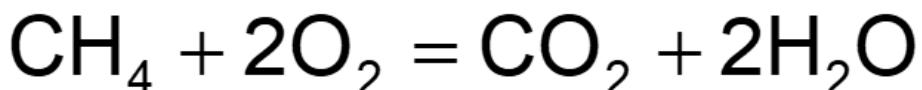


# Odpowiedzi do zagadnień

## Chemia ogólna

Równanie reakcji chemicznej i jego interpretacja na poziomie cząsteczkowym i makroskopowym. Klasyfikacja reakcji chemicznych według: schematu reakcji, rodzaju reagentów, efektu energetycznego, składu fazowego reagentów, odwracalności reakcji, wymiany elektronów.

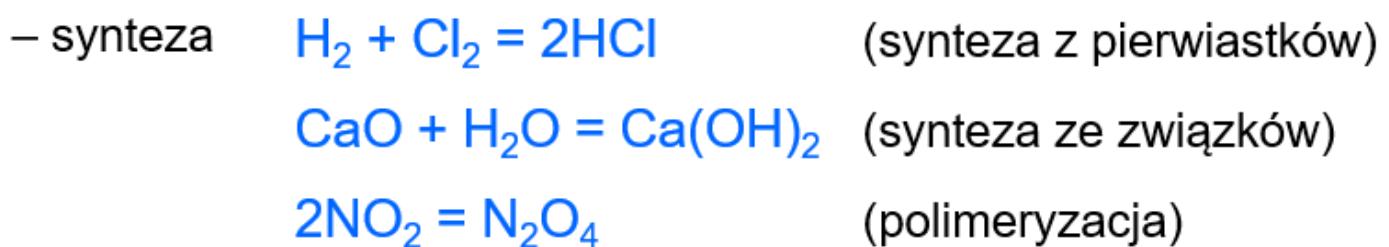


### INTERPRETACJA (odczytanie) równania reakcji

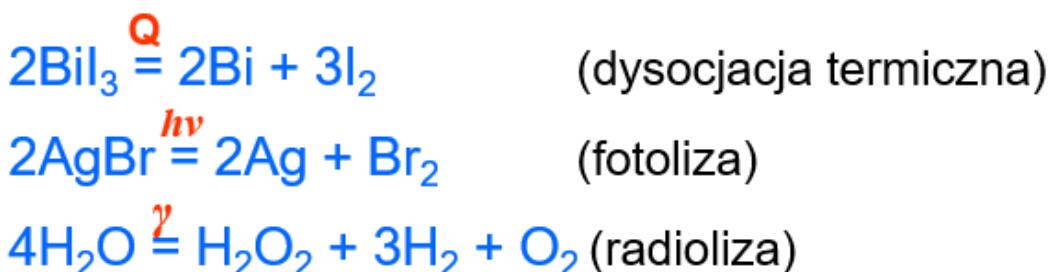
- na poziomie cząsteczkowym:  
"Jedna cząsteczka metanu reaguje z dwiema cząsteczkami tlenu dając cząsteczkę ditlenku węgla i dwie cząsteczki wody"
- na poziomie makroskopowym:  
"Jeżeli jeden mol metanu przereaguje z dwoma molami tlenu to powstanie jeden mol ditlenku węgla i dwa mole wody"

Klasyfikacja reakcji chemicznych według:

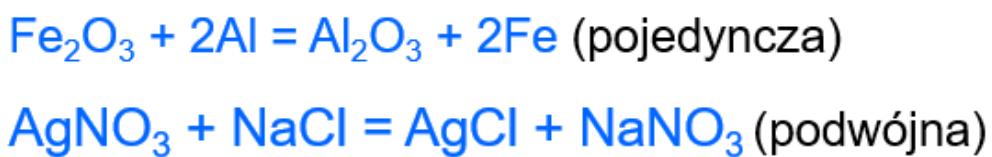
- schematu reakcji
  - synteza
  - analiza
  - wymiana



– analiza, rozkład



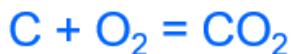
– wymiana



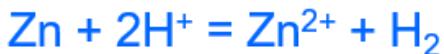
- rodzaju reagentów

- cząsteczkowa
- jonowa
- rodnikowa

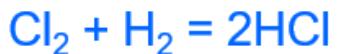
– reakcja CZĄSTECZKOWA (reagują obojętne cząsteczki, atomy))



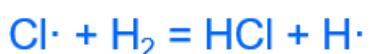
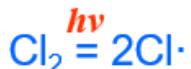
– reakcja JONOWA (wszystkie lub niektóre reagenty są jonami)



– reakcja RODNIKOWA (bardzo aktywne atomy lub grupy atomów mające niesparowane elektrony)



Mechanizm rodnikowy reakcji łańcuchowej



**X· – rodnik**

Reakcje kończące łańcuch



- efekt energetyczny
  - egzotermiczna
  - endotermiczna

– reakcja EGZOTERMICZNA (wydzielanie ciepła)



– reakcja ENDOTERMICZNA (pochłanianie ciepła)



- składu fazowego reagentów

- homogeniczna
  - heterogeniczna

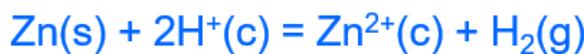
– reakcja HOMOGENICZNA – wszystkie substraty i produkty znajdują się w tej samej **fazie**

FAZA – jednorodna część układu oddzielona powierzchnią graniczną

(s) – faza stała  
(c) – faza ciekła  
(g) – faza gazowa



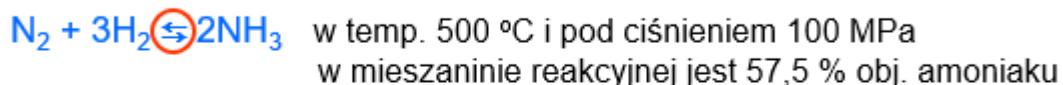
– reakcja HETEROGENICZNA – co najmniej dwa reagenty znajdują się w różnych fazach



- odwracalności reakcji
  - odwracalna
  - nieodwracalna

– reakcja ODWRACALNA

Reakcję nazywamy **odwracalną** lub **równowagową**, jeżeli w jej wyniku ustala się stan równowagi w którym współistnieją produkty i substraty w określonych proporcjach.



– reakcja NIEODWRACALNA przebiega do wyczerpania się co najmniej jednego z substratów



W naczyniu zamkniętym możliwa jest reakcja odwrotna:



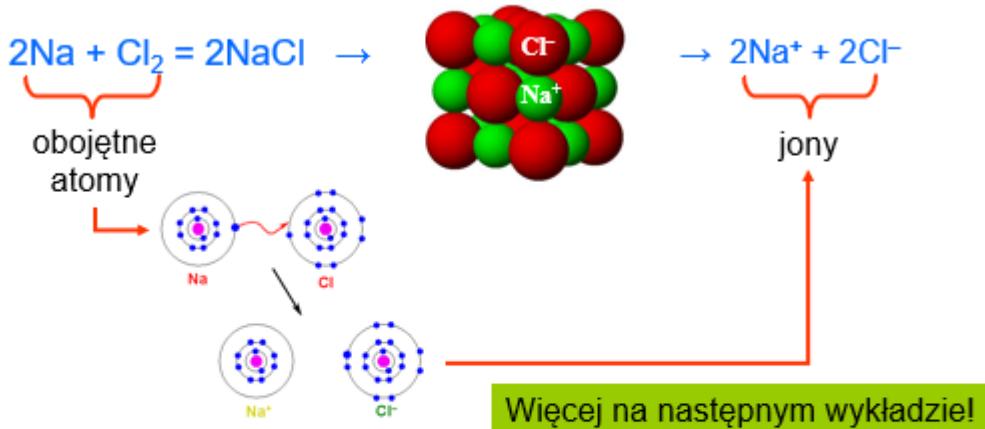
W dostatecznie wysokiej temperaturze ustali się stan równowagi

– reakcja będzie odwracalna  $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$

- wymiany elektronów
  - z wymianą elektronów

- bez wymiany elektronów

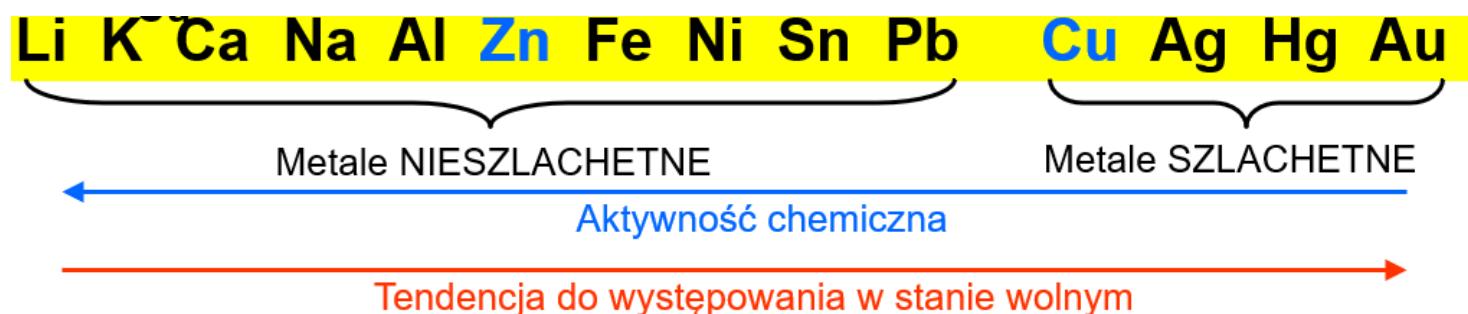
– reakcja Z WYMIANĄ ELEKTRONÓW – reakcja **oksydacyjno - redukcyjna**



– reakcja BEZ WYMIANY ELEKTRONÓW – atomy, jony nie zmieniają ładunków



**Aktywność chemiczna i elektrochemiczna metali: szereg elektrochemiczny metali.**



**Szereg elektrochemiczny metali**

UTLENIACZE (jako jony) →

Li K Ca Na Al Zn Cr Fe Ni Sn Pb H Cu Ag Hg Au

← REDUKTORY (jako metale)

Szereg napięciowy metali

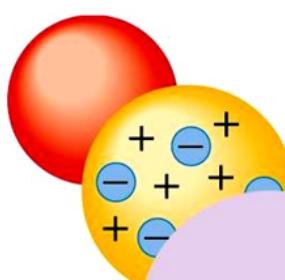
$E_{\text{Ox}/\text{Re}}^0$



**Teorie budowy atomu. Model atomu Rutherforda, model Bohra, kwantowy model atomu. Orbital jako funkcja falowa opisująca stan elektronu w atomie. Zakaz Pauliego.**

Dalton (1803)

**atom**

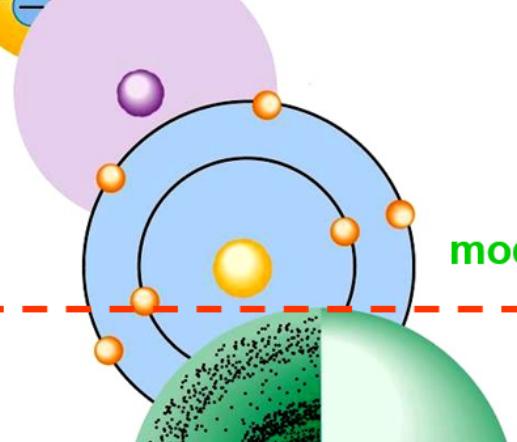


Thomson (1904)

**ładunki „+” i „-”**

Rutherford (1911)

**jądro atomu**



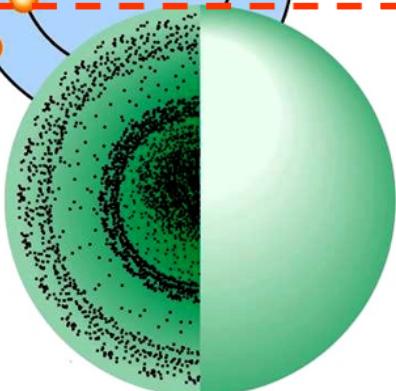
Bohr (1913)

**model stacjonarny**

Schrödinger (1926)

**falowy opis**

**elektronu w atomie**



Louis de Broglie:  
Z ruchem każdej cząstki o masie ***m*** i prędkością ***v*** (pędzie ***p***) związana jest fala o długości ***λ***

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

[https://pl.wikipedia.org/wiki/Eksperyment\\_Rutherforda](https://pl.wikipedia.org/wiki/Eksperyment_Rutherforda)

## FALOWY OPIS ELEKTRONU W ATOMIE

**Funkcja falowa** <sup>1</sup> zawiera informacje o elektronie, w tym informację o prawdopodobieństwie **P** znalezienia elektronu w danym punkcie

$$|\Psi|^2 = \rho$$

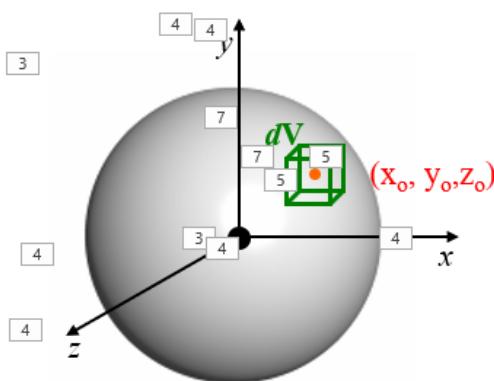
<sup>2</sup>  $\rho$  – gęstość prawdopodobieństwa

$$P = \rho \cdot dV$$

<sup>8</sup> <sup>6</sup> <sup>8</sup>  $dV$  – nieskończonie mała objętość <sup>9</sup> wokół danego punktu

$$|\Psi_{x_0, y_0, z_0}|^2 = \rho_{x_0, y_0, z_0}$$

$$P_{x_0, y_0, z_0} = \rho_{x_0, y_0, z_0} dV$$

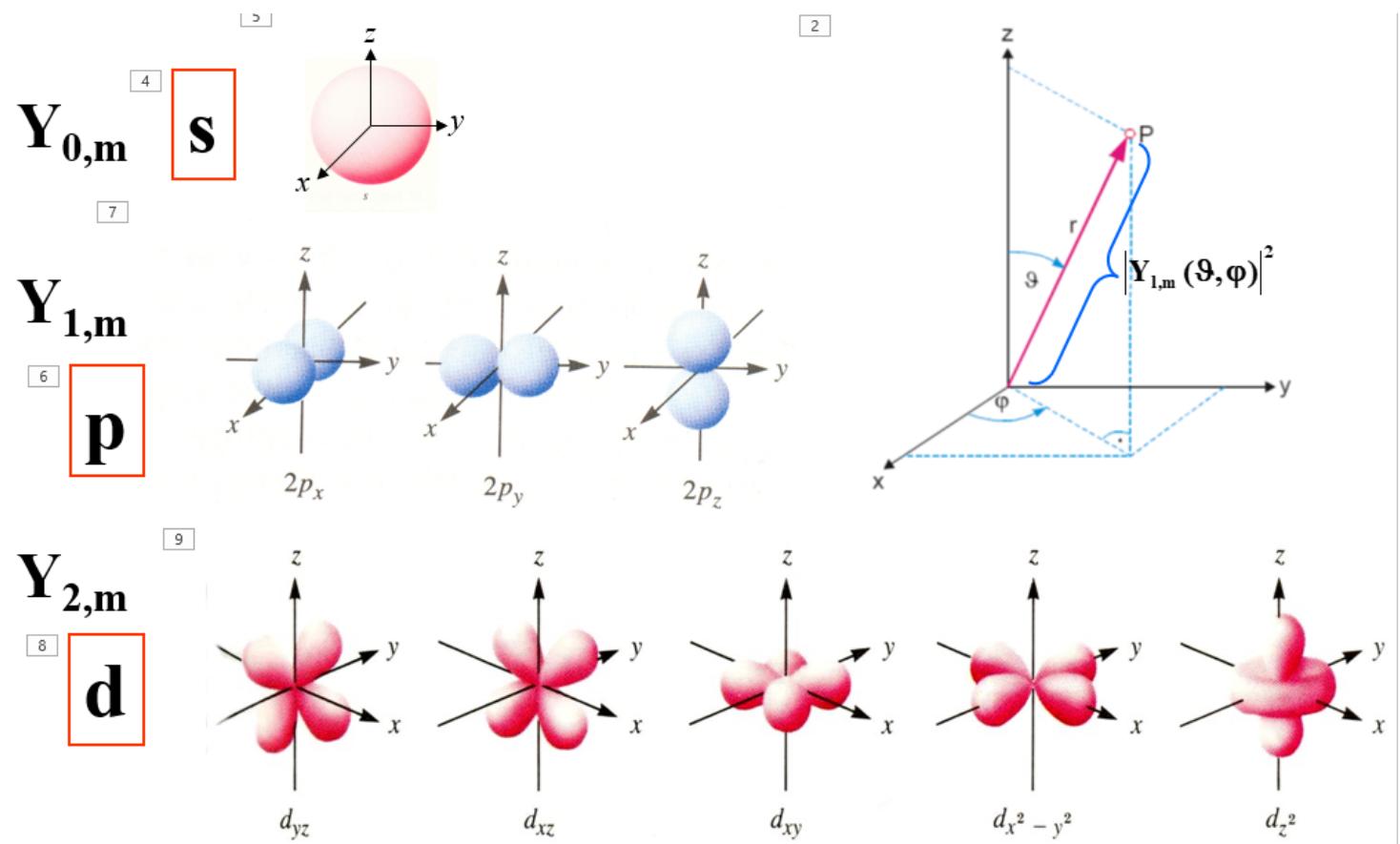


<sup>10</sup> Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w punkcie  $(x_0, y_0, z_0)$

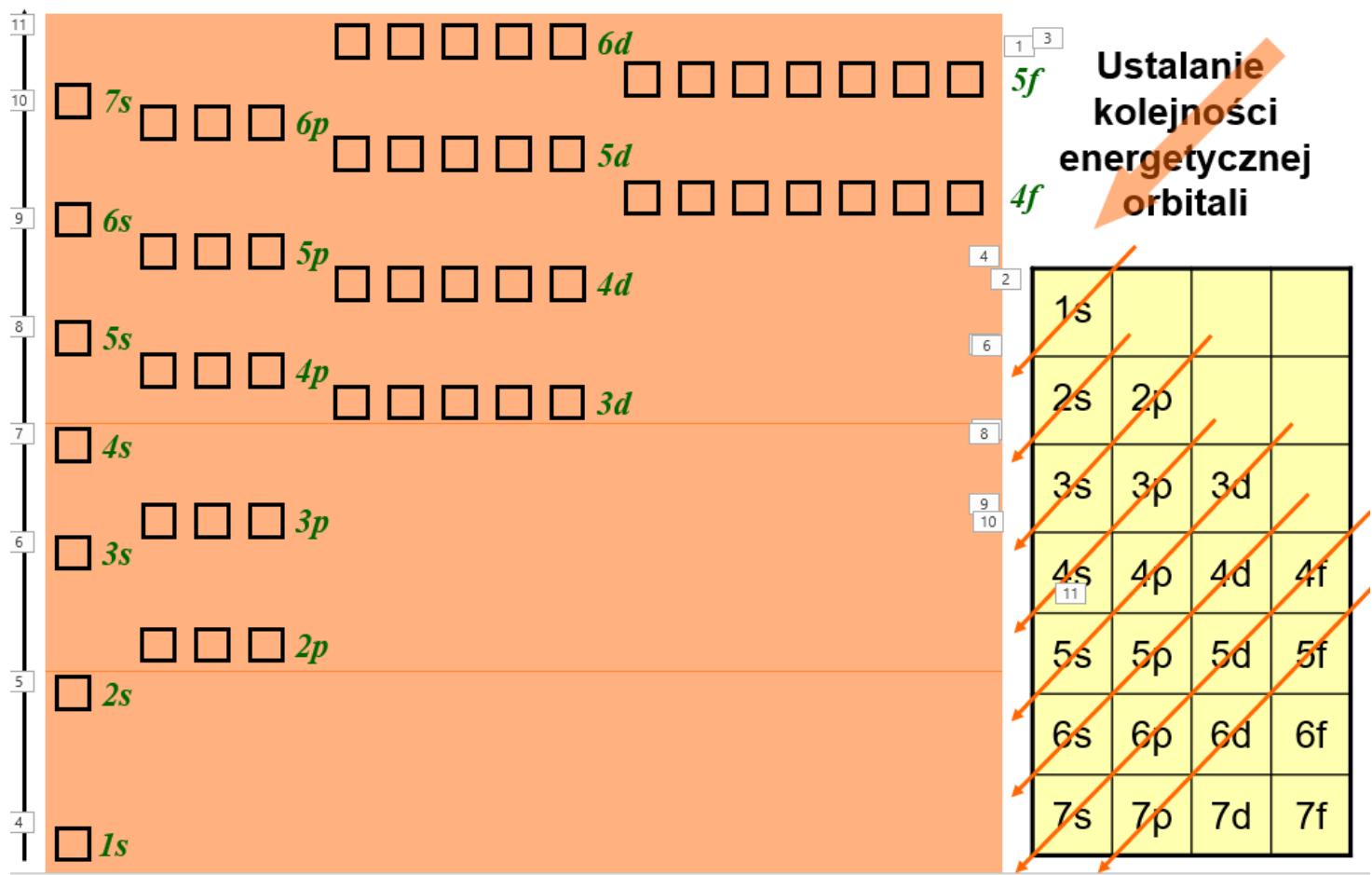
$$P_{x_0, y_0, z_0} = |\Psi_{x_0, y_0, z_0}|^2 dV$$

Zakaz Pauliego - jeden orbital może reprezentować co najwyżej 2 elektryny o przeciwnych spinach. Innymi słowy, opis dwóch elektronów musi się różnić co najmniej jedną liczbą kwantową.

# Rozkłady gęstości elektronowej dla orbitali typu s, p i d. Energie orbitali w atomach pierwiastków wieloelektronowych.



## ENERGIE ORBITALI ATOMOWYCH $\Psi_{n,l,m}$



**Układ okresowy pierwiastków. Powiązanie usytuowania pierwiastków w układzie okresowym z kwantowym modelem budowy atomu i umiejętność określenia najważniejszych właściwości chemicznych (elektroujemność, stopnie utlenienia, rodzaj wiązań chemicznych) pierwiastków w wybranych związkach i przewidywania właściwości tych związków.**

## Skosy układu okresowego

The diagram shows the periodic table with several annotations:

- Promień atomu (Atomic Radius):** A blue diagonal line from top-right to bottom-left, representing decreasing atomic radius across periods and increasing across groups.
- Ionizacyjna (Ionization Energy):** A red diagonal line from top-left to bottom-right, representing increasing ionization energy across periods and decreasing across groups.
- Ciąło stałe (Metallic Character):** Shown in green boxes for groups 13-18.
- Niemetal (Nonmetal):** Shown in pink boxes for groups 1-12.
- Metale (Metals):** Shown in yellow boxes for groups 13-18.
- Utrójce (Trifluorides):** Indicated by a yellow border around the first three elements of each group.
- Borycowe (Boron-like):** Indicated by a yellow border around boron (B).
- Lantanowce (Lanthanides):** Indicated by a yellow border around lanthanum (La) through lutetium (Lu).
- Aktynowce (Actinides):** Indicated by a yellow border around actinium (Ac) through lawermon (Ts).
- Półmetale (Pseudo-metals):** Indicated by a yellow border around gallium (Ga), germanium (Ge), arsenic (As), antimony (Sb), and bismuth (Bi).
- Metale przejściowe (Transition metals):** Indicated by a yellow border around scandium (Sc), titanium (Ti), vanadium (V), chromium (Cr), manganese (Mn), iron (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Zn), gallium (Ga), germanium (Ge), arsenic (As), antimony (Sb), and bismuth (Bi).
- Niemetale (Non-metals):** Indicated by a pink border around nitrogen (N), oxygen (O), fluorine (F), chlorine (Cl), sulfur (S), phosphorus (P), and selenium (Se).
- Okres (Period):** A horizontal arrow pointing right along the top of the table.
- Grupa (Group):** A vertical arrow pointing down along the left side of the table.

**Wszystko inne (energia jonizacji, powinowactwo elektronowe, elektroujemność)**

This detailed periodic table includes the following features:

- Atomic Orbitals:** A central grid shows the arrangement of atomic orbitals for each element, color-coded by type: s-block (pink), p-block (teal), d-block (yellow-green), f-block (blue), and 5f (light blue).
- Oxidation States:** A legend at the bottom defines oxidation states as the number of electrons added to or removed from an element when it forms a chemical compound.
- Period and Group Labels:** Rows are labeled 1 through 18 (periods) and columns are labeled 1 through 18 (groups).
- Element Properties:** Each element box includes its atomic number, symbol, name, and atomic weight.
- Color Coding:** Elements are color-coded based on their properties:
  - Metals:** Green (Groups 1-12, Lanthanides, Actinides).
  - Non-metals:** Pink (Groups 13-18, except for Boron-like).
  - Post-transition metals:** Yellow-green (Groups 13-18, except for Boron-like and Lanthanides/Actinides).
  - Hydrogen:** Light blue (H).

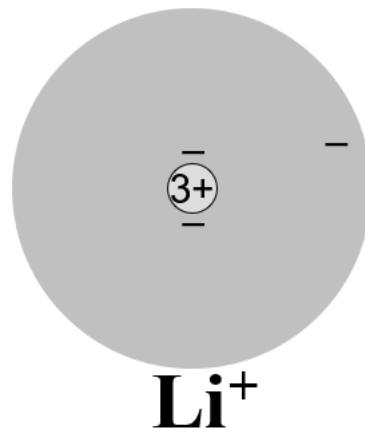
Pierwsze grupy tworzą tlenki zasadowe ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ), o wysokiej temperaturze topnienia, z wiązaniem jonowymi ułożonymi w sieć krystaliczną.

Al tworzy tlenki amfoteryczne, a Si obojętne, wiązanie kowalencyjne, silnie spolaryzowane

Ostatnie grupy tworzą tlenki kwasowe ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{S}_0\text{O}_3$ ), o niższej temperaturze topnienia, wiązania kowalencyjne.

**Wiązania chemiczne. Rodzaje wiązań: jonowe, kowalencyjne, metaliczne, koordynacyjne.**

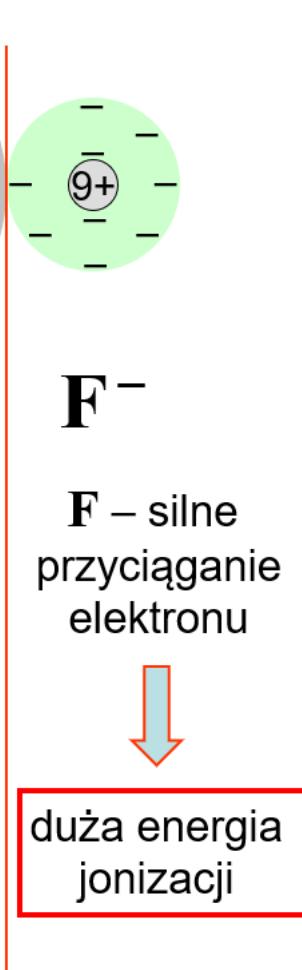
# Jakie pierwiastki tworzą przeważnie wiązania jonowe?



**Li** - łatwe oddanie elektronu



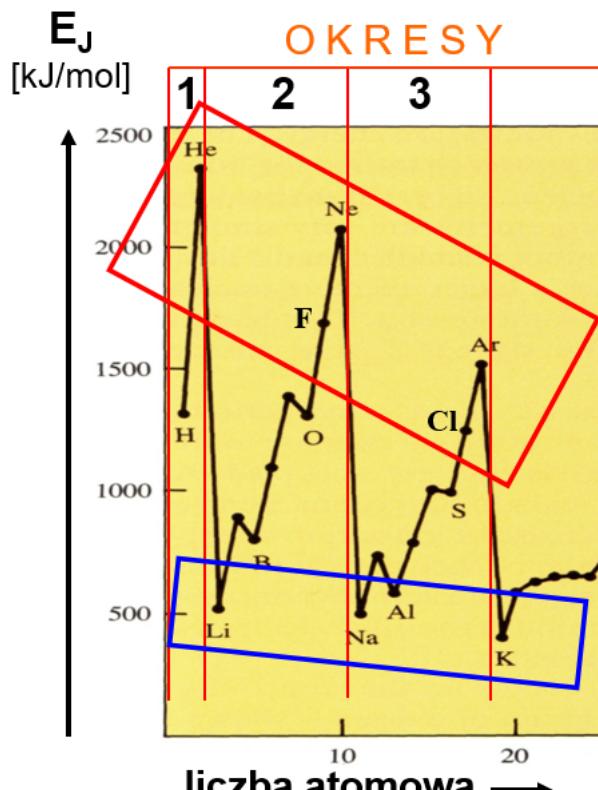
mała energia jonizacji



**F** - silne przyciąganie elektronu



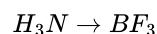
duża energia jonizacji



**NaCl** – związek jonowy

kowalencyjne - uwspólnienie liczby par elektronów między dwoma atomami

koordynacyjne - uwspólnienie, ale jeden atom pożyczca całą parę. Oznaczane strzałką np.



metaliczne - występuje, nomen omen, w metalach. Konsekwencją jego występowania jest obecność słabo związanych elektronów walencyjnych, które mogą się przemieszczać w polu elektrycznym. (zręby atomowe, gaz elektronowy)

## **Elektrojemność, powinowactwo elektronowe, energia jonizacji. Skala elektrojemności Paulinga.**

Elektrojemność - miara zdolności atomu znajdującego się w cząsteczce do przyciągania elektronów do siebie

# Skala PAULINGA

# Skala MULLIKANA

$$\chi_A - \chi_B = 0,1018\sqrt{\Delta}$$

$$\Delta = D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}}$$

D – energia wiązania

$$\chi_H = 2,2$$

$$\chi_X = \frac{I + A}{2}$$

I – en. jonizcji

A- powinow.el.

$$\chi_A - \chi_B \approx \mu_{\text{obl.}}$$

Skala Paulinga

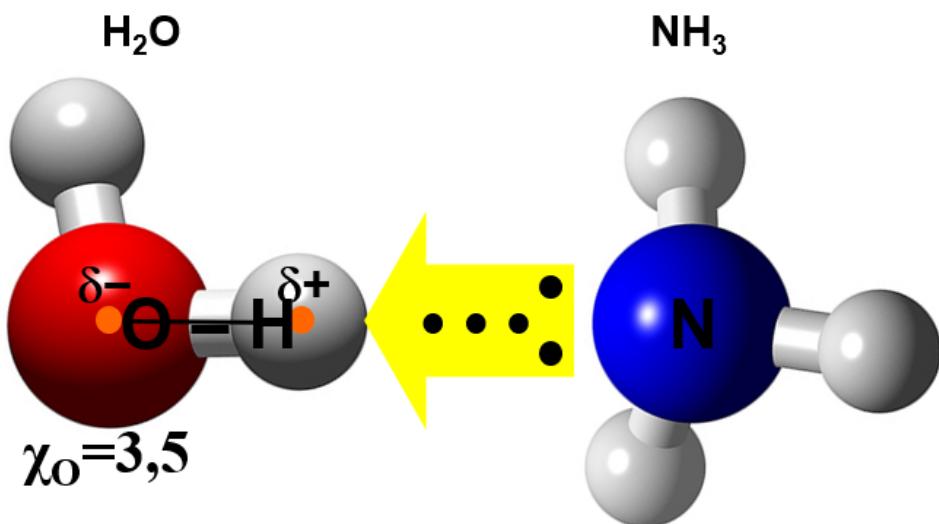
Grupa →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Okres																		
1	H 2,20																	He
2	Li 0,98	Be 1,57																Ne
3	Na 0,93	Mg 1,31																Ar
4	K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,90	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr 3,00
5	Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,20	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66	Xe 2,6
6	Cs 0,79	Ba 0,89	*	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,36	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,20	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2,00	Tl 1,62	Pb 2,33	Bi 2,02	Po 2,0	At 2,2	Rn 2,2
7	Fr 0,7	Ra 0,9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
Lantanowce	*	La 1,1	Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm 1,13	Sm 1,17	Eu 1,2	Gd 1,2	Tb 1,1	Dy 1,22	Ho 1,23	Er 1,24	Tm 1,25	Yb 1,1		Lu 1,27	
Aktynowce	**	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,38	Np 1,36	Pu 1,28	Am 1,13	Cm 1,28	Bk 1,3	Cf 1,3	Es 1,3	Fm 1,3	Md 1,3	No 1,3		Lr 1,3	

Oddziaływanie międzycząsteczkowe, w tym wiązanie wodorowe.

