

Wniosek ten zgadza się z tem, cośmy wcześniej powiedzieli o ciepło rozpuszczania substancyj stałych w cieczach. Ciepło rozpuszczania wielu substancyj krystalicznych, nie będących ani kwasami, ani zasadami, ani też solami, w szczególności obojętnych substancyj organicznych w cieczach organicznych, było niemal identyczne z ciepłem topnienia tychże substancyj. Natomiast ciepło rozpuszczania soli w wodzie było różne od ciepła topnienia tych związków. Fakt ten dowodzi, że podczas procesu rozpuszczania tych substancyj nietylko niweczą się siły spajające poszczególne cząstki tych substancyj, ale nadto zachodzą i inne procesy natury czysto chemicznej, a więc przede wszystkim procesy, połączone z rozluźnieniem wiązań atomowych w drobinach związków.

Potwierdzają to zjawiska zaczerpnięte z dziedziny elektrochemji, do których omówienia zaraz przejdziemy.

8. ZJAWISKA DYSOCJACJI ELEKTROLITYCZNEJ. JONY.

Pod względem zdolności przewodzenia prądu elektrycznego, fizyka dzieli wszystkie substancje na trzy grupy, a mianowicie: 1) na przewodniki I-ej kategorii, do których zalicza metale, 2) na przewodniki II-ej kategorii, którą stanowią ciekłe roztwory elektrolitów oraz 3) na izolatory (nieprzewodniki).

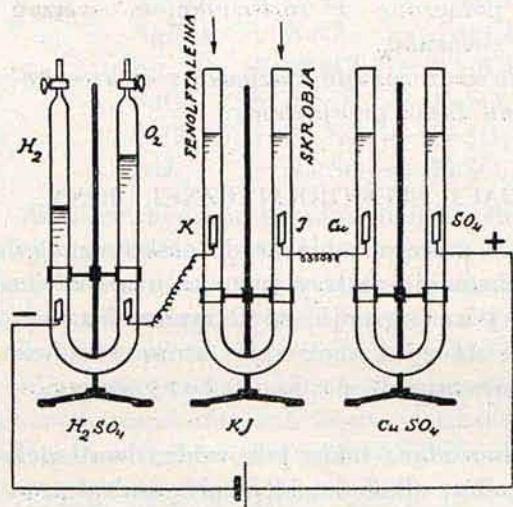
Ciecze chemicznie jednorodne, takie jak woda, dwutlenek siarki, amonjak, cyjanowodór, alkohole, i t. p. przewodzą prąd elektryczny w stopniu naogół tak słabym, iż zazwyczaj bywają zaliczane do kategorii izolatorów. Gdy jednak rozpuścimy w tych cieczach jakąkolwiek sól, staną się one natychmiast bardzo dobrymi przewodnikami elektrycznymi, jak tego dowodzą następujące doświadczenia.

Połączmy parę elektrod platynowych ze źródłem prądu za pomocą opornicy lampkowej. Jeśli elektrody te zanurzymy w naczyniu z czystą wodą, to prąd elektryczny, przechodzący przez wodę, będzie tak znikomo mały, że nie rozgrzeje drucików lampek do czerwoności. Dodanie do wody alkoholu, lub roztworu cukru, nie wywiera żadnego widocznego wpływu na zdolność wody do przewodzenia prądu elektrycznego. Gdy natomiast dolejemy do wody roztworu kwasu solnego, ługu sodowego lub roztworu chlorku sodowego, prze-

wodnictwo wody wzrośnie tak gwałtownie, że lampki poczną się jasno świecić.

Wiadomo z fizyki, że przewodzenie prądu elektrycznego przez przewodniki II-ej kategorii, czyli przez roztwory, dokonywa się zapomocą materji. Stwierdzono mianowicie, że podczas przechodzenia prądu przez roztwory wodoru kwasów oraz metal zasad i soli wędruje ku elektrodzie ujemnej, zwanej katodą, grupa zaś wodorotlenowa OH zasad, reszty kwasowe soli i kwasów wędrują ku elektrodzie dodatniej, zwanej anodą.

Najlepiej wykaże to następujące doświadczenie. Jeśli do trzech różnych naczyń, włączonych w ten sam obwód elektryczny



Rys. 89.

Wydzielanie katjonów i anjonów na elektrodach podczas elektrolizy.

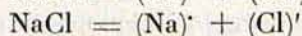
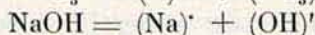
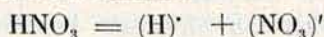
Wodór i metale, wydzielające się na ujemnej elektrodzie czyli katodzie, zowiemy katjonami (H^+). Wędrują one ku elektrodzie ujemnej, a zatem niosą na sobie dodatnie ładunki elektryczności, które następnie oddają katodzie. Grupa wodorotlenowa OH oraz reszty kwasowe, niosące ujemne ładunki

wlejemy: do pierwszego wody, zawierającej kwas siarkowy, do drugiego roztworu jodku potasu zadanego fenoloftaleiną oraz roztworem skrobi, a do trzeciego roztworu siarczanu miedziowego, to podczas przepuszczania przez te naczynia prądu elektrycznego, zauważymy po pewnym czasie, iż na tej samej elektrodzie (—), na której wydzielal się wodór, będzie się wydzielal potas metaliczny, który reagując z wodą wytworzy ług potasowy, barwiący fenoloftaleinę na czerwono, a w trzecim naczyniu na odpowiedniej elektrodzie wydzieli się miedź metaliczna. Na elektrodzie przeciwnej (+) będzie się wydzielal tlen, a w drugim naczyniu wolny jod, barwiący skrobię na niebiesko (rys. 89).

