



**ZWIĄZKI
CHEMICZNE**

**PODSTAWY
TERMODYNAMIKI
I WIAZANIA
CHEMICZNE**

**Andrzej
Szymański**

Reguła oktetu elektronowego

- Jednym z najważniejszych wniosków płynących z analizy układu okresowego pierwiastków, jest ten, że gazy szlachetne – mające całkowicie wypełnione ośmioelektronowe powłoki zewnętrzne o konfiguracji ns^2p^6 (poza helem, który ma na jedynej powłoce dublet elektronowy – $1s^2$) – wykazują nieporównywalnie mniejszą tendencję do tworzenia związków chemicznych (zdecydowanie mniejszą reaktywność chemiczną) od praktycznie wszystkich pozostałych pierwiastków. Można więc stwierdzić, że ich atomowa konfiguracja elektronowa zapewnia im optymalny stan energetyczny (minimum energii w danych warunkach).
- **Reguła oktetu elektronowego:** *wszystkie atomy starają się zyskać elektrony od innych atomów, ewentualnie stracić na rzecz innych atomów lub dzielić z nimi własne elektrony, tak, aby ich powłoka walencyjna zawierała 8 elektronów (4 pary po 2 elektrony).*
- W każdej regule są wyjątki – w regule oktetu elektronowego jest ich wiele.

Droga do oktetu elektronowego: reakcja chemiczna – związek chemiczny

- Z wszystkich pierwiastków chemicznych, tylko sześć gazów szlachetnych ma strukturę elektronową, która zapewnia im optimum energetyczne. Dla neonu, argonu, kryptonu, ksenonu i radonu, jest to oktet elektronowy na zewnętrznej (walencyjnej) powłoce elektronowej. Hel ma tylko jedną powłokę elektronową, a na niej dwublet elektronowy.

To też bardzo trwała struktura, spotykana w niektórych układach dwuatomowych, np. bardzo trwałym połączeniem jest cząsteczka wodoru (H_2).

- Inne pierwiastki dążą do uzyskania takiej struktury elektronowej, jaką ma najbliższy im w układzie okresowym gaz szlachetny.

Niezależnie od różnic w reaktywności, dowolny atom uzyskuje strukturę optymalną energetycznie, tworząc związki chemiczne, w wyniku reakcji chemicznych pomiędzy atomami tego samego pierwiastka, lub różnych pierwiastków.

Termodynamika chemiczna

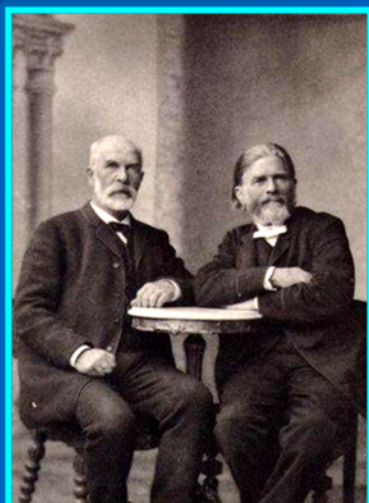


Termodynamika chemiczna zajmuje się opisem aspektów energetycznych związków chemicznych (np. trwałość, ciepło właściwe, ciepło spalania, entalpia tworzenia) oraz reakcji zachodzących między związkami chemicznymi (**funkcje stanu**: entalpia, entropia i potencjał termodynamiczny reakcji; stan równowagi reakcji - **stała równowagi chemicznej**).

Prawo działania mas i stan równowagi termodynamicznej reakcji



Claude Louis Berthollet
(1748÷1822)



Cato Maximilian Guldberg
(1836÷1902)
Peter Waage (1833÷1900)

Dla ogólnego zapisu reakcji chemicznej:



Można zapisać wyrażenie na szybkość jej przebiegu:

$$v_r = k_{AB} \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

z którego wynika, że jest ona proporcjonalna do efektywnego stężenia wszystkich uczestniczących w tej reakcji reagentów.

Stwierdzenie to sformułowali w 1864 roku Guldberg i Waage, a powszechnie znane jest jako tzw. prawo działania mas.

Już w 1803 roku Berthollet zauważył, że niektóre reakcje chemiczne są odwracalne. Musiało jednak minąć kolejnych kilkadziesiąt lat, aby Guldberg i Waage – idąc śladami jego rozważań – wyprowadzili jedną z podstawowych zależności termodynamiki chemicznej, czyli wyrażenie na stałą szybkości reakcji. Jeżeli dla podanej wyżej reakcji w zapisie ogólnym, napiszemy jeszcze wyrażenie na szybkość reakcji odwrotnej:

$$v'_r = k_{CD} \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

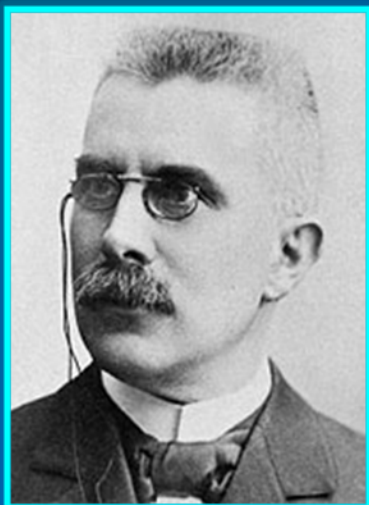
to w warunkach równowagi $v_r = v'_r$ natomiast wyrażenie na **stałą równowagi reakcji chemicznej** przyjmuje postać:

$$K_{eq} = k_{AB}/k_{CD} = ([C]^c \cdot [D]^d)/([A]^a \cdot [B]^b)$$

Definiowanie stałej równowagi reakcji na stężeniach reagentów czasami prowadzi do pozornych odstępstw od prawa działania mas. Wynikają one z tego, że różne czynniki środowiskowe powodują obniżenie ruchliwości reagujących związków. Problem ten znika, gdy zamiast stężenia podstawimy się do równań odpowiednie aktywności reagentów.

Praktyczne znaczenie stałej równowagi chemicznej.

Reguła przekory



Henri Louis le Chatelier
(1850÷1936)



Karl Ferdinand Braun
(1850÷1918)

Reguła przekory le Chateliera i Brauna

W 1884 roku francuski chemik **Henri Louis le Chatelier** sformułował równoległe z **Karlem Braunem** regułę przekory, pozwalającą przewidzieć efekty zaburzania równowagi reakcji chemicznych.

Reguła ta mówi, że: każdy układ reakcyjny pozostający w stanie równowagi, na skutek działania czynników zewnętrznych ulega takiej przemianie, która ogranicza skutki oddziaływania tych czynników.

Reakcja syntezy amoniaku z wodoru i azotu (proces Habera-Boscha): produkty (gazowe) mają dwukrotnie mniejszą objętość niż substraty z których powstają i wzrost ciśnienia (powodujący zmniejszenie objętości układu) faworyzuje stan równowagi reakcji z mniejszą ilością cząsteczek gazowych:



$$K(T) = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$$

K(T) jest stałą równowagi reakcji zależną od temperatury; aby zwiększyć szybkość reakcji stosuje się katalizatory.

Reakcja chemiczna widziana „okiem chemika”

W trakcie przebiegu odwracalnej reakcji chemicznej (w warunkach izobaryczno-izotermicznych) ustala się stan równowagi, w którym obok siebie występują substraty (S) i produkty (P) a towarzyszy temu charakterystyczny efekt energetyczny (ΔE), który przez obserwatora zewnętrznego zawsze odbierany jest jako efekt cieplny (Q):



Pojawianie się efektu cieplnego wynika z faktu, że związki chemiczne (substraty, produkty) kumulują w sobie pewien zasób energii – charakterystyczny dla danego związku. Dla każdego związku ta energia jest różna, w praktyce nie ma zatem przemian chemicznych, którym nie towarzyszyłby efekt cieplny. Obserwator klasyfikuje reakcję chemiczną na podstawie jej efektu cieplnego:

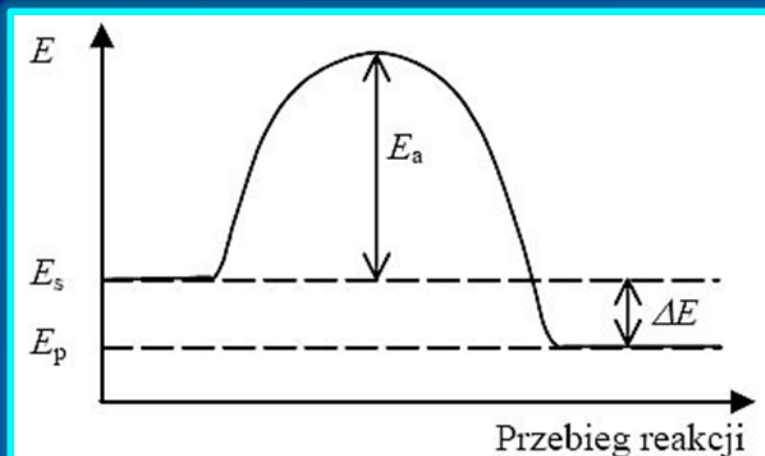
$Q > 0$ – reakcja egzotermiczna (wyzdzielanie ciepła z układu reakcyjnego)

$Q < 0$ – reakcja endotermiczna (pochłanianie ciepła przez układ reakcyjny).

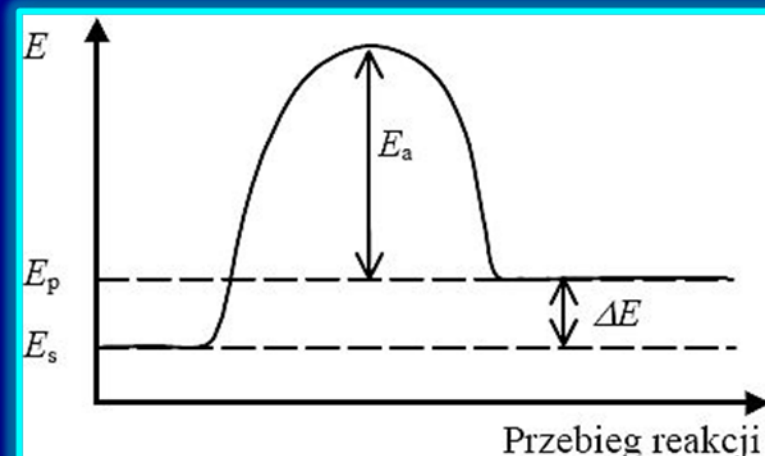
Reakcja chemiczna widziana „okiem układu reakcyjnego”

Można dokonać analizy zmian energetycznych towarzyszących reakcji chemicznej.

Łączna energia kumulowana przez produkty, pomniejszona o łączną energię kumulowaną przez substraty, równa jest efektowi energetycznemu reakcji (ΔE).



$$Q = \Delta E = E_p - E_s < 0$$



$$Q = \Delta E = E_p - E_s > 0$$

Konkluzja

Ciepło jest wydzielane z układu
podczas reakcji

Reakcja egzotermiczna

Ciepło jest pochłaniane przez układ
podczas reakcji

Reakcja endotermiczna

Termodynamiczny opis reakcji chemicznej (1)

Aby dokonać jednoznacznego, matematycznego opisu stanu równowagi do jakiego dochodzi podczas przebiegu reakcji chemicznej, należy uprzywilejować jeden z wcześniej przedstawionych „punktów widzenia”.

Termodynamika zakłada zgodność matematycznego opisu reakcji chemicznych z efektami obserwowanymi nie „okiem chemika” a „okiem układu reakcyjnego”.

Jaka jest różnica interpretacji zjawisk w tych dwóch podejściach?

Obrazowo można ją przedstawić w zdaniu: „to co przeprowadzający reakcję chemik uzna za wydzielające się ciepło (czyli zysk energetyczny), z punktu widzenia reagującego układu jest stratą energii”. Czyli, wszelkie efekty cieplne interpretowane z punktu widzenia obserwatora zewnętrznego, mają przeciwny znak do efektów energetycznych obserwowanych z punktu widzenia reagującego układu.

Termodynamiczny opis reakcji chemicznej (2)

Wprowadźmy funkcje termodynamiczne opisujące jednoznacznie w zadanych warunkach stan układu reakcyjnego (tzw. **termodynamiczne funkcje stanu**):

H – entalpia

S – entropia

G – potencjał termodynamiczny (entalpia swobodna)

Podstawowa zależność termodynamiczna, wiążąca wszystkie powyższe funkcje, ma następującą postać:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Zależności pomiędzy efektem cieplnym a termodynamicznymi funkcjami stanu

Zmiana entalpii układu reakcyjnego (ΔH)
związana jest z efektem cieplnym reakcji (Q) zależnością:

$$\Delta H = -Q$$

Zmiana entropii układu reakcyjnego (ΔS)
powiązana jest z efektem cieplnym reakcji (Q) zależnością:

- dla reakcji egzotermicznych ($Q > 0, \Delta H < 0$)

$$\Delta S = -Q/T$$

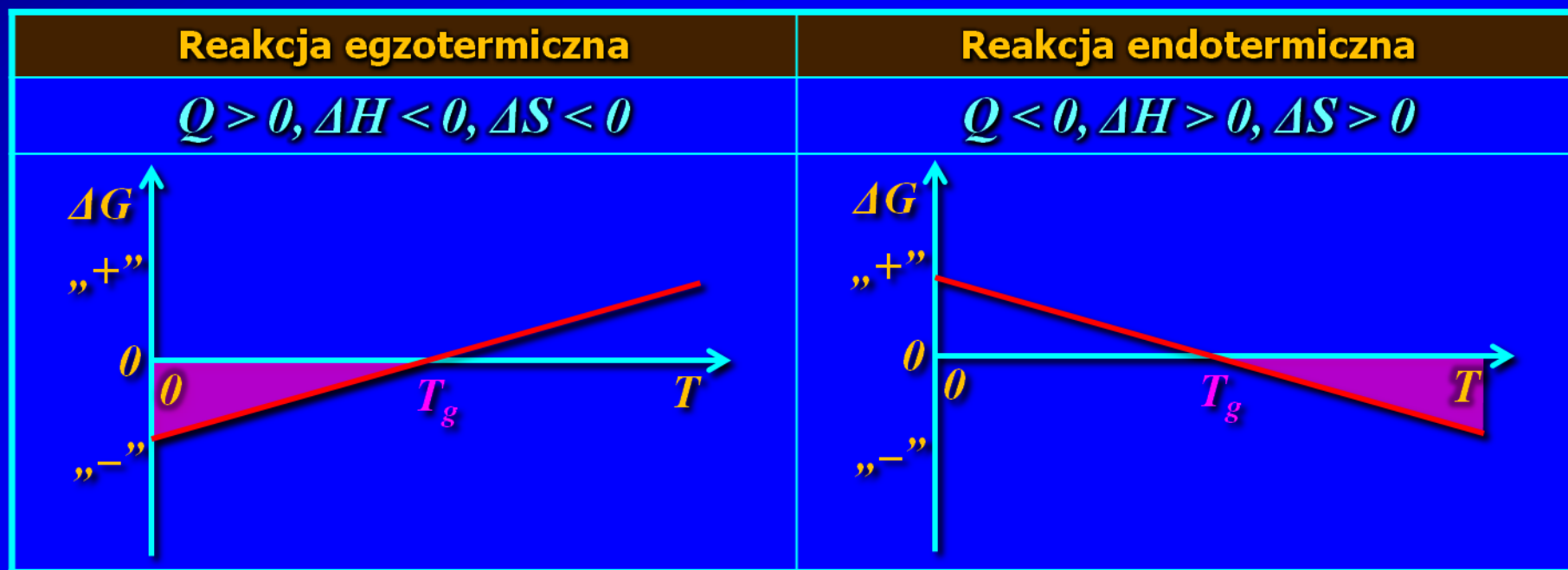
- dla reakcji endotermicznych ($Q < 0, \Delta H > 0$)

$$\Delta S = Q/T$$

Warunek konieczny przebiegu reakcji chemicznej w pożądanym kierunku

Aby reakcja chemiczna mogła przebiegać w kierunku tworzenia pożądaných produktów, konieczne jest spełnienie zależności $\Delta G < 0$

Zgodnie z postacią zależności $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ zmiana potencjału termodynamicznego (ΔG) jest liniową funkcją temperatury (T). Przy znanym efekcie cieplnym reakcji (Q) można przedstawić jej obraz graficzny:



Konkluzja:

W reakcji egzotermicznej pożądané produkty tworzą się z tym lepszą wydajnością, im temperatura jest niższa. Osiągnięcie lub przekroczenie granicznej temperatury (T_g) przesuwa równowagę w kierunku dominacji reakcji odwrotnej. W reakcji endotermicznej pożądané produkty tworzą się z tym lepszą wydajnością, im temperatura jest wyższa. Aby zapewnić warunki w których będą powstawać pożądané produkty, trzeba przekroczyć graniczną temperaturę (T_g).

