

Uwzględnienie danych termochemicznych we wzorach chemicznych odtwarza zatem tylko w grubym przybliżeniu, t. j. w ogólnych zarysach energetyczną stronę tych procesów. Będziemy się jednak starali w dalszym ciągu tych wykładów przytaczać owe dane termochemiczne dla każdej ważniejszej reakcji chemicznej, ponieważ w znacznej mierze charakteryzują one te procesy.

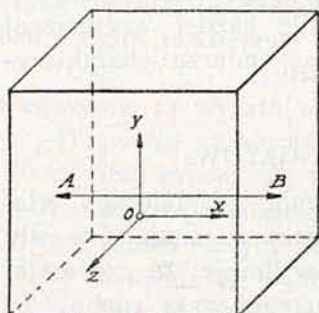
5. KINETYCZNA TEORIA GAZÓW.

☒ W celu pogładowego wytłumaczenia zasadniczych własności gazów (np. wywieranego przez gazy ciśnienia) i w celu wyprowadzenia »praw gazów« fizyka przyjmuje, że cząsteczki gazów znajdują się w bezustannym postępowym ruchu. Ta hipoteza, która odegrała ważną rolę w rozwoju naszych poglądów na własności cząsteczek i atomów, znana jest pod nazwą »kinetycznej teorii gazów«. W podobny sposób, jak hipoteza atomistyczna pozwoliła nam w sposób pogładowy wyprowadzić zasadnicze prawa chemii, tak kinetyczna teoria pozwoliła nam uzmysłwić sobie istotę zasadniczych praw gazów. ☒

☒ Dla zapoznania się z tą teorią wyobraźmy sobie sześcian, w którym zawarta jest jedna gramocząsteczka doskonałego gazu (rys. 65, str. 162). Przypuśćmy, że składa się ona z N cząsteczek, z których każda posiada masę m . Cząsteczki te według teorii kinetycznej znajdują się w ciągłym ruchu, biegną w najrozmaitszych kierunkach, uderzają się o siebie na podobieństwo kul bilarдовых, odskakują, znów uderzają o inne cząsteczki, słowem masa cząsteczek gazu — to układ podobny do roju pszczół, wpędzonych do zamkniętego naczynia. Cząsteczki, które znajdują się w pobliżu ścian sześcianu, uderzają o nie, a w wyniku znacznych ilości uderzeń, ściana otrzymuje pewien impuls, który nazywamy »ciśnieniem gazu«. ☒

☒ Spróbujmy obliczyć to ciśnienie. Zadanie to nielatwe ze względu na to, że cząsteczki gazu poruszają się we wszystkich możliwych kierunkach przestrzennych. Mechanika uczy jednak, że każdy kierunek ruchu daje się sprowadzić do trzech kierunków zasadniczych, odpowiadających prostokątnym współrzędnym przestrzennym OX , OY i OZ . Czyli — wyrażając się obrazowo — możemy przypuścić, że ze wszystkich N cząsteczek gazu, jedna trzecia odbywa ruch w kierunku pozio-

mym OX , jedna trzecia w kierunku pionowym OY i jedna trzecia w kierunku prostopadłym do powierzchni rysunku, czyli w kierunku oznaczonym przez linię OZ . ☒



Rys. 65
Kinetyczna teoria gazów.

☒ Rozważmy teraz ruch pojedynczej cząsteczki, poruszającej się w kierunku poziomym wzdłuż linii AB . Skoro cząsteczka ta uderzy w punkcie B o ścianę, to wywoła ona impuls, którego wielkość będzie się równała:

$$2mu,$$

jeśli u oznacza średnią szybkość pojedynczej cząsteczki gazu w danych warunkach. Po tym uderzeniu, odskoczy ona i dobiegnie do przeciwległej ściany, o którą uderzy w punkcie

A , znów odskoczy, powtórnie uderzy o ścianę przeciwną w B i t. d. ☒

☒ Teraz obliczmy, ile czasu minie pomiędzy dwoma uderzeniami rozpatrywanej przez nas cząsteczki w punkt B . Jeżeli długość boku sześcianu wynosi a cm, to cząsteczka musi pomiędzy dwoma uderzeniami o ten sam punkt odbyć drogę:

$$2a \text{ cm.}$$

Że zaś w ciągu 1 sekundy odbywa ona drogę równą u cm (gdyż tyle wynosi podług założenia szybkość jej ruchu), więc czas potrzebny na przejście drogi $2a$ cm wynosić powinien

$$\frac{2a}{u} \text{ sekund. } \text{☒}$$

☒ Odwrotnie więc ilość uderzeń cząsteczki w miejscu B wyniesie w ciągu jednej sekundy:

$$\frac{u}{2a}.$$

Każde uderzenie wywołuje impuls równy $2mu$, więc w wyniku wszystkich uderzeń, zachodzących w ciągu 1 sekundy otrzymamy impuls ogólny:

$$\frac{2mu^2}{2a} = \frac{mu^2}{a}.$$

Że zaś ruch jednokierunkowy wzdłuż osi OX odbywa w sumie

$\frac{1}{3}N$ cząsteczek, przeto ogólne ciśnienie, wywołane przez uderzenia wszystkich tych cząsteczek na ścianę B , wyniesie

$$\frac{1}{3} \cdot \frac{Nmu^2}{a}. \quad \boxtimes$$

\boxtimes Uwzględniając to, że powierzchnia tej ściany sześcianu wynosi $a^2 \text{ cm}^2$, obliczymy, że ciśnienie cząsteczek gazu na 1 cm^2 powierzchni (które oznaczymy literą p) wynosić powinno:

$$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{Nmu^2}{a} \cdot \frac{1}{a^2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{Nmu^2}{a^3}.$$

Zwróćmy wreszcie uwagę na to, że a^3 równa się objętości sześcianu v , wówczas otrzymamy zasadnicze równanie teorii kinetycznej gazów:

$$(1) \quad pv = \frac{1}{3} Nmu^2. \quad \boxtimes$$

\boxtimes Z tego równania możemy łatwo wyprowadzić szereg ważnych wniosków.

1). W równaniu (1) N oznacza ilość cząsteczek, m — masę poszczególnych cząsteczek, wreszcie u — średnią jej szybkość. Wszystkie te wielkości pozostają stałe w stałej temperaturze. Więc i iloczyn ich musi być stały, czyli

$$pv = \text{stałe},$$

zgodnie z prawem Boyle-Mariotte'a (str. 122).

