

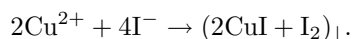
Pasiaste minerały

Jacek WOŁKOWICZ

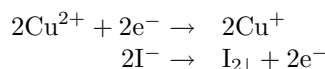
Oglądając niektóre skały, takie jak agat czy malachit, można zaobserwować ciekawe struktury – kolorowe, naprzemiennie ułożone koncentryczne lub równoległe warstwy. Ponieważ mechanizm ich powstawania wyjaśnił Raphael E. Liesegang, to nazywane są one pierścieniami, lub warstwami, Lieseganga. Powstają one wtedy, gdy w żelu, np. krzemionkowym, rozprzestrzenia się (dyfunduje) substancja, która posuwając się w głąb żelu, wytrąca osad. Reakcje z tym związane mogą być różne.

Pełne poznanie praw rządzących powstawaniem warstw Lieseganga jest o tyle ważne, że spotyka się je nie tylko w zjawiskach geologicznych, takich jak pasmowa struktura intruzji magmowych czy budowa minerałów, ale także np. w kamieniach nerkowych. Spróbujmy zatem poznać bliżej fizyczne podstawy tego zjawiska poprzez tworzenie tego typu struktur w domowym (lub szkolnym) laboratorium.

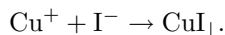
Aby wytworzyć pierścienie Lieseganga, trzeba użyć dwóch substancji, które w wyniku wzajemnej reakcji wytrącają osad. Należy jeden z tych związków rozpuścić w żelu, np. w żelatynie, a drugi pozostawić w postaci krystalicznej bądź roztworu wodnego. Odkryto wiele zestawów takich substancji. Historyczny eksperyment Liesegang został przeprowadzony między roztworem żelatynowym dwuchromianu potasu $K_2Cr_2O_7$ i roztworem wodnym azotanu srebra $AgNO_3$. My jednak wybraliśmy inny zestaw reagentów, gdyż jest on chyba bardziej dostępny. W celu przebadania tego zjawiska wykonaliśmy doświadczenia z jodkiem potasu KI (w żelu) oraz siarczanem miedzi $CuSO_4$ (w wodzie). Do wykonania badań użyliśmy wielu probówek z różnymi stężeniami jodku potasu i stałym stężeniem żelatyny oraz przyszykowaliśmy roztwory o różnych stężeniach $CuSO_4$. Dodatkowo wykonaliśmy szereg prób, zmieniając warunki zewnętrzne (temperaturę, naświetlenie itp.), jak i wewnętrzne (różne stężenia żelatyny czy nawet różne potencjały elektryczne między roztworami KI i $CuSO_4$). Użyliśmy również probówek różnych kształtów i wielkości. Większość badań przeprowadziliśmy w temperaturze pokojowej. Do każdej probówki, na powierzchnię żelu, nalewaliśmy po około 5 cm^3 roztworu $CuSO_4$. Na granicy żelu i roztworu zachodziło wytrącanie się brunatnego osadu, który z biegiem czasu coraz głębiej wnikał w żelatynę. Osad powstawał w wyniku reakcji, której przebieg zaraz wyjaśnimy, a pojawiał się coraz głębiej z powodu przemieszczania się jonów siarczanu miedzi do żelatyny. Proces taki nazywamy dyfuzją. Prowadzi on do wyrównania stężeń jonów między roztworem a żelem. Krótko scharakteryzujemy teraz przebieg reakcji, która zachodzi między jonami miedzi Cu^{2+} i jodu I^- . Jest to reakcja redoks (utleniania i redukcji), zachodząca zgodnie z następującym równaniem:



Miedź 2 redukuje się do miedzi 1, a jony jodu utleniają się do jodu cząsteczkowego I_2 :



Kationy miedzi 1 strącają się z częścią jonów jodu, dając bezbarwny osad jodku miedzi CuI :



Zatem tworzący się osad jest mieszaniną CuI i I_2 . Jednak jedynym widocznym produktem reakcji jest jod – substancja o charakterystycznym brunatnym kolorze i ostrym zapachu.

