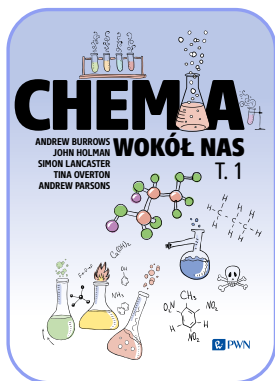


Chemia wokół nas



kompedium wiedzy
w trzech tomach



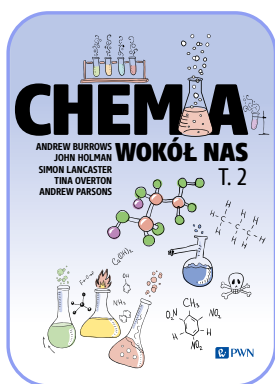
Chemia Wokół Nas Tom 1

3

ANDREW BURROWS, JOHN HOLMAN, SIMON LANCASTER,
TINA OVERTON, ANDREW PARSONS

TOM I

1. Podstawy
2. Język chemii organicznej
3. Struktura atomowa i właściwości
4. Cząsteczki dwuatomowe
5. Cząsteczki wieloatomowe
6. Ciała stałe
7. Kwasy i zasady
8. Gazy
9. Kinetyka reakcji



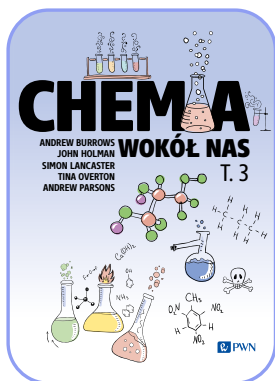
Chemia Wokół Nas Tom 2

55

ANDREW BURROWS, JOHN HOLMAN, SIMON LANCASTER,
TINA OVERTON, ANDREW PARSONS

TOM II

10. Spektroskopia molekularna
11. Chemia analityczna
12. Charakterystyka cząsteczek
13. Energia i termochemia
14. Entropia i entalpia swobodna
15. Równowaga chemiczna
16. Elektrochemia
17. Równowagi fazowe i roztwory
18. Izomeria i stereochemia
19. Mechanizmy reakcji organicznych



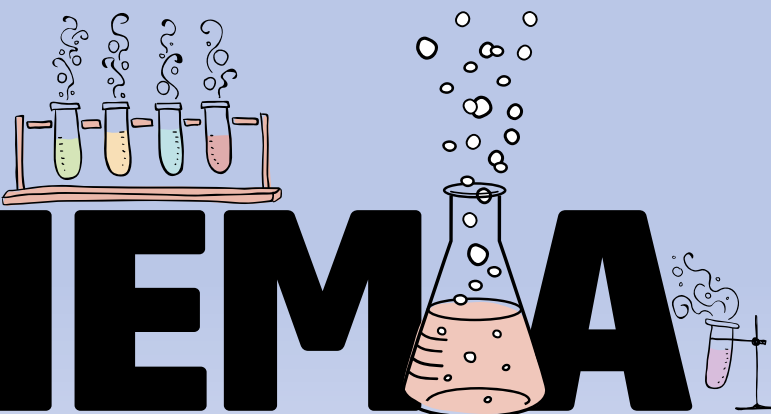
Chemia Wokół Nas Tom 3

110

ANDREW BURROWS, JOHN HOLMAN, SIMON LANCASTER,
TINA OVERTON, ANDREW PARSONS

TOM III

20. Halogenki alkilów. Reakcje substytucji i elim
21. Alkeny i alkiny. Addycja elektrofilowa i reakc
22. Benzen i inne związki aromatyczne. Reakcje
23. Aldehydy i ketony. Nukleofilowe reakcje add
24. Kwasy karboksylowe i pochodne. Reakcje acylowej substytucji nukleofilowej i substytucji α
25. Wodór
26. Pierwiastki bloku s
27. Pierwiastki bloku p
28. Pierwiastki bloku d

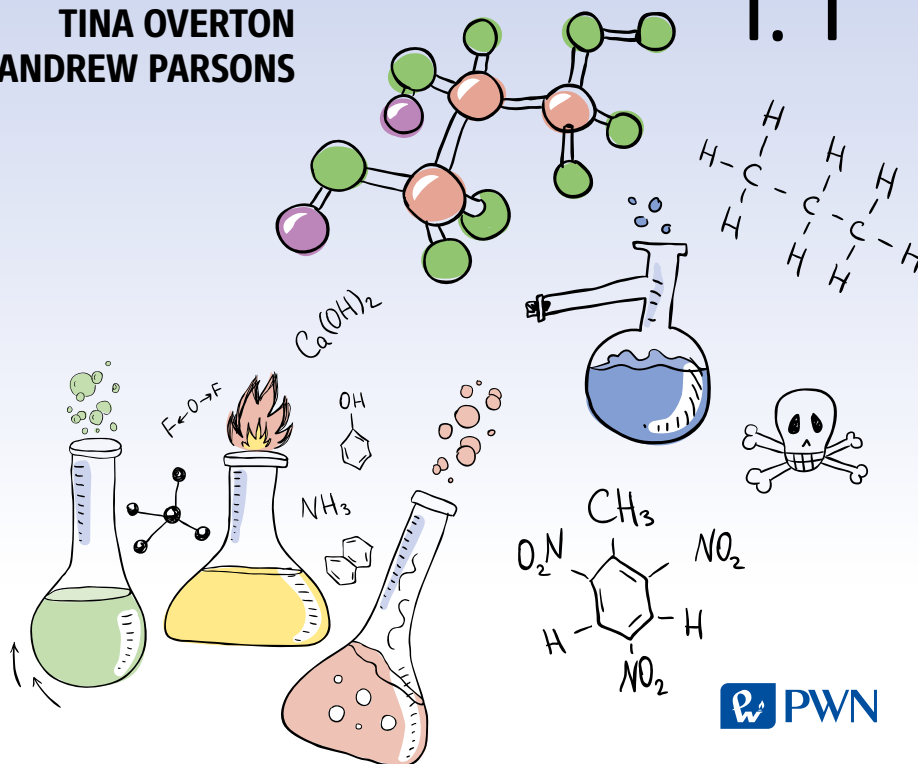


CHEMIA

ANDREW BURROWS
JOHN HOLMAN
SIMON LANCASTER
TINA OVERTON
ANDREW PARSONS



WOKÓŁ NAS

T. 1



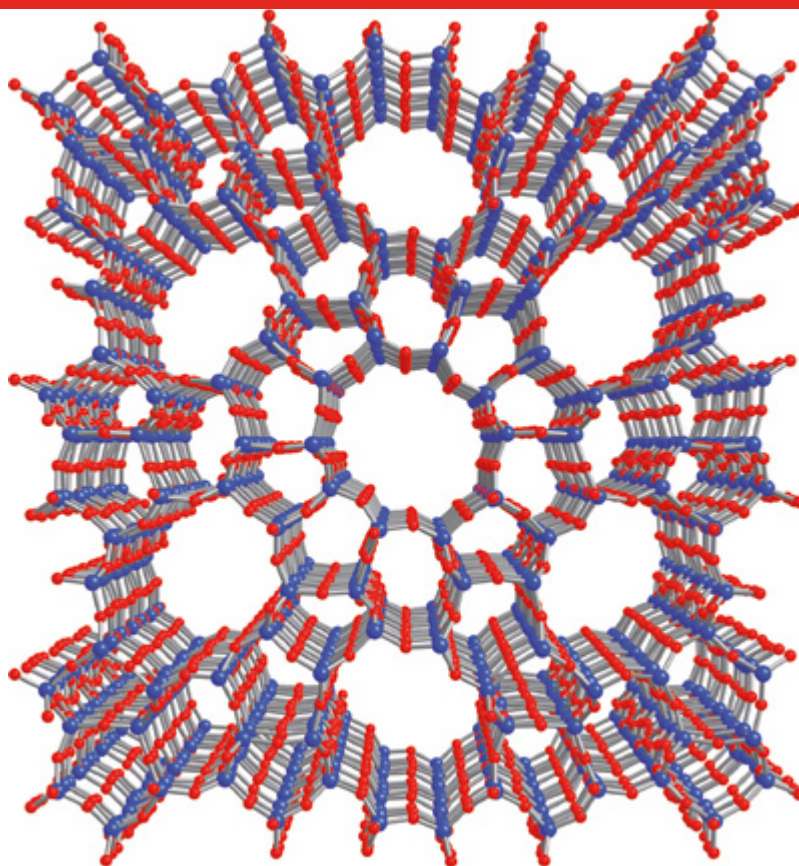
VIII SPIS TREŚCI TOMU I

3.5. Funkcje falowe i orbitale atomowe	145		
Ramka 3.5. Orbitale p i liczby zespolone	153		
Ramka 3.6. Kształt orbitali d	154		
3.6. Atomy wieloelektronowe	155		
Ramka 3.7. Spektroskopia rezonansu spinowego elektronów	157		
Ramka 3.8. Energia wymiany	159		
Ramka 3.9. Liczby atomowe i spektroskopia rentgenowska	161		
3.7. Właściwości atomowe i okresowość	165		
3.8. Chemia jądrowa	171		
Ramka 3.10. Datowanie przeszłości	173		
Ramka 3.11. Detektory dymu	175		
Powtórzenie zagadnień	176		
Podstawowe równania	177		
Zadania	177		
			
4. Cząsteczki dwuatomowe	179		
Cząsteczki w przestrzeni kosmicznej	180		
4.1. Cechy cząsteczek dwuatomowych	181		
Ramka 4.1. Jak można mierzyć długości wiązań?	183		
4.2. Model Lewisa	184		
Ramka 4.2. Właściwości magnetyczne	187		
4.3. Elektryczność	188		
4.4. Teoria wiązań walencyjnych i teoria orbitali molekularnych	189		
4.5. Teoria wiązań walencyjnych	191		
Ramka 4.3. Molekularne funkcje falowe dla H_2	191		
Ramka 4.4. Co można zrobić, aby niereaktywna cząsteczka reagowała	193		
4.6. Teoria orbitali molekularnych	195		
4.7. Orbital molekularny wodoru (H_2)	196		
Ramka 4.5. Liniowa kombinacja orbitali atomowych (LCAO)	200		
4.8. Diagramy poziomów energetycznych orbitali cząsteczkowych	200		
Ramka 4.6. Tworzenie się cząsteczek wodoru w przestrzeni kosmicznej	202		
4.9. Liniowe kombinacje orbitali p	205		
4.10. Wiązanie w cząsteczkach fluoru (F_2) i tlenu (O_2)	208		
Ramka 4.7. Tlen w atmosferze	210		
4.11. Mieszanie orbitali $s-p$	211		
Ramka 4.8. Pomiar energii orbitali molekularnych	211		
Ramka 4.9. Kolory zorzy polarnej	215		
4.12. Heteronuklearne cząsteczki dwuatomowe	217		
Ramka 4.10. Liniowa kombinacja orbitali atomowych w LiH	219		
Ramka 4.11. Wykorzystanie tlenu azotu do przesyłania sygnałów biologicznych	223		
Powtórzenie zagadnień	224		
Podstawowe równania	225		
Zadania	225		
			
5. Cząsteczki wieloatomowe	227		
Związki ksenonu	228		
Ramka 5.1. Struktury cząsteczek	229		
5.1. Model Lewisa	230		
Ramka 5.2. N_2O : od gazu rozweselającego do wyścigów samochodowych	233		
5.2. Teoria odpychania par elektronowych na powłoce walencyjnej	234		
Ramka 5.3. Zdolność do fluorowania ClF_3 i BrF_3	241		
Ramka 5.4. Azotany w wodzie	244		
5.3. Polarność wiązań i cząsteczki polarne	247		
5.4. Teoria wiązań walencyjnych cząsteczek wieloatomowych	249		
Ramka 5.5. Eten i dojrzewanie owoców	253		
5.5. Rezonans	256		
5.6. Wykorzystanie teorii orbitali cząsteczkowych do wiązań w cząsteczkach wieloatomowych	259		
5.7. Częściowe schematy orbitali molekularnych	262		
Ramka 5.6. Borowodorki	266		
Powtórzenie zagadnień	267		
Zadania	267		
			
6. Ciała stałe	269		
Zeolity	270		
6.1. Struktury sieci kowalencyjnych	273		
Ramka 6.1. Grafen, nanorurki i nanotechnologia	274		
Ramka 6.2. Nadprzewodniki	276		
6.2. Struktury oparte na upakowaniu kul	278		
6.3. Wiązania metaliczne	289		
6.4. Struktury związków	292		
Ramka 6.3. Krystalografia rentgenowska	294		
Ramka 6.4. Samooczyszczające się okna	298		
Ramka 6.5. Minerality konfliktowe	301		
6.5. Model jonowy	301		
6.6. Obliczanie energii sieci	308		
Ramka 6.6. Wyznaczanie stałej Madelunga	309		
Ramka 6.7. Defekty sieci	313		
6.7. Przewidywanie rodzajów wiązań	314		
Powtórzenie zagadnień	316		
Podstawowe równania	316		
Zadania	317		
			
7. Kwasy i zasady	319		
Kwasy i zasady w ogrodzie			
7.1. Kwasy i zasady Brønsteda-Lowry'ego	320		
Ramka 7.1. Solwatacja	322		
Ramka 7.2. Kwasy, zasady i tkanki ludzkie	324		
7.2. Moce kwasów i zasad	325		
Ramka 7.3. Kwaśna woda w nieczynnych kopalniach	329		
Ramka 7.4. Kontrolowanie pH w basenie	334		

7.3. Roztwory buforowe	336		
Ramka 7.5. Buforowanie we krwi	338		
7.4. Zmiany pH podczas miareczkowania kwasowo-zasadowego	339		
7.5. Wskaźniki	344		
7.6. Oksokwasy	347		
7.7. Tlenki kwasowe i zasadowe	351		
Ramka 7.6. Gotowanie z użyciem kwasów i zasad	352		
7.8. Kwasy i zasady Lewisa	353		
Ramka 7.7. Superkwasy	355		
Powtórzenie zagadnień	355		
Podstawowe równania	356		
Zadania	356		
<hr/>			
	8. Gazy	359	
Oddychanie pod wodą	360		
8.1. Prawa gazowe: podejście empiryczne	362		
8.2. Stosowanie równania gazu doskonałego	366		
Ramka 8.1. Poduszki powietrzne w samochodach	370		
8.3. Mieszaniny gazów	372		
8.4. Kinetyczna teoria molekularna i prawa gazowe	375		
Ramka 8.2. Obliczanie ciśnienia gazu na podstawie teorii kinetycznej	377		
8.5. Prędkości cząsteczek w gazie	379		
Ramka 8.3. Pomiar rozkładu prędkości w gazie	382		
Ramka 8.4. Wzbogacanie uranu: praktyczne zastosowanie efuzji	385		
8.6. Gazy rzeczywiste	390		
Powtórzenie zagadnień	396		
Podstawowe równania	396		
Zadania	396		
<hr/>			
	9. Kinetyka reakcji	399	
Metan w troposferze	400		
9.1. Po co badać kinetykę reakcji?	401		
9.2. Określanie szybkości reakcji	401		
9.3. Monitorowanie postępu reakcji	404		
9.4. Reakcje elementarne	406		
Ramka 9.1. Wyprowadzenie całkowitego równania szybkości reakcji pierwszego rzędu	411		
Ramka 9.2. Wyprowadzenie całkowitego równania szybkości reakcji drugiego rzędu	411		
Ramka 9.3. Czas życia metanu w atmosferze	417		
Ramka 9.4. Wykorzystanie fotolizy popiołu do monitorowania rodników ClO [•]	421		
9.5. Reakcje złożone: metody doświadczalne	423		
Ramka 9.5. Technika zatrzymanego przepływu	425		
Ramka 9.6. Wyprowadzenie całkowitej postaci równania szybkości reakcji zerowego rzędu	429		
Ramka 9.7. Farmakokinetyka	429		
9.6. Reakcje złożone: mechanizmy reakcji	433		
9.7. Wpływ temperatury na szybkość reakcji	442		
9.8. Teorie reakcji	449		
9.9. Kataliza	452		
Ramka 9.8. Mechanizm Michaelisa-Menten	455		
Powtórzenie zagadnień	457		
Podstawowe równania	457		
Zadania	458		
Skorowidz	S-1		

6

Ciała stałe



W tym rozdziale odwołujemy się do następujących zagadnień:

- Przemiany energii w reakcjach chemicznych rozdz. 1.6, str. 42
- Właściwości atomów i okresowość rozdz. 3.7, str. 158
- Teoria wiązań walencyjnych dla cząsteczek wieloatomowych rozdz. 5.4, str. 240

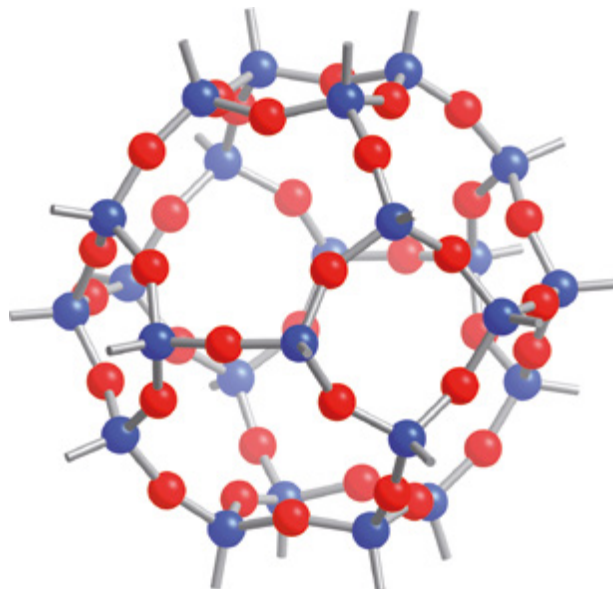
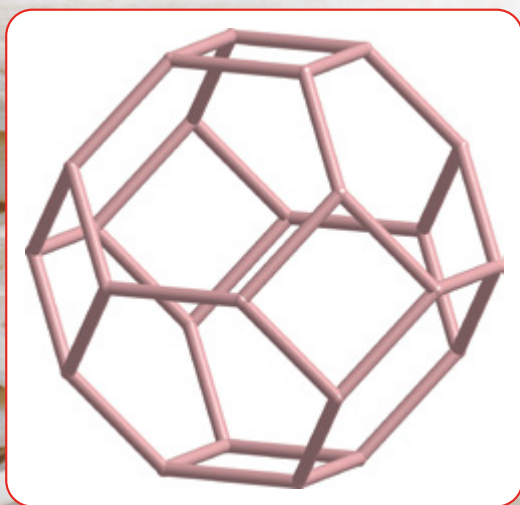
◀ Struktura syntetycznego zeolitu (ZSM-5), który jest używany przemysłowo do katalizowania reakcji izomeryzacji węglowodorów. Charakteryzuje się dużym stosunkiem ilościowym Si do Al i zawiera silnie kwasowe jony H^+ . Zwróć uwagę na jego otwartą strukturę, ukazującą wewnętrzne pory i kanały

Zeolity

W 1756 roku baron Axel Cronstedt, szwedzki geolog-amator, odkrył minerał, który bulgotał i wydzieliał chmury pary przy silnym podgrzaniu. Nazwał ten dziwny minerał „zeolit”, co po grecku oznacza „wrzący kamień”. Obecnie znanych jest wiele różnych zeolitów, niektóre występują naturalnie, a niektóre są syntetyczne. Zeolity zmieniły chemię przemysłową ze względu na ich niezwykłą strukturę i właściwości, które odpowiadają za ich zastosowanie jako katalizatorów, środków suszących i wymiennicy jonowych.

Zeolity są glinokrzemianami i mają ogólny wzór $M_xAl_xSi_{4-x}O_{20} \cdot \gamma H_2O$, gdzie M^+ oznacza jon metalu lub H^+ , x przyjmuje wartości między 0 a 1, a γ to liczba cząsteczek wody w jednostce opisanej wzorem. Zeolity mają szeroki zakres możliwych struktur, ale wspólną cechą ich wszystkich jest łączenie czworościanów SiO_4 i AlO_4 poprzez ich narożne atomy tlenu w celu utworzenia kowalencyjnych struktur sieciowych. Wiele zeolitów ma otwarte struktury zawierające rozległe sieci zazębiających się porów i kanałów. Cząsteczki wody znajdują się w porach i są uwalniane podczas ogrzewania, co wyjaśnia bulgotanie i parę obserwowaną przez Cronstedta. Porowata natura zeolitów i obecność wymiennych jonów M^+ na ich powierzchniach wewnętrznych są kluczowymi czynnikami w ich zastosowaniach.

W przypadku użycia zeolitów jako *katalizatorów*, M^+ to zazwyczaj H^+ , a zeolit działa jako silny stały kwas. Dwa przykłady przemysłowych procesów, w których stosuje się zeolity jako katalizatory, to kraking (rozszczipianie) ropy naftowej – czyli rozpadanie się długich cząsteczek alkanów na mniejsze, bardziej przydatne – oraz przekształcanie alkoholi w węglowodory. W procesie *przekształcania metanolu w benzynę* strumień metanolu w postaci gazu przechodzi przez katalizator, w którego porach zachodzi reakcja dehydratacji i polimeryzacji. Analiza frakcji produktów wykazuje występowanie



▲ Klatka sodalitowa to struktura występująca w wielu strukturach zeolitych. Pokazano ją wraz z atomami powyżej i w formie uproszczonej poniżej, z wierzchołkami reprezentującymi atomy Si/Al i atomami tlenu leżącymi wzdłuż każdej z krawędzi. Uproszczona forma to wielościan zawierający sześć pierścieni czteroczłonowych i osiem pierścieni sześcioczłonowych.

produktów co najwyżej z 11 atomami węgla, ponieważ jest to największy węglowodór, który może zmieścić się w porach katalizatora. Katalizatory zeolityowe są określane jako „selektywne pod względem kształtu”, ponieważ tylko cząsteczki o określonych rozmiarach i kształtach mogą zmieścić się w zagłębieniach i następnie reagować.

Zeolity, które zostały podgrzane w celu usunięcia cząsteczek wody, mogą ponownie je wchłoniąć do porów, dlatego często używa się ich jako środków suszących. W laboratoriach można spotkać zeolity nazywane *sitami molekularnymi*. Oprócz wody, mogą one wchłaniać wiele innych cząsteczek. Zeolity są stosowane jako środki do absorpcji oleju, a ich zdolność do wchłaniania amoniaku i cząsteczek organicznych tłumaczy, dlaczego są też używane jako składnik żwirków dla kotów.

Innym ważnym zastosowaniem zeolitów jest *wymiana jonów*. W tym przypadku M^+ jest zazwyczaj Na^+ . Właściwości jonowymienne znajdują najczęściej zastosowanie w proszkach do prania, aby umożliwić proszkowi skuteczność również na obszarach, na których dostępna jest jedynie woda o wysokiej twardości. Rolą zeolitów jest usunięcie jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} , które w przeciwnym razie wytrąciłyby się w postaci soli z roztworu. Zamiast tego jony Ca^{2+} i Mg^{2+} zatrzymywane są w zeolitach, uwalniając z kolei jony Na^+ do roztworu. Podobny proces wymiany jonów zachodzi, gdy zeolity są stosowane w procesie utylizacji odpadów radioaktywnych. W tym przypadku stosowane są do usuwania radioaktywnych jonów $^{90}Sr^{2+}$.

Kryształy naturalnie występującego zeolitu, natrolitu. (tfo) Źródło obrazu: Sinclair Stammers/Science Photo Library

Na rysunku 6.1 pokazano cztery przykłady różnych typów struktur w stanie stałym – jod, krzem, żelazo i chlorek sodu.

Jod jest **ciałem stałym**. Wiązania kowalencyjne pomiędzy atomami jodu prowadzą do utworzenia cząsteczek I_2 . Oddziaływania między tymi cząsteczkami są znacznie słabsze niż wiązania kowalencyjne, dlatego stały jod łatwo sublimuje, tworząc pary jodu. Jeśli delikatnie ogrzejesz kilka kryształków jodu w probówce, zobaczysz fioletowe pary jodu nad ciałem stałym. Sublimacja polega na rozbijaniu jedynie oddziaływań międzycząsteczkowych; wiązania kowalencyjne I-I pozostają nienaruszone w parze zawierającej cząsteczki I_2 .

W strukturze krzemu każdy atom ma strukturę czworościenną i tworzy wiązania kowalencyjne z czterema innymi atomami krzemu. Prowadzi to do nieskończonej struktury zwanej **strukturą sieci kowalencyjnej**. Struktury sieci kowalencyjnych, takie jak w przypadku krzemu, mają zazwyczaj bardzo wysokie temperatury topnienia i wrzenia, ponieważ wiązania kowalencyjne muszą zostać zerwane, aby przekształcić ciało stałe w ciecz lub gaz. Struktury sieci kowalencyjnych opisano bardziej szczegółowo w rozdziale 6.1.

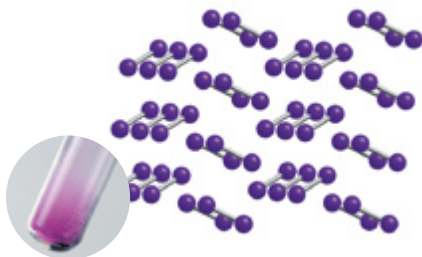
Żelazo jest przykładem **metal**. W metalu elektrony walencyjne ulegają delokalizacji, dlatego metal przewodzi prąd po przyłożeniu różnicy potencjałów. Metale mają szeroki zakres temperatur topnienia. Większość z nich to ciała stałe w temperaturze pokojowej, chociaż jeden pierwiastek metaliczny – rtęć – jest cieczą w temperaturze 25°C . Strukturę i wiązania w metalach opisano w rozdziałach 6.2 i 6.3.

» Pochodzenie oddziaływań międzycząsteczkowych opisano w rozdziałach 1.8 i 1.7.3.

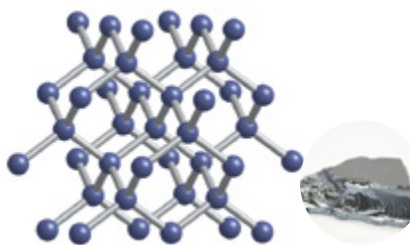
6

i Sublimacja to przemiana ciała stałego bezpośrednio w parę z pominięciem stanu ciekłego (Patrz rozdz. 1.7).

Jod jest cząsteczkową substancją stałą. Pomiedzy atomami każdej cząsteczki istnieją silne wiązania kowalencyjne, ale oddziaływania międzycząsteczkowe są słabe

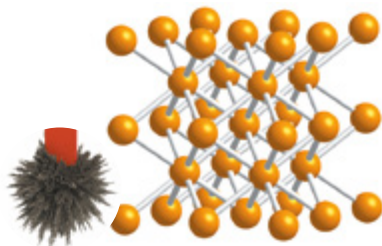
Jod, I_2

Krzem tworzy kowalencyjną strukturę sieciową, w której każdy atom tworzy wiązania kowalencyjne z czterema innymi



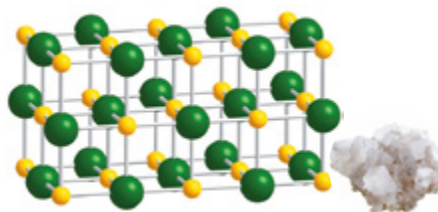
Krzem, Si

Żelazo jest metalem. Kationy metali są utrzymywane razem przez zdelokalizowaną chmurę elektronów. Linie na rysunku łączą najbliższe atomy i nie reprezentują wiązań kowalencyjnych



Żelazo, Fe

Chlorek sodu jest jonową substancją stałą. Jony są utrzymywane razem w siatce poprzez oddziaływania elektrostatyczne. Na rysunku linie łączą najbliższych sąsiadów i nie reprezentują wiązań kowalencyjnych



Chlorek sodu, NaCl

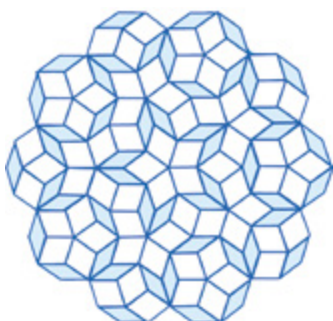
Rys. 6.1. Struktury ciał stałych: jodu, krzemu, żelaza i chlorku sodu

Tabela 6.1. Właściwości substancji o różnych rodzajach wiązań

	Przykłady	Przewodnictwo elektryczne	Temperatury wrzenia i topnienia	Właściwości fizyczne	Rozpuszczalność
Struktury molekularne	Jod (I ₂) Woda (H ₂ O) Dwutlenek węgla (CO ₂)	Izolatory	Niskie	Gazy, ciecze lub ciała stałe. Jeśli ciało stałe, to często miękkie i kruche	Niektóre związki rozpuszczają się w wodzie. Wiele z nich rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych
Struktury sieci kowalencyjnych	Węgiel (C, zarówno diament, jak i grafit) Dytlenek krzemu (SiO ₂) Azotek boru (BN)	Zazwyczaj izolatory	Bardzo wysokie	Twarde i kruche ciała stałe	Generalnie nierozpuszczalne w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych
Metale	Żelazo (Fe) Miedź (Cu) Złoto (Au)	Dobre przewodniki, gdy są ciałami stałymi lub cieczami	Na ogół wysokie	Twarde ciała stałe, ale kowalne i ciągliwe	Nierozpuszczalne w wodzie (choć niektóre reagują) i w rozpuszczalnikach organicznych
Związki jonowe	Chlorek sodu (NaCl) Tlenek magnezu (MgO) Fluorek wapnia (CaF ₂)	Przewodniki w stanie stopionym lub w roztworze wodnym	Wysokie	Twarde i kruche ciała stałe	Niektóre związki rozpuszczają się w wodzie. Nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych

6

>> Na rysunku przedstawiono 1.6 tworzenie NaCl z Na i Cl₂ (str. 13).



Istnieją przykłady struktur, które są uporządkowane, ale nie mają porządku dalekiego zasięgu, w sposób podobny do pokazanego wzoru płytek Penrose'a. Struktury te, takie jak stop Al₆₃Cu₂₄Fe₁₃, są nazywane kwazikryształami. Izraelski naukowiec Dan Shechtman otrzymał w 2011 roku Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii za ich odkrycie

Chlorek sodu (sól kamienna, NaCl) jest **jonową substancją stałą**. Kiedy sól metaliczny reaguje z gazowym chlorem, zachodzi reakcja redoks, w której elektrony są przenoszone z sodu na chlor, dając Na⁺ i Cl⁻. **Oddziaływania elektrostatyczne** (znane również jako oddziaływania kulombowskie) pomiędzy przeciwnie naładowanymi jonami utrzymują razem jonowe ciało stałe. Związki jonowe mają na ogół wysokie temperatury topnienia i wrzenia. Przewodzą prąd w roztworze i fazie ciekłej, ale zwykle nie w stanie stałym. Wiązanie jonowe opisano bardziej szczegółowo w rozdziałach 6.5 i 6.6.

Niektóre charakterystyczne właściwości struktur molekularnych, struktur sieci kowalencyjnych, metali i związków jonowych podsumowano w tabeli 6.1. W tym rozdziale przyjrzymy się bliżej wiązaniom kowalencyjnym, metalicznym i jonowym w strukturach ciała stałego. Jest to ważne, ponieważ właściwości materiałów półprzewodnikowych zależą od ich struktury i wiązań. Słabsze oddziaływania międzycząsteczkowe opisano w rozdziale 17.

Wszystkie struktury pokazane na rysunku 6.1 są przykładami materiałów **kryształicznych**. Związki krystaliczne mają bardzo regularne struktury i, jak zobaczysz w dalszej części tego rozdziału, często można je zbudować ze stosunkowo małych i prostych powtarzalnych jednostek. Na przykład wszystkie atomy w kawałku krzemu mają tę samą geometrię czworościenną i leżą w tej samej odległości od swoich sąsiadów. Krystaliczne ciało stałe charakteryzuje się porządkiem dalekiego zasięgu, ponieważ możliwe jest przewidzenie położenia każdego atomu na podstawie pozycji zaledwie kilku. Taka regularna rozciągnięta struktura nazywana jest **siecią krystaliczną**.

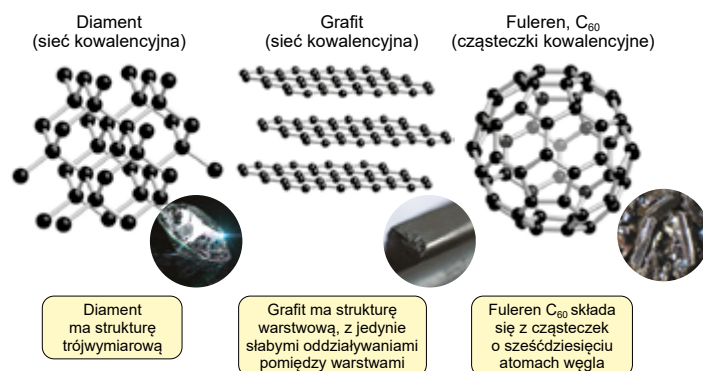
6.1. Struktury sieci kowalencyjnych

Struktury sieci kowalencyjnych są nieskończonymi strukturami, w których atomy są połączone wiązaniami kowalencyjnymi. Ten rodzaj struktury występuje w wielu pierwiastkach niemetalicznych oraz ich związkach chemicznych. Przykładami są pierwiastki takie jak węgiel, bor i fosfor oraz związki chemiczne takie jak azotek boru (BN) i ditlenek krzemu (SiO_2).

» Rozdział 27 zawiera omówienie struktur węgla (str. 1218), boru (str. 1212), fosforu (str. 1226) i azotku boru (str. 1217). Ditlenek krzemu opisano na str. 263.

Alotropia

Niektóre pierwiastki mogą tworzyć więcej niż jeden typ struktury. Diament, grafit i fulleren (C_{60}) to różne formy węgla. Różne formy strukturalne tego samego pierwiastka nazywane są alotropami. Struktury tych trzech alotropów węgla przedstawiono na rysunku 6.2.



Rys. 6.2. Diament, grafit i fulleren C_{60} (ang. *buckminsterfullerene*) są alotropami węgla. Źródło obrazu: naddi/Stock

Diament i grafit tworzą kowalencyjne struktury sieciowe, podczas gdy fulleren składa się z dyskretnych cząsteczek C_{60} , które tworzą cząsteczkowe ciało stałe. Diament i grafit mają bardzo różne właściwości, które można wyjaśnić, patrząc na struktury. W diamencie każdy atom węgla ma środowisko czworościenne. Wiązania C–C powstają w wyniku oddziaływania orbitali hybrydowych sp^3 na atomach węgla. Każde zniekształcenie diamentu wiąże się z odkształceniem lub zerwaniem bardzo silnych wiązań C–C, dlatego diament jest jednym z najtwardszych znanych materiałów.

Grafit tworzy strukturę warstwową z silnymi wiązaniami C–C w warstwach, ale ze stosunkowo słabymi oddziaływaniami pomiędzy warstwami. Atomy węgla znajdują się w trygonalnym płaskim środowisku, co jest zgodne z ich hybrydyzacją sp^2 . Interakcje pomiędzy orbitalami o hybrydyzacji sp^2 prowadzą do powstania wiązań C–C. Niehybrydowane orbitale p oddziałują ze sobą, tworząc system zdelokalizowany w całej warstwie. W obecności cząsteczek wody oddziaływania między warstwami ulegają osłabieniu, dzięki czemu grafit łatwo się rozszczebia, dlatego grafit stosowany jest jako smar i jako „ołów” w ołówkach. Pisząc ołówkiem, zrywamy przyciągania międzywarstwowe i pozostawiamy na papierze warstwy grafitu. Ślady ołówkiem można łatwo usunąć z papieru za pomocą gumki, ponieważ warstwy nie wiążą się mocno z papierem. W przypadku braku cząsteczek takich jak H_2O oddziaływania pomiędzy warstwami są silniejsze, w związku z czym grafit nie może być stosowany jako np. smar w satelitach.



Fuleren C_{60} (*buckminsterfulleren*) rozpuszcza się w benzenie, tworząc czerwony roztwór. Jego rozpuszczalność jest dobrym dowodem na jego molekularną naturę. Zdjęcie dzięki uprzejmości Sir Harry'ego Kroto

» Hybrydyzację węgla opisano w rozdziale 5.4.

i W przeciwieństwie do diamentu, który jest doskonałym izololatorem elektrycznym, grafit jest dobrym przewodnikiem prądu. Dzieje się tak dlatego, że struktura zawierająca zdelokalizowane elektrony tworzy częściowo wypełnione pasmo przewodnictwa, w związku z czym elektrony mogą się w nim poruszać. Oznacza to, że przewodzenie jest znacznie większe w płaszczyźnie warstw niż pomiędzy warstwami. Pochodzenie pasm opisano w rozdziale 6.3.

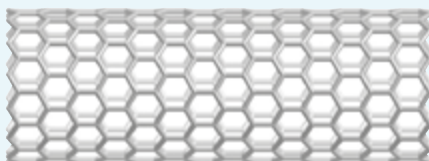


Ramka 6.1. Grafen, nanorurki i nanotechnologia

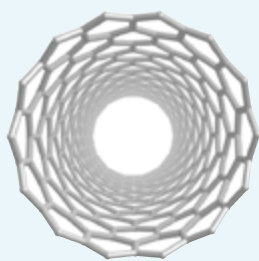
6

Grafen i nanorurki to inne, niedawno odkryte alotropowe odmiany węgla. Grafen składa się z pojedynczych arkuszy grafitu. Chociaż naukowcy próbowali wyprodukować grafen od wielu lat, po raz pierwszy otrzymali go w 2004 roku urodzeni w Rosji naukowcy Andre Geim i Konstantin Novoselov. Prace te, przeprowadzone na Uniwersytecie w Manchesterze w Wielkiej Brytanii, zaowocowały otrzymaniem Nagrody Nobla w dziedzinie fizyki w 2010 roku. Nanorurki odkrył 13 lat wcześniej japoński naukowiec Sumio Iijima. Nanorurki składają się z arkuszy grafenu, które są zwinięte i połączone w struktury o kształcie cylindrów. Średnica cylindrów wynosi zazwyczaj 5–15 nm i dlatego nazywane są nanorurkami. Nanorurki mogą być otwarte na końcach, ale zwykle są zamknięte kombinacją pięcio- i sześciocłonowych pierścieni atomów węgla, które są podobne do połowy cząsteczki fullereny. Nanorurki mogą mieć pojedynczą cylindryczną ściankę lub wiele ścian.

Zarówno grafen, jak i nanorurki mają ciekawe właściwości. Podobnie jak grafit są przewodnikami prądu elektrycznego.



Nanorurki składają się z sześciokątnych układów atomów węgla w arkuszach przypominających grafit, zwiniętych w cylindry

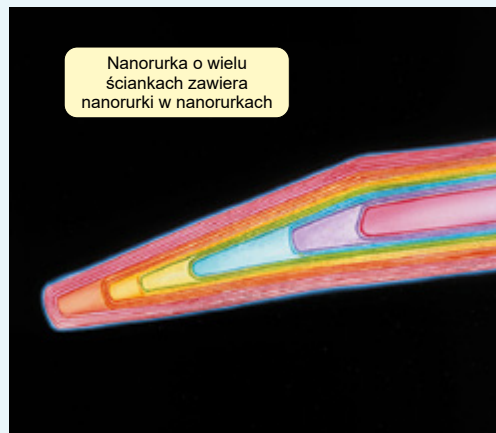


Patrząc w dół nanorurki

▲ Struktura nanorurki o otwartym końcu.

Grafen rzeczywiście ma bardzo wysoką przewodność elektryczną, a elektrony poruszają się szybciej niż w jakimkolwiek innym materiale, i może znaleźć zastosowanie w tranzystorach o dużej szybkości. Grafen jest przezroczysty i w przyszłości może być stosowany w przezroczystych, elastycznych ekranach dotykowych. Nanorurki stosowano jako ultracienkie druty molekularne, a naukowcy z NASA ogłosili metodę wytwarzania układów scalonych przy użyciu nanorurek zamiast miedzi stosowanej do łączenia ze sobą elementów.

Inne potencjalne zastosowania nanorurek wynikają z ich struktury pustej w środku. Naukowcy umieścili w nanorurkach cząsteczki o znaczeniu biologicznym. Prowadzi to do możliwości wykorzystania tych materiałów jako małych igieł, zdolnych do wstrzykiwania cząsteczek leku do pojedynczej komórki. To przykład **nanotechnologii**, która jest ogólnym pojęciem używanym do opisanego postępu technologicznego dotyczącego obiektów o rozmiarach rzędu nanometrów.



Nanorurka o wielu ściankach zawiera nanorurki w nanorurkach

▲ Kolorowy obraz z mikroskopu elektronowego wielościennej nanorurki. Źródło obrazu: Roman Krochuk/iStock

→ **Spróbuj sam**

Przedstawioną powyżej fotografię nanorurki uzyskano przy użyciu mikroskopu elektronowego. Wyjaśnij, dlaczego nie można zobaczyć nanorurek za pomocą konwencjonalnego mikroskopu optycznego.

» Strukturę pierwiastków bloku *p* opisano w rozdziale 27, a odmiany alotropowe siarki przedstawiono na rysunku 1.21 (str. 50).

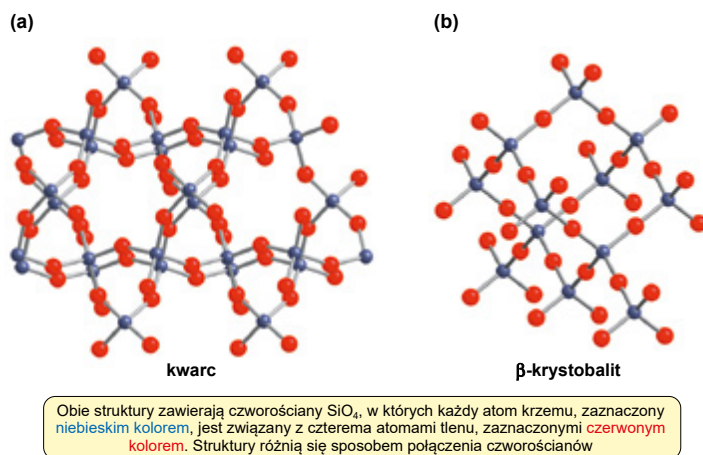
Alotropia jest bardzo powszechna, a wiele pierwiastków bloku *p*, takich jak siarka, fosfor i cyna, ma więcej niż jedną strukturę krystaliczną. Każda inna forma strukturalna pierwiastka lub związku jest uważana za inną **fazę** (rozd. 1.7). Przekształcenie jednej fazy w drugą nazywa się **przejściem fazowym**.



W średniowiecznej Europie cyny używano do produkcji piszczałek organów katedralnych, ale podczas bardzo mroźnych zim na powierzchni metalu obserwowano struktury przypominające brodawki. Nazywano to „zarazą cynową”. W tamtym czasie za występowanie tego zjawiska obwiniano diabła, ale obecnie wiemy, że poniżej 13°C cyna powoli przekształca się z metalicznej formy alotropowej w niemetaliczną odmianę alotropową. Ponieważ konwersja ta wiąże się ze wzrostem objętości o 27%, metal rozpada się na proszek podczas zmiany fazy. Obecnie zarazie cynowej zapobiega się poprzez stopowanie cyny z antymonem lub bizmutem. Źródło obrazu: dr Heinz Linke/Stock

Ditlenek krzemu

Ditlenek krzemu (krzemionka, SiO_2) tworzy kowalencyjne struktury sieciowe zawierające pojedyncze wiązania Si–O. Istnieje wiele różnych struktur, z których większość zawiera czworosiściany SiO_4 , ale różnią się one sposobem, w jaki są one ze sobą połączone poprzez mostkujące atomy tlenu. Różne struktury krystaliczne tego samego związku są nazywane **polimorfami**. Strukturę dwóch polimorfów SiO_2 : kwarcu i β -krystalitu pokazano na rysunku 6.3.



Kwarc jest polimorfem SiO_2 .

Rys. 6.3. Struktury (a) kwarcu i (b) β -krystalitu. Są to polimorfy SiO_2 , w których wszystkie atomy krzemu mają kształt czworosięcienny, otoczone czterema atomami tlenu

Kwarc jest najpowszechniejszą formą SiO_2 , a także najpowszechniejszym minerałem na powierzchni Ziemi. Występuje w większości środowisk geologicznych i jest składnikiem prawie każdego rodzaju skał. β -Kryształit powstaje w wysokiej temperaturze oraz ciśnieniu i ma strukturę zbliżoną do diamentu. Gdyby wszystkie czworosiściany SiO_4 na rysunku 6.3 (b) zostały zastąpione atomami węgla, powstałaby struktura diamentu pokazana na rysunku 6.2 (str. 262).



Szko laboratoryjne jest zwykle wykonane ze szkła borokrzemowego, takiego jak Pyrex™, ponieważ nie rozszerza się ono zbyt mocno pod wpływem ogrzewania lub chłodzenia. Źródło obrazu: PhotoDisc

Ceramika i okulary

Słowo „ceramika” pochodzi od greckiego określenia *keramiká* (κεραμικά) i jest powszechnie używane do opisu materiałów wytwarzanych z gliny w temperaturze pokojowej i utwardzanych pod wpływem ciepła. Mówiąc bardziej ogólnie, ceramika to związki utworzone między pierwiastkami metalicznymi i niemetalicznymi, często tlenkami, zazwyczaj mających kowalencyjne struktury sieciowe, często z jonami zamkniętymi w sieci. Przykłady ceramiki obejmują strukturalne produkty z gliny, takie jak cegły, porcelana i cement. Większość ceramiki to materiały krystaliczne charakteryzujące się twardością, odpornością na zużycie i kruchością. Ceramika jest zwykle dobrym izolatorem pod względem termicznym i elektrycznym.

Piasek składa się z małych ziaren kwarcu. Kiedy piasek jest podgrzewany aż do stopienia, a następnie szybko schładzany, tworzy amorficzną strukturę zwaną szkłem. W odróżnieniu od struktury kwarcu przedstawionej na rysunku 6.3, **ciała amorficzne** nie mają uporządkowania dalekiego zasięgu, zatem strukturalnie przypominają ciecze. Chociaż każdy atom krzemu w szkłe znajduje się w środowisku czworościennym, odległości między atomami krzemu nie są takie same, więc nie można przewidzieć położenia jednego atomu na podstawie położenia drugiego.

Szko powstałe z zastygłego stopionego kwarcu ma doskonałe właściwości optyczne. Używa się go do produkcji soczewek, ale niestety to szkło jest bardzo kruche i łatwo je stłuc. W większości zastosowań do stopionej krzemionki przed jej ochłodzeniem dodaje się węgiel sodu. Pozwala to otrzymać twardszy materiał i to właśnie z takiego szkła produkuje się butelki, stoiki i szyby okienne. Dodatek kwasu borowego (H_3BO_3) powoduje włączenie atomów boru do struktury szkła. Powstałe w ten sposób szkła borokrzemianowe mają bardzo małą rozszerzalność cieplną, więc nie rozszerzają się zbyt mocno po podgrzaniu lub ochłodzeniu. Oznacza to, że szkło borokrzemianowe jest mniej podatne na pęknięcie, gdy jego temperatura zmienia się szybko. Większość naczyń laboratoryjnych jest wykonana ze szkła borokrzemianowego, lepiej znanego jako Pyrex™.

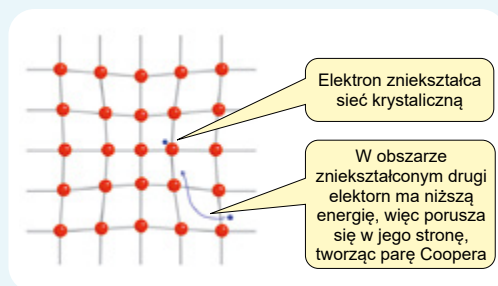


Ramka 6.2. Nadprzewodniki

Przewodność metalu generalnie maleje wraz ze spadkiem temperatury. W 1911 roku holenderski fizyk Heike Kamerlingh Onnes dokonał zaskakującego odkrycia. Odkrył, że w bardzo niskich temperaturach niektóre metale tracą cały swój opór elektryczny. Nazwał tę właściwość **nadprzewodnictwem**. W nadprzewodniku prąd elektryczny płynie w nieskończoność, bez utraty energii. Temperatura, poniżej której metal staje się nadprzewodzący, nazywana jest jego temperaturą krytyczną. Metalem o najwyższej znanej temperaturze krytycznej jest stop niobu i germanu, dla którego temperatura krytyczna wynosi 23 K (-250°C). Takie metale są nadprzewodnikami w ciekłym helu. Zakres zastosowań metali nadprzewodzących ogranicza się do sytuacji, w których oszczędność energii przewyższa wysokie koszty chłodzenia. Przykładami są cewki do wytwarzania silnych pól magnetycznych w spektrometrach NMR i instrumentach do obrazowania metodą rezonansu magnetycznego (MRI) w szpitalach. W latach pięćdziesiątych XX wieku John Bardeen, Leon Cooper i Robert Schrieffer zaproponowali wyjaśnienie efektu nadprzewodnictwa. Zasugerowali, że gdy nadprzewodniki przewodzą prąd, przemieszczający się elektron przyciąga jądra atomów sieci, powodując lekkie drgania, gdy

atom przemieszcza się w kierunku elektronu. Lokalne zniekształcenie sieci jest bogate w ładunek dodatni, a drugi elektron jest pośrednio przyciągany do pierwszego, tworząc „parę Coopera”. Te pary Coopera „podróżują” razem przez sieć metaliczną i są mniej podatne na wibracje w sieci niż pojedyncze elektrony – stąd brak oporu. W 1986 roku odkryto nową klasę nadprzewodników wysokotemperaturowych. Do tych materiałów ceramicznych zalicza się $YBa_2Cu_3O_7$, którego temperatura krytyczna wynosi 93 K (-180°C). W przeciwieństwie do metali nadprzewodzących, materiał ten jest nadprzewodnikiem w ciekłym azocie, który ma temperaturę wrzenia 77 K (-196°C) i jest znacznie tańszy niż ciekły hel. $YBa_2Cu_3O_7$ ma złożoną strukturę warstwową z arkuszami CuO_2 oddzielonymi „zbiornikami ładunku”, a mechanizm nadprzewodnictwa w $YBa_2Cu_3O_7$ i w związkach pokrewnych wciąż nie jest w pełni poznany. Podobnie jak inna ceramika, $YBa_2Cu_3O_7$ jest kruchy, przez co trudno jest go formować w druty. Niedawno opracowano nadprzewodzące kable elektroenergetyczne na bazie ceramiki Bi–Sr–Ca–Cu–O, które przesyłają trzykrotnie więcej energii elektrycznej niż konwencjonalne kable miedziane. Inną ważną właściwością nadprzewodników jest ich zdolność →

do wykluczania pola magnetycznego poniżej ich temperatury krytycznej. Materiały te są tak silnie niemagnetyczne (diagnetyczne), że oddalają się od pola magnetycznego (lub je odpychają). Oznacza to, że nadprzewodnik może służyć do lewitowania magnesu i odwrotnie. Zjawisko to znane jest jako **efekt Meissnera**, od nazwiska jego odkrywcy Waltera Meissnera. Obecnie trwają badania nad systemami transportu wykorzystującymi lewitację magnetyczną i nadprzewodnikami jako środkami zmniejszającymi tarcie.



▲ Interakcje między elektronami a siecią skutecznie wiążą dwa elektrony w parę Coopera, której elektrony wspólnie przemieszczają się przez sieć



▲ Efekt Meissnera. Mały magnes unosi się nad schłodzoną ciekłym azotem próbką nadprzewodnika $YBa_2Cu_3O_7$. Źródło obrazu: Biblioteka fotografii Davida Parkera/IMI/Science



▲ Eksperymentalny japoński pociąg poruszający się po nadprzewodzącym torze lewitacji magnetycznej. W 2015 roku jeden z tych pociągów osiągnął rekordową prędkość 603 km/h. Na pokładzie pojazdu znajdują się magnesy nadprzewodzące, chłodzone ciekłym helem i ciekłym azotem. Źródło obrazu: Yosemite/CC-BY-SA

→ Spróbuj sam

Głównym celem badań nad nadprzewodnikami jest przygotowanie materiału, który jest nadprzewodzący w temperaturze pokojowej. Dlaczego taki materiał miałby mieć znaczenie?



Podsumowanie

- Struktury sieci kowalencyjnych to struktury skrócone, w których atomy są połączone wiązaniami kowalencyjnymi.
- Różne formy strukturalne tego samego pierwiastka nazywane są alotropami. Grafit, diament, fuleren (C_{60}), nanorurki i grafen są alotropami węgla.
- Różne formy strukturalne tego samego związku są znane jako polimorfy. Kwarc i β -krystobalit to dwa polimorfy SiO_2 .
- Każda z form strukturalnych pierwiastka lub związku jest inną fazą. Przekształcenie jednej fazy w drugą nazywa się przejściem fazowym.



Śliwki na tym stosie są ułożone w najgęstsze upakowanie. Źródło obrazu: Tiffany Orpana/Stock

6

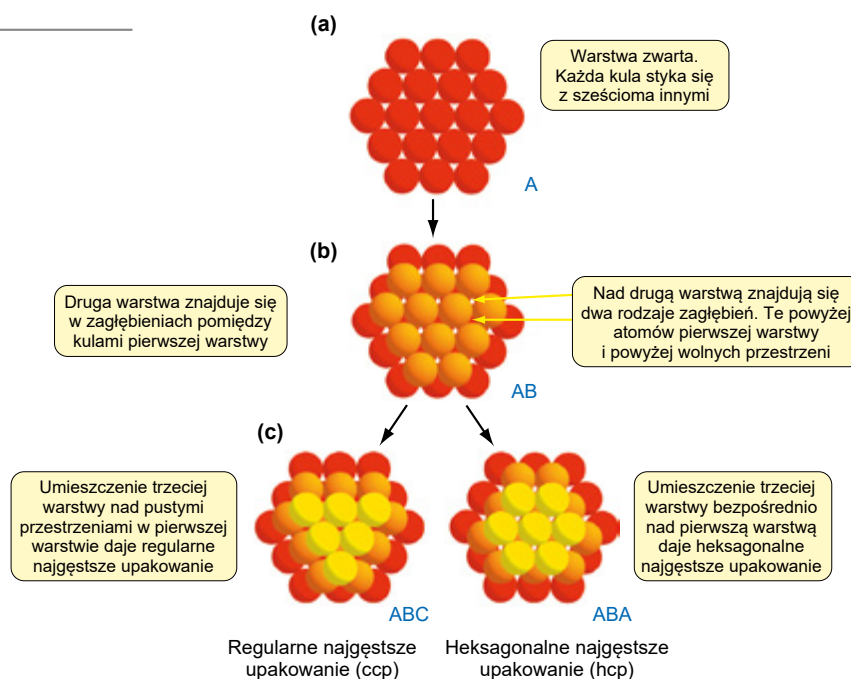
i Najgęstsze upakowanie zostało uznane za najskuteczniejszy sposób upakowania kul przez astronoma Johanna Keplera w 1611 roku. Choć propozycja Keplera została powszechnie przyjęta, została matematycznie udowodniona dopiero w 1998 roku przez Thomasa Halesa. Jego dowód potrzebował aż 250 stron logicznego wywodu.

6.2. Struktury oparte na upakowaniu kul

Struktury najgęstsze upakowania

W strukturach ciała stałego często pomocne jest myślenie o atomach lub jonach jako o prostych twardych kulach. Nie możesz umieszczać kul w pudełku tak, aby cała przestrzeń była zajęta. Pomiedzy sferami zawsze są jakieś luki. Najbardziej efektywny sposób pakowania kul to taki, w którym pusta przestrzeń jest minimalna. Ten typ upakowania nazywany jest najgęstszym upakowaniem i wiele ciał stałych przyjmuje takie struktury.

Najlepszym sposobem na zrozumienie najgęstsze upakowania jest rozpoczęcie od pojedynczej warstwy kulek. Najbardziej efektywny sposób upakowania tych kul pokazano na rysunku 6.4(a). Dzięki takiemu upakowaniu każda kula styka się z sześcioma sąsiednimi kulami w warstwie. Następnym krokiem jest nałożenie na nią drugiej warstwy kulek. Aby zminimalizować przestrzeń pomiędzy warstwami, nowe kule znajdują się w zagłębieniach pomiędzy kulami pierwszej warstwy. Prowadzi to do układu przedstawionego na rysunku 6.4(b).



Rys. 6.4. Ścisłe upakowanie kul może prowadzić do regularnego lub heksagonalnego najgęstsze upakowania

Jeśli chodzi o umieszczenie trzeciej warstwy, pojawia się komplikacja. Dzieje się tak dlatego, że nie wszystkie wgłębienia pomiędzy kulami drugiej warstwy są identyczne. Jeden zestaw wgłębień leży bezpośrednio nad sferami pierwszej warstwy, podczas gdy drugi zestaw nie. Oznacza to, że istnieją dwie możliwe pozycje trzeciej warstwy, jak pokazano na rysunku 6.4(c). Obydwa układy można opisać poprzez położenie kul w każdej warstwie, odpowiednio jako ABA i ABC. W układzie ABC trzecia warstwa, patrząc z góry, leży w innym położeniu niż warstwa pierwsza. W układzie ABA trzecia warstwa znajduje się bezpośrednio nad pierwszą. Te dwa układy powtarzają się, dając dwa najważniejsze typy najgęstsze upakowania. Układ ABCABC określa się jako **regularne najgęstsze upakowanie (ccp)**, a układ ABABAB jako **heksagonalne najgęstsze upakowanie (hcp)**.

Istnieje wiele innych możliwych układów ścisłego upakowania, takich jak ABCAB i ABCB, ale ccp i hcp są najczęstsze i najważniejsze w chemii. Większość metali przyjmuje jeden z dwóch głównych układów najgęstszego upakowania. Aluminium, miedź i nikiel to przykłady metali tworzących regularne najgęstsze upakowanie, a magnez, kobalt i cynk to przykłady metali, które tworzą heksagonalne najgęstsze upakowanie. W przykładzie 6.1 pokazano sposób rozpoznania, czy dany układ warstw jest gęsto upakowany, czy nie.

i Regularne najgęstsze upakowanie (ccp) ma powtarzalny wzór ABCABC..., podczas gdy heksagonalne najgęstsze upakowanie (hcp) ma wzór powtarzający się ABABAB... Korzystanie z modeli pomoże ci zrozumieć różnicę pomiędzy ccp a hcp.



Przykład 6.1. Najgęstsze upakowanie

6

Czy ułożenie warstw AABBAABB to struktura o najgęstszym upakowaniu?

Sposób rozwiązywania

Określ, czy atomy w każdej warstwie leżą w zagłębieniach pomiędzy atomami w warstwie poniżej. Jeśli tak, jest to strukturą o najgęstszym upakowaniu. Jeśli nie, to nie.

Rozwiązanie

Układ upakowania AABBAABB zawiera warstwy, w których atomy leżą bezpośrednio nad atomami w warstwie poniżej (AA i BB), a nie w zagłębieniach. Warstwy te nie są gęsto upakowane, zatem struktura AABBAABB nie jest to strukturą o najgęstszym upakowaniu.

→ Spróbuj sam

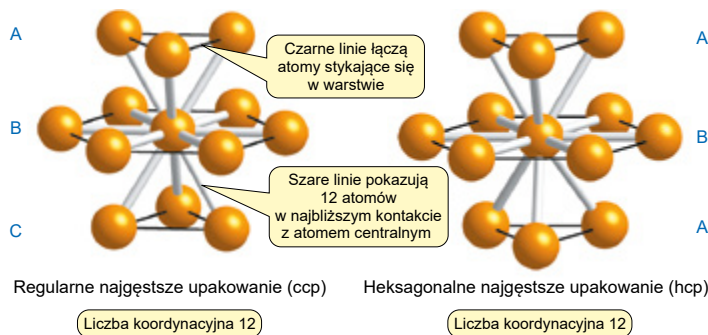
Czy ułożenie warstw ABACABAC to strukturą o najgęstszym upakowaniu?

W strukturze ciała stałego **liczbę koordynacyjną** definiuje się jako liczbę najbliższych sąsiadów atomu. Struktury regularne i heksagonalne o najgęstszym upakowaniu mają liczbę koordynacyjną 12. W tej samej warstwie znajduje się sześciu najbliższych sąsiadów, trzech w rzędzie powyżej i trzech w rzędzie poniżej. Pokazano to w powiększonych widokach struktur na rysunku 6.5.

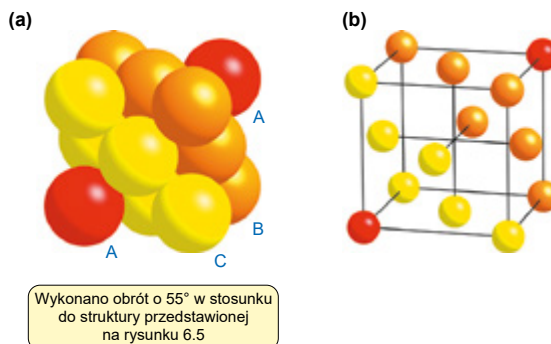
Struktury regularne

Skąd pochodzi termin „regularne” w strukturze o regularnym najgęstszym upakowaniu? Regularna, sześcienna, struktura o najgęstszym upakowaniu jest zwykle rysowana w innej orientacji niż ta na rysunku 6.5, aby podkreślić symetrię sześcienną. Na rysunku 6.6(a) przedstawiono model wypełniania przestrzeni, w którym atomy stykają się ze sobą. Na tym rysunku podkreślono zwarte warstwy, pokazując je w różnych kolorach. Na rysunku 6.6(b) pokazano, że atomy się nie stykają. Choć tego rodzaju rysunki mogą wprowadzać w błąd, ponieważ atomy rzeczywiście się stykają, spotkasz wiele takich rysunków, ponieważ pozwalają one wyraźniej zobaczyć, jak ułożone są atomy.

» Modele wypełniające przestrzeń opisano w ramce 5.1 (str. 222).



Rys. 6.5. Atomy w gęsto upakowanych strukturach regularnych i heksagonalnych mają liczbę koordynacyjną 12. Na tym rysunku atomy nie stykają się, aby lepiej zobaczyć ich geometrię



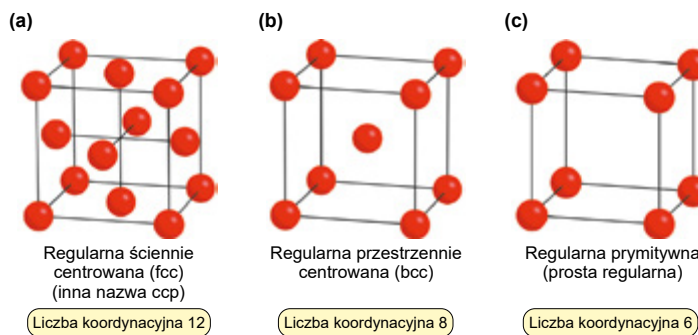
Rys. 6.6. Struktury regularne o najgęstszym upakowaniu są zwykle pokazywane w tej orientacji, aby podkreślić symetrię regularną; (a) pokazuje położenie gęsto upakowanych warstw, natomiast (b) pokazuje geometrię heksagonalną. Patrząc na taką projekcję, pamiętaj, że atomy naprawdę stykają się ze sobą

Struktura regularna o najgęstszym upakowaniu jest również nazywana **regularną ściennie centrowaną (fcc)**, ponieważ na każdej ze ścian sześcianu, oprócz każdego z ośmiu wierzchołków, znajdują się atomy. Strukturę regularną ściennie centrowaną pokazano na rysunku 6.7 wraz ze strukturami **regularną przestrzennie centrowaną (bcc)** i **prymitywną strukturą regularną**. W prymitywnej strukturze regularnej atomy znajdują się tylko na wierzchołkach sześcianu, podczas gdy w przypadku struktury regularnej przestrzennie centrowanej atom znajduje się również w środku sześcianu. Struktury regularne prymitywne i przestrzennie centrowane nie są gęsto upakowane, więc obie zawierają więcej pustej przestrzeni niż struktury ccp i hcp. Liczba koordynacyjna w strukturze regularnej przestrzennie centrowanej wynosi 8, podczas gdy w prymitywnej strukturze regularnej wynosi 6.

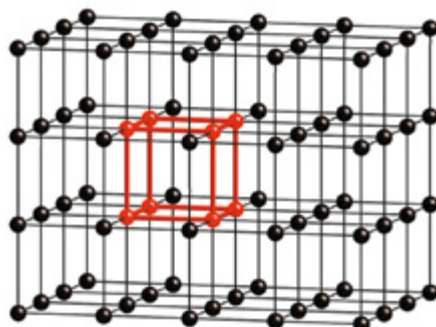
Niektóre metale tworzą struktury regularne przestrzennie centrowane, chociaż nie są one tak powszechne jak struktury o najgęstszym upakowaniu. Przykładami mogą być żelazo, sód i potas. Istnieje tylko jeden przykład metalu tworzącego prymitywną strukturę regularną, a jest nim radioaktywny pierwiastek polon.

Części trzech struktur regularnych pokazanych na rysunku 6.7 nazywane są komórkami elementarnymi. **Komórka elementarna** to najmniejsza możliwa powtarzalna jednostka struktury. Na rysunku 6.8 pokazano sposób, w jaki identyczne komórki elementarne pierwotnej struktury regularnej układają się w stos, tworząc ogólną strukturę. Położenia atomów metali w takich strukturach nazywane są **punktami (węzłami) sieciowymi**. Bardziej skomplikowane struktury mogą opierać się na tych sieciach przestrzennych, ale z jonami lub cząsteczkami w węzłach sieciowych zamiast na atomach.

i Najmniejsza powtarzalna jednostka generująca strukturę kryształu nazywana jest komórką elementarną.



Rys. 6.7. Komórki elementarne ważnych sieci sześciennych: (a) regularna centrowana na ścianie (fcc), (b) regularna przestrzennie centrowana (bcc) i (c) regularna prymitywna



Powtarzanie zaznaczonej na czerwono komórki elementarnej w trzech wymiarach daje strukturę regularną prymitywną

6

Rys. 6.8. Komórka elementarna to najmniejsza powtarzająca się jednostka w strukturze krystalicznej. Powtarzanie zaznaczonej na czerwono komórki elementarnej w trzech wymiarach daje strukturę regularną prymitywną

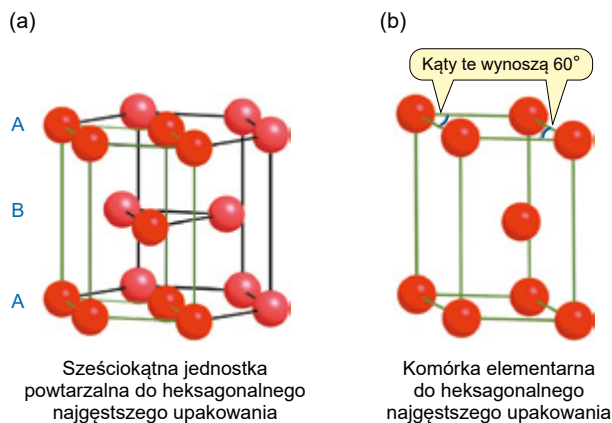
Struktury heksagonalne

Część zwartej struktury heksagonalnej pokazano na rysunku 6.9(a). Jest to jednostka powtarzalna, ale nie jest to komórka elementarna, ponieważ nie jest to najmniejsza powtarzalna jednostka. Komórkę elementarną struktury hcp pokazano na rysunku 6.9(b). W przeciwieństwie do komórki elementarnej ccp, nie wszystkie kąty w komórce elementarnej hcp wynoszą 90° .

Efektywność pakowania

Struktury o najgęstszym upakowaniu to najskuteczniejszy możliwy sposób upakowania kul. **Efektywność upakowania** to procent struktury wypełniony przez atomy. Obliczenia wydajności upakowania umożliwiają porównania upakowania w różnych typach struktur. Efektywność upakowania konstrukcji jest wyrażona za pomocą równania 6.1

$$\text{efektywność upakowania} = \frac{\text{objętość atomów w komórce}}{\text{całkowita objętość komórki}} \cdot 100 \quad (6.1)$$



Rys. 6.9. Struktura zwarta heksagonalna. (a) Powtarzalna jednostka heksagonalna, (b) komórka elementarna

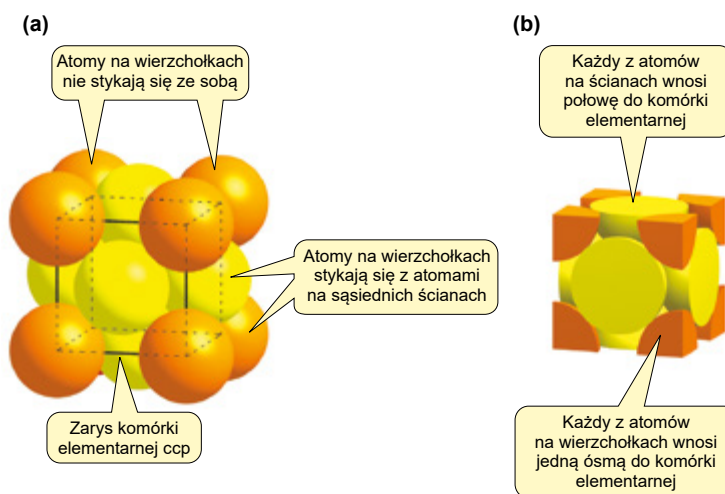
Σ Objętość kuli o promieniu r wynosi $\frac{4}{3}\pi r^3$. Geometrię obiektów takich jak kule opisano w Poradniku matematycznym 5 (str. 1323).

6

1. Wyznaczanie objętości atomów w komórce elementarnej

Objętość atomów w komórce elementarnej oblicza się jako liczbę atomów w komórce elementarnej pomnożoną przez $\frac{4}{3}\pi r^3$, czyli objętość kuli, gdzie r jest promieniem atomu.

Ile atomów znajduje się w komórce elementarnej struktury heksagonalnej o najgęstszym upakowaniu? Spójrz na rysunek 6.7(a) (str. 269). Na pierwszy rzut oka można się zasugerować, że w komórce elementarnej znajduje się 14 atomów; po jednym na każdym z 8 wierzchołków i po jednym na każdej z 6 ścian. Jednak wszystkie te atomy są częściowo wspólne z innymi komórkami elementarnymi, więc nie wnoszą pełnego wkładu do każdej komórki. Spójrz na rysunek 6.10. Każdy z atomów na wierzchołkach jest równo podzielony między osiem komórek elementarnych, więc na każdą przypada tylko $\frac{1}{8}$ atomu. Podobnie każdy z atomów na ściankach jest równo dzielony pomiędzy dwie komórki elementarne, więc wnosi $\frac{1}{2}$ do każdej z nich.



Rys. 6.10. Żaden z atomów komórki elementarnej struktury heksagonalnej o najgęstszym upakowaniu nie leży całkowicie w obrębie jednej komórki elementarnej – wszystkie są wspólne z sąsiednimi: (a) pokazano wszystkie atomy tworzące komórkę elementarną oraz (b) pokazano tylko części atomy znajdujące się w komórce elementarnej

Pozycja atomu	Liczba atomów w tej pozycji	Udział atomu należącego do komórki elementarnej	Całkowita liczba atomów tworzących komórkę elementarną
Wierzchołek	8	$\frac{1}{8}$	$8 \cdot \frac{1}{8}$
Ściana	6	$\frac{1}{2}$	$6 \cdot \frac{1}{2}$

Całkowita liczba atomów, N , w regularnej komórce elementarnej o najgęstszym upakowaniu wynosi

$$N = (8 \cdot \frac{1}{8}) + (6 \cdot \frac{1}{2}) = 4$$

zatem całkowita objętość atomów w komórce elementarnej struktury ccp jest równa $4 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{16}{3}\pi r^3$.

2. Wyznaczanie całkowitej objętości komórki elementarnej

Spójrz na komórkę elementarną na rysunku 6.10. W sześcianie wszystkie boki są równej długości, więc objętość wyraża się przez l^3 , gdzie l jest długością boku komórki elementarnej. Atomy na wierzchołkach nie stykają się ze sobą. Atom w wierzchołku styka się z atomem w środku ściany, zatem odległość między ich środkami wynosi $2r$. Patrząc tylko na jedną ścianę sześcianu, jak na rysunku 6.11, odległość między przeciwległymi wierzchołkami wynosi $4r$. Wiedząc o tym, można obliczyć odległość l , korzystając z twierdzenia Pitagorasa.

Zastosowanie twierdzenia Pitagorasa do niebieskiego trójkąta na rysunku 6.11

$$l^2 + l^2 = (4r)^2$$

$$2l^2 = 16r^2$$

$$l^2 = 8r^2$$

$$l = 8^{1/2}r$$

Objętość komórki elementarnej wynosi l^3 , więc

$$\begin{aligned} l^3 &= (8^{1/2}r)^3 = \\ &= (8^{1/2})^3 \cdot (r)^3 = \\ &= 8^{3/2}r^3 \end{aligned}$$

3. Obliczanie efektywności pakowania

Wstawienie wyrażenia na objętość atomów w komórce elementarnej i całkowitą objętość komórki elementarnej jako r do równania 6.1 (str. 269) daje równanie na skuteczność pakowania. Promienie atomów się wzajemnie znoszą.

$$\begin{aligned} \text{Wydajność pakowania} &= \frac{\frac{16}{3} \pi r^3}{8^{3/2} r^3} \cdot 100 = \\ &= \frac{16}{8^{3/2}} \pi \cdot 100 \quad (\pi = 3,1416) = \\ &= 74,0\% \end{aligned}$$

W przykładzie 6.2 przedstawiono kolejne omówione obliczenia wydajności pakowania.