2). W miarę podwyższania temperatury szybkość ruchu cząsteczek ulegać będzie zmianie. Załóżmy, jako najprostsze przypuszczenie, że energia kinetyczna cząsteczki E pozostanie w stosunku prostym do temperatury bezwzględnej T , czyli

$$E = \text{stała} \cdot T. \quad \boxtimes$$

\boxtimes Wiemy z mechaniki, że energia kinetyczna ciała, znajdującego się w ruchu, równa się połowie iloczynu z masy przez szybkość w kwadracie. Więc

$$E = \frac{1}{2} mu^2 = \text{stała} \cdot T.$$

Stąd wynika, że

$$pv = \frac{1}{3} Nmu^2 = \frac{2}{3} N \cdot \text{stała} \cdot T,$$

czyli że iloczyn pv jest wprost proporcjonalny do temperatury bezwzględnej, zgodnie z prawem Gay-Lussaca (str. 124). \boxtimes

\boxtimes 3). Porównajmy teraz dwa gazy, A i B , które w jednakowej temperaturze T i pod jednakowym ciśnieniem p zajmują

jednakową objętość v . Wówczas otrzymamy na podstawie równania (1):

$$\begin{aligned} \text{dla gazu } A: \quad p v &= \frac{1}{3} N_1 m_1 u_1^2 \\ \text{dla gazu } B: \quad p v &= \frac{1}{3} N_2 m_2 u_2^2. \end{aligned}$$

Poprzednio założyliśmy (2), że energia kinetyczna cząsteczek jakiegokolwiek gazu zależy wyłącznie od temperatury. Zatem w jednakowej temperaturze:

$$\begin{aligned} \text{dla gazu } A: \quad E_1 &= \frac{1}{2} m_1 u_1^2 \\ \text{dla gazu } B: \quad E_2 &= \frac{1}{2} m_2 u_2^2. \\ \text{Ponieważ} \quad E_1 &= E_2 \\ \text{przeto} \quad \frac{1}{2} m_1 u_1^2 &= \frac{1}{2} m_2 u_2^2. \end{aligned}$$

Zestawiając ten wynik z równaniami otrzymanymi dla iloczynu $p v$, dochodzimy do wniosku, że

$$\frac{N_1 m_1 u_1^2}{N_2 m_2 u_2^2} = 1$$

czyli

$$N_1 = N_2$$

albo słowami: ilość cząsteczek dwóch jakichkolwiek gazów jest jednakowa w jednakowych objętościach (w jednakowych warunkach temperatury i ciśnienia). Wynik ten potwierdza słuszność zasady Avogadry (str. 155). ☒

☒ 4). Postaramy się obliczyć ciepło właściwe gazu doskonałego na zasadzie teorii kinetycznej. W celu ogrzania jednej gramocząsteczki gazu o 1° należy zużyć ilość ciepła, która

- a) zwiększy energję ruchu cząsteczkowego,
- b) wykona pewną pracę zewnętrzną, niezbędną do przezwyciężenia ciśnienia atmosfery podczas rozszerzania się gazu.

Zwiększenie energii ruchu cząsteczkowego będzie dwojakięgo rodzaju. Pewna część dodanej przez nas energii będzie zużyta na powiększenie szybkości ruchu postępowego cząsteczek, inna zaś część energii cieplnej będzie zużyta na powiększenie szybkości ruchu obrotowego poszczególnych atomów, wchodzących w skład cząsteczki. ☒

☒ Rozpatrzmy tutaj przypadek najprostszyszy gazu jednoatomowego, czyli takiego, którego cząsteczki składają się z pojedynczych atomów. W tym przypadku całkowita ilość dodanej energii wewnętrznej zostanie zużyta na powiększenie ruchu postępowego poszczególnych cząsteczek. Ilość tę łatwo możemy obliczyć. Jeżeli oznaczmy

szybkość ruchu postępowego cząsteczki przez u , masę jej przez m , wówczas energia kinetyczna pojedynczej cząsteczki równać się będzie

$$\frac{1}{2} m u^2,$$

a energia kinetyczna wszystkich N cząsteczek, zawartych w jednej gramocząsteczce gazu, powinna się równać:

$$\frac{1}{2} N m u^2.$$

W temperaturze zatem 0° (podług skali zwykłej) energia kinetyczna gazu wynosi:

$$E_0 = \frac{1}{2} N m u_0^2.$$

W temperaturze zaś 1° energia kinetyczna wynosi:

$$E_1 = \frac{1}{2} N m u_1^2$$

(u_0 = szybkość cząsteczek w temperaturze 0° , u_1 = szybkość cząsteczek w temperaturze 1°). W ten sposób ilość ciepła, zużyta na zwiększenie energii wewnętrznej jednej gramocząsteczki gazu podczas jego ogrzewania od 0° do 1° , wynosić powinna:

$$Q_1 = E_1 - E_0 = \frac{1}{2} N m (u_1^2 - u_0^2). \quad \boxtimes$$

⊠ Z drugiej zaś strony praca zewnętrzna A , wykonana przez rozszerzenie się gazu podczas ogrzewania, równać się powinna iloczynowi z ciśnienia gazu przez zmianę objętości. Jeżeli oznaczymy ciśnienie gazu przez p , objętość gramocząsteczki gazu w 0° — przez v_0 , objętość zaś w 1° — przez v_1 , wówczas

$$A = p (v_1 - v_0) = p v_1 - p v_0.$$

Na zasadzie równania (1):

$$p v_1 = \frac{1}{3} N m u_1^2$$

$$p v_0 = \frac{1}{3} N m u_0^2,$$

a więc:

$$A = \frac{1}{3} N m u_1^2 - \frac{1}{3} N m u_0^2 = \frac{1}{3} N m (u_1^2 - u_0^2). \quad \boxtimes$$

