

Część II

PRZEMIANY MATERII

FIZYCZNE PRZEMIANY UKŁADÓW MAKROSKOPOWYCH

A. Wykład

4.1. Równowaga między fazami

Przechodząc z kolei do omówienia układów złożonych ze zbiorów jednakowych drobin w różnych stanach skupienia musimy się najpierw zastanowić nad możliwościami trwałego współistnienia takich zbiorów. *Fazą* w układzie złożonym nazywamy jego część odgranieczoną od reszty układu powierzchnią, po przekroczeniu której następuje skokowa zmiana właściwości. Woda i lód stanowią układ dwufazowy. Po przekroczeniu granicy między fazami następuje raptowna zmiana właściwości (zwiększona ruchliwość cząsteczek, zmiana gęstości, współczynnika załamania światła itd.).

Jak wynika z poprzednich rozważań, doprowadzenie ciepła do ciała stałego powoduje wzrost temperatury i energii ruchu drgającego jego elementów. W określonej temperaturze wartość tej energii może stać się tak duża, że zaistnieją warunki do powstania nowej fazy — fazy ciekłej. Dalsze doprowadzanie ciepła do tego ciała podczas jego przechodzenia ze stanu stałego w stan ciekły nie powoduje już wzrostu temperatury, ciepło to bowiem zużywa się tylko na pokonanie sił wiążących sieci krystalicznej (utajone ciepło topnienia). Powstaje zatem układ dwufazowy: ciało stałe—ciecz. Z chwilą gdy do układu dwufazowego przestaniemy doprowadzać ciepło (pod stałym ciśnieniem), proces topnienia zostanie przerwany i układ dwufazowy przestanie podlegać jakimkolwiek zmianom. Natomiast przy dalszym doprowadzaniu ciepła układ dwufazowy przemienia się ostatecznie w układ jednofazowy — ciekły.

Dalsze doprowadzanie ciepła do utworzonego ciekłego układu jednofazowego powoduje ponowny wzrost temperatury, a więc dalszy wzrost energii kinetycznej drobin. Liczba drobin, których energia ruchu przeważa nad siłami spójności, skutkiem tego wzrasta i z układu ciekłego powstanie układ dwufazowy ciecz—gaz, a w końcu układ jednofazowy — gazowy.

Rozkład energii drobin w stanie ciekłym i stałym jest zbliżony do rozkładu energii cząsteczek w fazie gazowej przedstawionego na rys. 3.1. Zatem w ciele stałym, nawet poniżej jego temperatury krzepnięcia, muszą znajdować się drobiny obdarzone energią kinetyczną, której wpływ przewyższa wpływ sił wiążących występujących w sieci krystalicznej. Te szczególnie bogate pod względem energetycznym elementy mogą przemie-

szczać się w ciele stałym. Potwierdzeniem tego faktu jest zjawisko dyfuzji w ciele krystalicznym. Tak np. w płytce ołowiu o doskonale wygładzonej powierzchni, zetkniętej z płytką złota, można wykazać po upływie pewnego okresu czasu obecność złota, które do niej przedyfundowało. Oczywiście zjawisko to zachodzi bardzo powoli.

Jeśli drobina fazy stałej znajduje się na powierzchni kryształu, to może ona przejść do fazy gazowej, o ile jej energia jest wystarczająco duża. Podobnie w stanie ciekłym występują drobiny obdarzone tak dużą energią kinetyczną, że są zdolne do przezwyciężenia sił spójności i przejścia w stan gazowy. Stąd szczególnie predestynowanymi do przejścia z fazy bardziej uporządkowanej do mniej uporządkowanej są drobiny energetycznie bogate.

Z chwilą przejścia do fazy mniej uporządkowanej (np. gazowej) pierwszych drobin fazy bardziej uporządkowanej (np. ciekłej) zacznie się proces odwrotny. Drobiny fazy gazowej napotykając na swej drodze powierzchnię cieczy z powrotem do niej przechodzą. Jeśli rozpatrywany układ jest zamknięty i nie wymienia energii z otoczeniem, to szybkość parowania wyrażona liczbą drobin, które w jednostce czasu przechodzą do fazy gazowej, maleje wskutek wyczerpywania się drobin energetycznie bogatych. Natomiast szybkość powrotu drobin z fazy gazowej wzrasta w czasie wskutek nagromadzania się coraz większej liczby drobin w fazie gazowej w miarę postępującego parowania cieczy. Makroskopowo rzecz traktując, z chwilą gdy szybkości dwóch procesów zrównają się, przestaje się cokolwiek zmieniać w układzie — ilość cieczy i ilość gazu pozostaje stała, gdyż w jednostce czasu tyle samo drobin przechodzi z fazy ciekłej do gazowej, co z fazy gazowej do ciekłej. Taki stan nazywa się stanem *równowagi dynamicznej*. Mówimy wtedy, że faza gazowa jest w *równowadze* z fazą ciekłą. Ciśnienie pary danej cieczy, będącej w równowadze z fazą ciekłą, nazywamy *prężnością pary nasyconej*.

Podobnie przedstawia się zjawisko parowania ciała stałego. I tutaj ustala się prężność pary nasyconej, na ogół jednak znacznie mniejsza niż w przypadku cieczy tej samej substancji. W miarę wzrostu temperatury zwiększa się szybkość ruchu drobin (krzywe na rys. 3.1), coraz więcej drobin jest obdarzonych większą energią kinetyczną i przechodzi do fazy gazowej, co w następstwie powoduje wzrost prężności pary nasyconej.

W naczyniach otwartych prężność pary nasyconej w miarę wzrostu temperatury osiąga w końcu wartość ciśnienia zewnętrznego i ciecz zaczyna wrzeć. Temperaturę, w której prężność pary nasyconej osiągnie wartość ciśnienia zewnętrznego, nazywamy *temperaturą wrzenia*. Jest więc oczywiste, że wszelkie zmiany ciśnienia zewnętrznego wpływają na zmianę temperatury wrzenia, jak również na zmianę temperatury topnienia. Wynika z tego, że poszczególne fazy mogą z sobą trwale współistnieć, o ile znajdują się w stanie równowagi dynamicznej. W. Gibbs podał ważną zależność określającą warunki współistnienia z sobą w równowadze różnych faz. Pominąwszy dla uproszczenia zastrzeżenia co do granic stosowności *reguły faz* Gibbsa, wysunięte przez różnych badaczy, możemy ją sformułować następująco: liczba k zmiennych parametrów stanu (p i T) jest równa liczbie składników s rozpatrywanego układu minus liczba pozostających w równowadze faz f plus dwa:

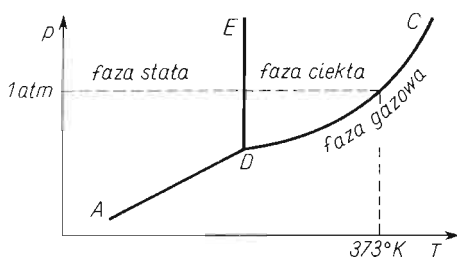
$$k = s - f + 2 \quad (4.1)$$

Zastosujemy przykładowo regułę faz dla przypadku równowag ustalających się między fazami wody. W układzie współrzędnych (T , p) można wyznaczyć pola istnienia fazy stałej, ciekłej i gazowej danej substancji, co przedstawiono na rys. 4.1. Zgodnie z regułą

faz Gibbsa układ jednofazowy i jednoskładnikowy (rozpatrywany układ składa się tylko z drobin wody) ma dwa stopnie swobody (zmienne parametry stanu):

$$k = s - f + 2 = 1 - 1 + 2$$

Istotnie, jak widzimy z wykresu, możemy niezależnie od siebie zmieniać ciśnienie i temperaturę (w pewnych granicach) i ciągle znajdować się w polu istnienia np. fazy stałej. Z reguły faz wynika, że układ dwufazowy i jednoskładnikowy ma jeden stopień swobody. Na przy-



Rys. 4.1. Wykres fazowy wody

kład faza ciekła i gazowa mogą współistnieć z sobą, tj. znajdować się w stanie równowagi, przy czym można dowolnie (w pewnym zakresie) zmieniać tylko jeden parametr, a więc tylko temperaturę lub tylko ciśnienie. Znaczący to, że każda zmiana ciśnienia spowoduje jednoznaczne wyznaczenie temperatury, a każda zmiana temperatury spowoduje jednoznaczne wyznaczenie ciśnienia, przy którym istnieje równowaga między dwiema fazami. Fazy ciekła i gazowa mogą współistnieć z sobą w równowadze w warunkach, które ilustruje linia CD (rys. 4.1), odgraniczająca pola tych faz. Widzimy, że np. dla ciśnienia pary równego 1 atm równowaga między dwiema fazami może ustalić się jedynie w temp. 373°K . W miarę obniżania temperatury faza ciekła jest w równowadze z parą o coraz mniejszej prężności.

Stan równowagi między trzema fazami: stałą, ciekłą i gazową, ustala się dla ściśle sprecyzowanych wartości wszystkich parametrów stanu. Układ taki jest niezmienny, co wynika z reguły faz Gibbsa (zero stopni swobody). Na rysunku 4.1 stan ten ilustruje punkt D . Zmiana wartości ciśnienia lub temperatury doprowadza do powstania układu dwufazowego lub jednofazowego.

Olbrzymia większość otaczających nas układów materialnych stanowi najrozmaitsze znajdujące się w stanie równowagi mieszaniny różnych związków chemicznych w różnych stanach skupienia, tworzących układy złożone. Układ złożony, składający się z dwóch lub więcej faz, z których każda wypełnia jednolicie pewną jego część i żadna nie przenika całego układu, nazywamy *układem rozdzielonym*. Innego typu układ złożony, w którym jedną z faz, przenikającą cały układ, możemy traktować jako ośrodek rozpraszający, a pozostałe możemy traktować jako fazy lub substancje rozproszone, nazywamy *układem rozproszonym*.

W zależności od stopnia rozdrobnienia substancji rozproszonej i od współistniejących w układzie faz, dzielimy układy rozproszone w sposób przedstawiony w tabl. 4.1.

W zależności od stopnia rozdrobnienia wyróżniamy układy o *rozproszczeniu makroskopowym*, *koloidalnym* i *drobinowym*, przy czym każdy z nich odznacza się pewnymi charakterystycznymi właściwościami. Podział taki nie jest podziałem formalnym, ale jest związany

Klasyfikacja układów rozproszonych

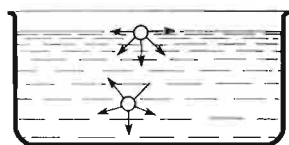
Fazy, z których powstał układ		Układy wielofazowe		Układy jednofazowe
Faza rozpraszająca	Faza rozproszona	Układy o rozproszeniu makroskopowym. Cząstki o wymiarach powyżej 10^{-4} cm składające się z więcej niż 10^9 atomów	Układy o rozproszeniu koloidalnym. Cząstki o średnicy od 10^{-7} do 10^{-4} cm składające się z 10^3 – 10^9 atomów	Układy o rozproszeniu drobinowym. Cząstki rozproszone o wymiarach ok. 10^{-8} cm składające się z 1 – 10^3 atomów
gaz	gaz	—	—	mieszaniny gazów, np. powietrze, gaz świetlny itp.
	ciecz	krople deszczu w powietrzu	obłoki, mgły	mieszaniny gazów i par cieczy, np. para wodna w powietrzu
	ciało stałe	piasek porwany wiatrem, padający śnieg	dymy, węgiel rozproszony w powietrzu, dym papierosowy	mieszaniny gazów i par ciał stałych, np. pary jodu w powietrzu
ciecz	gaz	pęcherzyki gazu w cieczy, wydzielane np. podczas ogrzewania cieczy	piany, zawiesiny pęcherzyków gazów szlachetnych w wodzie	roztwory gazów, np. powietrza w wodzie
	ciecz	krople oliwy w wodzie	emulsje, np. mleko	mieszaniny cieczy, np. alkoholu i wody
	ciało stałe	grube cząstki gleby w roztworze glebowym	roztwory koloidalne, np. purpura Kasjusza lub roztwór koloidalny AgCl w wodzie	roztwory, np. soli kamiennej czy cukru w wodzie
ciało stałe	gaz	powietrze pomiędzy grudkami gleby	stałe piany, pumeks, węgiel aktywny	wodór rozpuszczony w paladzie
	ciecz	woda w szczelinach i pęknięciach ciała stałego	woda okludacyjna, woda w gruzelkach glebowych	woda wewnątrzściowa
	ciało stałe	niektóre stopy metaliczne, niektóre skały, np. granit	niektóre stopy metali, szkło barwione, np. złotem koloidalnym, niektóre minerały	roztwory stałe, niektóre stopy metaliczne, niektóre minerały

z odmiennymi właściwościami materii występującej w tych różnych stopniach rozdrobnienia. Zdolność rozpraszania światła, bardzo mała w układach makroskopowych, osiąga maksimum przy rozproszeniu koloidalnym (efekt Tyndalla) i niemal zanika dla roztworów rzeczywistych, czyli dla rozdrobnienia drobinowego. Zdolność krycia farb, lepkość i szereg innych właściwości zmienia się w podobny sposób, osiągając maksimum również dla rozdrobnień koloidalnych. Natomiast prędkość osiadania substancji rozproszonej maleje przy przechodzeniu od układów makroskopowych do koloidalnych. W układach o rozdrobnieniu drobinowym nie zachodzą procesy sedymentacji.

4.2. Właściwości granic międzyfazowych

Poszczególne fazy układu złożonego są odgraniczone od siebie powierzchnią, którą nazywamy *powierzchnią międzyfazową*. Z punktu widzenia faz istniejących po obu stronach granicy fazowej możemy wyodrębnić pięć zasadniczych typów powierzchni granicznych: 1) między fazą stałą a gazową, 2) między fazą stałą a ciekłą, 3) między fazą stałą a stałą, 4) między fazą ciekłą a gazową oraz 5) między fazą ciekłą a ciekłą. (Granice fazowe pomiędzy różnymi fazami gazowymi nie występują, gdyż gazy zawsze mieszają się z sobą we wszystkich stosunkach).

Granice międzyfazowe mają pewne szczególne właściwości, które często decydują o przebiegu procesów makroskopowych zachodzących w układach złożonych. Specyficzne cechy powierzchni granicznych wywodzą się z faktu, że siły działające od strony dwu różnych faz na drobiny znajdujące się w obszarze międzyfazowym są różne. Omówimy to zagadnienie na przykładzie granicy fazowej utworzonej na styku fazy ciekłej i gazowej, np. wody i azotu. Zastanówmy się, czym różnią się drobiny znajdujące się na powierzchni od drobin znajdujących się w głębi cieczy. Drobiną znajdującą się wewnątrz fazy ciekłej jest otoczona innymi identycznymi drobinami, które oddziałują na nią ze wszystkich stron. Siły wzajemnego oddziaływania, którym jest poddana rozpatrywana drobiną, statystycznie rzecz biorąc, są identyczne i skierowane w najróżniejszych kierunkach, tak że w rezultacie znoszą się wzajemnie i wypadkowa ich jest równa zeru. Stwierdzamy zatem, że przeciętna drobiną w głębi fazy nie jest obdarzona żadną siłą wypadkową pochodzącą z oddziaływania międzydrobinowego. Drobiną znajdującą się na granicy fazowej, np. ciecz–gaz, jest poddana z jednej strony siłom oddziaływań międzydrobinowych cieczy, a z drugiej strony — siłom oddziaływań międzydrobinowych fazy gazowej. Siły wzajemnego oddziaływania między drobinami cieczy są większe dlatego, że odległości między nimi w fazie ciekłej są



Rys. 4.2. Siły działające na cząsteczkę znajdującą się we wnętrzu i na powierzchni cieczy

mniejsze, i dlatego, że momenty dipolowe drobin, które w danych warunkach ciśnienia i temperatury tworzą fazę ciekłą, są większe od momentów dipolowych drobin, które w tych warunkach tworzą fazę gazową. W rezultacie wypadkowa tych sił wzajemnego oddziaływania będzie miała pewną określoną wartość i będzie skierowana prostopadle do powierzchni granicznej w kierunku wnętrza fazy silniej oddziałującej (w rozpatrywanym przypadku — w kierunku fazy ciekłej) (rys. 4.2).

Jeżeli drobiny znajdujące się na granicy fazowej podlegają działaniu pewnej siły wypadkowej, to aby przenieść jakąś drobinę z głębi cieczy na granicę fazową, należy wykonać pewną pracę w celu pokonania tej siły. Powrotowi drobin z powierzchni granicznej do wnętrza cieczy towarzyszy zwrot tej pracy, wyrażający się wydzielaniem pewnej ilości energii. Drobiny przebywające na granicy fazowej są zatem energetycznie bogatsze od pozostających w głębi cieczy, gdyż są obdarzone pewną dodatkową energią pobraną w czasie przeprowadzania ich na granicę fazową, a wydzielaną przy zmniejszeniu czy zniszczeniu powierzchni granicznej. Ta energia nazywa się *energią powierzchniową*. Im

większa jest powierzchnia graniczna układu, tym większa jest nagromadzona w niej ilość energii. Ponieważ wszystkie układy dążą do osiągnięcia możliwego w danych warunkach minimalnego stanu energetycznego, zrozumiała więc będzie dążność układów ciekłych do wytworzenia najmniejszej możliwej granicy fazowej z układami gazowymi.

Ilość energii, która jest potrzebna do utworzenia 1 cm^2 powierzchni międzyfazowej przy zachowaniu standardowych wartości ciśnienia i temperatury, nazywamy *właściwą energią powierzchniową*. Ma ona wymiar erg/cm^2 (co odpowiada wymiarowi dyn/cm). Właściwa energia powierzchniowa jest charakterystyczną cechą danej granicy fazowej i jest zależna od rodzaju faz kontaktujących się z sobą.

Pojęciem pochodnym w stosunku do właściwej energii powierzchniowej jest pojęcie *napięcia powierzchniowego*, wyrażone w takich samych jednostkach (dyn/cm) i równe co do wartości liczbowej energii powierzchniowej. Pojęcie napięcia powierzchniowego jest związane z założeniem innego mechanizmu działania sił na granicy międzyfazowej. Mimo iż mechanizm ten w zasadniczej swej części nie jest prawdziwy, to do dzisiaj powszechnie posługujemy się tym pojęciem na równi z właściwą energią powierzchniową. Pojęcie napięcia powierzchniowego wywodzi się z założenia, że granica międzyfazowa przedstawia sobą doskonale sprężystą cienką błonkę. Istnienie tej hipotetycznej błonki tłumaczy dość dobrze szereg zjawisk mechanicznych, które są związane z istnieniem granic fazowych, jak np. dążność do zmniejszania powierzchni fazy ciekłej względem fazy gazowej. Siły działające w takiej błonce są jednak nie prostopadłe, a styczne do powierzchni cieczy, działają bowiem w jej wnętrzu. Tę właśnie hipotetyczną siłę styczną, działającą na jednostkę przekroju powierzchni granicznej, czyli na odcinek o długości 1 cm , nazywamy napięciem powierzchniowym. Napięcie powierzchniowe jest spokrewnione z pojęciem ciśnienia w odniesieniu do tworów dwuwymiarowych, jakimi są granice międzyfazowe, dla których przekrój wyraża się linią prostą. (Jak wiadomo, ciśnienie w układach trójwymiarowych jest liczbowo równe sile działającej na jednostkę przekroju w układzie trójwymiarowym, czyli na jednostkę powierzchni, i jest wyrażane w dynach na cm^2).

Specyficzne oddziaływania na granicy międzyfazowej występują oczywiście w przypadku każdej granicy fazowej. Jednak pomiary doświadczalne są możliwe do jednoznacznego przeprowadzenia tylko w przypadku idealnie gładkich granic międzyfazowych, tylko wtedy bowiem wszystkie drobiny na granicy fazowej są energetycznie równocenne i można mówić o jednej i tej samej konkretnej wartości właściwej energii powierzchniowej w każdym obszarze rozpatrywanej powierzchni.

W przypadku cieczy odchylenia od idealnie gładkiej powierzchni nie przekraczają wymiarów kilku drobin, przy czym wskutek znacznej swobody ruchu w fazie ciekłej nieregularności te ulegają ciągłym zmianom — drobiny na powierzchni cieczy oscylują więc jak gdyby wokół powierzchni idealnej w sposób zupełnie chaotyczny.

W przypadku kiedy jedną z faz przy powierzchni granicznej jest faza stała, wypadkowa siła wzajemnego oddziaływania, którą są obdarzone różne drobiny na granicy fazowej, zmienia się w dość dużych granicach. Nierówności powierzchni ciała stałego są o wiele rzędów wielkości większe od nierówności powierzchni cieczy, a wartości minimalnych odchyłeń od idealnej powierzchni granicznej są rzędu tysięcy drobin. Oczywiście siły wzajemnego oddziaływania działające na drobinę położoną na wierzchołku nierówności będą inne niż działające na drobinę znajdującą się w zagłębieniu powierzchni ciała stałego, co wynika z różnego otoczenia geometrycznego tych drobin. W ten sposób siła wypadkowa

skierowana do wnętrza fazy stałej będzie różna w zależności od pozycji rozpatrywanej drobiny. Ponieważ siła ta w rezultacie decyduje o wartości energii powierzchniowej, będziemy mogli stwierdzić, że wartość właściwej energii powierzchniowej ciał stałych zależy od ich gładkości i może się zmieniać w różnych obszarach rozpatrywanej powierzchni.

Mimo iż wartości właściwej energii powierzchniowej ciał stałych nie można wyznaczyć eksperymentalnie, udaje się wyrazić, w szczególności w przypadku granicy fazowej ciecz–ciało stałe, oddziaływanie na granicy styku faz przez wyeliminowanie czynników niemierzalnych. Pojęciem, którym się tutaj posługujemy, jest pojęcie tzw. *pracy adhezji*. Jeżeli mamy dwie fazy stykające się z sobą, to praca adhezji będzie równa pracy, którą trzeba wykonać w warunkach bezgrawitacyjnych w celu rozdzielenia dwóch faz stykających się na powierzchni 1 cm^2 .

Jeżeli przez γ_{sg} oznaczymy właściwą energię powierzchniową fazy stałej względem fazy gazowej, przez γ_{cg} — właściwą energię powierzchniową fazy ciekłej względem fazy gazowej, a przez γ_{sc} — właściwą energię powierzchniową granicy fazowej ciecz–ciało stałe, to praca adhezji w_{sc} będzie różnicą między sumą energii, potrzebnych do utworzenia dwóch granic fazowych względem fazy gazowej, a energią, którą uzyskujemy ze zniszczonej powierzchni między fazą ciekłą a stałą. Stąd:

$$w_{sc} = \gamma_{cg} + \gamma_{sg} - \gamma_{sc}$$

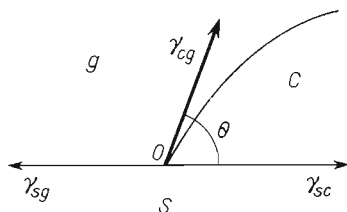
Rozpatrzmy siły występujące wtedy, gdy część powierzchni ciała stałego styka się z cieczą, a część — z gazem. Posługując się hipotetycznymi siłami napięć powierzchniowych (rys. 4.3) będziemy mogli podać następujący warunek równowagi sił:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sc} + \gamma_{cg} \cos \theta$$

Podstawiając wartość γ_{sg} do równania na pracę adhezji, otrzymujemy:

$$w_{sc} = \gamma_{cg}(1 + \cos \theta)$$

W tym podstawowym wzorze, który ilustruje pracę przylegania cieczy do ciała stałego, wyrażającą oddziaływanie między fazami na powierzchni granicznej, wyeliminowano



Rys. 4.3. Zwilżanie ciała stałego przez ciecz

wartości niemierzalne napięć powierzchniowych ciała stałego względem fazy gazowej i względem fazy ciekłej, wprowadzając nową wielkość stosunkowo łatwą do zmierzenia — tzw. *kąt zwilżania* θ . Gdy kąt θ jest równy zeru, wówczas $w_{sc} = 2\gamma_{cg}$, co oznacza, że ciecz przylega do ciała stałego tak dobrze, jak do siebie samej. Gdy $\theta = 90^\circ$, wówczas $w_{sc} = \gamma_{cg}$, co oznacza, że ciecz przylega do ciała stałego o połowę słabiej niż do siebie samej. Wreszcie, gdy $\theta = 180^\circ$ (kropla cieczy na powierzchni ciała stałego utrzymuje się w postaci kulki), wówczas $w_{sc} = 0$ i ciecz nie przylega do ciała stałego.

Granice fazowe poza tym, że są siedliskiem specyficznego rodzaju energii — energii

powierzchniowej, są z reguły obdarzone ładunkiem elektrycznym. Pochodzenie ładunku elektrycznego na granicy faz może być różnorakie. Na granicy zetknięcia się gazu i cieczy lub cieczy i cieczy ładunek może pochodzić np. z orientacji drobin na powierzchni granicznej. Na przykład elektroobojętne drobinny polarne (biegunowe) orientują się na granicy fazowej zawsze tak, aby w stronę fazy polarnej skierować się biegunami o wysokim ładunku i małym promieniu, a w stronę fazy niepolarniej — biegunami o małym ładunku i dużym promieniu. Przyczyną tego skierowania drobin jest oddziaływanie fazy polarnej o silnie dipolowych drobinach, które silniej wiążą bieguny wytwarzające wokół siebie pole elektryczne o większym natężeniu. Wskutek takiego oddziaływania wytwarza się stan orientacji większości dipoli na granicy faz jednym biegunem w kierunku jednej fazy, a biegunem o znaku przeciwnym w kierunku fazy drugiej.

Ładunek elektryczny na powierzchni granicznej może być spowodowany nie tylko orientacją dipoli, ale również obecnością jonów.

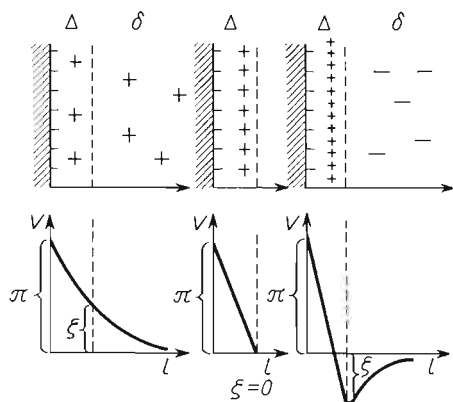
Rozpatrzmy powierzchnię wodnego roztworu kwasu solnego względem powietrza jako fazy gazowej. Stwierdzimy, że małe kationy wodorowe, ze względu na powodowany przez nie spadek potencjału elektrycznego na granicy fazowej, będą, średnio rzecz biorąc, w swym chaotycznym ruchu przebywały na niej krócej niż znacznie większe i powodujące mniejszy spadek potencjału na powierzchni granicznej aniony chlorkowe. W wyniku tego powierzchnia graniczna wodnego roztworu kwasu solnego jest obdarzona ładunkiem ujemnym. Z identycznych względów granice fazowe roztworów zasad względem fazy gazowej są obdarzone ładunkiem dodatnim.

Na granicy ciało stałe–ciecz znacznie większym ładunkiem są z reguły obdarzone powierzchnie ciał stałych niż powierzchnie fazy ciekłej, zwłaszcza wtedy, kiedy fazą ciekłą jest ciecz polarna o silnie dipolowych drobinach, np. woda. Bardzo często się zdarza, że na tego rodzaju powierzchni granicznej występuje specyficzny podział jonów między fazą ciekłą a fazą stałą. Może on wynikać np. ze zdolności fazy stałej do wybiórczego wiązania jednego rodzaju jonów z roztworu. Jeśli np. fazą stałą jest chlorek srebrny (trudno rozpuszczalny w wodzie sól, zbudowana z kationów srebrnych i anionów chlorkowych), a roztwór, z którym to ciało stałe kontaktuje, zawiera łatwo rozpuszczalną sól srebrną (np. azotan srebrny), to jony srebrne, jako „pasujące”, są wiązane na powierzchni sieci krystalicznej chlorku srebrnego. Jony azotanowe natomiast pozostają w pewnym nadmiarze w stosunku do kationów srebrnych w roztworze. Skutkiem tego powierzchnia ciała stałego jest obdarzona ładunkiem dodatnim, a roztwór do niej przylegający — ładunkiem ujemnym.

W ten sposób powstaje charakterystyczna dla granic fazowych podwójna warstwa elektryczna. Rozpatrując w takim przypadku bardziej szczegółowo strukturę granicy fazowej stwierdzimy, że odznacza się ona *pierwotnym ładunkiem elektrycznym* pochodzącym z przyłączenia kationów srebrnych, które oddziałują na aniony azotanowe znajdujące się w roztworze. Nieliczne aniony azotanowe, obdarzone chwilowo mniejszą energią ruchu, będą wiązane dość silnie z ciałem stałym, tworząc tzw. *warstwę jonów nieoddysocjowanych*. W tym przypadku jednak olbrzymia większość jonów azotanowych pozostanie w fazie ciekłej, w bezpośrednim sąsiedztwie granicy fazowej, tworząc tzw. *warstwę dyfuzyjną*. Częstka koloidalna chlorku srebrnego pod względem elektrycznym przypomina więc kondensator, którego jedna okładka — powierzchnia ciała stałego — jest naładowana dodatnio, druga natomiast — roztwór przy granicy fazowej — ujemnie. Układ ładunku

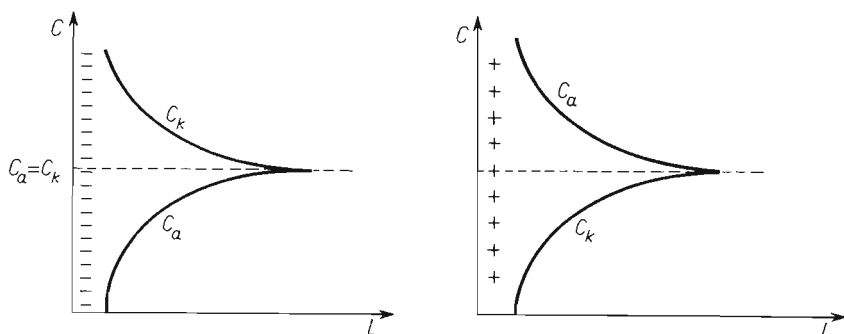
może być oczywiście również odwrotny, np. gdy w wodnej zawieszynie chlorku srebrowego znajdują się w nadmiarze nie kationy srebrowe, a aniony chlorkowe, pochodzące z rozpuszczonej soli — chlorku sodowego. W tych warunkach do kryształków koloidalnego AgCl przyłączą się ujemne jony Cl^- jako „pasujące” do sieci krystalicznej, wskutek czego w warstwie dyfuzyjnej pojawią się kationy Na^+ .