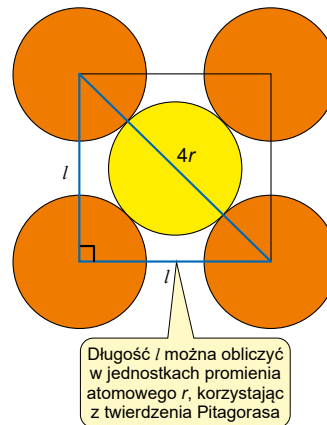


Przykład 6.2 Wydajność pakowania

Jaka jest wydajność pakowania struktury regularnej (bcc)?

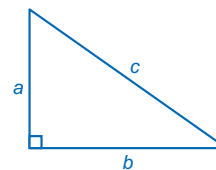
Sposób rozwiązywania

1. Znajdź objętość atomów w komórce elementarnej, korzystając z rysunku 6.7(b) (str. 269), aby obliczyć liczbę atomów w komórce elementarnej, a następnie pomnóż ją przez objętość kuli.
2. Znajdź całkowitą objętość komórki elementarnej. Skorzystaj z twierdzenia Pitagorasa, aby określić długość boku komórki elementarnej w postaci r , a następnie podnieś ją do sześcianu, aby otrzymać objętość.
3. Skorzystaj z równania 6.1 (str. 269), aby obliczyć wydajność pakowania.



Rys. 6.11. Jedna ściana komórki elementarnej regularnej o najgęstszym upakowaniu

Σ W przypadku trójkąta prostokątnego o bokach o długości a , b i c długość najdłuższego boku (przeciwprostokątnej) c jest określona przez twierdzenie Pitagorasa, $a^2 + b^2 = c^2$. Zobacz Poradnik matematyczny 5 (str. 1323).



Σ Zasady mnożenia indeksów opisano w Poradniku matematycznym 1 (str. 1306). $(8^{1/2})^3 = 8^{1/2 \cdot 3} = 8^{3/2}$.

Rozwiązanie

1. Wyznaczanie objętości atomów w komórce elementarnej

Z dziewięciu atomów pokazanych na rysunku 6.7(b) każdy z ośmiu na wierzchołkach jest współdzielony przez osiem komórek elementarnych, więc do każdej komórki przypada tylko $\frac{1}{8}$. Atom w środku znajduje się w całości w komórce elementarnej, więc wnosi 1.

Pozycja atomu	Liczba atomów w tej pozycji	Udział atomu należącego do komórki elementarnej	Całkowita liczba atomów tworzących komórkę elementarną
Wierzchołek	8	$\frac{1}{8}$	$8 \cdot \frac{1}{8}$
Środek	1	1	1·1

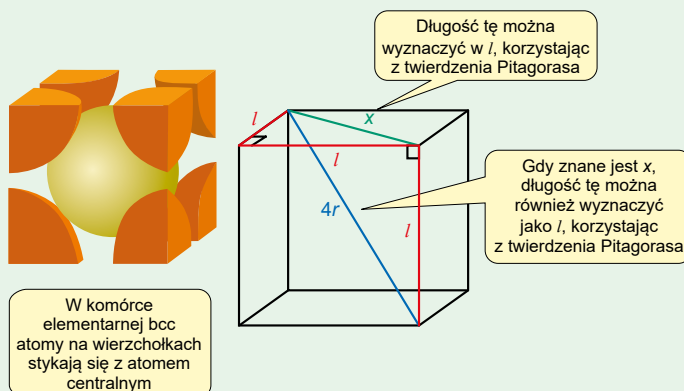
Liczba atomów N w komórce elementarnej bcc wynosi

$$N = (8 \cdot \frac{1}{8}) + (1 \cdot 1) = 2$$

więc całkowita objętość atomów wynosi $2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{8}{3}\pi r^3$.

2. Wyznaczanie całkowitej objętości komórki elementarnej

W komórce elementarnej bcc atomy wierzchołków stykają się z atomem centralnym, co oznacza, że odległość od narożnika komórki elementarnej do środka wynosi $2r$. Odległość pomiędzy przeciwległymi wierzchołkami sześcianu wynosi zatem $4r$, jak zaznaczono niebieskim kolorem na rysunku.



Stosując twierdzenie Pitagorasa do trójkąta na górnej ścianie komórki elementarnej, długość x zaznaczona kolorem zielonym jest dana wzorem

$$x^2 = l^2 + l^2 = 2l^2$$

$$x = (2^{1/2})l$$

Zastosowanie twierdzenia do drugiego trójkąta (o bokach zielonym, niebieskim i czerwonym) daje zależność między l a r

$$(4r)^2 = x^2 + l^2$$

$$16r^2 = ((2^{1/2})l)^2 + l^2 =$$

$$= 2l^2 + l^2 = 3l^2$$



Przekształcenie tego wzoru daje

$$l^2 = \frac{16}{3} r^3$$

$$l = \left(\frac{16}{3}\right)^{1/2} r$$

Objętość komórki to l^3 , więc

$$l^3 = \left(\left(\frac{16}{3}\right)^{1/2} r\right)^3 =$$

$$= \left(\frac{16}{3}\right)^{3/2} r^3$$

3. Obliczanie wydajności upakowania

Umieszczenie wyrażenia na objętość atomów i całkowitą objętość komórki elementarnej w równaniu 6.1 daje:

$$\text{Efektywność upakowania} = \frac{\text{objętość atomów w komórce}}{\text{całkowita objętość komórki}} \cdot 100 =$$

$$= \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{16}{3}\right)^{3/2} r^3} \cdot 100 =$$

$$= \frac{\frac{8}{3} \pi}{\left(\frac{16}{3}\right)^{3/2}} \cdot 100 =$$

$$= 68,0\%$$

→ Spróbuj sam

Wykaż, że wydajność upakowania struktury regularnej prymitywnej na rysunku 6.7(c) (str. 269) wynosi 52,4%.

Kluczowe właściwości popularnych typów struktur opartych na upakowaniu kul podsumowano w tabeli 6.2.

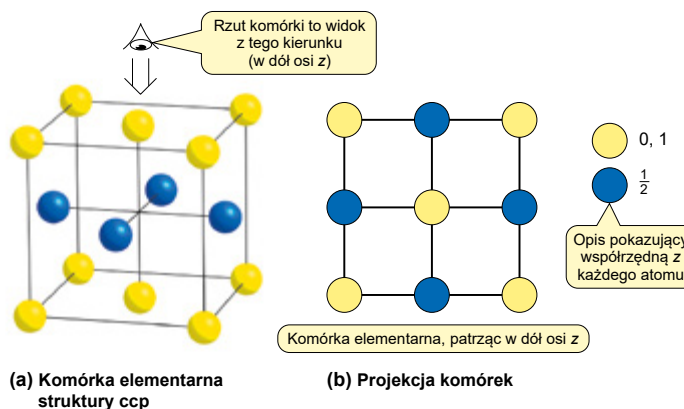
Tabela 6.2. Kluczowe właściwości popularnych typów struktur opartych na upakowaniu kul

Układ	Skrót	Liczba atomów w komórce elementarnej	Gęstość upakowania (%)
Regularny o najgęstszym upakowaniu	ccp (lub fcc)	4	74,0
Heksagonalny o najgęstszym upakowaniu	hcp	2	74,0
Regularny przestrzennie centrowany	bcc	2	68,0
Regularny prymitywny	--	1	52,0

Diagramy projekcji komórek

Chociaż na diagramach komórek elementarnych, takich jak te na rysunku 6.7 (str. 269), wyraźnie widać pozycje atomów w sieci, narysowanie bardziej skomplikowanych struktur może być trudne. Z tego powodu często stosuje się diagramy projekcji komórek. **Diagram projekcji komórki** to dwuwymiarowa reprezentacja komórki elementarnej, gdy patrzy się na nią z góry. Współrzędne x i y są pokazane na rzucie normalnie, ale współrzędna z jest podana jako liczba od 0 do 1 dla

każdego atomu, gdzie 0 oznacza dół komórki elementarnej, a 1 górę. Liczbę tę można albo zapisać obok każdego atomu, albo, jak to zrobiliśmy tutaj, atomy można oznaczyć kolorami, za pomocą współrzędnych z podanych w kluczu. Diagram projekcji komórek dla struktury regularnej o najgęstszym upakowaniu pokazano na rysunku 6.12. Dla sześciu atomów na ścianach cztery mają współrzędną z równą $\frac{1}{2}$. Oznacza to, że atomy znajdują się w połowie drogi między dołem komórki elementarnej ($z = 0$) a górą komórki elementarnej ($z = 1$). Atomy na dolnej i górnej powierzchni mają współrzędne z odpowiednio 0 i 1. Kolory na tym rysunku nie mają żadnego innego znaczenia, wprowadzono je w celu rozróżnienia określonych atomów.



Rys. 6.12. (a) Komórka elementarna struktury regularnej o najgęstszym upakowaniu (ccp). (b) Diagram projekcji komórek dla struktury ccp. Atomy o różnych kolorach mają różne współrzędne z

W przykładzie 6.3 przedstawiono konstruowanie diagramu projekcji komórek.



Przykład 6.3 Diagramy projekcji komórek

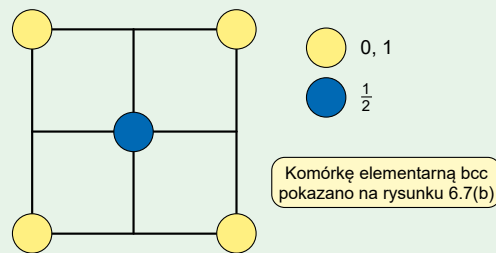
Narysuj diagram projekcji komórek dla komórki elementarnej w strukturze regularnej przestrzennie centrowanej.

Sposób rozwiązywania

Komórkę elementarną struktury regularnej przestrzennie centrowanej pokazano na rysunku 6.7(b) (str. 269). Narysuj komórkę elementarną w projekcji dwuwymiarowej, patrząc na nią od góry (w dół osi z). Oblicz współrzędną z każdego atomu i pokaż to na swoim diagramie, używając innego koloru dla atomów o współrzędnej z $\frac{1}{2}$ niż dla atomów o współrzędnych z 0 i 1.

Rozwiązanie

Atomy na wierzchołkach mają współrzędne z 0 i 1. Atom w środku sześcianu ma współrzędną z $\frac{1}{2}$. Schemat projekcji komórek wygląda następująco:



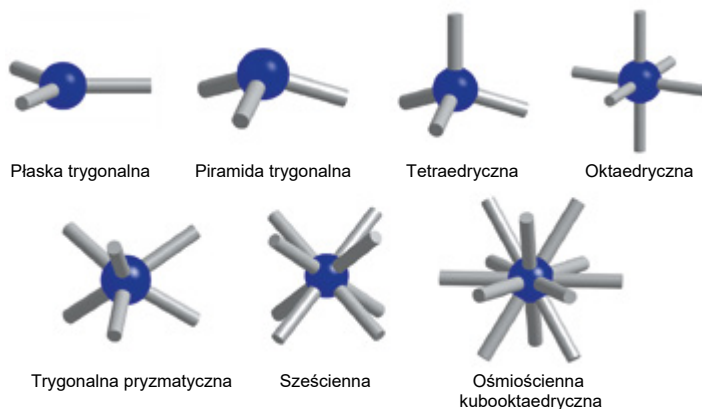
→ Spróbuj sam

Narysuj diagram projekcji komórki dla regularnej prymitywnej komórki elementarnej.

Pozycje międzywęzłowe

Jeśli atomy zajmują 74,0% przestrzeni w strukturze o najgęstszym upakowaniu, to co dzieje się z pozostałymi 26,0%? Kulki nie mogą się upakować bez pozostawienia pewnej ilości wolnej przestrzeni, a ta wolna przestrzeń jest bardzo ważna w strukturach związków opartych na ścisłym upakowaniu, ale z innymi atomami lub jonami w lukach (rozdz. 6.4).

Luki między atomami nazywane są **pozycjami międzywęzłowymi**. Te miejsca są definiowane na podstawie ich geometrii, a ich przykłady pokazano na rysunku 6.13.



Rys. 6.13. Przykłady koordynacji, które można zaobserwować w pozycjach międzywęzłowych

W przypadku struktur o najgęstszym upakowaniu istnieją dwa typy **pozycji międzywęzłowych** (luk) **oktaedryczne** i **tetraedryczne** – jak pokazano na rysunku 6.14. Dla każdego atomu w strukturze o najgęstszym upakowaniu istnieje jedna luka oktaedryczna i dwie luki tetraedryczne. Luki oktaedryczne leżą pomiędzy trójkątem atomów w warstwie powyżej i innym trójkątem atomów w warstwie poniżej. Luki tetraedryczne leżą pomiędzy trójkątem atomów w jednej warstwie i pojedynczym atomem w drugiej. Położenie luk będzie bardziej jasne, gdy narysujemy je w postaci wielościanów, jak na rysunku 6.15. Na tym rysunku atomy są pokazane jako znacznie mniejsze niż w rzeczywistości, dzięki czemu ośmiościany i czworoszcziany stają się lepiej widoczne.

Jak zobaczysz (rozdział 6.4), struktury wielu związków jonowych opierają się na strukturach o najgęstszym upakowaniu opisanych w tym rozdziale, ale z niektórymi jonami zlokalizowanymi w pozycjach międzywęzłowych.

Gęstość

Gęstość ρ jest określana jako masa na jednostkę objętości (równanie 6.2).

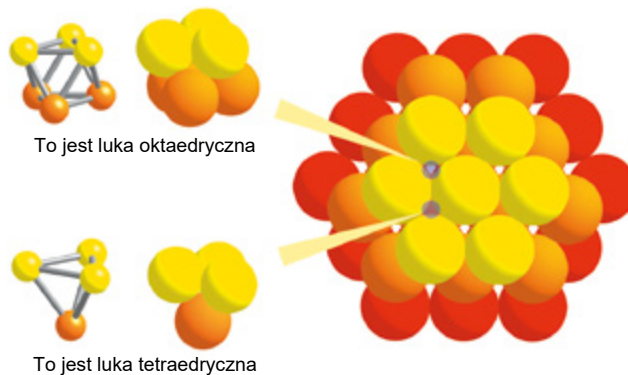
$$\rho = \frac{m}{V} \quad (6.2)$$

gdzie m to masa, a V objętość. Gęstość wyrażona jest zazwyczaj w gramach na centymetr sześcienny.

i Wizualizacja kształtów i pozycji międzywęzłowych może być trudna. Jeśli tak jest, bardzo przydatne będzie przyjrzenie się lub zbudowanie modeli struktur.

i **Symbole greckie**
 ρ (rho) – gęstość.

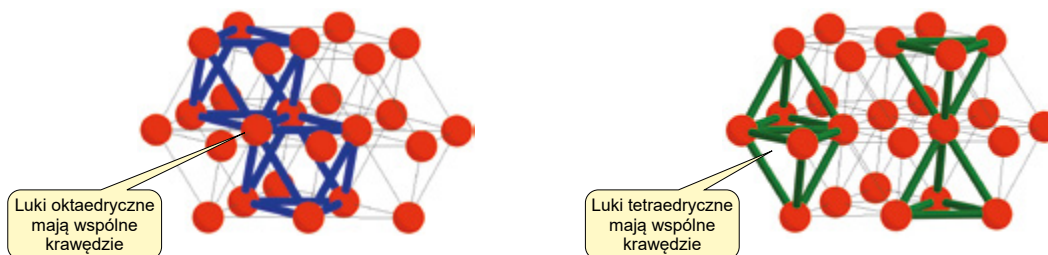
Rys. 6.14. Przykłady oktaedrycznych i tetraedrycznych luk w strukturze o najgęstszym upakowaniu



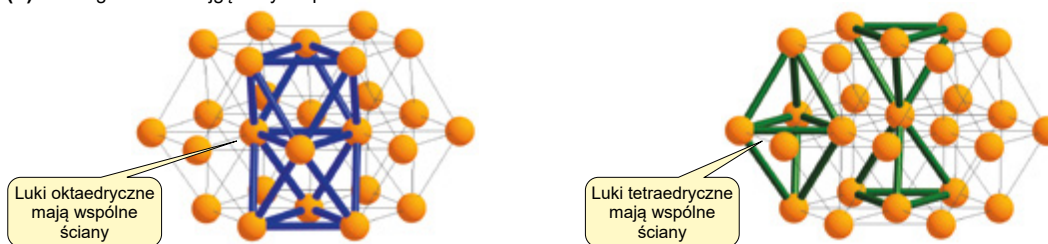
6

(a) Regularna o najgęstszym upakowaniu

Na tym rysunku atomy pokazano jako mniejsze niż zazwyczaj, aby podkreślić położenie luk oktaedrycznych i tetraedrycznych



(b) Heksagonalna o najgęstszym upakowaniu



Rys. 6.15. Luki oktaedryczne i tetraedryczne w: (a) strukturach regularnych o najgęstszym upakowaniu; (b) strukturach heksagonalnych o najgęstszym upakowaniu, przedstawione jako wielościany

Jeśli znasz zawartość i wymiary komórki elementarnej, możesz użyć tych danych do obliczenia jej gęstości. W przypadku komórki elementarnej m jest całkowitą masą atomów w komórce elementarnej, która jest równa sumie mas molowych atomów w komórce elementarnej podzielonej przez stałą Avogadro, N_A . Na przykład miedź ma strukturę regularną o najgęstszym upakowaniu. Oznacza to, że w komórce elementarnej znajdują się cztery atomy miedzi (str. 270), więc m jest wyrażone przez

$$m = \frac{4 \cdot A(\text{Cu})}{N_A}$$

gdzie $A(\text{Cu})$, względna masa atomowa miedzi, wynosi $63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Objętość komórki elementarnej V wynosi więc l^3 , sześcián długości komórki l . Na str. 271 pokazano, że długość komórki dla struktury regularnej o najgęstszym upakowaniu wynosi $(8)^{1/2}r$, więc $V = (8)^{3/2}r^3$. Promień atomowy miedzi wynosi 128 pm (128×10^{-12} m). Oznacza to, że obliczona gęstość miedzi wynosi:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{m}{V} = \\ &= \frac{\left(\frac{4A(\text{Cu})}{N_A}\right)}{(8)^{3/2}r^3} = \frac{4A(\text{Cu})}{N_A(8)^{3/2}r^3} = \\ &= \frac{4 \cdot 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \cdot (8)^{3/2} \cdot (128 \cdot 10^{-12} \text{ m})^3} = \\ &= 8,90 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} = \\ &= 8,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

Obliczona gęstość jest bardzo zbliżona do wyznaczonej eksperymentalnie wartości gęstości dla miedzi, która w warunkach normalnych wynosi $8,96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.



Podsumowanie

- Najefektywniejszy sposób upakowania atomów nazywa się najgęstszym upakowaniem. Istnieją dwa ważne typy najgęstszego upakowania. Upakowanie regularne (ccp) ma powtórzone warstwy ABCABC..., a heksagonalne najgęstsze upakowanie (hcp) ma powtórzone warstwy ABABAB...
- Komórka elementarna to najmniejsza możliwa powtarzalna jednostka struktury.
- Struktura regularna o najgęstszym upakowaniu jest też nazywana regularna ściennie centrowana (fcc).
- Można również tworzyć struktury regularne przestrzennie centrowane (bcc) i prymitywne struktury regularne, ale mają one mniejszą wydajność upakowania.
- Efektywność upakowania struktur można obliczyć, dzieląc objętość atomów w komórce elementarnej przez całkowitą objętość komórki elementarnej. Wartość jest zwykle podawana w procentach.
- Struktury o najgęstszym upakowaniu zawierają luki oktaedryczne i tetraedryczne.
- Gęstość substancji można obliczyć, dzieląc całkowitą masę jej komórki elementarnej przez objętość jej komórki elementarnej.



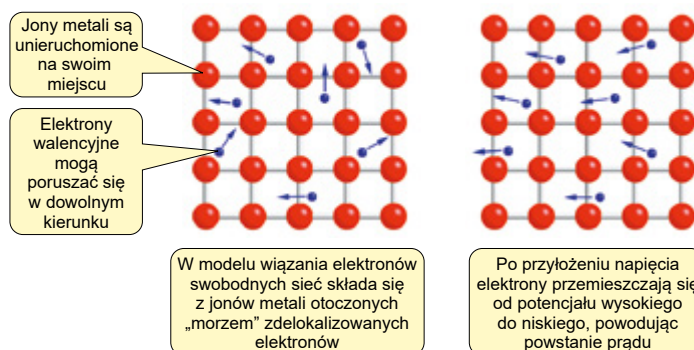
Zadania praktyczne dotyczące tych tematów znajdziesz w pytaniach 2–4 na końcu tego rozdziału (str. 304).

6.3 Wiązania metaliczne

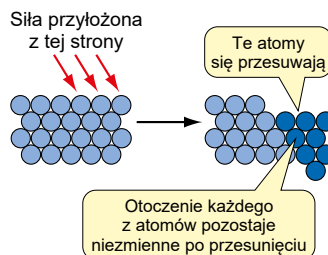
Co utrzymuje w metalu atomy razem? Metale mają zazwyczaj niską entalpię jonizacji, więc stosunkowo łatwo mogą utracić elektrony walencyjne. W modelu swobodnych elektronów wiązań w metalu uwzględnia się, że sieć składa się z jonów metali otoczonych „morzem” zdelokalizowanych elektronów (rys. 6.16). Jony metali mogą wibrować, ale poza tym są unieruchomione na swoim miejscu. Natomiast elektrony walencyjne mogą się swobodnie poruszać. Zwykle elektrony poruszają się w przypadkowych kierunkach, ale po przyłożeniu różnicy potencjałów elektrony przemieszczają się od potencjału wysokiego do niskiego, co powoduje powstanie prądu. To wyjaśnia, w jaki sposób metale mogą przewodzić prąd.

Metale są również **kowalne**, co oznacza, że można je formować w arkusze, i **plastyczne**, co oznacza, że można z nich formować druty. Właściwości te wynikają z tego, że jedna płaszczyzna jonów metali może przeslizgnąć się wzdłuż drugiej, gdy przyłożona zostanie odpowiednia siła, co pokazano na rysunku 6.17. W wyniku ruchu środowisko każdego jonu pozostaje niezmiennione. Model swobodnych

elektronów wyjaśnia, dlaczego metale przewodzą prąd, ale nie wyjaśnia, w jaki sposób przewodnictwo zmienia się wraz z temperaturą, ani dlaczego niektóre materiały są półprzewodnikami. Bardziej zaawansowanym podejściem do wiązań metalicznych jest teoria pasmowa. Ma ona swoje podstawy w teorii orbitali molekularnych.



Rys. 6.16. W modelu swobodnych elektronów wiązania metali istnieje sieć jonów metali, w której elektrony walencyjne mogą się swobodnie poruszać. (Linie między jonami mają podkreślać ich stałe położenie – nie reprezentują one wiązań kowalencyjnych. W rzeczywistości jony stykają się ze sobą)



Rys. 6.17. Wyjaśnienie kowalności metali

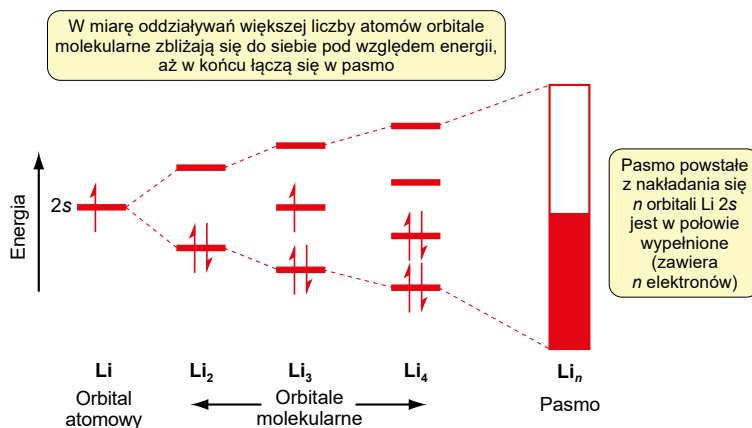
Teoria pasmowa

W rozdziale 4.8 wiązanie pomiędzy dwoma atomami litu tworzące Li_2 opisano w kategoriach teorii orbitali molekularnych. Dwa orbitale $2s$ łączą się, tworząc zajęty orbital σ_g i pusty orbital σ_u^* , więc Li_2 ma rząd wiązania równy jeden. W stałym licie znajduje się wiele milionów atomów, z których każdy ma orbital $2s$. Wszystkie te orbitale atomowe oddziałują ze sobą, tworząc wiele milionów orbitali molekularnych, wszystkie o bardzo podobnych energiach. Odstęp energetyczny między orbitalami molekularnymi są tak małe, że orbitale nakładają się na siebie, tworząc **pasmo**, jak pokazano na rysunku 6.18.

Ponieważ każdy orbital $2s$ jest w połowie wypełniony, pasmo również jest w połowie wypełnione. Nazywa się je pasmem walencyjnym, ponieważ zawiera elektrony powłoki walencyjnej. Kiedy do próbki litu przyłożona jest różnica potencjałów, elektrony mogą poruszać się w paśmie, które jest zdelokalizowane na wszystkie atomy metalu, dzięki czemu metal przewodzi prąd.

Kiedy atom metalu ma więcej niż jeden typ orbitali atomowych w swojej powłoce walencyjnej, każdy z nich tworzy pasmo poprzez interakcje z orbitalami atomowymi innych atomów. Na przykład w magnezie istnieje pasmo interakcji orbitali $3s$ i pasmo interakcji orbitali $3p$. Magnez ma konfigurację elektronową $[\text{Ne}]$

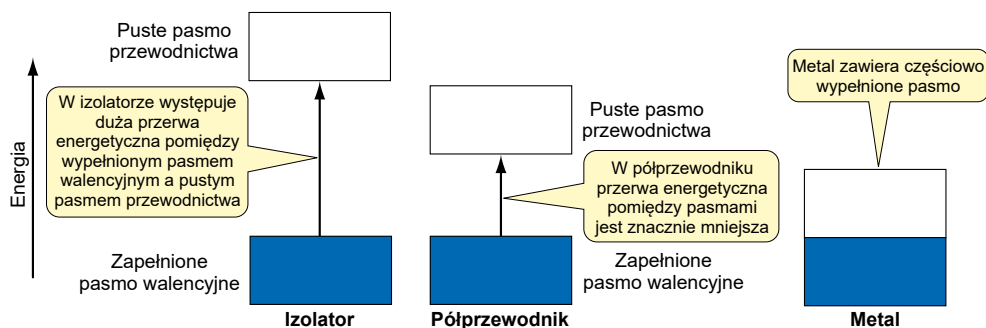
$3s^2$, więc pasmo $3s$ jest wypełnione, a pasmo $3p$ jest puste. Ponieważ orbitale atomowe $3s$ i $3p$ mają stosunkowo zbliżoną energię, oba pasma nakładają się, tworząc pojedyncze, częściowo wypełnione pasmo walencyjne. To wyjaśnia, w jaki sposób magnez może przewodzić prąd, mimo że każdy atom ma wypełniony orbital $3s$.



Rys. 6.18. Pochodzenie pasma walencyjnego w metalicznym licie

Aby przewodzić prąd, materiał musi mieć częściowo wypełnione pasmo. Takie pasmo nazywa się **pasmem przewodnictwa**. Związki mające zapełnione pasma mogą być izolatorami lub półprzewodnikami. Rodzaj przyjętego zachowania zależy od **pasma wzbronionego**, czyli separacji energii pomiędzy górą wypełnionego pasma a dołem następnego dostępnego pustego pasma, jak pokazano na rysunku 6.19. Jeśli przerwa energetyczna jest mała, część elektronów z pasma zapełnionego będzie miała wystarczającą ilość energii cieplnej, aby zająć pasmo puste. Staje się ono wtedy częściowo zapełnione i staje się pasmem przewodnictwa, a materiał działa jak półprzewodnik. Jego przewodność wzrasta wraz z temperaturą, ponieważ w wyższych temperaturach w paśmie przewodnictwa znajduje się więcej elektronów. Jeśli przerwa wzbroniona jest duża, pasmo przewodnictwa pozostaje puste, a materiał jest izolatorem. Ogólnie rzecz biorąc, wraz ze zmniejszaniem się pasma wzbronionego wzrasta przewodność materiału. W przypadku pierwiastków z grupy 14 diament ma dużą przerwę wzbronioną, jest więc izolatorem. Krzem i german mają mniejsze przerwy wzbronione i są półprzewodnikami, podczas gdy cyna i ołów nie mają pasma wzbronionego, są więc przewodnikami.

i Półprzewodnik ma przewodność elektryczną pomiędzy przewodnikiem a izolatorem. Oporność półprzewodnika zmniejsza się w wyższych temperaturach lub w obecności zanieczyszczeń.



Rys. 6.19. Izolatory i półprzewodniki mają przerwę wzbronioną pomiędzy wypełnionym pasmem walencyjnym a pustym pasmem przewodnictwa. Natomiast metale mają częściowo wypełnione pasma

6



Armaty, takie jak Działo Carskie w Moskwie, były często wykonane z brązu, ponieważ ryzyko pęknięcia było wtedy mniejsze niż w przypadku armat z żelaza. Brąz to stop miedzi z cyną, do którego często dodaje się inne metale w celu poprawy jego właściwości. Źródło obrazu: Wikimedia Commons / Alvesgaspar / CC BY-SA 3.0

Stopy

Stop to materiał metaliczny zawierający dwa lub więcej metale lub metal i niemetal. Stopy są znacznie szerzej stosowane w handlu niż czyste pierwiastki metaliczne, ponieważ są generalnie mocniejsze i mniej podatne na korozję. Z punktu widzenia strukturalnego istnieją dwa główne typy stopów: roztwory stałe i związki międzymetaliczne. **Roztwór stały** jest mieszaniną metali, a względne proporcje metali mogą się zmieniać. Na przykład brąz to stały roztwór miedzi i cyny, w którym zawartość cyny może wahać się od 1 do 40%. Natomiast **związek międzymetaliczny** ma stały skład, tak jak amalgamat sodu i rtęci NaHg₂. Najszerzej stosowanym rodzajem stopów są roztwory stałe, które można podzielić na dwie klasy. W **stopie substytucyjnym** atomy jednego metalu są wymieniane na atomy innego metalu. Na przykład do 40% atomów w sieci ccp miedzi można zastąpić atomami cynku, otrzymując mosiądz (stop). Stopy substytucyjne powstają, gdy dwa metale mają podobne promienie atomowe. Promień atomowy miedzi wynosi 128 pm, a cynku 137 pm, zatem atomy cynku mogą zajmować pozycje, które normalnie byłyby zajmowane przez atomy miedzi, bez większych zniekształceń sieci.

W **stopie międzywęzłowym** atomy jednego pierwiastka znajdują się w miejscach międzywęzłowych siatki metalicznej. Stal to stop żelaza zawierający do 2% węgla. W wysokich temperaturach stal tworzy *austenit* fazowy, w którym małe atomy węgla zajmują miejsca międzywęzłowe w regularnej sieci o najgęstszym upakowaniu atomów żelaza.

Zarówno stopy substytucyjne, jak i międzywęzłowe są zwykle twardsze i mocniejsze niż metale pierwiastkowe. Dzieje się tak dlatego, że obecność atomów o różnej wielkości utrudnia przesuwanie się płaszczyzn atomów względem siebie. Obecność bardzo dużych atomów, takich jak bizmut, może z kolei drastycznie zmienić upakowanie i prowadzić do powstania bardziej miękkich materiałów o niskiej temperaturze topnienia.



Podsumowanie

- Wiązania w metalach i ich przewodnictwo można wyjaśnić za pomocą teorii pasmowej, która wywodzi się z teorii orbitali molekularnych.
- Stopy to materiały metaliczne zawierające mieszaninę dwóch lub więcej metali lub metalu i niemetalu.
- Stopy substytucyjne, takie jak mosiądz, mają strukturę, w której atomy jednego pierwiastka są podstawione atomami innego.
- Stopy międzywęzłowe, takie jak faza austenityczna stali, mają strukturę, w której jeden pierwiastek znajduje się w miejscach międzywęzłowych innego.



Zobacz zadanie 5 na końcu tego rozdziału (str. 304), aby dowiedzieć się jak to jest w praktyce ze stopami.

6.4. Struktury związków

Binarne ciała stałe składają się z atomów dwóch pierwiastków. Strukturę wielu brył binarnych można wyjaśnić za pomocą układu o najgęstszym upakowaniu jednego z pierwiastków, a drugi znajduje się w miejscach międzywęzłowych. W ten sposób można opisać wiele związków jonowych, chociaż ten typ opisu jest również przydatny w przypadku niektórych kowalencyjnych struktur sieciowych. W tym rozdziale przyjrzymy się najważniejszym typom strukturalnym, których nazwy wzięły się od ich najpopularniejszych przykładów.

Konstrukcje oparte na najgęstszym upakowaniu

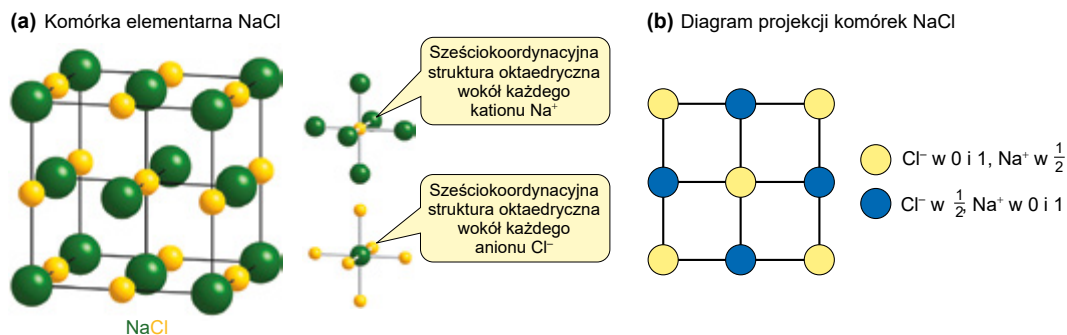
Chlorek sodu (NaCl)

Komórkę elementarną **chlorku sodu** pokazano na rysunku 6.20 wraz z diagramem projekcji komórek. Istnieją dwie liczby koordynacyjne dla bryły binarnej, po jednej dla każdego rodzaju atomu lub jonu. Zarówno jony Na^+ , jak i Cl^- mają liczbę koordynacyjną 6 i geometrię oktaedryczną.

Porównaj komórkę elementarną NaCl na rysunku 6.20 z komórką elementarną struktury regularnej o najgęstszym upakowaniu, na rysunku 6.7(a) (str. 269). Aniony Cl^- zajmują te same pozycje co atomy metali, podczas gdy kationy Na^+ zajmują te same pozycje co luki oktaedryczne (rys. 6.14). Struktura NaCl jest zatem regularną siecią jonów chlorkowych o najgęstszym upakowaniu z jonami sodu w lukach oktaedrycznych.

i Struktura chlorku sodu nazywana jest również strukturą soli kamiennej. Równie trafne jest opisanie struktury NaCl jako regularnego ułożenia o najgęstszym upakowaniu jonów Na^+ z jonami Cl^- w lukach oktaedrycznych. Do zdefiniowania ciasno upakowanej struktury zwykle używany jest większy jon.

6



Rys. 6.20. (a) Komórka elementarna i (b) diagram projekcji komórek dla chlorku sodu (NaCl)

Struktura sieci NaCl jest bardzo powszechna i można ją zaobserwować także w wielu innych związkach. Tę strukturę ma większość halogenków metali grupy 1, podobnie jak wiele tlenków, takich jak tlenek magnezu (MgO). Struktura nie ogranicza się do związków z jednoatomowymi kationami i anionami. Na przykład disiarczek żelaza (FeS_2 , piryt) przyjmuje strukturę NaCl, w której jony $[\text{S}_2]^{2-}$ zastępują jony Cl^- , a jony Fe^{2+} zastępują jony Na^+ .

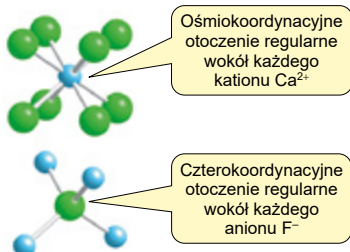
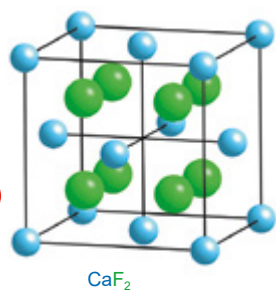
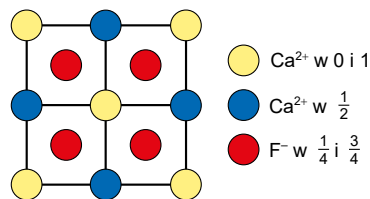
Fluoryt (CaF_2)

Strukturę fluorytu (CaF_2) pokazano na rysunku 6.21 wraz ze schematem projekcji komórki elementarnej. Fluoryt ma strukturę opartą na regularnym układzie kationów o najgęstszym upakowaniu Ca^{2+} , przy czym aniony F^- zajmują luki tetraedryczne. Ponieważ na jedną pozycję atomu w sieci przypadają dwie luki tetraedryczne, prowadzi to do obserwowanej stechiometrii 1:2. Każdy jon Ca^{2+} ma liczbę koordynacyjną 8 i znajduje się w otoczeniu regularnym. Każdy jon F^- ma liczbę koordynacyjną 4 i znajduje się w środowisku tetraedrycznym. Komórka elementarna zawiera 4 jony Ca^{2+} i 8 jonów F^- . Tę strukturę przyjmuje wiele innych związków, w tym tlenek cyrkonu(IV) (ZrO_2) i chlorek baru (BaCl_2).

Powiązana struktura, w której występuje struktura oparta na regularnym układzie anionów o najgęstszym upakowaniu, z kationami w lukach tetraedrycznych, nazywana jest strukturą **antyfluorytu**. Przykładami związków przyjmujących strukturę antyfluorytu są tlenek sodu (Na_2O) i siarczek srebra(I) (Ag_2S).



Kryształy fluorytu (CaF_2). Źródło obrazu: Rainer Walter Schmieid/Stock

(a) Komórka elementarna CaF_2 (b) Diagram projekcji komórek CaF_2 Rys. 6.21. (a) Komórka elementarna fluorytu i (b) wykres projekcji komórki elementarnej (CaF_2)

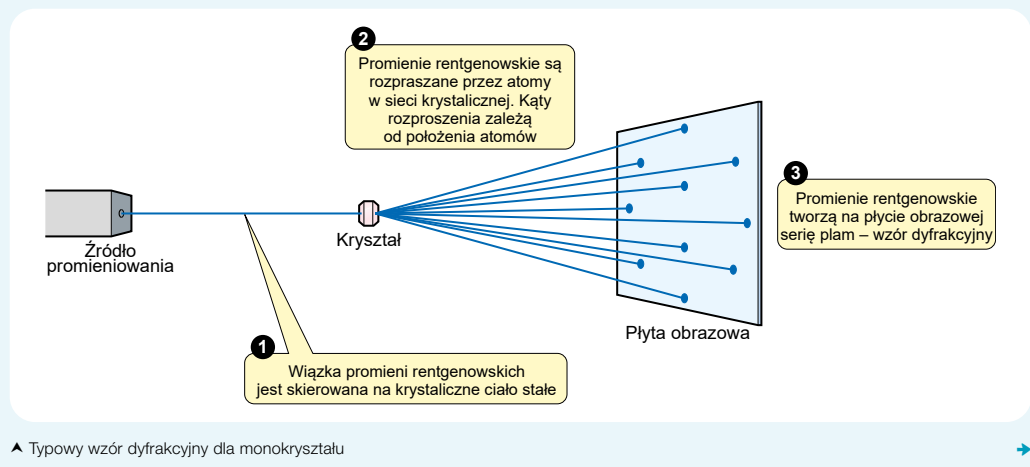
Ramka 6.3. Krystalografia rentgenowska

Jak chemicy określają strukturę ciał stałych? Jedną z bardzo skutecznych metod określania struktury krystalicznego ciała stałego jest krystalografia rentgenowska. Technika ta opiera się na fakcie, że odległości między atomami (100–300 pm) są podobne pod względem wielkości do długości fali promieni rentgenowskich.

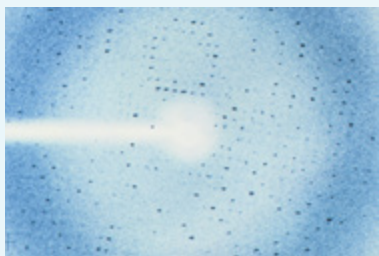
Chmury elektronów atomów w kryształach rozpraszają promienie rentgenowskie, a stopień rozproszenia jest proporcjonalny do liczby atomowej Z . Rozpraszanie pojedynczej cząsteczki jest zbyt słabe, aby można było je wykryć. W kryształach poszczególne atomy, jony i cząsteczki znajdują się w identycznych pozycjach, więc rozpraszają promienie rentgenowskie w identyczny sposób. Oznacza to, że wzór rozpraszania każdego atomu, jonu lub cząsteczki jest wzmacniany i możliwy do wykrycia. W nowoczesnym instrumencie rozpraszanie prowadzi do powstania **obrazu dyfrakcyjnego**, który jest obserwowany jako seria plam na płycie obrazowej. Na podstawie tego obrazu

dyfrakcyjnego można za pomocą komputera zrekonstruować gęstość elektronów w kryształach. Umożliwia to określenie długości i kątów wiązań. Ponieważ jednak rozproszenie jest proporcjonalne do Z , zlokalizowanie atomów wodoru może być trudne, zwłaszcza jeśli znajdują się blisko znacznie cięższych atomów.

Największy problem związany z krystalografią rentgenowską często polega na przygotowaniu (wyhodowaniu) kryształów do eksperymentu. Chociaż potrzebne są kryształy o wymiarach zaledwie $0,1 \times 0,1 \times 0,1$ mm, w przypadku niektórych związków są one trudne do uzyskania. Szczególnie kłopotliwe są białka, ponieważ ich kryształy zazwyczaj bardzo słabo rozpraszają promienie rentgenowskie i mogą się rozkładać w ich wiązce. Pomimo tych trudności, dzięki żmudnym pracom eksperymentalnym, krystalografia rentgenowska stała się kluczową techniką ustalania struktur białek.



Krystalografię rentgenowską wykorzystano do otrzymania większości struktur pokazanych w tej książce. Historycznie rzecz biorąc, krystalografia rentgenowska odegrała ważną rolę w dostarczeniu pierwszych dowodów na podwójną helikalną strukturę DNA (ramka 25.5, str. 1160) i struktury wielu biologicznie ważnych cząsteczek, w tym rybosomów, za co Ada Yonath, Thomas Steitz i Venkatraman Ramakrishnan otrzymali Nagrodę Nobla w 2009 roku.



Eksperyment dyfrakcyjny na monokryształach z wykorzystaniem nowoczesnego detektora. Źródło obrazu: Biblioteka fotografii Philippe'a Plailly'ego/Eurelios/Science



Ada Yonath jako współlaureatka Nagrody Nobla w dziedzinie chemii w 2009 roku, za prace nad strukturą i funkcją rybosomów. Zdjęcie: Nora Tam / South China Morning Post za pośrednictwem Getty Images



Dorothy Crowfoot Hodgkin była jedną z pionerek krystalografii rentgenowskiej. Otrzymała Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii w 1964 roku za pracę nad określeniem struktury ważnych cząsteczek biologicznych, takich jak witamina B₁₂. Zdjęcie: Mondadori za pośrednictwem Getty Images

6

Arsenek niklu (NiAs)

Arsenek niklu (NiAs), minerał nazywa się nikielin, ma strukturę opartą na heksagonalnym układzie atomów arsenu o najgęstszym upakowaniu, z atomami niklu w lukach oktaedrycznych. Strukturę NiAs wraz ze schematem projekcji komórki pokazano na rysunku 6.22. Zarówno atomy niklu, jak i arsenu mają liczbę koordynacyjną 6, przy czym geometria wokół atomów niklu jest oktaedryczna, a wokół atomów arsenu trygonalna pryzmatyczna (rys. 6.13, str. 275). Strukturę arsenku niklu przyjmuje wiele związków metali przejściowych zawierających aniony z grup 14–16. Przykładami mogą być selenek kobaltu(II) (CoSe) i tellurek niklu(II) (NiTe).

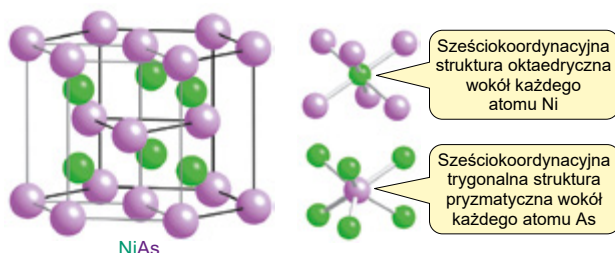
Struktura NiAs jest analogiem hcp struktury NaCl opartej na ccp, przy czym atomy metali zajmują wszystkie luki oktaedryczne. Nie ma równoważnego analogu hcp struktury fluorytu lub antyfluorytu, w którym jeden zestaw jonów zajmuje wszystkie miejsca tetraedryczne. Dzieje się tak, ponieważ luki tetraedryczne w strukturze hcp są bliżej siebie niż te w układzie ccp (rys. 6.15, str. 276). Gdyby wszystkie pozycje tetraedryczne w strukturze hcp były zajęte, odpychanie między jonami o tym samym ładunku zdestabilizowałoby sieć.

i Związki przyjmujące strukturę NiAs mają zwykle wysoki stopień charakteru kowalencyjnego (rozdz. 6.6).



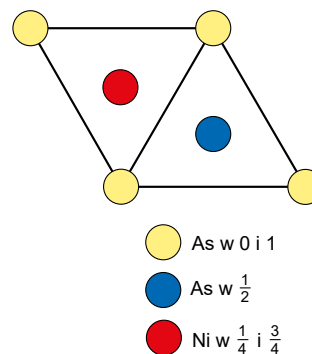
Nikielin (NiAs) występuje naturalnie w postaci dużych grudek, a nie pojedynczych kryształów. Źródło obrazu: Rob Lavinski, iRocks.com

(a) Struktura NiAs

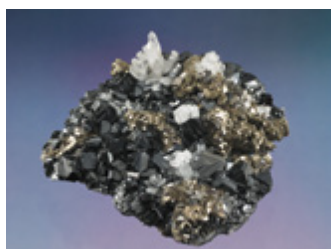


Heksagonalna powtarzalna jednostka dla NiAs. Komórka elementarna stanowi jedną trzecią tej struktury, a jej granice są zaznaczone szarym kolorem.

(b) Diagram projekcji komórek NiAs



Rys. 6.22. Arsenek niku ma strukturę opartą na najgęstszym upakowaniu heksagonalnym atomów As, z atomami Ni w lukach oktaedrycznych. (a) Struktura NiAs, (b) diagram projekcji komórek NiAs



Czarne kryształy sfalerytu zmieszane z odrobiną kryształów kwarcu. Źródło obrazu: Rainer Walter Schmiedl/Stock

Sfaleryt i wurcyt (ZnS)

Sfaleryt (znany również jako blenda cynkowa) i **wurcyt** to polimorfy siarczku cynku (ZnS). Obydwa mają struktury o najgęstszym upakowaniu oparte na anionach S^{2-} , z jonami Zn^{2+} w połowie luk tetraedrycznych, które są na przemian wypełnione i puste. Struktura sfalerytu opiera się na najgęstszym upakowaniu regularnym i pokazano ją na rysunku 6.23(a). Struktura wurcytu opiera się na najgęstszym upakowaniu heksagonalnym i jest pokazana na rysunku 6.23(b).

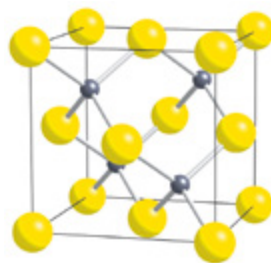
W obu przypadkach jony Zn^{2+} i S^{2-} mają liczbę koordynacyjną 4 i geometrię heksagonalną.

Chlorek miedzi(I) (CuCl) i jodek srebra(I) (AgI) również przyjmują struktury sfalerytu. Tlenek cynku (ZnO), węgiel krzemu (SiC) i azotek boru (BN) przyjmują z kolei struktury wurcytu, chociaż wiązania w SiC i BN są raczej kowalencyjne niż jonowe.

i Azotek galu, GaN, ma strukturę wurcytu i jest prawdopodobnie najważniejszym odkrytym materiałem półprzewodnikowym od czasów krzemu. Jednym z zastosowań GaN są niebieskie diody elektroluminescencyjne (LED). Wynalezienie niebieskich diod LED umożliwiło wytwarzanie białego światła w sposób bardziej energooszczędny, niż było to możliwe wcześniej, co doprowadziło do Nagrody Nobla w dziedzinie fizyki w 2014 roku dla japońskich naukowców Isamu Akasaki, Hiroshi Amano i Sunji Nakamura. Źródło obrazu: Alexofddod w Wikipedii, CC BY-SA 3.0

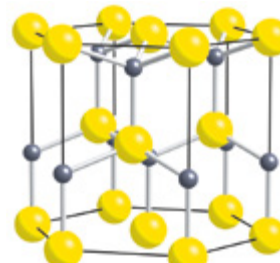


Regularny układ jonów S^{2-} o najgęstszym upakowaniu z jonami Zn^{2+} w połowie luk tetraedrycznych



(a) Sfaleryt (ZnS)

Heksagonalny, układ jonów S^{2-} o najgęstszym upakowaniu z jonami Zn^{2+} w połowie luk tetraedrycznych



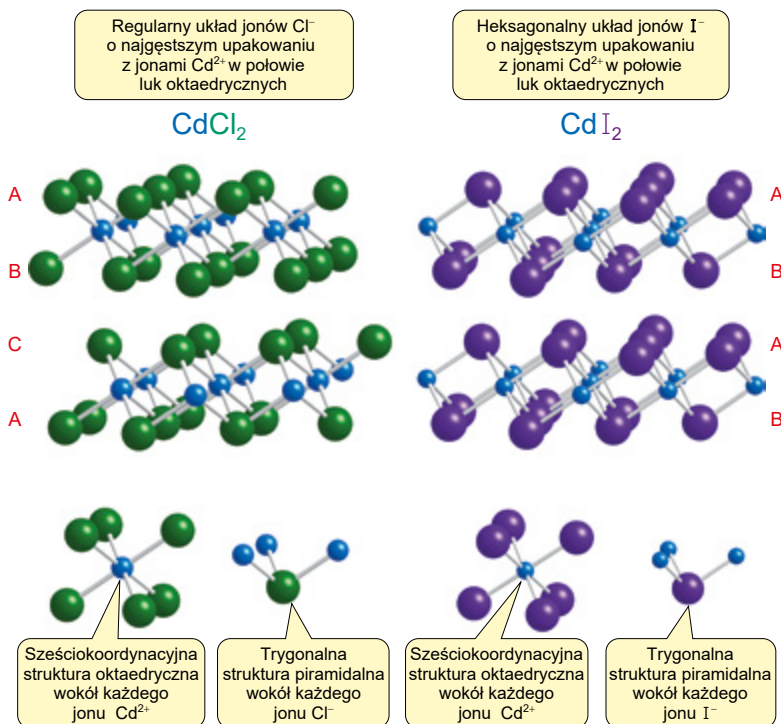
(b) Wurcyt (ZnS)

Rys. 6.23. Struktury polimorfów siarczku cynku (ZnS): sfalerytu i wurcytu

Chlorek kadmu ($CdCl_2$) i jodek kadmu (CdI_2)

Chlorek kadmu ($CdCl_2$) i jodek kadmu (CdI_2) przyjmują struktury, w których aniony są ściśle upakowane, a kationy zajmują połowę luk oktaedrycznych. Struktury te

pokazano na rysunku 6.24. Struktura CdCl_2 opiera się na regularnym najgęstszym upakowaniu, a struktura CdI_2 na heksagonalnym najgęstszym upakowaniu.



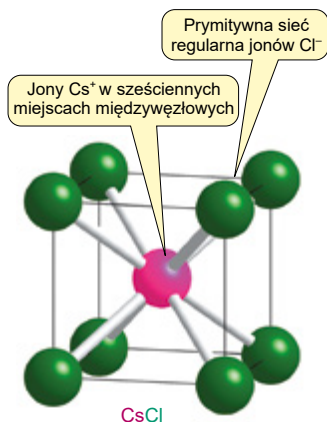
Rys. 6.24. Struktury warstwowe chlorku kadmu (CdCl_2) i jodku kadmu (CdI_2)

W obu przypadkach kationy Cd^{2+} tworzą naprzemiennie warstwy luk oktaedrycznych, co oznacza, że zarówno CdCl_2 , jak i CdI_2 tworzą struktury warstwowe. Jony Cd^{2+} mają liczbę koordynacyjną 6 i geometrię oktaedryczną. Jony halogenkowe mają liczbę koordynacyjną 3 i geometrię piramidy trygonalnej. Chlorek magnezu (MgCl_2) i siarczek tantalum(IV) (TaS_2) tworzą strukturę CdCl_2 , natomiast jodek ołowiu(II) (PbI_2) i bromek żelaza(II) (FeBr_2) tworzą strukturę CdI_2 . Najważniejsze cechy opisanych powyżej struktur podsumowano w tabeli 6.3.

Tabela 6.3. Struktury oparte na najgęstszym upakowaniu

Struktura krystaliczna	Typ upakowania	Zajęte luki	Procent zajętości luk	Liczba koordynacyjna
Chlorek sodu (NaCl)	regularny	oktaedryczne	100	6, 6
Arsenek niklu (NiAs)	heksagonalny	oktaedryczne	100	6, 6
Fluoryt (CaF_2)	regularny	tetraedryczne	100	8, 4
<i>nie zaobserwowano</i>	heksagonalny	tetraedryczne	100	8, 4
Staleryt (ZnS)	regularny	tetraedryczne	50	4, 4
Wurcyt (ZnS)	heksagonalny	tetraedryczne	50	4, 4
Chlorek kadmu (CdCl_2)	regularny	oktaedryczne	50*	6, 3
Jodek kadmu (CdI_2)	heksagonalny	oktaedryczne	50*	6, 3

* Warstwy naprzemiennie wypełnione i puste



Rys. 6.25. Komórka elementarna CsCl

i Gdyby wszystkie jony w strukturze CsCl były identyczne, struktura byłaby regularna przestrzennie centrowana. Błędem jest jednak opisywanie struktury CsCl jako regularnej przestrzennie centrowanej, ponieważ w tej strukturze pozycje wierzchołkowe i środkowe są z definicji takie same.

Struktury nieoparte na najgęstszym upakowaniu

Nie wszystkie binarne ciała stałe tworzą struktury oparte na najgęstszym upakowaniu. Jednakże ich strukturę można nadal rozumieć w kategoriach sieci utworzonej z jednego rodzaju atomu lub jonu, a innego zajmującego pozycje międzywęzłowe.

Chlorek ceszu (CsCl)

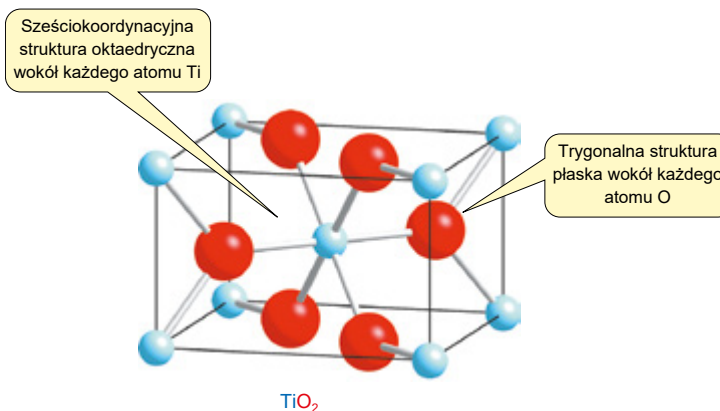
Strukturę chlorku ceszu (CsCl) pokazano na rysunku 6.25. Strukturę tę można opisać, wychodząc od regularnego upakowania prymitywne pokazanego na rysunku 6.7(c) (str. 269). Prymitywna struktura regularna nie ma luk oktaedrycznych i tetraedrycznych. Zamiast tego wszystkie pozycje międzywęzłowe są równoważne. Leżą w środku sześcianu i dlatego mają geometrię regularną.

Struktura CsCl opiera się na prymitywnej sieci regularnej złożonej z jonów Cl⁻ z jonami Cs⁺ w lukach sześciennych. Liczby koordynacyjne zarówno kationu, jak i anionu wynoszą 8.

Struktury takie tworzą halogenki dużych, pojedynczo naładowanych kationów, takich jak bromek ceszu (CsBr) i chlorek talu(I) (TlCl).

Rutyl (TiO₂)

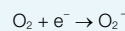
Rutyl jest najpowszechniejszym polimorfem dwutlenku tytanu (TiO₂) i jest stosowany jako pigment w białej farbie i w filtrach przeciwsłonecznych. Ma strukturę pokazaną na rysunku 6.26. W tym przypadku komórka elementarna nie jest regularna, ponieważ jedna ze ścian komórek elementarnych jest dłuższa niż pozostałe dwie. Jony tytanu są sześciokoordynacyjne i wykazują zniekształconą geometrię oktaedryczną, w której dwie z odległości Ti–O są nieco dłuższe niż pozostałe cztery. Jony tlenkowe mają 3 miejsca koordynacyjne i przyjmują trygonalną geometrię płaską.

Rys. 6.26. Komórka elementarna rutylu (TiO₂)

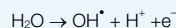
Ramka 6.4. Okna samooczyszczające się

Pilkington Activ™, wprowadzony na rynek w 2001 roku, był pierwszym wyprodukowanym rodzajem szkła, które ma zdolność samooczyszczania. Szkło zawiera praktycznie przezroczystą powłokę z dwutlenku tytanu o grubości 15 nm, którą osadza się w procesie produkcyjnym. Powłoka TiO₂ jest trwała, ponieważ jest związana z powierzchnią szkła i spełnia dwie funkcje, dzięki którym może działać jak szkło samooczyszczające.

TiO₂ pochłania fotony, z zakresu nadfioletu, ze światła słonecznego. Po absorpcji fotonu elektron jest promowany z wypełnionego pasma walencyjnego do pustego pasma przewodnictwa. Promowany elektron może następnie oddziaływać z tlenem zaadsorbowanym na powierzchni, tworząc jon nadtlenkowy (O₂⁻).



Po aktywacji w ten sposób fotoaktywna forma TiO_2 działa jako czynnik utleniający, przyjmując elektrony w wolne miejsca w paśmie walencyjnym. Uzyskuje te elektrony poprzez utlenianie wody, przekształcając H_2O w bardzo reaktywne rodniki hydroksylowe (OH^\bullet)

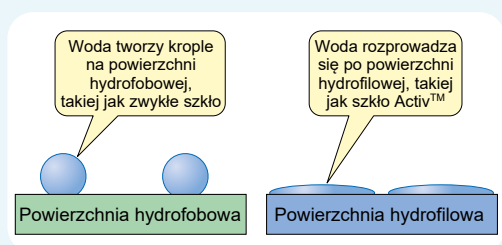


Zarówno rodniki hydroksylowe, jak i jony ponadtlenkowe są silnymi utleniaczami i mają zdolność utleniania większości cząsteczek organicznych znajdujących się w zabrudzeniach, przekształcając je ostatecznie w CO_2 i H_2O . Oznacza to, że fotoaktywacja TiO_2 umożliwia pozbycie się większości zanieczyszczeń organicznych.

Drugi sposób, w jaki powłoka TiO_2 prowadzi do samooczyszczania, wiąże się z oddziaływaniami z cząsteczkami wody. Na powierzchni powłoki atomy tlenu TiO_2 ulegają protonowaniu, tworząc grupy OH . Grupy te są hydrofilowe i oddziałują z cząsteczkami wody poprzez wiązania wodorowe. W rezultacie woda deszczowa zbiera się na szklanej powierzchni cienką warstwą, a brud zostaje zmyty z okna tafłą wody. To zachowanie jest inne niż na zwykłym szkle, które jest hydrofobowe. Na większości rodzajów szkła woda tworzy krople, które spływają po powierzchni strumieniami. Strumienie mają tendencję do skupiania brudu, co powoduje powstawanie smug i zaschnięć.

→ Spróbuj sam

Narysuj diagram pokazujący, jak powierzchnia TiO_2 oddziałuje z cząsteczkami wody.



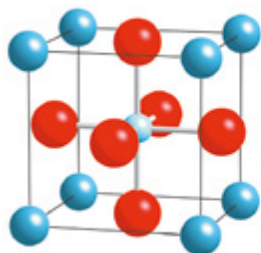
▲ Produkcja szkła płaskiego w komorze płynnego szkła. Zdjęcie dzięki uprzejmości Pilkington Group Limited

6

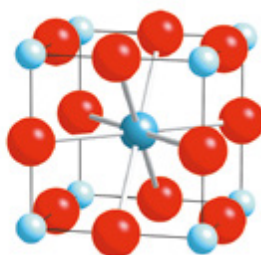
Perowskit (CaTiO_3)

Perowskit to tytanian wapnia (CaTiO_3). Struktura perowskitu jest bardzo powszechna i wiele związków o tej strukturze ma interesujące właściwości elektronowe, które znalazły zastosowanie w ogniwach słonecznych, czujnikach i laserach. Na rysunku 6.27 pokazano dwie komórki elementarne perowskitu. Te dwie komórki elementarne są równoważne, ponieważ obie się powtarzają, dając tę samą ogólną strukturę.

Na rysunku 6.27(a) strukturę można opisać jako uproszczone sześciennie upakowanie kationów Ca^{2+} , z anionami O^{2-} na powierzchniach i kationem Ti^{4+} w środku. Zgadza się to ze wzorem CaTiO_3 , ponieważ komórka elementarna zawiera jony pokazane poniżej.



(a) CaTiO_3



(b) CaTiO_3

Dwie komórki elementarne dają tę samą strukturę, gdy są powtarzane w trzech wymiarach

Rys. 6.27. Dwie równoważne komórki elementarne perowskitu (CaTiO_3)

Typ jonu	Liczba atomów w komórce elementarnej	Udział atomu należącego do komórki elementarnej	Całkowita liczba atomów tworzących komórkę elementarną	Liczba atomów we wzorze
Ca ²⁺	8	$\frac{1}{8}$	$8 \cdot \frac{1}{8}$	1
Ti ⁴⁺	1	1	$1 \cdot 1$	1
O ²⁻	6	$\frac{1}{2}$	$6 \cdot \frac{1}{2}$	3

Struktury pokazane na rysunku 6.27(b) opisano w przykładzie 6.4.



Przykład 6.4. Komórki elementarne i wzory sumaryczne

Opisz komórkę elementarną pokazaną na rysunku 6.27(b) w kategoriach prymitywnego regularnego upakowania jonów Ti⁴⁺, podając pozycje pozostałych jonów. Pokaż, że skład tej komórki elementarnej jest zgodny ze wzorem sumarycznym CaTiO₃.

Sposób rozwiązywania

Przyjrzyj się pozycjom jonów O²⁻ i Ca²⁺. Oblicz całkowitą liczbę każdego z trzech różnych jonów w komórce elementarnej. Jon leżący na wierzchołku jest dzielony pomiędzy osiem komórek elementarnych, więc wnosi do każdej z nich $\frac{1}{8}$. Jon na krawędzi jest dzielony między cztery komórki elementarne, więc wnosi $\frac{1}{4}$ do każdej z nich. Jon na ścianie jest dzielony między dwie komórki elementarne, więc wnosi $\frac{1}{2}$ do każdej z nich.

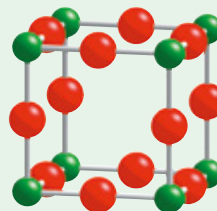
Rozwiązanie

Komórkę elementarną można opisać jako prymitywne regularne upakowanie kationów Ti⁴⁺, z anionami O²⁻ na krawędziach i kationem Ca²⁺ w środku. Daje to następujące jony w komórce elementarnej, co jest zgodne ze wzorem sumarycznym CaTiO₃.

Typ jonu	Liczba atomów w komórce elementarnej	Udział atomu należącego do komórki elementarnej	Całkowita liczba atomów tworzących komórkę elementarną	Liczba atomów we wzorze
Ca ²⁺	1	1	$1 \cdot 1$	1
Ti ⁴⁺	8	$\frac{1}{8}$	$8 \cdot \frac{1}{8}$	1
O ²⁻	12	$\frac{1}{4}$	$12 \cdot \frac{1}{4}$	3

→ Spróbuj sam

Komórka elementarna poniżej to komórka tlenku renu z atomami renu zaznaczonymi kolorem zielonym a atomami tlenu – czerwonym. Jaki jest wzór sumaryczny tego związku?





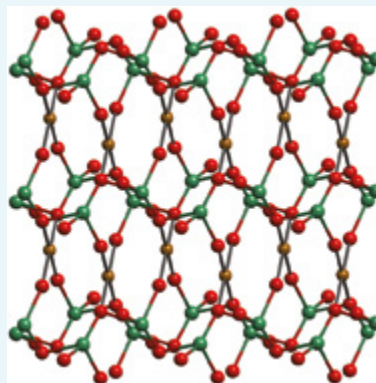
Ramka 6.5. Minerale konfliktowe

Minerale z konfliktów to minerale wydobywane w warunkach konfliktów militarnych i łamania praw człowieka oraz sprzedawane przez mające kontrolę nad sprzedażą grupy zbrojne. Głównymi minerałami konfliktowymi są kolumbit-tantalit, zwany również koltanem, będący źródłem tantalu, kasyteryt z rudy cyny i wolframit z rudy wolframu. Minerale z regionów objętych konfliktami stanowią szczególny problem w Demokratycznej Republice Konga (DRK), w której, jak się szacuje, znajduje się 65–80% światowych zasobów koltanu. Koltan jest źródłem większości tantalu na świecie i jest używany do produkcji kondensatorów tantalowych. Są one stosowane w wielu produktach elektronicznych, gdzie odgrywają rolę w regulacji zasilania płytek drukowanych komputerów.

Kasyteryt to główna ruda cyny i jest głównie stosowany w produkcji lutu. Lut to tradycyjnie stop cyny i ołowiu, który można stopić w temperaturze około 180°C w celu utworzenia połączenia między kawałkami metalu. Luty przewodzące są stosowane w przemyśle elektronicznym, a w ostatnich latach zaczęto tworzyć luty bezolowiowe, zarówno ze względów środowiskowych, jak i zdrowotnych. Cynę wykorzystuje się także do produkcji powłok opartych na tlenku cyny i tlenku indu (ITO), który służy do tworzenia przezroczystej, przewodzącej cienkiej warstwy na szklanych powierzchniach. Jednym z zastosowań przewodzącego szkła są szyby przednie samolotów, ponieważ przyłożenie napięcia do folii powoduje jej nagrzanie, a tym samym rozmrożenie szyby.

→ Spróbuj sam

Kasyteryt to tlenek cyny o strukturze rutylu. Jaki jest jego wzór sumaryczny?



▲ Struktura FeNb_2O_6 . W koltanie niektóre atomy żelaza, zaznaczone kolorem pomarańczowym, są zastąpione manganem, a niektóre atomy niobu, zaznaczone kolorem zielonym, są zastąpione tantalem



▲ Cienkie warstwy przewodzące ITO na powierzchni szkła służą do odszraniania przednich szyb samolotów. Źródło obrazu: aSuruwataRi/Shutterstock.com

6



Podsumowanie

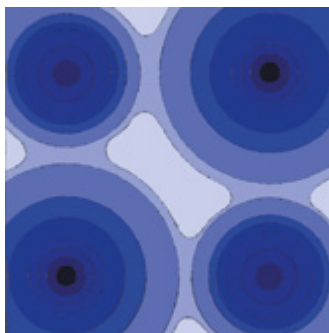
- Struktury wielu związków binarnych można opisać za pomocą sieci o najgęstszym upakowaniu jednego atomu lub jonu, przy czym drugi typ zajmuje luki oktaedryczne lub tetraedryczne.
- Struktura NaCl ma regularny układ jonów chlorkowych o najgęstszym upakowaniu z jonami Na^+ zajmującymi luki oktaedryczne, podczas gdy struktura CaF_2 ma regularny układ jonów wapnia o najgęstszym upakowaniu z jonami F^- zajmującymi luki tetraedryczne.
- Struktury mogą być również oparte na sieciach, które nie są strukturami o najgęstszym upakowaniu. Takim przykładem jest struktura CsCl , która składa się z prymitywnej regularnej sieci jonów Cl^- z jonami Cs^+ w lukach sześciennych.



Zadania 6–11 na końcu tego rozdziału (str. 304–305) dotyczą tych zagadnień.

6.5. Model jonowy

Jonowe ciała stałe są utrzymywane razem przez oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy kationami a anionami. W modelu jonowym zakłada się, że jony są twardymi kulami o ustalonych rozmiarach. Promienie kul nazywane są promieniami jonowymi. Odległość między środkami dwóch jonów w jonowym ciele stałym



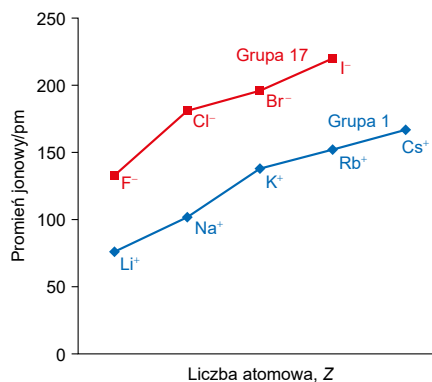
Rys. 6.28. Mapa gęstości elektronowej wycinka struktury chlorku sodu. Im ciemniejszy kolor, tym większa gęstość elektronowa. Na podstawie Smarta i Moore'a (2012), *Chemia półprzewodnikowa: wprowadzenie*, wyd. 4. CRC Press, za zgodą Routledge

» Więcej promieni jonowych podano w Dodatku 8 (str. 1366). Na podstawie tych danych widać, jak zmieniają się promienie jonowe wraz z liczbą koordynacyjną.

» Związki bloku *p* omówiono w rozdziale 27, a związki bloku *d* omówiono w rozdziale 28.

można dokładnie zmierzyć za pomocą krystalografii rentgenowskiej. Odległość ta jest sumą promieni kationowych i anionowych. Wartości promieni jonowych podane w tabelach 6.4 i 6.5 wyznaczono metodą krystalografii rentgenowskiej i odnoszą się do jonów w sześciokoordynacyjnych strukturach krystalicznych. Punkt minimalnej gęstości elektronowej między jądrami został wykorzystany do określenia, gdzie kończy się kation, a zaczyna anion, ale jak widać na rysunku 6.28, trudno jest dokładnie określić, w którym punkcie kończy się gęstość elektronowa kationu, a w którym zaczyna się anion. W rzeczywistości promień konkretnego kationu lub anionu zmienia się w zależności od związku, w którym się on znajduje, a różnice w liczbie koordynacyjnej prowadzą do znaczących zmian. Z tych powodów wartości promieni jonowych należy stosować z pewną ostrożnością.

Podobnie jak promienie atomowe (rozdz. 3.7), promienie jonowe zwiększają się w dół grupy oraz wraz ze wzrostem głównej liczby kwantowej. Większość jonów bloku *s* i *p* ma konfigurację pierwiastków z grupy 18, chociaż niektóre jony pierwiastków bloku *p*, takie jak Sn^{2+} i Pb^{2+} , utrzymują dwa elektrony na orbitalu *s*. Zmiany promieni jonowych w dół grupy dla kationów pierwiastków grupy 1 i anionów z grupy 17 pokazano na rysunku 6.29.



Rys. 6.29. Promienie jonowe kationów z grupy 1 i anionów z grupy 17

W przypadku jonów o tej samej konfiguracji elektronowej (zwanymi jonami izoelektronowymi) im większy ładunek jądrowy, tym mniejszy jon. Widać to, porównując wartości promieni jonowych jonów izoelektronowych N^{3-} , O^{2-} , F^- , Na^+ , Mg^{2+} i Al^{3+} podane w tabelach 6.4 i 6.5. Wzrost odpychania elektron-elektron jest kolejnym czynnikiem wpływającym na duży rozmiar anionów.

