

WARTOŚCIOWOŚĆ.

Wiemy już, że fluor, chlor, brom i jod dają takie połączenia z wodorem, w których na jeden atom chlorowca wypada jeden atom wodoru. Dowiedzieliśmy się już lub też w dalszym kursie dowiemy się, że istnieje szereg związków, których cząsteczka składa się z jednego atomu, np. tlenu, siarki, azotu, fosforu i t.d. i z dwu lub więcej atomów wodoru. Wypiszemy szereg związków wodorowych:



Z powyższej tabelki widać, że gdy chlorowiec łączy się z wodorem, to 1 atom chlorowca łączy się z 1 atomem wodoru; 1 atom tlenu i atom siarki łączą się z dwoma atomami H, atom azotu i atom fosforu z 3 atomami H, zaś atom węgla i atom krzemu z czterema atomami wodoru. Więc możemy powiedzieć, że widocznie atom fluoru, chloru, bromu czy jodu jest tyle wart co 1 atom wodoru, gdy atom tlenu i siarki tyle co 2 atomy wodoru i t.d. Ile w takim razie wart

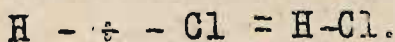
atom wodoru? Zakładamy, że 1 atom wodoru jest wart jednostkę, że jest on jednowartościowy; chlor w takim razie będzie również jednowartościowy, tlen i siarka dwuwartościowe; azot i fosfor trójwartościowe, gdy węgiel i krzem będą czterowartościowe. Aby określić wartościowość pierwiastków, nie dających połączeń z wodorem posługujemy się metodą porównawczą. Sód daje połączenia z chlorem wzoru NaCl , chlor jest jednowartościowy, gdyż mamy związek HCl , a więc i sód będzie jednowartościowy, gdyż w NaCl atom sodu łączy się z jednowartościowym atomem chloru. Żelazo łączy się z chlorem na związek zwany chlorkiem żelazowym, którego cząsteczka składa się z 1 atomu żelaza i z 3-ch atomów chloru, - FeCl_3 ; jest to sól kwasu solnego, przyczem aby otrzymać cząsteczkę FeCl_3 należy wziąć 3 cząsteczki HCl - żelazo musi więc być w tym wypadku trójwartościowe.

Możemy mówić o wartościowości nie tylko pierwiastków, lecz i grup pierwiastków, które nie mogą istnieć jako indywidua chemiczne. Np. iluwartościowa jest grupa pierwiastków SO_4 t.zw. reszta kwasowa kwasu siarkowego - H_2SO_4 ? Gru-

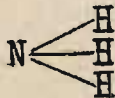
pa ta musi być dwuwartościowa, gdyż z pierwiastkami metalicznymi dwuwartościowymi daje związki, których cząsteczka składa się z jednego atomu metalu i jednej grupy SO_4 , np. siarczan cynku - ZnSO_4 . Grupa OH t.zw. reszta wodorotlenowa lub inaczej hydroksylowa jest jednowartościowa - widać to ze wzorów KCl i KOH .

Wartościowość wyrażamy niekiedy zapomocą wskaźników, pisanych u góry: S^{II} , Fe^{III} , N^{III} . Wartościowość zaznaczamy również zapomocą kresek; ile kresek wystaje z symbolu pierwiastka, taką on ma wartościowość, a więc wodór H-, chlor Cl-.

