaCl, i dostatecznie niskiej wartości bezwzględnej potencjału  $\zeta$  (Rys. 42), szybkość koagulacji osiąga swoją maksymalną wartość i dalszy wzrost stężenia elektrolitu nie ma wpływu na szybkość koagulacji, pomimo że  $|\zeta|$  nadal spada. Takie zjawisko nazywamy szybką koagulacją, zaś minimalne stężenie elektrolitu, przy którym koagulacja jest szybka określa się jako krytyczne stężenie koagulacji CCC (*critical coagulation concentration*). Dla elektrolitów złożonych z jonów jednowartościowych CCC są rzędu 0,01–0,1 M. Jony wielowartościowe są silniejszymi koagulantami niż jednowartościowe, przy czym wielowartościowe kationy, np.  $Mg^{2+}$ , powodują szybką koagulację cząstek naładowanych ujemnie, zaś wielowartościowe aniony, np.  $SO_4^{2-}$ , powodują szybką koagulację cząstek naładowanych dodatnio przy stężeniach niższych o co najmniej rząd wielkości niż CCC NaCl. Odpychanie elektrostatyczne nie zapobiega koagulacji, lecz jedynie ją spowalnia. Rozkład energii cząstek koloidalnych jest podobny do rozkładu energii molekuł gazu przedstawionego na Rysunku 38, zaś bariera energetyczna spowodowana odpychaniem elektrostatycznym jest w pewnym sensie analogiczna do energii aktywacji w reakcji chemicznej (Rysunku 39). Wysoka wartość  $|\zeta|$  jest związana z wysoką barierą energetyczną: im wyższa bariera, tym mniejszy ułamek cząstek posiada energię kinetyczną pozwalającą na przekroczenie tej bariery. Jednakże na mocy równania 196 koagulacja prowadząca do zmniejszenia powierzchni międzyfazowej jest zjawiskiem samorzutnym.

Odpychanie elektrostatyczne jest ważnym, ale nie jedynym zjawiskiem spowalniającym koagulację. Koloidy hydrofilowe mogą być relatywnie stabilne nawet przy bardzo niskiej lub zerowej  $|\zeta|$ .



## 11. Korozja

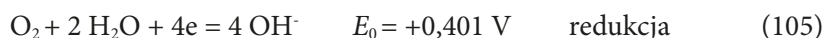
Pojęcie korozji jest bardzo szerokie i obejmuje niepożądane niszczenie różnych materiałów pod wpływem środowiska. W tym skrypcie ograniczymy się do omówienia korozji metali, a szczególnie jej elektrochemicznych aspektów. Utlenianie większości metali jest nieuniknione, gdyż swobodne entalpie reakcji metali nieszlachetnych z tlenem i wodą, prowadzące do powstawania tlenków, wodorotlenków i innych związków tych metali, są ujemne (patrz Tabela 12 i przykłady obliczeniowe pod nią). Powoduje ono ogromne straty materialne. Umiejętne postępowanie pozwala ograniczyć te straty poprzez spowolnienie reakcji utleniania i wiele miejsca w tym rozdziale poświęcimy walce z korozją. Suche powietrze reaguje z metalami stosunkowo wolno, natomiast korozja jest znacznie szybsza w obecności wody. Dlatego też skoncentrujemy się na zjawiskach korozyjnych na granicy faz metal–woda. W technice stosuje się różne metale, ale ilość produkowanej stali wielokrotnie przekracza ilość wszystkich pozostałych metali razem wziętych. Dlatego też w tym rozdziale wiele miejsca poświęcimy korozji stali. Innymi metalami szeroko stosowanymi w technice są Al, Mg, Cu, Zn, Cr i Mn, przy czym dwa ostatnie używane są głównie do produkcji stali.

W kontekście walki z korozją skoncentrujemy się na zjawiskach chemicznych i elektrochemicznych. Istnieje także wiele skutecznych metod walki z korozją, które opierają się na zdrowym rozsądku:

- Konstrukcje znajdujące się pod gołym niebem projektujemy w ten sposób, aby woda z opadów spływała z nich i nie gromadziła się w zagłębieniach.
- Unikamy wąskich szczelin i załamań powierzchni. Wskutek gromadzenia się w nich pyłów, utrudniają one całkowite wysuszenie zawilgoconej powierzchni oraz uniemożliwiają zabezpieczenie powierzchni powłokami ochronnymi.
- Konstrukcje projektujemy w ten sposób, aby woda, powstająca przy kondensacji pary wodnej wskutek zmian temperatury, spływała i nie miała kontaktu z metalem.
- Zbiorniki projektujemy w sposób umożliwiający całkowite ich opróżnienie i wysuszenie na czas, kiedy zbiornik nie jest używany.
- Unikamy kumulacji wielu czynników sprzyjających korozji w jednym miejscu. Zgięcia i spawy są szczególnie wrażliwe na korozję. Jeżeli więc nie sposób unik-

nąć kontaktu danej konstrukcji z wodą, to należy zadbać, by woda znajdowała się jak najdalej od zgięć i spawów.

Korozja metali w kontakcie z roztworem wodnym jest reakcją utleniania i redukcji np.

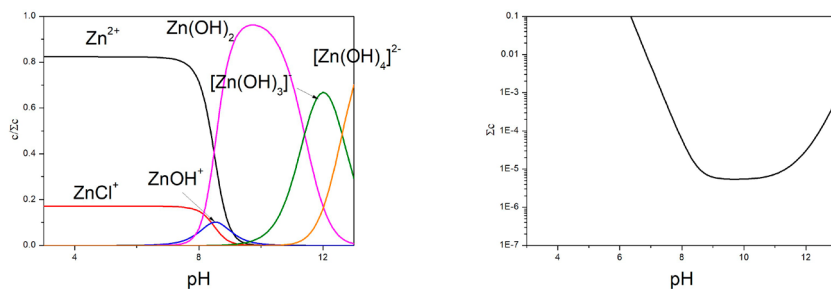


Potencjał normalny reakcji redukcji  $\text{Fe}^{2+}$  do Fe wynosi  $-0,44$  V. Ponieważ tlen jest silniejszym utleniaczem niż jony  $\text{Fe}^{2+}$ , zaś Fe jest silniejszym reduktorem niż jony  $\text{OH}^-$ , sumaryczna reakcja (206) jest przesunięta w prawo. Podobnie jak w ogniwie galwanicznym przedstawionym na Rysunku 29, reakcje utleniania (205) i redukcji (105) nie muszą zachodzić w jednym miejscu, chociaż zachodzą w tym samym czasie. Takie zjawisko nazywamy ogniwem korozyjnym. W obszarze anodowym zachodzi reakcja (205), zaś w obszarze katodowym zachodzi reakcja (105). Elektryony z obszaru anodowego do katodowego przepływają poprzez metal, który jest przewodnikiem prądu. Jony  $\text{Fe}^{2+}$  powstałe w obszarze anodowym dyfundują w roztworze i reagują z jonami  $\text{OH}^-$  powstającymi w obszarze katodowym, tworząc trudno rozpuszczalny osad  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Lokalizacja obszarów anodowych i katodowych zależy od wielu czynników. Na styku dwóch metali różniących się potencjałem normalnym (Tabela 11) metal mniej szlachetny stanowi obszar anodowy, a metal bardziej szlachetny – obszar katodowy. W takim układzie metal mniej szlachetny ulega intensywnej korozji. Połączenie Cu i Al ma wyjątkowy charakter – występuje w nim efekt synergiczny (przyspieszenie korozji Al) niespotykany w innych parach metali. Korozję można spowolnić, unikając bezpośrednich połączeń różnych metali. Jeżeli w danej konstrukcji takie połączenie jest nieuniknione, to oddzielenie tych metali warstwą izolatora prądu znacznie spowalnia korozję. Styk dwóch różnych metali może powstać także w sposób niezamierzony, wskutek uszkodzenia powłoki ochronnej. W układzie, w którym występują naprężenia, miejsce ich występowania stanowi obszar anodowy, a reszta metalu – obszar katodowy. W obszarze naprężeń metal jest bardziej reaktywny niż ten sam metal poza obszarem naprężeń. W obszarze naprężeń powstają mikroszczeliny, przez które roztwór może wnikać w głąb metalu i wtedy zmiany korozyjne w obszarze anodowym są niewidoczne z zewnątrz. Jeżeli powierzchnia metalu styka się z roztworem o zróżnicowanej zawartości tlenu, to metal stykający się z roztworem bogatym w tlen staje się obszarem katodowym, a metal stykający się z roztworem ubogim w tlen staje się obszarem anodowym. Mówimy wtedy o ogniwie niejednakowego napowietrzania. Na przykład w metalowych słupkach ogrodzeniowych