⊠ Ogólna zatem ilość energii, niezbędna do ogrzania jednej gramocząsteczki gazu od 0° do 1° pod stałym ciśnieniem, czyli t. zw. »ciepło cząsteczkowe (drobinowe) gazu pod stałym ciśnieniem« (które oznaczamy przez iloczyn Mc_p) równać się będzie:

$$Mc_p = Q_1 + A = \frac{1}{2} N m (u_1^2 - u_0^2) + \frac{1}{3} N m (u_1^2 - u_0^2)$$

czyli $Mc_p = \frac{5}{6} N m (u_1^2 - u_0^2).$

Jeżeli natomiast ogrzejemy gramocząsteczkę gazu o 1° w stałej objętości, wówczas zużyjemy tę tylko ilość ciepła, która potrzebna jest do zwiększenia energii wewnętrznej gazu. Praca zewnętrzna w tym przypadku nie będzie wykonana, po-

nieważ objętość gazu nie ulegnie zmianie. Oznaczmy »ciepło cząsteczkowe gazu w stałej objętości« przez iloczyn Mc_v , wówczas

$$Mc_v = Q_1 = \frac{1}{2} Nm (u_1^2 - u_0^2).$$

$$\text{Zatem } \frac{c_p}{c_v} = \frac{\frac{5}{6} Nm (u_1^2 - u_0^2)}{\frac{1}{2} Nm (u_1^2 - u_0^2)} = \frac{5}{3} = 1,66. \quad \text{[*]}$$

[*] W rzeczywistości Kundt oznaczył stosunek ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem i w stałej objętości $\frac{c_p}{c_v}$ dla pary rtęci jako gazu, którego cząsteczki składają się z pojedynczych atomów (co stwierdzono zapomocą oznaczenia gęstości pary) i otrzymał wartość równą tej, która wynika z kinetycznej teorii gazów, czyli 1,66. I ten zatem postulat teorii został udowodniony doświadczalnie.

Znaleziono następnie tę samą wartość liczbową stosunku ciepła właściwego dla t. zw. »gazów szlachetnych«, co pozwoliło oznaczyć ciężary atomowe tych gazów, nie wstępujących w związku z innymi pierwiastkami. [x]

[*] 5). Względne szybkości cząsteczek gazu łatwo można obliczyć z zasadniczego równania (1). Przyjmijmy dla gazu A ilość cząsteczek w gramocząsteczce $= N_1$, masę cząsteczki $= m_1$ i średnią szybkość $= u_1$. Dla gazu B odpowiednie wielkości wynoszą: N_2 , m_2 i u_2 . Otrzymamy wówczas w jednakowej temperaturze i pod jednakowym ciśnieniem:

$$\text{dla gazu } A: \quad p v = \frac{1}{3} N_1 m_1 u_1^2$$

$$\text{dla gazu zaś } B: \quad p v = \frac{1}{3} N_2 m_2 u_2^2,$$

$$\text{czyli} \quad N_1 m_1 u_1^2 = N_2 m_2 u_2^2.$$

Oczywiście iloczyn Nm równa się ciężarowi cząsteczkowemu badanego gazu. A więc

$$N_1 m_1 = M_1 \text{ i } N_2 m_2 = M_2$$

(jeżeli M_1 i M_2 oznaczać będą ciężary cząsteczkowe obu gazów). Zatem

$$\frac{M_1 u_1^2}{M_2 u_2^2} = 1$$

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}. \quad \text{[*]}$$

[*] W istocie już Graham wykrył doświadczalnie t. zw. »prawo wypływu gazów«, głoszące, że szybkości wypływu gazów są odwrotnie proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego z ich gęstości. Prawo to ilustruje następująca tabliczka, w której gęstość i czas wypływu powietrza przyjęto za jednostkę.

| Nazwa gazu | \sqrt{d} | $\frac{1}{\sqrt{u}}$ |
|-----------------|------------|----------------------|
| powietrze | 1 | 1 |
| wodór | 0,263 | 0,276 |
| azot | 0,986 | 0,986 |
| tlen | 1,051 | 1,053 |
| dwutlenek węgla | 1,237 | 1,203 |

Widzimy więc, że prawo Grahama również znakomicie zgadza się z postulatami teorii kinetycznej gazów. ☒

☒ 6). Bez względu na szybkości cząsteczek gazów łatwo również obliczyć z zasadniczego równania (1):

$$p\nu = \frac{1}{3} Nmu^2$$

uwzględniając, że $Nm = M_1$ i że $p\nu = RT$. Stąd

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

Wielkość R w jednostkach bezwzględnych (cm, gr, sek.) równa się $83,13 \cdot 10^6$. W temperaturze 0° (czyli 273° bezwzgl.) otrzymamy przeto wzór następujący:

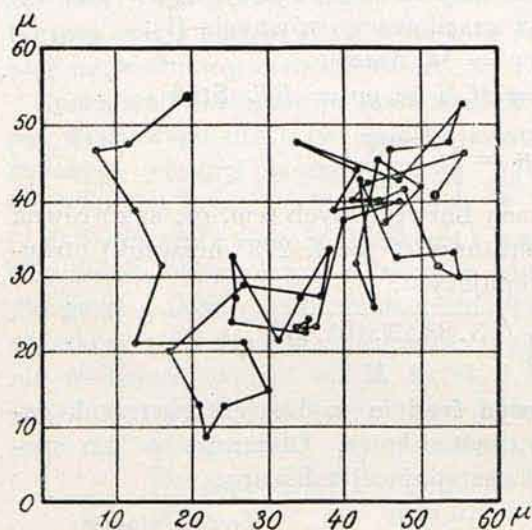
$$u = \sqrt{\frac{3 \cdot 83,13 \cdot 10^6 \cdot 273}{M}},$$

z którego możemy obliczyć średnie szybkości cząsteczek gazów, znając ich ciężary cząsteczkowe. Obliczone w ten sposób liczby podane są w następującej tabliczce:

| Nazwa gazu. | Szybkość cząsteczek. u | Średnia długość swobodnej drogi. L |
|-------------------|-----------------------------|--|
| wodór | 1837 m/sek. | 178 p.p. |
| azot | 492 » | 95 » |
| tlen | 461 » | 103 » |
| argon | 424 » | 100 » |
| dwutlenek węgla . | 394 » | 63 » |
| chlor | 310 » | 46 » ☒ |

☒ 7). Stała Avogadry. Przypatrując się szybkościom, podanym w powyższej tabliczce, musimy zauważyć, że są one zadziwiająco wielkie, w szczególności, jeżeli je porównamy z szybkościami, z jakimi np. cząsteczki gazu dyfundują, czyli przenikają wzajemnie. Ta rzekoma niezgodność rzeczywistej szybkości podczas dyfuzji z szybkościami cząsteczek,

obliczonemi na zasadzie kinetycznej teorii, wynika stąd, że w rzeczywistości cząsteczka gazu nigdy (za wyjątkiem bardzo wielkich rozcieńczeń) nie może poruszać się swobodnie, lecz spotyka się po drodze z sąsiednimi cząsteczkami, uderza o nie, odskakuje, zmienia kierunek ruchu, znów uderza o sąsiednią cząsteczkę, ponownie zmienia kierunek ruchu i t. d. Możemy sobie wyobrazić, jak złożona jest ta droga, jeżeli zbadamy pod mikroskopem (albo ultramikroskopem) ruch, wykonywany przez małe ciała zawieszone w cieczach, znany pod nazwą ruchu Browna. Na rys. 66 wyznaczono zygzakowatą drogę, prze-



Rys. 66.