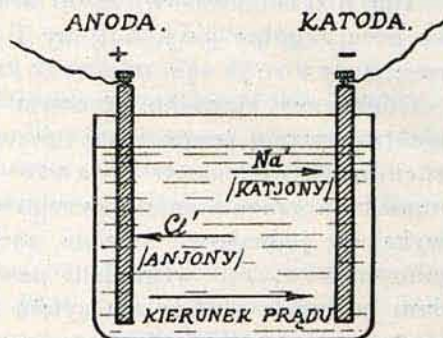
Wodór i metale, wydzielające się na ujemnej elektrodzie czyli katodzie, zowiemy katjonami (H^+). Wędrują one ku elektrodzie ujemnej, a zatem niosą na sobie dodatnie ładunki elektryczności, które następnie oddają katodzie. Grupa wodorotlenowa OH oraz reszty kwasowe, niosące ujemne ładunki

elektryczności i wędrujące ku dodatniej elektrodzie, czyli anodzie, zwą się anjonami (OH'), (rys. 90). Ogólnie zaś katjony oraz anjony, jako pojedyncze atomy lub też grupy atomowe, niosące dodatnie względnie ujemne ładunki elektryczności zwą się jonami.

Tego rozszczepienia kwasów, zasad oraz soli na jony, rozszczepienia wyrażającego się równaniami:

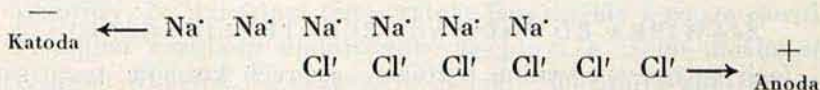


bynajmniej nie dokonywa prąd elektryczny podczas przechodzenia przez roztwór. Rozszczepienie to zachodzi już wcześniej podczas aktu rozpuszczania substancyj tych w wodzie. Dokonywa go zatem rozpuszczalnik, a prąd elektryczny kieruje tylko katjony ku katodzie, a anjony ku anodzie:



Rys. 90.

Katjony wędrują ku katodzie, anjony — ku anodzie.



W wodnych roztworach soli kamiennej drobiny chlorku sodowego są zatem rozłożone częściowo na jony Na' oraz na jony Cl' , które nie są bynajmniej identyczne z atomami pierwiastków, gdyż wiemy, że atomy sodu reagują natychmiast z wodą, tworząc wodorotlenek sodowy NaOH , a atomy chloru są zabarwione na kolor żółtawo-zielony i posiadają właściwy im przenikliwy zapach. Tymczasem wodne roztwory chlorku sodowego ani nie barwią fenoloftaleiny na kolor czerwony, czyli nie wykazują reakcji zasadowej, alkalicznej właściwej ługom, ani też nie posiadają przenikliwego zapachu chloru. Wolne atomy sodu oraz chloru są elektrycznie obojętne, jony natomiast niosą na sobie olbrzymie ładunki elektryczności dodatnie względnie ujemne, są zatem indywiduami pod względem chemicznym zupełnie różnymi od elektrycznie obojętnych atomów, względnie grup atomowych. Są to jakby alotropowe odmiany

odpowiednich pierwiastków, różniące się od pojedynczych atomów tych pierwiastków swojemi ładunkami elektrycznymi.

Ten rozkład kwasów, zasad oraz soli, czyli elektrolitów na poszczególne jony, katjony i anjony, zwiemy ogólnie procesem dysocjacji elektrolitycznej.

Omówione zjawiska stanowią treść t. zw. teorii dysocjacji elektrolitycznej, postawionej i rozwiniętej w r. 1885 przez fizykochemika szwedzkiego Svante Arrheniusa¹⁾. Teoria ta umożliwia zrozumienie, dlaczego wszystkie bez wyjątku kwasy wykazują jednakowe swoiste zachowanie względem pewnych odczynników, np. względem pewnych barwników lub względem pewnych metali, np. cynku i magnezu. Wodne bowiem roztwory wszystkich kwasów zawierają stale wolne jony wodorowe, które wywołują wymienione wyżej reakcje, niezależnie od tego, z jakimi kompleksami atomów są połączone.

Kwasy są to przeto takie związki chemiczne, które w roztworach wodnych odszczepiają wolne jony wodorowe.

Podobnie zasady są to związki chemiczne, odszczepiające w roztworach wodnych wolne jony wodorotlenowe.

ZJAWISKA RÓWNOWAGI ELEKTROLITYCZNEJ.

Jeśli weźmiemy wodne roztwory różnych kwasów tego samego stężenia cząsteczkowego, t. j. roztwory, zawierające w tej samej objętości wody, np. w jednym jej litrze, jednakową ilość gramocząsteczek kwasów, to okaże się, iż roztwory te będą przewodziły prąd elektryczny w różnym stopniu, jedne bardzo dobrze, inne natomiast w stopniu nieznacznym. Jeśli np. pogrążymy elektrody, połączone ze źródłem prądu poprzez opornicę lampkową, do naczynia zawierającego roztwór kwasu octowego (CH_3COOH), to lampki opornicy ledwie się będą żarzyły. Natomiast jeśli te same elektrody zanurzymy do naczynia, zawierającego roztwór kwasu azotowego tego samego stężenia co roztwór kwasu octowego, to lampki będą się świeciły bardzo silnie. Wynika z tego, że roztwór kwasu azotowego przewodzi prąd elektryczny bardzo silnie, a roztwór kwasu octowego słabo. A że prąd elektryczny przenosi się w owych

¹⁾ Sama nazwa jonów wprowadzona została do nauki już w 40-tych latach XIX-go stulecia przez Faradaya.

roztworach tylko zapomocą jonów, więc powyższe doświadczenie wskazuje, że roztwory kwasu azotowego zawierają dużą ilość jonów H^+ i NO_3' , roztwory zaś kwasu octowego zawierają stosunkowo małą ilość jonów H^+ oraz CH_3COO' .

Wynika stąd, że podczas rozpuszczania kwasu azotowego, względnie octowego w wodzie nie wszystkie drobiny tych kwasów ulegają dysocjacji elektrolitycznej na jony, lecz tylko pewna ich część. W roztworach kwasu azotowego stopień tego rozpadu na jony jest znacznie większy, aniżeli w roztworach kwasu octowego.