Zajmijmy się teraz fizycznymi aspektami tego zjawiska. Zbadajmy najpierw, jak przebiega nasza reakcja w czasie. Zauważamy dyfundowanie $CuSO_4$ do żelatyny i wytrącanie się osadu I_2 w postaci warstw przedzielonych strefami, w których tego osadu nie ma lub jest go mało. O tym, że zachodzi dyfuzja, wiemy z obserwacji próbki czystej żelatyny, bez jodku, zalanej roztworem $CuSO_4$.



Rozwiązanie zadania M 1066.

Przypuśćmy, wbrew tezie, że wielomian $f(x)$ ma nieparzysty stopień. Wówczas wielomian ten ma pierwiastek rzeczywisty. Niech x_0 będzie największym rzeczywistym pierwiastkiem wielomianu $f(x)$. Z warunków zadania wynika, że istnieje wielomian $g(x)$ o współczynnikach rzeczywistych spełniający

$$f(x^2 + x + 1) = f(x) \cdot g(x)$$

dla wszystkich $x \in \mathbb{R}$. Wstawiając x_0 do powyższej równości, wnioskujemy, że liczba $x_0^2 + x_0 + 1 > x_0$ jest pierwiastkiem wielomianu $f(x)$. Przeczy to założeniu, że x_0 jest największym pierwiastkiem wielomianu $f(x)$.

Z żelu, ze znacznie mniejszą szybkością, dyfundują w przeciwnym kierunku jony K^+ i I^- . W obszarze bliskim granicy faz zachodzi reakcja i powstają cząsteczki jodu. Kiedy zostaje lokalnie przekroczony krytyczny stopień przesylenia I_2 , tworzą się zarodki krystalizacji i wytrąca się osad. Do obszaru tego w wyniku lokalnego obniżenia stężenia cząsteczek I_2 dyfundują cząsteczki z dalszych stref układu. W konsekwencji tego zubożenia dopóty w dalszych strefach nie wytrąca się osad I_2 , dopóki front dyfuzyjny Cu^{2+} nie osiągnie dalszych stref układu praktycznie niezubożonych w reagenty. Tam reakcja zachodzi od początku i proces się powtarza.

Aby wyjaśnić to zjawisko, Wilhelm Oswald, przez analogię do współczynnika rozpuszczalności, wprowadził wielkość nazywaną współczynnikiem przesylenia określającą maksymalne stężenie substancji w roztworze przesyconym, przy przekroczeniu którego musi dojść do wytrącenia osadu, po którym stężenie reagentów spada do poziomu odpowiadającemu współczynnikowi rozpuszczalności osadu. Zanim nowy osad się wytrąci, stężenie reagentów musi wzrosnąć do poziomu odpowiadającemu maksymalnemu przesyleniu, co następuje w kolejnej strefie.

W reakcjach z powstawaniem pasm Lieseganga współczynnik przesylenia jest zazwyczaj dwu, trzykrotnie większy od współczynnika rozpuszczalności, a obecność żelatyny zwiększa ta różnicę nawet osiemnastokrotnie (sic!).

W tej reakcji znaczenie żelatyny, a raczej jej struktury jest kluczowe. Jeżeli będziemy chcieli przeprowadzić nasze doświadczenia w temperaturze powyżej $40^\circ C$, żelatyna ulegnie denaturacji, czyli straci swą helisową strukturę i stanie się mieszaniną krótkich łańcuchów peptydowych. Zjawisko, które przy tej okazji zachodzi, jest również ciekawe, ale nie jest obiektem naszych badań. Pasma Lieseganga powstają również w cieczach i gazach, ale tylko w żelach reakcja jest łatwa do uzyskania i obserwowania.