Droga przebyta przez poszczególną cząstkę mastyki wskutek t. zw. ruchu Browna.

bytą przez pojedynczą cząstkę mastyki, zawieszoną w spirytusie. Widzimy stąd, że i cząsteczka gazu może poruszać się swobodnie tylko w niezmiernie krótkim przeciągu czasu i tylko wtedy wykonywa ruch w jednym kierunku. Na zasadzie badań dyfuzji gazów udało się oznaczyć ową »średnią długość swobodnej drogi« pojedynczej cząsteczki. Otrzymane w ten sposób liczby zesta-

wiliśmy w tabelce obok danych liczbowych szybkości cząsteczek. ⊗

⊗ Znając wielkość »średniej długości swobodnej drogi« L i wielkość średnicy cząsteczki gazu D , Clausius i potem Maxwell obliczyli stosunek tych wielkości do objętości gazu. W szczególności Maxwell doszedł do wniosku, że objętość v równać się powinna:

$$v = \sqrt{2} N \pi D^3 L.$$

Z drugiej zaś strony na podstawie znanych reguł geometrycznych łatwo obliczyć objętość pojedynczej cząsteczki:

$$v = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2} \right)^3 = \frac{1}{6} \pi D^3.$$

Stąd ogólna objętość wszystkich cząsteczek gazu:

$$b = \frac{1}{6} \pi N D^3.$$

Dzieląc tę wielkość przez v , otrzymamy

$$\frac{b}{v} = \frac{D}{6 \sqrt{2} L}$$

albo:

$$D = 6 \sqrt{2} L \frac{b}{v}.$$

Średnicę pojedynczej cząsteczki D można obliczyć, znając stosunek $\frac{b}{v}$, czyli stosunek »rzeczywistej« objętości gazu zajmowanej przez materję do »ogólnej«, czyli widocznej objętości gazu, składającej się z objętości cząsteczek b i z »międzycząsteczkowej przestrzeni« (str. 127). ☒

☒ Obliczenia tego dokonał po raz pierwszy Loschmidt, wychodząc z założenia, że »rzeczywista objętość materji« gazu odpowiadać powinna objętości, którą gaz zajmuje w stanie skroplonym. W ten sposób po raz pierwszy obliczona została bezwzględna wielkość cząsteczki, a także ilość cząsteczek N substancji, zawarta w 1 gramocząsteczce. Wdzieliśmy bowiem, że objętość gazu v równa się:

$$v = \sqrt{2} N \pi D^3 L.$$

Objętość 1 gramocząsteczki gazu wynosi 22412 cm³. Więc

$$N = \frac{22412}{\sqrt{2} \pi L D^3} = \frac{5046}{L D^3}.$$

Ta ważna stała, jednakowa dla wszystkich substancyj (na zasadzie hipotezy Avogadry), nazywa się stałą Avogadry (często również stałą Loschmidta). Poniższa tabelka zawiera wielkości średnicy cząsteczek rozmaitych gazów i obliczoną na tej podstawie stałą Avogadry. ☒

| ☒ Nazwa gazu | Średnia długość swobodnej drogi L | Średnica cząsteczki D | Stała Avogadry N |
|-----------------|--|----------------------------|--------------------------|
| wodór | 178 μ | 0,21 μ | $6,4 \cdot 10^{23}$ |
| tlen | 103 » | 0,26 » | $7,2 \cdot 10^{23}$ |
| azot | 95 » | 0,28 » | $6,8 \cdot 10^{23}$ |
| argon | 100 » | 0,25 » | $8,1 \cdot 10^{23}$ |
| dwutlenek węgla | 63 » | 0,29 » | $9,5 \cdot 10^{23}$ |
| chlor | 46 » | (0,19 ») | ($30,4 \cdot 10^{23}$) |
| | | | $N = 7,6 \cdot 10^{23}$ |

Znacznie później udało się sprawdzić tę ważną stałą rozmaitemi metodami doświadczalnemi. Otrzymane liczby nie różniły się jednak zasadniczo od powyższej. Za najdokładniejszą uważać należy liczbę:

$$N = 6,062 \cdot 10^{23}. \quad \boxtimes$$

6. DWUTLENEK WODORU. ZWIĄZKI EGZO-I ENDOTERMICZNE.

Woda, której poświęciliśmy tyle czasu, nie jest jedynem tylko połączeniem wodoru z tlenem. W r. 1818 francuski chemik Thénard odkrył drugi związek tych pierwiastków, nazwany przez niego dwutlenkiem wodoru, nadtlenkiem wodoru, albo wodą utlenioną. Wodór i tlen wchodzi w skład tego związku w stosunku wagowym 1,008:16,0, a że jego ciężar drobinowy wynosi 34,016, przeto skład dwutlenku wodoru wyraża się wzorem H_2O_2 .

Thénard otrzymał dwutlenek wodoru działaniem mocnych kwasów na dwutlenek baru. Najlepiej użyć do tej reakcji rozcieńczonego kwasu siarkowego, wówczas reakcja odbywa się podług następującego wzoru:



Powstający w tej reakcji siarczan baru ($BaSO_4$) nie rozpuszcza się w wodzie i wskutek tego wydziela się z roztworu w postaci białego osadu. Po odsączeniu otrzymujemy więc roztwór dwutlenku wodoru w wodzie. Sposób ten jest stosowany czasami i obecnie w celu otrzymywania dwutlenku wodoru. Zamiast nadtlenku baru używa się jednak częściej nadtlenków innych metali, np. dwutlenku sodu, Na_2O_2 . Reakcja przebiega wtedy w sposób podobny jak z dwutlenkiem baru, a mianowicie:



W stanie czystym dwutlenek wodoru jest cieczą niebieskawą, syropową, prawie półtora razy cięższą od wody ($d_4^\circ = 1,463$), krzepnącą w temperaturze $-1,7^\circ$, a wrzącą pod ciśnieniem 47 mm Hg w temperaturze $80,2^\circ$ (przy 760 mm Hg — $t_w = 152,1$). Dwutlenek wodoru jest przeto związkiem o wiele mniej lotnym od wody.

