

ABSOLWENT NA ETACIE

s. 2

12

■ BĄDŹMY
OPTYMISTAMI!

26

■ NOWOŚCI
JUBILEUSZOWE

33

■ UNIWERSYTET
WARSZAWSKI NA
MORZACH I OCEANACH

SZLACHETNA CHEMIA

OPRAC.
OLGA BASIK

Chemicy z UW bardzo często w swoich badaniach wykorzystują srebro. – Polska ma największe udokumentowane pokłady tego surowca. To nasz narodowy skarb, a jednocześnie bardzo wartościowy substrat – mówi prof. Wojciech Grochala z Centrum Nowych Technologii. Ostatnio naukowcy przyjrzeni się też bliżej diamentom.

UTLENIACZ ZE SREBRA

Do tej pory najsilniejsze utleniacze składały się głównie ze związków fluoru. Chemikom z UW udało się zsyntetyzować nowy odczynnik, który nie zawiera fluoru, lecz srebro. Odkrycia dokonało trzech badaczy: Piotr Polczyński (doktorant) oraz jego dwóch promotorów dr Rafał Jurczakowski z Wydziału Chemii oraz prof. Wojciech Grochala.

Utleniacz oparty o dwuwartościowe srebro to intensywnie żółty roztwór soli srebra(2+) w 100% kwasie siarkowym lub w tzw. oleum (dymiący kwas siarkowy > 100%). – Za bardzo silne utleniacze uznaje się zwyczajowo układy, które w tzw. skali wodorowej (od ok. -3 V dla reduktorów, do +3 V dla utleniaczy) osiągają wartości potencjału redoks powyżej +2 V. Układów takich jest jednak stosunkowo niewiele, należy do nich np. pierwiastkowy fluor, nadtlenodisiarczany czy związki gazów szlachetnych (ksenonu i kryptonu) – mówi prof. Grochala.

Nowy odczynnik wykazuje zdolność utleniającą odpowiadającą potencjałowi +2,9 V (czyli niemal taką jak fluor, F₂), ma jednak dość krótki czas półrozpadu. Po upływie 10 sekund połowa cząsteczek nowego superutleniacza rozpada się. Jego stabilność zależy także od warunków otoczenia, głównie od wartości pH, czyli kwasowości środowiska.

– Wyzwaniem jest teraz synteza i kompletna charakterystyka produktu elektrolizy w fazie stałej, wypadającego z roztworu jako czarny osad oraz próby aktywacji niereaktywnych węglowodorów, gazów cieplarnianych oraz różnorodnych zanieczyszczeń za pomocą roztworu soli Ag(2+) w kwasie siarkowym – tłumaczy chemicy.

DIAMENTOWE OBLICZENIA

Jedne z ostatnich badań prowadzonych w Centrum Nowych Technologii dotyczyły stabilności grafitu i diamentu, dwóch postaci węgla, pierwiastka stanowiącego podstawę życia organicznego.

Choć diament i grafit składają się z atomów tego samego pierwiastka, na pierwszy rzut oka różnią się od siebie niemal w każdym calu. Diament jest przezroczysty dla światła widzialnego i świetnie przewodzi ciepło. Bez problemu prze-

tnie szkło czy stal. Na naszej planecie trudno by szukać czegoś bardziej trwałego. Jediną substancję, która jest od niego twardsza znajduje się w kraterach po uderzeniach meteorytów – jest to diament heksagonalny, zwany *lonsdaleitem*, zbudowany z bardzo gęsto połączonych ze sobą atomów węgla. Do jego wytworzenia potrzebne są wysokie ciśnienie i wysoka temperatura. Z kolei grafit jest czarny, więc pochłania światło widzialne, miękki, dobrze przewodzi prąd elektryczny. Powszechnie wiadomo więc, że te dwie prototypowe postaci węgla mają bardzo różne właściwości, ale która z nich jest bardziej stabilna? Aby się tego dowiedzieć, trzeba było sięgnąć kilkadziesiąt lat wstecz i raz jeszcze drobiazgowo przeanalizować wyniki przeprowadzonych dotychczas eksperymentów.

Prof. Wojciech Grochala wykonał bardzo precyzyjne obliczenia, oparte o tzw. hybrydowe funkcjonały gęstości elektronowej. Naukowiec wykorzystał duże fragmenty ciała stałego, czyli superkomórki, które zawierały maksymalnie 64 atomy węgla.

– Diament okazał się być bardziej stabilny niż grafit pod względem wkładu elektronowego do całkowitej energii. Jego przewaga jest jednak bardzo mała, ok. 1,1 kJ/mol, czyli 0,3% ciepła wytwarzanego, kiedy jeden mol węgla jest spalany w powietrzu – tłumaczy naukowiec. – Nad tą małą preferencją elektronową diamentu przeważają wkłady od energii drgań sieci krystalicznej (tzw. fononów), jak również inne czynniki wpływające na parametry termodynamiczne obu form węgla. W rezultacie, grafit jest bardziej stabilny niż diament w warunkach otoczenia – dodaje prof. Grochala.

Według chemika elektronowa przewaga diamentu powinna być postrzegana jako przejaw zasady maksymalnej twardości Pearsona. Zasada ta mówi, że stabilniejsza elektronowo jest ta odmiana pierwiastka czy związku chemicznego, która słabiej przewodzi prąd elektryczny. Dla węgla jest nią właśnie diament. – Nareszcie przywróciliśmy porządek w układzie okresowym: węgiel zajmuje przecież miejsce między półprzewodnikiem, borem a izolatorem o bardzo dużej przerwie energetycznej, azotem. Tylko diament sensownie pasuje do tej układanki – dodaje prof. Grochala.