



Kinetyka i mechanizm reakcji chemicznych

Kinetyka chemiczna – dział chemii fizycznej zajmujący się badaniem szybkości reakcji chemicznych i jej zależnością od temperatury, stężeń reagentów, katalizatorów itp.

Szybkość reakcji chemicznej – stosunek zmiany liczby moli reagentów do czasu w którym ta zmiana nastąpiła.



Dla reakcji zachodzących w stałej objętości szybkość reakcji zależy od stężeń substratów. Najczęściej stosuje się do nich empiryczne równanie:

$$r = k c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \cdot c_C^\gamma \dots$$

Stężenia: c_A , c_B , c_C to stężenia substratów A, B, C, podniesione do potęgi α , β , γ . Wykładniki potęg stanowią rząd reakcji w stosunku do reagentów A, B, C. Ich suma daje ogólny rząd reakcji.

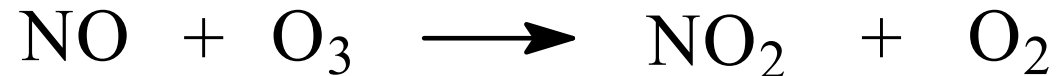
Najczęściej spotykane są reakcje 1-go, 2-go i 3-go rzędu. Możliwe są reakcje rzędu 0-go, a także rzędów ułamkowych.

Współczynnik k – stała szybkości reakcji, liczbowo jest równy szybkości reakcji, gdy stężenia reagentów są równe 1.



Proste reakcje dwucząsteczkowe i trójcząsteczkowe

Prostą reakcją dwucząsteczkową jest reakcja tlenku azotu z ozonem:

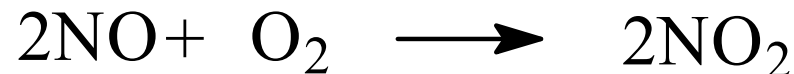


Szybkość dla tej reakcji wyraża się wzorem:

$$r = k[\text{NO}][\text{O}_3]$$

Jest to reakcja II-go rzędu.

Reakcją trójcząsteczkową jest reakcja tlenku azotu z tlenem:

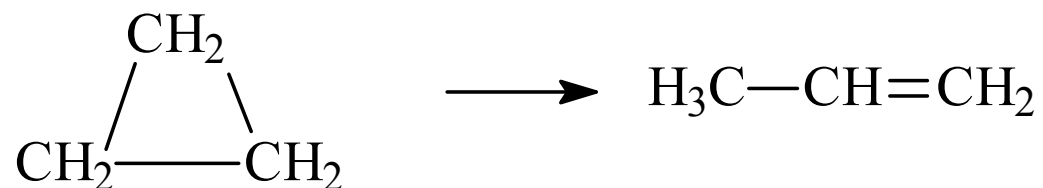


Jest to reakcja III-go rzędu, a wzór na szybkość reakcji wyraża się:

$$r = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Proste reakcje jednocząsteczkowe

Energia aktywacji dla tych reakcji jest dostarczana w skutek zderzeń z innymi cząsteczkami, ale sama reakcja zachodzi z opóźnieniem.



Reakcja izomeryzacji cyklopropanu w propen

Szybkość tej reakcji zależy od stężenia tylko jednej substancji, jest to więc reakcja I-go rzędu:

$$r = k[\text{cyklopropan}]$$

Szybkość reakcji odwracalnych

Dla reakcji odwracalnych wypadkowa szybkość reakcji zależy od szybkości reakcji w obu kierunkach:



Szybkości reakcji tworzenia (r_+) i rozpadu (r_-) jodowodoru:

$$r_+ = k_+[\text{I}_2][\text{H}_2]$$

$$r_- = k_-[\text{HI}]^2$$

Czyli: $r = r_+ - r_- = k_+[\text{I}_2][\text{H}_2] - k_-[\text{HI}]^2$

A więc dla stanu równowagi, kiedy $r = 0$,

stosunek stałych szybkości reakcji

konkurencyjnych daje stałą równowagi:

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]} = \frac{k_+}{k_-} = K$$

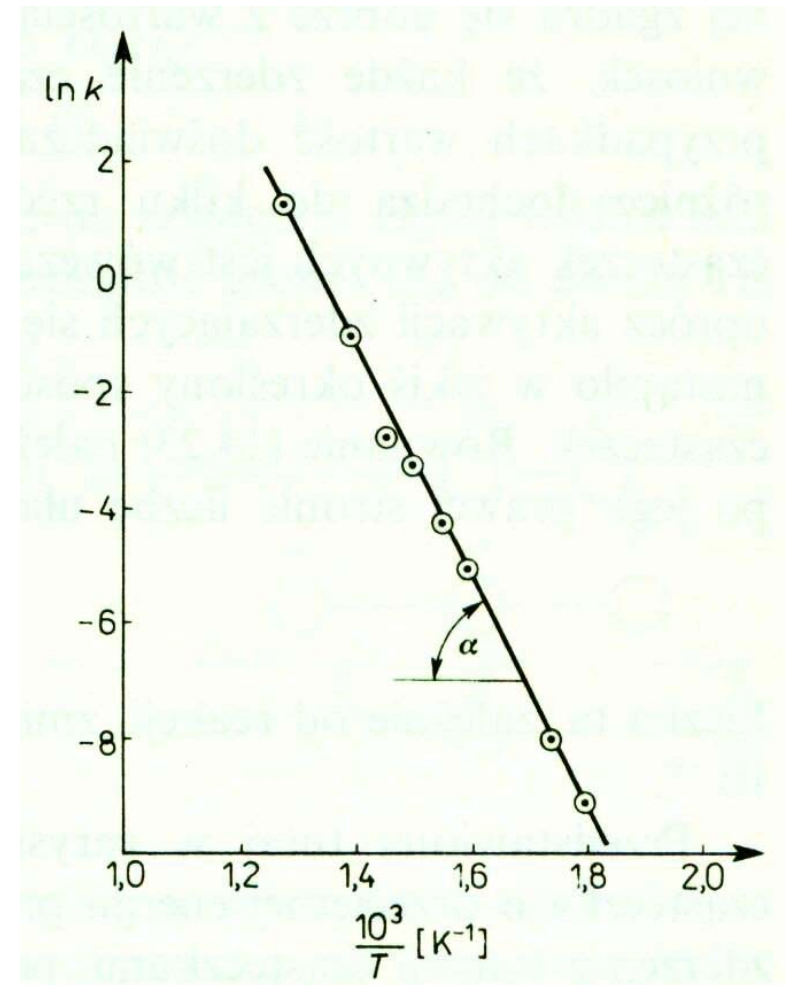
Zależność szybkości reakcji od temperatury

Zgodnie z regułą van't Hoffa wzrost temperatury o 10 stopni zwiększa szybkość reakcji 2-4 krotnie.

Ze wzrostem temperatury rośnie stała szybkości reakcji – Równanie Arrheniusa:

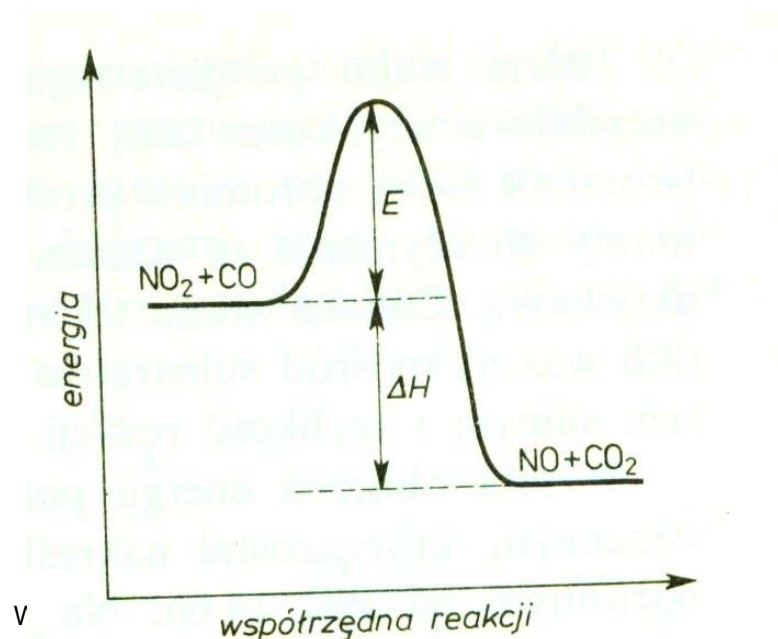
$$\ln k = B - \frac{A}{T}$$

$$A = -\operatorname{tg} \alpha$$

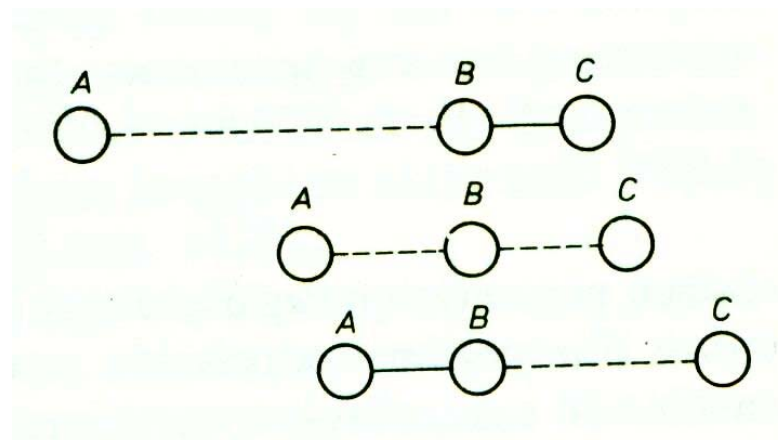


Mechanizm reakcji chemicznych. Teoria zderzeń i teoria stanu przejściowego

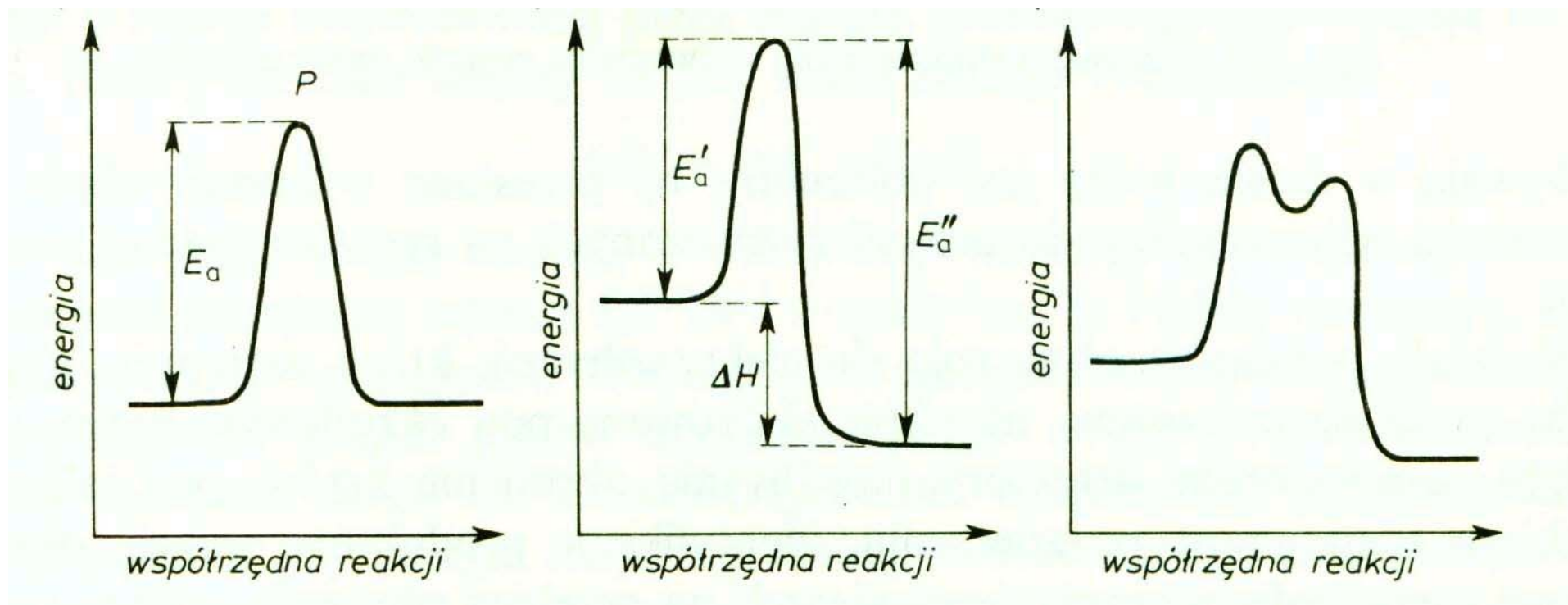
W teorii zderzeń cząstka substratu przed reakcją zyskuje na wskutek szeregu zderzeń energię, zwaną energią aktywacji, a po reakcji ewentualny nadmiar energii jest oddawany innym cząstkom



W teorii stanu przejściowego cząsteczki substratów po zderzeniu tworzą niestrawne kompleksy aktywne o maksymalnej energii potencjalnej, które ulegają rozpadowi na produkty lub z powrotem na substraty.



Mechanizmy reakcji chemicznych



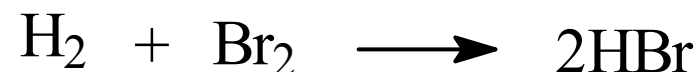
Mechanizm reakcji bez efektów energetycznych – np. wymiana atomów pomiędzy cząsteczkami

Mechanizm reakcji egzotermicznej – po dostarczeniu energii aktywacji, układ oddaje nadmiar energii, równy zmianie entalpii ΔH

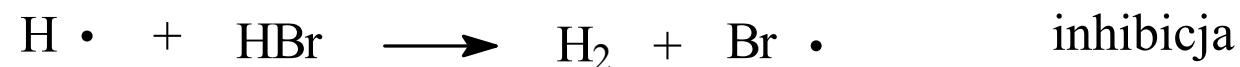
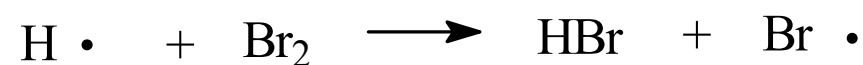
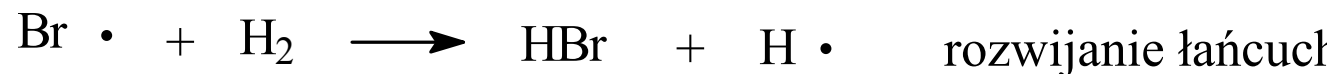
Mechanizm reakcji z quasi-trwałym produktem pośrednim, zajmującym lokalne minimum energetyczne.

Reakcje łańcuchowe

W reakcji łańcuchowej syntezy bromowodoru o sumarycznym równaniu:



Zachodzą następujące przemiany chemiczne:

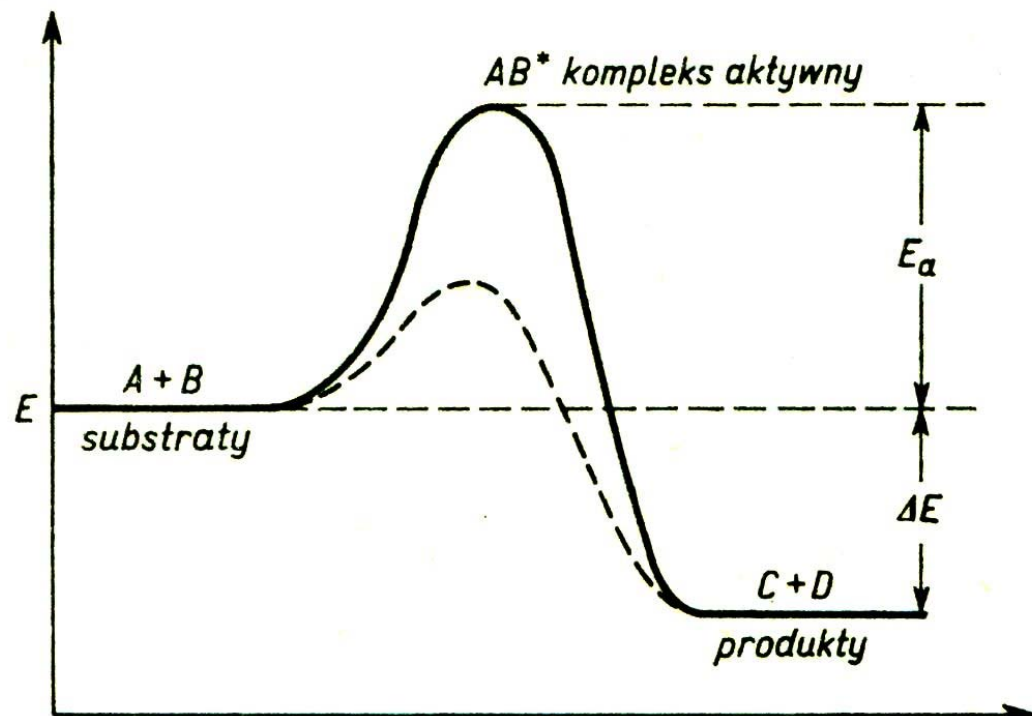


Reakcje katalityczne

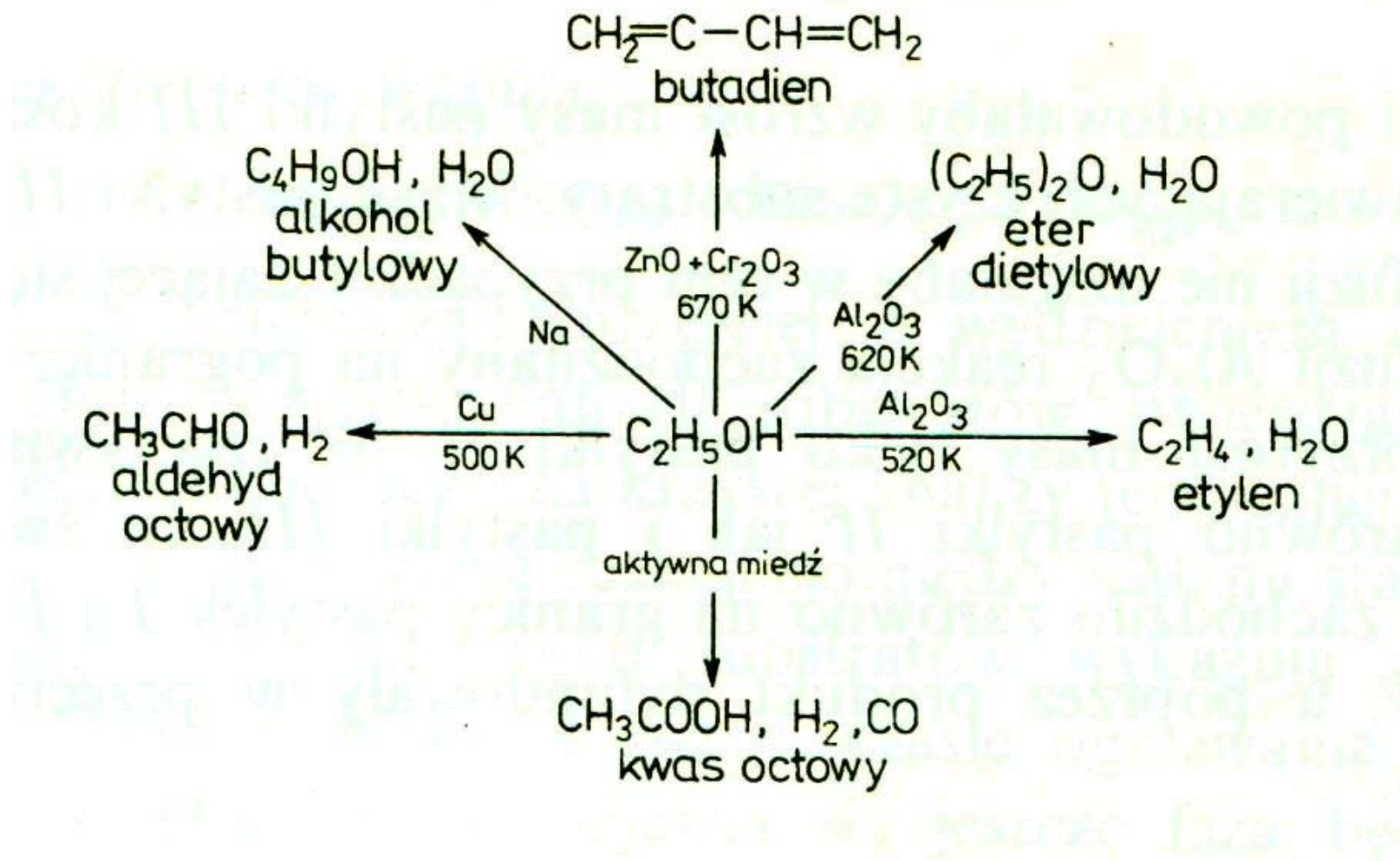
Katalizator – substancja, która przyspiesza reakcję chemiczną, a po jej zakończeniu pozostaje w niezmienionym stanie.

Zjawisko przyspieszania reakcji chemicznych przez katalizatory nazywamy katalizą.

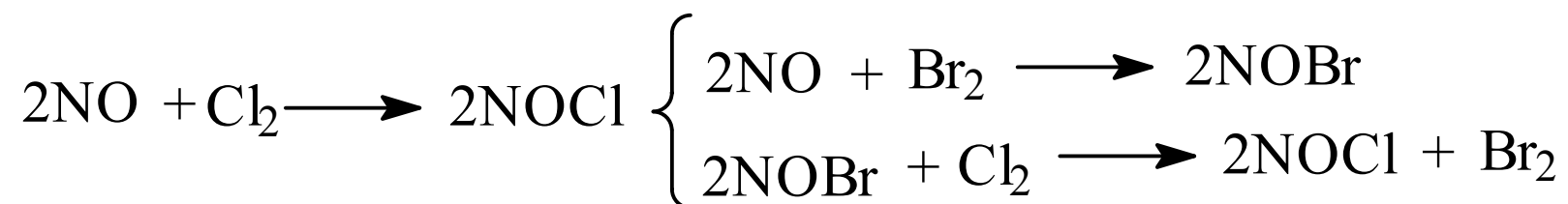
Katalizatory nie mają wpływu na położenie równowagi końcowej, zmieniają tylko szybkość reakcji, czyli powodują obniżenie energii aktywacji.