## WIĄZANIA WODOROWE

Wiązanie wodorowe najczęściej występuje pomiędzy cząsteczkami zawierającymi grupy:

**N – H i O – H** (o silnie spolaryzowanych wiązaniach)  
oraz wolne pary elektronów na atomach silnie elektroujemnych (**np: N, O, F**)



Zapis wiązania wodorowego

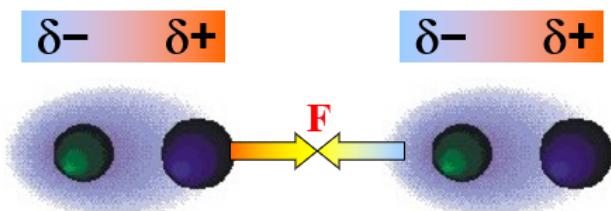
**donor protonu**

**akceptor protonu**

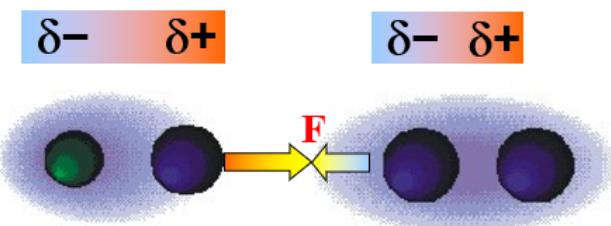
silnie spolaryzowane wiązanie z wodorem + wolna para elektronowa

## 1. Dipol - dipol

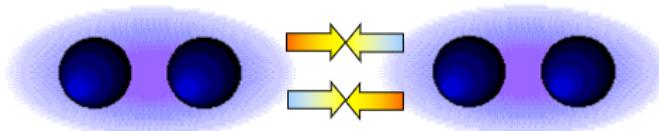
## Oddziaływanie van der Waalsa



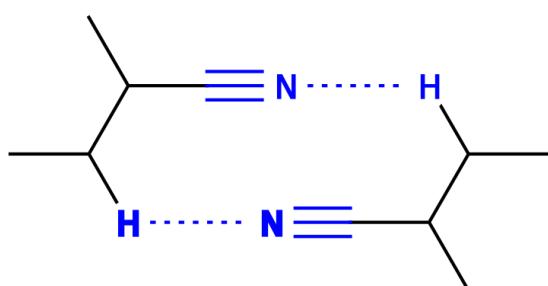
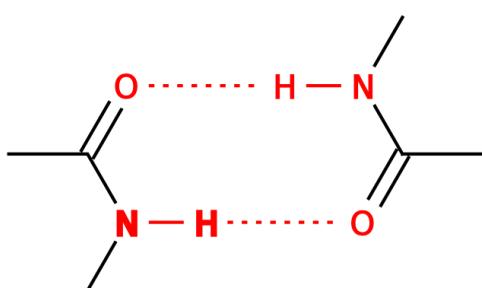
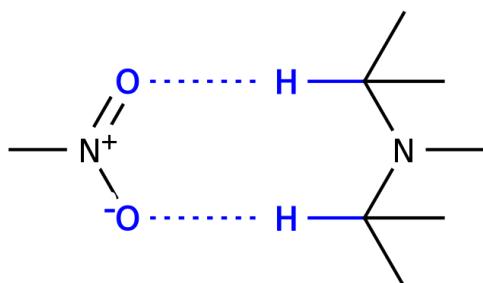
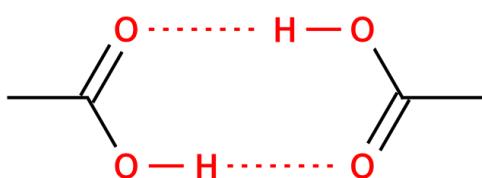
## 2. Dipol – dipol indukowany



## 3. Oddziaływanie dyspersyjne



chwiliowe momenty dipolowe

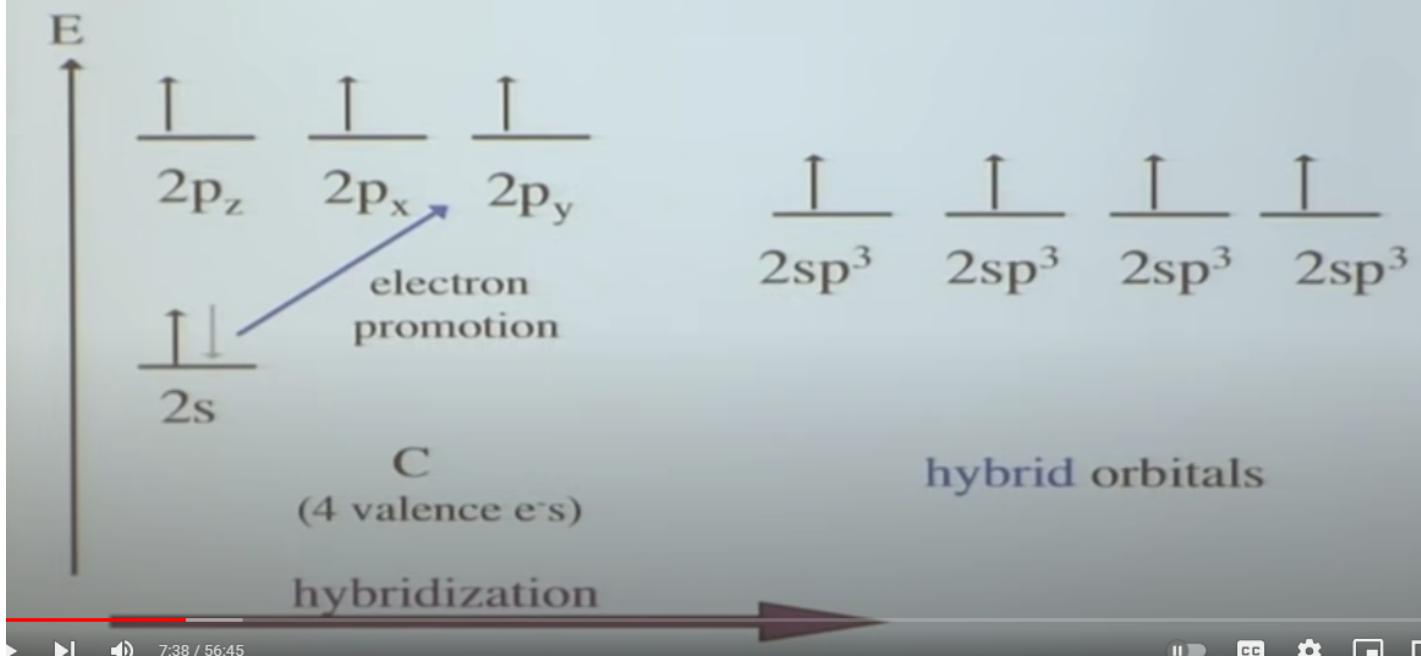


mocne wiązania wodorowe

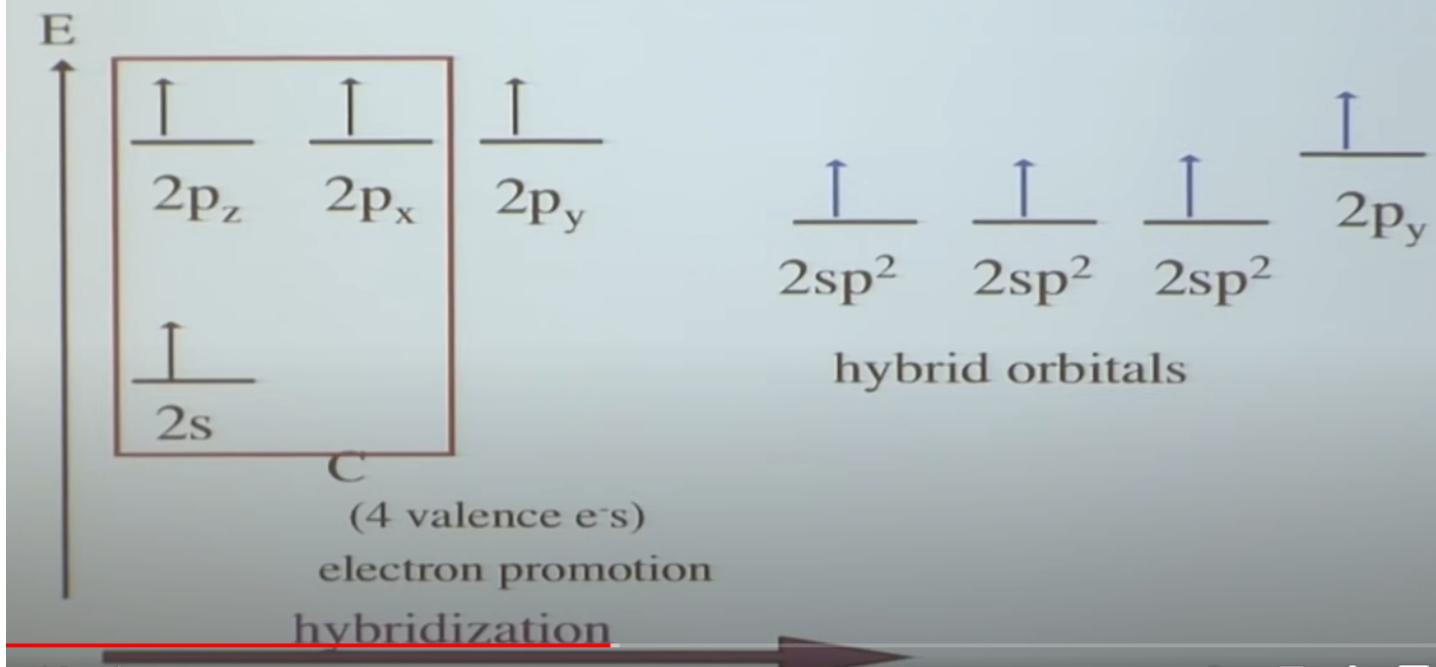
słabe wiązania wodorowe

Wiązania chemiczne w cząsteczkach wieloatomowych. Hybrydyzacja orbitali typu  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ .

A C atom (such as the C in CH<sub>4</sub>) has 4 unpaired e<sup>-</sup>s available for forming 4 bonds once a 2s-electron is promoted to an empty 2-p orbital.

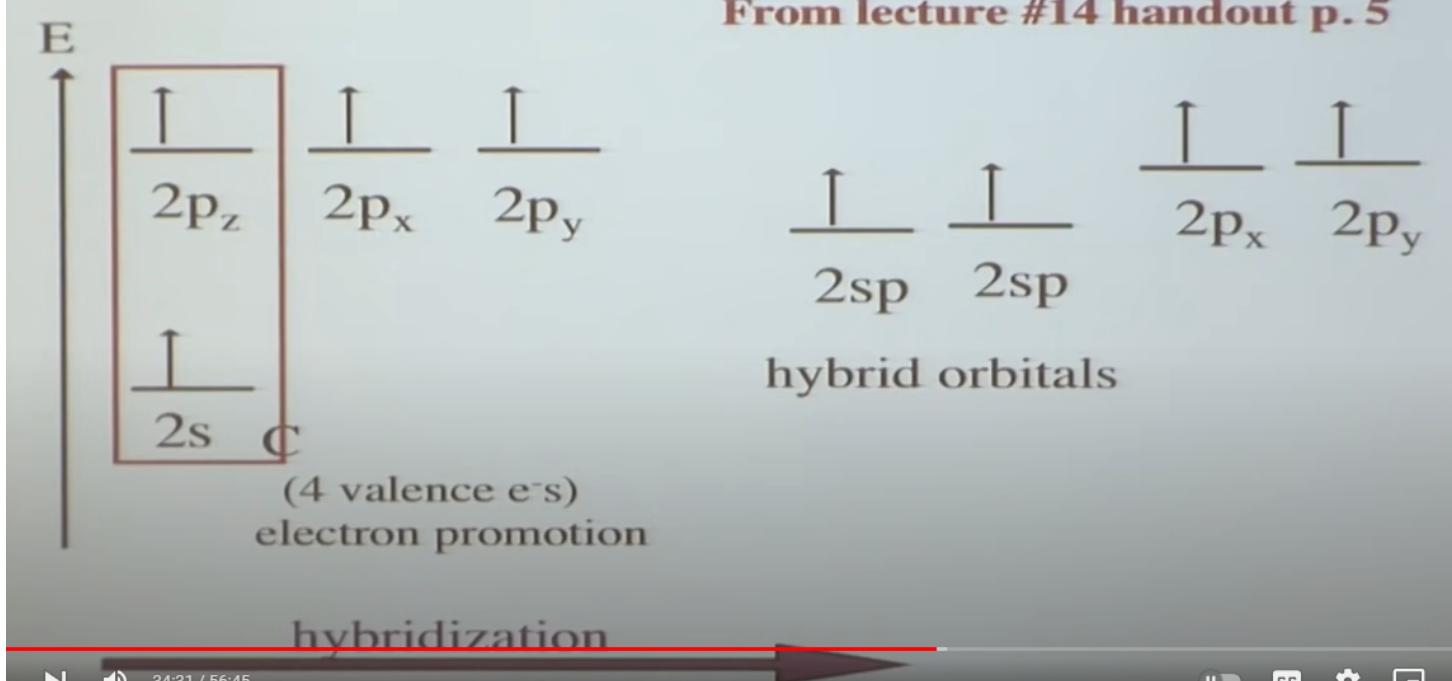


### sp<sup>2</sup> hybridization of a carbon atom



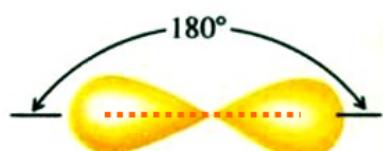
### iii) sp hybridization of a carbon atom

From lecture #14 handout p. 5



## Przestrzenny rozkład gęstości elektronowej orbitali zhybrydowanych

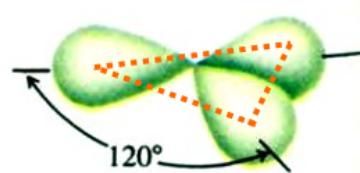
$sp$



Struktury:

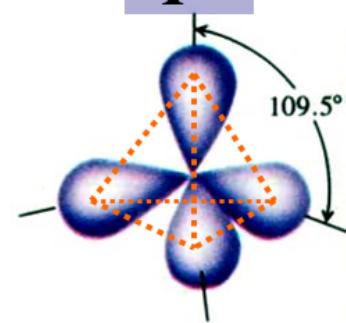
liniowa

$sp^2$



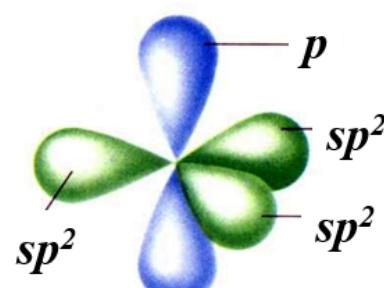
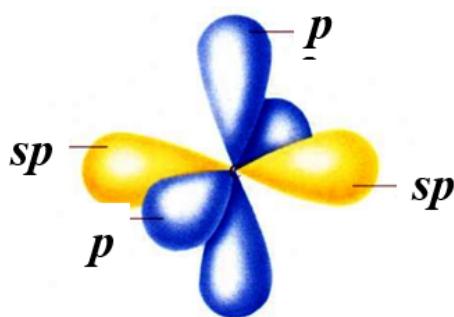
trójkątna

$sp^3$



tetraedryczna

Orbitale  $p$  nie biorące udziału w hybrydyzacji



Kinetyka i mechanizm reakcji chemicznych. Postęp reakcji chemicznej, szybkość reakcji. Równanie kinetyczne, stała szybkości i rząd reakcji. Zależność szybkości reakcji od temperatury: równanie Arrheniusa. Wykres przebiegu energetycznego reakcji egzo- i endotermicznej.

$$\text{SZYBKOŚĆ REAKCJI } J = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_i}{dt \cdot v_i}$$

Jeżeli reakcja przebiega w stałej objętości V:

$$c = \frac{n}{V} \quad dc = \frac{dn}{V} \quad \frac{J}{V} = r = \frac{dc_i}{dt \cdot v_i}$$

**SZYBKOŚĆ  
REAKCJI**

Pomiar szybkości reakcji  $r$  – śledzenie stężenia jednego z reagentów

- zmiana barwy reagenta
- zmiana ciśnienia całkowitego (reakcje w fazie gazowej)
- zmiana masy
- zmiana przewodnictwa elektrycznego roztworu
- zmiana właściwości optycznych (pomiary skręcalności optycznej)
- zmiana pH roztworu

## RÓWNANIE KINETYCZNE REAKCJI

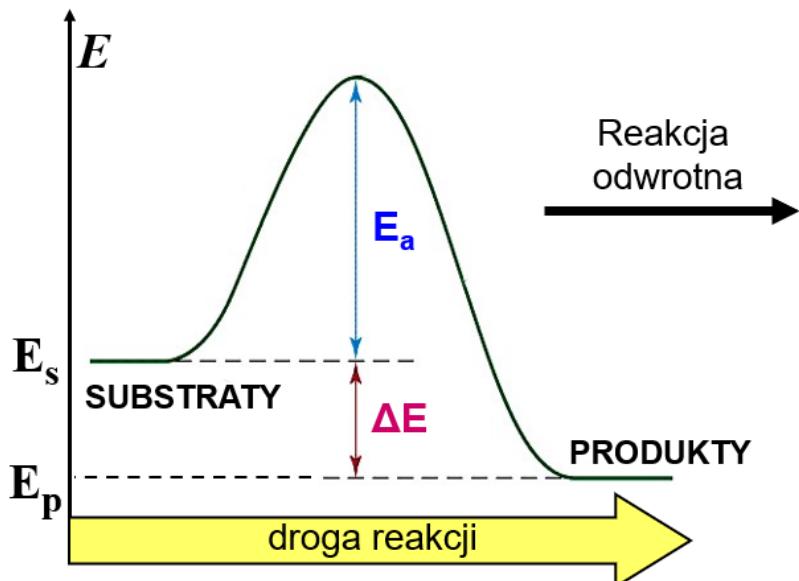
$$r = k \cdot [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \dots$$

A, B, C - substraty

$k$  – stała szybkości reakcji

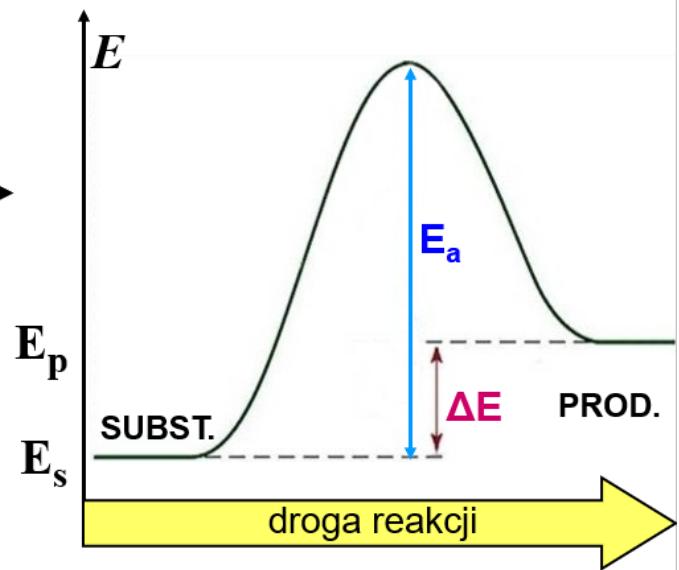
$\alpha, \beta, \gamma$  - rzяд reakcji względem reagenta A, B, lub C

$n = \alpha + \beta + \gamma + \dots$  - ogólny rzяд reakcji



$$\Delta E = E_p - E_s$$

$\Delta E = \Delta H^{\circ} < 0$  – reakcja egzotermiczna



$$\Delta E = E_p - E_s$$

$\Delta E > 0$  – reakcja endotermiczna



$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$$

e = 2,718...

## Jak zwiększyć szybkość reakcji?

1. podwyższyć **stężenia** substratów
2. podwyższyć **temperaturę**
3. obniżyć energię aktywacji



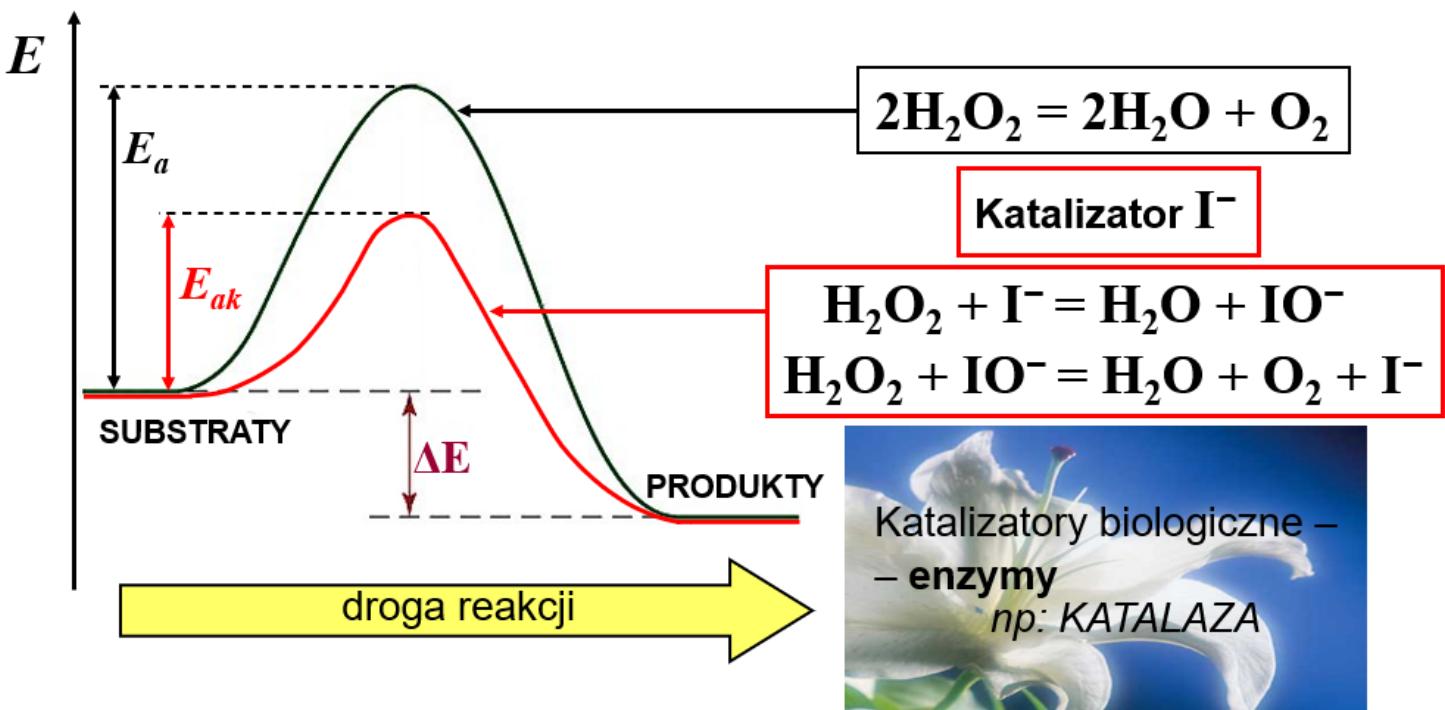
skierować reakcję na inną drogę



**zastosować KATALIZATOR**

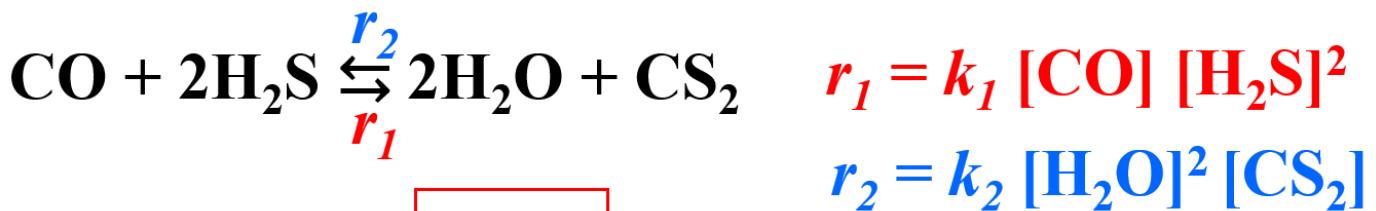
**Kataliza: typy katalizy, wpływ na kinetykę.**

- kataliza homogeniczna
- kataliza heterogeniczna
  - chemisorpcja



Równowaga chemiczna. Reakcje odwracalne, pojęcie równowagi dynamicznej. Stała równowagi. Zależność położenia stanu równowagi od stężenia, temperatury i ciśnienia (reguła przekory).

### Wykład 11 – RÓWNOWAGA CHEMICZNA



W stanie równowagi:  $r_1 = r_2$

$$\textcolor{red}{k_1} [\text{CO}] [\text{H}_2\text{S}]^2 = \textcolor{blue}{k_2} [\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{CS}_2]$$

Rozdzielenie wartości stałych od zmiennych

$$K = \frac{\textcolor{red}{k_1}}{\textcolor{blue}{k_2}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{CS}_2]}{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{S}]^2}$$

PRODUKTY

SUBSTRATY

$K$  – stała równowagi

„Prawo Działania Mas”

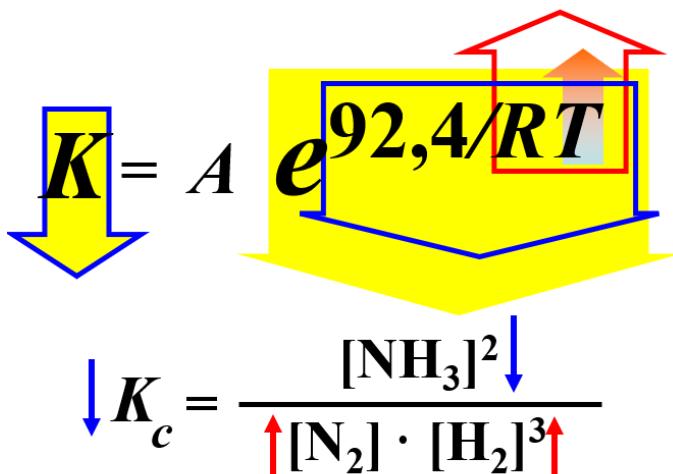
Alternatywnie można wyprowadzić z potencjałów chemicznych.

## Zmiana TEMPERATURY (podgrzanie, schłodzenie)



$$K = A e^{-(\Delta H)/RT} = A e^{(-92,4)/RT} = A e^{92,4/RT}$$

Jak zmieni się stała  $K$  po wzroście T?



### Sposób uproszczony

- Podniesienie temperatury wymaga podgrzania, dostarczenia dodatkowej energii do układu
- Układ usiłuje zmniejszyć wzrost energii i przyspiesza reakcję endotermiczną.



## Krótki test z REGUŁY PRZEKORY

Zmiana w układzie równowagowym

Przesunięcie stanu równowagi w  
PRAWO → ← LEWO



$$\Delta H^\circ = -92,4 \text{ kJ/mol}$$

wzrost liczności  $\text{NH}_3$

← LEWO

Korzystne dla wydajności reakcji !!!

obniżenie temperatury

→ PRAWO

obniżenie stężenia  $\text{H}_2$

← LEWO

obniżenie ciśnienia

← LEWO

wzrost liczności  $\text{N}_2$

→ PRAWO

wzrost temperatury

← LEWO

wzrost ciśnienia

→ PRAWO

### PRZEMYSŁOWA PRODUKCJA AMONIAKU

#### Proces Habera-Boscha

Temperatura – 500 C

Ciśnienie – 450 Atm.  
(~45MPa)

Nadmiar  $\text{N}_2$  – 3 krotny

Katalizator – Fe

OCENA TESTU ••••• „same piątki !!!”

**Elektrolity: kwasy, zasady i sole. Definicja elektrolitu, Podział na elektrolity mocne i słabe. Dysocjacja kwasów wieloprotonowych.**

Współczesna definicja elektrolitu:

**ELEKTROLITY** to substancje które po stopieniu lub rozpuszczeniu rozpadają się na jony.

**DYSOCJACJA ELEKTROLITYCZNA** (jonowa) to proces rozpadu cząsteczek związków chemicznych na jony pod wpływem rozpuszczalnika.

Dysocjacja przebiega w ten sposób, że całkowity ładunek jonów dodatnich (**KATIONÓW**) jest co do wartości bezwzględnej równy całkowitemu ładunkowi jonów ujemnych (**ANIONÓW**), co powoduje, że roztwór elektrolitu jest elektrycznie obojętny.

### **Elektrolity mocne i słabe**

podział wg stopnia dysocjacji w niezbyt stężonych roztworach (0,1M i mniejsze)

#### **Elektrolity mocne**

$$\alpha = 100\%$$

dysocjacja całkowita

Przykłady:

– **WSZYSTKIE SOLE**

– **MOCNE KWASY:**



– **MOCNE ZASADY:**



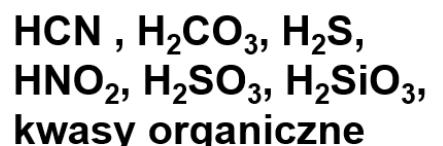
#### **Elektrolity słabe**

$$\alpha \leq 3\%$$

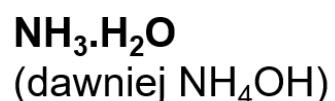
dysocjacja częściowa, niewielka

Przykłady:

– **SŁABE KWASY:**



– **SŁABE ZASADY:**



Dysocjacja kwasów wieloprotonowych - po jednym wodorze, z różnymi stałymi

# Równowagi w roztworach wodnych słabych kwasów i zasad. Stała dysocjacji, stopień dysocjacji. Prawo rozcieńczeń Ostwalda.

Stopień dysocjacji:

$$\alpha = \frac{n_{zdysocjowanych}}{n_{wprowadzonych}}$$

Stała dysocjacji -  $K_a$

Równanie reakcji dotyczy tylko tej części cząsteczek, jonów które dysocjują lub powstają.



cząsteczki które dysocjują ( $c_z = c_a \cdot \alpha$ )

Stała równowagi dotyczy wszystkich wymienionych w niej cząstek, obecnych w roztworze.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

cząsteczki które pozostały po dysocjacji

Z równania reakcji wynika:

$$c_z = [\text{H}^+] \quad c_z = [\text{CN}^-]$$

$$\alpha = \frac{c_z}{c_a} = \frac{[\text{H}^+]}{c_a} = \frac{[\text{CN}^-]}{c_a}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{CN}^-] = c_a \cdot \alpha$$

$$K_a = \frac{(c_a \cdot \alpha) \cdot (c_a \cdot \alpha)}{(c_a - c_a \cdot \alpha)} = \frac{c_a^2 \cdot \alpha^2}{c_a(1 - \alpha)}$$

$$K_a = \frac{c_a \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

Prawo Rozcieńczeń Ostwalda

Dla elektrolitów bardzo słabych ( $\alpha \ll 1$ ):

$$K_a \approx c_a \cdot \alpha^2 \rightarrow \alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{c_a}}$$



## Prawo Rozcieńczeń Ostwalda

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_a}}$$

Forma uproszczona

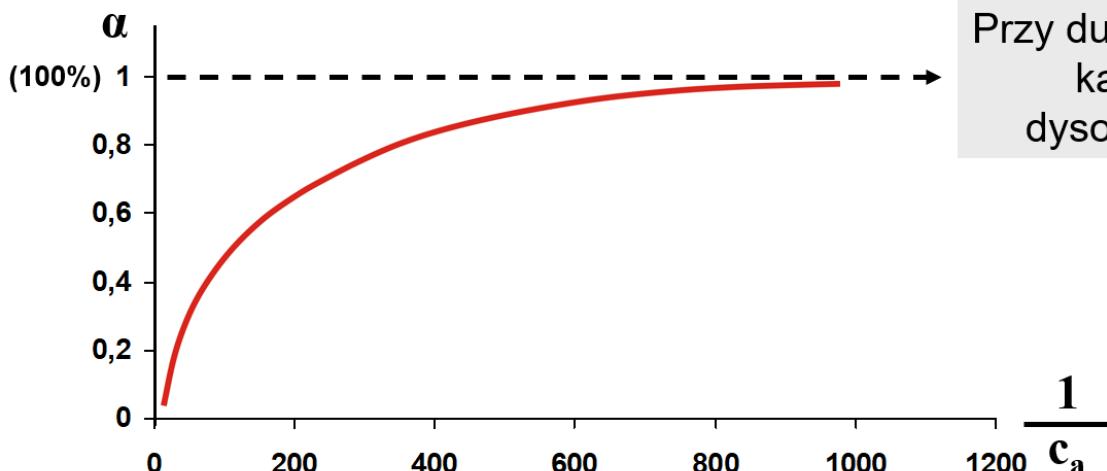
$$K_a = \frac{c_a \alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

Forma dokładna

$c_a$  – stężenie

$\frac{1}{c_a}$  – rozcieńczenie

Wilhelm Friedrich Ostwald  
(1853–1932)  
Nobel 1909



Przy dużym rozcieńczeniu  
każdy elektrolit  
dysocjuje całkowicie.

Definicje kwasów i zasad według Arrheniusa, Brønsteda – Löwry'ego, oraz Lewisa (twarde i miękkie kwasy i zasady). Iloczyn jonowy wody i pH. Chemiczne wskaźniki pH roztworu.

# Svante Arrhenius: TEORIA KWASÓW I ZASAD



**KWASY** – substancje od których w roztworze wodnym odłącza się jon wodorowy:  $\text{H}^+$



**ZASADY** – substancje od których w roztworze wodnym odłącza się jon wodorotlenowy:  $\text{OH}^-$



Powyższe definicje mają ścisły związek z autodysocjacją wody – podwyższają stężenie jednego z produktów tej dysocjacji.

Jeżeli substancja podwyższa stężenie

**KWAS**



Jeżeli substancja podwyższa stężenie

**ZASADA**

## II. Teoria Brønsteda i Lowry'ego (1923 r.)



Johannes Brønsted  
(1879-1947)



Thomas Lowry  
(1874-1936)

Definicja kwasu i zasady oparta na wymianie protonu:

**KWAS – DONOR PROTONU**

(substancja która może oddać proton)

**ZASADA – AKCEPTOR PROTONU**

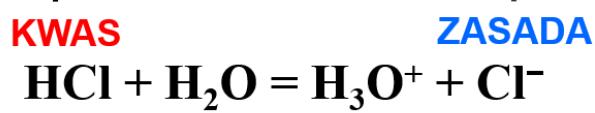
(substancja która może przyłączyć proton)



**KWAS**

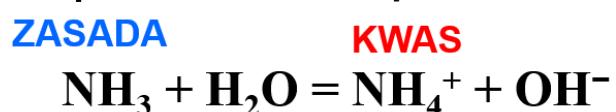
**ZASADA** sprzężona z kwasem HA

Przykład:



**ZASADA KWAS**

sprzężenia



**KWAS**

**ZASADA**

### III. Teoria Lewisa (1923 r.)

Uogólnienie pojęcia kwasu i zasady



Gilbert Newton Lewis  
(1875-1946)



**KWAS ZASADA**



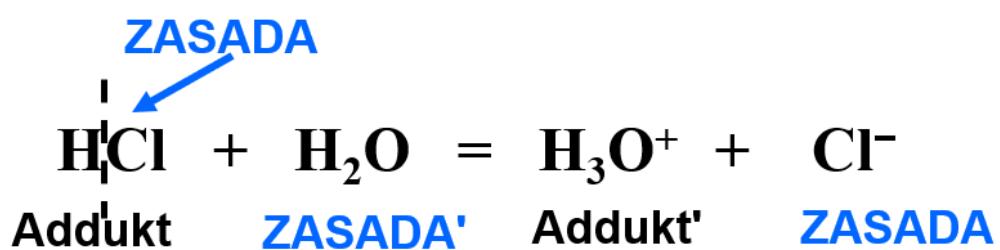
**KWAS** – cząsteczka zdolna do przyjęcia pary elektronowej  
(elektrofil)

**ZASADA** – cząsteczka zdolna do oddania pary elektronowej  
(nukleofil)

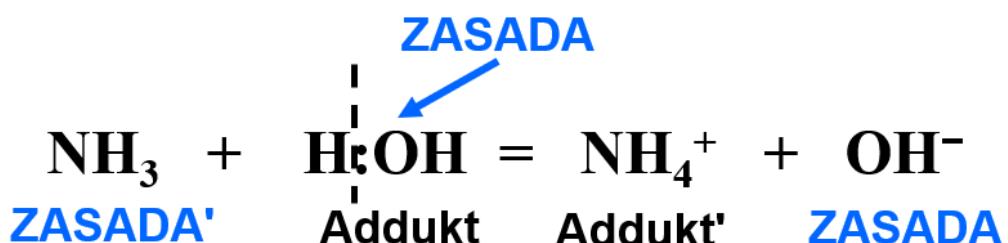
Reakcja w wyniku której powstaje wiązanie koordynacyjne jest reakcją kwasowo-zasadową.