obszar katodowy znajduje się przy samej powierzchni gruntu, gdzie roztwór glebowy jest bogaty w tlen, zaś obszar anodowy – pod powierzchnią. Intensywne zmiany korozyjne następują parę centymetrów pod powierzchnią, słupki pęka i przewraca się, natomiast metal znajdujący się ponad powierzchnią i głęboko pod ziemią pozostaje praktycznie niezmienny. W śrubie z nakrętką do intensywnych zmian korozyjnych dochodzi w obszarze anodowym, pod nakrętką, gdzie nie dociera tlen, natomiast nieosłonięta część śruby pełni rolę obszaru katodowego i nie ulega zmianom korozyjnym. Pomimo więc, że obecność tlenu odgrywa kluczową rolę w procesach korozyjnych, zmiany korozyjne zachodzą (paradoksalnie) w miejscach, do których tlen nie dociera. Ogniwa korozyjne można także wykorzystać do ochrony stali przed korozją. Jeżeli w stalowym kotle umieścimy elektrodę magnezową, powstanie ogniwo korozyjne, w którym anodą jest magnez, czyli metal mniej szlachetny (Tabela 11), zaś stal pełni rolę katody. Dopóki anoda nie ulegnie zużyciu, chroni ona stal przed zmianami korozyjnymi. Podobną rolę odgrywa powłoka cynkowa na powierzchni stali. Mechanizm działania powłoki cynkowej jest bardziej złożony, ale w pierwszym przybliżeniu możemy przyjąć, że w przypadku jej uszkodzenia tworzy się ogniwo korozyjne, w którym stal jest katodą, zaś Zn, czyli metal mniej szlachetny (Tabela 11), pełni rolę anody. W takim układzie powłoka ulega zmianom korozyjnym, zaś stal pozostaje niezmienną. Powłokę cynkową na stali nazwiemy więc powłoką anodową. W przeciwieństwie do Zn, nikiel jest metalem bardziej szlachetnym niż żelazo (Tabela 11). Powłoka niklowa chroni stal przed korozją dopóki jest szczelna. Po uszkodzeniu takiej powłoki tworzy się ogniwo korozyjne, w którym Ni jest katodą, zaś Fe, czyli metal mniej szlachetny (Tabela 11), pełni rolę anody. Powłokę niklową na stali nazywamy powłoką katodową. W przypadku uszkodzenia powłoki katodowej, zachodzi na niej reakcja (105), w której ani metal powłoki, ani jego kationy nie są reagentami. Paradoksalnie więc, stosując powłokę katodową z metalu bardziej szlachetnego, nie uzyskamy lepszej ochrony niż przy powłoce katodowej z metalu nieco mniej szlachetnego, a nawet metal bardziej szlachetny może przyspieszyć korozję, dzięki obniżeniu nad napięcia związanego z reakcją katodową.

Tworzenie wyżej opisanych ogniw korozyjnych jest raczej regułą niż wyjątkiem. Nawet na pozornie suchych powierzchniach metali, wskutek adsorpcji pary wodnej z powietrza, tworzy się warstewka wody o grubości paru Å, pełniąca rolę elektrolitu. Obszary anodowe i katodowe w korozji stali zanurzonej w roztworach wodnych można zlokalizować, dodając do roztworu fenoloftaleiny i heksacyjanozelazianu(III) potasu,  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Fenoloftaleina jest wskaźnikiem pH (patrz tekst pod równaniem 76), zaś własności  $K_3[Fe(CN)_6]$  omówiono w tekście pod równaniem (82). W obszarach katodowych reakcja (105) prowadzi do wzrostu pH i fenoloftaleina barwi się na czerwono. W obszarach anodowych reakcja (205) prowadzi do powstawania kationów  $Fe^{2+}$ , które reagując z  $K_3[Fe(CN)_6]$  tworzą związki chemiczne o intensywnie niebieskim zabarwieniu.

W badaniach procesu korozji bardzo użyteczne jest równanie Nernsta (103). Korozję metali zadziwiająco dobrze wyjaśnia prosty model, w którym przyjmuje się, że metal koroduje, gdy równowagowe sumaryczne stężenie jego jonów w roztworze jest wyższe niż pewna graniczna wartość, np.  $10^{-6}$  M. Jeżeli obliczone stężenie jonów metalu jest niższe, to metal nie ulega korozji. Stężenie jonów metalu można oczywiście również zmierzyć, jednak ze względu na powolne ustalanie się stanu równowagi, zmierzone stężenia na ogół nie są wartościami równowagowymi. Równowagowe stężenie jonów metalu zależy od małych ilości zanieczyszczeń. Na przykład korozja Zn i Cu w obecności atmosferycznego  $\text{CO}_2$  (którego całkowite usunięcie jest praktycznie niemożliwe) może prowadzić raczej do zasadowych węglanów tych metali niż do odpowiednich wodorotlenków. Ponadto formalne stężenia równowagowe jonów obliczone z równania Nernsta są często bardzo małe – poza zakresem czułości standardowych metod analitycznych. Potencjały normalne metali pozwalają na obliczenie stężenia w roztworze jednego indywiduum chemicznego, np. jonów  $\text{Zn}^{2+}$ , w równowadze z elementarnym Zn (Tabela 11). To jednak nie wystarcza do określenia całkowitego stężenia jonów metalu w roztworze. Na przykład w roztworze soli cynku obok jonów  $\text{Zn}^{2+}$  występować mogą także hydroksykompleksy, w tym wypadku jony  $[\text{ZnOH}]^+$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$  i  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , których wzajemne proporcje zależą od pH. Podobne hydroksykompleksy tworzy wiele innych metali. Specjacja roztworów soli metali jest jeszcze bardziej złożona, gdy roztwór zawiera ligandy, tworzące z jonami metali stabilne kompleksy. Na przykład jony chlorkowe tworzą mniej lub bardziej stabilne kompleksy z większością metali przejściowych. Dlatego też do obliczenia całkowitego stężenia jonów metali w roztworze oprócz potencjału normalnego metalu potrzebne są stałe trwałości kompleksów hydroksylowych i ewentualnie innych kompleksów tego metalu. Przykładową specjację metalu w roztworze przedstawiono na Rysunku 43. Procentowy udział poszczególnych indywiduów chemicznych zależy od pH. W obecności jonów chlorkowych,  $\text{Zn}^{2+}$  nigdy nie stanowi 100% cynku w roztworze. Tylko przy  $\text{pH} < 8,4$  jon  $\text{Zn}^{2+}$  jest dominującym indywiduum chemicznym, natomiast przy wyższych pH procentowy udział  $\text{Zn}^{2+}$  gwałtownie spada i przy  $\text{pH} > 10$  jest on zanedbywalnie niski. Dlatego też stężenie jonów  $\text{Zn}^{2+}$  obliczone z równania Nernsta jest adekwatne do przewidywania korozji tylko w środowisku kwaśnym i przy dostatecznie niskim stężeniu ligandów tworzących kompleksy z  $\text{Zn}(\text{II})$ .



**Rys. 43.** Specjacja cynku w 0,1 M NaCl (A) i łączne stężenie jonów cynku w stanie równowagi z  $Zn(OH)_2$  (B)

Zgodnie z równaniem (103), równowagowe stężenie jonów metalu w roztworze zależy od potencjału redoks. Z praktycznego punktu widzenia istotny dla badania korozji jest zakres potencjałów odpowiadający oknu elektrochemicznemu wody (równania 104–107) oraz potencjały nieco wyższe i nieco niższe (ze względu na zjawisko nadnapięcia), dlatego też rozpatruje się co najwyżej zakres od  $-2$  do  $+2$  V (względem normalnej elektrody wodorowej). Poza tym zakresie potencjałów woda utlenia się do tlenu lub redukuje do wodoru i rozpatrywanie równowag elektrochemicznych w takich układach traci sens. Wodorotlenki metali grup 1 i 2 układu okresowego (poza Be i Mg) są dobrze rozpuszczalne w wodzie, a ich potencjały normalne są poniżej  $-2$  V. W całym obszarze okna elektrochemicznego wody stężenie równowagowe jonów tych metali jest  $\gg 10^{-6}$  M, a więc ulegają one korozji bez względu na pH i potencjał redoks. Jedynym metalem w Tabeli 11, którego potencjał normalny jest  $\geq 1,5$  V jest złoto. Pod nieobecność ligandów tworzących trwałe kompleksy z Au, w całym obszarze okna elektrochemicznego wody stężenie równowagowe jonów Au jest  $< 10^{-6}$  M, a więc w tym obszarze Au nie ulega korozji, bez względu na pH i potencjał redoks. Aby ewentualnie przeprowadzić złoto do roztworu potrzebne są utleniacze znacznie silniejsze niż tlen (równanie 106). Jeżeli natomiast roztwór zawiera cyjanki lub inne ligandy tworzące trwałe kompleksy z Au, to całkowite stężenie jonów Au może być  $> 10^{-6}$  M także w obszarze okna elektrochemicznego wody i złoto ulega korozji. Kompleksowanie sprzyja także korozji wielu metali nieszlachetnych. Na przykład stężenie równowagowe jonów cynku pod nieobecność chlorków jest nieco niższe niż przedstawione na Rysunku 43 B stężenie jonów cynku w równowadze z 0,1 M NaCl. Dlatego też cynk i inne metale tworzące kompleksy chlorkowe korodują w czystej wodzie wolniej niż w roztworze NaCl.