Selektywność katalizatorów - zdolność do przyspieszania tylko niektórych procesów możliwych w danym środowisku.



Kataliza homogeniczna – katalizator jest składnikiem danej fazy.
np. synteza chlorku nitrozyłu katalizowana bromem:



W pierwszym etapie tworzy się nietrwały bromek nitrozyłu, który reaguje z chlorem z utworzeniem chlorku nitrozyłu i odtworzeniem bromu.

Kataliza heterogeniczna - katalizator stanowi inną fazę, a kataliza zachodzi na jego powierzchni w centrach aktywnych. Taką katalizę nazywa się również katalizą kontaktową.

Reakcje utleniania i redukcji

Reakcje utleniania i redukcji – reakcje wymiany elektronów pomiędzy substancją utleniającą a redukującą.

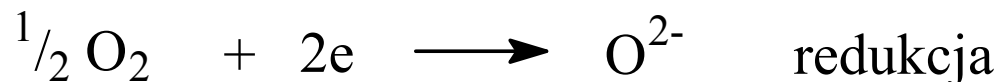
Reakcja utleniania – reakcja oddawania elektronów przez substancję utleniającą się, substancja ta jest reduktorem.

Reakcja redukcji – reakcja przyjmowania elektronów przez substancję redukującą się, substancja ta jest utleniaczem.

Reakcję utleniania magnezu:



można przedstawić za pomocą równań cząstkowych:





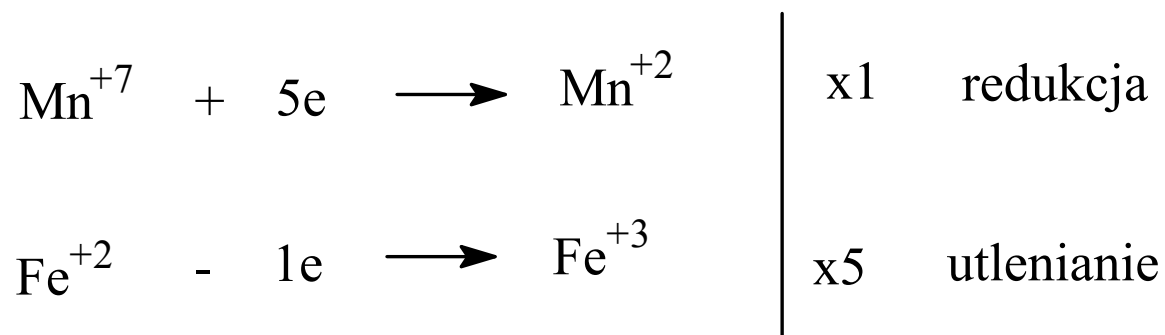
Stopień utlenienia

Stopniem utlenienia pierwiastka, wchodzącego w skład określonej substancji nazywamy liczbę dodatnich lub ujemnych ładunków elementarnych, jakie przypisalibyśmy atomom tego pierwiastka, gdyby cząsteczki tej substancji miały budowę jonową.

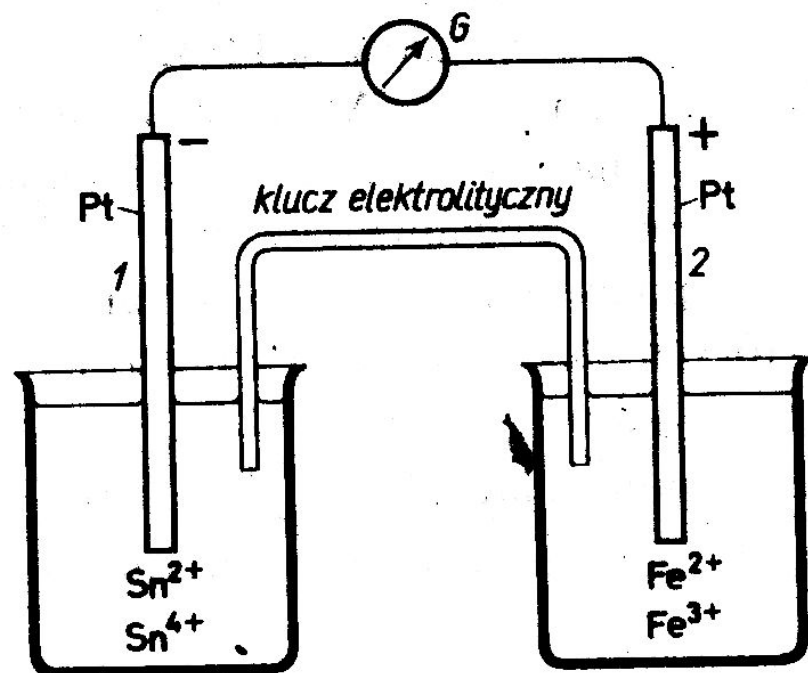
Reguły określania stopnia utlenienia:

1. Suma stopni utlenienia wszystkich atomów wchodzących w skład cząsteczki obojętnej wynosi zero, suma stopni utlenienia atomów wchodzących w skład jonu równa się ładunkowi tego jonu.
2. Pierwiastkom w stanie wolnym we wszystkich odmianach alotropowych przypisuje się stopień utlenienia zero.
3. Fluor we wszystkich swych połączeniach występuje na stopniu utlenienia -1
4. Tlen w swych połączeniach występuje na stopniu utlenienia -2. Wyjątek stanowią nadtlarki (-1), ponadtlarki (-1/2) i fluorek tlenu OF_2 (+2).
5. Wodór przyjmuje w swych związkach stopień utlenienia +1. Wyjątek stanowią wodorki litowców i berylowców (-1)

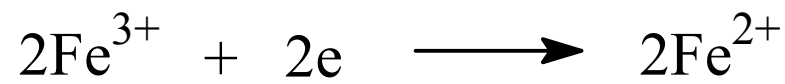
Uzgadnianie równań utleniania i redukcji metodą równań cząstkowych.



Ogniwa elektrochemiczne

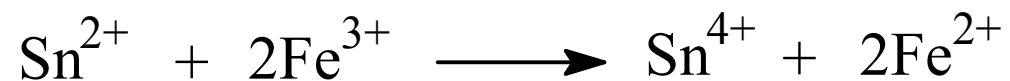


reakcja utlenienia



reakcja redukcji

sumarycznie





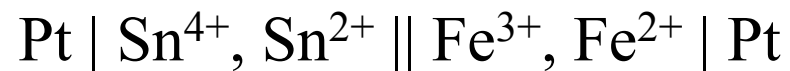
Różnicę potencjałów **niepracującego** ogniwa nazywamy siłą elektromotoryczną ogniwa (E). Dla omawianego ogniwa SEM wynosi:

$$E = E_{Fe^{3+} / Fe^{2+}} - E_{Sn^{4+} / Sn^{2+}}$$

Potencjały półogniw zależą od stężeń substancji utlenionej i zredukowanej.



Omawiane ogniwo można schematycznie zapisać w postaci:



Półogniwo $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ jest katodą (zachodzi w nim reakcja redukcji), w półogniwie $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ zachodzi utlenianie, więc to półogniwo jest anodą.

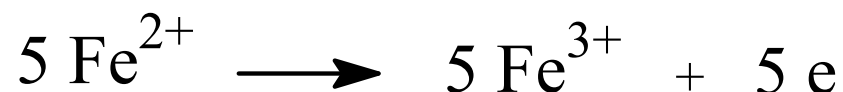
Siłę elektromotoryczną ogniwa można obliczyć odejmując od potencjału katody potencjał anody.

Półogniwa w różnych układach mogą stanowić zarówno katodę jak i anodę. W poniższym ogniwie:



półogniwo $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ stanowi anodę.

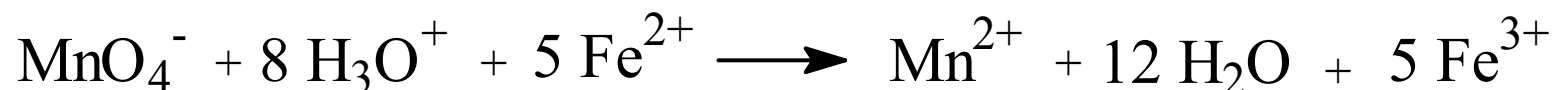
Elektroda zanurzona w soli żelaza wykazuje niższy potencjał od elektrody zanurzonej w roztworze soli manganu, a więc na niej będzie zachodził proces utleniania:



a w roztworze soli manganu zachodzi redukcja:



czyli sumarycznie:



W ogólnym zapisie, dla półogniw redox zachodzą procesy:



a potencjał takiej elektrody w ogólnym zapisie wynosi:

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

Elektrody metaliczne

Elektrodę metaliczną stanowi metal zanurzony w roztworze zawierającym jego własne jony, np. cynk w roztworze siarczanu cynku. Na takiej elektrodzie zachodzą procesy w ogólnym zapisie:



Czyli metal elektrody może jednocześnie wysyłać do roztworu jony, jak i oddawać elektrony. Pełni wówczas rolę reduktora. W sytuacji odwrotnej, obecne w roztworze jony, mogą pobierać elektrony z elektrody i wydzielać się na niej w postaci wolnego metalu. Pełnią one wówczas rolę utleniacza.

Potencjał elektrody metalicznej oblicza się wg wzoru:

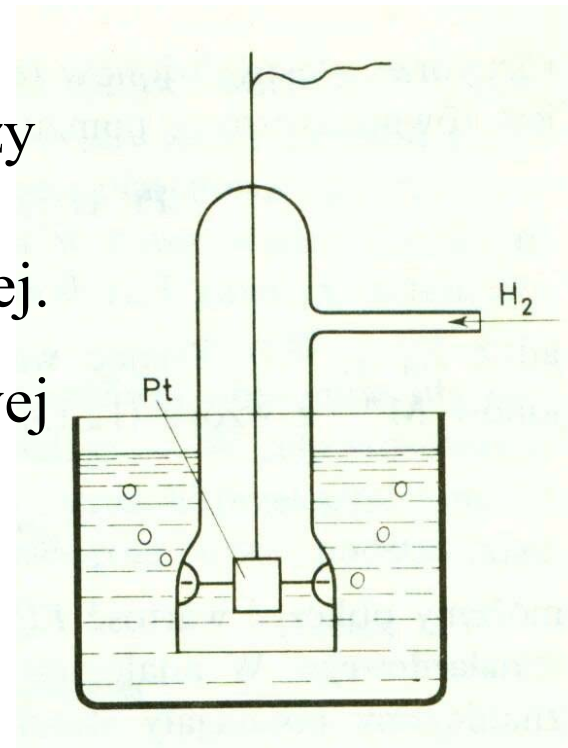
$$E_{M^{m+}/M} = E_{M^{m+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{mF} \ln c_{M^{m+}}$$

Elektrody gazowe

Elektroda gazowa składa się z elektrody platynowej, omywanej danym gazem, zanurzonej w roztworze zawierającym jony tego gazu. Przykładem może być elektroda wodorowa.

Wzór na potencjał elektrody gazowej zależy tylko od stężenia jonów w roztworze i jest analogiczny do wzoru elektrody metalicznej.

Standardowy potencjał elektrody wodorowej wynosi 0 i stanowi umowny odnośnik do oznaczania potencjałów innych półogniw i ustalenia ich szeregu elektrochemicznego.