W rezultacie wyróżnimy na takiej granicy fazowej trzy warstwy (rys. 4.4): pierwotną warstwę jednoimiennych jonów (w naszym przypadku niech będą to aniony Cl^-), warstwę



Rys. 4.4. Warstwowa budowa granicy fazowej (Δ — część nieruchoma, δ — część dyfuzyjna podwójnej warstwy, π — potencjał Nernsta, ξ — potencjał elektrokinetyczny)

jonów o znaku przeciwnym związaną z ciałem stałym, którą będziemy uważać za granicę fazową, oraz warstwę jonów poruszających się dość swobodnie w fazie ciekłej w bezpośredniej bliskości fazy stałej (warstwa dyfuzyjna). Zagęszczenie jonów w tej ostatniej warstwie maleje dość szybko w miarę oddalania się od granicy fazowej (rys. 4.5). Spadek



Rys. 4.5. Zmiana stężenia roztworu przy granicy fazowej (C_k — stężenie kationów, C_a — stężenie anionów, l — odległość od granicy fazowej)

potencjału liczony od pierwotnej warstwy jednoimiennych jonów nazywamy *potencjałem Nernsta* π . Natomiast spadek potencjału pomiędzy granicą ciała stałego a wnętrzem roztworu, decydujący o ruchu naładowanym względem siebie faz: stałej i ciekłej, pod wpływem przyłożonego zewnętrznego napięcia, nosi nazwę *potencjału elektrokinetycznego* ξ (rys. 4.4). Wartość potencjału elektrokinetycznego zależy od zagęszczenia jonów w poszczególnych warstwach. W wyniku bowiem związania bardzo dużej liczby jonów w warstwie środkowej ładunek powierzchni ciała stałego jako całości może być przeciwny niż ładunek pierwotnej

warstwy jonów. W szczególnym przypadku potencjał elektrokinetyczny może osiągnąć wartość minimalną — bliską zeru, i stan taki nazywa się *stanem izoelektrycznym* powierzchni. W rezultacie, jak widzimy, wartość potencjału elektrokinetycznego jest zależna z jednej strony od charakteru roztworu i znajdujących się w nim jonów, a z drugiej od właściwości substancji tworzącej ciało stałe.

Do osiągnięcia punktu izoelektrycznego albo przeładowania powierzchni można w rozpatrywanym przez nas przypadku doprowadzić w następujący sposób: po osiągnięciu stanu, w którym kationy srebrne zostały związane w pewnym nadmiarze przez powierzchnię ciała stałego, można dodać do roztworu dobrze rozpuszczalnej soli zawierającej aniony chlorkowe. W takim przypadku aniony chlorkowe znajdujące się w roztworze, „pasujące” swoimi wymiarami do sieci krystalicznej chlorku srebrnego, będą przyciągane do powierzchni granicznej i wiązane obok „nadmiarowych” kationów srebrnych. Po przyłączeniu odpowiedniej liczby anionów chlorkowych granica fazowa dojdzie do stanu izoelektrycznego (stosunek kationów srebrnych do anionów chlorkowych na powierzchni równy 1:1). Dalszy dodatek jonów chlorkowych, w postaci np. chlorku sodowego, do roztworu powodowałby dalsze przyłączanie anionów chlorkowych, co nadałoby granicy fazowej ładunek ujemny.

Stan energetyczny granicy fazowej oraz występujący na niej ładunek są przyczyną gromadzenia się pewnych substancji na powierzchni międzyfazowej. Zjawisko to nosi nazwę *adsorpcji*. Ilość substancji x zaadsorbowanej na jednostce powierzchni s granicy fazowej jest zależna od ciśnienia (stężenia w przypadku roztworu) oraz temperatury:

$$\frac{x}{s} = f(pT)$$

Izotermą adsorpcji będziemy nazywali zależność funkcyjną między ilością substancji zaadsorbowanej na jednostce powierzchni granicy fazowej a ciśnieniem lub stężeniem przy stałej temperaturze:

$$\frac{x}{s} = f(p) \qquad T = \text{const}$$

$$\frac{x}{s} = f(c) \qquad T = \text{const}$$

Izobarą adsorpcji natomiast będziemy nazywali zależność:

$$\frac{x}{s} = f(T) \qquad p = \text{const} \qquad (c = \text{const})$$

Z punktu widzenia struktury graniczących z sobą faz odróżniamy tu granice fazowe między płynami (cieczami i gazami) oraz granice fazowe będące powierzchnią ciała stałego kontaktującą z płynem.

Główną przyczyną gromadzenia się substancji na granicy faz między dwoma płynami jest ich wpływ na właściwą energię powierzchniową. Jeżeli substancja znajdująca się w roztworze obniża napięcie powierzchniowe, to wówczas będzie ona gromadzona na granicy fazowej, jako że każdy układ dąży do uzyskania minimalnego w danych warunkach stanu energetycznego.

Dla takiego przypadku Gibbs wyprowadził termodynamicznie zależność wiążącą

liczbę moli x substancji zgromadzonej na powierzchni s cieczy z napięciem powierzchniowym γ i ogólnym stężeniem c substancji w roztworze:

$$\frac{x}{s} = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_{sT}$$

gdzie: R oznacza stałą gazową, T — temperaturę bezwzględną.

Gdy substancja rozpuszczona obniża napięcie powierzchniowe, wówczas:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_{sT} < 0$$

i substancja gromadzi się na granicy fazowej, tzn. że stężenie jej na granicy fazowej jest większe niż w głębi roztworu. Mówimy w takim przypadku, że *adsorpcja jest dodatnia*. Gdy substancja podwyższa napięcie powierzchniowe, wówczas:

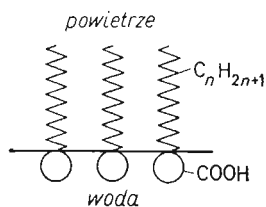
$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_{sT} > 0$$

i stężenie substancji w roztworze jest większe niż na powierzchni (*adsorpcja ujemna*). Wreszcie, gdy substancja rozpuszczona nie wpływa na napięcie powierzchniowe, wówczas:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_{sT} = 0$$

i adsorpcja nie następuje.

Proces adsorpcji na granicy dwóch płynów jest najczęściej związany ze specyficzną orientacją zaadsorbowanych cząsteczek na granicy fazowej. Przykładem może być orientacja kwasów tłuszczowych na granicy między wodą a powietrzem lub między wodą a ciekłym węglowodorem. Kwas tłuszczowy składa się z łańcucha węglowodorowego niepolarnego,



Rys. 4.6. Orientacja kwasu karboksylowego na granicy fazowej

go, który jest wypychany z fazy polarnej — wody — na skutek dużych sił wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami H_2O . Natomiast polarna grupa karboksylowa, albo też ujemna reszta kwasowa w przypadku soli kwasu tłuszczowego, jest związana przez fazę wodną dużo silniej, skutkiem czego cząsteczki orientują się na granicy fazowej grupą karboksylową w kierunku do wody, a łańcuchem węglowodorowym do fazy gazowej lub węglowodoru (rys. 4.6). Obniżenie napięcia powierzchniowego granicy fazowej sprzyja powstawaniu pian oraz emulsji — układów o bardzo rozwinętej powierzchni.

Adsorpcji na granicy fazowej między płynami mogą ulegać nie tylko elektrycznie obojętne cząsteczki, ale również i jony. Zgodnie z poprzednimi rozważaniami spośród jonów znajdujących się w roztworze dłużej na granicy fazowej przebywają te, które powodują po-

wstanie mniejszego spadku potencjału. Jeśli rozpatrywalibyśmy np. roztwór wodny kwasu solnego i jego granicę fazową z powietrzem, to stwierdzilibyśmy, że obydwa jony w swym bezładnym ruchu mogą docierać do granicy fazowej. Kationy wodorowe jednak będą — przeciętnie rzecz biorąc — przebywały na niej krócej, gdyż ze względu na swój mały promień będą powodować większy spadek potencjału niż większe od nich, a obdarzone tym samym ładunkiem aniony chlorkowe. Stwierdzimy więc, że aniony chlorkowe ulegają adsorpcji w sensie „dodatnim”, a kationy wodorowe w sensie „ujemnym”.

Dużo bardziej skomplikowanym problemem, pod względem różnorodności mechanizmów, jest adsorpcja na powierzchni ciała stałego, które kontaktuje z fazą ciekłą lub fazą gazową. W przypadku dwóch płynów proces adsorpcji może przebiegać jako skutek obecności określonych substancji zarówno w jednej jak i w drugiej spośród kontaktujących się z sobą faz. W przypadku ciała stałego natomiast adsorpcja zachodzi jedynie od strony płynu, którego składniki mogą ulegać zagęszczeniu na powierzchni granicznej. Prostszy przypadkiem jest proces polegający na adsorpcji z fazy gazowej. Spośród różnych wzorów na izotermę adsorpcji wzory Langmuira i Freundlicha są zgodne z doświadczeniem w największej liczbie przypadków. Oba można wyprowadzić obliczając warunki równowagi dynamicznej między substancją zaadsorbowaną a pozostającą w fazie gazowej. Rozpatrując szybkość adsorpcji v_a Langmuir stwierdza, że w stałej temperaturze zależy ona od ciśnienia cząstkowego adsorbowanej substancji oraz od ułamka wolnej powierzchni adsorbenta z_0 , będącego stosunkiem wolnej, nie zajętej przez cząstki zaadsorbowane powierzchni do całkowitej powierzchni adsorbenta. Jeśli z jest analogicznie zdefiniowanym ułamkiem powierzchni zajętej przez cząsteczki zaadsorbowane, to możemy napisać, że:

$$z_0 = \frac{s_0}{s_0 + s} \quad z = \frac{s}{s_0 + s}$$

gdzie: s_0 — powierzchnia nie zajęta, s — powierzchnia zajęta.

Łatwo można wykazać, że:

$$z_0 + z = 1$$

a stąd:

$$z_0 = 1 - z$$

Ponieważ szybkość adsorpcji v_a jest wprost proporcjonalna do zagęszczenia cząsteczek w jednostce objętości nad granicą fazową, wyrażanego cząstkową prężnością pary p składnika adsorbowanego, i do ułamka wolnej powierzchni, przeto:

$$v_a = b_1(1 - z)p$$

gdzie b_1 — stała proporcjonalności.

Wskutek postępującej adsorpcji szybkość ta w czasie maleje z powodu zmniejszania się ciśnienia cząstkowego substancji związanej na powierzchni oraz z powodu zmniejszania się wolnej powierzchni.

Rozpatrując z kolei w warunkach stałej temperatury szybkość desorpcji, wyrażanej liczbą cząsteczek, które w jednostce czasu przechodzą z powierzchni do fazy gazowej,

stwierdzimy, że jest ona proporcjonalna do ułamka powierzchni zajętej przez cząsteczki zaadsorbowane, a zatem:

$$v_d = a_1 z$$

Szybkość desorpcji w czasie wzrasta z powodu nagromadzenia się substancji zaadsorbowanej na granicy fazowej, skutkiem czego musi dojść do stanu równowagi dynamicznej, charakteryzowanego zrównaniem się szybkości dwóch przeciwnych sobie procesów:

$$v_a = v_d$$

a więc w stanie równowagi:

$$a_1 z = b_1 (1 - z)p$$

Rozwiązując to równanie względem z , otrzymujemy:

$$z = \frac{b_1 p}{a_1 + b_1 p}$$

Ilość substancji zaadsorbowanej na jednostce powierzchni jest w prostej zależności z ułamkiem powierzchni zajętej. Należy tu jednak podkreślić, że w przypadku adsorbentów stałych trudno jest wyznaczyć sumaryczną powierzchnię graniczną przede wszystkim ze względu na znaczne nierówności występujące na powierzchni ciał stałych. W takim przypadku dużo częściej wyrażamy ilość substancji zaadsorbowanej nie w przeliczeniu na wielkość powierzchni, a w przeliczeniu na jednostkę masy adsorbenta. Takie postępowanie jest oczywiście możliwe tylko wtedy, gdy mamy do czynienia z adsorbentem stałym o silnie rozwiniętej powierzchni, tzn. drobno sproszkowanym ciałem stałym lub agregatem powiązanych z sobą bardzo małych ziarenek fazy stałej. W takim przypadku dla danego adsorbenta wzór na izotermę adsorpcji Langmuira przyjmie postać:

$$\frac{x}{m} = \frac{bp}{a + bp}$$

Na podstawie zbliżonego rozumowania można wyprowadzić inną zależność, zwaną *izotermą Freundlicha*:

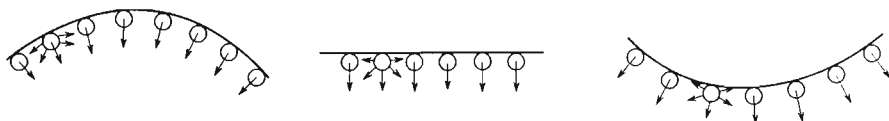
$$\frac{x}{m} = kp^{1/n}$$

gdzie k i $1/n$ są stałymi adsorpcji dla danego adsorbenta i danej substancji adsorbowanej.

Jeśli chodzi o mechanizm zjawiska adsorpcji na granicy gazu i ciała stałego, to, odrzucając przypadki, w których proces polega na reakcji chemicznej, tj. tworzeniu się związku chemicznego trwałego w warunkach powierzchniowych, najbardziej ogólną teorią mogącą tłumaczyć tzw. czyste przypadki adsorpcji jest *teoria adsorpcji kapilarnej*. Zakłada ona, że mechanizm adsorpcji jest zbliżony do mechanizmu skraplania się gazu. W przypadku adsorbentów o silnie rozwiniętej powierzchni, których 1 g może mieć powierzchnię czynną rzędu setek metrów kwadratowych (jak np. węgiel aktywny), w adsorbencie istnieje ogromna ilość wąskich kapilar, na ściankach których występują z reguły resztkowe pola elektrostatyczne pochodzące od jonów czy atomów tworzących sieć krystaliczną. Pola te, zubożone od strony fazy stałej, są nie zrównoważone od strony innej fazy kontaktującej z ciałem stałym.

Okazuje się, że prężność pary nad cieczą jest zależna od kształtu powierzchni granicznej. Podawane w tablicach prężności par cieczy odnoszą się do powierzchni płaskich.

Prężność pary na powierzchni wypukłej jest większa ze względu na mniejsze siły oddziaływania między cząsteczkami na granicy fazowej, natomiast na powierzchni wklęsłej jest mniejsza, co wynika z analizy rys. 4.7. Jeżeli ciecz zwilża dobrze adsorbent, to wówczas w wąskich kapilarach powstaje silnie zakrzywiony menisk wklęsły. Może się więc zdarzyć, że w porach o bardzo małej średnicy zakrzywienie powierzchni granicznej skroplonego gazu będzie tak duże, że prężność pary w danej temperaturze zostanie obniżona do tego



Rys. 4.7. Cząsteczki na wypukłej, płaskiej i wklęsłej granicy faz

stopnia, iż w porach utrzyma się gaz w stanie skroplonym. Adsorpcji kapilarnej ulegają szczególnie łatwo gazy znajdujące się w temperaturach poniżej temperatury krytycznej. Początkowe wiązanie cząsteczek siłami elektrostatycznymi pochodzącymi od ładunków występujących na granicy fazowej powoduje wiązanie jednej, potem drugiej i dalszych warstw cząsteczek, aż do utworzenia w wąskiej kapilarze swego rodzaju fazy ciekłej. Dalsze pochłanianie przebiega na skutek skraplania się dalszych ilości gazu dzięki silnemu zakrzywieniu powierzchni fazy gazowej, przy czym proces ten przebiega aż do całkowitego wypełnienia porów adsorbenta cieczą.

Inny mechanizm ma adsorpcja przebiegająca na granicy fazowej między ciałem stałym a cieczą. Ma ona z reguły bardziej chemiczny charakter, przede wszystkim dzięki temu, że granica fazowa ciała stałego w stosunku do cieczy jest z reguły obdarzona ładunkiem wynikającym często z przemian między cieczą a powierzchnią ciała stałego. Do wyrażenia procesu adsorpcji cząsteczek o zerowym bilansie ładunku można stosować równanie izoterm adsorpcji Freundlicha i Langmuira, w których w miejsce ciśnienia wstawiono stężenie (ciśnienie jest miarą stężenia w fazie gazowej w warunkach stałej temperatury, co wynika z równania stanu $p = nRT/v$):

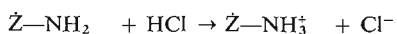
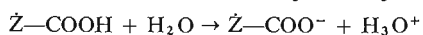
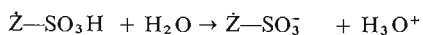
$$\frac{x}{m} = kc^{1/n}$$

$$\frac{x}{m} = \frac{bc}{a+bc}$$

Mechanizm w takim przypadku polega na oddziaływaniach typu jon–dipol (naładowana powierzchnia adsorbenta–dipol) lub jon–dipol indukowany i w swej pierwszej fazie nie odbiega zasadniczo od mechanizmu adsorpcji na granicy faz między gazem a ciałem stałym. Odmienny natomiast jest mechanizm adsorpcji jonów. Problem ten ogranicza się jednak jedynie do powierzchni między fazami ciecz–ciało stałe, gdyż jony w normalnych warunkach nie występują w fazie gazowej.

Rozpatrując bliżej przedstawioną poprzednio budowę powierzchni ciała stałego w zetknięciu z cieczą dojdziemy do wniosku, iż istotnym będzie rozważenie trzech warstw jonów, a to: jonów nadających potencjał, jonów w warstwie nieoddysocjowanej i wreszcie jonów znajdujących się w tzw. roztworze dyfuzyjnym. Ciało stałe zatem w swoim otoczeniu od strony roztworu zawiera zawsze pewien określony układ jonów, które można traktować jako zaadsorbowane na granicy fazowej. Adsorpcja jonów z roztworu może więc polegać

tylko na wymianie istniejącego otoczenia ciała stałego. Najmniej podatnymi do wymiany jonowej są jony związane z ciałem stałym siłami wiązań chemicznych w warstwie nadającej potencjał. Jeśli takie jony są powiązane wiązaniami wyższego rzędu, tj. atomowymi i spolaryzowanymi, to nie są one zdolne do wymiany. Ma to miejsce przede wszystkim w tzw. organicznych wymieniaczach jonowych, które są wysokospolimeryzowanymi żywicami z wprowadzonymi czynnymi grupami, takimi jak: grupa karboksylowa —COOH, sulfonowa —SO₃H (kationity), czy wreszcie aminowa —NH₂ (anionity). Wysokospolimeryzowana żywica jest swego rodzaju ciałem stałym, na którego powierzchni, z reguły bardzo rozwiniętej, występuje duża liczba grup czynnych. Dysocjacja elektrolityczna tych grup powoduje powstanie ładunku na granicy fazowej:



W przypadku grup: karboksylowej i sulfonowej, powierzchnia żywicy ładuje się ujemnie, żywica z grupą aminową na skutek reakcji z kwasem ładuje się dodatnio. We wszystkich tych przypadkach zarówno siarka grupy sulfonowej jak węgiel grupy karboksylowej i azot grupy aminowej są związane z rdzeniami węgla tworzącymi makrocząsteczki żywicy wiązaniami wyższych rzędów, co zabezpiecza je przed wymianą. (Jeśli jednak jony nadające potencjał są związane z wnętrzem ciała stałego wiązaniem jonowym, jak to ma miejsce np. w chlorku srebrnym, co omówiono w poprzednim paragrafie, to wówczas jony z warstwy nadającej potencjał mogą zostać wymienione). Kolejność wymiany będzie wynikała z wartości iloczynów rozpuszczalności powstających połączeń. Jeśli np. rozpatrzmy wodną zawiesinę chlorku srebrnego — związku jonowego, na którego powierzchni występuje nadmiar anionów chlorkowych nadających potencjał, to aniony te mogą być wymienione przez aniony bromkowe, a te ostatnie przez aniony jodkowe, gdyż iloczyny rozpuszczalności chlorowcowych soli srebra wynoszą: AgCl — $1,56 \cdot 10^{-10}$, AgBr — $7,7 \cdot 10^{-13}$, AgI — $1,5 \cdot 10^{-16}$. Ponieważ bromek srebrny (jak wynika z wartości liczbowych iloczynów rozpuszczalności) jest trudniej rozpuszczalny, więc aniony bromkowe są związane silniej niż aniony chlorkowe, przy czym najsilniejsze wiązanie występuje w przypadku jodku srebrnego, co uzasadnia podaną wyżej kolejność wymiany jonów.

Graniczną — z punktu widzenia przynależności do określonej fazy — jest warstwa jonów nieoddysocjowanych, którą zaliczamy jeszcze do ciała stałego. Wymiana jest tu z reguły o wiele łatwiejsza i nie podlega wzmiankowanym uprzednio ograniczeniom. W warstwie tej bowiem znajdują się jony lub jonoidy (niecałkowicie wykształcone jony), zdolne do dysocjacji — oderwania się od przeciwnonu związanego ściślej ze strukturą ciała stałego. Jony te mogą być wymieniane przez inne jednoimienne jony wprowadzone do roztworu, przy czym istotnym czynnikiem będzie praca, którą należy wykonać w celu oddzielenia jonów w warstwie nieoddysocjowanej, a jednocześnie energia wyzwalamąca się przy wiązaniu innych jonów z roztworu. Pracę tę można określić w sposób przybliżony na podstawie analizy sił elektrostatycznych (kulombowskich) między naładowaną powierzchnią ciała stałego a związanym z nią jonem. Oznaczając przez e' ładunek granicy fazowej przypadający na związany z nią jon w warstwie nieoddysocjowanej, możemy napisać:

$$F = \frac{e'ne}{Dr^2}$$

gdzie: n — elektrowartościowość związanego jonu, D — stała dielektryczna, e — ładunek elementarny, r — odległość między jonom a ładunkiem na granicy fazowej, F — siła kulombowskiego oddziaływania. Praca L potrzebna do oddzielenia jonów z warstwy nieoddysocjowanej od naładowanej powierzchni granicy fazowej będzie więc wynosiła:

$$L = \frac{e'ne}{Dr}$$

Identycznym wzorem, tylko z przeciwnym znakiem, będzie wyrażona energia E wiązania jonu z roztworu:

$$E = - \frac{e'ne}{Dr}$$

Oznaczając pracę jonu znajdującego się w warstwie nieoddysocjowanej przez L , a energię wyzwalaną przy związaniu jonu z roztworem przez E stwierdzimy, że gdy $L + E < 0$, wymiana jonów następuje samorzutnie, a gdy $L + E > 0$, wymiana jonów może być jedynie wymuszona.

Rozpatrzmy przypadek, kiedy wartość energii wiązania jonu będzie większa niż praca potrzebna do oderwania jonu z warstwy nieoddysocjowanej. Zależy to z jednej strony od promieni jonów, co nie jest łatwe do określenia, albowiem należy tu brać pod uwagę promień uwodnionego jonu, a pod wpływem działania dużych sił elektrostatycznych w pobliżu naładowanej powierzchni może on łatwo ulegać zmianom. Drugim czynnikiem jest ładunek jonów. Można wyrazić przypuszczenie, że jony obdarzone jednym ładunkiem elementarnym będą łatwo wypierane przez jony dwuwartościowe, a te z kolei przez jony trójwartościowe.

Duże znaczenie ma tu również stężenie jonów w roztworze. Jeśli jest ono duże, to może nastąpić częściowa wymiana jonów wiązanych silniej przez jony wiązane słabiej, na zasadach przesuwania równowagi przez zwiększenie stężenia jednego z substratów. Niewątpliwie bowiem warstwa jonów nieoddysocjowanych znajduje się w równowadze dynamicznej z jonami roztworu dyfuzyjnego. Z tego też względu wymiana jonów w roztworze dyfuzyjnym pociąga za sobą zmiany w warstwie jonów nieoddysocjowanych i odwrotnie.

Warto tu dodać, że przedstawiony model elektrostatyczny wymiany jonów znajduje zastosowanie — acz w sensie bardzo przybliżonym — również w przypadku rozpatrywania adsorpcji cząsteczek z roztworu na naładowanej granicy fazowej. Cząsteczki o większych momentach dipolowych, trwałych lub indukowanych, będą wypierały z otoczenia ciała stałego cząsteczki o momentach dipolowych małych. Procesy tego rodzaju zachodzą jednak trudniej w roztworach wodnych ze względu na to, że moment dipolowy wody jest stosunkowo duży, przez co jest ona silniej wiązana na naładowanych powierzchniach.

4.3. Rozproszenie koloidalne

Z punktu widzenia budowy fazy rozproszonej wyróżniamy wśród koloidów dwie podstawowe klasy. Jedna z nich (koloidy właściwe) obejmuje układy, w których fazę rozproszoną stanowią cząsteczki związków chemicznych o wymiarach sięgających tzw. wymiarów koloidalnych. W takim przypadku zdolność do tworzenia rozproszeń koloidalnych jest cechą danej substancji, związaną z wymiarami jej cząsteczek. Do tego rodzaju

substancji należą związki wielkocząsteczkowe, których drobiny składają się z setek tysięcy atomów, np. skrobia, cząsteczki tworzyw sztucznych, białko itp.

Druga klasa obejmuje układy koloidalne, w których cząstki koloidalne nie są drobinami substancji tworzącej fazy rozproszone, ale stanowią zbiory tych drobin. Substancje tego rodzaju mogą tworzyć układy o rozproszeniu drobinowym jak i układy o rozproszeniu makroskopowym.

Za cechy stanu koloidalnego będziemy uważali te cechy, które są związane przede wszystkim ze stanem rozproszenia koloidalnego. Właściwości układów koloidalnych, które wyróżniają je tak spośród układów o rozproszeniu makroskopowym jak i układów o rozproszeniu drobinowym, można podzielić na trzy zasadnicze grupy. Jedna z nich obejmuje specyficzne właściwości kinetyczne cząstek koloidalnych, druga — właściwości optyczne tych cząstek i wreszcie trzecia — cechy elektryczne układów koloidalnych.

Do podstawowych właściwości kinetycznych cząstek koloidalnych należą tzw. *ruchy Browna*, które wynikają z bombardowania cząstki koloidalnej drobinami ośrodka rozpraszającego. Jeśli rozpatrujemy odpowiednio duży zbiór drobin ośrodka rozpraszającego, to stwierdzamy, że w danej temperaturze są one, statystycznie rzecz biorąc, obdarzone określoną przeciętną energią. Im mniejszy jest rozpatrywany zbiór, tym częściej wystąpią wyraźniejsze chwilowe odchylenia od przewidywanej energii przeciętnej. Efekt ten występuje już w zakresie tzw. wymiarów koloidalnych. Cząstka koloidalna jest na tyle mała, że łatwo się zdarza, iż impuls udzielony jej przez uderzające drobiny ośrodka rozpraszającego jest z jednej strony cząstki chwilowo inny niż z jej strony przeciwnej. W takim przypadku oczywiście cząstce koloidalnej zostanie nadany ruch w pewnym kierunku. Po chwili sytuacja może się zmienić, cząstka może się zatrzymać, następnie poruszy się w innym kierunku. W rezultacie cząstka koloidalna w ośrodku rozpraszającym porusza się bezładnym ruchem. Intensywność tego ruchu jest zazwyczaj wyrażana tzw. kwadratem średniego przesunięcia \bar{x}^2 . Jeżeli przez t oznaczmy czas, który upłynął od chwili rozpoczęcia obserwacji do jej zakończenia, to $\bar{x}^2 = 2Dt$, gdzie D jest współczynnikiem dyfuzji (por. § 4.4). Kwadrat średniego przesunięcia, wyrażający intensywność ruchu Browna cząstki koloidalnej, będzie zatem tym większy, im wyższa będzie temperatura układu. Wartość kwadratu średniego przesunięcia będzie również zależała od lepkości ośrodka rozpraszającego i będzie tym mniejsza, im lepkość będzie większa. Ponieważ lepkość układu zmienia się z temperaturą, więc stosunek kwadratów średnich przesunięć cząstek koloidalnych w dwóch różnych temperaturach będzie proporcjonalny do stosunku tych temperatur i odwrotnie proporcjonalny do odpowiadających im lepkości:

$$\frac{\bar{x}_1^2}{\bar{x}_2^2} = \frac{T_1 \eta_2}{T_2 \eta_1}$$

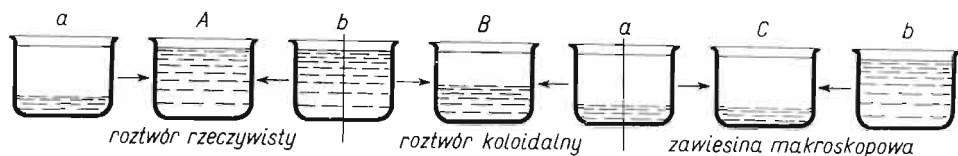
Istnienie ruchów Browna zabezpiecza układ koloidalny przed sedymentacją, której szybkość v jest wprost proporcjonalna do siły F powodującej sedymentację:

$$v = BF$$

gdzie B — współczynnik proporcjonalności.