Dysocjacja HCl w H<sub>2</sub>O – wymiana zasady w addukcie (HCl)



Reakcja NH<sub>3</sub> z H<sub>2</sub>O – wymiana zasady w addukcie (H<sub>2</sub>O)



# IV. Teoria twardych i miękkich kwasów oraz zasad HSAB (ang. – Hard and Soft Acids and Bases)

Ralph Pearson (1963)

## Właściwości twardych kwasów (HA) i twardych zasad (HB):

- małe promienie atomowe lub jonowe
- wysokie stopnie utlenienia
- mała polaryzowalność
- duża elektroujemność

## Właściwości miękkich kwasów (SA) i miękkich zasad (SB):

- duże promienie atomowe lub jonowe
- zerowy lub niskie stopnie utlenienia
- duża polaryzowalność
- niska elektroujemność

## Przykłady twardych i miękkich kwasów oraz zasad

Twarde kwasy (HA):  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$

Twarde zasady (HB):  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  
 $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

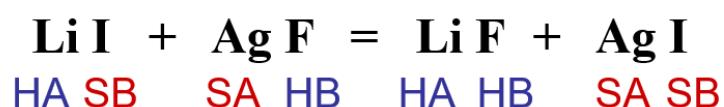
Miękkie kwasy (SA):  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Br}_2$ , metale

Miękkie zasady (SB):  $\text{H}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CO}$ .

Istnieją również kwasy i zasady o charakterze pośrednim

## Przewidywanie kierunku reakcji twardych i miękkich kwasów oraz zasad

Połączenia (HA)(HB) oraz (SA)(SB) są trwalsze od (HA)(SB) oraz (SA)(HB)



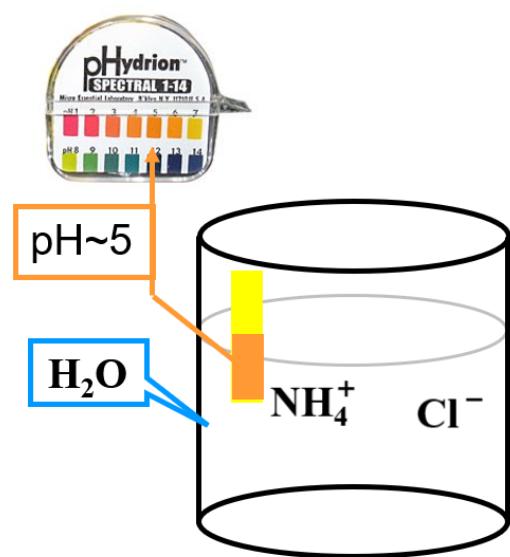
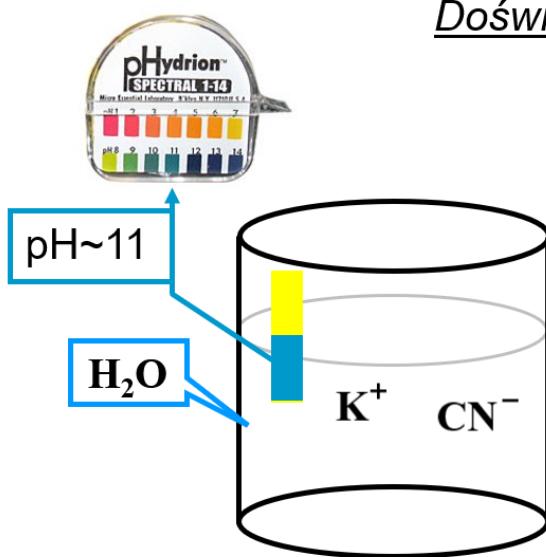
**Hydroliza soli. Stała hydrolizy i jej wyznaczanie ze stałej dysocjacji.**  
**Przykłady hydrolizy wieloetapowej w wybranych solach.**

# HYDROLIZA

SOLWOLIZA – reakcja substancji z rozpuszczalnikiem

HYDROLIZA – reakcja substancji z wodą

Doświadczenie:



Wniosek:

Roztwory niektórych soli mają odczyn kwaśny lub zasadowy.

Hydroliza wiąże się z dwoma równowagami...



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

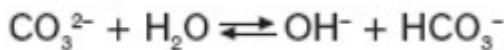
... powinien więc istnieć związek pomiędzy  $K_h$  a  $K_a$  i  $K_w$

$$K_h = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

Hydroliza wieloetapowa



I etap:



II etap:



Definicja roztworu buforowego. Przykłady buforów kwaśnych i zasadowych. Zakres buforowania i pojemność buforu.

## Roztwór buforowy powinien:

- a) zawierać substancję zdolną do reagowania z jonami  $H^+$  oraz
- b) zawierać także substancję zdolną do reagowania z jonami  $OH^-$
- c) umożliwiać uzyskanie żądanego pH
- d) nieznacznie zmieniać pH podczas rozcieńczania

Roztwór  $C_K = 1,0 \text{ M } CH_3COOH$  i  $C_s = 1,0 \text{ M } CH_3COONa$  jest BUFOREM !

BUFOR „octanowy”

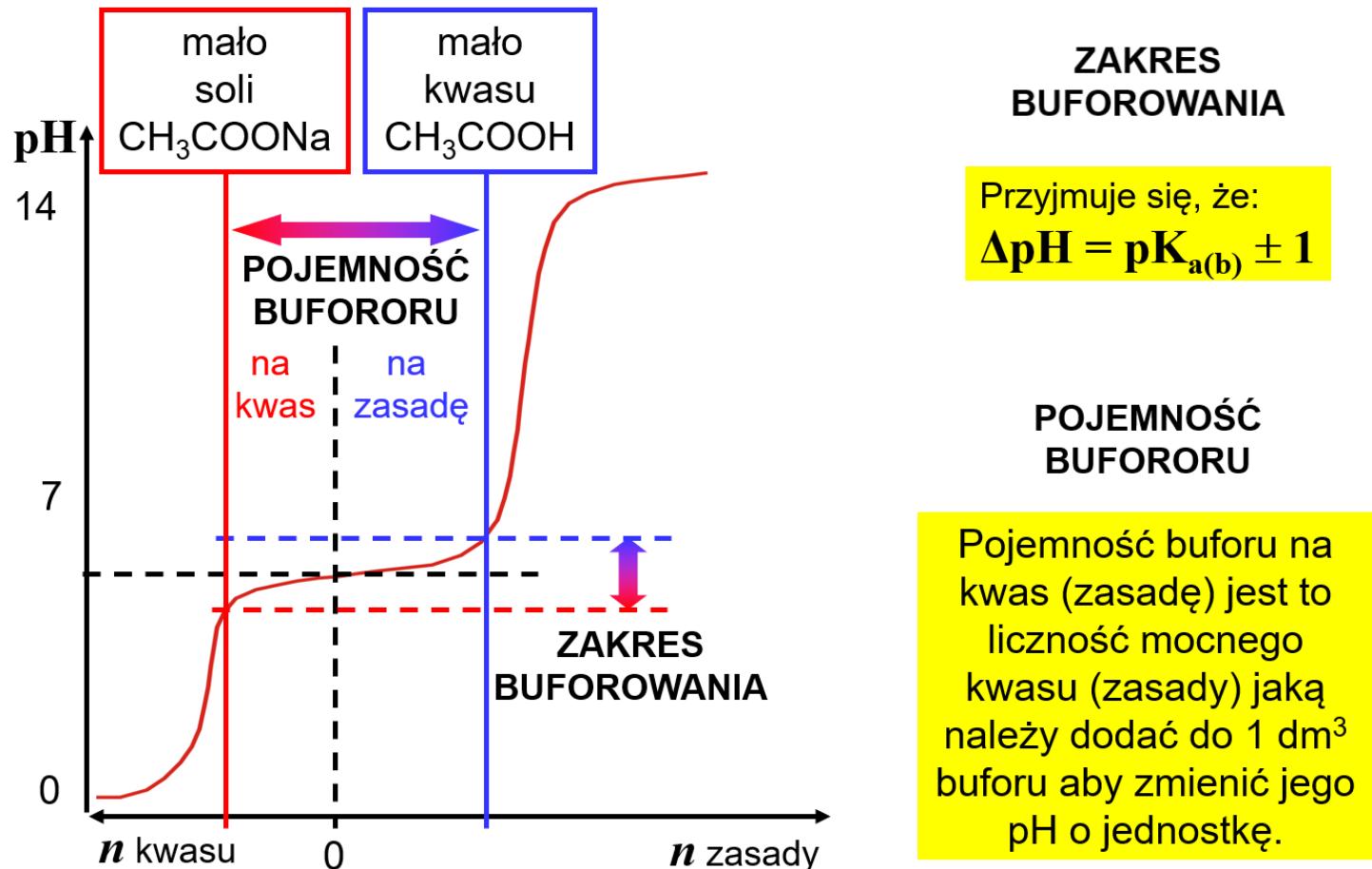
1. Bufor amonowy:  $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$

$C_z \quad C_s$



## Zakres buforowania i pojemność buforu.

Dodawanie silnej zasady lub silnego kwasu do buforu octanowego



Iloczyn rozpuszczalności i jego związek z rozpuszczalnością. Czynniki wpływające na rozpuszczalność osadów.

## Iloczyn rozpuszczalności

$$I_r = [A]^\alpha [B]^\beta$$

Dla trudno rozpuszczalnej soli  $A_\alpha B_\beta$

R – rozpuszczalność (ile moli soli rozpuszcza się w ilu dm<sup>3</sup> substancji)

$$[A] = \alpha R \quad [B] = \beta R$$

$$I_r = (\alpha R)^\alpha (\beta R)^\beta$$

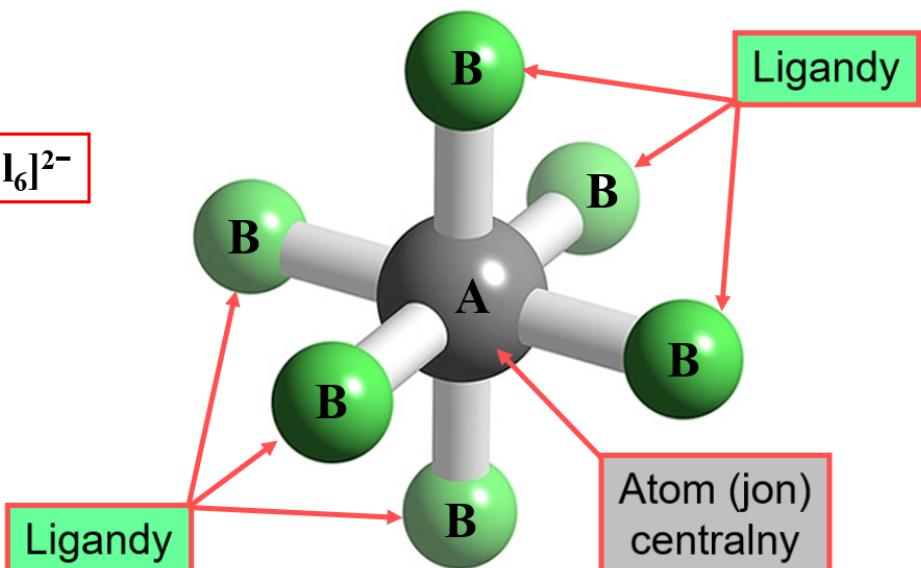
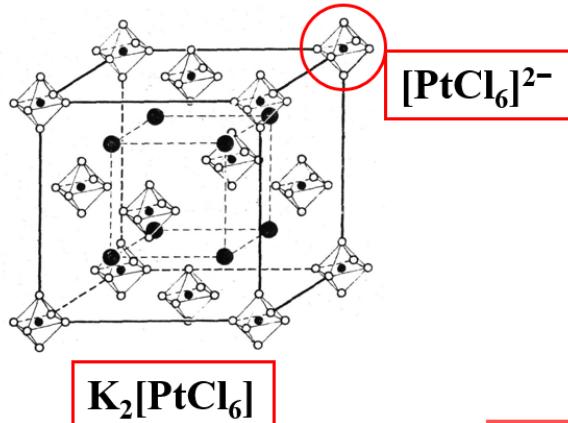
$$pI_r = -\log_{10} I_r$$

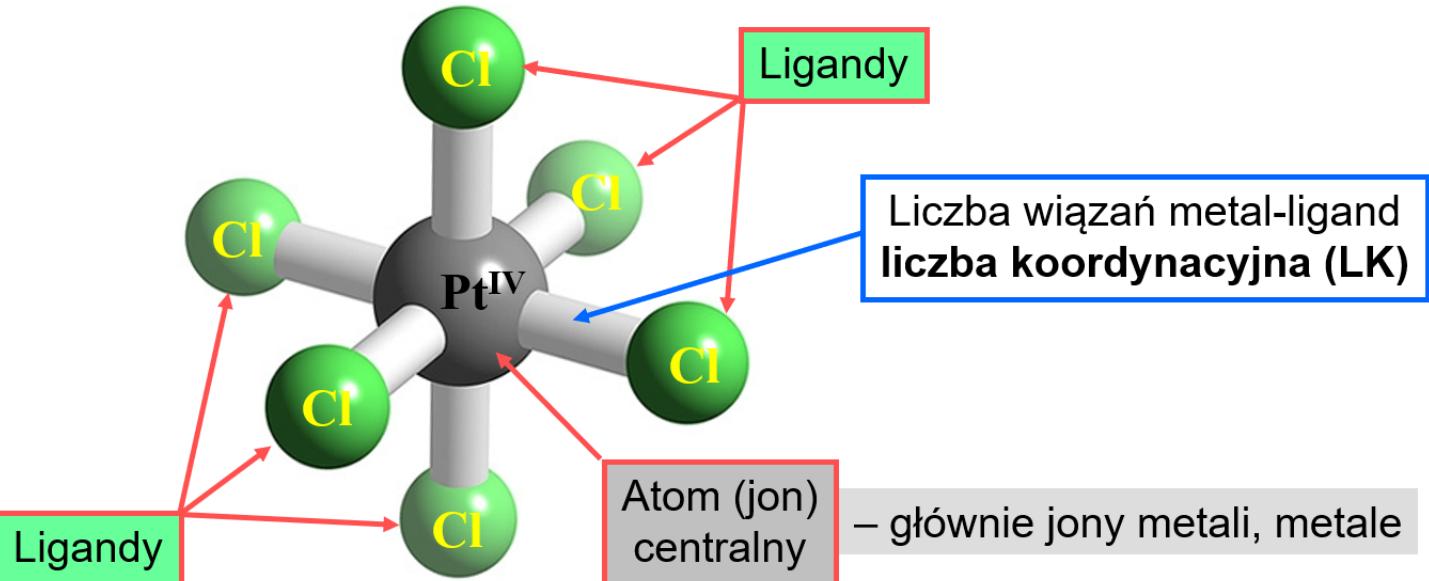
Związki koordynacyjne - pojęcia podstawowe, nazewnictwo związków koordynacyjnych, izomeria związków koordynacyjnych. Równowagi jonowe w wodnych roztworach związków koordynacyjnych (skumulowane stałe trwałości kompleksów).



Alfred Werner  
1866-1910  
Nobel 1913

Związek lub jon kompleksowy to połączenie w którym z atomem (jonem) **A** związana jest większa liczba innych atomów (jonów, grup) **B** niż to wynika z ładunku lub stopnia utlenienia atomu (jona) **A**.

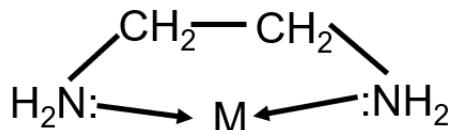




– obojętne cząsteczki lub aniony z wolną parą elektronową,  
 $\text{:NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$ ,  $\text{:CO}$ ,  $\text{NO}^-$  lub  $\text{:Cl}^-$ ,  $\text{:CN}^-$ ,  $\text{:OH}^-$

– cząsteczki organiczne z wieloma grupami posiadającymi wolne pary elektronowe (**ligandy wielokleszczowe**)

Przykład: etylenodiamina



## NOMENKLATURA (nazewnictwo) ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH

### NOMENKLATURA KOORDYNACYJNA

WZÓR: [ jednostki koordynacyjnej ]

[kation] $^{n+}$   
 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

[cząsteczka]  
 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

[anion] $^{n-}$   
 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$



Alfabetycznie wg. symboli we wzorze



NAZWA: [ jednostki koordynacyjnej ]

**ligandy (wszystkie) alfabetycznie** atom centralny

-u  
-i  
-an

wg. nazwy binarnej

( st. utl. atomu centralnego lub ładunek jedn. koord. )



**NAZWY wybranych LIGANDÓW:****H<sub>2</sub>O - akwa****CO - karbonyl****CN<sup>-</sup> - cyjano****OH<sup>-</sup> - hydroksko****NH<sub>3</sub> - amina****NO - nitrozyl****NCS<sup>-</sup> - tiocyjanian****SH<sup>-</sup> - merkapto****PRZYKŁADY:**

związek binarny (sól)



chlorek pentaaminachlorokobaltu(III)

dodekarbonyltetra kobalt(0)

chlorek pentaaminachlorokobaltu(2+)



związek binarny (sól)

heksacyjanożelazian(II) żelaza(III)



diaminadichloroplatyna(II)

„cisplatyna”

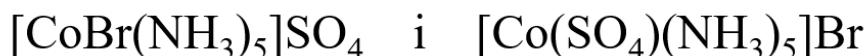


związek binarny (sól)



chlorek μ-hydroksobis(pentaaminachromu(III))

heksacyjanochromian(II) heksaamina kobaltu(III)

**IZOMERIA ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH****1. Izomeria strukturalna****a) izomeria jonowa****b) izomeria solwatacyjna****c) izomeria koordynacyjna****d) izomeria koordynacyjna**

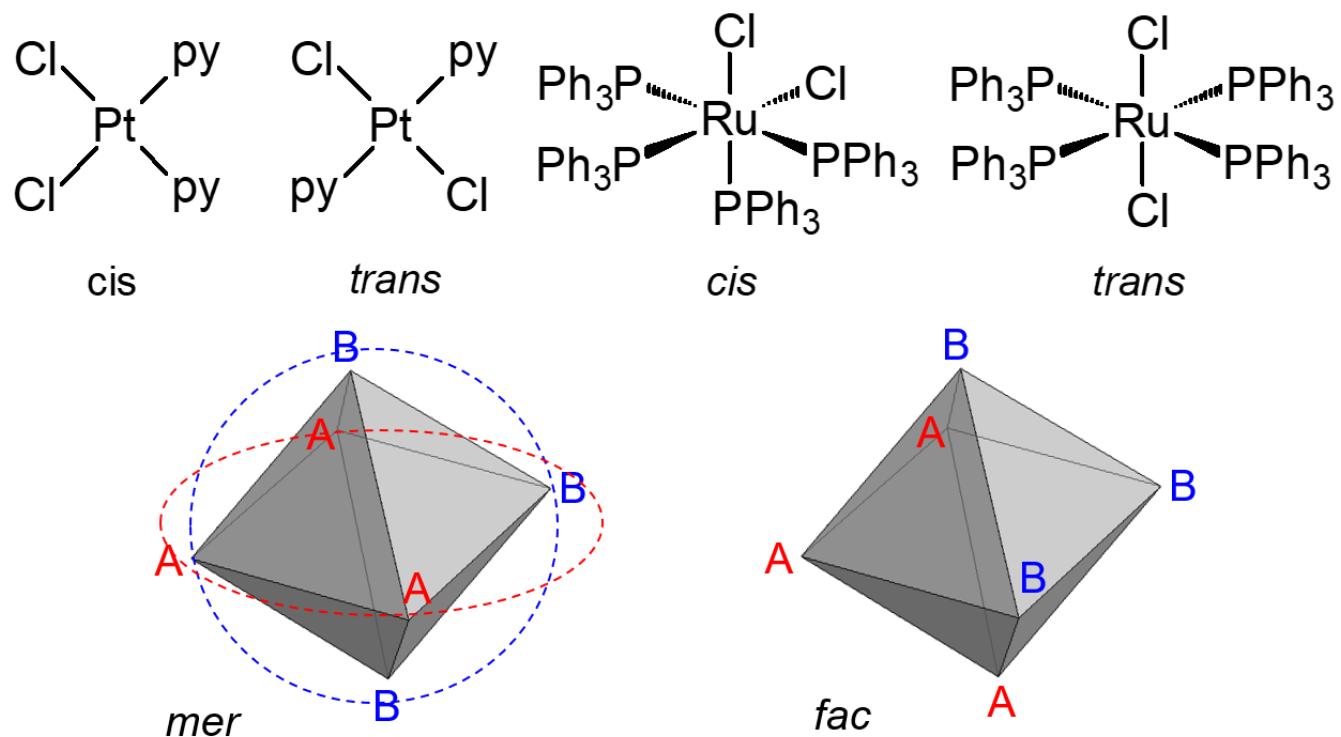
jon pentaakwa(tiocyjanian-S)chromu(III)

jon pentaakwa(tiocyjanian-N)chromu(III)

# IZOMERIA ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH

## 2. Stereoizomeria

### a) izomeria geometryczna



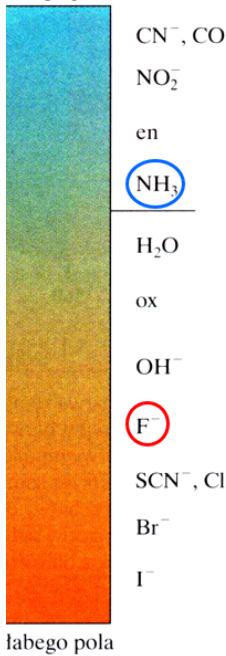
## Wykład 9 – ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE

# RÓWNOWAGI CHEMICZNE W ROZTWORACH KOMPLEKSÓW

### Równowagi tworzenia kompleksów

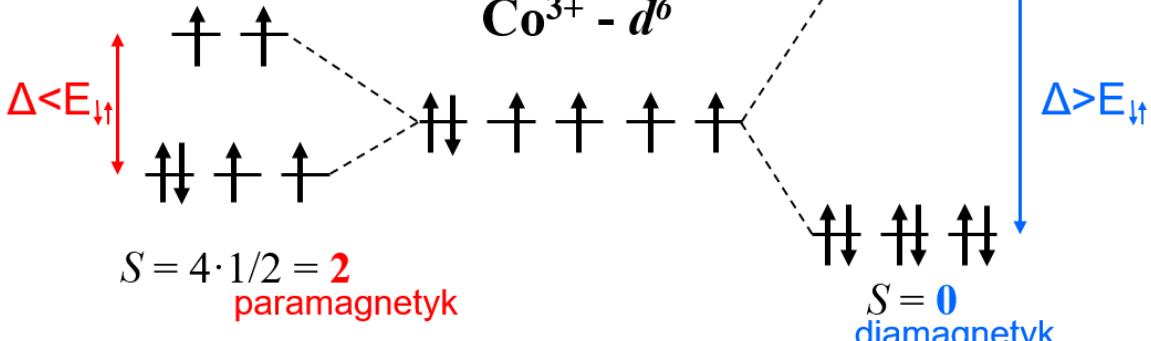
REAKCJA	STAŁA TRWAŁOŚCI	SKUMULOWANA STAŁA TRWAŁOŚCI
$M + L \rightleftharpoons ML$	$K_1 = \frac{[ML]}{[M] [L]}$	$\beta_1 = K_1$
$ML + L \rightleftharpoons ML_2$	$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML] [L]}$	$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[ML_2]}{[M] [L]^2}$
$ML_{k-1} + L \rightleftharpoons ML_k$	$K_k = \frac{[ML_k]}{[ML_{k-1}] [L]}$	$\beta_k = \prod_{n=1}^k K_n = \frac{[ML_k]}{[M] [L]^k}$
		$M + kL \rightleftharpoons ML_k$

silnego pola

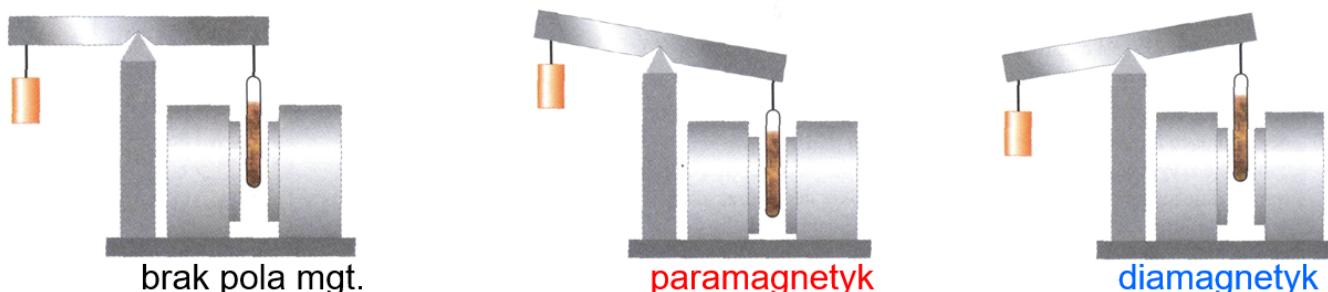


## Kompleksy wysoko- i nisko-spinowe

Rodzaj ligandów (poprzez parametr  $\Delta$ ) ma wpływ na obsadzenie elektronami rozszczepionych poziomów  $d$ , co wywołuje różnice we właściwościach magnetycznych kompleksów.



### Badanie właściwości magnetycznych substancji



## Izomeria

- konstytucyjna - inny układ wiązań np. propanol/izopropanol
- konformacyjna
  - geometryczna/E-Z/cis-trans np. azobenzen, but-2-en
  - optyczna - cząsteczki lustrzane np. glukoza

## Fizyka

### Kinematyka punktu materialnego.

$$s = \frac{1}{2}at^2 + v_0t + s_0$$

### Druga zasada dynamiki dla ruchu postępowego.

I zasada - jeżeli na ciało nie działa żadna siła, lub wypadkowa działających sił wynosi 0, to ciało pozostaje w spoczynku lub porusza się ruchem jednostajnym prostoliniowym (nie posiada przyspieszenia)

II zasada -  $F=ma$

III zasada - akcja - reakcja

### Dynamika punktu materialnego - zasada zachowania energii.

Nic w przyrodzie nie ginie.

Siły zachowawcze - siła sprężystości, grawitacji

Siły niezachowawcze - tarcie

z siłami zachowawczymi związane są pewne energie potencjalne

$$\frac{1}{2}mv_1^2 + mgh_1 = \frac{1}{2}mv_2^2 + mgh_2$$

$$\frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{1}{2}kx_1^2 = \frac{1}{2}mv_2^2 + \frac{1}{2}kx_2^2$$

Zasada zachowania energii

zmiana energii kinetycznej + zmiana energii potencjalnej + ciepło + zmiana innych form energii = 0

## Ruch obrotowy – wielkości fizyczne.

prędkość kątowa

$$\omega = \frac{d\theta}{dt}$$

przyspieszenie kątowe

$$\alpha = \frac{d\omega}{dt}$$

droga

$$s = \theta r$$

prędkość liniowa

$$v = \omega r$$

składowa styczna przyspieszenia liniowego

$$a = \alpha r$$

składowa radialna przyspieszenia liniowego (przyspieszenie dośrodkowe)

$$a_r = \frac{v^2}{r} = \omega^2 r$$

## Definicje stałej sprężystości, modułu Younga oraz współczynnika Poissona.

$$F = -kx$$

stała sprężystości - k

sprężyny łączymy tak jak kondensatory (na odwrót jak oporniki)

patrz: <https://oze.pwr.edu.pl/kursy/fizykacw/content/start/K-07-03-01-04.html>

$$E \equiv \frac{\sigma(\varepsilon)}{\varepsilon} = \frac{F/A}{\Delta L/L_0} = \frac{FL_0}{A \Delta L}$$

where

- $E$  is the Young's modulus (modulus of elasticity)
- $F$  is the force exerted on an object under tension;
- $A$  is the actual cross-sectional area, which equals the area of the cross-section perpendicular to the applied force;
- $\Delta L$  is the amount by which the length of the object changes ( $\Delta L$  is positive if the material is stretched, and negative when the material is compressed);
- $L_0$  is the original length of the object.

współczynnik Poissona - stosunek odkształcenia poprzecznego do podłużnego

$$\nu = -\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x}$$

## Drgania harmoniczne.

Druga zasada dynamiki dla ciała na sprężynie:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0$$

rozwiązaniem równania różniczkowego jest:

$$x = A \cos(\omega t + \delta)$$

po podstawieniu do równania powyżej i trywialnych przekształceniach:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Wahadło

$$F_x = -mg \sin(\theta)$$

sztuczka "sinus kąta=kąt" i kończymy z analogicznym równaniem różniczkowym

## Fale.

Podłużne (kierunek drgań zgodny z kierunkiem propagacji)

Poprzeczne (kierunek prostopadły)

$$y(x, t) = y_m \sin(kx - \omega t - \varphi)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\omega = \frac{2\pi}{T}$$

Fał mogą podlegać:

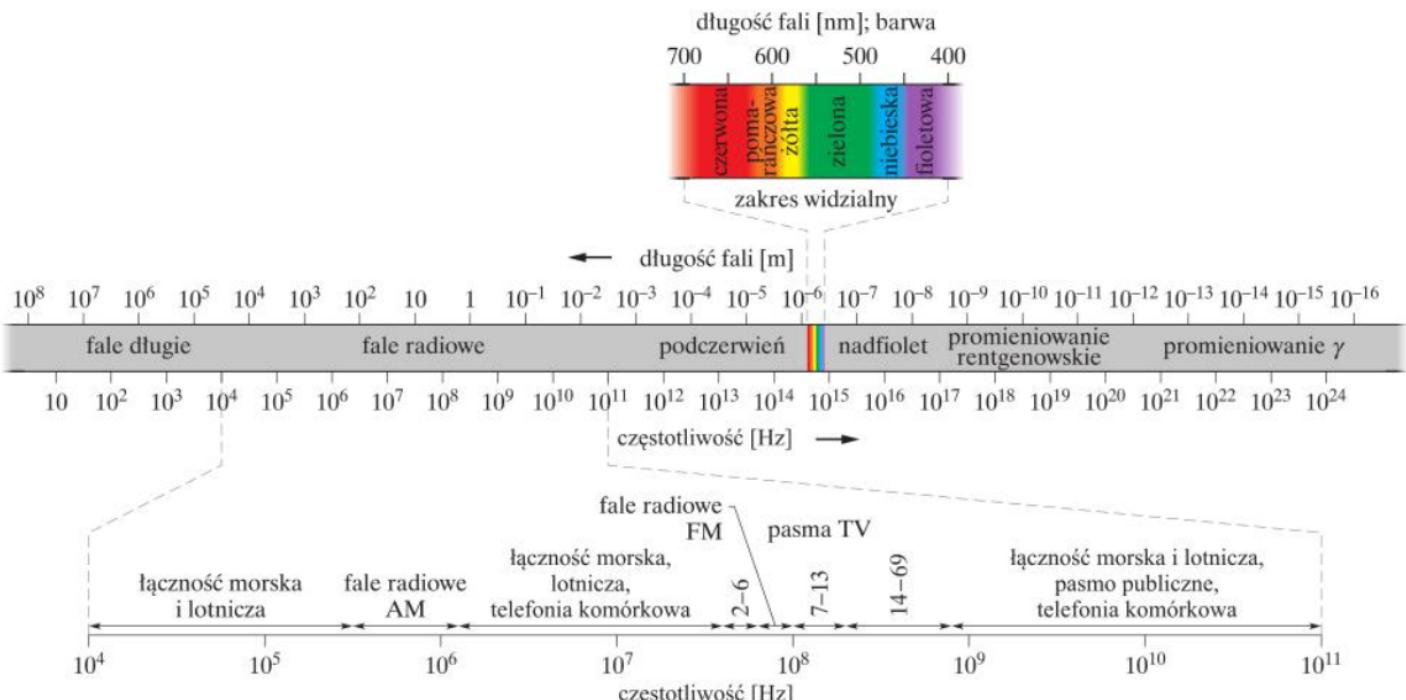
- superpozycji
- interferencji (superpozycja skutkuje zmianą amplitudy)
- być falami stojącymi (amplituda zależna od pozycji)

## Falowa natura światła.

Z równań Maxwella można wyprowadzić funkcje zmiany wektorów pola elektrycznego i magnetycznego od czasu  $t$  i pozycji w kierunku rozchodzenia  $x$ .

$$E_y(x, t) = E_m \sin(kx - \omega t)$$

$$B_z(x, t) = B_m \sin(kx - \omega t)$$



Rys. 33.1. Widmo promieniowania elektromagnetycznego

## Falowa natura promieniowania

### Teoria falowa – promieniowanie jako fala elektromagnetyczna

Falowa natura światła przejawia się w takich zjawiskach jak:

- dyfrakcja (ugięcie kierunku rozchodzenia się światła) na krawędziach i otworach;
- interferencja (nakładanie się różnych fal o tej samej długości);
- polaryzacja (wyróżnianie kierunku drgań wektora natężenia pola elektrycznego);
- załamanie światła na granicy dwóch ośrodków przezroczystych;
- odbicie światła na granicy dwóch ośrodków optycznych.

### Fotoefekt

Zaproponowane przez Alberta Einsteina wyjaśnienie zjawiska i jego opis matematyczny oparte jest na założeniu, że energia wiązki światła pochłaniana jest w postaci porcji (**kwantów**) równych  $h\nu$ , gdzie  $h$  jest **stałą Plancka**, a  $\nu$  oznacza częstotliwość fali. Kwant promieniowania pochłaniany jest przy tym w całości. Einstein założył dalej, że usunięcie elektronu z powierzchni metalu (substancji) wymaga pewnej pracy zwanej **pracą wyjścia**, która jest wielkością charakteryzującą daną substancję (**stałą materiałową**). Pozostała energia unoszona jest przez **emitowany elektron**. Z tych rozważań wynika wzór:

$$h\nu = W + E_k,$$

gdzie:

- $h$  – **stała Plancka**,
- $\nu$  – częstotliwość padającego fotonu,
- $W$  – **praca wyjścia**,
- $E_k$  – maksymalna **energia kinetyczna** emitowanych elektronów.