Rysunek 43 B przedstawia łączne stężenie jonów cynku w stanie równowagi z  $Zn(OH)_2$ . Co prawda w całym zakresie pH stężenia równowagowe są  $> 10^{-6}$  M, ale w zakresie pH 8,7–11,3 są one  $< 10^{-5}$  M. Powyższy zakres pH zależy od

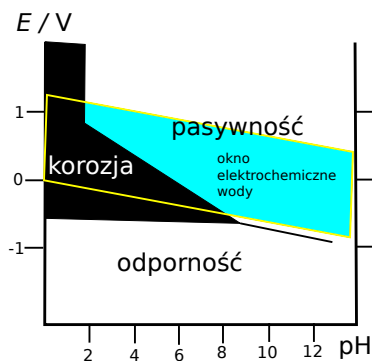
stężenia jonów chlorkowych. W obszarze okna elektrochemicznego wody łączne stężenie jonów cynku przedstawione na Rysunku 43B nie zależy od potencjału redoks. Wynik ten interpretujemy następująco: co prawda cynk ulega korozji w całym zakresie pH, ale w zakresie pH 8,7–11,3 korozja jest bardzo powolna. Jeżeli w układzie obecna jest dostateczna ilość  $\text{CO}_2$ , to produktem korozji Zn jest jego zasadowy węglan  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ , który w zakresie pH 8–10 roztwarza się w wodzie słabiej niż tlenek i wodorotlenek cynku. Przy stężeniu jonów węglanowych równym 0,005 M sumaryczne stężenie jonów cynku w zakresie pH 8–10 jest  $<10^{-6}$  M, a więc zgodnie z przyjętą konwencją cynk nie koroduje. Przykład cynku pokazuje, że stężenie jonów w wyidealizowanym układzie (metal + woda) nie jest adekwatne do przewidywania korozji w układach rzeczywistych, które często zawierają substancje wpływające na korozję, np.  $\text{CO}_2$  i chlorki.

O odporności na korozję mówimy tylko wtedy, gdy metal pozostaje w postaci elementarnej. W ten sposób można określić zachowanie złota w całym obszarze okna elektrochemicznego wody. Przy pH 8–10 i  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,005$  M, Zn również nie koroduje, gdyż utlenia się do związku trudno rozpuszczalnego w wodzie. W takiej sytuacji nie mówimy jednak o odporności, lecz o pasywacji. Warto zwrócić uwagę na ten semantyczny detal, gdyż słowo „odporność” ma w tym rozdziale węższe znaczenie niż w mowie potocznej. Z drugiej strony „praktyczna odporność na korozję” (odporność plus pasywacja) ma znaczenie zbliżone do potocznego znaczenia słowa „odporność”. Odporność sprawia, że metal faktycznie nie koroduje. Powstawanie związku trudno rozpuszczalnego może zapobiegać korozji, ale nie musi. O warstwie pasywacyjnej mówimy, gdy izoluje ona metal od roztworu i zapobiega dalszemu utlenianiu, a przynajmniej znacznie je spowalnia. Aby tak było, związek trudno rozpuszczalny musi pokrywać metal cienką i dobrze przylegającą warstwą. Z drugiej strony, warstwa spękana lub odpadająca od metalu nie zapobiega korozji, a jedynie powoduje, że produktem korozji nie są jony metalu w roztworze, lecz trudno rozpuszczalne ciało stałe. Własności izolacyjne i trwałość warstwy pasywacyjnej zależą od właściwości fizycznych metalu i jego tlenku, ale także od warunków, w jakich ta warstwa powstała. Jedną z metod zapobiegania korozji metali jest sztuczne wytwarzanie warstw pasywacyjnych w takich warunkach, by miały one optymalne właściwości, dużo lepsze od warstw powstających samorzutnie w „naturalnych” warunkach eksploatacji metalu.

Pasywacja powoduje, że nawet niektóre metale o niskich potencjałach normalnych (–0,5 do –2 V) mogą w określonych warunkach korodować bardzo wolno. Na przykład glin przy pH 5–7 ulega pasywacji, tzn. sumaryczne stężenie jonów Al w roztworze jest  $<10^{-6}$  M. Pomimo że glin jest metalem nieszlachetnym (Tabela 11) w roztworach o obojętnym i lekko kwaśnym pH nie ulega on korozji, natomiast gwałtownie reaguje z rozcieńczonymi roztworami kwasów i zasad. Ekstremalnym przykładem metalu nieszlachetnego, który nie koroduje prawie w całym zakresie okna elektrochemicznego wody jest tytan, który swoją pasywację zawdzięcza bardzo

niskiej rozpuszczalności  $\text{TiO}_2$ . Zn, Al i Ti są przykładami metali, których właściwości korozyjne w całym obszarze okna elektrochemicznego wody zależą jedynie od pH, zaś nie zależą od potencjału redoks. Ich właściwości korozyjne zależą natomiast od stężenia jonów, które z jednej strony tworzą z jonami metali stabilne kompleksy i sprzyjają korozji, a z drugiej strony tworzą z nimi sole trudno rozpuszczalne (np. wspomniany  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ), co sprzyja pasywacji. Dzięki tworzeniu warstw pasywacyjnych niektóre metale nieszlachetne, np. Nb i Ta (Tabela 11), mają praktyczną odporność na korozję (odporność + pasywacja) porównywalną z metalami szlachetnymi. Generalnie metale o wysokich potencjałach normalnych korodują powoli, a metale o niskich potencjałach normalnych – szybciej, ale nie jest to absolutną regułą i korelacja między praktyczną odpornością metali na korozję a ich pozycją w szeregu elektrochemicznym metali jest umiarkowana.

Wśród metali o wartościach potencjałów normalnych od  $-0,5$  do  $0$  V szczególnie dużą praktyczną odpornością na korozję (odporność + pasywacja) wyróżnia się cyna. Roztworza się ona w stężonych kwasach i zasadach, zwłaszcza w środowisku redukującym, jednak przy pH 3–10 ulega pasywacji w całym zakresie okna elektrochemicznego wody, dzięki bardzo niskiej rozpuszczalności  $\text{SnO}_2$ . Paradoksalnie zatem w środowisku silnie kwaśnym i silnie alkalicznym wysoki stopień natlenienia wody poprawia praktyczną odporność cyny na korozję. Właściwości korozyjne metali zależne od pH i potencjału redoks przedstawia się na wykresach Pourbaix. Zgodnie z wyżej opisaną konwencją (metal koroduje, gdy sumaryczne stężenie jego jonów  $>10^{-6}$  M) na takich wykresach zaznacza się obszary korozji, odporności i pasywacji. Do wyznaczenia granic między tymi obszarami konieczna jest znajomość potencjałów normalnych (Tabela 11), iloczynów rozpuszczalności wodorotlenków i trudno rozpuszczalnych soli (Tabela 10) oraz stałych trwałości kompleksów metali. Wykres Pourbaix żelaza, które jest najważniejszym metalem stosowanym w technice, przedstawia Rysunek 44. Równoległobok (żółta ramka) oznacza okno elektrochemiczne wody. Powyżej niego woda utlenia się do tlenu, zaś poniżej niego woda redukuje się do wodoru.