Jeśli na cząstki koloidalne działa siła mechaniczna, np. siła ciężenia, która powoduje pewne ukierunkowanie się ruchów Browna, to często nie dochodzi do osadzenia się cząstek koloidalnych, a jedynie do równowagi między tendencją do osiadania (wywołaną działa-

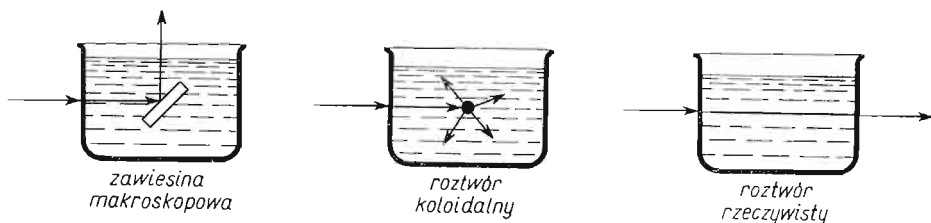
jącą siłą) a tendencją do bezładnego ruchu typu Browna, powodującą statystycznie równomierne rozłożenie się cząstek koloidalnych w całym układzie. W wyniku tych przeciwstawnych sobie czynników dochodzi do tzw. *równowagi sedymentacyjnej*, która wyrazi się nierównomiernym rozkładem cząstek w układzie. Na rysunku 4.8 przedstawiono trwałe stany rozkładu cząstek rozproszonych, w zależności od ich wymiarów, w polu grawitacji-



Rys. 4.8. Równowaga sedymentacyjna (A, B, C — stany równowagi, a, b — stany początkowe)

nym rzędu grawitacji ziemskiej. Zachowanie się układów koloidalnych jest pośrednie między zachowaniem się układów o rozproszeniu drobinowym, w którym elementy rozproszone równomiernie wypełniają układ, a zachowaniem się układów o rozproszeniu makroskopowym, w których faza rozproszona osiada całkowicie.

Do najważniejszych właściwości optycznych układów koloidalnych, odróżniających je od układów o innych rozproszeniach, należy tzw. *efekt Tyndalla*. Jeżeli promieniowanie widzialne o długości fali od 4000 do 8000 Å przechodzi przez ośrodek rozpraszający o niezbyt dużej gęstości optycznej i na swej drodze napotyka makroskopową cząstkę o większej gęstości optycznej, to może ulec załamaniu lub odbiciu zgodnie z prawami optyki geometrycznej (rys. 4.9). Jeśli światło przechodzi przez układ o rozproszeniu drobinowym



Rys. 4.9. Powstawanie efektu Tyndalla

(roztwór rzeczywisty), to bieg promienia nie będzie odchylany wskutek niejednorodności chemicznej (tj. wskutek rozproszenia drobinowego danej substancji w ośrodku rozpraszającym), gdyż elementy rozproszone są bez porównania mniejsze niż długość fali światła widzialnego. Cząstki koloidalne natomiast mają wymiar rzędu długości fali światła, w związku z czym promieniowanie świetlne ulega na nich charakterystycznemu ugięciu.

W ten sposób każda cząstka koloidalna staje się jak gdyby odrębnym źródłem promieniowania we wszystkich kierunkach (rys. 4.9). Zjawisko Tyndalla jest zależne od długości fali promieniowania padającego λ i objętości cząstki v , stąd całkowite natężenie I_t promieniowania rozproszonego przez jednostkę objętości układu koloidalnego może być obliczone z następującego wzoru:

$$I_t = I_0 K \frac{nv^2}{\lambda^4}$$

gdzie I_0 — natężenie padającego promieniowania, n — liczba cząstek koloidalnych,

K — stała, λ — długość fali padającego promieniowania. Natężenie promieniowania tyndallowskiego jest zależne od zagęszczenia cząstek koloidalnych w jednostce objętości, a więc od ich stężenia. W przypadku rozcieńczonych roztworów koloidalnych występuje prosta zależność promieniowania tyndallowskiego od stężenia. Wówczas dla dwóch różniących się stężeniem układów koloidalnych:

$$\frac{I_{t_1}}{I_{t_2}} = \frac{C_1}{C_2}$$

Pomiary promieniowania tyndallowskiego umożliwiają w wielu przypadkach określenie stężenia roztworu koloidalnego. Metoda ta, zwana metodą nefelometryczną, jest dość rozpowszechniona.

Effekt Tyndalla umożliwia obserwację ruchu cząstek koloidalnych za pomocą mikroskopu (mimo iż są one mniejsze od jego zdolności rozdzielczej) pod warunkiem oświetlenia badanego układu w kierunku prostopadłym do osi optycznej mikroskopu. Obserwacja taka umożliwia przede wszystkim badania kinetyczne w zakresie intensywności ruchów Browna.

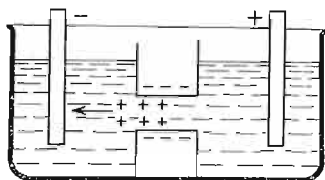
Układ koloidalny odznacza się bardzo dużą powierzchnią międzyfazową. Zbiorowa powierzchnia wszystkich zawartych w układzie cząstek, średnicy rzędu 10^{-7} czy 10^{-6} cm, może sięgać kilkuset metrów kwadratowych. Jak to omówiono w § 4.2, na granicy międzyfazowej gromadzą się ładunki elektryczne. W układzie koloidalnym sumaryczny nabój zgromadzony na powierzchni cząstek koloidalnych może być zatem szczególnie duży. Oczywiście, tak jak w przypadku każdej granicy fazowej, obecność naboju na jednej z faz powoduje gromadzenie się ładunków elektrycznych w fazie drugiej. Należy zatem stwierdzić, że w układach koloidalnych również i faza rozpraszająca w pobliżu cząstki koloidalnej jest obdarzona ładunkiem. Obecność różnoimiennych ładunków elektrycznych na cząstkach fazy rozproszonej i w otaczającej je fazie rozpraszającej powoduje występowanie tzw. *zjawisk elektrokinetycznych*, polegających na przesuwaniu się fazy rozproszonej względem fazy rozpraszającej pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego.

Effekt elektrokinetyczny w zależności od warunków prowadzenia doświadczenia może się uwidocznic jako wędrówka albo cząstek rozproszonych, albo ośrodka rozpraszającego w polu elektrycznym. Jeżeli doświadczenia będziemy prowadzili tak, że faza rozproszona nie będzie miała swobody ruchu, a będzie się mogła przemieszczać faza rozpraszająca, to po przyłożeniu pola zewnętrznego zaobserwujemy wędrówkę fazy rozpraszającej. Jeśli np. stałą substancję rozproszoną wymieszymy tylko z niewielką ilością ośrodka rozpraszającego, tak aby poszczególne cząstki koloidalne stykały się bezpośrednio z sobą, i ograniczymy dwoma przegrodami o porach przepuszczających tylko drobiny ośrodka rozpraszającego (rys. 4.10), to po przyłożeniu napięcia do dwóch zanurzonych w ośrodku rozpraszającym elektrod zaobserwujemy przesuwanie się fazy cieklej w kierunku zgodnym z jej nabojem. Zjawisko takie nazywamy *elektroosmozą*.

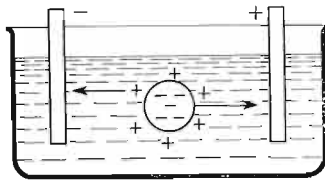
Jeśli natomiast cząstki koloidalne będą mogły ulegać swobodnym przemieszczeniom, a ruch ośrodka rozpraszającego w sensie efektu makroskopowego nie następuje, to efekt elektrokinetyczny, zwany w tym przypadku *elektroforezą*, wyrazi się przemieszczaniem się cząstek koloidalnych w polu elektrycznym. Wystąpi on wówczas, gdy do układu zawierającego niewielką liczbę cząstek koloidalnych zanurzymy dwie elektrody (rys. 4.11).

Szybkość zjawisk elektrokinetycznych, wyrażająca się szybkością poruszania się

cząstek lub fazy ciekłej, jest zależna przede wszystkim od potencjału elektrokinetycznego ξ — wielkości omówionej bliżej w § 4.2. Oczywiście szybkość ta będzie związana w przypadku elektroforezy z wymiarem i kształtem cząstek koloidalnych, a w przypadku elektroosmozy ze średnicą i kształtem porów. Będzie także zależeć od lepkości η ośrodka rozpra-



Rys. 4.10. Schemat elektroosmozy



Rys. 4.11. Schemat elektroforezy

szającego, wpływającej hamująco na ruch faz, i od gradientu przyłożonego potencjału elektrycznego, tj. od spadku potencjału na jednostkę odległości między elektrodami.

Ruchliwość cząstki koloidalnej u będziemy nazywać stosunek jej prędkości do gradientu potencjału. Można wykazać, że:

$$u = \frac{D\xi}{\eta} \cdot C$$

gdzie u — ruchliwość cząstki koloidalnej w przypadku elektroforezy, C — stała zależna od wymiarów, kształtu i orientacji cząstek, D — współczynnik dyfuzji, ξ — potencjał elektrokinetyczny, η — lepkość. Podobną zależnością wyrazi się ruchliwość elektroosmotyczną, z tym, że stała C będzie zależna od kształtu i orientacji porów w unieruchomionym układzie cząstek koloidalnych. Zjawiska elektrokinetyczne znajdują rozległe zastosowanie m.in. w rozdzielaniu mieszanin różnych cząstek koloidalnych.

4.4. Rozproszenie drobinowe

Z punktu widzenia chemii najbardziej interesują nas układy, w których najkorzystniej przebiegają procesy chemiczne. Koniecznym warunkiem, jaki musi być spełniony, by zaszła przemiana chemiczna, jest zderzenie się z sobą reagujących drobin. Łatwo zrozumieć, że w fazie stałej jest to bardzo utrudnione. Znacznie łatwiejsze natomiast jest zderzenie drobin w fazie ciekłej lub gazowej. Zderzenia między drobinami są bardziej utrudnione wówczas, gdy substancje mające z sobą reagować znajdują się w stanie rozproszenia makroskopowego, a nieco mniej, gdy są one w rozproszeniu koloidalnym. Najłatwiej jednak będą reagowały substancje znajdujące się w rozproszeniu drobinowym. Wówczas bowiem istnieje największa swoboda ruchu i największa możliwość zderzeń. Dlatego też reakcje chemiczne najłatwiej przebiegają w rozproszeniu drobinowym, w stanie gazowym lub ciekłym. Z tych względów zostaną tu omówione tylko te układy, w których ośrodkiem rozpraszającym jest gaz lub ciecz.

Prawo Daltona określa ciśnienie mieszaniny gazowej jako równe sumie ciśnień cząstkowych poszczególnych składników. *Ciśnienie cząstkowe* składników mieszaniny gazowej jest to takie ciśnienie, jakie wywierałby rozpatrywany składnik, gdyby sam jeden wypełniał daną objętość.

Gazy mieszają się z sobą we wszystkich stosunkach bez żadnych ograniczeń. Rozpuszczalność gazów w cieczach maleje natomiast ze wzrostem temperatury. Istnieją jednak nieliczne gazy, np. hel, których rozpuszczalność w wodzie zwiększa się ze wzrostem temperatury (pod ciśnieniem normalnym i w zakresie temperatur 10–90°C).

Zależność rozpuszczalności gazów w cieczach od ciśnienia jest zrozumiała, wzrost ciśnienia bowiem powoduje zwiększenie liczby drobin w jednostce objętości, a co za tym idzie — również częstsze ich zderzenia z powierzchnią cieczy. Wyrażona w jednostkach objętości rozpuszczalność gazu pod stałym ciśnieniem i w stałej temperaturze jest wielkością stałą. A więc pod ciśnieniem 1 atm rozpuszczalność gazu jest dwa razy mniejsza niż pod ciśnieniem 2 atm. Rozpuszczalność gazu w cieczy jest oczywiście uzależniona od specyficznych właściwości danego gazu i danej cieczy, jest jednak zawsze ograniczona, nawet wówczas, gdy gaz reaguje z cieczą, jak np. w przypadku rozpuszczania amoniaku lub chlorowodoru w wodzie. Roztwór, który jest w dynamicznej równowadze z fazą gazową, nazywamy *roztworem nasyconym gazu w cieczy*.

Rozpuszczalność cieczy wzrasta na ogół ze wzrostem temperatury. Gdy polarność drobin dwóch cieczy jest do siebie zbliżona, np. w przypadku wody i etanolu, wówczas ciecze takie mieszają się z sobą we wszystkich stosunkach, ponieważ wzajemne przyciąganie drobin jednej cieczy i drobin dwu różnych cieczy w ich mieszaninie jest podobnie silne. W miarę wzrostu różnic w polarności drobin rozpuszczalność staje się coraz bardziej ograniczona i dla odpowiedniego nadmiaru rozpuszczonej cieczy może w odpowiednio obniżonej temperaturze powstać granica faz pomiędzy cieczami. Jeśli mamy dwie substancje ciekłe: wodę, o drobinach wykazujących znaczny moment dipolowy, i benzen, którego drobin, symetrycznie zbudowane, nie mają wcale momentu dipolowego, to nie mieszają się one z sobą, gdyż silniej przyciągające się drobin wody wypchną spomiędzy siebie bez porównania słabiej oddziałujące na nie drobin benzenu. Niektóre jednak drobin benzenu, obdarzone dużą energią kinetyczną, mogą wnikać pomiędzy drobin wody. Drobin wody, mocno związane z sobą, również nie będą przechodziły do benzenu, chyba że któraś z nich jest obdarzona dużą energią kinetyczną. Rozpuszczalność cieczy w cieczy zależy zatem przede wszystkim od różnic w polarności drobin, a ponadto od ich energii kinetycznej.

Podobnie ciała stałe mogą rozpuszczać się w cieczach, jeżeli polarność ich drobin jest zbliżona do polarności drobin rozpuszczalnika lub jeżeli pod wpływem działania rozpuszczalnika ulegają przemianie, np. rozpadowi na jony.

Skład roztworu może być określony w rozmaity sposób. Najczęściej określa się skład roztworu w *procentach wagowych*, podając ile gramów substancji rozpuszczonej znajduje się w 100 gramach roztworu, albo w *procentach objętościowych*, podając ile mililitrów substancji rozpuszczonej znajduje się w 100 mililitrach roztworu.

W chemii jednak dogodniej jest wyrażać stężenie posługując się pojęciem mola. Stężenie w tym przypadku może być wyrażone przez określenie *molarności* roztworu, wyrażającej liczbę moli substancji rozpuszczonej w 1000 gramach rozpuszczalnika, albo przez określenie *molowości* tego roztworu, wyrażającej liczbę moli substancji rozpuszczonej zawartą w 1 litrze roztworu.

Jest oczywiste, że z chemicznego punktu widzenia dogodnie jest wyrażać stężenie roztworu w ten sposób tylko wtedy, gdy interesujemy się wyłącznie substancjami rozpuszczonymi. W przypadku jednak, kiedy traktujemy roztwór jako mieszaninę dwóch

związków chemicznych (substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika) i chcemy obserwować wszelkie zjawiska, które w tej mieszaninie zachodzą, dogodniej jest, aby również ilość rozpuszczalnika była wyrażona nie w gramach czy litrach, lecz w molach, tak jak ilość substancji rozpuszczonej. W przypadku roztworu cieczy w cieczy pojęcie rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej jest raczej względne i zależy od tego, która ciecz znajduje się w układzie w większej ilości. W zasadzie w takim przypadku o każdym roztworze cieczy w cieczy można równie dobrze powiedzieć, że jest to roztwór cieczy A w cieczy B, jak i, że jest to roztwór cieczy B w cieczy A.

Uławkami molowymi składników A, B, ..., Z roztworu nazywamy odpowiednio stosunki liczby moli danego składnika (n_A, n_B, \dots, n_Z) do sumy liczb moli wszystkich składników w mieszaninie:

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots + n_Z}$$

$$N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + \dots + n_Z}$$

.....

$$N_Z = \frac{n_Z}{n_A + n_B + \dots + n_Z}$$

Ułamek molowy ma zatem zawsze wartość mniejszą od jedności, a suma ułamków molowych wszystkich składników tworzących roztwór jest równa jedności. Pojęcie ułamka molowego, określającego stężenie roztworu, może być stosowane nie tylko w przypadku roztworu cieczy, ale również w przypadku wszelkiego rodzaju roztworów.

Zachowanie się materii w stanie rozproszenia drobinowego w ośrodku ciekłym przypomina zachowanie się materii rozproszonej drobinowo w próżni. Podobnie bowiem jak i w fazie gazowej jest zachowana w dużym stopniu swoboda poruszania się drobin.

Drobiny w fazie gazowej, jak już wspomniano, poruszają się szybkim nieskoordynowanym ruchem. Jeśli zetkną się z sobą dwa różne gazy, to zaobserwujemy wnikanie drobin jednego gazu w drugi. To wnikanie spowodowane ruchliwością drobin nazywamy *dyfuzją*. Podobne zjawisko obserwujemy w fazie ciekłej. Po wlewniu czystej wody do roztworu np. nadmanganianu potasowego obserwujemy przenikanie nadmanganianu do warstwy wody, a czystej wody do roztworu nadmanganianu aż do całkowitego wyrównania stężeń. Chaotyczny ruch drobin powoduje więc wyrównanie się stężeń w całym układzie. Rozpatrując taki układ makroskopowy dochodzimy do wniosku, że drobiny przemieszczają się od obszarów o stężeniach większych do obszarów o stężeniach mniejszych i to dopóty, dopóki nie nastąpi wyrównanie się stężeń w całym układzie (w rzeczywistości ruch drobin trwa nadal, nie zmienia się tylko stężenie w poszczególnych obszarach makroskopowych układu). Jeśli przez szybkość dyfuzji będziemy rozumieli ilość substancji dn , która w czasie dt przechodzi przez powierzchnię prostopadłą do kierunku dyfuzji, to możemy stwierdzić, że szybkość dyfuzji dla danego układu jest wprost proporcjonalna do tzw. gradientu stężenia $\frac{dc}{dx}$, tj. do zmiany stężenia o wartość dc na odcinku długości dx (*pierwsze równanie Ficka*):

$$\frac{dn}{dt} = -DS \frac{dc}{dx} \quad (4.2)$$

gdzie D jest współczynnikiem proporcjonalności, zwanym *współczynnikiem dyfuzji*, i ma wymiar: $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, a S oznacza powierzchnię przekroju, przez który przechodzą dyfundujące drobiny.

4.5. Przemiany fazowe roztworów

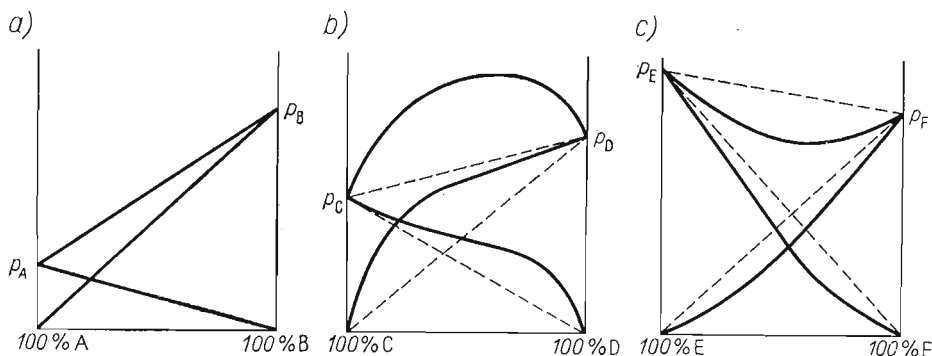
Ze zrozumiałych względów prężność pary nad roztworem jest inna niż prężność pary czystego rozpuszczalnika. Jeżeli układ jest roztworem dwóch cieczy, to w stanie równowagi dynamicznej znajdzie się w fazie gazowej pewna ilość substancji B i pewna ilość substancji A. Równowagowa prężność pary substancji A nad roztworem p_A jest równa iloczynowi prężności pary czystej substancji p_A^0 i jej ułamka molowego N_A^0 w roztworze:

$$p_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} p_A^0 = N_A p_A^0 \quad (4.3)$$

Prężność pary substancji B nad roztworem wyrazi się analogiczną zależnością:

$$p_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} p_B^0 = N_B p_B^0 \quad (4.4)$$

Zależności te, ilustrujące związki między stężeniem roztworu a prężnością pary jego składników, są znane pod nazwą *prawa Raoult'a*. Prawo to jednak jest słuszne tylko dla tzw. roztworów doskonałych. Pod nazwą *roztworu doskonałego* rozumiemy taki roztwór,

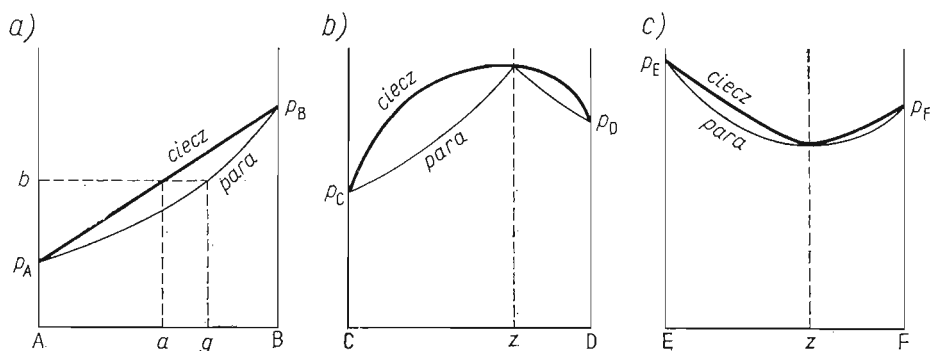


Rys. 4.12. Wykresy prężności par dla mieszanin dwóch cieczy: a) spełniających prawo Raoult'a, b) wykazujących odchylenie dodatnie od prawa Raoult'a, c) wykazujących odchylenie ujemne od prawa Raoult'a

w którym oddziaływanie między różnymi drobinami jego składników jest takie samo jak między jednakowymi drobinami. Ponieważ jednak z reguły drobiny poszczególnych składników roztworu, wskutek chociażby różnic w wartościach momentów dipolowych, oddziałują inaczej na drobiny tego samego rodzaju, a inaczej na drobiny drugiego składnika mieszaniny, przeto najczęściej prawo Raoult'a nie jest spełniane. W wyjątkowych tylko przypadkach prawo Raoult'a wyraża praktycznie dokładnie prężność pary składnika w zależności od jego ułamka molowego w roztworze. Na rysunku 4.12a przedstawiono dla mieszaniny dwóch cieczy spełniających prawo Raoult'a prężności cząstkowe par poszczególnych składników oraz skład pary mieszaniny nad roztworem. Natomiast na rys. 4.12b

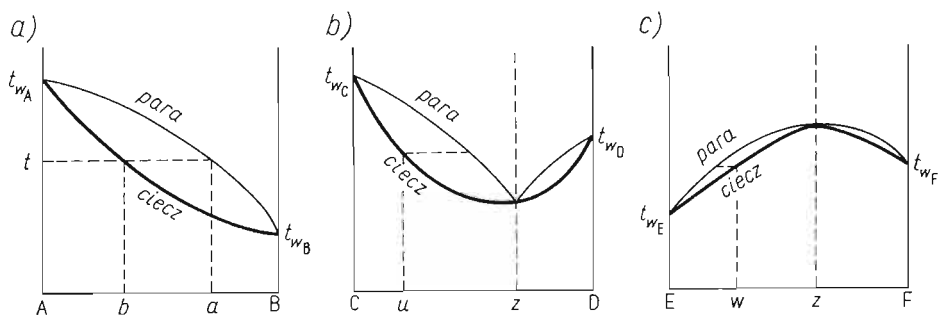
i c przedstawiono tę samą zależność dla roztworu dwóch cieczy wykazujących dodatnie i ujemne odchylenia od prawa Raoult'a.

Jest oczywiste, że skład pary znajdującej się w równowadze z roztworem jest z reguły inny niż skład roztworu. Para w stanie równowagi jest najczęściej bogatsza w składnik łatwiej lotny, o większej prężności pary, a niższej temperaturze wrzenia. Skład pary będącej w równowadze z roztworem w zależności od składu tego roztworu może być przedstawiony w identycznym układzie współrzędnych jak stosowany do przedstawienia prężności pary nad roztworem. Na rysunku 4.13 przedstawiono tę zależność dla roztworów dosko-



Rys. 4.13. Wykresy składu par i składu cieczy w układzie współrzędnych: skład roztworu–prężność pary dla mieszaniny dwóch cieczy: a) spełniających prawo Raoult'a, b) i c) tworzących azeotropy

nałych oraz dla cieczy wykazujących dodatnie i ujemne odchylenia od prawa Raoult'a. Górna krzywa na tych rysunkach jest krzywą sumy prężności par obydwu składników nad roztworem w zależności od składu cieczy. Krzywe dolne są natomiast krzywymi składu pary, która znajduje się w równowadze z cieczą o danym składzie. Jeżeli skład cieczy odpowiada na wykresie punktowi a , to sumaryczna prężność pary nad cieczą jest wyrażona



Rys. 4.14. Wykresy składu par i składu cieczy w układzie współrzędnych: skład roztworu–temperatura wrzenia dla mieszanin dwóch cieczy: a) spełniających prawo Raoult'a, b) i c) tworzących azeotropy

punktem b , a skład tej pary punktem g . Skład pary w stosunku do składu cieczy może być przedstawiony dla przypadku wrzenia roztworu (a więc dla stałej sumarycznej prężności pary obydwu składników, równej ciśnieniu zewnętrznemu, powiedzmy 1 atm) w zależności od zmieniającej się w takim przypadku temperatury wrzenia. Na rysunku 4.14 przedstawiono zależność temperatury wrzenia od składu roztworu i krzywą składu pary odpowiadającą

odpowiednim składom cieczy. Jeżeli roztwór ma skład b , to jego temperatura wrzenia wynosi t , a skład pary odpowiada punktowi a (rys. 4.14a).

Z przedstawionych wykresów par i cieczy widzimy, że w przypadku odchyień od prawa Raoult'a często występują roztwory o określonych składach z , dla których skład pary jest równy składowi cieczy. Takie roztwory noszą nazwę *roztworów azeotropowych*. Jeżeli roztwór stosuje się do prawa Raoult'a, to może być rozdzielony na składniki w drodze destylacji ze względu na fakt, że skład pary jest inny niż skład cieczy. Jak wynika z rys. 4.13a i 4.14a, za pomocą destylacji roztworu i następującym po niej skraplaniu jego pary, o składzie bogatszym w składnik bardziej lotny, oraz wielokrotnego powtarzania tych procesów można dojść do wyodrębnienia czystego składnika o wyższej prężności pary (niższej temperaturze wrzenia). Należy zwrócić uwagę na fakt, że w miarę odparowywania cieczy, w następstwie tego, że skład pary jest bogatszy w składnik bardziej lotny, w pozostającej cieczy zwiększa się stężenie związku o wyższej temperaturze wrzenia, co z kolei pozwala na wydzielenie drugiego składnika mieszaniny również w stanie czystym. Jeżeli jednak ciecz wykazuje odchylenia od prawa Raoult'a i daje dla określonego składu azeotrop, to nie można jej rozdzielić za pomocą destylacji na czyste składniki, a jedynie na jeden ze składników i azeotrop. Ciecz o składzie u (rys. 4.14b) może być rozdzielona tylko na czysty składnik o wyższej temperaturze wrzenia i na azeotrop. Natomiast ciecz o składzie w (rys. 4.14c) może być rozdzielona tylko na składnik o niższej temperaturze wrzenia i na azeotrop.

Nieco inaczej przedstawia się zagadnienie prężności pary nad roztworem gazu w cieczy. Tu z reguły mamy do czynienia z roztworami niedoskonałymi, gdyż drobiny substancji, która w danej temperaturze jest gazem, bez porównania słabiej oddziałują na siebie niż drobiny substancji, która w danej temperaturze jest cieczą. Dlatego oddziaływanie wzajemne drobin gazu i cieczy jest znacznie słabsze niż drobin cieczy, choć znacznie silniejsze niż drobin gazu. Dlatego też prawo Raoult'a (w odniesieniu do rozpuszczalnika) stosuje się tu tylko do roztworów bardzo rozcieńczonych. Natomiast cząstkowe ciśnienie gazu p_g nad jego roztworem w cieczy jest proporcjonalne do ułamka molowego N_g i może być wyrażone wzorem:

$$p_g = kN_g \quad (4.5)$$

gdzie k jest stałą. Równanie (4.5) wyraża znane *prawo Henry'ego* odnoszące się do gazu rozpuszczonego w cieczy.