Tabela 6.4. Promienie jonowe typowych kationów*

M^+	Promień jonowy/pm	M^{2+}	Promień jonowy/pm	M^{3+}	Promień jonowy/pm
Li^+	76	Mg^{2+}	72	Al^{3+}	54
Na^+	102	Ca^{2+}	100	Ti^{3+}	67
K^+	138	Sr^{2+}	118	Cr^{3+}	62
Rb^+	152	Ba^{2+}	135	Fe^{3+}	55
Cs^+	167	Mn^{2+}	83		
Ag^+	129	Fe^{2+}	78		
Ti^+	150	Ni^{2+}	69		
		Cu^{2+}	73		
		Zn^{2+}	74		

* Dla struktur sześciokoordynacyjnych. Jony metali bloku *d* mają konfiguracje wysoko spinowe (rozdz. 28.5).

Tabela 6.5. Promienie jonowe typowych anionów*

M ⁻	Promień jonowy/pm	M ²⁻	Promień jonowy/pm	M ³⁻	Promień jonowy/pm
F ⁻	133	O ²⁻	140	N ³⁻	171
Cl ⁻	181	S ²⁻	184		
Br ⁻	196	Es ²⁻	198		
I ⁻	220	Te ²⁻	221		

* Dla struktur sześciokoordynacyjnych.

6

Prognozowanie struktur

W rozdziale 6.4 opisano wiele różnych struktur. Czy można przewidzieć, którą z tych struktur przyjmie dany związek? W pewnym stopniu odpowiedź brzmi: tak. Na początek należy powrócić do koncepcji jonów jako naładowanych twardych kul o ustalonych rozmiarach.

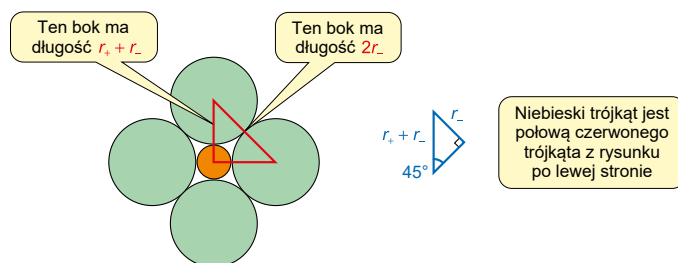
Zakłada się, że w ciele stałym jonowym jony stykają się z najbliższymi sąsiadami, którzy mają przeciwny ładunek. Oznacza to, że odległość pomiędzy środkami sąsiednich jonów jest równa sumie promieni jonowych r_+ + r_- , gdzie r_+ jest promieniem kationu, a r_- jest promieniem anionu. Najbardziej stabilna struktura to taka, która maksymalizuje kontakty kation–anion. Innymi słowy, związek przyjmie strukturę o maksymalnej liczbie koordynacyjnej, pod warunkiem że kationy i aniony będą się ze sobą kontaktować.

Stosunek promieni to stosunek promienia mniejszego jonu do promienia większego jonu. Kationy są zwykle mniejsze niż aniony, więc stosunek promienia definiuje się jak w równaniu 6.3

$$\text{Stosunek promieni} = \frac{r_+}{r_-} \quad (6.3)$$

Dla określonego typu koordynacji można wyznaczyć geometrycznie najmniejszą możliwą wartość stosunku promieni stykających się kationów i anionów. Jeśli stosunek promieni jest mniejszy, kontakt kation–anion zostaje utracony. Najmniejsza wartość stosunku promieni nazywana jest **granicznym stosunkiem promieni** dla określonej geometrii koordynacyjnej.

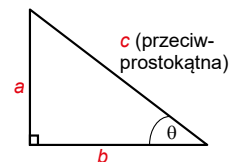
Geometria oktaedryczna wokół kationu w strukturze chlorku sodu jest pokazana na rysunku 6.20 (str. 280), a przekrój poprzeczny na rysunku 6.30. Gdyby kation był mniejszy, kationy i aniony nie stykałyby się, więc promienie jonów pokazane na rysunku odpowiadają ich granicznemu stosunkowi promieni. Graniczny współczynnik promienia można znaleźć, korzystając z twierdzenia sinusów.



Rys. 6.30. Geometria wokół kationu Na⁺ w strukturze NaCl. Dwa pozostałe jony Cl⁻, jeden wchodzący nad stronę, a drugi wychodzący pod stronę, zostały pominięte dla przejrzystości

i Graniczny stosunek promieni jest najmniejszą wartością stosunku promieni dla danego typu koordynacji.

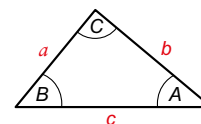
Σ W przypadku trójkąta prostokątnego sinus kąta definiuje się jako długość boku przeciwległego do danego kąta podzielona przez długość przeciwprostokątnej. Funkcje trygonometryczne opisano w Poradniku matematycznym 5 (str. 1323)



$$\sin \theta = \frac{\text{przeciwprostokątna}}{\text{długość boku przeciwległego do danego kąta}} = \frac{a}{c}$$

Twierdzenie sinusów: dla dowolnego trójkąta o bokach długości a , b i c oraz kątach A , B i C ,

$$\frac{a}{\sin A} = \frac{b}{\sin B} = \frac{c}{\sin C}$$



Zastosowanie reguły sinusa do niebieskiego trójkąta na rysunku 6.30

$$\frac{r_+ + r_-}{\sin 90^\circ} = \frac{r_-}{\sin 45^\circ}$$

Ponieważ $\sin 90^\circ = 1$, więc

$$r_+ + r_- = \frac{r_-}{\sin 45^\circ}$$

Przekształcenie w celu uzyskania wyrażenia r_+

$$\begin{aligned} r_+ &= \frac{r_-}{\sin 45^\circ} - r_- = \\ &= r_- \left(\frac{1}{\sin 45^\circ} - 1 \right) \end{aligned}$$

Więc

$$\text{graniczny stosunek promieni} = \frac{r_+}{r_-} = \left(\frac{1}{\sin 45^\circ} - 1 \right) = 0,414$$

Jest to najmniejsza wartość stosunku promienia struktury NaCl, w której stykają się kationy i aniony.

Zakresy możliwych stosunków promieni dla różnych geometrii podano w tabeli 6.6. Korzystając z tych wartości, można przewidzieć strukturę związku na podstawie stosunku promieni jego jonów. Nazywa się to **regułą stosunków promieni**.

Tabela 6.6. Przewidywania strukturalne na podstawie reguły stosunku promienia

Stosunek promieni	Liczba koordynacyjna	Otoczenie wokół kationu
<0,155	2	Liniowe
0,155–0,225	3	Trygonalne
0,225–0,414	4	Tetraedryczne
0,414–0,732	6	Oktaedryczne
0,732–1,000	8	Sześcienne
>1,000	12	Kubooktaedryczne

Graniczny stosunek promieni dla geometrii tetraedrycznej jest obliczony w przykładzie 6.5. Czy reguła stosunków promieni działa? Promienie jonowe typowych kationów i anionów podano w tabelach 6.4 i 6.5. Dla NaCl stosunek promienia wynosi

$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{r(\text{Na}^+)}{r(\text{Cl}^-)} = \frac{102 \text{ pm}}{181 \text{ pm}} = 0,56$$

Mieści się to w przedziale dla geometrii oktaedrycznej sześciokoordynacyjnej, co jest zgodne ze strukturą przyjętą dla NaCl. W tym przypadku teoretyczne przewidywanie reguły stosunku promieni odpowiada obserwacji eksperymentalnej. Inny przykład opisano w przykładzie 6.6.

Pomimo sukcesów w powyższym przypadku zasada współczynnika promienia nie zawsze działa. Jony nie są tak naprawdę twardymi kulami ani nie mają stałych promieni. W wielu tzw. związkach jonowych zachodzą także istotne oddziaływania kowalencyjne, które mogą mieć wpływ na przyjętą strukturę.

Jednakże reguła stosunku promieni zapewnia szybki i łatwy sposób przewidywania struktury związku i ma rozsądny wskaźnik powodzenia.



Przykład 6.5. Graniczne współczynniki promieni

Jaki jest graniczny stosunek promieni dla geometrii czworosiennej wokół jonu dodatniego?

Sposób rozwiązywania

Narysuj część czworoscianu tak, aby aniony na wierzchołkach się stykały. Kation znajduje się w środku czworoscianu. Skonstruuj trójkąt prostokątny ze środka czworoscianu o długościach wyrażonych w kategoriach r_+ i r_- .

Skorzystaj z twierdzenia sinusów, aby obliczyć graniczny stosunek promieni.

Rozwiązanie

Korzystając z twierdzenia sinusów

$$\frac{r_+ + r_-}{\sin 90^\circ} = \frac{r_-}{\sin 54,8^\circ}$$

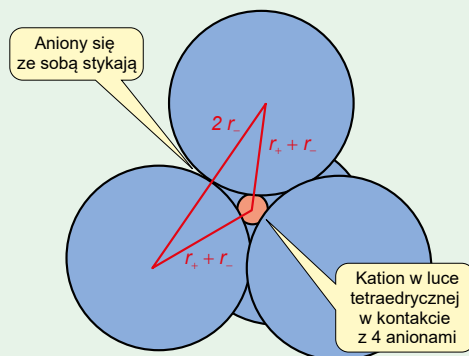
$54,8^\circ$ to połowa kąta czworosiennego wynoszącego $109,5^\circ$.
Ponieważ $\sin 90^\circ = 1$, to

$$r_+ + r_- = \frac{r_-}{\sin 54,8^\circ}$$

Przekształcenie w celu uzyskania wyrażenia r_+

$$\begin{aligned} r_+ &= \frac{r_-}{\sin 54,8^\circ} - r_- = \\ &= r_- \left(\frac{1}{\sin 54,8^\circ} - 1 \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Graniczny stosunek promieni} &= \frac{r_+}{r_-} = \left(\frac{1}{\sin 54,8^\circ} - 1 \right) = \\ &= 0,225 \end{aligned}$$



Aniony się ze sobą stykają

Kation w łuce tetraedycznej w kontakcie z 4 anionami

Ten trójkąt jest połową trójkąta z powyższego rysunku



Połowa kąta w tetraedrze $109,5^\circ$

→ Spróbuj sam

Jaki jest graniczny stosunek promieni dla płaskiej geometrii trygonalnej wokół kationu? Skomentuj jego wartość.



Przykład 6.6. Reguła stosunków promieni

Jaki jest stosunek promienia jonów w CsCl? Czy struktura CsCl jest zgodna z regułą stosunków promieni?

Sposób rozwiązywania

Oblicz r_+/r_- dla CsCl, korzystając z danych z tabel 6.4 i 6.5 (str. 290).

Skorzystaj z Tabeli 6.6 (str. 292), aby określić, jaką geometrię przewiduje reguła stosunków promienia

Rozwiązanie

$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{r(\text{Cs}^+)}{r(\text{Cl}^-)} = \frac{167 \text{ pm}}{181 \text{ pm}} = 0,92$$

Mieści się to w zakresie przewidzianym dla liczby koordynacyjnej wynoszącej osiem i geometrią sześcienną, co jest zgodne z obserwowaną strukturą dla CsCl (pierwotna sieć sześcienna złożona z jonów Cl^- z jonami Cs^+ w środkach sześcianów – rys. 6.25, str. 285). Struktura CsCl jest zgodna z zasadą stosunku promieni

→ Spróbuj sam

Tlenek magnezu, MgO, przyjmuje strukturę chlorku sodu. Czy MgO jest zgodny z regułą stosunków promieni?

» Zmiana entalpii reakcji między pierwiastkami w ich stanach standardowych, w wyniku której powstaje jeden mol związku w jego stanie standardowym, nazywana jest zmianą entalpii tworzenia (rozdz. 13.3).

6

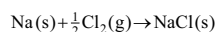
i Prawo Hessa mówi, że jeśli reakcja przebiega w kilku etapach, ΔH^\ominus reakcji będzie równe sumie zmian entalpii w poszczególnych etapach. Oznacza to, że całkowita zmiana entalpii procesu jest niezależna od liczby etapów lub rodzaju ścieżki, po której przebiega reakcja, pod warunkiem, że stan początkowy i końcowy są w każdym przypadku takie same. Więcej szczegółów można znaleźć w rozdziale 13.3.

i Zmiana entalpii atomizacji Na jest identyczna ze zmianą entalpii sublimacji Na. Zmiana entalpii atomizacji cząsteczki dwuatomowej, takiej jak Cl_2 , jest równa połowie entalpii dysocjacji wiązania Cl-Cl.

Σ Wielkość oznacza wartość liczbową bez znaku.

Cykle Born-Habera i entalpia sieci

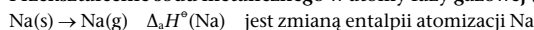
Metaliczny sód reaguje gwałtownie z gazowym chlorem, dając jony związek chlorek sodu (Na^+Cl^-). Eksperymentalnie stwierdzono, że standardowa zmiana entalpii reakcji



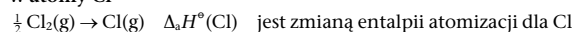
wynosi $-411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Jest to **zmiana entalpii tworzenia** chlorku sodu [$\Delta_f H^\ominus(\text{NaCl})$], ponieważ jeden mol chlorku sodu powstaje w reakcji między pierwiastkami w ich stanach standardowych.

Można sobie wyobrazić tę reakcję zachodzącą w pięciu odrębnych etapach.

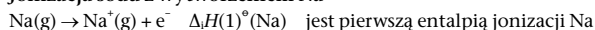
Etap 1 Przekształcenie sodu metalicznego w atomy fazy gazowej (atomizacja)



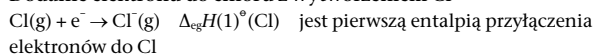
Etap 2 Rozzerwanie wiązania Cl-Cl w celu przekształcenia cząsteczek Cl_2 w atomy Cl



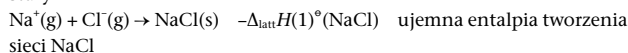
Etap 3 Jonizacja sodu z wytworzeniem Na^+



Etap 4 Dodanie elektronu do chloru z wytworzeniem Cl^-

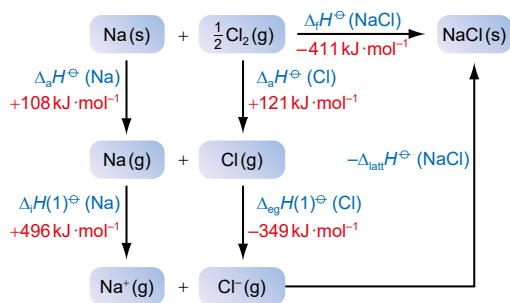


Etap 5 Połączenie jonów gazowych w celu utworzenia struktury w stanie stałym

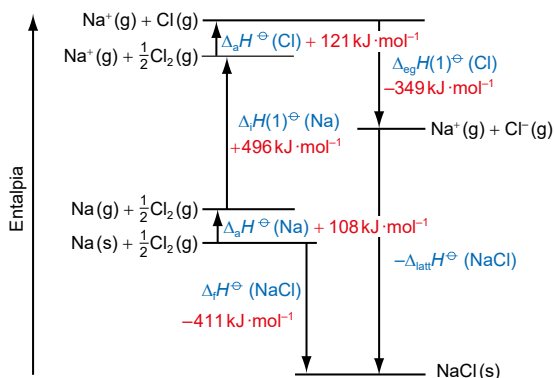


Łącznie te zmiany entalpii tworzą cykl entalpii zwany **cyklem Born-Habera**. Cykl Born-Habera dla NaCl pokazano w dwóch postaciach na rysunku 6.31.

(a) Cykl wg prawa Hessa



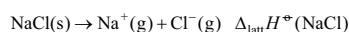
(b) Wykres poziomego entalpii



Rys. 6.31. Cykl Born-Habera dla zmiany entalpii tworzenia NaCl. Cykl Born-Habera jest pokazany w dwóch postaciach: (a) lepiej widoczne różne zaangażowane składniki i przedstawione zmiany entalpii między nimi, (b) pokazane wielkości zmian entalpii w skali

Reakcja sodu i chloru nie przebiega według etapów w ściśle określonej kolejności, ale można zastosować prawo Hessa do obliczenia zmiany entalpii w każdym z poszczególnych etapów, pod warunkiem że znane są pozostałe etapy.

Zmiana entalpii o największej wielkości w cyklu Borna–Habera podczas tworzenia NaCl polega na tworzeniu sieci jonowej z jonów gazowych. Jest to ujemna entalpia sieci NaCl, ponieważ entalpia sieci jest zmianą entalpii konwersji jednego mola ciała stałego jonowego w jony gazowe, to znaczy



$\Delta_{\text{latt}}H^\ominus(\text{NaCl})$ jest silnie endotermiczna ze względu na oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy jonami w substancji stałej. Człon $-\Delta_{\text{latt}}H^\ominus(\text{NaCl})$ w cyklu Borna–Habera pokazuje, że tworzenie chlorku sodu z sodu i chloru jest reakcją egzotermiczną.

Ogólnie rzecz biorąc, entalpia sieci dla związku A_xB_y jest zmianą entalpii procesu z równania 6.4



Możesz zastosować prawo Hessa do cyklu Borna–Habera na rysunku 6.31, aby obliczyć wartość entalpii sieci. Zmiana entalpii tworzenia NaCl jest wyrażona wzorem

$$\Delta_f H^\ominus(\text{NaCl}) = \Delta_a H^\ominus(\text{Na}) + \Delta_f H(1)^\ominus(\text{Na}) + \Delta_a H^\ominus(\text{Cl}) + \Delta_{\text{eg}} H(1)^\ominus(\text{Cl}) - \Delta_{\text{latt}} H^\ominus(\text{NaCl})$$

Przekształcając to równanie, można uzyskać wyrażenie na entalpię sieci dla NaCl

$$\Delta_{\text{latt}} H^\ominus(\text{NaCl}) = -\Delta_f H^\ominus(\text{NaCl}) + \Delta_a H^\ominus(\text{Na}) + \Delta_f H(1)^\ominus(\text{Na}) + \Delta_a H^\ominus(\text{Cl}) + \Delta_{\text{eg}} H(1)^\ominus(\text{Cl})$$

Korzystając z wartości z rysunku 6.31

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{latt}} H^\ominus(\text{NaCl}) &= -(-411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 108 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 496 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + \\ &+ 121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-349 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = \\ &= +787 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Cykl Borna–Habera bromku sodu skonstruowano w przykładzie 6.7 i wykorzystano do obliczenia entalpii sieci tego związku.

6

i Entalpię sieci definiuje się jako zmianę entalpii zachodzącą, gdy mol stałego ciała jonowego przekształca się w jony gazowe. Niektóre książki definiują entalpię sieci jako zmianę entalpii podczas przekształcania jonów gazowych w jeden mol jonowej substancji stałej. Daje to tę samą liczbę, ale z przeciwnym znakiem.

i W cyklu Borna–Habera wszystkie człony są zmianami entalpii. Czasami zamiast zmian entalpii w cyklach Borna–Habera stosuje się zmiany energii wewnętrznej (ΔU), ponieważ te wartości są często łatwiej dostępne. Różnice pomiędzy ΔH a ΔU są zwykle niewielkie, zatem nie mają one większego znaczenia, chyba że w przypadku bardzo dokładnych obliczeń. Zależność pomiędzy ΔH a ΔU omówiono szerzej w rozdziale 13.5.



Przykład 6.7. Cykl Borna–Habera

Wykorzystaj dane z rysunku 6.31 (str. 294) i dane podane poniżej, aby obliczyć entalpię sieci NaBr.

$$\Delta_f H^\ominus(\text{NaBr}) = -361 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_a H^\ominus(\text{Br}) = +112 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

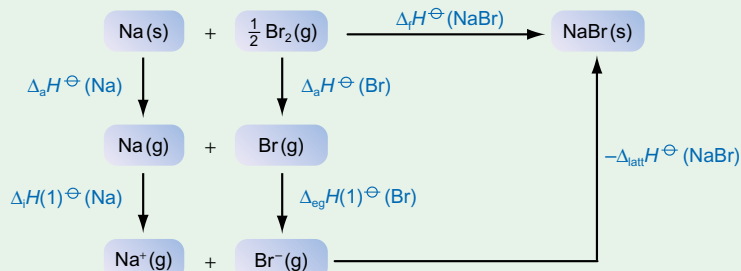
$$\Delta_{\text{eg}} H(1)^\ominus(\text{Br}) = -325 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Sposób rozwiązywania

Narysuj cykl Borna–Habera powstawania NaBr. Podczas wpisywania wartości należy zwrócić uwagę na znaki zmian entalpii.



Rozwiązanie



$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus(\text{NaBr}) &= \Delta_a H^\ominus(\text{Na}) + \Delta_i H(1)^\ominus(\text{Na}) + \Delta_a H^\ominus(\text{Br}) + \Delta_{\text{eg}} H(1)^\ominus(\text{Br}) - \Delta_{\text{latt}} H^\ominus(\text{NaBr}) \\ \Delta_{\text{latt}} H^\ominus(\text{NaBr}) &= -\Delta_r H^\ominus(\text{NaBr}) + \Delta_a H^\ominus(\text{Na}) + \Delta_i H(1)^\ominus(\text{Na}) + \Delta_a H^\ominus(\text{Br}) + \Delta_{\text{eg}} H(1)^\ominus(\text{Br}) = \\ &= -(-361 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 108 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 496 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 112 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-325 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = \\ &= +752 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

→ Spróbuj sam

Skorzystaj z danych przedstawionych na rysunku 6.31 i danych podanych poniżej, aby obliczyć entalpię sieci dla CaCl_2 .

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\ominus(\text{CaCl}) &= -796 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & \Delta_f H(1)^\ominus(\text{Ca}) &= +590 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_a H^\ominus(\text{Ca}) &= +178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & \Delta_f H(2)^\ominus(\text{Ca}) &= +1145 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$



Podsumowanie

- Liczby koordynacyjne i struktury związków jonowych można przewidzieć za pomocą reguły stosunków promieni, chociaż nie zawsze metoda ta jest wiarygodna, ponieważ w tym modelu zakłada się, że jony są twardymi kulami o stałych promieniach.
- Prawo Hessa umożliwia określenie zmian entalpii za pomocą cykli Borna–Habera.
- Entalpia sieci dla związku $A_x B_y$ jest zmianą entalpii procesu

$$A_x B_y (\text{s}) \rightarrow x A^{y+} (\text{g}) + y B^{x-} (\text{g})$$
- W cyklu Borna–Habera zmianą entalpii o największej wielkości jest zwykle entalpia sieci.



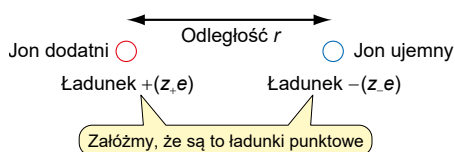
Zadania 12–13 na końcu tego rozdziału (str. 305) dotyczą tych zagadnień.

6.6. Obliczanie energii sieci

Cykle Borna–Habera umożliwiają określenie wartości entalpii sieci na podstawie danych eksperymentalnych. Przydatna jest również możliwość obliczenia entalpii sieci bez konieczności znajomości innych danych termodynamicznych. W modelu jonowym zmiana energii, gdy jony gazowe łączą się, tworząc jonowe ciało stałe, wynika z oddziaływań elektrostatycznych między jonami. Uwzględniając wszystkie oddziaływania elektrostatyczne występujące w ciele stałym jonowym, można uzyskać teoretyczną wartość energii sieci.



W obliczeniach opisanych w tym rozdziale są podane zmiany energii wewnętrznej (ΔU), a nie zmiany entalpii (ΔH). W rozdziale 13.5 opisano sposób przeliczania energii wewnętrznych na entalpie, ale ponieważ różnice są stosunkowo małe, w tym rozdziale są one ignorowane.



Energia sieci jest różnicą energii potencjalnej między jonami znajdującymi się w większej odległości np. w fazie gazowej. Zmianę energii wewnętrznej (w temperaturze 0 K), gdy dwa jony o ładunkach $+z_1$ i $-z_2$ zostaną przeniesione z nieskończonej odległości na odległość r , ujęto w równaniu 6.5.

$$\Delta U = \frac{-z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.5)$$

gdzie z_1 i z_2 to dodatnie liczby całkowite, równe ładunkom jonów, e to ładunek elektronu ($1,6022 \times 10^{-19}$ C), r to odległość między jonami (w metrach), a ϵ_0 to przenikalność próżni. Ta ostatnia jest stałą podstawową o wartości $8,8542 \cdot 10^{-12} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. W wyrażeniu tym zakłada się, że jony są ładunkami punktowymi.

W kryształach zachodzi wiele milionów oddziaływań pomiędzy parami jonów. Te pomiędzy kationami i anionami są przyciągające, natomiast te pomiędzy jonami o tym samym ładunku są odpychające. Aby uwzględnić wszystkie te interakcje, wprowadzono termin zwany **stałą Madelunga** A , co dało równanie 6.6. To równanie zawiera również stałą Avogadro, tak że ΔU staje się wielkością molową

$$\Delta U = \frac{-AN_A z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.6)$$

Energia sieci jest ujemną energią potencjalną, to znaczy

$$\text{Energia sieci} = \Delta_{\text{latt}} U = \frac{AN_A z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.7)$$

Wartość stałej Madelunga zależy od struktury związku. Dla struktury chlorku sodu A wynosi 1,7476, a wartości A dla pozostałych struktur podano w tabeli 6.7. Obliczanie stałej Madelunga dla chlorku sodu przedstawiono w ramce 6.6.

Wyrażenie w równaniu 6.7 byłoby dokładne, gdyby wszystkie jony były ładunkami punktowymi. W rzeczywistości nie jest to prawdą, co oznacza, że należy uwzględnić także dodatkowe siły krótkiego zasięgu pomiędzy jonami. Siły te powstają w wyniku odpychania pomiędzy nakładającymi się chmurami elektronów i rosną gwałtownie wraz ze spadkiem r .

Tabela 6.7 Wartości stałych Madelunga dla popularnych struktur

Struktura krystaliczna	A
Chlorek sodu (NaCl)	1,7476
Fluoryt (CaF ₂)	2,5194
Sfaleryt (ZnS)	1,6381
Wurcyt (ZnS)	1,6413
Rutył (TiO ₂)	2,385
Chlorek cezu (CsCl)	1,7627

$$e = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\epsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$



Ramka 6.6. Wyznaczanie stałej Madelunga

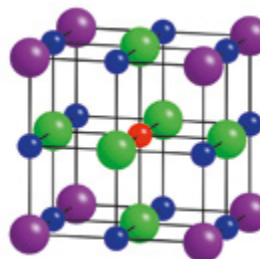
Komórkę elementarną struktury NaCl pokazano na rysunku 6.20 (str. 280). Pokazano ją ponownie obok, chociaż w tym przypadku jony w różnych odległościach od czerwonego centralnego jonu sodu są pokazane w różnych kolorach.

Zacznij od czerwonego jonu Na^+ w środku komórki elementarnej i rozważ jego interakcję ze wszystkimi innymi jonami w strukturze. Najbliższymi sąsiadami jest sześć zielonych jonów chlorkowych, które leżą w odległości r . Korzystając z równania 6.5, oddziaływania tych jonów z centralnym jonem Na^+ dają przyciągającą energię ΔU_1 , która jest określona wzorem

$$\Delta U_1 = 6 \cdot \frac{-(1 \cdot 1)e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -6 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Kolejnymi najbliższymi sąsiadami są jony sodu zabarwione na niebiesko. Jest dwanaście takich jonów, każdy na krawędzi komórki elementarnej, i leżą one w odległości $(2^{1/2})r$ od

NaCl



- 6 Cl⁻ ions (nearest neighbours to central Na⁺ ion)
- 12 Na⁺ ions (second nearest neighbours)
- 8 Cl⁻ ions (third nearest neighbours)

centralnego jonu Na^+ . (Możesz wykazać, że odległość wynosi $(2^{1/2})r$, korzystając z twierdzenia Pitagorasa). Interakcje pomiędzy centralnym jonem Na^+ a tymi jonami Na^+ dają energię odpychania ΔU_2 , która jest określona wzorem

$$\Delta U_2 = 12 \cdot \frac{+(1 \cdot 1)e^2}{4\pi\epsilon_0(2)^{1/2}r} = \frac{12}{(2)^{1/2}} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Następnym zestawem najbliższych jonów są jony chlorkowe, zabarwione na fioletowo. Jest osiem takich jonów, każdy umieszczony na wierzchołku komórki elementarnej i leżą one w odległości $(3^{1/2})r$ od atomu centralnego. Razem dają one atrakcyjną energię ΔU_3 , która jest określona wzorem

$$\Delta U_3 = 8 \cdot \frac{-(1 \cdot 1)e^2}{4\pi\epsilon_0(3)^{1/2}r} = \frac{-8}{(3)^{1/2}} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Trzy składniki energii ΔU_1 , ΔU_2 i ΔU_3 odpowiadają za wszystkie jony w komórce elementarnej, ale na tym interakcje się nie kończą. Inne składniki oblicza się w podobny sposób, korzystając z sąsiednich komórek elementarnych.

Całkowita energia ΔU jest sumą wszystkich składników ΔU_n , od $n = 1$ do $n = \infty$. Energię podaje wyrażenie z równania 6.8, gdzie tylko pierwsze trzy składniki, ΔU_1 , ΔU_2 i ΔU_3 , zostały wyraźnie zapisane

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \dots \\ &= \frac{-6e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{+12e^2}{4\pi\epsilon_0(2)^{1/2}r} + \frac{-8e^2}{4\pi\epsilon_0(3)^{1/2}r} + \dots \\ &= \left(6 - \frac{12}{(2)^{1/2}} + \frac{8}{(3)^{1/2}} - \dots \right) \left(\frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \end{aligned} \quad (6.8)$$

Zatem pierwsze trzy składniki stałej Madelunga A dla NaCl wynoszą:

$$A = 6 - \frac{12}{(2)^{1/2}} + \frac{8}{(3)^{1/2}}$$

Składniki mają naprzemienny znak i wszystkie mają dużą, choć generalnie malejącą wielkość. Aby uzyskać rzeczywistą wartość stałej Madelunga, która dla struktury NaCl wynosi 1,7476, należy uwzględnić dużą liczbę składników.

→ Spróbuj sam

Narysuj fragment struktury NaCl, w którym komórka elementarna jest wysunięta ze środka, i wykorzystaj go do zidentyfikowania kolejnego zestawu jonów najbliższej centralnego jonu Na^+ . Użyj liczby tych jonów i ich odległości od centralnego jonu Na^+ , aby obliczyć czwarty człon stałej Madelunga dla NaCl.

Określenie energii odpychania, E_{rep} , jest podane w równaniu 6.9

$$E_{\text{rep}} = \frac{B}{r^n} \quad (6.9)$$

gdzie zarówno B , jak i n są stałymi. Stała n nazywana jest wykładnikiem Borna. Po uwzględnieniu energii odpychania równanie 6.7 przekształca się w równanie 6.10, które jest zwane równaniem Borna–Landégo.

$$\Delta_{\text{latt}} U = \frac{AN_A z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (6.10)$$

Wykładnik Borna n można wyznaczyć doświadczalnie na podstawie ściślności ciała stałego, która jest związana ze zmianami energii sieci pod wpływem przyłożonego ciśnienia. Przybliżoną wartość wykładnika Borna dla konkretnego związku można przewidzieć na podstawie elektronicznej konfiguracji jonów. Wartości n dla różnych jonów podano w tabeli 6.8.

Tabela 6.8. Wartości wykładnika Borna n dla różnych jonów*

Konfiguracja elektronowa jonu	Przykłady kationów	Przykłady anionów	n
[He]	Li^+ , Be^{2+}	H^-	5
[Ne]	Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}	F^- , O^{2-} , N^{3-}	7
[Ar] lub [Ar] $3d^{10}$	K^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+}	Cl^- , S^{2-}	9
[Kr] lub [Kr] $3d^{10}$	Rb^+ , Sr^{2+} , Cd^{2+}	Br^- , Se^{2-}	10
[Xe] lub [Xe] $3d^{10}$	Cs^+ , Ba^{2+} , Hg^{2+}	I^- , Te^{2-}	12

* Dla związku XY ogólna wartość n jest podana jako średnia wartości kationu i anionu.

Kiedy dwa jony w związku mają tę samą wartość n , jest to również wartość dla związku. Na przykład n wynosi 7 zarówno dla Na^+ , jak i F^- , więc dla NaF $n = 7$. Jeśli jony nie mają tych samych wykładników Borna, związek przyjmuje średnią wartość jonów.

Jon Na^+ ma $n = 7$, a jon Cl^- $n = 9$, więc dla NaCl

$$n = \frac{7+9}{2} = 8$$

Korzystanie z równania Borny-Landégo

Do obliczenia teoretycznej energii sieci NaCl można użyć równania Borny-Landégo (równanie 6.10).

Dla NaCl $r = 281,5$ pm, $z_+ = 1$, $z_- = 1$, $A = 1,7476$ i $n = 8$.

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{latt}}U &= \frac{(1,7476) \cdot (6,02217 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \cdot (1) \cdot (1) \cdot (1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{4 \cdot \pi \cdot (8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}) \cdot (281,5 \cdot 10^{-12} \text{ m})} \cdot \left(1 - \frac{1}{8}\right) = \\ &= +754700 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &= +754,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Można to porównać z wartością $+787 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dla entalpii sieci obliczoną na podstawie danych eksperymentalnych przy użyciu cyklu Borny-Habera na str. 295. Zgodność pomiędzy wartością teoretyczną podaną przez równanie Borny-Landégo a wartością eksperymentalną jest stosunkowo dobra. Sugeruje to, że teoria równania Borny-Landégo jest dobrym sposobem na opisanie wiązań jonowych, przynajmniej w tym przypadku.

Równanie Borny-Landégo zostało użyte w Przykładzie 6.8 do obliczenia entalpii sieci tlenku magnezu.



Przykład 6.8. Korzystanie z równania Borny-Landégo

Użyj równania Borny-Landégo, aby obliczyć energię sieci MgO , która przyjmuje strukturę NaCl z odległością Mg-O wynoszącą $210,9$ pm.

Sposób rozwiązywania

Równanie Borny-Landégo podano w równaniu 6.10.

Wyznacz wykładnik Borny n dla MgO na podstawie wartości dla jonów podanych w tabeli 6.8. Sprawdź wartość stałej Madelunga dla MgO w tabeli 6.7 (str. 298).

Rozwiązanie

$$\Delta_{\text{latt}}U = \frac{AN_A z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

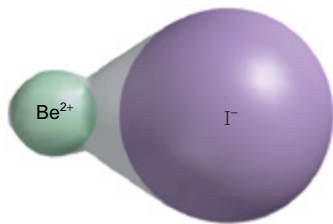
Obydwa Mg^{2+} i O^{2-} mają konfigurację elektronową $[\text{Ne}]$. Z tabeli 6.8 wynika, że oba mają wykładniki Borny $n = 7$, więc jest to również wartość dla MgO .

Dla MgO (z tabeli 6.7) $A = 1,7476$, $z_+ = 2$ i $z_- = 2$. Umieszczenie tych wartości w równaniu 6.10 daje:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{latt}}U &= \frac{(1,7476) \cdot (6,02217 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \cdot (2) \cdot (2) \cdot (1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{4 \cdot \pi \cdot (8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}) \cdot (210,9 \cdot 10^{-12} \text{ m})} \cdot \left(1 - \frac{1}{7}\right) = \\ &= +3,947 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = +3947 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



>> Pojęcia: charakter jonowy i kowalencyjny wprowadzono na str. 174.



Rys. 6.32. Mały kation Be^{2+} polaryzuje duży anion I^- , przyciągając do siebie gęstość elektronową, pokazaną jako powierzchnia graniczna w kolorze szarym

Energia ta jest znacznie większa niż energia sieci NaCl. Różnica ta wynika głównie z wyższych ładunków jonów w MgO.

→ **Spróbuj sam**

Oblicz energię sieci dla CsCl, biorąc pod uwagę, że najbliższa odległość Cs–Cl wynosi 348,1 pm.

Odstępstwa od modelu jonowego

W przypadku NaCl energia sieci obliczona z równania Borna–Landégo jest bliska wartości eksperymentalnej uzyskanej z cyklu Borna–Habera. Sugeruje to, że model jonowy jest dobrym opisem wiązań w NaCl. Jednakże żaden związek nie jest całkowicie jonowy. Nawet w NaCl dodatni ładunek kationów Na^+ zmniejszała sferyczne chmury elektronów anionów Cl^- , prowadząc do pewnego stopnia charakteru kowalencyjnego wiązań.

Mówi się, że atomy lub jony, których chmury elektronowe łatwo ulegają zniekształceniu, są **polaryzowalne**. Duże aniony są bardziej polaryzowalne niż małe aniony, ponieważ gęstość elektronów zewnętrznych powłok znajduje się dalej od jądra, a zatem jest przez nie mniej kontrolowana. Natomiast małe kationy o dużych ładunkach, takie jak Be^{2+} i Al^{3+} , silnie **polaryzują** i mają tendencję do wywoływania zniekształceń w anionach. Takie kationy mają dużą gęstość ładunku. Związki zawierające małe, silnie naładowane kationy i duże, polaryzowalne aniony mają zwykle najwyższy stopień polaryzacji. Prowadzi to do wysokiego stopnia charakteru kowalencyjnego wiązań. Polaryzację anionów pokazano na rysunku 6.32.

W przypadku związków jonowych o dużym charakterze kowalencyjnym równanie Borna–Landégo zaniża energię sieci, a rzeczywiste wartości uzyskane z cyklu Borna–Habera są znacznie większe. Oznacza to, że równanie Borna–Landégo można zastosować jako sposób oszacowania stopnia, w jakim związek jest jonowy. Im wartość równania Borna–Landégo jest bliższa wartości z cyklu Borna–Habera, tym bardziej jonowy jest związek. Na przykład różnica energii sieci obliczona z równania Borna–Landégo dla jonów fluorku srebra(I) mieści się w granicach $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ wartości określonej eksperymentalnie za pomocą cyklu Borna–Habera. Natomiast energia sieci obliczona z równania Borna–Landégo dla jodku srebra(I) jest prawie $200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ niższa niż określona za pomocą cyklu Borna–Habera. Różnice te odzwierciedlają bardziej polaryzowalny charakter dużych anionów jodkowych i pokazują, że jodek srebra(I) ma większy charakter kowalencyjny niż fluorek srebra(I).

Równanie Kapustinskiego

Równanie Borna–Landégo daje dobre przewidywania energii sieci dla wielu związków jonowych. Stosowanie go ma jednak wadę, ponieważ zarówno stała Madelunga, jak i odległość międzyjonowa r wymagają szczegółowej wiedzy o strukturze, która może nie być dostępna. Rosyjski chemik Anatolij Kapustinskii zauważył, że po podzieleniu stałej Madelunga A przez liczbę jonów w jednostce wzoru związku (ν) uzyskuje się bardzo podobne wartości dla szerokiej gamy struktur. Wartość A/ν nieznacznie wzrasta wraz z liczbą koordynacyjną, a także separacją międzyjonową i że te dwa czynniki w dużej mierze się znoszą. Używając średniej wartości wykładnika Borna n , łącząc wszystkie stałe w celu uzyskania jednej stałej k i zakładając, że odległość międzyjonowa jest sumą dwóch promieni jonowych ($r_+ + r_-$), równanie Borna–Landégo można uprościć do wyrażenia podanego w równaniu 6.11. Jest to **równanie Kapustinskiego**

$$\Delta_{\text{latt}} U = \frac{k\nu z_+ z_-}{r_+ + r_-} \quad (6.11)$$

gdzie z_+ i z_- to dodatnie liczby całkowite określające ładunki jonów, r_+ i r_- to promienie jonów w pikometrach, v to liczba jonów w jednostce wzoru, a k to stała o wartości $107\,900 \text{ pm} \cdot \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Użycie jednostek spoza układu SI dla k pozwala na użycie wartości promieni jonowych w pikometrach, bez konieczności przeliczania ich na metry. Energię sieci $\Delta_{\text{latt}}U$ podaje się następnie bezpośrednio w $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Zastosowanie równania Kapustinskiego podano w przykładzie 6.9.



Przykład 6.9. Korzystanie z równania Kapustinskiego

Użyj równania Kapustinskiego, aby oszacować energię sieci dla NaCl i porównaj tę wartość z wartością obliczoną z równania Borna–Landégo.

Sposób rozwiązywania

Równanie Kapustinskiego podano w równaniu 6.11.

Skorzystaj z danych o promieniach jonowym z tablic 6.4 i 6.5 (str. 290).

Równanie Borna–Landégo służy do obliczenia energii sieci dla NaCl na str. 299.

Rozwiązanie

W przypadku NaCl we wzorze występują dwa jony (Na^+ i Cl^-), więc $v = 2$.

Oba jony mają pojedyncze ładunki, więc $z_+ = 1$ i $z_- = 1$.

Z tabeli 6.4 $r_+ = 102 \text{ pm}$ i z tabeli 6.5 $r_- = 181 \text{ pm}$.

Umieszczenie tych wartości w równaniu 6.10 daje

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{latt}}U &= \frac{(107900 \text{ pm} \cdot \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot 2 \cdot 1 \cdot 1}{(102 \text{ pm}) + (181 \text{ pm})} = \\ &= +763 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Dla porównania, wartość ta wynosi $+754,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ z równania Borna–Landégo, co stanowi różnicę nieco ponad 1%.

→ Spróbuj sam

Użyj równania Kapustinskiego, aby oszacować energię sieci dla MgO.

Oprócz zapewnienia prostego sposobu szacowania energii sieci, równanie Kapustinskiego umożliwia oszacowanie promieni jonowych jonów wieloatomowych, takich jak węglan i siarczan, na podstawie energii sieci ich związków. Wartości te są często nazywane promieniami termochemicznymi ze względu na sposób, w jaki zostały obliczone. Promienie termochemiczne niektórych powszechnych kationów i anionów wieloatomowych podano w tabeli 6.9.

Tabela 6.9 Promienie termochemiczne typowych kationów i anionów

Jon	Promień jonowy/pm
NH_4^+	136
OH^-	152
O_2^{2-}	167
CN^-	187
NO_3^-	200
ClO_4^-	225
CO_3^{2-}	189
SO_4^{2-}	218
PO_4^{3-}	230

» Równanie Kapustinskiego jest bardzo przydatne w przewidywaniu trendów zachowania związków jonowych. W tym celu użyjesz równania Kapustinskiego również w rozdziale 26.



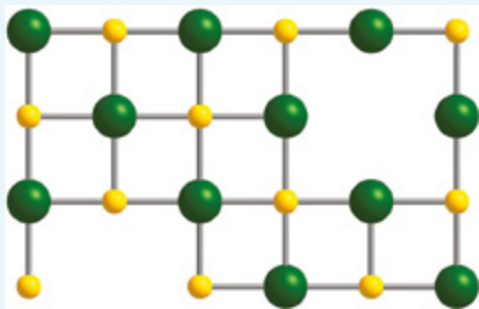
Ramka 6.7. Defekty sieci

Wszystkie struktury krystaliczne pokazane w tym rozdziale mają porządek dalekiego zasięgu, co oznacza, że możliwe jest przewidzenie położenia wszystkich innych atomów na podstawie znajomości budowy komórki elementarnej. W rzeczywistości struktury stałe nie są doskonałe i mogą wykazywać defekty w rozmieszczeniu atomów lub jonów. Kiedy defekt występuje wokół atomu lub jonu, nazywa się to defektem punktowym. Istnieją dwa główne typy defektów punktowych.

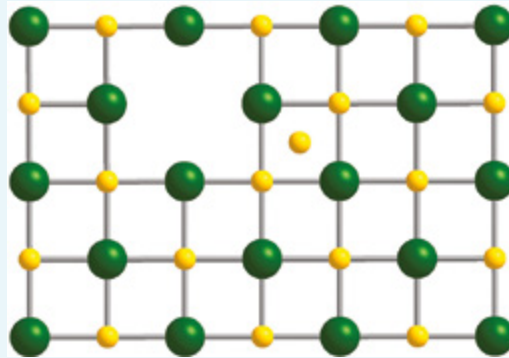
Luki (wakansy, wakanacje) występują, gdy niektóre miejsca sieci są niezajęte. W ciałach stałych jonowych defekty wakansów są również znane jako defekty Schottky'ego. Aby zachować neutralność ładunku, muszą istnieć wolne miejsca dla wszystkich typów jonów w danej jednostce. Przykłady wakansów pokazano po prawej stronie dla struktury NaCl. W przeciwieństwie do wakansów, defekty Frenkla powstają, gdy atom



lub jon przemieszcza się do luk międzywęzłowych, tworząc wadki. W ciałach stałych jonowych defekty Frenkla zazwyczaj obejmują kationy, ponieważ są one zwykle mniejsze niż aniony. Przykład defektów Frenkla pokazano po prawej stronie dla struktury NaCl. Wady punktowe mogą wpływać na właściwości ciała stałego, w tym na jego przewodność elektryczną, wytrzymałość mechaniczną i reaktywność. Ogólnie rzecz biorąc, im więcej jest defektów punktowych, tym lepsza przewodność, ponieważ jony mają większą zdolność do przemieszczania się. Chociaż większość ciał stałych jonowych uważa się za izolatory, liczba defektów wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, więc w wysokiej temperaturze niektóre ciała stałe jonowe stają się częściowo przewodnikami.



▲ Wady wakansów dla NaCl



▲ Defekty Frenkla dla NaCl

→ *Spróbuj sam*

Jak obecność defektów Schottky'ego i Frenkla wpływa na gęstość materiału?



Podsumowanie

- Energie sieci można obliczyć za pomocą równania Borna–Landégo.
- Związki zawierające polaryzowalne aniony i polaryzujące kationy mają charakter silnie kowalencyjny.
- Związki o dużym stopniu charakteru kowalencyjnego mają wyższe energie sieciowe, niż przewidywano na podstawie równania Borna–Landégo.
- W przypadku braku pełnych informacji o strukturze dobrego oszacowania energii sieci można dokonać za pomocą równania Kapustynskiego.



Zadania 14–17 na końcu tego rozdziału (str. 302) dotyczą tych zagadnień.

6.7. Przewidywanie rodzajów wiązań

Jak można przewidzieć rodzaj wiązania w związku binarnym? Jednym z kluczowych wskaźników wiązania jest elektroujemność zaangażowanych pierwiastków. W przypadku związku binarnego im większa różnica elektroujemności między pierwiastkami, tym większy charakter jonowy wiązania. Gdy elektroujemności obu pierwiastków są duże, związek ma tendencję do bycia kowalencyjnym. Ponieważ duże elektroujemności są związane z pierwiastkami bloku *p*, związki binarne bloku *p*, takie jak ClF_3 i CO_2 , są zwykle kowalencyjne, chociaż istnieją wyjątki dla niektórych cięższych pierwiastków na niskim stopniu utlenienia, takich jak jonowy związek, fluorek ołowiu(II), PbF_2 .

Gdy elektroujemności obu atomów są małe, substancja będzie stopem z wiązaniami metalicznymi.

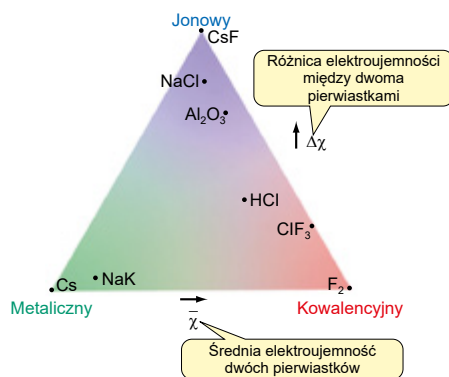
Informacje te podsumowano w trójkącie typów wiązań na rysunku 6.33. Ten typ reprezentacji graficznej został po raz pierwszy opracowany w latach trzydziestych XX wieku i czasami nazywany jest trójkątem **van Arkela-Ketelaara**, od nazwisk jego dwóch odkrywców. W trójkącie van Arkela-Ketelaara trzy rogi reprezentują skrajne wiązania metaliczne, jonowe i kowalencyjne, z cezem (Cs), fluorkiem cezu (CsF) i fluorem (F₂) umieszczonych w tych pozycjach narożnych. Średnią elektroujemność pierwiastków χ wykreślono na osi x , a różnicę elektroujemności $\Delta\chi$ na osi y . Dla cząsteczki AB

Wzór

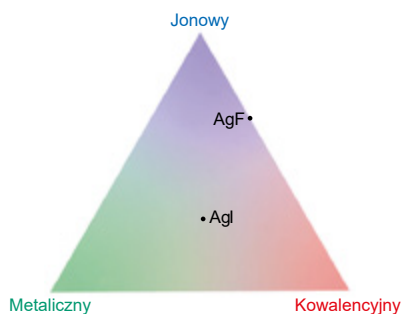
$$\bar{\chi} = \frac{\chi_A + \chi_B}{2}$$

i

$$\Delta\chi = |\chi_A - \chi_B|$$



Rys. 6.33. Trójkąt van Arkela-Ketelaara. W przypadku związku binarnego rodzaj wiązania można przewidzieć, wykreślając różnicę elektroujemności dwóch atomów w funkcji ich średniej elektroujemności



Rys. 6.34. Trójkąt van Arkela-Ketelaara pokazujący położenie AgF i AgI

Większość związków leży pomiędzy tymi skrajnościami, a ich położenie w trójkącie van Arkela-Ketelaara dobrze wskazuje na typ ich wiązania. Na przykład NaCl leży blisko narożnika jonowego, więc jest głównie jonowy, podczas gdy ClF₃ leży blisko narożnika kowalencyjnego, więc najlepiej opisać ten związek jako kowalencyjny.

Porównując entalpię sieci obliczoną z cyklu Borna-Habera z energią sieci obliczoną z równania Borna-Landégo lub równania Kapustinskiego, można dobrze

zorientować się, jak ważny jest udział kowalencyjny w wiązaniu w ciele stałym jonowym (rozd. 6.6). Na przykład zmierzona entalpia sieci dla AgF jest zbliżona do tej obliczonej z równania Borna–Landégo, co sugeruje, że model jonowy jest w tym przypadku dobrym opisem wiązania. AgF leży blisko jonowego narożnika trójkąta, co jest z tym zgodne. Dla AgI występuje znacznie słabsze dopasowanie pomiędzy zmierzonymi i obliczonymi entalpiami sieci, co sugeruje znaczący udział wiązania kowalencyjnego. Zgodnie z tym AgI leży dalej od jonowego narożnika trójkąta van Arkela–Ketelaara i bliżej narożnika kowalencyjnego. Pokazano to na rysunku 6.34.

6



Podsumowanie

- Rodzaj wiązania występującego w związku binarnym można przewidzieć, biorąc pod uwagę elektroujemność tworzących je pierwiastków.
- Można to wykazać na trójkącie van Arkela–Ketelaara, który przedstawia średnią elektroujemność pierwiastków w funkcji różnicy ich elektroujemności.

? Zadanie 18 na końcu tego rozdziału (str. 302) dotyczy tego tematu.

Powtórzenie zagadnień

Po zapoznaniu się z materiałem tego rozdziału powinieneś nabyć umiejętności, które pozwolą:

- Używać terminów alotrop, polimorf i komórka elementarna, podając przykłady każdego z nich.
- Zrozumieć różnice pomiędzy strukturami regularnymi o najgęstszym upakowaniu (ccp) i strukturami heksagonalnymi o najgęstszym upakowaniu (hcp).
- Narysować komórki elementarne i diagramy projekcji komórek dla struktur ccp, hcp, regularnych przestrzennie centrowanych (bcc) i prymitywnych struktur regularnych.
- Obliczać wydajność i gęstość pakowania.
- Opisywać wiązania w metalach, wykorzystując model swobodnych elektronów i teorię pasmową.
- Opisywać struktury związków binarnych na podstawie upakowania jednego rodzaju jonów lub atomów z drugim typem zajmującym luki śródwęzłowe.
- Przewidywać graniczny stosunek promienia dla różnych typów struktur.
- Używać reguły stosunków promieni, aby przewidzieć struktury związków jonowych.
- Obliczać entalpie sieci za pomocą cyklu Bornai–Habera.
- Wiedzieć, jak obliczyć stałą Madelunga.
- Obliczać energie sieci za pomocą równania Borna–Landégo i równania Kapustńskiego.
- Przewidywać rodzaj wiązania w związku binarnym na podstawie elektroujemności atomów.

Podstawowe równania

Definicja efektywności pakowania	$\frac{\text{objętość atomów w komórce elementarnej}}{\text{całkowita objętość komórki elementarnej}} \cdot 100$	(6.1)
Gęstość	$\rho = \frac{m}{V}$	(6.2)
Definicja stosunku promieni	$\frac{r_-}{r_+}$	(6.3)
Równanie Borna–Landégo	$\Delta_{\text{latt}} U = \frac{AN_A Z_+ Z_- e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$	(6.10)
Równanie Kapustńskiego	$\Delta_{\text{latt}} U = \frac{kvZ_+ Z_-}{r_+ + r_-}$	(6.11)

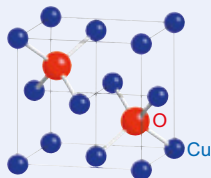
Zadania

Trudniejsze zadania zaznaczono gwiazdką*.

- Na podstawie właściwości podanych w poniższej tabeli opisz, czy każdy z pokazanych pierwiastków istnieje jako struktura molekularna, struktura sieci kowalencyjnej, czy metaliczna (rozdz. 6.0).

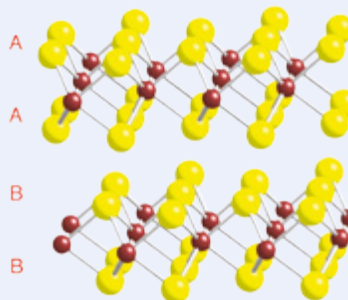
	T_m/K	T_v/K	Przewodność
Bor	2350	4270	Izolator
Fosfor (biały)	317	554	Izolator
Ołów	601	2022	Przewodnik

- Narysuj komórkę elementarną i diagram projekcji komórek dla struktury regularnej o najgęstszym upakowaniu. Ile atomów zawiera komórka elementarna? Wskaż położenie luk oktaedrycznych i tetraedrycznych (rozdz. 6.2).
- * Struktura regularna przestrzennie centrowana zawiera luki oktaedryczne. Narysuj komórkę elementarną i diagram projekcji komórki oraz zaznacz ich położenie, sprawdzając, czy całkowita liczba luk oktaedrycznych na komórkę elementarną wynosi sześć (rozdz. 6.2).
- Nikiel przyjmuje strukturę regularną o najgęstszym upakowaniu. Skorzystaj z poniższych danych, aby oszacować gęstość nikielu, biorąc pod uwagę zawartość i gęstość komórki elementarnej ($w \cdot g \cdot cm^{-3}$); rozdz. 6.2.
 $A_r(Ni) = 58,693$, promień atomowy Ni = 125 pm
- Zewnętrzny pierścień brytyjskiej monety 1-funtowej jest wykonany ze stopu nikielu i miedzi zawierającego 76% miedzi, 4% nikielu i 20% cynku. Czy jest to raczej stop substytucyjny czy też stop międzywęzłowy? (Rozdz. 6.3).
- Narysuj diagram projekcji komórek dla struktury rutylu, pokazany na rysunku 6.26 (str. 286; rozdz. 6.4).
- Poniżej pokazano komórkę elementarną tlenku miedzi. Korzystając z rysunku, określ wzór tego związku. Narysuj diagram projekcji komórek i opisz strukturę pod względem wypełnienia pozycji międzywęzłowych (rozdz. 6.4).



- Bizmutyd litu (Li_3Bi) przyjmuje strukturę regularną o najgęstszym upakowaniu sieci anionów Bi^{3-} z kationami Li^+ zajmującymi luki oktaedryczne i tetraedryczne. Narysuj diagram projekcji komórek Li_3Bi (rozdz. 6.4).
- Jodek kadmu tworzy strukturę pokazaną na rysunku 6.24 (str. 284), w której jony jodkowe są upakowane heksagonalnie, a jony Cd^{2+} zajmują połowę luk oktaedrycznych. Narysuj diagram projekcji komórek jodku kadmu (rozdz. 6.4).

- Tlenek żelaza na mieszanym stopniu utlenienia ma strukturę regularną o najgęstszym upakowaniu sieci jonów tlenkowych z jonami Fe^{2+} w jednej ósmej części luk tetraedrycznych i jonów Fe^{3+} w połowie luk oktaedrycznych. Jaki jest wzór tego związku? (Rozdz. 6.4).
- Siarczek molibdenu, MoS_2 , ma strukturę zawierającą heksagonalne warstwy jonów siarki w układzie AABBAABB, przy czym jony molibdenu zajmują pozycje międzywęzłowe pomiędzy warstwami tego samego typu (tj. AA lub BB), jak pokazano poniżej.



- Czy struktura MoS_2 opiera się na najgęstszym upakowaniu?
 - Jakie są liczby koordynacyjne i geometrie koordynacyjne kationów i anionów?
 - Zaproponuj powód, dla którego MoS_2 może być stosowany jako stały smar.
- Czy poniższe związki spełniają regułę stosunków promieni? Obserwowaną strukturę podano w nawiasach kwadratowych (rozdz. 6.5):
 - chlorek miedzi(I) [struktura sfalerytu];
 - chlorek talu(I) [struktura chlorku cezu];
 - jodek cezu [struktura chlorku cezu];
 - fluorek potasu [struktura chlorku sodu];
 - siarczek cynku [struktura sfalerytu].
 - Skonstruuj cykl Borna–Habera powstawania tlenku magnezu i, korzystając z poniższych informacji, oblicz entalpię jego sieci (rozdz. 6.5)

$\Delta_f H^\ominus(MgO)$	$-602 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_f H(1)^\ominus(Mg)$	$+738 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_f H(2)^\ominus(Mg)$	$+1451 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_a H^\ominus(Mg)$	$+147 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_a H^\ominus(O)$	$+249 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_{eg} H(1)^\ominus(O)$	$-141 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_{eg} H(2)^\ominus(O)$	$+798 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - Użyj równania Borna–Landégo do obliczenia energii sieci KF, która przyjmuje strukturę chlorku sodu z odległością K–F wynoszącą 268,4 pm (rozdz. 6.6).

15. Skorzystaj z równania Kapustinskiego i danych z tabel 6.4 i 6.5 (str. 290), aby oszacować energie sieci dla KF, KCl i KBr. Zaproponuj powód zaobserwowanego trendu (rozdz. 6.6).
16. Skorzystaj z równania Kapustinskiego i danych z tabel 6.4, 6.5 (str. 290) i 6.9 (str. 301), aby oszacować energie sieci dla CaCl_2 i CaSO_4 (rozdz. 6.6).
- 17.* Skorzystaj z poniższych danych, aby skonstruować cykle Borna–Habera dla chlorku litu i chlorku srebra i na tej podstawie wylicz entalpie sieci obu związków. Aby oszacować energie sieci chlorku litu i chlorku srebra za pomocą równania Kapustinskiego, użyj promieni jonowych Li^+ , Ag^+ i Cl^- podanych w tabelach 6.4 i 6.5 (str. 290). Porównaj wartości uzyskane w wyniku tych dwóch metod i skomentuj różnice między nimi (rozdz. 6.6).

$$\begin{aligned}\Delta H_a^\ominus(\text{Li}) &= 159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta H_a^\ominus(\text{Ag}) = 285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ \Delta H_a^\ominus(\text{Cl}) &= 121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta H_f(1)^\ominus(\text{Li}) &= 520 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta H_f(1)^\ominus(\text{Ag}) = 731 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ \Delta H_{\text{eg}}(1)^\ominus(\text{Cl}) &= -349 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta H_f^\ominus(\text{LiCl}) &= -408 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta H_f^\ominus(\text{AgCl}) = -127 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

18. Narysuj trójkąt van Arkela–Ketelaara i wykorzystaj elektroujemności pierwiastków do oszacowania pozycji KF i PbI_2 . Użyj otrzymanych pozycji, aby oszacować rodzaj wiązania w tych dwóch związkach (rozdz. 6.7).
19. Azotek galu jest półprzewodnikiem stosowanym w niebieskich diodach elektroluminescencyjnych (str. 284). Przyjmuje on strukturę wurcytu.
- Jaki jest wzór azotku galu?
 - Promienie jonowe kationów galu i anionów azotkowych podano w *Dodatku 8* (str. 1366). Czy azotek galu jest zgodny z zasadą stosunku promieni?
 - Oszacuj położenie azotku galu w trójkącie van Arkela–Ketelaara. Czy uważasz, że opis wiązania w tym związku jako jonowego jest uzasadniony?

Fragment pochodzi z książki:

Chemia Wokół Nas Tom 1

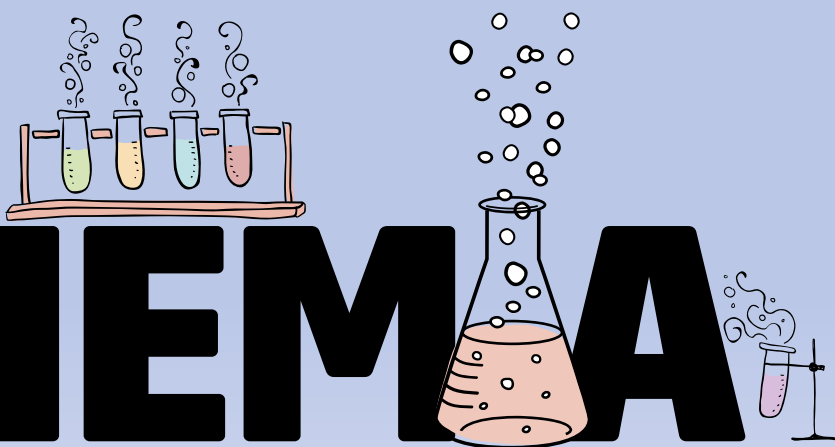
ANDREW BURROWS, JOHN HOLMAN, SIMON LANCASTER,
TINA OVERTON, ANDREW PARSONS

Wydawnictwo Naukowe PWN 2024



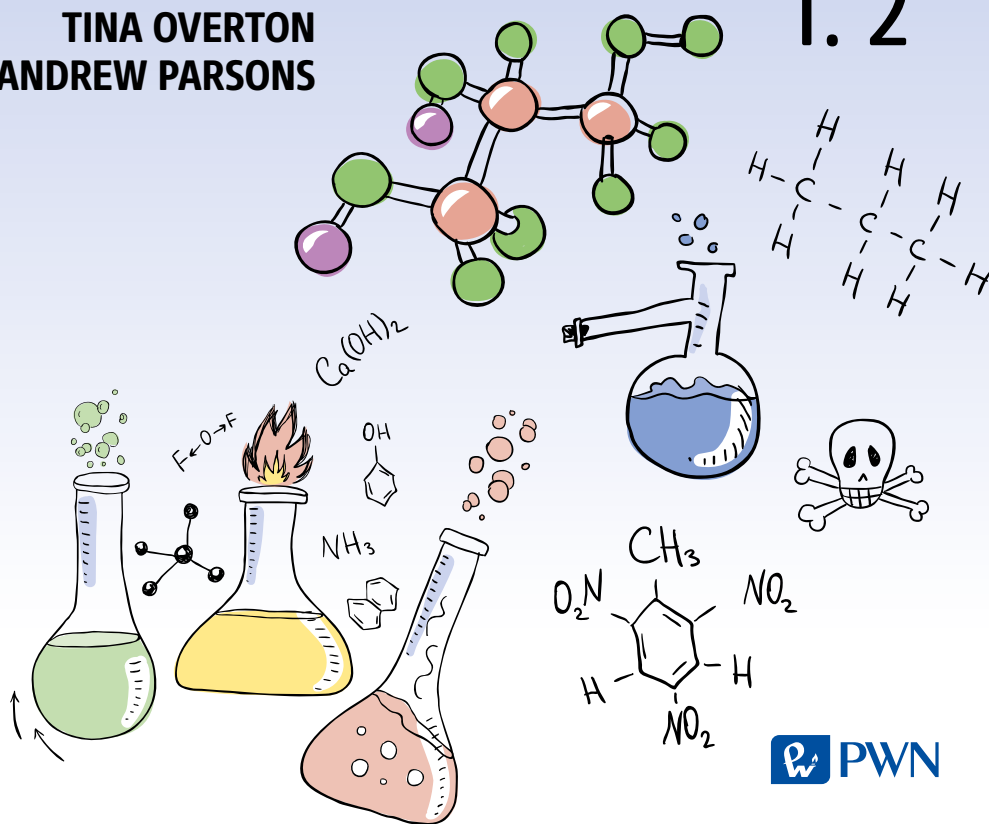
SPRAWDŹ

CHEMIA




ANDREW BURROWS
JOHN HOLMAN
SIMON LANCASTER
TINA OVERTON
ANDREW PARSONS

WOKÓŁ NAS T. 2




Spis treści tomu II

Do Czytelników	XI	11.3. Chromatografia	545
Od tłumaczy	XIII	Ramka 11.3. Monitorowanie obecności PCB w środowisku	554
Jak najlepiej wykorzystać „Chemię wokół nas”	XV	Ramka 11.4. Chromatografia gazowa z detektorem spektrometrem mas (GC-MS)	556
Podziękowania	XIX	Ramka 11.5. Chiralna HPLC	558
<hr/>			
	10. Spektroskopia molekularna	463	
	Poszukiwanie życia na Marsie	464	
10.1. Wprowadzenie do spektroskopii molekularnej	465	11.4. Analiza spektroskopowa	559
10.2. Energie molekularne i spektroskopia	468	Ramka 11.6. Analiza zawartości alkoholu a jazda pod wpływem alkoholu	560
Ramka 10.1. Częstka w jednowymiarowym pudle potencjału	469	Ramka 11.7. Pulsoksymetr	563
10.3. Ogólne zasady spektroskopii	473	11.5. Spektrometria atomowa	564
Ramka 10.2. Lasery	479	Ramka 11.8. Dlaczego temperatura jest tak ważna w emisyjnej spektrometrii atomowej?	565
10.4. Spektroskopia rotacyjna	481	Powtórzenie zagadnień	570
Ramka 10.3. Wykorzystanie spektroskopii rotacyjnej do monitorowania rodników ClO [•] w atmosferze	489	Podstawowe równania	570
10.5. Spektroskopia oscylacyjna	491	Zadania	571
Ramka 10.4. Prosty model oscylatora harmonicznego cząsteczki dwuatomowej	494	<hr/>	
Ramka 10.5. Atmosferyczne stężenia ditlenku węgla	500		12. Charakterystyka cząsteczek
Ramka 10.6. Stopnie swobody i postaci drgań normalnych	501	Zastosowanie badania proporcji izotopów do analizy soku pomarańczowego	575
10.6. Spektroskopia elektronowa	506	12.1. Spektrometria mas	577
Ramka 10.7. Spektroskopia elektronowa i kolor	507	Ramka 12.1. Metody jonizacji	579
10.7. Spektroskopia rezonansu spinowego	511	Ramka 12.2. Użycie tandemowej spektrometrii mas do badań przesiewowych noworodków	588
Ramka 10.8. Sprzężenie spinowo-spinowe w widmach NMR	519	12.2. Spektroskopia w podczerwieni	590
Ramka 10.9. Rezonans magnetyczny (MRI)	522	12.3. Spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego	598
Powtórzenie zagadnień	524	Ramka 12.3. Pomiar widma NMR	600
Podstawowe równania	525	Ramka 12.4. Natężenie pola magnetycznego a rozdzielczość	600
Zadania	526	Ramka 12.5. Przewidywanie widma ¹ H NMR	615
<hr/>			
	11. Chemia analityczna	529	
	Środki dopingujące, sport i chemia analityczna	530	
11.1. Przeprowadzanie analizy	532	12.4. Określanie struktury cząsteczki na podstawie danych z różnych technik	621
Ramka 11.1. Analityka zanieczyszczeń żywności	539	Ramka 12.6. Określanie stopnia nienasylenia	622
11.2. Analiza elektrochemiczna	540	Powtórzenie zagadnień	627
Ramka 11.2. Szybka analiza krwi za pomocą metod elektrochemicznych	543	Zadania	628
<hr/>			
	13. Energia i termochemia	633	
	Wystrelenie rakiety Ariane 5	634	
13.1. Zmiany energii w chemii: ciepło i praca	636		
Ramka 13.1. James Joule i równoważność ciepła i pracy	636		

VIII SPIS TREŚCI TOMU II

13.2. Entalpia i zmiany entalpii	641	15.3. Entalpia swobodna a stała równowagi	728
13.3. Zmiany entalpii podczas reakcji chemicznej	644	Ramka 15.3. Wyprowadzenie zależności między $\Delta_r G^\circ$ i K	729
Ramka 13.2. Porównanie paliw	651	Ramka 15.4. Smugi za samolotem odrzutowym	730
Ramka 13.3. Termochemia - przygotowania posiłków	652	15.4. Obliczanie składu mieszaniny reakcyjnej w stanie równowagi	733
13.4. Zmiana entalpii wraz z temperaturą	655	Ramka 15.5. Kreda, wapno i woda mineralna jako przykład równowagi heterogenicznej	736
Ramka 13.4. Wyprowadzenie równania Kirchhoffa	658	15.5. Wpływ warunków reakcji na wydajność i stałą K	736
13.5. Energia wewnętrzna i pierwsza zasada termodynamiki	659	15.6. Termodynamika – trzeba to rozważyć całościowo	742
Ramka 13.5. Izotermiczne rozszerzanie gazu doskonałego	660	Ramka 15.6. Termodynamika reakcji: proces Habera	743
Ramka 13.6. Nitrogliceryna: chemia materiałów wybuchowych	665	Powtórzenie zagadnień	744
13.6. Pomiar zmian energii	666	Podstawowe równania	744
Ramka 13.7. Kalorymetria, żywność i metabolizm	670	Zadania	744
Powtórzenie zagadnień	672		
Podstawowe równania	672		
Zadania	673		
<hr/>			
 14. Entropia i entalpia swobodna	677	 16. Elektrochemia	749
Fałdowanie białek	678	Przenośne źródła energii elektrycznej	750
14.1. Co to jest proces samorzutny?	679	16.1. Czym jest elektrochemia?	751
14.2. Entropia i druga zasada termodynamiki	683	16.2. Jony w roztworze	753
Ramka 14.1. Zmiana molowej entropii substancji w zależności od temperatury	686	Ramka 16.1. Ultraczysta woda i przewodnictwo	756
14.3. Trzecia zasada termodynamiki i entropie absolutne	687	16.3. Ogniwa elektrochemiczne	758
Ramka 14.2. Określanie standardowej entropii, S_{298}°	688	Ramka 16.2. Ogniwa elektrochemiczne jako przenośne źródła energii	760
Ramka 14.3. Jaka jest najniższa temperatura, jaką można osiągnąć?	691	Ramka 16.3. Pomiar wartości \mathcal{E}° w praktyce	768
14.4. Zmiany entropii podczas reakcji chemicznej	692	16.4. Termodynamika ogniwa elektrochemicznego	769
Ramka 14.4. Co się stanie, jeżeli białka nie fałdują się prawidłowo?	696	Ramka 16.4. Korozja jako proces elektrochemiczny	774
14.5. Entalpia swobodna	698	Ramka 16.5. Bioelektrochemia: komórki nerwowe i kanały jonowe	777
Ramka 14.5. Entalpia swobodna: równowaga między zmianą entalpii i zmianą entropii	700	16.5. Elektroliza	779
Ramka 14.6. Termodynamika polimeryzacji	702	Ramka 16.6. Elektroliza i akumulatory	782
Ramka 14.7. Otrzymywanie krzemu do wytwarzania krzemowych układów scalonych	705	Powtórzenie zagadnień	784
Ramka 14.8. Energetyka reakcji biochemicznych	706	Podstawowe równania	785
Ramka 14.9. Ile pracy można uzyskać z glukozy?	708	Zadania	785
14.6. Zmiany entalpii swobodnej w zależności od warunków	709		
Ramka 14.10. Otrzymywanie metali z rud	711	 17. Równowagi fazowe i roztwory	787
Powtórzenie zagadnień	713	Płyny nadkrytyczne	788
Podstawowe równania	713	17.1. Zjawiska fazowe dotyczące pojedynczych składników	789
Zadania	714	Ramka 17.1. Ciekłe kryształy	796
		17.2. Ilościowy opis przejść (przemian) fazowych	798
		Ramka 17.2. Wyprowadzenia równania Clapeyrona	801
		Ramka 17.3. Wyprowadzenie równania Clausiusa-Clapeyrona	803
		17.3. Oddziaływania międzycząsteczkowe	807
		17.4. Zjawiska fazowe w układach dwuskładnikowych	812
		Ramka 17.4. Perfluorowęglowodory i zamienniki krwi	823
		Ramka 17.5. Odwrócona osmoza i uzdatnianie wody	827
		Powtórzenie zagadnień	832
		Podstawowe równania	833
		Zadania	833
 15. Równowaga chemiczna	717		
Równowaga w oceanach	718		
15.1. Entalpia swobodna i równowaga	720		
Ramka 15.1. Równowaga rozpuszczalności	724		
15.2. Kierunek reakcji chemicznej: iloraz reakcji	725		
Ramka 15.2. Równowaga w wodzie gazowanej	727		

	18. Izomeria i stereochemia	837		19. Mechanizmy reakcji organicznych	887
	Gorzkie izomery w piwie	838		Antidotum na neurotoksyny	888
18.1.	Izomeria	839		Ramka 19.1. Jak rodziła się wiedza o mechanizmach reakcji	890
18.2.	Izomery konformacyjne	842		19.1. Podstawowe pojęcia dotyczące mechanizmów reakcji organicznych	891
	Ramka 18.1. Dla uzyskania maksimum aktywności	846		Ramka 19.2. Naturalne reakcje kaskadowe	892
	Ramka 18.2. Rysowanie pierścienia cykloheksanu	853		Ramka 19.3. Superkwasy i karbokationy	896
	Ramka 18.3. Kształt cholesterolu i jego rola w organizmie człowieka	854		Ramka 19.4. Środki przeciwnowotworowe	914
18.3.	Izomery konfiguracyjne: izomery E i Z	858		19.2. Klasyfikacja mechanizmów reakcji organicznych	919
	Ramka 18.4. Selekcja naturalna: biosynteza kwasów tłuszczowych	861		Ramka 19.5. Naturalne kwasy i zasady	926
18.4.	Izomery konfiguracyjne: izomery z centrami chiralności	863		Ramka 19.6. Naturalna kataliza kwasowo-zasadowa	929
	Ramka 18.5. Niektóre kamienie milowe dotyczące chiralności	865		Ramka 19.7. Aspiryna	932
	Ramka 18.6. Nomenklatura D i L	868		Ramka 19.8. Superklej i odciski palca	936
	Ramka 18.7. Talidomid - od złoczyńcy do bohatera	874		19.3. Selektywność reakcji	941
	Ramka 18.8. Wykorzystanie diastereoizomerów do rozdzielenia mieszaniny enancjomerów	877		Powtórzenie zagadnień	946
	Powtórzenie zagadnień	885		Zadania	947
	Zadania	885		Skorowidz	S-1

17

Równowagi fazowe i roztwory

▼ Do otrzymywania kawy bezkofeinowej używany jest nadkrytyczny ditlenek węgla.
Źródło ilustracji: PhotoDisc



W tym rozdziale odwołujemy się do następujących zagadnień:

- **Stany materii i przemiany fazowe** rozdz. 1.7, str. 48
- **Oddziaływania niekowalencyjne** rozdz. 1.8, str. 53
- **Równowaga chemiczna: do jakiego stopnia reakcja przebiegła?** rozdz. 1.9, str. 58
- **Stosowanie równania gazu doskonałego** rozdz. 8.2, str. 353
- **Mieszanki gazów** rozdz. 8.3, str. 359
- **Teoria kinetyczno-cząsteczkowa a prawa gazowe** rozdz. 8.4, str. 362
- **Entalpia swobodna** rozdz. 14.5, str. 675
- **Zmiany entalpii swobodnej spowodowane zmianami warunków zewnętrznych** rozdz. 14.6, str. 685
- **Entalpia swobodna a równowaga** rozdz. 15.1, str. 697

• Płyny nadkrytyczne

Gdy podgrzewa się ciecz w otwartym naczyniu, stopniowo zmienia się ona w parę i wyparowuje. Jeśli to podgrzewanie przeprowadzi się w zamkniętym pojemniku, ciecz paruje, zwiększając ciśnienie i gęstość pary. W końcu, gdy temperatura stale rośnie, osiąga się stan, w którym para i ciecz mają tę samą gęstość – a powierzchnia dzieląca dwie fazy zanika, jak to widzimy na rysunku 1. Taką sytuację nazywamy punktem krytycznym. Dla wody osiąga się go przy 647 K oraz 220 barów. Powyżej tych wartości temperatury oraz ciśnienia nie da się rozróżnić fazy gazowej i ciekłej, a substancję można opisać jedynie jako płynną¹. Płyny powyżej ich krytycznej temperatury i ciśnienia nazywamy płynami nadkrytycznymi.