Rys. 44. Wykres Pourbaix żelaza (schematycznie)

Obszar odporności żelaza (termodynamicznej stabilności elementarnego Fe) leży w całości poza oknem elektrochemicznym wody. Duża część obszaru korozji znajduje się w oknie elektrochemicznym wody. Obszar ten nosi nazwę „bucik” ze względu na specyficzny kształt, który wynika z różnicy rozpuszczalności w wodzie wodorotlenków Fe(II) i Fe(III). W górnej części bucika (wysoki potencjał redoks) znajduje się obszar znacznej przewagi jonów Fe(III) nad Fe(II). Jony żelaza (III) są stabilne tylko przy bardzo niskim pH (równanie 81), a przy nieco wyższym wytrąca się trudno rozpuszczalny wodorotlenek. Różnica pomiędzy krytyczną wartością pH, otrzymaną z równania 81, a położeniem granicy między obszarami korozji i pasywacji na Rysunku 44 wynika stąd, że równanie 81 dotyczy jedynie jonów  $\text{Fe}^{3+}$ , zaś Rysunek 44 bierze pod uwagę sumaryczne stężenie wszystkich jonów żelaza, a więc także jonów  $\text{FeOH}^{2+}$  i  $\text{Fe(OH)}_2^+$ , których stężenia w zakresie pH 2–3 są wyższe niż stężenie jonów  $\text{Fe}^{3+}$  obliczone na podstawie iloczynu rozpuszczalności. W dolnej części bucika (niski potencjał redoks) znajduje się obszar porównywalnych stężeń jonów Fe(III) i Fe(II) (tym więcej Fe(II), im niżej).  $\text{Fe(OH)}_2$  jest także trudno rozpuszczalny, ale znacznie łatwiej niż  $\text{Fe(OH)}_3$ . W dolnej części bucika Fe(II) przechodzi w całości do roztworu, zaś Fe(III) – jedynie w takim stężeniu, na jakie pozwala iloczyn rozpuszczalności  $\text{Fe(OH)}_3$ . Im niższy potencjał redoks, tym więcej Fe(II) w stosunku do Fe(III) i tym więcej jonów przechodzi do roztworu, a więc tym szerszy obszar korozji. W obszarze pasywacji przy wysokich potencjałach redoks, termodynamicznie stabilną postacią chemiczną utlenionego Fe jest hematyt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), zaś przy niskich potencjałach redoks jest to magnetyt ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). W rzeczywistości na powierzchni Fe mogą powstawać różne tlenki i wodorotlenki żelaza, także termodynamicznie niestabilne. Z praktycznego punktu widzenia najważniejszy jest zakres pH 5–8, gdyż takie wartości pH mają naturalne wody oraz woda i roztwory wodne stosowane w technice. Rysunek 44 pokazuje, że jednym ze sposobów na uzyskanie pasywacji w takich roztworach jest podniesienie pH do ok. 9, co jednak nie zawsze jest możliwe. W zakresie pH 5–8 właściwości korozyjne żelaza zależą od potencjału redoks. Jeżeli nie możemy zmienić pH, to pasywację lub odporność można osiągnąć przez podniesienie potencjału redoks (ochrona anodowa) lub jego obniżenie (ochrona katodowa). Ochrona katodowa ma zastosowanie dla wszystkich metali (jest to prosta konsekwencja równania (103)), zaś ochronę anodową stosuje się tylko dla metali ulegających pasywacji i to wyłącznie w obszarze bucika (o ile taki bucik w wykresie Pourbaix występuje). Zarówno ochronę katodową, jak i anodową można uzyskać łącząc chronioną konstrukcję z odpowiednim biegunem źródła prądu stałego. Ochronę katodową można także uzyskać łącząc chroniony metal z metalem mniej szlachetnym, jak w powyższym przykładzie z anodą magnezową umieszczoną w stalowym kotle. Aby ochrona katodowa żelaza była skuteczna musimy wyjść poza okno elektrochemiczne wody. Ze względu na nad napięcie wydzielania wodoru, niewielkie wyjście poza okno elektrochemiczne nie powoduje rozkładu wody.



Rysunek 44 pokazuje wyidealizowany obraz, w którym jedynymi jonami w roztworze są jony żelaza oraz jony  $H^+$  i  $OH^-$ . W rzeczywistych układach występują inne jony i wpływają one na kształt bućka. Bućka rozszerza się w kierunku wyższych wartości pH w obecności jonów tworzących z żelazem kompleksy rozpuszczalne w wodzie. Do takich jonów należą jony chlorkowe. Wiele roztworów występujących w praktyce, np. woda morska, zawiera NaCl, który przyspiesza korozję żelaza i innych metali. Z drugiej strony obecność jonów tworzących z żelazem sole trudniej rozpuszczalne niż odpowiednie wodorotlenki, przesuwają granicę obszaru korozji w kierunku niskich pH. Przykładem jonu tworzącego trudno rozpuszczalne sole z żelazem jest jon chromianowy (VI). Jego dodatkowym atutem jest działanie utleniające: dodając  $K_2Cr_2O_7$  do roztworu zwiększamy potencjał redoks i uzyskujemy efekt podobny do ochrony anodowej.

Rysunek 44 pokazuje wyidealizowany obraz, w którym występuje czyste żelazo. W rzeczywistości stal zawiera inne pierwiastki, które mają wpływ na jej korozję. W szczególności obecność chromu i wanadu w stali powoduje, że wskutek jej utleniania powstają związki trudniej rozpuszczalne niż wodorotlenki żelaza, rozszerza się obszar pasywacji i granica obszaru korozji przesuwają się w kierunku niskich pH.

Rysunek 44 pokazuje wyidealizowany obraz, w którym o przebiegu korozji decyduje stężenie jonów w stanie równowagi. Procesy dyfuzji w cieczach, a zwłaszcza w ciałach stałych, są powolne i w rzeczywistych układach to one mogą decydować o szybkości korozji. Duży wpływ na szybkość korozji ma ruch metalu względem otaczającego go środowiska. Przepływ prądu przez ogniwo korozyjne uwarunkowany jest jego opornością elektryczną. Przy zastosowaniu powłok malarskich izolujemy wprawdzie metal od agresywnego środowiska, ale też chroniona powierzchnia może pełnić rolę obszaru katodowego, zwłaszcza gdy powłoka zostanie lokalnie uszkodzona. O szybkości korozji decyduje wówczas opór elektryczny powłoki, jak również szybkość dyfuzji tlenu w tej powłoce.

Wiele zagadnień związanych z korozją omówiono w skrypcie *Powłoki ochronne i ochronno-dekoracyjne*, wydanym przez Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej.

## 12. Przykładowe pytania testowe

Studenci zaznaczają tak/nie przy 24 zdaniach wybranych z poniższego zestawu (po 2 z każdego działu). Każdy student otrzymuje indywidualnie wygenerowany zestaw pytań. Czas na wykonanie zadania wynosi 10 minut.

Proponowana punktacja:

- 1 punkt za prawidłową odpowiedź,
- 0 punktów za brak odpowiedzi,
- minus 2 punkty za błędną odpowiedź.

Proponowana skala ocen:

- 21–24 pkt. bardzo dobry,
- 19–20 pkt. dobry plus,
- 17–18 pkt. dobry,
- 15–16 pkt. dostateczny plus,
- 13–14 pkt. dostateczny,
- do 12 pkt. niedostateczny.

### 1. Jądro atomowe, promieniotwórczość

- 1.1. Najczęściej występujący w przyrodzie izotop uranu ma liczbę masową 235.
- 1.2. Najczęściej występujący w przyrodzie izotop uranu ma liczbę masową 238.
- 1.3. Wzbogacanie uranu polega na zwiększaniu stosunku izotopu 235 do 238.
- 1.4. Wzbogacanie uranu polega na zwiększaniu stosunku izotopu 238 do 235.
- 1.5. W wyniku przemiany alfa liczba masowa zmniejsza się o 2.
- 1.6. W wyniku przemiany alfa liczba masowa zmniejsza się o 4.
- 1.7. W wyniku przemiany alfa liczba atomowa zmniejsza się o 2.
- 1.8. W wyniku przemiany alfa liczba atomowa zmniejsza się o 4.
- 1.9. W wyniku przemiany  $\beta^-$  liczba masowa nie zmienia się.
- 1.10. W wyniku przemiany  $\beta^-$  liczba masowa zwiększa się o 1.

- 1.11. W wyniku przemiany  $\beta^-$  liczba atomowa zwiększa się o 1.
- 1.12. W wyniku przemiany  $\beta^+$  liczba atomowa nie zmienia się.
- 1.13. Stała rozpadu na ogół rośnie ze wzrostem temperatury.
- 1.14. Stała rozpadu nie zależy od temperatury.
- 1.15. Aktywność promieniotwórcza jest wprost proporcjonalna do okresu półrozpadu.
- 1.16. Aktywność promieniotwórcza jest odwrotnie proporcjonalna do okresu półrozpadu.
- 1.17. Zawartość produktów rozpadu w rudzie uranu jest wprost proporcjonalna do okresu półrozpadu.
- 1.18. Zawartość produktów rozpadu w rudzie uranu jest odwrotnie proporcjonalna do okresu półrozpadu.
- 1.19. W skorupie ziemskiej występują wszystkie pierwiastki o parzystych liczbach atomowych  $<84$ .
- 1.20. W skorupie ziemskiej występują wszystkie pierwiastki o nieparzystych liczbach atomowych  $<84$ .
- 1.21. Końcowym produktem rozpadu naturalnego uranu jest ołów.
- 1.22. Końcowym produktem rozpadu naturalnego uranu jest rtęć i bizmut.
- 1.23. Większość pierwiastków ma po kilka izotopów trwałych.
- 1.24. Większość pierwiastków ma dokładnie po jednym izotopie trwałym.
- 1.25. Tylko nuklidy o liczbie atomowej  $>40$  mogą być promieniotwórcze.
- 1.26. Większość naturalnych nuklidów promieniotwórczych to produkty rozpadu U i Th.
- 1.27. Wszystkie nuklidy o liczbie atomowej  $>83$  są promieniotwórcze.
- 1.28. Nuklidy mające 2, 8, 20, 50 lub 82 protonów są wyjątkowo trwałe.
- 1.29. Nuklidy mające 4, 9, 16, 25 lub 36 neutronów są wyjątkowo trwałe.
- 1.30. Izotopy różnią się liczbą atomową.