Hipoteza kwantów wyjaśnia, dlaczego energia fotoelektronów jest zależna od częstotliwości światła, oraz że poniżej pewnej częstotliwości światła zjawisko fotoelektryczne nie zachodzi. Einstein opublikował swoją pracę, w której wyjaśnił zjawisko fotoelektryczne, w *Annalen der Physik* w 1905 r.

Za tak banalną rzeczą dawali Nobla

## Statyka płynów – prawa.

Ciśnienie płynu na głębokości  $h$ :

$$p = p_0 + \rho gh$$

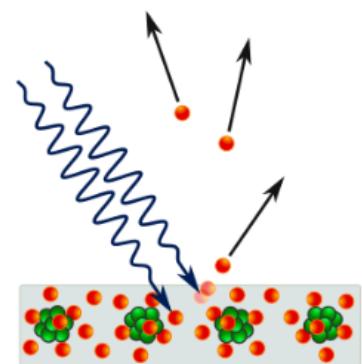
Prawo Pascala - zmiana ciśnienia cieczy jest równa zmianie ciśnienia zewnętrznego (i.e. cieczy są nieściśliwe - por. wzór powyżej)

Prawo Archimedesa - ciało w całości lub częściowo zanurzone w płynie wypierane jest ku górze siłą równą ciężarowi płynu wypartego przez ciało.

$$F_w = \rho_{\text{pliku}} V_{\text{części zanurzonej}} g$$

## Hydrodynamika płynów – prawa.

Równanie ciągłości



1. Continuity equation – describe it and write the form for incompressible fluids.

The same mass is flowing through every cross section of a stream:

$$\dot{m} = \rho A v$$

$$\rho A v = \text{const.}$$

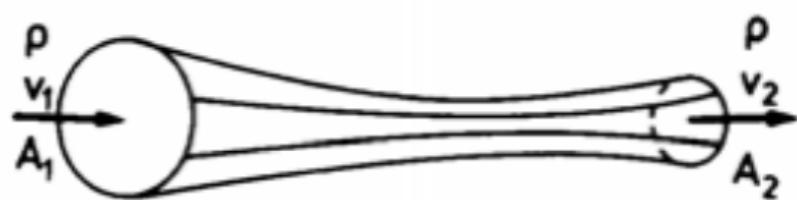
where  $\rho$  is the density of the fluid,  $A$  is the cross section of the stream,  $v$  is the velocity of the fluid's flow and  $\dot{m}$  is the mass flow rate.

For an incompressible fluid:

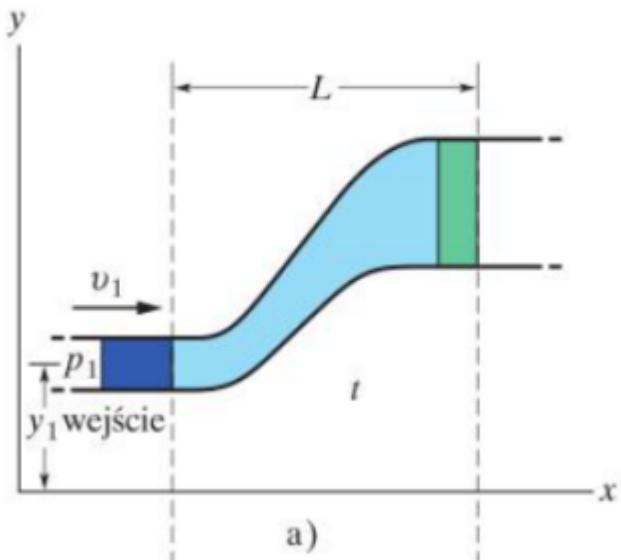
$$\rho = \text{const.}$$

$$A v = \text{const.}$$

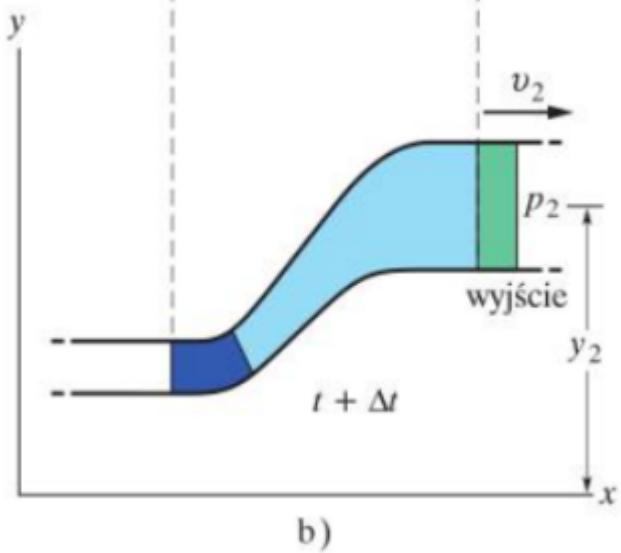
$$A_1 v_1 = A_2 v_2$$



Równanie Bernoulliego



a)



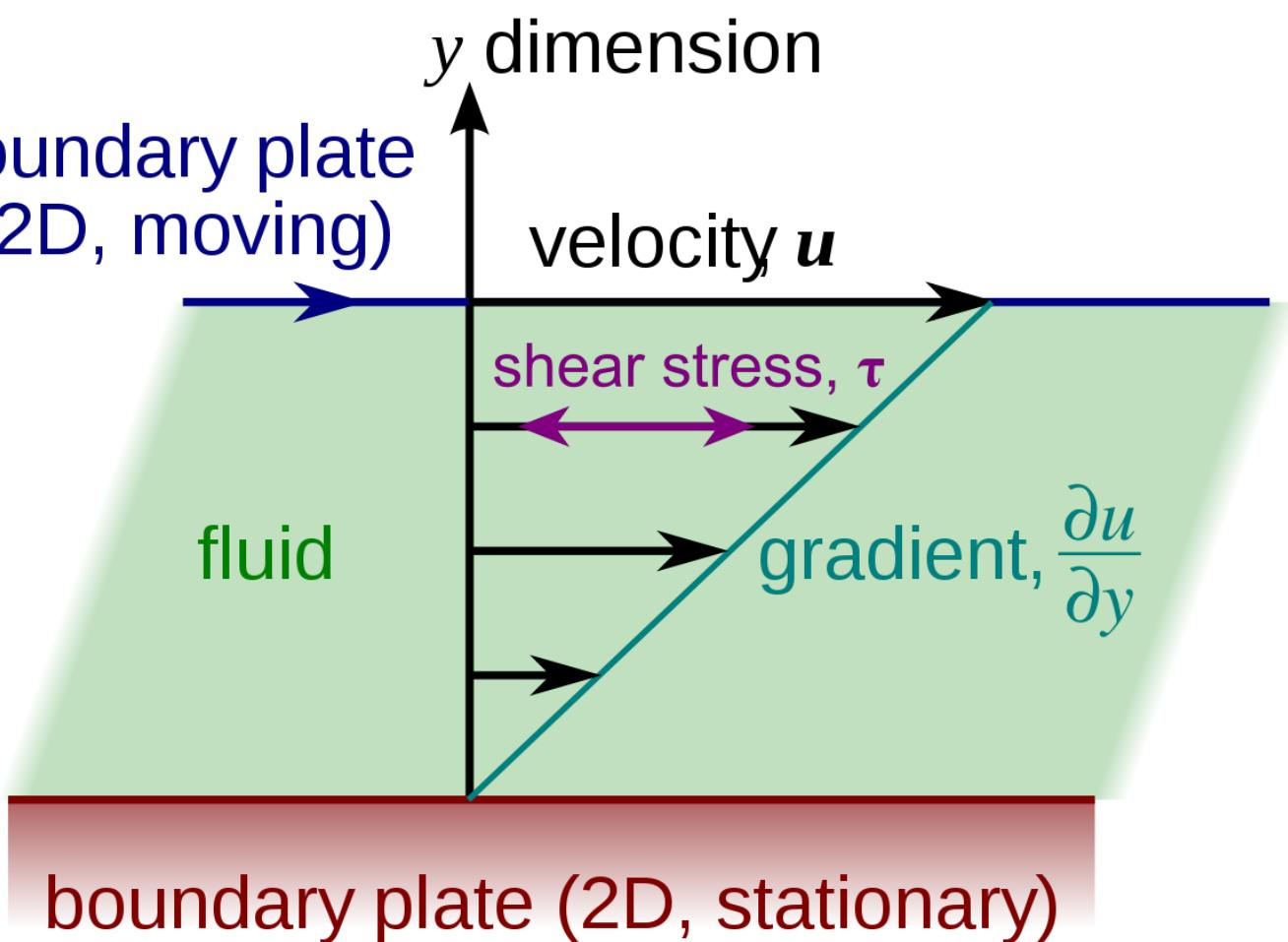
b)

$$p_1 + \frac{\rho v_1^2}{2} + \rho g h_1 = p_2 + \frac{\rho v_2^2}{2} + \rho g h_2 \quad (+\text{ewentualne straty})$$

## Pojęcia gęstości i lepkości.

gęstość

$$\rho = \frac{m}{V}$$



Prawo lepkości Newtona

$$\tau = \mu \frac{du}{dy}$$

$$F = A\mu \frac{du}{dy}$$

### Pole grawitacyjne.

$$g = \frac{F}{m}$$

$$F = \frac{Gm_1m_2}{R^2}$$

Nie ma chuja, że zapytają o pole grawitacyjne.

### Pole elektryczne – podstawowe wielkości.

$$E = \frac{F}{q}$$

$$F = \frac{kq_1q_2}{r^2}$$

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

### Prawo Gaussa.

Strumień natężenia pola elektrycznego, przenikający przez dowolną powierzchnię zamkniętą w jednorodnym środowisku o bezwzględnej przenikalności elektrycznej  $\epsilon$ , jest równy stosunkowi całkowitego ładunku znajdującego się wewnątrz tej powierzchni do wartości tejże przenikalności.

Definicja strumienia:

$$\Phi_E = \oint \vec{E} \cdot d\vec{S}$$

Prawo Gaussa:

$$\Phi_E = \frac{q}{\epsilon_0}$$

W przypadkach wysokiej symetrii rozkładu ładunków prawo Gaussa może być użyte do obliczenia natężenia pola E. (ładunek punktowy, drut o znanej gęstości ładunku, płyta o znanej gęstości ładunku)

Dla ładunku punktowego powierzchnią Gaussa jest sfera:

W każdym  $dS$ :

$$\vec{E} \parallel d\vec{S}$$

$$\Phi_E = \oint \vec{E} \cdot d\vec{S} = E(4\pi r^2)$$

Na mocy prawa Gaussa:

$$E(4\pi r^2) = \frac{q}{\epsilon_0}$$

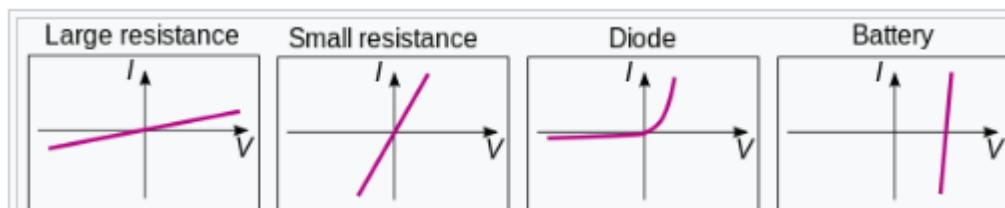
$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r^2}$$

## Prawo Ohma

Opór przewodnika nie zależy od przyłożonego napięcia.

Stosunek napięcia do natężenia w obwodach prądu jest stały i równy R.

Nie wszystkie obwody spełniają prawo Ohma - nie spełniają np. lampa próżniowa, termistor, memistor, dioda.



The *I-V curves* of four devices: Two **resistors**, a **diode**, and a **battery**. □

The two resistors follow Ohm's law: The plot is a straight line through the origin. The other two devices do *not* follow Ohm's law.

## Siła Lorenza i elektrodynamiczna.

Siła Lorenca - siła działająca na ładunek poruszający się w polu magnetycznym

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$$

$$|F| = q|v||B|\sin(\theta)$$

Siła elektrodynamiczna - siła lorentza działająca na drut długości  $l$ , w którym płynie prąd  $I$

$$\vec{F} = I\vec{l} \times \vec{B}$$

## Prawo Faradaya.

Zmiana strumienia indukcji pola magnetycznego w czasie jest źródłem SEM.

W przypadku pętli/prostokątnego przewodnika strumień indukcji można zmieniać:

- poruszając przewodnikiem
- zmieniając jego pole
- zmieniając kąt między normalną powierzchni a wektorem indukcji

$$\mathcal{E} = -\frac{d}{dt} \int_S \vec{B} \cdot d\vec{S}$$

# Chemia fizyczna

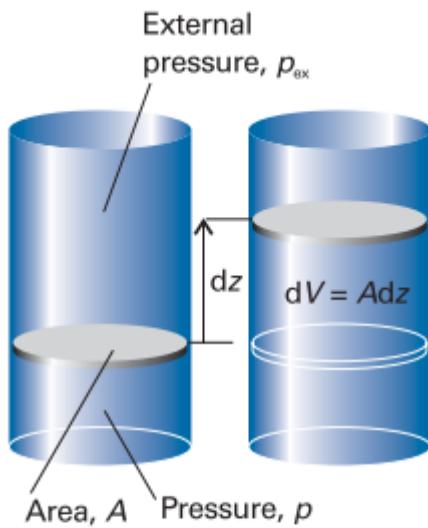
## Termodynamika

**Energia wewnętrzna** to energia jaką przypisujemy układowi. Może się zmieniać poprzez wykonywanie pracy i wymianę ciepła.

$$\Delta U = Q + W$$

**Pierwsza zasada termodynamiki** - energia wewnętrzna układu izolowanego jest stała.

Praca objętościowa:



**Fig. 2.6** When a piston of area  $A$  moves out through a distance  $dz$ , it sweeps out a volume  $dV = Adz$ . The external pressure  $p_{ex}$  is equivalent to a weight pressing on the piston, and the force opposing expansion is  $F = p_{ex}A$ .

$$W = \int -Fdz = \int -\frac{F}{A}Adz = \int -p_{ex}dV$$

$$dU = dQ - pdV$$

W stałej objętości ( $dV = 0$ ) zmiana energii wewnętrznej jest równa ciepłu. Izolowanym układem, który nie pozwala na zmianę objętości jest bomba kalorymetryczna. Powołując się na pierwszą zasadę termodynamiki, można w niej zmierzyć zmianę energii wewnętrznej jakiegoś procesu (np. reakcja chemiczna podgrzeje wodę w kalorymetrze, wyznaczmy ciepło które zyskała woda, na mocy 1ZTD jest to takie samo ciepło, jakie wygenerowała reakcja)

**Entalpia** - taka miara energii, która jest równa ciepłu kiedy nie zmienia się ciśnienie.

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + d(pV)$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$(dU = dQ - pdV)$$

$$dH = dQ + Vdp$$

Pojemność cieplna

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Łatwo można zauważyć, że

$$C_{dv=0} = \frac{dU}{dT}$$

$$C_{dp=0} = \frac{dH}{dT}$$

## Prawo Hessza

$$\Delta H^\ominus = \Sigma_{\text{produktów}} n \Delta_{tw} H^\ominus - \Sigma_{\text{substratów}} n \Delta_{tw} H^\ominus$$

**Entropia** - taka miara, której zmiana określa kierunek samorzutnych procesów. Procesy następują samorzutnie, kiedy ich skutkiem jest wzrost entropii. Zmianę entropii określono następująco. Proces jest odwracalny (myślmy: samorzutny w obie strony) gdy wartość zmiany entropii jest zerowa.

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Zmiana entropii w wybranych procesach

Rozprężanie gazu

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_k}{V_p}$$

$$V_k > V_p$$

$$\Delta S > 0$$

Zwiększenie temperatury

$$\Delta S = C \ln \frac{T_k}{T_p}$$

Przemiana fazowa

$$dS = \frac{dH}{T}$$

**Druga zasada termodynamiki** - entropia wszechświata ma tendencję do zwiększania się.

Inne sformułowania:

- Zmiana entropii  $dS$  dla dowolnego procesu rzeczywistego w układzie odosobnionym spełnia nierówność  $dS \geq 0$ . Równość zachodzi tylko dla procesów odwracalnych.
- Nie istnieje proces termodynamiczny, którego jedynym wynikiem byłoby pobranie ciepła ze zbiornika o temperaturze niższej i przekazanie go do zbiornika o temperaturze wyższej.
- Nie jest możliwy proces, którego jedynym skutkiem byłoby pobranie pewnej ilości ciepła ze zbiornika i zamiana go w równoważną ilość pracy.
- Nie istnieje demon termodynamiczny Maxwella.

Standardowe zmiany entropii procesów można sumować jak standardowe zmiany entalpii, ale standardowa entropia tworzenia pierwiastków nie jest równa 0.

## 8. Thermodynamic potentials

Definitions

$$U$$

$$H = U + pV$$

$$F^* = U - TS$$

$$G = H - TS$$

<sup>\*</sup>(also denoted as A)

Relations of differentials

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

**Entalpia swobodna** - w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem

$$\Delta G = -T\Delta S_{calkowita}$$

Dzięki temu łatwo może służyć do określania samorzutności procesów.

Dodatkowo

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

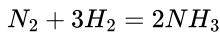
$$Q = \Pi_i (x_i^{\nu_i})$$

**Potencjał chemiczny, związek z prawem działania mas**

$$\mu_i = \frac{dG}{dn_i}$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(x_i)$$

Dla reakcji:



$$dG = -\mu_{N_2} dn - 3\mu_{H_2} dn + 2\mu_{NH_3} dn$$

dn - postęp reakcji

W stanie równowagi:

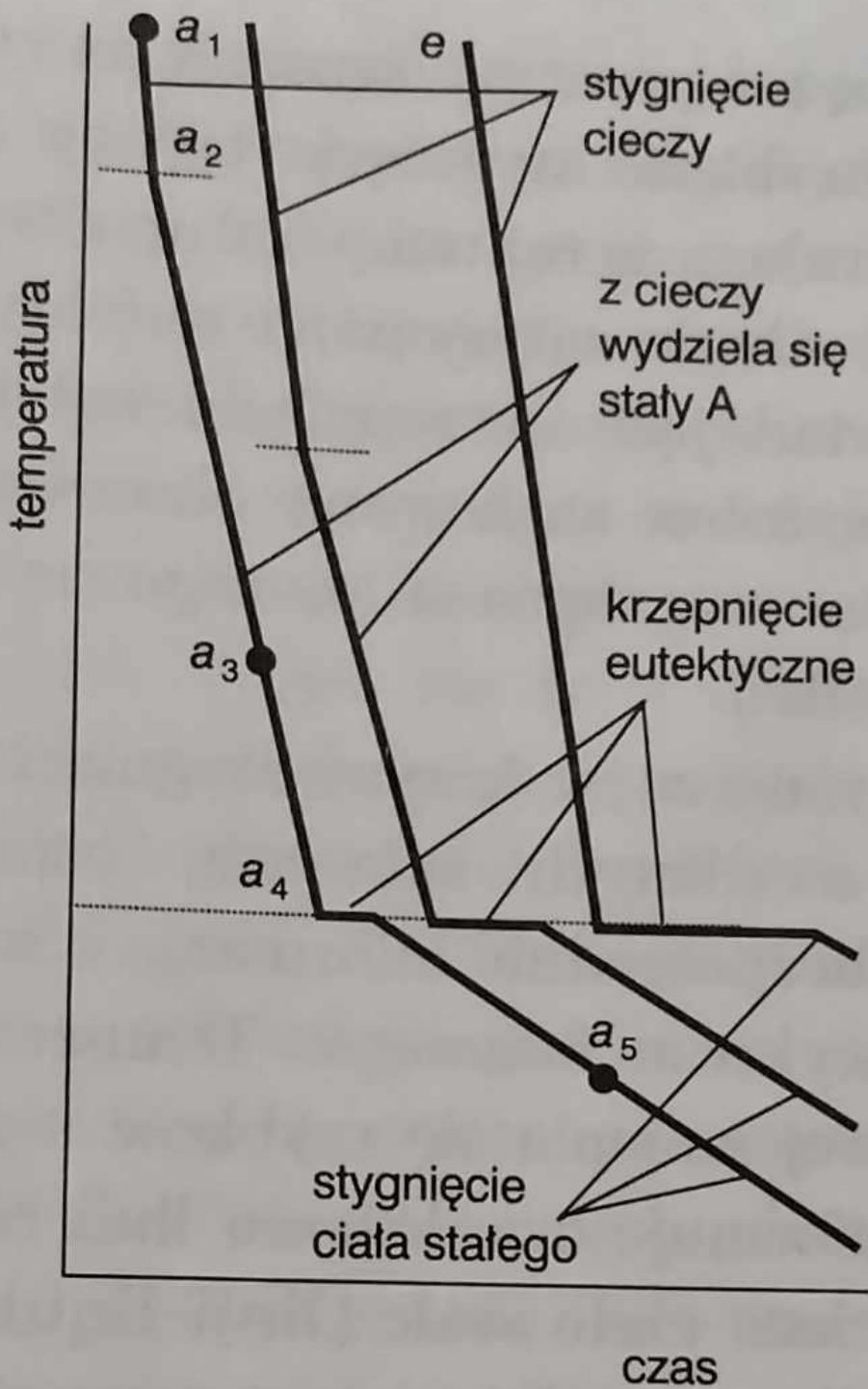
$$\frac{dG}{dn} = 0$$

Szuruburu, pełne wyprowadzenie w Bielańskim:

$$\ln \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3} = \text{jakieś stałe}$$

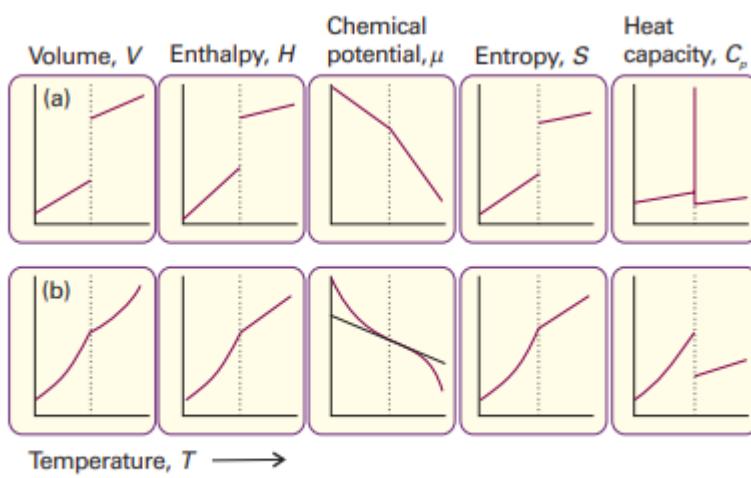
a to już jest prawo działania mas!

**Krzywa chłodzenia eutektyki**



Rys. 4.33. Linie stygnięcia stopów z układu pokazanego na Rys. 4.32. Szybkość stygnięcia stopu o składzie reprezentowanym linią pionową od  $a_1$  do  $a_5$  maleje w punkcie  $a_2$ , gdyż ze stopu zaczyna się wydzielać stały A. Druga linia pokazuje zachowanie się stopu o składzie pośrednim między składami określonymi przez linie pionowe przechodzące przez  $a_1$  i  $e$ . Gdy ochładza się stop o składzie odpowiadającym

# Przemiany fazowe pierwszego i drugiego rodzaju



**Fig. 4.16** The changes in thermodynamic properties accompanying (a) first-order and (b) second-order phase transitions.

Przykład przemiany pierwszego rodzaju - wrzenie wody: nie ważne ile ciepła dostarczymy, temperatura będzie taka sama (100 st. C), a więc pojemność cieplna rośnie ad infinum.

Przykład przemiany drugiego rodzaju - przejście przewodnik-nadprzewodnik w metalach przy b. niskich temperaturach.

## Kinetyka reakcji: wyznaczanie rzędu reakcji.

### 1. Rate of reaction

$$r = \frac{1}{\nu_i} \left[ \frac{dc_i}{dt} \right]$$

$$r = \frac{1}{\nu_i} \left[ \frac{dp_i}{dt} \right]$$

$$r = \frac{1}{\nu_i} \left[ \frac{dx_i}{dt} \right]$$

$$r = k a^\alpha b^\beta \dots$$

where  $\nu$  is the stoichiometric coefficient, positive for products and negative for substrates

### 2. Order of the reaction

$$\gamma = \alpha + \beta + \dots$$

Reakcja:  $a + b(+\dots) \rightarrow c$

$$r = k [a]^\alpha [b]^\beta \dots$$

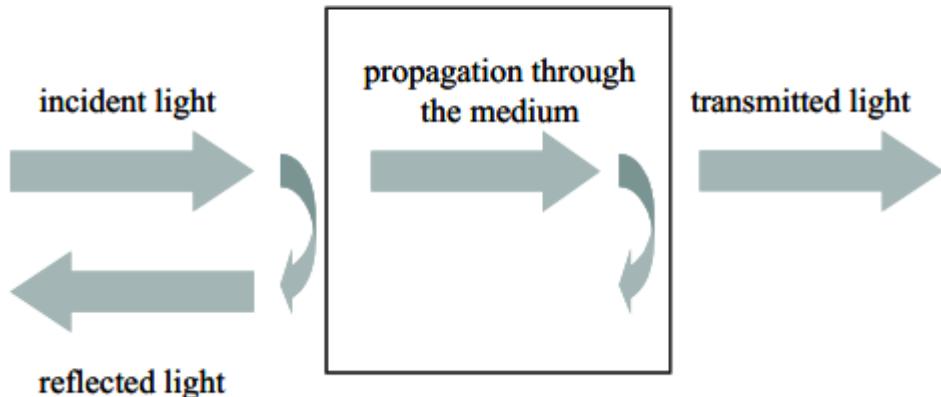
Bierzemy nadmiar wszystkich substratów poza jednym - równanie upraszcza się i możemy wyznaczyć rzяд dla reagenta w niedomiarze. Potem można zrobić tak samo dla innych reagentów i otrzymamy równanie kinetyczne.

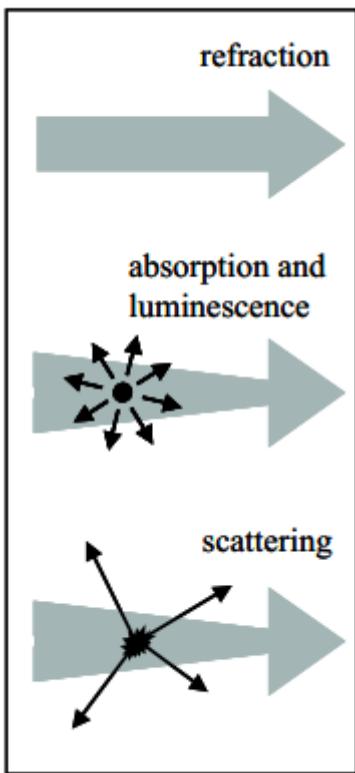
	Zero order	First order	Second order	<i>n</i> th order ( <i>g</i> = 1-n)
Rate Law	$-d[A]/dt = k$	$-d[A]/dt = k[A]$	$-d[A]/dt = k[A]^2$ <sup>[22]</sup>	$-d[A]/dt = k[A]^n$
Integrated Rate Law	$[A] = [A]_0 - kt$	$[A] = [A]_0 e^{-kt}$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$ <sup>[22]</sup>	$[A]^g = [A]_0^g - gkt$ [Except first order]
Units of Rate Constant ( <i>k</i> )	$\frac{\text{M}}{\text{s}}$	$\frac{1}{\text{s}}$	$\frac{1}{\text{M} \cdot \text{s}}$	$\frac{\text{M}^g}{\text{s}}$
Linear Plot to determine <i>k</i>	$[A]$ vs. <i>t</i>	$\ln([A])$ vs. <i>t</i>	$\frac{1}{[A]}$ vs. <i>t</i>	$[A]^g$ vs. <i>t</i> [Except first order]
Half-life	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$ <sup>[22]</sup>	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0^g (1 - 2^{-g})}{gk}$ [Limit is necessary for first order]

Jak wyznaczyć rzad reakcji? Mierzyć stężenia w czasie i dopasować krzywą według scałkowanego równania kinetycznego.

Albo najlepiej wyznaczyć zależność  $\log(dc/dt)$  od  $\log(kc)$  i wtedy nachylenie będzie równe rzedowi.

## Światło a materia





**Prawo Lamberta-Beera**

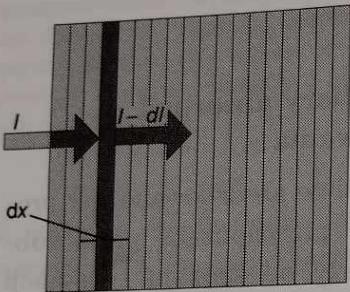
## Uzasadnienie

Prawo Lambert–Beera można wyprowadzić zauważwszy, że zmiana natężenia  $dI$  następująca w wyniku przejścia promieniowania elektromagnetycznego przez warstwę absorbującego ośrodkę o grubości  $dx$  jest proporcjonalna do grubości tej warstwy, do stężenia substancji absorbującej i do natężenia promieniowania na początku warstwy. Ponieważ  $dI$  jest ujemne (natężenie maleje w wyniku absorpcji), możemy napisać

$$dI = -\kappa[J]Idx$$

gdzie  $\kappa$  jest współczynnikiem proporcjonalności. Zależność tę można przepisać w postaci

$$\frac{dI}{I} = -\kappa[J]dx$$



Rys. 11.5. Wyprowadzając prawo Lambert–Beera wyobrażamy sobie, że próbka została pocięta na wiele cienkich warstw. Zmniejszenie natężenia powodowane przez jedną warstwę jest proporcjonalne do natężenia światła padającego na tę warstwę (po przejściu przez warstwy poprzedzające ją), grubości tej warstwy i stężenia absorbujących cząsteczek

Takie wyrażenia odnoszą się do każdej kolejnej warstwy, na jakie można w myśl podzielić próbkę (Rys. 11.5). Aby zatem obliczyć natężenie promieniowania  $I$  opuszczającego próbkę o grubości  $l$ , gdy natężenie promieniowania padającego wynosiło  $I_0$ , należy dodać (to znaczy z całkowaniem) wszystkie kolejne zmiany

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\kappa \int_0^l [J]dx$$

Jeżeli stężenie jest jednakowe w całej próbce,  $[J]$  nie zależy od  $x$  i po z całkowaniu otrzymamy

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\kappa[J]l$$

Zależność między logarytmem naturalnym a logarytmem o podstawie 10 przedstawia wzór

$$\ln x = \ln 10 \cdot \log x$$

Kładąc zatem  $\kappa = \varepsilon \ln 10$ , możemy napisać

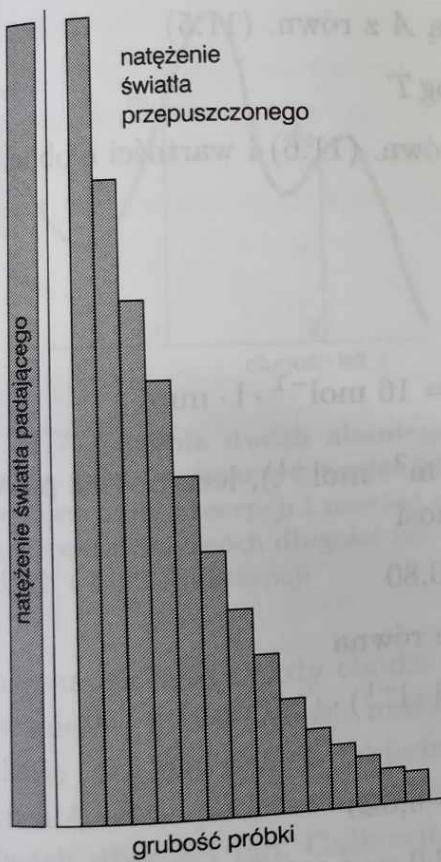
$$\log \frac{I}{I_0} = -\varepsilon[J]l$$

i podstawiając  $T = I/I_0$ , otrzymujemy prawo Lambert–Beera w postaci (11.4).

Rys. 11.  
nego przez  
kładniczo  
w próbce.  
żenia obse  
warstwy t  
ści. Natęż  
w każdym  
wej stroni

**Przykł**  
Promier  
mm roz  
mieniow  
niowan  
o grubo

**Strate**  
Aby ob



Rys. 11.6. Natężenie światła przepuszczanego przez absorbującą je warstwę maleje wykładniczo ze wzrostem długości drogi światła w próbce. Na rysunku pokazano spadek natężenia obserwowany po przejściu światła przez warstwy tej samej substancji o różnej grubości. Natężenie światła padającego, jednakowe w każdym przypadku, pokazuje słupek po lewej stronie

kach  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ \*). Bezwymiarowa wielkość

$$A = \varepsilon[J]l \quad (11.5)$$

jest nazywana **absorbancją** (dawniej gęstością optyczną) próbki. Prawo Lambert-Berra bywa też zapisywane w postaci

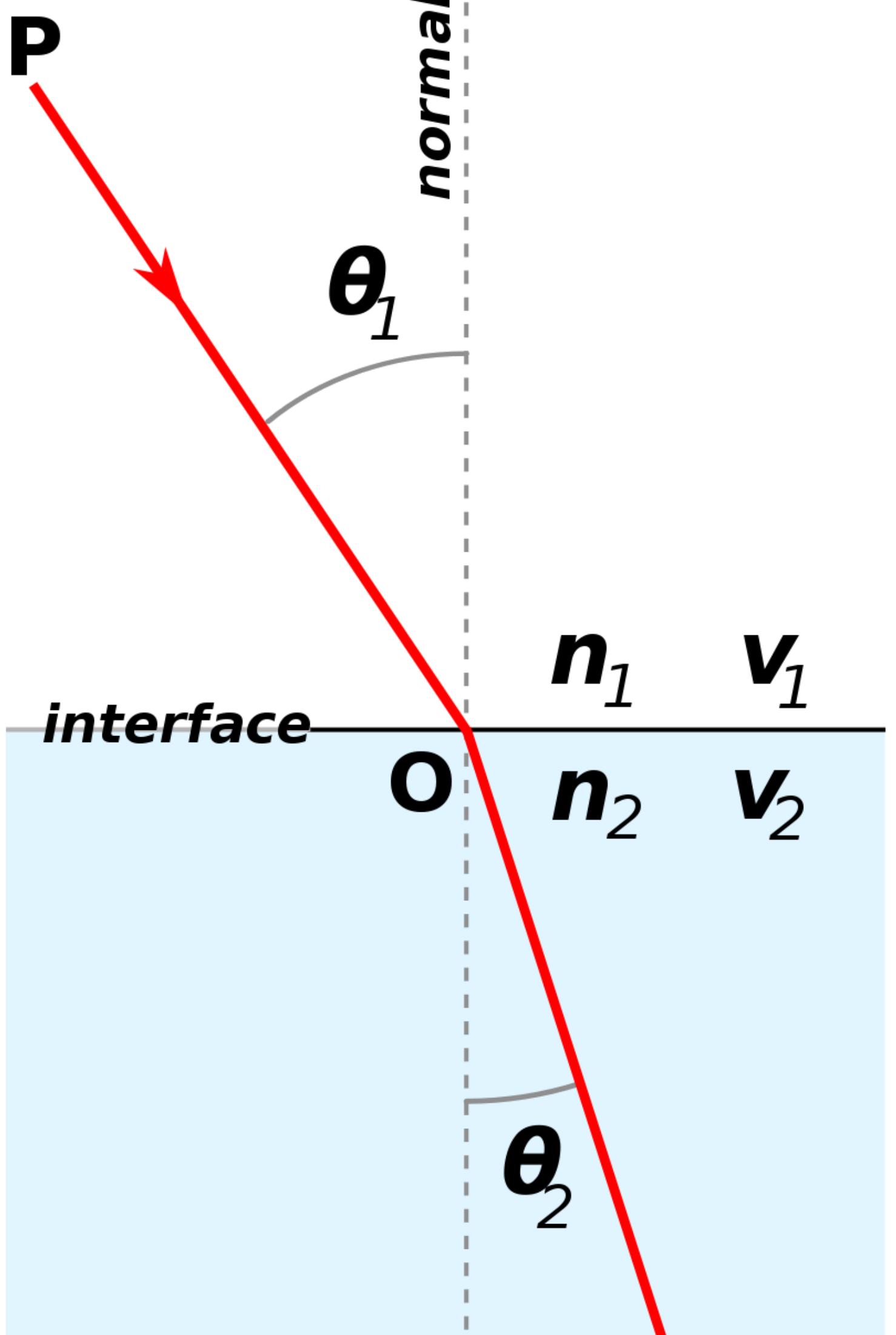
$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon[J]l} \quad (11.6)$$

Zapis ten pokazuje, że natężenie światła przechodzącego maleje wykładniczo, gdy zwiększa się grubość warstwy (Rys. 11.6).