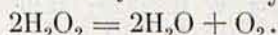
Otrzymanie go w stanie czystym nasuwa znaczne trudności i jest połączone z pewnem niebezpieczeństwem, ponieważ chemicznie czysty dwutlenek wodoru rozkłada się samorzutnie w sposób nagły i wybuchowy.

Dwutlenek wodoru miesza się z wodą w każdym dowolnym stosunku wagowym, a wodne roztwory rozkładają się o wiele powolniej, aniżeli czysty dwutlenek wodoru. Dlatego też w handlu można otrzymać tylko wodne roztwory dwutlenku wodoru, najczęściej 3%, względnie 30%, ten ostatni roztwór znany jest pod nazwą »perhydrolu«.

W wyższych temperaturach roztwory te rozkładają się jednak tak szybko, że rozkład można z łatwością zademonstrować. Jeśli bowiem ogrzewać wodny roztwór dwutlenku wodoru zebrany w rurce szklanej nad rtęcią, z roztworu tego pocznie wydzielać się gaz, w którym łatwo poznamy tlen.

Różne substancje stałe, jak np. czerń platynowa, węgiel drzewny, braunsztyn (MnO_2) przyspieszają ten samorzutny rozkład dwutlenku wodoru w sposób katalityczny. Wykonując doświadczenia tej reakcji, można z łatwością stwierdzić, iż towarzyszy jej wydzielanie się znacznych ilości ciepła.

Istota procesu rozkładu dwutlenku wodoru polega na rozkładzie tego związku na wodę oraz wolny tlen



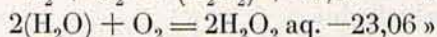
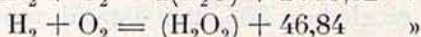
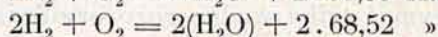
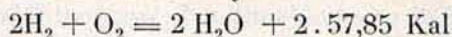
Proces ten jest wybitnie egzotermiczny, towarzyszy mu bowiem wydzielanie się wielkich ilości ciepła, a mianowicie



Dwutlenek wodoru jest przeto, w przeciwieństwie do wody, związkiem wybitnie endotermicznym, powstającym z wody i tlenu z nakładem energii. Okoliczność ta tłumaczy nam w zupełności jego odmienne w porównaniu do wody zachowanie się. Woda jest bowiem połączeniem nadzwyczaj trwałem, połączeniem, które dopiero w temperaturach leżących powyżej 1500° zaczyna się częściowo rozkładać na pierwiastki składowe. Woda była jednak związkiem wybitnie egzotermicznym, jej ciepło powstawania wynosi bowiem 68,52 Kal na gramocząsteczkę. Dwutlenek wodoru jest natomiast wprawdzie również związkiem egzotermicznym, ale jego ciepło powstawania z wody i tlenu wynosi —23,06 Kal na gramocząsteczkę, dlatego też rozkłada się samorzutnie już w zwykłej temperaturze. W stanie czystym dwutlenek wodoru rozkłada się nawet w sposób wybuchowy; rozkład raz zapoczątkowany, przebiega wskutek towarzyszącego mu wydzielania się ciepła, a zatem wskutek wzrostu temperatury, w tempie coraz to szybszem.

W celu uwidocznienia stosunków termochemicznych wody

i dwutlenku wodoru względem ich pierwiastków, przytoczę tutaj kilka równań termochemicznych:



W równaniach stechiometrycznych będziemy oznaczali na przyszłość zapomocą nawiasów półkolistych substancje w stanie ciekłym, zapomocą zaś nawiasów prostokątnych substancje w stanie stałym, wreszcie zapomocą dopisku aq. substancje w stanie roztworu wodnego.

W analogiczny sposób zachowują się i inne związki endotermiczne, — i one również ulegają z łatwością rozkładowi samorzutnemu, który niejednokrotnie może przebiegać w sposób bardzo gwałtowny — wybuchowy.

Materiały wybuchowe są albo związkami wybitnie endotermicznymi, albo też mieszaninami substancyj zdolnych do reagowania ze sobą w wyższej temperaturze, wydzielającymi przytem znaczne ilości ciepła oraz wytwarzającymi gazowe produkty rozkładu, zajmujące znaczną objętość.

CHARAKTER CHEMICZNY.

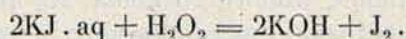
Dwutlenek wodoru, będąc związkiem nietrwałym, łatwo rozkładającym się na wolny tlen i to w dodatku na tlen atomowy, jak to wynika z równania



jest środkiem silnie utleniającym, działającym znacznie energiczniej aniżeli zwykły wolny tlen.

Zdolność tę można wykazać wykonywując następujące np. doświadczenia:

1). Jeżeli do roztworu jodku potasu, zadanego roztworem skrobi, dodać kilka kropel roztworu dwutlenku wodoru (zadanego siarczanem żelazawym), to dwutlenek utleni jodek potasu na wolny jod, który zabarwia skrobię na niebiesko



2). Niebieski roztwór indyga, zadany małą ilością siarczanu żelazawego, odbarwia się działaniem dwutlenku wodoru wskutek utleniania.

3). Kwas chromowy H_2CrO_4 utlenia się pod działaniem dwutlenku wodoru na nietrwały kwas nadchromowy (HCrO_5)



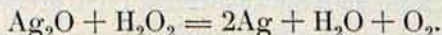
zabarwiony na niebiesko. Jeśli przeto do roztworu dwutlenku wodoru, zakwaszonego kwasem siarkowym, dodać eteru oraz kilka kropel kwasu chromowego (albo dwuchromianu potasu), a następnie mieszaninę tę silnie skłócić, to eter zabarwi się na niebiesko, ponieważ kwas nadchromowy rozpuszcza się w nim obficie, aniżeli w czystej wodzie.

