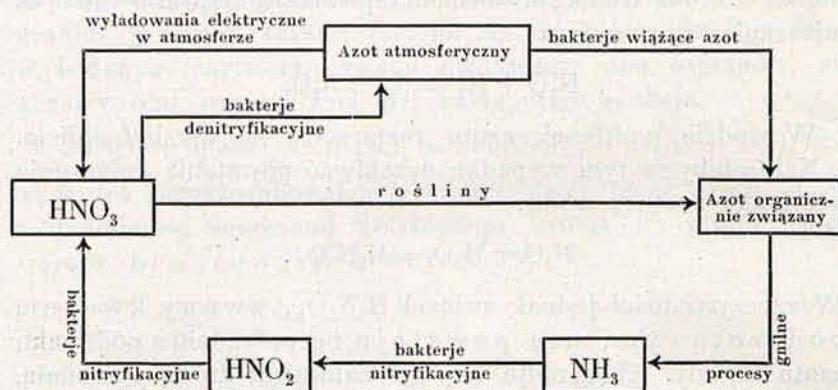


Na zakończenie omawiania azotu i jego związków podajemy schemat ciągłego obiegu azotu w przyrodzie:



## 6. ZASADNICZE PRAWA RÓWNOWAGI CHEMICZNEJ.

### REGUŁA FAZ.

Z rozmaitego rodzaju stanami równowagi chemicznej zapoznaliśmy się już częściowo, omawiając zjawiska zmiany stanu skupienia materij. Nie zastanawialiśmy się jednak nad nimi szczegółowo ze względu na brak dostatecznego materiału faktycznego. Zamierzamy uczynić to obecnie.

⊗ W tym celu rozpatrzmy naprzód zjawiska równowagi, występujące w układach, złożonych z jednej tylko substancji, w układach, które zwiemy jednoskładnikami. Jako przykład weźmiemy wodę, której stany równowagi poznaliśmy już w rozdziale II. Wiemy już, że woda ciekła, czy to gazowa (para), czy też zestalona (lód) istnieje może w rozmaitych temperaturach i pod rozmaitemi jednocześnie ciśnieniami, pod ciśnieniem np. 1 atmosfery lód sam przez się może istnieć w dowolnej temperaturze poniżej 0°, woda pomiędzy 0° i 100°, a para wodna w dowolnej temperaturze powyżej 100°. ⊗

⊗ Jeżeli taki układ (albo część układu) całkowicie jednorodny we wszystkich swych punktach nazwiemy fazą, a ilość czynników, które możemy zmieniać niezależnie od siebie (temperatura, ciśnienie) nazwiemy stopniem swobody badanego układu, to możemy twierdzić, że stopień swobody pojedynczej fazy w układzie jednoskładnikowym

wym równa się dwóm, albo innemi słowy — że układ podobny jest dwuzmienny. ☒

Dalej zastanówmy się nad warunkami równowagi w układzie, składającym się z dwóch faz wody, np. z wody ciekłej i z pary wodnej.

Jeśli nalejemy nieco wody lub jakiejkolwiek innej cieczy do cylindra szczelnie zamkniętego zapomocą tłoka, to jak wiadomo woda będzie pęty parowała, czyli zamieniała się na wodę gazową, póki prężność pary wodnej nie osiągnie pewnej wartości, stałej dla danej temperatury. Z chwilą tą wytworzy się stan równowagi pomiędzy ciekłą wodą a jej parą. W każdym momencie czasu ilość wody zamieniająca się w parę jest równa ilości skraplającej się pary. Gdy podniesiemy tłok do góry, nowe ilości wody zamieniać się będą na parę, póki prężność jej nie osiągnie pierwotnej swej wartości. I odwrotnie, gdy opuścimy tłok, para ulegać będzie skropleniu dopóty, póki jej prężność nie spadnie do prężności nasycenia. W tym przeto przypadku równowaga fazowa



jest warunkowana prężnością pary nasyconej dla danej temperatury. Dla stałej temperatury  $p_t = \text{const.}$

Ponieważ prężność pary jest wprost proporcjonalna do jej ilości, zawartej w jednostce objętości, czyli do jej koncentracji, t. j. stężenia, przeto równowaga fazowa między cieczami a ich parami jest uwarunkowana określonym stężeniem pary, stałym w stałej temperaturze. Charakterystykę ilościową stanów równowagi fazowej stanowi przeto zależność

$$c_t = \text{const.}$$

Ze zmianą temperatury zmienia się również stężenie fazy gazowej, wzrastając wraz ze wzrostem temperatury.

To samo odnosi się do stanów równowagi fazowej pomiędzy substancjami stałymi a ich parą, tak np. dla lodu i jego pary będziemy mieli



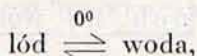
W tym przypadku również w stałej temperaturze prężność sublimacji jest wielkością stałą. Równowaga fazowa jest zatem uwarunkowana stałym stężeniem fazy gazowej

$$c_t = \text{const.}$$

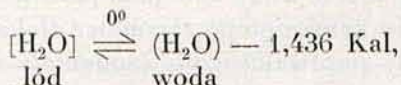
W podobny sposób zachodzi równowaga fazowa pomiędzy wodą ciekłą i zestaloną.



Widzieliśmy, że lód znajdował się w temperaturze  $0^{\circ}$  w stanie równowagi fazowej z ciekłą wodą pod ciśnieniem 1 atmosfery, co wyrażaliśmy równaniem:



lub ogólniej równaniem



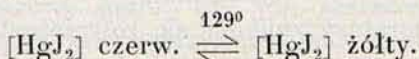
jeśli przez wzory ujęte w klamry prostokątne będziemy oznaczali substancje stałe, przez wzory ujęte w klamry półkoliste substancje ciekłe, przez wzory zaś bez klamer substancje gazowe.

Równowaga fazowa zależy jednak od ciśnienia; pod zwiększonym ciśnieniem temperatura topnienia lodu (albo temperatura krzepnięcia wody) będzie spadała (jak to widzieliśmy w rozdziale II). A więc i w tym przypadku dla stałego ciśnienia

$$t_k = \text{const.}$$

⊗ Uogólniając te trzy przypadki równowagi dwóch faz wody, możemy stwierdzić, że stopień swobody układu dwufazowego, składającego się z jednej tylko substancji, równa się 1 czyli, że taki układ jest jednozmienny. ⊗

To samo dotyczy również stanów równowagi fazowej, wytwarzających się w temperaturze przemiany pomiędzy odmianami polimorficznymi tego samego związku, jak np. w dawniej omawianym przypadku przemiany czerwonego jodku rtęciowego na żółty jodek



W tym przypadku temperatura przemiany będzie się zmieniała w zależności od ciśnienia zewnętrznego, wzrastając w miarę wzrostu ciśnienia. Tutaj też pod ciśnieniem dowolnie obranym

$$t_{\text{przem.}} = \text{const.}$$

czyli układ taki będzie jednozmienny.