Łączenie się atomów czy grup na związki możemy sobie wytkomaczyć wysycaniem wartościowości, np. łączenie się wodoru z chlorem - wartościowość chloru wysyca wartościowość wodoru:



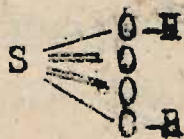
Amoniak:



We wzorach tych widzimy rozmieszczenie wartościowości w cząsteczce, widzimy, jak łączą się ze sobą poszczególne atomy. Wzory tego rodzaju

nazywamy wzorami budowy lub strukturalnymi. Wzory strukturalne mają małe zastosowanie w chemii nieorganicznej, zaś olbrzymie w chemii węgla. Nawet w chemii nieorganicznej niejednokrotnie spotkamy się ze związkami, których wzory sumaryczne kłóca się z pojęciami o wartościowości pierwiastków, tworzących te związki, dopiero wzory budowy wyjaśniają słuszność wzoru sumarycznego. Weźmy dla przykładu wodę utlenioną, której wzór sumaryczny jest H_2O_2 - dwa atomy wodoru na dwa atomy tlenu, a więc dwie wartościowości dwa atomów H wysycone są jakoby 4-ma wartościowościami dwu atomów tlenu. Tak być nie może, gdyż zawsze jedna wartościowość może wysycić tylko jedną wartościowość. Że wzór H_2O_2 jest słuszny wyjaśnia wzór budowy wody utlenionej $H-O-O-H$, który jest całkowicie zgodny z naszymi pojęciami o wartościowości wodoru i tlenu.

Po dokładnym poznaniu własności kwasu siarkowego, którego wzór sumaryczny jest H_2SO_4 , będziemy mogli napisać wzór budowy



najzupełniej zgodny z wartością wodoru, tlenu i siarki. Nie będziemy stale operować wzorami budowy, jednak musimy umieć przejść od wzoru sumarycznego danego związku do wzoru budowy. Wartościowość pierwiastków nie jest wielkością stałą. Gdy mówimy, że siarka w stosunku do wodoru jest dwuwartościową, to przez to samo nie przesądzamy możliwości innej wartościowości siarki w stosunku np. do tlenu. Siarka spalana daje dwutlenek siarki - SO_2 , który przy dalszym spalaniu przechodzi w trójtlenek siarki - SO_3 . Ponieważ tlen jest dwuwartościowy, to siarka w SO_2 będzie czterowartościowa, a w SO_3 sześciowartościowa.

RÓWNOWAGA CHEMICZNA.

Do kolby wprowadzamy pewną ilość jodowodoru, jak wiadomo gazu bezbarwnego, i ogrzewać będziemy kolbę w ten sposób, by temperatura utrzymywała się na poziomie 180° . Wkrótce zauważymy, że zawartość kolby zaczyna się zabarwiać na fioletowo, przyczem intensywność zabarwienia zwiększa się powoli, a doszedłszy

do pewnego stopnia zwiększać się przestaje. Przy dalszym chociażby bardzo długim podtrzymywaniu temperatury zawartość kolby na poziomie 180° żadnych zmian nie dostrzegamy. Zjawisko to tłumaczymy w ten sposób. Jodowódór w temperaturze 180° rozkłada się na pierwiastki jod i wodór, pary jodu barwią wnętrze kolby na fioletowo, im więcej cząsteczek HJ rozłoży się, tym więcej mamy atomów jodu, tym silniejsze jest zabarwienie. W temperaturze 180° rozkłada się tylko pewna ściśle określona część początkowej ilości jodowodoru i dalsze utrzymywanie temperatury na poziomie 180° nie wywołuje już rozkładu pozostałych cząstek jodowodoru. Po pewnym więc czasie ogrzewania w kolbie będziemy mieli mieszaninę wodoru, pary jodu i jodowodoru, mieszaninę, której skład będzie niezmienny i ściśle określony.