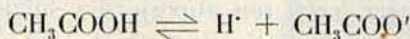
Ale mało tego. Nawet dla roztworów jednego i tego samego kwasu ów stopień rozkładu jego drobin na wolne jony może być różny, zależnie od temperatury roztworu oraz jego stężenia.

I tak, jeśli pogrążymy nasze elektrody do bardzo stężonego roztworu kwasu octowego, lampki opornicy będą się świeciły dosyć słabo. Gdy poczniemy dolewać czystej wody do tego kwasu, świecenie lampek będzie się stawało coraz to silniejsze.

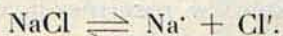
Wynika stąd, że stopień rozpadu elektrolitów na jony wzrasta wraz ze wzrastającym rozcieńczeniem tych roztworów.

W podobny sposób jak rozcieńczenie wpływa również w większości przypadków, chociaż nie we wszystkich, wzrost temperatury. Ze wzrostem temperatury przeważnie wzrasta również i stopień rozkładu elektrolitów na jony (z czego można wyciągnąć wniosek, że reakcja dysocjacji elektrolitycznej kwasów jest naogół reakcją endotermiczną).

Dane powyższe prowadzą do wniosku, że proces dysocjacji elektrolitycznej jest procesem niezupełnym, ograniczonym, a zatem procesem odwracalnym, prowadzącym do stanów równowagi, zależnej zarówno od stężenia, jak i od temperatury. Mamy przeto



lub



Jak każda równowaga chemiczna, tak samo i równowaga elektrochemiczna stosuje się do zasadniczego prawa równowagi chemicznej, mianowicie do prawa działania mas, czyli innemi słowy w danej temperaturze jest ona warunkowana stosunkiem stężeń substancyj, biorących w niej udział.

Oznaczając więc stężenie jonów wodorowych w roztworze

przez a , stężenie jonów $\text{CH}_3\text{COO}'$ przez b , a stężenie niezdysojowanego kwasu w tym samym roztworze przez c , otrzymamy

$$\frac{a \cdot b}{c} = \text{const.}$$

Rozważmy dalej ogólny przypadek dysocjacji elektrolitycznej, wyrażający się równaniem symbolicznem:



i przypuśćmy, że stopień dysocjacji elektrolitu AB równa się α czyli, że pewna część α każdej gramocząsteczki rozpada się na jony A i B, część zaś $(1 - \alpha)$ tejże gramocząsteczki pozostaje bez zmiany. Oznaczając dalej objętość roztworu, w której zawarta jest jedna gramocząsteczka elektrolitu przez v , otrzymamy następujące dane

$$\text{stężenie jonów A, } a = \frac{\alpha}{v}$$

$$\text{„ „ B, } b = \frac{\alpha}{v}$$

$$\text{stężenie niezdysojowanych cząsteczek AB, } c = \frac{1 - \alpha}{v}.$$

Czyli na zasadzie »prawa działania mas«:

$$\frac{a \cdot b}{c} = \frac{\frac{\alpha}{v} \cdot \frac{\alpha}{v}}{\frac{1 - \alpha}{v}} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v} = K = \text{const.}$$

Stałą K nazywamy stałą dysocjacji.

W rzeczywistości wzór ten stosuje się ściśle tylko do roztworów słabych elektrolitów, w szczególności słabych kwasów oraz słabych zasad, które w rozcieńczonych roztworach rozpadają się w nieznacznym stopniu na jony. Ilustrować to mogą następujące dane liczbowe, zaczerpnięte z pomiarów W. Ostwald'a, dotyczące równowagi elektrolitycznej kwasu octowego w rozcieńczonych wodnych roztworach w temperaturze 25°. Pierwsza kolumna załączonej tablicy podaje wielkości odwrotne do stężenia kwasu octowego, wyrażone w ilości litrów wody v , w której rozpuszczono jedną gramocząsteczkę

kwasu, druga stopień rozkładu tego kwasu na jony, wyrażony w % (100 α), trzecia zaś stała dysocjacji K , obliczoną z powyższego wzoru.

Kwas octowy.

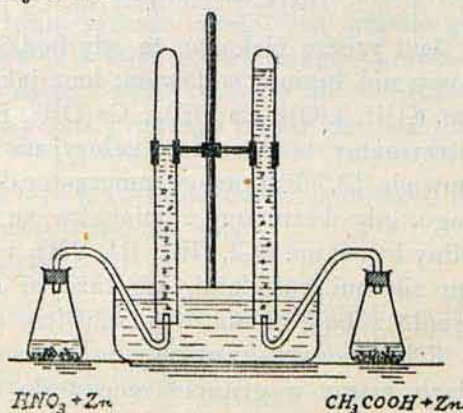
ν	100 α	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha) \cdot \nu} \cdot 10^7$
8	1,19	180
16	1,67	179
32	2,38	182
64	3,33	179
128	4,68	179
256	6,56	180
512	9,14	180
1024	12,66	177
		180

Jak wynika z powyższego zestawienia, wartości liczbowe K są stałe mimo, że stężenie elektrolitu zmienia się w bardzo szerokich granicach.

W przeciwieństwie do zachowania się słabych kwasów i zasad, roztwory silnych elektrolitów, t. j. takich, które w rozcieńczonych roztworach rozpadają się prawie całkowicie na jony, jak np. roztwory wszystkich soli oraz wszystkich silnych kwasów i zasad, odbiegają znacznie od prawa działania mas. Przyczyna tych odstępstw polega widocznie na wzajemnym działaniu elektrostatycznym jonów.

KWASY SILNE I SŁABE.

Z tego co dotychczas powiedziano o zjawiskach dysocjacji elektrolitycznej wynika, że własności kwasowe kwasów są wywołane obecnością jonów wodorowych w roztworach tych związków. Im więcej przeto dany roztwór będzie zawierał jonów wodorowych H^+ , tem silniejsze winien wywierać działanie kwasowe, tem silniejszy powinien



Rys. 91.