Płyny nadkrytyczne łączą w sobie właściwości zarówno cieczy, jak i gazów. Na przykład skutecznie rozpuszczają wiele substancji (właściwość należna ciecansom), ale mają stosunkowo małą lepkość oraz są zdolne do szybkiej dyfuzji (cechy, które wiążemy z gazami). Właściwości fizyczne zmieniają się znacznie ze zmianami gęstości, którą można kontrolować przez nieznaczne zmiany ciśnienia i temperatury. W ostatnich latach płyny nadkrytyczne znalazły wiele zastosowań w chemii i są obecnie używane na skalę przemysłową.

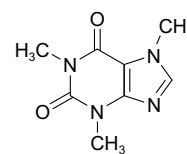
Właściwości wody nadkrytycznej są bardzo odmienne od normalnej ciekłej wody. Cząsteczki H₂O są ściśle upakowane, zachowuje się więc ona jako dobry czynnik solwatujący, ale jednocześnie jest stosunkowo mało polarnym rozpuszczalnikiem i jest zdolna rozpuszczać substancje organiczne, takie jak węglowodory. Jest tak dlatego, że chociaż poszczególne cząsteczki wody zachowują właściwości polarne, to ich szybkie ruchy nie pozwalają na zajęcie określonej pozycji względem innych cząsteczek, jak to jest w temperaturze pokojowej. W rezultacie oddziaływania dipolowe i wiązania wodorowe są znacznie mniej skuteczne. Nadkrytyczna H₂O okazuje się silnym środkiem utleniającym i bywa używana do usuwania

zanieczyszczeń środowiska i odkażania zanieczyszczonych materiałów. Ma jednak też silne właściwości korodujące i ta właściwość, wraz z wysoką temperaturą oraz ciśnieniem koniecznymi do jej wytworzenia, oznacza potrzebę użycia bardzo specjalistycznych (i kosztownych) urządzeń, gdy chce się ją stosować.

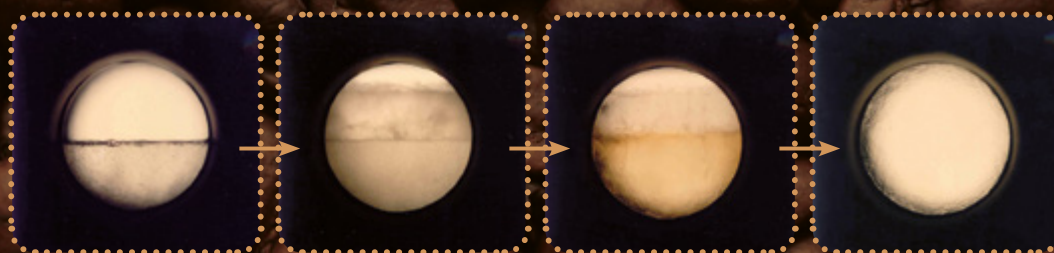
Bardziej rozpowszechnionym płynem nadkrytycznym jest ditlenek węgla. Ciekły CO₂ nie istnieje przy ciśnieniu atmosferycznym, ale gaz można skroplić pod ciśnieniem ponad 5 barów. Staje się nadkrytyczny ponad 304 K oraz 73,8 bara: temperatura i ciśnienie są znacznie niższe od tych wymaganych dla nadkrytycznej H₂O. Jednym z pierwszych zastosowań nadkrytycznego CO₂ była ekstrakcja substancji smakowych i zapachowych z środków spożywczych. Wielu ludzi lubi smak kawy, ale woli nie spożywać kofeiny. Kawę bezkofeinową produkowano uprzednio przez ekstrakcję kawy gorącą wodą, parą lub rozpuszczalnikami organicznymi, takimi jak dichlorometan, jednak ślady tych rozpuszczalników mogą pozostawać w kawie, a także następowało niepożądane usuwanie niektórych składników nadających kawie aromat. Użycie nadkrytycznego ditlenku węgla pozwala rozwiązać ten problem.

Zastosowanie nadkrytycznego CO₂ umożliwia usunięcie z ziaren kawy 97–99% kofeiny, pozostawiając większość substancji aromatyzujących i smakowych. Nadkrytyczny CO₂ przepuszcza się przez ziarna, a następnie przechodzi on do drugiego pojemnika o obniżonym ciśnieniu, zawierającego wodę. Kofeina rozpuszcza się w wodzie, a CO₂ jest ponownie sprężany i zwracany do procesu. Oznacza to, że nie następuje zanieczyszczenie ziaren rozpuszczalnikiem i nie ma odpadów wymagających usunięcia. Wyekstrahowaną kofeinę kupują producenci napojów i farmaceutyków.

▼ Kofeina



▼ Rys. 1. Powstawanie płynu nadkrytycznego w zamkniętym naczyniu. Ilustracja dzięki uprzejmości A.A. Clifford, K.D. Bartle i C.M. Rayner, University of Leeds. Źródło ilustracji: DNY59/iStock



Na fotografii widoczne są wyraźnie faza ciekła i gazowa. Dokładnie widoczny jest menisk cieczy

W miarę jak temperatura rośnie menisk, zaczyna zanikać

Przy dalszym zwiększaniu temperatury, gęstości fazy ciekłej i gazowej stają się niemal równe i menisk jest prawie niezauważalny

Po osiągnięciu krytycznej temperatury i ciśnienia nie widać już dwóch odrębnych faz cieczy i gazu. Jest tylko jedna faza, która zachowuje się jak gaz i ciecz jednocześnie: płyn nadkrytyczny

¹ W oryginalnym angielskim „fluid”. W języku polskim słowa „ciecz” i „płyn” traktuje się często jako jednoznaczne. (przyp. tłum.).

17.1. ZJAWISKA FAZOWE DOTYCZĄCE POJEDYNCZYCH SKŁADNIKÓW

Nadkrytyczny CO_2 może też być używany jako rozpuszczalnik w reakcjach chemicznych. Jedną z zalet użycia nadkrytycznego CO_2 jest możliwość odparowania go po reakcji przez proste obniżenie ciśnienia i ponowne wykorzystanie, podczas gdy produkty reakcji pozostają wolne od rozpuszczalników. Eliminuje to potrzebę dalszego oczyszczania, co sprawia, że proces staje się bardzo wydajny.

W rozdziale 15 uświadomiliśmy sobie, że układ chemiczny osiąga stan równowagi, gdy entalpia swobodna jest w minimum. Zasadę tę użyto do zdefiniowania położenia równowagi układów reagujących. W niniejszym rozdziale, tę samą zasadę zastosujemy do równowagi między różnymi fazami substancji.

Fazę można zdefiniować następująco:

Faza jest to część układu, której stan fizyczny i chemiczny jest jednorodny w całej jej objętości oraz która jest oddzielona widoczną granicą od innych faz.

W gazach i parach istnieje dosyć przestrzeni, by cząsteczki mogły się swobodnie mieszać, zatem zawsze mamy do czynienia z jedną fazą, niezależnie z ilu składników jest złożona. W przypadku cieczy liczba faz zależy od natury tych składników. Pojedynczy składnik (czyli jeden pierwiastek lub czysty jeden związek) może utworzyć tylko jedną fazę ciekłą. Gdy tych składników jest więcej, mogą utworzyć jedną fazę, jeżeli mieszają się ze sobą – tak jak etanol i woda – lub dwie fazy, gdy się nie mieszają – tak jak olej i woda. Zdolność dwóch cieczy do mieszania się może być zależna od warunków.

i Hel stanowi wyjątek od zasady, że ciecze jednoskładnikowe istnieją jako jedna faza. Czysty ^4He tworzy dwie fazy ciekłe, jedna z nich zachowuje się jak normalna ciecz, natomiast druga, istniejąca poniżej 2 K, jest nadpłynem o bardzo niezwykłych właściwościach, jak na przykład zdolność do wypękania z pojemnika, w którym się znajduje.

i Ciecze, które połączone tworzą jedną fazę, nazywamy **mieszalnymi**, a te, które po połączeniu tworzą dwie fazy, nazywamy **niemieszalnymi**. Połączenia, które tworzą jedną fazę w pewnych warunkach, a rozdzielają się na dwie fazy w innych warunkach, nazywamy **częściowo mieszalnymi**.

Zjawiska fazowe są bardziej skomplikowane w ciałach stałych, w przypadku których nawet jeden składnik może istnieć w kilku fazach. Znany przykładami są węgiel występujący pod postacią grafitu, diamentu lub fullerenu, a także siarka, która ma kilka form postaci stałej.

Chemicy muszą rozumieć, jak i dlaczego te właściwości fazowe powstają. Większość chemii i praktycznie cała biochemia dotyczy procesów zachodzących w roztworach, zatem szczególnie ważne są mieszaniny faz ciekłych.

W niniejszym rozdziale wprowadzono niektóre idee i koncepcje wyznaczające zachowania faz. Przedstawione zostaną czynniki określające, dlaczego związki istnieją w danej postaci fazowej w określonym zespole warunków i co powoduje przejścia między fazami, a także omówione będą niektóre właściwości mieszanin i roztworów.

17.1. Zjawiska fazowe dotyczące pojedynczych składników

Materia może istnieć w trzech fazach: stałej, ciekłej oraz gazowej (stan pary). Ciało stałe widoczne na rysunku 17.1 przedstawia sobą cząsteczki ułożone w uporządkowany sposób, utrzymywane w bliskości przez oddziaływania międzycząsteczkowe. Topnienie ciała stałego zachodzi, gdy cząsteczki zyskują energię wystarczającą do tego, by uzyskać swobodę poruszania się, ale nie na tyle, by całkowicie zerwać oddziaływania przyciągające. W fazie ciekłej cząsteczki pozostają w bliskości i często się ze sobą zderzają. Odległość między nimi jest niewiele większa niż była w ciele

>> Entalpię swobodną i równowagi omówiono w rozdziale 15.1.



Dwie niemieszające się ciecze. Tworzą one dwie oddzielne fazy, z dzielącą je granicą faz. Ilustracja dzięki uprzejmości Ruth Hughes

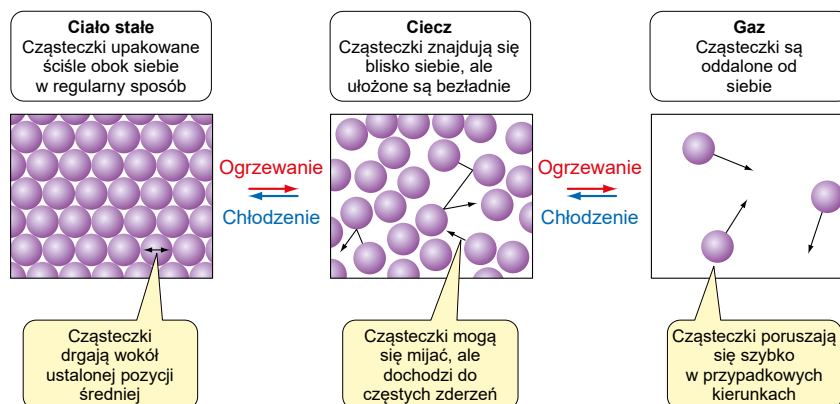
17

>> Dwa alotropy siarki omówiono w rozdziale 1.7. Struktury grafitu, diamentu i fullerenu (C_{60}) opisano w rozdziale 6.1.

i Chociaż mówi się tutaj o „cząsteczkach”, ciała stałe i ciecze mogą być złożone też z atomów lub jonów. Ciało stałe może też mieć strukturę sieci kowalencyjnej.

>> Przejścia między fazami oraz zmiany energii zachodzące podczas przejść fazowych omówiono w rozdziałach 1.7 i 13.2.

stałym. W fazie gazowej cząsteczki tworzące parę związku mają energię wystarczającą do pokonania sił przyciągania i poruszają się niezależnie od siebie, zajmując objętość znacznie większą niż taka sama ilość związku w stanie ciekłym lub stałym.



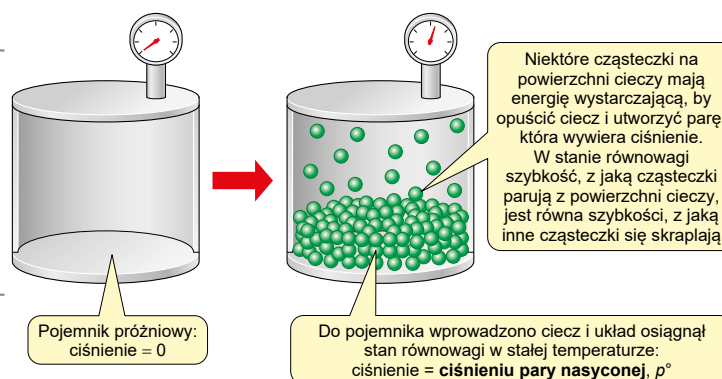
Rys. 17.1. Ciała stałe, ciecze i gazy

Ciśnienie pary

Przy ciśnieniu 1 atm lód topi się w temperaturze 0°C, tworząc wodę, a woda wrze w 100°C. Należy jednak pamiętać, że pewna część wody wchodzi w stan pary w temperaturze nawet znacznie niższej niż temperatura wrzenia. Niektóre cząsteczki znajdujące się tuż pod powierzchnią cieczy mogą mieć dość energii, by pokonać przyciąganie innych sąsiednich cząsteczek i uciec do fazy gazowej. Gdy pewną ilość cieczy umieści się w pojemniku, ta odparowana część materii będzie wytwarzać ciśnienie – **ciśnienie pary**. Jeżeli pojemnik zostanie zamknięty i pozostanie w stałej temperaturze, para i ciecz osiągną stan równowagi, a to równowagowe ciśnienie pary nazywamy **ciśnieniem pary nasyconej**, p° . Pokazano to schematycznie na rysunku 17.2. W wyższych temperaturach ciecze mają wyższe ciśnienie pary nasyconej, ponieważ więcej jest cząsteczek o energii wystarczająco wysokiej, by uciec z cieczy w stan gazowy. Ciśnienie par obserwujemy również w przypadku ciał stałych, chociaż silniejsze oddziaływania między cząsteczkami powodują, że jest ono zwykle niższe niż dla cieczy.

i Ciała stałe i ciecze o wysokim ciśnieniu par nazywamy **lotnymi**.

i Sytuacja w zamkniętym pojemniku przedstawiona na rysunku 17.2 jest przykładem równowagi dynamicznej (rozdz. 1.9). W tym układzie zamkniętym cząsteczki parują z cieczy, ale też skraplają się, tworząc na powrót ciecz. W stanie równowagi szybkość parowania i skraplania są sobie równe. W otwartym naczyniu cząsteczki parują szybciej, niż się skraplają, i ciecz znika w wyniku odparowania.



Rys. 17.2. Równowagowe ciśnienie pary nad czystą cieczą w zamkniętym pojemniku nazywamy ciśnieniem pary nasyconej.

17.1. ZJAWISKA FAZOWE DOTYCZĄCE POJEDYNCZYCH SKŁADNIKÓW

791

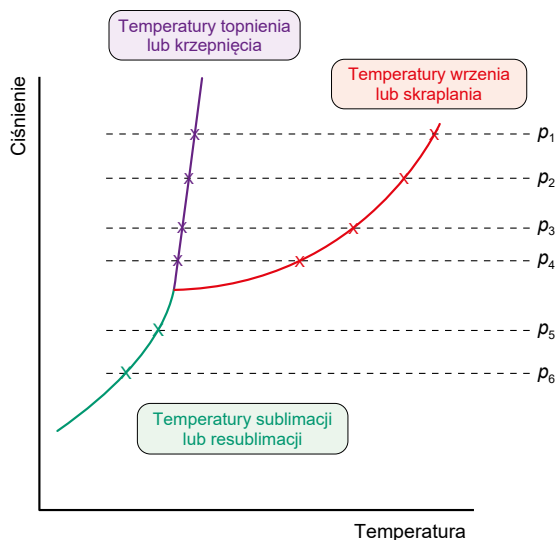
Jeżeli nad powierzchnią cieczy jest jakiś inny gaz (lub gazy, np. powietrze), wtedy ciśnienie pochodzące od pary jest **ciśnieniem cząstkowym pary**. Całkowite ciśnienie w naczyniu będzie sumą ciśnienia par cieczy i ciśnień cząstkowych wszystkich obecnych gazów.

Gdy ciśnienie pary cieczy stanie się równe ciśnieniu zewnętrznemu, ciecz zaczyna wrzeć. Ciśnienie pary jest wystarczające, by pokonać oddziaływania międzycząsteczkowe oraz ciśnienie wywierane z zewnątrz na ciecz, więc pęcherze pary tworzą się jednocześnie w całej objętości cieczy, nie tylko na powierzchni.

Wykresy (diagramy) fazowe

Jest oczywiste, że temperatura odgrywa ważną rolę w określeniu, w jakiej fazie dana substancja istnieje. W praktyce najczęstszym sposobem zmiany fazy jest zmiana temperatury: ogrzewanie wody zmienia ją w parę; chłodzenie wody tworzy z niej lód. Innym ważnym parametrem jest ciśnienie, np. sprężając gaz, można go skroplić. Jeśli zmniejszy się ciśnienie nad cieczą, będzie ona wrzała w niższej temperaturze. Wygodnym sposobem pokazania efektu zmian każdego z tych parametrów jest użycie **wykresu fazowego**. Wykres fazowy może być stosowany do układu jednoskładnikowego, jak też wieloskładnikowego. W niniejszym rozdziale omówiono jednoskładnikowe wykresy fazowe.

Wykres fazowy jest to wykres temperatur i ciśnień towarzyszących przemianom fazowym. Sporządza się go, mierząc temperatury topnienia, wrzenia i sublimacji przy serii zmieniających się warunków ciśnienia i umieszczając je na wykresie, jak to pokazano na rysunku 17.3. Gotowy wykres fazowy przedstawia rysunek 17.4.



Rys. 17.3. Sporządzanie wykresu fazowego. Należy zacząć od ciała stałego pod ciśnieniem p_1 . Następnie jest ono ogrzewane, a temperatury topnienia i wrzenia zaznacza się na wykresie. Proces ten powtarza się przy ciśnieniach p_2 , p_3 i p_4 , a połączenie punktów odpowiadających zmierzonym temperaturom tworzy linie wykresu

Na rysunku 17.4(a) zaznaczone obszary zacięniowane są dla nas informacją, która faza jest fazą trwałą w określonym zakresie warunków. W niskich temperaturach i wysokich ciśnieniach materia istnieje w stanie stałym. W temperaturach wysokich i niskich ciśnieniach najtrwalsza jest faza pary (gazowa).

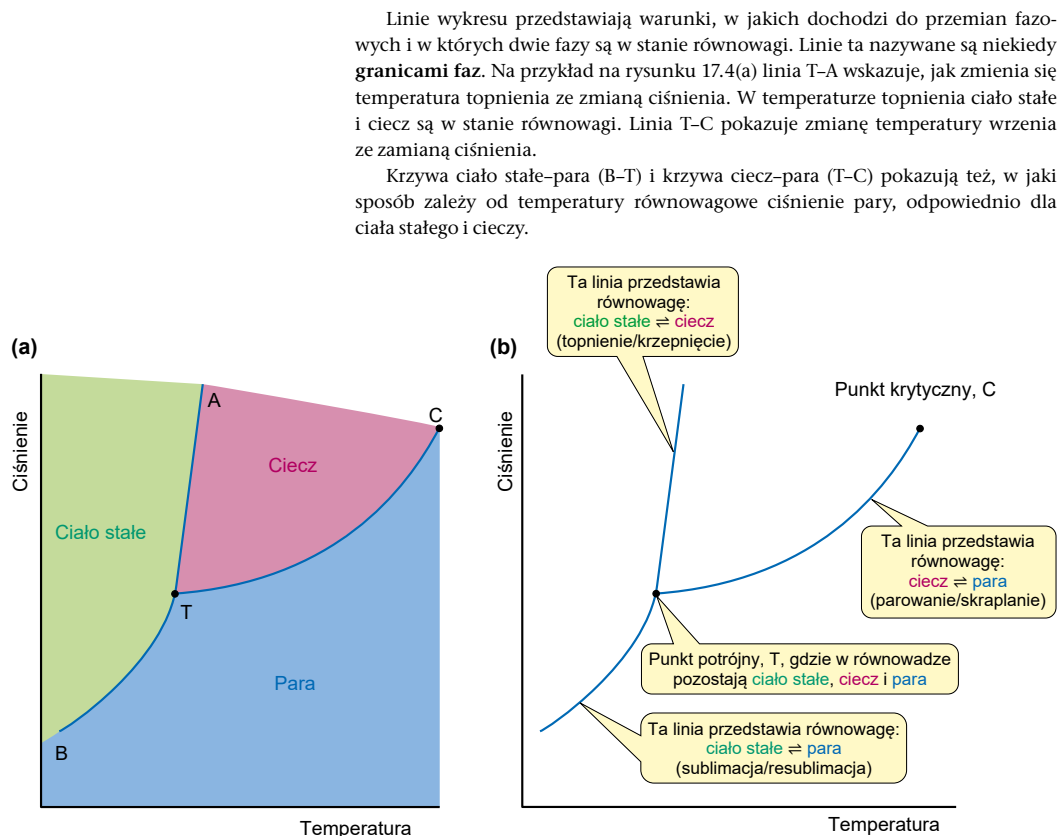
» Ciśnienia cząstkowe omówiono w rozdziale 8.3.

i Obniżenie temperatury wrzenia przy zmniejszonym ciśnieniu wykorzystywane jest przy **destylacji próżniowej**. Aparatura destylacyjna połączona jest z pompą próżniową i ciśnienie w niej zostaje obniżone. Umożliwia to oczyszczanie przez destylację związków, które uległyby rozkładowi, gdyby ogrzano je do ich normalnej temperatury wrzenia.



Laboratoryjny aparat do destylacji próżniowej. Ilustracja dzięki Izmaelt/CC BY-SA 3.0

i Ponieważ wykresy fazowe pokrywają bardzo duży zakres ciśnień, rzadko sporządza się je z zachowaniem skali. Zwykle przedstawia się je tak, by podkreślić najbardziej interesujące miejsca wykresu omawianego związku.



Rys. 17.4. Typowy jednoskładnikowy wykres fazowy. Widać wpływ ciśnienia na temperatury topnienia, wrzenia i sublimacji: (a) pokazano, która faza jest trwała przy danej temperaturze i ciśnieniu; (b) pokazano położenie punktu potrójnego, T, punktu krytycznego, C, i linie obrazujące położenia równowag

Wykres fazowy H₂O

By pokazać, co można odczytać z wykresu fazowego, na rysunku 17.5 przedstawiamy wykres fazowy H₂O.

Normalna temperatura topnienia, T_{top} , oraz **normalna** temperatura wrzenia, T_{wiz} , odnoszą się do ciśnienia 1 atm. Dla H₂O $T_{\text{top}} = 273,15 \text{ K}$ (0°C) oraz $T_{\text{wiz}} = 373,15 \text{ K}$ (100°C). Linia ciało stałe–ciecz (A–T) jest bardzo stroma i ma nachylenie *ujemne*. (Na tym wykresie nachylenie narysowano przesadnie). Oznacza to, że temperatura topnienia H₂O *maleje* ze wzrostem ciśnienia, chociaż, by zauważyć istotną różnicę, konieczny jest znaczny wzrost ciśnienia. Pod tym względem H₂O zachowuje się nietypowo; dla większości substancji linia ciało stałe–ciecz ma nachylenie *dodatnie*, takie jak na rysunku 17.4. To niezwykłe zachowanie H₂O wynika z bardzo „luźnej” struktury lodu (H₂O (s)) spowodowanej wiązaniami wodorowymi. Oznacza to, że H₂O (s) zajmuje większą objętość niż ta sama ilość H₂O (c) w temperaturze topnienia.

Linia ciecz–para dla H₂O (T–C) jest mniej stroma. Tym samym zmiana ciśnienia ma większy wpływ na temperaturę wrzenia niż na temperaturę topnienia. Linia ta kończy się w C, **punkcie krytycznym**. Dla H₂O **temperatura krytyczna**, T_C , wynosi 647,6 K (374,5°C), a **ciśnienie krytyczne**, p_C to $2,2 \times 10^7 \text{ Pa}$ (217,7 atm).

>> Strukturę lodu przedstawiono w ramce 1.10 (str. 51). Zmiana objętości towarzysząca topnieniu lodu jest omawiana dalej w rozdziale 17.2).

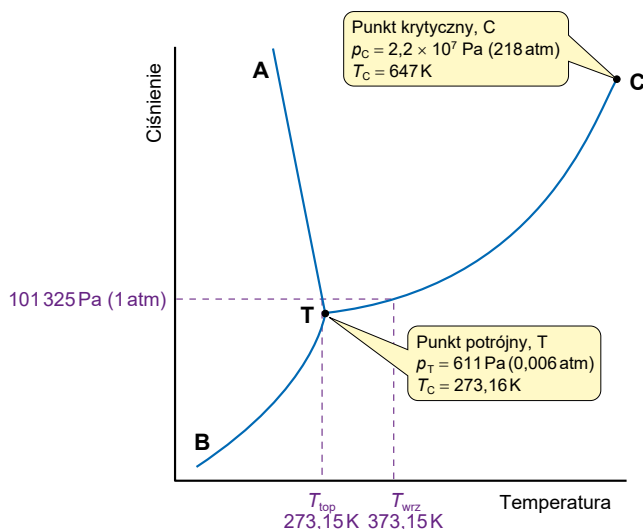
i Punkt potrójny wody przyjęto jako ustalony punkt odniesienia dla międzynarodowej skali temperatury i stosowany jest do kalibrowania dokładnych termometrów.

17.1. ZJAWISKA FAZOWE DOTYCZĄCE POJEDYNCZYCH SKŁADNIKÓW

793

Powyżej krytycznej temperatury i ciśnienia, ciecze i gazy nie stanowią odrębnych faz, ale tworzą **plyny nadkrytyczne** (str. 765). Powyżej T_c wzrost ciśnienia nie powoduje skraplania plynu.

Punkt T na wykresie fazowym oznacza warunki, w których w równowadze znajdują się ciało stałe, ciecz i para. Jest on nazywany **punktem potrójnym**, ponieważ jest to jedyny zestaw warunków, w których wszystkie trzy fazy mogą być w równowadze. Dla wody warunki te to $T_T = 273,16\text{ K}$ ($0,01\text{ }^\circ\text{C}$) oraz $p_T = 611\text{ Pa}$ ($0,006\text{ atm}$). Punkt potrójny oznacza też najniższą temperaturę, w której substancja może istnieć w stanie ciekłym².



Rys. 17.5. Wykres fazowy H_2O . (Zazwyczaj wykresy fazowe rysowane są bez zachowania skali). Pozioma linia przerywana przy 1 atm przecina linię A-T ciało stałe–ciecz w miejscu normalnej temperatury topnienia H_2O oraz linię C-T ciecz–para w miejscu normalnej temperatury wrzenia H_2O

Wykres fazowy ditlenku węgla

Wykres fazowy ditlenku węgla (CO_2) przedstawiono na rysunku 17.6. Choć przypomina on wykres H_2O , są w nim pewne istotne różnice. Punkt potrójny dla ditlenku węgla leży przy $T_T = 216\text{ K}$ ($-57\text{ }^\circ\text{C}$) oraz $p_T = 5,2 \times 10^5\text{ Pa}$ (5,1 atm). Przy ciśnieniu atmosferycznym ciekły CO_2 nie może zatem istnieć. Tłumaczy to, dlaczego stały CO_2 sublimuje w zwykłych warunkach laboratoryjnych. By skroplić CO_2 , trzeba ciśnienia co najmniej 5,1 atm. Gaśnice z ditlenkiem węgla zazwyczaj zawierają ciekły CO_2 . W temperaturze pokojowej ciśnienie równowagowe par ciekłego ditlenku węgla wynosi ok. 67 atm, takie jest więc ciśnienie CO_2 (g) wewnątrz gaśnicy.

Linia równowagi ciało stałe–ciecz dla CO_2 (T-A) ma nachylenie dodatnie, więc temperatura topnienia rośnie, gdy rośnie ciśnienie. Jest to zachowanie odmienne niż w przypadku H_2O , ale taka właściwość jest częściej spotykana.

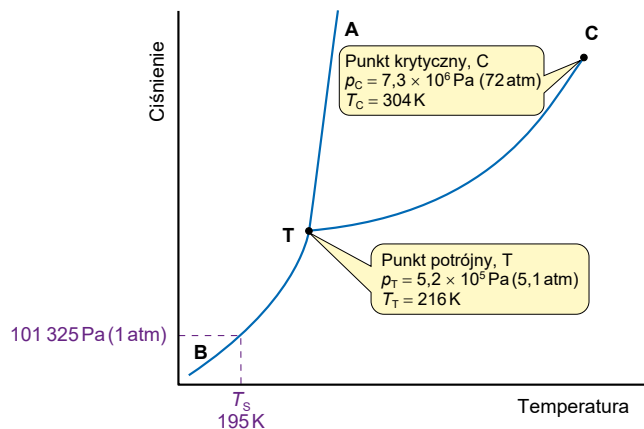
i Normalne temperatury topnienia i wrzenia, odpowiednio T_{top} oraz T_{wrz} , dotyczą wartości zmierzonych przy ciśnieniu 1 atm. Przy ciśnieniach różniących się od 1 atm stosuje się nazwy **temperatura topnienia (t.top.)** oraz **temperatura wrzenia (t.wr.)** (rozdz. 1.7).

17



Stały CO_2 o nazwie „suchy lód” sublimuje przy ciśnieniu atmosferycznym, przechodząc bezpośrednio w gaz, bez tworzenia fazy ciekłej, którą widać byłoby na tej fotografii. Widoczne opary pochodzą od atmosferycznej pary wodnej skraplającej się przy niskiej temperaturze. Źródło ilustracji: Rowan Butler/Stock

² Oczywiście nie dotyczy to wody i innych substancji, dla których linia A-T ma nachylenie ujemne (przypr. tłum.).



Rys. 17.6. Wykres fazowy ditlenku węgla. Przerywana purpurowa linia przecina linię B-T przy normalnej temperaturze sublimacji ditlenku węgla T_S

Wykres fazowy siarki

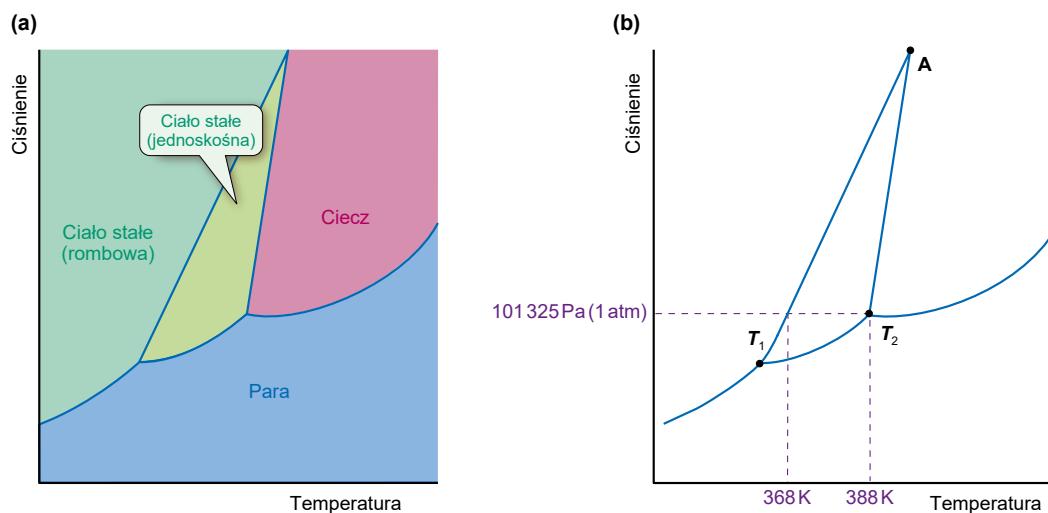
Siarka ma dwie trwałe formy ciała stałego – alotropy – o różnych strukturach krystalicznych. Widać to na wykresie fazowym na rysunku 17.7.

W niskich temperaturach bardziej trwałą jest rombowa forma krystaliczna. Gdy ogrzewa się ją przy ciśnieniu 1 atm, powoli przechodzi w formę jednoskośną w temperaturze 368 K (95 °C). Forma ta pozostaje trwałą aż do momentu stopnienia i utworzenia siarki ciekłej w temperaturze 388 K (115 °C). Linia T_1 -A na wykresie dzieląca fazy stałe odpowiada warunkom, w jakich przejście siarki rombowej w jednoskośną odbywa się równowagowo. Przemiana jednej fazy stałej w drugą może zachodzić bardzo wolno. Jeśli siarkę rombową ogrzewa się szybko, topi się ona bez przechodzenia przez fazę jednoskośną.



Krysztaly siarki jednoskośnej w jaskini w wulkanicznym regionie Wai-o-Tapu w Nowej Zelandii. Krysztaly powstały przez resublimację par siarki wydzielających się ze skał; na podstawie rysunku 17.7(b) wskaż, które z przejść zaszło?

17



Rys. 17.7. Wykres fazowy siarki. Siarka w ciele stałym istnieje w dwóch trwałych formach, rombowej i jednoskośnej. Wykres fazowy pozwala ocenić: (a) która z form jest trwała w określonym zespole warunków; (b) dokładne wartości parametrów, przy których zachodzą przejścia między różnymi fazami. Zwróć uwagę, że wykres nie zachowuje skali, a nachylenie linii zaznaczono przesadnie

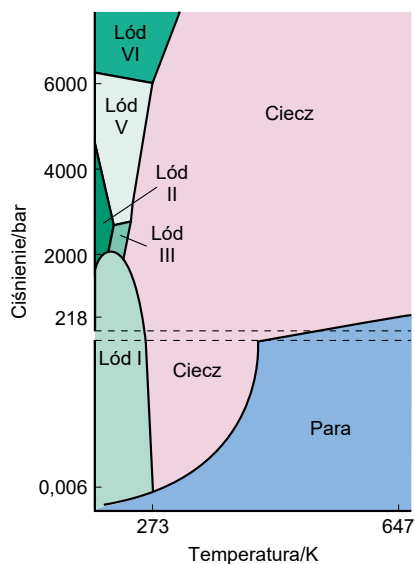
17.1. ZJAWISKA FAZOWE DOTYCZĄCE POJEDYNCZYCH SKŁADNIKÓW

795

Istnieją związki, które mają kilka faz stałych. Na rysunku 17.8 przedstawiono wykres fazowy H_2O aż do ciśnień znacznie wyższych niż na rysunku 17.5. Obszary na rysunku 17.8 zaznaczone na zielono przedstawiają fazy lodu różniące się strukturami krystalicznymi. W warunkach normalnych woda istnieje jako Lód I. Pozostałe fazy istnieją jedynie przy granicznie wielkich ciśnieniach, takich jak na dnie lodowców. Znałe jest ponad 15 faz lodu.

Następny sposób interpretacji wykresu fazowego pokazano w przykładzie 17.1. W ramce 17.1 opisano specjalny rodzaj przejść fazowych zachodzących w ciekłych kryształach.

» Alotropowe odmiany siarki opisano w rozdziałach 1.7 oraz 27.5.



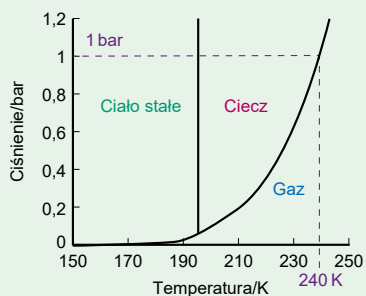
Rys. 17.8. W wysokich ciśnieniach lód przyjmuje szereg różnych form krystalicznych. Linie na wykresie fazowym pokazują, kiedy dochodzi do przejścia między fazami. Dwie linie przerywane zaznaczają zmianę skali osi pionowej



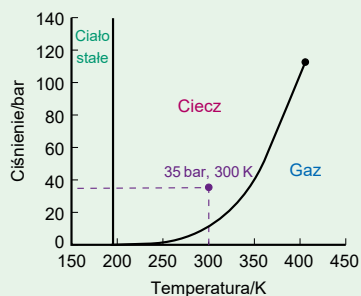
Przykład 17.1. Stosowanie wykresu fazowego

Na rysunku przedstawiono wykres fazowy amoniaku (NH_3).

(a) Niższe ciśnienie



(b) Wyższe ciśnienie



▲ Wykres fazowy amoniaku: (a) wykres dla niskich ciśnień; (b) wykres rozszerzony dla ciśnień wysokich



- (a) Określ warunki odpowiadające punktowi potrójnemu amoniaku.
- (b) Za pomocą wykresu fazowego wyjaśnij, dlaczego amoniak jest gazem w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia (SATP)³.
- (c) Jaka jest normalna temperatura topnienia i wrzenia, T_{top} oraz T_{wrz} dla amoniaku?
- (d) Określ krytyczne ciśnienie i krytyczną temperaturę dla amoniaku
- (e) Jaka jest temperatura topnienia amoniaku przy ciśnieniu 80 barów?
- (f) Jaki stan skupienia ma amoniak przy 300 K i 35 barów?
- (g) Opisz przemiany fazowe, jakie zachodzą, gdy amoniak jest ogrzewany od 150 K do 250 K przy ciśnieniu (i) 0,01 bara, (ii) 0,4 bara.

Sposób rozwiązywania

W każdym przypadku musisz zdecydować, czy do odczytania wartości należy użyć wykresu z wysokiego, czy z niskiego zakresu ciśnienia.

- (a) Punkt potrójny leży w miejscu, gdzie współlistnieją faza stała, ciekła i gazowa (odpowiada to punktowi T na rysunku 17.4).
- (b) SATP oznacza temperaturę 298 K (25 °C) i ciśnienie 1 bar (str. 357).
- (c) Normalna temperatura topnienia i wrzenia oznacza wartości przy ciśnieniu 1 atm (= 1,013 bara).
- (d) Punkt krytyczny leży na końcu linii równowagi ciecz–para (odpowiada punktowi C na rysunku 17.4).

- (e) Temperaturę topnienia przy ciśnieniu 80 barów można odczytać z linii równowagi ciało stałe–ciecz.
- (f) Należy odszukać, jakie obszary wykresu fazowego odpowiadają tym warunkom.
- (g) Przy żądanej wartości ciśnienia narysuj linię poziomą i przesuwaj się wzdłuż niej zgodnie ze wzrostem temperatury. Przemiany fazowe zachodzą w miejscu przecięcia się tej linii z krzywymi wykresu fazowego.

Rozwiązanie

- (a) Z wykresu (a) wynika, że punkt potrójny leży przy 195 K i 0,06 bara.
- (b) Zgodnie z wykresem (a) temperatura wrzenia przy ciśnieniu 1 atm leży w okolicach 240 K. Jest to mniej niż 298 K, czyli amoniak jest gazem w punkcie SATP.
- (c) Zgodnie z wykresem (a) $T_{\text{top}} = 195 \text{ K}$, a $T_{\text{wrz}} = 240 \text{ K}$.
- (d) Z wykresu (b) odczytujemy położenie punktu krytycznego przy 405 K oraz 113 barów.
- (e) Z wykresu (b) odczytujemy, że temperatura topnienia przy 113 barów wynosi 196 K.
- (f) Obszar cieczy (wykres (b)).
- (g) Z wykresu (a): (i) ciało stałe → gaz; (ii) ciecz → gaz.

Spróbuj sam

Normalne temperatury topnienia i wrzenia, T_{top} oraz T_{wrz} metanolu (CH_3OH) wynoszą odpowiednio 175,7 K oraz 337,8 K. Krytyczna temperatura i ciśnienie to 512,8 K i 81 barów. Punkt potrójny występuje przy 175,5 K. Naszkicuj (bez zachowania skali) wykres fazowy metanolu.



Ramka 17.1. Ciekłe kryształy

Ciekłe kryształy łączą w sobie niektóre właściwości cieczy, np. zdolność płynięcia, z właściwościami ciał stałych, takimi jak uporządkowanie cząsteczek w określonych kierunkach.

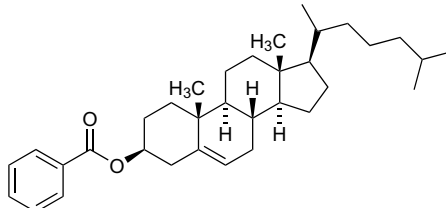
Kryształy ciekłe *termotropowe* zmieniają swe właściwości ze zmianą temperatury. Zwykle wykazują zachowanie ciekłokrystalicznej *mezofazy* tuż ponad temperaturą topnienia: związek jest płynny, ale stanowi ciecz mętną, a nie przezroczystą. Zmętnienie pojawia się, ponieważ cząsteczki zachowują pewien stopień uporządkowania i ułożenia liniowego, przez co rozpraszają światło. W wyższych temperaturach cząsteczki całkowicie tracą uporządkowanie i przyjmują formę zwykłej przezroczystej cieczy. Zjawisko to po raz pierwszy zostało opisane przez austriackiego botanika Fredricha Reinitzera, który badał zachowanie benzoesanu cholesterolu, estru cholesterolu.

Właściwości mezofaz ciekłokrystalicznych są w zasadzie *anizotropowe*, co oznacza, że są odmienne w zależności od kierunku, w jakim są obserwowane. Różni je to od materiałów *izotropowych*, takich jak typowe ciecz, których właściwości są jednakowe w każdym kierunku. Mezofazy są często tworzone przez związki, których cząsteczki są dłuższe w jednym kierunku niż w pozostałych kierunkach. Często przytaczanym przykładem są alkiłowe cyjanobifenyle, które tworzą fazy ciekłokrystaliczne w temperaturach bliskich temperatury pokojowej. Tworzące się mezofazy przedstawiają sobą różne rodzaje. W cieczy izotropowej cząsteczki zorientowane są bezładnie (rys. 1), ale w fazie **nematycznej** ustawiają się wzdłuż jednego kierunku zwanego **direktorem**. Niektóre związki tworzą mezofazy **smektyczne**, w których cząsteczki nie tylko

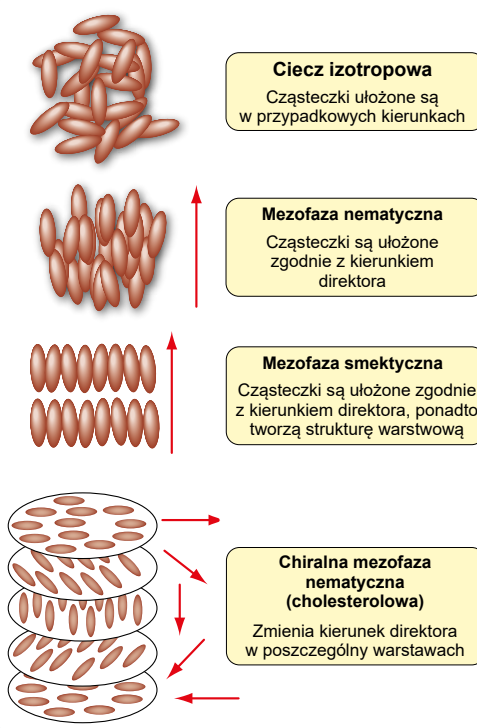
³ Ang. Standard Ambient Temperature and Pressure (przyp. tłum.).

17.1. ZJAWISKA FAZOWE DOTYCZĄCE POJEDYNCZYCH SKŁADNIKÓW

797



▲ Benzoesan cholesterylu był jednym z pierwszych związków, u których stwierdzono zjawisko ciekłokrystaliczności

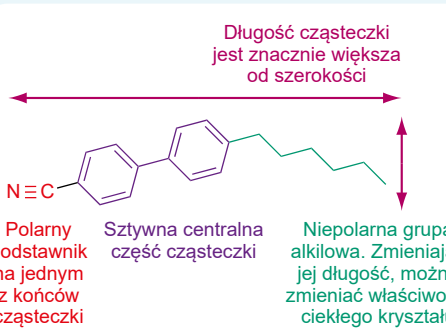


Ciecz izotropowa
Cząsteczki ułożone są w przypadkowych kierunkach

Mezofaza nematyczna
Cząsteczki są ułożone zgodnie z kierunkiem direktora

Mezofaza smektyczna
Cząsteczki są ułożone zgodnie z kierunkiem direktora, ponadto tworzą strukturę warstwową

Chiralna mezofaza nematyczna (cholesterolowa)
Zmienia kierunek direktora w poszczególnej warstwową



Długość cząsteczki jest znacznie większa od szerokości

Polarny podstawnik na jednym z końców cząsteczki

Szywna centralna część cząsteczki

Niepolarna grupa alkilowa. Zmieniając jej długość, można zmieniać właściwości ciekiego kryształu

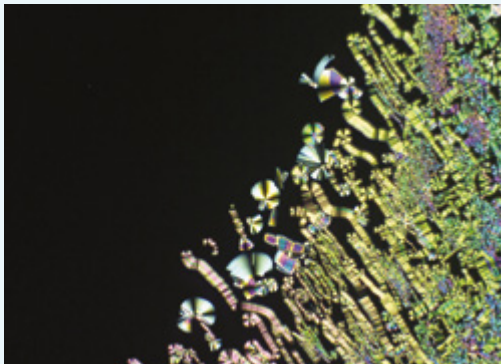
▲ Cyjanobifenyl alkilowy, związek tworzący ciekłe kryształy

ustawiają się w określonym kierunku, ale też tworzą struktury warstwowe.

Gdy cząsteczka jest także chiralna (rozdz. 18.4, str. 828), może powstać **chiralna mezofaza smektyczna**. Cząsteczki układają się zgodnie z kierunkiem direktora, ale kierunek ten zmienia się w kolejnych warstwach. Zmiana kierunku direktora następuje zgodnie z helisą o osi prostopadłej do direktora, jak to przedstawiono na rysunku 1. Chiralne mezofazy nematyczne nazywane są czasem mezofazami **cholesterolowymi**, gdyż taką formę zaobserwowano w przypadku benzoesu cholesterylu.

Od czasu ich komercyjnego zastosowania w latach 70. XX wieku, ciekłe kryształy znalazły wiele zastosowań. Prawdopodobnie najlepiej znane są ekrany ciekłokrystaliczne (LCD – *liquid crystal display*). Wykorzystują one polarną naturę ciekłych kryształów, takich jak cyjanobifenyle, co oznacza, że na kierunek ułożenia cząsteczek wpływa pole elektryczne. Przenikanie światła przez ciekłą warstwę ciekłego kryształu można regulować, przełączając między różnymi orientacjami cząsteczek w tej warstwie.

▲ Rys. 1. Związki ciekłokrystaliczne tworzą mezofazy, w których ciecz zachowuje pewien stopień uporządkowania cząsteczek. Schemat ukazuje różne typy mezofazy różniące się sposobem aranżacji cząsteczek. Benzoesan cholesterylu tworzy chiralną mezofazę nematyczną



▲ Efekty optyczne powstające dzięki ciekłym kryształom oglądane pod mikroskopem polaryzacyjnym są naprawdę piękne. (Fotografia dzięki uprzejmości Prof. Duncana Bruce, University of York)

W termometrach ciekłokrystalicznych wykorzystuje się fakt, że skok (odległość, co którą powtarza się helikalny skręt w chiralnym ciekłym kryształach nematycznym) jest zbliżony do długości fali świetlnej, zatem światło odbite od cienkiej warstwy ma określoną barwę. Jednak skok zmienia się nieco z temperaturą i tym samym zmienia się barwa odbitego światła – związki takie są materiałami **termochromowymi**. Zmieniając strukturę

chemiczną ciekłego kryształu albo skład mieszaniny ciekłych kryształów, można precyzyjnie regulować temperaturę, w której pojawia się określony kolor.

Spróbuj sam

Zaproponuj powody, dla których cyjanobifenyle tworzą mezofazy.



Podsumowanie

- Materia istnieje w trzech stanach skupienia: stałym; ciekłym oraz gazowym (stan pary).
- Fazę określamy jako część układu, której skład chemiczny i fizyczny jest jednolity w całej objętości i która jest oddzielona od innych faz wyraźnie określoną granicą.
- Ciśnienie pary nasyconej jest to cząstkowe ciśnienie równowagowe wytworzone przez ciecz w zamkniętym naczyniu w określonej temperaturze.
- Wykres fazowy jest to wykres zależności temperatury i ciśnienia obrazujący przejścia fazowe.
- Wykres fazowy wskazuje, w jakich warunkach temperatury i ciśnienia określone fazy są trwałe (pola wykresu) oraz warunki, w których dochodzi do przejść fazowych (linie wykresu).
- Punkt potrójny danego związku są to wartości ciśnienia i temperatury, w których stan stały, ciekły i gazowy są w równowadze.
- Punkt krytyczny są to wartości temperatury i ciśnienia, przy których zanika różnica między fazą ciekłą i gazową (cieczą i parą).
- Płyny nadkrytyczne istnieją powyżej krytycznych wartości temperatury i ciśnienia dla danego związku. Powyżej temperatury krytycznej gazu nie można skroplić jedynie przez zwiększanie ciśnienia.

17



Zadania 1–4 na końcu tego rozdziału (str. 810) dotyczą tych zagadnień.

17.2. Ilościowy opis przejść (przemian) fazowych



Gdy mowa o entalpii swobodnej pojedynczego związku, używa się symbolu G_m , który oznacza, że wielkość odnosi się do 1 mola (w reakcjach chemicznych ΔG odnosi się do ilości molowych, co wynika z równania).



W równaniu 14.25 zakłada się, że S_m tylko nieznacznie zmienia się z temperaturą.



Entropie molowe omówiono w rozdziale 14.2 i przedyskutowano w rozdziale 14.6.

Układ chemiczny znajduje się w stanie równowagi, gdy jego entalpia swobodna osiąga minimum (rozd. 15.1). Fazą najtrwalszą w danej temperaturze i przy stałym ciśnieniu jest faza, której entalpia swobodna w tej temperaturze jest najniższa.

Dla pojedynczego czystego składnika przy stałym ciśnieniu zależność jego molowej entalpii swobodnej, G_m , od temperatury opisuje równanie 14.25 (str. 688)

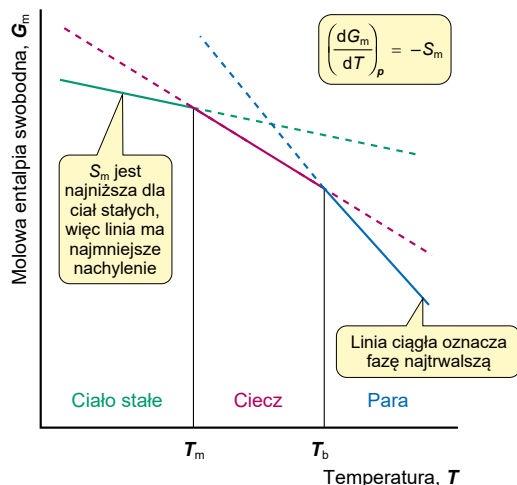
$$\left(\frac{dG_m}{dT}\right)_p = -S_m \quad (14.25)$$

gdzie S_m oznacza molową entropię substancji.

Wartość S_m jest zawsze dodatnia, więc G_m maleje ze wzrostem temperatury, jak to pokazano na rysunku 17.9. Nachylenie wykresu zależności G_m od T jest ujemne i równe $-S_m$. Molowa entropia ciała stałego, $S_m(s)$, jest *mniejsza* od tej wielkości dla cieczy, która z kolei jest *mniejsza* od entropii pary. W wyniku tego linia odpowiadająca fazie stałej na rysunku 17.9 ma najmniejsze nachylenie, a linia odpowiadająca fazie pary jest najbardziej stroma. W niskich temperaturach faza stała ma najniższą G_m , jest więc fazą najtrwalszą. Między temperaturą topnienia a temperaturą wrzenia G_m jest najniższa dla fazy ciekłej. Faza gazowa jest najtrwalsza powyżej temperatury wrzenia, ponieważ jej G_m jest najniższa w tym zakresie temperatur.

17.2. ILOŚCIOWY OPIS PRZEJŚĆ (PRZEMIAN) FAZOWYCH

799



Σ Wyrażenie różniczkowe $\left(\frac{dG_m}{dT}\right)_p$ oznacza zmianę entalpii swobodnej z temperaturą przy stałym ciśnieniu. Jest to równoważne z nachyleniem wykresu G_m od T przy stałym ciśnieniu. Wyrażenia różniczkowe wyjaśnione są w *Poradniku matematycznym*, PM6 (str. 1326).

Rys. 17.9. Nachylenie wykresu zależności G_m od T dla pojedynczej substancji równa się $-S_m$. W niskich temperaturach ciała stałe mają najniższą G_m , tworzą więc trwałą fazę. W temperaturach wyższych gazy są fazą najtrwalszą. Ciecze są trwałe w temperaturach pośrednich. (Zwróć uwagę, że gdy G_m cieczy jest w każdej temperaturze większa niż gazu, ciało stałe nie topi się, lecz sublimuje)

Przejścia fazowe, topnienie lub krzepnięcie w temperaturze T_{top} oraz wrzenie i skraplanie w temperaturze T_{wz} zachodzą w miejscu przecięcia linii na rysunku 17.9. W tych temperaturach wartości G_m dla dwóch faz się zrównują.

Rozważmy przejście topnienia (zwane też **upłynnieniem**). Zmiana w entalpii swobodnej, $\Delta_{top}G$, jest to różnica między G_m cieczy i ciała stałego

$$\Delta_{top}G = G_{m(ciecz)} - G_{m(c. stałe)}$$

Ponieważ w temperaturze T_{top} $G_{m(ciecz)} = G_{m(c. stałe)}$

$$\Delta_{top}G = 0 \quad (\text{w } T_{top}) \quad (17.1)$$

Z definicji zmiany entalpii swobodnej (równanie 14.16, str. 675) wynika, że

$$\Delta_{top}G = 0 = \Delta_{top}H - T_{top}\Delta_{top}S \quad (17.2)$$

Gdzie $\Delta_{top}H$ oraz $\Delta_{top}S$ to zmiany entalpii i entropii zachodzące podczas topnienia. Łącząc równania 17.1 oraz 17.2 i przekształcając otrzymane równanie

$$\begin{aligned} \Delta_{top}G = 0 &= \Delta_{top}H - T_{top}\Delta_{top}S \\ \Delta_{top}H &= T_{top}\Delta_{top}S \end{aligned}$$

$$\Delta_{top}S = \frac{\Delta_{top}H}{T_{top}} \quad (17.3a)$$

Stosując te same przekształcenia dla przejścia wrzenia w temperaturze T_{wz} , otrzymujemy

$$\Delta_{wz}S = \frac{\Delta_{wz}H}{T_{wz}} \quad (17.3b)$$

» Pojęcie entalpii swobodnej wprowadzono w rozdziale 14.5. Entalpie zmiany stanu ΔH° zostały wprowadzone w rozdziale 1.7 i dalej omówione w rozdziale 13.2. Entropie zmiany stanu omówiono w rozdziale 14.2.

» Równania 17.3a oraz b stosowane są też w rozdziale 14.2. Entalpia zmiany stanu ΔH° odnosi się tam do ciśnienia 1 bara, ale równania można używać również dla innych ciśnień, chociaż różne będą temperatury topnienia i wrzenia.

Wpływ temperatury i ciśnienia na przejścia (przemiany) fazowe

Linie wykresu fazowego wskazują na warunki temperatury i ciśnienia, w których przejścia fazowe (wrzenie, topnienie itd.) zachodzą. Można wyprowadzić wyrażenie matematyczne opisujące każdą z tych linii. **Równanie Clapeyrona**, równanie 17.4, pokazuje wpływ zmiany ciśnienia na temperaturę przejścia. Wyprowadzenie równania przedstawiono w ramce 17.2.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V_m} \quad (17.4)$$

Diagram objaśniający składniki równania Clapeyrona:

- dp : Zmiana ciśnienia
- dT : Zmiana temperatury przejścia
- ΔH : Zmiana entalpii przemiany w temperaturze przemiany
- T : Temperatura przemiany
- ΔV_m : Molowa zmiana objętości towarzysząca przemianie

Równanie Clapeyrona wyznacza nachylenie linii wykresu fazowego w jednostkach molowej zmiany entalpii i molowej zmiany objętości podczas przemiany.

T oznacza temperaturę, w której przemiana zachodzi, a ΔV_m jest zmianą objętości 1 mola substancji, która towarzyszy przemianie fazowej.

Wartość $\frac{dp}{dT}$ jest to gradient (nachylenie) wykresu zależności ciśnienia od temperatury, a więc odpowiada on gradientowi linii na wykresie fazowym. Gdy ciało stałe topi się, zmiana objętości jest niewielka, zatem ΔV_m jest mała i tym samym $\frac{dp}{dT}$ ma dużą wartość. Oznacza to, że niezbędna jest znaczna zmiana ciśnienia, by uzyskać widoczny wpływ na temperaturę topnienia. Objętość 1 mola gazu jest znacznie większa niż cieczy lub ciała stałego, z którego gaz powstał, więc w przypadku parowania lub sublimacji, ΔV_m jest duża, a $\frac{dp}{dT}$ mniejsza niż w przypadku przemiany topnienia. Porównajmy względne nachylenia różnych linii wykresów fazowych na rysunkach 17.4 i 17.5. Nachylenia linii ciało stałe–ciecz przedstawiono przesadnie – w rzeczywistości są one niemal dokładnie pionowe.



Zmniejszenie objętości po stopieniu lodu oznacza, że w temperaturze 0°C gęstość lodu jest *mniejsza* niż wody. Tak się dzieje do temperatury ok. 4°C, powyżej której woda rozszerza się tak jak inne cieczy. Mniejsza gęstość lodu tłumaczy, dlaczego góry lodowe unoszą się na powierzchni zimnej wody.

Ilustracja dzięki uprzejmości Ansgar Walk/CC BY-SA2.5



W rosyjskich okrętach podwodnych klasy Alfa jako źródło energii używane były reaktory atomowe chłodzone ciekłym ołowiem. Stwarzało to jednak problemy, ponieważ ołów miał tendencję do nieoczekiwanego krzepnięcia. Obrazuje to wagę dokładnego poznania wpływu ciśnienia na temperaturę krzepnięcia

Przejścia topnienia i krzepnięcia

Stosując równanie Clapeyrona do topnienia, otrzymujemy

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{top}} H}{T \Delta_{\text{top}} V_m} \quad (17.5)$$

Entalpia topnienia ma zawsze wartości dodatnie; niezbędne jest dostarczenie energii do układu, by pokonać siły przyciągania utrzymujące spójność ciała stałego. Większość ciał stałych nieznacznie rozszerza się po stopieniu, więc w temperaturze topnienia postać ciekła zajmuje większą objętość niż ciało stałe. Wynika stąd, że ΔV_m jest dodatnia, a także dodatnia jest wartość $\frac{dp}{dT}$. Na przykład linia ciało stałe–ciecz na wykresie fazowym CO_2 ma gradient dodatni (rys. 17.6, str. 770) i temperatura topnienia rośnie ze wzrostem ciśnienia. Ponieważ $\Delta_{\text{top}} V$ niewiele się zmienia z ciśnieniem oraz $\Delta_{\text{top}} H$ niewiele się zmienia z temperaturą, wartość $\frac{dp}{dT}$ jest praktycznie stała i linia ciało stałe–ciecz na wykresie fazowym jest niemal prosta.

Woda jest najbardziej znanym przykładem małej liczby cieczy, dla których wartość $\Delta_{\text{top}} V$ jest *ujemna*. W temperaturze 0°C dana ilość wody zajmuje mniejszą objętość niż taka sama ilość lodu, co spowodowane jest zmianami struktury powiązanej wiązaniami wodorowymi (ramka 1.10, str. 51). Oznacza to ujemną

wartość $\frac{dp}{dT}$ dla wody oraz, że linia ciał stałe–ciecz na wykresie fazowym ma ujemny gradient i nachylona jest przeciwnie niż dla większości substancji (rys. 17.5). Temperatura topnienia wody *spada* ze wzrostem ciśnienia.

W przykładzie 17.2 pokazano zastosowanie równania Clapeyrona do opisu procesu topnienia.



Ramka 17.2. Wyprowadzenia równania Clapeyrona

By opisać warunki równowagi fazowej, musimy znać zależność entalpii swobodnej zarówno od temperatury, jak i od ciśnienia. Zmiana pod wpływem temperatury związana jest z entropią molową, co opisuje równanie 14.25

$$\left(\frac{dG_m}{dT}\right)_p = -S_m \quad (14.25)$$

Jest to słuszne przy stałym ciśnieniu. Po przekształceniu równania 14.25 otrzymujemy $dG_m = -S_m dT$.

Można napisać podobne równanie opisujące efekt zmiany ciśnienia przy stałej temperaturze

$$\left(\frac{dG_m}{dp}\right)_T = V_m$$

Skąd dostajemy $dG_m = V_m dp$ przy ustalonej temperaturze. V_m oznacza objętość molową (czyli objętość jednego mola) danej substancji.

By stwierdzić, jak molowa entalpia swobodna zmienia się, gdy jednocześnie zmienia się temperatura i ciśnienie, łączymy te dwa równania, otrzymując

$$dG_m = V_m dp - S_m dT$$

dG_m oznacza zmianę molowej entalpii swobodnej, gdy ciśnienie zmienia się o bardzo niewielką wartość a także zmiana temperatury dT jest bardzo niewielka.

Gdy czysta substancja istnieje w równowadze między dwiema fazami, **fazą 1** i **fazą 2**, wówczas molowa entalpia swobodna substancji w każdej z faz musi być taka sama. Czyli

$$G_m(1) = G_m(2)$$

Jeżeli nastąpi zmiana ciśnienia i temperatury o dp oraz dT , wówczas zmiany w molowych entalpiach swobodnych to

$$dG_m(1) = V_m(1)dp - S_m(1)dT$$

oraz

$$dG_m(2) = V_m(2)dp - S_m(2)dT$$

Jeśli fazy pozostają w równowadze, zmiany molowej entalpii swobodnej muszą być sobie równe (rys. obok), więc

$$dG_m(1) = dG_m(2)$$

i stąd

$$V_m(1)dp - S_m(1)dT = V_m(2)dp - S_m(2)dT$$

Po przekształceniu

$$V_m(2)dp - V_m(1)dp = S_m(2)dT - S_m(1)dT$$

$$dp[V_m(2) - V_m(1)] = dT[S_m(2) - S_m(1)]$$

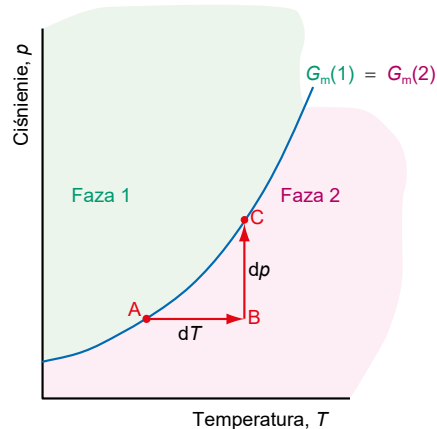
$V_m(2) - V_m(1)$ oznacza zmianę objętości ΔV_m , a $S_m(2) - S_m(1)$ jest to zmiana entropii ΔS_m , gdy faza 1 zmienia się w fazę 2 tak, że

$$dp \Delta V_m = dT \Delta S_m \quad \text{oraz} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

Na podstawie równania 17.3 $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ w temperaturze przejścia fazowego, więc

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H}{T \Delta V_m} \quad (17.4)$$

gdzie ΔH oznacza zmianę entalpii przemiany fazowej zachodzącej w temperaturze T . Równanie 17.4 jest to równanie **Clapeyrona**. Przedstawia ono warunki każdej z linii granicy faz na wykresie fazowym za pomocą wyrażen zmian entropii molowej i zmian objętości molowej podczas przemiany.



▲ **Niebieska** linia oznacza wartości temperatury i ciśnienia, przy których **faza 1** oraz **faza 2** są w równowadze i $G_m(1) = G_m(2)$. Załóżmy, że układ jest w równowadze w punkcie **A**. Jeśli temperatura zmieni się o wartość dT (czyli przemieści się do punktu **B**), wtedy układ traci równowagę. By ją przywrócić (w punkcie **C**), ciśnienie musi wzrosnąć o dp



Przykład 17.2. Wpływ ciśnienia na temperaturę topnienia

Temperatura topnienia sodu pod ciśnieniem 1,00 atm wynosi 97,8 °C. W tej temperaturze gęstość stałego i ciekłego sodu to odpowiednio 0,952 g·cm⁻³ oraz 0,929 g·cm⁻³. Entalpia stopienia wynosi 3,00 kJ·mol⁻¹. Oblicz temperaturę topnienia sodu pod ciśnieniem 12 atm ($A_1(\text{Na}) = 23,0$).

Sposób rozwiązywania

Zmianę temperatury topnienia pod wpływem ciśnienia opisuje równanie Clapeyrona, równanie 17.5. $\Delta_{\text{stop}}H$ jest podana, a zmianę objętości molowej, $\Delta_{\text{stop}}V$, można obliczyć z gęstości stałego i ciekłego Na. Należy podstawić wartości $\Delta_{\text{stop}}H$ oraz $\Delta_{\text{stop}}V$ do równania 17.5, co wskaże, jak bardzo zmienia się temperatura topnienia pod wpływem ciśnienia i pozwoli obliczyć tę temperaturę przy ciśnieniu 120 atm. Pamiętajmy o przekształceniu do jednostek SI: objętości w metrach sześciennych; temperatura w kelwinach; ciśnienie w paskalach; energia w dżulach.

Rozwiązanie

Korzystając z gęstości cieczy i ciała stałego, obliczamy $\Delta_{\text{stop}}V$.

$$\Delta_{\text{stop}}V = V_m(\text{ciecz}) - V_m(\text{c. stałe})$$

Dla 1 mola, gęstość = $\frac{\text{masa molowa}}{\text{objętość molowa}}$, więc

$$V_m = \frac{\text{masa molowa}}{\text{gęstość}}$$

$$V_m(\text{ciecz}) = \frac{23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,929 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 24,76 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_m(\text{c. stałe}) = \frac{23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,929 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 24,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{stop}}V &= 24,76 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} - 24,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &= +0,60 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &= +0,60 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3) \end{aligned}$$

Korzystając z równania Clapeyrona, obliczamy, jak temperatura topnienia zmienia się ze zmianą ciśnienia.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{top}}H}{T \Delta_{\text{top}}V} \quad (17.5)$$

Temperatura topnienia przy 1 atm = $T_{\text{top}} = 97,8 \text{ °C} = 371 \text{ K}$

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{+3,00 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{(371,0 \text{ K}) \times (+0,60 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})} = \\ &= 1,35 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1} = \\ &= 1,35 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1} \quad (1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} = 1 \text{ (N} \cdot \text{m)} \text{ m}^{-3} = \\ &= 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \text{ Pa}) \end{aligned}$$

Zatem, gdy ciśnienie zmienia się o $1,35 \times 10^7 \text{ Pa}$, to temperatura topnienia zmienia się o 1 K. (Zauważ, że zakłada się tu zależność liniową, ale dla większości substancji daje to bardzo dobrą zgodność).

Wstawiając podane wartości, znajdujemy zmianę ciśnienia i związaną z nią zmianę temperatury topnienia.

Temperatura topnienia przy 1 atm jest podana, a szukamy wartości dla 120 atm. Zmiana ciśnienia to (120 atm – 1 atm) 119 atm. Ponieważ 1 atm = $1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$

$$119 \text{ atm} = (119 \times 1,01 \times 10^5) \text{ Pa} = 1,20 \times 10^7 \text{ Pa}$$

Różnica ciśnienia równa $1,35 \times 10^7 \text{ Pa}$ powoduje zmianę temperatury topnienia o 1,0 K, więc różnica ciśnienia równa $1,20 \times 10^7 \text{ Pa}$ zmieni temperaturę topnienia o

$$\Delta T = \frac{1,20 \times 10^7 \text{ Pa}}{1,35 \times 10^7 \text{ Pa}} \times 1,0 \text{ K} = 0,89 \text{ K}$$

Znalezienie nowej temperatury topnienia.

Przy 1 atm sól topi się w 371,0 K. Przy 120 atm zmienia się to o 0,89 K. Zatem

$$\begin{aligned} \text{temperatura topnienia przy } 120 \text{ atm} &= 371,0 \text{ K} + 0,9 \text{ K} = \\ &= 371,9 \text{ K} = \\ &= 372 \text{ K} \end{aligned}$$

Spróbuj sam

Oblicz, przy jakim ciśnieniu temperatura topnienia sodu wynosi 373 K.

Sublimacja i odparowanie pojedynczej substancji

W odniesieniu do przemian fazowych z udziałem gazów i par, równanie Clapeyrona można zmodyfikować, tak jak to pokazano w ramce 17.3, uzyskując równanie Clausiusa-Clapeyrona

$$\ln p = \text{stała} - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (17.6)$$

gdzie p jest to ciśnienie pary wytworzone przez tę substancję, a ΔH oznacza albo $\Delta_{\text{par}}H$ albo $\Delta_{\text{sub}}H$. Jeżeli znane są ciśnienia par p_1 oraz p_2 w dwóch temperaturach, T_1 oraz T_2 , wtedy bardziej przydatna jest inna forma równania 17.6.

17.2. ILOŚCIOWY OPIS PRZEJŚĆ (PRZEMIAN) FAZOWYCH

803

Zmiana entalpii towarzysząca przemianie

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (17.7)$$

Ciśnienia

Temperatury przemiany

Równanie Clausiusa–Clapeyrona wiąże ze sobą ciśnienie i temperaturę przemiany fazowej parowania lub sublimacji, zatem ΔH oznacza $\Delta_{\text{par}}H$ albo $\Delta_{\text{subl}}H$.

i Podobne podejście zastosowano do opisu zmian stałych szybkości z temperaturą w równaniu Arrheniusa w rozdziale 9.7 oraz zmian stałych równowagi pod wpływem temperatury w równaniu van't Hoffa w rozdziale 15.5.

