

# Chemia

## Wydział SiMR, kierunek IPEiH

### I rok I stopnia studiów, semestr I

dr hab. inż. Leszek Niedzicki

## Sprawy organizacyjne

- 30 godzin wykładu
- Dwa zaliczenia – na ósmym i na ostatnim wykładzie (można mieć jedną kartkę ze wzorami)
- Poprawa (jeśli będzie potrzebna) w sesji
- Prowadzący:  
dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Wydział Chemiczny, Gmach Chemii (Noakowskiego 3), p. 346  
(metody kontaktu i terminy konsultacji są na stronie www)

telefon: 22 234 7421

email: leszek.niedzicki@pw.edu.pl

strona: lniedzicki.ch.pw.edu.pl

2

## Plan wykładu

- I. **Chemia ogólna:** budowa atomu, teoria wiązań, klasyfikacja pierwiastków, podstawowe definicje i prawa chemiczne, reakcje red-ox i ac-bas, chemia roztworów wodnych, związki nieorganiczne i ich reakcje.
- II. **Elektrochemia:** dysocjacja elektrolityczna, ogniwa elektrochemiczne, elektroliza.
- III. **Chemia fizyczna:** rodzaje reakcji chemicznych - równowagi, kinetyka, szybkość, rola katalizatora; podstawy termodynamiki chemicznej, funkcje stanu, trzy zasady termodynamiki, termochemia.
- IV. **Chemia organiczna:** klasyfikacja związków organicznych, grupy funkcyjne, sposoby otrzymywania i reakcje. Podstawowe informacje na temat grup związków: węglowodory + chlorowcopochodne, alkohole, estry/epoksydy, aldehydy, ketony, kwasy, estry, aminy, aminokwasy, węglowodany i polimery.
- V. **Procesy przemysłowe:** przeróbka ropy naftowej, produkcja polimerów, procesy spalania i prażenia; podstawy bilansu cieplnego i materiałowego, inne wysokotonażowe i/lub specjalistyczne procesy.

3

## Bibliografia

Książki polecane, ale nieobowiązkowe. Polecane dla uzupełnienia wiedzy, powtórzenia materiału, wyjaśnienia teorii w inny sposób. Do zaliczenia wystarczy opanowanie wiedzy przedstawionej na wykładach.

1. J. Minczewski, Z. Marczenko – „Chemia Analityczna” (tom 1 i 2)
2. Z. Gontarz – „Związki tlenowe pierwiastków bloku sp”
3. W. Ufnalski – „Wprowadzenie do termodynamiki chemicznej”
4. W. Ufnalski – „Elementy Elektrochemii”
5. D. Buza, W. Sas, P. Szczeciński – „Chemia Organiczna. Kurs podstawowy”
6. praca zbiorowa pod red. K. Schmidta-Szałowskiego – „Podstawy technologii chemicznej. Bilanse procesów technologicznych”
7. E. Grzywa, J. Molenda – „Technologie podstawowych syntez organicznych” (tom 1 i 2)

4

## Chemia ogólna

### z elementami chemii nieorganicznej

## Czym jest chemia

- Chemia jest nauką o atomach i ich połączeniach między sobą;
- Połączenia te mogą być silne lub słabe – słabsze mogą ulegać rozerwaniu a następnie atomy mają możliwość utworzenia np. innych, silniejszych połączeń;
- Połączenia między atomami nazywamy wiązaniami;
- Aby wiedzieć, kiedy atomy mogą wiązać się między sobą oraz czym się różnią od siebie, trzeba poznać ich strukturę.

5

6

## Budowa atomu

- **Jądro** składa się z neutronów i protonów (nukleonów);
- **Proton** – cząstka z jednostkowym ładunkiem dodatnim
- **Neutron** – cząstka bez ładunku;
- Jądro musi zawierać obydwa typy cząstek, dzięki temu protony nie odpychają się od siebie (neutrony je rozdzielają) – a siły jądrowe (oddziaływania silne między nukleonami – siły utrzymujące spójność jądra) są silniejsze
- Jądro ma ładunek dodatni – taki jak suma ładunków zgromadzonych w nim protonów;
- Jądra są nietrwałe – to tylko kwestia czasu...

7

## Budowa atomu

- Suma mas neutronów i protonów tworzących jądro jest mniejsza niż masa jądra. Różnica to energia wiązania jądra.
- Energia wiązania jądra na jeden nukleon jest największa w przypadku jąder o masach w zakresie 50-90. W pozostałych jądrach jest ona mniejsza (są one słabiej związane).
- Najlepszym stabilizatorem jądra jest chmura elektronów wokół niego.