⊗ Zkolei rozpatrzmy trzeci przypadek równowagi, dla układu z trzech faz tej samej substancji, np. z lodu, wody ciekłej i pary wodnej. W jakich warunkach równowaga podobna będzie możliwa? Oczywiście, w pewnej tylko okre-

ślonej temperaturze, a mianowicie w tej tylko, w której lód znajdować się będzie w równowadze z wodą (w temperaturze topnienia lodu) oraz pod pewnem określonym ciśnieniem, mianowicie takim, które odpowiadać będzie prężności pary lodu i wody w temperaturze topnienia lodu. Wiemy, że prężność pary wodnej w temperaturze topnienia lodu wynosi 4,5 mm (str. 25). Jaka będzie temperatura topnienia lodu pod tem ciśnieniem? Wiemy, że pod ciśnieniem 1 atmosfery (760 mm) temperatura topnienia lodu wynosi dokładnie  $0^{\circ}$  i że podczas wzrastania ciśnienia spada o  $0,0075^{\circ}$  na każdą atmosferę. Gdy więc ciśnienie zewnętrzne zmniejszymy od 760 mm do 4,5 mm, temperatura topnienia lodu podwyższy się do  $+0,0075^{\circ}$ . Wszystkie trzy fazy wody: lód, woda ciekła i para mogą więc istnieć jednocześnie w stanie równowagi tylko w następujących ściśle określonych warunkach:

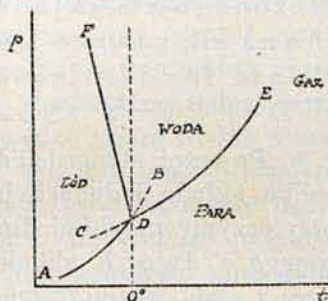
w temperaturze:  $+0,0075^{\circ}$

i pod ciśnieniem: 4,5 mm rtęci. ☒

☒ Ponieważ warunki tej równowagi są określone, stopień swobody danego układu równać się musi zeru, czyli układ, składający się z trzech faz jednej substancji, jest niezmienny. ☒

☒ Do tego samego wyniku doprowadzi nas analiza wykresu równowag wszystkich trzech faz wody. Jeżeli w wykresie tym wzdłuż osi odciętych odłożymy temperaturę, a wzdłuż osi rzędnych — odpowiednie ciśnienia, otrzymamy trzy krzywe, a mianowicie:

- 1) krzywą prężności pary lodu:  $AD$
- 2) krzywą prężności pary wody:  $DE$  i
- 3) krzywą wykazującą wpływ ciśnienia na temperaturę topnienia lodu:  $DF$ . ☒



Rys. 85.

Wykres równowag faz wody.

☒ Z wykresu tego wynika bezpośrednio, że pojedyncza faza wody zajmuje część płaszczyzny (2 zmienne niezależne:  $p$  i  $t$ ), że równowaga dwóch faz możliwa jest tylko wzdłuż linii (1 zmienna niezależna:  $p$  albo  $t$ ), wreszcie trzy fazy istnieć mogą tylko w jednym punkcie  $D$  (ilość zmiennych niezależnych  $= 0$ ), który zwiemy punktem potrójnym. ☒



⊗ Wkońcu zreasumujemy otrzymane wyniki w niewielkiej tabelce:

Ilość części składowych układu: $n$	Ilość faz w stanie równowagi: $F$		Ilość zmiennych niezależnych: $S$		$F + S$
1	1	+	2	=	3
1	2	+	1	=	3
1	3	+	0	=	3

Otrzymaliśmy w ten sposób nader ważny wynik, a mianowicie w układzie jednoskładnikowym suma ilości faz i ilości zmiennych niezależnych (określających »stopień swobody układu«) równa się zawsze 3, czyli:

$$F + S = n + 2. \quad \otimes$$

⊗ W ogólnej formie doszedł do tego wniosku na drodze termodynamicznej znany amerykański fizyko-matematyk Willard Gibbs, który w r. 1874 wygłosił następującą zasadę, znaną pod nazwą »reguły faz«:

»stopień swobody układu, w stanie równowagi, złożonego z  $n$  składników, zawartych w  $F$  fazach, równa się zawsze ilości składników, zmniejszonej o ilość faz i zwiększonej o 2, czyli

$$S = n - F + 2. \quad \otimes$$

⊗ Powyżej stwierdziliśmy już słuszność tego prawa w przypadku układu jednoskładnikowego (wody, jodku rtęci). Obecnie przytoczymy przykład, ilustrujący zachowanie się układu, złożonego z dwóch składników, np. z soli i wody (lub ogólniej: z ciała rozpuszczonego i rozpuszczalnika). Dopóki roztwór taki nie będzie nasycony, przedstawiać będzie jedną tylko fazę. Zmienne niezależne podobnego układu będą trzy: temperatura, ciśnienie i stężenie roztworu. Więc stosownie do reguły faz:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{ilość faz} & + & \text{stopień swobody} & = & \text{ilość składników} & + & 2 \\ 1 & + & 3 & = & 2 & + & 2 \quad \otimes \end{array}$$

⊗ Zastanówmy się dalej nad tem, jak się zachowa ten roztwór nienasycony w równowadze z parą? Oczywiście temperatura wrzenia roztworu zależy już będzie nie tylko od ciśnienia (jak w czy-

stej wodzie), ale także od stężenia roztworu. W tym przypadku mamy więc tylko dwie zmienne niezależne: ciśnienie i stężenie. Stosownie do reguły faz:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{ilość faz} & + & \text{stopień swobody} & = & \text{ilość składników} & + & 2 \\ 2 & + & 2 & = & 2 & + & 2. \end{array}$$

Dalej rozpatrzmy zachowanie się roztworu nasyconego w równowadze z jego parą. W tym przypadku mieć będziemy trzy fazy (sól, roztwór ciekły i parę). Wiemy, że temperatura wrzenia nasyconego roztworu jest stała pod określonym ciśnieniem. Mamy więc tylko jedną zmienną niezależną, ciśnienie. Ale reguła faz stosuje się i w tym przypadku, ponieważ

$$\begin{array}{ccccccc} \text{ilość faz} & + & \text{stopień swobody} & = & \text{ilość składników} & + & 2 \\ 3 & + & 1 & = & 2 & + & 2. \quad \boxtimes \end{array}$$