Szereg elektrochemiczny metali

Elektroda	Proces przebiegający na elektrodzie	$E^\ominus$ [V]	Elektroda	Proces przebiegający na elektrodzie	$E^\ominus$ [V]
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045	Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,744
K^+/K	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2,925	Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440
Rb^+/Rb	$\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,925	Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
Cs^+/Cs	$\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,923	Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277
Ba^{2+}/Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,906	Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,866	Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714	Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,363	Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,036
Be^{2+}/Be	$\text{Be}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Be}$	-1,847	Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662	Cu^+/Cu	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,521
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,180	Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763			

Ogniwa stężeniowe

Ogniwo stężeniowe stanowią dwie elektrody zanurzone w dwóch roztworach tej samej substancji o różnych stężeniach. Elektroda w roztworze o większym stężeniu ma wyższy potencjał (jest katodą).



$$c_1 < c_2$$

Na anodzie zachodzi utlenianie, na katodzie redukcja.

Siła elektromotoryczna tego ogniwa zależy tylko od stężeń roztworów:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

Korozja

Zjawiska elektrochemiczne są m. in. przyczyną korozji metali.
Korozja stali zachodzi przy obecności tlenu i wody.

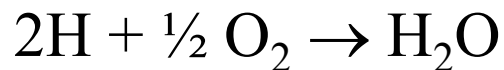
Mechanizm korozji w środowisku kwaśnym:



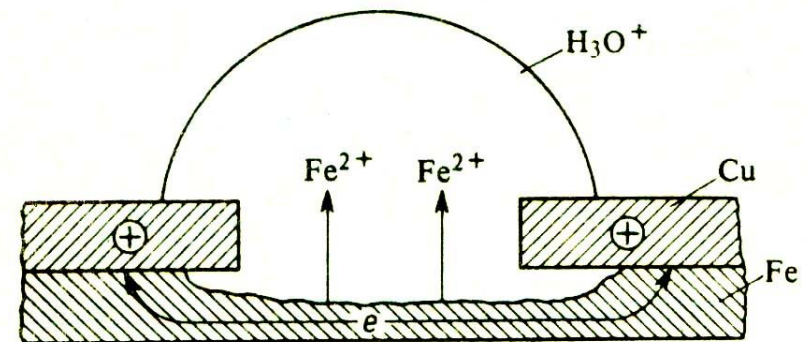
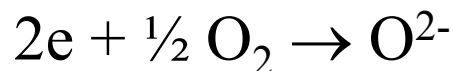
obecne w środowisku kwaśnym jony H^+ wyłapują te elektrony:



i natychmiast ulegają reakcji z tlenem do wytworzenia wody:



W środowisku zasadowym i obojętnym:

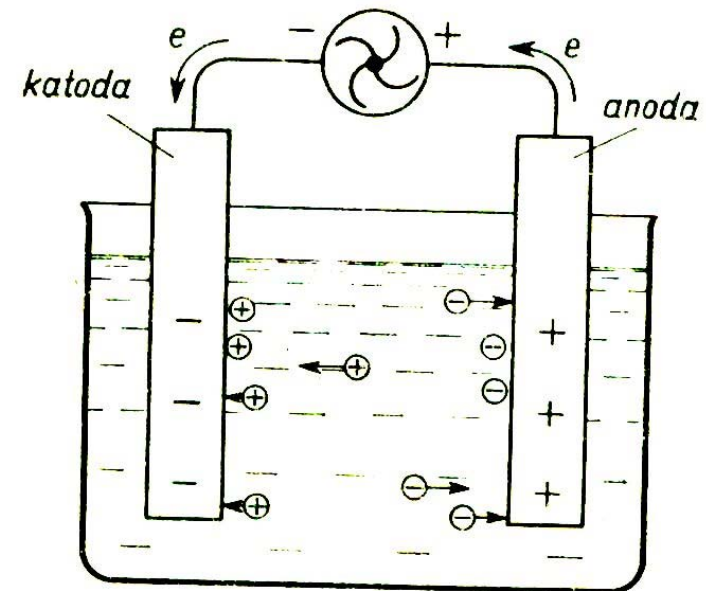


Elektroliza

Roztwory elektrolitów są przewodnikami drugiego rodzaju. Po przyłożeniu napięcia na elektrody, w roztworze elektrolitu zachodzi reakcja utlenienia i redukcji, odwrotna do reakcji w ogniwach.

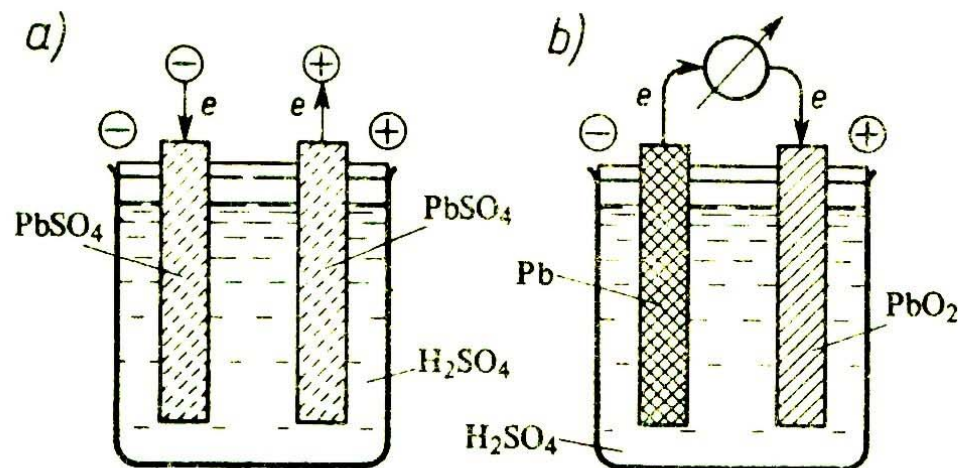
Szybkość elektrolizy zależy nie tylko od szybkości reakcji utleniania i redukcji, ale również od szybkości migracji jonów w roztworze.

W przypadku elektrolizy kwasu solnego, na katodzie będzie się redukować H^+ do wodoru, a na anodzie będą się utleniać jony chlorkowe do wolnego chloru.



Akumulatory

Akumulatory jako ogniwa odwracalne, służą do magazynowania energii elektrycznej. Naładowany akumulator działa jako ogniwo, dostarczając energię, rozładowany może być doładowany w procesie elektrolizy.



a) Proces ładowania akumulatora ołowiowego (elektroliza)

Katoda (-): $2e + \text{Pb}^{2+} = \text{Pb}$

Anoda (+): $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$

b) Proces rozładowywania akumulatora ołowiowego (praca akumulatora jako ogniwa)

Anoda (-): $\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2e$

Katoda (+): $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

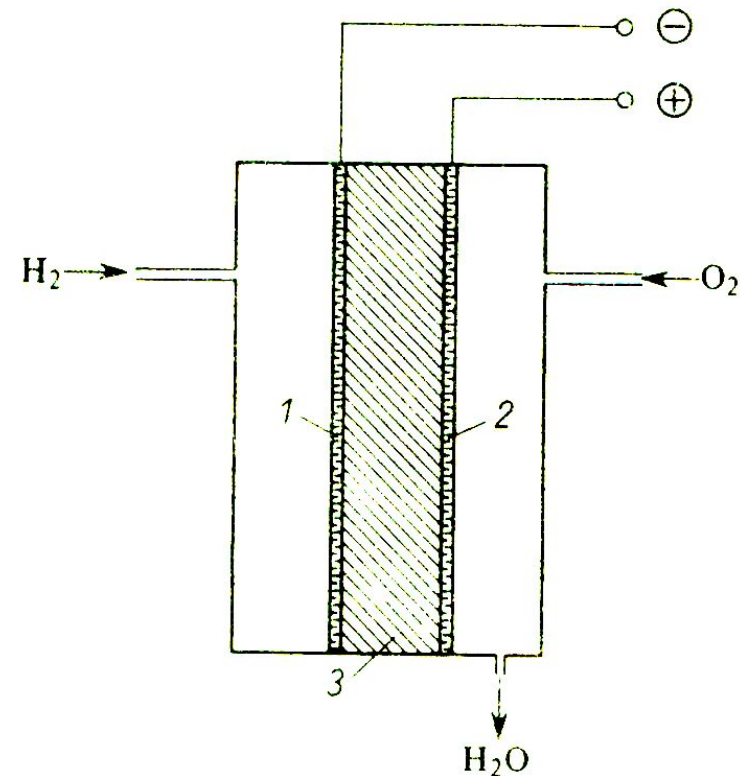
Ogniwa paliwowe

W ogniwach paliwowych energia reakcji spalania zostaje przetworzona na energię elektryczną.

Mają one niemal dwukrotnie większą sprawność niż silniki spalinowe, a poprzez łatwe sterowanie dopływem paliwa, mogą być regulowane w szerokim zakresie.

Anoda (-): $\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Katoda (+): $2\text{e}^- + 2\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$



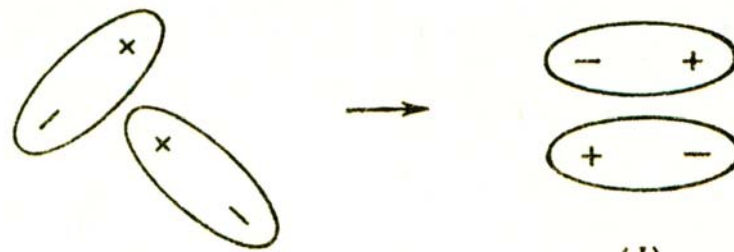
Ciecze i roztwory. Charakterystyka stanu ciekłego.

Stan ciekły jest stanem pośrednim między stałym i gazowym. Cząstki nie są już uporządkowane i znajdują się w ciągłym ruchu, ale ich droga swobodna jest krótka.