\*) Alternatywna jednostka:  $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  wskazuje, że  $\varepsilon$  przedstawia molowy przekrój czynny na absorpcję i im większy jest przekrój czynny cząsteczki na absorpcję, tym silniejsze jest zmniejszenie natężenia wiązki, gdy pozostałe wielkości: długość drogi wiązki, stężenie i częstość pozostają niezmienione.

Oznaczenie molowego współczynnika absorpcji

**Współczynnik załamania światła materiałów optycznych.**

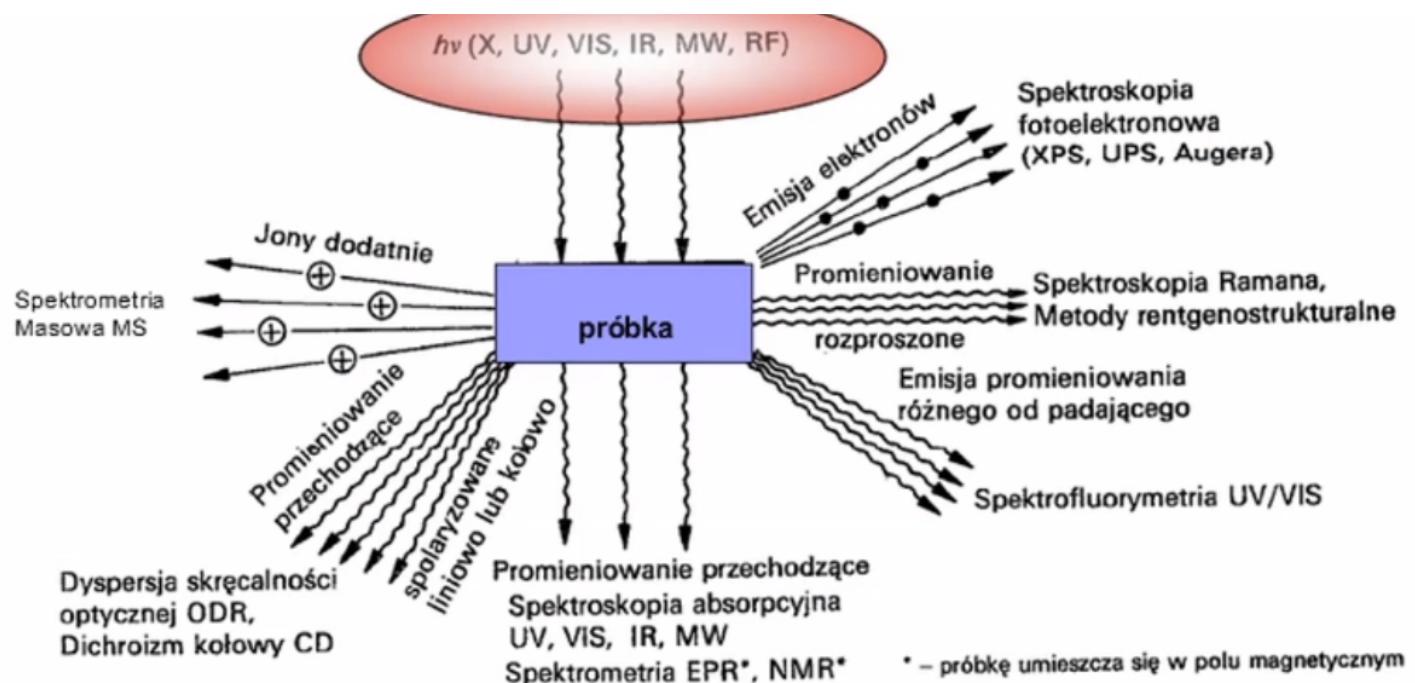


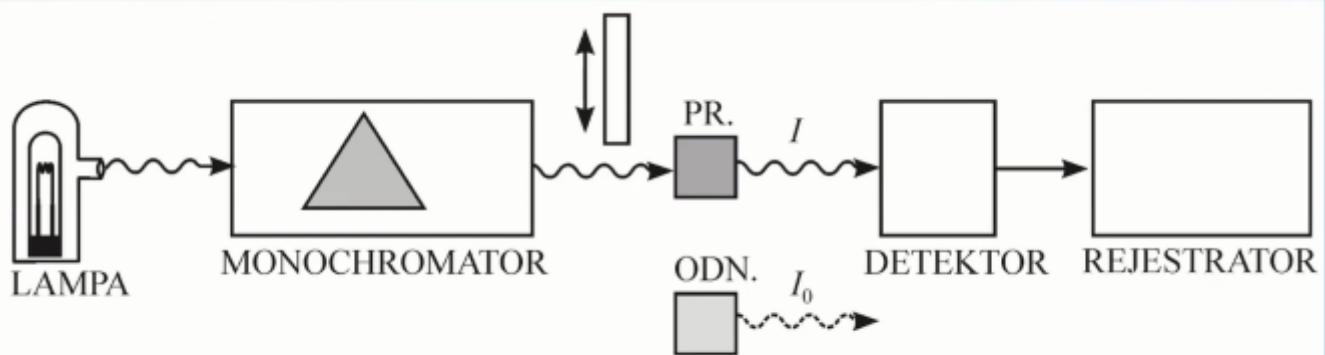
$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = n_{21} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{v_1}{v_2}$$

## Spektroskopia

Zmiany zachodzące w materii  
zależą od długości fali (częstości)

Zakres długości fal	Zmiany energetyczne
Promieniowanie gamma (spektroskopia gamma)	Jądra atomowe
Promieniowanie X (spektroskopia rtg, spektroskopia fotoelektronów)	Elektrony wewnętrzne
Ultrafiolet (spektroskopia fotoelektronów)	Jonizacja atomów
Bliski ultrafiolet i zakres widzialny (spektroskopia UV-VIS)	Elektrony walencyjne
Podczerwień (Spektroskopia IR)	Drgania cząsteczek – wzbudzenie oscylacji
Mikrofale (Spektroskopia mikrofalowa)	Spin elektronów – wzbudzenie rotacji
Fale radiowe (Spektroskopia NMR)	Spin jądra - zmiana orientacji magnetycznej





ODN. – naczynko odniesienia, PR. – naczynko z próbka

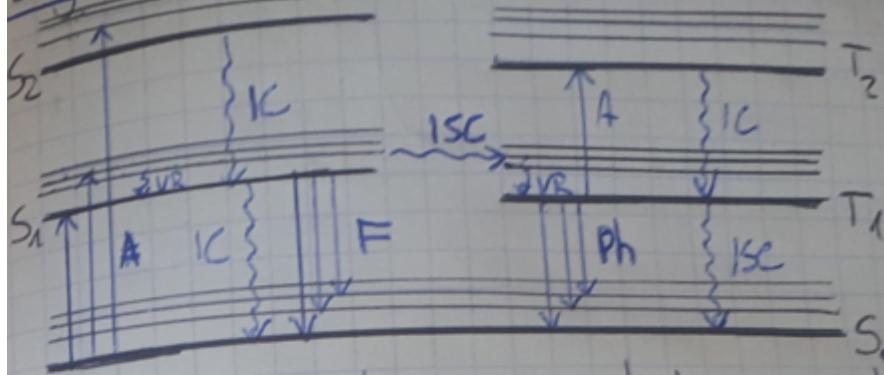
### Zastosowanie spektroskopii UV-Vis:

- instrumentalna analiza śladowa
- pomoc w określaniu struktury związków organicznych
- wykrywanie chromatografów
- badanie równowagi kwasowo - zasadowych
- badanie przejść CT (charge transfer) - w związku z przejściem donorowo - akceptorowym pojawia się nowe pismo
- badanie równowagi fotochromowych (cis-trans, keto-enol)
- badanie związków kompleksowych

dzięki uprzejmości Marka Czyszczenia

### Spektrofluorymetria

# Diagram Jabłkowskiego



VR - rekultywacja oscylacyjna - cząsteczka w wyniku zderzeń

oddaje nadmiar energii oscylacyjnej ( $10^{-13} - 10^{-10}$  s)

IC - konwersja wewnętrzna - pomiędzy stanami o tej samej multipletowości ( $10^{-14} - 10^{-9}$  s)

ISC - przejście międzysystemowe - pomiędzy stanami o różnej multipletowości ( $10^{-10} - 10^{-8}$  s)

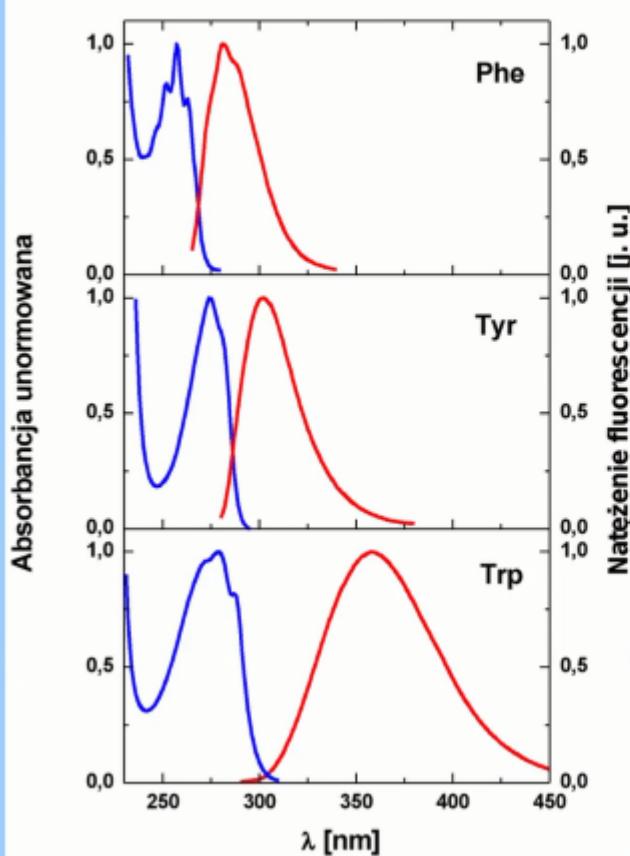
A - absorpcja promieniowania ( $10^{-15}$  s)

F - fluorescencja ( $10^{-10} - 10^{-7}$  s)

Ph - fosforescencja ( $10^{-6} - 1$  s)

dzięki uprzejmości Marka Czyszczenia

# Widmo absorpcji i fluorescencji – zasada zwierciadła

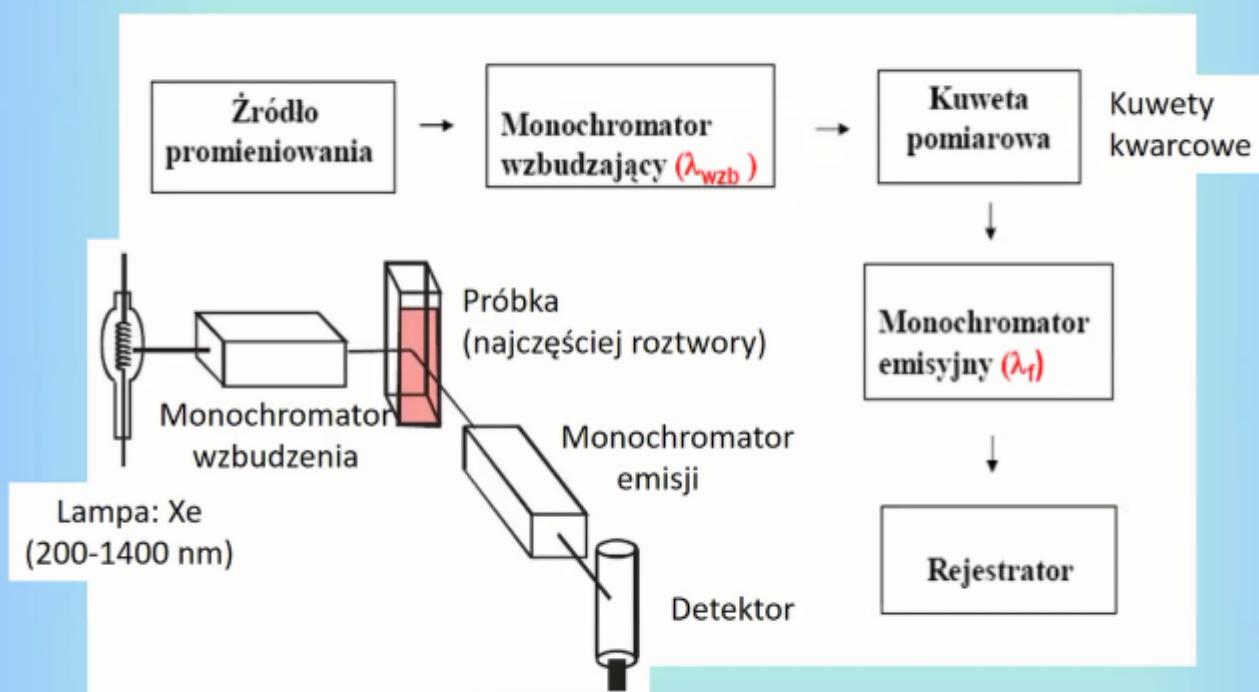


Widmo fluorescencji cząsteczki jest zazwyczaj w przybliżeniu zwierciadlanym odbiciem widma absorpcji.

Widma **absorpcji** i **fluorescencji** aminokwasów aromatycznych: fenyloalaniny (Phe), tyrozyny (Tyr) i tryptofanu (Trp) w roztworach wodnych o pH 7,0. Widma zostały unormowane do jedności w maksimach.

wej / 00:41:02(47%)

## Metody pomiaru fluorescencji schemat blokowy spektofluorymetru



Drugi monochromat umieszczony pod kątem 90° w stosunku do światła padającego. Do monochromatora dochodzi światło emitowane przez próbkę, a nie przechodzące przez próbkę.

□ Ruch drgający (oscylacyjny) rozkłada się na **3n-6 (3n-5)** stopni swobody

### Liczba stopni swobody oscylacji:

#### **molekuła nieliniowa**

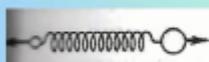
$$3n - 6$$

n – liczba atomów w molekułce

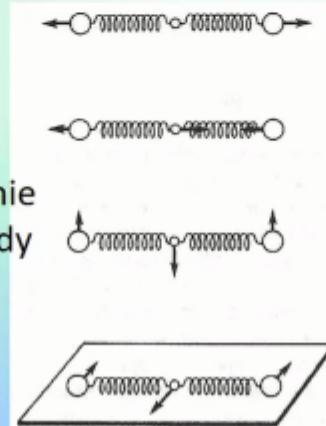
#### **molekuła liniowa**

$$3n - 5$$

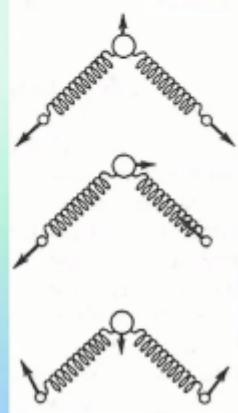
1 stopień  
swobody



4 stopnie  
swobody

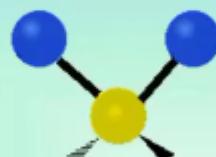


3 stopnie  
swobody

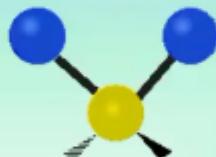


## Rodzaje drgań normalnych

### **Drgania rozciągające (walencyjne)**



symetryczne

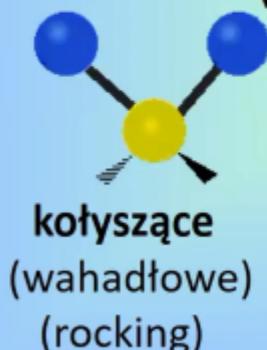


asymetryczne

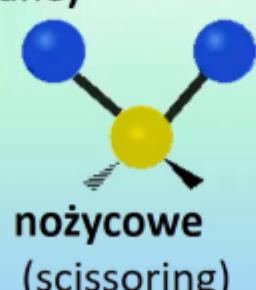
### **Drgania deformacyjne**

#### w płaszczyźnie (in plane)

#### poza płaszczyzną (out-of-plane)



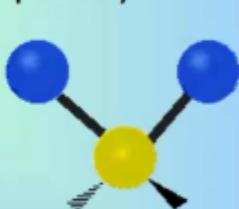
kołyszące  
(wahadłowe)  
(rocking)



nożycowe  
(scissoring)



wachlarzowe  
(wagging)



skręcające  
(twisting)

# Zastosowanie spektroskopii IR identyfikacja związków

Widma oscylacyjne wykorzystuje się na szeroką skalę w celu:

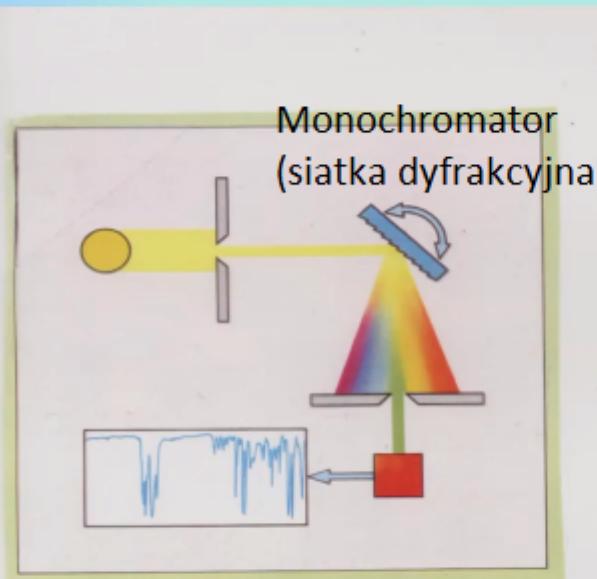
- identyfikacji substancji i ich zanieczyszczeń
- stwierdzenia obecności rozmaitych grup funkcyjnych
- występowanie charakterystycznych strukturalnych fragmentów cząsteczek
- określenia typu wiązań
- oznaczenia ilościowe

Wpływ otoczenia cząsteczek na ich widma oscylacyjne pozwala często wyciągnąć wnioski dotyczące oddziaływań międzycząsteczkowych (np. badania wiązań wodorowych)

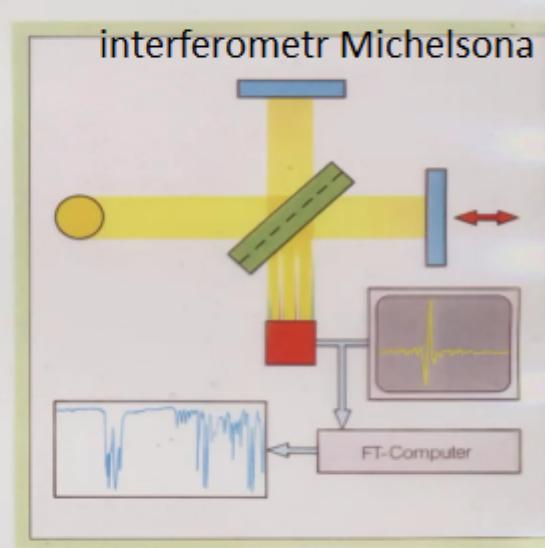
Badania prowadzi się na ogół w fazach skondensowanych (roztwory, czyste ciecze, substancje krystaliczne)

Widmo IR jest właściwością charakterystyczną dla danego związku chemicznego i dlatego wykorzystuje się je do identyfikacji związków

## Spektrofotometry w podczerwieni



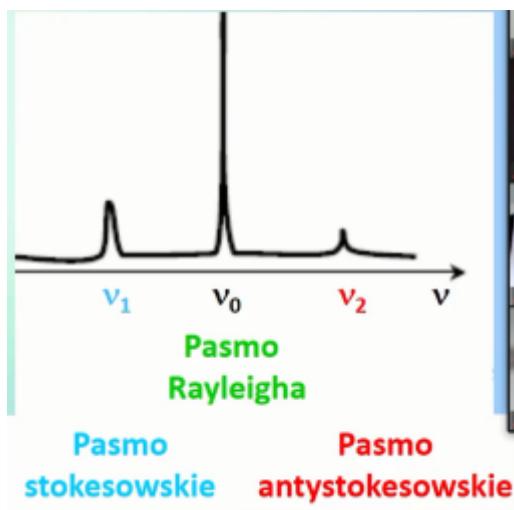
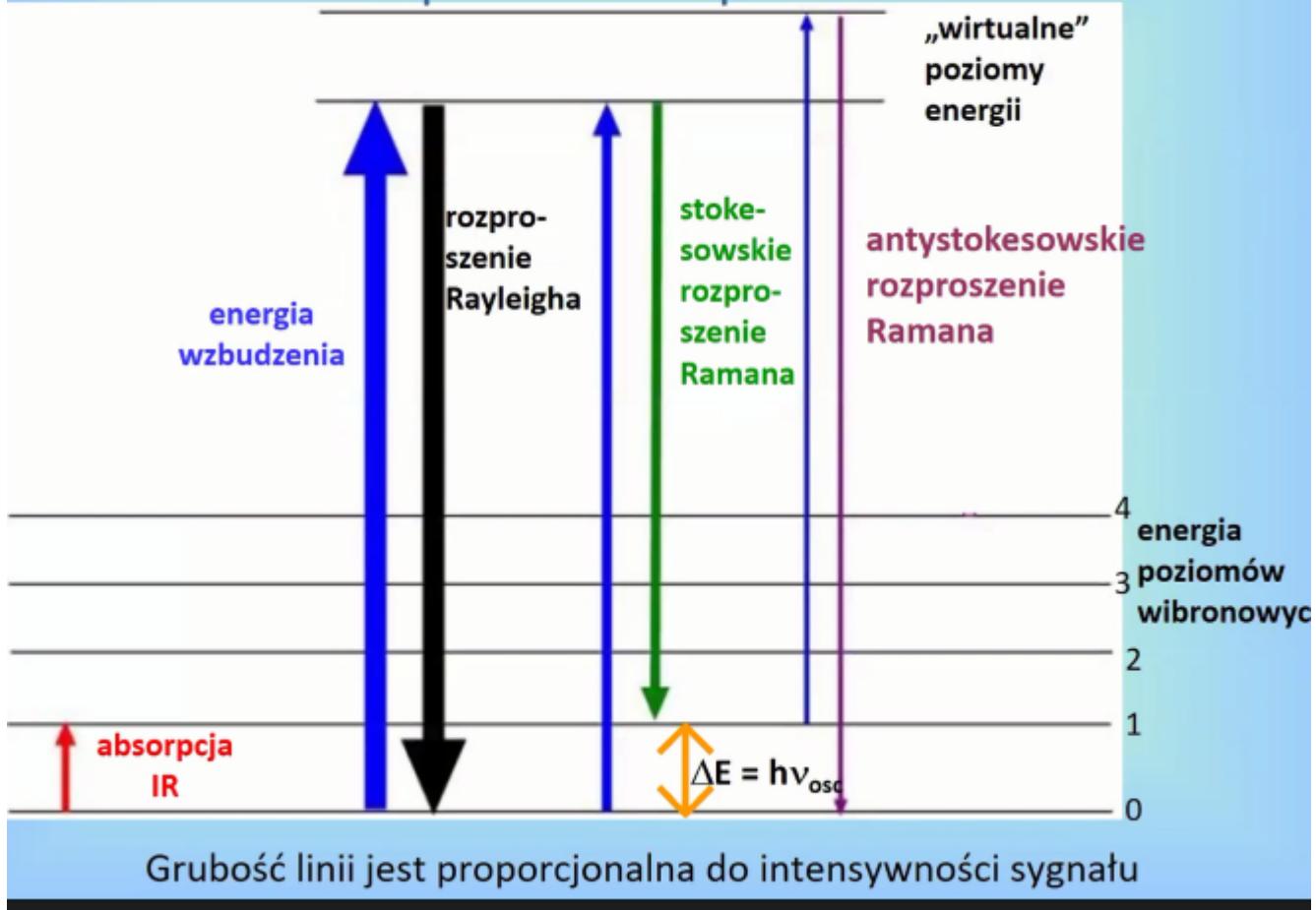
dyspersyjny



fourierowski

ej) / 00:09:43 (15%)

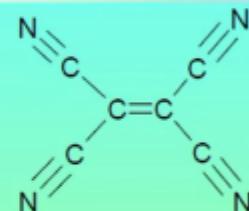
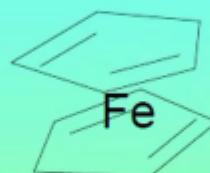
# Diagram energetycznych poziomów uczestniczących w procesie rozpraszania



poprawnie mówimy "stołksowskie", nie "sztokesowskie", Stokes był Irlandczykiem

# Komplementarność spektroskopii IR i Ramana

Dla molekuł ze środkiem symetrii



**Organia aktywne w widmie IR  
są nieaktywne w widmie Ramana**

i na odwrót!!!

Zasada wzajemnego wykluczenia nazywana także zakazem alternatywnym

# Komplementarność spektroskopii IR i Ramana

Spektroskopowe kryterium polarności (jonowości) wiązania

Jeżeli intensywność pasma IR  
a pasma Ramana  
to wiązanie staje się

**rośnie**  
maleje  
bardziej

## spolaryzowane

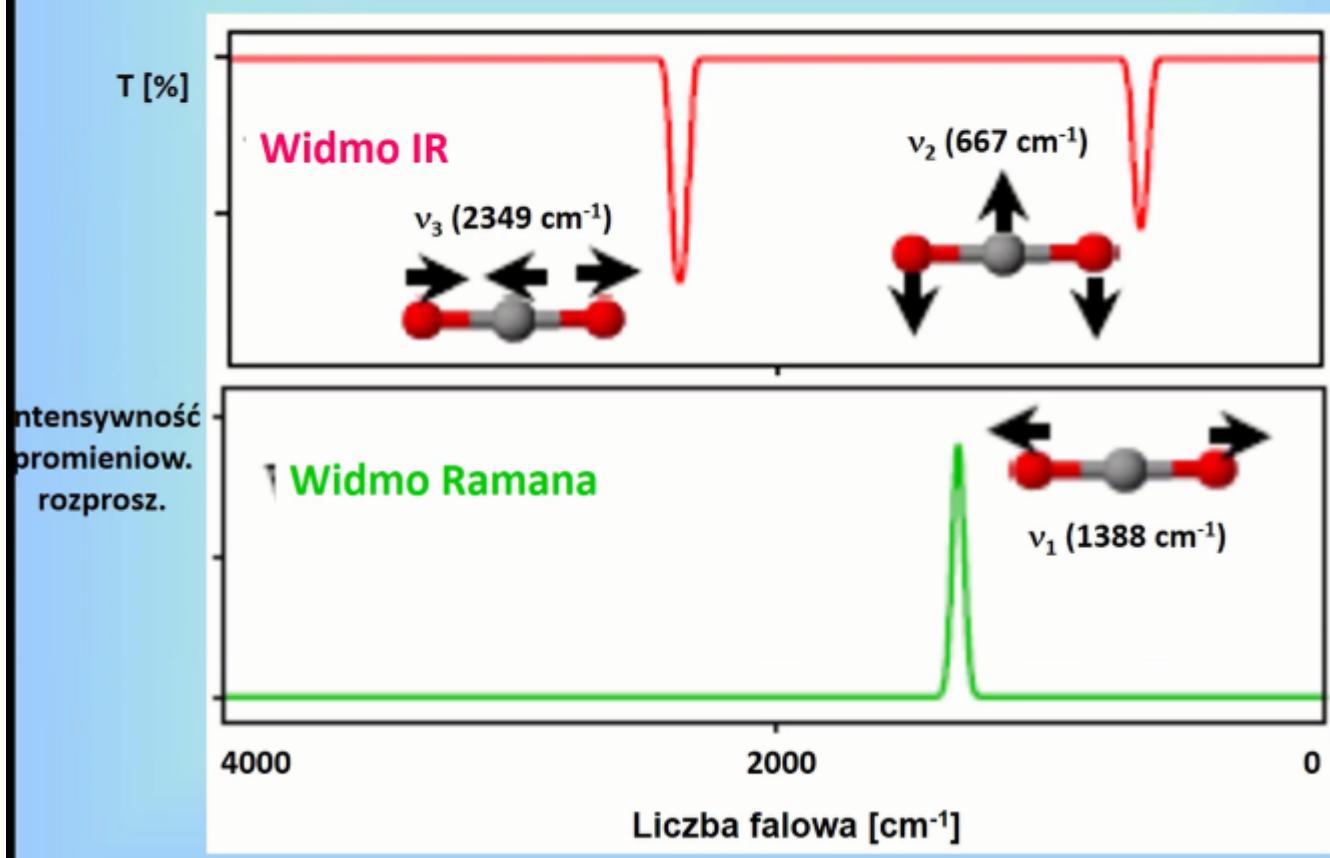
i na odwrót!!!

(jeśli rośnie intensywność pasma ramanowskiego,  
a maleje intensywność tegoż pasma w podczerwieni,  
oznacza to wzrost kowalencyjności wiązania)

# Natężenia pasm w widmach IR i Ramana można przewidzieć

1. Niepolarnym lub małopolarnym ugrupowaniom atomów odpowiadają pasma o dużym natężeniu w Ramanie, natomiast silnie polarnym grupom – pasma o dużym natężeniu w IR.
2. Cząsteczkom mającym środek symetrii odpowiadają inne pasma w Ramanie, a inne w IR. Prawidłowość ta nazywa się **zakazem alternatywnym** lub **zasadą wzajemnego wykluczenia**. Jeżeli cząsteczka ma środek symetrii, to w widmie ramanowskim mogą pojawić się tylko pasma odpowiadające drganiom symetrycznym względem tego elementu symetrii – drgania te są nieaktywne w widmie IR. Odwrotna reguła obowiązuje w stosunku do drgań antysymetrycznych względem środka symetrii – są one widoczne w IR, natomiast nieaktywne w rozpraszaniu ramanowskim.

## Widmo IR i Ramana CO<sub>2</sub>



# Różnice pomiędzy spektroskopią IR a Ramana

S.No	Raman	IR
01	It is due to the scattering of light by the vibrating molecules.	It is the result of absorption of light by vibrating molecules.
02	The vibration is Raman active if it causes a change in polarisability.	Vibration is IR active if there is change in dipole moment.
03	The molecule need not possess a permanent dipole moment.	The vibration concerned should have a change in dipole moment due to that vibration.
04	Water can be used as a solvent.	Water cannot be used due to its intense absorption of IR.
05	Sample preparation is not very elaborate, it can be in any state.	Sample preparation is elaborate Gaseous samples can rarely be used.
06	Gives an indication of covalent character in the molecule.	Gives an indication of ionic character in the molecule.
07	Cost of instrumentation is very high	Comparatively inexpensive.