$\boxtimes$  Ten sam stopień swobody otrzymamy w temperaturze zamrażania nasyconego roztworu. Jeżeli zamrozimy pod stałym ciśnieniem (np. 1 atmosfery) nasycony roztwór soli, to z roztworu wydzielają się będą lód i sól w określonym stosunku wagowym, który odpowiada rozpuszczalności soli w temperaturze zamrażania nasyconego roztworu. Temperatura zamrażania nasyconego roztworu, zwana temperaturą eutektyczną (albo krjohydratyczną), nie zmienia się, dopóki roztwór nasycony nie zamroźnie całkowicie. Zależy ona tylko od ciśnienia (podobnie jak temperatura zamrażania czystej wody). W ten sposób otrzymamy układ jednozmienny zgodnie z regułą faz (3 fazy i 1 zmienna niezależna). Przypuśćmy dalej, że roztwór nasycony znajduje się w równowadze z parą wodną w temperaturze zamrażania. Układ nasz jest teraz oczywiście pozbawiony ostatniego stopnia swobody, gdyż ciśnienie będzie określone przez obecność pary i musi się równać prężności pary roztworu nasyconego w jego temperaturze zamrażania. Otrzymamy więc układ niezmienny ( $S=0$ ), złożony z czterech faz (soli, lodu, nasyconego roztworu i pary wodnej). Łatwo dowieść, że zasada Gibbsa sprawdza się i w tym przypadku, gdyż

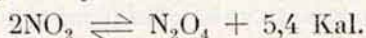
$$\begin{array}{ccccccc} \text{ilość faz} & + & \text{stopień swobody} & = & \text{ilość składników} & + & 2 \\ 4 & + & 0 & = & 2 & + & 2. \quad \boxtimes \end{array}$$

$\boxtimes$  Przykłady te wskazują nam, jak obszerne jest pole zastosowań reguły faz Gibbsa i jak wielka mnogość faktów, podlegających tej regule. Moglibyśmy powiększyć znacznie liczbę tych przykładów, stosując regułę Gibbsa do układów



trójskładnikowych (np. roztworów soli w mieszaninach alkoholu z wodą), ale przekroczylibyśmy ten zakres tych wykładów. Zwrócimy natomiast uwagę na inną okoliczność zupełnie dotąd pominiętą. Rozpatrywaliśmy dotychczas zjawiska równowagi wyłącznie w tych przypadkach, gdy chodziło o zmiany stanu skupienia, pozostawiając na uboczu zjawiska równowagi, występujące w wyniku reakcyj chemicznych. ☒

☒ Jako najprostszy przykład takich zjawisk rozpatrzmy stany równowagi chemicznej, wytwarzającej się pomiędzy dwiema polimerycznymi modyfikacjami dwutlenku azotu: pomiędzy  $\text{NO}_2$  i  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Równowagę tę wyraziliśmy na str. 221 równaniem stechiometrycznym:



Jeżeli poddamy badaniu tylko jedną fazę, to zgodnie z regułą faz układ taki powinien być dwuzmienny (jak para wodna nienasycona). Ponieważ mamy tylko jedną »część składową« układu, przeto

$$S = n + 2 - F = 3 - 1 = 2.$$

Czynnikami, które określają w sposób jednoznaczny zachowanie się gazowego dwutlenku azotu, są temperatura i ciśnienie. Z tego wynika, że w określonej temperaturze i pod określonym ciśnieniem stosunek ilości cząsteczek  $\text{NO}_2$  do ilości cząsteczek  $\text{N}_2\text{O}_4$  musi być jednoznacznie określony, czyli powinno istnieć jakieś prawo ogólne określające ten stosunek. ☒

#### PRAWO DZIAŁANIA MAS.

☒ W istocie już w r. 1801 chemik francuski Berthollet zwrócił uwagę na to, że zasadniczo wszystkie reakcje chemiczne są odwracalne i wskutek tego prowadzą zawsze do pewnych stanów równowagi. W każdym poszczególnym przypadku stan ten zależy od mas czynnych substancyj działających, a więc zarówno od mas substancji powstających, jak i od mas substancji znikających. Jeżeli więc zwiększymy masę czynną którejkolwiek substancji z lewej strony równania chemicznego, to równowaga przesunie się na prawo (czyli reakcja pójdzie dalej we wskazanym kierunku). Odwrotnie zaś, zwiększając masę czynną którejkolwiek substancji po prawej stronie równania chemicznego, tem samem

przesuniemy równowagę w lewą stronę (czyli w odwrotnym kierunku). Już Berthollet stwierdził, że wiele reakcyj przebiega napozór jednokierunkowo, a więc stanowi rzekomy wyjątek od wygłoszonego wyżej »prawa działania mas« i wyjaśnił, że pochodzi to stąd, że substancje powstające są albo lotne (np. gazy), albo trudno rozpuszczalne i wskutek tego opuszczają środowisko, w którym reakcja się odbywa. Ulatniają się albo tworzą osady i wskutek tego ich masa »czynna« w roztworze spada do zera. ☒

☒ Dopiero jednak w r. 1867 dwaj norwescy uczeni: matematyk Guldberg i chemik Waage sformułowali prawo działania mas ilościowo, stwierdzając, że w stanie równowagi chemicznej, wytwarzającej się w jakiegokolwiek jednorodnej fazie, stosunek iloczynu mas czynnych substancyj znikających do iloczynu mas czynnych substancyj powstających winien być stały w stałej temperaturze. Prawo to stosuje się do reakcyj, zachodzących w układach jednorodnych (w gazach lub roztworach). Ze względu na doniosłość tego prawa rozpatrzmy jego zastosowanie na kilku prostych przykładach; zaczniemy od dwutlenku azotu. ☒

Jako miarę »mas czynnych« stosować będziemy przeważnie prężności cząstkowe ciał reagujących, albo też (w roztworach) stężenia tych ciał. Jeżeli więc w równaniu



oznaczymy przez  $a$  prężność cząstkową drobin  $\text{NO}_2$ , a przez  $b$  prężność cząstkową drobin  $\text{N}_2\text{O}_4$ , to zgodnie z »prawem działania mas« otrzymamy:

$$\frac{a \cdot a}{b} = K$$

czyli

$$\frac{a^2}{b} = K.$$

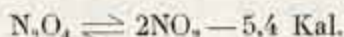
Śluszność tego wywodu potwierdziły pomiary gęstości pary dwutlenku azotu pod różnemi ciśnieniami, wykonane przez Edwarda i Władysława Natansonów. Wyniki te przeliczył van't Hoff i otrzymał następujące wartości liczbowe stałej równowagi:



Ciśnienie w mm. $p$	Gęstość pary $d$	Stała równowagi $K$
59,7	2,144	88,1
117,6	2,348	89,2
230,6	2,486	89,8
327,1	2,589	88,1
367,1	2,599	89,8
492,1	2,674	87,5
617,6	2,709	88,1
		88,67

Jak widzimy, wartości na  $K$  są dosyć stałe, oscylują bowiem w sposób nieprawidłowy około średniej arytmetycznej  $K=88,67$ .