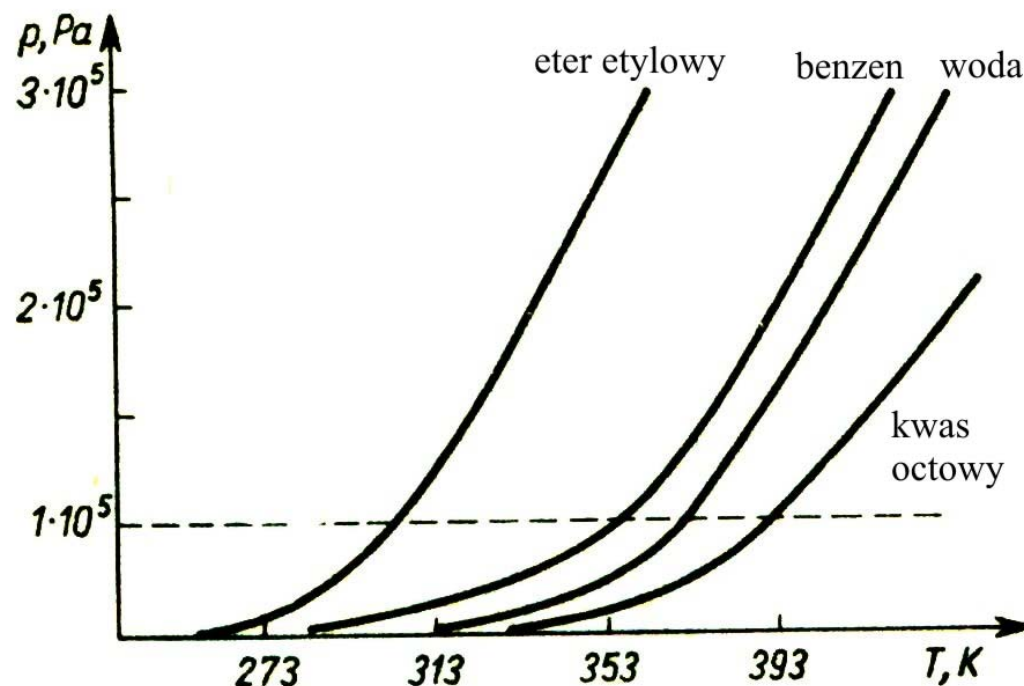
Stan skupienia materii zależy od:

- energii kinetycznej cząstek
- energii wiązań pomiędzy cząstkami (najsilniej przyciągają się cząstki polarne i tworzące wiązania wodorowe)

Oddziaływania między dipolami zależą od wielkości momentu dipolowego i orientacji dipoli w przestrzeni:



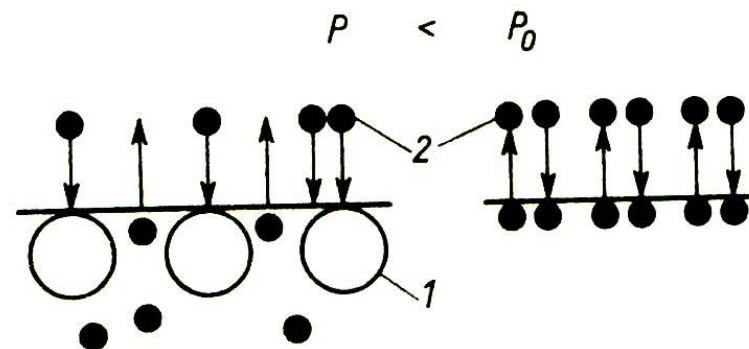
Zależność prężności par przykładowych cieczy od temperatury



Ciecze bardziej polarne mają niższą prężność par w tej samej temperaturze niż ciecze mniej polarne. Czyli ciecze mniej polarne są bardziej lotne w danej temperaturze.

Parowanie rozpuszczalnika z roztworu. Prawo Raoult.

Parowanie rozpuszczalnika z roztworu nielotnej substancji jest utrudnione, bo cząsteczki tej substancji blokują swobodną wymianę na granicy faz. Prężność par nad roztworem jest niższa niż nad czystym rozpuszczalnikiem.



Zależność tę opisuje prawo Raoult:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n}{n + N} = x$$

ΔP – zmiana prężności pary

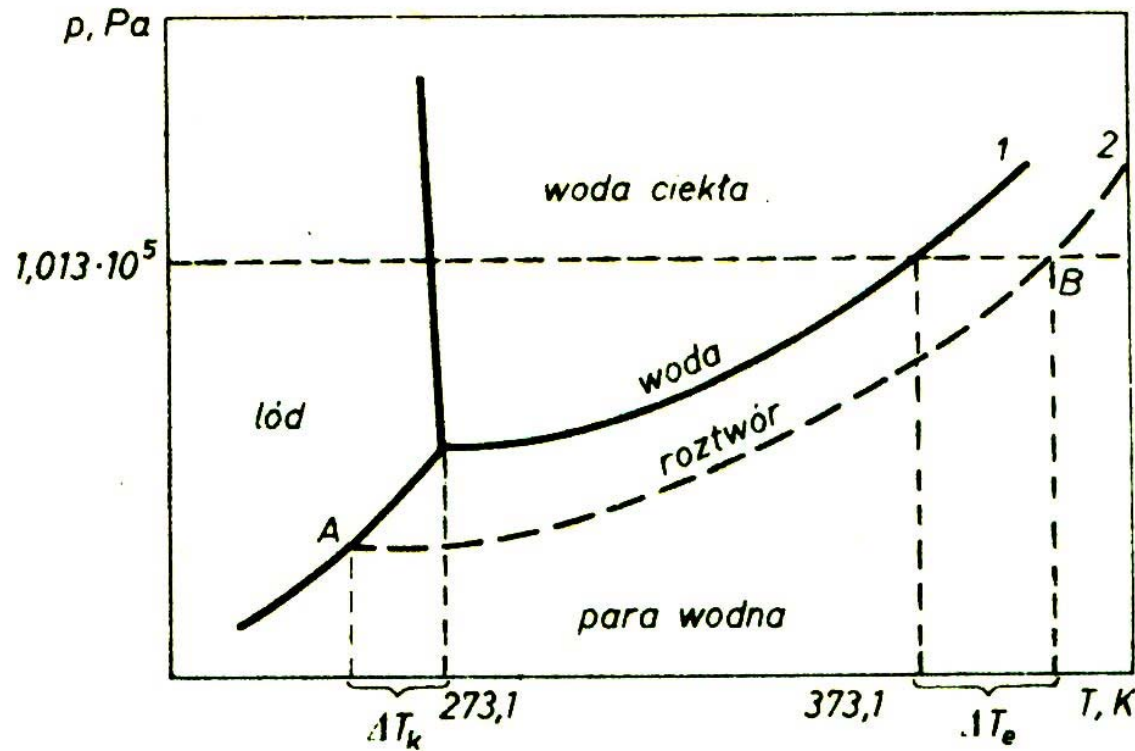
P_0 – prężność pary nad rozpuszczalnikiem

n, N – ilości moli substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika

x – ułamek molowy substancji rozpuszczonej

Względne obniżenie prężności pary nad roztworem jest równe ułamkowi molowemu substancji rozpuszczonej.

Zmiana temperatury krzepnięcia i wrzenia roztworu

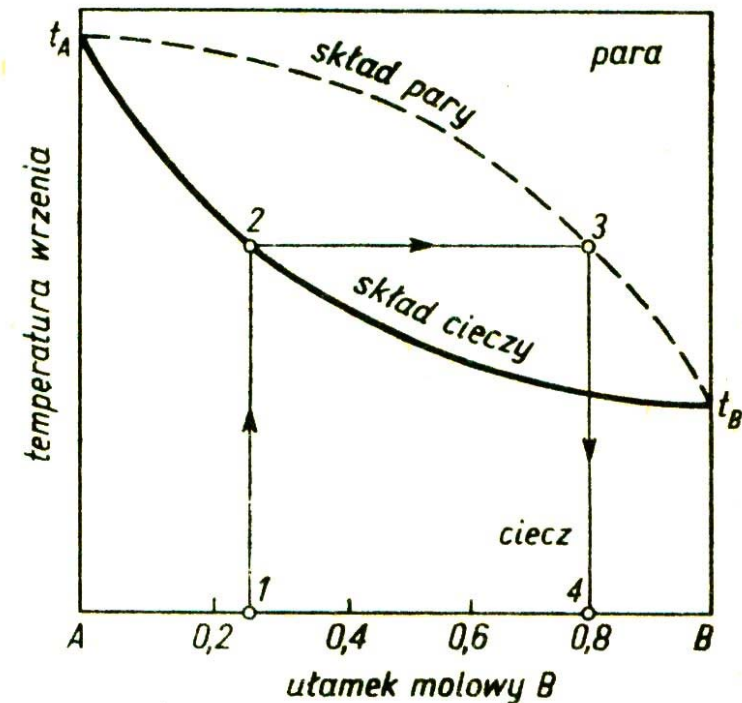


Ze wzrostem stężenia roztworu temperatura krzepnięcia ulega obniżeniu, a temperatura wrzenia pod określonym ciśnieniem, ulega podwyższeniu.

Mieszanki cieczy lotnych.

Podczas ogrzewania mieszaniny lotnych cieczy o zbliżonych temperaturach wrzenia, dla mieszaniny o stężeniu przedstawionym w punkcie 2, pierwsza odparowana kropla będzie miała skład jak w punkcie 3, a więc będzie wzbogacona w składnik niżej lotny.

Po przeprowadzeniu szeregu takich przemian (destylacja frakcjonowana) można uzyskać dokładne rozdzielenie tych dwóch cieczy.



Układy zeotropowe

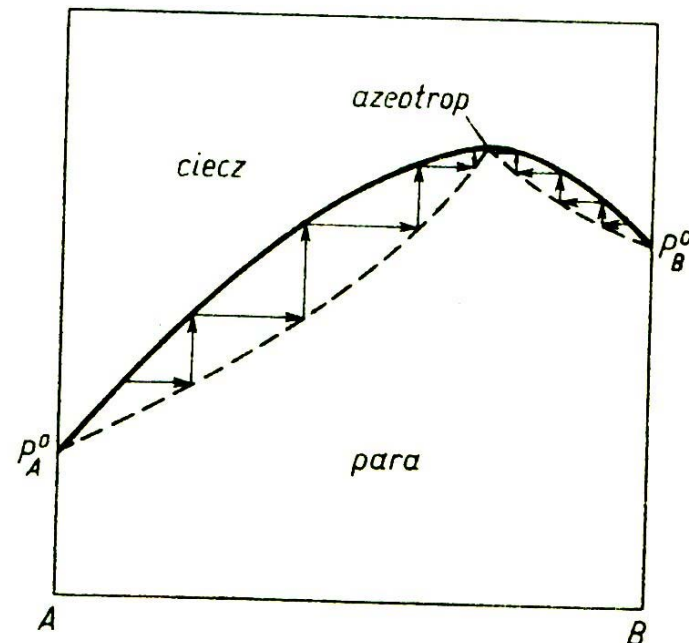
Niektóre mieszaniny cieczy wykazują odchylenia od prawa Raoult'a.

Odchylenie ujemne – dla roztworów A i B, gdzie wiązania A–B są silniejsze niż A–A i B–B. Podczas mieszania wydzielą się ciepło.

Odchylenie dodatnie – dla roztworów A i B, gdzie wiązania A–A i B–B są silniejsze niż A–B. Podczas mieszania ciepło jest pobierane.

Azeotrop dodatni – ciecze można rozdzielić przez destylację.

Dla azeotropów ujemnych w punkcie azeotropowym destyluje mieszanina cieczy o określonym składzie.





Osmoza, dializa, dyfuzja

Osmoza – przechodzenie cząsteczek rozpuszczalnika przez błonę osmotyczną (naturalną błonę komórkową lub z tworzyw sztucznych), z roztworów mniej stężonych do bardziej stężonych.

Ciśnienie osmotyczne: $\Pi = cRT$ (c – stężenie, R – stała gazowa, T – temperatura)

Dializa – przechodzenie mniejszych cząsteczek lub jonów przez błony półprzepuszczalne o porach od kilku do kilku tysięcy nanometrów. Metoda na rozdzielanie koloidów lub odsalanie wody morskiej (elektrodializa).

Dyfuzja – przechodzenie cząsteczek pomiędzy dwoma niezmieszanymi roztworami. Szybkość dyfuzji zależy od gradientu stężeń.

Napięcie powierzchniowe. Adsorpcja.