Równanie 17.7 okazuje się szczególnie przydatne, gdy znamy normalną temperaturę wrzenia substancji, T_{wrz} . W tej temperaturze ciśnienie par wynosi 1 atm ($1,013 \times 10^5$ Pa). Temperaturę wrzenia, T , przy innym ciśnieniu, p , można obliczyć z

$$\ln \left(\frac{1,013 \times 10^5 \text{ Pa}}{p} \right) = \frac{\Delta_{\text{par}}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{wrz}}} \right) \quad (17.8)$$

W przykładzie 17.3 użyto równania 17.8

i **Normalna temperatura wrzenia, T_{wrz}** , definiowana jest jako temperatura, w której ciśnienie par substancji jest równe 1 atm ($1,013 \times 10^5$ Pa, rozdz. 1.7). Obecnie IUPAC zaleca stosowanie **standardowej temperatury wrzenia, $T_{\text{wrz(s)}}$** , określanej jako temperatura, w której ciśnienie par osiąga 1 bar. $T_{\text{wrz(s)}}$ jest nieco niższa od T_{wrz} . W przypadku wody T_{wrz} wynosi 99,97 °C przy ciśnieniu 1 atm, a $T_{\text{wrz(s)}}$ to 99,61 °C przy ciśnieniu 1 bara.



Woda wrze w wyższej temperaturze, gdy ciśnienie jest wyższe. I odwrotnie woda wrze w niższej temperaturze przy obniżonym ciśnieniu. Należy wziąć to pod uwagę, gotując coś w wysokich górach, gdzie ciśnienie atmosferyczne jest niskie. Źródło ilustracji: Design Pics Inc/Alamy Stock Photo.

17



Ramka 17.3. Wyprowadzenie równania Clausiusa–Clapeyrona

Równanie Clapeyrona, równanie 17,4; wyprowadzone w ramce 17.2

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H}{T \Delta V_m} \quad (17.4)$$

Dotyczy wszystkich przemian fazowych. Dla przejść ciało stałe–ciecz można uprościć stosowanie tego równania, zakładając, że entropia molowa, S_m zmienia się nieznacznie z temperaturą, a objętość molowa, V_m zmienia się nieznacznie z ciśnieniem. To drugie założenie może być przyjęte w przypadku gazów i par tylko w bardzo niewielkim zakresie ciśnień. By móc zastosować to równanie do gazów, należy je zmodyfikować. Można wprowadzić trzy przybliżenia.

- Objętość molowa, V_m , ciała stałego lub cieczy jest nieistotna w porównaniu z objętością gazu (rozdz. 8.2), więc ΔV_m w przybliżeniu równa się $V_m(\text{gaz})$.
- Gaz lub para zachowuje się jak gaz idealny, czyli dla 1 mola

$$V_m(\text{gaz}) = \frac{RT}{p} \quad (\text{rozdz. 8.1})$$

- $\Delta_{\text{par}}H$ oraz $\Delta_{\text{subl}}H$ nie zmieniają się w istotnym stopniu w rozważanym przedziale temperatur.

Wprowadzenie tych uproszczeń do równania 17.4 prowadzi do

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_m(\text{gaz})} = \frac{\Delta H}{T \left(\frac{RT}{p} \right)} = \frac{p \Delta H}{RT^2}$$

Przekształcając, by rozdzielić zmienne tak, aby p znalazła się po jednej stronie równania, a T po drugiej uzyskujemy

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT = \left(\frac{\Delta H}{R} \right) \frac{dT}{T^2} \quad (17.5)$$

By rozwiązać to równanie różniczkowe i otrzymać zależność między p oraz T , należy scałkować obie strony równania. (Poradnik matematyczny, PM7, str. 1329, tam znajdziesz wyjaśnienie, jak to przeprowadzić).

Całkując obie strony równania oddzielnie

$$\int \frac{dp}{p} = \ln p + \text{stała}$$



oraz

$$\int \frac{dT}{T^2} = \int T^{-2} dT = -T^{-1} + \text{stała} = -\left(\frac{1}{T}\right) + \text{stała}$$

więc

$$\frac{\Delta H}{R} \int \frac{dT}{T^2} = \text{stała} - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

Po połączeniu wyników uzyskujemy wynik całkowania równania 17.9:

$$\ln p = \text{stała} - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (17.6)$$

Jeżeli ciśnienia par wynoszą p_1 w temperaturze T_1 oraz p_2 w temperaturze T_2 , to całkowanie w tych granicach

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

daje

$$[\ln p]_{p_1}^{p_2} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

zatem

$$(\ln p_2 - \ln p_1) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Korzystając z zależności $\frac{a}{b} = \ln a - \ln b$ (Poradnik matematyczny, PM3, str. 1318), można równania zapisać w postaci

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (17.7)$$

Równania 17.6 oraz 17.7 są to wersje równania Clausiusa–Clapeyrona. Równanie to odnosi się do przemian fazowych parowania i sublimacji, więc ΔH oznacza $\Delta_{\text{par}}H$ albo $\Delta_{\text{sub}}H$.



Przykład 17.3. Stosowanie równania Clausiusa–Clapeyrona

Normalna temperatura wrzenia benzenu wynosi 353,3 K (80,1 °C), a entalpia parowania +30,8 kJ·mol⁻¹. Oblicz temperaturę wrzenia benzenu pod ciśnieniem 5,00 kPa.

17

Sposób rozwiązywania

W normalnej temperaturze wrzenia ciśnienie wynosi 1 atm (1,013 × 10⁵ Pa) $T_{\text{wrz}} = 353,3$ K, a ponieważ podana jest wartość $\Delta_{\text{par}}H$, można bezpośrednio użyć równania 17.8.

Rozwiązanie

Wstaw podane wartości do równania 17.8.

$$\ln \left(\frac{1,013 \times 10^5 \text{ Pa}}{p} \right) = \frac{\Delta_{\text{par}}H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (17.8)$$

gdzie $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\ln \left(\frac{101,3 \text{ kPa}}{5,00 \text{ kPa}} \right) = \frac{+30,8 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{353,3 \text{ K}} \right)$$

$$\ln \left(\frac{101,3}{5,00} \right) = \frac{+30,8 \times 10^3}{8,314 \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{353,3 \text{ K}} \right)$$

Rozwiąż, by znaleźć nową temperaturę wrzenia.

Obliczone wartości wyrażeni

$$3,01 = 3705 \text{ K} \times \left(\frac{1}{T} - 0,002833 \text{ K}^{-1} \right)$$

Po wymnożeniu nawiasów

$$3,01 = \frac{3705 \text{ K}}{T} - 10,50$$

Do obu stron dodajemy 10,50

$$13,51 = \frac{3705 \text{ K}}{T}$$

Po przekształceniu

$$T = \frac{3705 \text{ K}}{13,51} = 274 \text{ K}$$

Spróbuj sam

Znajdź ciśnienie pary benzenu w temperaturze 325 K.

>> Entalpię parowania omówiono w rozdziale 13.2.

Zmiany entalpii i entropii w procesie parowania

Wartości zmian entalpii i entropii podczas parowania dla różnych substancji podano w tabeli 17.1. Entalpia parowania związana jest z energią niezbędną do pokonania przyciągających oddziaływań międzycząsteczkowych w porcji 1 mola cieczy. Jest to zatem dobra miara siły tych oddziaływań.

17.2. ILOŚCIOWY OPIS PRZEJŚĆ (PRZEMIAN) FAZOWYCH

805

Tabela 17.1. Normalne temperatury wrzenia oraz standardowe zmiany entalpii i standardowe zmiany entropii parowania

	t.wrz./°C	$\Delta_{\text{par}}H^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{par}}S^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Benzen (C ₆ H ₆)	80,1	+30,8	+87,2
Disiarczek węgla (CS ₂)	46,3	+26,7	+83,7
Siarkowódór (H ₂ S)	-60,4	+18,7	+87,9
Tetrachlorometan (CCl ₄)	76,7	+30,0	+85,8
Cykloheksan (C ₆ H ₁₂)	80,7	+30,1	+85,1
Dekan (C ₁₀ H ₂₂)	174	+38,8	+86,7
Metoksymetan ((CH ₃) ₂ O)	-23,0	+21,5	+86,0
Metanol (CH ₃ OH)	65,0	+35,2	+104,1
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	78,3	+38,6	+110,0
Woda (H ₂ O)	100	+40,7	+109,1
Butan (C ₄ H ₁₀)	-0,50	+22,4	+82,1
Metylobenzen (C ₆ H ₅ CH ₃)	110,7	+33,5	+87,2
Kwas etanowy (CH ₃ COOH)	118,3	+24,4	+61,9

Wiele spośród cieczy ujętych w tabeli 17.1 ma wartości $\Delta_{\text{par}}S^\circ$ między +80 J K⁻¹·mol⁻¹ a +90 J K⁻¹·mol⁻¹. Podsumowuje to doświadczalna reguła zwana **regułą Troutona**.

Reguła Troutona: $\Delta_{\text{par}}S^\circ = +85 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Nawet ciecze bardzo różniące się charakterem chemicznym i temperaturą wrzenia mają podobną wartość $\Delta_{\text{par}}S^\circ$ – porównajmy na przykład dane dla benzenu, metoksymetanu i siarkowodoru. Co jest przyczyną?

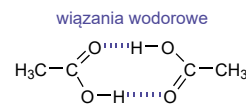
Podczas odparowania ciecz przechodzi w stan pary. Zakładając, że pomiędzy cząsteczkami istnieją bardzo silne oddziaływania, *ułożenie* cząsteczek będzie podobne w większości cieczy. Faza pary jest w znacznym stopniu nieuporządkowana i bezładna, bez względu na to, jaką substancję rozpatrujemy. Zatem zmiana uporządkowania jest podobna. Podobna jest też zmiana entropii będąca efektem odparowania.

Odstępstwa do reguły Troutona wynikają z wyjątkowo silnych oddziaływań między cząsteczkami w cieczy lub w stanie pary. Woda jest cieczą o dość dużym uporządkowaniu cząsteczek dzięki wiązaniom wodorowym, których nie ma w stanie pary. W wyniku tego wzrost nieporządku, jaki następuje wskutek odparowania wody, jest większy niż przeciętny dla cieczy i $\Delta_{\text{par}}S^\circ$ dla H₂O jest większa (+109,1 J · K⁻¹·mol⁻¹), niż to przewiduje reguła Troutona. W przeciwieństwie do tego, kwas etanowy ma mniejszą $\Delta_{\text{par}}S^\circ$ (+61,9 J · K⁻¹·mol⁻¹) niż przewidywany. Czysty kwas etanowy jest cieczą cząsteczkową, która w niewielkim tylko stopniu ulega jonizacji. Jego para zawiera w znacznym stopniu dimery składające się z dwóch cząsteczek związanych wiązaniami wodorowymi (rys. 17.10). Zatem faza gazowa kwasu etanowego jest bardziej uporządkowana niż większość gazów, co objawia się mniejszą zmianą entropii parowania. Różnice te podsumowano na rysunku 17.11.

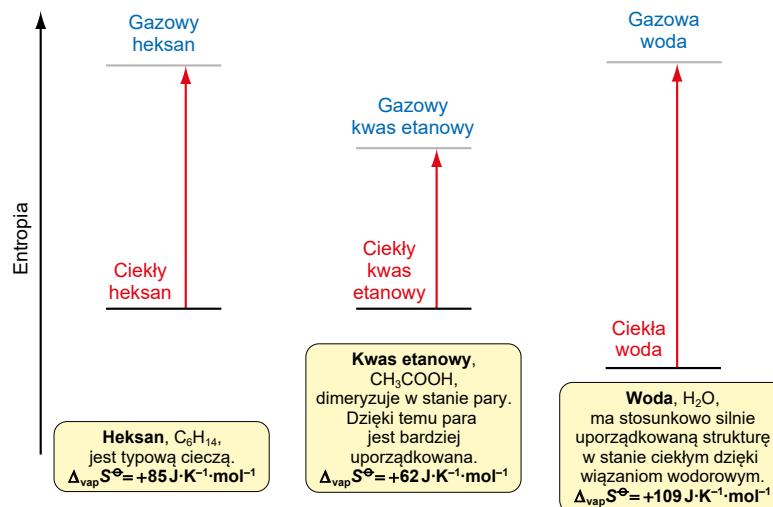
i Reguła doświadczalna wynika z obserwacji eksperymentalnych, a nie z przewidywań teoretycznych.

17

» Oddziaływania międzycząsteczkowe omówiono w rozdziale 17.3.



Rys. 17.10. W fazie pary kwas etanowy tworzy dimery utrzymywane przez wiązania wodorowe



Rys. 17.11. Wielkość standardowej zmiany entropii parowania zależy od względnego stopnia uporządkowania w cieczy i w stanie pary. Niektóre substancje, takie jak kwas etanowy są zdolne dimeryzować będąc w stanie pary, zatem parę cechuje większe uporządkowanie niż gaz doskonały i odparowaniu towarzyszy mniejszy wzrost entropii. Przeciwnie do tego niektóre ciecze (takie jak woda) mają strukturę bardziej uporządkowaną i przy odparowaniu następuje większa zmiana entropii



- Najtrwalsza w danej temperaturze i ciśnieniu jest faza o najniższej entalpii swobodnej.
- W temperaturze przemiany fazowej $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$.
- Nachylenia linii na wykresie fazowym opisane są równaniem Clapeyrona, które odnosi się do wszystkich przemian fazowych

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H}{T \Delta V_m}$$

- Równanie Clapeyrona można zmodyfikować dla przemian dotyczących par i gazów. Zmianę ciśnienia pary z temperaturą opisuje wtedy równanie Clausiusa–Clapeyrona

$$\ln p = \text{stała} - \frac{\Delta H}{T} \left(\frac{1}{T} \right)$$

gdzie ΔH oznacza $\Delta_{\text{par}}H$ lub $\Delta_{\text{sub}}H$

- Użyteczna postać równania Clausiusa–Clapeyrona to

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{T} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

- Normalną temperaturę wrzenia T_{wrz} definiuje się jako temperaturę, w której ciśnienie par substancji wynosi 1 atm ($1,013 \times 10^5$ Pa).
- Standardową temperaturę wrzenia $T_{\text{wrz(s)}}$ definiuje się jako temperaturę, w której ciśnienie par substancji wynosi 1 bar ($1,0 \times 10^5$ Pa).
- Reguła Troutona mówi, że dla wielu substancji zmiana entropii parowania wynosi $\Delta_{\text{par}}S^\circ \approx +85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Wyjątki od tej reguły zachodzą, gdy istnieją wyjątkowo silne oddziaływania w stanie ciekłym lub gazowym.



Zadania 5–14 na końcu tego rozdziału (str. 810–811) dotyczą tych zagadnień.

17.3. Oddziaływania międzycząsteczkowe

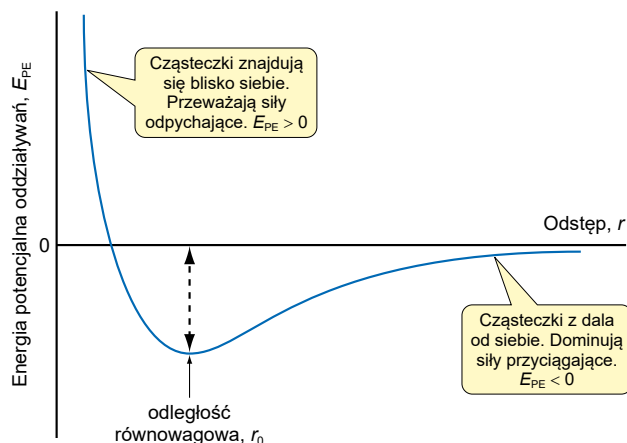
To, w jakiej fazie istnieje substancja w określonych warunkach temperatury i ciśnienia, zależy w głównej mierze od oddziaływań między cząsteczkami. (Używamy tu określenia „cząsteczka”, mając na myśli cząsteczki, atomy i jony).

W gazach oddziaływania między cząsteczkami są niewielkie, poza wysokimi ciśnieniami. Ciała stałe i ciecze (*fazy skondensowane*) utrzymywane są przez oddziaływania przyciągające między cząsteczkami. Istnieją także oddziaływania odpychające wynikające z nakrywania się chmur elektronowych, a bilans sił przyciągających i odpychających wyznacza i utrzymuje równowagowy odstęp między cząsteczkami.

Opisując oddziaływania między cząsteczkami, często używa się określenia *siły międzycząsteczkowe*. Jednakże zainteresowanie chemików skupia się na *energiach oddziaływań*. Zarówno istniejąca między cząsteczkami siła, F , jak i energia potencjalna, E_{PE} , oddziaływań zmieniają się z odległością między cząsteczkami, r . Opisane jest to wzorem

$$F = -\frac{dE_{PE}}{dr} \quad (17.10)$$

Gdy istnieją oddziaływania przyciągające (dodatnie siły międzycząsteczkowe), wartość energii potencjalnej staje się bardziej ujemna, gdy odległość między cząsteczkami maleje. Gdy istnieją oddziaływania odpychające (ujemne siły międzycząsteczkowe), wartość energii potencjalnej staje się bardziej dodatnia, gdy cząsteczki się zbliżają do siebie. Równanie 17.10 oznacza, że znak siły międzycząsteczkowej dany jest przez kierunek nachylenia linii. Dla sił przyciągania nachylenie jest dodatnie; siłom odpychania odpowiada nachylenie ujemne. Pokazano to na rysunku 17.12.



Rysunek 17.12. Gdy dwie cząsteczki są daleko od siebie, E_{PE} ma wartość zero.

Gdy zbliżają się do siebie, oddziaływania przyciągające obniżają energię potencjalną i E_{PE} staje się coraz bardziej ujemna. W odległości równowagowej, r_0 , energia oddziaływań znajduje się w minimum

Oddziaływania jonowe

Najsilniejsze oddziaływania między indywiduami chemicznymi istnieją w układach jonowych. Energia tych oddziaływań, E_{PE} , między dwoma jonami o ładunkach q_1 oraz q_2 , oddległych od siebie o odległość r , wynosi

$$E_{PE}(\text{jonowa}) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon r} \quad (17.11)$$

gdzie ϵ oznacza **przenikalność** środowiska otaczającego jony.

» Wprowadzenie do pojęcia sił międzycząsteczkowych i ich pochodzenie omówiono w rozdziale 1.8.

» Energia potencjalna E_{PE} , omówiona jest w rozdziale 1.6.

» Kształt wykresu krzywej na rysunku 17.12 zostanie wyjaśniony na rysunku 17.15 (str. 787).

» Oddziaływania między jonami są podstawą obliczeń energii sieci jonowego ciała stałego w rozdziale 6.6. Porównaj równanie 17.11 z równaniem 6.4 na str. 295.

i Dawną nazwą przenikalności względnej, ϵ_r , jest stała dielektryczna.

Energia tych oddziaływań *elektrostatycznych* zależy od tego, jakie jest środowisko otaczające rozważane jony, zatem będzie ona inna, gdy jony te są w próżni, w powietrzu, w wodzie lub rozpuszczalniku węglowodorowym. Te różnice wynikają z przenikalności. Zwykle opisuje ją wyrażenie

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$$

gdzie ϵ_0 oznacza **przenikalność próżni** ($\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), a ϵ_r jest to **przenikalność względna**. Dla wody ϵ_r w temperaturze 25°C wynosi 78, więc energia oddziaływań dwóch jonów w wodzie jest 78 razy mniejsza, niż gdy jony znajdują się w próżni.

Gdy ładunki tych jonów są przeciwne, wtedy znaki q_1 oraz q_2 są przeciwne, a energia oddziaływań E_{PE} ma wartość ujemną, co oznacza, że między tymi jonami istnieje *przyciąganie*; w miarę zbliżania się jonów E_{PE} staje się bardziej ujemna. Ta energia staje się mniej ujemna, gdy jony oddalają się od siebie, ale zależność ($1/r$) znaczy, że jony oddziałują nawet na sporych odległościach, znacznie przekraczających ich rozmiary.

Rozważmy dwa jony, jeden o ładunku $+1$, drugi o ładunku -1 odległe od siebie o $0,2 \text{ nm}$ w próżni. Ładunek elektronu, $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$, więc $q_1 = +1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$, a $q_2 = -1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$. Na podstawie równania 17.11

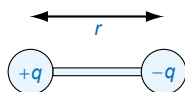
$$E_{PE}(\text{jonowa}) = \frac{(+1,602 \times 10^{-19} \cancel{\text{C}}) \times (-1,602 \times 10^{-19} \cancel{\text{C}})}{4 \times 3,142 \times (8,85 \times 10^{-12} \cancel{\text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}}) \times (2 \times 10^{-10} \cancel{\text{m}})} = -1,15 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Mnożąc tę wartość przez stałą Avogadra, uzyskujemy energię równą $-695 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pamiętajmy, że obliczenie to dotyczy dwóch jonów w próżni. W rzeczywistości energia ta zostanie zmniejszona z uwagi na względną przenikalność środowiska. Na przykład w wodzie energia ta zostanie zmniejszona przez dzielnik 78 do $-8,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ponadto każdy z jonów będzie oddziałował ze wszystkimi innymi, które go otaczają. Niemniej jednak, wartość ta jest przydatna, gdy porównuje się z wielkością energii oddziaływań międzycząsteczkowych w układach niejonowych.

17

» O oddziaływań niekowalencyjnych mowa jest w rozdziale 1.8. Różne typy tych oddziaływań podsumowano w tabeli 1.10 (str. 54).

i Holenderski fizyk Johannes van der Waals stworzył równanie stanu opisujące nieidealne zachowanie gazów za pomocą wyrażeń dotyczących przyciągania międzycząsteczkowego i skończonych rozmiarów cząsteczek (równanie 8.25, str. 380). W tym znaczeniu oddziaływanie van der Waalsa są to wszystkie rodzaje oddziaływań niekowalencyjnych. Czasami jednakże określenie to używane jest w znaczeniu jedynie oddziaływań dyspersyjnych Londona.



Moment dipolowy: $\mu = q \times r$

Rys. 17.13. Jeżeli na jednym końcu dipola jest ładunek $+q$, a na drugim $-q$ i oddzielone one są na odległość r , to moment dipolowy definiuje się jako $\mu = q \times r$

Oddziaływania niekowalencyjne

Oddziaływania między cząsteczkami, które nie mają sumarycznego ładunku nazywane są **oddziaływaniami niekowalencyjnymi**, by odróżnić je od wiązań kowalencyjnych *wewnątrz* cząsteczek. Czasami nazywane są też oddziaływaniami van der Waalsa, ale określenie to ma wiele różnych znaczeń i nie będziemy go używać.

Wiele z cząsteczek obojętnych zawiera w sobie dipole wynikające z nierównego rozkładu ładunku elektrycznego w cząsteczce. Siłę dipola określa **moment dipolowy**, oznaczany symbolem μ i definiowany jako:

$$\mu = q \times r \quad (17.12)$$

Definicję momentu dipolowego przedstawiono na rysunku 17.13. Ponieważ i ładunki i odległości w równaniu 17.12 są niewielkie, w jednostkach SI (**C·m**) moment dipolowy ma bardzo małą wartość. Na przykład μ dla HCl wynosi $3,60 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$. Często więc momenty dipolowe podawane są w **debajach**, gdzie

$$1 \text{ D} = 3,3356 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

W tych jednostkach moment dipolowy HCl wynosi $1,08 \text{ D}$.

Oddziaływania dipol-dipol

Dwie cząsteczki mające momenty dipolowe mogą ze sobą oddziaływać (rys. 1.25, str. 55). Im większy jest moment dipolowy, tym silniejsze oddziaływanie. Energia potencjalna tego oddziaływania zmienia się zależnie od wzajemnej orientacji

cząsteczek, ale średnia energia oddziaływania dwóch cząsteczek o momentach dipolowych μ_1 i μ_2 w temperaturze T dana jest równaniem

$$E_{PE}(\text{dipol-dipol}) = -\frac{0,66 (\mu_1 \mu_2)^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T} \times \frac{1}{r^6} \quad (17.13)$$

gdzie k_B oznacza stałą Boltzmana. Człon ϵ_0 , przenikalność próżni, został tu zastosowany, ponieważ uznaje się, że cząsteczki oddziałują w próżni.

Na przykład cząsteczka HCl ma moment dipolowy, $\mu = 1,08$ D. Dla dwóch cząsteczek HCl oddalonych od siebie o 0,3 nm, z równania 17.13 wynika energia oddziaływania $-3,0 \times 10^{-21}$ J w temperaturze 25 °C. (Pamiętajmy, że znak *ujemny* wartości energii oddziaływania oznacza oddziaływanie *przyciągające*). Ta energia przekłada się na energię $-1,8$ kJ·mol⁻¹, która jest znacznie mniejsza niż energia wiązań kowalencyjnych lub energia oddziaływań jonowych.

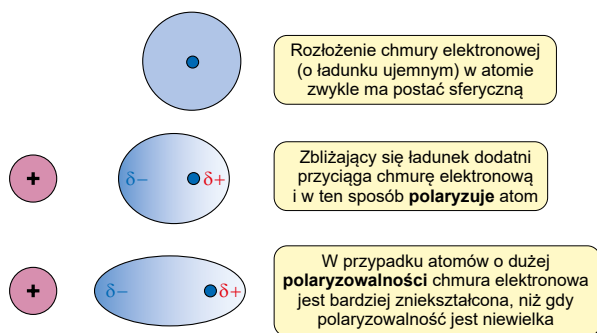
Zależność $1/r^6$ w równaniu 17.13 oznacza, że energia potencjalna spada bardzo szybko do zera, gdy cząsteczki oddalają się od siebie, z czego wynika, że oddziaływanie to jest istotne tylko dla cząsteczek znajdujących się blisko siebie (w obrębie równym kilkukrotnej wielkości cząsteczki). Zależność $1/T$ oznacza z kolei, że oddziaływania są słabsze w wyższych temperaturach. Bierze się to stąd, że w wyższych temperaturach cząsteczki mają więcej energii termicznej, co przekłada się na bardziej beładną orientację cząsteczek.

» Momenty dipolowe omówiono w rozdziale 1.8. Polarność wiązań oraz cząsteczki polarne omawiane są w rozdziale 5.3.

» Stałą Boltzmana, k_B omówiono w rozdziale 10.3.

Oddziaływania dipol-dipol indukowany

Kiedy cząsteczka zawierająca dipol zbliża się do cząsteczki bez dipola, *indukuje* w niej ruch elektronów powodujący powstanie tymczasowego dipola w tej niepolarniej cząsteczce, przez co pojawia się oddziaływanie przyciągające (rozd. 1.8). Siła tak indukowanego dipola zależy od tego, jak łatwo chmura elektronowa cząsteczki niepolarniej może się przemieszczać. Mierzy się to **polaryzowalnością** cząsteczki, której nadano symbol α . Im większa jest wartość α , tym łatwiej chmura elektronowa może być zaburzona przez znajdujący się w pobliżu dipol lub ładunek (rys. 17.14).



Rys. 17.14. Polaryzowalność jest miarą podatności chmury elektronowej atomu lub cząsteczki na oddziaływanie pobliskiego ładunku

Energia oddziaływania zależna jest od momentu dipolowego cząsteczki polarnej, μ , oraz polaryzowalności drugiej cząsteczki, α , i opisana jest równaniem

$$E_{PE}(\text{dipol-dipol indukowany}) = -\frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \times \frac{1}{r^6} \quad (17.14)$$

Biorąc jako przykład cząsteczkę HCl jako cząsteczkę polarną i wartość polaryzowalności typową dla cząsteczek, takich jak benzen czy tetrachlorometan, z równania 17.14 dostajemy wartość $E_{PE} = -1,4 \times 10^{-24}$ J, gdy $r = 0,3$ nm. Energia ta odpowiada 0,8 kJ·mol⁻¹ i zgodnie z oczekiwaniem jest mniejsza niż w przypadku oddziaływania dipol-dipol.

i Energia jonizacji cząsteczki, I , jest to energia konieczna do oderwania elektronu z utworzeniem jonu dodatniego. Energie jonizacji atomów omówiono w rozdziale 3.7.

Tabela 17.2. Energie oddziaływań niekwalencyjnych dla dwóch cząsteczek HCl odległych od siebie o 0,3 nm

Oddziaływanie	Energia/kJ·mol ⁻¹
Dipol–dipol	-1,8
Dipol–dipol indukowany	-0,3
Dyspersyjne (Londona)	-9,9

Oddziaływanie dipol indukowany–dipol indukowany

Między cząsteczkami niepolarnymi występują oddziaływania przyciągające spowodowane powstawaniem „chwilowych” dipoli indukowanych (rys. 1.24, str. 54). Noszą one nazwę **dyspersyjnych oddziaływań Londona**. Model teoretyczny oddziaływań dyspersyjnych opracowany został przez niemieckiego fizyka, Fritza Londona, który wykazał, że siła oddziaływań zależy od tego, jak łatwo układ elektronów w cząsteczce może zostać zaburzony, czyli od ich polaryzowalności, α , a także od ich energii jonizacji, I

$$E_{PE}(\text{dyspersja}) = -\frac{1,5 \alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \times \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \times \frac{1}{r^6} \quad (17.15)$$

Zakładając, jak w poprzednim przykładzie, odległość między cząsteczkami i stwiając cząsteczki metanu (CH₄) w roli cząsteczek niepolarnych, z równania 17.15 otrzymujemy $E_{PE} = -8,30 \times 10^{-21}$ J, co odpowiada -5 kJ·mol⁻¹.

Wielkość energii dyspersyjnych pozostaje znacznie mniejsza niż energie wiązań chemicznych, są one jednak porównywalne i nawet nieco większe od energii oddziaływań dipol–dipol indukowany. Zwykle stanowią one główny wkład w oddziaływanie międzycząsteczkowe. W tabeli 17.2 podano wartości dla cząsteczek HCl.

Sumaryczne oddziaływania przyciągające

Sumaryczne oddziaływania przyciągające są sumą oddziaływań opisanych równaniami 17.13, 17.14 i 17.15. W przypadku oddziaływań pojedynczego związku o momencie dipolowym μ , polaryzowalności α , energii jonizacji I oraz odległości międzycząsteczkowej r , czynniki te można połączyć, otrzymując

Całkowita energia potencjalna przyciągania

Człon stały

Wkład oddziaływania dipol–dipol indukowany

Zależność od odległości między cząsteczkami

$$E_{PE}(\text{sumaryczne przyciąganie}) = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left(\frac{0,66\mu^4}{k_B T} + \mu^2\alpha + 0,75\alpha^2 I \right) \left(\frac{1}{r^6} \right) \quad (17.16)$$

Wkład oddz. dipol–dipol

Wkład oddziaływań dyspersyjnych

i Czynniki $(0,75\alpha^2)$ w równaniu 17.16 pojawia się, gdy wstawimy do równania 17.15 $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ oraz $I_1 = I_2 = I$, co wynika z tego, że cząsteczki są jednakowe.

Wszystkie wkłady do oddziaływań przyciągających są zależne od odległości w proporcji $(1/r^6)$. Znaczy to, że mają one *krótki zasięg* i ich wielkość gwałtownie maleje, gdy odległość zwiększa się. Przy odległości wynoszącej ponad parę średnic cząsteczek oddziaływania stają się bardzo niewielkie.

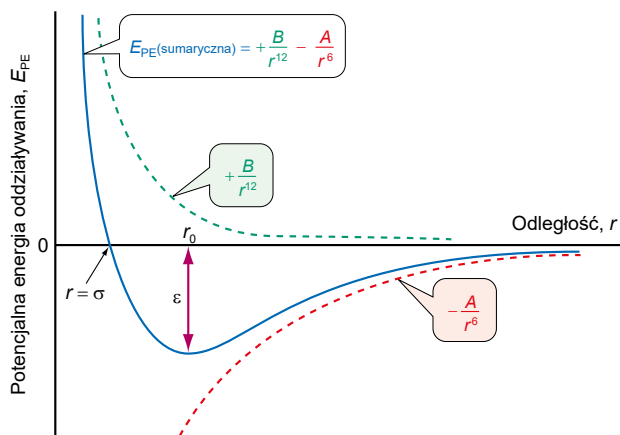
Stosowanie równania 17.16 jest proste, ponieważ w stałej temperaturze wszystkie czynniki oprócz r^6 są dla danego związku stałe, można więc je uprościć do

$$E_{PE}(\text{przyciąganie}) = -\frac{A}{r^6} \quad (17.17)$$

gdzie A jest stałą zawierającą wszystkie czynniki oddziaływań przyciągających. Wartość A jest różna dla różnych związków. Na rysunku 17.15 przedstawiono schematycznie, jak zmienia się $E_{PE}(\text{przyciągania})$ z odległością międzycząsteczkową, r (czerwona linia przerywana).

Innym rodzajem oddziaływań przyciągających są wiązania wodorowe między atomem wodoru a elektroujemnym atomem sąsiadującej cząsteczki. Zwykle mają one energię w zakresie od -10 do -40 kJ·mol⁻¹, są więc pośrednie między oddziaływaniami jonowymi a niekwalencyjnymi.

» Dokładniej omówiono wiązania wodorowe w rozdziale 1.8 oraz 25.3.



Rys. 17.15. Sumaryczna energia oddziaływań między dwoma cząsteczkami (linia niebieska) nazywana jest potencjałem Lennarda-Jonesa. Jest to suma oddziaływań przyciągających (czerwona linia przerywana) i odpychających (zielona linia przerywana)

Oddziaływania odpychające

Chmury elektronowe dwóch sąsiadujących cząsteczek odpychają się. Ta siła odpychająca jest niewielka do momentu, aż cząsteczki znajdą się blisko siebie. Przy bardzo małych odległościach, oddziaływania odpychające rosną bardzo szybko, gdy cząsteczki się zbliżają. To oddziaływanie odpychające można w przybliżeniu opisać wyrażeniem o postaci

$$E_{PE}(\text{odpychania}) = +\frac{B}{r^{12}}$$

Czynnik B sumuje czynniki odpychające konkretnej substancji. Wartość energii potencjalnej jest dodatnia, co wskazuje, że jest to działanie odpychające. Zmienia się ono z $1/r^{12}$, co oznacza, że ma znaczącą wielkość, tylko gdy cząsteczki są bardzo blisko siebie. Czynnikiem $1/r^{12}$ stanowi jedynie przybliżenie. Schemat tego, jak zmienia się $E_{PE}(\text{odpychania})$ wraz ze zmianą r , przedstawia przerywana linia zielona na rysunku 17.15.

Sumaryczne oddziaływania

Dla dwóch cząsteczek sumaryczna energia oddziaływań jest sumą wkładów odpychania i przyciągania

$$E_{PE}(\text{sumaryczna}) = E_{PE}(\text{odpychania}) + E_{PE}(\text{przyciągania}) = +\frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6} \quad (17.18)$$

Suma energii odpychania i przyciągania wynikająca z równania 17.18 nazywana jest **potencjałem Lennarda-Jonesa**. Odpowiada mu krzywa zaznaczona niebieskim kolorem na rysunku 17.15.

Przy dużym odseparowaniu cząsteczek nie ma między nimi oddziaływania. W miarę jak się do siebie zbliżają, zaczynają się przyciągać, a energia potencjalna spada. Gdy cząsteczki znajdą się bardzo blisko, zaczyna przeważać oddziaływanie odpychające i energia potencjalna zaczyna rosnąć, aż przybiera wartość dodatnią.

i Potencjał Lennarda-Jonesa bierze swą nazwę od Johna Lennarda-Jonesa, który w roku 1931 zaproponował ten model oddziaływań. Czasem nazywa się go „potencjałem LJ-6,12”.

i Zwróć uwagę że w tym miejscu ϵ oznacza energię, nie przenikalność, jak wcześniej w tym rozdziale.

Odległość r_0 , przy której energia potencjalna osiąga minimum, odpowiada równowagowej odległości między cząsteczkami. W tym minimum, E_{ff} (sumaryczna) równa jest $-\epsilon$, gdzie ϵ oznacza energię konieczną do pokonania sił przyciągania i całkowitego rozdzielania cząsteczek. Im większa jest wartość ϵ , tym silniej oddziałują ze sobą cząsteczki. Odległość r_0 jest równowagowym dystansem, przy którym sumaryczne siły działające na cząsteczki wynoszą zero, czyli $\frac{dE_{\text{PE}}}{dr} = 0$. Gdy $r = \sigma$ (rys. 17.15), energia przyciągania równa jest energii odpychania i $E_{\text{PE}} = 0$.

Używając wielkości ϵ oraz σ , możemy wyrazić potencjał Lennarda-Jonesa jako

$$E_{\text{PE}}(\text{całkowita}) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (17.19)$$



Podsumowanie

- Oddziaływania jonowe są silne i skuteczne na dość dużą odległość i zależą od $1/r$.
- Siła oddziaływań jonowych zależy od względnej przenikalności środowiska.
- Oddziaływania niekowalencyjne (dipol–dipol, dipol–dipol indukowany oraz oddziaływania dyspersyjne) są znacznie słabsze od jonowych oraz kowalencyjnych i zależne są od $1/r^6$.
- Na oddziaływania niekowalencyjne wpływają momenty dipolowe, polaryzowalności oraz energie jonizacji cząsteczek.
- W równowagowej odległości między cząsteczkami, r_0 , sumaryczna siła działająca na cząsteczki wynosi zero, a energia potencjalna osiąga wartość minimalną.
- Oddziaływania międzycząsteczkowe są sumą działań odpychających i przyciągających, a przedstawione mogą być przez potencjał Lennarda-Jonesa

17

$$E_{\text{PE}}(\text{całkowita}) = +\frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}$$

? Zadania 15–20 na końcu tego rozdziału (str. 811) dotyczą tych zagadnień.

17.4. Zjawiska fazowe w układach dwuskładnikowych

Jak układy dwuskładnikowe różnią się od układów jednoskładnikowych? Faza, którą stanowią pary, może być tylko jedna, bez względu na to, ile gazów ją tworzy, ponieważ gazy mieszają się ze sobą w dowolnych proporcjach. Mieszaniny ciał stałych mogą, podobnie jak ich pojedyncze składniki, zawierać wiele faz stałych. Główną różnicę stanowi fakt, że o ile dla pojedynczego składnika istnieje tylko jedna faza ciekła, o tyle mieszaniny mogą ich zawierać więcej. Spotykamy się z tym codziennie. Na przykład woda miesza się w każdej proporcji z etanolem: są to substancje **mieszające się**, natomiast woda i benzyna praktycznie wcale się nie mieszają – w efekcie są substancjami **niemieszającymi się** w żadnej proporcji.

Reguła faz

Reguła faz sformułowana przez Willarda Gibbsa jest prostą zależnością, pomocną przy interpretacji wykresów fazowych.

$$F = C - P + 2 \quad (17.20)$$

gdzie C jest liczbą składników, P to liczba faz, a F oznacza liczbę stopni swobody. **Stopnie swobody** oznaczają liczbę zmiennych intensywnych (takich jak

i Liczba stopni swobody układu w równowadze fazowej jest to liczba zmiennych intensywnych, jakie można niezależnie zmieniać bez zmiany liczby faz.

temperatura lub ciśnienie), które mogą zmieniać się niezależnie bez powodowania zmiany liczby faz w równowadze.

Spójrzmy na wykres fazowy H_2O na rysunku 17.5 (str. 769). H_2O jest to czysta pojedyncza substancja, mamy więc do czynienia z jednym składnikiem, $C = 1$. Rozważmy jakiś punkt na linii AT. AT przedstawia równowagę między ciałem stałym a cieczą, zatem na tej linii $P = 2$. Stosując regułę faz (równanie 17.20), otrzymujemy $F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$.

Widać, że na linii AT jest tylko *jeden* stopień swobody. Gdy na przykład ustalimy temperaturę, wyczerpiemy dostępne stopnie swobody i nie możemy już zmienić ciśnienia, nie zmieniając liczby faz. Przeciwstawmy to obszarowi ograniczonemu przez punkty A, T oraz C – istnieje tu tylko jedna faza: ciecz. Zatem $P = 1$, a $F = C - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$.

Mamy teraz *dwa* stopnie swobody – w obszarze tego pola można zmieniać zarówno ciśnienie, jak i temperaturę bez zmiany liczby faz.

$$F = C - P + 2$$

Liczba składników
Liczba faz

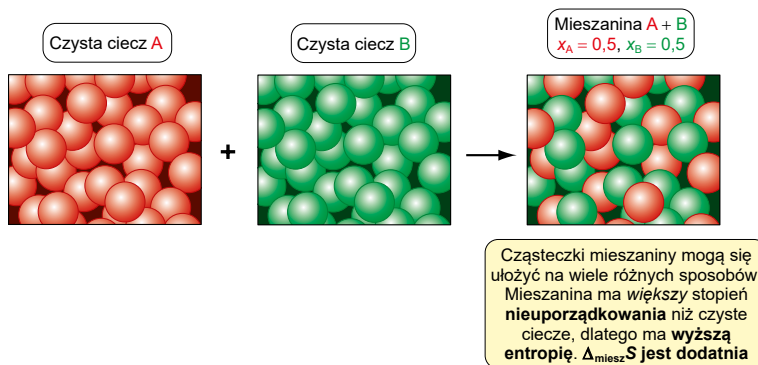
Stopnie swobody

Zjawiska między fazami ciekłymi

Co decyduje, czy dwie cieczki będą się ze sobą mieszać? Mieszanie następuje samorzutnie, jeśli prowadzi do zmniejszenia entalpii swobodnej układu. Gdy dwie cieczki, A oraz B mieszają się, tworząc roztwór, zmiana entalpii swobodnej, $\Delta_{\text{miesz}}G$, stanowi różnicę między molową entalpią swobodną roztworu oraz sumy entalpii swobodnych oddzielnych składników.

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{miesz}}G &= G_m(\text{roztw}) - G_m(\text{Cz. skł}) = \\ &= G_m(\text{roztw}) - [x_A G_m(A) + x_B G_m(B)] \end{aligned} \quad (17.21)$$

Skład roztworu przedstawiony jest w formie ułamków molowych każdego ze składników, x_A oraz x_B ; roztw oznacza roztwór, a cz. skł to czysty składnik.



Rys. 17.16. Zazwyczaj entropia roztworu jest wyższa niż jego cieczy składowych, zatem zmiana entropii mieszania ma znak dodatni

Na podstawie definicji entalpii swobodnej (równanie 14.16, str. 675), $\Delta_{\text{miesz}}G$ można zapisać jako

$$\Delta_{\text{miesz}}G = \Delta_{\text{miesz}}H - T \Delta_{\text{miesz}}S \quad (17.22)$$

» W tym rozdziale ograniczamy się do omówienia roztworów nieelektrolitów, które nie zawierają jonów. Zachowanie roztworów elektrolitów, zawierających jony, opisano w rozdziale 16.2.

» Ułamek molowy składnika definiuje się jako

$$x_A = \frac{\text{liczba moli A}}{\text{całkowita liczba moli}} = \frac{n_A}{n_{\text{całk}}}$$

(patrz rozdz. 8.3).

i Wartość $\Delta_{\text{miesz}}S$ jest dodatnia dla mieszanin większości związków. Może ona jednak być ujemna, jeżeli dwa składniki oddziałują ze sobą, np. poprzez wiązania wodorowe, i skutkuje to większym uporządkowaniem mieszaniny, niż ma to miejsce w czystych składnikach. Wkład entropii nie sprzyja wówczas tworzeniu mieszaniny, ale niemal zawsze jest to rekompensowane przez znaczną wartość ujemną $\Delta_{\text{miesz}}H$ wynikającą z silnych oddziaływań, która przeważa nad efektem entropii. Dzieje się tak często w przypadku roztworów wodnych.

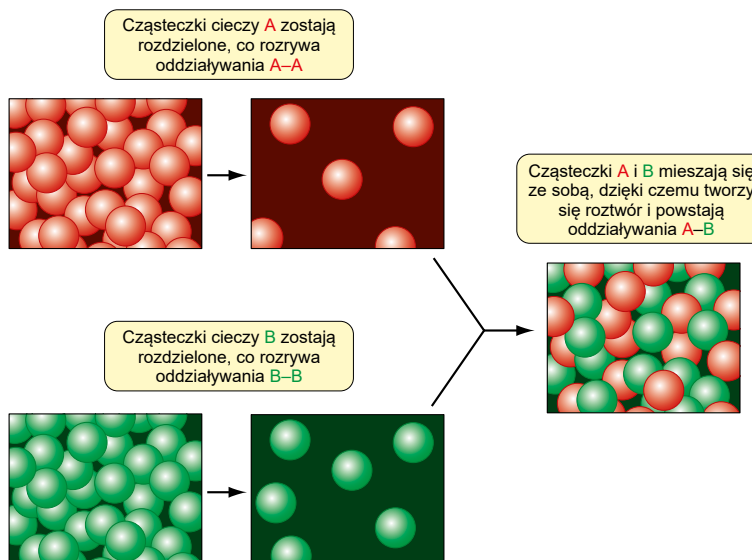
Wartość $\Delta_{\text{miesz}}S$ jest z reguły dodatnia, gdyż mieszanina będzie mniej uporządkowana i będzie miała większą entropię niż składniki wzięte osobno (rysunek 17.16). Człon $(-T\Delta_{\text{miesz}}S)$ w równaniu 17.22 będzie, w związku z tym najczęściej ujemny i będzie wnosił ujemny wkład w entalpię swobodną. Zmiana entropii faworyzuje mieszanie, to, czy dwie ciecz rzeczywiście mieszają się ze sobą, zależy od zmiany entalpii mieszania. Zmiana entalpii towarzysząca mieszanin, $\Delta_{\text{miesz}}H$, wynika z różnic w oddziaływaniach między cząsteczkami w każdej z czystych cieczy oraz między składnikami roztworu.

Jeżeli zmiesza się po 0,5 mola A oraz B z utworzeniem 1 mola ciekłej mieszaniny, zmiany entalpii towarzyszące mieszanin można przedstawić jako:

- 0,5 mola: zerwane zostają oddziaływania A-A
- 0,5 mola: zerwane zostają oddziaływania B-B
- 1 mol: utworzone zostają oddziaływania A-B

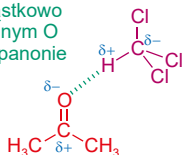
$$\Delta_{\text{miesz}}H = \Delta H_{(A-B)} - 0,5(\Delta H_{(A-A)} + \Delta H_{(B-B)}) \quad (17.23)$$

Przedstawiono to na rysunku 17.17.



Rys. 17.17. Powstawanie roztworu można przedstawić jako rozdzielenie cząsteczek czystych cieczy, a następnie ich zmieszanie, tworzące roztwór.

Wiązanie wodorowe między cząstkowo dodatnim H w trichlorometanie a cząstkowo ujemnym O w propanonie



Rys. 17.18. Oddziaływania dipolowe w mieszaninie propanonu i trichlorometanu. Trzy atomy chloru w trichlorometanie, wyciągając elektrony, powodują polaryzację wiązania C-H i nadają niewielki ładunek dodatni atomowi wodoru. Polaryzacja grupy karbonylowej w propanonie powoduje powstanie ujemnego ładunku na atomie tlenu

Równanie 17.23 pokazuje, że jeżeli oddziaływania A-B w mieszaninie są silniejsze niż oddziaływania A-A oraz B-B, wówczas wartość $\Delta_{\text{miesz}}H$ będzie ujemna. Jeżeli oddziaływania są słabsze w mieszaninie niż w czystych składnikach, wtedy $\Delta_{\text{miesz}}H$ będzie dodatnia. Pierwszy przypadek zachodzi zwykle, gdy między składnikami mieszaniny istnieje jakieś oddziaływanie, takie jak wiązanie wodorowe lub oddziaływanie między silnymi dipolami, a nie istnieje takie oddziaływanie w czystych składnikach.

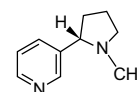
Na przykład propanon i trichlorometan po zmieszaniu oddziałują poprzez silne dipole (rys. 17.18), chociaż takich oddziaływań nie stwierdza się w czystych składnikach.

Jaki to ma wpływ na zachowanie się faz? Jeżeli wartość $\Delta_{\text{miesz}}H$ jest ujemna, wzmacnia to ujemny wkład $-T\Delta_{\text{miesz}}S$ do wartości $\Delta_{\text{miesz}}G$, przez co mieszanie dwóch cieczy jest samorzutne.

Jeżeli wartość $\Delta_{\text{miesz}}H$ jest dodatnia, ma to niekorzystny wpływ na wartość $\Delta_{\text{miesz}}G$. Jeżeli $\Delta_{\text{miesz}}H$ ma znaczną wartość dodatnią (co jest wynikiem o wiele słabszych oddziaływań w mieszaninie), może ona wówczas przerastać wartość $-T\Delta_{\text{miesz}}S$. W takim przypadku $\Delta_{\text{miesz}}G$ ma znak dodatni, a odrębne składniki są termodynamicznie stabilniejsze niż ich mieszanina – nie mieszają się samorzutnie. Jednakże, gdy $\Delta_{\text{miesz}}H$ jest dodatnia, ale niewielka, może dojść do mieszania cieczy, jeżeli wartość bezwzględna dla $\Delta_{\text{miesz}}H$ jest mniejsza niż dla $-T\Delta_{\text{miesz}}S$.

Wielkość $\Delta_{\text{miesz}}G$ zmienia się z temperaturą, ponieważ człon $T\Delta_{\text{miesz}}S$ staje się bardziej znaczący w wyższych temperaturach. Dwie ciecze niemieszające się w temperaturze niskiej mogą zacząć się mieszać po ogrzaniu. Czynniki termodynamiczne wpływające na mieszalność podsumowano w tabeli 17.3.

Zachowanie faz w roztworach może być bardziej skomplikowane, niż to wynika z tych prostych reguł. Ponieważ zmiana entalpii zależy od liczby składników biorących udział w procesie, może być ona mała dla pewnych proporcji składu, ale duża przy innych proporcjach. W związku z tym niektóre związki mieszają się w jakichś proporcjach, ale nie mieszają się w innych – nazywa się je **częściowo mieszalnymi**. Ponadto zmiana entalpii może zależeć od temperatury. Na przykład równomolowa mieszanina wody i nikotyny (rys 17.19) w temperaturze pokojowej tworzy roztwór. Podczas ogrzewania rozdziela się on na dwie fazy około 60 °C, ale przy dalszym ogrzewaniu fazy ponownie się mieszają.



Rysunek 17.19. Nikotyna

Tabela 17.3. Czynniki wpływające na mieszalność cieczy z cieczą

$-T\Delta_{\text{miesz}}S$	Oddziaływania	$\Delta_{\text{miesz}}H$	$\Delta_{\text{miesz}}G$	
Ujemna	A-B silniejsze od A-A, B-B	Ujemna	Ujemna, znacznej wielkości	Składniki mieszają się
Ujemna	A-B znacznie słabsze niż A-A, B-B	Dodatnia, duża	Dodatnia, duża	Składniki nie mieszają się (ale mogą w wyższej temp.)
Ujemna	A-B słabsze niż A-A, B-B	Dodatnia, mała	Ujemna, mała	Składniki mogą się mieszać, zależnie od temp. oraz proporcji

17

Rozpuszczanie ciała stałego w cieczach

Takie samo rozumowanie, jakie zastosowaliśmy w przypadku mieszanin dwóch cieczy, można zastosować do wyjaśnienia procesu rozpuszczania *ciała stałego* w cieczy. By rozpuszczanie było procesem samorzutnym, sumaryczna zmiana entalpii swobodnej musi być ujemna, a możemy ją rozdzielić na wkład pochodzący od zmiany entalpii – wynikającej z różnicy oddziaływań cząsteczek w roztworze i tych istniejących w ciele stałym oraz czystej cieczy – oraz zmiany entropii związanych ze zmianą uporządkowania cząsteczek.

Większość roztworów ma struktury bardziej bezładne niż oddzielnie ciało stałe i ciecz, wartość $T\Delta_{\text{miesz}}S$ jest więc dodatnia i sprzyja rozpuszczaniu. Pomyślmy o niepolarnym ciele stałym rozpuszczającym się w niepolarnym rozpuszczalniku. Oddziaływania między każdymi z tych składników będą dość słabe i podobne do siebie w roztworze oraz w oddzielnych składnikach, więc wielkość $\Delta_{\text{miesz}}H$ będzie mała. Oznacza to, że najważniejszym czynnikiem stanowiącym wkład do zmiany entalpii swobodnej będzie zmiana entropii, więc $\Delta_{\text{miesz}}G$ będzie ujemna i substancja się rozpuści. Podobną sytuację przedstawia rozpuszczanie polarnej lub jonowej substancji w polarnym rozpuszczalniku – różnice w oddziaływaniach będą nieznaczne, a zatem $\Delta_{\text{miesz}}H$ będzie mała, co sprzyja rozpuszczaniu.

Co dzieje się, gdy próbuje się rozpuścić polarne lub jonowe ciało stałe w rozpuszczalniku niepolarnym lub niepolarne ciało stałe w polarnym rozpuszczalniku? Oddziaływania ciała rozpuszczone–rozpuszczalnik istniejące w roztworze będą niezbyt mocne i nie przewyżczą silniejszych oddziaływań w ciele stałym. Wartość $\Delta_{\text{miesz}}H$ będzie więc dodatnia i może to oznaczać sumarycznie dodatnią wartość $\Delta_{\text{miesz}}G$, czyli ciało stałe nie zostanie rozpuszczone.

Istnieją jednak liczne wyjątki od reguły „podobne rozpuszcza podobne”. Na przykład węgiel wapnia, CaCO_3 , jest jonowym ciałem stałym, ale jedynie

i Zasada zwana „podobne rozpuszcza podobne” oznacza, że niepolarne substancje rozpuszczają się w rozpuszczalnikach niepolarnych, a substancje polarne w polarnych – istnieje jednak wiele przypadków odstępstw od tej reguły.

» Termodynamika rozpuszczania soli grupy 1 w wodzie zostanie omówiona w rozdziale 26.3. Zmiana entropii, $\Delta_{\text{miesz}}S$ jest istotna przy badaniu pK_a słabych kwasów (uwaga na marginesie w rozdziale 19.2).

i Określenie „roztwór” oznacza zarówno mieszaninę dwóch cieczy, jak i mieszaninę ciała stałego i cieczy.

nieznacznie rozpuszcza się w wodzie (ramka 15.1, str. 701). W tym przypadku wartość $\Delta_{\text{miesz}}S$ jest ujemna. Gromadzenie się cząsteczek wody spowodowane ich oddziaływaniem w roztworze z silnie naładowanymi jonami Ca^{2+} oraz CO_3^{2-} prowadzi do znacznego wzrostu uporządkowania roztworu.

Równowaga para-ciecz w mieszaninach cieczy

Ciśnienie pary cieczy zależne jest od sił międzycząsteczkowych oddziałujących w cieczy (rozd. 17.3). Jeżeli cząsteczki silnie się nawzajem przyciągają, tylko nieznacznie z nich opuszczają ciecz, wchodząc do fazy gazowej i ciecz wytwarza niskie ciśnienie par. Jak ten model można zastosować do mieszanin cieczy?

Pod koniec XIX wieku francuski badacz Francois Raoult pomierzył ciśnienie par wielkiej liczby związków i ich roztworów. Stwierdził, że dla wielu roztworów słuszną jest zależność podana na rysunku 17.20(a). Ciśnienie par każdego ze składników, p , było proporcjonalne do jego ułamka molowego, x . Dla roztworu o dwóch składnikach A oraz B

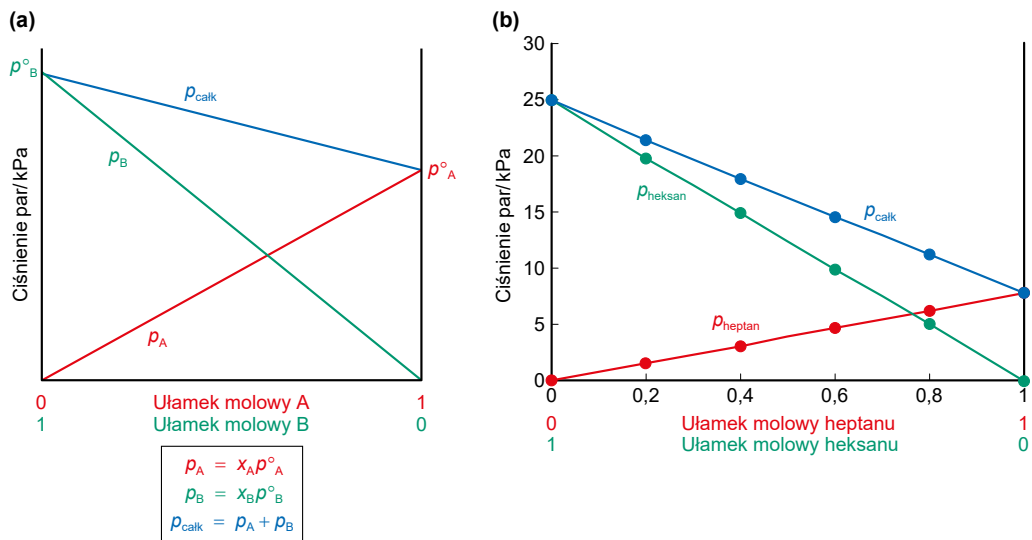
$$p_A = x_A p_A^\circ \quad p_B = x_B p_B^\circ \quad (17.24)$$

Ułamek molowy A

oraz

$$p_{\text{całk}} = p_A + p_B = x_A p_A^\circ + x_B p_B^\circ \quad (17.25)$$

gdzie p° jest to ciśnienie par czystego składnika (czyli przy $x = 1$) w temperaturze roztworu.



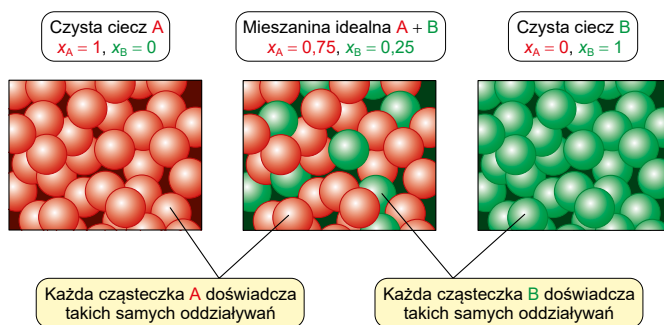
Rys. 17.20. (a) Roztwór idealny, ciśnienie par każdego ze składników jest liniową funkcją jego ułamka molowego. (b) Przykład roztworu idealnego to mieszanina heksanu i heptanu

Zależności równania 17.24 znane są jako **prawo Raoula**. W rzeczywistości niewiele jest roztworów, które dokładnie stosują się do tego prawa i prawo to należy traktować jako przybliżone. Sprawdza się ono jednak całkiem dobrze dla mieszanin związków podobnych do siebie, takich jak heptan i heksan (rys. 17.18(b)) lub benzen i metylobenzen. Mieszaniny spełniające prawo Raoula nazywamy **roztworami idealnymi**. W przykładzie 17.4 pokazano stosowanie prawa Raoula.

Rozważmy mieszaninę heksanu i heptanu o ułamku molowym $x_{\text{heks}} = 0,8$. Z równania 17.24 wynika, że ciśnienie par heksanu nad roztworem stanowi 80% ciśnienia nad czystym heksanem. Pomyślmy teraz o mieszaninie heksanu i dekanu o $x_{\text{heks}} = 0,8$. Ciśnienie par heksanu nad tym roztworem będzie również wynosiło 80% ciśnienia nad czystym heksanem, ponieważ natura drugiego składnika nie ma wpływu na prawdopodobieństwo przejścia cząsteczki heksanu z fazy ciekłej do pary. Sugeruje nam to, jakie właściwości ma roztwór idealny.

Jak pokazano na rysunku 17.21, cząsteczka heksanu w roztworze doświadcza takich samych oddziaływań, z jakimi miałaby do czynienia w czystym heksanie, a cząsteczki są przemieszane bezładnie. Istnieją zatem dwa warunki, które muszą zaistnieć, by roztwór był roztworem idealnym. Roztwór taki powinien składać się z cząsteczek, które:

- są podobne chemicznie, przez co ich oddziaływania międzycząsteczkowe są podobne;
- mają podobne rozmiary i kształt.

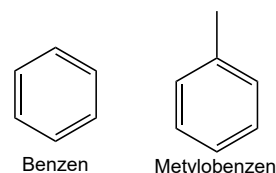


Rys. 17.21. W roztworze idealnym cząsteczki doświadczają takich samych oddziaływań, jakie istnieją w czystych składnikach

Zwykle ważniejszy jest pierwszy z tych warunków. Różnice w wielkości i kształcie składników są istotne, jedynie gdy różnice te są znaczne, takie jak w roztworze polimeru w rozpuszczalniku. Głównym warunkiem dla roztworu idealnego jest, by oddziaływania międzycząsteczkowe w roztworze były podobne do istniejących w czystych składnikach (rys. 17.22).

W roztworze idealnym działające w nim siły międzycząsteczkowe są takie same jak w czystych składnikach, więc zmiana entalpii mieszania jest zerowa ($\Delta_{\text{miesz}}H = 0$) i $\Delta_{\text{miesz}}G$ ma wartość ujemną.

Podobnie jak gaz doskonały, roztwór idealny jest użytecznym stanem odniesienia. Jednakże, o ile gaz doskonały opisuje zachowanie większości gazów w szerokim zakresie warunków, o tyle jedynie niewiele roztworów wykazuje zachowanie ściśle idealne. Faktycznie model ten jest przydatny dzięki znajdowaniu *odchyłań* od zachowania roztworu idealnego, ponieważ te odstępstwa dostarczają informacji o tym, jakiego rodzaju oddziaływania istnieją między cząsteczkami roztworu.



Rys. 17.22. Benzen i metylobenzen (toluen) mają podobną naturę chemiczną, ich oddziaływania międzycząsteczkowe są podobne, tworzą więc roztwór idealny

» Gazy doskonałe omówiono w rozdziale 8.2.



Przykład 17.4. Stosowanie prawa Raoult'a

Ciśnienia par nasyconych w temperaturze 298 K benzenu i metylobenzenu wynoszą odpowiednio 12,85 oraz 3,85 kPa. Jakie jest całkowite ciśnienie par nad roztworem złożonym z 2,0 moli benzenu i 3,0 moli metylobenzenu?

Sposób rozwiązywania

Ponieważ są to związki podobne, można założyć, że mieszanina benzenu i metylobenzenu zachowuje się jak roztwór idealny. Ciśnienie par każdego ze składników dane jest przez prawo Raoult'a, równanie 17.24. Można obliczyć p każdego ze składników i po dodaniu uzyskać wartość sumarycznego ciśnienia. By móc zastosować równanie 17.24, należy najpierw obliczyć ułamek molowy każdego ze składników roztworu.

Rozwiązanie

Oblicz ułamek molowy każdego składnika, x_b benzenu, x_m metylobenzenu.

$$x_b = \frac{\text{liczba moli benzenu}}{\text{całkowita liczba moli}} = \frac{n_b}{n_b + n_m} = \frac{2,00 \text{ mola}}{(2,00 + 3,00) \text{ moli}} = 0,400$$

$$x_m = (1 - 0,400) = 0,600$$

Pamiętajmy, że suma ułamków molowych musi być = 1, więc $x_b + x_m = 1$.

Z równania 17.24 znajdź ciśnienie par każdego składnika

$$\begin{aligned} p_A &= x_A p_A^0 \\ p_b &= x_b p_b^0 = 0,400 \times 12,85 \text{ kPa} = 5,14 \text{ kPa} \\ p_m &= x_m p_m^0 = 0,600 \times 3,85 \text{ kPa} = 2,31 \text{ kPa} \end{aligned} \quad (17.23)$$

Dodaj ciśnienia par obu składników, co da wartość ciśnienia całkowitego

$$\begin{aligned} p_{\text{całk}} &= p_b + p_m = \\ &= 5,14 \text{ kPa} + 2,31 \text{ kPa} = \\ &= 7,45 \text{ kPa} \end{aligned}$$

Spróbuj sam

Jaki jest skład procentowy roztworu benzenu i metylobenzenu o całkowitym ciśnieniu par nasyconych równym 9,50 kPa?

Roztwory nieidealne

Prawo Raoult'a stwierdza, że ciśnienie pary składnika A w roztworze idealnym dane jest przez

$$p_A(\text{id}) = x_A p_A^0 \quad (17.24)$$

Niewielka jest liczba roztworów o zachowaniu roztworów idealnych i ciśnienie pary oznaczone doświadczalnie, $p_A(\text{rz})$, zazwyczaj jest inne niż $p_A(\text{id})$; gdzie rz = rzeczywiste, id = idealne. Zachowanie roztworów rzeczywistych można opisać, modyfikując prawo Raoult'a i wprowadzając dodatkowy parametr, współczynnik aktywności, γ

$$p_A(\text{rz}) = \gamma_A x_A p_A^0 \quad (17.26)$$

Z równań 17.23 i 17.25 wynika, że

$$p_A(\text{rz}) = \gamma_A p_A(\text{id})$$

czyli

$$\gamma_A = \frac{p_A(\text{rz})}{p_A(\text{id})} \quad (17.27)$$

Dla roztworu idealnego $\gamma = 1,0$. Jeżeli $\gamma > 1$, ciśnienie pary nad roztworem jest wyższe, niż gdyby roztwór był roztworem idealnym; jeżeli $\gamma < 1$, ciśnienie pary jest niższe niż dla roztworu idealnego.

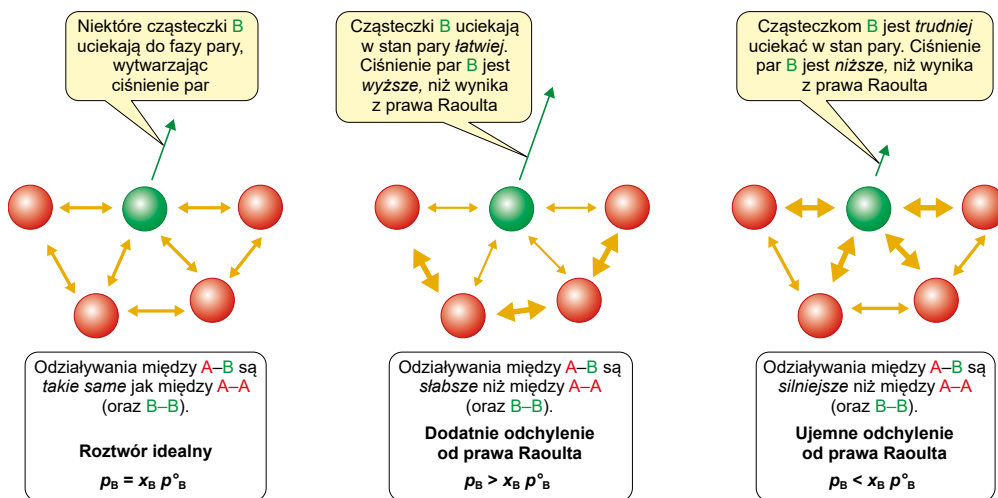
Jaką informację o charakterze chemicznym może na temat roztworu dać wartość γ ?

Model roztworu idealnego opisuje zachowanie roztworu, gdy oddziaływania między składnikami są identyczne. W większości roztworów oddziaływania w roztworze są słabsze od istniejących w czystych cieczach. W takim przypadku cząsteczki są „mniej silnie utrzymywane” w skupieniu i łatwiej jest im „umknąć” w fazę

17.4. ZJAWISKA FAZOWE W UKŁADACH DWUSKŁADNIKOWYCH

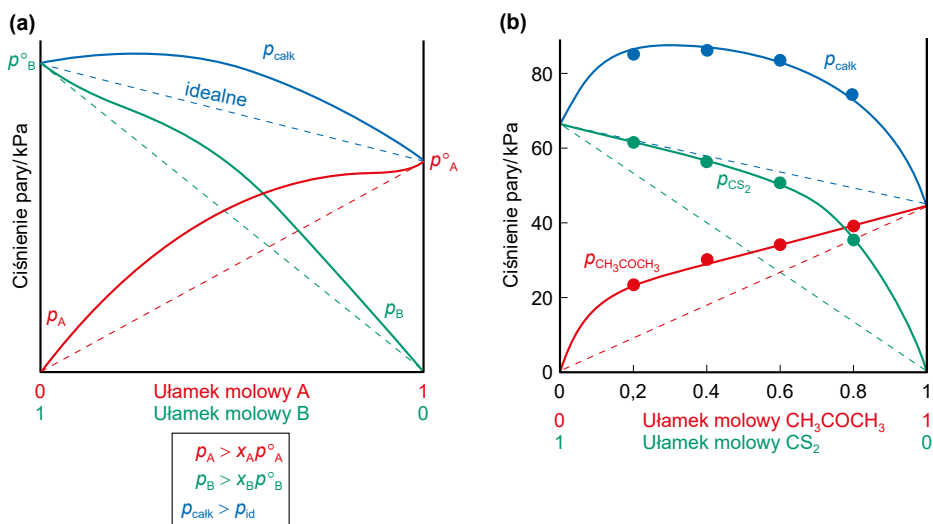
819

pary (rys. 17.23). W rezultacie ciśnienie pary jest wyższe, niż gdyby roztwór spełniał reguły roztworu idealnego. Krzywe ciśnienia par mają postać pokazaną na rysunku 17.24(a), przykładem jest układ propanon–diarszerek węgla pokazany na rysunku 17.24(b). O takich systemach mówi się, że wykazują **dodatnie odchylenie** od prawa Raoult'a, ponieważ $p > p(\text{id})$, czyli $\gamma > 1$. Im większa wartość γ , tym większa jest różnica oddziaływań międzycząsteczkowych między roztworem a czystą cieczą (przykład 17.5).



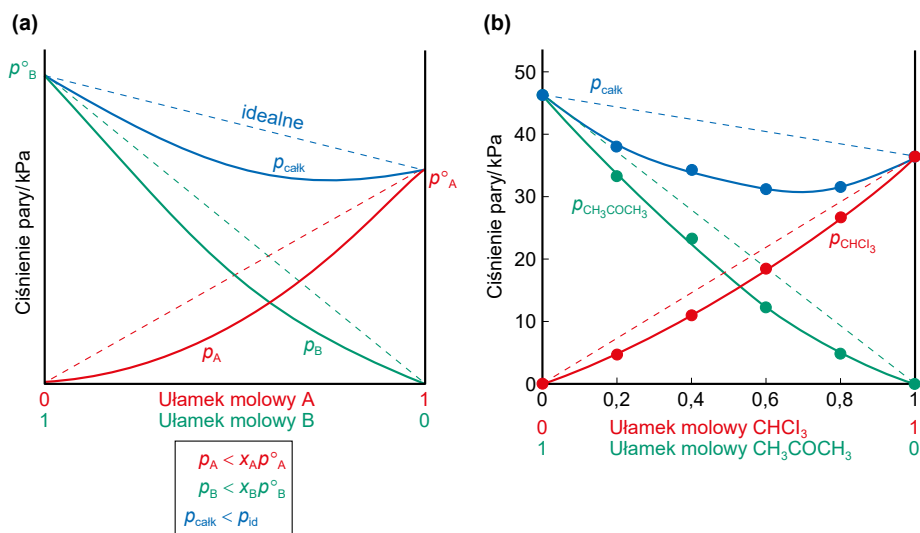
Rys. 17.23. Interpretacja cząsteczkowa zachowania roztworu nieidealnego. Ciśnienie pary cieczy zależy od tego, jak łatwo jej cząsteczki mogą opuścić powierzchnię. Na trzech schematach porównano, jak łatwo cząsteczkom B jest opuścić mieszaninę A i B, o niewielkim stężeniu B, zależnie od różnych wielkości sił oddziaływania międzycząsteczkowego

17



Rys. 17.24. Dodatnie odchylenia od prawa Raoult'a: (a) w przypadku większości roztworów, ciśnienie pary nad roztworem jest większe niż dla roztworu idealnego; (b) mieszanina propanonu (CH₃COCH₃) i disiarczku węgla (CS₂). Linie przerywane obrazują zachowanie roztworu idealnego. Dane odpowiadają temperaturze 308 K

Inne zachowanie występuje, gdy składniki wykazują *silniejsze* oddziaływanie między cząsteczkami w roztworze niż w czystych cieczach. Powszechnym przykładem takiej sytuacji jest występowanie wiązań wodorowych między dwoma składnikami, jakie nie może zaistnieć w czystych cieczach. W takim przypadku oddziaływania w roztworze są *silniejsze* niż w czystej cieczy i *mniejsza liczba* cząsteczek uwalnia się do fazy pary. W konsekwencji ciśnienie pary jest *mniejsze*, niż byłoby, gdybyśmy mieli do czynienia z roztworem idealnym, czyli $p < p(\text{id})$ i $\gamma < 1$. Krzywa ciśnienia pary przyjmuje kształt pokazany na rysunku 17.25. Takie układy nazywa się układami o **ujemnym odchyleniu** od prawa Raoula. Dobrym przykładem takiego zachowania jest mieszanina propanonu i trichlorometanu, gdzie możliwe są silne oddziaływania dipolowe między dipolem C–H w CHCl_3 a dipolem C=O grupy karbonylowej propanonu (rys. 17.18), co powoduje, że w porównaniu z czystymi cieczami ucieczka cząsteczek w stan pary jest utrudniona.