Pójdźmy jednakże jeszcze nieco dalej w naszych rozważaniach nad procesami równowagi chemicznej. Rozkład  $N_2O_4$  na  $NO_2$  jest przykładem reakcji wybitnie endotermicznej, mamy bowiem



Jeśli przeto będziemy ogrzewali  $N_2O_4$  w zamkniętych naczyniach, to w myśl omówionego dawniej prawa przeciwdziałania, układ



będzie starał się przeciwdziałać temu wzrostowi temperatury. Przeciwdziałanie to zaznaczy się w ten sposób, iż w układzie tym będzie zachodził proces połączony z pochłanianiem ciepła, czyli proces dysocjacji



W miarę wzrostu temperatury będzie zatem wzrastał stopień rozkładu  $N_2O_4$ , czyli stopień jego dysocjacji, a zatem będzie również wzrastała stała równowagi  $K$ , co też wykazały doświadczenia jakościowe.

☒ W podobny sposób prawo działania mas określa równowagę między tlenem i ozonem, wyrażoną w równaniu

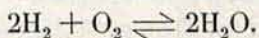


Gdy prężność cząstkową ozonu oznaczmy przez  $a$ , a prężność cząstkową tlenu przez  $b$ , to zgodnie z wyluszczonego prawem, winniśmy mieć

$$\frac{a^2}{b^3} = K,$$

co potwierdził doświadczalnie drogą pomiarów Riesenfeld. Jak jednak objaśnić fakt, że w zwykłej temperaturze i poniżej możemy otrzymać tlen dosyć bogaty w ozon, a nawet czysty ozon? Oczywiście stany te nie będą odpowiadały równowadze stałej. W rzeczywistości widzieliśmy, że podobne mieszaniny, w szczególności czysty ozon, rozkładają się bardzo łatwo, czasem nawet wybuchają, przechodząc w stan równowagi stałej. ☒

☒ Przejdziemy z kolei do odwracalnych reakcji chemicznych, odbywających się w układach dwuskładnikowych. Jako najprostszy przykład rozpatrzmy reakcję powstawania wody z wodoru i tlenu:



Reakcja ta, w niskich temperaturach <sup>a</sup> <sup>b</sup> <sup>c</sup> napozór zupełna (czyli nieodwracalna), prowadzi w temperaturach wysokich do stanu równowagi między wodą i produktami jej rozkładu (wodorem i tlenem). Jeśli znów literami *a*, *b* i *c* oznaczymy prężności cząstkowe wodoru, tlenu i pary wodnej, to na stałą równowagi *K* otrzymamy następujące równanie

$$\frac{a^2 \cdot b}{c^2} = K. \quad \text{☒}$$

☒ W układzie tym możemy zmieniać dowolnie: 1) temperaturę, 2) ciśnienie i 3) stosunek ilości wodoru do tlenu, czyli innymi słowy stopień swobody tego układu = 3, zgodnie z regułą Gibbsa

$$\begin{array}{ccccccc} \text{ilość faz} & + & \text{stopień swobody} & = & \text{ilość składników} & + & 2 \\ 1 & + & 3 & = & 2 & + & 2 \end{array}$$

W rzeczywistości badania Nernsta i Wartenberga oraz Langmuira dowiodły, że w wysokich temperaturach mniejsze lub większe ilości wody ulegają dysocjacji. Stopień tej dysocjacji wynosi w rozmaitych temperaturach:

temperatura . . . .	1000°	1230°	1880°	1980°	2500°	3000°
% wody zdysocjowanej	0,0013%	0,014%	0,85%	1,3%	6,4%	17,0%

Z tabelki tej wynika, że w temperaturze 3000° tylko 83% wodoru może ulec spaleniu na wodę. ☒

☒ Ten sam stopień swobody charakteryzuje endotermiczną reakcję utleniania azotu na tlenek azotu



reakcję leżącą w osnowie technicznego sposobu otrzymywania



kwasu azotowego z powietrza. Widzieliśmy już, że reakcja ta stanowi proces niezupełny, doprowadzający, podobnie jak i reakcja spalania wodoru, do stanu równowagi, określonego przez równanie

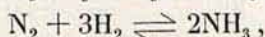
$$\frac{a \cdot b}{c^2} = K$$

(w którym  $a$ ,  $b$  i  $c$  oznaczają prężności cząstkowe azotu, tlenu i tlenku azotu w stanie równowagi). Ponieważ reakcja ta jest (w przeciwieństwie do reakcji utlenienia wodoru) endotermiczna, więc wskutek podniesienia temperatury równowaga powinna się przesunąć w prawą stronę równania, czyli w miarę wzrostu temperatury tlenek azotu powinien stawać się coraz trwalszy. W istocie pomiary Nernsta i jego uczniów, wykazujące procent azotu, zamieniający się na tlenek azotu w różnych temperaturach znakomicie potwierdzają ten postulat, jak to jest widoczne z następującej tabliczki:

temperatura . . .	1540°	1600°	1760°	1920°	2310°	2400°	3000°
% tlenku azotu w stanie równowagi	0,37	0,43	0,64	0,97	2,0	2,23	5,7

Z tego właśnie względu technika stara się prowadzić tę reakcję, jak to widzieliśmy, w wysokiej temperaturze (w łuku Volty) i otrzymane produkty jaknajszybciej ochładzać do zwykłej temperatury, aby uniknąć rozkładu tlenku azotu podczas ochładzania (»utrwalenie równowagi«). ☒

☒ Do tej samej kategorii układów trójzmiennych należy wreszcie zaliczyć reakcję syntezy amonjaku:



której równowagę szczegółowo omówiliśmy już na str. 191. Z tego, co powyżej powiedziano wynika, że stan równowagi i w tym przypadku zależy od trzech czynników niezależnie zmiennych, mianowicie 1) od ciśnienia, 2) od temperatury i 3) od stosunku ilości azotu do ilości wodoru, zgodnie z regułą faz (dwa składniki, jedna faza). ☒

Zkolei rzeczy przejdziemy obecnie do rozpatrzenia zjawisk równowagi chemicznej w układach, złożonych z kilku faz.

W tym celu powróćmy do omawianego uprzednio doświadczenia ze skraplaniem amonjaku sposobem Faraday'a. Jak wiadomo Faraday dokonał skroplenia amonjaku w ten spo-

sób, iż ogrzewał w rurce zgiętej kolankowo połączenie chlorku srebra z amonjakiem, którego skład odpowiada wzorowi  $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ , ochładzając jednocześnie drugi koniec rurki. Połączenie stałe rozkładało się wówczas na chlorek srebra i amonjak, a ten ostatni, pod wpływem wzrostu własnego ciśnienia skraplał się w chłodzonej części rurki. Po przerwaniu ogrzewania związku podwójnego, skroplony amonjak poczynął parować i łączył się z wydzielonym chlorkiem srebra, tworząc zpowrotem związek podwójny  $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ .

I w tym zatem wypadku mamy do czynienia z procesem odwracalnym, mogącym przebiegać to w jednym to w drugim kierunku, czyli z procesem prowadzącym do stanów równowagi chemicznej, zależnych od temperatury. Chemizm omawianego wyżej procesu wyraża się równaniem:



z którego wynika, że jedyną fazę gazową stanowi w tym wypadku amonjak.