W roztworze nad powierzchnią żelu reakcja nie zachodzi. Jest to spowodowane małą ilością jonów I^- , które poruszają się znacznie wolniej w żelatynie niż jony Cu^{2+} . Czasem jednak, gdy mamy do czynienia z dużym stężeniem jodku potasu, górny roztwór nabiera zielonego zabarwienia. Jest to spowodowane mieszaniną niebieskich jonów miedzi i żółtych jodu, którym udało się przedostać do górnego roztworu, zanim reakcja rozpoczęła się na dobre.

Jak wspominałem, przeprowadziliśmy również doświadczenia badające wpływ różnych czynników na przebieg procesu. Obiektem naszego zainteresowania stał się wpływ grawitacji. Przeprowadziliśmy doświadczenie podobne do poprzednich, jednak zatkaliśmy probówkę korkiem i odwróciliśmy do góry dnem. Okazało się, że zjawisko zachodzi równie dobrze i w tej sytuacji. Sprawdzaliśmy również wpływ temperatury i naświetlenia. Póki żelatyna była w formie żelu, zjawisko zachodziło podobnie. Przeprowadziliśmy również badania z tylko jednym reagentem (kolejno samym $CuSO_4$, a potem tylko z KI). Przekonało nas to, że $CuSO_4$ dyfunduje dużo szybciej niż KI . Zaobserwowaliśmy również, że $CuSO_4$ przenikając do żelatyny, wciąga powierzchnię żelatyny, tworząc charakterystyczny lej. Możemy się domyślać, że w czasie normalnej reakcji lej też się tworzy, ale nie jesteśmy w stanie go zaobserwować.

Muszę jednak ostrzec przyszłych eksperymentatorów. Ten eksperyment jest długotrwały. Na niektóre z wyników czekaliśmy wiele tygodni, poza tym musieliśmy wykonać masę eksperymentów, by uzyskać naprawdę widoczne rezultaty. Jest jednak sposób, by przyspieszyć dyfuzję. Wystarczy przyłożyć różnicę potencjałów do próbki, a reakcja zacznie zachodzić szybciej, nawet dużo szybciej – wyniki można osiągnąć nawet po kilku godzinach. Miałem również wrażenie, że reakcja cofnęła się po zmianie polaryzacji.

Od czasu odkrycia tego zjawiska zarejestrowano sporo różnych zjawisk, których przebieg jest podobny do oryginalnej reakcji Lieseganga. Nadal jednak nie wiadomo, czy w pełni rozumiemy zachodzące w czasie tych reakcji zjawiska i czy wszystkie tego typu struktury są pierścieniami Lieseganga.

Analiza niestandardowa

Leif ARKERYD, Szwecja

W matematyce, z jaką spotykamy się w szkole i na uniwersytecie, linię prostą identyfikuje się ze zbiorem punktów, w którym współrzędnymi są liczby rzeczywiste. Istnieje jednakże argument przeciw takiemu konkretnemu utożsamieniu, który opiera się na tym, iż nieskończenie wiele własności linii prostej nie może być ani dowiedzionych, ani obalonych za pomocą aksjomatów używanych w matematyce (tzw. aksjomatów Zermelo-Fraenkla).

Inny sposób spojrzenia na prostą reprezentował Gottfried Leibniz (1646–1716), który traktował ją jako nośnik różnych zbiorów punktów, nie tylko zbioru samych liczb rzeczywistych, ale i bardziej gęstych zbiorów zawierających idealne elementy nieskończenie małe, które miały być większe od zera, ale mniejsze od jakiegokolwiek liczby rzeczywistej. Ponadto tzw. zasada Leibniza zezwalała na to, by z elementami nieskończenie małymi robić wszystko to, co można robić ze zwykłymi liczbami rzeczywistymi. A zatem pomnożenie przez -1 daje elementy ujemne, dodawanie liczb rzeczywistych i nieskończenie małych sprawia, że nowe liczby zagęszczają „przestrzeń” pomiędzy liczbami rzeczywistymi. Wreszcie dzielenie liczby 1 przez dodatnie elementy nieskończenie małe daje coś większego od jakiegokolwiek liczby rzeczywistej – liczby nieskończone.