37

| En.based odpowiedź na pytanie o różnice między IR a ramanem - cena

**UPS, XPS**

# Spektroskopia fotoelektronów UPS i XPS

Światło wzbudzające  
**UV** (10-150 eV)

Wyrzucenie elektronów z  
powłok walencyjnych

## Spektroskopia fotoelektronów w nadfiolecie

Spektroskopia elektronów  
walencyjnych wybijanych  
promieniowaniem nadfioletowym  
**UPS**

**Ultraviolet Photoelectron  
Spectroscopy**

Światło wzbudzające  
**promienienie X** (~ 150 - 3000 eV)

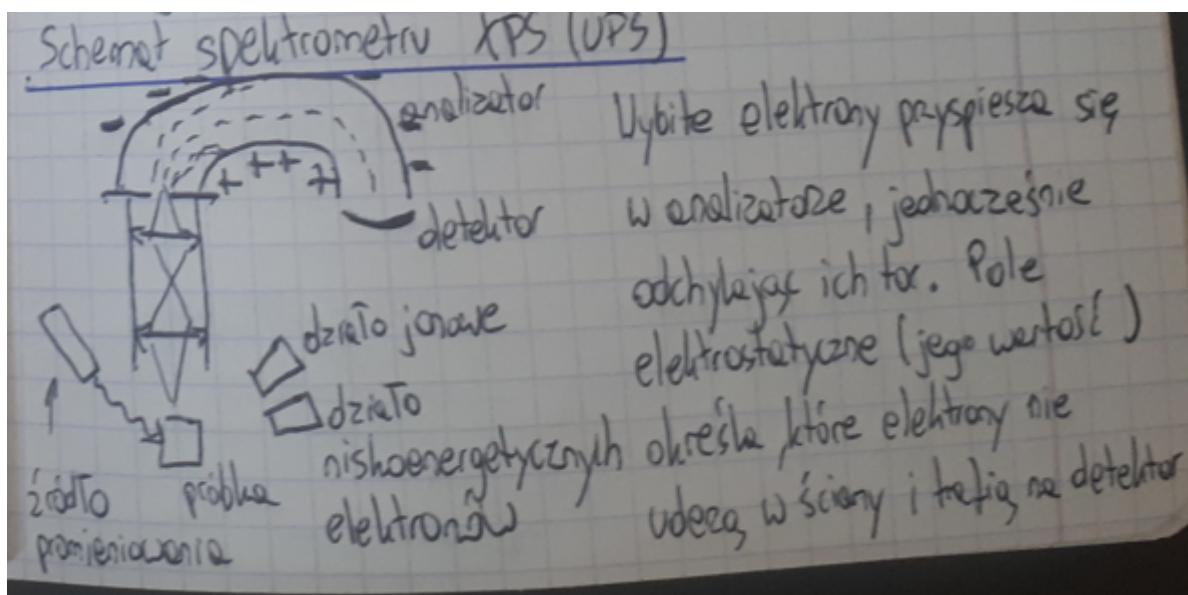
Wybicie elektronów z powłok  
wewnętrznych atomów  
tworzących cząsteczkę

## Spektroskopia fotoelektronów X

Spektroskopia elektronów wybijanych  
promieniami rentgenowskimi  
**XPS**

**X-ray Photoelectron Spectroscopy  
ESCA**

**Electron Spectroscopy for Chemical  
Analysis**

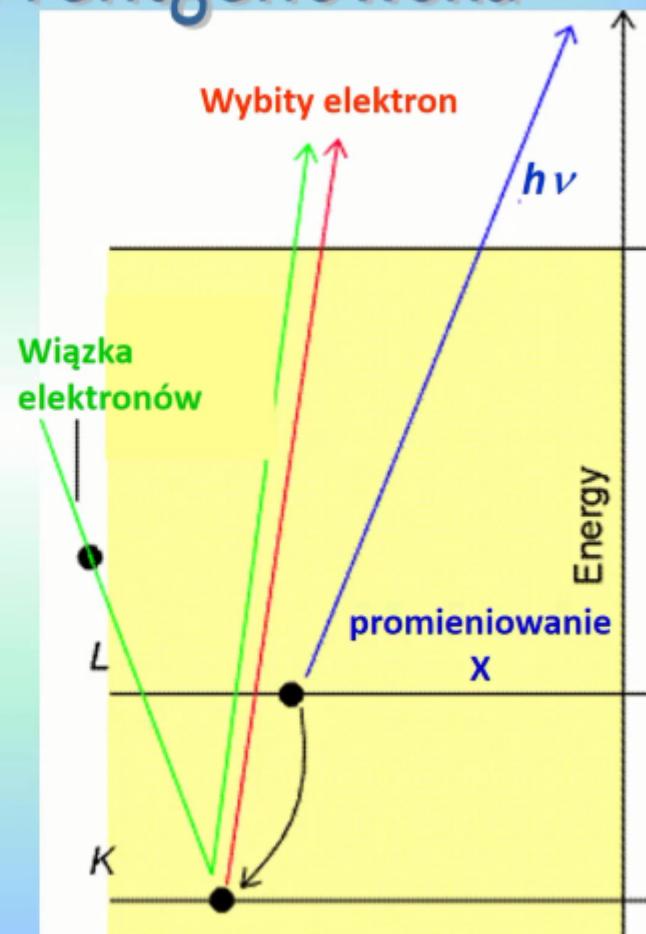
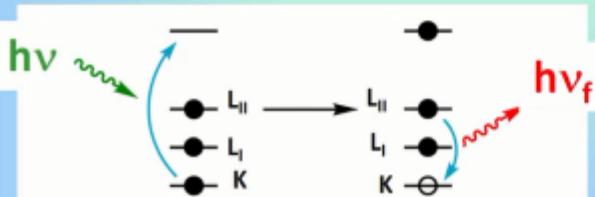


dzięki uprzejmości Marka Czyszczonego

# Fluorescencja rentgenowska

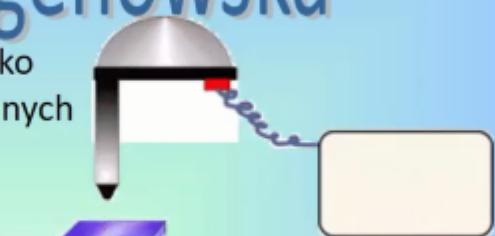
## X-ray fluorescence (XRF)

Emisja charakterystyczna "wtórna" (lub fluoresencyjna) promieniowania rentgenowskiego z materiału, który został pobudzony przez bombardowanie promieniowaniem X o wysokiej energii lub promieniami gamma.



# Spektrometria rentgenowska

- ✓ Spektrometria XRF jest bardzo często wybierana jako metoda analizy zawartości pierwiastków spośród innych dostępnych technik analitycznych
- ✓ Główna zasada pomiaru XRF: rejestracja charakterystycznego promieniowania X emitowanego z atomów na skutek jonizacji wewnętrznych powłok atomowych promieniowaniem wzbudzającym.
- ✓ **Energia** rejestrowanego promieniowania daje informację o **rodzaju pierwiastka**.
- ✓ **Natężenie** rejestrowanego promieniowania dostarcza informacji o **koncentracji** pierwiastka zawartego w próbce.
- ✓ Pozwala łatwo i szybko zidentyfikować i określić stężenie pierwiastków w szerokim zakresie pomiarowym (od stężeń na poziomie PPM do praktycznie 100% wagi)
- ✓ Badanie spektrometrem XRF nie jest inwazyjne, nie niszczy próbki i wymaga niewielkiego (albo wcale) przygotowania próbki. Proces analizy jest bardzo szybki. Czynniki te pozwalają znacznie zredukować koszt analizy próbki w porównaniu z innymi technikami analizy zawartości pierwiastków.



Wirujące, dodatnio naładowane jądro atomowe generuje moment magnetyczny.

(Tylko jądra atomowe o nieparzystej liczbie nukleonów ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ) można obserwować w spektroskopii NMR.)

Spin jądrowy kwantuje jądrowy moment magnetyczny (tzn. moment zależy od spinu, a spin przyjmuje dyskretne wartości)

$$\mu_I = \gamma_I I = \gamma_I \sqrt{(I(I+1))\hbar}$$

$$\gamma_I = \frac{\mu_I}{I}$$

$\mu_I$  – jądrowy moment magnetyczny

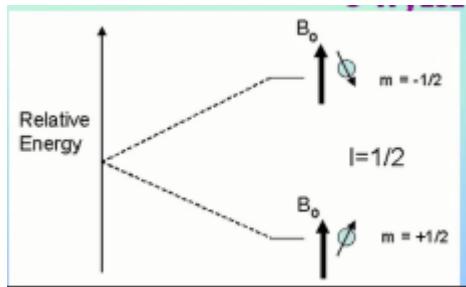
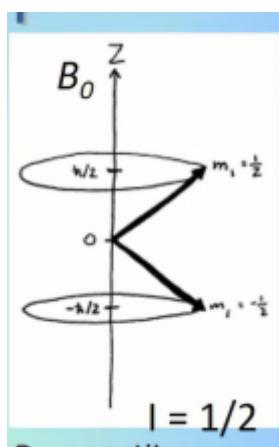
$\gamma_I$  – jądrowy współczynnik magnetogiryczny (giromagnetyczny)  
(cecha charakterystyczna danego jądra)

I – kwantowa liczba spinowa jądra opisująca spinowy moment pędu jądra (spin jądrowy)

Jednostka jądrowego momentu magnetycznego jest równa

W zewnętrznym polu magnetycznym, obecność momentu magnetycznego jądra powoduje ruch precesyjny wektora momentu pędu jądra (nie ważne co to za wektor, ważne że się kręci). Ruch odbywa się po skwantowanych orbitach, z którymi związane są skwantowane poziomy energii.

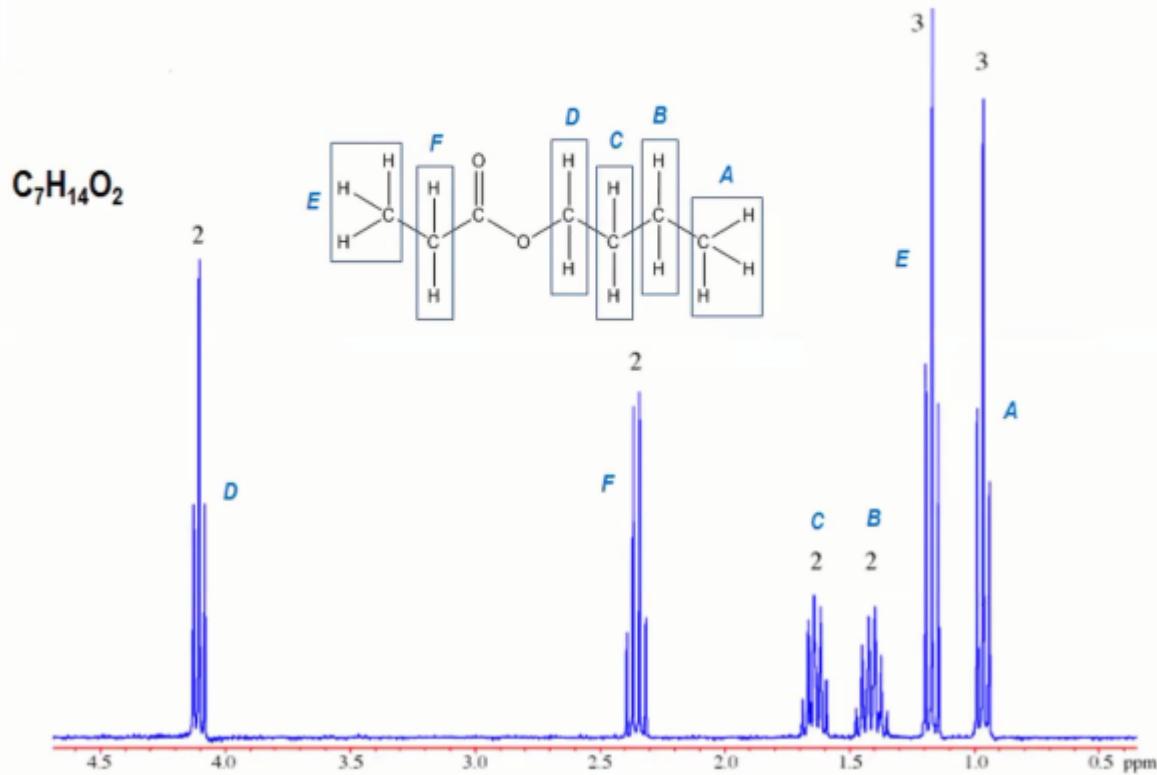
Dla wodoru sprawia jest prosta - dwie orbity, dwa poziomy.



No i rzucamy w próbce fale EM radiowej częstotliwości która jest spolaryzowana kołowo i dzięki temu częstotliwość się zmienia w czasie (jakoś, don't ask my how), i jak częstotliwości pasują, to energia pasuje do różnicy poziomów i jest rezonans.

Ale zaraz, zaraz, skoro to zawsze jest wodór, to różnica poziomów powinna być zawsze taka sama - do dupy taka metoda. Otóż nie, bo atomy wodoru są otoczone elektronami w różny sposób, stąd trochę różne energie, a stąd przesunięcie chemiczne. Sąsiednie jądra też wpływają, jak są takie same, to jednak trochę się różnią i stąd multiplety.

# Przykładowe widmo $^1\text{H}$ NMR



## Typowe zastosowania NMR

Przemysł chemiczny, farmaceutyczny, spożywczy,  
diagnostyka medyczna

### 1. Analiza jakościowa

- określanie struktury chemicznej związków naturalnych i syntetycznych

### 2. Badania procesów dynamicznych

- Kinetyka reakcji, badania równowag chemicznych

### 3. Badania strukturalne biomolekuł

- Proteiny, kompleksy proteina-ligand
- DNA, RNA, układy proteiny/DNA
- Polisacharydy

### 4. Medycyna – nieinwazyjne obrazowanie wnętrza ciała rezonansem magnetycznym MRI (magnetic resonance imaging)

NMR - najpowszechniej używana technika analityczna w badaniach strukturalnych i identyfikacji organicznych związków chemicznych

## Materiały magnetyczne

Diamagnetyki - mają wszystkie elektrony sparowane, atom **nie ma trwałego momentu magnetycznego**.

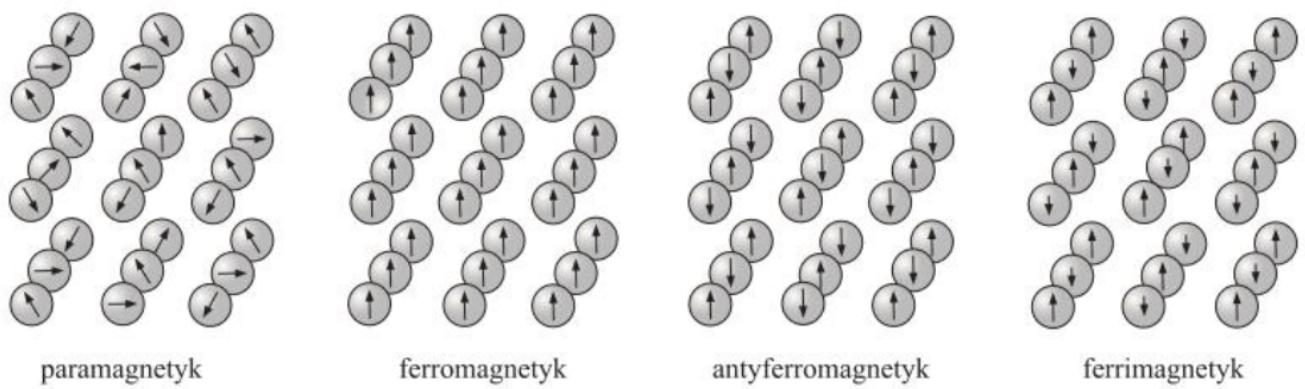
Po umieszczeniu d-a w zewnętrznym polu magnetycznym ładunki dążą do częściowego ekranowania

wnętrza ciała przez przyłożonym polem. (Teoria Langevin - magnetyzm robi prąd -> prąd robi magnetyzm przeciwny; jakieś NMRowe zakręcia typu precesja)  
 Diamagnetyki magnetyzują się w bardzo słabym stopniu i w kierunku przeciwnym do kierunku działania zewnętrznego pola magnetycznego  
 Ten rodzaj magnetyzacji jest niezależny od temperatury

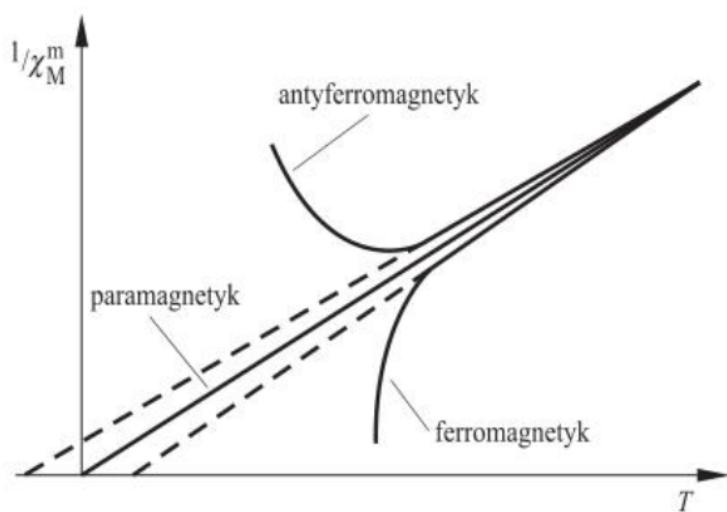
Paramagnetyki - posiadają co najmniej jeden niesparowany elektron, co skutkuje **trwałym momentem magnetycznym dla danego atomu**. Przy braku uporządkowania **wypadkowy moment magnetyczny jest zerowy**.

Gdy umieścimy paramagnetyk w zewnętrznym polu magnetycznym, materiał magnetyzuje się w nieznacznym stopniu w kierunku zgodnym z kierunkiem działania zewnętrznego pola magnetycznego. Magnetyzacja odwrotnie proporcjonalna do temperatury

Ferromagnetyki - silne właściwości magnetyczne. Każdy atom wytwarza własne pole magnetyczne. Atomy ustawiają się tak aby pole magnetyczne cząstek było zgodne z p.m. sąsiadów. Obszary tego samego kierunku nazywamy domenami. Pole magnetyczne domen mogą być ustawione w dowolnym kierunku. **Przy przyłożeniu zewnętrznego pola domeny ustawiają się w jego kierunku. Domeny nie wracają do ustawienia chaotycznego po ustaniu zewnętrznego p.m. - pozostałość magnetyczna.** Ten magnetyzm nie jest proporcjonalny do zewnętrznego pola i jest odwrotnie proporcjonalny do różnicy temperatury bezwzględnej i temperatury krytycznej (punku Curie)  $T - \theta$ . Ferromagnetyki występują jedynie w postaci ciał stałych (pozostałe mogły mieć inne stany skupienia) W stanie ciekłym i gazowym ferromagnetyki zachowują się jak paramagnetyki.

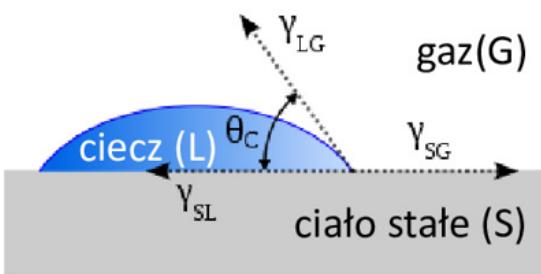


Rys. 10.16. Schemat ułożenia momentów magnetycznych w paramagnetyku, w domenie ferromagnetyku, antyferromagnetyku i ferrimagnetyku



Rys. 10.17. Typowe zależności odwrotności podatności magnetycznej różnych substancji od temperatury

## Napięcie powierzchniowe i międzyfazowe.



Równanie Younga-Laplace'a:

$$\sum F_x = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos \theta_c = 0 \rightarrow \\ (\text{warunek równowagi sił na powierzchni}) \\ \cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

$\gamma_{LG}$  - Napięcie powierzchniowe pomiędzy cieczą i gazem

$\gamma_{SG}$  – Napięcie powierzchniowe pomiędzy ciałem stałym a gazem

$\gamma_{SL}$  – Napięcie powierzchniowe pomiędzy ciałem stałym a cieczą

$\theta_c$  - równowagowy kąt zwilżania

## Transport ciepła w materiałach.

### Przewodzenie ciepła

W przypadku przewodzenia ciepła, równanie:

Szybkość transportu = siła napędowa/ opór

może być użyte bezpośrednio:

**szybkość transportu ciepła = różnica temperatur/ opór dla ruchu ciepła**

$$dQ/Adt = k dT/dx \quad (1)$$

gdzie:  $dQ/Adt$  jest szybkością transportu ciepła na jednostkę powierzchni wymiany ciepła (ilość ciepła transportowana w jednostce czasu i na jednostkę powierzchni wymiany ciepła),  $A$  to powierzchnia wymiany ciepła,  $dT$  – gradient temperatury na drodze ruchu ciepła,  $dx$  – grubość warstwy w której zachodzi ruch ciepła,  $k$ - przewodnictwo cieplne materiału w którym zachodzi ruch ciepła.

**Wyrażenie  $dx/k$  traktowane jest oporem dla ruchu ciepła.**

Równanie (1) znane jest jako **równanie Fouriera** dla przewodzenia ciepła.

## Fazy, reguła faz i wykresy fazowe dla materiałów.

**FAZA** – jednorodna część układu oddzielona od reszty powierzchnią graniczną

## STOPNIE SWOBODY (**s**) – parametry układu

**t** – temperatura

**p** – ciśnienie

**c** – stężenie

które można zmieniać w niewielkim zakresie, nie wywołując zmiany liczby faz (**f**)

## REGUŁA FAZ GIBBSA

$$\mathbf{f} + \mathbf{s} = \mathbf{n} + 2$$

**n** – liczba niezależnych składników

Ogniwa elektrochemiczne, wzór Nernsta.

6. Nernst equation

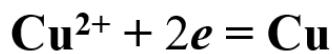
$$\Delta rG = \Delta rG^o + RT \ln Q \quad | : (-\nu F)$$

$$E = E^o - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

$$Q = \frac{\Pi_i a_i^{\nu}_{pro}}{\Pi_i a_i^{\nu}_{sub}}$$

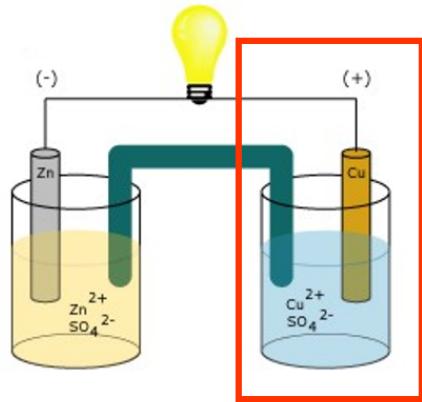
# POTENCJAŁ PÓŁOGNIWA

Reakcja w półogniwie:



**Ox** – forma utleniona

**Re** – forma zredukowana



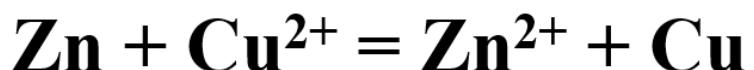
Potencjał półogniwa:

$$E_{\text{Ox/Re}} = E_{\text{Ox/Re}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Re}}}$$

## SCHEMAT OGNIWA ELEKTROCHEMICZNEGO

Konwencja Sztokholmska

Reakcja:



Schemat ogniska:



Półogniwo:

Lewe

Prawe

Reakcje połówkowe:

reakcja utleniania

reakcja redukcji

Potencjały półogniw:

$E_{utl}$

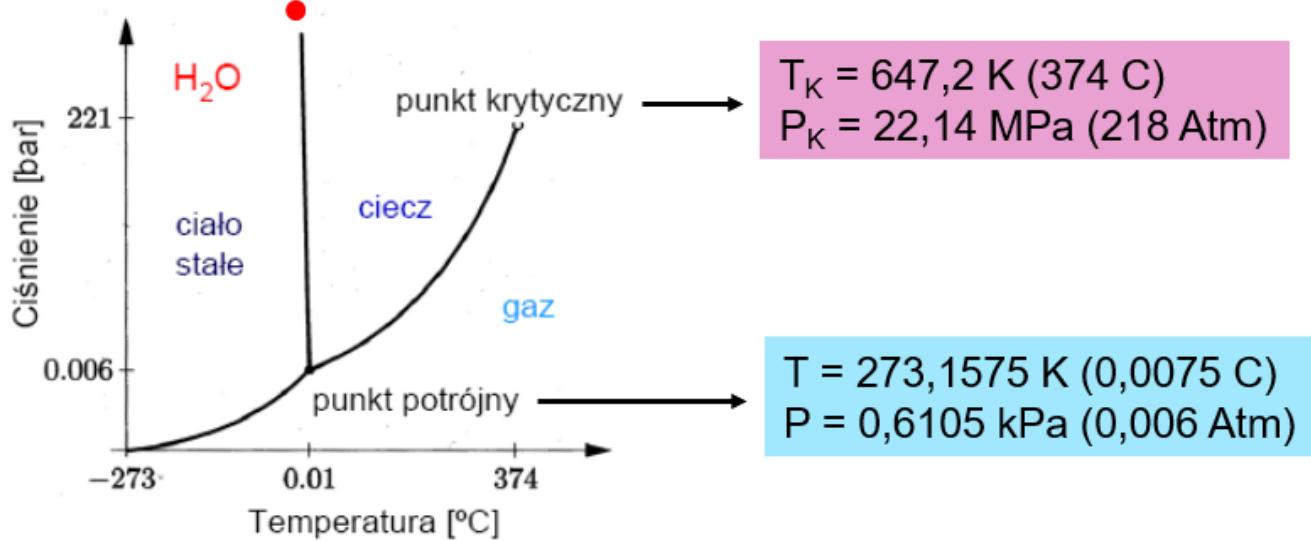
$E_{red}$

Siła elektromotoryczna ogniska:

$$\text{SEM} = E_{\text{Prawe}} - E_{\text{Lewe}}$$

$$\text{SEM} = E_{\text{red}} - E_{\text{utl}}$$

Wykres fazowy wody



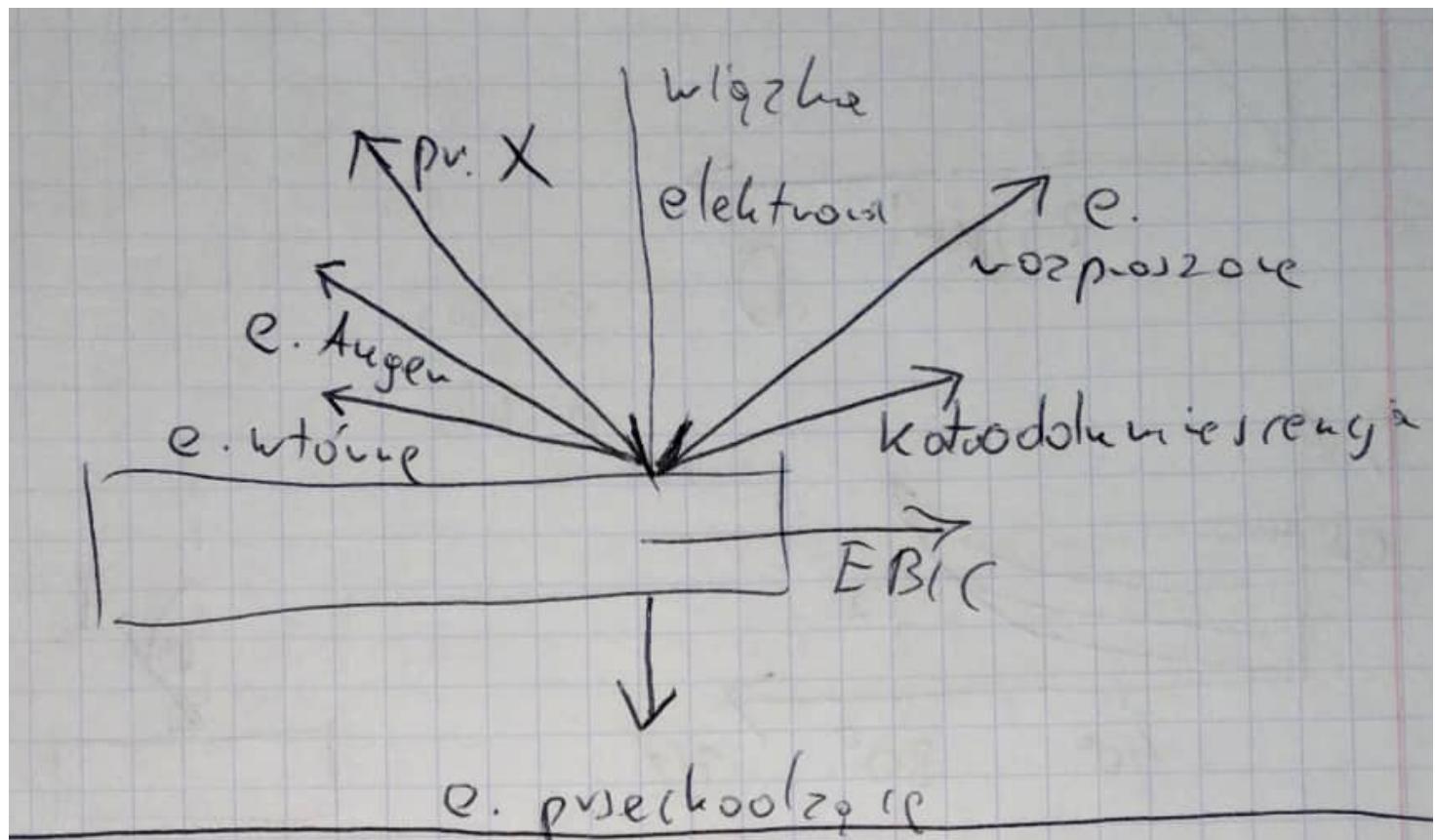
## ## Metody badań, materiały zaawansowane

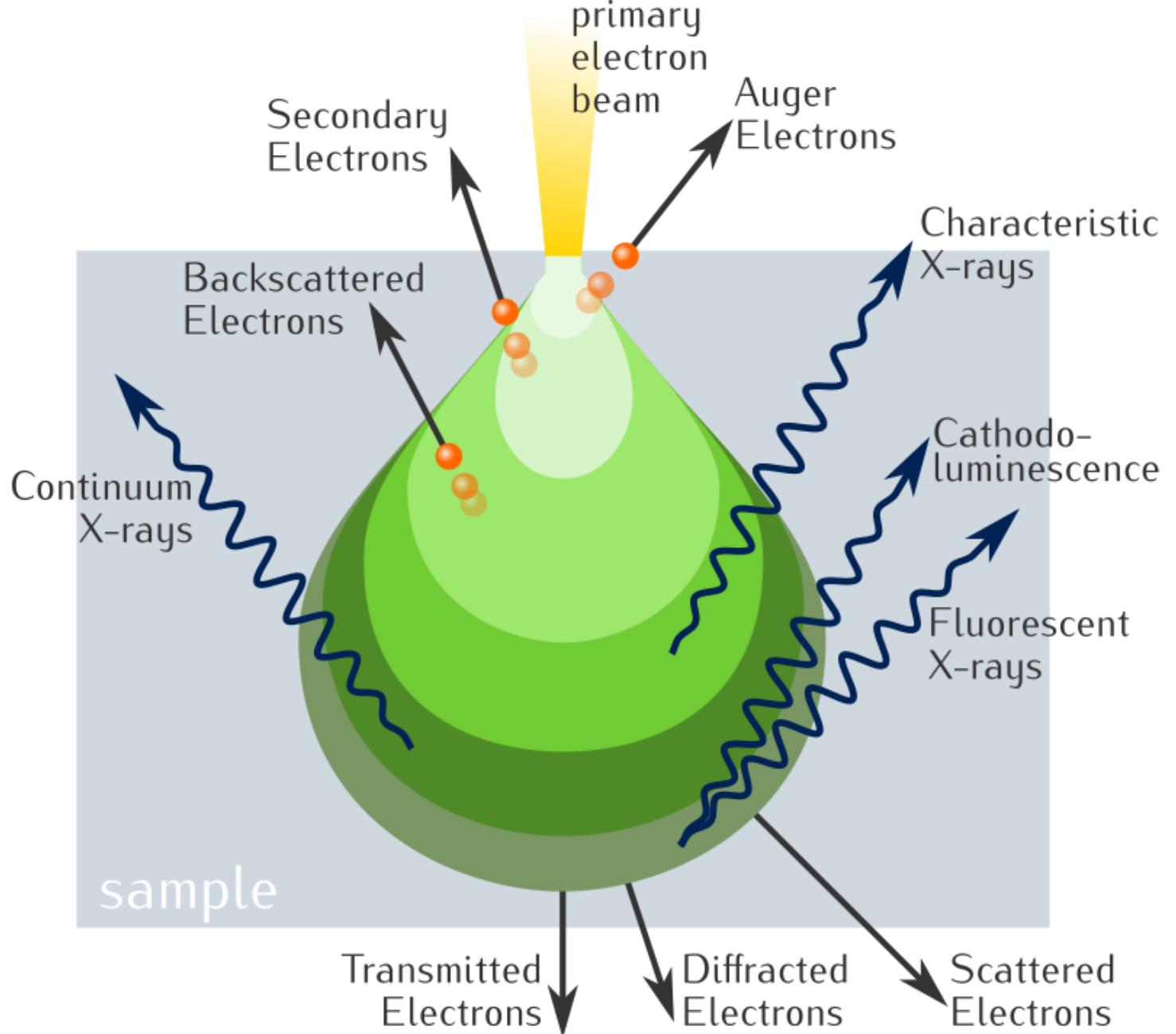
### Mikroskopie

- wiązki elektronowej
  - SEM
  - TEM
- siły atomowe oraz zjawiska tunelowania
  - AFM
  - STM