8

## Budowa atomu

- Izotopy pierwiastka to jądra o różnej masie i tej samej ilości protonów. Różnią się więc tylko ilością neutronów. Różne pierwiastki mają różne ilości izotopów.
- Tylko 220 izotopów jest naprawdę stabilnych - reszta nie (największym trwałym izotopem jest ołów-208).
- Różne izotopy mają w większości te same właściwości, ale występują z różną częstotliwością. Dlatego masy pierwiastków nie są całkowite – są średnimi ważonymi masami izotopów.

9

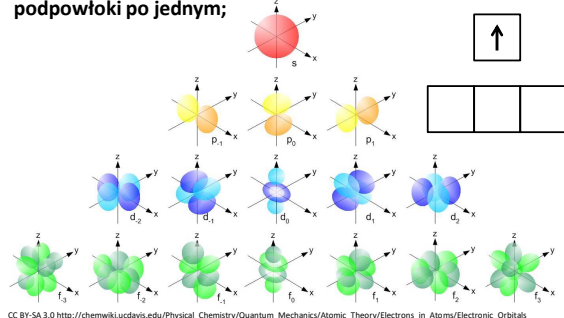
## Budowa atomu

- Atom ma wielkość rzędu  $10^{-10}$  m (1 Å)
- Jądro ma wielkość rzędu  $10^{-15}$  m (1 fm), ale ok. 99,95% masy atomu;
- Reszta to chmura elektronów, które ważą ok. 0,05% masy atomu;
- **Elektrony** mają pojedynczy ładunek ujemny i jest ich tyle samo co protonów w jądrze tego atomu;
- Ilość protonów decyduje o tym, jakim **pierwiastkiem** jest atom;
- Ilość neutronów decyduje o trwałości jądra (który **izotop** danego pierwiastka);
- To elektrony decydują o **możliwości wiązania się** atomów ze sobą.

10

## Orbitale atomowe

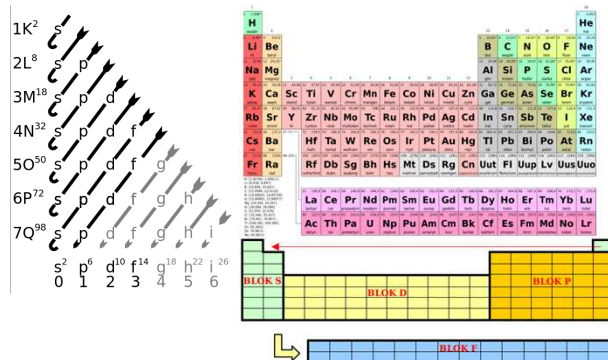
- Maksymalnie 2 elektrony na orbital;
- Najpierw elektrony zapełniają wszystkie orbitale danej podpowłoki po jednym;



CC BY-SA 3.0 [http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical\\_Chemistry/Quantum\\_Mechanics/Atomic\\_Theory/Electrons\\_in\\_Atoms/Electronic\\_Orbitals](http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Quantum_Mechanics/Atomic_Theory/Electrons_in_Atoms/Electronic_Orbitals)

11

## Orbitale atomowe



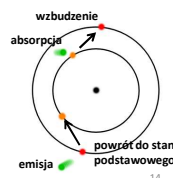
12

## Energia elektronów

- Rzeczywista kolejność zapełniania podpowłok (3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s) różni się od teoretycznej (3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d). Dla elektronów najważniejsze jest dążenie do jak najmniejszej energii. Niższe podpowłoki z wyższych powłok są korzystniejsze energetycznie (elektron na nich ma niższą energię) niż wyższe podpowłoki z niższych powłok.
- Energia elektronów na danej podpowłoce danego atomu jest ściśle określona. Elektron nie może mieć „nierównej” energii. Przejście między (pod)powłokami odbywa się poprzez przyjęcie lub oddanie dokładnie takiej energii, jaka wynika z różnicy energetycznej między powłokami. Jest też możliwość „wybicia” elektronu z powłok atomu – potrzebna jest do tego bardzo duża energia.

## Energia elektronów

- Powyższy fakt wykorzystywany jest do identyfikacji pierwiastków. Pochłanianie energii o konkretnej wartości (w formie np. fotonów) świadczy o obecności danego pierwiastka (np. pochłanianie energii równą przejściu elektronu walencyjnego na poziom wyższy). Tak samo po wzbudzeniu atomu (nadmiar energii) można obserwować emisję energii, gdy elektron wraca do swojego stanu podstawowego.