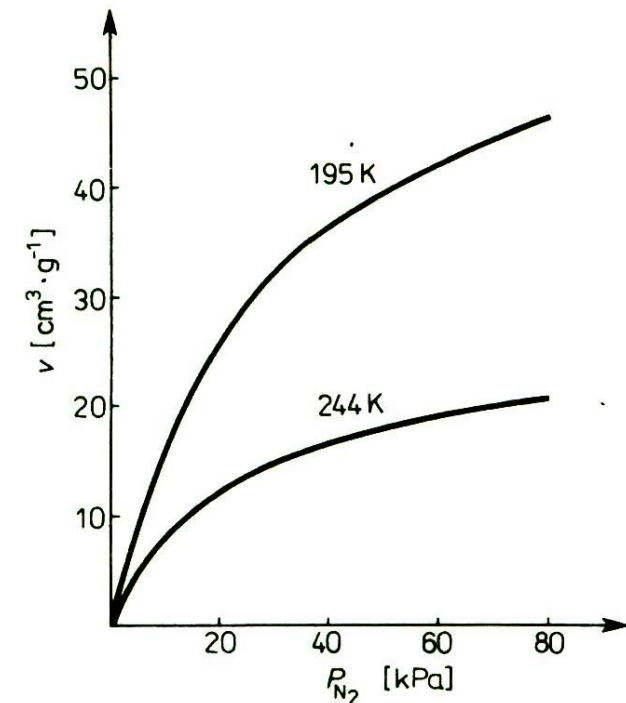
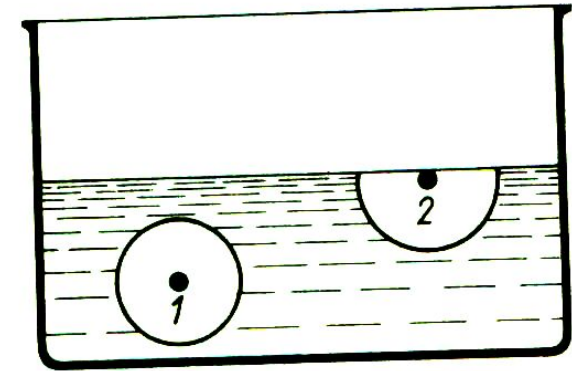
Cząsteczki wewnątrz fazy znajdują się pod takim samym ciśnieniem z każdej strony.

Cząsteczki na powierzchni są z większą siłą wciągane w głąb cieczy. Na powierzchni tworzy się warstwa o większej energii. Aby zminimalizować tę energię układ przyjmuje kształt o najmniejszej powierzchni (kula) lub przyłącza (zagęszcza) na powierzchni cząsteczki otaczającej fazy (adsorpcja)

Adsorpcja może być fizyczna – oddziaływania Van der Waalsa,

lub chemiczna (chemisorpcja) – tworzenie wiązań chemicznych między cząsteczkami.

Adsorpcja zależy od temperatury i ciśnienia. Dla niższych temperatur i wyższych ciśnień, adsorpcja rośnie.





Substancje powierzchniowo czynne

Ciecze polarne (woda, alkohole, kwasy itd.) mieszają się jednorodnie z cieczami polarnymi, a nie mieszają się z cieczami niepolarnymi. Oddziaływania dipol-dipol są silniejsze i cząsteczki nie mające charakteru dipolu są wypychane na powierzchnię.

Pomiędzy dwiema niemieszającymi się cieczami tworzy się wyraźna granica, a napięcie powierzchniowe jednej i drugiej cieczy nie pozwala na zwilżanie drugiej.

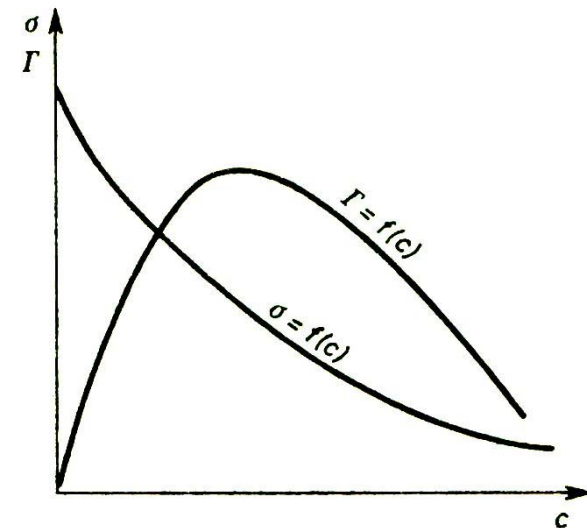
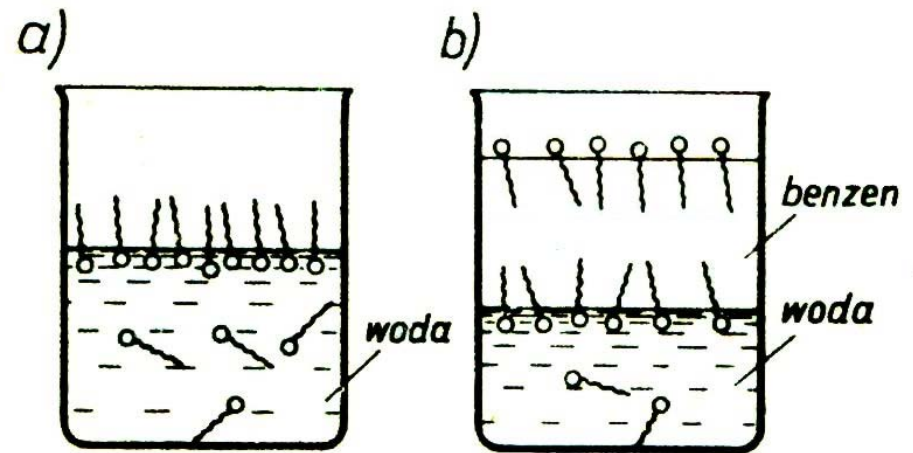
Substancje hydrofilowe – substancje rozpuszczalne w wodzie (łatwo ulegające hydratacji)

Substancje hydrofobowe – substancje nierozpuszczalne w wodzie (nie ulegające hydratacji), łatwo rozpuszczalne w niepolarnych rozpuszczalnikach.

Substancje powierzchniowo czynne – to związki chemiczne składające się z fragmentów hydrofilowych i hydrofobowych, np. kwasy tłuszczowe i ich sole sodowe lub potasowe.

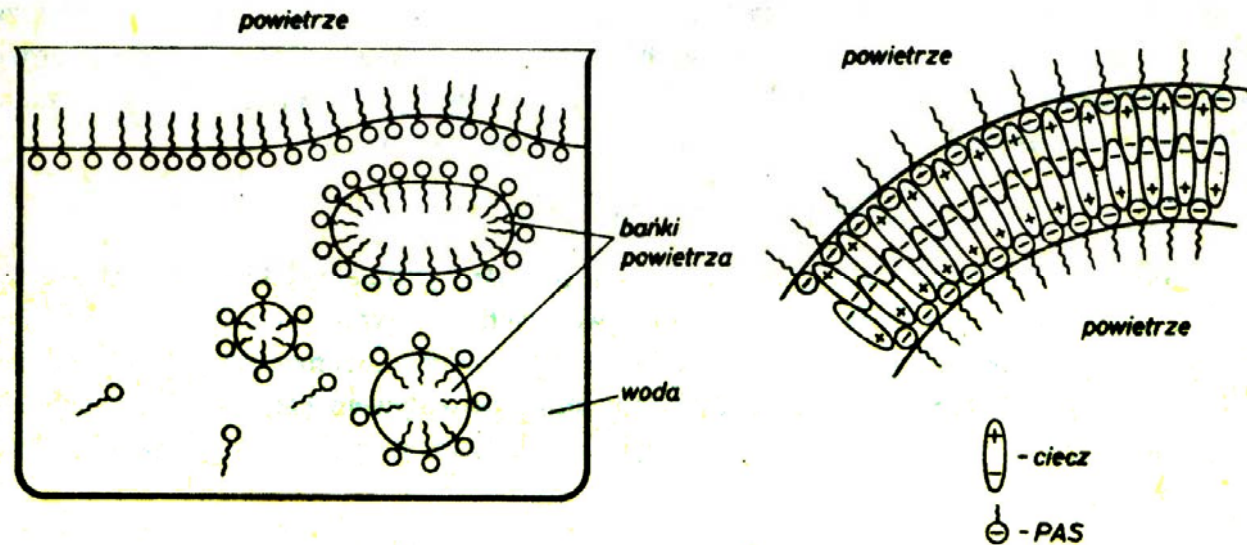
Cząsteczki substancji powierzchniowo czynnych lokują się na powierzchni faz, orientując się częścią hydrofilową do wody, a hydrofobową do węglowodoru.

Obecność substancji powierzchniowo czynnych zmniejsza napięcie powierzchniowe i zmienia zdolność adsorpcji warstwy powierzchniowej.



Zastosowanie substancji powierzchniowo czynnych

Stabilizacja piany dzięki wytworzeniu podwójnej warstwy elektrycznej.



- Środki piorące
- Flotacja – wynoszenie zawiesin za pomocą bąbków powietrza (np. do wzbogacania rud)
- Sporządzanie emulsji
- Impregnacja materiałów



Układy dyspersyjne

Układy dyspersyjne – układy dla których rozwinięcie powierzchni uzyskano poprzez znaczne rozdrobnienie jednej z faz. Wyróżnia się **fazę rozpraszającą i fazę rozproszoną**.

- układy o rozdrobnieniu molekularnym – cząstki < 1 nm
- układy o rozdrobnieniu koloidalnym – cząstki $1 - 200$ nm
- układy grubodyspersyjne – cząstki > 200 nm

Rodzaje układów koloidowych.

rozpraszająca /rozproszona	ciało stałe	ciecz	gaz
ciało stałe	zole stałe	zawiesina zol ciekły	dym
ciecz	piana stała	emulsje	mgła
gaz	pumeks	piana	-----



Związki koordynacyjne (kompleksowe)

Związki koordynacyjne (kompleksowe) – powstają wskutek tworzenia się wiązań koordynacyjnych pomiędzy atomem (jonem) centralnym a ligandami.

Atom (jon) centralny – atom lub jon najczęściej metalu z grup przejściowych z deficytem elektronów. Atom centralny może być pojedynczy lub stanowić grupę atomów połączonych bądź bezpośrednio, bądź poprzez ligandy – wtedy kompleksy są jedno- lub wielocentrowe.

Ligandy – atomy, jony lub cząsteczki obojętne, posiadające wolne, niewiążące pary elektronowe. Liczba ligandów waha się od 2 do 12. Liczba atomów bezpośrednio połączonych z atomem centralnym nazywa się liczbą koordynacyjną (LK).