⊗ Jeżeli spróbujemy do tej reakcji zastosować prawo działania mas i oznaczmy w tym celu prężności cząstkowe związku  $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ , chlorku srebra i amonjaku literami  $a, b$  i  $c$ , to należałoby oczekiwać w tym wypadku następującej zależności:

$$\frac{a}{b^2 \cdot c^3} = K.$$

Należy tu jednak zauważyć, że prężności cząstkowe substancji stałych i ciekłych (t. zw. faz skondensowanych) są stałe (czyli niezależne od bezwzględnych ilości tych substancji).

A więc w naszym wypadku:

$$a = \text{const. i } b = \text{const.},$$

czyli

$$c^3 = \frac{a}{b^2 \cdot K} = \text{const.},$$

a więc i

$$c = \text{const.} = K_1.$$

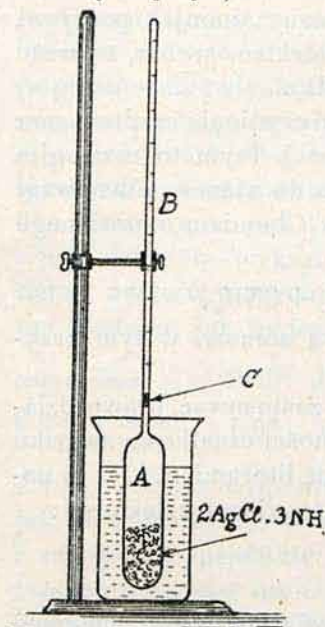
Z tego względu należy oczekiwać, że równowaga badanej reakcji będzie warunkowana stałością prężności amonjaku w stałej temperaturze. ⊗

⊗ Zastosujemy obecnie do tego przypadku równowagi chemicznej regułę faz Gibbsa. Układ powyższy możemy zestawić z dwóch substancji składowych, z chlorku srebra i amonjaku. Dalej ilość faz równa się trzem, dwie fazy stałe



( $2\text{AgCl} : 3\text{NH}_3$  i  $\text{AgCl}$ ) i jedna gazowa. A więc w myśl równania  
 ilość faz + stopień swobody = ilość składników + 2  
 $3 + S = 2 + 2$

stopień swobody powinien równać się jedności, czyli w stałej temperaturze prężność amonjaku (»prężność dysocjacji«) winna być stała. Widzimy więc, że reguła faz prowadzi do tego samego wyniku, co i prawo działania mas. ☒



Rys. 86.

Doświadczenie stwierdzające prężność dysocjacji związku  $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ .

Że istotnie ten postulat teorii sprawdza się w zupełności wykazuje to następujące proste doświadczenie (rys. 86). Jeśli będziemy ogrzewać związek  $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ , zawarty w cylindrycznym naczyniu A, zakończonym rurką włoskową B, zamkniętą kroplą rtęci w C, to w miarę wzrastającej prężności dysocjacji związku, powietrze w rurce włoskowej B będzie coraz silniej ściskane, kropelka rtęci będzie się coraz wyżej podnosiła. Z chwilą ochładzania naczynia A zajdzie proces odwrotny, powolne obniżanie się kropli rtęci. Że mamy tu do czynienia nie z samem tylko termicznym rozprężaniem powietrza zawartego w naczynku A, tego najlepszym dowodem są znaczne ciśnienia, wytwarzające się w A, dochodzące do

6 atmosfer. Prężności dysocjacji związku  $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$  w różnych temperaturach oznaczył chemik francuski *Isambert* w r. 1868 i otrzymał następujące dane liczbowe

temperatura  $20^\circ$   $31^\circ$   $58,5^\circ$   $71,5^\circ$   $85,2^\circ$   $88,5^\circ$   $103^\circ$

$p_{\text{NH}_3}$  . . . 93 125 528 946 1738 2013 4880 mm Hg

W dalszym ciągu rozważmy inny, bardziej złożony proces chemiczny, prowadzący również do stanów równowagi chemicznej, proces, o którym wspominaliśmy mimochodem, omawiając sposoby otrzymywania wodoru. Zaznaczyliśmy wówczas, że można otrzymać wodór z pary wodnej, przepuszczając ją nad rozżarzonem żelazem metalicznym. Żelazo odbiera wodzie

jej tlen, zamieniając się na tlenek żelazawy i wyswabadzając wodór. Proces ten jest odwracalny, gdyż wodór przepuszczany nad rozżarzonym tlenkiem żelazawym  $\text{FeO}$  odbiera mu ze swej strony tlen, utleniając się na wodę. Oba te procesy są jednak niezupełne i prowadzą do stanów równowagi, warunkowanych w stałej temperaturze stałym stosunkiem stężenia wodoru do pary wodnej w fazie gazowej. Chemizm tej reakcji można wyrazić następującym równaniem, nieco uproszczonym:



z którego wynika, że w fazie gazowej występują tylko dwie substancje, para wodna i wodór, żelazo zaś i tlenek żelazawy tworzą dwie fazy stałe.

⊗ Na zasadzie prawa działania mas otrzymamy

$$\frac{a \cdot b}{c \cdot d} = K,$$

jeżeli  $a$  oznacza prężność cząstkową żelaza,  $b$  — pary wodnej,  $c$  — tlenku żelazawego i  $d$  — wodoru. Ponieważ jednak prężności cząstkowe substancji stałych są niezależne od ich ilości, przeto

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

A więc w stałej temperaturze stosunek prężności cząstkowych pary wodnej i wodoru powinien być stały. ⊗

⊗ Do tego samego wyniku prowadzi reguła faz. Układ powyższy należy bowiem rozpatrywać jako trójskładnikowy (woda, żelazo i wodór). Ilość faz równa się trzem (żelazo, tlenek żelazawy i faza gazowa). A więc

$$\text{stopień swobody} = 3 + 2 - 3 = 2,$$

czyli układ powyższy powinien być dwuzmienny. Możemy więc niezależnie zmieniać temperaturę i ciśnienie. Natomiast skład fazy gazowej powinien być niezmienny. Stwierdzają to wyniki badań Preunera, wykonane w temperaturze  $900^\circ$ :

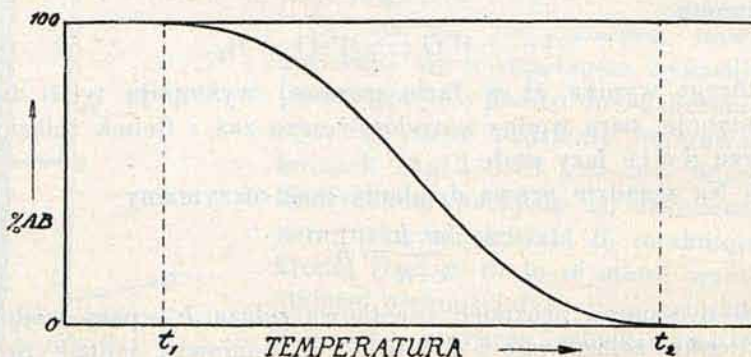
Cząstkowa prężność pary wodnej, $b$	8,8	11,5	17,4	35,0	46,6	49,3 mm.
Cząstkowa prężność wodoru, $d$	13,5	17,9	26,0	52,0	69,4	71,8 mm.
Stosunek, $\frac{b}{d}$	0,65	0,65	0,67	0,67	0,67	0,68