## Energia elektronów

- Większość elektronów jest niezbędnych do stabilizacji jądra atomowego – zajmują wszystkie orbitale i warstwy od wewnątrz i są równomiernie (symetrycznie) rozłożone wokół jądra.
- Elektrony na najbardziej zewnętrznej powłoce elektronowej – powłoce walencyjnej - nie wpływają tak mocno na stabilizację jądra. Mogą być współdzielone z innymi atomami. Atom może również na taką powłokę przyjąć elektrony z zewnątrz (od innych atomów).

## Elektrony walencyjne

- Zależnie od tego, który orbital jest zajęty jako najbardziej zewnętrzny, atomy mają różne możliwości tworzenia wiązań (dążą do posiadania pełnej zewnętrznej powłoki elektronowej):
- Pierwiastki bloku s mogą być kationami +1 lub +2
- bloku p mogą posiadać ładunek pomiędzy +1 i +7 lub pomiędzy -1 i -3
- bloku d mogą posiadać ładunek pomiędzy +1 i +7
- bloku f mogą posiadać ładunek +2, +3 lub +4

## Zapis elektronowy

- Zapis struktury elektronowej pierwiastka oznacza: numer powłoki-symbol podpowłoki-ilość elektronów. Zapis 1s<sup>2</sup> oznacza dwa elektrony na podpowłoce s powłoki nr 1 (czyli najbardziej wewnętrznej):  $\uparrow\downarrow$
- Zapis 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>5</sup> to pełna 1. powłoka (2 elektrony na powłoce s), a na 2. powłoce pełna pierwsza podpowłoka (s) i 5 elektronów na podpowłoce p:  $\uparrow\downarrow$   $\uparrow\downarrow$   $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$

## Zapis elektronowy

- Dla uproszczenia zapisu pierwiastków z dużą ilością elektronów pomija się pełne powłoki używając symboli gazów szlachetnych (mają zawsze zapełnioną najwyższą powłokę). Dopisuje się jedynie stan ponad gaz szlachetny. He odpowiada zapisowi 1s<sup>2</sup>; Ne zastępuje 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup>, itd.
- Stan elektronowy siarki można zapisać jako: 1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sup>6</sup>, 3s<sup>2</sup>, 3p<sup>4</sup> lub jako: Ne 3s<sup>2</sup> 3p<sup>4</sup>.

## + i -

- Większość zjawisk w obrębie atomów i cząsteczek można wytłumaczyć przyciąganiem się + i -
- Większe ładunki silniej się przyciągają: im więcej elektronów w powłoce, tym mniejsza chmura elektronowa, czyli promień atomu mniejszy.  
Lit: He 2s1 - jest trzy razy większy niż fluor!  
He 2s2, 2p5;
- Jednak każda kolejna powłoka (nie podpowłoka) jest sporo większa niż poprzednia (elektrony się od siebie odpychają jako że mają taki sam znak).

19

## + i -

- Przy takim samym ładunku dodatnim (jądro) odjęcie elektronów (tworzenie kationu) powoduje zmniejszenie promienia jonu.  
Im mniej elektronów tym silniej są przyciągane przez jądro i tym mniej odpychają się od siebie nawzajem. Mogą się więc zmieścić w mniejszej objętości.
- Gdy tworzy się anion (dodanie elektronu) to promień jonu się zwiększa. Elektrony są słabiej przyciągane przez jądro, a potrzebują więcej przestrzeni, gdyż odpychają się silniej od siebie.

20

## + i -

- Tłumaczy to też, czemu bardzo duże atomy, np. lantanowce, mogą odrywać od siebie elektrony bez dążenia do pełnej podpowłoki. W tych przypadkach jest zaburzona kolejność i odrywane są elektrony z powłoki 6s i 5d (ładunek 3+). Natomiast powłoka f w miarę zapełniania dąży do 0 e<sup>-</sup>, 7 e<sup>-</sup> (wszystkie orbitale po jednym e<sup>-</sup>) lub 14 e<sup>-</sup>. Stąd europ i iterb mogą mieć również kationy 2+, a cer i terb 4+.

21

## Wiązania chemiczne

- Wiązania pomiędzy dwoma (lub więcej) atomami mogą być tworzone gdy jest to „opłacalne” dla wszystkich biorących udział w wiązaniu atomów. Atomy dążą do posiadania pełnej zewnętrznej podpowłoki elektronowej. Zależnie od stanu początkowego – czyli, w którym kierunku jest bliżej do osiągnięcia tego celu – mogą „przyjmować” (akceptor) elektrony od innych atomów lub je „oddawać” (donor) innym atomom.