Jeszcze inaczej przedstawia się to zagadnienie, gdy substancją rozpuszczoną w cieczy jest ciało stałe. Wówczas na ogół można pominąć prężność pary rozpuszczonego ciała stałego jako bardzo małą i uważać, że para nad roztworem składa się praktycznie wyłącznie z drobin rozpuszczalnika. Prawo Raoult'a w tym przypadku może być stosowane tylko dla bardzo rozcieńczonych roztworów. Prężność pary p_r rozpuszczalnika nad tego rodzaju roztworem jest proporcjonalna do ułamka molowego N_r rozpuszczalnika:

$$p_r = N_r p_r^0 \quad (4.6)$$

gdzie p_r^0 oznacza prężność pary czystego rozpuszczalnika w danej temperaturze. Roztwór odznacza się niższą prężnością pary niż czysty rozpuszczalnik z powodu bardzo małej lotności ciała stałego. Wynika to również z równ. 4.6, gdyż ułamek molowy jest zawsze liczbą mniejszą od jedności. Roztwory ciał stałych w cieczach wykazują zawsze niższą

prężność pary niż czyste ciecze, a w związku z tym wrą w temperaturze wyższej niż czysty rozpuszczalnik. Można więc zawsze, przez oznaczenie obniżenia prężności pary nad roztworem, albo prościej przez oznaczenie podwyższenia temperatury wrzenia roztworu, określić ułamek molowy rozpuszczalnika, a stąd i ułamek molowy substancji rozpuszczonej. Dla roztworów doskonałych, stosujących się do prawa Raoult'a, podwyższenie temperatury wrzenia jest zatem związane jedynie z liczbą moli substancji stałej, która jest rozpuszczona w określonej liczbie moli rozpuszczalnika. Dla danego rozpuszczalnika podwyższenie temperatury wrzenia jest związane z molarnością roztworu i powinno być takie samo dla różnych substancji rozpuszczonych, jeśli molarność roztworu jest identyczna. Jeżeli przez K_w oznaczmy różnicę między temperaturą wrzenia roztworu jednomolarnego a temperaturą wrzenia czystego rozpuszczalnika (*molowe podwyższenie temperatury wrzenia*), to dla roztworów rozcieńczonych — stosujących się do prawa Raoult'a — podwyższenie temperatury wrzenia roztworu w stosunku do temperatury wrzenia czystego rozpuszczalnika można wyrazić zależnością:

$$\Delta T_w = K_w m \quad (4.7)$$

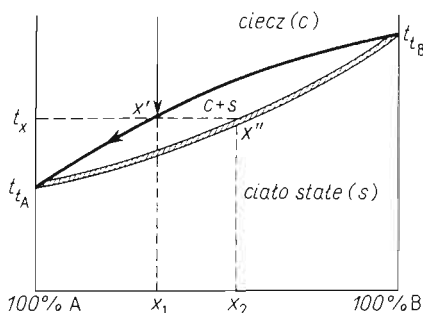
gdzie m jest molarnością roztworu.

Wyznaczanie molarności roztworu przez pomiar podwyższenia temperatury wrzenia ma duże znaczenie dla określenia wielkości drobin różnych substancji. Jeżeli np. otrzymaliśmy jakąś substancję i oznaczyliśmy jej skład chemiczny, to z reguły możemy powiedzieć, jaki jest jej *empiryczny wzór chemiczny*, tzn. ile rdzeni jednego rodzaju przypada na określoną liczbę rdzeni drugiego rodzaju, nie wiemy jednak z jakiej wielokrotności takiego układu rdzeni składa się drobina. Przez oznaczenie molarności roztworu z podwyższenia temperatury wrzenia, znając masę rozpuszczonych substancji, możemy określić za pomocą prostych obliczeń masę mola tej substancji, a stąd wielkość drobin.

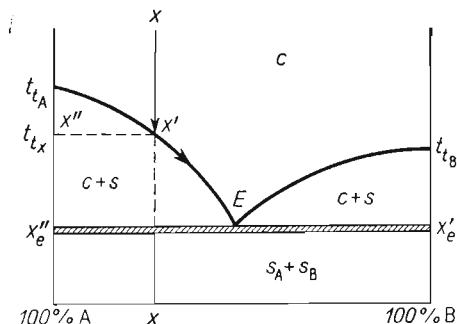
Proces krzepnięcia roztworów podlega w zasadzie tym samym prawom co przechodzenie roztworów w stan gazowy. I w tym przypadku po przekroczeniu temperatury krzepnięcia otrzymuje się kryształy bogatsze w składnik o wyższej temperaturze topnienia, albo zgoła tylko jeden ze składników, którego temperatura topnienia jest niższa od temperatury topnienia tzw. *eutektiku*. Rozpatrując procesy wrzenia roztworów braliśmy pod uwagę jedynie takie przypadki, w których oba składniki mieszały się z sobą nieograniczenie, tworząc jednorodne fizycznie roztwory w całym zakresie składu. Nie rozpatrywaliśmy natomiast takich przypadków destylacji, w których dwa składniki nie mieszały się z sobą we wszystkich stosunkach i w pewnym zakresie składu tworzyły układ dwufazowy składający się z dwóch nasyconych roztworów jednego składnika w drugim i drugiego w pierwszym. Rozpatrując zagadnienie krzepnięcia roztworów nie możemy się ograniczyć jedynie do przedstawienia takich procesów, w których obydwa składniki mieszaniny rozpuszczają się w sobie nieograniczenie, tak w stanie ciekłym, jak i w stanie stałym, albowiem takie przypadki należą do nielicznych. Olbrzymia większość przypadków to takie, przy których występuje nieograniczona rozpuszczalność obydwu składników w stanie ciekłym, a ograniczona w stanie stałym.

Ogólny charakter przebiegu krzepnięcia roztworu zależy od wzajemnej rozpuszczalności składników w stanie stałym oraz od ich zdolności tworzenia połączeń chemicznych. W prostszym przypadku, gdy nie powstają połączenia chemiczne, możemy wyróżnić trzy zasadnicze typy krzepnięcia roztworów uzależnione od wzajemnej rozpuszczalności składników.

Jeżeli składniki mieszają się z sobą we wszystkich stosunkach w stanie ciekłym i tworzą w stanie stałym roztwory w całym zakresie składu, to wówczas przebieg procesu krzepnięcia można scharakteryzować wykresem podobnym do wykresu procesu wrzenia cieczy spełniającej prawo Raoult'a (rys. 4.15). W układzie osi skład–temperatura topnienia przedstawiono krzywą składu cieczy i odpowiadającą jej (leżącą pod nią) krzywą składu ciała stałego. Jeżeli ciecz o składzie x_1 (rys. 4.15) będziemy ochładzać, to po dojściu do punktu



Rys. 4.15. Wykres fazowy krzepnięcia roztworów dwóch składników mieszających się w stanie stałym bez ograniczeń, w układzie współrzędnych: skład roztworu–temperatura topnienia



Rys. 4.16. Wykres fazowy krzepnięcia roztworów dwóch składników nie mieszających się w stanie stałym

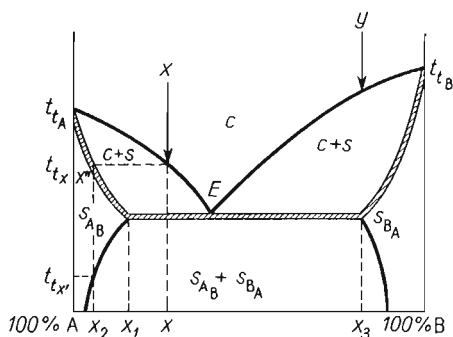
x' następuje w temperaturze t_x wydzielenie pierwszych kryształów x'' o składzie x_2 , skutkiem czego roztwór ubożeje w składnik B i jego skład przesuwają się w kierunku większych zawartości składnika A. Po dalszym oziębieniu następuje wydzielenie kryształów znów bogatszych w składnik B i dalsze przesunięcie składu roztworu w kierunku większej zawartości składnika A. Jeżeli substancji jest dostateczna ilość, a proces jest prowadzony powoli i odwracalnie, to wówczas skład cieczy powinien w końcu osiągnąć wartość czystej substancji A.

Na rysunku 4.16 przedstawiono przebieg krzepnięcia roztworów, których składniki w stanie stałym nie mieszają się. Podobnie jak na rys. 4.15 można wyróżnić tu pole fazy ciekłej oznaczonej literą c , obszar dwufazowy oznaczony jako $c+s$ (faza ciekła współistniejąca z fazą stałą) i wreszcie obszar faz stałych składający się w tym przypadku z kryształów składnika A i składnika B oznaczonych jako s_A i s_B .

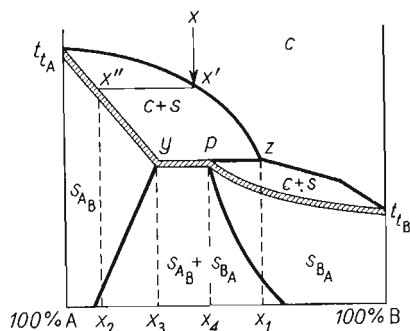
Jeżeli będziemy oziębiali ciecz o składzie x , to po obniżeniu temperatury w punkcie x' zaczną wydzielać się kryształy x'' o składzie czystego składnika A. Skutkiem tego roztwór zubożeje w składnik A i jego skład przesunie się w kierunku składnika B. Przy dalszym obniżeniu temperatury od temperatury t_{tx} spowodujemy znów dojście roztworu o zmienionym składzie do krzepnięcia, które będzie polegać na wydzieleniu kryształów czystego składnika A. Chłodząc powoli i odwracalnie roztwór musimy zatem w końcu dojść do punktu eutektycznego E , w którym przy dalszym powolnym i odwracalnym odbieraniu energii cieplnej będą się wydzielały i kryształy x''_e czystego składnika A, i kryształy x'_e czystego składnika B. W rezultacie dalsze ochładzanie po wykrystalizowaniu mieszaniny eutektycznej czystych kryształów nie będzie powodować zmian w układzie.

Bardziej złożony przypadek krzepnięcia roztworów, to przypadek najczęściej spotykany — ograniczonej mieszalności składników. Dwa różne co do swego charakteru przebiegi

krzepnięcia takich układów przedstawiono na rys. 4.17 i 4.18. Na rysunkach 4.17 i 4.18 oznaczono pola istnienia fazy ciekłej przez c , pola współistnienia fazy ciekłej i stałej przez $c+s$, pola roztworów stałych składnika B w A przez s_{AB} , a pola roztworów A w B przez s_{BA} . Analogicznie oznaczono pole współistnienia kryształów roztworów stałych składnika B w składniku A i składnika A w składniku B. Jeżeli ciecz o składzie x będziemy ochładzali, to wówczas po osiągnięciu temperatury t_{ix} w cieczy o składzie x zostają wydzielone kryształy



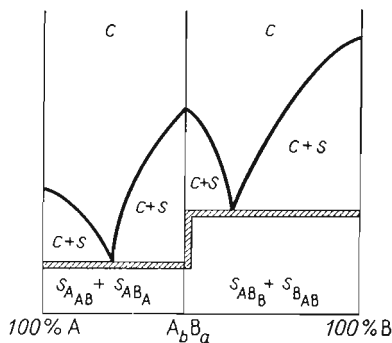
Rys. 4.17. Wykres fazowy krzepnięcia z eutektyką w przypadku ograniczonej mieszalności składników w stanie stałym



Rys. 4.18. Wykres fazowy krzepnięcia z perytektyką w przypadku ograniczonej mieszalności składników w stanie stałym

x'' o składzie x_2 . W związku z tym skład cieczy ulega zmianie — zwiększa się w niej zawartość składnika B, tak że przez dalsze prowadzenie krystalizacji dochodzimy w końcu do punktu eutektycznego E, w którym zaczynają się wydzielać jednocześnie dwa roztwory stałe: s_{AB} o składzie x_1 i s_{BA} o składzie x_3 . W zasadzie więc przebieg krzepnięcia niewiele się różni od przebiegu przedstawionego na rys. 4.16, z tą jednak różnicą, że wydzielają się nie czyste składniki, a roztwory stałe. Ochładzanie kryształów x'' , które przedstawiają

Rys. 4.19. Wykres fazowy krzepnięcia w przypadku tworzenia związku chemicznego w fazie stałej



sobą roztwór stały składnika B w A, powoduje w końcowej fazie przemianę polegającą na powstaniu z jednego rodzaju kryształów s_{AB} dwóch rodzajów kryształów $s_{AB} + s_{BA}$, jak to wynika z faktu przejścia na pole mieszanych kryształów dwóch roztworów stałych s_{AB} i s_{BA} . Oczywiście, przebieg krzepnięcia roztworów o składzie y byłby identyczny, z tym, że w fazie początkowej wydzielałby się roztwór stały s_{BA} . Inny przebieg krzepnięcia

przy ograniczonej rozpuszczalności składników w stanie stałym przedstawiono na rys. 4.18. Ciecz o składzie x po ochłodzeniu do punktu x' tworzy kryształy x'' o składzie x_2 , skutkiem czego skład cieczy przesuwają się na prawo. Po wykryształizowaniu w sposób odwracalny pewnej ilości roztworu, roztwór osiąga skład x_1 w punkcie z . W tym momencie przy dalszym odprowadzeniu ciepła następuje tzw. *przemiana perytektyczna* polegająca na tym, że roztwór z o składzie x_1 i kryształy y o składzie x_3 dają kryształy tzw. perytektyki punktu p o składzie x_4 .

Wreszcie na rysunku 4.19 przedstawiono bardziej złożony przypadek, w którym dwa składniki A i B tworzą związek A_mB_n (oznaczenia na wykresie są analogiczne do oznaczeń na innych rysunkach).

Rozpuszczenie w roztworze substancji stałej powoduje zmiany temperatury krzepnięcia. Roztwór krzepnie zawsze w temperaturze niższej niż czysty rozpuszczalnik. Można zatem utworzyć pojęcie molowego obniżenia temperatury krzepnięcia K_k (stała kriometryczna) analogiczne do pojęcia molowego podwyższenia temperatury wrzenia. Obniżenie temperatury krzepnięcia roztworu w stosunku do temperatury krzepnięcia czystego rozpuszczalnika można wówczas wyrazić wzorem:

$$\Delta T_k = K_k m$$

Zależność ta zostaje spełniona tylko dla roztworów rozcieńczonych. Badanie obniżenia temperatury krzepnięcia roztworów stosuje się również bardzo często w celu wyznaczenia wielkości cząsteczki.

4.6. Właściwości optyczne roztworów

Obecność substancji rozpuszczonej powoduje zmiany właściwości optycznych układu w stosunku do właściwości optycznych czystego rozpuszczalnika. Zmienia się z reguły współczynnik załamania światła, pojawia się nieraz zdolność do selektywnej absorpcji światła — roztwór staje się zabarwiony, a niektóre substancje rozpuszczone wykazują także zdolność do skręcania płaszczyzny polaryzacji światła. Wszystkie te cechy optyczne roztworu zmieniają się wraz ze stężeniem i stąd mogą stać się podstawą oznaczeń ilościowych substancji rozpuszczonej w roztworze.

Współczynnikiem załamania światła nazywamy stosunek sinusa kąta padania α do sinusa kąta załamania β :

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad (4.8)$$

Współczynnik załamania światła zależy nie tylko od stężenia roztworu, rodzaju rozpuszczalnika i rodzaju substancji rozpuszczonych, ale również od temperatury i od długości fali promieniowania. Dlatego też pomiarów współczynnika załamania światła dokonuje się w warunkach stałej temperatury i przy użyciu promieniowania monochromatycznego, stosując światło odpowiadające linii D emisyjnego widma sodu. Podając wartość współczynnika załamania zaznacza się zawsze, w jakich warunkach był on mierzony. Jeżeli stosowano promieniowanie, odpowiadające prążkowi D widma sodowego, i dokonano pomiaru w temp. 20°C , to znaleziony współczynnik załamania światła n zapisujemy w postaci n_D^{20} .

Stężenia substancji optycznie czynnych (skręcających płaszczyznę polaryzacji światła) można oznaczyć metodą polarymetryczną, polegającą na pomiarze kąta skręcania płaszczyzny polaryzacji światła przez roztwór.

Dużo szersze jednak zastosowanie w chemii ma badanie intensywności zabarwienia roztworu, związanej ze stężeniem substancji barwnej. Zabarwienie roztworu wynika z obecności w nim substancji mającej zdolność do selektywnej absorpcji światła, polegającej na pochłanianiu promieniowania w pewnych tylko zakresach długości fali. Jeżeli światłem padającym jest światło białe, to po przejściu przez roztwór uzyskuje ono barwę dopełniającą do barwy najsilniej absorbowanej. Zmniejszenie się intensywności promieniowania światła padającego po przejściu przez roztwór jest proporcjonalne do stężenia roztworu. Jest to zrozumiałe, jeśli się zważy, że pojedynczy kwant promieniowania jest pochłaniany przez pojedynczą drobinę. W tych warunkach oczywiście prawdopodobieństwo absorpcji kwantu świetlnego jest wprost proporcjonalne do liczby tych drobin w jednostce objętości i do długości drogi promienia świetlnego w roztworze. Przy stałej długości drogi promienia spadek intensywności promieniowania zależy tylko od stężenia roztworu. Stosunek natężenia światła po przejściu przez roztwór do natężenia światła padającego nosi nazwę *przezroczystości*. Podstawowym prawem ilościowo ujmującym omawiane tu zjawisko jest *prawo Lamberta–Beera*, zgodnie z którym przezroczystość T roztworu jest związana ze stężeniem c odpowiednich drobin w roztworze zależnością wykładniczą:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-kcl} \quad (4.9)$$

gdzie: I_0 — pierwotne natężenie promieniowania, I — natężenie promieniowania po przejściu przez roztwór, k — współczynnik ekstynkcji właściwej, charakterystyczny dla substancji pochłaniającej promieniowanie, l — grubość warstwy roztworu, przez którą przechodzi promieniowanie.

Ekstynkcją (gęstością optyczną, nieprzezroczystością ośrodka) nazywamy logarytm odwrotności przezroczystości:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = kcl$$

Ekstynkcja jest wielkością addytywną, co ma duże znaczenie w analizie roztworów wieloskładnikowych.

4.7. Rozpad związków chemicznych na jony

Dzieląc układy makroskopowe związków chemicznych na dwa zasadnicze typy: związki homodrobinowe, składające się z jednakowych drobin elektroobojętnych, i heterodrobinowe, zbudowane z drobin obdarzonych różnoimiennymi ładunkami, stwierdzimy istnienie różnych mechanizmów powstawania układów chemicznie niejednorodnych — roztworów w ośrodkach ciekłych.

Homodrobinowy związek chemiczny stały, ciekły lub gazowy może ulec rozpuszczeniu np. w wodzie, przy czym w powstałym roztworze znajdują się poruszające się niezależnie od siebie elektroobojętne drobinny rozpuszczonego związku. Mechanizm rozpuszczania jest związany z oddziaływaniem między drobinami cieczy a drobinami substancji rozpusz-

czanej. W rezultacie można otrzymać zarówno roztwory substancji gazowych, np. azotu w wodzie, jak substancji ciekłych, np. alkoholu metylowego w wodzie, czy stałych, np. cukru w wodzie. Z reguły wiązanie między drobinami w substancjach homodrobinowych nie jest zbyt silne, a elektroodbojne elementy, które tworzą takie makroskopowe układy, oddziałują na siebie jedynie siłami dipolowymi bądź też siłami dipoli indukowanych.

Znacznie silniejsze wiązanie między elementami budowy układu makroskopowego występuje w przypadku jonowych związków heterodrobinowych. Przeciwnie naładowane drobiny oddziałują na siebie siłami kulombowskimi, malejącymi z drugą potęgą odległości. Wskutek tego silniejszego oddziaływania makroskopowe układy heterodrobinowe są w warunkach normalnych ciałami stałymi o temperaturach topnienia stosunkowo dość wysokich, wynoszących kilkaset i więcej stopni. Tego rodzaju substancje rozpuszczają się w cieczach polarnych, tj. takich, które są zbudowane z drobin obdarzonych znacznymi momentami dipolowymi. Moment dipolowy decyduje w rezultacie o tzw. *stałej dielektrycznej ośrodka*, charakteryzującej jego wpływ na wielkość siły elektrostatycznego przyciągania zgodnie z równaniem:

$$F = \frac{e^+ e^-}{\varepsilon r^2}$$

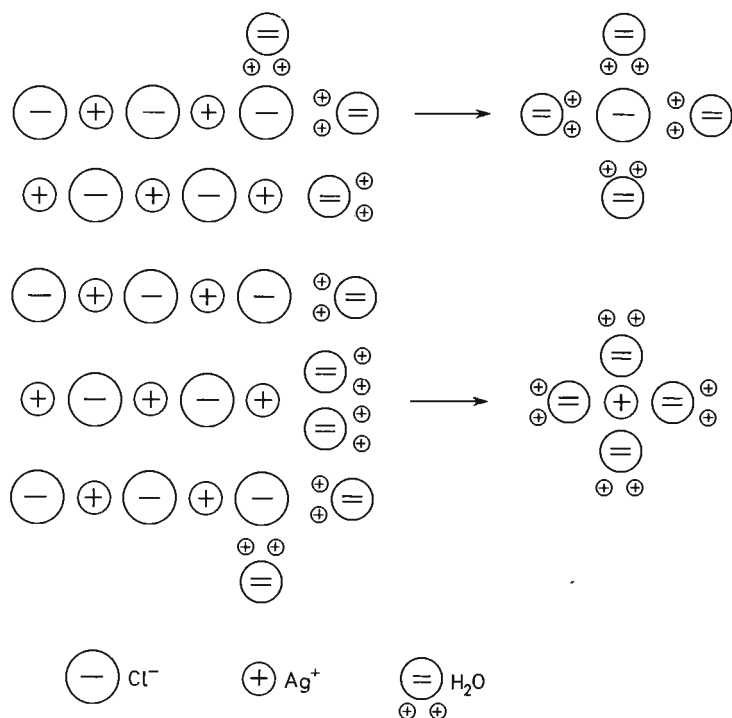
gdzie: e^+ i e^- — ładunki jonów, ε — stała dielektryczna (uwarunkowana momentem dipolowym drobin ośrodka), r — odległość między ładunkami, F — siła elektrostatycznego przyciągania.

Ciecze polarne mają znaczne stałe dielektryczne. Stała dielektryczna wody wynosi np. ok. 80 w zakresie tzw. zwykłych temperatur. Wyznaczając siły wzajemnego oddziaływania między jonami w kryształach, przyjmujemy wartość stałej dielektrycznej taką jak dla próżni, tzn. równą 1. Oddziaływanie elektrostatyczne między jonami w wodzie jest 80 razy mniejsze niż w próżni. Z chwilą gdy jony znajdują się w ośrodku ciekłym, siły wzajemnego oddziaływania między nimi maleją zgodnie z wartością stałej dielektrycznej cieczy. Maleją one na tyle, iż przeważają nad nimi siły rozpraszające wynikające z energii ruchu cieplnego. W takiej sytuacji jony będą stosunkowo swobodnie, w pewnym sensie niezależnie od siebie, poruszać się w roztworze, wypełniając w rezultacie całą jego objętość.

W samym procesie rozpuszczania się jonowego ciała stałego w rozpuszczalnikach polarnych, np. w wodzie, niepoślednią rolę odgrywa też zjawisko *solwatacji* (w przypadku wody *hydratacji*) jonów, tj. przyłączania się doń dipolowych drobin rozpuszczalnika. Obdarzone energią ruchu postępowego dipole rozpuszczalnika przyłączając się przeciwnym biegunem do jonów znajdujących się na powierzchni kryształu mogą odrywać je do wnętrza fazy ciekłej, zwłaszcza wtedy, kiedy jon jest obdarzony znacznie większą energią ruchu drgającego (rys. 4.20) (zgodnie z tym co omówiono w poprzednich rozdziałach, elementy ciała stałego, pozbawione w zasadzie możliwości poruszania się ruchem postępowym, drgają wokół położeń równowagi). W zależności od siły wiązania jonowego w kryształach, ich rozpuszczalność w cieczach będzie bardziej lub mniej ograniczona.

Rozpatrzmy pokrótce przebieg rozpuszczania się związku o silnym wiązaniu jonowym i małej rozpuszczalności na przykładzie chlorku srebrowego — heterodrobinowego związku, którego kryształy są zbudowane z kationów srebrowych i anionów chlorkowych. Jony te drgają w ciele stałym wokół swoich średnich położeń w sieci krystalicznej. Rozkład energii ruchu drgającego drobin w ciele stałym jest podobny do rozkładu energii ruchu postępowego

cząsteczek gazu. Zatem obok jonów o małej lub przeciętnej energii ruchu znajdują się w chlorku srebrnym jony o energii większej, takiej, która jest wystarczająca do przezwyciężenia sił wiązania. Te jony pod wpływem oddziaływania dipoli wodnych mogą przejść do roztworu. Gdy kryształek stałego chlorku srebrnego (AgCl) zostanie wrzucony do wody, natychmiast uwalniają się i przechodzą do roztworu jony energetycznie bogatsze,



Rys. 4.20. Schemat mechanizmu wyzwalania się z wiązania jonowego jonów chlorku srebrnego AgCl pod wpływem wody

znajdujące się na powierzchni sieci krystalicznej. Przejście do roztworu kilku jonów np. dodatnich pociąga za sobą odłączenie się od kryształu takiej samej liczby jonów ujemnych, dzięki czemu w roztworze zostaje zachowana równowaga elektrostatyczna. Szybkość rozpuszczania v_{rozp} w stałej temperaturze jest wprost proporcjonalna do liczby jonów znajdujących się na powierzchni kryształów w stosunku do liczby jonów znajdujących się wewnątrz ciała stałego. Ułamek ten jest wyrażany jako tzw. *powierzchnia właściwa* S_{wl} , która określa wartość całkowitej powierzchni jednego grama kryształów danej substancji i jest tym większa, im kryształy są mniejsze. Możemy zatem zapisać, że:

$$v_{\text{rozp}} = k_1 S_{\text{wl}}$$

gdzie k_1 jest współczynnikiem proporcjonalności.

Szybkość rozpuszczania maleje wskutek wyczerpywania się na powierzchni jonów obdarzonych większą energią. Z chwilą pojawienia się w roztworze pierwszych jonów, rozpoczyna się proces odwrotny, tj. proces krystalizacji, którego szybkość jest proporcjonalna do liczby zderzeń jonów zawartych w roztworze z powierzchnią stałego chlorku srebrnego.

wego, a więc jest proporcjonalna do stężenia jonów w roztworze (liczby jonów w jednostce objętości, w molach na litr roztworu) i do wielkości powierzchni właściwej. Zatem:

$$v_{\text{kryst}} = k_2 S_{\text{wl}} [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

gdzie symbol jonu w nawiasie kwadratowym oznacza jego stężenie molowe. Szybkość krystalizacji jest więc proporcjonalna do powierzchni właściwej i do iloczynu stężeń molowych jonów.

Szybkość krystalizacji w rozpatrywanym procesie wzrasta (od zera) wskutek nagromadzenia się w roztworze jonów pochodzących z rozpuszczających się kryształów chlorku srebrowego. Musi więc nastąpić taki moment, w którym szybkość krystalizacji zrówna się z szybkością rozpuszczania i zostanie osiągnięty stan równowagi dynamicznej.

W stanie równowagi ilość substancji stałej i substancji rozpuszczonej nie ulega zmianie, mimo że procesy rozpuszczania i krystalizacji zachodzą w dalszym ciągu. Dzieje się tak dlatego, że w jednostce czasu tyle AgCl przechodzi do roztworu, ile z roztworu krystalizuje. Roztwór będący w równowadze z ciałem stałym nazywamy *roztworem nasyconym*. Opis ilościowy omawianego stanu równowagi wynika z następujących rozważań. Jeżeli $v_{\text{kryst}} = v_{\text{rozp}}$, to:

$$k_1 S_{\text{wl}} = k_2 S_{\text{wl}} [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Stąd:

$$k_1/k_2 = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Podstawiając $k_1/k_2 = L$ mamy dla $T = \text{const}$:

$$L = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

gdzie L jest stałą, zwaną *iloczynem rozpuszczalności*.