## 2. Elektrony, układ okresowy.

- 2.1. Główna liczba kwantowa przyjmuje wartości 1, 2, 3.....
- 2.2. Główna liczba kwantowa przyjmuje wartości 0, 1, 2, 3.....
- 2.3. Poboczna liczba kwantowa może być równa głównej liczbie kwantowej.
- 2.4. Poboczna liczba kwantowa nie może być równa głównej liczbie kwantowej.
- 2.5. Poboczna liczba kwantowa może przyjmować wartości ujemne.
- 2.6. Poboczna liczba kwantowa nie może przyjmować wartości ujemnych.
- 2.7. Magnetyczna liczba kwantowa nie może przyjmować wartości ujemnych.
- 2.8. Magnetyczna liczba kwantowa może przyjmować wartości ujemne.
- 2.9. Zakaz Pauliego dotyczy tylko atomu wodoru.
- 2.10. Zakaz Pauliego dotyczy układów wieloelektronowych.

- 2.11. Na kolejnych powłokach może się znajdować maksymalnie 2, 8, 18, 32 elektronów.
- 2.12. Na kolejnych powłokach może się znajdować maksymalnie 2, 8, 16, 32 elektronów.
- 2.13. Podpowłoki zapełniają się w kolejności ....3d 4s.....
- 2.14. Podpowłoki zapełniają się w kolejności ....4s 3d.....
- 2.15. Pierwiastki bloku s należą do 1 i 2 grupy.
- 2.16. Pierwiastki bloku s należą do 1 i 18 grupy.
- 2.17. Pierwiastki bloku p należą do grup 3–8.
- 2.18. Pierwiastki bloku p należą do grup 13–18.
- 2.19. Pierwiastki bloku d należą do grup 3–12.
- 2.20. Pierwiastki bloku d są umieszczone poza układem okresowym (lantanowce i aktynowce).
- 2.21. Pierwiastki o konfiguracji  $ns^2$  to typowe metale.
- 2.22. Pierwiastki o konfiguracji  $ns^2$  to typowe niemetale.
- 2.23. Pierwiastki o konfiguracji  $ns^2p^6$  to typowe niemetale.
- 2.24. Pierwiastki o konfiguracji  $ns^2p^6$  to typowe metale.
- 2.25. Pierwiastki o konfiguracji  $ns^2p^5$  są aktywne chemicznie.
- 2.26. Pierwiastki o konfiguracji  $ns^2p^5$  są bierne chemicznie.
- 2.27. Pierwiastki o konfiguracji  $ns^2p^5$  mają w stanie podstawowym 1 niesparowany elektron.
- 2.28. Pierwiastki o konfiguracji  $ns^2p^5$  mają w stanie podstawowym 5 niesparowanych elektronów.
- 2.29. Pierwiastki należące do jednej grupy mają zbliżone właściwości chemiczne.
- 2.30. Pierwiastki należące do jednego okresu mają zbliżone właściwości chemiczne.

### 3. Wiązanie chemiczne

- 3.1. Wiązanie jonowe polega na utworzeniu wspólnej pary elektronów.
- 3.2. Wiązanie atomowe polega na utworzeniu wspólnej pary elektronów.
- 3.3. Wiązanie atomowe może się tworzyć między atomami tego samego pierwiastka.
- 3.4. Wiązanie koordynacyjne może się tworzyć między atomami tego samego pierwiastka.
- 3.5. Wiązanie metaliczne powstaje między atomami nieznacznie różniącymi się elektroujemnością.
- 3.6. Wiązanie metaliczne powstaje między atomami znacznie różniącymi się elektroujemnością.
- 3.7. Wiązanie koordynacyjne jest szczególnym przypadkiem wiązania jonowego.

- 3.8. Wiązanie wodorowe jest szczególnym przypadkiem wiązania koordynacyjnego.
- 3.9. Wiązanie podwójne jest krótsze od pojedynczego.
- 3.10. Wiązanie podwójne jest dłuższe od pojedynczego.
- 3.11. Wiązanie potrójne jest silniejsze od podwójnego.
- 3.12. Wiązanie podwójne jest silniejsze od potrójnego.
- 3.13. Kryształy jonowe przewodzą prąd w stanie stałym.
- 3.14. Kryształy jonowe są w temperaturze pokojowej izolatorami prądu.
- 3.15. W cząsteczce etanu występuje hybrydyzacja  $sp^3$ .
- 3.16. W cząsteczce etanu występuje hybrydyzacja  $sp^2$ .
- 3.17. W cząsteczce etenu występuje hybrydyzacja  $sp^2$ .
- 3.18. W cząsteczce etenu występuje hybrydyzacja  $sp^3$ .
- 3.19. W cząsteczce etynu występuje hybrydyzacja  $sp^3$ .
- 3.20. W cząsteczce etynu występuje hybrydyzacja  $sp$ .
- 3.21. W cząsteczce wody kąt H-O-H =  $90^\circ$ .
- 3.22. W cząsteczce wody kąt H-O-H >  $100^\circ$ .
- 3.23. Cząsteczka metanu jest płaska (atomy H tworzą kwadrat).
- 3.24. Cząsteczka metanu ma kształt czworościanu foremnego.
- 3.25. Łańcuchy węglowodorów nasyconych mają kształt linii łamanej.
- 3.26. Kryształy gazów szlachetnych tworzą się dzięki wiązaniu atomowemu.
- 3.27. W kryształach diamentu i grafitu występuje wiązanie atomowe.
- 3.28. Wiązanie metaliczne występuje tylko w czystych pierwiastkach.
- 3.29. Siły Van der Waalsa są słabsze niż wiązanie jonowe.
- 3.30. Kryształy jonowe mają wysokie temp. wrzenia.

#### 4. Typy wiązań, typy reakcji.

- 4.1. W  $NH_4Cl$  występuje wiązanie koordynacyjne.
- 4.2. W  $NH_3$  występuje wiązanie jonowe.
- 4.3. W  $AlCl_3$  występuje wiązanie jonowe.
- 4.4. W  $AlCl_3$  występuje wiązanie atomowe spolaryzowane.
- 4.5. W  $SnCl_4$  występuje wiązanie koordynacyjne.
- 4.6. W  $SnCl_4$  występuje wiązanie atomowe spolaryzowane.
- 4.7. W  $MgCl_2$  występuje wiązanie jonowe.
- 4.8. W  $MgCl_2$  występuje wiązanie atomowe spolaryzowane.
- 4.9. W  $CH_4$  występuje wiązanie atomowe.
- 4.10. W  $CH_4$  występuje wiązanie jonowe.
- 4.11. W  $SO_2$  występuje wiązanie jonowe.
- 4.12. W  $SO_2$  występuje wiązanie atomowe.
- 4.13. W  $Al_2O_3$  występuje wiązanie atomowe.
- 4.14. W  $Al_2O_3$  występuje wiązanie jonowe.
- 4.15.  $C + O_2 = CO_2$  to reakcja egzotermiczna.

- 4.16.  $C + O_2 = CO_2$  to reakcja endotermiczna.
- 4.17.  $CaO + CO_2 = CaCO_3$  to reakcja endotermiczna.
- 4.18.  $CaO + CO_2 = CaCO_3$  to reakcja egzotermiczna.
- 4.19.  $n > C=C < = (-C -C-)_n$  to reakcja polikondensacji.
- 4.20.  $n > C=C < = (-C -C-)_n$  to reakcja polimeryzacji.
- 4.21.  $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$  to reakcja syntezy.
- 4.22.  $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$  to reakcja utleniania i redukcji.
- 4.23.  $BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$  to reakcja utleniania i redukcji.
- 4.24.  $BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$  to reakcja podwójnej wymiany.
- 4.25.  $H_2O = H_2 + \frac{1}{2} O_2$  to reakcja endotermiczna.
- 4.26.  $H_2O = H_2 + \frac{1}{2} O_2$  to reakcja utleniania i redukcji.
- 4.27.  $H_2O = H_2 + \frac{1}{2} O_2$  to reakcja egzotermiczna.
- 4.28.  $H_2O = H^+ + OH^-$  to reakcja egzotermiczna.
- 4.29.  $H_2O = H^+ + OH^-$  to reakcja zobojętniania.
- 4.30.  $Ca(OH)_2 + 2 HCl = CaCl_2 + 2 H_2O$  to reakcja zobojętniania.