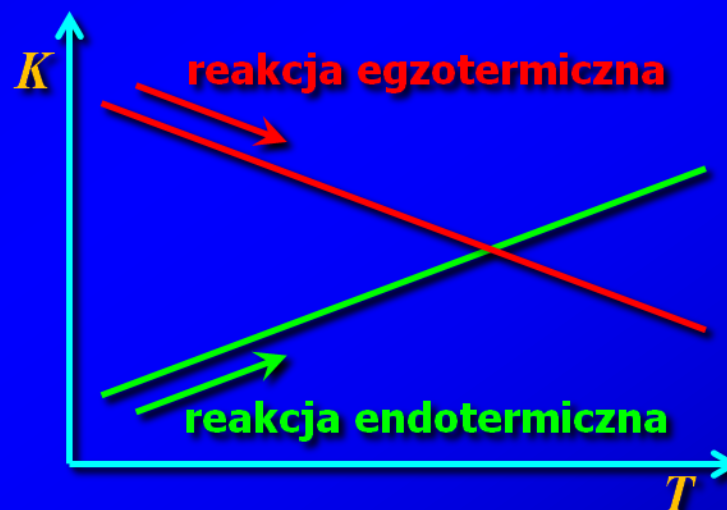
Opis stanu równowagi reakcji chemicznej

Stan równowagi reakcji chemicznej opisuje stała równowagi (K), która jest powiązana z potencjałem termodynamicznym układu reakcyjnego zależnością:

$$\Delta G = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln K$$

$$\text{czyli } \ln K = -\Delta G / n \cdot R \cdot T$$

Obraz graficzny tej zależności jest następujący:



Konkluzja:

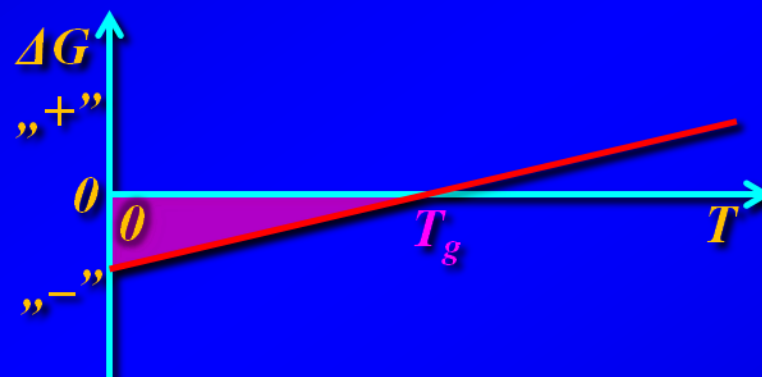
Wzrost temperatury obniża wydajność reakcji egzotermicznej
a podwyższa wydajność reakcji endotermicznej.

Przykładowy problem do rozwiązania (1)

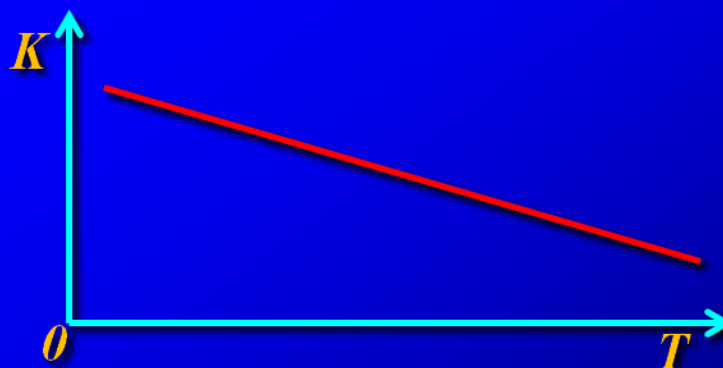
Określić wpływ temperatury na wydajność reakcji



1. Efekt cieplny reakcji $Q = 41 \text{ kJ/mol}$
2. Zmiana entalpii reakcji: $\Delta H = -Q = -41 \text{ kJ/mol}$
3. Ponieważ $Q > 0$ i $\Delta H < 0$ reakcja jest egzotermiczna
4. Rysujemy funkcję $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ właściwą dla reakcji egzotermicznej



5. Korzystając z zależności $\Delta G = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln K$ przedstawiamy funkcję zmiany stałej równowagi z temperaturą:



Przykładowy problem do rozwiązania (2)

Określić wpływ temperatury na wydajność reakcji



Podsumowanie

Efekt cieplny rozpatrywanej reakcji jest większy od zera ($Q > 0$) czyli jej zmiana entalpii jest mniejsza od zera ($\Delta H < 0$), co oznacza, że jest to reakcja egzotermiczna. Dla tej reakcji sprzyjające warunki równowagowe istnieją wtedy, gdy prowadzi się ją w niskich temperaturach, nie przekraczając temperatury granicznej, powyżej której zaczyna dominować reakcja rozkładu produktów. Z punktu widzenia wydajności reakcji najkorzystniej jest prowadzić ją w najniższej możliwej temperaturze, gdyż stała równowagi reakcji egzotermicznej (decydująco wpływająca na wydajność) systematycznie maleje ze wzrostem temperatury.

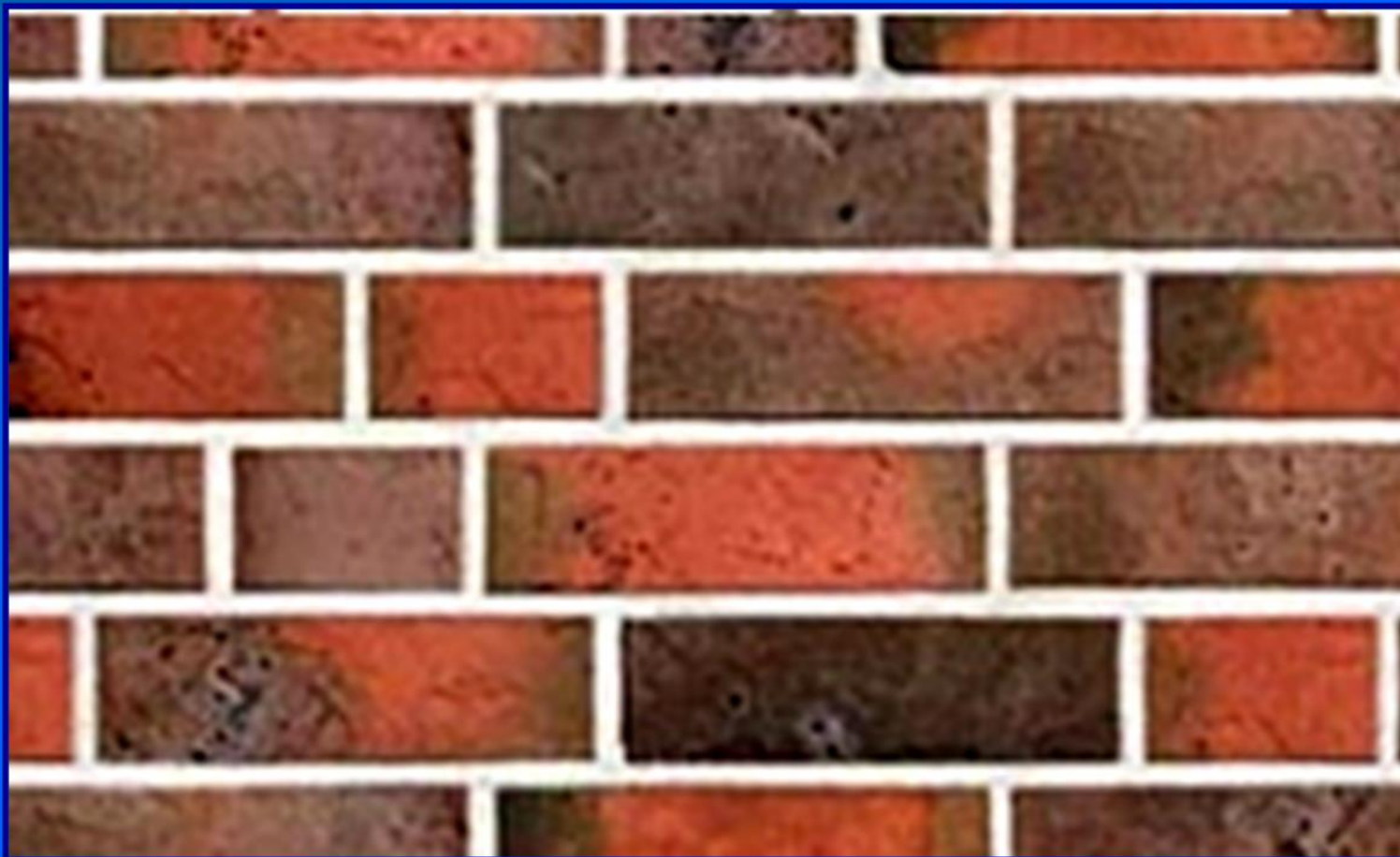
Podsumowanie.

Przewidywanie możliwości samorzutnego przebiegu reakcji

W procesach samorzutnych entropia wzrasta ($\Delta S > 0$), w stanie równowagi osiąga wartość maksymalną. Jest to konsekwencja tzw. II zasady termodynamiki, której jedno ze sformułowań brzmi: *W procesach przebiegających samorzutnie, w kierunku osiągnięcia przez układ równowagi, rośnie nieuporządkowanie układu i maleje zdolność układu do wykonania pracy zewnętrznej.* Z drugiej strony, zmiana potencjału termodynamicznego musi być w każdej chwili przebiegu reakcji mniejsza od zera ($\Delta G < 0$), a w stanie równowagi – gdy osiągnie wartość $\Delta G = 0$ – reakcja ustaje. Ponieważ zmiana entalpii i zmiana entropii mogą mieć znaki "+" lub "-", zmiana potencjału termodynamicznego musi mieć znak "-", a zależność funkcyjna wiąże ΔG z temperaturą, to istnieją cztery możliwe przypadki:

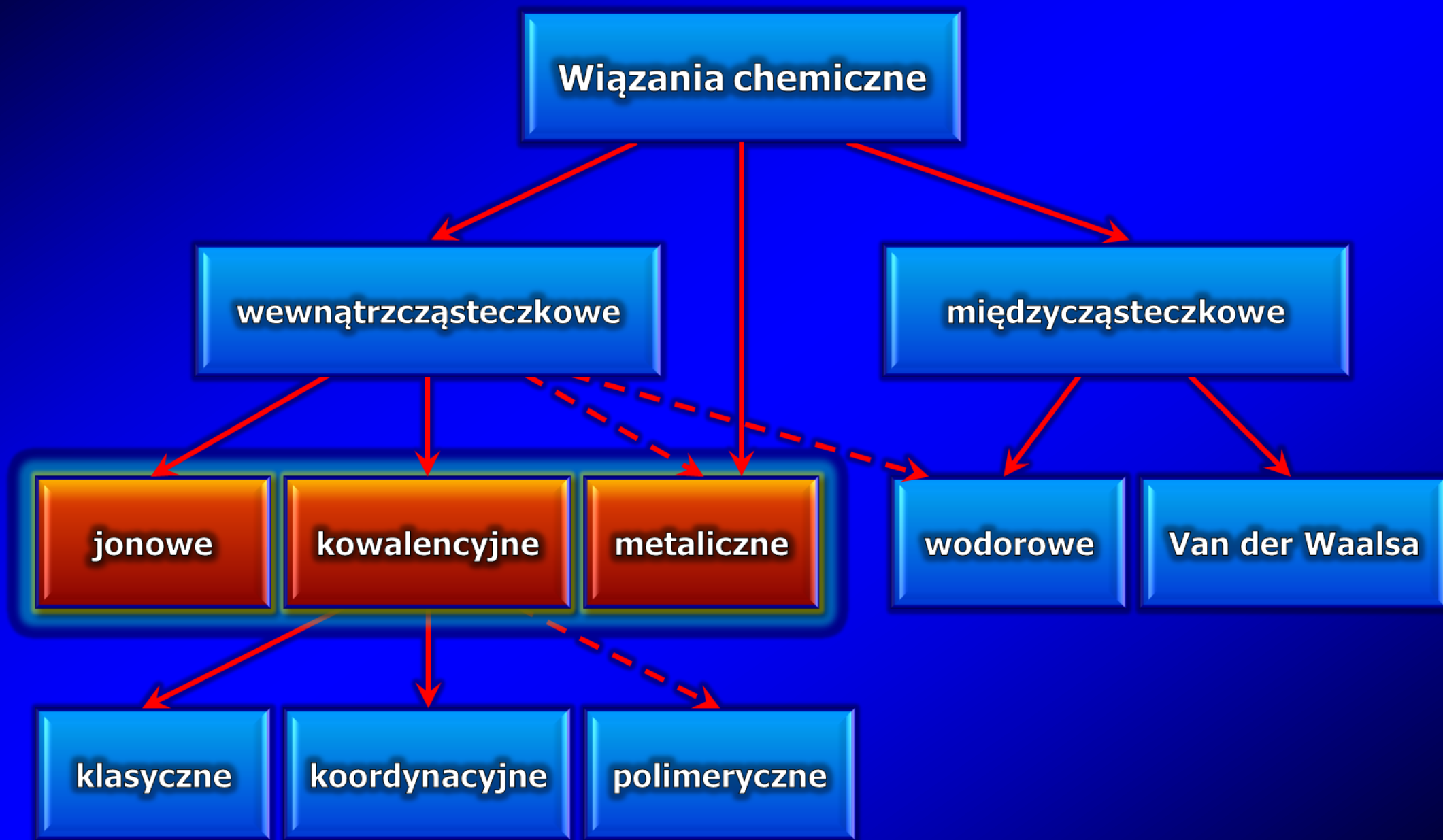
Znak ΔH	Znak ΔS	Znak ΔG	Możliwość przebiegu reakcji
-	+	-	Możliwa w dowolnej temperaturze
+	-	+	Niemożliwa w jakiegokolwiek temperaturze
-	-	$\pm$	Możliwa w dostatecznie niskiej temperaturze
+	+	$\pm$	Możliwa w dostatecznie wysokiej temperaturze

Wiązania chemiczne

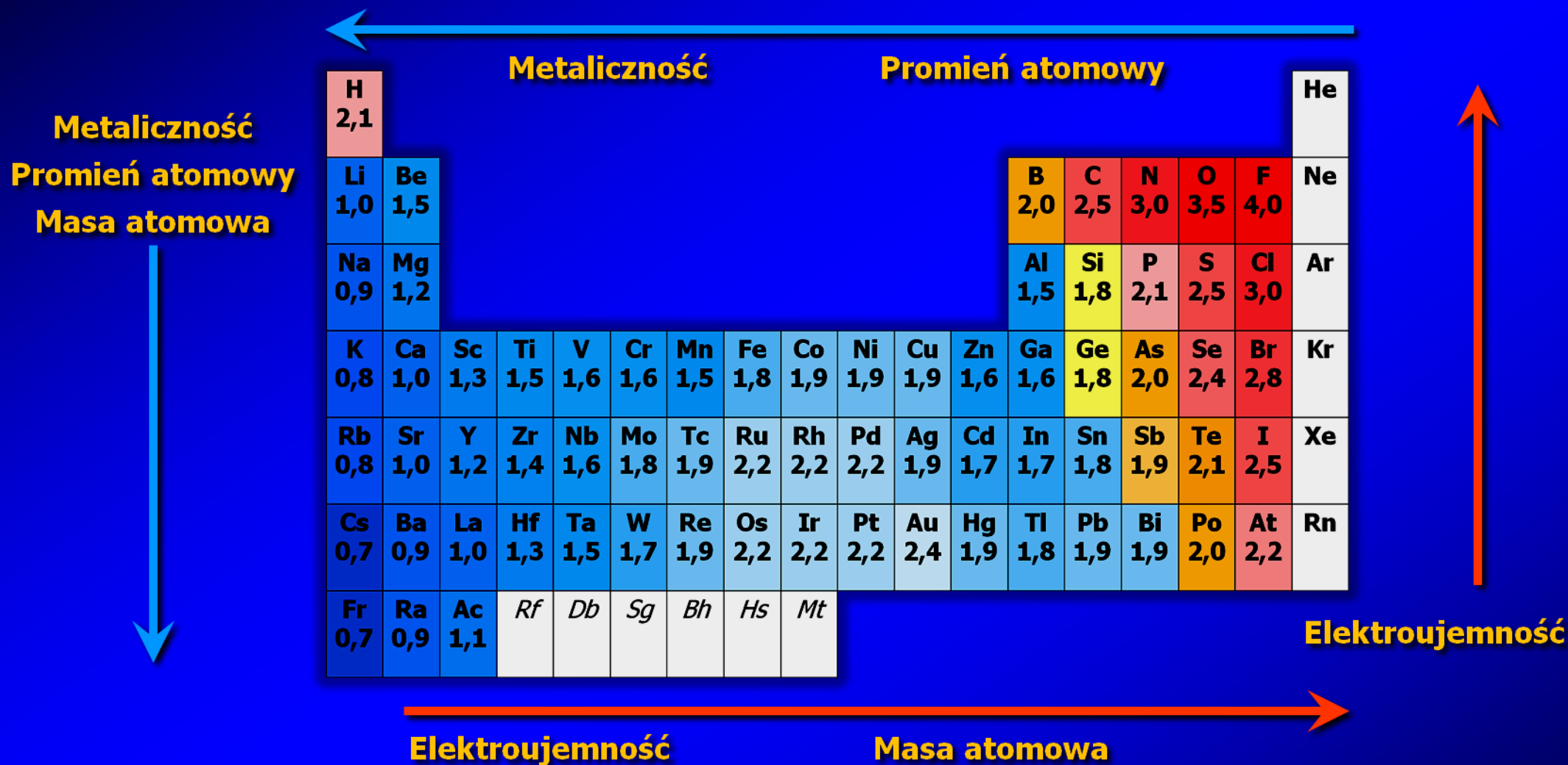


Wiązania chemiczne nigdy nie są „dzikie” – jest w nich pełna symetria, a co najmniej pełna logika w ich zmienności. Ogólnie można podzielić je na wiązania **wewnątrzcząsteczkowe (o wyższej energii)** i **międzycząsteczkowe (o niższej energii)**. Za obserwowaną różnorodność związków chemicznych zdecydowanie odpowiedzialne są te pierwsze wiązania.