Najczulszym odczynnikiem na dwutlenek wodoru jest kwas tytanowy. Jeżeli roztwór kwasu tytanowego w kwasie siarkowym zadać wodą, zawierającą ślady dwutlenku wodoru, to występuje żółte zabarwienie, wywołane powstawaniem kwasu nadtytanowego H_2TiO_4 . Reakcja ta jest tak czuła, że można zapomocą kwasu tytanowego wykazać ilości dwutlenku wodoru, wynoszące nie więcej jak $\frac{1}{2\,000\,000}$ gr w 1 gramie wody.

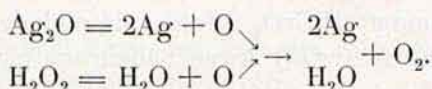
Wskutek tego działania utleniającego, dwutlenek wodoru znalazł praktyczne zastosowanie w technice, zarówno jak i w medycynie. Rozcieńczone jego wodne roztwory stosują się w medycynie, jako środek utleniający do dezynfekcji ran, do przepłukiwania jamy ustnej oraz jako antydotum przy zatruciach fosforem i kwasem pruskim. W technice jest stosowany do bielenia substancyj wrażliwych na działanie chloru, jak np. jedwabiu, kości słoniowej, piór strusich oraz włosów, wreszcie do odnawiania szerniałych obrazów olejnych.

Pierwszy Thénard zastosował dwutlenek wodoru do odświeżania szerniałych obrazów olejnych. Działanie dwutlenku wodoru polega na tem, że biel ołowiowa, szerniała wskutek zamiany na siarczki ołowiu, utlenia się na biały siarczan ołowiu.

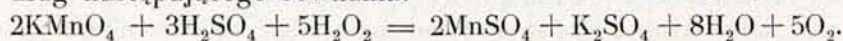
W pewnych szczególnych przypadkach dwutlenek wodoru wywiera działanie nie utleniające, lecz odtleniające. Tak np. tlenek srebra, zadany roztworem dwutlenku wodoru, redukuje się na srebro metaliczne:



Tego rodzaju działania redukcyjne zachodzą wtedy, gdy substancje, na które działa dwutlenek wodoru, są połączeniami tlenowymi, równie nietrwałymi, jak sam dwutlenek wodoru. Wówczas tlen atomowy obu związków wykazuje tendencję do utworzenia stałszej drobiny tlenowej



Podobnie nadmanganian potasu KMnO_4 zostaje odtleniany zapomocą dwutlenku wodoru do soli manganowych podług następującego równania:



Reakcja ta przebiega łatwo w zwykłej temperaturze i dlatego znakomicie nadaje się do ilościowego oznaczania dwutlenku wodoru.

7. OZON. ZJAWISKA ALOTROPII. STATUS NASCENDI.

Poza zwykłym tlenem, występującym w powietrzu atmosferycznym, którego drobina składa się z dwóch atomów (O_2), istnieją jeszcze inne odmiany tego samego pierwiastka. Jedną z najdawniej poznanych jest ozon.

Już w r. 1785 fizyk holenderski van Marum zauważył, że podczas wyładowań iskrowych silnej maszyny elektrycznej, wydziela się charakterystyczny zapach, podobny do tego, jaki wyczuwamy w powietrzu po gwałtownej burzy, połączonej z wyładowaniami elektrycznymi. Ten sam zapach zaobserwowano również podczas elektrolizy wody zakwaszonej oraz podczas powolnego utleniania fosforu. Przypisywano go początkowo jakiemuś nieuchwytnemu związkowi tlenu z wodorem.

Dopiero w r. 1840 chemik bazylejski Schönbein zwrócił baczniejszą uwagę na zapach ten oraz na warunki jego powstawania. Kierując się zmysłem powonienia zdołał on wykazać, iż zapach ten występuje podczas całego szeregu najprzeróżniejszych procesów chemicznych, zachodzących jedynie tylko w obecności tlenu, jak np. podczas wyładowań elektrycznych w powietrzu lub w czystym tlenie, podczas elektrolizy wody, podczas powolnego spalania fosforu oraz podczas utleniania mnóstwa substancyj organicznych.

Ze względu na to, że we wszystkich tych procesach był obecny tlen, Schönbein wywnioskował, że zapach jest cechą pewnej odmiany tlenu, którą nazwał ozonem, od *ὄζειν* — pachnieć (wonieć).

Ozon różni się od zwykłego tlenu tem przedewszystkiem, iż jest bardziej chemicznie czynny, wywołuje bowiem już w zwykłej temperaturze takie działania utleniające, jakich nie

może skutecznie zwykły tlen. Ozon można otrzymać zapomocą cichych wyładowań elektrycznych, wykonywanych w ozonizatorze Siemens'a, składającym się z dwóch koncentrycznie umieszczonych rurek szklanych, pokrytych powłoką stanjową, lub też w ozonizatorze Berthelota w którym rolę powłoki stanjowej spełnia rozcieńczony roztwór kwasu lub soli.

Działanie utleniające ozonu można zademonstrować np. zapomocą następujących doświadczeń:

- 1) metaliczna powierzchnia rtęci oraz srebra, wystawiona na działanie powietrza ozonizowanego, traci swój połysk i pokrywa się powłoką tlenku;
- 2) ozonizowane powietrze utlenia roztwór jodku potasu na jod;
- 3) ozonizowane powietrze odbarwia roztwór indyga;
- 4) ozonizowane powietrze barwi alkoholowy roztwór żywicy gwajakowej na niebiesko i t. d.

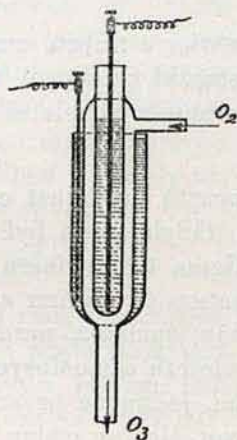
Ilość tlenu, zamienionego na ozon w ozonizatorze, zależy w znacznym stopniu od temperatury, jak to widać z następującej tabliczki:

| | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-----|-------|--------|
| temperatura: | — 79° | — 20° | 0° | + 59° | + 109° |
| % ozonu w tlenie: | 10,4 | 7,8 | 6,8 | 3,0 | 0,7% |

W temperaturze ciekłego powietrza (—190°) można tlen prawie całkowicie (około 99%) zamienić na ozon.