Z tabelki powyższej wynika, że stosunek  $\frac{b}{d}$  jest istotnie stały w stałej temperaturze, niezależnie od zmiany ciśnienia ogólnego. [✱]

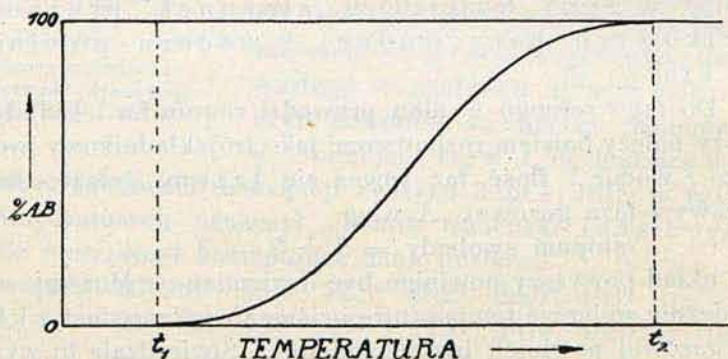
#### WPLYW TEMPERATURY NA RÓWNOWAGĘ CHEMICZNĄ.

Z danych liczbowych wynika, że stany równowagi, wytwarzające się w procesach chemicznych, są naogół zależne od



Rys. 87. Granice istnienia związków egzotermicznych.

temperatury. Wzrost temperatury wpływa mianowicie na reakcje egzotermiczne w ten sposób, iż w wyższych temperatu-



Rys. 88. Granice istnienia związków endotermicznych.

rach są one niezupełne, natomiast reakcje endotermiczne, które są w niskich temperaturach niezupełne, stają się zupełnymi w temperaturach wysokich.

Ten wpływ temperatury na reakcje egzotermiczne



można poglądowo przedstawić graficznie, przyjmując w prostokątnym układzie współrzędnych za odcięte temperatury, za rzędne zaś procenty powstającego związku  $AB$ .

Z wykresu (rys. 87) widać, że poniżej pewnej temperatury reakcja egzotermiczna jest praktycznie rzecz biorąc jednokierunkowa, czyli zupełna. W granicach temperatur  $t_1$  do  $t_2$  — jest ona ograniczona, czyli prowadzi do stanów równowagi. Wreszcie powyżej temperatury  $t_2$  reakcja ta całkiem nie zachodzi czyli, że powyżej temperatury  $t_2$  — substancje  $A$  i  $B$  zupełnie na siebie nie działają. Tak np. w fotosferze słonecznej (temperatura:  $6500^\circ$  —  $7000^\circ$ ) woda zupełnie nie istnieje.

Dla reakcyj endotermicznych typu



otrzymamy wykres wprost przeciwny (rys. 88).

Z wykresu tego wynika, że poniżej pewnej temperatury  $t_1$ , związek endotermiczny  $AB$  zupełnie się nie tworzy. W granicach temperatur od  $t_1$  do  $t_2$  tworzy się natomiast częściowo, prowadząc do stanów równowagi. Powyżej wreszcie temperatury  $t_2$  reakcja staje się zupełna, jednokierunkowa.

## 7. KWASY, ZASADY I SOLE.

Omówiony poprzednio kwas azotowy jest jednym z typowych przedstawicieli związków chemicznych, zwanych kwasami. Nazywamy tę obejmujemy szereg związków, posiadających pewne wspólne cechy, a mianowicie:

- 1) smak kwaśny, taki jak np. ocet, sok cytrynowy, soki z niedojrzałych owoców i t. p.
- 2) zdolność zmieniania niebieskiego zabarwienia wodnych roztworów lakmusu na kolor czerwony,
- 3) zdolność wydzielania gazowego dwutlenku węgla z sody, kredy, marmuru oraz innych węglanów,
- 4) wreszcie zdolność wydzielania wodoru podczas działania na takie metale, jak np. cynk lub magnez.

Najbardziej znamienita jest zdolność kwasów do wydzielania wodoru podczas działania na metale, wskazuje ona bowiem, że wszystkie kwasy przedstawiają związki wodorowe.



Pojęcie kwasów i zasad datuje się od połowy XVII-go wieku, w każdym razie spotyka się ono już u Tacheniusa w r. 1666.

Jeszcze jednak pod koniec XVIII wieku Lavoisier przypuszczał, że wszystkie kwasy winny zawierać jako składnik zasadniczy tlen i że tlen jest właściwie tym pierwiastkiem, który nadaje pewnym związkom metaloidów ich charakter kwasowy. Dlatego też nazwał on tlen *oxygenium* czyli kwasorodem. Wniosek ten Lavoisier wysnuł z faktów doświadczalnych, że produkty spalania szeregu metaloidów, jak np. siarki, fosforu, węgla i t. p., po rozpuszczeniu w wodzie wykazywały własności kwasowe, a mianowicie kwaśny smak oraz czerwieniły niebieskie roztwory lakmusu.

W początkach XIX stulecia poznano jednak takie kwasy, jak np. chlorowodór, bromowodór, jodowodór, siarkowodór, cyjanowodór, które wbrew teorii Lavoisiera zupełnie nie zawierały tlenu. Wówczas też stwierdzono, że wszystkie znane nam kwasy zawierają wodór, jako pierwiastek charakterystyczny i zasadniczy (Davy).

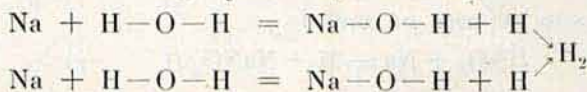
Kwasy są to zatem połączenia wodorowe. Bynajmniej jednak nie wynika z tego by wszelkie połączenia wodorowe miały być koniecznie kwasami. Poznaliśmy już poprzednio takie związki wodorowe, jak np. wodę, dwutlenek wodoru, amonjak, hydrazynę, które nie wykazują żadnych własności kwasowych. Chemja zna dziesiątki tysięcy połączeń wodorowych, np. alkohole, eter, węglowodory, terpentynę, kamforę, krochmal, tłuszcze i t. p., które nie mają nic wspólnego z kwasami.

A więc kwasy są to pewne tylko szczególne połączenia wodorowe. Na czym polega ta ich szczególność, zrozumiemy lepiej wówczas, gdy zapoznamy się jednocześnie z inną kategorią związków nieorganicznych, zwanych zasadami lub ługami.