## 5. Statyka chemiczna

- 5.1. Wartość stałej równowagi reakcji zależy od  $T$ .
- 5.2. Wartość stałej równowagi reakcji nie zależy od  $T$ .
- 5.3. Wartość stałej równowagi reakcji nie zależy od  $p$ .
- 5.4. Wartość stałej równowagi reakcji zależy od  $p$ .
- 5.5. Wartość stałej równowagi reakcji zależy od stężeń substratów.
- 5.6. Wartość stałej równowagi reakcji nie zależy od stężeń substratów.
- 5.7. Wartość stałej równowagi reakcji nie zależy od stężeń produktów.
- 5.8. Wartość stałej równowagi reakcji zależy od stężeń produktów.
- 5.9. Wartość stałej równowagi reakcji zależy od stężenia katalizatora.
- 5.10. Wartość stałej równowagi reakcji nie zależy od stężenia katalizatora.
- 5.11. Wartość stałej równowagi reakcji odwracalnej = 1 (z definicji).
- 5.12. Wartość stałej równowagi reakcji odwracalnej  $> 0$ .
- 5.13. Aktywność substancji w roztworze rozcieńczonym = 1 (z definicji).
- 5.14. Współczynnik aktywności substancji w roztworze bardzo rozcieńczonym  $\approx 1$ .
- 5.15. Stała równowagi reakcji izomeryzacji = 1 (z definicji).
- 5.16. Aktywność rozpuszczalnika = 1 (z definicji).
- 5.17. Jeżeli stała równowagi  $\gg 1$ , to reakcja jest szybka.
- 5.18. Jeżeli stała równowagi  $\ll 1$ , to reakcja nie zachodzi samorzutnie.
- 5.19. Inhibitor to substancja, która zmniejsza wartość stałej równowagi.
- 5.20. W wyrażeniu na iloczyn rozpuszczalności aktywność soli = 1 (z definicji).
- 5.21. Wszystkie sole dobrze rozpuszczają się w wodzie.
- 5.22. Rozpuszczalność  $BaSO_4$  w wodzie jest większa niż w roztworze  $BaCl_2$ .
- 5.23. Rozpuszczalność  $BaSO_4$  w wodzie jest mniejsza niż w roztworze  $BaCl_2$ .

- 5.24. Współczynnik aktywności substancji w roztworze jest zawsze  $\leq 1$ .
- 5.25. Współczynnik aktywności substancji w roztworze może być  $> 1$ .
- 5.26. Iloczyn jonowy wody wynosi 14.
- 5.27. Iloczyn jonowy wody w roztworze zasadowym jest mniejszy niż 7.
- 5.28. Znając tylko stałą równowagi danej reakcji można obliczyć stałą równowagi reakcji odwrotnej.
- 5.29. Jeżeli reakcja<sub>1</sub> + reakcja<sub>2</sub> = reakcja<sub>3</sub>, to  $K_1 + K_2 = K_3$  ( $K_i$  = stała równowagi reakcji i).
- 5.30. Jeżeli reakcja<sub>1</sub> + reakcja<sub>2</sub> = reakcja<sub>3</sub>, to  $K_1 * K_2 = K_3$  ( $K_i$  = stała równowagi reakcji i).

## 6. Kinetyka chemiczna

- 6.1. Stała szybkości reakcji może być liczbą bezwymiarową.
- 6.2. Stała szybkości reakcji nie może być liczbą bezwymiarową.
- 6.3. Wszystkie molekuly gazu mają w danej temperaturze jednakową energię kinetyczną.
- 6.4. Rozkład energii kinetycznych molekuł gazu w danej temperaturze opisuje równanie Boltzmana.
- 6.5. Stała szybkości reakcji jest proporcjonalna do T.
- 6.6. Logarytm stałej szybkości reakcji jest proporcjonalny do T.
- 6.7. Stała szybkości reakcji odwrotnej jest odwrotnością stałej szybkości danej reakcji.
- 6.8. Stałej szybkości reakcji odwrotnej nie da się obliczyć znając tylko stałą szybkości danej reakcji.
- 6.9. Szybkość reakcji  $A + B = C$  jest zawsze równa  $k[A][B]$ .
- 6.10. Szybkość reakcji  $A + B = C$  nie musi być równa  $k[A][B]$ .
- 6.11. Szybkość reakcji  $A + B = C$  może być równa  $k[A]$ .
- 6.12. Szybkość reakcji  $A + B = C$  nie może być równa  $k[A]$ .
- 6.13. Sumaryczna szybkość reakcji  $A \rightarrow B \rightarrow C$  jest równa sumie szybkości reakcji pierwszej i drugiej.
- 6.14. Sumaryczna szybkość reakcji  $A \rightarrow B \rightarrow C$  jest równa iloczynowi szybkości reakcji pierwszej i drugiej.
- 6.15. Szybkość reakcji mierzymy w  $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ .
- 6.16. Reakcja, której szybkość nie zależy od stężenia reagentów jest zerowego rzędu.
- 6.17. Jeżeli reakcja  $A+B \rightarrow C$  jest pierwszego rzędu, to jej szybkość =  $k[A][B]$ .
- 6.18. Szybkość reakcji pierwszego rzędu może być równa  $k([A][B])^{1/2}$ .
- 6.19. Szybkość reakcji  $A+B \rightarrow C$  nie może być równa  $k[A]^2$ .
- 6.20. Reakcje trzeciego rzędu są rzadkie, a reakcje czwartego rzędu lub wyższego nie występują.
- 6.21. Katalizator danej reakcji jest inhibitorem reakcji odwrotnej.

- 6.22. Katalizator danej reakcji jest często katalizatorem reakcji odwrotnej.
- 6.23. Enzymy są przykładem katalizatorów.
- 6.24. Zatrucia katalizatora występują głównie w katalizie homogenicznej.
- 6.25. Katalizator nie bierze udziału w reakcji.
- 6.26. Kataliza heterogeniczna jest zbyt kosztowna, aby ją stosować w praktyce.
- 6.27. Kataliza heterogeniczna stosowana jest do produkcji amoniaku na skalę przemysłową.
- 6.28. Złoto katalizuje wszystkie reakcje.
- 6.29. Katalizator bierze udział w reakcji, ale nie wchodzi w skład produktów.
- 6.30. Szybkość reakcji można zwiększyć, naświetlając substraty promieniowaniem o ściśle określonej długości fali.

## 7. Utlenianie i redukcja

- 7.1. Utleniacz oddaje elektrony.
- 7.2. Utleniacz przyjmuje elektrony.
- 7.3. Utleniacz zwiększa swój stopień utlenienia.
- 7.4. Utleniacz zmniejsza swój stopień utlenienia.
- 7.5. Reduktor zmniejsza swój stopień utlenienia.
- 7.6. Reduktor zwiększa swój stopień utlenienia.
- 7.7. Reduktor oddaje elektrony.
- 7.8. Reduktor przyjmuje elektrony.
- 7.9. Wszystkie pierwiastki w stanie wolnym są reduktorami.
- 7.10. Wszystkie pierwiastki w stanie wolnym mają stopień utlenienia zero.
- 7.11. Metale charakteryzują się wysoką elektroujemnością.
- 7.12. Woda utleniona może być utleniaczem lub reduktorem.
- 7.13. Jeżeli zachodzi reakcja utleniania, to musi równocześnie zachodzić redukcja.
- 7.14. Jeżeli zachodzi reakcja utleniania, to nie może równocześnie zachodzić redukcja.
- 7.15. Typowe metale są reduktorami.
- 7.16. Typowe metale są utleniaczami.
- 7.17. Fluor w związkach ma zawsze stopień utlenienia  $-1$ .
- 7.18. Tlen w związkach ma zawsze stopień utlenienia  $-2$ .
- 7.19. Wodór w związkach ma zawsze stopień utlenienia  $+1$ .
- 7.20. Wodór w związkach z niemetalami ma stopień utlenienia  $+1$ .
- 7.21. Kwasy nieutleniające nie roztwarzają metali.
- 7.22. Kwasy nieutleniające nie roztwarzają metali szlachetnych.
- 7.23. Kwasy utleniające w reakcjach z metalami wydzielają wodór jako jedyny produkt gazowy.
- 7.24. Kwasy utleniające mogą roztwarzać metale szlachetne.
- 7.25. Metale szlachetne są silnymi utleniaczami.



- 7.26. Kationy metali szlachetnych są silnymi utleniaczami.
- 7.27. Chrom (VI) i mangan (VII) w środowisku kwaśnym są utleniaczami.
- 7.28. Jon chromianowy (III) w środowisku zasadowym jest silnym utleniaczem.
- 7.29. W reakcji  $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$  azot jest równocześnie utleniaczem i reduktorem.
- 7.30. W reakcji  $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$  wodór zmienia swój stopień utlenienia.