Ozon powstaje również podczas elektrolizy wody zakwaszonej. Stosując np. kwas siarkowy dosyć stężony (o ciężarze właściwym około 1,1) oraz znaczną gęstość prądu elektrycznego, można na anodzie otrzymać tlen, zawierający do 20% ozonu.

Własności fizyczne ozonu są także różne od własności zwykłego tlenu. Jest to bowiem gaz bezbarwny, 1,5 razy cięższy od tlenu, skraplający się pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze —111,5° (podczas kiedy zwykły tlen skrapla się w —183°) na ciecz niebieską, bardzo nietrwałą, która w zetknięciu z substancjami organicznymi rozkłada się w sposób wybuchowy. Z powodu tego samorzutnego rozkładu



Rys. 67.
Ozonizator
Berthelota.

ozonu, bardzo trudno (i niebezpiecznie) otrzymać go w czystym stanie. Udało się jednak drogą pośrednią oznaczyć jego gęstość, a stąd jego ciężar cząsteczkowy i stwierdzić, że wynosi on 48. Ta wielkość ciężaru cząsteczkowego dowodzi, że cząsteczka ozonu składa się z trzech atomów tlenu, czyli że ozon powstaje z tlenu według następującego równania:



a więc z trzech cząsteczek zwykłego tlenu powstają dwie cząsteczki ozonu. A że podczas rozkładu 1 gramocząsteczki (*GCz*) ozonu wydzieli się 34,1 Kal ciepła



przeto ozon jest endotermiczną odmianą zwykłego tlenu.

Gdyby ozon był istotnie endotermiczną odmianą zwykłego tlenu, to powinien się tworzyć przeważnie w wysokich temperaturach, winien zatem powstawać podczas wszelkich procesów spalania, przebiegających tak w czystym tlenie, jak i w powietrzu atmosferycznym. Tego mniemania byli chemicy oddawna, jednakże przez czas długi nie udawało im się wykryć nawet śladów ozonu w produktach spalania. A nie udawało się z tego względu, że w temperaturach nieco wyższych od pokojowej ozon rozkłada się bardzo szybko.

Należałoby wobec tego oczekiwać, że obecność ozonu w produktach spalania da się skonstatować wtedy, gdy będziemy je nadzwyczaj szybko ochładzali do niskiej temperatury. Dokonał tego z powodzeniem przed laty kilkudziesięciu *Franz Fischer* z Berlina, spalając różne substancje, jak np. wodor, tlenek węgla, acetylen, siarkę, węgiel i drzewo wprost w ciekłym tlenie, względnie w ciekłym powietrzu, skutkiem czego produkty spalania ochładzały się momentalnie do temperatury wrzenia ciekłego powietrza, czyli do -190° . Po odparowaniu resztek powietrza, służącego do tych doświadczeń, pozostawała stale niewielka ilość cieczy, znacznie trudniej lotnej, koloru ciemno-niebieskiego, łatwo wybuchającej. Cieczą tą był czysty ozon.

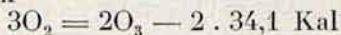
Nawet bez pomocy procesów spalania *Fischer* dokonał zamiany tlenu na ozon, pogrążając w ciekłym tlenie drut platynowy, rozżarzony prądem elektrycznym do czerwoności. Doprowadzony tą drogą zasób energii cieplnej wywoływał zamianę tlenu na ozon.

Bardzo silne własności utleniające ozonu wyzyskała technika, zwłaszcza do celów higienicznych, np. do odkażania wód, przeznaczonych do picia. Wobec olbrzymiego rozrostu miast, zaopatrzenie ich w dostateczne ilości wody zdatnej do picia, pozbawionej gnijących resztek roślinnych i zwierzęcych, a przede wszystkim różnych szkodliwych drobnoustrojów, napotyka obecnie na znaczne trudności techniczne. W wielu miastach niemieckich, a zwłaszcza w Holandji, problem ten rozwiązano pomyślnie przy pomocy powietrza ozonizowanego. W tym celu przepuszcza się powietrze silnie ozonizowane przez wodę zakażoną, ozon spala wszystkie resztki organiczne, zabijając i utleniając drobnoustroje; tym sposobem do wody nie wprowadza się żadnej obcej substancji szkodliwej.

ZJAWISKA ALOTROPJI.

Zjawiska, polegające na tem, że jeden i ten sam pierwiastek chemiczny może występować w kilku różnych postaciach, wykazujących różne własności fizyczne i chemiczne, jak np. tlen drobinowy i ozon, zwą się w chemji zjawiskami alotropji. Czyniąc pobieżny przegląd ważniejszych pierwiastków chemicznych, zaznaczyliśmy już dawniej, że niektóre z nich, jak np. fosfor, węgiel, siarka występują w różnych postaciach: fosfor jako fosfor biały i czerwony, węgiel jako bezpostaciowy, jako grafit lub diament i t. d.

W przypadku tlenu zwykłego i ozonu, alotropja tych dwóch odmian, jak już wiemy, tłumaczy się różnicą składu atomowego ich cząsteczek



oraz różnicą zasobów wewnętrznej energii chemicznej. Pierwsza z tych różnic nie odgrywa jednak roli zasadniczej, bowiem dowiemy się niebawem, że prócz dwóch powyższych odmian alotropowych tlenu istnieją jeszcze conajmniej dwie inne odmiany, które nie różnią się składem atomowym swych cząsteczek, wykazują natomiast znaczne różnice wewnętrznych zasobów energii chemicznej.

Alotropja pierwiastków chemicznych jest przeto wywołana przede wszystkim różnicą zasobów energii chemicznej odmian alotropowych (jak to stwierdził Berthelot w r. 1860). Poza tem odmiany te wykazują bardzo często różny skład atomowy cząsteczek, bądź różne ugrupowanie atomów

w cząsteczce, bądź też różną budowę t. zw. siatki krystalograficznej. Do kwestji tej powrócimy jeszcze w przyszłości, omawiając wielopostaciowość związków chemicznych, czyli zjawiska t. zw. izomerji, polimerji oraz polimorfizmu.