Weźmiemy teraz do drugiego naczynia mieszaninę wodoru i pary jodu i ogrzewać ją będziemy również w ten sposób, by temperatura utrzymywała się na poziomie 180° . Zauważymy, że stężenie fioletowego zabarwienia tej mieszaniny, w miarę przedłużania się doświadczenia będzie

słabło aż do pewnej granicy. Dalsze ogrzewanie nie wywołuje żadnej zmiany w zabarwieniu. Mieszanina wodoru, pary jodu, zabarwiona przez jod na fioletowo w temperaturze 180° częściowo przechodzi w jodowodór. Im więcej atomów wolnego jodu przejdzie w HJ, tym mniejsza jest intensywność zabarwienia. W danej temperaturze część tylko atomów H i J łączy się na HJ, tak że po pewnym czasie będziemy mieli mieszaninę wodoru, pary jodu i jodowodoru, której skład będzie niezmienny i ściśle określony. Gdybyśmy zmierzili ilości składników mieszaniny otrzymanej przy pierwszym doświadczeniu i mieszaniny przy drugim doświadczeniu, to przekonalibyśmy się, że wzajemny stosunek składników mieszaniny pierwszej jest taki sam, jak stosunek składników mieszaniny drugiej. Należy sobie wytłomaczyć, dlaczego to tylko pewna ilość HJ rozłoży się na H i J lub odwrotnie, dlaczego to tylko pewna ilość

atomów H i J łączą się na HJ. Zdawałoby się mogło, że wszystkie cząsteczki HJ, jak również wszystkie atomy H i J znajdują się w jednakowych warunkach. Reakcje te musimy rozpatrzyć z punktu widzenia teorii cząsteczkowej kinetycznej. Przypuśćmy, że bierzemy mieszaninę wodoru i pary jodu. Cząsteczki ciał tych są w ruchu, spotykają się więc, a ich zderzenia pociągają za sobą przemianę chemiczną pewnej ilości tych cząsteczek, pociągają za sobą tworzenie się HJ. Cząsteczki nowopowstałe początkowo obecne będą w ilości nieznacznej, lecz ich liczba, ich koncentracja, zwiększa się w miarę postępu reakcji. Następstwem tego będzie zmniejszenie się ilości ciał wyjściowych, t.j. H i J, zmniejszenie się ich koncentracji; zderzenia ich cząsteczek nie będą już tak częste, szybkość reakcji tworzenia się HJ zmniejszy się przeto. Z drugiej zaś strony cząsteczki ciała nowopowstałego, t.j. jodowodoru w miarę zwiększania się ich ilości, spotykać się będą częściej; zaczynają one ze sobą reagować, w kierunku odwrotnym, rozbijają się jakby na atomy wodoru i jodu. Reakcje po-

ad tej, przekształcając ją w reakcję, a więc i ilość substancji, która
wzięta wzięta w reakcję, musi być odpowiednia prop. do ko-
rzonowego sięczenia tych - 131 - substancji

dobne do powyższej nazywamy odwracalnemi i wyrażamy je w sposób następujący:



Szybkością reakcji w kierunku \longrightarrow nazywamy nazywamy ilość jodowodoru wytworzoną w jednostkę czasu; szybkością reakcji w kierunku odwrotnym \longleftarrow ilość jodowodoru rozłożonego w jednostkę czasu. Im koncentracja jest mniejsza, tym i szybkość reakcji jest mniejsza. Tak więc szybkość reakcji w jednym kierunku \longrightarrow / \longleftarrow / wolać się zmniejsza, zaś szybkość reakcji w kierunku przeciwnym \longleftarrow / \longrightarrow / wolać wzrasta. W końcu obie szybkości stają się równe, i wtedy ustaje dalsza widoczna przemiana w którymkolwiek kierunku. Z powyższego wynika, że następuje spokój tylko pozorny i że proces chemiczny następuje nadal. Jednakże nie następuje żadna zmiana, gdyż w jednostkę czasu powstaje tyle cząsteczek HJ, ile cząsteczek tego związku rozłoży się na H i J. W rzeczywistości więc nie następuje stan spoczynku, tylko panuje równowaga, zwana równowagą chemiczną. Zjawisko równowagi chemicznej można ująć we wzory. Szybkość procesów chemicz-

* Tak więc z p.u. wzorem...
kolejnym...
molekularną...
reakcji...
półmolekularną...

dują się w stanie równowagi chemicznej, wtedy napisać możemy

$$[H_2] \cdot [J_2] \cdot K_1 = [HJ]^2 K_2 \quad \frac{[HJ]^2}{[H_2] \cdot [J_2]} = \frac{K_1}{K_2}$$

Stosunek $\frac{K_1}{K_2}$ nazywamy stałą równowagi chemicznej i oznaczamy ją przez K , więc

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[HJ]^2}{[H_2] \cdot [J_2]}$$

W wyniku całego naszego rozumowania otrzymujemy doświadczenie identyczne z równaniem, wyrażającym prawo działania mas.