22

## Wiązania chemiczne

- Dodatkowo, korzyścią dla atomów jest także spadek energii - suma energii pojedynczych atomów jest większa od energii cząsteczki  
Np. dwa atomy **litu** (każdy z 1 elektronem walencyjnym) oddadzą swój elektron atomowi **tłenu** (który w stanie podstawowym ma 6 elektronów walencyjnych - 2s2, 2p4), sprawiając, że będzie miał ich 8 (pełne powłoki 2s i 2p). Atomy litu będą miały wtedy pełną podpowłokę 1s.

23

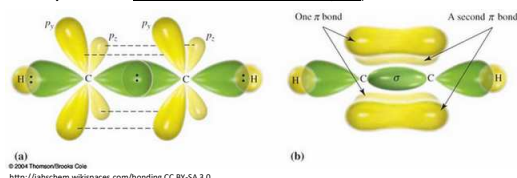
## Energia wiązań

- Wiązania chemiczne mają różną energię - wśród popularniejszych rozróżniamy wiązania:
  - **jonowe** - oddziaływania elektrostatyczne między dwoma jonami powstałymi w wyniku przeniesienia elektronu;
  - **kowalencyjne** - wiązanie tworzy się poprzez równy wkład elektronów od obu atomów o zbliżonej elektroujemności;
  - **koordynacyjne** - wszystkie elektrony w wiązaniu pochodzą od jednego atomu.

24

## Energia wiązań

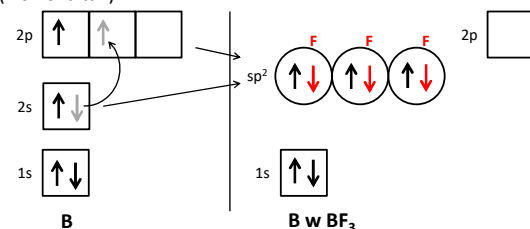
- Energia wiązania między dwoma identycznymi atomami (w identycznej cząsteczce) będzie zawsze taka sama. Wykorzystuje się to w technikach analitycznych do identyfikacji związków (oddziaływania z orbitalami molekularnymi).



25

## Hybrydyzacja

- Orbitale zhybrydowane mają nieco niższą energię sumarycznie niż pojedyncze składowe. To tłumaczy, czemu nie wszystkie cząsteczki zachowują zasadę wypełnienia podpowłok ( $BF_3$ ). Tłumaczy również kształt wielu cząsteczek (i ich orbitali).

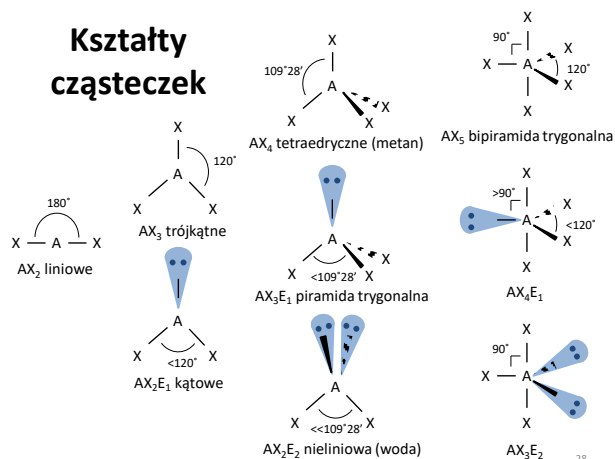


26

## Kształty cząsteczek

- Wynikają z odpychania się od siebie elektronów – wiązania „wychodzące” z jednego atomu starają się być możliwie najdalej od siebie. Wolne pary elektronów mają większą zdolność odpychania niż wiązania, ze względu na brak ładunku dodatniego (jądra) w tym kierunku.

### Kształty cząsteczek

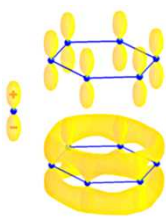
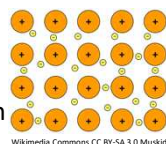


27

28

## Wiązania chemiczne

- Innym rodzajem wiązania jest uwspólnianie elektronów tak jak to ma miejsce w **wiązaniach metalicznych**. Wszystkie atomy biorące udział w takim wiązaniu są jakby kationami (oddają elektron) i w ramach grupy atomów elektrony przepływają swobodnie.
- Jeszcze innym wiązaniem są wiązania wieloelektronowe, najpopularniejszym przykładem są wiązania **zdelokalizowane** w organicznych związkach aromatycznych.