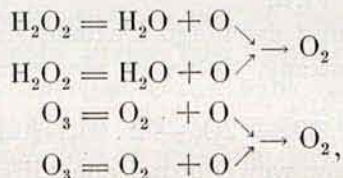
☒ Zaznaczyć wreszcie należy, że w wielu przypadkach (choć nie we wszystkich) przemiana alotropowa pierwiastków jest całkowicie odwracalna. Np. w wypadku ozonu i tlenu, w danych warunkach temperatury i ciśnienia, wytwarza się pewien »stan równowagi« pomiędzy ozonem i tlenem, odpowiednio do równania:



W tym stanie równowagi mamy określony stosunek procentowy ozonu do tlenu, zależny od ciśnienia i od temperatury (por. tabliczkę na str. 175). ☒

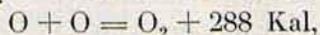
STATUS NASCENDI. TLEN ATOMOWY.

Omawiając chemiczne zachowanie się dwutlenku wodoru, zaznaczyliśmy, że związek ten działa silniej utleniająco aniżeli wolny tlen. Podobnie zachowuje się ozon. Otóż obie te substancje posiadają charakter związków endotermicznych i dlatego ulegają już w zwykłej temperaturze samorzutnemu rozkładowi. Dwutlenek wodoru rozkłada się przytem na wodę i tlen atomowy, a ozon na tlen cząsteczkowy i atomowy. Te procesy rozkładu samorzutnego można wyrazić zapomocą następujących równań:



z których to równań wynika, że powstający w tych warunkach tlen występuje naprzód pod postacią pojedynczych atomów, łączących się następnie ze sobą i wytwarzających cząsteczki zwykłego tlenu.

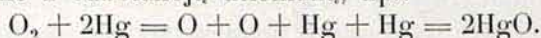
Ponieważ reakcja wytwarzania cząsteczek tlenu z pojedynczych atomów jest związana z wydzieleniem znacznych ilości ciepła, a mianowicie:



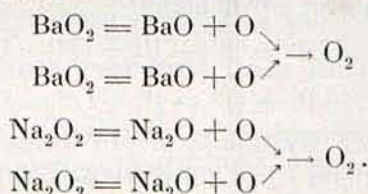
przeto odwrotnie należy wnioskować, że rozbitcie cząsteczek na atomy wymaga znacznego nakładu pracy:



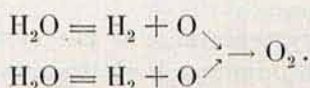
Wolne atomy tlenu winny okazywać silniejszą tendencję do łączenia się z substancjami palnemi, aniżeli cząsteczki zwykłego tlenu, ponieważ podczas procesów utleniania cząsteczki tlenu muszą być naprzód rozbite na pojedyncze atomy, zanim wejdą w połączenie z substancją utlenianą, np.:



Na korzyść tego poglądu przemawia fakt, że nietylko dwutlenek wodoru oraz ozon działają silniej utleniająco od wolnego tlenu cząsteczkowego, lecz czynią to również i inne połączenia tlenowe, bądź podczas samorzutnego swego rozkładu (nadtlenki), bądź też podczas rozkładu przymuszonego. Mechanizm rozkładu tych tlenków jest taki sam, jak i mechanizm rozkładu dwutlenku wodoru oraz ozonu. We wszystkich tych przypadkach powstaje początkowo tlen atomowy, który dopiero następnie zamienia się na tlen cząsteczkowy. I tak samorzutny rozkład nadtlenku baru oraz nadtlenku sodu wyraża się następującymi wzorami:



Podobnie podczas elektrolizy wody mamy do czynienia z rozkładem wyrażającym się równaniami:



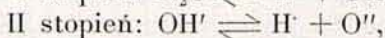
Zjawiska polegające na tem, że dany pierwiastek chemiczny w chwili wydzielania się ze swych związków działa znacznie energiczniej, aniżeli w zwykłych warunkach, nazwano działaniami *in statu nascendi*.

Przyczyną tego odrębnego zachowania się pierwiastków *in statu nascendi* jest to, że mamy tu do czynienia z nietrwałymi odmianami alotropowymi pierwiastków, posiadającymi większe zasoby wewnętrznej energii chemicznej.

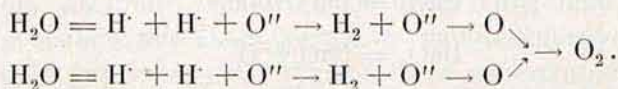
Tlen *in statu nascendi*, jest to tlen atomowy. Zatem jest to trzecia alotropowa odmiana tlenu, najmniej trwała, wykazująca największy zasób wewnętrznej energii chemicznej, większy od ozonu.

TLEN JONOWY.

Prócz tlenu atomowego istnieje jeszcze czwarta odmiana alotropowa, zwana tlenem jonowym¹⁾, a występująca pod postacią pojedynczych atomów tlenu, związanych z dwoma wolnymi elektronami (ujemnemi), czyli z dwoma atomami elektryczności ujemnej (O''). Te jony tlenu występują w wodzie, która ulega stopniowo t. zw. dysocjacji elektrolitycznej, a mianowicie:



aczkolwiek drugi stopień dysocjacji jest niesłychanie mały. Być może, że z tego właśnie względu woda stanowi katalizator, znakomicie przyspieszający procesy utleniania. Jony tlenu występują również w roztworach związków tlenowych oraz podczas przewodzenia elektryczności przez bardzo rozrzedzony tlen gazowy. Mechanizm atomowy procesu elektrolizy wody można wyrazić następującymi równaniami:



W ciekłej wodzie występują przeto wolne jony wodoru (H') oraz wolne jony tlenu (O''), które tracąc swój ładunek na elektrodzie, zamieniają się naprzód na wolne atomy wodoru oraz na wolne atomy tlenu, tworzące następnie dopiero cząsteczki tych pierwiastków.

Tlen może zatem występować i w rzeczywistości występuje aż w czterech różnych odmianach alotropowych: jako tlen cząsteczkowy, jako ozon, tlen atomowy oraz tlen jonowy, występuje w odmianach różniących się przedewszystkiem swemi zasobami wolnej energii chemicznej. Te ich zasoby energii chemicznej tworzą następujący szereg ubywający:



Wodór występuje również w czterech odmianach alotropowych: jako wodór jonowy, wodór atomowy oraz wodór cząsteczkowy



¹⁾ Zarówno tlen atomowy, jak i jon tlenu zgodnie z nowymi zdobyczami nauki o pierwiastkach uważać możemy nie za odmiany alotropowe, a za destrukty cząsteczki tlenu. To samo stosuje się oczywiście i do innych pierwiastków, np. do wodoru.