Typy wiązań chemicznych



Metaliczność i elektroujemność – cechy różnicujące wiązania w związkach chemicznych



Im wyraźniejsze cechy metaliczne (niska elektroujemność) ma jeden z łączących się pierwiastków, a niemetaliczne (wysoka elektroujemność) drugi, tym wyraźniejsza dominacja charakteru jonowego w łączącym je wiązaniu.

Ogólna charakterystyka wiązań jonowych, kowalencyjnych i metalicznych

Okres	Grupa	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0	IA	II A	(Ln) (An)	III B	IV B-VIII B	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A
1						H 2,1	He											
2		B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne	Li 1,0	Be 1,5									
3			Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar	Na 0,9	Mg 1,2						Al 1,5			
4			Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr	K 0,8	Ca 1,0		Sc 1,3		Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6			
5				Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe	Rb 0,8	Sr 1,0		Y 1,2		Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8		
6					Po 2,0	At 2,2	Rn	Cs 0,7	Ba 0,9	(Ln) 1,0 – 1,2	Lu 1,1		Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	
7						(117)	(118)	Fr 0,7	Ra 0,9	(An) 1,1 – 1,7	Lr		Rg	Cn	(113)	(114)	(115)	(116)

Kowalencyjne

Metaliczne



związki jonowe



związki kowalencyjne



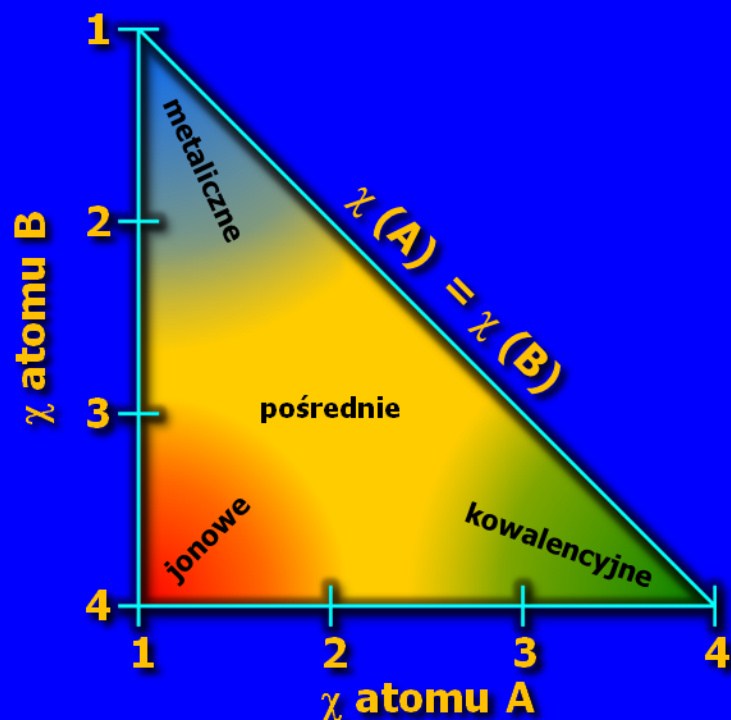
atomy przyjmują elektrony

atomy oddają elektrony

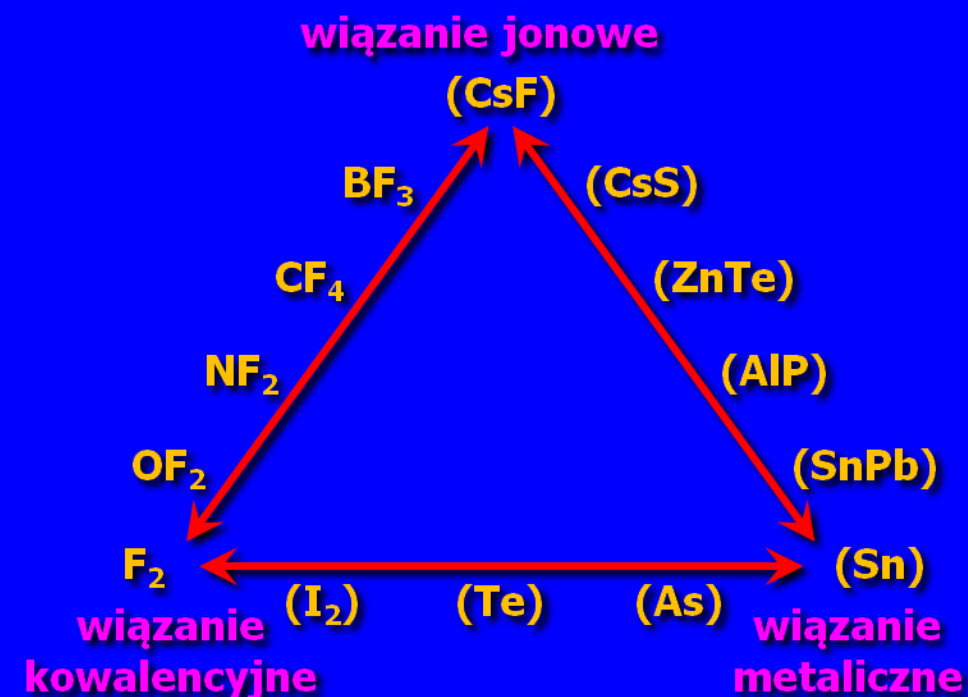
Trójkąt van Arkela-Ketelaara

Charakterystyczną zmienność w skłonności różnych pierwiastków do tworzenia wiązań jonowych, kowalencyjnych i metalicznych, którą bardzo dobrze ukazała analiza elektroujemności pierwiastków ujętych w formie zmodyfikowanego układu okresowego Ackeroйда, w prostej formie graficznej podali niezależnie od siebie **Anton Eduard van Arkel** (1893-1976) w 1941 roku i **J. A. A. Ketelaar** w 1947 roku.

Trójkąt van Arkela-Ketelaara, to forma diagramu który obrazuje związek pomiędzy elektroujemnością dwóch atomów a typem wiązania chemicznego jakie powstaje między nimi.



Trójkąt van Arkela



(opublikowane po holendersku w 1941 roku)

Półościowa klasyfikacja i określanie typów wiązań na podstawie elektroujemności

Różnica elektroujemności	Typ wiązania
0 $0 < \chi_p < 2$ $\chi_p \geq 2$	kowalencyjny kowalencyjny spolaryzowany jonowy

Różnica elektroujemności

kowalencyjne dzielenie e^-
→
k. spolaryzowane częściowy transfer e^-
→
jonowe transfer e^-

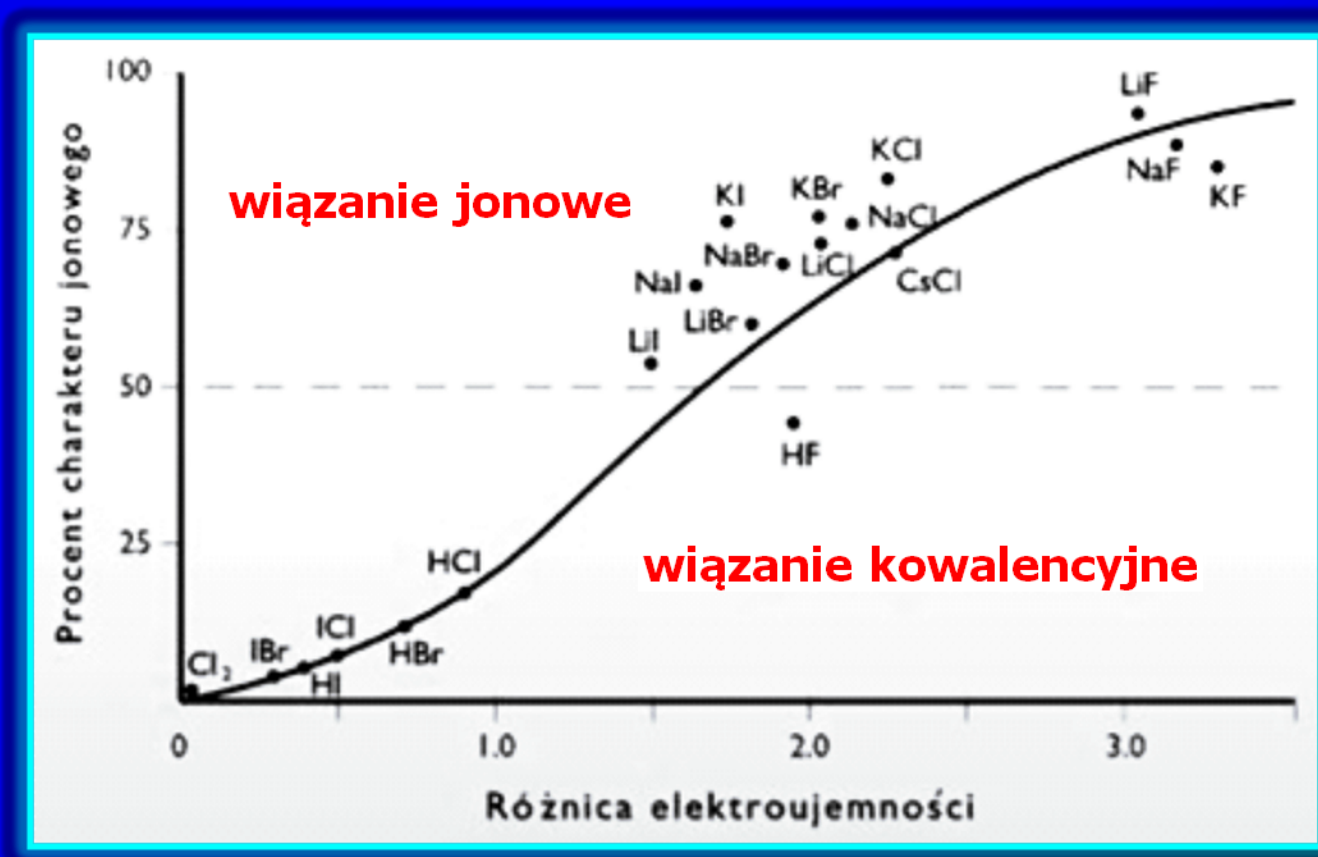
Przykład - porównanie charakteru wiązań w CsCl, H₂S i N₂

Atom pierwszy (χ_p)	Atom drugi (χ_p)	Różnica elektroujemności	Typ wiązania
Cs – 0.7	Cl – 3.0	$3.0 - 0.7 = 2.3$	jonowe
H – 2.1	S – 2.5	$2.5 - 2.1 = 0.4$	kowalencyjne spolaryzowane
N – 3.0	N – 3.0	$3.0 - 3.0 = 0$	kowalencyjne

Czyste wiązanie jonowe i kowalencyjne – rzeczywistość,
czy wyidealizowana skrajność?

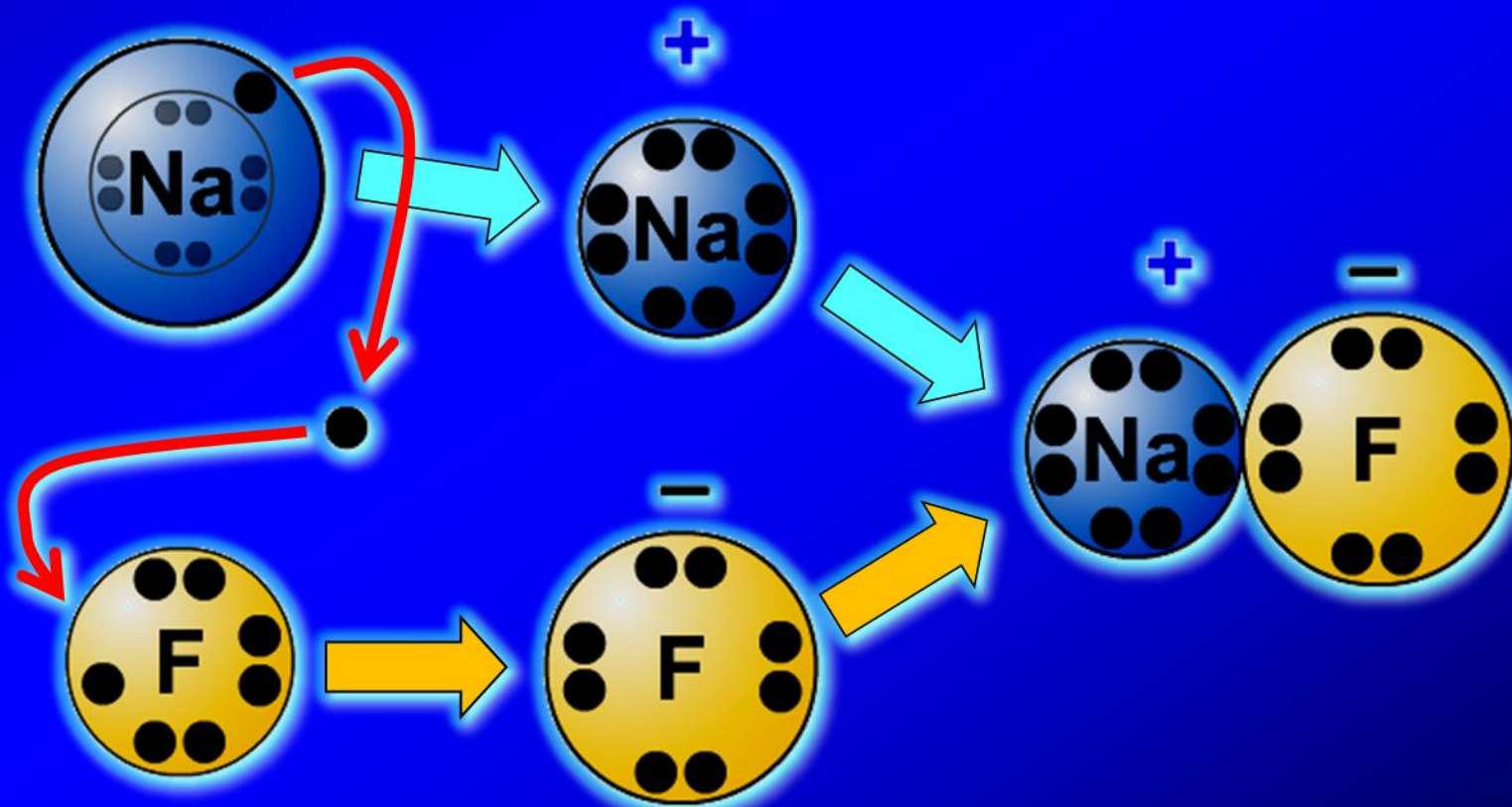
Przejście od dominacji wiązania jonowego w cząsteczce, do dominacji wiązania kowalencyjnego, jest ciągłe i zależy przede wszystkim od różnicy elektroujemności między łączącymi się atomami.