Działanie silnych i słabych kwasów na metale.

posiadać smak kwaśny i szybciej działać na metale, np. na cynk lub magnez (rys. 91).

Poprzednie doświadczenia dowiodły, że roztwory kwasu azotowego przewodzą prąd elektryczny o wiele lepiej, aniżeli roztwory kwasu octowego tego samego stężenia. Roztwory te działały ponadto o wiele prędkiej i silniej na cynk, aniżeli roztwory kwasu octowego tego samego stężenia.

Podobnie, jeżeli nalejemy stężonego kwasu azotowego na marmur (CaCO_3), to działanie nie nastąpi i dwutlenek węgla zupełnie niemal nie będzie się wydzielał. Jeżeli natomiast rozcieńczymy kwas azotowy wodą, zauważymy wkrótce gwałtowne wydzielanie się dwutlenku węgla:



gdyż stężenie jonów wodorowych wskutek rozcieńczenia znacznie się zwiększyło.

Zatem siła kwasów i zasad jest uwarunkowana stopniem dysocjacji elektrolitycznej tych związków na jony wodorowe H^+ , lub wodorotlenowe OH^- .

CIEPŁO ZOBOJĘTNIANIA KWASÓW ZASADAMI.

Proces zobojętniania kwasów zasadami jest, jak widzieliśmy, procesem samorzutnym, któremu oczywiście towarzyszy wydzielanie się znacznych ilości ciepła.

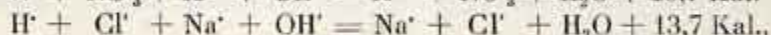
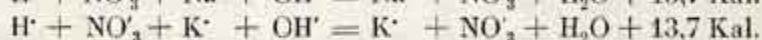
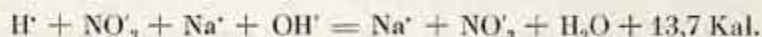
W przypadku zobojętniania kwasu azotowego ługiem sodowym wydziela się na każdą gramocząsteczkę kwasu 13,7 Kal. ciepła.



Jest rzeczą ciekawą, że gdy będziemy zobojętniali kwas azotowy nie ługiem sodowym, lecz jakąkolwiek inną silną zasadą, np. KOH , LiOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i t. d., to za każdym razem otrzymamy tę samą ilość kaloryj na ciepło zobojętniania, a mianowicie 13,7 Kal. na gramocząsteczkę kwasu azotowego. Mało tego, gdy weźmiemy zamiast kwasu azotowego jakiegokolwiek inny silny kwas, np. HCl , HBr , HI , HJO_3 i t. p. i będziemy zobojętniali go silnymi zasadami, za każdym razem otrzymamy to samo ciepło zobojętniania, a mianowicie dokładnie 13,7 Kal.

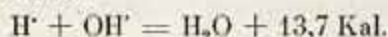
Fakty te wskazywałyby na to, że we wszystkich tych przykładach mamy w gruncie rzeczy do czynienia z jednym i tym samym procesem chemicznym, aczkolwiek za każdym razem powstają inne sole.

Arrheniusowska teoria dysocjacji elektrolitów wyjaśnia nam tę sprawę w zupełności. Jeśli bowiem wykonywać proces zobojętniania silnych kwasów silnymi zasadami w rozcieńczonych wodnych roztworach, to w tych warunkach kwasy te i zasady oraz powstające z nich sole można uważać, nie popełniając wielkiego błędu, jako całkowicie rozłożone na jony. Uwzględniając tę okoliczność w naszych równaniach stechiometrycznych, otrzymamy:



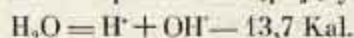
wodę bowiem można uważać praktycznie za niezdysojowaną.

Jeśli w równaniach tych skreślimy jony, występujące jednocześnie po obu stronach znaku równości, jako nie wpływające na efekt cieplny procesu zobojętniania, to wszystkie równania sprowadzą się do jednego i tego samego równania stechiometrycznego, a mianowicie



Równanie to orzeka, że ciepło zobojętniania silnych kwasów silnymi zasadami w istocie swej jest ciepłem powstawania wody z jej jonów.

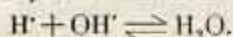
Pisząc to równanie w sposób następujący:



widzimy, iż proces dysocjacji wody na jony $\text{H}^+ + \text{OH}^-$ jest procesem endotermicznym, wymagającym znacznego nakładu pracy.

Dlatego też w zwykłej temperaturze woda jest prawie zupełnie nierozłożona na jony H^+ i OH^- , wobec czego przewodzi prąd elektryczny bardzo słabo. W wyższych temperaturach stopień dysocjacji wody wzrasta i dlatego przewodzi ona prąd elektryczny lepiej.

⊗ Podobnie jak do słabych elektrolitów w ogólności, tak i do wody, stosuje się prawo działania mas:



Oznaczmy przez a , b i c stężenia jonów wodorowych, wodorotlenowych i niezdysojowanych drobin wody, a wówczas stosownie do prawa działania mas otrzymamy:

$$\frac{a \cdot b}{c} = K. \quad \otimes$$

⊗ Że jednak stężenie niezdysocjowanych drobin wody, istniejących w wielkim nadmiarze, możemy przyjąć za wielkość stałą, przeto

$$a \cdot b = K \cdot c = K_1 = \text{const.}$$

Otóż Kohlrausch i Heydweiller potrafili oznaczyć przewodnictwo elektryczne absolutnie czystej wody (nie zawierającej domieszek elektrolitów) i obliczyli stężenie jonów w czystej wodzie. Obliczenia te wykazały, że w litrze wody znajduje się nie więcej niż 1/10 000 000 gramojonów wodorowych (i oczywiście tyleż gramojonów wodorotlenowych). A więc w czystej wodzie:

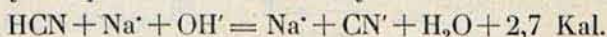
$$a = b = 10^{-7}$$

$$K_1 = a \cdot b = 10^{-14}. \quad \otimes$$

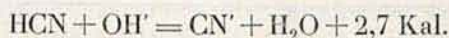
⊗ Gdy w wodzie rozpuścimy jakikolwiek kwas, stężenie jonów wodorowych (a) zwiększy się. Ponieważ jednak iloczyn $a \cdot b$ powinien pozostawać stały, przeto stężenie jonów wodorotlenowych (b) musi ulec zmniejszeniu. Jeśli natomiast rozpuścimy w wodzie zasadę, wówczas zwiększymy b , a stężenie jonów wodorowych (a) ulegnie zmniejszeniu. ⊗

⊗ Na tej zasadzie możemy osnuć nową (i zupełnie ścisłą) definicję kwasów i zasad. Kwaśnemi mianowicie nazywać będziemy takie roztwory, w których stężenie jonów wodorowych wynosi więcej niż 10^{-7} gramojonów w litrze, zasadowemi zaś (albo alkalicznymi) nazywać będziemy takie roztwory, w których stężenie jonów wodorowych wynosi mniej niż 10^{-7} gramojonów w litrze. W ten sposób stężenie jonów wodorowych stanowi ścisłą miarę kwasowości albo zasadowości roztworów. ⊗

W konsekwencji powyższego należy oczekiwać, że ciepła zobojętniania słabych kwasów silnymi zasadami, jak również silnych kwasów słabymi zasadami, a jeszcze bardziej ciepła zobojętniania słabych kwasów słabymi zasadami winny być naogół znacznie mniejsze od 13,7 Kal. Doświadczenie potwierdza to w zupełności. Jeśli bowiem będziemy zobojętniali taki słaby kwas, jak np. kwas cyjanowodorowy HCN, który, praktycznie rzeczy biorąc, można uważać za całkiem niezdysocjowany, to proces ten da się wyrazić równaniem:



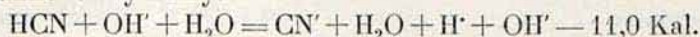
czyli:



Dodajmy do tego równania równanie dysocjacji wody (str. 259):



W sumie otrzymamy:



albo:



Innymi słowy ciepło dysocjacji kwasu cyjanowodorowego wynosi — 11,0 Kal. W ten sposób oznaczyć możemy ciepła dysocjacji słabych kwasów (i słabych zasad).

ZDOLNOŚĆ JONIZACYJNA ROZPUSZCZALNIKÓW.

To wszystko, co dotychczas powiedziano o zjawiskach dysocjacji elektrolitycznej kwasów, zasad i soli, odnosi się przede wszystkim do wodnych roztworów tych związków. W roztworach niewodnych, czyli w roztworach innych rozpuszczalników, zwłaszcza organicznych, sole, kwasy i zasady zachowują się nieco inaczej. Np. w roztworach ciekłych węglowodorów elektrolity zupełnie niemal nie przewodzą elektryczności, w roztworach estrów i eterów przewodzą ją bardzo słabo, w roztworach alkoholi dosyć dobrze, a w roztworach niektórych kwasów organicznych niemal tak dobrze, jak w roztworach wodnych.

Fakty te zniewalają nas do wniosku, że prócz natury substancji rozpuszczonych, decydujący wpływ na zjawiska dysocjacji elektrolitycznej wywiera również natura rozpuszczalnika, a w szczególności pewne jego własności fizyczne.

Nie mogąc się wdawać w szczegółowy rozbiór tego zagadnienia, gdyż zaprowadziłoby to nas zbyt daleko, zaznaczymy tylko ogólnie, iż zdolność rozszczepiania elektrolitów na jony zależy przede wszystkim od t. zw. stałej dielektrycznej rozpuszczalnika. Im większa jest ta stała, tem silniej rozszczepia rozpuszczalnik elektrolity na jony.

Woda wykazuje największą niemal stałą dielektryczną ze wszystkich cieczy; jej zdolność jonizacyjna jest jedna z największych. Nieco mniejszą stałą dielektryczną posiadają kwasy organiczne, znacznie mniejszą alkohole, jeszcze mniejszą estry i etery, a najmniejszą węglowodory. Wraz ze spadkiem stałej dielektrycznej zmniejsza się również i stopień dysocjacji elektrolitów w tych rozpuszczalnikach, jak to widać z następującego zestawienia:

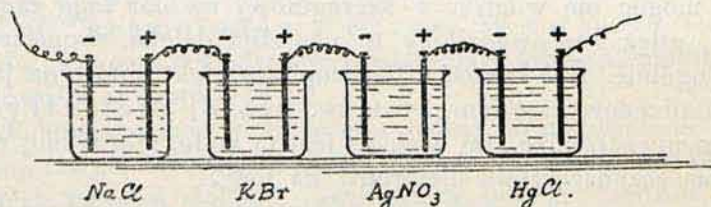
Rozpuszczalnik	Stała dielektryczna <i>DE</i>	Stopień dysocjacji elektrolitów
benzen.	2,26 (19°)	ledwie ślady
eter etylowy	4,68 (0°)	bardzo mały
alkohol etylowy	28,4 (0°)	dosyć znaczny
kwas mrówkowy	58,5 (16°)	wielki
woda	80,72 (17°)	bardzo wielki
cyjanowodór	około 95 (21°)	bardzo wielki

A zatem i pod względem zdolności jonizacyjnej woda zachowuje się w sposób odmienny od większości znanych nam cieczy, wykazuje bowiem w wysokim stopniu zdolność rozszczepiania kwasów, zasad i soli na jony.

ZWIĄZEK POMIĘDZY WARTOŚCIOWOŚCIĄ JONÓW, A WIELKOŚCIĄ ICH ŁADUNKÓW ELEKTRYCZNYCH.