29

## Wiązanie wodorowe

- Wodór bez elektronu posiada ładunek dodatni skumulowany w małej objętości (nie rozpraszany na neutrony);
- W cząsteczkach w których wodór oddaje swój elektron atomom silnie przyciągającym elektrony (np. tlen, azot, fluor) jego elektron (choć formalnie uwspólniony) jest „bliżej” drugiego atomu;

30

## Wiązanie wodorowe

- Wodór szuka ładunków ujemnych z innych źródeł niż wiązanie – ciągnie go do wolnych par elektronowych innych atomów (tlenu, azotu, fluoru, itd.) tworząc słabe „wiązania” z innymi cząsteczkami lub wewnątrz jednej większej cząsteczki. Oczywiście działa to także w drugą stronę, tzn. silne ładunki ujemne szukają ładunków dodatnich. Np. pary elektronowe tlenu szukają wodorów.
- Te bardzo słabe wiązania są silne przez ich ilość – dzięki temu woda jest ciekała a nie gazowa (jak by wynikało z jej analogów), lód jest bardzo twardy, a DNA, białka i część polimerów działa głównie dzięki istnieniu tych wiązań.

31

## Stabilność drobin

- Jony, atomy czy cząsteczki są stabilne, jeśli wszystkie atomy danej drobin posiadają wypełnione zewnętrzne powłoki, np.:
- Atomy: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
- Cząsteczki homordzeniowe: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>...
- Aniony jednordzeniowe: F<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>...
- Kationy jednordzeniowe: Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>...
- Drobin wielordzeniowe: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CN<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>... i analogicznie większe cząsteczki.

32

## Klasyfikacja pierwiastków

- **metale / półmetale / niemetale**
  - metale mogą tworzyć struktury krystaliczne lub amorficzne, które zawierają wolne elektrony (wiązania metaliczne)
- **metale: alkaliczne / przejściowe / ziem rzadkich / aktywnowce**
  - ze względu na orbital walencyjny / występowanie / właściwości
- **gaz / ciecz / ciało stałe (w temperaturze pokojowej)**
  - stan skupienia, pochodna struktury chmury elektronowej (różne upakowanie w przestrzeni powiązanych atomów)

33

## Alotropia

- Jeśli atomy jednego pierwiastka tworzą wiązania między sobą (tlen, węgiel), to zdarza się, że mogą to robić na kilka sposobów. Musi być przy tym zachowany warunek osiągnięcia przez wszystkie atomy kompletu elektronów na ostatniej powłóce. W zależności od struktury mogą znacząco różnić się własnościami.

Przykłady:

- tlen: O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> (ozon, nietrwały)
- węgiel: grafit (powierzchnie łączone), diament (struktura przestrzenna), fulereny, nanorurki, grafen, itd.
- siarka: pierścienie – ponad ośmiocłonowe, S<sub>8</sub> (rombooidalna i jednoskośna), S<sub>6</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>, łańcuchy (siarka plastyczna), itd.
- fosfor: biały (tetraedry P<sub>4</sub>), czerwony (nieregularny łańcuch), fioletowy (łańcuch P<sub>4</sub>), czarny (płaskie warstwy).

34

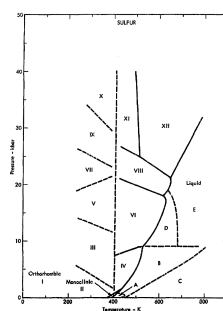
## Różne formy substancji

- Wszystkie związki (przykładem będzie woda), oprócz zmian stanu skupienia wynikających ze zmian temperatury (lód-woda-para wodna) mogą posiadać różne formy w ramach jednej fazy (kilkanaście odmian lodu). Różnorodność struktury ciał stałych zależy od warunków ich tworzenia (szybkość zamarzania, ciśnienie, ew. obecność innych związków). Tworzenie się różnych struktur dla tego samego związku wynika z układu elektronów w atomach tworzących ten związek, chociaż są to dalekie konsekwencje (nie bezpośrednie).
- Szkło od kwarcu i piasku (w rozumieniu półkrystalicznej krzemionki) różni się szybkością stygnięcia i początkową temperaturą (ten sam związek – SiO<sub>2</sub>).

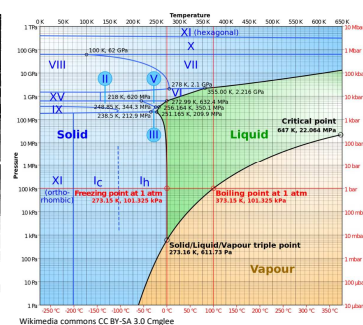
35

## Różne formy substancji

Diagram fazowy siarki



i wody



Wikimedia commons CC BY-SA 3.0 Cmglee

36