Rys. 17.25. Ujemne odchylenie od prawa Raoula: (a) w przypadku niektórych roztworów ciśnienie pary nad roztworem jest niższe niż nad roztworem idealnym; (b) mieszanina propanonu (CH_3COCH_3) i trichlorometanu (CHCl_3). Linie przerywane obrazują zachowanie roztworu idealnego. Dane odpowiadają temperaturze 308 K



Przykład 17.5. Odchylenia od prawa Raoula

W zamkniętym naczyniu umieszczono, w temperaturze $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0,18 mola etanolu ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) oraz 0,32 mola metylocykloheksanu (C_7H_{14}). Po osiągnięciu równowagi ciśnienie par etanolu i metylocykloheksanu wynosiło odpowiednio 26,2 oraz 24,4 kPa.

Ciśnienie pary nasyconej w temperaturze $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ wynosi: dla etanolu 37,3 kPa i dla metylocykloheksanu 22,4 kPa.

Oblicz współczynnik aktywności każdego ze składników i skomentuj te wartości.

Sposób rozwiązywania

Ułamek molowy każdego ze składników roztworu można obliczyć ze znanej liczby moli. Dane jest ciśnienie par każdego ze składników nad roztworem, współczynniki aktywności można

zatem wyliczyć z równania 17.26. Ponieważ dla roztworu idealnego $\gamma = 1$, co oznacza, że oddziaływania są równe tym istniejącym w czystej cieczy, wartości γ pozwolą na sugestie co do rodzaju oddziaływań w roztworze.

Rozwiązanie

Oblicz ułamki molowe cieczy w roztworze

$$X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + n_{\text{C}_7\text{H}_{14}}} = \frac{0,18 \text{ mol}}{(0,18 + 0,32) \text{ mol}} = 0,36$$

Ponieważ $X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + X_{\text{C}_7\text{H}_{14}} = 1$

$$X_{\text{C}_7\text{H}_{14}} = (1 - 0,36) = 0,64 \quad \rightarrow$$

Z równania 17.26 oblicz współczynniki aktywności

$$p_A(\text{rz}) = \gamma_A x_A p_A^\circ \quad (17.26)$$

Dla etanolu: $26,2 \text{ kPa} = \gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \times 0,36 \times 37,3 \text{ kPa}$

$$\gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1,95$$

Dla metylocykloheksanu: $24,4 \text{ kPa} = \gamma_{\text{C}_7\text{H}_{14}} \times 0,64 \times 22,4 \text{ kPa}$

$$\gamma_{\text{C}_7\text{H}_{14}} = 1,70$$

Oba współczynniki aktywności są > 1 , co wskazuje na dodatnie odchylenia od prawa Raoula. Niepolarny metylocykloheksan

rozrywa wiązania wodorowe etanolu, przez co oddziaływania w roztworze są słabsze niż istniejące w czystych składnikach.

Spróbuj sam

W mieszaninie etanolu i trichlorometanu ułamek molowy etanolu wynosi 0,6. Ciśnienie pary etanolu nad tą mieszaniną wynosi 0,087 barów, a trichlorometanu 0,256 barów. Oblicz współczynniki aktywności czystych składników.

(W tej samej temperaturze ciśnienia par nasyconych czystych składników wynoszą: 0,137 bara dla etanolu, 0,393 bara dla trichlorometanu).

Idealne roztwory rozcieńczone

Prawo Raoula najlepiej sprawdza się w przypadku składnika, który znajduje się w nadmiarze, albo mówiąc inaczej – dla rozpuszczalnika roztworów rozcieńczonych. W miarę jak wartość x_A zbliża się do 1, coraz bardziej jest prawdopodobne, że cząsteczka A będzie otoczona jedynie innymi cząsteczkami A, więc będzie doświadczać takiego samego otoczenia jak w czystej cieczy. Prawo Raoula jest *prawem granicznym*. Sprawdza się tym lepiej, im bardziej stężenie jednego ze składników zbliża się do 100%. Całkiem dobrze opisuje zachowanie rozpuszczalnika w roztworach rozcieńczonych, ale zawodzi często przy opisie zachowania substancji rozpuszczonej. Cząsteczki *substancji rozpuszczonej*, B, są w mniejszości, zatem ich otoczenie różni się znacznie od czystej substancji B. Oznacza to, że prawo Raoula nie przewiduje dokładnie ciśnienia par B. Dotyczy to zwłaszcza gazów rozpuszczonych w cieczach, takich jak rozcieńczony roztwór tlenu w wodzie. Cząsteczki wody doświadczają otoczenia podobnego do czystej wody, natomiast cząsteczki tlenu są w otoczeniu niezwykle różniącym się od czystego tlenu.

Stwierdzono doświadczalnie, że ciśnienie par substancji rozpuszczonej, B, w roztworach rozcieńczonych jest proporcjonalne do ułamka molowego x_B , *ale nie jest zgodne z prawem Raoula*. Natomiast spełnione jest *prawo Henry'ego*, a stała proporcjonalności K_B nazywana jest *stałą prawa Henry'ego*.

$$p_B = x_B K_B \quad (17.28)$$

Ciśnienie pary składnika B Stała prawa Henry'ego dla B
Ułamek molowy B w roztworze

Roztwory, które zachowują się zgodnie z prawem Henry'ego, nazywamy **idealnymi roztworami rozcieńczonymi**. Prawo Henry'ego jest także *prawem granicznym* i jest spełniane coraz lepiej, w miarę, jak roztwory stają się bardziej rozcieńczone.

Podsumowując:

- Dla rozpuszczalnika A, prawo Raoula: $\text{gdy } x_A \rightarrow 1, p_A = x_A p_A^\circ$
- Dla substancji rozpuszczonej prawo Henry'ego: $\text{gdy } x_B \rightarrow 0, p_B = x_B K_B$

Na rysunku 17.26 podsumowano warunki, w których pojedyncza substancja stosuje się do tych dwóch praw. W tabeli 17.4 zawarto wartości stałych prawa Henry'ego, K_B , dla niektórych popularnych gazów. Im *lepiej rozpuszczalny* jest gaz, tym *mniejsza* jest wartość K_B .

Jednym ze skutków obowiązywania prawa Henry'ego jest to, że dla danej masy rozpuszczalnika ilość rozpuszczonego gazu jest proporcjonalna do ciśnienia

i Prawo Henry'ego zawdzięcza swą nazwę angielskiemu chemikowi Williamowi Henry'emu, który w XIX wieku odkrył, że masa gazu rozpuszczonego w cieczach jest proporcjonalna do ciśnienia nad powierzchnią cieczy.

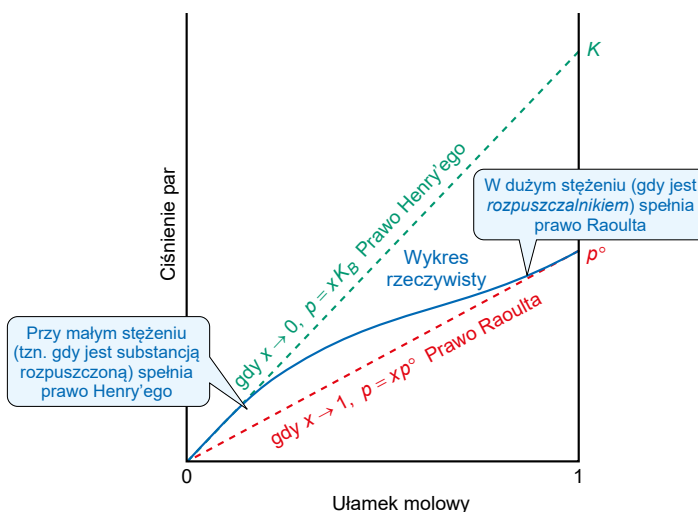
Tabela 17.4. Stałe prawa Henry'ego, K_B , dla gazów rozpuszczonych w wodzie w temperaturze 298 K

Gaz	K_B/bar
O ₂	$4,3 \times 10^4$
N ₂	$9,0 \times 10^4$
CO ₂	$0,2 \times 10^4$
H ₂	$7,2 \times 10^4$
He	$15,2 \times 10^4$
CO	$5,9 \times 10^4$



Gdy otwiera się napój gazowany, ciśnienie nad cieczą spada, przez co rozpuszczalność CO_2 zmniejsza się i powstają pęcherzyki wolnego gazu. CO_2 obecny w szampanie jest efektem naturalnej fermentacji, nie jest sztucznie dodany, tak jak w napojach orzeźwiających.

cząstkowego tego gazu nad roztworem. Wykorzystamy to w przykładzie 17.6. Rozpuszczalność gazu rośnie ze wzrostem ciśnienia. Gdy ciśnienie spadnie, spada też rozpuszczalność i gaz gwałtownie opuszcza roztwór. Gdy otwiera się butelkę napoju gazowanego, następuje nagły spadek ciśnienia nad roztworem i tworzą się liczne pęcherzyki gazu uwalnianego z roztworu (ramka 15.2, str. 704).



Rys. 17.26. W małym stężeniu składnik mieszaniny można traktować jako substancję rozpuszczoną, która spełnia prawo Henry'ego. W większych stężeniach staje się rozpuszczalnikiem i podporządkowuje się prawu Raoult'a

To samo zjawisko jest przyczyną kłopotów podczas głębokiego nurkowania. Przy zejściu na duże głębokości ciśnienie wzrasta i coraz więcej azotu ze sprężonego powietrza, którym nurek oddycha, rozpuszcza się w jego krwi i tkankach. Gdy wynurzenie nastąpi zbyt szybko, gaz wydziela się z roztworu i tworzy pęcherzyki w naczyniach krwionośnych, powodując chorobę dekompresyjną (choroba kesonowa), jest to bardzo bolesne, a w poważnych przypadkach może być śmiertelne. Do nurkowania na duże głębokości używa się do oddychania mieszanin tlenu i helu, gdyż hel o wiele słabiej rozpuszcza się w krwi niż azot. Zastosowanie prawa Henry'ego do sztucznej krwi opisano w ramce 17.4.

» Zagadnienie oddychania pod wodą omówiono w rozdziale 8 (str. 347).



Przykład 17.6. Prawo Henry'ego a rozpuszczalność gazów

Stałe prawa Henry'ego w temperaturze 298 K dla N_2 (g) oraz O_2 (g) w wodzie wynoszą odpowiednio $9,0 \times 10^4$ i $4,3 \times 10^4$ bara. Oceń rozpuszczalność każdego z tych gazów w mg/dm^3 w wodzie pod ciśnieniem 1 atm suchego powietrza (przyjmij 78,0% N_2 i 21,0% O_2).

Sposób rozwiązywania

Najpierw należy obliczyć ciśnienie cząstkowe każdego z gazów w powietrzu nad roztworem. Z tych danych oraz stałych prawa Henry'ego można za pomocą równania 17.28 obliczyć molowy ułamek każdego gazu w roztworze, a stąd jego stężenie.

Rozwiązanie

Oblicz ciśnienie cząstkowe gazów nad roztworem

Ponieważ stałe prawa Henry'ego podane są w barach, słuszne będzie użyć tych jednostek do wyrażenia ciśnień cząstkowych, 1 atm = 1,013 bara. Dla gazu doskonałego ułamek molowy jest równy zawartości wyrażonej w procentach objętościowych. Stosując równanie 8.10 (str. 360)

$$\begin{aligned}
 p_A &= X_A p_{\text{całk.}} \\
 p_{\text{O}_2} &= 0,210 \times 1,013 \text{ bara} = 0,231 \text{ bara} \\
 p_{\text{N}_2} &= 0,780 \times 1,013 \text{ bara} = 0,719 \text{ bara}
 \end{aligned}
 \quad (8.10)$$

17.4. ZJAWISKA FAZOWE W UKŁADACH DWUSKŁADNIKOWYCH

823

Do obliczenia ułamków molowych każdego z gazów w roztworze użyj równania 17.28 (prawa Henry'ego).

$$p_B = x_B K_B \quad (17.28)$$

Dla $O_2(g)$

$$p_{O_2} = 0,231 \text{ bar} = x_{O_2} \times 4,3 \times 10^4 \text{ bara}$$

Po przekształceniu

$$x_{O_2} = \frac{0,213 \text{ bar}}{4,3 \times 10^4 \text{ bar}} = 4,95 \times 10^{-6}$$

(przypomnijmy, ułamek molowy jest bezwymiarowy).

Podobnie, dla $N_2(g)$

$$x_{N_2} = \frac{0,790 \text{ bar}}{9,0 \times 10^4 \text{ bar}} = 8,78 \times 10^{-6}$$

Oblicz stężenia gazów.

1 dm^3 wody ma masę 1000 g. $M_r(H_2O) = 18,0$

$$\text{Liczba moli wody w } 1000 \text{ g} = \frac{1000 \text{ g}}{18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 55,6 \text{ mola}$$

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{N_2} + n_{H_2O}} = 4,95 \times 10^{-6}$$

n_{O_2} i n_{N_2} są w porównaniu z n_{H_2O} bardzo małe, więc dobrym przybliżeniem jest

$$x_{O_2} \approx \frac{n_{O_2}}{n_{H_2O}}$$

Zatem, ponieważ

$$n_{O_2} = (4,95 \times 10^{-6}) \times 55,6 \text{ mola} = 2,75 \times 10^{-4} \text{ mola},$$

$$\text{a } M_r(O_2) = 32,0$$

$$2,75 \times 10^{-4} \text{ mola } O_2 \text{ ma masę } (2,75 \times 10^{-4} \text{ mola}) \times$$

$$\times 32,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,80 \times 10^{-3} \text{ g} = 8,80 \text{ mg}$$

Taka jest masa O_2 rozpuszczonego w wodzie

Stosując tę samą metodę do $N_2(g)$

$$n_2 \approx (8,78 \times 10^{-6}) \times 55,6 \text{ mola} = 4,88 \times 10^{-4} \text{ mola},$$

$$\text{a } M_r(N_2) = 28,0$$

$$4,88 \times 10^{-4} \text{ mola } N_2 \text{ ma masę } (4,88 \times 10^{-4} \text{ mola}) \times$$

$$\times 28,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0137 \text{ g} = 13,7 \text{ mg}$$

Czyli 1 dm^3 wody zawiera 8,8 mg rozpuszczonego tlenu i 13,7 mg rozpuszczonego azotu.

Spróbuj sam

Zależnie od pogody ciśnienie atmosfery może zmieniać się od 0,96 do 1,067 bara. W jakim zakresie zmienia się z tego powodu zawartość tlenu w wodzie w temperaturze 298 K?



Ramka 17.4. Perfluorowęglowodory i zamienniki krwi

Transfuzja krwi jest rutynowym zabiegiem podczas operacji lub przy ratowaniu ofiar wypadków. Krew oddawana jest przez krwiodawców – ochotników i daje się przechowywać w celu późniejszego użycia, ale jest trwała tylko przez ok. 5–6 tygodni.



Musi być badana i odpowiednio preparowana, by usunąć ewentualnie obecne groźne mikroorganizmy.

Nawet niewielki zabieg chirurgiczny może wymagać paru litrów krwi, a poważna operacja serca lub operacja ofiary ciężkiego wypadku mogą potrzebować 10 lub więcej litrów. Ponieważ przeciętnie pobiera się od krwiodawcy 0,5 litra, zapotrzebowanie na krew i pochodne jest często większe niż dostawy z tego źródła. W niektórych kulturach oddawanie – lub przyjmowanie – krwi jest niedozwolone. Potrzebny jest bezpieczny syntetyczny zamiennik krwi.

Jedną z głównych funkcji krwi jest transport tlenu do tkanek wewnątrz ciała i usuwanie odpadowego ditlenku węgla do płuc, gdzie jest on wydychany. Transport O_2 odbywa się przez tworzenie kompleksu z hemoglobina (ramka 28.7, str. 1300) zawartą w czerwonych krwinkach. Jednym z pomysłów na sztuczną krew jest użycie produktów opartych na hemoglobinie, ale wiąże się to z pewnymi problemami.

Inne podejście jest oparte na klasie syntetycznych związków zwanych **perfluorowęglowodora**mi. Są to węglowodory, w których wszystkie atomy wodoru zastąpiono fluorem (rys. 1).

◀ Przetaczanie krwi jest standardową procedurą – ale dostawy prawdziwej krwi nie są w stanie zaspokoić zapotrzebowania, potrzebne są więc zamienniki →

Są to związki bardzo trwałe i niereaktywne z powodu wysokiej mocy wiązania C–F, mogą więc być bezpiecznie wprowadzane do ciała pacjenta. Do omawianego celu perfluorowęglowodory nadają się szczególnie, gdyż są zdolne rozpuszczać w sobie znaczne ilości gazów, takich jak O_2 i CO_2 . Na przykład w temperaturze ciała i przy ciśnieniu atmosferycznym, 100 cm^3 perfluorowęglodoru może rozpuścić $40\text{--}50\text{ cm}^3 O_2$ i aż do $250\text{ cm}^3 CO_2$. Porównajmy to z wodą, która w tych samych warunkach rozpuszcza ok. $2,5\text{ cm}^3 O_2$ oraz $80\text{ cm}^3 CO_2$. W przeciwieństwie do krwi, nie zachodzi reakcja z rozpuszczonym gazem i rozpuszczalnikiem perfluorowęglowodorem; gaz ulega prostemu fizycznemu rozpuszczeniu.

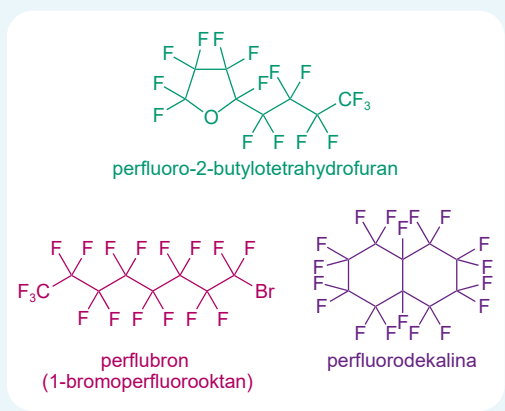
W roku 1966 Leland Clark wykazał, że myszy i szczury nie giną, gdy są całkowicie zanurzone w ciekłym perfluorowęglodorze. Istniał wystarczający transport tlenu, by utrzymać zwierzęta przy życiu, chociaż tylko przez parę dni. Obecnie można otrzymywać perfluorowęglodory, takie jak perfluorodekalina, w bardziej czystszej formie, niezawierające toksycznych produktów ubocznych, a zatem bezpieczniejsze. Są one nierozpuszczalne w wodzie i wstrzykiwane są w formie wodnej emulsji, w której mikrokrople perfluorowęglodoru mają średnicę $0,1\text{--}0,2\text{ }\mu\text{m}$. Zamiast być zamiennikiem krwi są one raczej „uzupełniaczami” dodawanymi do krwi pacjenta, który utracił jej część.

Porównanie zawartości tlenu w krwi i emulsji perfluorowęglodoru pokazano na rysunku 2. Krew, która nasyci się tlenem nawet przy niskim ciśnieniu O_2 , może przenosić ok. $200\text{ cm}^3 O_2$ w 1 dm^3 , w przeciwieństwie do $30\text{ cm}^3 O_2$ na dm^3 osocza (krew, z której oddzielono czerwone ciała krwi). Emulsje fluorowęglodorów mają wartości pośrednie, ale przenoszą mniej tlenu niż równoważna ilość krwi. Jednakże objętość rozpuszczonego tlenu nie mówi o wszystkim. Ponieważ tlen jest po prostu rozpuszczony w perfluorowęglodorze, a nie jest związany chemicznie jak w hemoglobinie, wymiana tlenu między perfluorowęglodorem, a tkankami będzie szybciej niż z krwią i to między innymi rekompensuje mniejszą zawartość rozpuszczonego O_2 . Po pewnym czasie perfluorowęglodor zostaje wydalony z ciała.

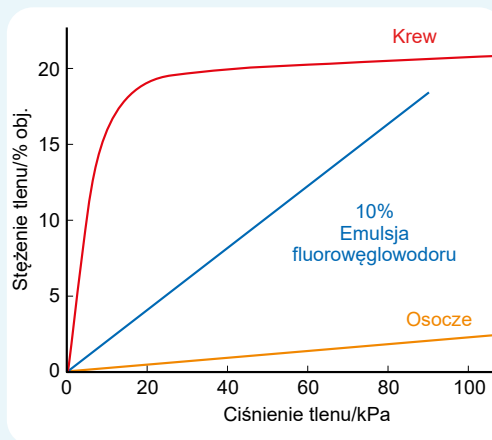
17

Spróbuj sam

(a) Zaproponuj wyjaśnienie różnego kształtu wykresów na rysunku 2. (Wskazówka. Sprawdź w ramce 28.7, str. 1300, w jaki sposób O_2 wiąże się z hemoglobina).



▲ Rys. 1. Perfluorowęglodory takie jak te używane są jako syntetyczne zamienniki i uzupełniacze krwi



▲ Rys. 2. Rozpuszczalność gazowego O_2 w krwi, osoczu krwi i perfluorowęglodorze rośnie z ciśnieniem. W ciśnieniach niższych stężenie tlenu w pełnej krwi jest większe niż w osoczu. W ciśnieniach wyższych rozpuszczalność w emulsji perfluorowęglodoru może się zbliżać do wartości, jaką stwierdza się dla krwi

(b) Jakie jest ciśnienie cząstkowe tlenu w powietrzu? Określ ilość emulsji perfluorowęglodoru potrzebnej do przetransportowania takiej samej ilości tlenu, jaka jest transportowana przez krew przy takim ciśnieniu cząstkowym tlenu.

Właściwości koligatywne

Z prawa Raoula wynika, że obecność drugiego składnika (substancji rozpuszczonej) zmniejszy ciśnienie pary rozpuszczalnika nad roztworem. W roztworze idealnym obniżenie ciśnienia pary nie jest zależne od rodzaju substancji rozpuszczonej, ale jedynie od jej ułamka molowego w roztworze. Właściwości, które zależne są jedynie od liczby rozpuszczonych cząsteczek, nazywane są **właściami koligatywnymi**.

17.4. ZJAWISKA FAZOWE W UKŁADACH DWUSKŁADNIKOWYCH

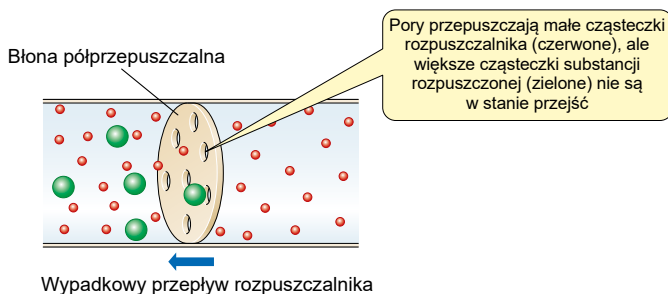
825

Dwie właściwości koligatywne powiązane ze sobą to podwyższenie temperatury cieczy, gdy dodana zostanie substancja rozpuszczona oraz obniżenie temperatury topnienia. Typowym przykładem jest użycie soli w celu obniżenia temperatury zamarzania wody na drogach w sezonie zimowym. Koligatywny efekt obniżenia temperatury zamarzania rozpuszczalnika jest powodem, dla którego woda morska o znacznej zawartości soli zamarza w niższych temperaturach niż woda słodka.

Zanim zaczęto używać spektrometrii mas, pomiar obniżenia temperatury topnienia stosowany był do określania względnych mas cząsteczkowych związków. Mimo że nie stosuje się go jako metody analitycznej, pomiar temperatury topnienia jest rutynowo używany w chemii syntetycznej do sprawdzania czystości związków. Oczyszczanie produktu syntezy powtarza się tak długo, aż jego temperatura topnienia przestanie się zmieniać, co jest wskazówką, że związek jest czysty.

Ciśnienie osmotyczne

Ciśnienie osmotyczne jest właściwością koligatywną. Do osmozy dochodzi, gdy roztwór i czysty rozpuszczalnik zostaną oddzielone **błoną półprzepuszczalną**. Jest to taki rodzaj błony, która pozwala na przenikanie cząsteczek rozpuszczalnika, ale nie przepuszcza cząsteczek substancji rozpuszczonej, jak to przedstawiono na rysunku 17.27.



Rys. 17.27. Błona półprzepuszczalna pozwala przechodzić cząsteczkom rozpuszczalnika, ale nie przepuszcza substancji rozpuszczonej. W tym przypadku wynika to z rozmiarów porów w błonie, chociaż możliwe też są inne efekty, na przykład przechodzenie jonów może być zahamowane przez ładunki elektryczne osadzone w błonie

Jeżeli błonę półprzepuszczalną umieści się w sposób pokazany na rysunku 17.28, rozpuszczalnik przynika przez nią, dążąc do wyrównania stężeń po obu stronach. Poziom rozpuszczalnika po lewej stronie podnosi się, co wytwarza ciśnienie, które w końcu zatrzymuje dalsze przenikanie rozpuszczalnika.

Ciśnienie osmotyczne, π , jest to ciśnienie zewnętrzne, które należy przyłożyć, by przeciwdziałać przechodzeniu rozpuszczalnika przez błonę półprzepuszczalną. Jeżeli roztwór zachowuje się jak roztwór idealny, wtedy w temperaturze T ciśnienie osmotyczne roztworu jest proporcjonalne do jego stężenia.

$$\pi = c \times RT \quad (17.29)$$

Stężenie roztworu

Ciśnienie osmotyczne roztworu

Temperatura

gdzie R oznacza stałą gazu doskonałego, a c stężenie substancji rozpuszczonej w $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$. Znak π oznacza ciśnienie osmotyczne mierzone w paskalach.

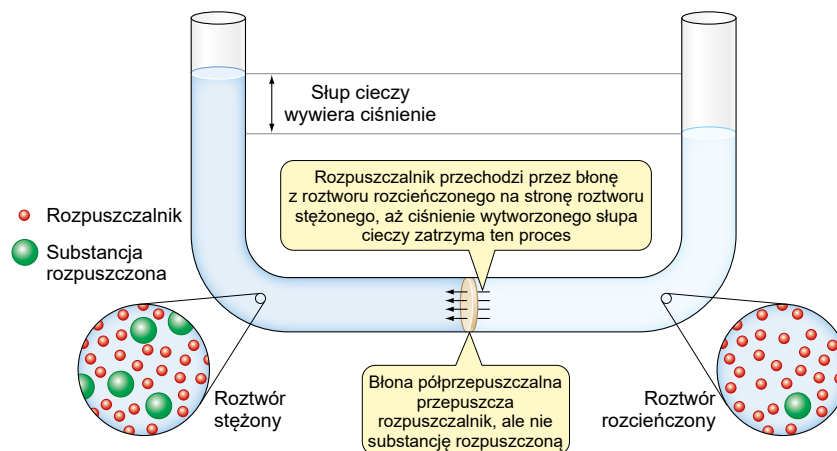


Dodatek cukru do wody podnosi temperaturę wrzenia wody. Należy uważnie śledzić temperaturę mieszaniny woda-cukier podczas sporządzania dżemu, karmelu lub toffi. Podwyższenie temperatury wrzenia jest przykładem właściwości koligatywnej. Ilustracja dzięki uprzejmości Ruth Hughes

i Osmoza zachodzi także wtedy, gdy błonę półprzepuszczalną rozdzieli się dwa roztwory o różnych stężeniach, czyli zawsze, gdy istnieje gradient stężenia.

17

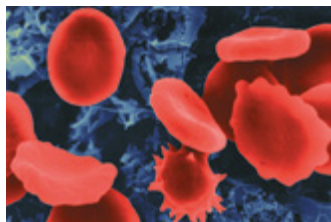
i Holenderski fizykochemik, Jacobus van't Hoff był pierwszym laureatem Nagrody Nobla z chemii w roku 1901, częściowo dzięki swym pracom na temat osmozy. Zwróć uwagę, że oprócz równania 17.29, także równanie 15.10 (str. 716) nazywane jest równaniem van Hoffa.



Rys. 17.28. Rozpuszczalnik przechodzi przez błonę półprzepuszczalną tak długo, aż ciśnienie wzrośnie wystarczająco, by zatrzymać przepływ

i Nawet gdy ten układ osiągnie równowagę, cząsteczki rozpuszczalnika przechodzą przez błonę w jedną i w drugą stronę. Mówiąc dokładniej, π jest to ciśnienie konieczne, by wyrównać szybkości przechodzenia rozpuszczalnika przez błonę w obu kierunkach.

i Ponieważ stężenie molowe, c , jest to liczba moli, n , substancji rozpuszczonej w objętości, V , rozpuszczalnika, równanie 17.29 można napisać w postaci $\pi V = nRT$. Jest to postać podobna do równania gazu doskonałego, łatwo ją więc zapamiętać.



Czerwone ciała krwi w roztworze, którego stężenie jest większe niż stężenie wewnątrz komórki. Osmoza powoduje, że woda wycieka z komórek, które zaczynają tracić ich normalny kształt i sprężystość. Ilustracja © Dennis Kunkel Microscopy, Inc.

» Pomiary względnych mas atomowych na podstawie ciśnienia osmotycznego zostały w znacznej części zastąpione pomiarami za pomocą spektrometrii mas (rozdz. 12.1), ale nadal używa się ich do charakteryzowania makrocząstek.

Równanie 17.29, nazywane **równaniem van't Hoffa** pokazuje, że ciśnienie osmotyczne zależy tylko od liczby moli substancji rozpuszczonej w danej objętości rozpuszczalnika. Przy takim samym stężeniu molowym wszystkie substancje tworzą takie samo ciśnienie osmotyczne roztworu, jeżeli roztwór zachowuje się jak roztwór idealny. Zjawisko to może być zastosowane do pomiaru względnych mas cząsteczkowych substancji rozpuszczonych. Jest to szczególnie przydatne dla substancji o dużej masie cząsteczkowej, takich jak białka i polimery, ponieważ można osiągnąć mierzalne ciśnienie osmotyczne nawet przy niewielkich stężeniach molowych (przykład 17.7). Jednakże tylko niewiele substancji rozpuszczonych, zwłaszcza w rozpuszczalnikach takich jak woda, tworzy roztwory idealne. Matematyczna analiza roztworów rzeczywistych jest znacznie bardziej skomplikowana niż równanie 17.29, które daje jedynie przybliżone wartości M_r . Równanie to sprawdza się najlepiej dla roztworów bardzo rozcieńczonych.

Właściwości koligatywne zależą od **całkowitej liczby cząstek w roztworze**, niezależnie, czy są to cząsteczki, czy jony. Zatem roztwór chlorku sodu w wodzie o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ tworzy dwa razy większe ciśnienie osmotyczne niż roztwór cukru o tym samym stężeniu, gdyż 1 mol NaCl w wodzie utworzony jest z $1 \text{ mola jonów Na}^+$ i $1 \text{ mola jonów Cl}^-$, co daje całkowite stężenie jonów równe $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Osmoza ma wielkie znaczenia biologiczne. Wiele błon komórkowych są to błony półprzepuszczalne. Przepuszczają one wodę, gazy takie jak O_2 oraz jony, ale większe cząsteczki i struktury są zatrzymywane wewnątrz komórki.

W ramce 17.5 wyjaśniono, w jaki sposób zastosowanie ciśnienia może zmusić rozpuszczalnik do przepływu w kierunku odwrotnym (odwrócona osmoza). Stosuje się to przy oczyszczaniu wody.



Przykład 17.7. Określanie względnej masy cząsteczkowej przy użyciu osmozy

Roztwór 0,50 g hemoglobiny w 100 cm³ wody wytwarza ciśnienie osmotyczne wielkości 195 Pa. Zakładając, że roztwór jest rozcieńczony i zachowuje się w sposób idealny, określ względną masę cząsteczkową hemoglobiny.

Sposób rozwiązywania

Ponieważ zakładamy, że roztwór jest roztworem idealnym, do obliczenia stężenia molowego można użyć równania 17.29. Na tej podstawie można obliczyć liczbę moli w roztworze, a ponieważ znana jest masa próbki, można obliczyć M_r .

Rozwiązanie

Stosując równanie 17.29, oblicz stężenie molowe

$$\pi = c \times RT \quad (17.29)$$

Przekształć, by uzyskać wyrażenie na c

$$\begin{aligned} c &= \frac{\pi}{RT} = \frac{193 \text{ Pa}}{(8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) \times (298 \text{ K})} = \\ &= \frac{193 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}}{(8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) \times (298 \text{ K})} = \quad (1 \text{ Pa} = 1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}) \\ &= 7,80 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = \\ &= 7,80 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (1 \text{ dm}^{-3} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^{-3}) \end{aligned}$$

Oblicz liczbę moli w 100 cm³ roztworu i stąd znajdź M_r hemoglobiny.

1000 cm³ roztworu zawiera 7,80 × 10⁻⁵ mola hemoglobiny, zatem 100 cm³ roztworu zawiera jej 7,80 × 10⁻⁶ mola.

100 cm³ roztworu zawiera 0,50 g hemoglobiny, czyli 0,50 g stanowi 7,80 × 10⁻⁶ mola.

$$\begin{aligned} \text{Masa cząsteczkowa} &= \frac{0,50 \text{ g}}{7,80 \times 10^{-6} \text{ mol}} = 64100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{i } M_r &= 64000 \end{aligned}$$

W rzeczywistości roztwór hemoglobiny w wodzie nie zachowuje się jak roztwór idealny nawet w tak małym stężeniu, więc jest to jedynie wynik przybliżony.

Spróbuj sam

Lizozym jest to białko o $M_r = 16500$. Jakie ciśnienie osmotyczne w temperaturze 298 K wytworzy roztwór 1 g lizozymu w 50 cm³ wody?

17



Ramka 17.5. Odwrócona osmoza i uzdatnianie wody

Osmoza jest to proces, w wyniku którego rozpuszczalnik samorzutnie przenika przez błonę półprzepuszczalną do roztworu substancji rozpuszczonej. Zachodzi wtedy, gdy istnieje gradient stężenia po obu stronach błony – przepływ rozpuszczalnika dąży do wyrównania stężeń. Osmozie można zapobiec, poddając roztwór działaniu ciśnienia. Ponadto, gdy przyłożone ciśnienie jest wyższe od ciśnienia osmotycznego, można wymusić przepływ rozpuszczalnika z roztworu na stronę czystego rozpuszczalnika. Nazywa się to **odwróconą osmozą**, jak to pokazano na rysunku.

Odwrócona osmoza jest używana na wielką skalę do oczyszczania wody. Można ją wykorzystywać w niewielkich aparatach do otrzymywania bardzo czystej wody do celów laboratoryjnych (ramka 16.1, str. 733) jest też wykorzystywana na wielką skalę do uzdatniania wody do picia. W wielu regionach świata występuje niedobór czystej słodkiej wody, ale jest pod dostatkiem zasolonej wody z odwiertów lub wody morskiej. Stacje używające odwróconej osmozy zaopatrują całe miasta i regiony w słodką wodę nadającą się do spożycia poprzez usuwanie soli z wody morskiej, czyli **odsalanie**.

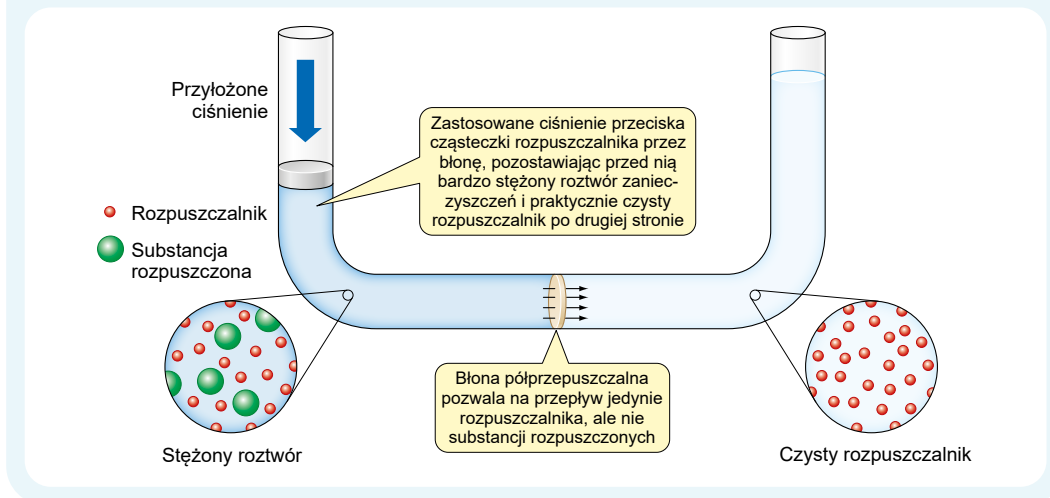
Nie jest potrzebne stosowanie wysokiej temperatury, a nawet pomimo konieczności używania wysokich ciśnień, potrzeba znacznie mniej energii niż na przykład podczas destylacji. Błony półprzepuszczalne stosowane w odwróconej osmozie nie działają na zasadzie wielkości porów, tak jak te z rysunku 17.26, ale ich powierzchnia jest zmodyfikowana w taki sposób, że umożliwia dyfuzję wody, ale nie przepuszcza jonów takich jak Na⁺ lub Cl⁻. Dodatkową korzyścią oczyszczania wody przez odwróconą osmozę jest fakt, że błona zatrzymuje większość bakterii i wirusów, czyli następuje częściowa dezynfekcja. Do wymuszenia przepływu wody przez taką błonę konieczne są znaczne ciśnienia, więc błona musi być odpowiednio zaprojektowana i skonstruowana, by się temu oprzeć.

Spróbuj sam

1 dm³ wody morskiej zawiera 35 g rozpuszczonych substancji. Zakładając, że jest to chlorek sodu, określ minimalne ciśnienie potrzebne do przeprowadzenia odwróconej osmozy w 25 °C.



▼ Odwrócona osmoza. Wywierając odpowiednie ciśnienie można pokonać ciśnienie osmotyczne i przecisnąć rozpuszczalnik przez błonę półprzepuszczalną, pozostawiając w pierwszej komorze stężony roztwór i otrzymując po drugiej stronie czysty rozpuszczalnik



Destylacja mieszanin cieczy

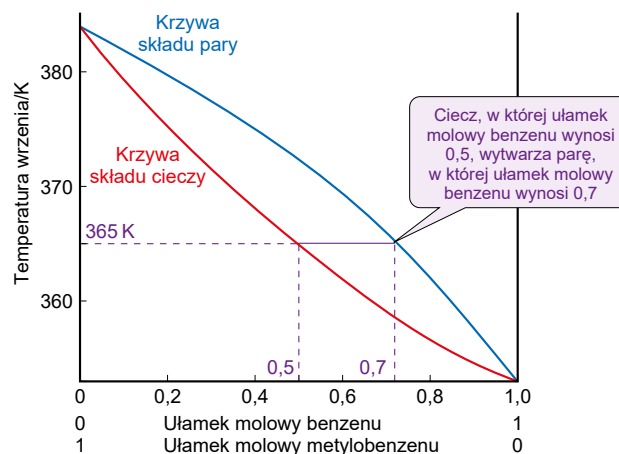


17

Szkocką whisky otrzymuje się przez destylację mieszaniny etanolu i wody wytworzonej przez fermentację jęczmienia. Ciekła mieszanina jest od spodu podgrzewana, a pary skraplają się w miedzianych rurkach w górnej części, dając cieć, która jest wzbogacona w etanol. Proces ten jest przykładem destylacji okresowej. Ilustracja pochodzi z Glen Dronach Distillery, dzięki uprzejmości Ben Riach Distillery

Mieszanina benzenu ($T_{wrz} = 353,3 \text{ K}$) oraz metylobenzenu ($T_{wrz} = 383,8 \text{ K}$) stanowi roztwór idealny. Jeżeli mieszanina równomolowa (tzn. $x_{benzen} = x_{metylobenzen} = 0,5$) zostanie ogrzana, to skład pary będącej w równowadze z cieczą będzie bogatszy w benzen, ponieważ benzen jest lotniejszy od metylobenzenu. Na tej zasadzie opiera się proces destylacji, która jest główną metodą rozdzielania i oczyszczania cieczy.

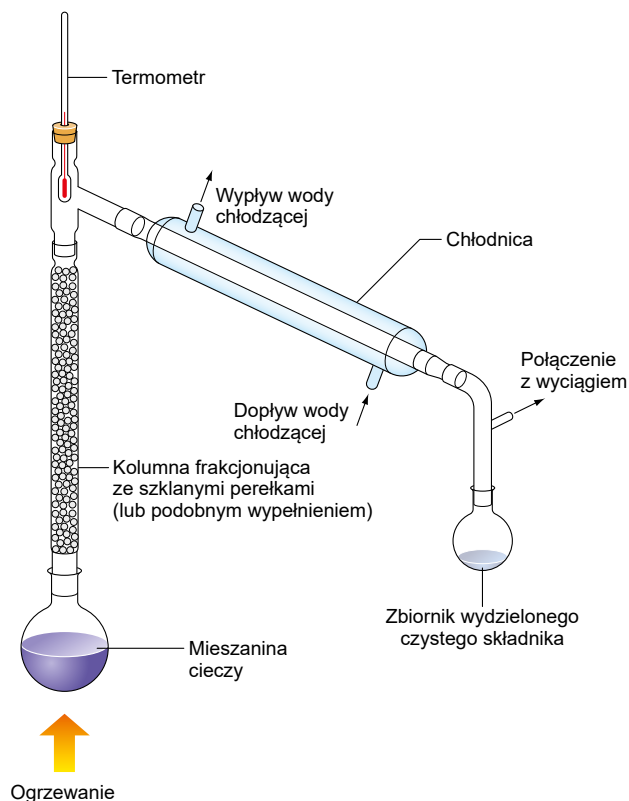
Proces ten można przedstawić na wykresie temperatura–skład, taki jak ten przedstawiony na rysunku 17.29. Jest to wykres fazowy, który przedstawia temperaturę wrzenia w zależności od ułamka molowego składnika w roztworze. Wykreślony też jest skład pary będącej w równowadze z cieczą, zwykle przy ciśnieniu 1 atm.



Rys. 17.29. Ogrzewanie do wrzenia równomolowej mieszaniny benzenu i metylobenzenu tworzy parę wzbogaconą w benzen. Zauważ, że skale ułamków molowych dla obu składników biegną w przeciwnych kierunkach, więc gdy ułamek molowy benzenu wynosi 1, to ułamek metylobenzenu jest 0 i na odwrót

Z rysunku 17.29 wynika, że równomolowa mieszanina benzenu i metylobenzenu wrze w temperaturze 265 K. W parze nad tym roztworem ułamek molowy benzenu wynosi 0,7. Jeżeli ta para zostanie skroplona, otrzyma się ciecz o takim składzie. Czyli pojedynczy akt destylacji daje ciekły produkt o składzie, gdzie $x_{\text{benzen}} = 0,7$. Tę nową ciecz można poddać ponownej destylacji (redestylacji), co dalej zwiększy zawartość benzenu i proces powtórnej destylacji można kontynuować, aż dwie ciecze zostaną całkowicie rozdzielone. Jednakże taki proces kolejnych destylacji poszczególnych porcji nie jest zbyt wydajny i zwykle stosuje się **destylację frakcyjną**.

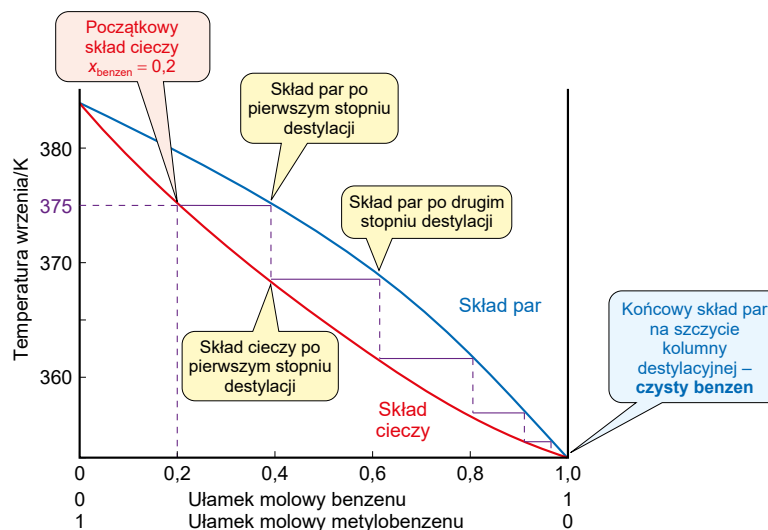
Destylacja frakcyjna przebiega na kolumnie odznaczającą się znaczną powierzchnią, na której pary nieustannie ulegają skropleniu i ponownemu odparowaniu, przechodząc w górę kolumny. W laboratorium stosuje się często szklaną kolumnę wypełnioną szklanymi perełkami (rys. 17.30). Temperatura wzdłuż kolumny zmienia się tak, że na szczycie jest niższa niż w naczyniu, w którym wrze roztwór. Gdy taki aparat zastosuje się do destylacji benzenu i metylobenzenu, mieszanina wznosząc się wzdłuż kolumny podlega wielu cyklom odparowania i skraplania i na szczycie kolumny pojawia się jako niemal czysty benzen.



» W rozdziale 22.4 opisano aparaturę do laboratoryjnej destylacji frakcyjnej.

Rys. 17.30. Aparatura do destylacji frakcyjnej. W instalacjach przemysłowych stosuje się wysokie metalowe kolumny, w których znajdują się liczne płyty lub półki

Taki przykładowy rozdział przedstawiono na rysunku 17.31. Roztwór o ułamku molowym benzenu $x_{\text{benzen}} = 0,2$ wrze początkowo w temperaturze 375 K. W miarę przechodzenia w górę kolumny, pary stają się stopniowo coraz bogatsze w benzen, aż końcowy **destylat** okazuje się czystym benzenem, $x_{\text{benzen}} = 1$. **Pozostałość** w kolbie destylacyjnej stanowi czysty metylobenzen.



Rys. 17.31. Za pomocą destylacji frakcyjnej można całkowicie rozdzielić benzen i metylobenzen. W przebiegu frakcjonowania dochodzi do wielu kolejnych destylacji, gdy pary przechodzą przez kolumnę

Mieszanki azeotropowe

Większość roztworów to roztwory, które nie są idealne, więc dla niewielu z nich wykres temperatura–skład wygląda tak jak na rysunku 17.31. Roztwory o znacznym dodatnim odchyleniu od prawa Raoult’a mogą mieć minimalną temperaturę wrzenia niższą niż temperatura któregośkolwiek z czystych składników. Taką mieszaninę tworzą woda i etanol, a ich wykres temperatura–skład ma postać przytoczoną na rysunku 17.32.

Jeżeli roztwór o ułamku molowym etanolu równym 0,2 podda się destylacji frakcyjnej, pary stopniowo wzbogacają się w etanol. Jednak, gdy ich skład osiągnie minimum krzywej, odpowiadające 95,6% etanolu, skład cieczy i par dalej się już nie zmienia. Mieszanka tworzy **azeotrop**. Gdy osiągnięty zostanie taki skład mieszaniny, nie jest już możliwe dalsze rozdzielanie składników, ponieważ destylat ma ten sam skład co destylowana ciecz. Oznacza to, że destylacja mieszaniny woda–etanol jest w stanie dać destylat o zawartości najwyżej 95,6% etanolu. Takie zachowanie wynika z *dodatnich odchyżeń* od prawa Raoult’a.

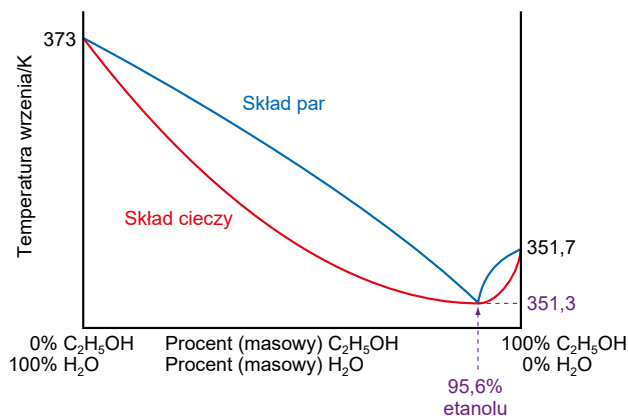
Gdy potrzeba etanolu o zawartości >95%, wodę należy usunąć innymi metodami, np. zastosować środek odwadniający, który zaadsorbuje wodę. Inną metodą jest dodanie podczas destylacji niewielkiej ilości benzenu. Mieszanki etanolu, wody i benzenu tworzą azeotrop *potrójny* (czyli złożony z trzech składników) o temperaturze wrzenia 64,5 °C. Przez jego destylację frakcyjną można oddzielić praktycznie całą ilość wody i uzyskać bezwodny etanol z zawartością zaledwie kilku milionowych części resztkowego benzenu. Taki „alkohol absolutny” jest praktycznie czysty, jednak ślady toksycznego benzenu sprawiają, że nie może być spożywany.

i Słowo *azeotrop* w języku greckim oznacza „bez zmian podczas wrzenia”.

i Jeżeli odstępstwa od prawa Raoult’a są dodatnie ($\gamma_A > 1$), cząsteczki przechodzą do fazy gazowej łatwiej, niż wskazuje prawo Raoult’a. Tak jest w przypadku mieszaniny etanol–woda, ponieważ każdy z czystych składników rozrywa wiązania wodorowe drugiego składnika, przez co jest on słabiej wiązany w roztworze. Ciśnienie pary jest wyższe niż w przypadku roztworu idealnego, dzięki czemu mieszanina wrze w niższej temperaturze. Odwrotnie dzieje się w przypadku roztworów wykazujących odstępstwa ujemne ($\gamma_A < 1$).

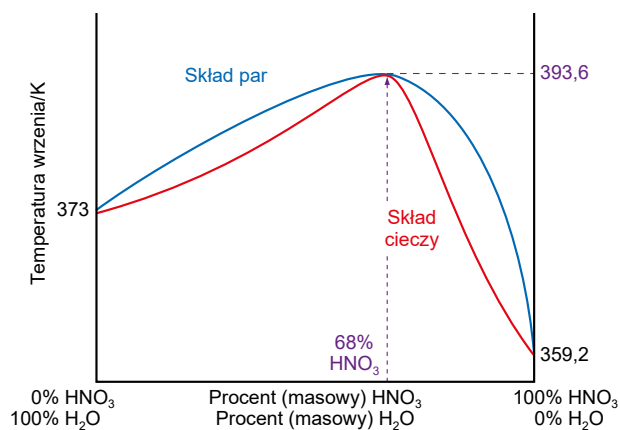
17.4. ZJAWISKA FAZOWE W UKŁADACH DWUSKŁADNIKOWYCH

831



Rys. 17.32. Etanol i woda tworzą azeotrop z minimum temperatury wrzenia. Dane odnoszą się do ciśnienia 1 atm

Mieszaniny, w których istnieją silne oddziaływania między składnikami, wykazują znaczne *ujemne* odchylenia od prawa Raoult'a. Mogą wykazywać maksimum temperatury wrzenia, jak pokazano na rysunku 17.33. Ponownie tworzą się azeotropy, co uniemożliwia rozdzielenie dwóch cieczy na drodze destylacji. Taki rodzaj mieszaniny tworzą kwas azotowy i woda, z mieszaniną o minimalnej temperaturze wrzenia, zawierającą 68% kwasu azotowego. Znaczą to, że destylacja mieszanin kwas azotowy-woda może dać kwas azotowy o stężeniu najwyższej 68% (masowych).



Rys. 17.33. Kwas azotowy i woda tworzą azeotrop o maksymalnej temperaturze wrzenia. Dane odnoszą się do ciśnienia 1 atm

17



Podsumowanie

- Reguła faz:

$$F = C - P + 2$$

gdzie C oznacza liczbę składników, P liczbę faz, a F liczbę stopni swobody.

- Mieszaniny dwuskładnikowe tworzą jedną fazę gazową, ale mogą mieć kilka faz ciekłych lub stałych. →

- Entalpia mieszania $\Delta_{\text{miesz}}H$ zwykle decyduje, czy dwie cieczce są cieczkami mieszalnymi, czy niemieszalnymi.
- Roztwory idealne spełniają prawo Raoult'a:

$$p_A(\text{id}) = x_A \cdot p_A^\circ$$

- gdzie p_A oznacza ciśnienie par składnika A, x_A to jego ułamek molowy, a p_A° to ciśnienie pary czystego składnika (tzn. gdy $x_A = 1$) w temperaturze roztworu.
- Większość roztworów to roztwory nieidealne. Odchylenia od prawa Raoult'a można opisać za pomocą współczynnika aktywności, γ .

$$p_A = \gamma_A \cdot x_A \cdot p_A^\circ$$

- gdy $\gamma_A > 1$, układ wykazuje dodatnie odchylenie od prawa Raoult'a.
- gdy $\gamma_A < 1$, układ wykazuje ujemne odchylenie od prawa Raoult'a.
- W roztworach rozcieńczonych substancja rozpuszczona spełnia prawo Henry'ego dla idealnych roztworów rozcieńczonych

$$P_B = x_B \cdot K_B$$

gdzie K_B jest to stała prawa Henry'ego.

- Właściwości koligatywne zależą jedynie od liczby cząsteczek (lub jonów) substancji rozpuszczonych, nie od ich natury.
- Do osmozy dochodzi, gdy roztwór i czysty rozpuszczalnik zostaną rozdzielone błoną półprzepuszczalną. Rozpuszczalnik przenika przez błonę do roztworu.
- Do rozdzielenia składników ciekłej mieszaniny może posłużyć destylacja.
- Roztwory nieidealne często tworzą azeotropy, co powoduje, że nie można przez destylację całkowicie rozdzielić składników.

? Zadania 21–32 na końcu tego rozdziału (str. 811–812) dotyczą tych zagadnień.

Powtórzenie zagadnień

Po zapoznaniu się z materiałem tego rozdziału powinniście nabyć umiejętności, które pozwolą:

- Narysować i zinterpretować jednoskładnikowe wykresy fazowe oraz wyjaśnić ich główne elementy.
- Na podstawie wykresów fazowych wyjaśnić przemiany fazowe czystych pierwiastków i związków.
- Sformułować i zastosować równanie Clapeyrona, by opisać wpływ ciśnienia na temperaturę topnienia.
- Sformułować i zastosować równanie Clapeyrona, by opisać wpływ ciśnienia na temperaturę wrzenia i sublimacji.
- Opisać właściwości cząsteczkowe, które wpływają na oddziaływanie między cząsteczkami.
- Opisać pochodzenie i zastosowanie potencjału Lennarda-Jonesa.
- Wyjaśnić zjawiska towarzyszące mieszanemu się substancji za pomocą zmian entalpii, $\Delta_{\text{miesz}}H$, oraz zmiany entropii, $\Delta_{\text{miesz}}S$.
- Sformułować i zastosować prawo Raoult'a do wyjaśnienia właściwości roztworów idealnych.
- Obliczać współczynniki aktywności i powiązać ich wielkość z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi w roztworze.
- Sformułować i zastosować prawo Henry'ego do wyjaśnienia właściwości idealnych roztworów rozcieńczonych.
- Wyjaśnić znaczenie nazwy „właściwości koligatywne” i ich zastosowanie do opisu ciśnienia osmotycznego.
- Opisać rozdzielanie cieczy na drodze destylacji i wyjaśnić tworzenie się azeotropów.

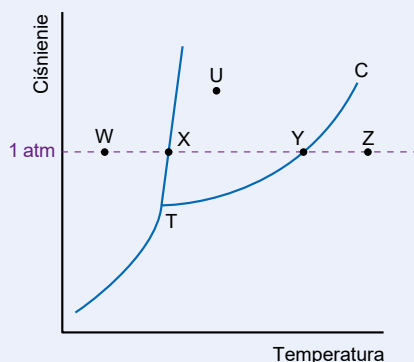
Podstawowe równania

Równanie Clapeyrona	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H}{T\Delta V_m}$	(17.4)
Równanie Clausiusa–Clapeyrona	$\ln p = \text{stała} - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$	(17.6)
	$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$	(17.7)
Energia oddziaływania między dwoma jonami	$E_{PE}(\text{jonowe}) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon r}$	(17.11)
Potencjał Lennarda-Jonesa	$E_{PE}(\text{calk}) = +\frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}$	(17.18)
Reguła faz	$F = C - P + 2$	(17.20)
Prawo Raoult'a	$p_A = x_A p_A^\circ; p_B = x_B p_B^\circ$	(17.24)
Współczynnik aktywności	$\gamma_A = \frac{p_A(\text{rz})}{p_A(\text{id})}$	(17.27)
Prawo Henry'ego	$p_B = x_B K_B$	(17.28)
Równanie van't Hoffa na ciśnienie osmotyczne	$\pi = c \times RT$	(17.29)

Zadania

Trudniejsze zadania zaznaczono gwiazdką *.

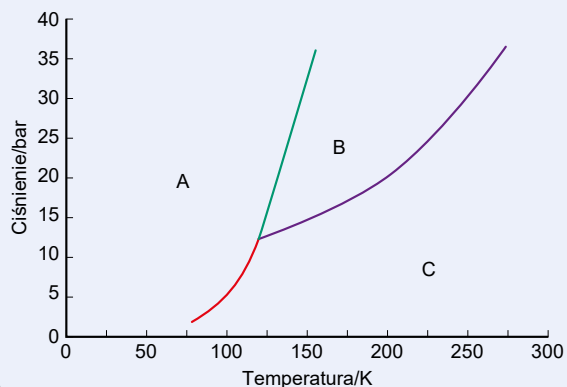
1. Na rysunku przedstawiono uogólniony wykres fazowy (rozd. 17.1).



- Jaka faza (fazy) jest/są obecna/e w punktach W, X, Y i Z?
- Jakie znaczenie mają punkty X, Y, T i C?
- Jaki przemiany fazowe zajdą, jeśli zaczynając w punkcie U będziesz:

- podnosić temperaturę, utrzymując stałe ciśnienie;
- podnosić ciśnienie, utrzymując stałą temperaturę?

2. Pytania dotyczą poniższego wykresu fazowego (rozd. 17.1):



- Który obszar wykresu (A, B czy C) odpowiada fazie ciekłej?
- Jaka faza (fazy) może istnieć w SATP?

- (c) Jakie przemiany fazowe zajdą, jeżeli próbkę tej substancji ochłodzi się z 250 K do 50 K pod ciśnieniem 20 barów.
- (d) Jak nazywamy przejście od fazy A do fazy C?
- (e) Jaki znak będą miały zmiany entalpii i entropii przy przejściu od fazy B do fazy A?
- (f) Oszacuj warunki panujące w punkcie potrójnym tej substancji.
- (g) Jaka jest temperatura topnienia i temperatura wrzenia tej substancji pod ciśnieniem 25 barów?
- (h) Jaka faza (fazy) może istnieć w temperaturze 300 K i pod ciśnieniem 40 barów?
- (i) Która faza, stała czy ciekła, ma większą gęstość w temperaturze topnienia pod ciśnieniem 25 barów?
- (j) Jaka jest najniższa temperatura, w której może istnieć faza ciekła?
- (k) Uszereguj zmiany entalpii następujących przemian fazowych w kolejności wzrastającej energii: $A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$, $B \rightarrow C$.
- (l) Jakie zmiany zajdą, jeżeli ciśnienie, w którym znajduje się porcja tej substancji, zmaleje od 35 do 5 barów w stałej temperaturze 135 K?
3. Udzielając odpowiedzi, posłuż się wykresami fazowymi 17.5 do 17.8 (str. 769–772; rozdz. 17.1).
- (a) W gaśnicach z dymem węgla znajduje się ciekły CO_2 w równowadze z gazem. Określ, jakie jest ciśnienie gazu nad cieczą w temperaturze 298 K.
- (b) Która z form siarki wykrywa się z ciekłej siarki w normalnym ciśnieniu atmosferycznym?
- (c) Która z dwóch form lodu, Lód I czy Lód II, ma mniejszą gęstość?
- (d) Co nastąpi, gdy wodę:
- ogrzewa się od 250 K do 300 K przy ciśnieniu 0,005 bara, a następnie
 - spręży się do ciśnienia 10 barów, utrzymując temperaturę 300 K; potem
 - ochłodzi do temperatury 250 K, utrzymując ciśnienie 10 barów.
4. Warunki punktu potrójnego metanolu to $-98,15^\circ\text{C}$ i 0,5 atm, natomiast punkt krytyczny to 240°C i 78,5 atm. Korzystając z tych informacji, naskikuj (bez zachowania skali) i opisz w pełni wykres fazowy metanolu (rozdz. 17.1).
5. Rtęć ma temperaturę topnienia 234,3 K. W tej temperaturze gęstość Hg (c) wynosi $13,690\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, a gęstość Hg (s) wynosi 14,193. Entalpia topnienia jest równa $9,75\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Oblicz ciśnienie niezbędne do zmiany temperatury topnienia o 1 K (rozdz. 17.2).
6. Siarka topi się w temperaturze $115,2^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem 1 atm. W jednej z metod wydobywania siarki jest ona stapiana i wypompowywana ze złóż w formie cieczy pod ciśnieniem 6 barów. Za pomocą równania Clapeyrona określ, jaka jest najniższa temperatura, przy której siarka jest płynna pod tym ciśnieniem (rozdz. 17.2).
- (Entalpia stopienia w $115,2^\circ\text{C}$ wynosi $53,67\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, a gęstości siarki stałej i ciekłej wynoszą odpowiednio 2,15 oraz $1,811\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).
7. Wyjaśnij obserwację: gdy ciecz odparowuje z otwartego naczynia, to temperatura pozostaje w przybliżeniu stała, natomiast podczas odparowywania z izolowanej kolby temperatura spada (rozdz. 17.2).
8. Ciśnienie pary tetrachlometanu (CCl_4) w 0°C wynosi 44,0 mbarów, a w temperaturze 50°C 422,0 mbarów. Korzystając z tych danych, określ entalpię parowania CCl_4 oraz jego standardową temperaturę wrzenia (rozdz. 17.2).
- 9.* Mount Everest (8850 m) jest najwyższą górą na Ziemi. Na tej wysokości ciśnienie atmosferyczne jest równe około jednej trzeciej ciśnienia na poziomie morza. Oblicz temperaturę topnienia i wrzenia wody przy tym ciśnieniu (rozdz. 17.2). (Gęstości lodu i wody w temperaturze 0°C to odpowiednio $0,92$ oraz $1,00\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, a zmiana entalpii stopienia lodu wynosi $+6,01\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Zmiana entalpii parowania H_2O (c) w normalnej temperaturze wrzenia wynosi $+40,7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (rozdz. 17.2).
- 10.* Określ temperaturę topnienia lodu pod ciśnieniem 500 barów. Gęstość lodu w temperaturze 0°C wynosi $0,9168\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, a wody $0,9987\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Entalpia topnienia lodu to $6,008\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (rozdz. 17.2).
- 11.* Zmierzone ciśnienie par wytwarzane przez disiarczki węgla (CS_2) w różnych temperaturach.

Temperatura/ $^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40
Ciśnienie/bar	0,168	0,262	0,394	0,576	0,820

Określ zmiany entalpii i entropii parowania CS_2 (rozdz. 17.2).

- 12.* Ciśnienia par ditlenku siarki nad substancją w stanie stałym i ciekłym dane są wyrażeniami

$$\text{Ciało stałe} = 29,28 - \left(\frac{4308}{T/K} \right)$$

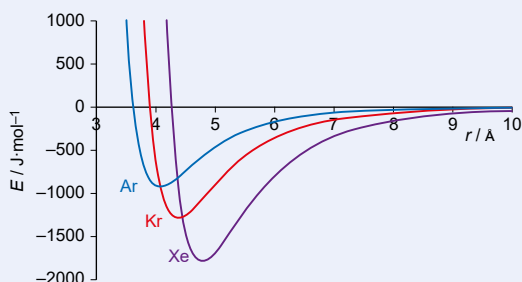
$$\text{Ciecz} = 24,055 - \left(\frac{3284}{T/K} \right)$$

Oblicz (i) temperaturę i ciśnienie w punkcie potrójnym ditlenku siarki oraz (ii) zmiany entalpii i entropii topnienia w punkcie potrójnym (rozdz. 17.2).

- 13.* Ciśnienie par pewnej cieczy wynosi 2,026 kPa w temperaturze 20°C oraz 44,209 kPa w temperaturze 80°C .
- Oblicz zmianę entalpii parowania tej cieczy.
 - Określ normalną temperaturę wrzenia cieczy.
 - Reguła Troutona stwierdza, że $\Delta_{\text{pa}}S$ cieczy to $88\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Skomentuj właściwości tej cieczy (rozdz. 17.2).
14. Pod ciśnieniem 1 bara dwie formy cyny (cyna szara i cyna biała) są w równowadze w temperaturze 291 K. Gęstości obu form to odpowiednio 5750 oraz $7280\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Zmiana entropii przemiany wynosi $8,8\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. W jakiej temperaturze te dwie formy będą w równowadze pod ciśnieniem 200 barów (rozdz. 17.2)?

15. Oblicz energię przyciągania między jodem Mg^{2+} i jodem Cl^- w odległości 0,2 nm w próżni (rozdz. 17.3).
16. Porównaj energię oddziaływań między dwoma jonami o ładunku pojedynczym będącymi w odległości 0,1 nm w (a) próżni; (b) wodzie (przenikalność względna = 78); (c) oleju węglowodorowym, którego przenikalność względna wynosi 2 (rozdz. 17.3).
- 17.* Wykaż, że dla cząsteczki spełniającej warunki potencjału Lennarda-Jonesa równowagowa odległość dana jest wyrażeniem $r_0 = 2^{1/6} \sigma$ (rozdz. 17.3).
18. Wyjaśnij, który z następujących par związków będzie miał większą entalpię parowania (rozdz. 17.3).
- Etanol i metoksymetan
 - Propan i metoksymetan
 - Butan i propanon
 - (E)-1,2-dichloroeten i (Z)-1,2-dichloroeten
19. U szereguj następujące związki w kolejności wzrastającej temperatury wrzenia, uzasadniając swój wybór (rozdz. 17.3).
- He, H₂O, Ar, N₂, HCl, NaCl

20. Na rysunku przedstawiono potencjał Lennarda-Jonesa trzech gazów szlachetnych. Wyjaśnij zmiany kształtu tych trzech krzywych (rozdz. 17.3).



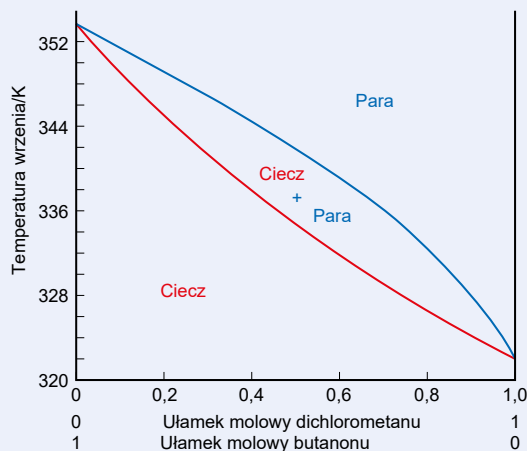
21. Nurek schodzi na głębokość, na której ciśnienie wynosi 5 atm. Ciało nurka zawiera ok. 5 l krwi. Stała prawa Henry'ego dla N₂ (g) w wodzie w temperaturze 310 K wynosi $1,07 \times 10^5$ atm (rozdz. 17.3).
- Oblicz ilość gazowego azotu zaabsorbowanego z powietrza, jaka znajdzie się w krwi nurka przy ciśnieniu 1 i 5 atm. (Przyjmij, że rozpuszczalność azotu w krwi jest taka sama jak w wodzie).
 - Gdyby cały gaz zaabsorbowany w 5 atm został nagle uwolniony, to jaką objętość by zajął pod ciśnieniem 1 atm i w temperaturze 298 K?
22. Ciśnienie pary czystego CHCl₃ w temperaturze 318 K wynosi 58 kPa. Jakie będzie ciśnienie cząstkowe pary CHCl₃ nad mieszaniną 1 mola CHCl₃ z jednym molem etanolu, zakładając, że mieszanina ta zachowuje się jak roztwór idealny? Jak skomentujesz fakt, że zmierzona wartość cząstkowego ciśnienia par CHCl₃ nad tą mieszaniną wynosi 42 kPa (rozdz. 17.4).
23. Etanol i metanol tworzą roztwory niemal idealne. W temperaturze 20 °C ciśnienie pary czystego etanolu

wynosi 5930 Pa, a metanolu 11830 Pa (rozdz. 17.4). Oblicz:

- ciśnienie pary każdego ze składników oraz
- całkowite ciśnienie par nad mieszaniną utworzoną przez zmieszanie po 50 g każdego ze składników.

$$(M_r(\text{CH}_3\text{OH}) = 32,04; M_r(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46,07).$$

- 24.* W roztworze etanolu ($p^\circ = 0,174$ bara) oraz 2-metyloheksanu ($p^\circ = 0,059$ bara), ułamek molowy etanolu wynosi 0,90. Całkowite ciśnienie par będących w równowadze z roztworem wynosi 0,248 bara. Ułamek molowy etanolu w parach wynosi 0,67. Wylicz współczynniki aktywności każdego ze składników roztworu (rozdz. 17.4).
25. Pewne białko ma masę cząsteczkową 69000 g·mol⁻¹. Zakładając idealne zachowanie, oblicz ciśnienie osmotyczne roztworu zawierającego 20 g·dm⁻³ tego białka w temperaturze 298 K (rozdz. 17.4).
26. Na rysunku przedstawiono szkic wykresu fazowego para-ciecz mieszanin butanonu i dichlorometanu (rozdz. 17.4).



Dla roztworu o składzie $x_{\text{butanon}} = 0,4$ oraz $x_{\text{dichlorometan}} = 0,6$:

- Określ temperaturę wrzenia tej mieszaniny.
 - Określ skład pary nad wrzącym roztworem.
 - Gdyby tę parę skroplić, jaka byłaby temperatura wrzenia powstałej cieczy?
 - Jeśli cykl wrzenia i skraplania byłby kontynuowany, jaki byłby skład (i) destylatu oraz (ii) pozostałości?
27. Roztwór jodoetanu, I, oraz propanonu, P, o ułamku molowym I, $x_I = 0,55$ ma w temperaturze 50 °C ciśnienie cząstkowe I równe 28,44 kPa i ciśnienie cząstkowe P równe 19,21 kPa. W tej temperaturze ciśnienie pary nasyconej I wynosi 47,12 kPa, a ciśnienie pary P wynosi 37,38 kPa. Oblicz współczynniki aktywności obu składników w tym roztworze (rozdz. 17.4).
28. Dlaczego pacjentom, u których stwierdzono silne odwodnienie, podaje się roztwór soli, a nie czystą wodę (rozdz. 17.4)?