## 8. Elektrochemia

- 8.1. Elektroliza zachodzi pod wpływem prądu.
- 8.2. Elektroliza zachodzi samorzutnie pod wpływem rozpuszczalnika.
- 8.3. Dysocjacja elektrolityczna zachodzi samorzutnie pod wpływem rozpuszczalnika.
- 8.4. Dysocjacja elektrolityczna zachodzi pod wpływem prądu.
- 8.5. Na anodzie zachodzi utlenianie.
- 8.6. Na anodzie zachodzi redukcja.
- 8.7. Na katodzie zachodzi redukcja.
- 8.8. Na katodzie zachodzi utlenianie.
- 8.9. W ogniwie stężeniowym katodą jest półogniwo o wyższym stężeniu.
- 8.10. W ogniwie stężeniowym katodą jest półogniwo o niższym stężeniu.
- 8.11. W ogniwie złożonym z dwóch elektrod normalnych anodą jest metal o wyższym potencjale normalnym.
- 8.12. W ogniwie złożonym z dwóch elektrod normalnych anodą jest metal o niższym potencjale normalnym.
- 8.13. Potencjał elektrody chlorosrebrowej jest tym wyższy im wyższe stężenie KCl.
- 8.14. Potencjał elektrody chlorosrebrowej jest tym niższy im wyższe stężenie KCl.
- 8.15. Ogniwa stężeniowe mają szerokie zastosowanie praktyczne.
- 8.16. Okno elektrochemiczne wody ma szerokość 1,23 V.
- 8.17. W akumulatorze ołowiowym wykorzystuje się duże nad napięcie wydzielania wodoru na ołowiu.
- 8.18. W akumulatorze ołowiowym gęstość elektrolitu rośnie w miarę rozładowania.
- 8.19. W akumulatorze ołowiowym gęstość elektrolitu maleje w miarę rozładowania.
- 8.20. Akumulator ołowiowy ma stałą SEM niezależnie od stopnia naładowania.
- 8.21. W akumulatorze ołowiowym SEM spada w miarę rozładowania.
- 8.22.  $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  to sumaryczna reakcja zachodząca przy ładowaniu.

- 8.23.  $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  to sumaryczna reakcja zachodząca przy rozładowaniu.
- 8.24.  $E = E_0 + 59 \text{ mV} \cdot \log[\text{Cu}^{2+}]$  – tylko w temperaturze 25°C.
- 8.25.  $E = E_0 + 59 \text{ mV} \cdot \log[\text{Cu}^{2+}]$  – w dowolnej temperaturze.
- 8.26.  $E = E_0 + 59 \text{ mV} \cdot \log[\text{Ag}^+]$  – tylko w temperaturze 25°C.
- 8.27.  $E = E_0 + 59 \text{ mV} \cdot \ln[\text{Ag}^+]$  – tylko w temperaturze 25°C.
- 8.28. Wysoki potencjał normalny oznacza, że mamy do czynienia z silnym utleniaczem i słabym reduktorem.
- 8.29. Niski potencjał normalny oznacza, że mamy do czynienia ze słabym utleniaczem i silnym reduktorem.
- 8.30. Potencjał normalny jest równy energii Gibbsa reakcji redukcji.

## 9. Adsorpcja, koloidy

- 9.1. Prężność pary nad małą kroplą jest większa niż nad płaską powierzchnią.
- 9.2. Prężność pary nad małą kroplą jest mniejsza niż nad płaską powierzchnią.
- 9.3. Rozpuszczalność małych kryształów jest większa niż dużych.
- 9.4. Rozpuszczalność małych kryształów jest mniejsza niż dużych.
- 9.5. Poziom cieczy w kapilarze jest wyższy niż w naczyniu, do którego ją zanurzono.
- 9.6. Poziom cieczy w kapilarze jest niższy niż w naczyniu, do którego ją zanurzono.
- 9.7. Substancje zwiększające napięcie powierzchniowe wykazują ujemną adsorpcję.
- 9.8. Substancje zmniejszające napięcie powierzchniowe wykazują dodatnią adsorpcję.
- 9.9. Mydła tworzą z jonami  $\text{Ca}^{2+}$  trudno rozpuszczalny osad.
- 9.10. Dla kropli o promieniu  $>10^{-10}$  m zmiana prężności pary spowodowana krzywizną jest nieznaczna.
- 9.11. Dla kropli o promieniu  $>10^{-7}$  m zmiana prężności pary spowodowana krzywizną jest nieznaczna.
- 9.12. Napięcie powierzchniowe to siła działająca na jednostkę powierzchni.
- 9.13. Napięcie powierzchniowe to siła działająca na jednostkę długości.
- 9.14. Napięcie powierzchniowe to energia przypadająca na jednostkę długości.
- 9.15. Koloidalny AgI ulega samorzutnie agregacji.
- 9.16. Koloidalny AgI nie ulega samorzutnie agregacji.
- 9.17. Koagulacja koloidów liofobowych jest szybka, gdy potencjał elektrokinetyczny jest wysoki.
- 9.18. Koagulacja koloidów liofobowych jest powolna, gdy potencjał elektrokinetyczny jest wysoki.

- 9.19. Roztwory koloidalne są nieprzezroczyste.
- 9.20. Roztwory koloidalne mogą być przezroczyste.
- 9.21. Efekt Tyndalla pozwala odróżnić roztwór rzeczywisty od koloidu.
- 9.22. Efekt Tyndalla pozwala odróżnić koloidy liofilowe od liofobowych.
- 9.23. Micele powstają powyżej CMC.
- 9.24. Micele powstają zarówno powyżej, jak i poniżej CMC.
- 9.25. Maksimum elektrokapilarne rtęci odpowiada zerowemu ładunkowi powierzchni.
- 9.26. Maksimum elektrokapilarne rtęci odpowiada maksymalnemu ładunkowi powierzchni.
- 9.27. Maksimum elektrokapilarne rtęci odpowiada maksimum napięcia powierzchniowego.
- 9.28. Potencjał maksimum elektrokapilarnego rtęci nie zależy od rodzaju elektrolitu.
- 9.29. Potencjał maksimum elektrokapilarnego rtęci zależy od rodzaju elektrolitu.
- 9.30. Środki powierzchniowo czynne to estry gliceryny i wyższych kwasów tłuszczowych.

## 10. Kwasy i zasady

- 10.1. Pomiar pH za pomocą elektrody wodorowej jest dokładny, ale niezbyt praktyczny.
- 10.2. Pomiar pH za pomocą elektrody wodorowej jest praktyczny, ale niezbyt dokładny.
- 10.3. Pomiar pH za pomocą papierków wskaźnikowych jest praktyczny, ale niezbyt dokładny.
- 10.4. Pomiar pH za pomocą papierków wskaźnikowych jest dokładny, ale niezbyt praktyczny.
- 10.5. Potencjał elektrody szklanej jest liniową funkcją pH.
- 10.6. Logarytm potencjału elektrody szklanej jest liniową funkcją pH.
- 10.7. pH roztworu NaOH o stężeniu  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>  $\approx 9$
- 10.8. pH roztworu NaOH o stężeniu  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>  $\approx 5$ .
- 10.9. pH roztworu kwasu octowego o stężeniu  $10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup>  $< 7$ .
- 10.10. pH roztworu kwasu octowego o stężeniu  $10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup>  $> 7$ .
- 10.11. pH roztworu amoniaku o stężeniu  $10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup>  $> 7$ .
- 10.12. pH roztworu amoniaku o stężeniu  $10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup>  $< 7$ .
- 10.13. pH roztworu kwasu rośnie w miarę rozcieńczania.
- 10.14. pH roztworu zasady rośnie w miarę rozcieńczania.
- 10.15. pH roztworu kwasu maleje w miarę rozcieńczania.
- 10.16. pH roztworu zasady maleje w miarę rozcieńczania.
- 10.17. pH roztworu NaCl rośnie w miarę rozcieńczania.