Widzimy zatem, że stała równowagi chemicznej jest równa stosunkowi stałych prędkości reakcji chemicznej przebiegającej w dwóch przeciwnych kierunkach.

Jest to matematyczny wyraz prawa działania mas, sformułowanego przez Guldberga i Waage w r. 1867 w sposób następujący: w każdej równowadze chemicznej stosunek stężenia cząsteczkowego ciała nierozłożonego do iloczynu stężeń cząsteczkowych produktów rozkładu jest stałym. Równanie to daje nam możliwość przesunięcia równowagi na prawo lub na lewo. Gdybyśmy zwiększyli np. koncentrację cząsteczek jodu, to musiałaby wzrosnąć i koncentracja cząsteczek jodowodoru; odwrotnie, gdy zwiększymy $[HJ]$, to wzrośnie $[J_2]$.

Rozkład jodowodoru jak również i innych związków pod wpływem temperatury nazywamy dysocjacja

termiczna Nie wszystkie reakcje chemiczne należą do odwracalnych; liczne przebiegają bez przerwy aż do zupełnego praktycznie zniknięcia ciał wyjściowych. Istnieje wszakże w chemii pogląd, że wszystkie wogóle procesy chemiczne przebiegają odwracalnie. W procesach, które napozór przebiegają całkowicie, reakcja odwrotna jest bardzo nieznaczna i uchodzi obserwacji.

Wśród reakcji, z którymi się spotykać będziemy, typową odwracalną reakcją będzie działanie rodanku amonu NH_4CNS na chlorek żelazowy FeCl_3 .



Stała równowagi chemicznej tej reakcji:

$$K = \frac{[\text{Fe/CNS/3}] \cdot [\text{NH}_4\text{Cl}]^3}{[\text{FeCl}_3] \cdot [\text{NH}_4\text{CNS}]^3}$$

Jeżeli zwiększamy roztwory wodne chlorku żelazowego i rodanku amonowego, tworzy się rozpuszczalny, krwisto-czerwony rodanek żelazowy. Otrzymany roztwór blado-czerwony dzielimy na 4 części, z których jedna służy do

porównania. Do jednej z dwóch części następnych dolewamy nieco stężonego roztworu chlorku żelazowego, do drugiej - rodanku amonowego; w obu przypadkach barwa staje się ciemniejszą wskutek utworzenia się większej ilości rodanku żelazowego. Do części czwartej dodajemy kilka kropli stężonego roztworu chlorku amonowego; zabarwienie ginie prawie zupełnie, gdyż dodatek ten sprzyja reakcji wstecznej.

DISOCJACJA ELEKTROLITYCZNA

/Teoria o jonach/.

Już Volta miał możność zaobserwowania, że prąd elektryczny rozkłada wodę, zanieczyszczoną ciałami mineralnymi, na wodór, wydzielający się przy jednym biegunie i na tlen - przy drugim; jednak dopiero Nickolson zrobił to spostrzeżenie. Prace Nickolsona nadały właściwy kierunek teorii elektrolitycznej i zapoczątkował nowy dział chemii t.zw. elektrochemji. Elektrochemja przez zastosowanie prądu elektrycznego doprowadziła do otrzymania ciał nowych, bądź też do otrzymania ciał już znanych, lecz nowymi metodami, np. sól po raz pierwszy otrzymał Davy