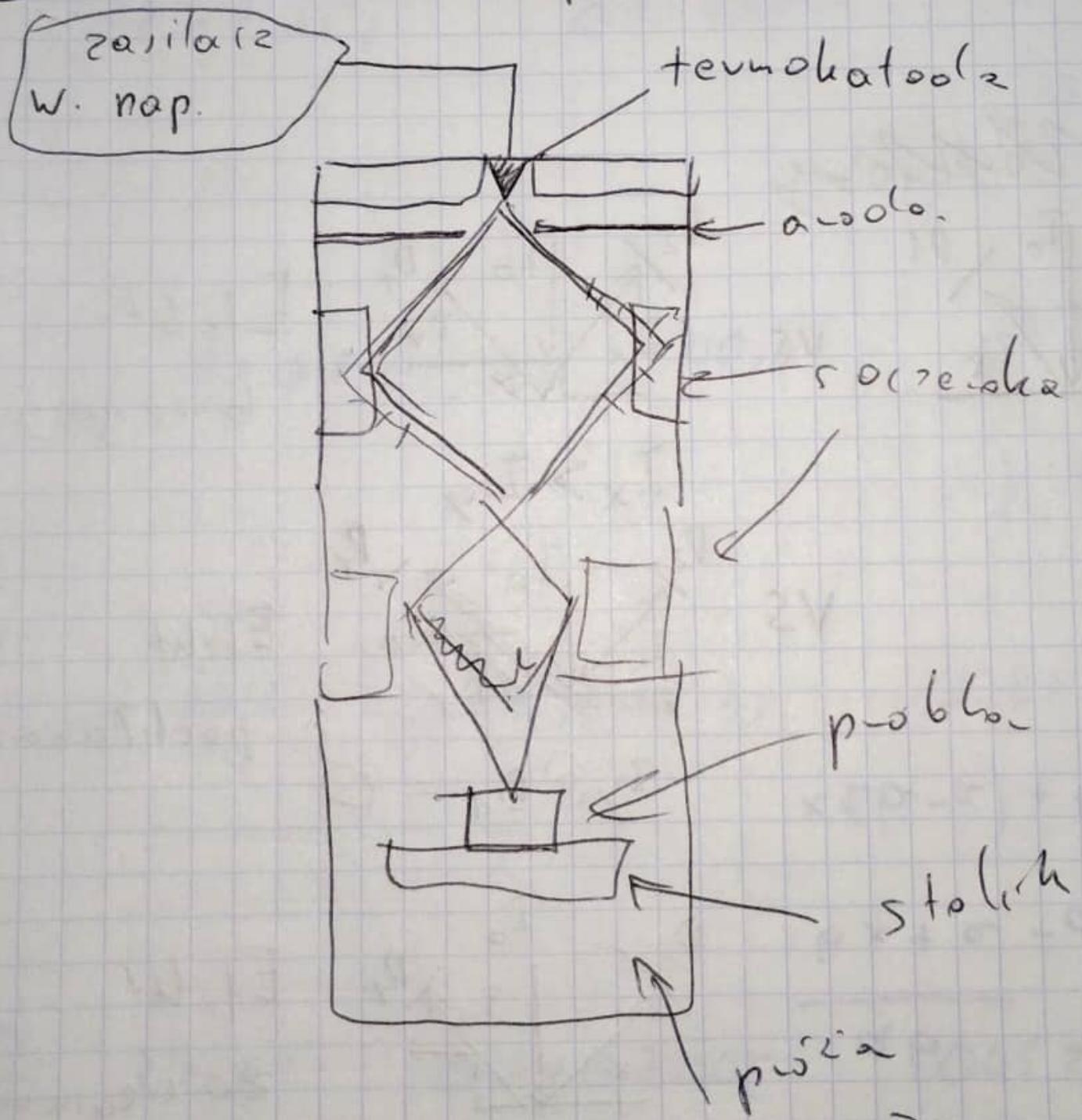
### SEM

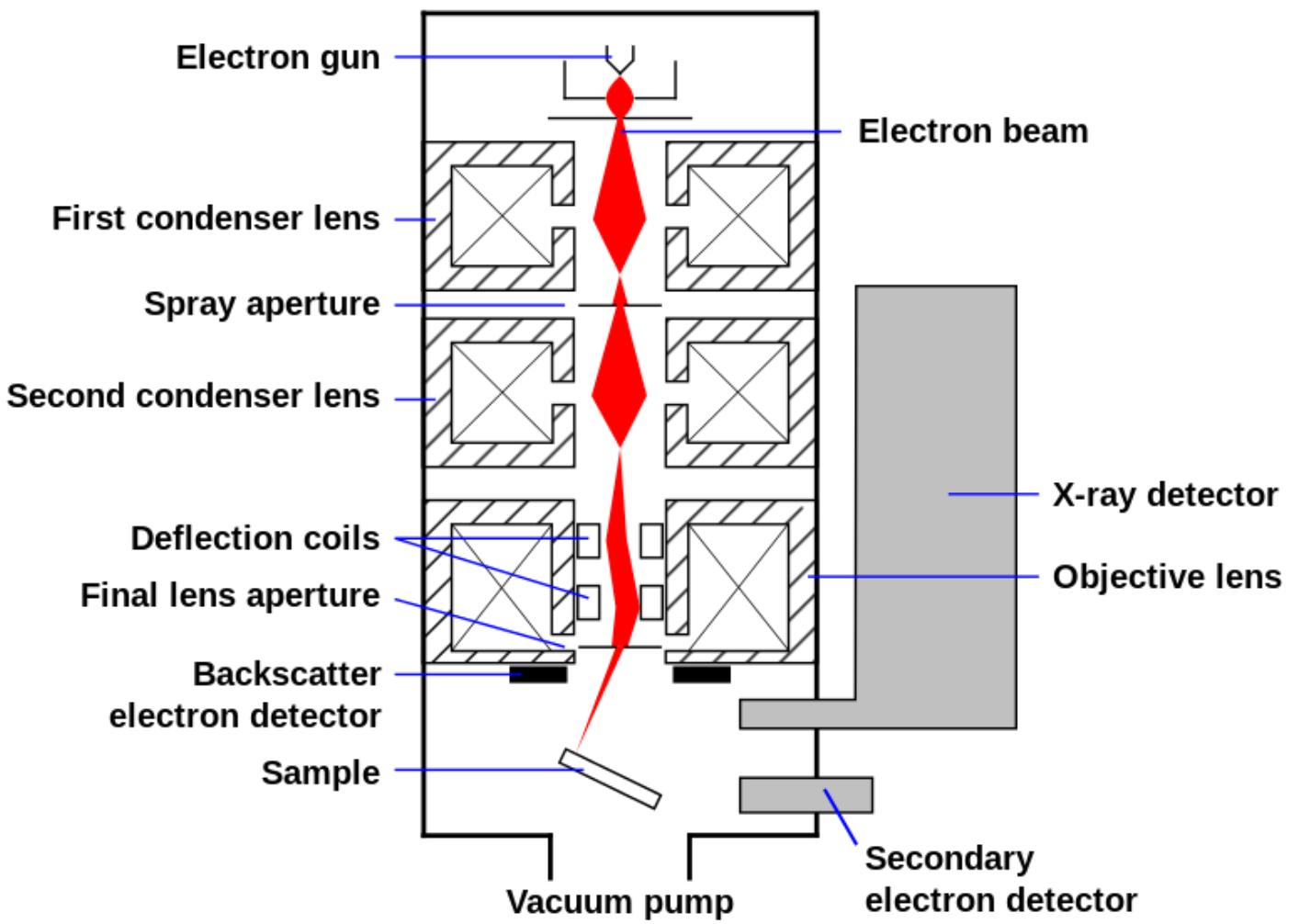
Schemat przejścia wiązki elektronów przez próbkę w SEM





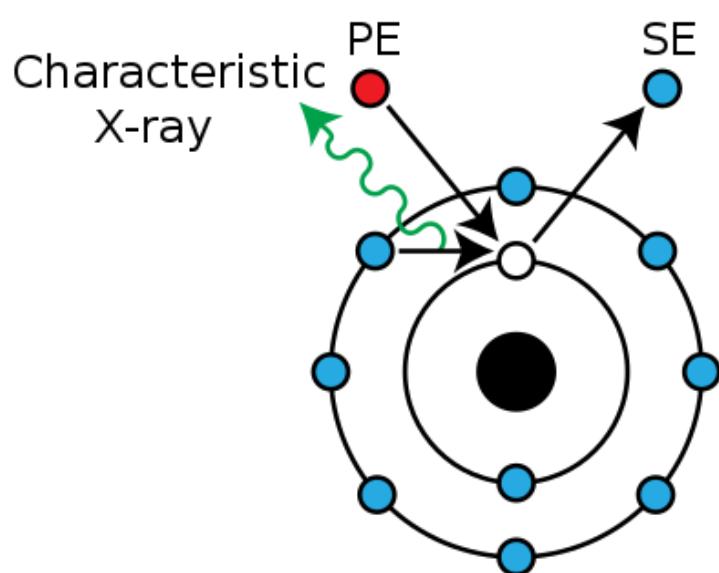
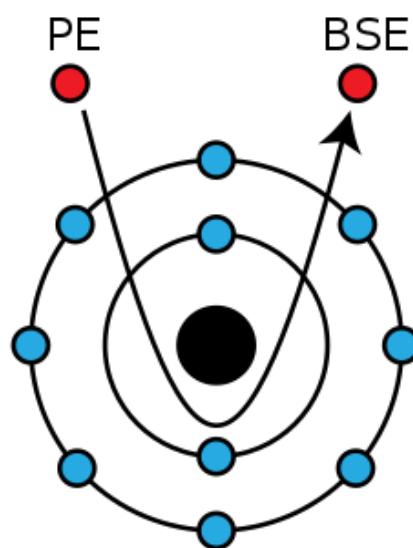
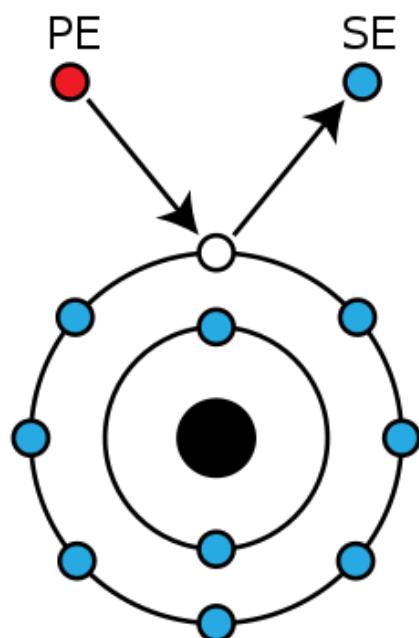
Schemat mikroskopu SEM





Możemy mierzyć:

- elektrony wtórne (secondary electrons, SE)
- elektrony wtórnie rozproszone (back scattered electrons, BSE)
- promienie x, charakterystyczne dla przeskoku elektronów z powłoki walencyjne na niższą, z której wybito elektron



Badana próbka musi spełniać następujące warunki:

- musi mieć odpowiednią konduktywność elektryczną - dielektryki dają dupy
- powinna mieć wysoki współczynnik emisji wtórnej - nie rozpraszać wiązki
- musi dać się dobrze zamocować na stoliku - proszki, preparaty biologiczne (próżnia przeszkadza)

Gdy próbka jest nieprzewodząca, należy ją pokryć cienką warstwą (do 90nm) metalu - Au, Pt lub warstwą węgla, historycznie również Cu.

SEMem można mierzyć topografię oraz skład próbki (TOP0/COMPO)

Rozdzielcość - do 3nm

## TEM vs SEM

TEM - operuje na wiązce elektronów, większa rozdzielcość

Porównanie SEM/TEM

	SEM	TEM
typ elektronów	rozproszone, odbite, "skanujące"	przechodzące
napięcie przyspieszające	1-30kV	60-300kV
grubość próbki	obojętnie	<b>&lt;150nm</b>
informacja	obraz 3D powierzchni	obraz projekcyjny 2D mikrostruktury
max. powiększenie	1-2 miliony	>50 miliony
pole widzenia	duże	ograniczone
rozdzielcość	<b>3nm</b>	<b>0.1nm</b>
formowanie obrazu	elektrony zliczanie przez detektory, komputer wyświetla obraz	bezpośrednie obrazowanie na ekranie fluoresencyjnym lub ekranie komputera z CCD
działanie/obsługa	łatwy w użyciu, względnie mało skomplikowane przygotowanie próbki	pracochłonne przygotowanie próbki, używanie wymaga przeszkolenia
układ optyczny	formowanie wiązki przed próbką, detektory przed próbką (zbierają "odbite")	układ optyczny przed i za próbką, ekran fluoresencyjny za próbką

Budowa TEM:

- Działo elektronowe - na szczycie kolumny, z wolframu
- soczewki elektromagnetyczne
- próbka - cienka
- dalszy układ optyczny - dostrajamy wiązkę
- ekran fluoresencyjny

Przygotowanie próbek TEM:

- mechaniczne
  - ultramikrotomia - cięcie diamentowym ostrzem
  - łamanie, kruszenie, polerowanie mechaniczne
- mechaniczno-chemiczne
  - skoncentrowana wiązka jonów (FIB)
  - trawienie chemiczne
  - polerowanie elektrochemiczne

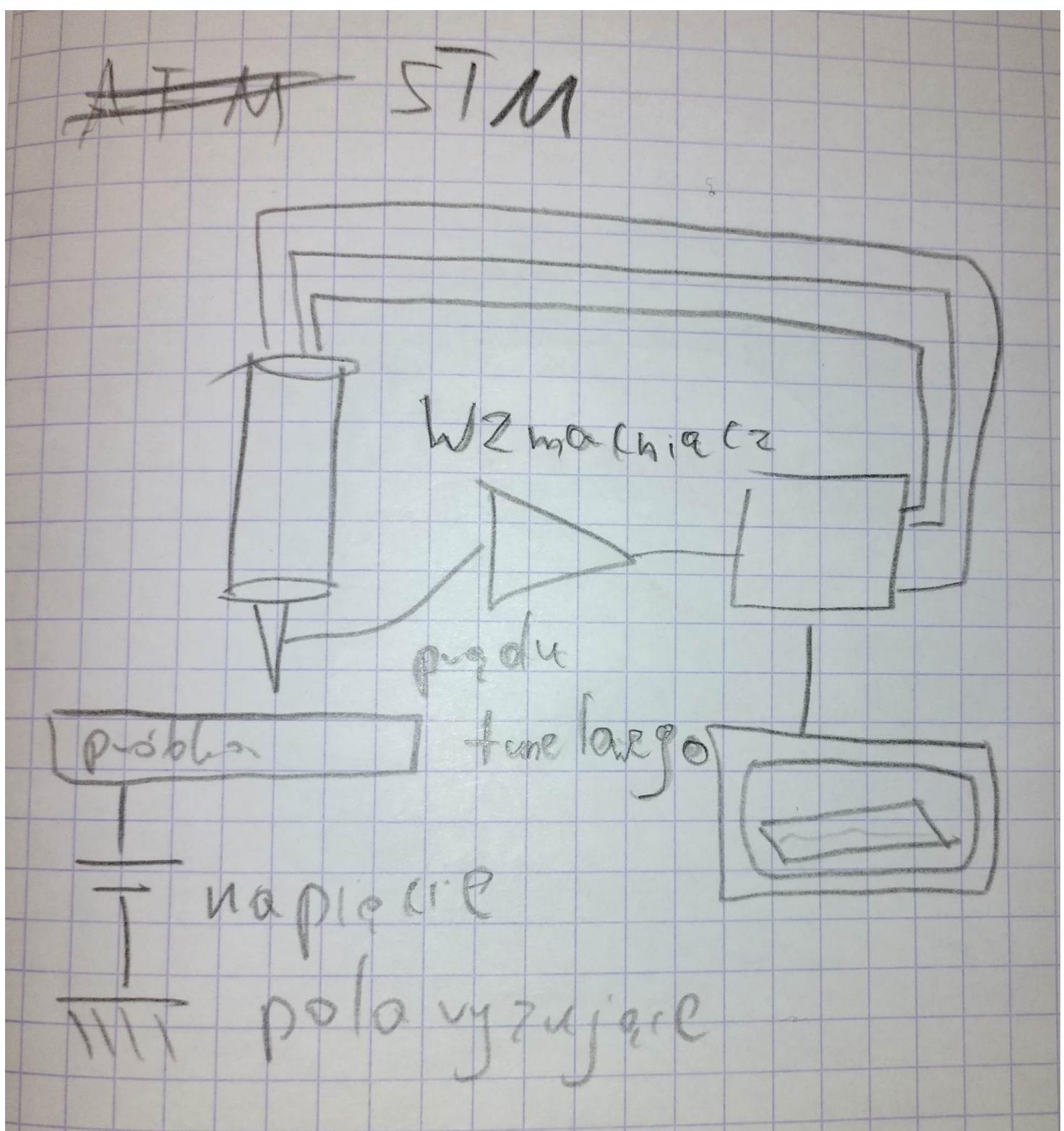
## STM i AFM

STM - skaningowy mikroskop tunelowy. Służy do badania materiałów przewodzących w nanoskali. Wykorzystuje zjawisko tunelowania elektronów między igłą pomiarową a próbką, po przyłożeniu napięcia rzędu kilku woltów. Igła pomiarowa powinna mieć koniec średnicy rzędu nanometrów (idealnie by było jeden atom ale tak nigdy nie jest). Gdy odległość między igłą a próbką jest od 0.4 do 0.7 nm, to elektron przeskakuje przez barierę potencjału w wyniku tunelowania (emisji polowej).

W STM stosowane są dwa mody pomiarowe:

- mod stałej odległości - stała odległość sondy podczas ruchu w płaszczyźnie XY - rejestruje się zmiany prądu tunelowego między sondą a próbką, który pozwala odwzorować kształt powierzchni. Stosowany jest do płaskiej powierzchni. Daje wysoką rozdzielcość obrazu. Pozwala na dużą szybkość skanowania.
- mod stałego prądu - stały prąd między sondą a próbką - odległość między igłą próbką regulowane jest tak, aby zachować stałą wartość prądu - obraz powierzchni próbki powstaje na podstawie zarejestrowanych wychyleń igły skanującej. Pozwala na dobre odwzorowanie topografii powierzchni. Daje małą rozdzielcość poziomą obrazu.

### rysunek STM w zeszycie (ważne: napięcie polaryzacyjne)



Wady metody STM:

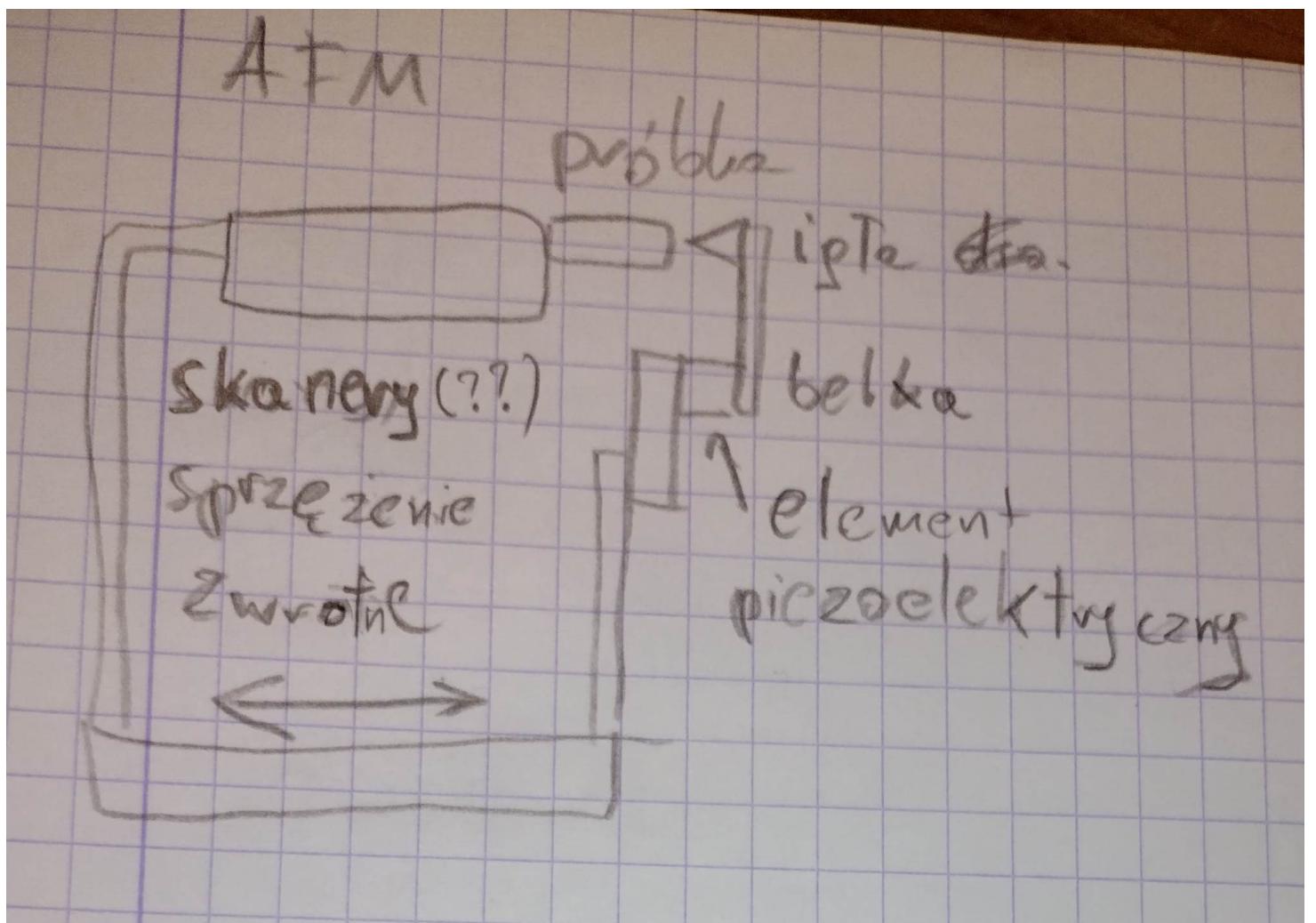
- możliwość wykonywania pomiarów tylko dla materiałów przewodzących
- wpływ kształtu sondy (igły) skanującej na otrzymywane wyniki

- duża czułość na wstrząsy mechaniczne i akustyczne (silna zależność wartości prądu tunelowego od odległości między igłą a próbką)

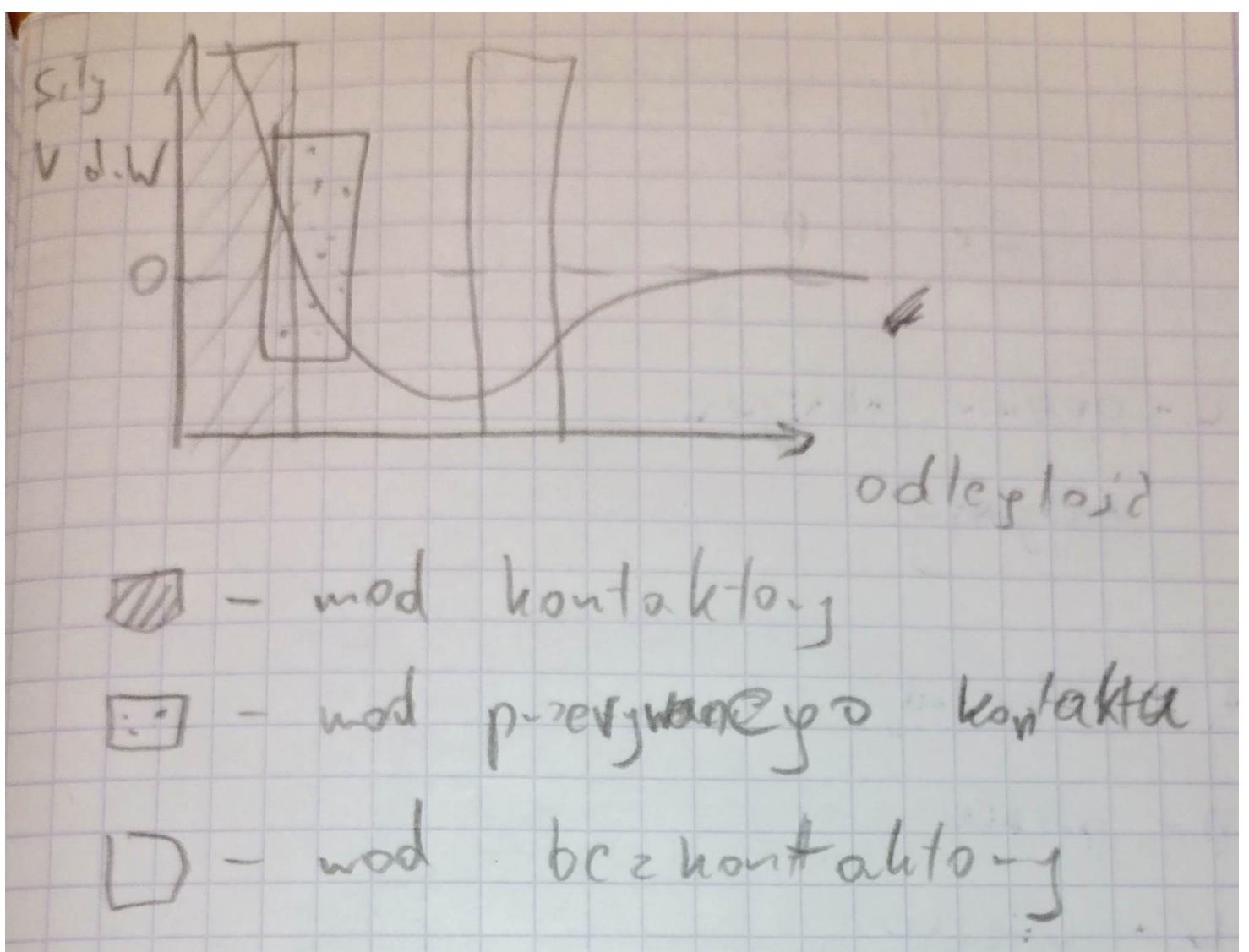
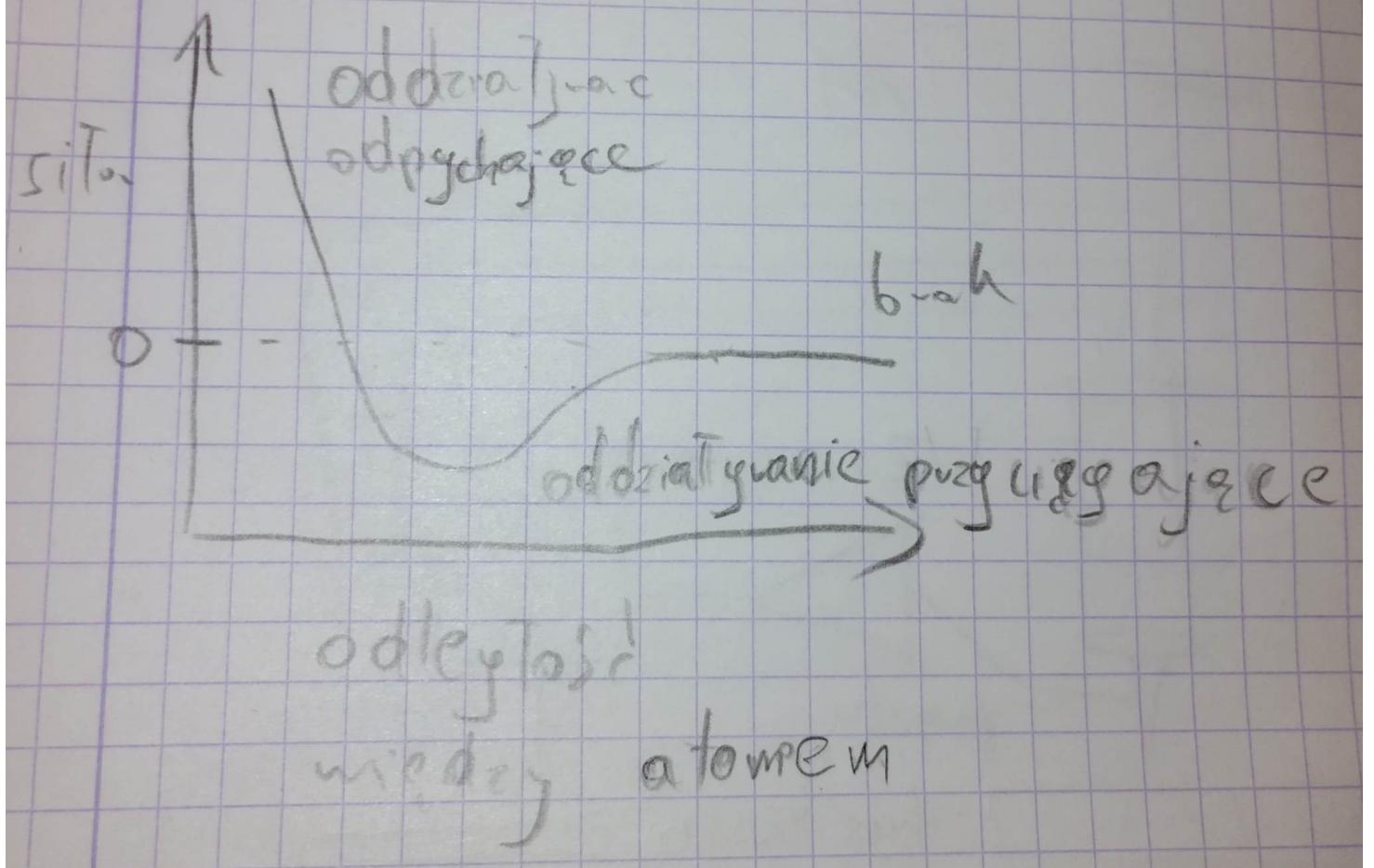
Ostrza są wolframowe. Robi się je metodą wytrawiania.

AFM - mikroskop sił atomowych - pozwala badać powierzchnie materiałów dielektrycznych. Ostrze o wyglądzie piramidy z kwadratem w podstawie.

### rysunek AFM (ważne: element piezoelektryczny)

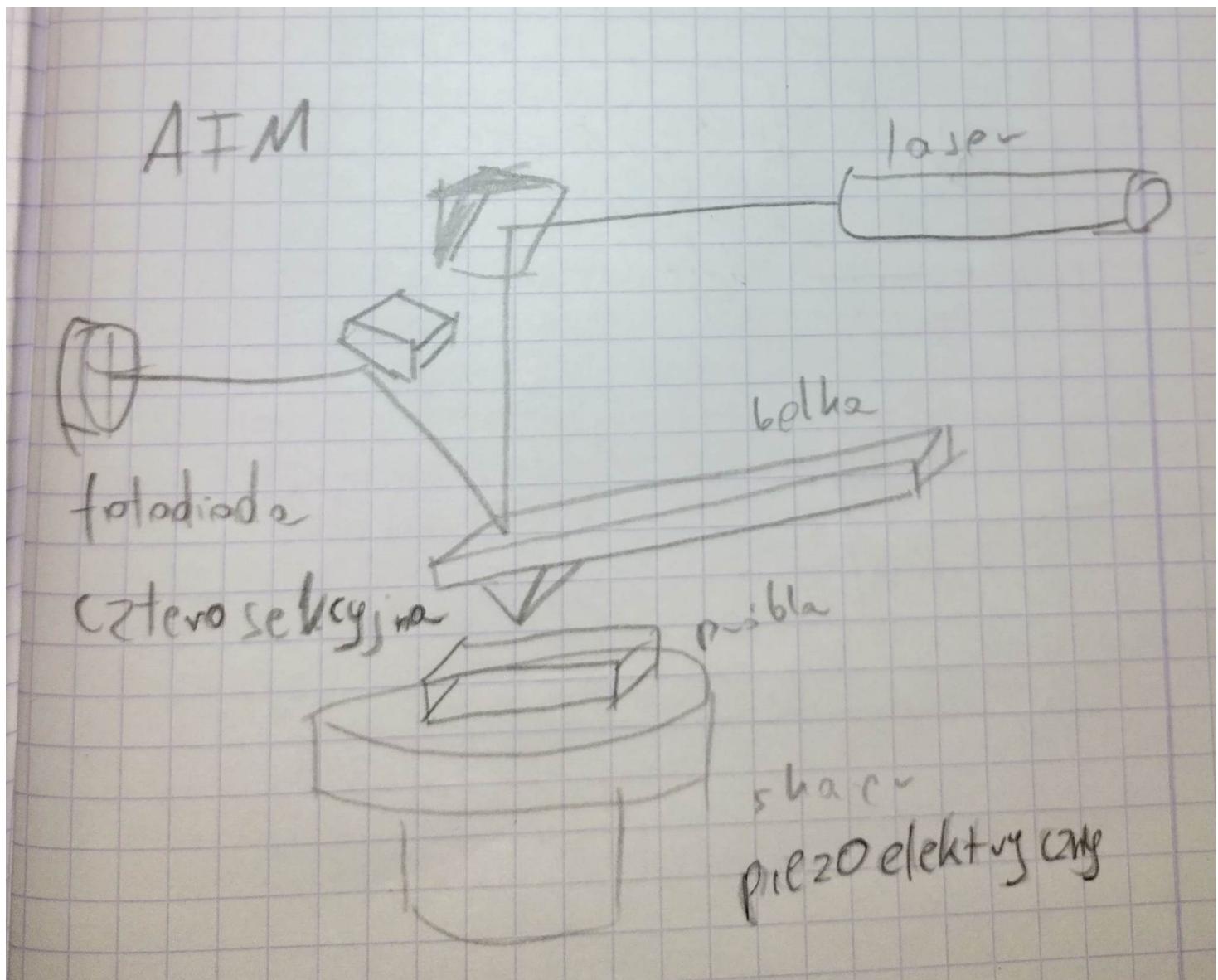


### wykresy siła-odległość



mod kontaktowy, przerywanego kontaktu, bezkontaktowy

## innny schamte AFM (laser)



Pomiarystwo o wysokiej rozdzielcości wykonywane są najczęściej w ultra wysokiej próżni (UHV)

Zalety AFM:

- atomowa zdolność rozdzielcza
- można badać przewodniki, półprzewodniki i izolatory

Mody pracy:

- stałoprądowy - belka nie jest wprowadzona w wibracje
  - mod kontaktowy - stosowany jest do powierzchni atomowo gładkich oraz chropowatych a jego wadą jest możliwość uszkodzenia powierzchni próbki.
- zmiennoprądowe - belka wibruje z określoną częstotliwością
  - mod przerywanego kontaktu (chwilowokontaktowy) - małe jest ryzyko uszkodzenia powierzchni próbki i może być stosowany do tak delikatnych próbek, jak np. białka
  - mod bezkontaktowy - korzystamy kiedy próbka jest silnie reaktywna i może reagować z krzemem w igle

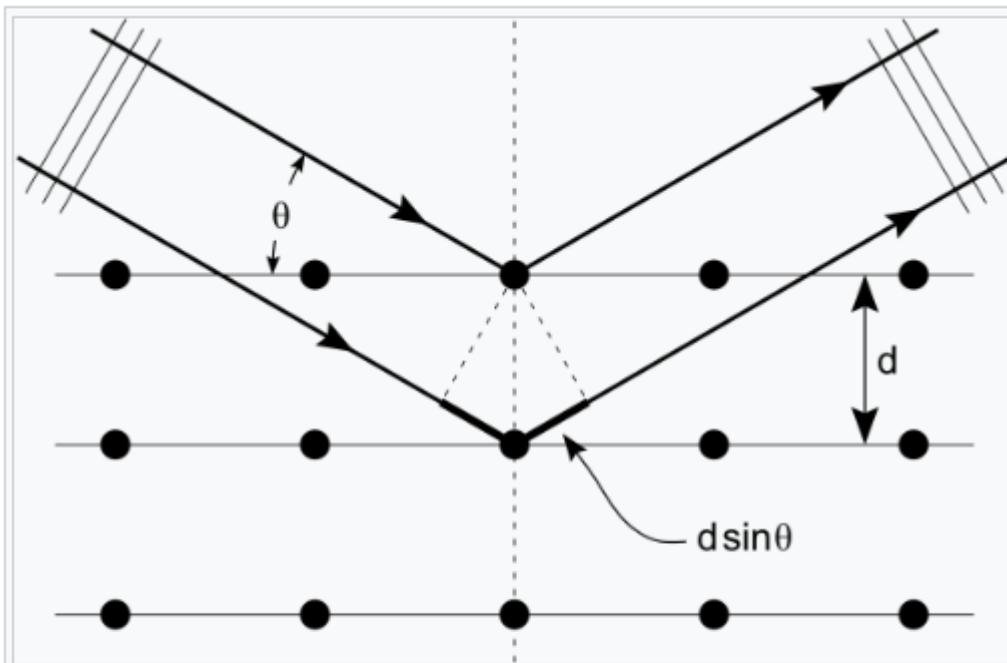
Zastosowania AFM:

- do badania żywych preparatów biologicznych w środowisku zbliżonym do naturalnego (np. w wodzie)
- do pomiarów topograficznych
- do badania właściwości mechanicznych próbki takich jak: elastyczność, siła adhezji, tarcie

## Artefakty w AFM:

- zmiany geometrii ostrza
  - urwanie ostrza
  - pochwycenie - przyklejenie materiału do ostrza
  - stępione ostrze
- odwzorowanie kształtu ostrza
  - Zbyt duże ostrze - np. jak jest wąski pik to się robi szeroka piramida
- jakiś tam dryf. Nie powiedział o nim za wiele
- kierunek skanowania - jak zmieniamy kierunek skanowania to możemy zobaczyć czy mamy np. artefakt związanego ze zbyt dużym ostrzem
- zakrzywienie ruchu ostrza
- adsorpceja wody na powierzchni próbki

## Równanie Braggów



Bragg diffraction [9]:<sup>16</sup> Two beams with identical wavelength and phase approach a crystalline solid and are scattered off two different atoms within it. The lower beam traverses an extra length of  $2dsin\theta$ . Constructive interference occurs when this length is equal to an integer multiple of the wavelength of the radiation.