Stała ta charakteryzuje rozpuszczalność związków tworzących roztwory jonów całkowicie wyzwolonych z wiązania jonowego. Odnosi się to do roztworów, dla których, ze względu na bardzo małe stężenie równowagowe jonów, można pominąć występujące między nimi oddziaływania. Warunek ten jest spełniony dla roztworów rozcieńczonych, gdy stężenie substancji rozpuszczonej dąży do zera. Stałość iloczynu rozpuszczalności jest dobrze zachowana w przypadku związków słabo rozpuszczalnych, o czystym wiązaniu jonowym, wówczas bowiem stężenie równowagowe jonów w roztworze jest małe. Zupełnie ściśle jest zachowana stałość iloczynu rozpuszczalności i dla roztworów bardziej stężonych wówczas, gdy zamiast stężeń wprowadzimy do wzoru aktywności stężeniowe jonów a_c . Aktywność stężeniowa jest związana ze stężeniem zależnością: $a_c = f_c c$, gdzie f_c — współczynnik aktywności stężeniowej, a c — stężenie. Gdy stężenie dąży do zera, wówczas współczynnik aktywności stężeniowej dąży do jedności. Iloczyn rozpuszczalności będzie więc wyrażony zależnością (dla $T = \text{const}$):

$$L = a_{c\text{Ag}^+} a_{c\text{Cl}^-}$$

Gdy stosunki stechiometryczne między jonami są inne niż 1:1, jak to ma miejsce np. w chlorku ołowiatym PbCl_2 (w którym, zgodnie z warunkiem zerowego bilansu ładunku układu makroskopowego, na jeden mol dwudodatnich kationów ołowiatych przypadają dwa mole jednoujemnych anionów chlorkowych), w roztworze pojawią się jony w takim samym stosunku stechiometrycznym jak w kryształach. W tych warunkach szybkość krystalizacji chlorku ołowiatego z roztworu będzie proporcjonalna do liczby zderzeń kationów

ołowiawych z powierzchnią stałego PbCl_2 . Z każdym kationem ołowiawym muszą być przyłączone do powierzchni ciała stałego dwa aniony chlorkowe. Szybkość wiązania pierwszego anionu chlorkowego będzie proporcjonalna do stężenia jonów chlorkowych, szybkość wiązania drugiego anionu chlorkowego będzie również proporcjonalna do ogólnego stężenia anionów chlorkowych, zatem iloczyn rozpuszczalności chlorku ołowiawego wyrazi się wzorem:

$$L = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-][\text{Cl}^-] = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

a ściślej:

$$L = a_{\text{cPb}^{2+}} \cdot a_{\text{cCl}^-}$$

Łatwo uzasadnić, że w przypadku ogólnym stałej substancji jonowej, zbudowanej z jonów A^{m+} , obdarzonych ładunkiem $m+$, i jonów B^{n-} , obdarzonych ładunkiem $n-$, o składzie chemicznym wyrażonym wzorem A_nB_m , wynikającym z warunku zerowego bilansu układu makroskopowego, iloczyn rozpuszczalności będzie miał następującą postać:

$$L = [\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m$$

$$L = a_{\text{cA}^{m+}}^n \cdot a_{\text{cB}^{n-}}^m$$

Dla przykładu iloczyny rozpuszczalności niektórych związków zestawiono w tabl. 4.2.

T a b l i c a 4.2

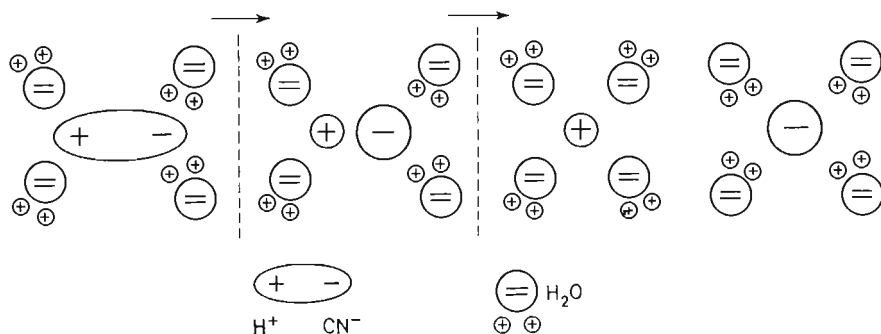
Iloczyny rozpuszczalności L niektórych związków chemicznych w temp. 25°C

Związek	Iloczyn rozpuszczalności	Związek	Iloczyn rozpuszczalności
AgBr	$4 \cdot 10^{-13}$	Hg ₂ Cl ₂	$2,0 \cdot 10^{-18}$
AgCl	$1,56 \cdot 10^{-10}$	KClO ₄	$1,07 \cdot 10^{-2}$
Al(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-13}$	MgCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-5}$
As ₂ S ₃	$4 \cdot 10^{-29}$	MnS	$1,4 \cdot 10^{-15}$
BaSO ₄	$1,08 \cdot 10^{-10}$	NiS	$3,0 \cdot 10^{-21}$
Bi(OH) ₃	$4,3 \cdot 10^{-31}$	PbCl ₂	$2,4 \cdot 10^{-4}$
CaSO ₄	$6,1 \cdot 10^{-5}$	Sb(OH) ₃	$4,0 \cdot 10^{-42}$
CdS	$3,6 \cdot 10^{-29}$	Sn(OH) ₂	$1,4 \cdot 10^{-28}$
Cr(OH) ₃	$5,4 \cdot 10^{-31}$	SrSO ₄	$2,77 \cdot 10^{-7}$
Cu ₂ S	$2,6 \cdot 10^{-49}$	TlCl	$2,6 \cdot 10^{-4}$
Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$	ZnCO ₃	$2,7 \cdot 10^{-8}$

Roztwory, w których występują niezależne jony dodatnie i ujemne, odznaczają się specyficznymi właściwościami. Do najbardziej charakterystycznych należy ich zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego. Okazuje się jednak, że zdolność tę mają nie tylko wodne roztwory (czy roztwory w innych cieczach polarnych) heterodrobinowych związków jonowych, składających się z przeciwnie naładowanych jonów, między którymi nie występują wiązania o charakterze atomowym. Znamy wiele przykładów związków homodrobinowych (polarnych lub mających jakąś polarną część w swojej strukturze), których elektroobojętne drobiny rozpadają się na jony — *dysocjują* w silnie polarnych rozpuszczalnikach. Mechanizm powstawania jonów w tym przypadku jest zasadniczo inny. Jony nie istniały w substancji czystej, a pojawiły się dopiero w roztworze. Proces przebiega jak gdyby w dwóch

etapach. Najpierw substancja rozpuszcza się, a następnie elektroobojętne drobiny są rozszczepiane na jony przez dipole rozpuszczalnika.

Rozpatrzmy bardziej szczegółowo przebieg dysocjacji związku o wiązaniach atomowych spolaryzowanych, dobrze rozpuszczalnego, ale niecałkowicie dysocjującego na jony. Przykładem takiego połączenia może być cyjanowodor HCN , homodrobinowy związek zbudowany z elektroobojętnych drobin. Rdzenie węgla, silnie powiązane z rdzeniami azotu, tworzą część ujemną drobin, proton, związany słabiej, stanowi biegun dodatni. Z chwilą kiedy cyjanowodor rozpuści się w wodzie, dipole wody przyłączają się biegunem ujemnym do protonu, a biegunami dodatnimi do ujemnej grupy CN^- . Wskutek tego następuje dalsza polaryzacja wiązania między protonem a grupą cyjanową. Bieguny ujemne dipoli wody, otaczające proton, spychają elektrony w kierunku rdzeni węgla i azotu; podobnie działają dodatnie bieguny dipoli wody otaczające grupę cyjanową (rys. 4.21).



Rys. 4.21. Schemat mechanizmu dysocjacji cyjanowodoru w wodzie

Istnienie ruchu drgającego wewnątrz drobin HCN oraz ruch dipoli wody mogą doprowadzić w rezultacie do rozszczepienia drobin i utworzenia w roztworze dwóch jonów, które natychmiast otaczają się rozpuszczalnikiem. W przypadku silnej polaryzacji wiązania, jak to ma miejsce np. w chlorowodorze, zdarza się, że pod wpływem działania dipoli wody wszystkie drobiny ulegają rozszczepieniu — dysocjacji na jony. W roztworze wodnym cyjanowodoru tylko niektóre drobiny o większej energii ruchu drgającego ulegają dysocjacji na kationy wodorowe H^+ i aniony cyjankowe CN^- .

Szybkość dysocjacji (v_{dys}) w stałej temperaturze zależy w przybliżeniu od liczby drobin cyjanowodoru w jednostce objętości roztworu (w molach na liter). Zatem:

$$v_{\text{dys}} = k_1 [\text{HCN}]$$

gdzie k_1 — współczynnik proporcjonalności.

Im więcej drobin HCN znajduje się w roztworze, tym większe jest prawdopodobieństwo, że pewne z nich będą obdarzone wystarczająco dużą energią ruchu drgającego, aby pod wpływem działania polaryzującego dipoli wody rozpaść się na jony. Szybkość dysocjacji oczywiście maleje w czasie. Szybkość reakcji odwrotnej, tj. szybkość reakcji ponownego łączenia się jonów wodorowych H^+ z jonami CN^- z utworzeniem elektroobojętnych drobin cyjanowodoru, jest proporcjonalna do liczby zderzeń między tymi jonami. Prawdopodobieństwo, że jeden z jonów wodorowych zderzy się z którymkolwiek anionem cyjankowym, jest proporcjonalne do stężenia molowego tych anionów w roztworze. Prawdopo-

dobieństwo zderzenia się któregośkolwiek jonu wodorowego z anionami cyjankowymi w jednostce objętości jest proporcjonalne do stężenia molowego anionów cyjankowych pomnożonego przez liczbę jonów wodorowych w tej jednostce objętości roztworu, wyrażoną ich stężeniem molowym.

Szybkość asocjacji — reakcji łączenia się jonów — jest zatem równa:

$$v_{as} = k_2[H^+][CN^-]$$

gdzie k_2 — współczynnik proporcjonalności. Szybkość asocjacji w czasie rośnie (od zera) wskutek nagromadzania się w roztworze jonów, pochodzących z postępującego procesu dysocjacji.

Jeżeli v_{dys} maleje, a v_{as} wzrasta, to musi nastąpić moment, w którym szybkości tych dwóch procesów zrównają się. Dochodzi więc do stanu dynamicznej równowagi, omówionego na przykładzie rozpuszczania się heterodrobinowych związków o wiązaniu jonowym. Dla stanu równowagi słuszne jest następujące rozumowanie. Jeżeli:

$$v_{dys} = v_{as}$$

to:

$$k_1[HCN] = k_2[H^+][CN^-]$$

Stąd:

$$\frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad (T = \text{const})$$

gdzie stała K nosi nazwę *stałej dysocjacji*. Stała K ma wartość niezmienną wtedy, kiedy jony praktycznie nie oddziałują na siebie i kiedy oddziaływanie między dipolami drobin niedysocjowanych a drobinami rozpuszczalnika można uznać za identyczne. Równanie to jest więc słuszne jedynie wtedy, gdy stężenie $c \rightarrow 0$. Odstępstwa od stanu idealnego, które należy uwzględnić zwłaszcza w przypadku roztworów bardziej stężonych, ujmuje się przez wprowadzenie w miejsce stężenia tzw. *aktywności stężeniowej* a_c , równej stężeniu c pomnożonemu przez współczynnik aktywności f_c :

$$a_c = f_c c$$

Współczynniki aktywności są wyznaczane doświadczalnie. Szczegółowe omówienie pojęcia aktywności jest możliwe jednak dopiero po głębszym poznaniu termodynamiki. W zwykłych warunkach niezmienną stałą K jest zachowana wówczas, gdy zamiast stężeń we wzorze na stałą dysocjacji podstawimy aktywności stężeniowe poszczególnych drobin:

$$\frac{a_{cH^+} \cdot a_{cCN^-}}{a_{cHCN}} = K \quad (T = \text{const})$$

Gdy drobina o zerowym bilansie ładunku odszczepia kolejno kilka jonów, wówczas dla każdego stopnia dysocjacji otrzymamy kolejne coraz to mniejsze wartości stałych K . Kwas ortofosforowy H_3PO_4 dysocjuje trójstopniowo, odszczepiając najpierw jeden kation wodorowy, przy czym powstaje anion $H_2PO_4^-$ mający z kolei zdolność do odszczepienia następnego kationu wodorowego. Powstały anion HPO_4^{2-} jako bardziej ujemny wykazuje mniejszą zdolność do dalszego odszczepiania kationów wodorowych, dysocjuje on jednak w dalszym ciągu na kationy wodorowe i aniony fosforanowe PO_4^{3-} . Tym kolejnym sta-

diom dysocjacji odpowiadają trzy stałe dysocjacji, wyrażające się wzorami:

$$\frac{a_{\text{cH}^+} \cdot a_{\text{cH}_2\text{PO}_4^-}}{a_{\text{cH}_3\text{PO}_4}} = K_1$$

$$\frac{a_{\text{cH}^+} \cdot a_{\text{cHPO}_4^{2-}}}{a_{\text{cH}_2\text{PO}_4^-}} = K_2$$

$$\frac{a_{\text{cH}^+} \cdot a_{\text{cPO}_4^{3-}}}{a_{\text{cHPO}_4^{2-}}} = K_3$$

W tablicy 4.3 zestawiono wartości stałych dysocjacji niektórych kwasów i zasad.

Tablica 4.3

Stale dysocjacji niektórych kwasów i zasad w temp. 20°C

Substancja	K	Substancja	K
HClO	$2,95 \cdot 10^{-8}$	H ₂ S	$K_1 \quad 9,1 \cdot 10^{-8}$
HJO	$2,3 \cdot 10^{-11}$		$K_2 \quad 1,1 \cdot 10^{-12}$
HJO ₃	$1,69 \cdot 10^{-1}$	H ₂ SO ₄	$K_2 \quad 1,2 \cdot 10^{-2}$
HNO ₂	$4 \cdot 10^{-4}$	AgOH	$1,1 \cdot 10^{-4}$
H ₃ PO ₄	$K_1 \quad 7,52 \cdot 10^{-3}$	NH ₄ OH	$1,4 \cdot 10^{-5}$
	$K_2 \quad 6,23 \cdot 10^{-8}$		
	$K_3 \quad 4,8 \cdot 10^{-13}$		

Może się zdarzyć, że w roztworze związku chemicznego mogą istnieć jony pochodzące zarówno z wyzwalania się z wiązania jonowego związku heterodrobinowego, jak i z dysocjacji jednej z bardziej złożonych drobin takiego związku. Żelazocyjanek potasowy $K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ jest związkiem chemicznym zbudowanym z drobin K^+ i drobin kompleksowych $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Związek ten jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, w rezultacie czego otrzymujemy roztwory zawierające niezależne kationy potasowe i aniony żelazocyjankowe. Te ostatnie odznaczają się nieznaczną zdolnością dysocjacji na kationy żelazawe i aniony cyjankowe. W mechanizmie tego procesu niepoślednią rolę odgrywają dipole wody, przyłączające się odpowiednim biegunem do anionów cyjankowych, dzięki czemu powstaje możliwość rozbicia kompleksu.

Jak podawaliśmy w poprzednich paragrafach, trwałość anionu kompleksowego typu anionu żelazocyjankowego jest związana z symetrią otoczenia centrum koordynacji. W związku z tym przyjmuje się, mimo stopniowego charakteru dysocjacji, że dochodzi do równowagi między niezdisocjowanymi jonami $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ a kationami Fe^{2+} i sześcioma anionami cyjankowymi CN^- , tj. do zrównania się szybkości dysocjacji anionu żelazocyjankowego z szybkością jego tworzenia się z wymienionych jonów. Wobec tego słuszna jest zależność:

$$\frac{a_{\text{cFe}^{2+}} \cdot a_{\text{cCN}^-}}{a_{\text{cFe}(\text{CN})_6^{4-}}} = K$$

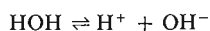
Stała K jest zwana w tym przypadku *stałą nietrwałości kompleksu* (tabl. 4.4).

Odrębne zagadnienie stanowi problem powstawania jonów w układach ciekłych chemicznie jednorodnych. Ciecze o niepolarniej budowie, np. benzen, składają się wyłącznie z ele-

Stałe nietrwałości kompleksów

$\frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^4}{[\text{HgCl}_4^{2-}]}$	$= 6 \cdot 10^{-17}$	$\frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$	$= 2,1 \cdot 10^{-13}$
$\frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{Br}^-]^4}{[\text{HgBr}_4^{2-}]}$	$= 2,2 \cdot 10^{-22}$	$\frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$	$= 3,5 \cdot 10^{-10}$
$\frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4}{[\text{HgI}_4^{2-}]}$	$= 5 \cdot 10^{-31}$	$\frac{[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}$	$= 7,8 \cdot 10^{-6}$
$\frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{CN}^-]^4}{[\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}]}$	$= 10^{-3}$	$\frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}$	$= 1,8 \cdot 10^{-9}$
$\frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{SCN}^-]^4}{[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}]}$	$= 2,5 \cdot 10^{-1}$	$\frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$	$= 10^{-37}$
$\frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$	$= 5,2 \cdot 10^{-20}$	$\frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$	$= 10^{-44}$

ktroobojętnych drobin nie mających zdolności do rozpadu na jony. Jeżeli jednak wiązanie między drobinami układu ciekłego jest spolaryzowane, to energetycznie bogatsze drobinny mogą ulegać rozpadowi na elementy obdarzone ładunkami. W rezultacie w wielu „czystych” cieczach mogą obok drobin elektroobojętnych pojawiać się drobinny obdarzone ładunkiem elektrycznym. Na przykład woda w bardzo niewielkim stopniu jest zdysocjowana na kationy wodorowe i aniony wodorotlenowe, które są w równowadze dynamicznej z drobinami niezdisocjowanymi:



Podobnie dysocjują i inne cieczy, np. ciekły fluorowodor HF, ciekły amoniak NH_3 itp. Stała równowagi dysocjacji wody może być wyprowadzona w sposób podobny do stałej równowagi dysocjacji cyjanowodoru w roztworze wodnym i wyrazi się równaniem:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{HOH}]} = K$$

W czystej wodzie dysocjacja przebiega w bardzo nieznacznym stopniu, tak że w rezultacie w stanie równowagi na około 550 milionów drobin niezdisocjowanych przypada jedna, która uległa rozpadowi na kationy wodorowe i aniony wodorotlenowe. W związku z tym stężenie drobin niezdisocjowanych w czystej wodzie, odpowiadające liczbie moli wody zawartych w 1 litrze wody (ponieważ 1 l wody waży 1 kg, a mol wody ma masę 18 g, przeto „stężenie molowe wody w wodzie” wynosi $1000/18 = 55,5...$) jest praktycznie stałe, $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$. A zatem dysocjację drobin wody ilustruje zależność:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = \text{const} = 10^{-14} \quad (T = 25^\circ\text{C})$$

a ściślej:

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 10^{-14} \quad (T = 25^\circ\text{C})$$

Iloczyn $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ został nazwany *iloczynem jonowym wody*. Wynika stąd, że stężenia H^+ i OH^- w czystej wodzie są równe 10^{-7} , czyli że w 1 litrze wody jest zawartych 10^{-7} mola jonów wodorowych i 10^{-7} mola anionów wodorotlenowych. Jeżeli iloczyn stężeń

molowych jonów wody ma wartość stałą, to zwiększenie stężenia kationów wodorowych (przez dodanie np. substancji łatwo odszczepiającej kationy wodorowe, jak chlorowodor itp.) spowoduje odpowiednie zmniejszenie stężenia anionów wodorotlenowych, tak że iloczyn stężeń molowych jonów wody zachowa swą stałą wartość 10^{-14} .

Stężenie kationów wodorowych przedstawia się dla uproszczenia za pomocą funkcji zwanej pH. Funkcja pH (albo wykładnik wodorowy) jest to ujemny logarytm molowego stężenia jonów wodorowych:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

A zatem jeżeli $[\text{H}^+] = 10^{-7}$, to $\text{pH} = 7$.

Znając stężenie jonów wodorowych można jednoznacznie określić stężenie anionów wodorotlenowych. Z równań tych wynika, że gdy $\text{pH} = 7$, wówczas w wodzie jest tyle kationów wodorowych co anionów wodorotlenowych. Jeżeli natomiast $\text{pH} = 3$, czyli $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ i $[\text{OH}^-] = 10^{-11}$, to w roztworze występuje przewaga kationów wodorowych, a jeżeli $\text{pH} = 9$, czyli $[\text{H}^+] = 10^{-9}$ i $[\text{OH}^-] = 10^{-5}$, występuje przewaga anionów wodorotlenowych.

4.8. Podział elektrolitów

Elektrolitem nazywamy układ na ogół ciekły, zawierający swobodne jony zdolne do niezależnego przemieszczania się we wnętrzu fazy i mogący przewodzić prąd elektryczny. Z punktu widzenia jednorodności chemicznej możemy podzielić elektrolity na dwie klasy. Do jednej z nich zaliczymy elektrolity jednorodne, zbudowane z jednego rodzaju substancji chemicznej. Przykładowo można by tu wymienić takie elektrolity, jak stopiony chlorek sodowy — ciecz składająca się z kationów sodowych i anionów chlorkowych, czy stopiony wodorotlenek sodowy zbudowany analogicznie z kationów sodowych i anionów wodorotlenowych. Do drugiej klasy zaliczamy roztwory związków łatwo dysocjujących na jony czy związków jonowych, rozpuszczonych w cieczach polarnych, takich jak woda czy amoniak.

Wszystkie elektrolity możemy podzielić na mocne i słabe w zależności od stopnia ich dysocjacji. Elektrolity mocne są to związki chemiczne dobrze zdysocjowane, o stopniu dysocjacji zbliżonym do jedności, elektrolity słabe natomiast dysocjują nieznacznie, a ich *stopień dysocjacji* α wyraża się ułamkiem, którego wartość zbliża się do zera:

$$\alpha = \frac{n_z}{n_p}$$

gdzie n_z — liczba moli substancji, które uległy dysocjacji, n_p — ogólna liczba moli substancji.

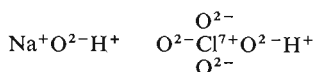
Powszechnie przyjęty jest podział elektrolitów pod względem ich niektórych właściwości chemicznych, a szczególnie ich zdolności do udziału w reakcjach chemicznych, zwanych reakcjami kwasowo-zasadowymi. Pojęcie reakcji kwasowo-zasadowej jak i ogólna definicja kwasów i zasad będą wprowadzone w następnym rozdziale podręcznika przy okazji omawiania reakcji chemicznej. Tutaj przedstawimy jedynie zagadnienie kwasów i zasad z punktu widzenia dysocjacji elektrolitycznej związków chemicznych w wodzie.

Okazuje się, że związki chemiczne, które w roztworze wodnym odszczepiają kationy wodorowe, zachowują się w reakcjach chemicznych jak *kwasy*. Natomiast związki, które w roztworze wodnym odszczepiają aniony wodorotlenowe, zachowują się w reakcjach chemicznych jak *zasady*. Poniżej przytoczymy przykłady kwasów i zasad:

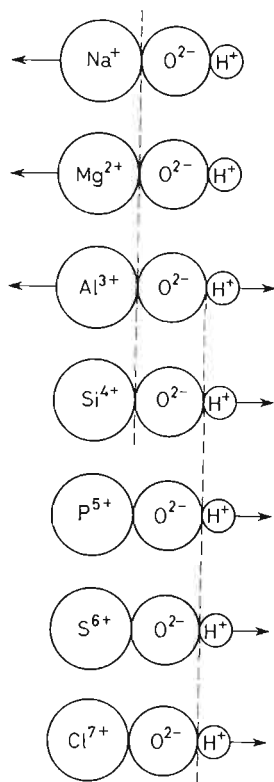
kwasy solne	$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
kwasy azotowe	$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$
kwasy nadchlorowe	$\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$
kwasy siarkowe	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$; $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
kwasy ortofosforowe	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$; $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$; $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$
kwasy octowe	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
zasady sodowe	$\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
zasady potasowe	$\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$
zasady wapniowe	$\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$
zasady barowe	$\text{Ba(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$
zasady amonowe	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

Mocnym kwasem czy mocną zasadą nazywamy związek dobrze dysocjujący na jony w roztworze wodnym. Słaby kwas czy słaba zasada natomiast dysocjują w wodzie w niewielkim stopniu.

Rozpatrzmy proces dysocjacji substancji o charakterze kwasu i substancji o charakterze zasady, uwzględniając jedynie oddziaływania elektrostatyczne oraz promienie rdzeni. Jeśli porównamy budowę kwasów tlenowych i zasad tlenowych, to okaże się, że zarówno w jednych jak i w drugich występują grupy wodorotlenowe:



W przypadku kwasu nadchlorowego HClO_4 grupa OH jest związana z siedmiododatnim rdzeniem chloru, w przypadku natomiast zasady sodowej NaOH — z jednododatnim rdzeniem sodu. Grupa wodorotlenowa składa się z dwuujemnej drobiny tlenu i protonu stabilizowanego wśród elektronów walencyjnych. W rezultacie schematy elektrostatyczne rdzenia centralnego i grupy OH można przedstawić tak jak na rys. 4.22. Siedmiododatni rdzeń chloru oddziałuje polaryzująco na wiązanie między dwuujemną drobiną tlenu a protonem, przyciągając anion tlenowy, a odpychając kation wodorowy. Doprowadza to w roztworze wodnym do odszczepienia protonu. W przypadku zasady jednododatni kation sodowy praktycznie nie polaryzuje wiązania między anionem tlenowym a protonem, który jest znacznie mocniej związany przez elektrony walencyjne anionu tlenowego niż rdzeń sodu, znajdujący się w większej odległości od dwuujemnego tlenu i nie wnikaący w jego powłoki walencyjne. W takiej sytuacji wiązaniem najsłabszym w cząsteczce wodorotlenku sodowego jest wiązanie między sodem a tlenem, które ma charakter czysto jonowy.

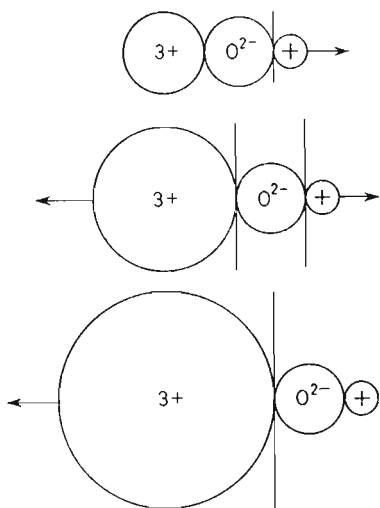


Rys. 4.22. Schematy elektrostatyczne połączeń pierwiastków jednego okresu z tlenem i wodorem

Z tego powodu wodorotlenek sodowy rozpuszczony w wodzie dysocjuje odszczepiając aniony wodorotlenowe.

Istotny wpływ na charakter dysocjacji będzie miał też i promień rdzenia centralnego. Dla większych wartości promienia większa jest odległość między ładunkami dodatnimi a grupą OH, co zmniejsza polaryzację wiązania O—H (rys. 4.23).

Stwierdzamy zatem, że w przypadku występowania grup wodorotlenowych przy rdzeniu centralnym o wysokim ładunku występuje dysocjacja typu kwasowego, natomiast w przy-



Rys. 4.23. Wpływ promienia rdzenia centralnego na właściwości kwasowo-zasadowe związków z tlenem i wodorem

padku grup wodorotlenowych przy rdzeniu o niskim ładunku następuje rozpad na jony, charakterystyczny dla zasad. Łatwo przewidzieć, że w przypadku rdzenia centralnego obdarzonego ładunkiem średniej wielkości (3+ lub 4+, a rzadziej 2+ lub 5+) polaryzacja wiązania między tlenem a wodorem nie przeważa nad siłami wiązania między rdzeniem centralnym a tlenem. Wskutek tego następuje ograniczenie możliwości odszczepiania zarówno kationów wodorowych, jak i anionów wodorotlenowych. Związki takie mogą w reakcjach chemicznych zachowywać się jak kwasy i jak zasady. Przykładem tego rodzaju połączeń, które nazywamy *amfoterami*, są wodorotlenki zawierające poza tlenem i wodorem rdzenie pierwiastków o średniej wartości ładunku:



Wyodrębnienie omówionych tu trzech klas elektrolitów zostało dokonane z punktu widzenia jonów, na które dysocjuje woda. Okazało się, że właściwości kwasowe wykazują związki odszczepiające kationy wodorowe, właściwości zasadowe — związki odszczepiające aniony wodorotlenowe; cechy amfoteryczne wynikają natomiast z odszczepienia przez połączenia chemiczne tak kationów wodorowych, jak i anionów wodorotlenowych. Kwasy, zasady i amfotery odszczepiają więc w roztworach wodnych poza innymi jonami także co najmniej jeden z tych rodzajów jonów, na jakie dysocjuje woda.

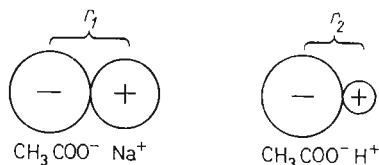
Należy wyodrębnić w roztworach wodnych jeszcze jedną klasę elektrolitów, zwanych

solami, które w procesie dysocjacji nie dają ani jonów wodorowych, ani wodorotlenowych, np.:

chlorek sodowy	$\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
octan sodowy	$\text{CH}_3\text{COONa} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
chlorek amonowy	$\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$
węglan potasowy	$\text{K}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
siarczan magnezowy	$\text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
fosforan wapniowy	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$
cyjanek rtęciowy	$\text{Hg}(\text{CN})_2 \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{CN}^-$

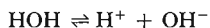
Sole są na ogół dobrze zdysocjowane na jony, w każdym razie najczęściej dużo lepiej niż kwasy czy zasady, z których się wywodzą. Na przykład octan sodowy CH_3COONa wywodzi się ze słabego kwasu octowego CH_3COOH , a jednak jest mocnym elektrolitem. Przyczyny należy upatrywać w tym, że kation wodorowy jako mniejszy od kationu sodowego jest bez porównania silniej związany z anionem octanowym (rys. 4.24); siła elektrostatycznego

Rys. 4.24. Schemat elektrostatyczny kwasu i wywodzącej się z niego soli ($r_1 > r_2$)



przyciągania $F = ee/er^2$ jest w każdym kwasie zawsze większa ze względu na mniejszą odległość między przyciągającymi się ładunkami, w każdej soli jest natomiast mniejsza, gdyż odległość między odpowiednimi ładunkami jest większa. Podobnie tłumaczymy fakt, że sole słabych zasad są lepiej zdysocjowane na jony od zasad, z których się wywodzą. Anion wodorotlenowy jest bowiem jednym z najmniejszych anionów, a więc jest związany z kationem silniej niż jakikolwiek inny anion, np. chlorkowy czy siarczanowy. Czasem jednak zdarza się, że sól jest bardzo słabym elektrolitem, np. cyjanek rtęciowy.