Przykłady związków kompleksowych



Jony ujemne: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – heksacyjanożelazian (II) potasu

Jony dodatnie: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – kation tetraamina miedzi (II)

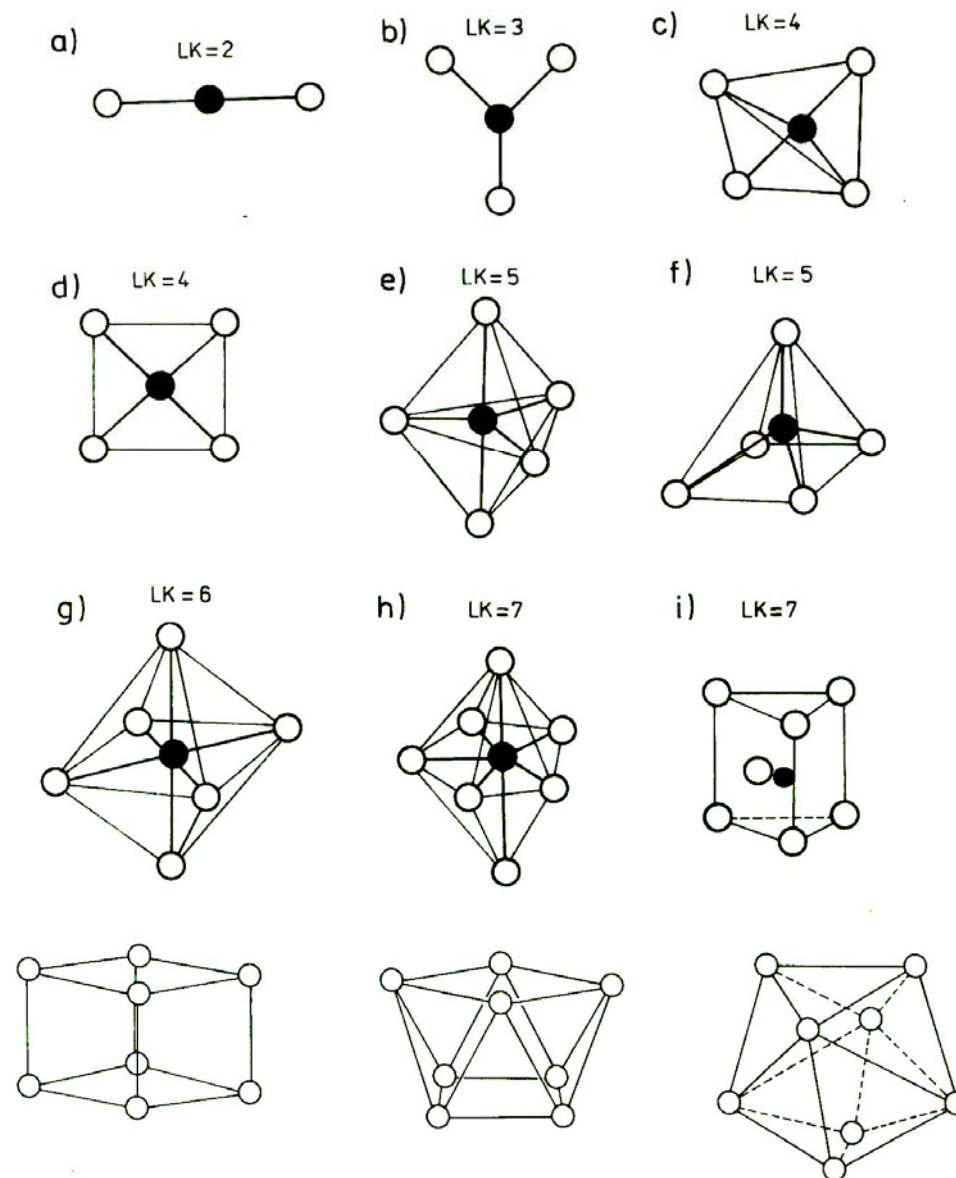
Kompleksy obojętne: $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – tetrakarbonyl niklu

Kompleksy niemetalu: $[\text{BH}_4]^-$ – anion tetrahydroborowy (III)

Kompleksy wielocentrowe: $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ – dodekakarbonyl tetrairyd

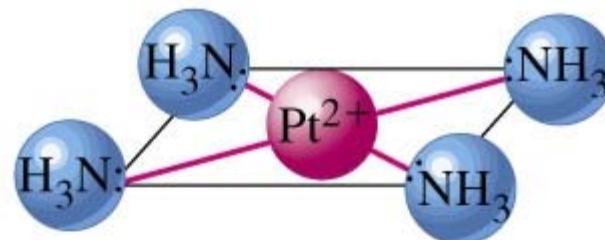
$[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ – anion μ -hydrokso-bis(pentaamina-chromu)(III)

Kształty związków kompleksowych w zależności od LK

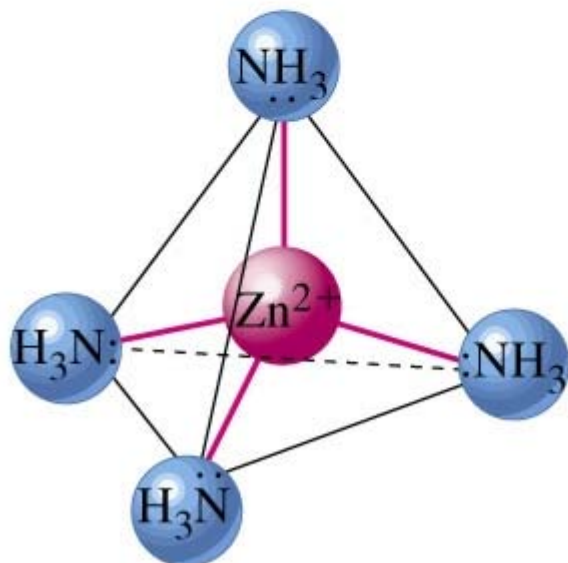




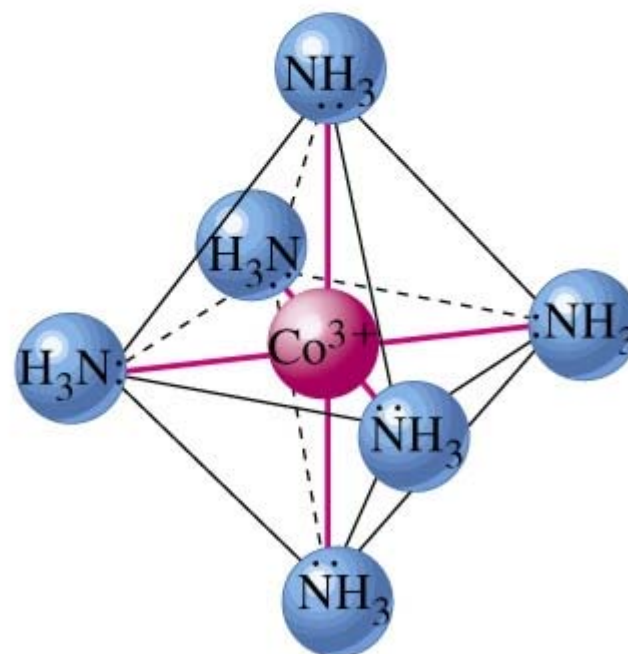
kompleks liniowy



kompleks kwadratowy



kompleks tetraedryczny



kompleks oktaedryczny

Ligandami mogą być

– cząsteczki obojętne:

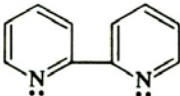


– ujemne jony:

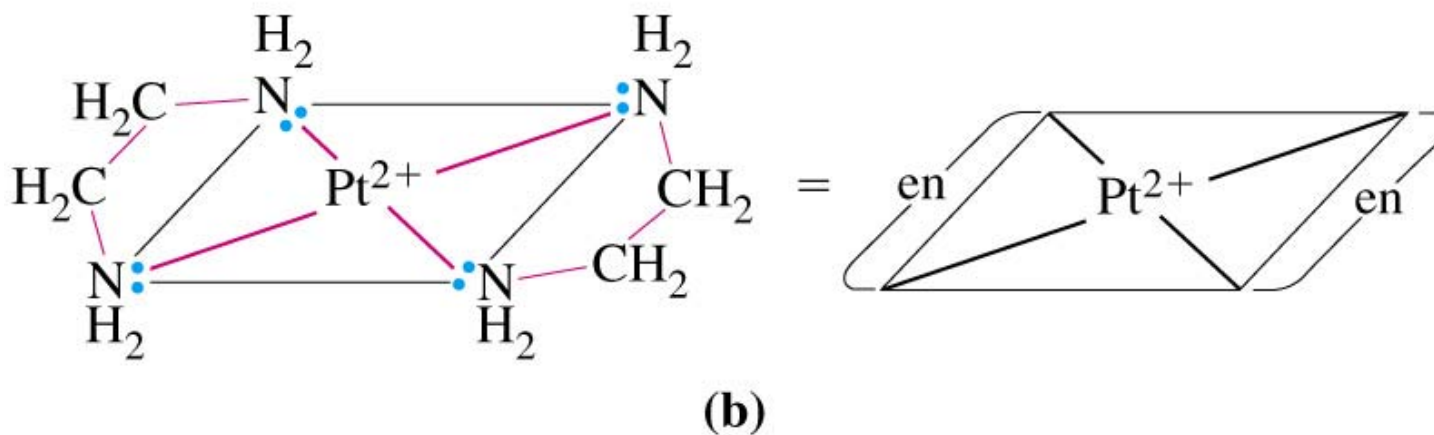
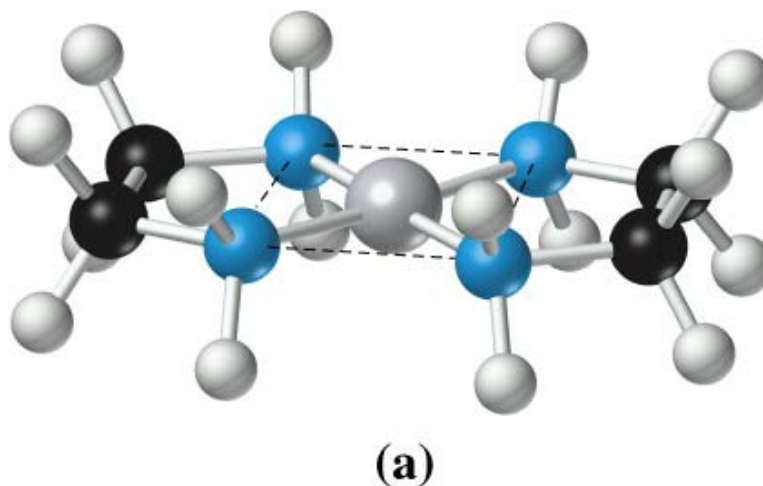


Ligandy chelatowe
(kleszczowe) – w jednej
cząsteczce dostarczają dwa
lub więcej atomów
skoordynowanych wokół
atomu centralnego.