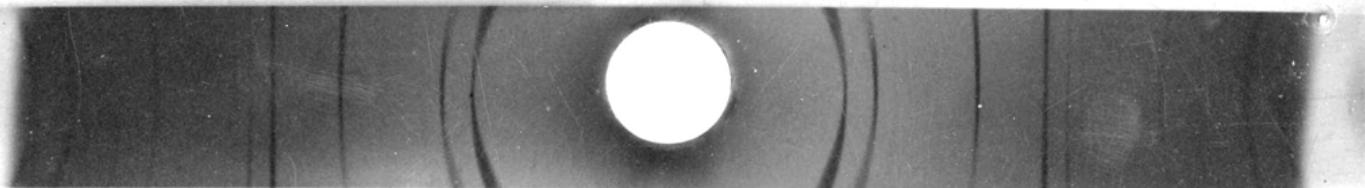
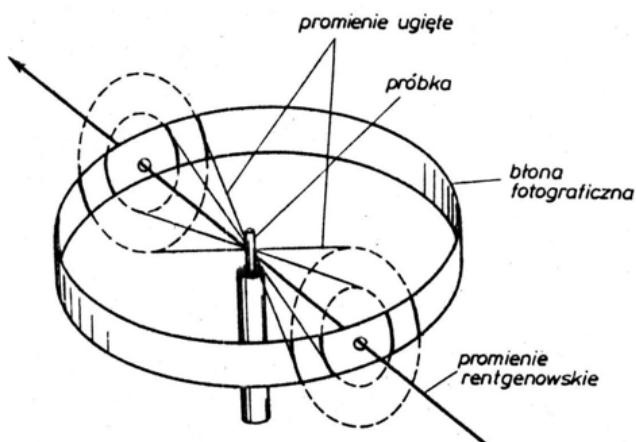
Warunek dla konstruktywnej interferencji

$$n\lambda = 2dsin\theta$$

**Jakie informacje można uzyskać o materiałach krystalicznych na podstawie badań krystalograficznych?**

## Dyfrakcja (ugięcie) promieniowania rentgenowskiego na krysztale

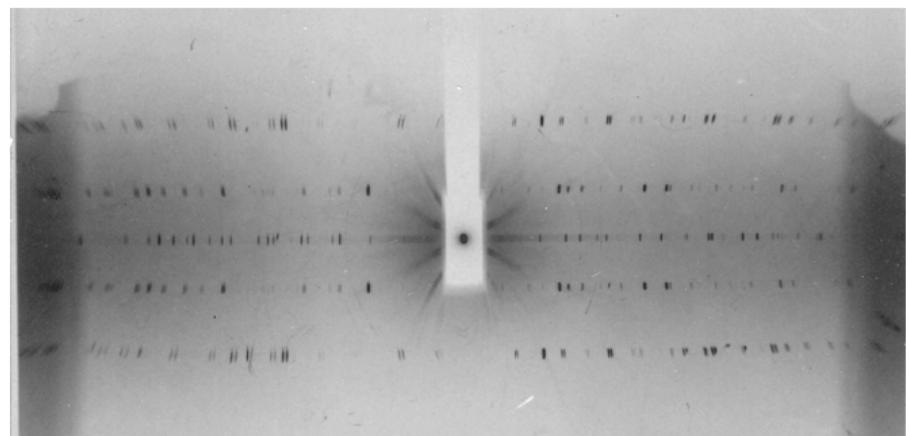
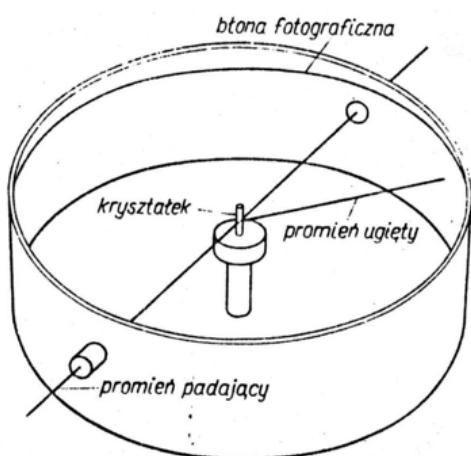
Metoda proszkowa



**WYNIK:** Wyznaczenie parametrów komórki elementarnej

## Dyfrakcja (ugięcie) promieniowania rentgenowskiego na krysztale

Metoda obracanego kryształu



**WYNIK:** Wyznaczenie położen atomów w krysztale

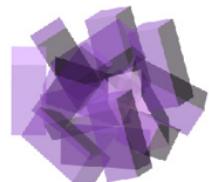
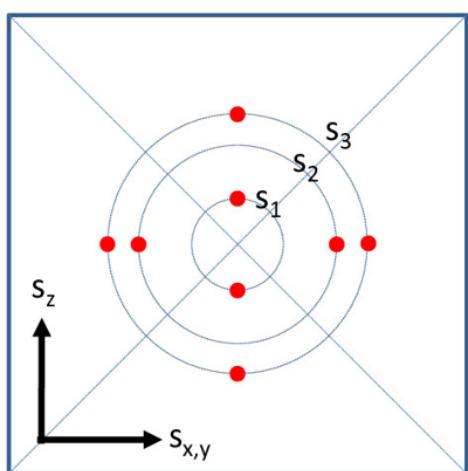
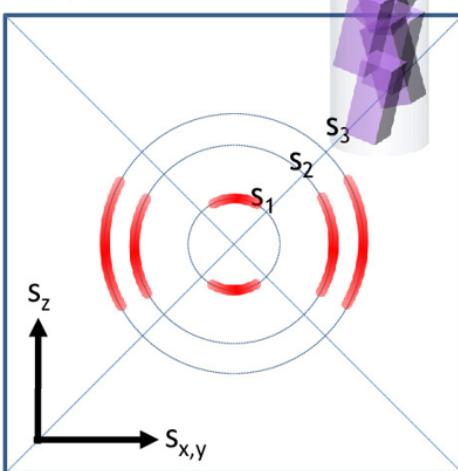
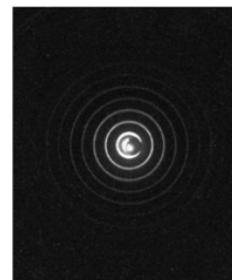
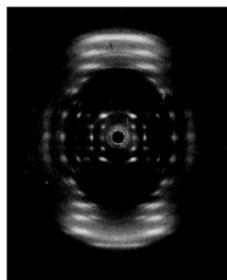
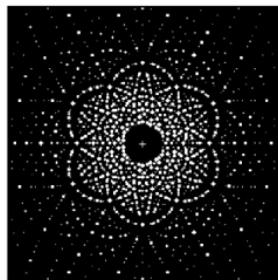
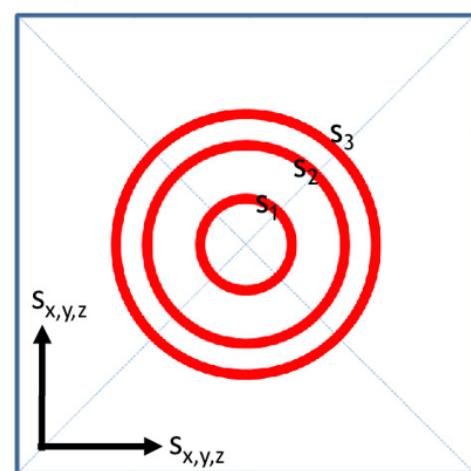
kryształ



włókno



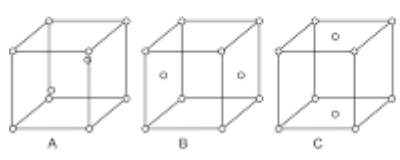
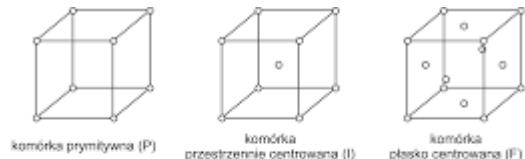
proszek

 $I(s, \chi, \phi, \omega)$  $I(s, \chi)$  $I(s, \chi)$ 

©Adam Kiersnowski

## Komórki elementarne i układy krystalograficzne.

PIFABC



**2) Proszę wymienić układy krystalograficzne oraz podać elementy symetrii charakteryzujące poszczególne układy.**

Układ	grupy punktowe	charakterystyczny element symetrii
trójskoły	1, $\bar{1}$	brak elementów symetrii lub tylko środek symetrii
jednoskoły	$2, m$	osi dwukrotna lub płaszczyzna symetrii
rombowy	$222, 22m, \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} (mmm)$	$2 \perp 2 \perp 2$ lub $(m \perp m) \parallel 2$ (kryterium nadzędne względem pozostałych)
tetragonalny	$4, \bar{4}, \frac{4}{m}, 422, 4mm, \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} (\frac{4}{m}mm), \bar{4}2m$	dowolna osz czterokrotna zgodna z osią krystalograficzną Z i nie jest regularny
trygonalny	$3, \bar{3}, 32, 3m, 3\frac{2}{m} (3m)$	dowolna osz trójkrotna zgodna z osią krystalograficzną Z
heksagonalny	$6, \bar{6}, \frac{6}{m}, 622, 6mm, \frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} (\frac{6}{m}mm), \bar{6}2m$	dowolna osz sześciokrotna zgodna z osią krystalograficzną Z
regularny	$23, \frac{2}{m} \bar{3}(m\bar{3}), 432, 43m, \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m} (m\bar{3}m)$	cztery osie trójkrotnie w kierunkach przekątnych przestrzennych sześcianu

**10) Proszę podać relacje pomiędzy a, b, c oraz pomiędzy  $\alpha, \beta, \gamma$  w poszczególnych układach krystalograficznych.**

układ	związki
trójskośny	$a \neq b \neq c \neq a, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha$
jednoskośny	$a \neq b \neq c \neq a, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
rombowy	$a \neq b \neq c \neq a, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonalny	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
trygonalny (romboedryczny)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ (a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ)$
heksagonalny	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
regularny	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

	P	A	B	C	I	F
3c	x					
1c	x			x		
or	x	x	x	x	x	x
4g	x				x	
3g	x					
6g	x					
r	x				x	x

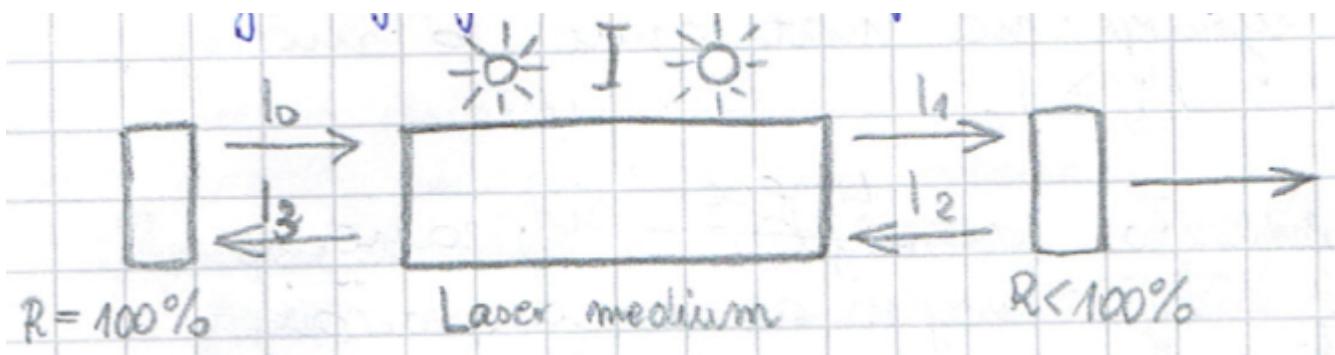
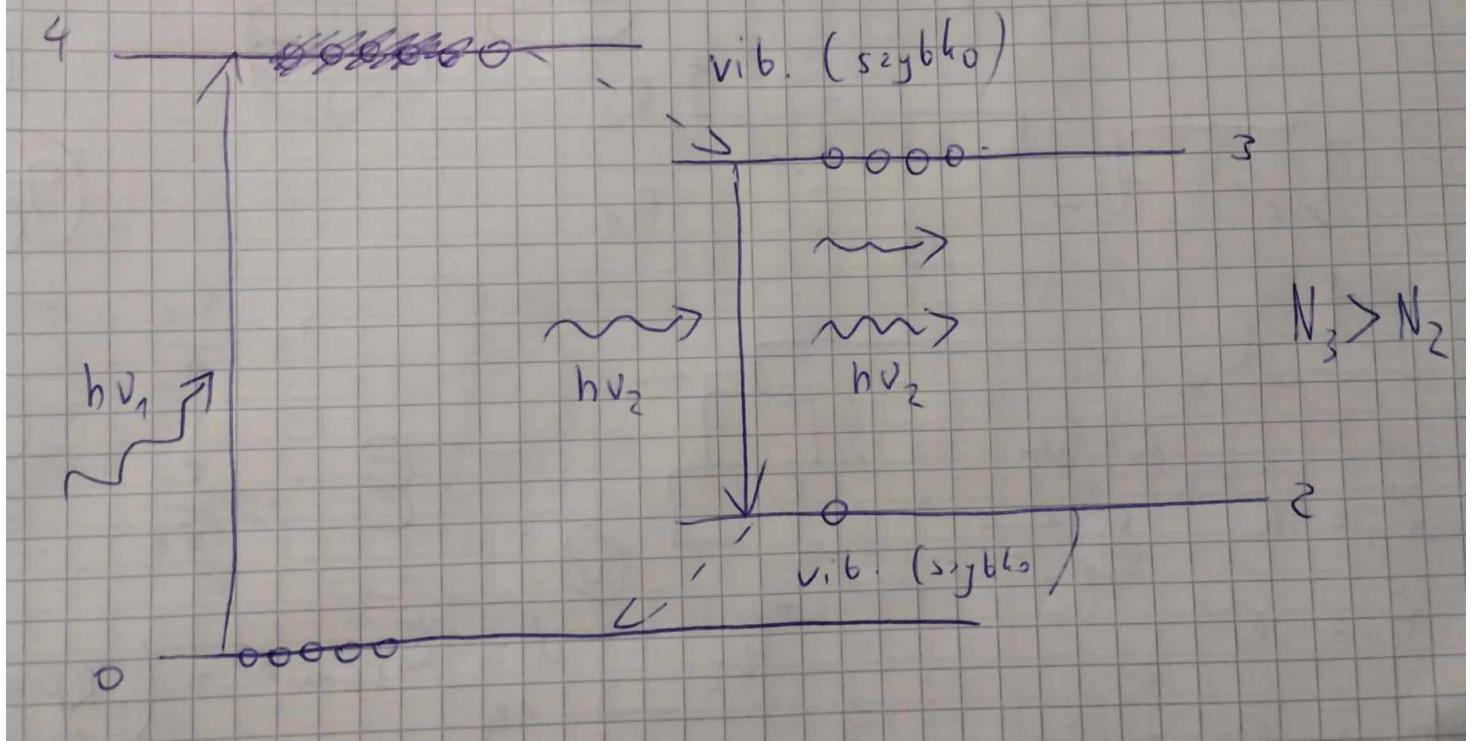
## Właściwości światła laserowego. (+ lasery ogółem)

Unikalne właściwości światła laserowego:

- małą szerokość linii emisyjnej (duża moc w emisjnym obszarze widma)
- wiązkę można uznać za:
  - spolaryzowaną
  - spójną w czasie i przestrzeni
  - o bardzo małej rozbieżności

Właściwość	Zastosowanie
spójność	holografia
monochromatyczność	spektroskopia, fizyka, medycyna, fotochemia
kolimacja	spektroskopia, dalmierze, telekomunikacja, płyty CD, DVD
intensywność	militarne, przemysł, medycyna

dodatek - 3-poziomowe i 4-poziomowe lasery <https://www.youtube.com/watch?v=00wXItfSE4g>



### ### Techniki badawcze nanomateriałów

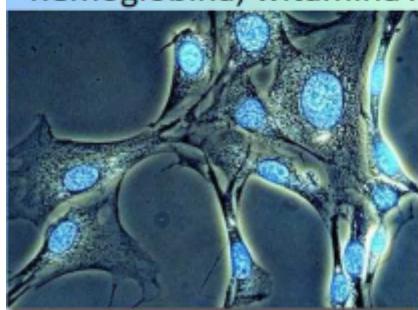
Wybrane techniki charakteryzacji

Narzędzie	Zasada działania	Uzyskana informacja
XRD - dyfrakcja rentgenowska	dyfrakcja Bragga	krystalografia, informacja o strukturze
TEM/HRTEM/SEM - transmisyjna/skaningowa mikroskopia elektronowa	wiązka elektronów przenika próbki lub jest od niej odbita	morfologia - kształt, rozmiar
STM/AFM - mikroskopia sił atomowych	technika wykorzystująca sondę skanującą	obraz powierzchni z rozdzielcością atomową
UV/Vis	struktura elektronowa, przejścia promieniste	widma
TCSPC - time correlated single photon counting	ultraszybka spektroskopia laserowa, kwantowo-mechaniczna natura luminescencji	czas życia luminescencji
DLS - dynamiczne rozpraszanie światła	rozpraszanie światła, ruchy Browna	stopień agregacji, wykres rozkładu wielkości cząstek

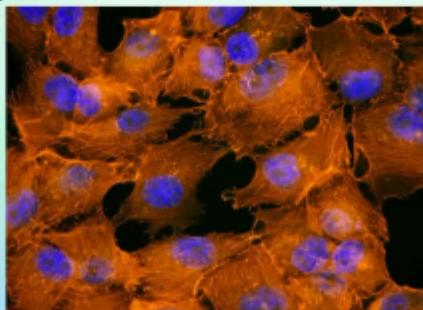
# Mikroskop fluoresencyjny

**Mikroskop fluoresencyjny** – mikroskop świetlny używany w badaniach substancji organicznych i nieorganicznych, którego działanie oparte jest na zjawisku fluorescencji i fosforescencji, zamiast, lub razem ze zjawiskami odbicia i absorpcji światła.

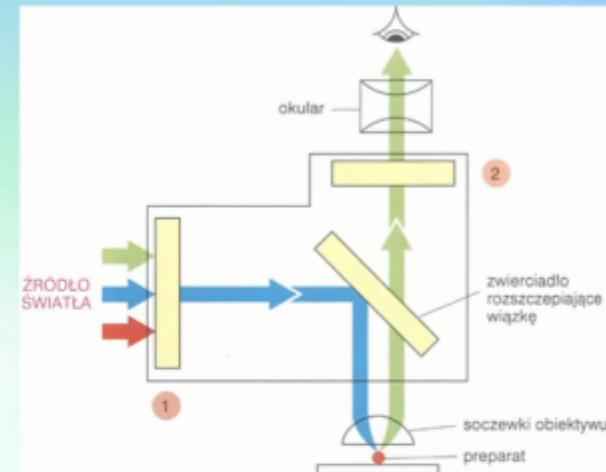
Niektóre substancje obecne w komórkach i tkankach mają zdolność do własnej fluorescencji: porfiryny, chlorofil, hemoglobina, witamina A.



DNA w jądrze wybarwione DAPI



Komórki nowotworu czerniaka A375.



**Barwniki (znaczniki) fluoresencyjne** używane są do znakowania interesujących nas molekuł, poprzez wiązanie się z nimi (w utrwalonych i żywych komórkach). Umożliwiają badanie zmian strukturalnych w białkach i innych cząsteczkach (fluoresceina, rodamina, DAPI)

## Układy dyspersyjne

**Układ dyspersyjny** - układ złożony z co najmniej dwóch faz, z których przynajmniej jedną stanowi materiał rozproszony w drugiej fazie o charakterze ciągłym. Fazy muszą się różnić między sobą potencjałem chemicznym, składem, stanem skupienia, etc.

## Układy dyspersyjne

FAZA ROZPROSZONA ÓŚRODEK CIĄGLY	Gaz	Ciecz	Ciało stałe
Gaz	-	aerozole ciekłe, (mgły)	aerozole stałe (dymy)
Ciecz	piany	emulsje	suspensje, zole
Ciało stałe	piany stałe, aerożele	impregnaty, żele ciekłe, okluzje	zole i żele stałe

**NANOKOMPOZYTY**

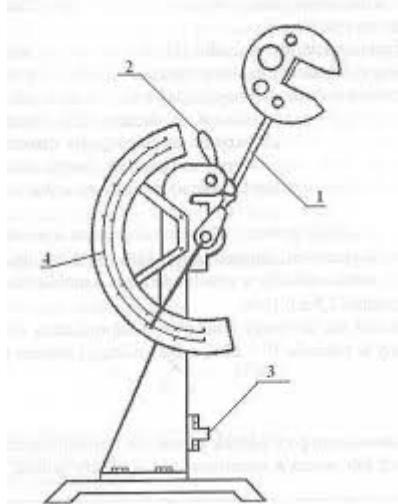
**Właściwości mechaniczne:**

- właściwości plastyczne
  - wydłużenie - A[mm]
  - przewężenie - Z[mm]
  - udarność - KCU lub KCV [MPa]
- właściwości wytrzymałościowe
  - wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  [MPa]
  - granica plastyczność -  $R_{0.2}$  lub  $R_e$  [MPa]
  - twardość
    - Brinnella  $H_B$
    - Rockwell  $H_{Rc}$
    - Vicersa  $H_V$

## Udarność

Udarność jest miarą kruchości materiałów, określana przez pracę potrzebną do dynamicznego złamania próbki i odnoszoną do wielkości poprzecznego przekroju próbki. Jednostką udarności jest  $\text{kJ}/\text{m}^2$ .

Młot Charpy'ego



Spadający młot żamię beleczkę, zużywając część energii a zebraną zabierakiem wskazówka zaznacza wartość wykonanej pracy.

W metodzie Charp'ego należy przed pomiarem naciąć na beleczce karb zgodnie z normą. **W pomiarze udarności z karbem młot ma uderzyć w powierzchnię przeciwną do karbu** Należy zmierzyć szerokość i grubość próbki. **Grubość próbki liczy się od zagębenia karbu.**

Udarność z karbem oblicza się wg wzoru:

$$a_k = \frac{A_k}{b \cdot t_k} \cdot 10^3 \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2} \right]$$

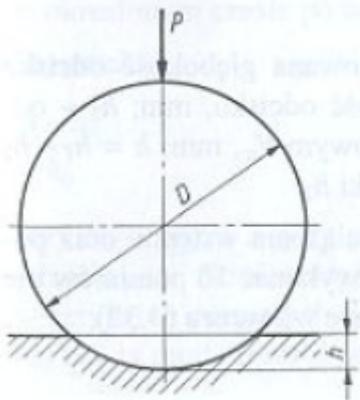
gdzie: ak- udarność z karbem; b- szerokość próbki w [mm]; tk- grubość (wysokość) próbki pod karbem, [mm]; Ak- energia zużyta na złamanie próbki z karbem, [kJ].

## Twardość

Pojęcie twardości w odniesieniu do tworzyw sztucznych określa się za pomocą oporu, jaki stawia materiał, gdy wciska się w jego powierzchnię pionowo odpowiedni węglebnik, (w przypadku metali, stosując naciski tak wielkie, aby powstało odkształcenie trwałe). Jako węglebnik stosuje się elementy o znormalizowanych kształtach, np. kulki, stożki lub piramidki.

Metoda Brinella (metoda wciskania kulki) polega na wciskaniu w badane tworzywo stalowej kulki o polerowanej powierzchni o średnicy  $5 \pm 0,05$  mm. Po pewnym czasie ustala się stan równowagi pomiędzy powierzchnią odcisku a obciążeniem wywieranym przez węglębiącą się kulkę. W takim stanie stosunek siły obciążającej do powierzchni odcisku wgniecionego w danym materiale określa jego twardość:

$$H = \frac{\text{obciążenie}}{\text{powierzchnia odcisku}} = \frac{F_t}{A} \left[ \frac{N}{mm^2} \right]$$



Rys. 4.32. Geometryczne dane do obliczania twardości metodą wciśkania kulki  
P – kierunek nacisku, D – średnica kulki, h – głębokość wgnotu

## Wytrzymałość na rozciąganie

Próba rozciągania polega na jednoosiowym odkształceniu próbek i zmierzeniu powstających sił.

Podstawowymi wielkościami mierzonymi podczas próby rozciągania są odkształcenia (wydłużenia  $\varepsilon$ ) oraz siły odkształcające.

Wydłużenie bezwzględne:

$$\Delta l_x = l_x - l_0 \quad [mm]$$

gdzie,  $l_0$  - początkowa długość odcinka pomiarowego,  $l_x$  - końcowa długość o. p.

Wydłużenie względne to stosunek odkształcenia bezwzględnego do początkowej długości odcinka pomiarowego

$$\varepsilon = \frac{\Delta l_x}{l_0} \quad [\%]$$

Naprężenie  $\sigma$  definiuje się jako stosunek siły odkształcającej do początkowej powierzchni przekroju poprzecznego rozciąganej próbki, zmierzonej przed przyłożeniem obciążenia:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \left[ \frac{N}{m^2}, Pa, MPa \right]$$

gdzie  $F$  - siła odkształcająca,  $A_0$  - powierzchnia początkowego przekroju poprzecznego

W miarę wzrostu odkształcenia maleje powierzchnia poprzecznego przekroju próbki, dlatego też naprężenia wyznaczone na podstawie powyższego wzoru mają **charakter umowny** i nie są tożsame z rzeczywistymi naprężeniami powstającymi w próbce podczas rozciągania. Dla małych odkształceń zaniedbanie to jest nieistotne.

Wytrzymałość na rozciąganie jest maksymalnym naprężeniem jakie materiał przenosi podczas rozciągania:

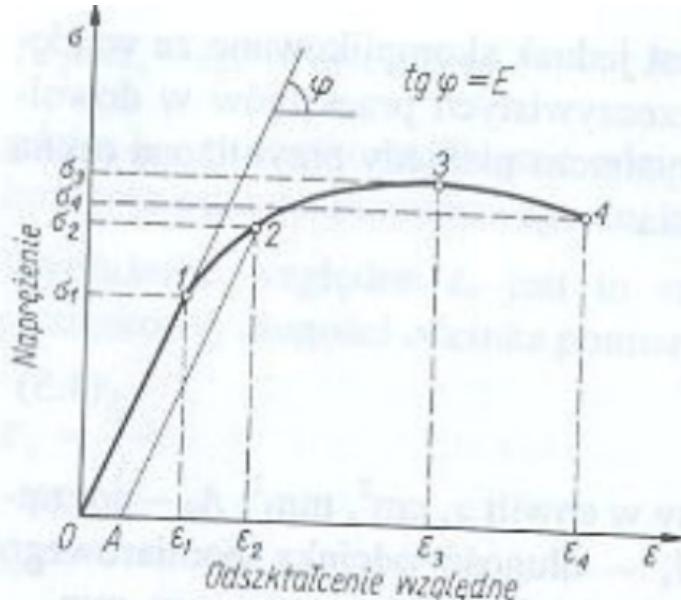
$$R_r = \frac{F_r}{A_0}$$

gdzie  $F_r$  - maksymalna siła odkształcająca,  $A_0$  - powierzchnia początkowego przekroju poprzecznego (dla próbek o przekroju prostokątnym  $A_0 = a \cdot b$ )

Na wyniki badań wpływ mają:

- sposób przygotowania próbek (defekty strukturalne)
- kształt i wielkość próbek
- temperatura i względna wilgotność otoczenia
- czas trwania próby (szybkość odkształcania lub szybkość wzrostu naprężenia)

Najpełniejszą charakterystykę rozciągania tworzyw daje wykres rozciągania, ilustrujący zależność  $\sigma = f(\varepsilon)$



Rys. 4.4. Schematyczny wykres rozciągania tworzyw sztucznych

Parametry na wykresie rozciągania:

parametr	oznaczenie na wykresie
granica proporcjonalności	$\sigma_1$
(umowna) granica plastyczności	$\sigma_2$
wydłużenie względne na granicy plastyczności	$\varepsilon_2$
doraźna wytrzymałość na rozciąganie	$\sigma_3$
naprężenie zrywające	$\sigma_4$
wydłużenie względne przy zerwaniu	$\varepsilon_4$

Zaciskanie próbki w uchwytnach zrywarki lub maszyny wytrzymałościowej powoduje z reguły drobne uszkodzenia powierzchniowej warstwy tworzywa. Doprowadza to do rozerwania w tych właśnie uszkodzonych miejscach, a wyniki są obarczone znacznymi błędami. W przypadku pomiarów próbek wiosełkowych, uszkodzenie spowodowane szczękami zrywarki nie mają wpływu na wyniki. Zniszczenie próbki następuje z reguły w środkowej, przeważającej części belki, gdzie przekrój jest najmniejszy a naprężenia największe.

## Polimeryzacja rodnikowa (nie ma w zagadnieniach ale ja mam w pracy)

# 1 Polimeryzacja rodnikowa

Polimeryzacja rodnikowa to jeden z mechanizmów polimeryzacji łańcuchowej (addycyjnej). Jej istotą jest reakcja monomerów z wolnymi rodnikami. Monomerami są zwykle jednopodstawione i deupodstawione (1,1-) pochodne etenu, np. styren, metakrylan metylu, chlorek winylu.

Polimeryzacja rodnikowa składa się z trzech etapów:

- inicjowania
- wzrostu łańcucha
- zakończenia łańcucha

## 1.1 Inicjowanie

Inicjowanie polimeryzacji rodnikowej odbywa się za pomocą wolnych rodników ( $R\cdot$ ), które po przyłączeniu się do cząsteczki monomeru (M) tworzą inicjujące rodniki ( $RM\cdot$ ):



Rodnik to obojętny elektrycznie fragment cząsteczki zawierający pojedynczy niesparowany elektron. W zależności od sposobu powstawania rodników wyróżnia się inicjacje:

- na drodze fizycznej - to bezpośrednia aktywacja monomeru (M) czynnikami fizycznymi z wytworzeniem się wolnych rodników monomeru ( $M\cdot$ ):



- polimeryzacja termiczna - pęknienie najsłabszego wiążania w monomerze pod wpływem temperatury
- fotopolimeryzacja - dysocjacja wiążania przez absorpcję promieniowania UV/Vis przez chromofor
- polimeryzacja ultradźwiękami - kawitacja monomeru pod wpływem ultradźwięków
- polimeryzacja radiacyjna - wolne rodniki lub rodnikojony tworzą się pod wpływem promieniowania jonezującego (gamma lub X)

- przez rozkład inicjatorów - pod wpływem czynników fizycznych lub reakcji chemicznych inicjator rozpada się na wolne rodniki:



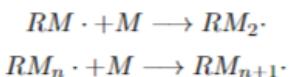
- termiczny rozkład inicjatorów - inicjatory są stabilne w temperaturze pokojowej, ale łatwo rozpadają się w 40-150°C. Przykładowe termoinicjatory to nadtlenodisiarczan(VI) potasu, nadtlenek dibenzoilu, wodoronadtlenek kumenu
- fotoindukowany rozkład inicjatorów - inicjatory posiadają grupy chromoforowe, a pod wpływem UV/Vis tworzą rodniki, np. przez fotodysocjację lub przeniesienie atomu wodoru
- inicjatory redoks - układy donor-akceptor, między którymi zachodzi przeniesienie elektronu z wytworzeniem tylko jednego rodnika. Donorami mogą być wodoronadtlenki i nadtlenosiarczany, a akceptorami jony metali na niskich stopniach utlenienia

Ważnym parametrem jest sprawność inicjatora ( $f$ ), czyli ułamek wolnych rodników, które dołączyły się do cząsteczek monomeru

Rodnik może się przyłączać do monomeru na różne sposoby. Do monomerów winylowych rodniki najczęściej przyłączają się od strony najbardziej odsłoniętego atomu węgla ("ogona").

## 1.2 Wzrost łańcucha

Etap ten nazywany jest propagacją i polega na stopniowym przyłączaniu kolejnych cząsteczek monomeru do rosnącego makrorodnika:



Na ogólny wzrost cząsteczki makrołańcucha nie trwa dłużej niż jedną sekundę. W tym czasie do propagującego makrorodnika przyłącza się do 10 000 cząsteczek monomeru. Aktywność rosnącego makrorodnika nie zależy od długości łańcucha, zależy za to od:

- reaktywności monomeru - zawady steryczne (różne podstawniki) sprawiają, że "głowa" makrorodnika przyłącza się najczęściej do "ogona" monomeru. Podstawniki wpływają też na reaktywność wiązania podwójnego. Polaryzacja wiązania podwójnego decyduje czy mechanizm polimeryzacji jest rodnikowy czy jonowy
- reaktywności rodnika - reaktywniejsze rodniki powstają w wyniku rozerwania spolaryzowanych wiązań. Reaktywność rodników maleje ze wzrostem rzędowości atomu węgla z niesparowanym elektronem

## 1.3 Zakończenie łańcucha

Zakończenie łańcucha to proces prowadzący do dezaktywacji rosnącego łańcucha. Może przebiegać jako:

- terminacja:

- rekombinacja - łączenie się dwóch makrorodników. Jest charakterystyczna dla makrorodników mało aktywnych, powstających z jednopodstawionych monomerów winylowych



- dysproporcjonowanie - przeniesienie atomu wodoru z jednego makrorodnika na drugi i utworzenie dwóch nieaktywnych makrocząsteczek, z których jedna jest zakończona wiązaniem podwójnym

W przypadku dwupodstawionych monomerów winylowych o mechanizmie terminacji decydują warunki polimeryzacji.

- przeniesienie aktywności łańcucha - odczepienie atomu wodoru z monomeru, nieaktywnej makrocząsteczki lub rozpuszczalnika



Powstający rodnik może reinitować wzrost nowego łańcucha