Zasady są to również połączenia wodorowe, zachowujące się podobnie jak i kwasy w sposób swoisty wobec pewnych barwników, jak np. wspomnianego już poprzednio lakmusu, którego czerwone wodne roztwory barwią na niebiesko. Wobec zaś bezbarwnych roztworów fenolftaleiny zachowują się one w ten sposób, że nadają im piękne zabarwienie różowo-purpurowe. Najprostszym przedstawicielem zasad jest wodorotlenek sodowy, zwany zazwyczaj ługiem sodowym, związek powstający podczas działania metalicznego sodu na wodę.



Jak już wspominaliśmy podczas otrzymywania wodoru (rys. 40, str. 115), sód działa na wodę w ten sposób, iż wydziela z niej wódór. Jednocześnie pozostała woda nabiera zdolności barwienia wodnych roztworów fenoloftaleiny na czerwono, a to wskutek powstawania wodorotlenku sodowego,  $\text{NaOH}$ . Wobec tego, że wodorotlenek sodowy zawiera w swej drobiny wódór, proces działania sodu na wodę wyraża się wzorem:

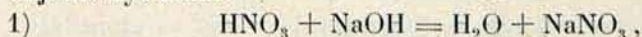


Jeśli przygotujemy dwa wodne roztwory tego samego stężenia względnego, mianowicie jeden roztwór kwasu azotowego, zawierający jedną gramocząsteczkę, czyli 63 gr tego związku, rozpuszczoną w jednym litrze wody, drugi zaś, zawierający również jedną gramocząsteczkę wodorotlenku sodowego, czyli 40 gr tego związku w litrze wody i jeśli do  $10 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu azotowego, zabarwionego lakmusem na czerwono będziemy dodawali stopniowo z biurety roztworu wodorotlenku sodowego, to z chwilą dodania całych  $10 \text{ cm}^3$  tego ostatniego roztworu, pierwotne zabarwienie roztworu kwasu azotowego zmieni się w sposób nagły z czerwonego na niebieski. To samo zajdzie, gdy do  $10 \text{ cm}^3$  roztworu wodorotlenku sodowego, zabarwionego lakmusem na niebiesko, dodawać będziemy roztworu kwasu azotowego. Z chwilą dodania  $10 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu, niebieskie zabarwienie pierwotnego roztworu w sposób nagły zamieni się na czerwone.

Mieszanina  $10 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu azotowego z  $10 \text{ cm}^3$  roztworu wodorotlenku sodowego nie wykazuje kwaśnego smaku i nie działa na węglany oraz na cynk. Utraciła ona przeto zarówno charakter kwasowy, jak i zasadowy.

Zasady zatem znoszą czyli z o b o j ę t n i a j ą własności kwasów i odwrotnie kwasy zobojętniają własności zasad. Wskutek tego działania zobojętniającego, z kwasów i zasad powstaje nowa kategoria połączeń chemicznych, zwanych s o l a m i.

W przypadku kwasu azotowego i wodorotlenku sodowego istota tego procesu zobojętniania wyraża się równaniem stechiometrycznem:



z którego wynika, że podczas zobojętniania kwasów zasadami powstają dwa nowe związki, a mianowicie: sól  $\text{NaNO}_3$ , czyli azotan sodowy oraz woda.



Sole mogą jednak powstawać w inny jeszcze sposób z kwasów, a mianowicie pod działaniem:

- 2) kwasów na tlenki metali np.



- 3) kwasów na węglany

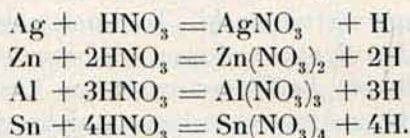


- 4) kwasów wprost na metale

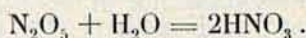


Ten ostatni sposób powstawania soli pod działaniem kwasów na metale jest najbardziej dla nich charakterystyczny i znamieny, wyświetla bowiem ich naturę chemiczną. Wynika z niego mianowicie, że sole można rozpatrywać jako kwasy, w których wodór kwasowy został zastąpiony przez metal.

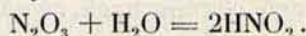
Ponieważ mamy metale jedno-, dwu-, trój- i czterowartościowe, przeto stosownie do wartościowości mogą one zastępować w kwasach 1, 2, 3 względnie 4 atomy wodoru. Zgodnie z tem można otrzymać np. następujące sole kwasu azotowego, czyli azotany:



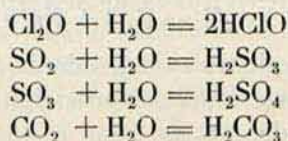
Poznawszy stosunek genetyczny soli do kwasów, możemy przejść obecnie do bliższego zapoznania się z wewnętrzną budową atomową kwasów. Widzieliśmy, że kwas azotowy powstawał przez połączenie bezwodnika azotowego  $\text{N}_2\text{O}_5$  z wodą:



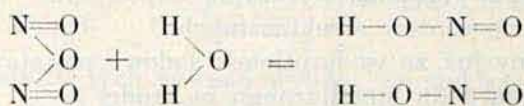
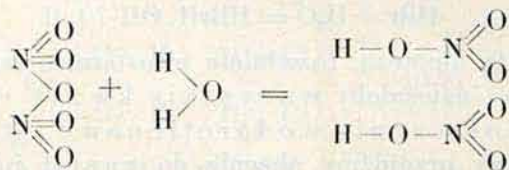
W analogiczny sposób powstaje z bezwodnika azotawego  $\text{N}_2\text{O}_3$  i wody kwas azotawy:



Podobnie i inne tlenki metaloidów, przyłączając wodę, tworzą połączenia o charakterze kwasowym, jak np.:

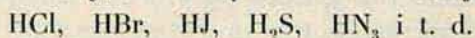


Wynikałoby stąd, że kwasy są to połączenia tlenków metaloidów z wodą, połączenia posiadające pewną charakterystyczną budowę atomową. Jaką jest ta budowa, okaże się, gdy powyższe reakcje wyrazimy zapomocą wzorów nie empirycznych, lecz wzorów strukturalnych, a mianowicie:



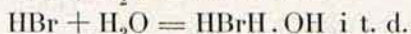
Ze wzorów tych wynika, że we wszystkich przytoczonych kwasach występuje to samo ugrupowanie atomowe H—O—, zwane grupą wodorotlenową, albo grupą hydroksylową. Kwasy te są zatem połączeniami tlenków metaloidów z wodą, zawierającymi jedną lub więcej grup wodorotlenowych.

Definicja ta nie obejmuje jednak wszystkich kwasów mineralnych, albowiem, jak to już poprzednio zaznaczyliśmy, istnieją również kwasy, które zupełnie nie zawierają tlenu, jak np.