Obecność w roztworze wodnym związku, który w procesie dysocjacji daje jony H^+ lub OH^- , wpływa na równowagę reakcji dysocjacji wody, przesuując ją na korzyść drobin niedysocjowanych:



Po dojściu do stanu równowagi dynamicznej w czystej wodzie zwiększenie stężeń np. kationów wodorowych, w następstwie dodania kwasu, zwiększy liczbę zderzeń między onami H^+ i OH^- , a zatem zwiększy szybkość reakcji ich łączenia. Szybkość dysocjacji pozostanie bez zmiany, taka jaka była w stanie równowagi, a zatem pewna liczba jonów H^+ i OH^- połączy się z sobą na niedysocjowane drobinę HOH . Po upływie krótkiego okresu czasu dojdzie do zrównania szybkości reakcji w obu kierunkach i do ustalenia nowego stanu równowagi.

Znając stężenie kationów wodorowych można, jak już wspomniano, określić stężenie anionów wodorotlenowych z iloczynu jonowego wody:

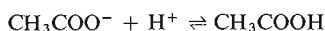
$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

Gdy $\text{pH} = 7$, stężenie kationów wodorowych jest równe stężeniu anionów wodorotlenowych, roztwór jest wówczas *obojętny* (stężenie jonów wodorowych i wodorotlenowych jest w nim takie, jak w czystej wodzie). Gdy pH jest większe od siedmiu, wówczas w roztworze mamy przewagę anionów wodorotlenowych i roztwór taki jest *alkaliczny* (*zasadowy*). *Roztworem kwaśnym* nazywamy taki roztwór, w którym jest przewaga kationów wodorowych nad anionami wodorotlenowymi, a zatem roztwór o pH mniejszym od siedmiu.

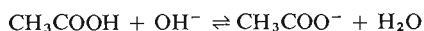
Istotnym zagadnieniem jest utrzymywanie stałego stężenia jonów wodorowych w roztworze wodnym, jak też możliwość sporządzania roztworów o określonym pH . Stąd dość duże znaczenie mają roztwory wodne, których pH nie zmienia się w znaczniejszym stopniu pod wpływem dodania kwasu czy zasady, ani też rozcieńczenia wodą. Roztwory takie nazywamy *roztworami buforowymi*. Najczęściej roztwór buforowy jest mieszaniną słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą albo też słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem. Bardzo często stosuje się np. octanowe mieszaniny buforowe, składające się z kwasu octowego i octanu sodowego.

Jeżeli do roztworu wodnego, zawierającego kwas octowy i octan sodowy, dodamy mocnego kwasu, np. kwasu solnego, to kationy wodorowe, pochodzące z dobrze zdysocjowanego kwasu solnego, będą wiązane przez aniony octanowe pochodzące z dysocjacji octanu sodowego, który jako mocny elektrolit jest całkowicie zdysocjowany na jony. W wyniku będzie się tworzyć słaby, źle zdysocjowany kwas octowy:

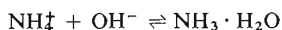


Dzięki temu wprowadzane wraz z kwasem solnym jony wodorowe nie wpłyną (do pewnej granicy) na pH roztworu.

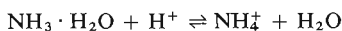
Jeżeli na omawiany roztwór buforowy podziałamy mocną zasadą, to stężenie kationów wodorowych również nie zmieni się w sposób znaczniejszy, gdyż aniony wodorotlenowe wprowadzane wraz z zasadą reagują ze znajdującym się w roztworze kwasem octowym tworząc źle zdysocjowaną wodę:



W analogiczny sposób zachowuje się bufor składający się ze słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem, np. zasady amonowej $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i soli amonowej NH_4Cl . Kationy soli będą reagować z anionami OH^- zasady:



a słaba zasada amonowa z kationami wodorowymi kwasów:



W roztworze buforowym utrzymuje się zatem w pewnym zakresie stałe pH .

Stężenie jonów wodorowych w roztworze buforowym można obliczyć na podstawie następującego prostego rozumowania. Jeżeli ogólnie za symbol słabego kwasu przyjmiemy HA , to stała dysocjacji słabego kwasu wyrazi się wzorem:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Stąd:

$$[\text{H}^+] = \frac{K[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Stężenie kwasu niezdisocjowanego jest praktycznie równe ogólnemu stężeniu słabego kwasu c_k w roztworze, stężenie anionu tego kwasu natomiast jest praktycznie równe stężeniu całkowicie zdysocjowanej soli tego kwasu c_s . Zatem:

$$[H^+] = \frac{Kc_k}{c_s}$$

Stąd po zlogarytmowaniu:

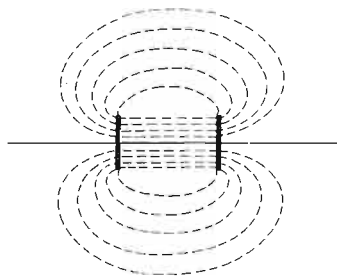
$$pH = pK - \log \frac{c_k}{c_s}$$

gdzie pK jest logarytmem ze znakiem ujemnym ze stałej dysocjacji kwasu.

4.9. Przewodnictwo elektrolitów

W odróżnieniu od przewodników metalicznych, w których elementem przenoszącym ładunki elektryczne są elektrony praktycznie pozbawione masy, przenoszenie ładunków elektrycznych w roztworze elektrolitu jest związane z wędrówką jonów mających stosunkowo znaczną masę. Znaczny wpływ na charakter takiego przewodnika ma specyficzny rozkład linii sił pola elektrycznego między elektrodami (rys. 4.25). Tego rodzaju przewodniki,

Rys. 4.25. Rozkład linii sił pola elektrycznego pomiędzy dwiema elektrodami zanurzonymi w elektrolicie



w których przenoszeniu ładunków elektrycznych towarzyszy przenoszenie masy, nazywamy *przewodnikami drugiego rodzaju*, w odróżnieniu od *przewodników pierwszego rodzaju*, tj. przewodników metalicznych — elektronowych.

Opór elektryczny (oporność) przewodnika wyrażamy znaną z fizyki zależnością:

$$R = \varrho \frac{l}{q}$$

gdzie: R — opór, l — długość przewodnika, q — powierzchnia jego przekroju, ϱ — tzw. *opór właściwy*, charakteryzujący zastosowany materiał; opór właściwy jest równy oporowi przewodnika w warunkach, gdy stosunek $l/q = 1$, a więc liczbowo jest równy oporowi przewodnika o długości 1 cm i przekroju 1 cm².

Przewodnictwem elektrycznym (przewodnością) nazywamy odwrotność oporu, *przewodnictwem właściwym* L natomiast — odwrotność oporu właściwego. Przewodnictwo właściwe jest zatem równe:

$$L = \frac{1}{\varrho} = \frac{l}{Rq}$$

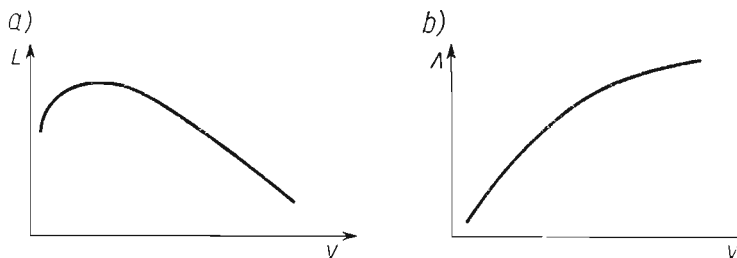
Do celów badań chemicznych bardziej odpowiednie niż pojęcie przewodnictwa właściwego elektrolitu L (które jest przewodnictwem kostki sześcienniej o objętości 1 cm^3) jest tzw. *przewodnictwo równoważnikowe*. Wartość przewodnictwa równoważnikowego Λ wyznacza się z wartości przewodnictwa właściwego mnożąc ją przez objętość V , w której znajduje się 1 równoważnik przewodzącego prąd elektrolitu:

$$\Lambda = LV$$

Równoważnikiem elektrochemicznym nazywamy ilość elektrolitu zawierającą 1 mol jednoimiennych ładunków. Równoważnikiem NaCl ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) jest 1 mol NaCl , a równoważnikiem Na_2SO_4 ($2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$) jest $1/2$ mola tej soli.

Przewodnictwo właściwe jest wyrażane w $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Stąd łatwo wykazać, że przewodnictwo równoważnikowe jest wyrażane w $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{równoważnik}^{-1}$. Przewodnictwo równoważnikowe jest zatem liczbowo równe przewodnictwu roztworu znajdującego się pomiędzy dwiema płaskimi równoległymi elektrodami metalicznymi, odległymi od siebie o 1 cm, o tak dużej powierzchni, aby znalazła się między nimi objętość roztworu, w której zawarty jest 1 równoważnik elektrolitu.

W miarę rozcieńczania roztworu elektrolitu oddziaływanie przeciwnie naładowanych jonów maleje i swoboda ich niezależnego przemieszczania się w roztworze wzrasta. Jeżeli zatem utrzymamy stałą liczbę jonów przewodzących prąd, to w miarę rozcieńczania roztworu przewodnictwo elektrolitu powinno wzrastać. I istotnie, jak to wynika z rys. 4.26b,



Rys. 4.26. Zmiana przewodnictwa spowodowana rozcieńczeniem roztworu: a) przewodnictwa właściwego, b) przewodnictwa równoważnikowego

przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu wzrasta w miarę rozcieńczania roztworu. Przewodnictwo L natomiast nie jest związane ze zmianą stężenia tak prostą zależnością, jest to bowiem przewodnictwo określonej i zawsze tej samej objętości roztworu, a więc zależy nie tylko od swobody ruchu jonów, ale również od ich liczby w jednostce objętości roztworu. Jak widzimy z rys. 4.26a, dla dużych stężeń w miarę rozcieńczania roztworu przewodnictwo właściwe wzrasta osiągając pewne maksimum dla ściśle określonego stężenia, po czym zaczyna maleć. Wynika to stąd, że począwszy od pewnego stężenia większy wpływ na przewodnictwo właściwe zaczyna wywierać zmniejszenie się liczby jonów niż ich większe wyzwolenie od wzajemnego oddziaływania elektrostatycznego.

W roztworach nieskończenie rozcieńczonych jony znajdują się, praktycznie biorąc, w nieskończenie wielkich odległościach od siebie i nie występują oddziaływania między nimi. Przewodnictwo równoważnikowe w takim roztworze osiąga wartość maksymalną, którą można określić przez ekstrapolację krzywej z wykresu przedstawionego na rys. 4.26b.

Przewodnictwo równoważnikowe takiego roztworu nazywamy *przewodnictwem granicznym* i oznaczamy symbolem Λ_{∞} . Celowe jest wprowadzenie pojęcia *granicznego przewodnictwa jonu*, które wyraża przewodnictwo związane z przeniesieniem ładunku danego znaku. Przewodnictwo graniczne jest sumą równoważnikowych przewodnictw granicznych kationu λ_k i anionu λ_a :

$$\Lambda_{\infty} = \lambda_a + \lambda_k$$

Graniczne przewodnictwo równoważnikowe jonu określa zatem udział kationów i anionów w granicznym przewodnictwie równoważnikowym elektrolitu. W tablicy 4.5 przedstawiono graniczne przewodnictwa równoważnikowe różnych kationów i anionów w roztworach wodnych.

Tablica 4.5

Graniczne przewodnictwo jonów

Kationy	λ_k	Aniony	λ_a
H ⁺	349,8	OH ⁻	198
K ⁺	73,6	$\frac{1}{3}$ Fe(CN) ₆ ³⁻	101,0
NH ₄ ⁺	73,4	$\frac{1}{2}$ SO ₄ ²⁻	79,8
$\frac{1}{3}$ La ³⁺	69,6	Br ⁻	78,4
$\frac{1}{2}$ Ba ²⁺	63,6	J ⁻	76,8
Ag ⁺	61,9	Cl ⁻	76,3
$\frac{1}{2}$ Ca ²⁺	59,5	NO ₃ ⁻	71,4
$\frac{1}{2}$ Mg ²⁺	53,1	HCO ₃ ⁻	44,5
Na ⁺	50,1	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	40,9
Li ⁺	38,7		

B. Metody eksperymentalne

4.10. Metody pomiaru napięcia powierzchniowego

Z wielu metod pomiaru napięcia powierzchniowego omówimy nieco dokładniej trzy: metodę „największych pęcherzyków”, metodę opartą na pomiarze wielkości kropli i metodę „wznoszenia kapilarnego”.

Metoda wyznaczania napięcia powierzchniowego oparta na pomiarze ciśnienia gazu potrzebnego do utworzenia odrywającego się pęcherzyka u wylotu rurki kapilarnej nosi nazwę metody „największych pęcherzyków”.

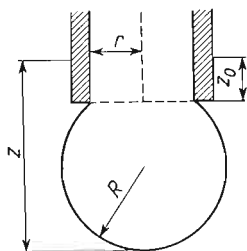
W celu przeprowadzenia pomiaru umieszczamy koniec czystej kapilary w badanej cieczy (rys. 4.27). Podwyższamy ciśnienie powietrza w kapilarze, które jest mierzone za pomocą manometru wodnego. Ciśnienie podnosi się do chwili powstania i oderwania się pierwszego pęcherzyka, po czym nieco spada i wzrasta, aż do utworzenia się następnego pęcherzyka itd. W czasie pomiaru oscyluje ono wokół pewnej wartości. Odczytujemy najwyższe ciśnienie wskazane przez manometr. Jeśli z jest odległością od powierzchni cieczy

najniższej części pęcherzyka, tuż przed jego oderwaniem się od kapilary, R — promieniem jej krzywizny w dolnej części, to wówczas:

$$p = \frac{2\gamma}{R} + z\varrho g \quad (4.10)$$

gdzie p oznacza ciśnienie, γ — napięcie powierzchniowe, g — przyspieszenie ziemskie, ϱ — gęstość cieczy.

Pomiar ten jest trudny ze względu na konieczność oznaczania R i z . Gdy promień kapilary jest mały, to można zamiast R wstawić promień r , a zamiast z wstawić głębokość



Rys. 4.27. Schemat pomiaru napięcia powierzchniowego metodą największych pęcherzyków

zanurzenia kapilary z_0 i w ten sposób uprościć pomiar. Promień kapilary wyznaczamy przeprowadzając pomiar z cieczą o znanym napięciu powierzchniowym; wówczas:

$$R = \frac{2\gamma}{p - z\varrho g} \quad (4.11)$$

Metoda ta ma jeszcze tę zaletę, że przy małym promieniu kapilary nie jest konieczna obserwacja samych pęcherzyków, a pomiaru dokonuje się jedynie przez odczytanie ciśnienia, co pozwala na pomiar napięcia powierzchniowego w cieczach nieprzezroczystych, między innymi w stopionych metalach.

Metodą największych pęcherzyków wykonywano pomiary, których błąd wynosił poniżej 0,0016%. Jest to więc metoda bardzo dokładna.

Często stosuje się też metodę wyznaczania wielkości kropli (jej masy albo objętości), która jest uzależniona od napięcia powierzchniowego cieczy i średnicy kapilary, przez którą następuje wypływ (metoda stalagmometryczna).

Jeśli liczby kropli z takiej samej objętości dwóch badanych cieczy wynoszą n_1 i n_2 , a ich gęstości ϱ_1 i ϱ_2 , to napięcia powierzchniowe tych cieczy tworzą zależność:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{n_2\varrho_1}{n_1\varrho_2} \quad (4.12)$$

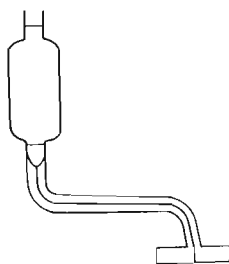
Gdy cieczą porównawczą jest woda, której $\gamma = 73$ dyn/cm, a $\varrho = 1$, wówczas:

$$\gamma_x = \frac{n_w\varrho_x}{n_x} \cdot 73 \quad (4.13)$$

Dokładniejsze badania wskazują jednak, że zależność między wielkością kropli i napięciem powierzchniowym jest bardziej złożona. W oznaczeniach mniej dokładnych można jednak posługiwać się wzorem (4.12).

Na rysunku 4.28 przedstawiono aparat zwany stalagmometrem, służący do pomiarów napięcia powierzchniowego metodą stalagmometryczną.

Rys. 4.28. Stalagmometr



Najstarszą metodą pomiaru napięcia powierzchniowego, jeszcze z czasów Leonarda da Vinci, jest metoda oparta na pomiarze wznoszenia się cieczy w kapilarze. W pierwszym przybliżeniu:

$$h = \frac{2\gamma}{r\rho g} \quad (4.14)$$

gdzie h oznacza wysokość, na którą wzniosła się ciecz w kapilarze, r — promień kapilary, g — przyspieszenie ziemskie, ρ — gęstość cieczy.

4.11. Chromatografia

Pierwszym, który wykorzystał zjawisko adsorpcji do rozdzielania substancji, był rosyjski botanik M. Cwiet, pracujący w latach 1903–1914 na politechnice w Warszawie. Cwiet jako botanik zajmował się modnym podówczas zagadnieniem chlorofilu. Chodziło mianowicie o to, czy chlorofil jest związkiem jednorodnym pod względem chemicznym czy też mieszaniną kilku związków. Cwiet do rozdzielania ewentualnych składników chlorofilu zastosował zupełnie nową i oryginalną metodę.

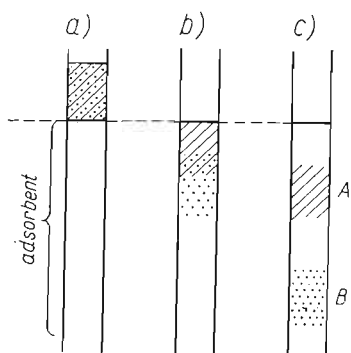
Przepuszczał on wyciąg z liści przez pionowo ustawioną rurę wypełnioną drobno sproszkowanym ciałem stałym. Do wypełniania tych rur próbował zastosować różne ciała stałe. Wypróbowałszy ich przeszło sto doszedł do wniosku, że najlepiej do tego celu nadaje się drobno sproszkowany cukier. Przepuszczając wyciąg z liści przez kolumnę wypełnioną drobno sproszkowanym cukrem Cwiet zauważył, że w miarę przesączania się roztworu przez kolumnę można zaobserwować powstawanie na niej kilku zabarwionych pasm. Przemysławiając dalej kolumnę czystym rozpuszczalnikiem stwierdził, że pasma te wędrują do dołu z różnymi prędkościami. Najszybciej wypłukiwana była warstwa czerwona barwnika zwanego karotenem, wolniej warstwa barwnika żółtego — ksantofilu. Barwnik zielony, chlorofil, był utrzymywany przez adsorbent dość mocno i tworzył w kolumnie dwie oddzielne warstwy. Stąd wysnuł Cwiet wniosek, że skoro chlorofil adsorbuje się w oddzielnych warstwach, a zatem ulega rozdzielaniu w kolumnie, to nie jest on czystym związkiem chemicznym, lecz mieszaniną co najmniej dwóch różnych chemicznie substancji: chlorofilu *a* i chlorofilu *b*.

Rozdzielanie się mieszaniny w czasie przesączania się jej przez kolumnę i utworzenie

na niej barwnych warstw przypominało Cwietowi rozdzielanie światła białego na składniki za pomocą pryzmatu. Meto \acute dę swoją nazwał Cwiet metodą chromatograficzną.

Chemicy nie od razu zorientowali się, że praca Cwieta daje im do ręki jeden z najlepszych sposobów rozdzielania substancji, otwierający przed chemią nowe, nieoczekiwane możliwości. Dopiero w dwadzieścia lat po jej ogłoszeniu, tj. około roku 1930, metoda chromatograficzna została zastosowana przez chemików, początkowo do rozdzielania różnych barwników, a później do rozdzielania substancji bezbarwnych.

Istotę metody Cwieta można przedstawić za pomocą prostego doświadczenia. Jeśli przez kolumnę z odpowiednio dobranym adsorbentem będziemy przepuszczać roztwór dwóch barwników *A* i *B*, to w miarę przesiąkania tego roztworu przez kolumnę zauważamy, że barwniki te ulegają adsorpcji i częściowemu rozdzielaniu (rys. 4.29). Rozdzielenie to nie



Rys. 4.29. Chromatograficzny rozdział dwóch barwników: a) mieszanina dwóch barwników, b) częściowy rozdział barwników, c) całkowity rozdział barwników

jest na ogół od razu całkowite. Pomiędzy warstwą górną, zawierającą czysty barwnik *A*, a dolną, zawierającą czysty barwnik *B*, istnieje warstwa mieszana. Aby doprowadzić do całkowitego rozdzielania, należy kolumnę przepłukiwać od góry odpowiednio dobranym rozpuszczalnikiem, który powoduje częściową desorpcję powstałych warstw i przesuwanie się ich ku dołowi. Warstwy wędrują ku dołowi często z różnymi prędkościami i dzięki temu w czasie przemywania kolumny rozdzielają się całkowicie. Takie przemywanie połączone z przesuwaniem się warstw chromatogramu ku dołowi nazywamy *rozwijaniem*, a rozpuszczalnik stosowany do tego celu — *rozwijaczem*.

To przesuwanie się z różną prędkością warstw substancji (w czasie przemywania) jest spowodowane różną siłą, z jaką warstwy te są wiązane przez powierzchnię adsorbenta. Rozwijacz zmniejsza siłę tego wiązania o tyle, że warstwy wędrują ku dołowi.

W zależności od tego, czy izoterma adsorpcji oddzielanej substancji jest liniowa czy logarytmiczna, rozdział chromatograficzny na kolumnie może być ostrzejszy lub bardziej rozmyty.

Dobierając odpowiednie adsorbenty i odpowiednie rozwijacze można teoretycznie rozdzielić tą metodą każdą mieszaninę substancji. Z załączonego ogólnego wykazu substancji (tabl. 4.6), które mogą być rozdzielone chromatograficznie, widzimy, że metoda chromatograficzna ogarnia wszystkie rodzaje cząsteczek chemicznych, począwszy od małych jonów i małych cząstek aż do cząsteczek o wymiarach koloidalnych.

Metoda Cwieta została zastosowana również do rozdzielania substancji bezbarwnych. Oczywiście, wędrujące warstwy muszą być jakoś uwidocznione. W tym celu opracowano wiele pomysłowych metod. Najprostszą może jest naświetlanie chromatogramu (kolumny

Substancje badane chromatograficznie

Rodzaj substancji	Ciężar cząsteczkowy
Najmniejsze jony nieorganiczne	1–10
Jony nieorganiczne, małe cząsteczki organiczne	10–100
Jony ciężkich metali, kompleksy nieorganiczne, większość syntetycznych związków organicznych i wiele produktów naturalnych	100–1000
Peptydy, wielocukry	1000–10 000
Białka i enzymy	10 000–100 000
Wielkocząsteczkowe białka i cząstki koloidalne	100 000–1 000 000

chromatograficznej) z rozdzielonymi na niej substancjami za pomocą lampy kwarcowej. Warstwy tych substancji, które fluoryzują, można w ten sposób zobaczyć i umiejscowić na kolumnie. Można też dodawać do badanej mieszaniny substancji barwnych, które adsorbują się razem w jednej warstwie z substancją wyodrębnioną z mieszaniny. Można dodawać dwie substancje barwne, z których jedna adsorbuje się nad związkiem poszukiwanym, a druga poniżej związku poszukiwanego i w ten sposób uwidoczniają one miejsce kolumny, w którym należy czynić poszukiwania. Można także stosować fluoryzujące adsorbenty i z różnic fluorescencji w różnych miejscach chromatogramu, spowodowanych adsorpcją poszczególnych substancji, określić ich położenie na kolumnie.

Aby dokonać rozdzielenia chromatograficznego mieszaniny substancji, należy najpierw wybrać odpowiednią do zamierzonego celu rurę chromatograficzną. W literaturze są podane przeróżne rodzaje rur, odpowiednich do różnych celów. Na rysunku 4.30 przedstawiono kilka ich typów.

Tam, gdzie chcemy uzyskać dobry rozdział chromatograficzny, stosujemy rury wąskie a długie, tzw. analityczne. Do wyodrębniania jednej substancji z mieszaniny, oczyszczania czy też wzbogacania tej substancji używamy rur dłuższych o większej pojemności oraz krótszych, tzw. rur preparatywnych. Gdy do rozdzielania mamy minimalne ilości substancji, stosujemy rury mikro, a bardzo małej pojemności.

Niesłychanie ważny jest dobór odpowiedniego adsorbenta. Adsorbent nie powinien wiązać substancji badanych zbyt mocno, gdyż wówczas nie można otrzymać dobrego rozdziału, rozwijacz bowiem nie może wymyć ich z adsorbenta. Otrzymuje się wtedy warstwy mieszane, nie całkowicie rozdzielone. Z drugiej strony, adsorbent nie może ich wiązać za słabo i musi je wiązać z różną siłą.

Dawniej doboru adsorbenta dokonywano drogą czysto empiryczną, ale i obecnie niewiele się pod tym względem zmieniło. Uszeregowano co prawda znane adsorbenty według ich aktywności, doboru ich jednak w praktyce dokonuje się częściowo nadal drogą eksperymentalną (przez wypróbowanie większej ilości adsorbentów wybiera się właściwy).

Adsorbenty zgrupowano w trzy klasy:

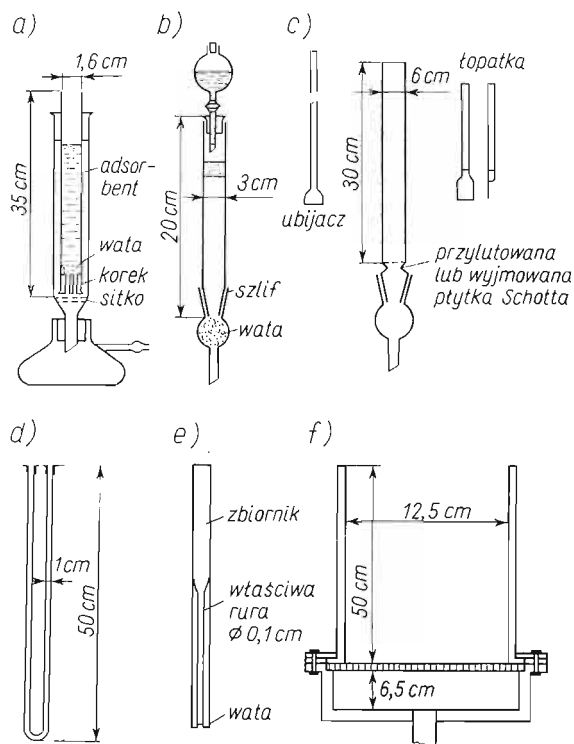
1) adsorbenty silne — Al_2O_3 , SiO_2 , różne aktywowane glinokrzemiany, węgiel aktywny, MgO , organolity i permutyty;

2) adsorbenty średnie — CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ i MgCO_3 ;

3) adsorbenty słabe — cukier, skrobia, talk i węgiel sodowy.

Adsorbentów tych używa się w stanie sproszkowanym.

Zarówno adsorbent jak i rozwijacz muszą być bardzo starannie dobrane do danego doświadczenia. Rozwijacz nie powinien zbyt mocno rozpuszczać substancji zaadsorbowanych, bo wówczas rozpuści jednakowo silnie wszystkie warstwy, które razem, bez rozdzielania, przejdą do przesączu. Nie może on również rozpuszczać ich zbyt słabo, bo wówczas musimy zużyć zbyt dużo rozwijacza, zanim rozwinie chromatogram. Najczęściej



Rys. 4.30. Typy kolumn stosowanych w chromatografii: a), b), c) kolumny preparatywne, d) kolumna do chromatografii gazowej, e) kolumna mikrochromatograficzna, f) kolumna półtechniczna

używanymi rozwijaczami są, począwszy od najsłabszych: eter naftowy, czterochlorek węgla, cykloheksan, dwusiarczek węgla, toluen, chloroform, alkohol, woda, pirydyna i kwasy organiczne.

Po dobraniu odpowiedniego adsorbenta i rozwijacza napełniamy kolumnę adsorpcyjną adsorbentem. Jest to czynność dość trudna, kolumna bowiem powinna być napełniona możliwie równomiernie. Na ogół ubijamy delikatnie adsorbent w kolumnie ustawionej na kolbie ssawkowej i puszczaemy lekko pompę wodną, a następnie wysypujemy adsorbent małymi porcjami do rury albo też wprowadzamy adsorbent w zawiesinie w tym rozpuszczalniku, w którym później wprowadzamy badane substancje. Następnie obstukujemy dokoła rurę drewnianą pałeczką w celu spowodowania równomiernego osiadania adsorbenta. Na wierzch wypełnionej kolumny chromatograficznej wprowadzamy roztwór związków, które chcemy na niej rozdzielić. Roztwór, a potem rozwijacz sączą się bardzo powoli. Aby przyspieszyć to sączenie, ssiemy roztwór z dołu kolumny albo tłoczmy z góry. Można również przyspieszyć sączenie wirując kolumnę na wirówce. Po rozwinieciu chromatogramu

należy wydzielić rozdzielone związki z kolumny. Najprościej jest jednak przemywać chromatogram tak długo, aż warstwy zawierające rozdzielone składniki zaczną przechodzić do przesącza, gdzie można je zebrać w oddzielnych naczyniach.