Jeśli w ten sam obwód prądu elektrycznego włączyć szereg wodnych roztworów soli różnych metali jednowartościowych, zawartych w oddzielnych naczyniach, do których pogrążono elektrody platynowe i jeśli przez te roztwory przepuścić ilość elektryczności równą 96496 kulombom (ampero-sekundom), to na katodzie wydzielią się dokładnie gramoatomowe ilości odpowiednich metali, np:

23,0 Na 39,10 K 107,88 Ag 200,6 Hg
35,46 Cl 79,92 Br 62,008 NO₃ 35,46 Cl.



Rys. 92.
Prawo Faraday'a.

Wynika stąd, że gramoatom każdego metalu jednowartościowego przenosi tę samą ilość elektryczności, równą 96496 kulombom, czyli ilość = $2,8949 \cdot 10^{14}$ jednostkom elektrostatycznym (prawo Faraday'a).

Omawiając w swoim czasie regułę Avogadry, podaliśmy,

że według wyników najnowszych pomiarów, dokonanych różnymi metodami, jeden gramoatom każdego pierwiastka zawiera $6,062 \cdot 10^{23}$ atomów. Z tych danych można z łatwością obliczyć wielkość ładunku elektrycznego każdego jonu jednowartościowego. Równa się on

$$e = \frac{E}{N} = \frac{2,8949 \cdot 10^{14}}{6,062 \cdot 10^{23}} = 4,774 \cdot 10^{-10}$$

czyli $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$ jednostkom elektrostatycznym.

Ujemny ładunek elektryczny pojedynczego jednowartościowego anjonu (zwany *elektronem*) przedstawia najmniejszą ilość elektryczności, która jako taka samodzielnie istnieć może. Elektron, podobnie jak atom materji, nie daje się przepołówić. Elektryczność zatem, podobnie jak materja, posiada budowę nieciągłą. Ale mało tego, elementarne ładunki elektryczności ujemnej, zwane *elektronami*, odszczepiają się w pewnych procesach od atomów materialnych i mogą istnieć odrębnie, swobodnie. Dzięki temu można było oznaczyć masę pojedynczego elektronu: $m = 9,014 \cdot 10^{-28}$ gr, podczas gdy masa jednego atomu wodoru wynosi: $M_H = 1,662 \cdot 10^{-24}$ gr. Stąd wynika, że masa elektronów jest 1844 razy mniejsza od masy atomu wodoru, bowiem: $\frac{M_H}{m} = \frac{1,662 \cdot 10^{-24}}{9,014 \cdot 10^{-28}} = 1844$.

Na zasadzie tych faktów fizycy przypuszczają obecnie, że w skład atomów materji wchodzi elektrony, które mogą w pewnych razach, jak np. w przypadku pierwiastków promieniotwórczych, odszczepiać się, w wyniku czego atomy ulegają przemianie na inne pierwiastki.

Wróćmy jednak do właściwego celu naszych wywodów i powtórzmy poprzednie rozumowanie, tym razem z wodnemi roztworami soli metali nie jednowartościowych, lecz dwuwartościowych.

Gdybyśmy i w tym przypadku przepuścili przez owe roztwory (np. CaCl_2 , CuCl_2 , HgCl_2 , FeCl_2) dokładnie 96496 kulombów, to okazałoby się, że na elektrodach platynowych wydzielił się nie jeden gramoatom pomienionych metali, lecz tylko połowa tej ilości $\left(\frac{40,07}{2} \text{ Ca}, \frac{63,57}{2} \text{ Cu}, \frac{200,6}{2} \text{ Hg}, \frac{55,84}{2} \text{ Fe} \right)$.

Aby wydzielić jeden gramoatom, należałoby przepuścić dwa razy większą ilość elektryczności, czyli 2.96496 kulombów.

Wynika stąd, że każdy pojedynczy jon wymienionych wyżej metali dwuwartościowych przeniósł podwójny ładunek elektryczności, czyli przeniósł dwa elektrony.

Wreszcie gdybyśmy to samo doświadczenie wykonali z roztworami soli metali trójwartościowych (np. AlCl_3 , FeCl_3), to otrzymalibyśmy wynik podobny do poprzedniego, a mianowicie, że każdy pojedynczy jon tych metali przenosi trzy razy większy nabój elektryczności, aniżeli każdy pojedynczy jon metali jednowartościowych. Zatem jony metali trójwartościowych unoszą nabój elektryczny, złożony z trzech elektronów.

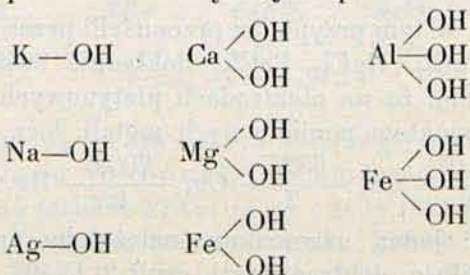
Atomy jednego i tego samego metalu, jak np. atomy rtęci w solach HgCl oraz HgCl_2 , lub atomy żelaza w solach FeCl_2 albo FeCl_3 , mogą zatem przenosić różne ilości elementarnych ładunków elektrycznych, zależnie od wartościowości. Jednowartościowe jony rtęci w solach rtęciowych (HgCl) unoszą tylko po jednym elementarnym ładunku elektryczności, dwuwartościowe jony rtęci w solach rtęciowych (np. w HgCl_2) unoszą natomiast po dwa ładunki.

Widzimy stąd, że między wartościowością pierwiastków, względnie poszczególnych grup atomowych, a liczbą elementarnych ładunków elektryczności, przenoszonych przez jony tychże pierwiastków, zachodzi ścisła proporcjonalność. Wartościowość atomów pierwiastków jest przeto warunkowana liczbą wolnych elektronów, znajdujących się w sferze zewnętrznej owoch atomów.

KWASY I ZASADY WIELOWARTOŚCIOWE. NOMENKLATURA SOLI. SOLE KWAŚNE I ZASADOWE.