- nie ma związków o 100% jonowym charakterze
- są związki o 100% kowalencyjnym charakterze (np. N_2 , O_2 , Cl_2)



Tworzenie wiązania jonowego

Wiązanie jonowe występuje w takich związkach chemicznych, które zbudowane są z atomów pierwiastków o skrajnie różnej elektroujemności. Elektrony walencyjne przekazywane są całkowicie przez atom o niższej elektroujemności, atomowi o wyższej elektroujemności. W efekcie powstają przeciwnie naładowane jony – kation i anion – wiązane siłami oddziaływań kulombowskich ($A \cdot + \cdot B \rightarrow A^+ + :B^-$):

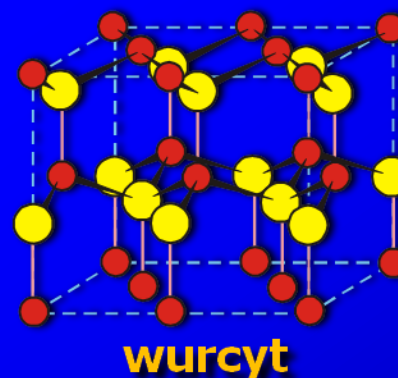
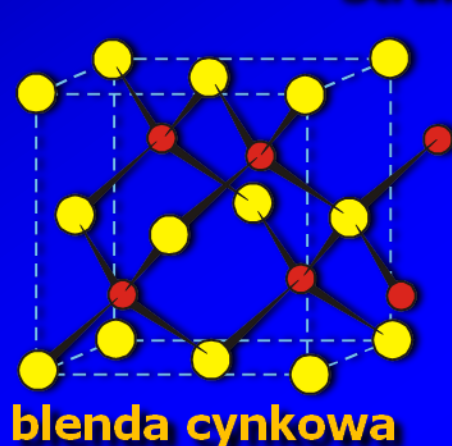


Typy krystalicznych sieci jonowych.

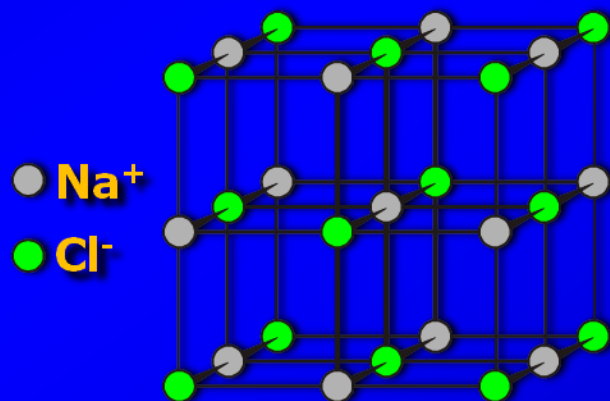
Związki o stechiometrii AB

Wzory związków jonowych najczęściej odpowiadają stechiometrii **AB** (np. halogenki litowców, tlenki berylowców). Związki typu **AB** krystalizują zazwyczaj w jednej z trzech podstawowych struktur: **ZnS** (blenda cynkowa lub wurcyt), **NaCl** lub **CsCl**.

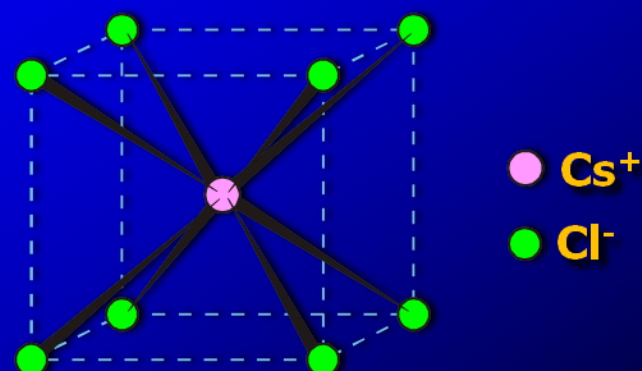
Struktura siarczku cynku:



Struktura NaCl



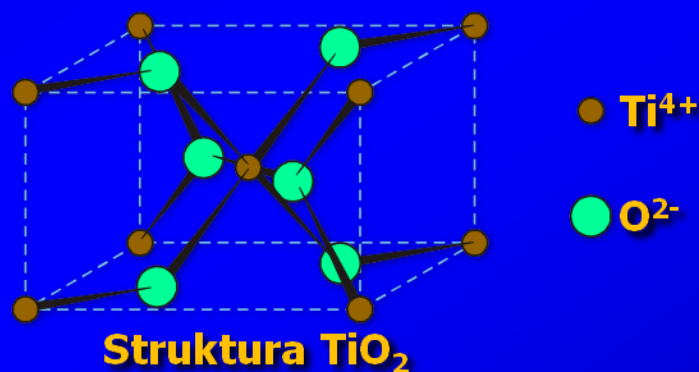
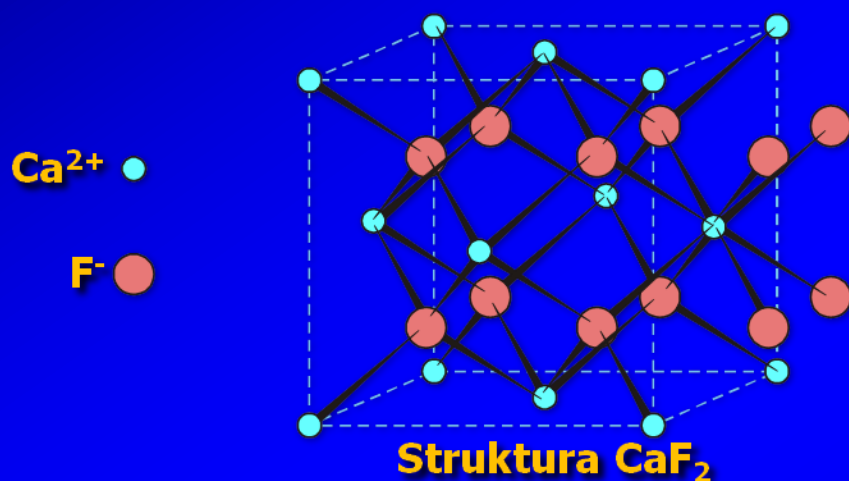
Struktura CsCl



Typy krystalicznych sieci jonowych.

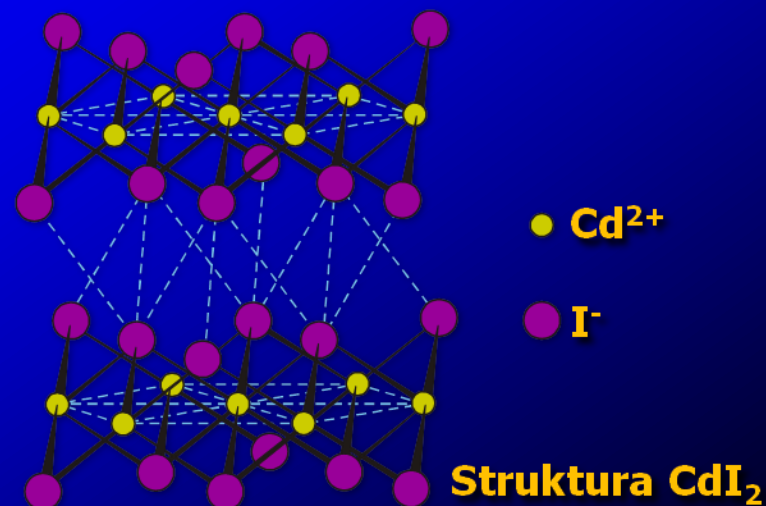
Związki o stechiometrii AB_2 i A_2B

Związki jonowe o budowie AB_2 krystalizują zazwyczaj w jednej z dwóch podstawowych struktur: CaF_2 (fluoryt) lub TiO_2 (rutyl). Związki jonowe o budowie A_2B mają często strukturę odwrotną niż fluoryt (tzw. struktura anty-fluorytu), w której kationy i aniony zamienione są miejscami w stosunku do struktury fluorytu. Strukturę fluorytu mają niektóre tlenki metali grup pobocznych (VO_2 , ThO_2), a strukturę anty-fluorytu – tlenki litowców.



Wiele związków typu AB_2 nie ma wystarczająco jonowego charakteru, aby tworzyć przedstawione wyżej struktury. Takie związki tworzą tzw. struktury warstwowe o podobnym typie jak jodek kadmu:

Taką strukturę ma większość wodorotlenków o składzie $Me(OH)_2$ oraz liczne halogenki i siarczki.



Stabilność związków jonowych

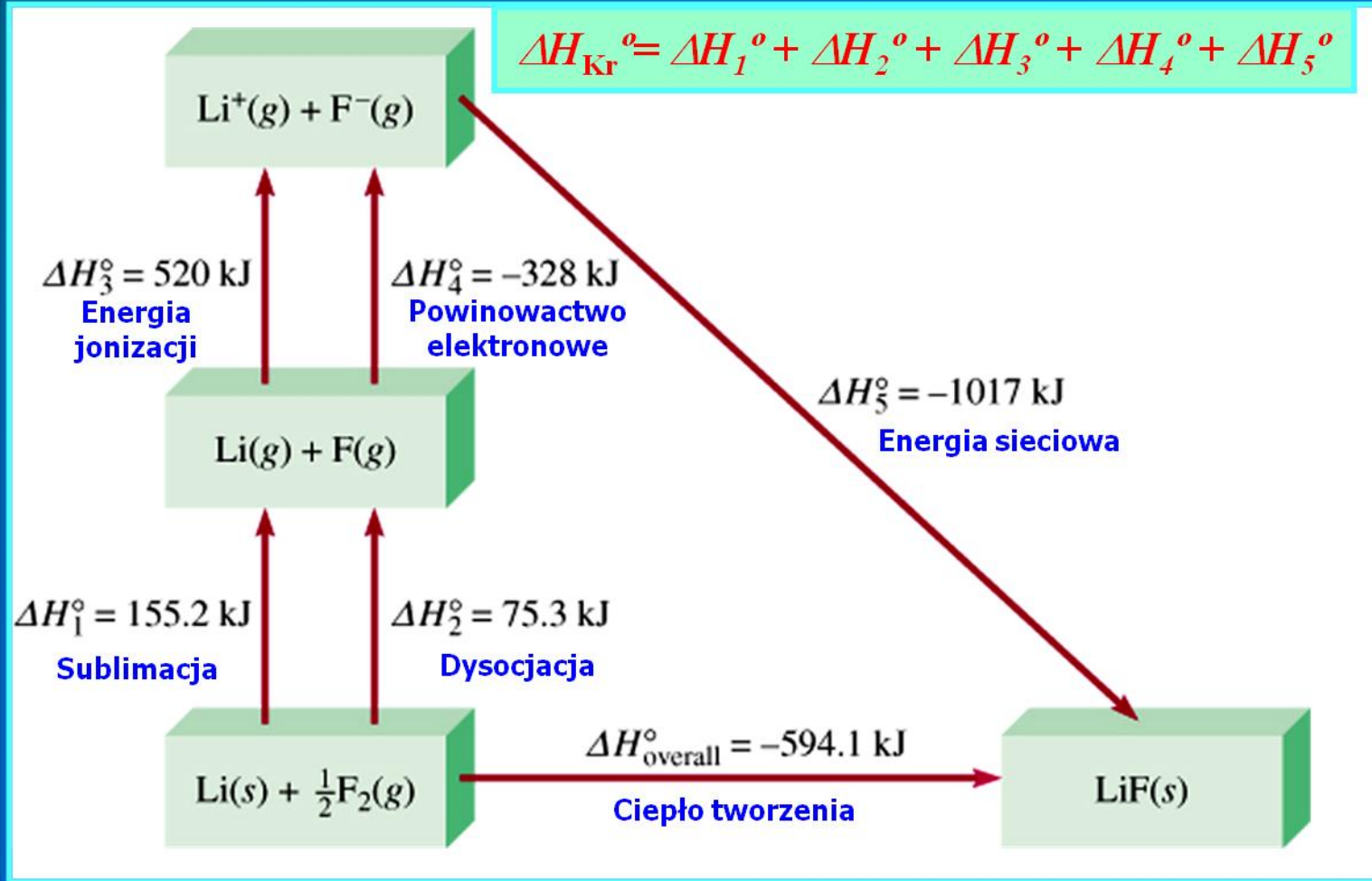
Stabilność związków jonowych zależy od dwóch czynników:

1. Powinowactwa elektronowego pierwiastka niemetalicznego
2. Energii jonizacji pierwiastka metalicznego

Uwaga!

Powinowactwo elektronowe i energia jonizacji charakteryzują atomy w stanie gazowym. Należy więc odpowiedzieć na pytanie: w jaki sposób wielkości te związane są ze stabilnością materii w stanie stałym (cykl Borna-Habera)?

Cykl Borna-Habera



Max Born
(1882-1970)



Fritz Haber
(1868-1934)

Równanie Borna-Landego

Energia sieci jonowej

$$E = k \frac{Q_+ Q_-}{r}$$

Q_+ – ładunek kationu

Q_- – ładunek anionu

r – suma promieni jonowych



Związek

Energia
sieciowa
[kJ/mol]

MgF ₂	2957	Q = +2, -1
MgO	3938	Q = +2, -2
LiF	1036	$r_F < r_{Cl}$
LiCl	853	

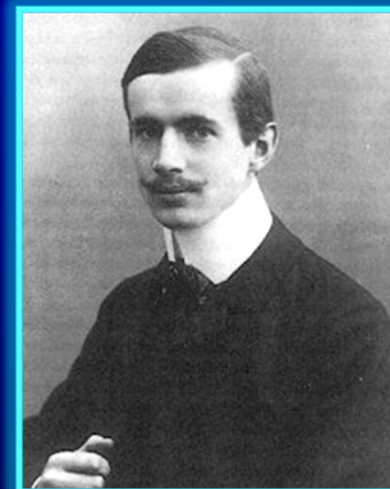
$$U_0 = \frac{NAe^2 z_- z_+}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

n – współczynnik ściśliwości kryształu (wykładnik Borna) zależny od konfiguracji elektronowej jonów ([Ar] – 9, [Kr] – 10, [Xe] – 12).

A – stała Madelunga zależna od sposobu ułożenia kryształów (np. 1,64 dla ZnS oraz 4,17 dla Al₂O₃)



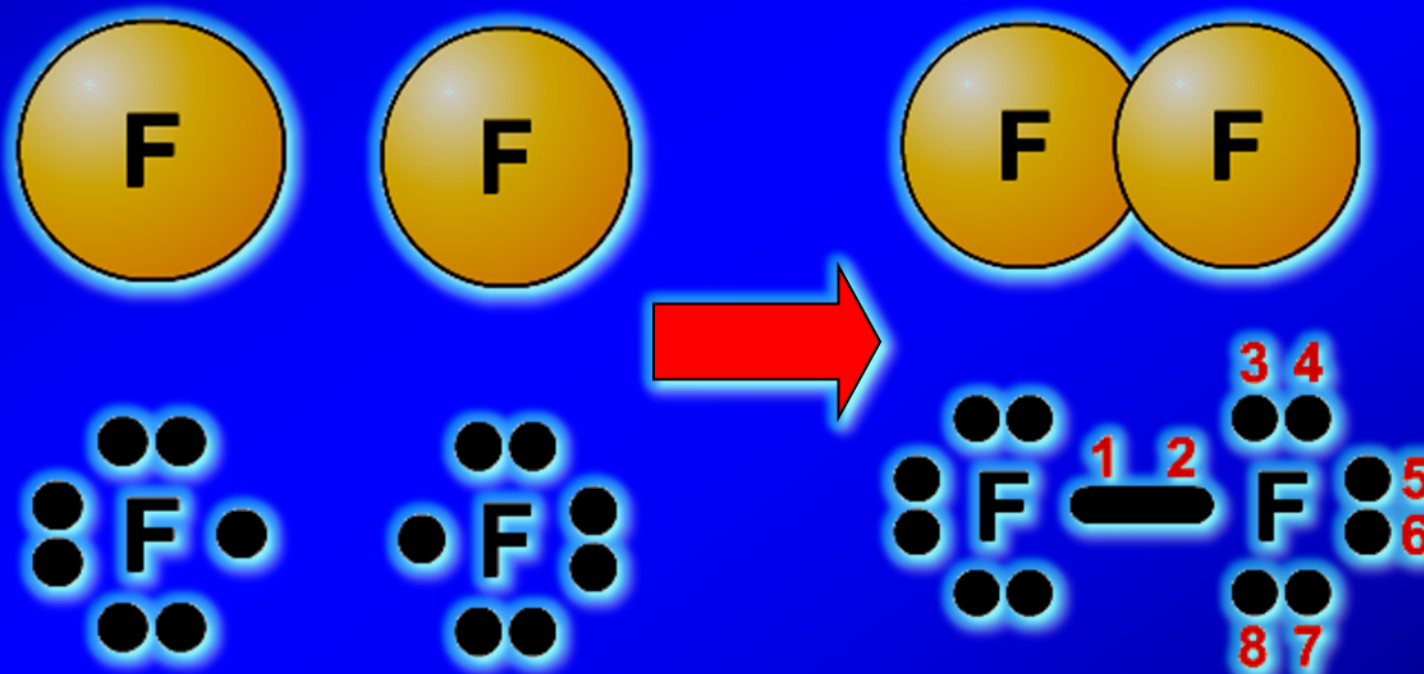
Alfred Landé
(1888-1976)