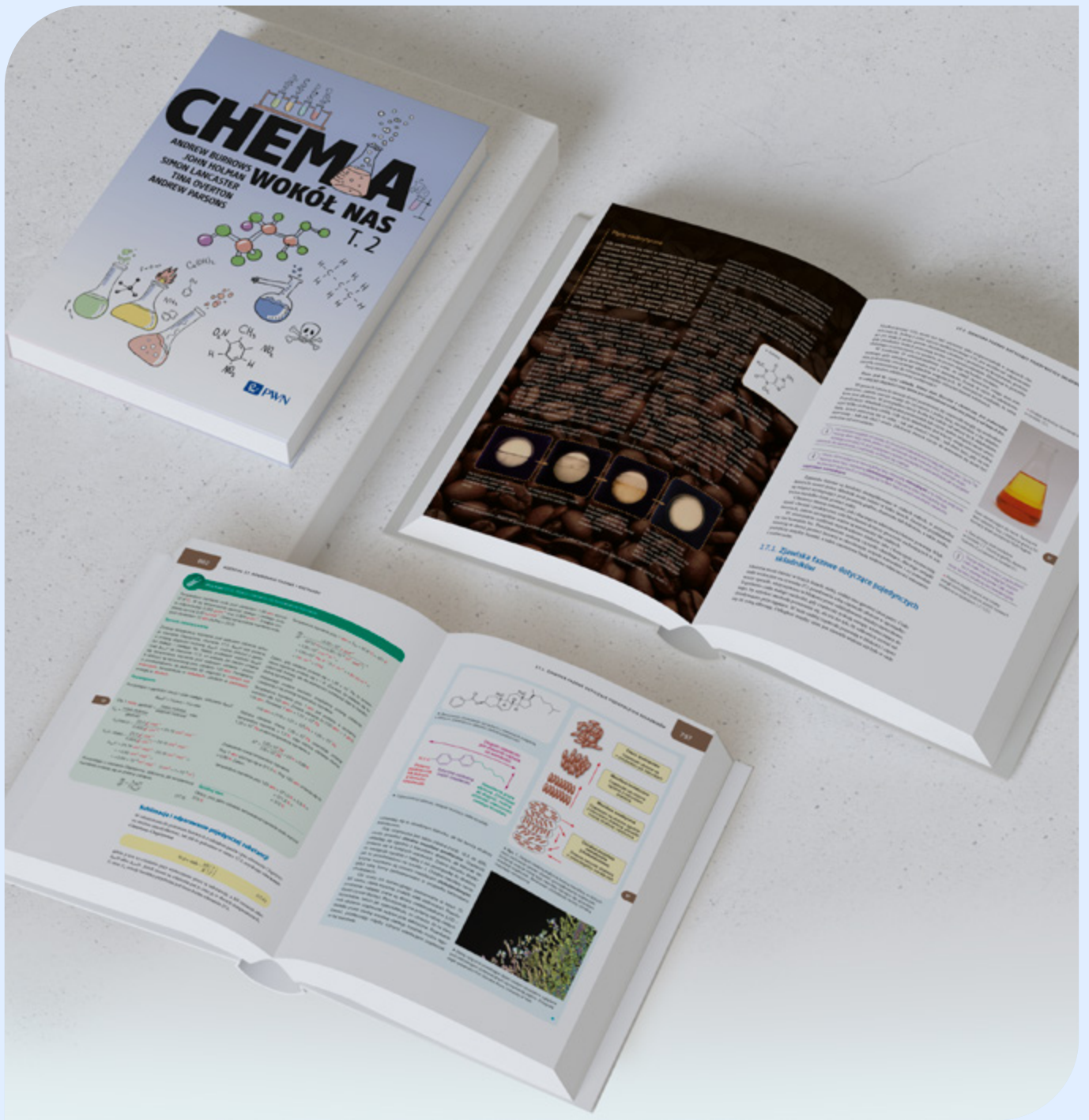
29. Stosując regułę faz, oblicz liczbę stopni swobody w punkcie potrójnym wody. Wyjaśnij swoją odpowiedź (rozdz. 17.4).
30. Ciśnienie par nad roztworem 2 moli heksanu i 1 mola oktanu w temperaturze $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ wynosi $9,6\text{ kPa}$. W tej samej temperaturze ciśnienie par równomolowego roztworu wynosi $8,2\text{ kPa}$. Jakie są ciśnienia pary nasyconej tych cieczy w stanie czystym (rozdz. 17.4)?
31. Ciśnienie pary czystego toluenu wynosi $0,0285\text{ bara}$ w temperaturze $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, a benzenu $0,0974\text{ bara}$. Zmieszano po jednym molu każdej z cieczy, które utworzyły roztwór idealny. Oblicz ułamek molowy każdego ze składników w parze nad roztworem (rozdz. 17.4).
32. Transport wody w górę pnia drzewa odbywa się częściowo dzięki osmozie; stężenie cukrów w sokach drzewa jest większe niż w wodzie otaczającej jego korzenie. Sok jednego z gatunków drzewa można uznać za roztwór sacharozy w wodzie o stężeniu $30\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Oblicz ciśnienie osmotyczne tworzone przez ten roztwór (rozdz. 17.4).

Fragment pochodzi z książki:

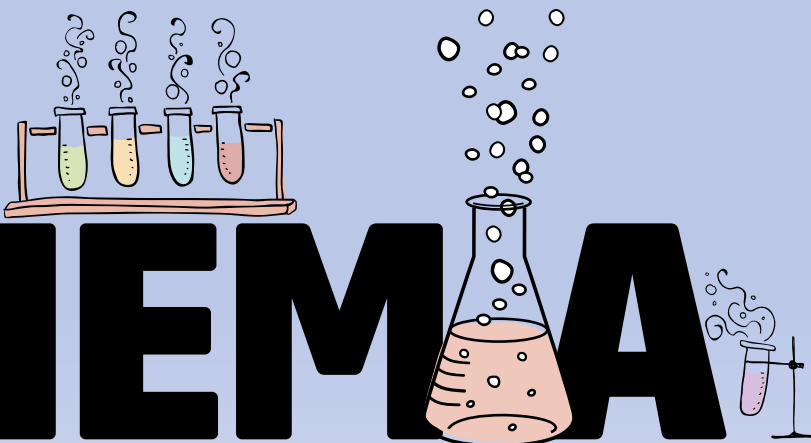
Chemia Wokół Nas Tom 2

ANDREW BURROWS, JOHN HOLMAN, SIMON LANCASTER,
TINA OVERTON, ANDREW PARSONS

Wydawnictwo Naukowe PWN 2024



SPRAWDŹ

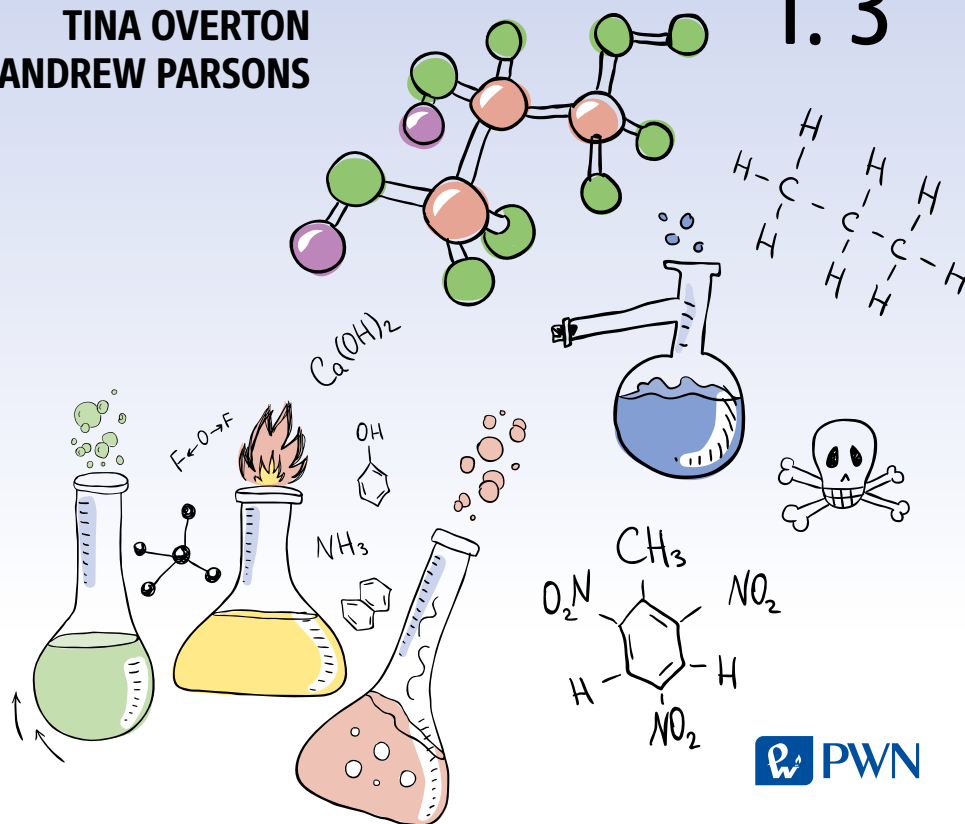


CHEMIA

ANDREW BURROWS
 JOHN HOLMAN
 SIMON LANCASTER
 TINA OVERTON
 ANDREW PARSONS

WOKÓŁ NAS

T. 3



Spis treści tomu III

Do Czytelników	XI
Od tłumaczy	XIII
Jak najlepiej wykorzystać „Chemię wokół nas”	XV
Podziękowania	XIX



20. Halogenki alkilów. Reakcje substytucji i eliminacji 951

Alternatywne pestycydy dla bromometanu	952
Ramka 20.1. Naturalne halogenki organiczne	953
20.1. Struktura i reaktywność halogenków alkilów	954
20.2. Otrzymywanie halogenków alkilów	956
Ramka 20.2. Teflon i polimeryzacja rodnikowa	959
20.3. Mechanizm reakcji nukleofilowej substytucji	966
Ramka 20.3. Rozpuszczalniki zaprojektowane „na miarę”	969
Ramka 20.4. Żywice epoksydowe	978
20.4. Mechanizmy reakcji eliminacji	980
Ramka 20.5. Leki zwiotczające mięśnie (miorelaksacyjne)	984
20.5. Reakcje substytucji versus reakcje eliminacji	990
Powtórzenie zagadnień	994
Zadania	995



21. Alkeny i alkiny. Addycja elektrofilowa i reakcje perycykliczne 999

Cykl kwasu cytrynowego	1000
21.1. Budowa i reaktywność alkenów i alkinów	1001
Ramka 21.1. Wytwarzanie etenu z roślin	1004
21.2. Otrzymywanie alkenów i alkinów	1006
21.3. Reakcje addycji elektrofilowej alkenów	1009
Ramka 21.2. Addycja HBr do alkenów w obecności nadtlenków	1013
Ramka 21.3. Otrzymywanie etanolu w dużej skali	1021
Ramka 21.4. Dlaczego benzen jest rakotwórczy?	1029
21.4. Reakcje perycykliczne alkenów	1031
21.5. Reakcje elektrofilowej addycji do alkinów	1036
Powtórzenie zagadnień	1040
Zadania	1041



22. Benzen i inne związki aromatyczne. Reakcje aromatycznej substytucji elektrofilowej 1045

Barwniki azowe: początek tęczy	1046
22.1. Struktura benzenu i innych związków aromatycznych	1047
Ramka 22.1. Krótka historia benzenu	1050
Ramka 22.2. Przygotowanie fenolu z benzenu	1050
Ramka 22.3. Od barwników ze smoły węglowej do farmaceutyków	1055
22.2. Reakcje aromatycznej substytucji elektrofilowej benzenu	1057
Ramka 22.4. Podstawione benzene w sporcie	1065
Ramka 22.5. Zmiany wprowadzające acylowanie Friedla-Craftsa do czystej chemii	1071
22.3. Reaktywność podstawionych pierścieni benzenowych w aromatycznej substytucji elektrofilowej	1072
22.4. Synteza dipodstawionych benzenów	1082
Ramka 22.6. Działanie biologiczne i synteza viagry	1084
Ramka 22.7. Retrosynteza - pracując od tyłu, by iść do przodu	1092
Ramka 22.8. Synteza i aktywność biologiczna salbutamolu	1096
Powtórzenie zagadnień	1098
Zadania	1099



23. Aldehydy i ketony. Nukleofilowe reakcje addycji i substytucji α 1103

Rodopsyna i widzenie	1104
23.1. Struktury i reakcje aldehydów i ketonów	1105
Ramka 23.1. Kortyzon i kortyzol	1109
23.2. Reakcje addycji nukleofilowej aldehydów i ketonów	1111
Ramka 23.2. Utlenianie alkoholi do związków karbonylowych	1113
Ramka 23.3. Przeniesienie hydrydu zachodzące w przyrodzie	1115
Ramka 23.4. Krótka historia związków metaloorganicznych	1119
Ramka 23.5. Struktura glukozy	1124
Ramka 23.6. Iminy i hydrazony w syntezie organicznej	1130

VIII SPIS TREŚCI TOMU III

23.3. Reakcje substytucji aldehydów i ketonów w pozycji α	1133		
23.4. Reakcje kondensacji karbonyl-karbonyl	1140		
Powtórzenie zagadnień	1147		
Zadania	1147		
<hr/>			
	24. Kwasy karboksylowe i pochodne. Reakcje acylowej substytucji nukleofilowej i substytucji α	1151	
Tworzywa PET	1152		
24.1. Struktura i reakcje kwasów karboksylowych i pochodnych	1153		
Ramka 24.1. Oksytocyna, hormon miłości	1153		
Ramka 24.2. Względna reaktywność pochodnych kwasów karboksylowych	1156		
24.2. Reakcje acylowej substytucji nukleofilowej	1161		
Ramka 24.3. Pachnące estry	1162		
Ramka 24.4. Halogenowanie kwasów karboksylowych	1163		
Ramka 24.5. Chemia kombinatoryczna	1168		
Ramka 24.6. Produkcja mydła	1174		
Ramka 24.7. Hydroliza nitryli prowadząca do kwasów karboksylowych	1179		
24.3. Reakcja substytucji α oraz kondensacji karbonyl-karbonyl	1181		
Powtórzenie zagadnień	1189		
Zadania	1190		
<hr/>			
	25. Wodór	1195	
Planeta Jowisz	1196		
25.1. Wodór pierwiastkowy	1197		
Ramka 25.1. Ekonomia wodorowa	1198		
25.2. Związki wodoru	1201		
Ramka 25.2. Okresowość	1203		
Ramka 25.3. Magazynowanie wodoru	1204		
Ramka 25.4. Kwas fluorowodorowy	1212		
25.3. Wiązanie wodorowe	1215		
Ramka 25.5. Wiązania wodorowe a procesy życiowe	1217		
Ramka 25.6. Płonący lód	1219		
25.4. Efekty izotopowe	1221		
Ramka 25.7. Tryt	1221		
Powtórzenie zagadnień	1224		
Podstawowe równania	1224		
Zadania	1224		
<hr/>			
	26. Pierwiastki bloku s	1227	
Biominerale	1228		
26.1. Pierwiastki grupy 1	1229		
26.2. Związki pierwiastków grupy 1	1232		
Ramka 26.1. Dlaczego nadtlenek sodu jest termicznie trwalszy niż nadtlenek litu?	1233		
Ramka 26.2. Czy sól nam szkodzi?	1236		
26.3. Jony pierwiastków grupy 1 w roztworze	1239		
26.4. Związki koordynacyjne pierwiastków grupy 1	1240		
26.5. Reakcja metali grupy 1 z ciekłym amoniakiem	1241		
26.6. Pierwiastki grupy 2	1242		
Ramka 26.3. Materiały budowlane	1244		
26.7. Związki pierwiastków grupy 2	1245		
Ramka 26.4. Twardość wody	1250		
26.8. Związki koordynacyjne pierwiastków grupy 2	1251		
Ramka 26.5. Chlorofile	1252		
26.9. Lit i beryl - pierwiastki wyjątki	1254		
26.10. Związki metaloorganiczne	1255		
26.11. Zależności diagonalne	1256		
Powtórzenie zagadnień	1257		
Zadania	1258		
<hr/>			
	27. Pierwiastki bloku p	1261	
Smog fotochemiczny	1262		
27.1. Ogólne zjawiska i tendencje w bloku p	1264		
27.2. Grupa 13: bor, glin, gal, ind, tal i nihon (nihonium)	1271		
Ramka 27.1. Recykling aluminium	1273		
27.3. Grupa 14: węgiel, krzem, german, cyna, ołów i flerow	1278		
Ramka 27.2. Efekt cieplarniany i globalne ocieplenie	1280		
Ramka 27.3. Silikony - lśniące włosy i chirurgia kosmetyczna	1282		
27.4. Grupa 15: azot, fosfor, arsen, antymon, bizmut i moskow	1285		
Ramka 27.4. Częsteczki fluktuujące	1293		
Ramka 27.5. Broń palna i kryminalistyka	1294		
27.5. Grupa 16: tlen, siarka, selen, tellur, polon i liwermor	1295		
Ramka 27.6. Warstwa ozonowa	1297		
Ramka 27.7. Siarka na lo	1299		
27.6. Grupa 17: fluor, chlor, brom, jod, astat i tenes	1303		
Ramka 27.8. Chlorofluorki węgla a dziura ozonowa	1305		
27.7. Grupa 18: hel, neon, argon, krypton, ksenon, radon i oganeson	1312		
Ramka 27.9. Zastosowanie argonu w datowaniu skał	1313		
27.8. Chemia metaloorganiczna pierwiastków bloku p	1315		
Powtórzenie zagadnień	1316		
Zadania	1317		

SPIS TREŚCI TOMU III

IX



28. Pierwiastki bloku *d* 1319

Barwienie za pomocą pigmentów metalicznych	1320	Poradnik matematyczny	PM-1
Ramka 28.1. Technet a obrazowanie mózgu	1322	Dodatki	
28.1. Pierwiastki bloku <i>d</i>	1323	Dodatek 1. Skróty i symbole wielkości i jednostek	D-1
28.2. Właściwości chemiczne pierwiastków pierwszego rzędu bloku <i>d</i>	1328	Dodatek 2. Przedstawienie reakcji	D-5
28.3. Chemia koordynacyjna	1331	Dodatek 3. Otrzymywanie oraz reakcje alkoholi i amin	D-7
Ramka 28.2. Wydzielanie złota	1334	Dodatek 4. Organiczne reakcje utleniania i redukcji	D-10
Ramka 28.3. Platyna w lekach antybakteryjnych	1341	Dodatek 5. Właściwości pierwiastków	D-12
Ramka 28.4. Struktury sieci koordynacyjnej	1344	Dodatek 6. Konfiguracje elektronowe pierwiastków i ważniejszych jonów	D-20
28.4. Teoria pola krystalicznego	1345	Dodatek 7. Dane termodynamiczne dla związków organicznych i nieorganicznych	D-24
28.5. Zapełnianie orbitali <i>d</i>	1349	Dodatek 8. Promienie jonowe, atomy i van der Waalsa wybranych pierwiastków	D-34
28.7. Właściwości magnetyczne	1359	Dodatek 9. Stałe kwasowości	D-36
Ramka 28.5. Ferromagnetyzm a zapisywanie informacji	1360	Dodatek 10. Długości wiązań i ich entalpie	D-38
28.8. Chemia roztworów wodnych jonów pierwszego rzędu bloku <i>d</i>	1362	Dodatek 11. Widmo promieniowania elektromagnetycznego	D-41
Ramka 28.6. Efekt chelatuowy pozwala wyłapywać jony metali	1364	Skorowidz	S-1
Ramka 28.7. Hemoglobina i transport tlenu	1365		
Powtórzenie zagadnień	1368		
Podstawowe równania	1368		
Zadania	1368		

25

Wodór



W tym rozdziale odwołujemy się do następujących zagadnień:

- **Oddziaływania niekowalencyjne**
rozdz. 1.8, str. 53
- **Cząsteczki wieloatomowe**
rozdz. 5, str. 220
- **Kwasy i zasady Brønsteda-Lewisa**
rozdz. 7.1, str. 308



▲ Sonda kosmiczna Galileo krążyła wokół Jowisza od roku 1995 do 2003. Źródło ilustracji NASA

◀ Działo gazowe w Lawrence Livermore National Laboratory, Uniwersytet Kalifornii posłużyło zespołowi Billa Nellisa do odtworzenia warunków panujących na Jowiszu. Źródło ilustracji NASA

Planeta Jowisz

Jowisz to największa planeta Układu Słonecznego o masie przekraczającej ponad 2,5-krotnie masę pozostałych planet wziętych razem. Jowisza nazywa się także *gigantem gazowym*, gdyż składa się głównie z wodoru i helu. Nie jest to jednak zbyt dokładny opis, ponieważ większość wodoru na Jowiszu nie jest w stanie gazowym.

Doświadczenia wykonane w roku 1996 przez zespół pod kierunkiem Billa Nellisa na Uniwersytecie Kalifornii rzuciły nieco światła na warunki wewnątrz Jowisza. Doświadczenia te polegały na poddawaniu próbek ciekłego wodoru ciśnieniu o niespotykanej wielkości. W temperaturze 3000 K i ciśnieniu 1,8 miliona atmosfer, wytworzonemu w trakcie doświadczeń na ułamek sekundy, wodór zachowuje się jak metal i przewodzi prąd elektryczny. Istnienie metalicznej formy wodoru po raz pierwszy zaproponowano na podstawie obliczeń mechaniki kwantowej w latach 30. XX w., ale zespół Nellisa po raz pierwszy dostarczył na to bezpośredni dowód.

W warunkach doświadczenia metaliczny wodór jest raczej cieczą, a nie ciałem stałym. W tej metalicznej cieczy ok. 90% atomów wodoru istnieje jako H_2 , a reszta zdysocjowana jest na atomy wodoru. Przewodnictwo elektryczne istnieje dzięki przeskokom elektronów między jonami H_2^+ . Ze wzrostem ciśnienia rośnie udział atomowego wodoru i w końcu przewodnictwo maleje.

Wiemy o istnieniu metalicznego wodoru na Jowiszu, gdyż planeta ma swe pole magnetyczne ok. 10 razy silniejsze od ziemskiego. Pole magnetyczne Ziemi powstaje dzięki prądom elektrycznym wytworzonym przez ruchy konwekcyjne wewnątrz płynnego żelaznego jądra planety.

Śladowe pierwiastki znajdujące się na Jowiszu to węgiel, tlen, azot oraz siarka i są one w postaci wodorków – metanu, wody, amoniaku i siarkowodoru – w górnej warstwie planety. Metan istnieje w formie gazowej, podczas gdy H_2O , NH_3 i H_2S tworzą lodowe obłoki. Według badaczy te związki istnieją w formie odrębnych trzech warstw chmur, z których najwyższa składa się z amoniaku, środkowa z wodorosiarczku amonu ($NH_4^+SH^-$), a najniższa z wodnego lodu.

Nasza wiedza o warunkach na Jowiszu znacznie wzrosła dzięki sondzie Galileo, która dotarła do Jowisza po 6-letniej podróży z Ziemi. Próbnik wysłany przez sondę opadł w atmosferę Jowisza w grudniu 1995 roku. Zagłębił się 200 kilometrów w atmosferę, zanim zniszczyło go potężne ciśnienie, ale było to aż nadto wystarczające do zapisania i wysłania do nas mnóstwa informacji.



Na podstawie jednej z obserwacji stwierdzono, że helu i neonu jest dużo mniej, niż przypuszczano na podstawie ich zawartości we wczesnym Układzie Słonecznym, gdy Jowisz powstawał. W jednej z hipotez zakłada się, że w ciekłym wodorze skrapla się też hel i tworzy „deszcz helowy” przenikający w głębsze warstwy w kierunku środka planety. Neon bardzo dobrze się rozpuszcza w ciekłym helu, więc też jest wypłukiwany do wnętrza planety. Może to być wyjaśnieniem małej zawartości tych pierwiastków w warstwie atmosfery.

Sonda Galileo nadal zbierała informacje o Jowiszu i jego księżycach aż do września 2003, gdy zapadła się w atmosferę Jowisza. Stwierdziła możliwość istnienia oceanu pod lodową powłoką księżyca Europa i została celowo zniszczona, by nie zanieczyścić tego oceanu.



Górny obraz przedstawia Wielką Czerwoną Plamę na Jowiszu. Obraz główny przedstawia Jowisza i cztery jego księżyce. Źródło ilustracji NASA

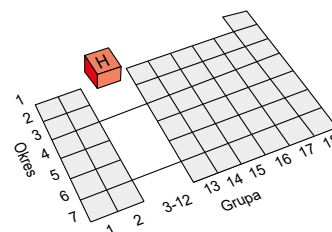
Spośród wszystkich pierwiastków atomy wodoru są najprostszymi atomami. Jądro najpowszechniejszego izotopu zawiera jeden proton, a w atomie znajduje się zaledwie jeden elektron. Ta prostota sprawia, że atom wodoru jest jedynym, dla którego da się rozwiązać równanie Schrödingera bez przybliżeń.

W odróżnieniu od innych pierwiastków wodoru nie da się dobrze dopasować do układu okresowego. Wiele z wersji układu umieszcza wodór na szczycie grupy 1, co wynika z jego konfiguracji elektronowej ($1s^1$), która jest zgodna z konfiguracją powłoki walencyjnej dla grupy 1, czyli ns^1 . Jednak pod względem właściwości chemicznych wodór jest odmienny od pierwiastków grupy 1. W temperaturze pokojowej pod ciśnieniem normalnym jest gazem, natomiast wszystkie pozostałe pierwiastki grupy 1 są reaktywnymi elektrododatnimi metalami. W chemii grupy 1 dominują jony M^+ , ale w przypadku wodoru łatwo spotkać zarówno jony H^+ , jak i H^- , a także wiązania kowalencyjne.

Czasami wodór bywa przyporządkowany na początku grupy 17. Bierze się to stąd, że przyłączenie jednego elektronu nadaje atomowi wodoru konfigurację pierwiastka grupy 18, podobnie jak to jest dla fluorowców. Ponadto wodór tworzy homonuklearne cząsteczki dwuatomowe (H_2), także jak fluorowce. Jednakże pod względem reaktywności wodór nie zachowuje się jak fluorowec i chemicznie odstaje od grupy 17 nie mniej niż od grupy 1.

Ponieważ nie da się go do żadnej grupy dopasować, często wodór pokazywany jest jako osobny pierwiastek na szczycie układu okresowego, tak jak widzimy na wewnętrznej okładce tej książki. Z tego też powodu, zagadnienia dotyczące wodoru omawiamy w osobnym rozdziale.

» Strukturę atomową wodoru opisano w rozdziałach 3.3 i 3.5



Wodór w układzie okresowym

25.1. Wodór pierwiastkowy

Po raz pierwszy wodór został zaobserwowany w roku 1671 przez Boyle'a. Zauważył on powstawanie gazu, gdy opiłki żelaza rozpuszczał w kwasie solnym i zademonstrował, że gaz ten jest palny. Pomimo tej obserwacji powszechnie uważa się, że wodór odkrył Henry Cavendish, niemal sto lat później. Cavendish wykazał, że gaz uzyskany w jego doświadczeniu w połączeniu z tlenem daje wodę. Było to istotne odkrycie, obaliło ono długotrwałe przekonanie, że woda jest jednym z czterech podstawowych pierwiastków przyrody, wraz z ogniem, powietrzem i ziemią.

Wodór jest pierwiastkiem najbardziej rozpowszechnionym we Wszechświecie i dziesiątym co do masy pierwiastkiem znajdującym się na Ziemi. Nie występuje jednak na Ziemi w formie pierwiastkowej. Cząsteczki H_2 są bardzo lekkie i umykają ziemskiej grawitacji w przestrzeń. Większość wodoru na Ziemi jest związana przez tlen w wodzie lub przez węgiel w węglowodorach i innych cząsteczkach organicznych.

25

Właściwości wodoru (H_2)

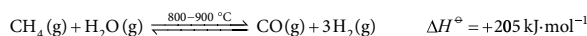
Gazowy wodór, H_2 (g) jest bezbarwny i nie ma zapachu. Jego temperatura topnienia to -259°C (14 K), a temperatura wrzenia -253°C (20 K). Obie temperatury są bardzo niskie z powodu nikłych sił oddziaływania między cząsteczkami H_2 . Mała masa molowa oznacza, że gęstość wodoru ($0,0899 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ w war. norm.) jest najmniejsza ze wszystkich substancji.

H_2 jest zasadniczo niereaktywny w temperaturze pokojowej w nieobecności katalizatora, głównie z powodu dużej wartości entalpii dysocjacji wiązania H-H ($+436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Istnieją wyjątki – wodór wybuchowo reaguje z O_2 , F_2 i Cl_2 (rozd. 25.2).

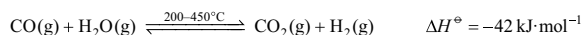
Wytwarzanie wodoru

Rocznie produkuje się na świecie ponad 60 milionów ton wodoru. Większość wytwarza się przez ogrzewanie w wysokiej temperaturze gazu ziemnego lub lekkich

frakcji surowej ropy naftowej z parą wodną nad katalizatorem tlenku niklu, w procesie zwanym **reformowaniem parowym**. W przypadku metanu



CO utlenia się do CO_2 w reakcji z dodatkową porcją pary wodnej, co daje więcej wodoru. Ten proces, zwykle z użyciem katalizatora żelazowego, to **reakcja konwersji**.



» Przykłady zeolitów – budowa i zastosowanie opisano w rozdziale 6 (str. 259).

Mieszaninę H_2 i CO powstającą w reformingu parowym nazywa się gazem syntezowym (syngaz). Jest on surowcem do wytwarzania innych związków, takich jak metanol. By z gazu syntezowego otrzymać czysty wodór, przepuszcza się mieszaninę przez sита molekularne, zwykle zeolitowe, w celu usunięcia CO i CO_2 .

Innym sposobem produkcji wodoru jest rozkład wody. Zwraca się na ten proces wielką uwagę, ponieważ pozwala produkować wodór bez jednoczesnego wytwarzania gazu cieplarnianego CO_2 (ramka 25.1). Mimo że zasoby wody są niemal nieograniczone, sposób ten wymaga rozerwania silnych wiązań O–H, a więc wymaga energii. Woda rozkłada się na pierwiastki przy ogrzaniu powyżej $2000\text{ }^\circ\text{C}$, ale jest to zbyt wysoka temperatura dla procesu realnego ekonomicznie. Rozszczepienie wody na wodór i tlen może być osiągnięte przez elektrolizę



Elektroliza jest obecnie bardziej kosztowną metodą produkcji wodoru niż reforming parowy i jest ekonomicznie sensowna tylko tam, gdzie energia elektryczna jest tania, jak przy elektrowniach wodnych.



Ramka 25.1. Ekonomia wodorowa

Dobrze znamy problemy związane z paliwami kopalnymi, takimi jak ropa naftowa, węgiel kamienny i gaz. Ich spalanie prowadzi do zanieczyszczenia atmosfery i emisji gazu cieplarnianego ditlenku węgla, głównego czynnika sprawczego globalnego ocieplenia. Ponadto zasoby paliw są ograniczone i złoża taniej oraz dostępnej ropy naftowej ocenia się na ok. 50 lat eksploatacji. Jednym z największych wyzwań cywilizacji jest znalezienie zastępczych źródeł energii. Wiele jest przekonanych, że rozwiązaniem jest wodór.

Użycie gazowego wodoru jako paliwa zmniejszyłoby zanieczyszczenie i emisję gazów cieplarnianych, ponieważ jedynym produktem spalania wodoru jest woda. Zmniejszyłoby też zależność państw zachodnich od producentów ropy naftowej. Sytuację, w której wodór zastąpiłby paliwa kopalne, określa się jako **ekonomię wodorową**.

Większość wodoru wytwarza się obecnie z paliw kopalnych. Ta metoda produkcji niweluje większość korzyści z ekonomii wodorowej, jako że nadal następować będzie emisja zanieczyszczeń i gazów cieplarnianych, chociaż nie podczas

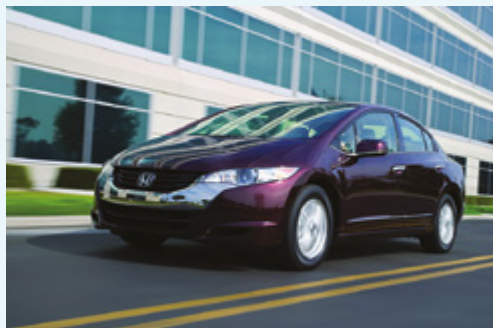
spalania paliw, ale podczas ich produkcji. W czystej ekonomii wodorowej gaz ten musiałby być otrzymywany bez użycia paliw kopalnych, na przykład przez elektrolizę wody z zastosowaniem czystego źródła energii elektrycznej, takiego jak energia słoneczna.

Jednym z istotnych parametrów paliwa jest jego *gęstość energetyczna* (rozdz. 13.3). Jest to ilość energii możliwa do uzyskania z określonej masy paliwa. Gęstość energetyczna wodoru to $143 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, co stanowi niemal trzykrotność tej wartości dla benzyny ($48 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$) i prawie pięciokrotność dla węgla kamiennego ($29 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$). Wysoka gęstość energetyczna wodoru jest jednym z powodów, dla których ciekły wodór wybrano jako paliwo dla promu kosmicznego (rozdz. 13.3).

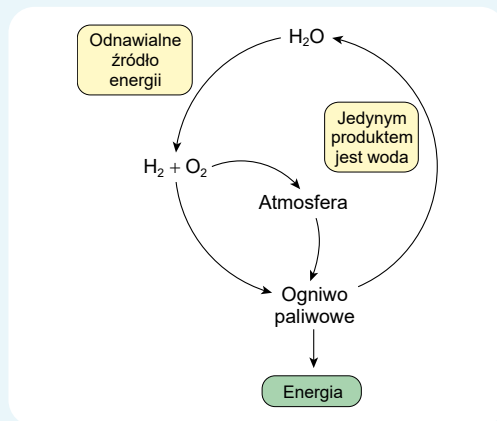
Bezpośrednia reakcja gazowego wodoru i tlenu jest wybuchowa i trudna do opanowania. Dlatego też badano inne sposoby ujarznienia tej reakcji. Najbardziej obiecujące z nich jest łączenie wodoru z tlenem w ogniwie paliwowym wytwarzającym prąd elektryczny.



Większość firm samochodowych pracuje nad modelami napędzanymi wodorowym ogniwem paliwowym. W roku 2008 Honda zaprezentowała pierwsze komercyjne samochody napędzane ogniwem paliwowym. Model Honda FCX Clarity zawiera ciśnieniowy zbiornik wodoru, który może być napełniony w parę minut. Głównym ograniczeniem jest obecnie wysoki koszt pojazdów i dość skąpa sieć stacji napełniania. Odrębnym zagadnieniem jest sposób magazynowania wodoru w tych pojazdach, co omówione zostanie w ramce 25.3 (str. 1149).



▲ Pierwszym komercyjnym samochodem napędzaniem wodorowym ogniwem paliwowym była Honda FCX Clarity. Źródło ilustracji: Honda Motor Company



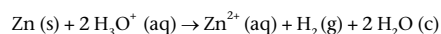
▲ W ekonomii wodorowej jest potrzebne odnawialne źródło H_2 , który będzie przekształcany w wodę w ogniwie paliwowym wytwarzającym prąd elektryczny

→ *Spróbuj sam*

Zmiana entalpii spalania metanu wynosi $-890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ w 298 K. Oblicz na tej podstawie gęstość energetyczną metanu i porównaj ją z odpowiednią wartością dla wodoru.

Innym możliwym źródłem energii do rozkładu wody jest światło słoneczne. Reakcja ta zachodzi w roślinach, jako jeden z kluczowych etapów fotosyntezy i naukowcy starają się naśladować ten proces w laboratorium. Fotochemicznego rozszczepienia wody na tlen i wodór udało się dokonać za pomocą katalizatora z tlenku tytanu domieszkowanego platyną. Wielu specjalistów uważa, że w przyszłości stanie się to poważnym źródłem H_2 , ale na razie proces jest zbyt mało wydajny, by mógł być zastosowany praktycznie.

W warunkach laboratoryjnych wodór otrzymuje się z reakcji między metalem elektrododatnim, takim jak cynk, i rozcieńczonym kwasem, reakcji podobnej do odkrytej przez Boyle'a ponad 300 lat temu



Zasadniczo, każdy metal o ujemnym standardowym potencjale redukcji będzie reagował z kwasem, wytwarzając H_2 . Niektóre metale, takie jak glin, nie reagują normalnie z kwasami, mimo że ich potencjał redukcji jest ujemny. Powierzchnia metalicznego glinu pokryta jest warstewką niereaktywnego tlenku (Al_2O_3), który fizycznie zapobiega reakcji. Standardowe potencjały redukcji wielu popularnych metali umieszczono w tabeli 25.1.

» Elektrolizę wody omówiono w rozdziale 16.5.



Reakcja między cynkiem a rozcieńczonym kwasem chlorowodorowym stosowana jest do wytwarzania wodoru. Źródło ilustracji: University of Bath

» Pojęcie standardowego potencjału redukcji E^\ominus wyjaśniono w rozdziale 16.3.

Tabela 25.1. Standardowe potencjały redukcji wybranych metali*

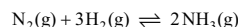
	E^\ominus/V	
$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1,50	Te jony metali są redukowane przez $\text{H}_2(\text{g})$ do metali
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{c})$	+0,86	
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0,80	
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,34	
$2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	0,00	
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0,14	Te metale są utleniane przez kwas, tworząc jon metalu i $\text{H}_2(\text{g})$. W niektórych przypadkach normalna reakcja jest blokowana przez powłokę tlenku na powierzchni metalu
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,25	
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,44	
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,76	
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1,66	
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2,37	
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2,71	
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2,87	
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2,93	
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3,05	

* Więcej standardowych potencjałów redukcji znajdziesz w tabeli 16.2 (str. 742).

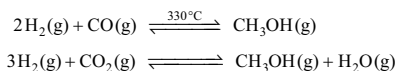
Zastosowania wodoru

» Równowaga reakcji procesu Habera omówiona jest w rozdziale 1.9 i dokładniej rozwinięta w ramce 15.6 (str. 720).

Ponad połowę światowej produkcji wodoru używa się do wiązania atmosferycznego azotu. Proces Habera polega na konwersji mieszaniny azotu i wodoru w amoniak (NH_3)



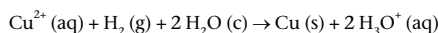
Innym przemysłowym zastosowaniem wodoru na wielką skalę jest konwersja gazu syntezowego w metanol. Reakcję tę prowadzi się pod wysokim ciśnieniem (250 atm) wobec katalizatora złożonego z perełek tlenku glinu zawierających małe domieszki tlenku miedzi i tlenku cynku



» Więcej o uwodornieniu tłuszczów znajdziesz w ramce 2.4 (str. 88).

Wodoru używa się nagminnie w przemyśle petrochemicznym w reakcjach uwodornienia i odsiarczania. Na przykład przez uwodornienie przekształca się benzen w cykloheksan, który służy do produkcji nylonu. Uwodornienie jest procesem powszechnie stosowanym w chemii organicznej, a reakcja ta biegnie zwykle wobec katalizatora niklowego lub palladowego. W przemyśle spożywczym uwodornienie alkenów służy do przekształcenia tłuszczów nienasyconych w nasycone. Tłuszcze nasycone są bardziej odporne na utlenianie i mają wyższe temperatury topnienia niż nienasycone, co sprawia, że są dogodniejsze w użyciu. Przykładem może być przekształcanie olejów roślinnych w margarynę i inne tłuszcze do smarowania.

Za pomocą wodoru wydziela się z rud metale takie jak miedź. W procesie tym rudy zawierające tlenek miedzi (CuO) i siarczek miedzi (CuS) rozpuszcza się w kwasie siarkowym, a przepuszczanie wodoru przez ten roztwór powoduje redukcję jonów Cu^{2+} do metalicznej miedzi



Jest to reakcja odwrotna do reakcji metalu elektrododatniego i kwasu, w której wydziela się H_2 , a możliwa jest jedynie dla metali takich jak miedź, o dodatnim standardowym potencjale redukcyjnym.



Podsumowanie

- Wodór nie występuje naturalnie na Ziemi w formie gazu H_2 . Występuje on w wodzie w formie związanej z tlenem lub w związkach organicznych związanych z węglem.
- Obecnie głównym przemysłowym źródłem wodoru jest reakcja węglowodorów z parą wodną (reforming parowy), ale prawdopodobnie w przyszłości ważniejsze będzie otrzymywanie wodoru w wyniku elektrolizy wody.
- Gazowy wodór służy w przemyśle do produkcji amoniaku i metanolu oraz do redukcji nienasyconych związków organicznych oraz jonów metali.



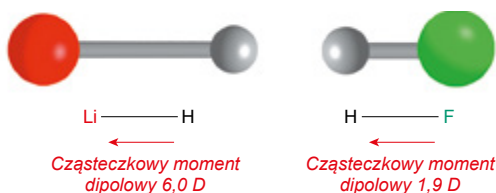
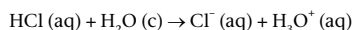
Zadania 1 i 2 na końcu tego rozdziału (str. 1167) dotyczą tych zagadnień.

25.2. Związki wodoru

Wodór tworzy związki binarne z większością pozostałych pierwiastków układu okresowego. Związki te, zwane **wodorkami (hydrydami)**, przejawiają bardzo różne właściwości i mają zróżnicowane struktury. Wodorek litu (LiH) jest jonowym ciałem stałym, które gwałtownie reaguje z wodą, tworząc alkaliczny roztwór. W przeciwieństwie do tego chlorowodór (HCl) jest w temperaturze pokojowym gazem i rozpuszcza się w wodzie, dając roztwór kwasowy.

Kluczem do zrozumienia szerokiego zakresu różnic w chemii binarnych wodorków jest elektroujemność wodoru, o wartości $\chi^1 = 2,20$. Gdy wodór tworzy związek binarny z pierwiastkiem bardziej elektrododatnim, takim jak lit, wówczas atom wodoru zyskuje nazwę **hydrydowego** i przyjmuje stopień utlenienia -1 . Binarne wodorki grup 1 i 2 mają charakter hydrydowy i w większości stanowią jony ciała stałe.

Wiązanie w związku binarnym wodoru z atomem bardziej elektroujemnym, takim jak chlor, jest spolaryzowane, a atom wodoru ma ładunek δ^+ . W takich przypadkach atom wodoru określamy jako **protyczny** i przybiera on stopień utlenienia $+1$. Wodorki grup 15, 16 i 17 są na ogół protyczne. Entalpia jonizacji wodoru jest wyjątkowo wysoka ($+1312 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) i znacznie większa niż entalpia przyłączenia elektronu ($-73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Oznacza to, że trudno jest wytworzyć jon H^+ , w związku z czym te protyczne wodorki mają raczej charakter kowalencyjny, a nie jonowy. I rzeczywiście jony powstają jedynie, gdy związek jest rozpuszczony w rozpuszczalniku, który może solwatować protony i w takim przypadku związek zachowuje się jak kwas. Na przykład HCl po rozpuszczeniu w wodzie tworzy H_3O^+ (aq) oraz Cl^- (aq).



Cząsteczki LiH i HF mają różny kierunek momentu dipolowego z uwagi na względne elektroujemności obu atomów w cząsteczce. W fazie gazowej LiH tworzy cząsteczki, ale w stanie stałym ma charakter jonowy

Jeśli wodór związany jest z pierwiastkiem o podobnej elektroujemności, wiązania są głównie niepolarne, ale mogą wykazywać słaby moment dipolowy, z atomem wodoru δ^+ lub δ^- , na przykład w metanie, atomy wodoru mają słabe ładunki δ^+ , natomiast w diboranie (B_2H_6) atomy wodoru przybierają niewielkie ładunki δ^- .



Wodorek binarny składa się z wodoru i jednego innego pierwiastka.



Jonizacja w roztworze następuje włącznie w rozpuszczalnikach protycznych, gdyż rozpuszczalnik taki jest niezbędny do solwatowania anionów. Więcej szczegółów znajdziesz w ramce 7.1 (str. 309).

» Entalpię jonizacji i entalpię przyłączenia elektronu omówiono w rozdziale 3.7. Elektroujemność i polaryzację wiązań przedyskutowano w rozdziale 4.3. Kwasy opisano w rozdziale 7.

Nazwy systematyczne wodorków zależne są od ich charakteru hydrydowego lub protycznego. Związki hydrydowe nazywamy po prostu **wodorkami**, np. wodorek litu (LiH). Jeżeli atom wodoru jest charakteru protycznego lub wiązanie H-X jest prawie niepolarne, nazwa systematyczna związku kończy się na *-an*. SiH₄ i GeH₄ to odpowiednio silan oraz germanan i są to zarazem ich nazwy zwyczajowe. Dla wielu wodorków częściej używa się starych nazw zwyczajowych i dobrze jest się z nimi zaznajomić. Na przykład PH₃ nosi najczęściej nazwę „fosfina”, a nie prawidłowo „fosfan”, w przypadku zaś wody i amoniaku niemal nigdy nie stosuje się nazw systematycznych. Wodorki grupy 17 i większość wodorków grupy 16 ma nazwy dwucentrowe kończące się na „-wodór”, na przykład „chlorowodór” czy „siarkowodór”.

Kowalencyjne związki wodoru podzielić można zależnie od liczby elektronów walencyjnych.

» Trójcentryczne wiązania dwuelektronowe omówiono w rozdziale 5.7.

- W **związku elektronowo zrównoważonym** wszystkie elektrony atomu centralnego zaangażowane są w tworzenie wiązań. Elektronowo zrównoważone są wodorki grupy 14.
- Dla **związku o deficycie elektronów** nie jest możliwe narysowanie struktury, używając jedynie dwucentrowych wiązań utworzonych przez dwa elektrony. Deficyt elektronów widzimy w BeH₂ i wodorkach grupy 13.
- W **związku bogatym w elektrony** nie wszystkie elektrony atomu centralnego zaangażowane są w tworzenie wiązań, są zatem wolne pary elektronowe. Oznacza to, że związki bogate w elektrony mogą działać jak zasady Lewisa. Bogate w elektrony są wodorki grup 15–17.

Najprostsze wodorki utworzone przez każdy z pierwiastków bloku *s* oraz *p* pokazano na rysunku 25.1, podając ich klasyfikację jako jonowe, elektronowo zrównoważone, z deficytem elektronów lub bogate w elektrony. Tendencje okresowe w zachowaniu wodorków binarnych przedstawiamy na końcu tego rozdziału (str. 1156), natomiast samo zjawisko okresowości opisano ramce 25.3.

		Grupa						
1	2	3–12	13	14	15	16	17	
LiH Wodorek litu	BeH ₂ Wodorek berylu		B ₂ H ₆ Diboran	CH ₄ Metan	NH ₃ Amoniak	H ₂ O Woda	HF Fluorowodór	
NaH Wodorek sodu	MgH ₂ Wodorek magnezu		AlH ₃ Wodorek glinu	SiH ₄ Silan	PH ₃ Fosfina	H ₂ S Siarkowodór	HCl Chlorowodór	
KH Wodorek potasu	CaH ₂ Wodorek wapnia	Sc–Zn	Ga ₂ H ₆ Wodorek galu	GeH ₄ Germanan	AsH ₃ Arsyna	H ₂ Se Selenowodór	HBr Bromowodór	
RbH Wodorek rubidu	SrH ₂ Wodorek strontu	Y–Cd	InH ₃ Wodorek indu	SnH ₄ Stannan	SbH ₃ Stibina	H ₂ Te Tellurowodór	HI Jodowodór	
CsH Wodorek cezu	BaH ₂ Wodorek baru	La–Hg	TiH ₃ Wodorek tytanu	PbH ₄ Plumban	BiH ₃ Bismutyna			

Wodorki jonowe
Wodorki kowalencyjne z deficytem elektronów
Wodorki kowalencyjne zrównoważone elektronowo
Wodorki kowalencyjne z nadmiarem elektronów
Charakter wodorku niepewny

Rys. 25.1. Najbardziej rozpowszechnione wodorki pierwiastków bloku *s* oraz *p*.



Ramka 25.2. Okresowość

Okresowość jest terminem ogólnie opisującym tendencje i powtarzające się zmienności, które pojawiają się z rosnącą liczbą atomową. Okresowość dotyczy zarówno właściwości chemicznych, jak i fizycznych, a jej efekty objawiają się tak u pierwiastków, jak i u ich związków. Dobrym tego przykładem jest zachowanie wodoroków w miarę posuwania się wzdłuż okresu (podsumowano to na str. 1156). Powodem tendencji okresowych są regularne zmiany w strukturze atomów, których efektem jest sformułowanie tabeli układu okresowego, jaką widzimy wewnątrz tylnej okładki. Regularne zmiany właściwości zauważamy, posuwając się wzdłuż okresu, jak też idąc w dół grupy układu okresowego. Okresowość przenika przez całą chemię nieorganiczną i z tego powodu nie ujęto jej w odrębnym

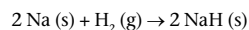
rozdziale, ale zagadnienie okresowości włączono do każdego z rozdziałów, w których się przejawia. Poniżej przedstawiono kluczowe podrozdziały opisujące zjawisko okresowości.

Rozdz. 3.7	Okresowość i właściwości atomowe
Rozdz. 4.3	Elektroujemność
Rozdz. 6.7	Przewidywanie rodzajów wiązań
Rozdz. 7.7	Tlenki kwasowe i zasadowe
Rozdz. 25.2	Związki wodoru
Rozdz. 26.9	Lit i beryl jako pierwiastki – wyjątki
Rozdz. 26.11	Zależności diagonalne
Rozdz. 27.1	Ogólne tendencje i aspekty bloku <i>p</i>
Rozdz. 28.1	Pierwiastki bloku <i>d</i>
Rozdz. 28.2	Chemia pierwiastków pierwszego okresu bloku <i>d</i>

Wodorki pierwiastków bloku *s*

Wodorki pierwiastków grupy 1 (MH)

Wodorki grupy 1 mają wzór ogólny MH i powstają z pierwiastków w wysokiej temperaturze, np.

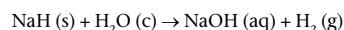


Związki te są w większości jonowe, tworzą się jako bezbarwne ciała stałe o wysokiej temp. topnienia, o strukturze NaCl.

Wodorki grupy 1 rozpuszczają się w stopionych halogenkach alkalicznych i te roztwory ulegają elektrolizie. Na przykład NaH rozpuszcza się w stopionym NaCl. Gdy ten roztwór podda się elektrolizie, na katodzie tworzy się metaliczny sód, a na anodzie wydziela się gazowy wodór.

Jon H^- jest bardzo polaryzowalny, więc kationy o dużej gęstości ładunku łatwo powodują jego deformację. Oznacza to, że promień jonowy jonu wodorokowego znacznie się zmienia zależnie od kationu i połączenie H^- z małym, silnie polaryzującym jonem Li^+ powoduje, że wiązanie w wodorku litu (LiH) w znacznym stopniu nabiera charakteru kowalencyjnego. W rezultacie oznaczona doświadczalnie energia sieci LiH jest znacznie wyższa niż przewidziana na podstawie równania Borna-Landé'go.

Wodorki grupy 1 są silnie zasadowe i szybko reagują z wodą z utworzeniem wodoru i roztworu zasadowego

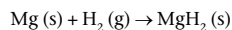


Reaktywność zwiększa się w dół grupy. Na przykład NaH reaguje gwałtowniej niż LiH, a w wilgotnym powietrzu jest zdolny się zapalić. Oznacza to, że z wodorokami grupy 1 należy pracować w atmosferze gazu obojętnego. Wodorki te zwykle dostarcza się w postaci zawiesiny w oleju, co ułatwia manipulowanie nimi. Czysty wodorek można otrzymać z zawiesiny przez odmycie oleju pentanem.

Wodorki pierwiastków grupy 2 (MH₂)

W grupie 2 często stwierdzamy, że właściwości chemiczne berylu są inne niż pozostałych pierwiastków i jest tak też w przypadku syntezy i natury wodoroków MH₂.

Większość pierwiastków grupy 2 reaguje z wodorem, tworząc wodorki, na przykład



» Związki jonowe omówiono w rozdziale 6. Strukturę NaCl opisano w rozdziale 6.4.

» Polaryzowalność jonów wyjaśniono w rozdziale 6.6. Również energie sieci oraz równanie Borna-Landé'go wprowadzono w rozdziale 6.6.



Wodorki grupy 1: struktury jonowe (M^+H^-), jednak LiH ma w dużym stopniu charakter kowalencyjny.

» Grupę 2 bardziej szczegółowo omówiono w rozdziale 26.



Symbol Δ nad strzałką oznacza „ogrzewanie”.

» BeH_2 tworzy w fazie gazowej cząsteczki liniowe. Wiązania w nich opisano w rozdziale 5.4 i 5.6. Naturę wiązania trójcentrycznego dwuelektronowego przedstawiono w rozdziale 5.7.

» Zależność diagonalna między Li i Mg zostanie dalej omówiona i wyjaśniona w rozdziale 26.11



Reakcja między CaH_2 a wodą służy w niedostępnych rejonach do wytwarzania wodoru, którym napełnia się balony meteorologiczne. To zdjęcie wykonano w stacji pogodowej Antarktyki. Źródło ilustracji: NOAA



Wodorki grupy 2: struktury jonowe, z wyjątkiem kowalencyjnego BeH_2 . Również MgH_2 wykazuje znaczny stopień charakteru kowalencyjnego. BeH_2 ma strukturę polimeryczną z mostkującymi atomami wodoru.

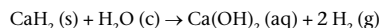
Beryl nie reaguje w ten sposób i BeH_2 otrzymuje się przez rozkład związków alkiloberylowych. Na przykład gdy ogrzewa się di-(*t*-butyloberyl) do 210°C , rozkłada się on do BeH_2 i 2-metylopropenu



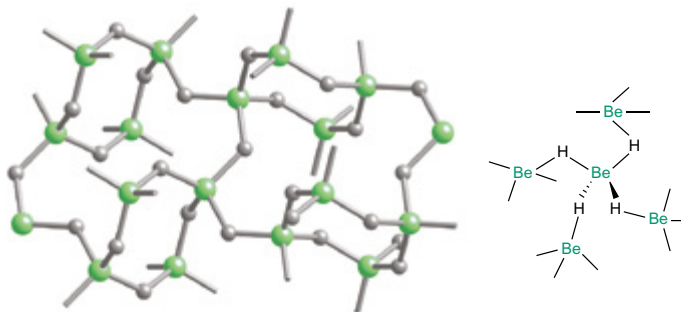
BeH_2 ma trójwymiarową strukturę polimeryczną, jej fragment przedstawiono na rysunku 25.2. Jest to bezbarwne ciało stałe, ulegające rozkładowi powyżej 250°C . Konsekwencją takiej struktury jest fakt, że atomy wodoru tworzą mostki między atomami berylu za pomocą trójcentrycznych wiązań dwuelektronowych.

Pozostałe wodorki grupy 2 to krystaliczne jonyowe ciała stałe, mimo że wiązanie w MgH_2 ma w dużym stopniu charakter kowalencyjny, podobnie jak w LiH . Podobieństwo właściwości chemicznych litu i magnezu jest przykładem **zależności diagonalnej** między tymi pierwiastkami.

BeH_2 jest dość stabilny w kontakcie z wodą, ale wszystkie pozostałe wodorki grupy 2 reagują z wydzieleniem wodoru, tworząc roztwory alkaliczne, na przykład



Woderek wapnia używany jest w laboratoriach jako czynnik osuszający rozpuszczalniki organiczne takie jak etanonitryl (acetonitryl, MeCN) i dichlorometan (CH_2Cl_2).



Rys. 25.2. Stały BeH_2 tworzy trójwymiarową strukturę polimeryczną z mostkującymi atomami wodoru



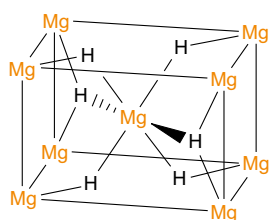
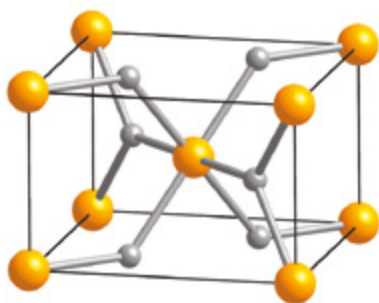
Ramka 25.3. Magazynowanie wodoru

Gęstość energetyczna wodoru wyrażona w kilodżulach na gram jest duża (ramka 25.1), ale mała gęstość gazu oznacza, że jego gęstość energetyczna odniesiona do objętości w kilodżulach na decymetr sześcienny jest niska. Oznacza to, że zbiorniki paliwa musiałyby być ogromne, by pomieścić gazowy wodór. Aby obejść ten problem, w pojazdach takich jak Honda FCX Clarity wodór jest magazynowany pod wysokim ciśnieniem, ale nawet przy ciśnieniu 340 atmosfer ilość wodoru w pojeździe jest ograniczona. Innym sposobem przechowywania wodoru jest zawarcie go w trwałym związku chemicznym, który reagując, mógłby uwalniać gazowy H_2 w miarę potrzeby.

Jedną z klas związków badanych pod kątem gromadzenia wodoru są *metaliczne wodorki* metali przejściowych. Wiele metali bloku *d* tworzy niestechiometryczne związki z wodorem, a nazywane są one metalicznymi z uwagi na fakt, że przewodzą prąd. Na przykład cyrkon tworzy woderek ZrH_x ($x = 1,3-1,8$). Ma on strukturę fluorytu (CaF_2 , rozdział 6.4), w której niektóre pozycje anionów są zapełnione przez atomy wodoru.

W wielu wodorkach metalicznych atomy wodoru wędrują między dostępnymi pozycjami w związku. Pod wpływem ogrzewania związki wydzielają H_2 . Fakt ten oraz zmienny skład czyni je atrakcyjnymi kandydatami na materiał magazynujący wodór.





Wodorki metaliczne pozwalają na przechowywanie wodoru w bardzo wydajny sposób: na przykład związki FeTiH_2 oraz LaNi_5H_6 zawierają więcej wodoru w 1 cm^3 niż jest w ciekłym wodorze. Także atrakcyjnym kandydatem jest magnez, gdyż może zaabsorbować ilość wodoru równą 7,7% masy w formie MgH_2 . Jest to więcej niż docelowa wartość 7,5%, wyznaczona przez Departament Energii Stanów Zjednoczonych dla materiałów magazynujących wodór. Wartość ta ma zapewnić

◀ Magnez jest w stanie zaabsorbować ilość wodoru równą 7,7% swej masy, tworząc wodorek magnezu, którego struktura przypomina strukturę rutylu (rys. 6.26, str. 286)

porównywalną odległość jazdy pojazdu między kolejnymi tankowaniami do obecnie stosowanej dla stacji benzynowych. Niestety procesy absorpcji i desorpcji wodoru podczas wzajemnego przekształcania MH_2 i Mg są zbyt powolne, by mogły wydajnie dostarczać paliwo, a także wyznaczony procent nie uwzględnia masy zbiornika. Szybkość absorpcji i desorpcji daje się zwiększyć przez zastosowanie stopu magnezu z niklem, co prowadzi do wodorku metalicznego Mg_2NiH_4 , ale zmniejsza to procentową zawartość zaabsorbowanego wodoru.

Jedną z głównych wad użycia wodorków metalicznych jako związków magazynujących wodór jest ich ograniczona trwałość. Materiał ten nieodwracalnie wiąże wszelkie zanieczyszczenia znajdujące się w gazowym wodorze, co zmniejsza liczbę centrów zdolnych wiązać wodór. Innymi wodorkami, których użycie jest rozważane, jako sposobów przechowywania wodoru są tetrahydridoborany (borowodorki), takie jak NaBH_4 i $\text{Mg}(\text{BH}_2)_2$ oraz kompleks amoniaku i boranu (NH_3BH_3).

Innym podejściem jest opracowywanie materiałów porowatych zdolnych do gromadzenia w porach gazów takich jak wodór. Obecnie rośnie zainteresowanie strukturami sieci koordynacyjnych (ramka 28.4, str. 1280).

→ Spróbuj sam

Stopy takie jak Mg_2Ni , FeTi , i LaNi_5 absorbują wodór, tworząc odpowiednio wodorki metaliczne Mg_2NiH_4 , FeTi_2 i LaNi_5H_6 . Oblicz (dla każdego stopu), jaki procent masy będzie stanowił zaabsorbowany wodór. Czy te związki spełniają limit wyznaczony przez Departament Energii Stanów Zjednoczonych?

Wodorki pierwiastków bloku p

Wodorki pierwiastków grupy 13 (XH_3 i X_2H_6)

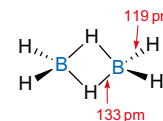
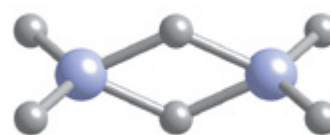
Najbardziej znane wodorki trzech pierwszych pierwiastków grupy 13 zestawiono w tabeli 25.2, z zaznaczeniem niektórych ich właściwości.

Najprostszym związkiem boru i wodoru jest boran (BH_3). Częsteczką ta ma płaską strukturę trygonalną, w której atom boru ma hybrydyzację sp^2 z niezajętym orbitalem p . Mimo że BH_3 można zaobserwować w fazie gazowej, łatwo ulega on dimeryzacji i zwykle wydziela się go jako diboran B_2H_6 .

Tabela 25.2. Wodorki grupy 13

Związek	t.top./°C	t.wrz./°C	$\Delta_{\text{tw}}H^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Diboran (B_2H_6)	-165	-92	+35,6 (g)
Wodorek glinu (AlH_3)	150*		-46,0 (s)
Wodorek galu (Ga_2H_6)	-20	~0	

* AlH_3 rozkłada się w tej temperaturze. Zmianę entalpii tworzenia, $\Delta_{\text{tw}}H^\circ$, zdefiniowano w rozdziale 13.3.

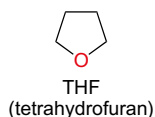


Rysunek 25.3 Struktura diboranu (B_2H_6)

>> Wiązania w B_2H_6 opisane są w rozdziale 5.7, a użycie B_2H_6 do hydroborowania alkenów omówiono w rozdziale 21.3.

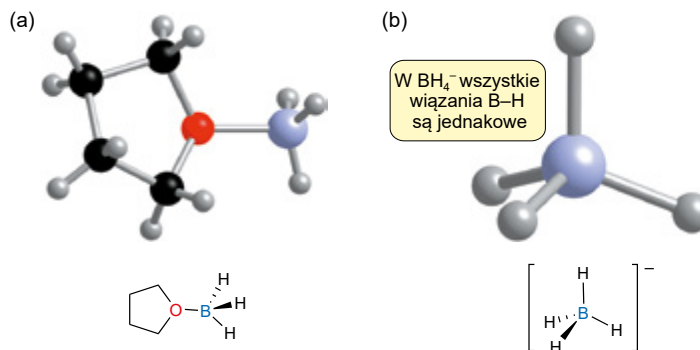
>> Kwasy i zasady Lewisa omówiono w rozdziale 7.8.

>>



Tetrahydrofuran (THF) jest eterem cyklicznym (rozd. 2.6).

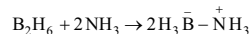
>> Kwasowość kwasu borowego opisano w rozdziale 27.2, a jego strukturę w stanie stałym w rozdziale 25.3.



Rys. 25.4. Struktury (a) $BH_3 \cdot THF$ oraz (b) BH_4^-

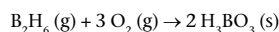
B_2H_6 jest gazem w temperaturze pokojowej. Zawiera mostkowe atomy wodoru, jak to widać na rysunku 25.3, i struktura cząsteczki jest utrzymywana przez trójcentryczne dwuelektronowe wiązania. Często określa się B_2H_6 jako cząsteczkę z deficytem elektronów, ponieważ wszystkie atomy boru mają w powłoce walencyjnej mniej niż osiem elektronów.

B_2H_6 jest silnym kwasem Lewisa i w reakcji z zasadami Lewisa, takimi jak amoniak, daje trwałe addukty, np.

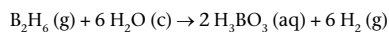


Inne addukty to $BH_3 \cdot THF$ (gdzie skrót THF oznacza cząsteczkę tetrahydrofuranu) czy też anion BH_4^- , których struktury przedstawiono na rysunku 25.4. W adduktach tych atom boru jest tetraedryczny i ma hybrydyzację sp^3 . Zarówno diboran, jak i $BH_3 \cdot THF$ są silnymi środkami redukującymi. Często używa się adduktu $BH_3 \cdot THF$ w postaci roztworu w THF i forma ta jest dogodniejsza w użyciu niż gazowy diboran.

B_2H_6 zapala się samorzutnie na powietrzu i w reakcji tej powstaje kwas borowy (H_3BO_3 lub $B(OH)_3$).



W wodzie B_2H_6 szybko ulega hydrolizie, tworząc wodór i roztwór kwasu borowego.



Bor tworzy znaczną liczbę innych boranów o ogólnym wzorze B_nH_{n+4} oraz B_nH_{n+6} . Na przykład podczas ogrzewania B_2H_6 do $100^\circ C$ powstaje dekaboran ($B_{10}H_{14}$), którego strukturę przedstawiono na rysunku 25.5. Dekaboran jest w temperaturze pokojowej ciałem stałym i jest trwały na powietrzu. Z reguły ze wzrastającą masą cząsteczkową borany stają się mniej łatwopalne.

Jon tetrahydrodaboranowy (borowodorkowy) (BH_4^-) jest izoelektronowy z CH_4 , chociaż chemicznie jest bardzo odmienny. BH_4^- (rys. 25.4) ma naturę hydrydową i jest dogodnym źródłem jonów H^- . Zawierający go związek, tetrahydrodaboran sodu, $NaBH_4$, jest powszechnie używany w chemii organicznej do redukcji aldehydów i ketonów. Częściej używa się $NaBH_4$ niż prostych wodorków, takich jak NaH , gdyż lepiej rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych i jest mniej zasadowy, co ogranicza reakcje uboczne.

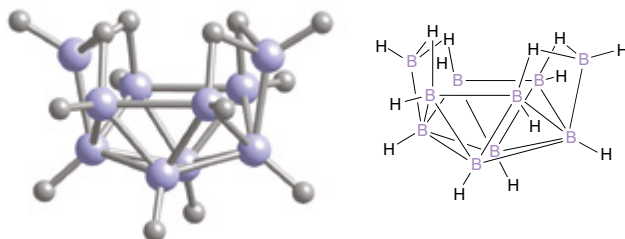
Rys. 25.5. Struktura dekaboranu ($B_{10}H_{14}$)

Tabela 25.3. Wodorki pierwiastków grupy 14

Związek	t.top./°C	t.wrz./°C	$\Delta_w H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Długość wiąz. X-H/pm
Metan (CH_4)	-182	-164	-74,8 (g)	108,7
Silan (SiH_4)	-185	-112	+34,3 (g)	148,0
Germanan (GeH_4)	-165	-88	+90,8 (g)	152,5
Stannan (SnH_4)	-146	-52	+162,8 (g)	171,1

Wodorki innych pierwiastków grupy 13 nie są tak trwałe ani też tak różnorodne strukturalnie jak wodorki boru. Woderek glinu (AlH_3) jest polimerem z mostkującymi atomami wodoru i rozkłada się powyżej 150°C . Woderek galu otrzymano po raz pierwszy w latach 90. XX w. Woderek galu składa się z cząsteczek Ga_2H_6 , analogicznych jak w diboranie, ale w temperaturze pokojowej jest nietrwały. Wodorki indu i talu zaobserwowano jedynie w bardzo niskich temperaturach i scharakteryzowano je za pomocą spektroskopii w podczerwieni.

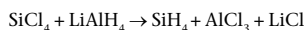
Z reguły temperatury rozkładu wodorków obniżają się przy przechodzeniu w dół grupy, a związki stają się bardziej reaktywne. Tendencja zmian trwałości związana jest ze spadkiem entalpii wiązania X-H przy przechodzeniu w dół grupy. Wpływa to też na reaktywność i na przykład tetrahydrydoglinian litu (glinowodorek litu, LiAlH_4) ma znacznie silniejsze właściwości redukujące niż NaBH_4 .

Wodorki pierwiastków grupy 14 (XH_4)

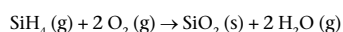
Węgiel tworzy nieograniczoną liczbę wodorków, węglowodorów, a stanowią one podstawę chemii organicznej. Struktury metanu i etanu opisano w rozdziale 5, a budowę i właściwości chemiczne węglowodorów omówiono w rozdziałach 2 i 18.

Pozostałe pierwiastki grupy 14 tworzą tetrawodorki analogiczne do metanu (tabela 25.3). Silan (SiH_4), germanan (GeH_4) oraz stannan (SnH_4) są dobrze poznane, natomiast plumban (PbH_4) jest mniej trwały i w związku z tym słabiej scharakteryzowany. Wszystkie te związki mają dodatnie wartości $\Delta_w H^\circ$ i nie dają się otrzymać bezpośrednio z pierwiastków.

Silan powstaje przez działanie związkiem dostarczającym wodór na tetrachlorek krzemu. Poniższą reakcję prowadzi się w eterze dietylowym.



Odmienne niż metan, silan samorzutnie płonie na powietrzu, tworząc ditylenek krzemu i wodę.

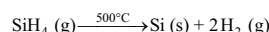


» Redukcję związków karbonylowych za pomocą NaBH_4 opisano w rozdziale 23.2.

i Wodorki grupy 13 tworzą kowalencyjnie powiązane dimery (B_2H_6 , Ga_2H_6) lub polimery (AlH_3). Trwałość tych związków maleje w dół grupy.

i Wodorki grupy 14 tworzą cząsteczki XH_4 o wiązaniach kowalencyjnych. Trwałość tych związków maleje w dół grupy.

Silan, germanan oraz stannan podczas ogrzewania rozkładają się na pierwiastki. Ma to szczególne znaczenie w przypadku silanu, ponieważ reakcja ta służy do otrzymywania czystego krzemu do produkcji półprzewodników.



Najogólniej, wodorki stają się mniej trwałe w miarę przechodzenia w dół grupy pierwiastków tworzących je. I tak podczas gdy SiH_4 rozkłada się w temp. 500°C , SnH_4 rozkłada się już w temp. pokojowej.

Silan ulega w wodzie powolnej hydrolizie, co przyspieszane jest przez kwasy. Istnieją też wyższe silany i germanany, zawierające do dziesięciu atomów krzemu lub germanu. Związki takie jak disilan (Si_2H_6) i trigermanan (Ge_3H_8) mają struktury podobne do ich analogów węglowych, etanu i propanu. Zgodnie z właściwościami chemicznymi ich tetrawodorków są o wiele bardziej reaktywne niż ich węglowi odpowiednicy.

Wodorki pierwiastków grupy 15 (XH_3)

Wszystkie pierwiastki grupy 15 tworzą cząsteczkowe triwodorki o wzorze ogólnym XH_3 . Związki te, a także ich wybrane właściwości zebrano w tabeli 25.4. Amoniak, NH_3 , produkowany jest w procesie Habera z azotu i wodoru (ramka 15.6, str. 720). Roczna produkcja światowa NH_3 przekracza 140 mln ton, z czego większość (~85%) używana jest w produkcji nawozów, chociaż znaczący jest też udział w wytwarzaniu nylonu i kwasu azotowego.

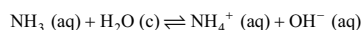
i Wodorki grupy 15 tworzą cząsteczki XH_3 o wiązaniach kowalencyjnych. Trwałość tych związków maleje w dół grupy.

Tabela 25.4. Wodorki pierwiastków grupy 15

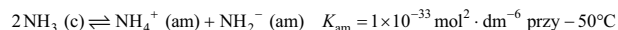
Związek	t.top./°C	t.wrz./°C	$\Delta_{\text{w}}H^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Długość wiąz. X-H/pm	Kąt wiąz. H-X-H/°
Amoniak (NH_3)	-78	-33	-46,1 (g)	101,2	106,7
Fosfina (PH_3)	-133	-88	+5,4 (g)	142,0	93,3
Arsyna (AsH_3)	-116	-55	+66,4 (g)	151,1	92,1
Stibina (SbH_3)	-92	-17	+145,1 (g)	170,4	91,6
Bizmutyna (BiH_3)	-67	+17	+278 (g)	177,6	90,5

» Zdolność amoniaku do działania jako zasady Brønsteda-Lowry'ego opisano w rozdziale 7.1, a jako zasady Lewisa w rozdziale 7.8.

NH_3 jest cząsteczką polarną o wiązaniach kowalencyjnych. Działa jako zasada Lewisa, a w roztworze wodnym jako zasada Brønsteda-Lowry'ego

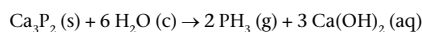


Amoniak, mimo że jest powszechnie zaliczany do zasad, może zachowywać się jak kwas Brønsteda-Lowry'ego. W ciekłym amoniaku stwierdza się pewien stopień samojonizacji na jony NH_4^+ oraz NH_2^-



Ciekły amoniak jest użytecznym niewodnym rozpuszczalnikiem, ale z powodu swej niskiej temperatury wrzenia (-33°C) może być używany poniżej tej temperatury, jeśli nie stosuje się podwyższonego ciśnienia. By uzyskać temperaturę poniżej -33°C , zwykle stosuje się łaźnię z propanonu/suchego lodu. Metale grupy 1 rozpuszczają się w ciekłym amoniaku, tworząc niebieskie roztwory zawierające solwatowane elektrony.

Fosfina (PH_3), arsyna (AsH_3) i stibina (SbH_3) wszystkie trzy są bezbarwnymi gazami, a trwałość ich cząsteczek maleje w dół grupy. Bizmutyna (BiH_3) trwała jest jedynie poniżej -45°C . Fosfina powstaje w reakcji fosforu wapnia (Ca_3P_2) z wodą



i Oznaczenie (am) jest wskaźnikiem, że substancja jest rozpuszczona w ciekłym amoniaku. Odpowiada wskaźnikowi (aq) odnoszącemu się do roztworów wodzie. K_{am} jest stałą samojonizacji amoniaku, którą definiuje się analogicznie jak stałą samojonizacji wody rozdziale 7.2

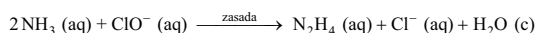
» Reakcja metali grupy 1 z ciekłym amoniakiem omówiona zostanie bardziej szczegółowo w rozdziale 26.5.

Czysta PH_3 zapala się na powietrzu w 150°C , ale zwykle jednocześnie z nią tworzy się P_2H_4 , związek ten ulega samozapłonowi już w temp. pokojowej.

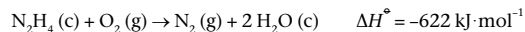
W przeciwieństwie do NH_3 pozostałe triwodorki grupy 15 są słabymi zasadami. Wynika to ze struktur cząsteczkowych tych substancji i może być wyjaśnione na gruncie teorii wiązań walencyjnych. Jak wynika z danych w tabeli 25.4, kąt wiązań H-X-H maleje przy przechodzeniu w dół grupy. Kąt dla NH_3 jest zgodny z hybrydyzacją sp^3 , co oznacza, że wolna para elektronowa jest na ukierunkowanym orbitalu sp^3 i jest zdolna wiązać się z kwasem Lewisa. Kąty w PH_3 , AsH_3 i SbH_3 są o wiele bliższe 90° , co sugeruje, że hybrydyzacja w tych związkach nie jest tak istotna. Znacząco, że do tworzenia wiązań wykorzystywane są orbitale p , a wolna para elektronów lokuje się na niehybrydowanym orbitalu s . Ponieważ jest to orbital nieukierunkowany, przekazanie wolnej pary do kwasu Lewisa jest utrudnione. Różnice kształtu między NH_3 a PH_3 zilustrowano na rysunku 25.6.