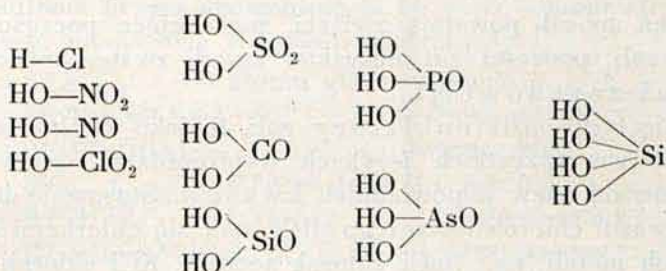
Po tej nieco obszernej wycieczce w dziedzinę elektrochemji wróćmy ponownie do kwasów i zasad.

Wiemy już, że metale, zależnie od swej wartościowości, tworzą połączenia wodorotlenowe, zawierające jedną, dwie, lub więcej grup wodorotlenowych, jak np.



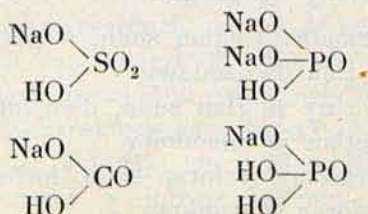
Z pośród tych zasad wodorotlenki metali jednowartościowych K, Na i Ag zobojętniają jedną tylko cząsteczkę takich kwasów, jak HCl, HNO_3 i t. p., stąd też zwa się one wodorotlenkami jednokwasowymi, lub ogólniej jednowartościowymi. Wodorotlenki metali dwuwartościowych, jak np. Ca, Mg i t. p., zobojętniające dwie drobinę takich kwasów, jak HCl i HNO_3 , zwa się wodorotlenkami dwukwasowymi lub dwuwartościowymi i t. d.

Również i kwasy mogą zawierać większą liczbę atomów wodoru, występujących w roztworach w stanie jonowym i dających się zastępować przez metale, jak np.



Zależnie od ilości atomów wodoru, występujących w drobinach tych kwasów, atomów dających się zastępować metalami, kwasy te zwiemy jedno-, dwu-, trój-, lub cztero-zasadowymi, albo ogólniej: jedno-, dwu-, trój- i czterowartościowymi.

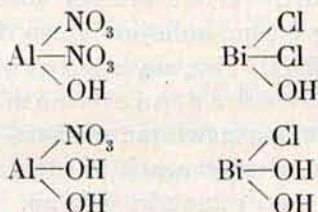
Przy zobojętnianiu kwasów wielowartościowych zasadami jednowartościowymi może się zdarzyć, że nie wszystkie atomy wodoru o charakterze kwasowym będą zastąpione atomami metalu. Otrzymamy wówczas połączenia następujących typów:



które z jednej strony są solami, z drugiej zaś, dzięki obecności wodoru kwasowego, zachowały jeszcze charakter kwasowy. Związki tego rodzaju, powstałe przez częściowe tylko zobojętnienie kwasów wielozasadowych, zwa się solami

kwaśnemi, w odróżnieniu od produktów zupełnego zobojętnienia, zwanych solami normalnemi (obojętnemi)¹⁾.

Podobnie rzecz się ma i z zasadami wielowartościowemi. I one także mogą być częściowo zobojętniane, jak np.:



W ten sposób powstają związki, posiadające poczęści charakter soli, poczęści zaś charakter zasad, zwane wobec tego solami zasadowemi.

Co się tyczy nomenklatury soli, to jako ogólną zasadę przyjęto we wszystkich językach wyprowadzanie nazw tych związków od nazw odpowiednich kwasów. Stosownie do tego sole kwasu chlorowodorowego HCl zwa się chlorkami odpowiednich metali, np.: NaCl chlorek sodowy, KCl chlorek potasowy i t. d.; sole kwasu bromowodorowego HBr — bromkami: NaBr bromek sodowy, KBr bromek potasowy, CaBr₂ bromek wapniowy i t. d.; sole kwasu azotowego HNO₃ — azotanami; sole kwasu siarkowego — siarczanami i t. d.

Nieco bardziej zawiła i dotychczas jeszcze niezupełnie ustalona jest nomenklatura soli kwaśnych oraz soli zasadowych.

Co się tyczy soli kwaśnych, to bywają dotychczas stosowane aż trzy różne nomenklatury, których istotę ilustrują najlepiej następujące przykłady konkretne:

- | | |
|----------------------------------|---|
| Na ₂ CO ₃ | normalny węglan sodu, węglan sodu,
węglan dwusodowy |
| NaHCO ₃ | kwaśny węglan sodu, dwuwęglan sodu,
węglan jednosodowy |
| Na ₃ PO ₄ | normalny fosforan sodu, fosforan sodu,
fosforan trójsodowy |
| Na ₂ HPO ₄ | kwaśny fosforan sodu, dwufosforan sodu,
fosforan dwusodowy |

¹⁾ Rouelle, nauczyciel Lavoisiera, w r. 1745 pierwszy począł różnicować sole kwaśne od soli obojętnych.

NaH_2PO_4 kwaśny fosforan sodu, trójfosforan sodu,
fosforan jednosodowy.

Najracjonalniejsza wydaje się nam nomenklatura pierwsza, gdy poczynimy w niej następujące zmiany:

Na_2CO_3	— węglan	sodu (normalny)
NaHCO_3	— „ „	jednokwasowy
Na_3PO_4	— fosforan	„ (normalny)
Na_2HPO_4	— „ „	jednokwasowy
NaH_2PO_4	— „ „	dwukwasowy.

Nomenklatura soli zasadowych nie jest dotychczas ustalona. Proponujemy przeto unormować ją na wzór nomenklatury soli kwaśnych, mianowicie w sposób następujący:

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	— azotan	glinu (normalny)
$\text{Al}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$	— „ „	jednozasadowy
$\text{Al}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$	— „ „	dwuzasadowy
BiCl_3	— chlorek	bismutu (normalny)
$\text{Bi}(\text{OH})\text{Cl}_2$	— „ „	jednozasadowy
$\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$	— „ „	dwuzasadowy.