Erwin Madelung
(1881-1972)

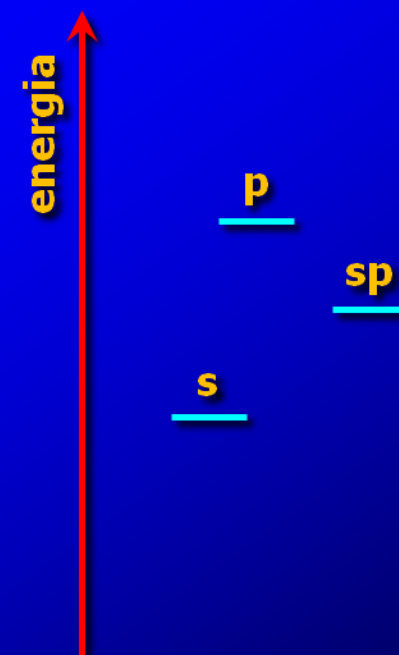
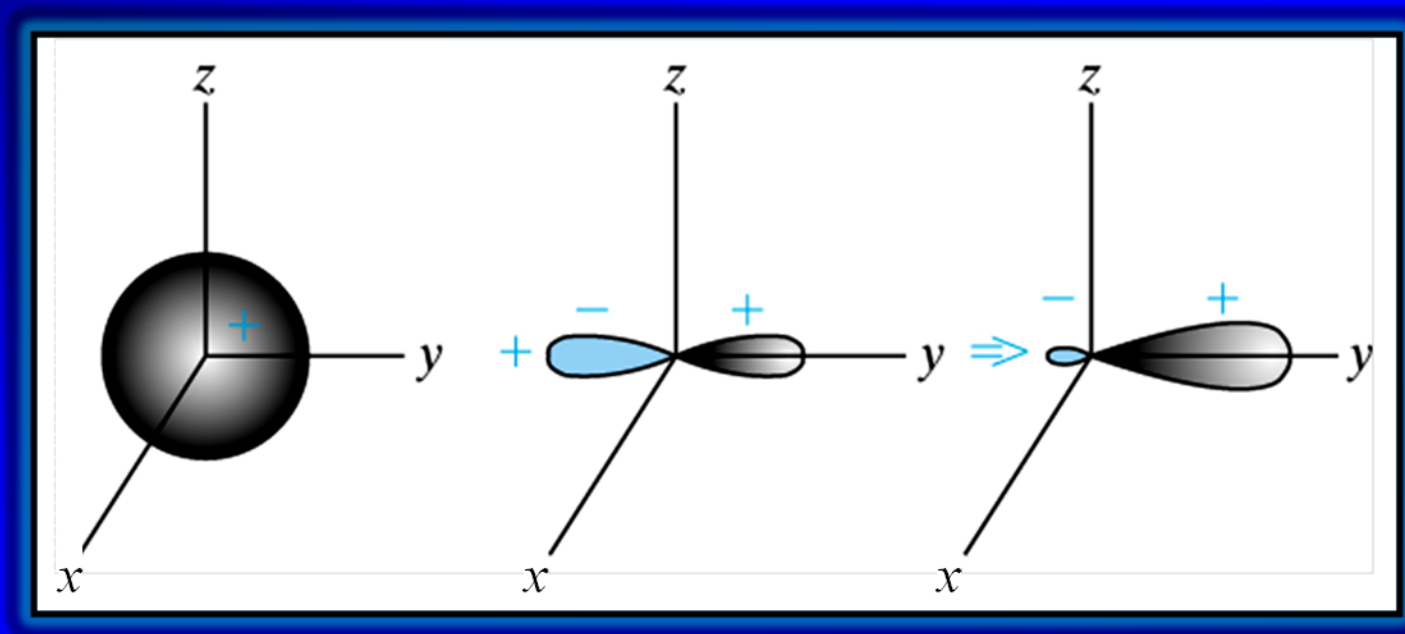
Tworzenie wiązania kowalencyjnego

Wiązanie atomowe (kowalencyjne) tworzy się pomiędzy dwoma atomami mającymi niesparowane elektrony, poprzez przekazanie ich w równoważnej ilości na utworzenie wiążących par elektronowych, z jednoczesnym ich uwspólnieniem ($A \cdot + \cdot B \rightarrow A \cdot \cdot B$).



Hybrydyzacja orbitali atomowych

W odróżnieniu od nieukierunkowanego wiązania jonowego (zobojętnienie cząsteczki poprzez kulombowskie oddziaływanie jonów o przeciwnym znaku), wiązanie kowalencyjne łączy konkretne atomy, dlatego musi być zlokalizowane ściśle na osi łączącej środki tych atomów. Wymaga więc ono specjalnego przygotowania orbitali atomowych do utworzenia tego wiązania (**hybrydyzacja orbitali atomowych**).



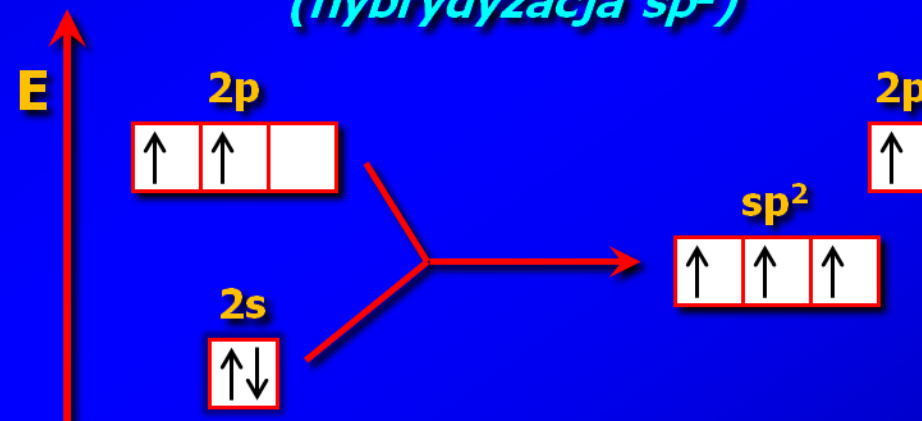
Tworzenie mieszanych orbitali elektronowych z pojedynczych orbitali atomowych przez liniową kombinację odpowiednich funkcji falowych ψ . Towarzyszy temu uśrednienie poziomów energetycznych i zmiana kształtu obszarów o dużym prawdopodobieństwie znalezienia elektronu.

Hybrydyzacja sp , sp^2 i sp^3 w atomie węgla

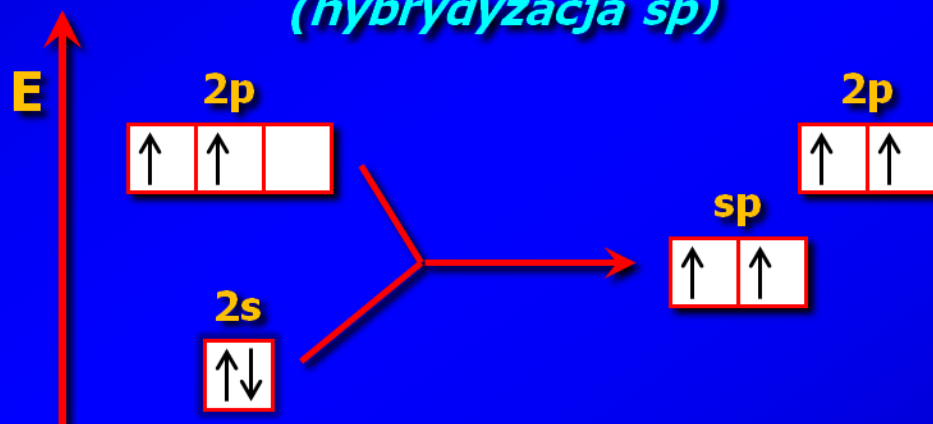
atom węgla w stanie podstawowym



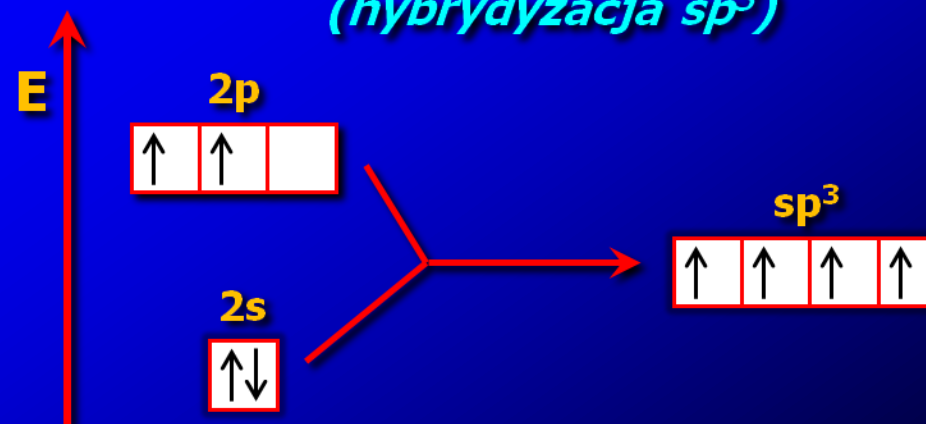
1 orbital s + 2 orbitale p
(hybrydyzacja sp^2)



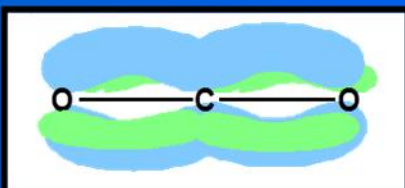
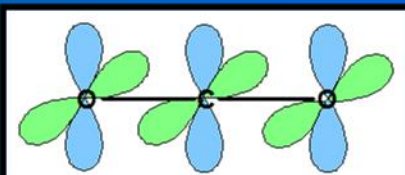
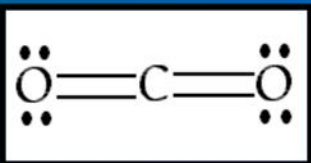
1 orbital s + 1 orbital p
(hybrydyzacja sp)



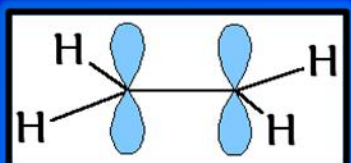
1 orbital s + 3 orbitale p
(hybrydyzacja sp^3)



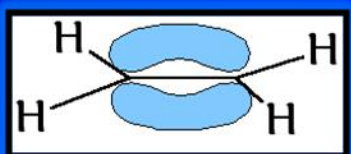
Hybrydyzacja a geometria cząsteczki



hybrydyzacja sp
cząsteczki liniowe

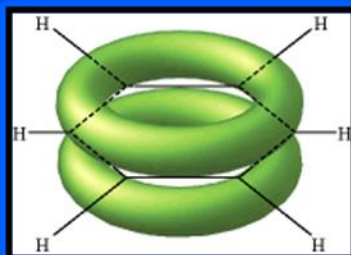
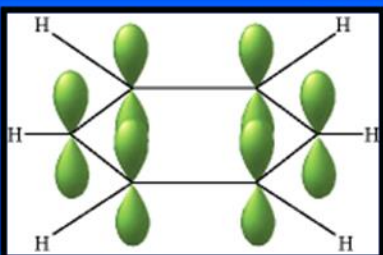


etylen

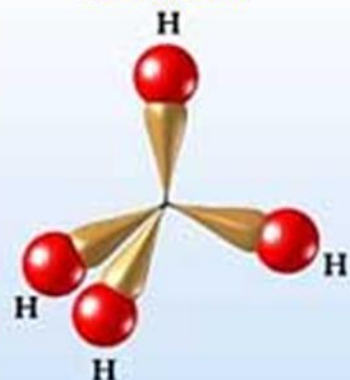


hybrydyzacja sp²
cząsteczki płaskie

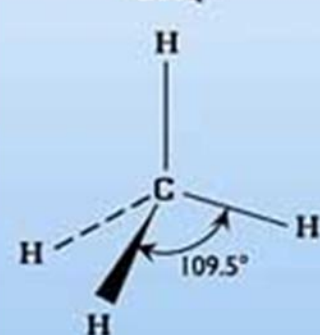
benzen



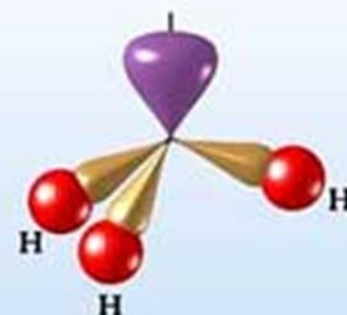
tetraedr



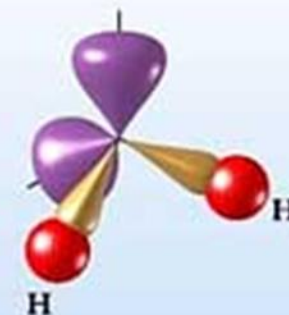
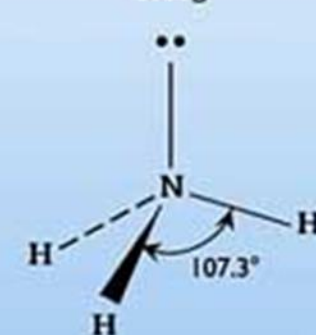
CH₄



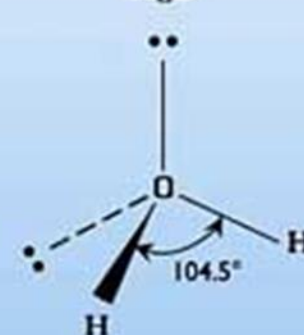
tetraedr zniekształcony



NH₃

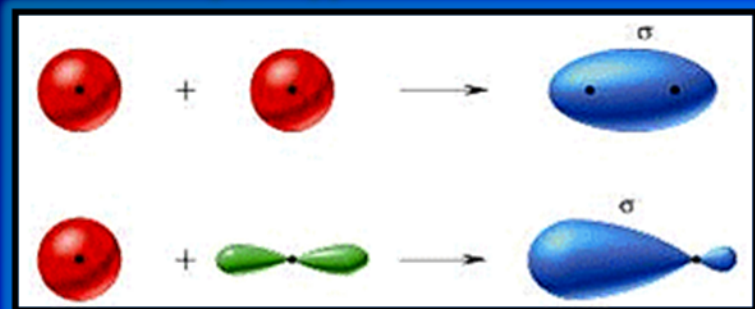


H₂O

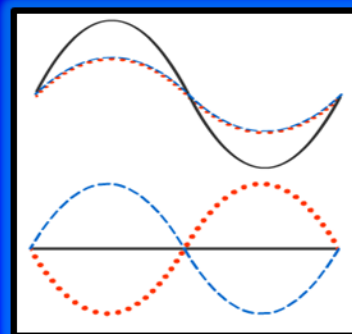


Tworzenie orbitali molekularnych σ oraz π

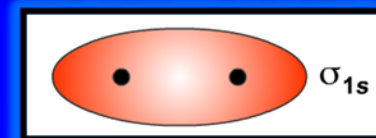
Nakładanie czołowe orbitali atomowych (wzdłuż prostej łączącej jądra) powoduje powstawanie orbitali molekularnych typu σ



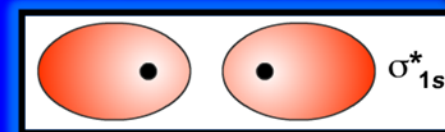
σ



wzmocnienie fali - orbital wiążący



wygaszenie fali - orbital antywiązący



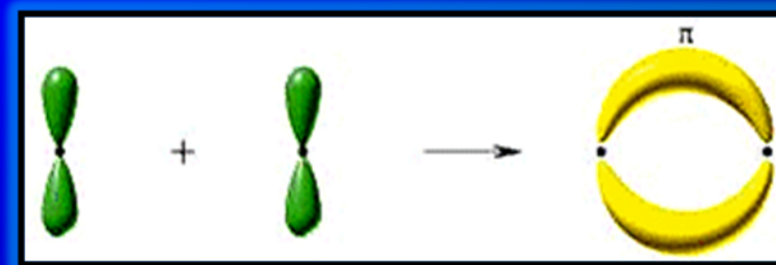
Orbitale typu σ mogą powstać z orbitali atomowych tego samego typu (s - s; p_y - p_y) lub różnego typu (s - p).