Zdolności rozdzielcze metod chromatograficznych są ogromne. Najmniejsze różnice w budowie cząsteczek związków wystarczają do tego, aby można je było tą drogą rozdzielić i wyodrębnić. Nie tylko jednak ogromna, nie spotykana przy innych metodach, czułość rozdzielu jest główną zaletą chromatografii. Bardzo ważne jest również to, że jest to metoda, przy której nie potrzeba ogrzewać badanych substancji (jak np. przy rozdzielaniu przez destylację). Jest to więc metoda zapewniająca rozdzielenie substancji bez ich rozłożenia, co jest szczególnie ważne dla substancji wrażliwych na wzrost temperatury czy też na czynniki chemiczne.

Chromatografia pod tym względem jest najlepszą ze znanych metod rozdzielania. Znalazła ona też zastosowanie w przemyśle. Wiele cennych produktów oczyszcza się i wyodrębnia w ten sposób. Stosowane są oczywiście bardzo duże kolumny.

Dzięki metodzie Cwiera udało się wyodrębnić witaminy i hormony, poznać po wyodrębnieniu ich budowę, co pozwoliło z kolei na opracowanie ich syntezy.

Chromatografia od czasów Cwiera uległa oczywiście dalszemu rozwojowi. Uczeni, doskonaląc i coraz szerzej stosując metodę Cwiera, znaleźli szereg nowych sposobów rozdzielania substancji. Jednym z takich sposobów jest tzw. chromatografia rozdzielcza na bibule.

Okazuje się, że jeśli na pasku specjalnej bibuły umieścić w jednym z jej końców kroplę mieszaniny badanej substancji, a później zanurzyć ją tym samym końcem w rozpuszczalniku, to wtedy wstępujący na bibułę rozpuszczalnik powoduje przesuwanie się składników mieszaniny. Składniki te wędrują wraz z rozpuszczalnikiem (podobnie jak w chromatografii klasycznej) z różnymi prędkościami, tak że można je od siebie oddzielić.

Metodę tę można zastosować również do rozdzielania jonów, np. do oznaczania zawartych w wodzie jonów glinu, miedzi, cynku i żelaza. Oczywiście, ilość tych metali w różnych wodach jest znikomo mała i dawniej musiano w celu dokonania analizy zageścić te składniki przez odparowanie dużych ilości wody. Rozwijaczem była tu mieszanina acetonu, alkoholu izobutyłowego, wody, kwasu solnego i octowego. W czasie czterech godzin udało się rozwinąć chromatogram na pasku długości 30 cm specjalnie czystej bibuły. Rozdzielone na bibule kationy metali Al, Pb, Cu, Zn, Fe uwidoczniano przez przeprowadzenie ich w związki barwne. Chromatogram taki przedstawiono na rys. 4.31.

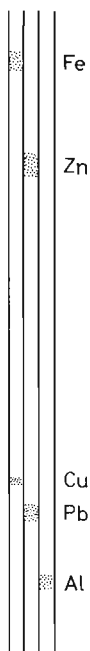
Jest ciekawe, że we wszystkich przypadkach takiej samej analizy ta sama substancja na danej bibule przesuwa się w danym rozpuszczalniku zawsze z taką samą prędkością w stosunku do prędkości przesuwania się rozpuszczalnika. Zatem droga przebyta przez rozwijaną substancję w stosunku do drogi, jaką przebyło czoło rozpuszczalnika, jest wielkością stałą, charakterystyczną dla tej substancji. Wielkość tę oznaczamy symbolem R_f :

$$R_f = \frac{\text{przesunięcie plamki badanego związku}}{\text{przesunięcie czoła rozpuszczalnika}}$$

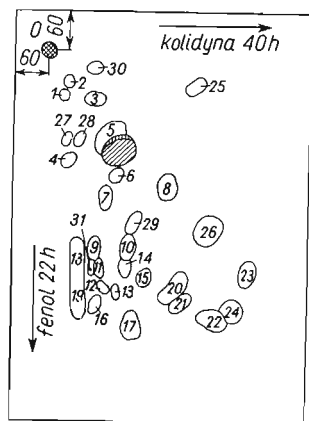
Szereg plam na chromatogramie bibułowym można identyfikować przez obliczenie ich R_f .

O wiele dokładniejsze rozdzielenie można otrzymać na arkuszu bibuły, przepuszczając przez nią kolejno dwa rozpuszczalniki. Aby otrzymać taki „dwukierunkowy chromato-

gram”, należy w rogu bibuły umieścić kroplę roztworu badanej mieszaniny, jak to przedstawiono na rys. 4.32, następnie brzeg *a* zanurzyć w waniencie z pierwszym rozwijaczem, który rozwija chromatogram w kierunku prostopadłym do brzegu *a*. Aby rozdzielić część substancji, która nie ulega rozdzielaniu, należy po takim wymyciu zanurzyć brzeg *b* wysuszonej bibuły w innym rozwijaczu, który spowoduje przesuwanie się plam w kierunku prostopadłym do brzegu *b*. W rezultacie otrzymujemy coś w rodzaju mapy, na której



Rys. 4.31. Chromatogramy jonów na bibule



Rys. 4.32. Dwuwymiarowy chromatogram mieszaniny aminokwasów na bibule (0 — położenie pierwotne kropli roztworu, 1 — sól kwasu hydroksylizynofosforowego, 2 — glutation, 3 — kwas asparaginowy, 4 — kwas etanoloaminofosforowy, 5 — kwas glutaminowy, 6 — seryna, 7 — glikol, 8 — tauryna, 9 — glutamina, 10 — α -alanina, 11 — β -alanina, 12 — kwas γ -aminomasłowy, 13 — tlenek sulfometionowy, 14 — hydroksyprolina, 15 — kwas α -aminomasłowy, 16 — karnozyna, 17 — prolina, 18 — lizyna, 19 — arginina, 20 — walina, 21 — etanoloamina, 22 — leucyna, 23 — tyrozyna, 24 — fenylalanina, 25–27 — nieokreślone, 28 — lantionina, 29 — treonina, 30 — metylohistydyna)

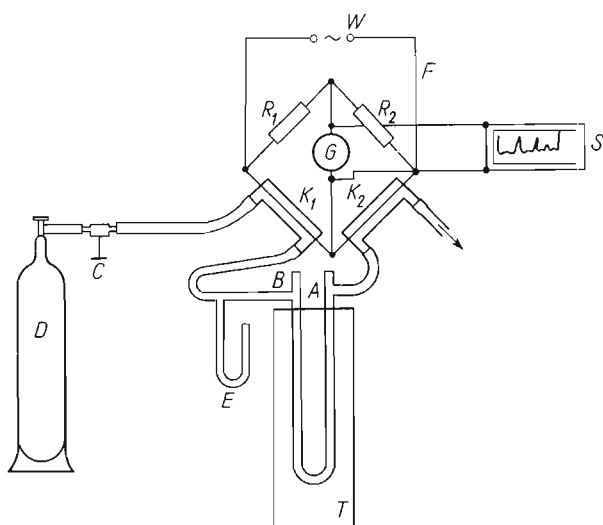
poszczególne plamy stanowią składniki pierwotnej mieszaniny. Metoda ta oddaje nieocenione usługi, szczególnie przy wyodrębnianiu produktów hydrolizy różnych białek.

Podobnym zastosowaniem adsorpcji na granicy faz ciało stałe–gaz jest wykorzystanie różnic w powinowactwie adsorpcyjnym różnych substancji przeprowadzonych w stan gazowy w stosunku do stałego adsorbenta.

Jeżeli w odpowiednio długiej rurze umieścimy drobno sproszkowaną i porowatą substancję stałą o rozwiniętej powierzchni kapilar, to wówczas możemy się spodziewać, że wprowadzona na tego rodzaju kolumnę próbka substancji gazowej w temperaturze niższej od temperatury krytycznej zostanie zaadsorbowana: dzięki tzw. *adsorpcji kapilarnej*. Jeżeli teraz po pochłonięciu substancji przez pierwsze warstwy ułożonego w rurze adsorbenta będziemy przepuszczali inny gaz, który znajduje się w tej samej temperaturze, będącej jednak temperaturą znacznie wyższą od jego temperatury krytycznej, to wówczas będzie on — naruszając stale równowagę dynamiczną, która ustaliła się pomiędzy substancją zaadsorbowaną a fazą gazową nad adsorbentem — usuwał z powierzchni pierwotnie pochłoniętą substancję, wymywając ją przez całą kolumnę. Przy danej szybkości

przepływu tego tzw. *gazu nośnego*, w danej temperaturze oraz na konkretnej kolumnie wypełnionej adsorbentem wymywana próbka ukaże się po pewnym czasie t na przeciwnym krańcu kolumny. W miarę wypłukiwania kolumny gazem nośnym badana próbka podlega wielokrotnemu procesowi adsorpcji i desorpcji.

Im powinowactwo adsorpcyjne substancji badanej do fazy stałej jest większe, tym procesy desorpcji są bardziej długotrwałe i substancja ukazuje się na przeciwległym krańcu kolumny po dłuższym okresie czasu. Jeżeli na kolumnę wprowadzimy dwie różne substancje, to wówczas jest prawdopodobne, że ich powinowactwa adsorpcyjne do fazy stałej będą różne. W ten sposób tłoczając przez kolumnę wypełnioną stałym adsorbentem gaz nośny można spowodować rozdzielenie badanych substancji, których obecność można stwierdzić za pomocą odpowiedniego detektora zamontowanego na końcu kolumny.

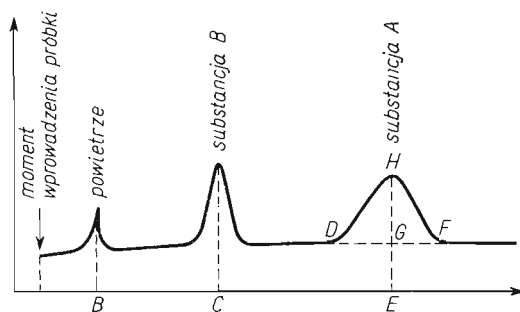


Rys. 4.33. Schemat chromatografu gazowego

Na rysunku 4.33 przedstawiono schematycznie urządzenie do przeprowadzania chromatograficznej analizy gazowej. Próbkę badanej substancji wprowadza się na kolumnę A przez odgałęzienie B , ustalając temperaturę termostatu T . Następnie przez kolumnę tłoczy się gaz nośny (wodór, azot, argon itp.) o odpowiedniej czystości. Szybkość przepływu przez kolumnę jest regulowana zaworem iglicowym C leżącym między butlą z gazem D a czułym fleometrem E . Ustalając przepływ gazu nośnego na dowolną wartość obserwujemy wskazania detektora F , którego działanie może być oparte na pomiarze dowolnej w zasadzie wielkości fizycznej będącej cechą charakterystyczną badanych substancji.

Na schemacie (rys. 4.33) pokazano układ dość często jeszcze stosowanego detektora termoelektrycznego, którego działanie opiera się na różnych przewodnictwach cieplnych badanych gazów. Warunkiem działania tego detektora jest istnienie różnicy między przewodnictwem cieplnym gazu nośnego a przewodnictwem cieplnym badanych substancji gazowych. Detektor, jak widać na rysunku, jest układem czterech oporów znajdujących się w mostku zasilanym napięciem stałym W . Stan równowagi mostka wyznacza galwanometr połączony z samopisem S . Opory R_1 i R_2 mostka są sporządzone z normalnego mate-

riału oporowego, natomiast oporniki K_1 i K_2 są cienkimi drucikami platynowymi omywanymi gazem nośnym (K_1) i gazem wymytym z kolumny (K_2). W poszczególnych gałęziach mostka płynie prąd elektryczny ze źródła prądu kompensujący się w gałęzi galwanometru. Oporniki K_1 i K_2 pod wpływem przepływającego prądu rozgrzewają się, a ich temperatura, a więc i oporność, będzie zależna od przewodnictwa cieplnego „chłodzącego” je przepływającego gazu. Jeżeli przez oporniki K_1 i K_2 przepływa gaz nośny i mostek jest zrównoważony, to wówczas pojawienie się obok gazu nośnego innego składnika gazowego omywającego opór K_2 powoduje, na skutek zmiany przewodnictwa cieplnego gazu, zmianę temperatury oporu, co pociąga za sobą zmianę jego oporności i wyprowadzenie układu mostka ze stanu równowagi. W tej sytuacji, w zależności od ilości pojawiającej się w gazie domieszki, galwanometr wychyla się do odpowiedniej wartości. Wychylenia galwanometru są rejestrowane przez przyrząd samopiszący, dzięki czemu można uzyskać wykres zależności między objętością gazu nośnego, który przepłynął przez kolumnę, a wskazaniami galwanometru, które są proporcjonalne do zawartości w gazie nośnym poszczególnych składników badanej mieszaniny. Wykres tego rodzaju przedstawiono na rys. 4.34.



Rys. 4.34. Chromatogram mieszaniny gazów

Objętość gazu nośnego, która jest potrzebna do wypłukania z kolumny określonego składnika badanej mieszaniny, nosi nazwę *objętości retencyjnej* i stanowi stałą charakterystyczną dla danej substancji, umożliwiającą jej identyfikację. Objętość gazu, która znajduje się pomiędzy ziarnami adsorbenta w kolumnie (martwa objętość kolumny), może być oznaczona przez wprowadzenie na kolumnę gazu, który nie jest na niej adsorbowany (najczęściej wprowadza się w tym celu powietrze wraz z badanymi substancjami). Objętość retencyjna V_r składnika A jest równa różnicy objętości wyrażonej odcinkiem BE; odcinek GH wyraża tzw. wysokość pikę badanej substancji, a odcinek DF jego szerokość. W celu identyfikacji nieznannej substancji zaleca się często posługiwanie się tzw. *względną objętością retencyjną* badanej substancji w stosunku do jednocześnie wprowadzonej substancji wzorcowej. Względna objętość retencyjna zatem jest równa ilorazowi różnic objętości wyrażonych odcinkami BE/BC .

Aparatura stosowana w chromatografii gazowej jest coraz bardziej złożona i coraz częściej automatyczna; nie będziemy tu jej opisywać, warto może jedynie poświęcić kilka słów samej kolumnie chromatograficznej oraz jej wypełnieniu.

Kolumny stosowane w chromatografii gazowej są wykonane w postaci rur kształtu „U” albo spirali. Wypełnienie kolumn stanowi stały adsorbent o rozwiniętej powierzchni

i możliwie szerokich i krótkich porach dla umożliwienia szybkiej dyfuzji zaadsorbowanej substancji z powrotem do fazy gazowej. (Zbyt głębokie i wąskie pory są przyczyną „nieostrego” ukazywania się badanej substancji i tzw. rozmycia piku). Najwłaściwszą wartością powierzchni właściwej adsorbenta jest wartość kilku m^2/g . Adsorbent stały jest powlekany równomierną, niezwykle cienką warstwą trudno lotnej cieczy odpowiednio dobranej do rodzaju badanej substancji i z reguły trudno lotnej. Substancjami tymi są na ogół różnego rodzaju silikony. Do typowych ciał stałych stosowanych w chromatografii gazowej należą: żel krzemionkowy, mączka szamotowa, kulki szklane, sproszkowane aluminium i inne.

Chromatografia gazowa znalazła szczególnie szerokie zastosowanie do jakościowego i ilościowego oznaczania substancji organicznych. Ich zakres został znacznie rozszerzony dzięki możliwości pracy kolumn w temperaturach nawet powyżej 300°C . W olbrzymiej jednak większości przypadków wystarcza zakres temperatur do dwustu kilkudziesięciu stopni, jaki ma każdy aparat produkowany obecnie do tego celu. Jak łatwo wykazać, oznaczenia jakościowe są przeprowadzane na podstawie objętości retencyjnej danej substancji, oznaczenia ilościowe natomiast na podstawie szczegółowszej analizy „piku”, tak jego wysokości jak i szerokości, a często też powierzchni jaką ogranicza. Chromatografia gazowa została zastosowana do oznaczania analitycznego, ale również do wyodrębniania do dalszych badań wielu naturalnych układów połączeń organicznych; przytoczymy tu tylko przykładowo zastosowanie chromatografii gazowej do analizy olejków eterycznych, do analizy substancji smakowych w owocach i warzywach itp., do oznaczania łatwiej lotnych kwasów tłuszczowych i ich estrów w produktach naturalnych i wielu, wielu innych.

4.12. Rozdzielanie układów koloidalnych metodami sedymentacji i elektroforezy

Rozdzielanie układów koloidalnych metodą sedymentacji. Metody sedymentacyjne w ziemskim polu grawitacyjnym mają zasięg ograniczony. Można je stosować tylko wtedy, gdy następuje sedymentacja pod wpływem siły ciężkości, a więc gdy cząstki są większe i mają duży ciężar właściwy. W wielu jednak przypadkach sedymentacja praktycznie nie następuje pod wpływem przyspieszenia ziemskiego. Do rozdzielania takich układów skonstruowano w 1924 r. ultrawirówkę (Svedberg). Sedymentacja w ultrawirówce następuje pod wpływem przyspieszenia wywołanego ruchem obrotowym wirówki. Przyspieszenie to przy dużej liczbie obrotów może wielokrotnie przewyższyć przyspieszenie ziemskie. Za pomocą wirówki można teoretycznie osadzić każdą cząstkę koloidalną mającą swobodę poruszania się w ośrodku rozpraszającym.

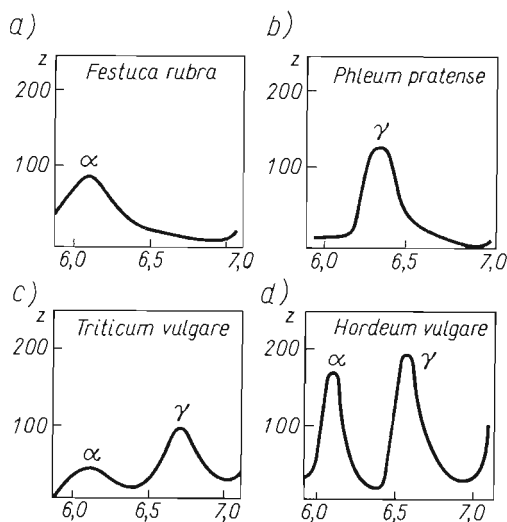
Postęp dokonany w budowie ultrawirówki, a w szczególności w zakresie zwiększenia liczby obrotów na minutę, jest — od czasów opracowania przez Svedberga pierwszej ultrawirówki — ogromny. Podczas gdy pierwsze ultrawirówki Svedberga poruszały się z prędkością około 20 000 obrotów na minutę, dziś mamy ultrawirówki o napędzie elektrodynamicznym, które poruszają się z prędkością 1 500 000 obrotów na minutę, oraz wirówki o napędzie elektromagnetycznym, osiągające fantastyczną wprost liczbę 6 600 000 obrotów na minutę, a więc dające przyspieszenia 58 000 000 razy większe od przyspieszenia ziemskiego.

Do zwykłych celów laboratoryjnych stosuje się powszechnie ultrawirówki o maksy-

malnej liczbie od 40 000 do 60 000 obrotów na minutę, ale za to ze znaczną stabilizacją szybkości (do 0,05%). Wirówki takie umożliwiają rozdzielanie układów koloidalnych, oznaczanie masy cząsteczek rozproszonych, badanie równowagi sedymentacyjnej itp.

Przebieg sedymentacji w polu ultrawirówki określa się za pomocą badań optycznych. Każdorazowy rozkład stężenia cząstek koloidalnych w wirującym naczyniu można wyznaczyć z pomiaru „absorpcji” światła monochromatycznego, fotografując po prostu naczynko w świetle przechodzącym. Silniejsze zaczerzenie kliszy wystąpi dla tych części wiązki światła, które przechodzą przez „roztwór” bardziej rozcieńczony; słabsze zaczerzenie odpowiada większemu zagęszczeniu cząstek w danym obszarze naczynia. Mierzając mikrofotometrem intensywności zaczerzenia można ściśle wyznaczyć rozkład cząstek rozproszonych w przestrzeni naczynka.

Dokładniejsze i wygodniejsze jednak okazały się metody oparte na zmianie współczynnika załamania światła pod wpływem zmian „stężenia” układu rozproszonego. Jedną z pierwszych metod opartych na tym zjawisku jest metoda Lamma (1937 r.). Polega ona



Rys. 4.35. Krzywe sedymentacji roztworów koloidalnych globuliny: a), b) zawiesiny jednorodne w ultrawirówce, c), d) zawiesiny niejednorodne

na fotografowaniu poprzez wirujące naczynko skali o równych odstępach między podziałkami. Im więcej rozproszonych cząstek znajduje się na drodze promienia świetlnego, tym bardziej zmienia się współczynnik załamania i tym silniej są przesuwane (od swych normalnych położenia) podziałki skali na zdjęciu fotograficznym.

Nowsze i szybsze metody badania rozkładu „stężenia” koloidu w naczyniu ultrawirówki opierają się na pomiarach przesunięcia wąskiej wiązki światła po przejściu przez układ koloidalny (przesunięcie to jest proporcjonalne do stężenia).

Na rysunku 4.35a, b przedstawiono wykresy ilustrujące przebieg sedymentacji układów jednorodnych, a na rys. 4.35c, d — przebieg sedymentacji układów o cząstkach różnych wymiarów. W tablicy 4.7 przedstawiono rozkład wielkości cząstek w próbce TiO_2 , uzyskany za pomocą pomiarów na ultrawirówce, a w tabl. 4.8 — ciężary cząsteczkowe różnych rodzajów białka, obliczone na podstawie różnic w szybkości sedymentacji w porównaniu z wynikami uzyskanymi innymi metodami.

Tablica 4.7
Analiza mechaniczna zagregowanego TiO_2

Cząstki podstawowe	
zawartość w %	promień cząstek zagregowanych, μm
11,2	0,00–0,20
30,9	0,20–0,30
17,8	0,30–0,40
16,0	0,40–0,50
16,9	0,50–1,00
7,2	powyżej 1,00

Tablica 4.8

Ciężary cząsteczkowe białek

Białko	Ciężar cząsteczkowy w tysiącach jednostek oznaczony za pomocą:			
	ciśnienia osmotycznego	sedymentacji i dyfuzji	równowagi i sedymentacji	dyfrakcji i promieni Roentgena
Kazeina	30	40	—	—
β -Laktoglobulina	—	41,5	38	40
Insulina	—	46	(35)	37
Albumina jaja	45	44	40,5	—
Hemoglobina końska	67	68	68	—
Tyreoglobulina świni	—	630	650	—
Hemocyanina ślimaka (<i>Helix</i>)	—	8 900	6700	—
Wirus mozaiki pomidora	—	10 600	7600	13 000

Rozdzielanie układów koloidalnych metodą elektroforezy. Ponieważ prędkość elektroforezy w danym ośrodku zależy w mniejszym stopniu od wielkości i kształtu cząstki, a głównie od wielkości ładunku, przeto metoda ta jest ważnym uzupełnieniem metody sedymentacji (ultrawiorowania).

Rozdzielanie układów koloidalnych tą metodą można przeprowadzać dwoma sposobami. Pierwszy z nich polega na tym, że w czasie pomiaru utrzymujemy takie pH, aby wszystkie składniki mieszaniny znajdowały się albo poniżej, albo powyżej swego punktu izoelektrycznego. Na zasadzie różnic w ruchliwości elektroforetycznej następuje wówczas rozdzielanie poszczególnych składników układu grupujących się w „warstwy” identyfikowane wymienionymi sposobami. Wędrująca, jednorodna pod względem koloidalnym „warstwa” może być wydzielona, a jej faza rozproszona poddana bliższym badaniom. Można w ten sposób wyodrębnić z mieszaniny różnych cząstek koloidalnych jeden ich rodzaj, jak też rozdzielić układ koloidalny na składniki.

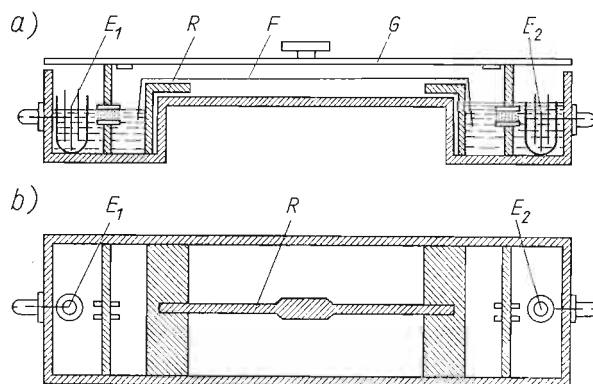
Druga metoda rozdzielania polega na tym, że proces prowadzimy przy pH odpowiadającym punktowi izoelektrycznemu tego składnika, który ma punkt izoelektryczny położony najniżej (przy najmniejszym pH). Składnik ten tworzy wówczas warstwę praktycz-

nie nieruchomą, cząstki zaś pozostałych substancji wędrują w polu elektrostatycznym. Po wyodrębnieniu w ten sposób składnika o najniższym punkcie izoelektrycznym z pozostałych składników mieszaniny możemy znów wyodrębnić ten, którego punkt izoelektryczny leży najniżej. Przez wielokrotne powtórzenie tej czynności możemy rozdzielić poddany elektroforezie układ.

Podobnie jak metoda ultrawirowania pozwala rozdzielić układ na części składowe o prawie identycznej (bardzo zbliżonej) masie cząsteczek rozproszonych, tak metoda elektroosmotyczna pozwala na rozdzielenie układu na cząstki o jednakowym potencjale elektrokinetycznym. Obie te metody wzajemnie się uzupełniają. Gdy układu nie można rozdzielić na składniki ani za pomocą ultrawirówki, ani elektroforetycznie, wówczas można go uznać za układ jednorodny pod względem koloidalnym (tj. że cząstki fazy rozproszonej są identyczne).

Ze względu na złożoność i kosztowność aparatury klasycznej rozpowszechnienie jej nie jest zbyt szerokie. Stało się to między innymi i dlatego, że w ostatnich czasach opracowano szereg metod elektroforetycznego rozdzielania substancji na bibule. Metoda ta, znana pod nazwą „elektroforezy bibułowej”, posługuje się stosunkowo tanimi urządzeniami umożliwiającymi rozdział substancji.

Teoretyczne wyjaśnienie elektroforezy na bibule jest dość trudne. Przede wszystkim droga cząstki wędrującej elektroforetycznie w ośrodku porowatym nie jest wcale prostoliniowa, co zmusza nas do wprowadzenia pewnych współczynników zależnych od charakte-



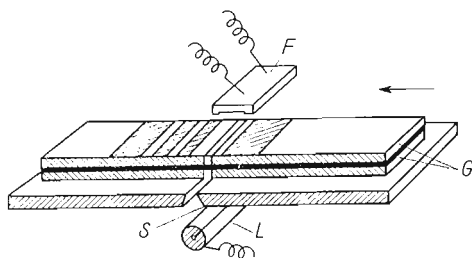
Rys. 4.36. Aparat do elektroforezy bibułowej: a) widok z boku, b) widok z góry (G — pokrywa szklana, F — bibuła, E — elektrody, R — rama)

ru samej bibuły. Niewątpliwy wpływ na ruchliwość elektroforetyczną cząstek wywołuje występujące na bibule zjawisko elektroosmozy, która z reguły jest skierowana przeciwnie do ruchu cząstek. Przepływający prąd powoduje rozgrzewanie się paska bibuły i silniejsze parowanie roztworu. Wreszcie procesy adsorpcji — tak na powierzchni bibuły jak i na cząstkach koloidalnych — mogą wywołać specyficzne efekty utrudniające przewidywanie procesu. Fakt, że cząstki koloidalne mają ruchliwość elektroforetyczną tego samego rzędu co normalne jony, wskazuje właśnie na efekt kompensowania dużego promienia cząstki przez zaadsorbowane na niej w większej liczbie jony.

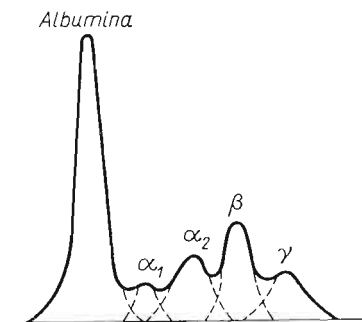
W zależności od rodzaju pola przyłożonego do układu elektroforetycznego mówimy o elektroforezie niskonapięciowej, o elektroforezie wysokonapięciowej i wreszcie o magneto-

elektroforezie. Najprostszym urządzeniem do elektroforezy niskonapięciowej jest komora przedstawiona na rys. 4.36. Składa się ona z dwóch przestrzeni elektrodowych, połączonych swego rodzaju kluczem elektrolitycznym z komorą, w której są zanurzone brzoży bibuły; całość jest przykryta przezroczystą pokrywą. Aparaturę tę wykonuje się najczęściej z winiduru.