W ten sposób zostałyby usunięte wszelkie nieporozumienia i niejasności. Nazwy soli kwaśnych oraz soli zasadowych oddawałyby w sposób jednoznaczny skład i charakter chemiczny tych związków.

ROLA KWASÓW, ZASAD I SOLI W CHEMII NIEORGANICZNEJ.

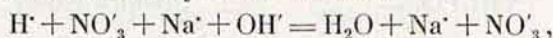
Kwasom, zasadom oraz solom poświęciliśmy umyślnie wiele czasu, ponieważ te typy połączeń chemicznych stanowią najliczniejszą, a zarazem i najważniejszą kategorię związków nieorganicznych.

Z całą stanowczością twierdzić można, że prawie trzy czwarte wszystkich znanych nam związków mineralnych da się zaliczyć do kategorii kwasów, zasad, soli oraz tlenków charakteru kwasowego, względnie charakteru zasadowego. Na pozostałe połączenia nieorganiczne składają się przeważnie związki wodoro-metalu, połączenia wodorowe krzemu, dalej połączenia metali z węglem (węgliki), krzemem (krzemki), borem (borki), wreszcie związki międzymetaliczne, czyli wzajemne połączenia metali ze sobą, a na koniec połączenia nadtlenowe (nadtlenki metali i metaloidów).

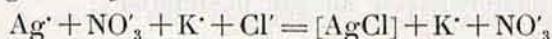
Ze wszystkich tych związków mineralnych, jedynie tylko kwa-

sy, zasady i sole są elektrolitami, czyli przewodzą w roztworach wodnych prąd elektryczny, innemi słowy w roztworach one tylko ulegają dysocjacji elektrolitycznej. Dzięki tej okoliczności kwasy, zasady i sole stanowią połączenia najbardziej ruchliwe i czynne pod względem chemicznym. Wszystkie bowiem reakcje, zachodzące pomiędzy jonami, przebiegają z szybkością niemal nieuchwytną.

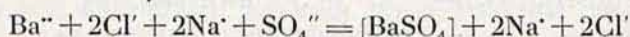
Reakcje jonowe takie, jak np. proces zobojętniania kwasów zasadami w rozcieńczonych roztworach:



dalej reakcje osadowe, jak np. powstawanie chlorku srebra z jonów Ag^+ oraz jonów Cl^-



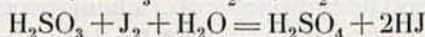
lub tworzenie się trudno rozpuszczalnego siarczynu barowego z jonów Ba^{++} i SO_4^{--}



zachodzą w wodnych roztworach momentalnie, z chwilą zmieszania ze sobą odpowiednich odczynników.

Natomiast reakcje niejonowe, jak np. wszystkie procesy utleniania lub odtleniania, wymagają dłuższych okresów czasu, dających się wygodnie mierzyć.

Tak np. koniec procesu redukcji kwasu jodowego HJO_3 kwasem siarkawym H_2SO_3 , wyrażający się następującymi równaniami



wymaga pewnego czasu, co można obserwować po wystąpieniu ciemno niebieskiego zabarwienia skrobi, wywołanego wolnym jodem.

Conajmniej 90% reakcyj, wykonywanych na drodze mokrej w laboratorjach podczas analiz chemicznych, stanowią reakcje jonowe. Zachodzą one niemal momentalnie. Również i w przyrodzie przeważna część procesów chemicznych nieorganicznych, zachodzących przy współudziale wody, to reakcje jonowe.

Wobec tego, że woda pokrywa prawie $\frac{3}{4}$ powierzchni kuli ziemskiej, przenika i nasiąka wszystkie lądy, a przytem wywiera na rozpuszczone w niej substancje mineralne działanie

silnie dysocjujące, przeto ożywia ona znakomicie przyrodę pod względem chemicznym, umożliwiając bardzo szybki przebieg licznych procesów jonowych.

W przeciwstawieniu do związków mineralnych, przeważna część połączeń organicznych nie ulega dysocjacji elektrolitycznej, lub też ulega jej w stopniu bardzo nieznacznym. Z tego też względu wszelkie reakcje, zachodzące pomiędzy związkami organicznymi, przebiegają często w tempie bardzo powolnem, jak np. przejawy życia materji roślinnej i zwierzęcej.

IX. WĘGIEL. MATERJAŁY OPAŁOWE.

1. ALOTROPJA WĘGLA.

WŁASNOŚCI ODMIAN ALOTROPOWYCH.

Obok tlenu, azotu i wodoru jednym z najważniejszych pierwiastków chemicznych, odgrywających doniosłą rolę czynną w zjawiskach przyrodzonych, jest niewątpliwie węgiel. Już ta okoliczność, że wszystkie materje pochodzenia organicznego stale zawierają węgiel, jako składnik główny i charakterystyczny, wskazuje wymownie na jego znaczenie praktyczne. Poza tem węgiel oraz jego połączenia stanowią najważniejsze i najwydajniejsze źródło wolnej energii chemicznej, zużytkowywanej w celu ogrzewania i zamiany na pracę mechaniczną. Ciepło bowiem, wytwarzane podczas spalania węgla oraz jego związków, ogrzewa nasze mieszkania, wprawia w ruch maszyny fabryczne, porusza parowozy, motory parowców, samochodów i samolotów. Węgiel, jako środek redukujący używany jest w hutnictwie, podczas otrzymywania i wytapiania metali z rud kruszcowych. Wreszcie połączenia węgla stanowią jedyne pożywienie organizmów zwierzęcych, są zatem jedynem źródłem ich energii życiowej.

Ze względów tych wynika sama przez się konieczność bardziej szczegółowego zajęcia się tym pierwiastkiem oraz szerszego uwzględnienia jego zastosowań praktycznych.

ODMIANY ALOTROPOWE.

Węgiel występuje, jak wiadomo, w trzech różnych odmianach alotropowych, a mianowicie w dwóch odmianach krystalicznych — diamencie i graficie oraz jednej niekrystalicznej, zwanej węglem bezpostaciowym. Odmiany te różnią się