Leibniz jest także autorem oznaczenia $\frac{df}{dx}$ dla pochodnej oraz oznaczenia całki $\int f(x)dx$ (wykorzystującego znak \int : rozciągnięte S), co miało zresztą reprezentować, że pochodna i całka różnią się od ilorazu różnicowego, czy też od odpowiedniej sumy, jedynie o wartość nieskończenie małą.

Podejście Leibniza przyczyniło się w dużej mierze do rozkwitu analizy w wieku XVIII i znalazło swe odbicie w pracach najwybitniejszego reprezentanta ówczesnej matematyki Leonarda Eulera (1707–1783). Jednakże, jak zauważył każdy współczesny czytelnik dzieł Eulera, zasada Leibniza nie zawsze może być używana. W istocie wszelkie niekonsekwencje i sprzeczności w niej ukryte krytykowane były od początku, z największym może rozgłosem przez biskupa George’a Berkeley’a (1685–1753), który wyśmiewał nieskończenie małe jako „duchy wielkości, które odeszły”.

W wieku XIX metoda nieskończenie małych była stopniowo zastępowana – odtąd dominującą – metodą „epsilon i delta”. Do końca wieku XIX aksjomatyczna teoria mnogości została silnie rozwinięta i – nieco paradoksalnie – wzmocniła opór przeciw używaniu nieskończenie małych u wielu generacji matematyków wierzących w stwierdzenie Georga Cantora (1845–1918), że jest możliwe dowiedzenie nieistnienia nieskończenie małych w ramach teorii mnogości. Dopiero od Skolema (1887–1963) i jego (niearchimedesowego) modelu arytmetyki z nieskończonymi liczbami (1927) rozpoczyna się powolny renesans nieskończenie małych.

Model archimedesowy arytmetyki to taki, w którym dla każdej liczby N i każdej dodatniej liczby ϵ istnieje taka skończona liczba n , że zachodzi nierówność

$$\underbrace{\epsilon + \epsilon + \dots + \epsilon}_{n \text{ razy}} > N.$$

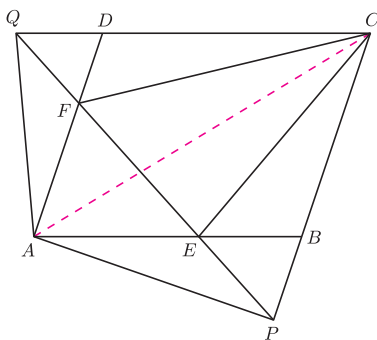
Mówiąc obrazowo: w modelu archimedesowym dojdziemy do każdej liczby, idąc choćby najdrobniejszymi kroczkami.

Polski matematyk Jerzy Łoś (1920–1998) zrobił w tym kierunku ważny krok w 1955 r. W jego konstrukcji liczby hiperrzeczywiste są domkniętym rozszerzeniem (zawierającym nieskończenie małe) uporządkowanego ciała liczb rzeczywistych. Łoś podaje też nowoczesną i ścisłą wersję zasady Leibniza zwaną zasadą przejścia, która stwierdza dokładnie, które stwierdzenia przenoszą się z liczb rzeczywistych na elementy nieskończenie małe. Ostateczny krok należy do analizy niestandardowej i jej twórcy Abrahama Robinsona (1918–1974), który wykazał, że nowa wersja zasady Leibniza umożliwia rozwinięcie całej analizy opartej na liczbach hiperrzeczywistych.



Rozwiązanie zadania M 1068.

Oznaczmy przez $[F]$ pole figury F . Niech K będzie punktem przecięcia prostych AC i PQ (rys.).



Wówczas dowiedziona równość $[APQ] = [CEF]$ jest równoważna równości $[ACEP] = [CEF]$. Z kolei równość ta, po odjęciu od obu stron pola trójkąta KEC , przybiera postać $[AKP] = [FKC]$. Wreszcie dodając do obu stron ostatniej równości pole trójkąta AKF , przepisujemy dowodzoną zależność w postaci $[AFP] = [AFC]$, co jest prawdą.