Azot, fosfor i arsen tworzą także związki o ogólnym wzorze X_2H_4 , w których istnieje wiązanie X-X . N_2H_4 nazywa się **hydrazyną** i jest ona cieczą w temperaturze pokojowej (t.top. $1,4^\circ\text{C}$, t.wrz. 114°C). Najpowszechniejszą konformację N_2H_4 przedstawiono na rysunku 5.21 (str. 238).

Hydrazynę produkuje się na skalę przemysłową w reakcji Raschiga, polegającej na utlenianiu amoniaku jonami podchlorynowymi w warunkach alkalicznych



Hydrazyna odznacza się wysoką gęstością energetyczną i reaguje egzotermicznie z tlenem



Reakcja ta jest stosowana do usuwania tlenu z wody w kotłach przemysłowych. Kotły te działają w wysokich temperaturach i ciśnieniach, a w tych warunkach tlen koroduje metale. Ciekłej hydrazyny używa się jako paliwa w satelitach i statkach orbitujących wokół Ziemi, chociaż w tym przypadku czynnikiem utleniającym nie jest O_2 , ale N_2O_4

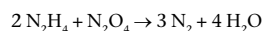


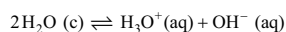
Tabela 25.4. Wodorki pierwiastków grupy 16

Związek	t.top./ $^\circ\text{C}$	t.wrz./ $^\circ\text{C}$	$\Delta_w H^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Długość wiąz. X-H/pm	Kąt wiąz. H-X-H/ $^\circ$
Woda (H_2O)	0	100	-285,8 (c)	95,8	104,5
Siarkowodór (H_2S)	-85	-61	-20,6 (g)	133,6	92,1
Selenowodór (H_2Se)	-66	-41	+29,7 (g)	146,0	90,9
Tellurowodór (H_2Te)	-49	-2	+99,6 (g)	169,0	90,0

Wodorki pierwiastków grupy 16 (H_2X)

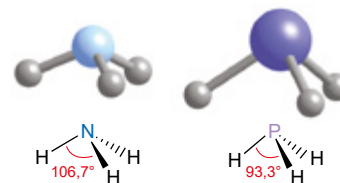
Pierwiastki grupy 16 tworzą diwodorki (H_2X). Wybrane właściwości cząsteczkowe i fizyczne tych związków przedstawiono w tabeli 25.5.

Woda (H_2O) jest w temperaturze pokojowej cieczą, natomiast pozostałe diwodorki są gazami. Wysokie temperatury topnienia i wrzenia wody oraz niezwykle szeroki zakres pozostawania w stanie ciekłym wynikają z obecności silnych wiązań wodorowych (rozdz. 25.3). Woda ma właściwości amfoteryczne, mogąc działać zarówno jako kwas, jak i zasada. Reakcja samojonizacji zachodząca w niewielkim stopniu tworzy jony $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ oraz $\text{OH}^-(\text{aq})$



Sole trzeźwiące zawierają węglan amonu, który rozkłada się powoli do amoniaku. Opary amoniaku podrażniają błony śluzowe nosa oraz płuc. Powoduje to efekt „otrzeźwienia”, który wymusza szybszą pracę mięśni oddechowych. Podczas finału światowych rozgrywek Męskiego Pucharu FIFA w roku 2008 podano sole trzeźwiące francuskiemu graczowi Thierry'emu Henry po tym, jak doznał urazu głowy na początku meczu.

Źródło ilustracji: Action images/Tony O'Brien



Rys. 25.6. Struktury amoniaku (NH_3) oraz fosfiny (PH_3)

» Teoria VSEPR (rozdz. 5.2) przewiduje kształt piramidy trygonalnej dla wodorków grupy 15. Opis wiązań w amoniaku, zgodnie z teorią wiązań walencyjnych, przedstawiono w rozdziale 5.4.



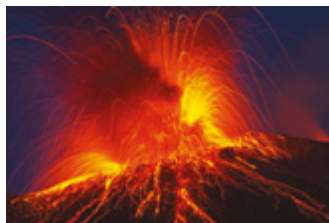
Liczne satelity zaopatrzone są w zbiorniki hydrazyny jako paliwa wspomagającego utrzymywanie właściwej wysokości. Wadliwy satelita wojskowy USA-193, którego start widzimy na ilustracji, został w roku 2008 zestrzelony przez rakietę, by zapobiec niebezpieczeństwu upadku zbiornika hydrazyny na Ziemię. Źródło ilustracji: NASA/JPL CALtech

» Samojonizację wody omówiono w rozdziale 7.2

» Względną przenikalność rozpuszczalników zdefiniowano w rozdziale 17.3. Jej wartości dla różnych rozpuszczalników można znaleźć w tabeli 20.2 (str. 939).

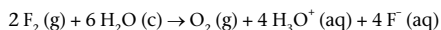


W **kwacie dwuzasadowym** są dwa atomy wodoru zdolne do jonizacji. Więcej szczegółów znajdziesz w rozdziale 7.5.

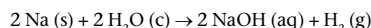


Siarkowodór jest jednym z gazów rozpuszczonych w płynnej magmie i uwalnia się w wulkanach. Źródło ilustracji: iStock.com/AZ68

Woda ma słabe właściwości redukujące i w reakcji z silnym utleniaczem atom tlenu utlenia się do O_2 . Na przykład wodę można utlenić za pomocą F_2



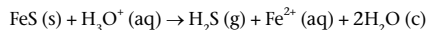
Woda może także działać jako utleniacz i w reakcji z odczynnikiem redukującym atomy wodoru zostają zredukowane do H_2 . Przykładem są reakcje z metalami grupy 1 takimi jak sód



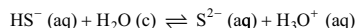
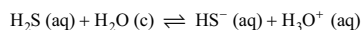
Wysoka względna przenikalność (nazywana też stałą dielektryczną) wody czyni z niej idealny rozpuszczalnik dla związków jonowych i polarnych cząsteczek związanych kowalencyjnie.

Pozostałe wodorki grupy 16, H_2S , H_2Se i H_2Te są w temperaturze pokojowej toksycznymi gazami. Przy przechodzeniu w dół grupy zauważa się ich malejącą trwałość i H_2Se oraz H_2Te mogą z tego powodu rozkładać się na pierwiastki. H_2S ma charakterystyczny odór zgniłych jaj i rzeczywiście tworzy się przy rozkładzie białek jajka zawierających siarkę. Ludzkie powonienie jest wrażliwe na stężenie H_2S nawet na poziomie 0,5 ppb, ale większe stężenia paraliżują nerw węchowy, w związku z czym śmiertelne stężenie jest niewyczuwalne.

Siarkowodór otrzymuje się w laboratorium w reakcji siarkowodoru z kwasem

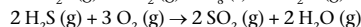
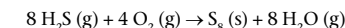


H_2S rozpuszczony w wodzie jest kwasem dwuzasadowym



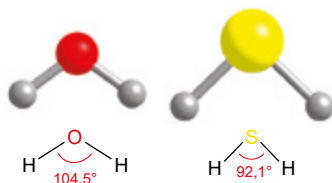
Kwasowość wodorków grupy 16 rośnie w dół grupy. Na przykład pK_{a1} dla H_2S wynosi 6,88, ale pK_{a1} dla H_2Se ma wartość 3,89. Porównajmy to z wartością pK_{a1} dla H_2O , wynoszącą 15,7.

H_2S spala się, tworząc siarkę przy ograniczonym dostępie powietrza lub SO_2 przy nadmiarze powietrza.

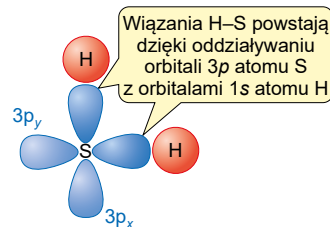


Jak wynika z danych widocznych w tabeli 25.5 oraz rysunku 25.7, kąty wiązań H_2S , H_2Se i H_2Te są znacznie mniejsze niż kąt $104,5^\circ$ stwierdzony dla H_2O . Różnicę tę można wyjaśnić podobnie jak w przypadku wodorków grupy 15 (str. 1152), odwołując się do teorii wiązań walencyjnych. W H_2O kąt sugeruje hybrydyzację sp^3 atomu tlenu, z lekkim odchyleniem od idealnego kąta tetraedycznego spowodowanym odpychaniem wolnych par elektronowych. Kąt obserwowany dla H_2S sugeruje, że atom siarki nie jest zhybrydyzowany.

Wiązania S–H są zatem tworzone przez oddziaływanie orbitali p z orbitalami $1s$ wodoru, jak przedstawiono na rysunku 25.8.



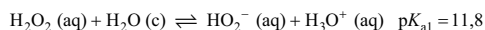
Rys. 25.7. Struktury cząsteczek wody (H_2O) i siarkowodoru (H_2S)



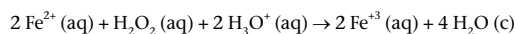
Rys. 25.8. Mniejszy kąt między wiązaniami w H_2S w porównaniu do H_2O można wyjaśnić brakiem hybrydyzacji wiązań

Tlen tworzy jeszcze inny woderek, **nadtlenek wodoru** (H_2O_2), w którym istnieje wiązanie O–O. Nadtlenek wodoru jest to w czystym stanie bładoniebieska lepka ciecz (t.topn. $-0,4^\circ\text{C}$, t.wrz. 150°C), ale zazwyczaj stosuje się go w formie wodnych roztworów. Strukturę nadtlenku wodoru przedstawiono na rysunku 25.9. Cząsteczka nie jest płaska, a w stanie stałym kąt dwuścienny wynosi 90° .

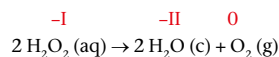
H_2O_2 jest bardzo słabym kwasem,



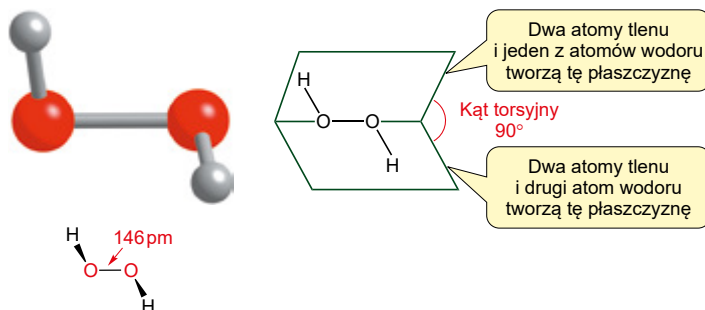
ale jest o wiele silniejszym utleniaczem niż woda. Utlenia na przykład żelazo(II) do żelaza(III)



H_2O_2 jest związkiem termodynamicznie niestabilnym skłonny do dysproporcjonowania



W temperaturze pokojowej H_2O_2 jest kinetycznie stabilny, ale jego rozkład katalizowany jest przez platynę, MnO_2 , lub enzymy katalazy obecne w tkankach żywych organizmów.



Rys. 25.9. Struktura nadtlenku wodoru (H_2O_2). Kąt dwuścienny (torsyjny) jest to kąt między dwiema płaszczyznami OOH

Istnieje siarkowy analog nadtlenku wodoru, H_2S_2 , a także znane są inne polisulfany o ogólnym wzorze H_2S_n ($n = 3 - 8$).

Tabela 25.6. Wodorki pierwiastków grupy 17

Związek	t.top./ $^\circ\text{C}$	t.wrz./ $^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{w}}H^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	pK_a	Długość wiąz. X-H/pm	$D_{(\text{H-X})}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Fluorowodór (HF)	-83	20	-271,1 (g)	3,2	91,7	+570
Chlorowodór (HCl)	-115	-85	-92,3 (g)	-7	127,5	+431
Bromowodór (HBr)	-88	-67	-36,4 (g)	-9	141,5	+366
Jodowodór (HI)	-51	-35	+26,5 (g)	-10	160,9	+298

Wodorki pierwiastków grupy 17

Wodorki te są gazami o wzorze ogólnym HX i są nazywane halogenowodorami (fluorowcowodory), a ich roztwory wodne – kwasami halogenowodorowymi. Wybrane właściwości tych związków przedstawiono w tabeli 25.6.

i Kąt torsyjny w łańcuchu czterech atomów ABCD oznacza kąt między wiązaniami AB i CD. Jest on równy kątowi dwuściennemu między płaszczyznami ABC i BCD. Dla cząsteczki H_2O_2 pokazano to na rysunku 25.9.



Wodnych roztworów nadtlenku wodoru używa się do rozjaśniania włosów. Białka nadające barwę włosom, eumelanina i feomelanina, utleniane są przez H_2O_2 do ich form bezbarwnych.

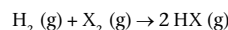
i Reakcja dysproporcjonowania to taka, w której związek ulega jednocześnie utlenieniu i redukcji. Można to uważać za samoutlenienie i samoredukcję.

i Wodorki grupy 16 istnieją w formie kowalencyjnie związanych cząsteczek o wzorze H_2X . Trwałość tych związków maleje w dół grupy.

>> Równowagę reakcji między H_2 , I_2 oraz HI opisano w rozdziale 1.9.

>> W rozdziale 13.3 wyjaśniono, jak można za pomocą entalpii dysocjacji wiązań obliczyć zmianę entalpii reakcji.

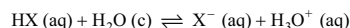
Halogenowodory powstają w bezpośredniej reakcji wodoru z odpowiednim halogenem



W przypadku HF jest to reakcja wybuchowa. Mieszaniny H_2 i Cl_2 są trwałe w ciemności, ale pod wpływem światła zachodzi również reakcja wybuchowa. Reakcje z Br_2 i I_2 będą łagodniej i wymagają katalizatora, by osiągnęły dogodną szybkość, a w przypadku I_2 reakcja nie biegnie do końca.

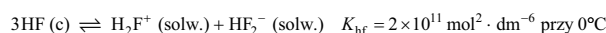
Obserwacje te są zgodne z danymi tabeli 25.6. Widzimy tam, że entalpia tworzenia HX rośnie ze wzrostem rozmiaru atomu X. Główną przyczyną jest spadek entalpii dysocjacji wiązania H-X ($D_{(H-X)}$) w miarę przechodzenia w dół grupy.

Polarność wiązania H-X maleje w dół grupy, można się zatem spodziewać, że zgodnie z tym maleć będzie kwasowość. Tak się nie dzieje, a z danych pK_a w tabeli 25.6 wynika *wzrost* kwasowości w dół grupy. Tendencja ta wynika z dwóch czynników. Na podstawie reakcji równowagowej można powiedzieć, że

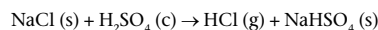


spadek entalpii dysocjacji wiązania H-X powoduje, że reakcja postępująca z lewej strony na prawą jest *bardziej uprzywilejowana* dla pierwiastków u dołu grupy. Im większy jest anion X^- , tym słabsze jest przyciąganie między X^- a H_3O^+ . Oznacza to, że reakcja odwrotna, z prawej strony do lewej staje się *mniej uprzywilejowana* przy przechodzeniu w dół grupy. Obie te przyczyny składają się na zaobserwowany wzrost siły kwasów ze wzrostem rozmiaru atomu X. Znaczna różnica pK_a między HCl a HF jest efektem bardzo silnych wiązań wodorowych między jonami F^- a H_3O^+ istniejących w kwasie fluorowodorowym. Wiązania te redukują liczbę wolnych jonów H_3O^+ w HF (aq). Wiązania wodorowe w HF są wyjątkowo silne i ich obecność stwierdza się nawet w fazie gazowej, gdzie para HF składa się z mieszaniny pojedynczych cząsteczek HF oraz połączonych wiązaniami wodorowymi dimerów i heksamerów.

W skroplonych halogenowodorach zauważa się pewien stopień samojonizacji, podobnie jak w wodzie i amoniaku. W przypadku HF zarówno kation, jak i anion są solwatowane dzięki silnemu oddziaływaniu z inną cząsteczką HF, co prowadzi do utworzenia odpowiednio jonów H_2F^+ oraz HF_2^- .



HCl otrzymuje się z reakcji chlorku sodu ze stężonym kwasem siarkowym



Analogicznych reakcji nie da się przeprowadzić w celu otrzymania HBr i HI. Halogenowodory te ulegają utlenieniu przez stężony kwas siarkowy, używa się więc kwasu fosforowego.



K_{hf} jest to stała samojonizacji fluorowodoru, którą definiuje się analogicznie do stałej samojonizacji (iloczynu jonowego) wody (rozd. 7.2). Strukturę HF_2^- opisano w rozdziale 25.3.

25

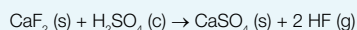


Wodorki grupy 17 istnieją w formie cząsteczkę HX o wiązaniach kowalencyjnych. Trwałość tych wodorków zmniejsza się, a kwasowość wzrasta przy przechodzeniu w dół grupy.



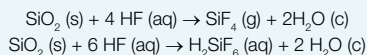
Ramka 25.4. Kwas fluorowodorowy

HF nie jest zbyt silnym kwasem, natomiast jest to niezwykle reaktywna substancja. Przemysłowo otrzymuje się na świecie ok. 1 miliona ton HF w reakcji stężonego kwasu siarkowego z fluorkiem wapnia prowadzonej w 300°C



Większość HF służy do produkcji fluorków metali i związków fluoroorganicznych, a pewną ilość zużywa się do wytrawiania szkła. Gdy szklana powierzchnia zostanie poddana działaniu kwasu fluorowodorowego, staje się matowa, ponieważ SiO_2 znajdujący się w szkłe przekształca się w SiF_4 oraz H_2SiF_6





Na szklanych powierzchniach można uzyskiwać różne desenie, pokrywając przedmiot woskiem, a następnie usuwając pokrycie w miejscach przeznaczonych do trawienia. Gdy szkło zostanie poddane działaniu HF, zostanie wytrawione jedynie w miejscach niepokrytych woskiem.

Z kwasem fluorowodorowym należy obchodzić się z najwyższą ostrożnością, powoduje on bowiem poważne oparzenia. HF może przenikać przez skórę, więc obrażenia sięgają głęboko i są bolesne. Ponadto zwykle reakcja na ból jest opóźniona, co oznacza, że obrażenie może nie być zauważone na czas. Po znalezieniu się wewnątrz ciała jony fluorkowe reagują z jonami Ca^{2+} oraz Mg^{2+} , także z tymi wchodzącymi w skład kości, tworząc nierozpuszczalne fluorki. Usunięcie jonów Ca^{2+} z tkanek powoduje powstanie względnego nadmiaru jonów K^+ , co pobudza dodatkowo nerwy i wzmacnia odczuwanie bólu.

→ **Spróbuj sam**

Pamiętając o reaktywności kwasu fluorowodorowego, zaproponuj sposób bezpiecznego przechowywania go w laboratorium.



▲ Kwas fluorowodorowy służy do trawienia szkła. Dzięki temu te drzwi są matowe i nieprzezroczyste. Źródło ilustracji: Matelux acid-etched glass, reprodukcja za zezwoleniem AGC Flat Glass UK

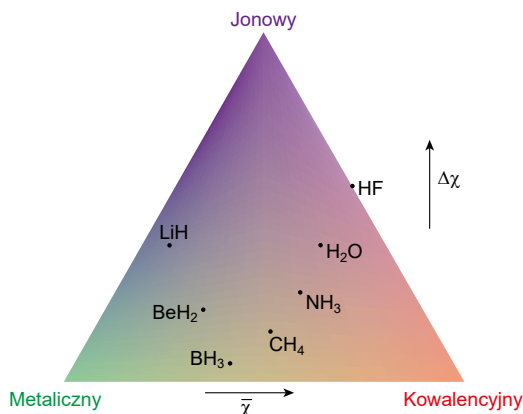
Tendencje okresowe w zachowaniu wodorków binarnych

Wodorki binarne często dzieli się na klasy zależnie od rodzaju wiązań. Wodorki grup 1 i 2 nazywane są **wodorkami jonowymi** (niekiedy „wodorkami będącymi solami”), wodorkami metali przejściowych – **wodorkami metalicznymi**, a wodorki grup 13–17 to wodorki kowalencyjne, które dzieli się z kolei zależnie od liczby elektronów obecnych w wiązaniu na te z deficytem elektronów, elektronowo zrównoważone i bogate w elektrony (rys. 25.1, str. 1147). Takie podejście jest pomocne, należy jednak pamiętać, że właściwości zmieniają się stopniowo wzdłuż okresu układu okresowego. Przy wzroście elektroujemności atomu związanego z atomem wodoru następuje zmiana charakteru wodorku z hydrydowego do protycznego. Trójkąt van Arkela–Ketelaara na rysunku 25.10 obrazuje, jak charakter wiązania w wodorkach zmienia się dla pierwiastków drugiego okresu. Średnia elektroujemność pierwiastka wzrasta od lewej do prawej, natomiast różnica elektroujemności maleje, osiągając minimum przy węglu, a następnie wzrasta, osiągając maksymalną wartość dla HF, gdzie stwierdza się znaczny charakter jonowy wiązania.

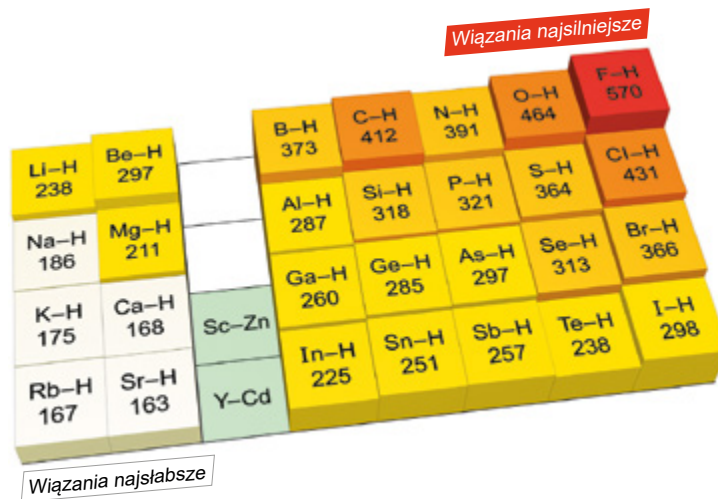
Jednym z efektów zmiany natury wodorku wzdłuż okresu z hydrydowej na protyczną jest to, że wodorki stają się bardziej kwasowe przy przejściu z lewej strony do prawej i dotyczy to każdego okresu. Na przykład HCl jest bardziej kwasowy niż H_2S , który z kolei jest bardziej kwasowy od PH_3 . Kwasowość wodorków rośnie też przy posuwaniu się w dół grupy, jak to widzieliśmy na str. 1155 dla kwasów halogenowodorowych.

Im niżej w grupie, tym wodorki stają się mniej trwałe w przypadku każdej grupy układu okresowego. W każdej z grup orbitale atomów stają się większe i bardziej rozproszone ze wzrostem głównej liczby kwantowej, n . Oznacza to, że oddziaływanie walencyjnych orbitali ns oraz np z orbitalem $1s$ atomu wodoru jest coraz słabsze. Z tego powodu entalpie wiązań X–H maleją w dół każdej grupy, jak widzimy na rysunku 25.11.

Dane z rysunku 25.11 pokazują też, że entalpie wiązań X–H mają skłonność do wzrastania od lewej strony do prawej wzdłuż każdego okresu układu okresowego. Wynika to ze zwiększania się nakładania orbitali spowodowanego zmniejszeniem rozmiaru atomu X i wzrostu charakteru jonowego wiązań.

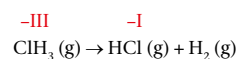


Rys. 25.10. Trójkąt van Arkela-Ketelaara ukazujący charakter wiązań w wodorkach pierwiastków drugiego okresu. Mimo że LiH znajduje się w pobliżu narożnika charakteru metalicznego, nie ma on właściwości metalicznych, co oznacza, że związki nie mają charakteru metalicznego, jeżeli różnica elektroujemności między pierwiastkami jest spora



Rys. 25.11. Średnie entalpie wiązań X-H

Pierwiastki grup 15, 16 i 17 na wyższych stopniach utlenienia nie tworzą wodorków binarnych, mimo że dobrze znane są równoważne halogenki takie jak SF₆ i ClF₃. Jedną z przyczyn jest nietrwałość wodorków o wyższym stopniu utlenienia, objawiająca się rozkładem do wodorku o niższym stopniu utlenienia oraz H₂. Na przykład poniższa reakcja nieistniejącego związku ClH₃ przedstawia jego rozkład z utworzeniem HCl i H₂. Jest to silnie egzotermiczna reakcja, ponieważ powstają bardzo silne wiązania H-H.



» Właściwości chemiczne ClF₃ omówiono w ramce 5.3 (str. 233).

Analogiczna reakcja dla ClF₃ nie jest tak korzystna, gdyż wiązanie F-F w utworzonym F₂ jest o wiele słabsze od wiązania H-H.



Podsumowanie

- Wodór tworzy binarne wodorki z większością pierwiastków.
- Elektroujemność wodoru jest średnia ($\chi^P = 2,20$), zatem natura wodoru binarnego zależy od elektroujemności pierwiastka X.
- Związki z pierwiastkami o elektroujemności mniejszej niż wodór mają naturę hydrydową i często jonują, natomiast związki z pierwiastkami bardziej elektroujemnymi niż wodór mają właściwości protyczne i tworzą związki o wiązaniach kowalencyjnych.
- Wodorki grup 1 i 2 są przeważnie jonowe i w reakcji z wodą tworzą H_2 .
- Wodorki grupy 13 mają deficyt elektronów i zawierają mostkujące atomy wodoru, jak na przykład diboran (B_2H_6). Ich struktury daje się wyjaśnić jedynie za pomocą trójcentrycznych wiązań dwuelektronowych.
- Wodorki grup 14–17 są związkami kowalencyjnymi o „normalnych” dwuelektronowych wiązaniach dwucentrycznych. Poza prostymi wodorami XH_n , znane są związki takie jak hydrazyna (N_2H_4) i nadtlenek wodoru (H_2O_2), zawierające wiązania X–X. Związki te mają ustaloną strukturę elektronową (grupa 14) lub są bogate w elektrony (grupy 15–17).
- W grupach 13–17 trwałość wodorów maleje w dół grupy. Wynika to z osłabienia wiązań X–H, spowodowanego mniejszym nakładaniem orbitali w miarę wzrostu rozmiarów atomu X.
- W grupach 15–17 wodorki stają się bardziej kwasowe przy przechodzeniu w dół grupy. Wynika to z osłabienia wiązania X–H i wzrostu rozmiarów odpowiednich anionów, co osłabia przyciąganie między X^- a H_3O^+ .



Zadania 3-9 na końcu tego rozdziału (str. 1167-1168) dotyczą tych zagadnień.

23.3. Wiązanie wodorowe

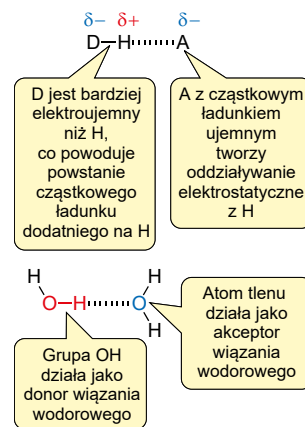
Wiązanie wodorowe jest to oddziaływanie między grupami DH i A, w którym udział bierze atom wodoru, jak to zobrazowano na rysunku 25.12. Większość wiązań wodorowych można uznać za oddziaływania elektrostatyczne między atomem wodoru związanym z atomem elektroujemnym ($D^{\delta-}-H^{\delta+}$) a innym atomem, który jest także elektroujemny ($A^{\delta-}$) i ma jedną lub dwie pary elektronowe nadające mu właściwości zasady.

W wiązaniu $D-H\cdots A$ grupa DH nosi nazwę **donoru wiązania wodorowego**, natomiast A jest **akceptorem wiązania wodorowego**. Wiązania wodorowe są najsilniejsze gdy atomami D i A są atomy azotu, tlenu lub fluoru, ale powstają także między atomami D i A o mniejszej elektroujemności, jeśli tylko jest to elektroujemność większa niż elektroujemność wodoru. D i A mogą być na przykład atomami innego halogenu, siarki lub fosforu.

Węgiel jest jedynie nieco bardziej elektroujemny od wodoru, więc ładunek δ^+ na atomie wodoru w wiązaniu C–H jest zwykle bardzo mały. Mimo tego zaobserwowano słabe wiązania wodorowe, w których donorem wiązania wodorowego jest wiązanie C–H. Zdarza się tak najczęściej, gdy atom węgla jest związany z atomami elektroujemnymi, jak np. w $CHCl_3$, co wzmacnia ładunek δ^+ na atomie wodoru. Słabe wiązanie wodorowe może zaistnieć także, gdy akceptorem nie jest atom elektroujemny z wolną parą elektronową, jeśli jest na nim zapełniony orbital, na przykład wiązający orbital π , mogący oddziaływać z donorem wiązania wodorowego. W strukturze stałego etynu istnieją wiązania wodorowe $C-H\cdots\pi$, co powoduje, że temperatura topnienia etynu ($-101^\circ C$) jest znacznie wyższa od tej dla etenu ($-169^\circ C$).

W większości wiązań wodorowych odległość D–H jest krótsza niż odległość $A\cdots H$, ale nie jest tak w przypadku najsilniejszych wiązań wodorowych. Na przykład w wyniku wiązania wodorowego między fluorkiem a HF powstaje HF_2^- , w którym atom wodoru znajduje się pośrodku między dwoma atomami fluoru. Ponieważ obie odległości H–F są jednakowe, nie jest możliwe orzec, które z wiązań jest kowalencyjnym wiązaniem H–F, a które wiązaniem wodorowym $H\cdots F$. Inaczej

» Wstępnie przedstawiono wiązania wodorowe w rozdziale 1.8

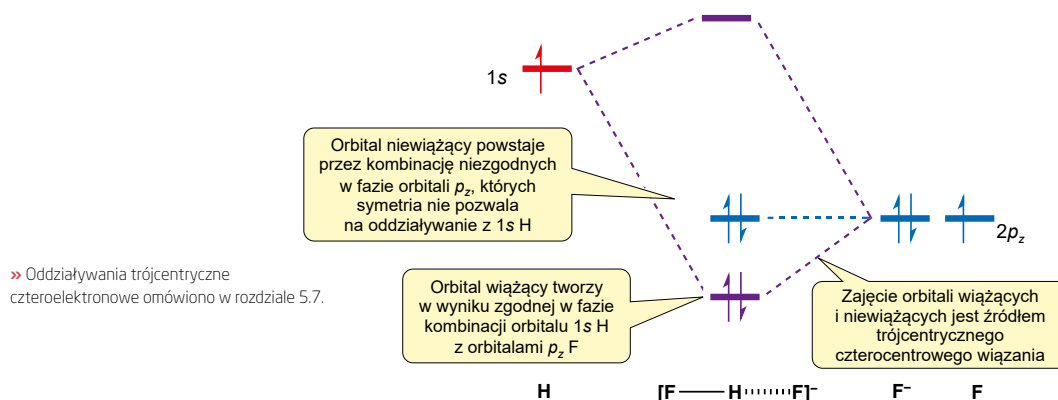


25

Rysunek 25.12 Wiązanie wodorowe jest to oddziaływanie między grupami DH i A, w którym bierze udział atom wodoru

i Zgodnie z zaleceniami IUPAC wiązanie wodorowe definiuje się jako „oddziaływanie przyciągające między atomem wodoru z cząsteczki albo fragmentu cząsteczki X–H, w którym X jest bardziej elektroujemny od H, a atomem lub grupą atomów w tej samej lub innej cząsteczce, gdzie stwierdza się utworzenie wiązania”.

niż większość wiązań wodorowych te bardzo silne i symetryczne wiązania wodorowe mają w dużym stopniu charakter kowalencyjny. W wiązaniu HF_2^- istnieje trójcentryczne oddziaływanie czteroelektronowe (rys. 25.13).



» Oddziaływania trójcentryczne czteroelektronowe omówiono w rozdziale 5.7.

Rys. 25.13. Częściowy wykres energii orbitali cząsteczkowych pokazujący trójcentryczne czteroelektronowe oddziaływanie w HF_2^-

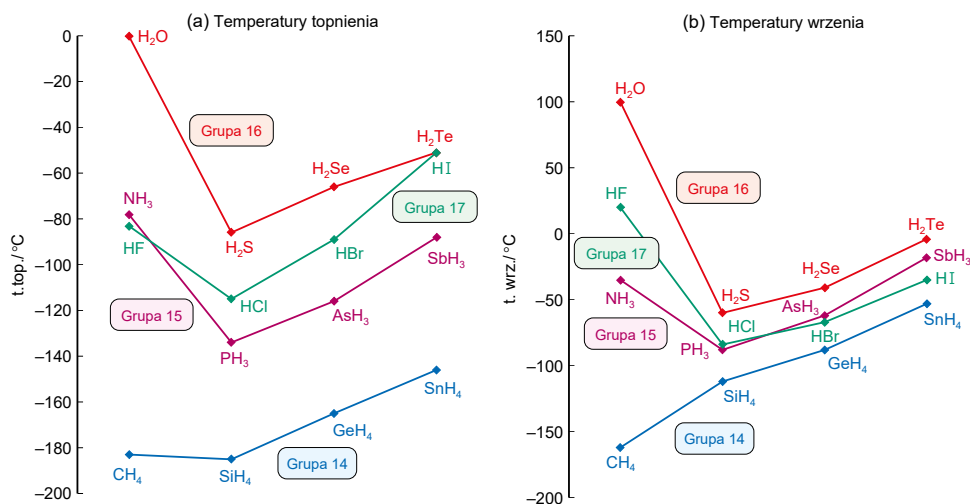
» Różne oddziaływanie niekowalencyjne opisano w rozdziale 1.8.

Siła wiązań wodorowych jest bardzo zmienna, ale typowe oddziaływania wodorowe N—H...O lub O—H...O mają entalpie rzędu od 20 do 30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, co stanowi około dziesiątej części siły typowego wiązania kowalencyjnego. Wiązanie wodorowe jest zatem najsilniejszym niejonowym oddziaływaniem międzycząsteczkowym.

Dowody na istnienie wiązań wodorowych

Na rysunku 25.14 widzimy wykres temperatur topnienia i wrzenia wodorków pierwiastków grup 14–17. W grupie 14 stwierdzamy stały wzrost temperatur topnienia i wrzenia przy przechodzeniu w dół grupy. Wynika to ze zwiększania się względnej masy molowej cząsteczek, czemu towarzyszy wzrost oddziaływań dyspersyjnych między cząsteczkami.

» Oddziaływanie dyspersyjne Londona wspomniano w rozdziale 1.8 i bardziej szczegółowo omówiono w rozdziale 17.3.



Rys. 25.14. (a) Temperatury topnienia i (b) temperatury wrzenia wodorków grup 14, 15, 16 oraz 17. Temperatury topnienia i wrzenia dla NH_3 , H_2O oraz HF są nieoczekiwanie wysokie z powodu silnych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych

Podobne tendencje dostrzegamy w grupach 15, 16 oraz 17, począwszy od drugiego pierwiastka w każdej z grup, ale pierwszy w każdej z nich – NH_3 , H_2O i HF – charakteryzuje się nietypowo wysokimi wartościami temperatur. Spójrzmy na przykład na temperatury topnienia i wrzenia H_2O w porównaniu z odpowiednimi wartościami dla H_2S . Azot, tlen i fluor wszystkie są znacznie bardziej elektroujemne niż wodór, ponadto w NH_3 , H_2O i HF są wolne pary elektronowe, które mogą odgrywać rolę akceptorów wiązania wodorowego. Silne wiązanie wodorowe między cząsteczkami w cieczy i w ciele stałym skutkuje podwyższeniem temperatur topnienia i wrzenia tych związków. Wiązania wodorowe zostają naruszone podczas topnienia i w przewodzie zerwane podczas wrzenia.



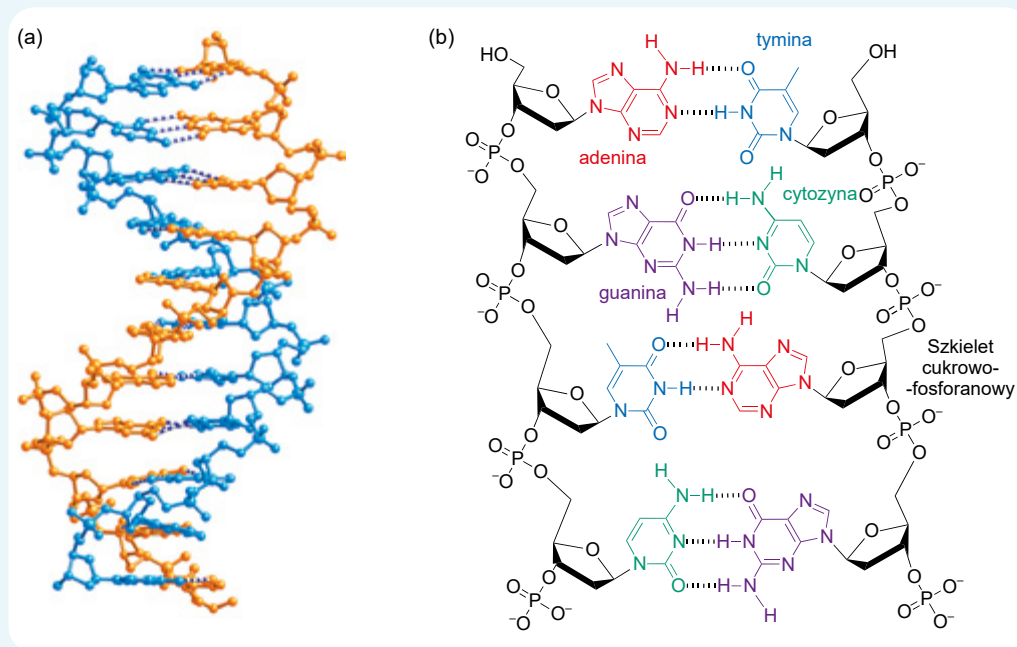
Ramka 25.5. Wiązania wodorowe a procesy życiowe

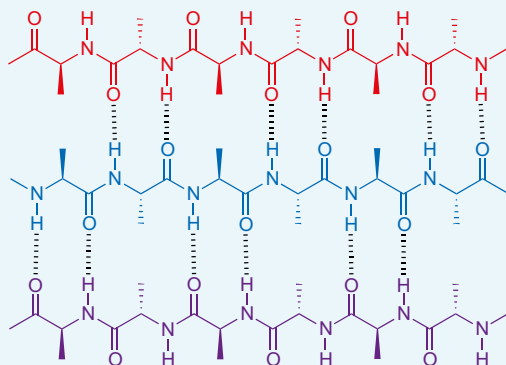
Jak wynika z rysunku 25.14, bez wiązań wodorowych woda byłaby w temperaturze pokojowej gazem o temperaturze wrzenia ok. -75°C . Gdyby tak było, życie na Ziemi nie mogłoby istnieć. Życie zależy od wiązań wodorowych. Ewolucja sprawiła, że wiązania wodorowe odgrywają wiele ról w procesach życiowych. Jedną z tych ról widzimy w strukturze kwasu deoksyrybonukleinowego (DNA) zawierającej w sobie kod genetyczny życia (ramka 1.1, str. 5). Cząsteczki DNA stanowią długie nici złożone z cząsteczek cukru o nazwie deoksyryboza oraz z grup fosforanowych, powtarzających się na przemian wzdłuż łańcucha. Z każdą resztą deoksyrybozy w łańcuchu związana jest zasada nukleotydowa. W DNA wyróżniamy cztery takie zasady: adeninę (A), cytozynę (C), guaninę (G) oraz tyminę (T).

Strukturę DNA tworzy prawoskrętna helisa (ramka 19.4, str. 883), w której dwie nici cukrowo-fosforanowe są owinięte wzajemnie wokół siebie. Nici te utrzymywane są razem przez wiązania wodorowe między zasadami, przy czym adenina wiąże się z tyminą, a cytozyna oddziałuje z guaniną, co tworzy pary zasad. W ludzkim DNA jest około trzy miliardy par zasad. Porządek ułożenia zasad w łańcuchu tworzy kod genetyczny.

Strukturę DNA odkryto w latach 50. XX w. Na podstawie badania dyfrakcji promieni rentgenowskich jako pierwsi istnienie struktury helikalnej stwierdzili Rosalind Franklin i Maurice Wilkins. Następnie James Watson i Francis Crick zaproponowali strukturę podwójnej helisy i istnienie w niej par zasad.

▼ (a) Podwójna helisa DNA. (b) Fragment DNA z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi między parami zasad





▲ Wiązania wodorowe w strukturze drugorzędowej białka typu harmonijki β

Wyobraźmy sobie krótki segment DNA o następującej sekwencji zasad

...ATCTGTAGCCTAAG...
...TAGACATCGGATTC...

Nici górna i dolna połączone są wiązaniami wodorowymi w podwójnej helisie, czyli na przykład C w jednej nici ma zawsze w drugiej nici dopasowaną do niej G. W procesie zwanym replikacją nici te rozdzielają się i każda staje się matrycą dla tworzonej nowej nici zaznaczonej na czerwono

...ATCTGTAGCCTAAG... ...ATCTGTAGCCTAAG...
...TAGACATCGGATTC... ...TAGACATCGGATTC...

Po replikacji są dwie identyczne helisy.

Wiązania wodorowe mają też podstawowe znaczenie dla trójwymiarowej struktury białek. Białka są polimerami



▲ W białku tworzącym jedwab nici pajęczej jest duża zawartość regionów typu harmonijki β , które mają bardzo regularną strukturę. Te obszary rozdzielone są segmentami zawierającymi aminokwasy o objętościowych łańcuchach bocznych, o wiele mniej uporządkowanych. Współdziałanie twardych, regularnych arkuszy harmonijek β oraz elastycznych regionów amorficznych nadaje jedwabowi nici pająka wytrzymałość i zdolność do rozciągania się bez rozerwania. Źródło ilustracji: leCajun/iStock

aminokwasów, zatem ich monomery połączone są łącznikami amidowymi (rozdział 14, str. 655 i 24.2). Wiązania wodorowe wiążą grupy N–H z karbonyłowymi w różnych miejscach szkieletu polimeru, co stwarza strukturę drugorzędową białka. Najczęściej spotykane motywy strukturalne wiązań wodorowych to helisy α oraz harmonijki β . W strukturze harmonijki β łańcuchy białek połączone są wiązaniami wodorowymi angażującymi na przemian aminokwasy każdego z łańcuchów.

→ **Spróbuj sam**

Dlaczego cytozyna tworzy wiązania wodorowe z guaniną, a nie z tyminą lub adeniną?

Wiązania wodorowe w ciele stałym

Wiązania wodorowe są istotnym czynnikiem w strukturze wielu ciał stałych. HF tworzy łańcuchy powiązane wiązaniami wodorowymi, natomiast kwas borowy (H_3BO_3) formuje arkusze. Związki melamina i kwas cyjanurowy krystalizują wspólnie, tworząc warstwy, w których powiązanie wodorowe cząsteczek jest zmaksymalizowane. Melaminy używa się do określania stężenia kwasu cyjanurowego w wodzie basenów pływackich, gdyż produkt – ich powiązany wodorowo kompleks jest bardzo trudno rozpuszczalny. Stopień zmętnienia roztworu wywołany dodatkiem melaminy jest proporcjonalny do stężenia kwasu cyjanurowego. Struktury kwasu borowego oraz melaminy – kwasu cyjanurowego przedstawiono na rysunku 25.15.

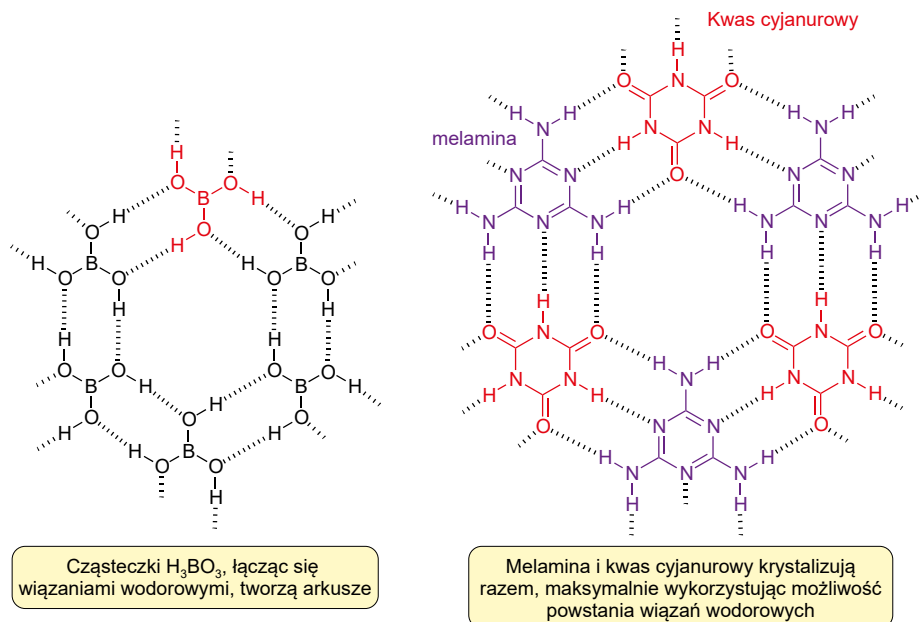
Mimo że H_2O to prosta cząsteczka, struktura lodu jest zaskakująco skomplikowana. Znanych jest osiemnaście różnych struktur krystalicznych lodu, z których większość jest trwała w określonych przedziałach temperatury i ciśnienia. Zwykły lód powstający z wody przy $0^\circ C$ i ciśnieniu atmosferycznym ma strukturę trójwymiarową, w której każdy atom tlenu znajduje się w otoczeniu w przybliżeniu tetraedrycznym, angażując się w dwa wiązania kowalencyjne i dwa wodorowe. Tworzy to bardzo luźną strukturę, widoczną na rysunku 25.16. W wyniku tego lód ma gęstość mniejszą od wody, dzięki czemu pływa po powierzchni. Gdy lód topnieje, gęstość zwiększa się, ponieważ niektóre wiązania wodorowe zostają zerwane i cząsteczki zbliżają się do siebie.

» Strukturę stałego HF pokazano w rozdziale 1.8. Zastosowanie kwasu cyjanurowego w serwisowaniu basenów pływackich omówiono w ramce 7.4 (str. 321).

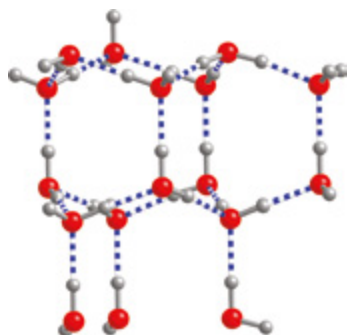
» Przemiany fazowe wody opisano w ramce 1.10 (str. 51).

23.3. WIĄZANIE WODOROWE

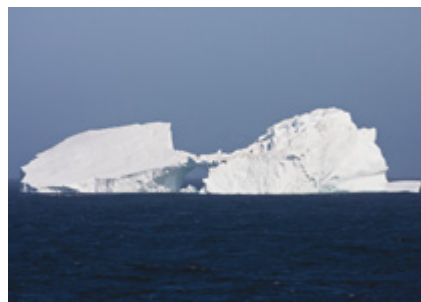
1219



Rys. 25.15. Wiązania wodorowe w ciele stałym w H_3BO_3 oraz kompleksie melamina-kwas cyjanurowy



Rys. 25.16. Lód ma luźną strukturę, w której każda cząsteczka wody zawiera dwa wiązania kowalencyjne i przyjmuje dwa wiązania wodorowe od innych cząsteczek wody. Wiązania wodorowe zaznaczono na niebiesko i biało



Wierzchołek góry lodowej. Niezwykłą cechą wody jest to, że w formie stałej ma mniejszą gęstość niż w ciekłej. Różnica gęstości nie jest wielka, więc większość pływającej bryły lodu ukryta jest pod powierzchnią. Źródło ilustracji: Corbis Digital/Stock

25



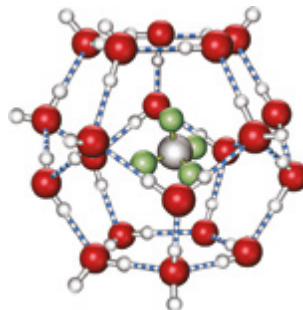
Ramka 25.6. Płonący lód

Wyobraź sobie rodzaj lodu, który zapali się, gdy zbliży się do niego płonąca zapalnik. Jest to hydrat metanu, przedstawiciel klasy związków nazywanych **hydratami klatratowymi**. Hydraty klatratowe stanowią rodzaj lodu, w którym cząsteczki innych związków zostały uwięzione, mimo że nie są chemicznie związane. Hydraty klatratowe zawierają puste przestrzenie większe niż w zwykłym lodzie i są trwałe jedynie, gdy ta pustka zajęta jest przez cząsteczkę gościa. Struktura hydratu metanu składa

się z połączonych wielościanów cząsteczek wody. Każdy wielościan zawiera 20 połączonych wiązaniami wodorowymi cząsteczek wody, tworzących klatkę, w której znajduje się cząsteczka metanu. Jeśli taki hydrat metanu utworzy się w rurociągu gazowym, może doprowadzić do niebezpiecznego zablokowania przewodu. By temu zapobiec, rurociągi w okolicach o zimnym klimacie są ocieplane lub stosuje się dodatki, które zapobiegają krystalizacji hydratów metanu. →

W hydratách klatratowych może się znaleźć wiele różnych cząsteczek. Cl_2 oraz SO_2 tworzą hydraty klatratowe przy ciśnieniu atmosferycznym, ale większość gazów tworzy hydraty tylko pod ciśnieniem. Hydraty metanu są trwałe przy ciśnieniu atmosferycznym w niskich temperaturach, ale pod ciśnieniem mogą istnieć w warunkach znacznie powyżej temperatury topnienia lodu.

Złoża klatratów metanu występują naturalnie w ocenach na głębokościach poniżej 300 m, a także pod wieczną zmarzliną. Istnieją dowody, że gwałtowny wzrost temperatury na Ziemi 55 milionów lat temu spowodowany był uwolnieniem CH_4 z hydratów. W konsekwencji niektórzy specjaliści środowiskowi obawiają się, że obecne globalne ocieplenie może doprowadzić do podobnej emisji metanu z rejonów polarnych. Ponieważ jest to gaz cieplarniany, jego zwiększone stężenie w atmosferze spowodowałoby przyspieszenia procesu ocieplania (rozdz. 9, str. 387).



▲ Hydrat metanu ma strukturę zawierającą pięciokątne dwunastościany złożone z 20 cząsteczek wody. Cząsteczka CH_4 , przedstawiona kolorem zielonym i szarym, znajduje się wewnątrz każdej centralnej wnęki. Wiązania wodorowe zaznaczono na niebiesko i białą



▲ Płonący hydrat metanu. Ilustracja dzięki uprzejmości National Research Council of Canada



▲ W roku 1997 biolog Charles Fisher odkrył, że w złożach hydratu metanu na dnie Zatoki Meksykańskiej na głębokości 700 m żyją robaki podobne do stonóg. Ilustracja dzięki uprzejmości Charlesa Fishera, Penn State University

→ **Spróbuj sam**

Przybliżony wzór hydratu metanu to $\text{CH}_4 \cdot 6,2 \text{H}_2\text{O}$. Jaką objętość metanu można otrzymać z 1 tony hydratu metanu przy 298 K (1 mol gazu ma objętość $24,5 \text{ dm}^3$ w tej temperaturze i przy ciśnieniu atmosferycznym)?



Podsumowanie

- Najlepszy opis większości wiązań wodorowych to oddziaływanie elektrostatyczne między atomem wodoru, który jest związany z atomem elektrododatnim ($\text{D}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$), a innym atomem, który również jest elektrododatni i ma jedną lub więcej wolnych par elektronowych, które mogą działać jako zasada.
- Entalpia wiązania typowego wiązania wodorowego wynosi $20\text{--}30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, czyli około jednej dziesiątej typowego wiązania kowalencyjnego.
- Powiązanie cząsteczek wiązaniami wodorowymi prowadzi do wzrostu temperatur topnienia i wrzenia. Bez wiązań wodorowych woda byłaby w temperaturze pokojowej gazem.

25.4. Efekty izotopowe

Wodór ma trzy izotopy. Mimo że ogromna większość naturalnie występującego wodoru to ^1H (nazywany czasem protem), mały ułamek (0,0156%) stanowi deuter (^2H lub D), w którego jądrze atomowym jest nie tylko proton, ale także neutron. Radioaktywny izotop tryt (^3H lub T) w przyrodzie występuje w minimalnych ilościach, ale można go otrzymywać sztucznie.

Ponieważ izotopy składają się z atomów tego samego pierwiastka o identycznym układzie elektronów, zakłada się zwykle, że mają one identyczne właściwości chemiczne. Nie jest to w pełni prawdą, gdyż zarówno wiele właściwości fizycznych, jak i chemicznych zależy od masy atomowej. Masa atomu deuteru jest dwukrotnie większa niż typowego atomu wodoru, więc efekty izotopowe są dla związków wodoru znacznie istotniejsze niż w przypadku innych pierwiastków, dla których różnica mas izotopów jest proporcjonalnie znacznie mniejsza. Na przykład różnica mas między ^{13}C a ^{12}C to 8%, między zaś ^{238}U a ^{235}U zaledwie trochę ponad 1%.

» W rozdziale 1.3 jest więcej o izotopach.

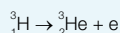


Gęstość D_2O jest większa niż H_2O . Jedną z konsekwencji jest fakt, że lód D_2O nie pływa w H_2O , lecz tonie. Fotografia przedstawia lód H_2O na powierzchni i lód D_2O na dnie. Źródło ilustracji: aimy27feb/Stock

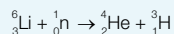


Ramka 25.7. Tryt

Tryt jest promieniotwórczym izotopem wodoru, z jądrem każdego atomu zawierającym oprócz protonu dwa neutrony. Tryt rozpada się do izotopu helu na drodze emisji β (rozdz. 3.8) z okresem półrozpadu 12,3 lat



Znikome ilości trytu powstają w sposób naturalny w górnych warstwach atmosfery, gdy promieniowanie kosmiczne zderza się z cząsteczkami azotu, ale większość trytu powstaje w sposób sztuczny w specjalnych reaktorach przez bombardowanie ^6Li neutronami.



Trytu używa się w źródłach światła niewymagających zasilania. Stosuje się je w oznaczeniach wyjść ewakuacyjnych, a także w tarczach niektórych zegarów i przyrządów pomiarowych używanych w ciemności. Ich okres użytkowania to zazwyczaj 10–20 lat, zależnie od ilości użytego trytu.

By wykonać trytowe źródło światła, niewielką ilość trytu zamyka się w rurce ze szkła borokrzemianowego, której wnętrze pokryte jest substancją fosforyzującą. Elektrony wyemitowane w trakcie rozpadu β powodują wzbudzenia elektronów w tej substancji na wyższy poziom i podczas powrotu elektronu do stanu podstawowego emitowane jest światło widzialne. Tryt szczególnie nadaje się do użycia w źródłach światła, gdyż cząstki β mają bardzo niską energię i nie są w stanie przeniknąć przez szkło. Zapewnia to w pełni bezpieczne używanie tych urządzeń, jeśli rurka szklana nie zostanie rozbita. Gdyby się to zdarzyło i ktoś, wdychając, wchłonąłby jej zawartość do płuc, teoretycznie otrzymałby sporą dawkę promieniowania.

→ **Spróbuj sam**

Tworzenie trytu w atmosferze polega na reakcji ^{14}N z neutronem. Napisz równanie reakcji jądrowej i ustal, jaki jest drugi produkt.



▲ Tarcza i wskazówki tego zegarka podświetlane są z użyciem trytu. Dzięki uprzejmości Tim La Duke Studios Holland Michigan USA, dostarczone przez Cammenga Corporation

W praktyce gazowy tryt rozprasza się tak szybko, że wchłonięcie niebezpiecznej dawki nie jest prawdopodobne.

» Pojęcie energii punktu zerowego wprowadzono w ramce 10.1 (str. 454).

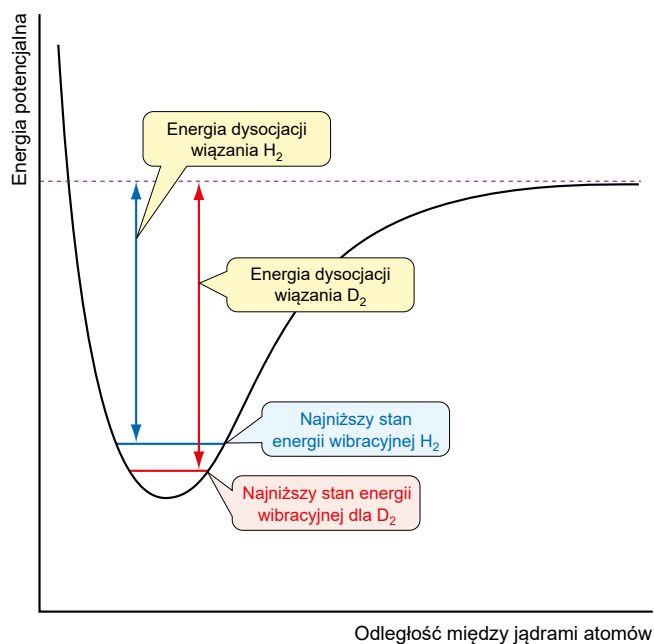
» W rozdziale 10 omówiono zastosowanie podstawienia izotopowego w spektroskopii w podczerwieni oraz pojęcie masy zredukowanej.

Entalpie dysocjacji wiązań

Entalpia dysocjacji wiązania H_2 wynosi $+443 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, natomiast odpowiednia wartość D_2 to $+436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Są one różne, ponieważ podstawowy poziom energetyczny dla wiązania D-D leży niżej niż dla wiązania H-H, widzimy to na rysunku 25.17. Entalpia dysocjacji wiązania jakiegokolwiek wiązania X-D jest większa niż odpowiedniego wiązania X-H, do zerwania wiązania X-D potrzeba więc więcej energii niż do zerwania wiązania X-H.

Widma w podczerwieni

Podstawienie wodoru deuterem powoduje zmniejszenie liczby falowej drgań rozciągających X-H. Na przykład drgania wibracyjne wiązania HCl dają pasmo absorpcji w widmie IR przy 2990 cm^{-1} , natomiast wibracja wiązania w DCl daje pasmo obserwowane przy 2140 cm^{-1} .



Rys. 25.17. Energia punktu zerowego dla wiązania D-D leży niżej niż ta energia dla wiązania H-H. Oznacza to, że D_2 ma wyższą energię dysocjacji niż H_2 .

Częstotliwość drgań rozciągających zależy od stałej siłowej wiązania, k , oraz masy zredukowanej układu, μ , zgodnie z równaniem 25.1

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (25.1)$$

Zatem jeśli ν_{H} jest częstotliwością drgań rozciągających wiązania X-H, a ν_{D} taką częstotliwością wiązania X-D, to

$$\frac{\nu_{\text{D}}}{\nu_{\text{H}}} = \frac{\left(\frac{1}{2\pi} \right) \left(\frac{k}{\mu_{\text{D}}} \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{1}{2\pi} \right) \left(\frac{k}{\mu_{\text{H}}} \right)^{\frac{1}{2}}} = \left(\frac{1}{\mu_{\text{D}}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\mu_{\text{H}}}{\mu_{\text{D}}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

i Masę zredukowaną μ dla cząsteczki dwuatomowej złożonej z atomów o masie m_1 oraz m_2 określa równanie

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Równanie 25.1 znaczy to samo co równanie 10.13 (str. 467). Jeśli $m_1 \gg m_2$, wtedy μ w przybliżeniu jest równe m_2 .

gdzie μ_H oraz μ_D są to masy zredukowane układów XH oraz XD. Jeżeli atom związany z atomem wodoru, X, jest wystarczająco wielki, wtedy masa zredukowana XD (μ_D) jest w przybliżeniu dwukrotnością masy zredukowanej XH (μ_H). W wyniku tego

$$\frac{\nu_D}{\nu_H} \approx \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} = 0,707 \quad (25.2)$$

Zależność między częstościami drgań rozciągających X–H i X–D wynikająca z równania 25.2 jest przydatna do przewidywania zmiany położenia pasma drgań rozciągających X–H, gdy związek X–H zostanie deuterowany (czyli H zastąpiony zostanie przez D). Ta zależność obowiązuje również w przypadku większych cząsteczek. Na przykład w Ph_2PH rozciąganie wiązania P–H angażuje jedynie atomy fosforu i wodoru, z grupami fenyłowymi pozostającymi w spoczynku względem atomu fosforu. Oznacza to, że grupę PPh_2 można uznać za pojedynczy atom, a że masa PPh_2 jest znacznie większa od masy P, przybliżenie prowadzące do równania 25.2 staje się dokładniejsze.

Podstawienie izotopowe pozwala nam na przypisanie pasm w widmie podczerwonym, tak że można zidentyfikować pasmo absorpcji w widmie jako odpowiadające wibracji poszczególnego wiązania.

i Pasma absorpcji w widmie w podczerwieni zwykle podaje się w jednostkach liczb falowych, nie w jednostkach częstotliwości. Liczba falowa $\bar{\nu}$, zwykle podawana w jednostkach cm^{-1} , jest proporcjonalna do częstotliwości (ν), jak wynika z równania 10.1.0b (str. 466), zatem $\frac{\bar{\nu}_D}{\bar{\nu}_H} = \frac{\nu_D}{\nu_H}$.

i Deuterowane rozpuszczalniki, takie jak D_2O lub CDCl_3 (d-chloroform) używane są powszechnie w spektroskopii NMR, dzięki czemu pik absorpcji rozpuszczalnika nie zakłóca widma analizowanego związku.



Przykład 25.1. Podstawienie izotopowe

W widmie w podczerwieni HBr rozciąganie wiązania H–Br obserwuje się przy 2559 cm^{-1} . Przy jakiej liczbie falowej można oczekiwać absorpcji drgań rozciągających w D–Br?

$$\bar{\nu}(\text{H–Br}) = 2559 \text{ cm}^{-1}$$

A więc

$$\bar{\nu}(\text{D–Br}) = 0,707 \times 2559 \text{ cm}^{-1} = 1810 \text{ cm}^{-1}$$

Sposób rozwiązywania

Zastosuj równanie 25.2 i zależność między ν a $\bar{\nu}$ (D–Br), by określić $\bar{\nu}$ D–Br.

Rozwiązanie

Skorzystaj z równania 25.2

$$\frac{\nu_D}{\nu_H} \approx \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} = 0,707$$

→ Spróbuj sam

W widmie w podczerwieni związku Ph_2PH , drganie rozciągające P–H daje pasmo obserwowane przy 2300 cm^{-1} . Przy jakiej liczbie falowej będzie można zauważyć $\bar{\nu}$ (P–D) dla związku Ph_2PD ?

25



Podsumowanie

- Wiązania z deuterem są silniejsze od wiązań z protym, ponieważ punkt zerowy energii wiązań X–D jest niższy niż dla wiązań X–H
- Znakowanie deuterem jest użyteczne podczas przypisywania pasm absorpcji widm w podczerwieni. W widmach IR obserwuje się znaczne przesunięcia izotopowe wynikające ze znacznej różnicy mas ^2D względem ^1H .



Zadania 12–13 na końcu tego rozdziału (str. 1168) dotyczą tych zagadnień.

1224

ZADANIA

Powtórzenie zagadnień

Po zapoznaniu się z materiałem tego rozdziału powinieneś nabyć umiejętności, które pozwolą:

- Opisać sposoby wytwarzania i główne zastosowania gazowego wodoru.
- Wiedzieć, dlaczego wodorki binarne mogą mieć charakter protyczny lub hydrydowy oraz przewidzieć, jaki charakter będzie miał dany wodorek.
- Przewidzieć, czy wiązanie w danym wodorku ma charakter kowalencyjny, czy jonowy oraz czy w wodorku kowalencyjnym należy się spodziewać mostkujących atomów wodoru.
- Opisać, jak trwałość i reaktywność związków wodorkowych zmienia się wzdłuż układu okresowego pierwiastków oraz w dół każdej z grup. Wyjaśnić, dlaczego kwasowość halogenków wodoru rośnie od HF do HI.
- Wyjaśnić, jak powstają wiązania wodorowe i dlaczego bardzo silne wiązania wodorowe można opisać podobnie jak wiązania kowalencyjne.
- Przewidzieć, jaki jest efekt wiązań wodorowych na temperatury topnienia i wrzenia.
- Obliczyć wpływ zastąpienia wodoru deuterem na częstotliwości drgań rozciągających w widmie w podczerwieni.

Kluczowe równanie

Wpływ deuterowania na widmo IR $\frac{\nu_D}{\nu_H} \approx \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} = 0,707$ (25.2)

Zadania

Trudniejsze zadania oznaczono gwiazdką *.

- Jaka objętość gazowego wodoru (przy 298 K i 1 atm) jest niezbędna do wydzielenia 1 kg miedzi z roztworu Cu^{2+} (aq)? (1 mol gazu w tej temperaturze i ciśnieniu zajmuje objętość 25,4 dm³, rozdział 25.1)
- Wskaż, na podstawie tabeli 25.1 (str. 1144), które z poniższych metali w reakcji z rozcieńczonym kwasem przereagują z wydzieleniem H₂: (a) Sn; (b) Ag; (c) Ba; (d) Ni; (e) Hg? Uzasadnij odpowiedź (rozdz. 25.1).
- Przypisz stopień utlenienia pierwiastkom wchodzącym w skład następujących wodorków LiH, HI, NH₃, SiH₄, B₂H₆ (rozdz. 25.2).
- Zaproponuj produkty i napisz zbilansowane równania poniższych reakcji (rozdz. 25.2):
 - CsH + woda
 - B₂H₆ + pirydyna
 - Si₂H₆ + tlen
 - N₂H₄ + HNO₃ (aq)
- SF₆ jest związkiem trwałym. Zaproponuj wyjaśnienie, dlaczego nie istnieje analogiczny związek SH₆ (rozdz. 25.2).
- Podziel następujące wodorki na jonowe, kowalencyjne lub metaliczne: (a) BeH₂; (b) PH₃; (c) KH; (d) HCl; (e) FeTiH_{1,8}. W przypadku wodorków kowalencyjnych wskaż, czy istnieją jako odrębne cząsteczki, czy też są połączone mostkującymi atomami wodoru (rozdz. 25.2).
- Zaproponuj powody, dla których plumban (PbH₄) nie został w pełni scharakteryzowany (rozdz. 25.2).
- * W niedostępnych rejonach, jak Antarktyda, jako źródła wodoru używa się wodorku wapnia (rozdz. 25.2). Jaka jest masa CaH₂ niezbędna do napełnienia wodorem balonu meteorologicznego o objętości 500 dm³ w temperaturze -50 °C i ciśnieniu atmosferycznym 95500 Pa (rozdz. 25.2)?
- Korzystając z podanych poniżej entalpii dysocjacji wiązań, oblicz zmianę entalpii tworzenia HF (g) (rozdz. 25.2).

$$D_{\text{(H-H)}} = +436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$D_{\text{(F-F)}} = +159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$D_{\text{(H-F)}} = +570 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
- Wyjaśnij tendencje zmian siły wiązań wodorowych (rozdz. 25.3).

$$\text{F-H}\cdots\text{F w HF}_2^- \quad +220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{O-H}\cdots\text{O w H}_2\text{O} \quad +22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{S-H}\cdots\text{S w H}_2\text{S} \quad +7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
- Wyjaśnij następujące obserwacje (rozdz. 25.3).
 - Temperatura wrzenia amoniaku jest wyższa niż fosfiny.
 - Temperatura topnienia selenowodoru jest wyższa niż siarkowodoru.
 - Woda ma większą gęstość niż lód, natomiast ciekły metan ma gęstość mniejszą niż metan zestalony.
- W widmie w podczerwieni jodowodoru $\bar{\nu}(\text{HI})$ obserwowane jest przy 2310 cm⁻¹. Jakiej wartości $\bar{\nu}(\text{DI})$ spodziewasz się dla deuterowanego analogu (rozdz. 25.4).

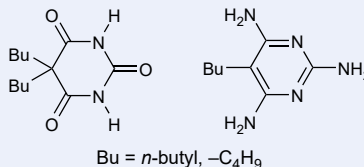
25

ZADANIA

1225

- 13.* W widmie IR cząsteczki HCl $\bar{\nu}(\text{HCl})$ obserwowane jest przy 2990 cm^{-1} . Jakiej wartości $\bar{\nu}(\text{TCI})$ spodziewasz się dla trytowanego analogu (rozd. 25.4).
- 14.* Gęstość energetyczna wodoru wynosi $143 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ (rozd. 25.1 i 25.2).
- (a) Ile energii uwalnia się przy spaleniu 1 m^3 wodoru przy 298 K i ciśnieniu 1 atm?
- (b) Przyjmując, że stop Mg_2Ni odwracalnie absorbuje wodór, tworząc Mg_2NiH_3 , ile Mg_2Ni będzie potrzebne do zaabsorbowania 1 m^3 wodoru przy 298 K i 1 atm (1 mol gazu w temp. 298 K i ciśnieniu 1 atm zajmuje $25,4 \text{ dm}^3$)?

15. Dwa związki, których struktury widać poniżej, współkrystalizują, tworząc w stanie stałym jednowymiarowe wstęgi.



Oceniając, jakie grupy funkcyjne są potencjalnie zdolne do tworzenia wiązań wodorowych, zaproponuj, w jaki sposób cząsteczki oddziałują, tworząc te wstęgi.

Fragment pochodzi z książki:

Chemia Wokół Nas Tom 3

ANDREW BURROWS, JOHN HOLMAN, SIMON LANCASTER,
TINA OVERTON, ANDREW PARSONS

Wydawnictwo Naukowe PWN 2024



SPRAWDŹ

Dzięki Twojej bibliotece czytasz gdzie chcesz i kiedy chcesz!

Wejdź na **libra.ibuk.pl**

SPRAWDŹ, JAKIE MOŻLIWOŚCI DAJE CI IBUK LIBRA:

- stwórz **własne notatki** w książce
- **dodawaj zakładki** do fragmentów
- **wyszukuj** w publikacjach interesujące słowa i frazy
- korzystaj z dostępu online do **Słownika języka polskiego PWN** oraz **Encyklopedii PWN**
- dodawaj książki do **Mojej półki** lub czytaj w **myIBUK**
- **korzystaj z trybu Projekty** w pisaniu pracy naukowej
- **wybieraj spośród wielu książek zakupionych przez bibliotekę**
- nie instaluj aplikacji, **wystarczy przeglądarka www**



Zapytaj w bibliotece,
jak zacząć korzystać
z IBUKA Libry



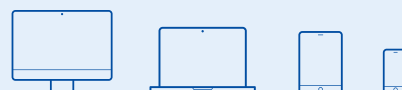
Pobierz Przewodnik
użytkownika ze strony
libra.ibuk.pl/pomoc



Wejdź na
facebook.com/PWNNauka
i dodaj do obserwowanych



Czytaj 24/7 na urządzeniach:



Zainteresowały Cię nasze książki?

Znajdziesz je w:

IBUK LIBRA  PWN

[Przejdź do IBUK Libra](#)

IBUK Libra to czytelnia on-line czynna całą dobę. Dostępne w niej są tysiące e-booków oraz e-czasopism z niemal każdej dziedziny. Do IBUKA Libry możesz załogować się z dowolnego miejsca, o każdej porze. Korzystanie z IBUKA Libry jest bezpłatne – poproś o dostęp w swojej bibliotece.

 IBUK

[Przejdź do IBUK.pl](#)

IBUK.pl jest platformą pozwalającą kupować i wypożyczać e-booki. Można je wypożyczać zarówno pojedynczo – już od 4,92 PLN za dobę oraz w abonamentach – ceny zaczynają się od 19,90 PLN miesięcznie. W ofercie dostępne są także audiobooki

 PWN KSIĘGARNIA
INTERNETOWA

[Przejdź do ksiegarnia.pwn.pl](#)

Księgarnia Internetowa PWN oferuje szeroki zakres publikacji: podręczniki akademickie, książki naukowe i popularnonaukowe, słowniki języka polskiego i słowniki języków obcych. Znajdziesz w niej zarówno publikacje papierowe, jak i książki w wersji elektronicznej – e-booki i audiobooki.

Śledź nas na Facebooku





Niniejszy e-book jest dziełem twórcy i wydawcy. Prosimy, abyś przestrzegał praw, które im przysługują. Nie publikuj go w Internecie. Cytując jego fragmenty, nie zmieniaj ich treści i koniecznie zaznacz, czyje to dzieło. Kopiując jego część, rób to jedynie na użytek osobisty.

© **Wydawnictwo Naukowe PWN S.A.**

02-460 Warszawa, ul. Gottlieba Daimlera 2