Orbital wiążący σ charakteryzuje się zwiększoną gęstością elektronów w przestrzeni między jądrami. Para elektronów zajmująca ten orbital nosi nazwę wiążącej i tworzy trwałe wiązanie. Orbital antywiązący σ^* charakteryzuje się mniejszą gęstością elektronów w przestrzeni między jądrami, co powoduje, że jądra atomów odpychają się.

Nakładanie boczne orbitali atomowych powoduje powstawanie orbitali molekularnych typu π .

Osie symetrii orbitali są prostopadłe do prostej łączącej jądra atomów.

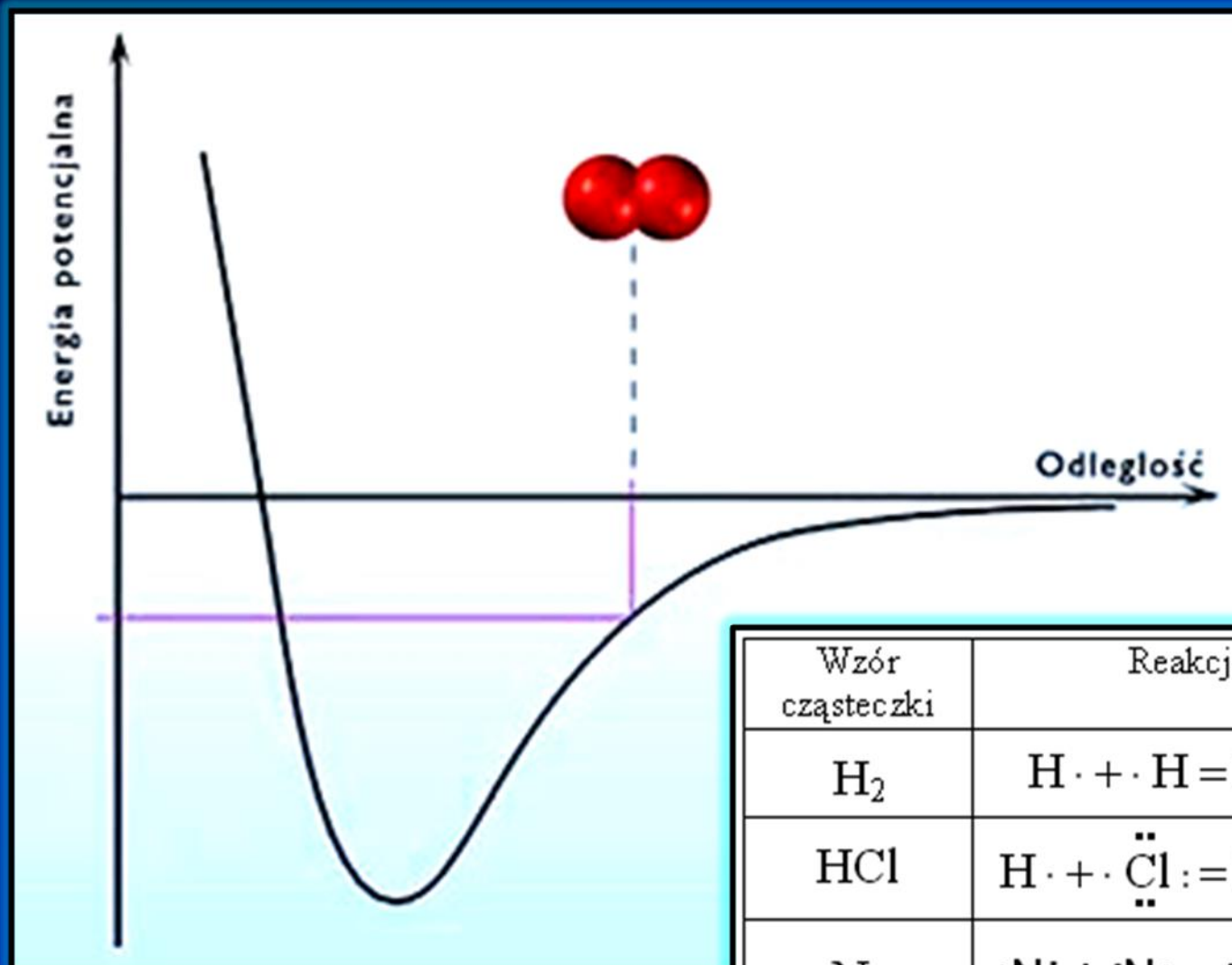
Orbitale typu π mogą powstawać z orbitali tego samego typu (p_x - p_x ; p_z - p_z) lub różnego typu (p - d).



Wiązania pojedyncze zawsze są wiązaniami σ , natomiast wiązania wielokrotne (podwójne, potrójne), posiadają jedno wiązanie σ i pozostałe wiązania typu π . Wiązania π są słabsze od wiązań σ i łatwiej ulegają rozerwaniu.

Efekt energetyczny tworzenia orbitalu molekularnego

Łączenie atomów w cząsteczki jest procesem egzoenergetycznym – układ dąży do zminimalizowania energii.



Wzór cząsteczki	Reakcja	Zmiana energii, kJ/mol produktu
H ₂	$\text{H} \cdot + \cdot \text{H} = \text{H} - \text{H}$	- 435
HCl	$\text{H} \cdot + \cdot \ddot{\text{Cl}} : = \text{H} - \ddot{\text{Cl}} :$	-431
N ₂	$:\text{N} \cdot + \cdot \text{N} : = :\text{N} \equiv \text{N} :$	- 946

Krotność a długość i energia wiązań kowalencyjnych

Wiązanie	Długość (Å)
C–C	1.54
C=C	1.34
C≡C	1.20
C–N	1.43
C=N	1.38
C≡N	1.16
C–O	1.43
C=O	1.23
C≡O	1.13
N–N	1.47
N=N	1.24
N≡N	1.10
N–O	1.36
N=O	1.22
O–O	1.48
O=O	1.21

Wiązanie	Energia (kJ/mol)	Wiązanie	Energia (kJ/mol)
H–H	436	N–N	160
C–H	413	N=O	631
N–H	393	N≡N	941
P–H	297	N–O	201
C–C	347	N–P	297
C–O	358	O–H	464
C–N	305	O–S	265
C–Cl	397	O–Cl	269
C=C	607	O–O	204
C=O	805	C–F	552
O=O	498	C–S	259

Podsumowanie wpływu krotności
wiązań kowalencyjnych na ich długość i energię:

Krotność wiązania	pojedyncze	podwójne	potrójne
Ilość elektronów	2	4	6
Oznaczenie	–	=	≡
Rząd wiązania	1	2	3
Moc wiązania			
Długość wiązania			

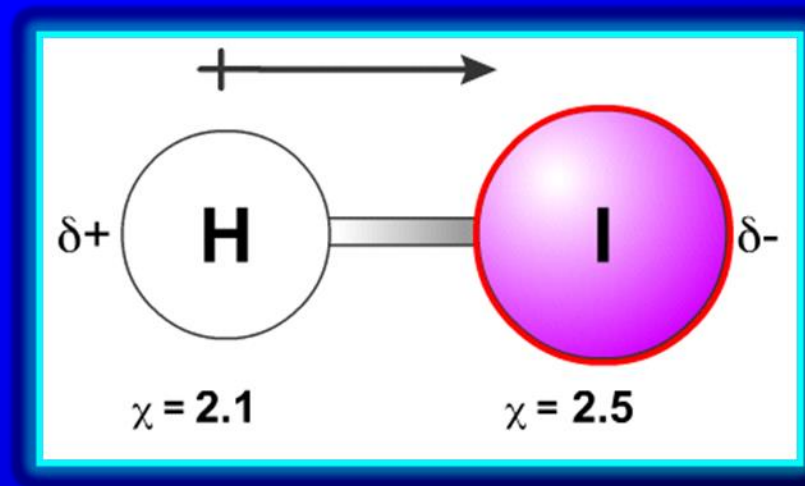
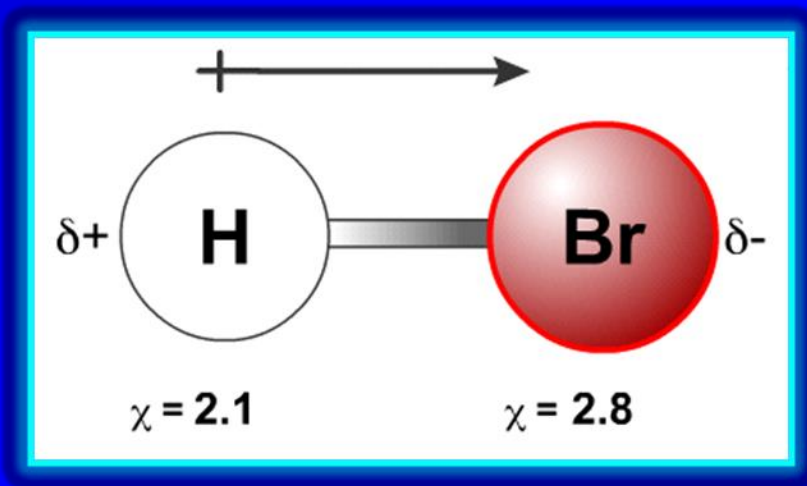
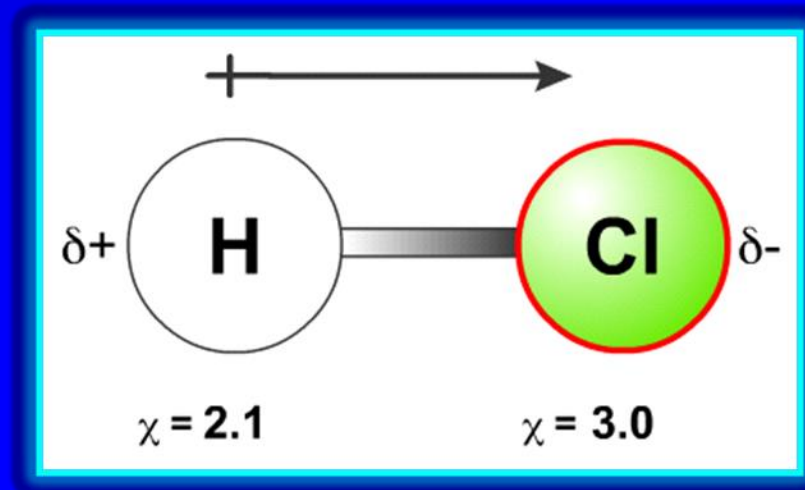
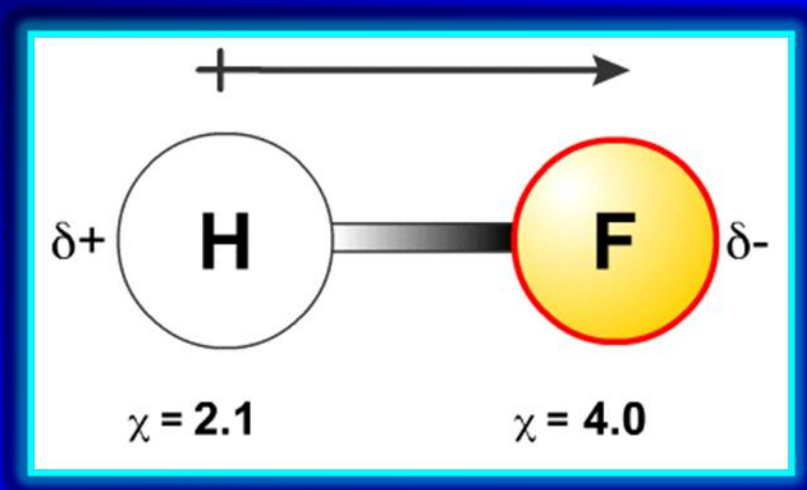
Porównanie właściwości związków jonowych i kowalencyjnych

Związki jonowe	Związki kowalencyjne
■ krystaliczne ciała stałe ■ wysokie temperatury topnienia i wrzenia ■ dobre przewodnictwo elektryczne w stanie stopionym ■ rozpuszczalne w wodzie i rozpuszczalnikach polarnych, nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach niepolarnych	■ gazy, ciecze lub ciała stałe ■ niskie temperatury topnienia i wrzenia ■ niskie przewodnictwo elektryczne ■ rozpuszczalne w rozpuszczalnikach niepolarnych, nierozpuszczalne w wodzie

Porównanie właściwości chlorku sodu i tetrachlorku węgla

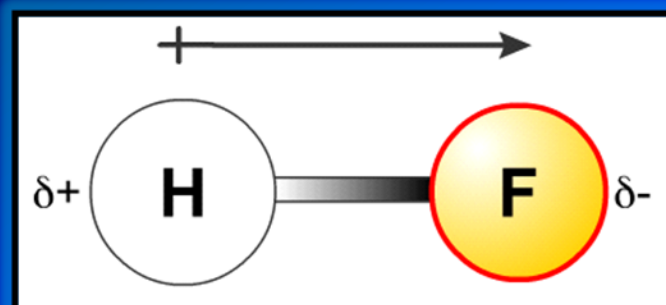
Właściwość	NaCl	CCl ₄
wiązania	jonowe	kowalencyjne
wygląd	białe kryształy	bezbarwna ciecz
temperatura topnienia (°C)	801	-23
molowe ciepło topnienia (kJ/mol)	30.2	2.5
temperatura wrzenia	1413	76.5
molowe ciepło parowania (kJ/mol)	600	30
gęstość (g/cm ³)	2.17	1.59
rozpuszczalność w wodzie	wysoka	bardzo niska
przewodnictwo elektryczne		
- w stanie stałym	słabe	słabe
- w stanie stopionym	duże	słabe

Wiązanie kowalencyjne spolaryzowane



gdzie χ - elektroujemność

Moment dipolowy cząsteczki



Cząsteczkę w której można wyróżnić biegun dodatni i ujemny nazywamy dipolem. Miarą przesunięcia ładunku jest moment dipolowy μ .

$$\mu = \delta \cdot l$$

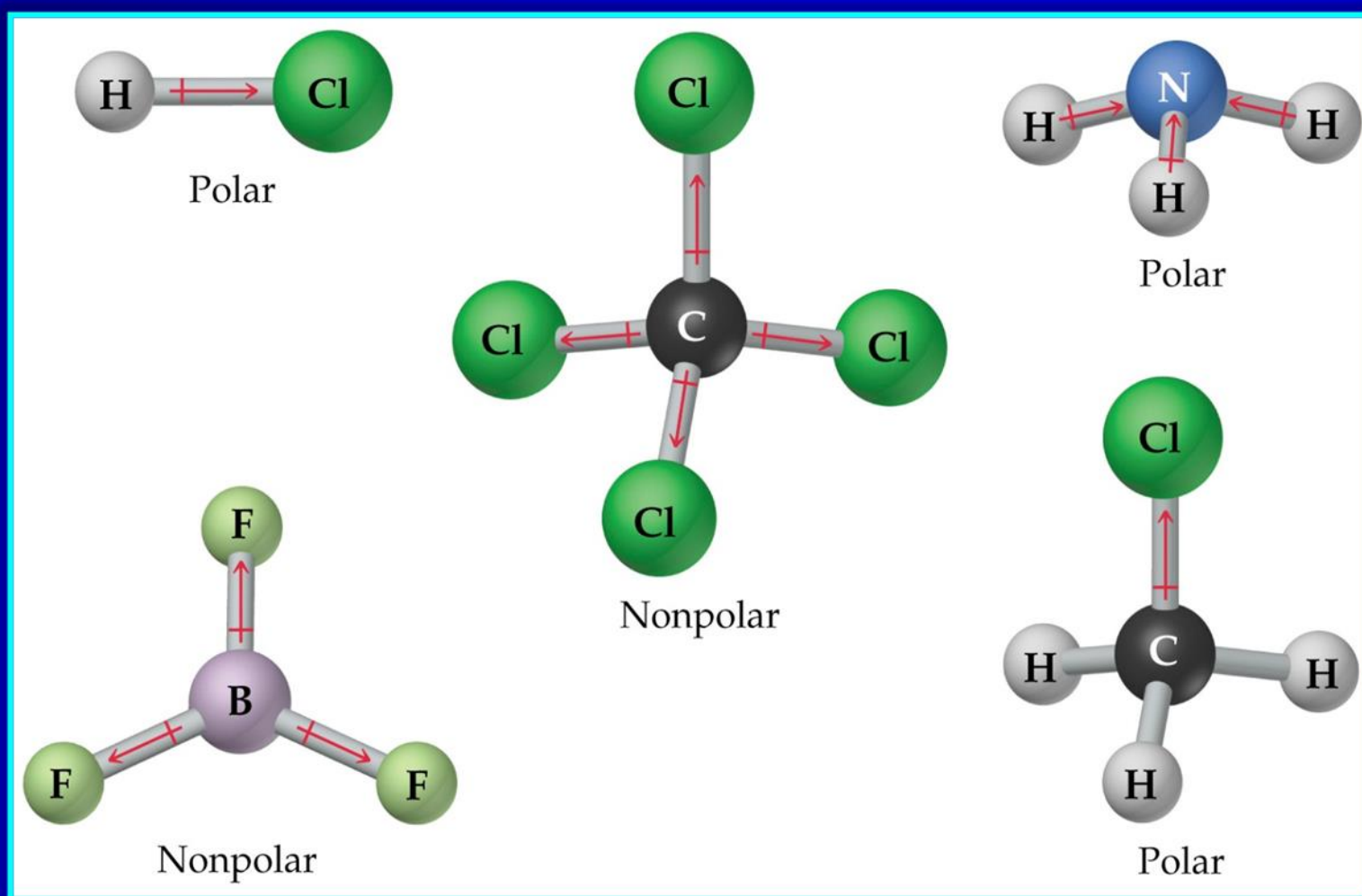
➔ Jednostkami są C·m lub D (Debaj)

$$1 \text{ D} = 3.338 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

Związek	Moment dipolowy znaleziony doświadczalnie		Długość wiązania [pm]	Iloczyn ładunku elementarnego i długości dipola		Udział charakteru jonowego [%]	Różnica elektroujemności fluorowca, x_A , i wodoru, x_H
	$\mu \cdot 10^{30} [\text{C} \cdot \text{m}]$	$\mu [\text{D}]$		$e \cdot l \cdot 10^{30} [\text{C} \cdot \text{m}]$	$e \cdot l [\text{D}]$		
HF	6,61	1,98	92	14,8	4,42	45	1,9
HCl	3,60	1,08	128	20,3	6,07	18	0,9
HBr	2,64	0,79	143	22,8	6,82	12	0,7
HI	1,27	0,38	162	25,8	7,74	5	0,4