- 10.18. pH roztworu NaCl nie zmienia się przy rozcieńczaniu.
- 10.19. pH roztworu NaCN nie zmienia się przy rozcieńczaniu.
- 10.20. pH roztworu NaCN maleje przy rozcieńczaniu.
- 10.21. pH roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  maleje przy rozcieńczaniu.
- 10.22. pH roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  rośnie przy rozcieńczaniu.
- 10.23. Dodajemy NaOH do roztworu HCl. pH rośnie najpierw powoli, potem szybko, a potem znów powoli.
- 10.24. Dodajemy NaOH do roztworu kwasu octowego. pH rośnie najpierw powoli, potem szybko, a potem znów powoli.
- 10.25. Dodajemy NaOH do roztworu kwasu octowego. pH rośnie, potem jest prawie stałe, a potem znów rośnie.
- 10.26. Dodajemy NaOH do roztworu HCl. pH rośnie, potem jest prawie stałe, potem znów rośnie.
- 10.27. pH roztworu buforowego nie zmienia się przy rozcieńczaniu.
- 10.28. pH roztworu buforowego maleje do połowy przy dwukrotnym rozcieńczeniu.
- 10.29. Stężenie jonów  $\text{OH}^-$  w 1 molowym HCl wynosi ok.  $10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup>.
- 10.30. Stężenie jonów  $\text{OH}^-$  w 1 molowym HCl wynosi ok.  $10^{-14}$  mol/dm<sup>3</sup>.

## 11. Dysocjacja, kompleksy

- 11.1. Dodatek mocnego kwasu nie wpływa na stałą dysocjacji słabego kwasu.
- 11.2. Dodatek mocnego kwasu nie wpływa na stopień dysocjacji słabego kwasu.
- 11.3. Dodatek mocnego kwasu zmniejsza stopień dysocjacji słabego kwasu.
- 11.4. Dodatek mocnego kwasu zmniejsza stałą dysocjacji słabego kwasu.
- 11.5. Dodatek octanu sodowego zmniejsza stopień dysocjacji kwasu octowego.
- 11.6. Dodatek octanu sodowego zwiększa stopień dysocjacji kwasu octowego.
- 11.7. Dodatek chlorku amonu zwiększa stopień dysocjacji amoniaku.
- 11.8. Dodatek chlorku amonu zmniejsza stopień dysocjacji amoniaku.
- 11.9. Wyrażenie  $\alpha = (K/c)^{1/2}$  jest prawdziwe, gdy  $c \gg K$ .
- 11.10. Wyrażenie  $\alpha = (K/c)^{1/2}$  jest prawdziwe dla roztworów rozcieńczonych.
- 11.11. AgCl roztwarza się w amoniaku i w kwaśnych roztworach soli amonowych.
- 11.12. AgCl roztwarza się w amoniaku, lecz nie roztwarza się w kwaśnych roztworach soli amonowych.
- 11.13. W roztworze  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  stężenie jonów  $\text{CN}^-$  jest dwa razy wyższe niż stężenie jonów  $\text{K}^+$ .
- 11.14. Kryształy uwodnionych soli są przykładem związków kompleksowych.
- 11.15. W roztworze  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  stężenie jonów  $\text{Fe}^{3+}$  jest 3 razy niższe niż stężenie jonów  $\text{K}^+$ .

- 11.16. HCl jest kwasem mocnym, zaś HF jest kwasem słabym.
- 11.17. Dodając KOH do roztworu  $K_3[Fe(CN)_6]$  otrzymujemy osad  $Fe(OH)_3$ .
- 11.18. Im mocniejszy kwas, tym słabszą zasadą jest jego anion.
- 11.19. Złoto łatwo przechodzi do roztworu w obecności cyjanków, ponieważ powstaje trwałe kompleksy.
- 11.20. Złoto łatwo przechodzi do roztworu w obecności cyjanków, ponieważ cyjanki są silnymi utleniaczami.
- 11.21. W związkach kompleksowych często występuje izomeria.
- 11.22. Liczba koordynacyjna jonu centralnego jest zawsze równa jego wartościowości.
- 11.23. Liczba koordynacyjna jest charakterystyczna dla danego jonu centralnego.
- 11.24. Liczba koordynacyjna jest charakterystyczna dla danego ligandu.
- 11.25. Kompleksy chelatowe są nierozpuszczalne w wodzie.
- 11.26. W kompleksach chelatowych jon centralny i ligandy występują zawsze w stosunku molowym 1:1.
- 11.27. EDTA jest przykładem związku organicznego tworzącego kompleksy chelatowe z wieloma metalami.
- 11.28. Metale grup 3–12 wykazują większą skłonność do tworzenia związków kompleksowych niż metale grup 1 i 2.
- 11.29. Ligandy mogą być anionami lub obojętnymi cząsteczkami posiadającymi niewiążące pary elektronowe.
- 11.30. Związki kompleksowe występują tylko w roztworach.

## 12. Korozja

- 12.1. Ni na Fe to przykład powłoki katodowej.
- 12.2. Ni na Fe to przykład powłoki anodowej.
- 12.3. Zn na Fe to przykład powłoki anodowej.
- 12.4. Zn na Fe to przykład powłoki katodowej.
- 12.5. Powłoki katodowe chronią żelazo przed korozją, tylko gdy są szczelne.
- 12.6. Powłoki anodowe chronią żelazo przed korozją, tylko gdy są szczelne.
- 12.7. Ochrona katodowa może być stosowana dla wszystkich metali.
- 12.8. Ochrona anodowa może być stosowana dla wszystkich metali.
- 12.9. Ochrona anodowa może być stosowana tylko dla metali ulegających pasywacji.
- 12.10. Ochrona katodowa może być stosowana tylko dla metali ulegających pasywacji.
- 12.11. Cu i Fe to przykłady metali, które swoją odporność na korozję zawdzięczają głównie pasywacji.
- 12.12. Al i Ti to przykłady metali, które swoją odporność na korozję zawdzięczają głównie pasywacji.

- 12.13. Al i Zn to przykłady metali, które wytrzymują kontakt z wilgotnym środowiskiem bez względu na pH.
- 12.14. Sn i Ti to przykłady metali, które wytrzymują kontakt z wilgotnym środowiskiem w szerokim zakresie pH.
- 12.15. Stalowy kocioł połączono z anodą magnezową – to przykład ochrony katodowej.
- 12.16. Stalowy kocioł połączono z anodą magnezową – to przykład ochrony anodowej.
- 12.17. Praktyczna odporność na korozję zależy od miejsca w szeregu napięciowym metali bez wyjątków.
- 12.18. Praktyczna odporność na korozję zależy od miejsca w szeregu napięciowym metali z wieloma wyjątkami.
- 12.19. Fakt, że reakcja utleniania i redukcji zachodzi w różnych obszarach sprzyja korozji.
- 12.20. Fakt, że reakcja utleniania i redukcji zachodzi w różnych obszarach nie sprzyja korozji.
- 12.21. Im bardziej szlachetny metal powłoki, tym skuteczniej chroni przed korozją.
- 12.22. Metale, których potencjały normalne są dostatecznie niskie, mogą reagować z wodą z wydzielaniem wodoru.
- 12.23. W tzw. ogniwach niejednakowego napowietrzania metal ulega zniszczeniu w obszarze o dobrym dostępie tlenu.
- 12.24. W tzw. ogniwach niejednakowego napowietrzania metal ulega zniszczeniu w obszarze o złym dostępie tlenu.
- 12.25. W obszarach anodowych zachodzi reakcja  $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$
- 12.26. W obszarach katodowych zachodzi reakcja  $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$
- 12.27. W obszarach katodowych zachodzi reakcja  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{OH}^-$
- 12.28. W obszarach anodowych zachodzi reakcja  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{OH}^-$
- 12.29. Farba stosowana do ochrony przed korozją powinna być dobrym przewodnikiem prądu.
- 12.30. Farba stosowana do ochrony przed korozją powinna być dobrym izolatorem prądu.

### 13. Literatura uzupełniająca

Skrypty wydane przez Politechnikę Lubelską w j. polskim:

1. M. Kosmulski, *Nanocząstki i nanotechnologie*, Lublin 2021 (do rozdziału 11).
2. B. Tendaj, *Powłoki ochronne i ochronno-dekoracyjne*, Lublin 1988 (do rozdziału 12).

Inne książki (w. j. angielskim):

3. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. wydanie 102, CRC, Boca Raton 2021–2022. (Uzupełnienie danych liczbowych zawartych w tabelach i na rysunkach. Różnice pomiędzy kolejnymi wydaniami są niewielkie i poszukiwanie najnowszego wydania, gdy dysponujemy wydaniem sprzed 10 czy nawet 20 lat, jest bezcelowe).
4. M. Kosmulski, *Surface charging and points of zero charge*, CRC, Boca Raton, 2009 (wartości PZC i IEP).

Artykuły (w. j. angielskim):

5. A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal and J. Lyklema, *Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena*, „Pure and Applied Chemistry” 2005, 77, 1753–1805 (potencjał dzeta).
6. D. C. Grahame, *The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity*, „Chemical Reviews” 1947, 41, 441–501 (krzywe elektrokapilarne rtęci).
7. M. Kosmulski, *The pH dependent surface charging and points of zero charge*, „Advances in Colloid and Interface Science” 2018, 251, 115–138; 2020, 275, 102064; 2021, 296, 102519 (ostatnie aktualizacje poz. 4).