Przyłożone napięcie daje gradient potencjału wartości do 10 V/cm, przy czym płynący prąd ma natężenie kilku miliamperów (w elektroforezie wysokonapięciowej gradienty potencjału wynoszą do 100 V/cm). Otrzymany rozdział elektroforetyczny na bibule może być później szczegółowiej zbadany za pomocą specjalnych fotometrów, pozwalających na ocenę intensywności zabarwienia poszczególnych rozdzielonych warstw substancji. Urządzenie działa na zasadzie bardzo zbliżonej do znanych w spektrografii emisyjnej mikrofotometrów, za pomocą których dokonuje się analizy zarejestrowanego na kliszy widma, z tą różnicą, że w miejsce kliszy, która znajduje się na drodze analizowanego promienia świetlnego, umieszczamy bibułę (rys. 4.37). Urządzenie to jest zaopatrzone w samopis kreślący od razu przebieg rozdziału we współrzędnych intensywność zabarwie-



Rys. 4.37. Schemat działania absorpcjometru (*g* — płyty szklane, *S* — szczelina, *L* — lampa, *F* — fotokomórka)



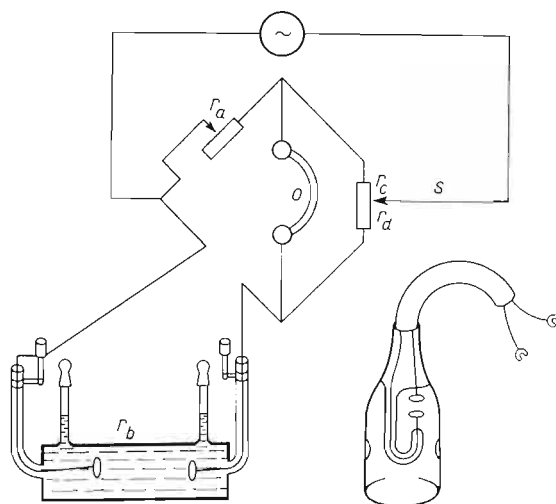
Rys. 4.38. Wykres rozdziału elektroforetycznego uzyskany za pomocą absorpcjometru

nia—droga przebyta na bibule. Wykres taki jest zbliżony do wykresu z chromatografu gazowego (rys. 4.38). Poszczególne maksima odpowiadają poszczególnym substancjom rozdzielanym, pole zaś ograniczone przez „pik” jest proporcjonalne do stężenia substancji badanej. Oczywiście w celu dokonania oznaczenia ilościowego należy przeprowadzić całe postępowanie cechujące urządzenie, tj. w tym przypadku należy eksperymentalnie powiązać w zależność wielkość pola „piku” ze stężeniem, w całym zakresie stężeń przewidywanych w badanych próbkach.

4.13. Pomiar przewodnictwa elektrolitu

Pomiar przewodnictwa właściwego elektrolitu może być dokonany w podobnym układzie mostkowym, jak pomiar oporu oporników metalicznych, z tą jednak różnicą, że do pomiarów oporu czy przewodnictwa elektrolitów będziemy stosowali z reguły źródło prądu szybkozmiennego, o częstotliwości tysięcy cykli na sekundę. Prąd szybkozmienny stosujemy dlatego, że prąd stały w naczyniu pomiarowym powodowałby proces elektrolizy, prowadzącej do wydzielania się na elektrodach składników roztworu, co w dużym stopniu

zmieniałoby jego stężenie i przewodnictwo. Na rysunku 4.39 przedstawiono układ mostkowy do pomiaru przewodnictwa. Składa się on ze źródła prądu szybkoszmiennego z , stałego oporu r_a , naczynia z elektrolitem, które jest traktowane jako opór r_b , dwóch oporów zmiennych r_c i r_d oraz ze wskaźnika braku przepływu prądu o . Wskaźnikiem braku przepływu prądu może tu być słuchawka, w której przy braku przepływu prądu nie będziemy słyszeć sygnału; może to być również lampowy wskaźnik braku przepływu prądu, czyli tzw. oko magiczne, lub jakiegokolwiek inny czuły wskaźnik. Kontaktem ślizgowym s regulu-



Rys. 4.39. Schemat klasycznego układu do pomiaru przewodnictwa elektrolitycznego

jemy stosunek oporu r_c do r_d tak, by w gałęzi, w której znajduje się wskaźnik braku przepływu prądu, prąd przestał płynąć (zanik sygnału w słuchawce lub maksymalne rozwarcie się pól oka magicznego). W tych warunkach oczywiście różnica potencjałów na zaciskach wskaźnika braku przepływu prądu musi być równa zero, co ma miejsce tylko wtedy, kiedy potencjał złączonego z tymi zaciskami końca opornika r_a jest równy potencjałowi złączonego ze wskaźnikiem końca opornika r_b i kiedy — analogicznie — potencjały końców oporników r_c i r_d , łączących się z zaciskami wskaźnika, są też sobie równe, a więc gdy nie ma przepływu prądu:

$$E_b = E_a \quad \text{i} \quad E_d = E_c$$

Zgodnie z prawem Ohma:

$$I = \frac{E}{r}$$

a zatem:

$$E = Ir$$

Korzystając z tej zależności możemy zapisać, że gdy brak przepływu prądu w gałęzi wskaźnika, wtedy:

$$I_b r_b = I_a r_a \quad \text{i} \quad I_d r_d = I_c r_c$$

Dzieląc te równania przez siebie otrzymujemy:

$$\frac{I_b r_b}{I_d r_d} = \frac{I_a r_a}{I_c r_c}$$

Ponieważ natężenie prądu płynącego przez dwa połączone szeregowo oporniki jest jednakowe, przeto:

$$I_a = I_c \quad \text{ i } \quad I_b = I_1$$

W związku z tym wartości natężeń prądu eliminują się z równania, które po rozwiązaniu względem nieznanego oporu r_b przyjmuje postać:

$$r_b = \frac{r_d r_a}{r_c}$$

W wyznaczeniu przewodnictwa właściwego roztworu napotykamy jednak pewne trudności, i to nie tylko dlatego, że trudno jest zrobić dwie elektrody metaliczne o powierzchni dokładnie 1 cm^2 , odległe od siebie o 1 cm , tak by zawarta między nimi objętość elektrolitu odpowiadała stosunkowi długości i przekroju przewodnika, przy którym jego opór jest równy oporowi właściwemu, lecz przede wszystkim dlatego, że nawet w przypadku tak idealnych wymiarów i rozmieszczenia elektrod w roztworze udział w przewodnictwie biorą nie tylko jony znajdujące się ściśle między elektrodami, ale i jony znajdujące się poza nimi. Stąd też nigdy nie wyznaczamy stosunku l/s geometrycznie, a oznaczamy ten stosunek doświadczalnie, dla danej pary elektrod umieszczonej w danym naczyniu (od kształtu samego naczynia również zależy rozkład sił pola wokół elektrod), przez zmierzenie przewodnictwa elektrolitu o znanym przewodnictwie właściwym. Najczęściej posługujemy się wtedy roztworami chlorku potasowego, których przewodnictwo właściwe w różnych temperaturach jest bardzo dokładnie wyznaczone i zestawione w tabelach. Mierzac opór, jaki stawia roztwór chlorku potasowego o znanym stężeniu i znanym przewodnictwie właściwym, możemy wyznaczyć parametr geometryczny (stosunek l/s) nosiszący nazwę stałej naczynia k . Wówczas:

$$L = \frac{k}{r}$$

a stąd:

$$k = Lr$$

Do wyznaczania stałej naczynia elektrolitycznego stosujemy na ogół $0,02$ molowy roztwór chlorku potasowego, którego przewodnictwo właściwe w temp. 18°C wynosi $0,002394 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Pomiary przewodnictwa elektrolitów mają szerokie znaczenie w chemii. Na ich podstawie można wyznaczyć szereg ważnych wielkości. Można np. oznaczyć stopień dysocjacji α słabego elektrolitu, słabo zdysocjowanego na jony. W takim przypadku możemy roztwór elektrolitu uważać za zawierający kationy w nieskończenie wielkim rozcieńczeniu; przewodnictwo roztworu Λ będzie wówczas równe:

$$\Lambda = \alpha l_{a\infty} + \alpha l_{k\infty}$$

a więc:

$$\Lambda = \alpha(l_{a\infty} + l_{k\infty})$$

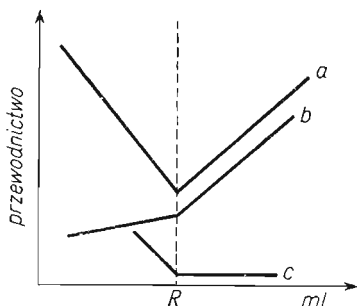
Stąd:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$$

Oznaczywszy stopień dysocjacji, można na jego podstawie wyznaczyć stałą dysocjacji kwasu. Na przykład dla kwasu octowego zależność między stopniem dysocjacji a stałą dysocjacji K wyraża się wzorem:

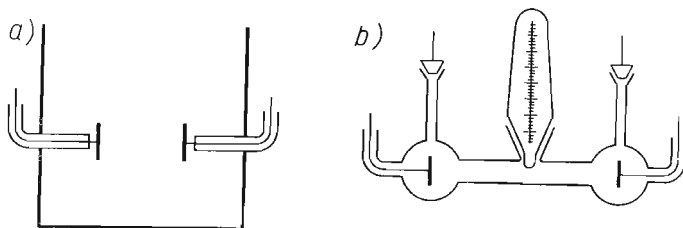
$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

Do oznaczania stężenia substancji w roztworze można również stosować pomiar konduktometryczny jako wskaźnik punktu równoważnikowego podczas miareczkowania. Na przykład podczas miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą, dopóki nie zostanie osiągnięte równoważnikowe zobojętnienie, liczba jonów przewodzących w roztworze nie zmienia się; następuje jedynie zamiana kationów wodorowych na kationy metalu z zasady. Przy użyciu mocnego kwasu ta zamiana jonów w roztworze prowadzi do obniżenia się jego przewodnictwa, gdyż kationy wodorowe mają znacznie większą ruchliwość niż jakiegokolwiek inne jony dodatnie. Dopiero w momencie, gdy zaczniemy dodawać dalsze porcje zasady po zobojętnieniu całego kwasu, przewodnictwo zacznie wzrastać na skutek zwiększania się liczby jonów w roztworze (krzywa *a* na rys. 4.40). Podczas



Rys. 4.40. Wykresy miareczkowania konduktometrycznego

miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą przewodnictwo początkowo może nawet wzrastać, gdyż sól powstała w reakcji zobojętniania może być lepiej zdysocjowana na jony. Jednak po osiągnięciu całkowitego zobojętnienia, przy kolejnym dodawaniu porcjami roztworu zasady, przewodnictwo — wskutek znacznego zwiększania się liczby jonów w roztworze — wzrasta szybciej (krzywa *b* na rys. 4.40). Wreszcie, kiedy miareczkujemy



Rys. 4.41. Naczynia do pomiarów konduktometrycznych

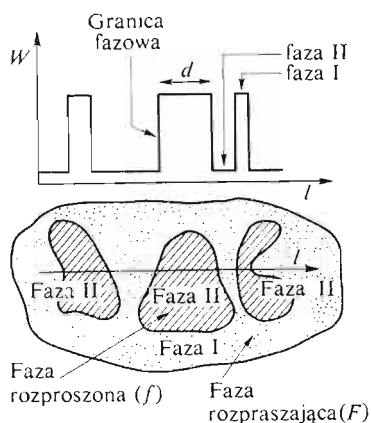
mocny kwas słabą zasadą, początkowo — wskutek zamiany jonów wodorowych na inne jony — przewodnictwo maleje dość szybko, a po osiągnięciu punktu równoważnikowego R , przy dalszym dodawaniu słabej zasady, zmienia się nieznacznie (krzywa *c* na rys. 4.40).

Na rysunku 4.40 przedstawiono wykresy miareczkowania konduktometrycznego

w trzech omówionych przypadkach. Charakterystyczne załamanie się krzywej w punkcie R wskazuje na całkowite zobojętnienie. Metoda miareczkowania konduktometrycznego może być stosowana nie tylko w reakcji zobojętniania, ale również w innych reakcjach, które są podstawą oznaczania ilościowego i w których zmienia się w czasie miareczkowania albo jakość, albo liczba jonów. Roztwór badany zawsze znajduje się wówczas w stanie znacznego rozcieńczenia, a roztwór mianowany, którym miareczkujemy, jest z reguły bardziej stężony, w celu zapobieżenia zbyt dużej zmianie objętości. Miareczkowanie musi być przeprowadzone w stałej temperaturze, przewodnictwo bowiem elektrolitów zmienia się znacznie w zależności od temperatury. Na rysunku 4.41 przedstawiono naczynie do miareczkowania konduktometrycznego w postaci zlewki z dwiema zamocowanymi elektrodami platynowymi pokrytymi czernią platynową (rys. 4.41a) oraz naczynie konduktometryczne służące do oznaczania przewodnictwa właściwego (czy równoważnikowego), również z elektrodami platynowymi pokrytymi czernią platynową (rys. 4.41b).

C. Repetytorium

4.14. Przegląd syntetyczny

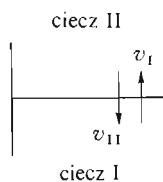
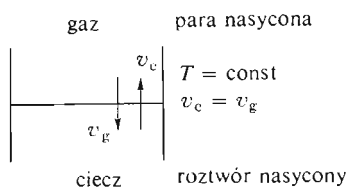


Faza jest to jednorodna część układu ograniczona powierzchnią międzyfazową, po przekroczeniu której następuje skokowa zmiana właściwości.

W — właściwość fizyczna, l — droga przebywana przez układ złożony, d — przekrój „ziarna” fazy na drodze l

F	f	$d > 10^{-4}$ cm	$10^{-7} < d < 10^{-4}$ cm	$d < 10^{-7}$ cm
		zawiesiny	koloidy	roztwory
gaz	ciecz	zawiesina	mgła	—
	ciało stałe	zawiesina	dym	—
ciecz	gaz	zawiesina	piana	roztwór
	ciecz	zawiesina	emulsja	roztwór
	ciało stałe	zawiesina	roztwór koloidalny	roztwór
ciało stałe	ciało stałe	polikryształit	polikryształ	roztwór
			koloidalny	stały

Równowaga między fazami:

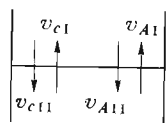


roztwór nasycony
cieczy I w cieczy II

$T = \text{const}$
 $v_I = v_{II}$

roztwór nasycony
cieczy II w cieczy I

roztwór A w cieczy II



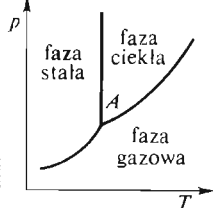
roztwór A w cieczy I

$$T = \text{const}$$

$$v_{AI} = v_{AII}$$

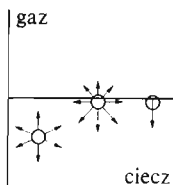
$$C_{AI}/C_{AII} = \text{const}$$

Reguła faz Gibbsa:



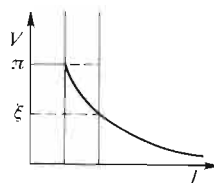
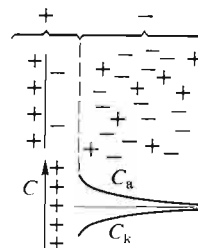
$$k = s - f + 2$$

A — punkt potrójny



Właściwa energia powierzchniowa — praca wytwarzania 1 cm² granicy fazowej

$$\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$$

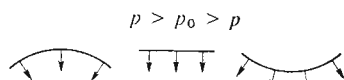


Napięcie powierzchniowe — siła na jednostkę przekroju granicy fazowej (wektor)

Adsorpcja:

izoterma adsorpcji: $\frac{x}{s} \sim \frac{x}{m} = f(p)$

$T = \text{const} \quad = f(c)$



prężność pary nasyconej

$$\frac{x}{s} = \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_{sT}$$

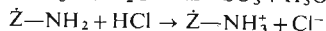
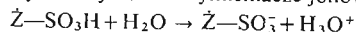
$$\frac{x}{m} = \frac{bp}{a+bp}; \quad \frac{x}{m} = kp^{1/n}$$

$$\frac{x}{m} = \frac{bc}{a+bc}; \quad \frac{x}{m} = kc^{1/n}$$

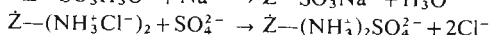
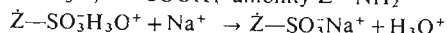
Adsorpcja fizyczna — mechanizm zbliżony do mechanizmu skraplania; oddziaływania typu dipol indukowany-dipol indukowany; proces w pełni odwracalny

Chemisorpcja — mechanizm zbliżony do mechanizmu tworzenia połączeń chemicznych; oddziaływania między naładowaną powierzchnią a dipolami i jonami

Wymiana jonowa. Wymieniacze jonowe: kationity



anionity Z-NH_2



Rozproszenie koloidalne:

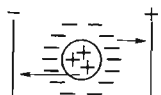
ruchy Browna

$$\frac{\bar{x}_1^2}{\bar{x}_2^2} = \frac{T_1 \eta_2}{T_2 \eta_1}$$

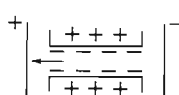
efekt Tyndalla

$$I_t = I_0 K \frac{nv^2}{\lambda^4}$$

elektroforeza



elektroosmoza



$$U = \frac{D\xi}{\eta} C$$

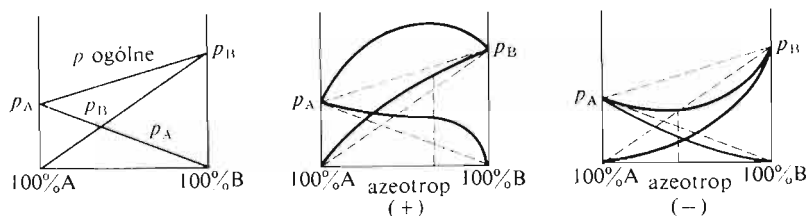
Stężenie roztworów wyrażane jest jako:

procent wagowy: liczba gramów substancji rozpuszczonej w 100 g roztworu
 procent objętościowy: liczba cm³ substancji rozpuszczonej w 100 cm³ roztworu
 molowość: liczba moli substancji rozpuszczonej w 1 litrze roztworu
 molarność: liczba moli substancji rozpuszczonej w 1 kg rozpuszczalnika
 ułamek molowy składnika: stosunek liczby moli składnika do sumy liczby moli

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots + n_Z} ; \quad N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + \dots + n_Z} ; \quad N_A + N_B + \dots + N_Z = 1$$

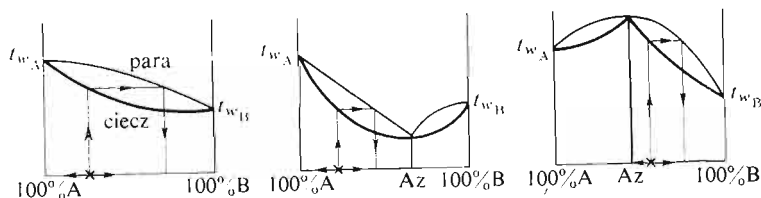
Prężność pary nad roztworem — prawo Raoult'a

$$p_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} p_A^0 = N_A p_A^0 ; \quad p = \frac{n_B}{n_A + n_B} p_B^0 = N_B p_B^0 ; \quad p_A + p_B = p \text{ ogólne}$$

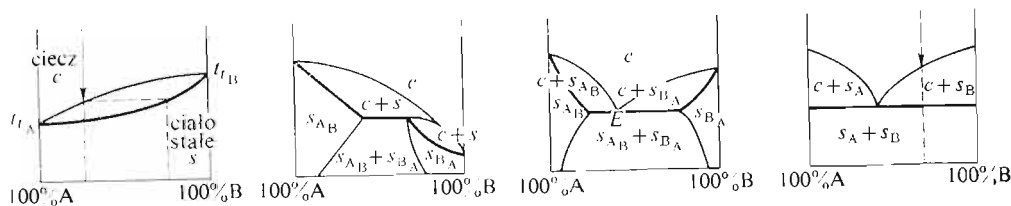


$T = \text{const}$

Destylacja i krystalizacja roztworów



$$p = \text{const} \\ \Delta T_w = K_w m \\ \Delta T_k = K_k m$$

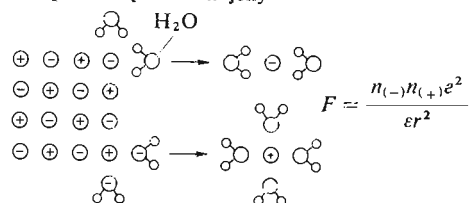


Właściwości optyczne roztworów

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad n_D^{20} = f(c) \quad \text{dla danej substancji}$$

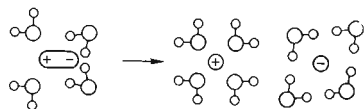
$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-kcl} \quad E = \log \frac{I_0}{I} = kcl \quad \text{dla danej substancji}$$

Rozpad związków na jony



$$|\epsilon| = 1$$

$$\epsilon = 81$$



$$L = [M^{m+}] [A^{a-}]^m \quad T = \text{const}$$

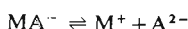
roztwór
wyzwalanie z wiązania jonowego

$$L = a_{cM}^{m+} \cdot a_{cA}^{a-}$$

ciało stałe



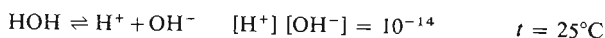
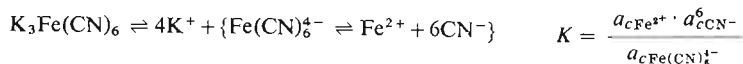
dysocjacja elektrolityczna



$$K_1 = \frac{[M^+] [M A^-]}{[M_2 A]}$$

$$K_2 = \frac{[M^+] [A^{2-}]}{[M A^-]} \quad K_t = \frac{a_{cM^+} \cdot a_{cM A^-}}{a_{cM_2 A}}$$

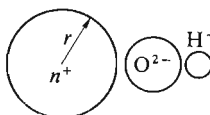
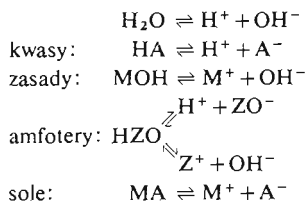
Stała nietrwałości kompleksu



$$pH = -\log [H^+] \quad pOH = 14 - pH$$

odczyn kwaśny: $pH < 7$, odczyn obojętny: $pH = pOH = 7$, odczyn alkaliczny: $pH > 7$

elektrolity słabe $\alpha = \frac{n_z}{n_p} \ll 1$, elektrolity średniej mocy $\alpha < 1$, elektrolity mocne $\alpha = 1$



dysocjacja kwasowa wzrasta, gdy r maleje a n rośnie

dysocjacja zasadowa wzrasta, gdy r wzrasta, n maleje
 dysocjują lepiej niż kwasy i zasady

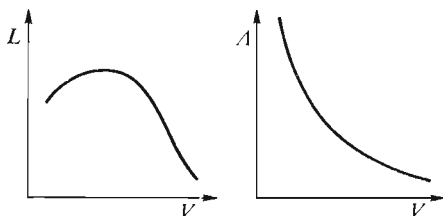
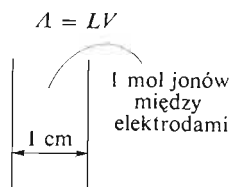
Przewodnictwo elektrolitów

$$R = \rho \frac{l}{q}$$

$$L = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{Rq}$$

$$\Lambda = LV$$

$$\Lambda_\infty = \Lambda_a + \Lambda_k$$



4.15. Pytania

- 4.1. 1. Podaj definicję fazy.
2. Wyjaśnij stan równowagi między dwiema fazami na przykładzie współistnienia fazy gazowej i ciekłej.
3. Co to jest prężność pary nasyconej?
4. W jaki sposób można na podstawie reguły faz Gibbsa wykazać, że układ jednoskładnikowy nie ma w punkcie potrójnym stopni swobody?
5. Co to jest układ rozproszony?
6. Scharakteryzuj typy układów rozproszonych.
7. Czy cząstkę koloidalną można uważać za układ makro?
- 4.2. 1. Przedstaw siły oddziałujące na cząsteczkę w zależności od jej położenia w układzie.
2. Porównaj właściwą energię powierzchniową i napięcie powierzchniowe.
3. Co jest miarą zwilżalności ciała stałego przez ciecz?
4. Jak może być pochodzenie ładunku elektrycznego granicy fazowej?
5. Przedstaw elektryczną strukturę granicy fazowej.
6. Jak zmienia się stężenie jonów w miarę oddalania się od naładowanej granicy fazowej?
7. Czym różni się potencjał Nernsta od potencjału elektrokinetycznego?
8. Od czego zależy wartość potencjału elektrokinetycznego?
9. Od czego zależy ilość substancji zaadsorbowanej na jednostce powierzchni adsorbenta?
10. W jaki sposób wiąże się adsorpcja z właściwą energią powierzchniową?
11. Na jakich przesłankach oparł się Langmuir przy wyprowadzaniu wzoru na izotermę adsorpcji?
12. Przedstaw mechanizm adsorpcji kapilarnej.
13. Podaj równania na izotermę adsorpcji dla przypadku adsorpcji na granicy fazowej między ciałem stałym a cieczą.
14. Przedstaw strukturę ciała stałego wyjaśniającą jego zdolności adsorpcyjne na granicy z roztworem ciekłym.
15. Jakie grupy czynne mają kationity a jakie anionity?
16. Wyjaśnij mechanizm wymiany jonowej na jonicie.
17. Od czego zależy energia wiązania jonu?
- 4.3. 1. Wyjaśnij mechanizm powstawania tzw. ruchów Browna.
2. Co to jest kwadrat średniego przesunięcia cząstki?
3. Czy intensywność ruchów Browna jest związana z temperaturą i lepkością ośrodka rozpraszającego?
4. Jaki jest związek ruchów Browna z sedymentacją?
5. Podaj ogólny wzór na prędkość sedymentacji cząstek rozproszonych.
6. W jakich warunkach powstaje efekt Tyndalla?
7. Czy efekt Tyndalla jest zależny od długości fali promieniowania elektromagnetycznego i promienia cząstki koloidalnej?
8. W jakim sensie można uważać elektroosmozę i elektroforezę za procesy różne?
9. Od czego zależy ruchliwość elektroforetyczna cząstki koloidalnej?
- 4.4. 1. Od czego zależy rozpuszczalność gazów?
2. Jakie parametry decydują o rozpuszczalności cieczy i ciał stałych w cieczach?
3. Co nazywamy roztworem nasyconym?
4. Czy można twierdzić, że układ jednofazowy stanowi roztwór nasycony?
5. Określ stężenie molowe roztworu, w którym w objętości 50 ml znajduje się 1 g chlorku sodowego.
6. Określ ułamek molowy benzenu w roztworze, w którego skład wchodzi 1 g benzenu i 0,01 g alkoholu etylowego.
7. Co jest miarą szybkości dyfuzji?
8. Od czego zależy szybkość dyfuzji?
- 4.5. 1. Jaki roztwór nazywamy doskonałym?
2. Jak brzmi prawo Raoult'a?
3. Wyjaśnij przebieg destylacji dwóch cieczy, tworzących roztwór doskonały.
4. Wyjaśnij przebieg destylacji dwóch cieczy tworzących azeotrop dodatni.

5. Czy prawo Henry'ego jest szczególnym przypadkiem prawa Raoult'a?
 6. Podaj prawo Raoult'a w postaci odpowiedniej dla rozpatrywania prężności par roztworu ciała stałego w cieczy.
 7. Czy na podstawie pomiaru temperatury wrzenia można określić liczbę moli substancji rozpuszczonej?
 8. Przedstaw idealny wykres fazowy krzepnięcia cieczy.
 9. Omów proces krystalizacji w przypadku idealnym.
 10. Omów proces krystalizacji w przypadku dwóch cieczy tworzących eutektyk.
 11. Narysuj wykres fazowy krzepnięcia w przypadku ograniczonej mieszalności składników z perytektyką.
- 4.6. 1. Jakie wielkości optyczne zmieniają się wraz ze stężeniem roztworu?
2. Co nazywamy ekstynkcją roztworu?
- 4.7. 1. Dlaczego sole wyzwalają się dobrze z więzi jonowej w roztworach wodnych?
2. Wyprowadź wzór na iloczyn jonowy trudno rozpuszczalnej soli.
3. Czy wartość iloczynu rozpuszczalności zależy od temperatury?
4. Jak zmieni się stężenie kationów srebrnych w wodzie, gdy do zawiesiny chlorku srebrnego w wodzie dodamy nieco chlorku sodowego?
5. Jaka jest różnica między mechanizmem dysocjacji a mechanizmem wyzwalania się z więzi jonowej?
6. Wyprowadź wzory na stałe dysocjacji kwasu siarkowego.
7. Czy kompleksy dysocjują na jony, z których się składają?
8. Jaka wielkość charakteryzuje dysocjację kompleksów?
9. Na jakie jony dysocjuje woda?
10. Dzięki czemu dysocjacja wody może być ujęta iloczynem jonowym?
11. Jaki odczyn ma roztwór, którego pH wynosi 3?
12. Ile wynosi stężenie anionów wodorotlenowych, gdy pH jest równe 9?
- 4.8. 1. Co to jest stopień dysocjacji?
2. Przeprowadź podział elektrolitów z punktu widzenia jonów, na które dysocjują w roztworach wodnych.
3. Co jest mocniejszym elektrolitem: kwas czy sól, która się z niego wywodzi?
4. Jak zmienia się moc elektrolitu w szeregu: wodorotlenki sodu, wapnia i glinu, kwasy ortokrzemowe, ortofosforowe, siarkowy i nadchlorowy?
5. Jak zmienia się charakter dysocjacji w powyższym szeregu?
6. Jaki ma wpływ jon centralny na dysocjację związanej z nim grupy OH?
7. Jak wpływa na równowagę wody obecność kwasu w roztworze?
8. Z jakich związków składają się roztwory buforowe?
9. W jaki sposób sporządzić roztwór buforowy o określonym pH?
- 4.9. 1. Dlaczego parametr geometryczny we wzorze na przewodnictwo roztworu musi być określany przez pomiar przewodnictwa roztworu o znacznym przewodnictwie?
2. Wyjaśnij sens fizyczny przewodnictwa równoważnikowego.
3. Jak zmienia się przewodnictwo równoważnikowe podczas rozcieńczania roztworu?
4. Co to jest przewodnictwo graniczne i jak ujmujemy w nim udział kationów i anionów?