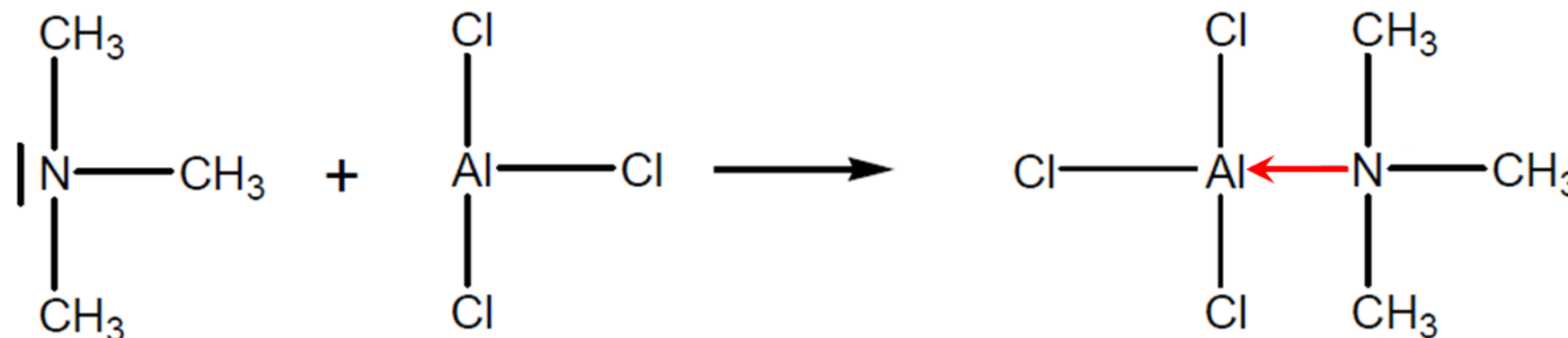
Polarność cząsteczek

Do pojawienia się momentu dipolowego – odpowiadającego za polarność cząsteczki – może prowadzić nie tylko utrata symetrii z powodu łączenia się z kilkoma różnymi atomami, ale także z powodu specyficznego typu hybrydyzacji.



Wiązanie kowalencyjne koordynacyjne

Wiązanie koordynacyjne jest szczególnym przypadkiem wiązania typu kowalencyjnego. Polega na utworzeniu wspólnej pary elektronowej z elektronów dostarczonych przez jeden z atomów (tzw. **donor**). Drugi z atomów wiązanych w cząsteczkę (tzw. **akceptor**), uzupełnia własną powłokę walencyjną elektronami donora. Warunkiem koniecznym do powstania wiązania koordynacyjnego jest zderzenie drobiny posiadającej wolną parę elektronową z drobiną mającą lukę elektronową lub wolny orbital na walencyjnej powłoce elektronowej.



Wiązanie koordynacyjne będzie szerzej omówione wraz z zagadnieniami budowy związków kompleksowych.

Wzory strukturalne Lewisa

Wzory Lewisa budowane są z elementów strukturalnych opartych na symbolach pierwiastków i uproszczonym sposobie notacji elektronów za pomocą kropek (niesparowanych lub wolnych par elektronowych) lub kresek (par elektronowych wiążących).

Element	Electron Configuration	Lewis Symbol	Element	Electron Configuration	Lewis Symbol
Li	[He]2s ¹	Li·	Na	[Ne]3s ¹	Na·
Be	[He]2s ²	·Be·	Mg	[Ne]3s ²	·Mg·
B	[He]2s ² 2p ¹	·B·	Al	[Ne]3s ² 3p ¹	·Al·
C	[He]2s ² 2p ²	·C·	Si	[Ne]3s ² 3p ²	·Si·
N	[He]2s ² 2p ³	·N·	P	[Ne]3s ² 3p ³	·P·
O	[He]2s ² 2p ⁴	·O·	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	·S·
F	[He]2s ² 2p ⁵	·F·	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	·Cl·
Ne	[He]2s ² 2p ⁶	·Ne·	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	·Ar·

Zasady tworzenia wzorów Lewisa

- Narysuj szkielet struktury pokazujący, które atomy są połączone z którymi. Umieść atom najmniej elektroujemny w centrum struktury.
- Policz całkowitą liczbę elektronów walencyjnych. Dla jonów ujemnych dodaj po 1 elektron na każdy ładunek ujemny. Dla jonów dodatnich odejmij po 1 elektrone na każdy ładunek dodatni.
- Uzupełnij elektrony do oktetu na wszystkich atomach z wyjątkiem wodoru.
- Jeśli struktura zawiera zbyt wiele elektronów utwórz wiązania wielokrotne z atomem centralnym.

Wzór Lewisa dla cząsteczki NF₃

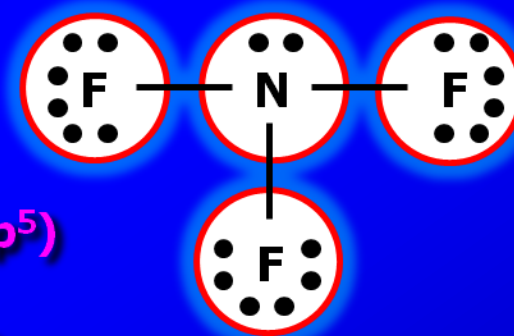
krok 1 – N jest mniej elektroujemny niż F, ustaw N w centrum

krok 2 – policz elektrony walencyjne N - 5 (2s²2p³) i F - 7 (2s²2p⁵)

$$5 + (3 \times 7) = 26 \text{ elektronów walencyjnych}$$

krok 3 – narysuj pojedyncze wiązania pomiędzy atomami N i F. Uzupełnij do oktetu powłoki walencyjne pozostałych atomów.

krok 4 – Sprawdź czy liczba elektronów w strukturze jest równa sumie elektronów walencyjnych



$$3 \text{ wiązania pojedyncze } (3 \times 2) + 10 \text{ par elektronowych } (10 \times 2) = 26 \text{ elektronów}$$

Wzór Lewisa dla jonu węglanowego

jon węglanowy – CO_3^{2-}

krok 1 – C jest mniej elektroujemny niż O, ustaw C w centrum

krok 2 – policz elektrony walencyjne C - 4 ($2s^2 2p^2$) i O - 6 ($2s^2 2p^4$)

ładunek jonu (-2) – $2e^-$

$4 + (3 \times 6) + 2 = 24$ elektrony walencyjne

krok 3 i 4 – narysuj pojedyncze wiązania pomiędzy atomami C i O.

Uzupełnij oktety elektronowe na atomach C i O

oraz sprawdź liczbę e^- .

3 wiązania pojedyncze (3×2) + 10 wolnych par (10×2) = 26 elektronów

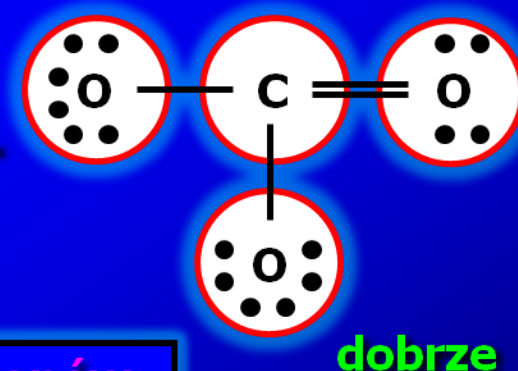
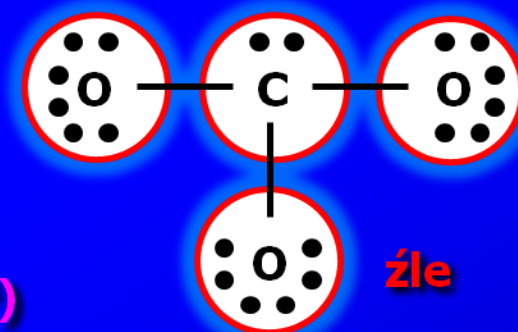
krok 5 – za dużo elektronów, utwórz wiązanie podwójne i sprawdź ponownie liczbę e^- .

2 wiązania pojedyncze (2×2) = 4

1 wiązanie podwójne (1×4) = 4

8 wolnych par (8×2) = 16

suma = 24



Ładunek formalny atomu

Formalnym ładunkiem atomu jest różnica między ilością elektronów walencyjnych izolowanego atomu a ilością elektronów przypisanych do danego atomu we wzorze Lewisa.

$$\begin{array}{l} \text{ładunek} \\ \text{formalny atomu} \\ \text{we wzorze} \\ \text{Lewisa} \end{array} = \begin{array}{l} \text{liczba} \\ \text{elektronów} \\ \text{walencyjnych} \\ \text{w wolnym atomie} \end{array} - \begin{array}{l} \text{liczba} \\ \text{elektronów} \\ \text{niewiążących} \end{array} - \frac{1}{2} \left(\begin{array}{l} \text{całkowita liczba} \\ \text{elektronów} \\ \text{wiążących} \end{array} \right)$$

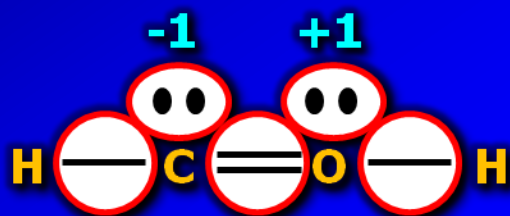
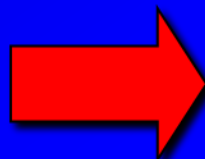
Suma ładunków formalnych wszystkich atomów w cząsteczce lub jonie musi być równa całkowitemu ładunkowi cząsteczki lub jonu.

- Jeżeli dla danego związku można rozpisać kilka struktur Lewisa, to preferowana jest ta o mniejszym ładunku formalnym.
- Jeżeli dwie struktury Lewisa różnią się lokalizacją ładunku formalnego, to preferowana jest ta gdzie ładunek bardziej ujemny zlokalizowany jest na atomie bardziej elektroujemnym.

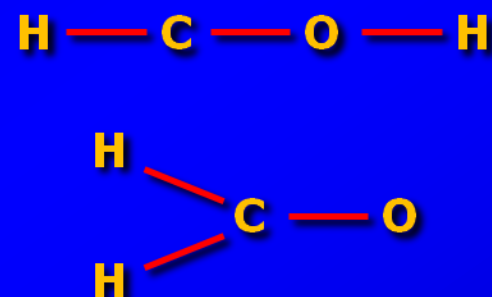
Wzór Lewisa dla formaldehydu (1)

Formaldehyd – CH₂O

Możliwe są dwie struktury wyjściowe o tym samym wzorze sumarycznym



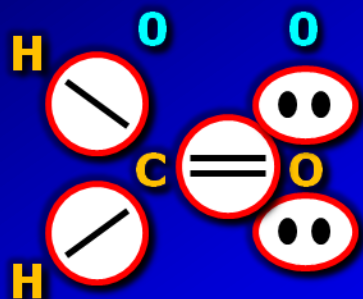
$$\begin{array}{r}
 \text{C} - 4 e^- \\
 \text{O} - 6 e^- \\
 2\text{H} - 2 \times 1 e^- \\
 \hline
 12 e^-
 \end{array}$$



ładunek formalny na C = $4 - 2 - \frac{1}{2} \times 6 = -1$

ładunek formalny na O = $6 - 2 - \frac{1}{2} \times 6 = +1$

$$\begin{array}{r}
 2 \text{ wiązania pojedyncze } (2 \times 2) = 4 \\
 1 \text{ wiązanie podwójne } (1 \times 4) = 4 \\
 2 \text{ wolne pary } (2 \times 2) = 4 \\
 \hline
 \text{suma} = 12
 \end{array}$$

Wzór Lewisa dla formaldehydu (2)

$$\begin{array}{r}
 \text{C} - 4 e^- \\
 \text{O} - 6 e^- \\
 2\text{H} - 2 \times 1 e^- \\
 \hline
 12 e^-
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 2 \text{ wiązania pojedyncze } (2 \times 2) = 4 \\
 1 \text{ wiązanie podwójne } (1 \times 4) = 4 \\
 2 \text{ wolne pary } (2 \times 2) = 4 \\
 \hline
 \text{suma} = 12
 \end{array}$$

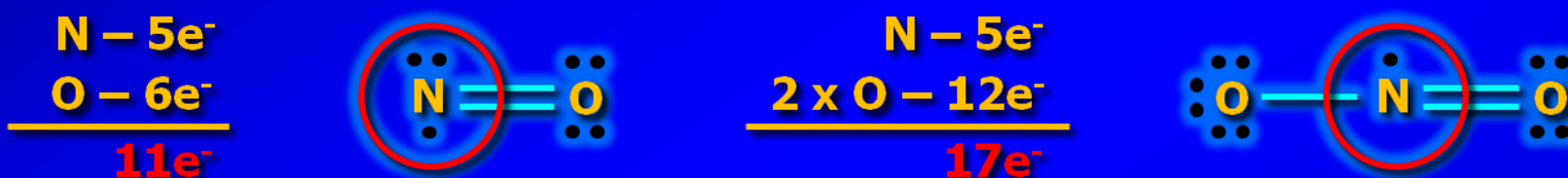
$$\begin{array}{l}
 \text{ładunek} \\
 \text{formalny} \\
 \text{na C}
 \end{array}
 = 4 - 0 - \frac{1}{2} \times 8 = 0$$

$$\begin{array}{l}
 \text{ładunek} \\
 \text{formalny} \\
 \text{na O}
 \end{array}
 = 6 - 4 - \frac{1}{2} \times 4 = 0$$

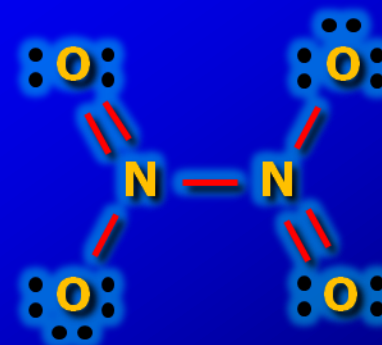
druga struktura
będzie preferowana

Atomy centralne o liczbie elektronów mniejszej od 8

Należą do nich między innymi atomy Be (np. BeH_2 , BeCl_2); B i Al (np. BF_3 , AlCl_3 , BCl_3 , związki te są tzw. kwasami Lewisa i bardzo chętnie pełnią rolę biorcy pary elektronów w związkach koordynacyjnych), a także niektóre tlenki azotu.