⊗ Ponieważ jednak kwasy te wykazują swe kwasowe własności tylko w roztworach wodnych, przeto można przypuścić, że łączą się one z wodą, tworząc również połączenia wodorotlenowe, np.:



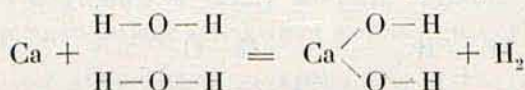
Zgodnie z tą hipotezą, rozwiniętą w ostatnich czasach przez Hantzschę, należałoby wszystkie kwasy rozpatrywać jako połączenia wodorotlenowe. ⊗

Zkolei rzeczy przejdźmy obecnie do zasad i rozpatrzmy sposoby ich powstawania, wyrażając odpowiednie reakcje od razu zapomocą wzorów strukturalnych.

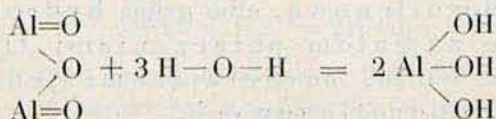
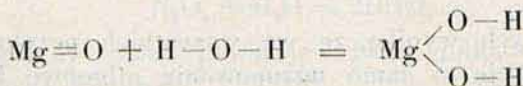
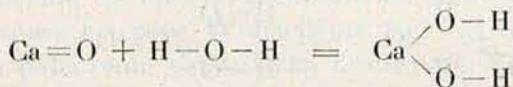
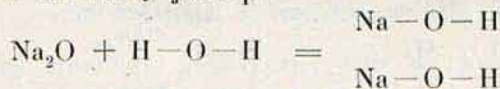
Widzieliśmy już, że wodorotlenek sodowy powstawał wprost pod działaniem sodu metalicznego na wodę



W analogiczny sposób powstają wodorotlenki wszystkich potasowców oraz niektórych wapniowców, jak np.



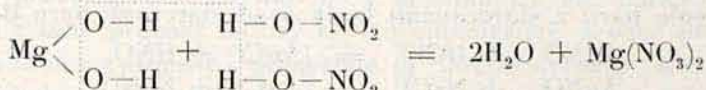
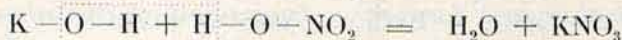
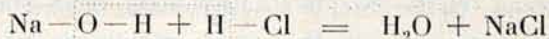
Wodorotlenki innych metali powstają zazwyczaj działaniem ich tlenków na wodę, jak np.:



Zasady (mineralne) są to zatem połączenia wodorotlenowe metali.

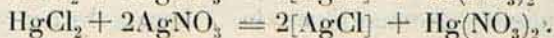
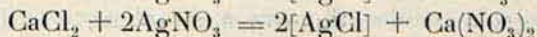
Wróćmy obecnie raz jeszcze do procesu zobojętniania kwasów zasadami i wyrażmy ten proces w szeregu konkretnych

przypadków odpowiedniami równaniami stechiometrycznymi, uwzględniając ich budowę wewnętrzną, jak np.:



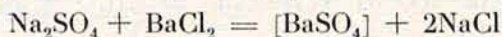
Ze wszystkich tych równań wynika, że podczas procesu zobojętniania zasad kwasami powstaje zawsze obok odpowiedniej soli woda. Powstaje ona, jak to wynika z przytoczonych powyżej równań, przez połączenie grupy wodorotlenowej zasad z wodorem kwasów. Należałoby stąd wyprowadzić wniosek, że w zasadach grupa wodorotlenowa jest dość luźno związana z odpowiednim metalem, w kwasach zaś wodór jest luźno związany z pozostałym kompleksem atomowym. Grupy OH i H są w związkach tych do tego stopnia luźno związane z pozostałymi atomami, że w pewnej mierze wiódą one byt samodziśny. Dlatego też wszystkie zasady, zawierające wspólną grupę OH, wykazują analogiczne własności i zachowanie chemiczne, a wszystkie kwasy, zawierające atomy wodoru luźno związane z pozostałymi kompleksami atomowymi, wykazują również wspólne cechy oraz analogiczne zachowanie, warunkowane właśnie obecnością tych grup.

Ten dualizm, ta niejako biegunowość budowy zasad i kwasów zaznacza się również i w zachowaniu soli, związków powstałych przez połączenie kwasów z zasadami. A więc sole tych samych kwasów, jak np. sole kwasu solnego HCl, czyli chlorki, zachowują się względem szeregu odczynników tak samo, jak i kwas solny. Np. z roztworami azotanu srebra  $\text{AgNO}_3$  dają one stale białe, serowate osady chlorku srebra AgCl.

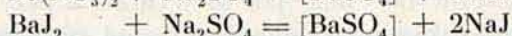
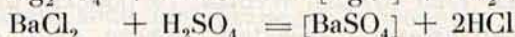
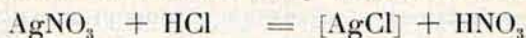




Podobnie wszystkie sole kwasu siarkowego reagują w identyczny sposób z rozpuszczalnymi solami baru, np. z chlorkiem baru, tworząc trudno rozpuszczalny biały osad siarczanu baru  $\text{BaSO}_4$ .



Sole tego samego metalu zachowują się identycznie względem szeregu odczynników, tak np. wszystkie sole srebra dają z roztworami chlorków biały osad chlorku srebra  $\text{AgCl}$ , a wszystkie sole baru z siarczanami biały osad siarczanu baru  $\text{BaSO}_4$ :



Analogicznych przykładów moglibyśmy przytoczyć całe setki, ale i te nieliczne wystarczą w zupełności do wykazania, że i w solach atomy metali oraz związane z nimi reszty kwasowe wiodą w pewnej mierze byt odrębny, samoistny, niezależny, zwłaszcza jeżeli związki te rozpuścimy w wodzie.

Wszystko, cośmy dotychczas powiedzieli o zachowaniu się kwasów, zasad oraz soli dotyczy przede wszystkim zachowania się tych związków w roztworach, a w szczególności w roztworach wodnych. Ale nie tylko w wodnych roztworach. W analogiczny sposób zachowują się kwasy, zasady i sole w roztworach wielu innych cieczy, jak np. ciekłego amoniaku, dwutlenku siarki, cyjanowodoru i t. p.

Fakt ten dowodzi sam przez się, że podczas procesu rozpuszczania kwasów, zasad i soli w wodzie i wielu innych cieczach mamy do czynienia nie tylko z daleko posuniętym rozdrobnieniem tych substancyj, nie tylko z ich przejściem ze stałego stanu skupienia w stan ciekły, lecz nadto z osłabieniem i rozluźnieniem pewnych wiązań międzatomowych w drobinach tych związków. W szczególności w kwasach osłabia się wiązanie pomiędzy atomami wodoru, a pozostałym kompleksem atomowym, w zasadach rozluźnia się wiązanie pomiędzy grupą wodorotlenową, a metalem, w solach zaś wiązania pomiędzy atomami metalu, a resztą kwasową.



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-