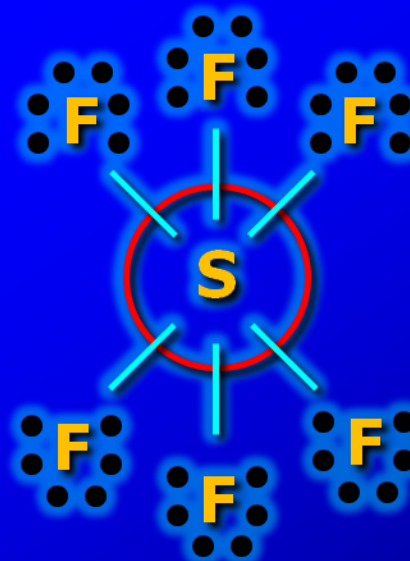
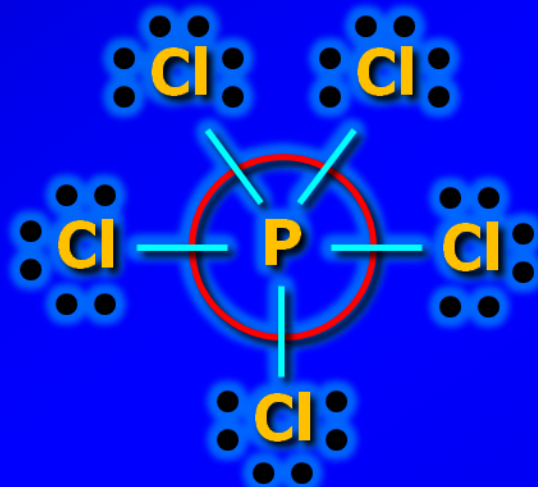
Cząsteczki z jednym niesparowanym elektronem (rodniki) często starają się uzyskać trwalszą konfigurację walencyjną w wyniku dimeryzacji.



Atomy centralne o liczbie elektronów większej od 8

Najlepszym przykładem są tu związki fosforu (P), siarki (S) i ksenonu (Xe):

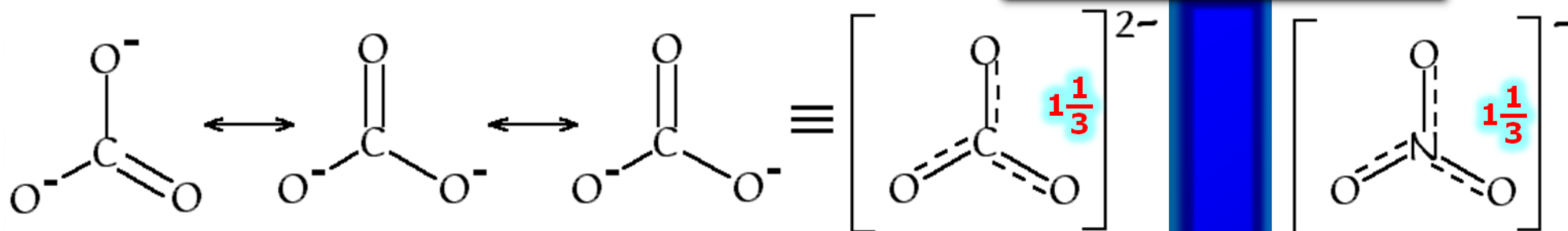
- P – 8 lub 10 elektronów
- S – 8, 10 lub 12 elektronów
- Xe – 8, 10 lub 12 elektronów



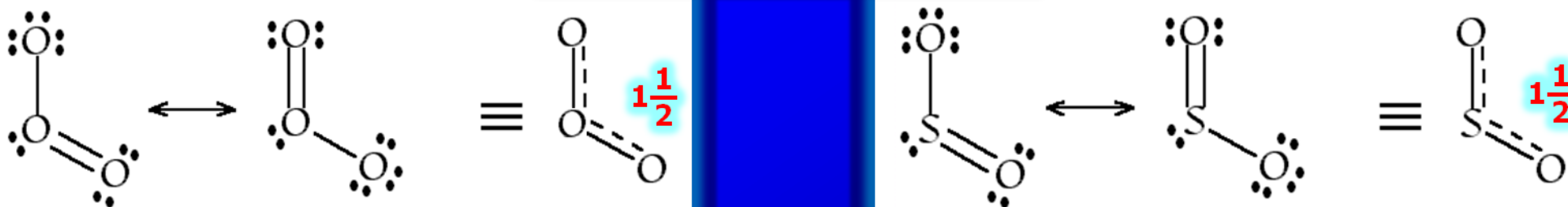
Struktury rezonansowe

Jeśli dla danego związku lub jonu można rozpisać więcej niż jedną strukturę Lewisa o tym samym prawdopodobieństwie, wtedy występuje zjawisko rezonansu wiązań.

jony izoelektronowe

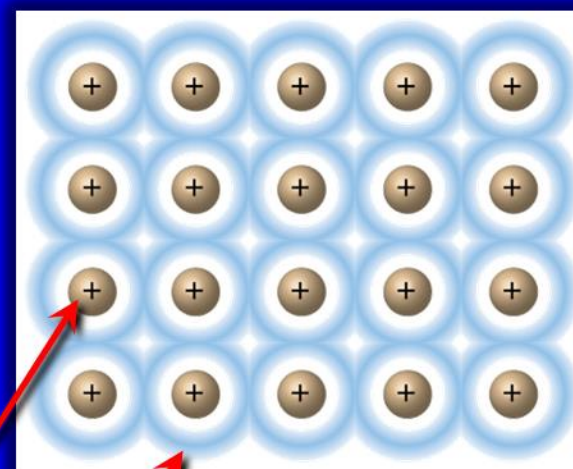


związki izoelektronowe



Wiązanie metaliczne

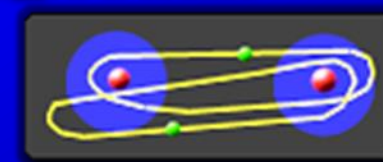
Elektrony walencyjne poruszają się prawie swobodnie pomiędzy dodatnimi jonami, ekranując w ten sposób ładunek dodatnich rdzeni jonowych. Wypadkowe przyciąganie między elektronami i jonami stanowi **wiązanie metaliczne**. Im lepsze ekranowanie, im więcej elektronów, tym lepiej – silniejsze wiązanie.



Elektrony walencyjne w sodzie



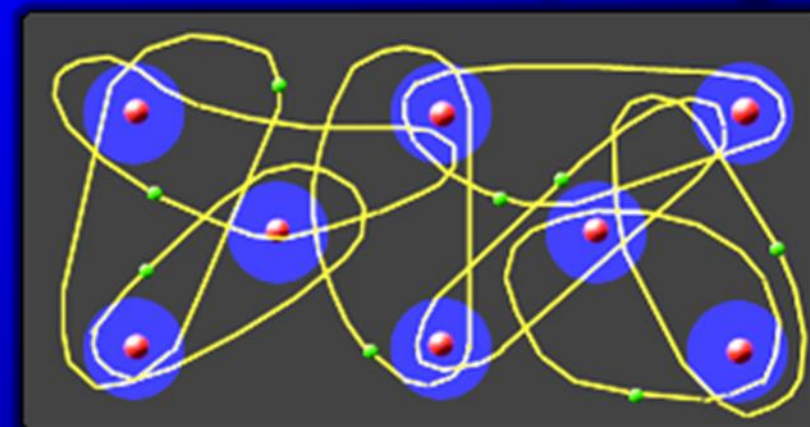
atom sodu



cząsteczka Na_2

kation metalu

„plazma elektronowa”



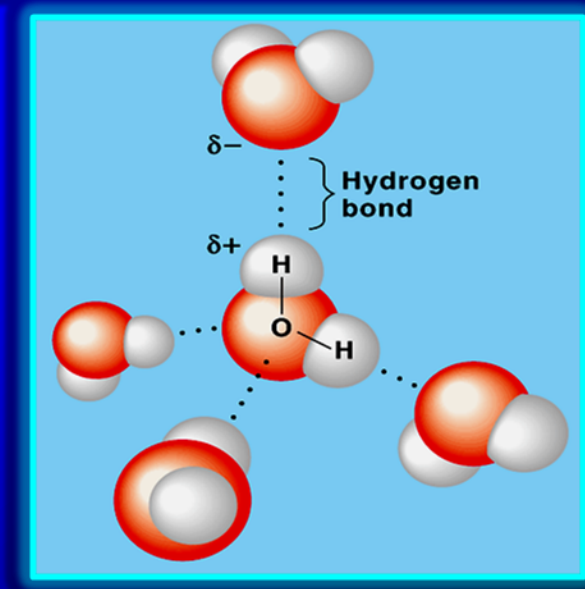
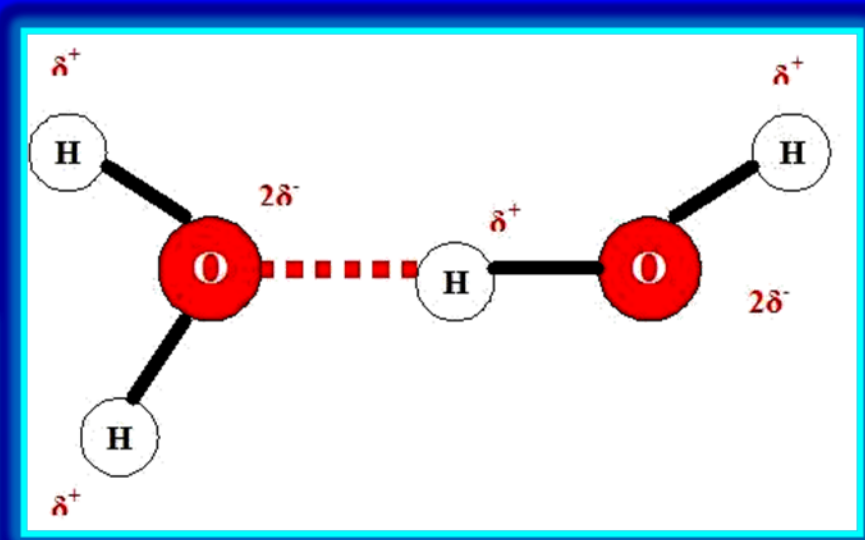
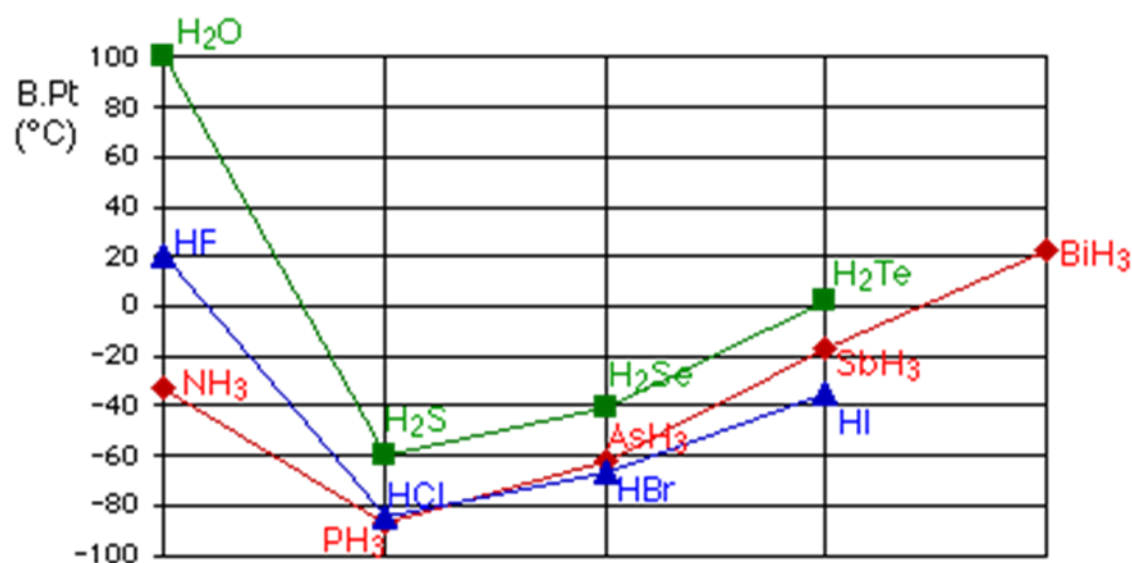
kryształ sodu

Cechy wiązania metalicznego

- Wiązanie jest bezkierunkowe. Im więcej elektronów uczestniczy w tworzeniu wiązania, tym lepiej.
- Duża gęstość upakowania.
- Wielokierunkowe oddziaływania prowadzą do tworzenia struktur krystalicznych.
- Duże przewodnictwo elektryczne i cieplne.
- Łatwo wytworzyć dyslokacje co ma wpływ na właściwości mechaniczne.

Wiązanie wodorowe

**Temperatury wrzenia połączeń
pierwiastków V, VI i VII grupy z wodorem**



Właściwości wiązania wodorowego

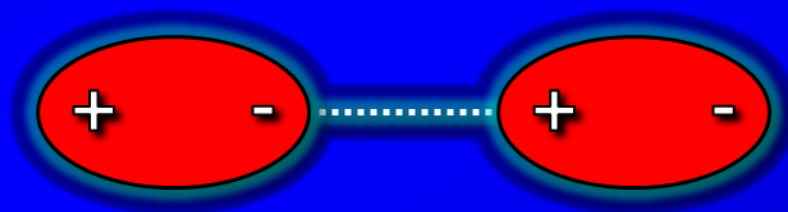
- Jest to wiązanie o niskiej energii, równej najczęściej około 1/10 energii wiązań kowalencyjnych.

Wiązanie wodorowe	Energia (kJ/mol)
O–H...O	12,5 – 33,4
O–H...N	16,7 – 29,3
N–H...O	12,5 – 16,7
N–H...N	5,4 – 20,9
F–H...F	20,9 – 33,4

- Może występować nie tylko między cząsteczkami ale także w obrębie tej samej cząsteczki – często wielokrotnie (np. białka, DNA).

Wiązania van der Waalsa

Siły (wiązania) van der Waalsa są wynikiem wzajemnego oddziaływania elektronów i jąder w cząsteczkach. Polegają one na przyciąganiu się szybkozmiennych albo inaczej falujących dipoli. W wyniku ruchu elektronów walencyjnych gęstość ładunku ujemnego na zewnętrznej powłoce atomów ulega szybkim fluktuacjom wzbudzając podobną fluktuację w powłoce walencyjnej sąsiednich atomów. Powstają szybkozmiennie dipole, które wzajemnie przyciągają się zwiększając, w miarę zbliżania się, wzajemną polaryzację elektronową.



Za promień van der Waalsa uznaje się minimalną odległość na którą mogą zbliżyć się atomy, bez wytworzenia wiązania chemicznego. Promień ten jest zazwyczaj 25% do 50% większy od promienia kowalencyjnego.

Moc wiązań van der Waalsa

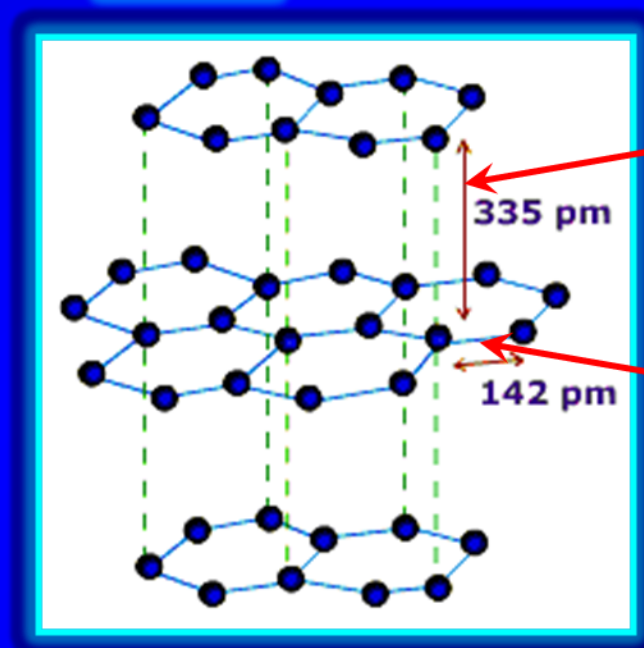
Energię oddziaływania van der Waalsa można przedstawić równaniem:

$$E = \text{const} \cdot 1/r^6$$

Odległości międzyatomowe oddziaływań van der Waalsa

Wiązanie	średnia (Å)	minimalna (Å)
C - - C	3,2	3,0
C - - O	2,8	2,7
C - - N	2,9	2,8
C - - H	2,4	2,2
O - - O	2,8	2,7
O - - N	2,7	2,6
O - - H	2,4	2,2
N - - N	2,7	2,6
N - - H	2,4	2,2
H - - H	2,0	1,9

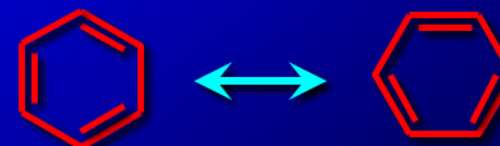
grafit



wiązanie
van der Waalsa

wiązanie
kowalencyjne
– rząd 1½

wiązanie	długość (Å)
C - C	1,54
C = C	1,34





**ZWIĄZKI
CHEMICZNE**

**PODSTAWY
TERMODYNAMIKI
I WIAZANIA
CHEMICZNE**

**Andrzej
Szymański**