Przykłady ligandów chelatowych

Nazwa	Wzór	Skrót
ligandy dwukleszczowe		
Etylenodiamina	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	en
Jon acetyloacetonianowy	$\begin{array}{c} \text{O}^- \quad \quad \text{O:} \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	acac
Bipirydył		bpy
Dimetylogliksym	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N:} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N:} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	dmg
Anion kwasu szczawio- wego	$\left[\begin{array}{c} \text{COO:} \\ \\ \text{COO:} \end{array} \right]^{2-}$	ox
ligandy trójkleszczowe		
Dietylenotriamina	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	dien
ligandy czterokleszczowe		
Trietylenotetraamina	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	trien
ligandy sześciokleszczowe		
Anion kwasu etylenodia- minotetraoctowego	$\left[\begin{array}{c} \text{:OOC}-\text{CH}_2 \\ \text{:OOC}-\text{CH}_2 \end{array} \right] \ddot{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COO:} \\ \text{CH}_2-\text{COO:} \end{array} \left. \right]^{4-}$	edta

Ligandy chelatowe dzięki obecności większej liczby atomów z wolnymi parami elektronów, mogą zajmować większą liczbę miejsc koordynacyjnych:



Zasady nomenklatury związków kompleksowych:

1. W nazwie kompleksu wymienia się najpierw nazwy ligandów a potem nazwę atomu centralnego. We wzorach stosuje się porządek odwrotny.
2. Stopień utlenienia atomu centralnego podaje cyfrą rzymską w nawiasie okrągłym po nazwie kompleksu
3. Dla kompleksów ujemnych dodaje się końcówkę –an, dla kationów nie zmienia się nazwy pierwiastka
4. Ligandy w nazwie i wzorze wymienia się w kolejności:
 - a) proste ligandy anionowe: H^- , O^{2-} , OH^- , S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- , F^-
 - b) inne ligandy nieorganiczne
 - c) aniony organiczne
 - d) woda, amoniak
 - e) inne obojętne ligandy nieorganiczne
 - f) obojętne ligandy organiczne
5. Nazwy ligandów anionowych kończą się na –o

6. Dla oznaczenia liczby ligandów używa się przedrostków greckich: mono-, di-, tri-, tetra- dla bardziej skomplikowanych: bis-, tris-, tetrakis-
7. Jeżeli pojawia się grupa mostkowa poprzedza się jej nazwę grecką literą μ .

Nazwy ligandów nieorganicznych

O^{2-}	okso	H^{-}	hydrido lub hydro
OH^{-}	hydrokso	NO_3^{-}	azotano
S^{2-}	tio	ONO^{-}	nitrito- <i>O</i>
I^{-}	jodo	NO_2^{-}	nitrito- <i>N</i>
Br^{-}	bromo	SO_4^{2-}	siarczano
Cl^{-}	chloro	$S_2O_3^{2-}$	tiosiarczano
F^{-}	fluoro	NH_2^{-}	amido
CO_3^{2-}	węglano	NH^{2-}	imido
CN^{-}	cyjano	NH_3	amina
$C_2O_4^{2-}$	szczawiano	H_2O	akwa
SCN^{-}	tiocyjaniano	CO	karbonyl
O_2^{2-}	perokso	NO	nitrozył
O_2^{-}	hyperokso	R_3P	trialkilofosfina



Izomeria związków kompleksowych

Zjawisko **izomerii** polega na występowaniu substancji o takim samym składzie chemicznym, różniących się jednak strukturą związku i co za tym idzie, właściwościami chemicznymi i fizycznymi.

Główne rodzaje izomerii:

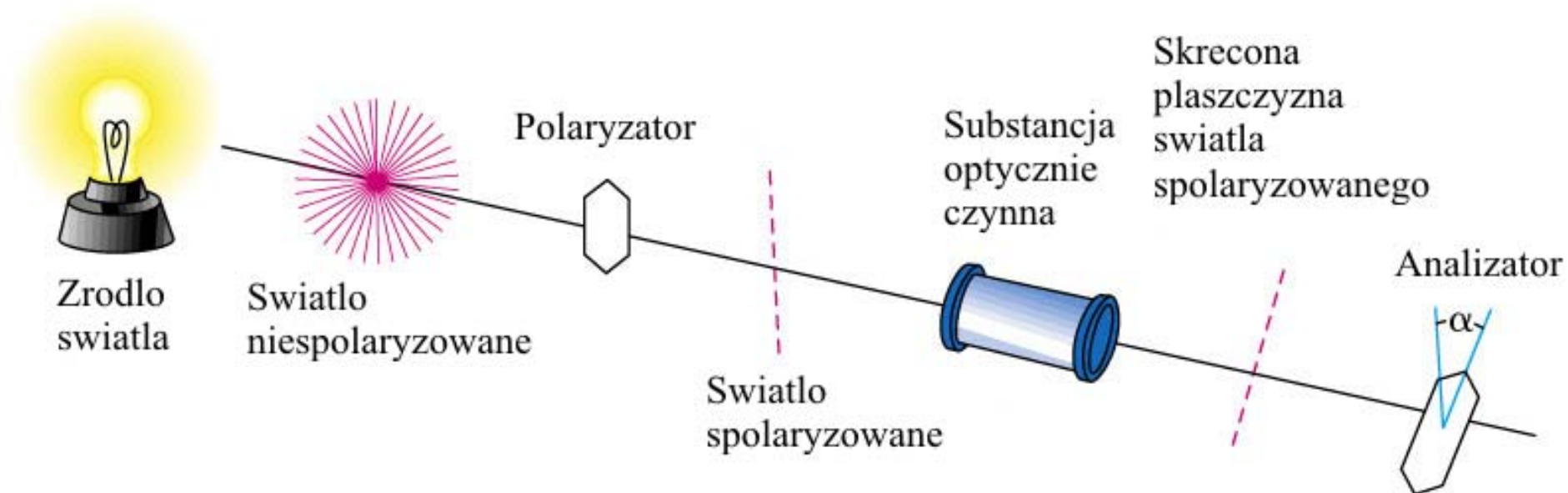
- **Izomeria strukturalna** (poszczególne izomery mają ten sam skład chemiczny, ale różnią się składem jonów kompleksowych)
- **Stereoizomeria** (atom centralny jest otoczony we wszystkich izomerach tymi samymi ligandami, ale w różny sposób rozmieszczonymi w przestrzeni)

Izomeria strukturalna dzieli się na:

- izomerię jonową, np. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ – ciemnofioletowy i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ – czerwony
- izomerię hydratacyjną, np. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – fioletowy, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – niebieskozielony i $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – zielony
- izomerię koordynacyjną, w przypadku gdy zarówno kation jak i anion są kompleksami, np. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ i $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$
- izomerię wiązaniową, gdy ligand może się łączyć z atomem centralnym za pośrednictwem dwóch różnych atomów, np. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$

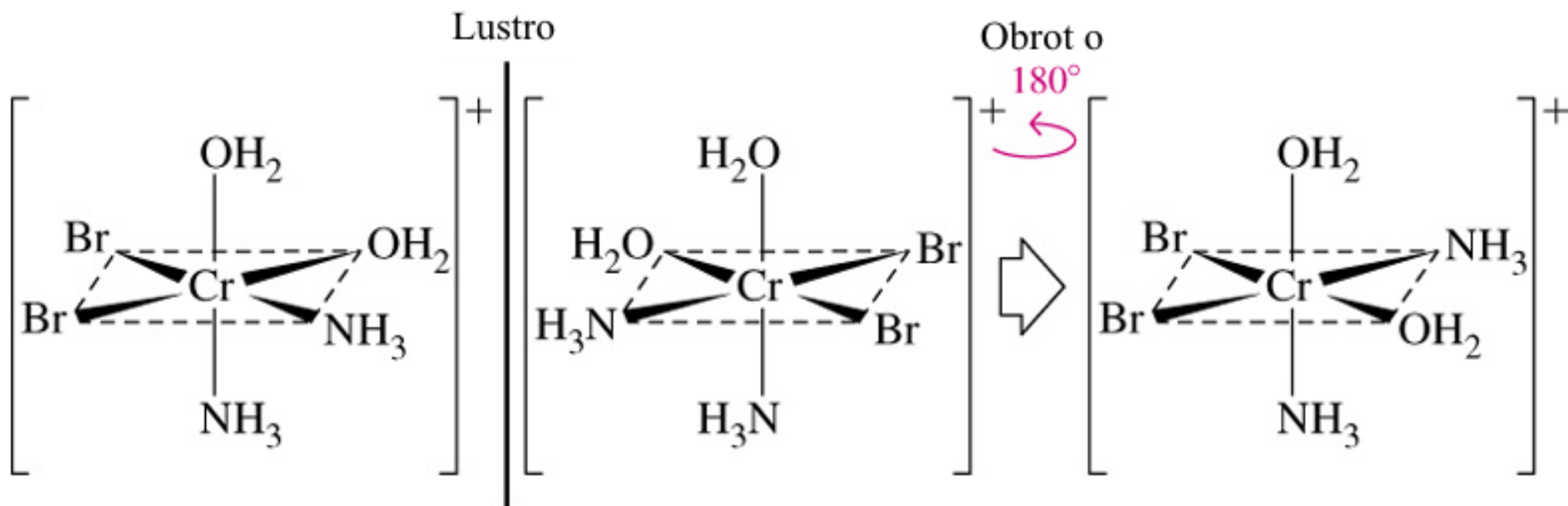
Stereoizomeria dzieli się w zależności od zachowania się izomerów względem światła spolaryzowanego na:

- izomerię optyczną
- izomerię geometryczną

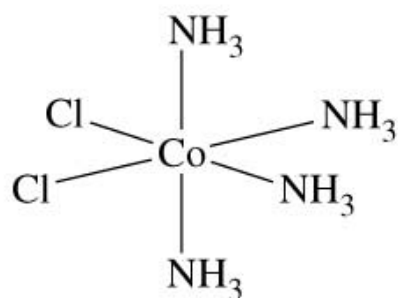
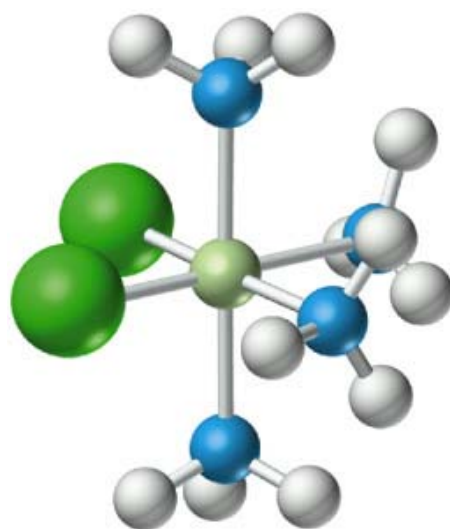


Izomery optyczne mają zdolność do skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego o ten sam kąt, ale przeciwnych kierunkach.

Izomery optyczne są względem siebie jak odbicia lustrzane i nie posiadają elementów symetrii.

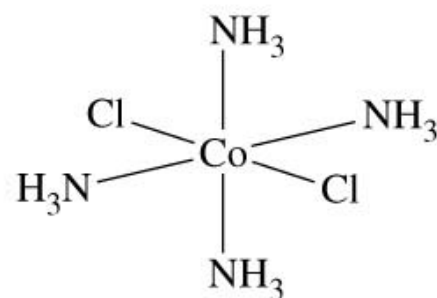
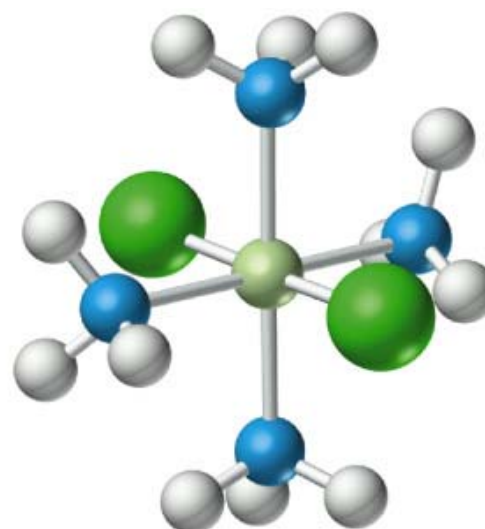


Izomery geometryczne są obojętne na światło, różnią się jednak rozmieszczeniem ligandów.



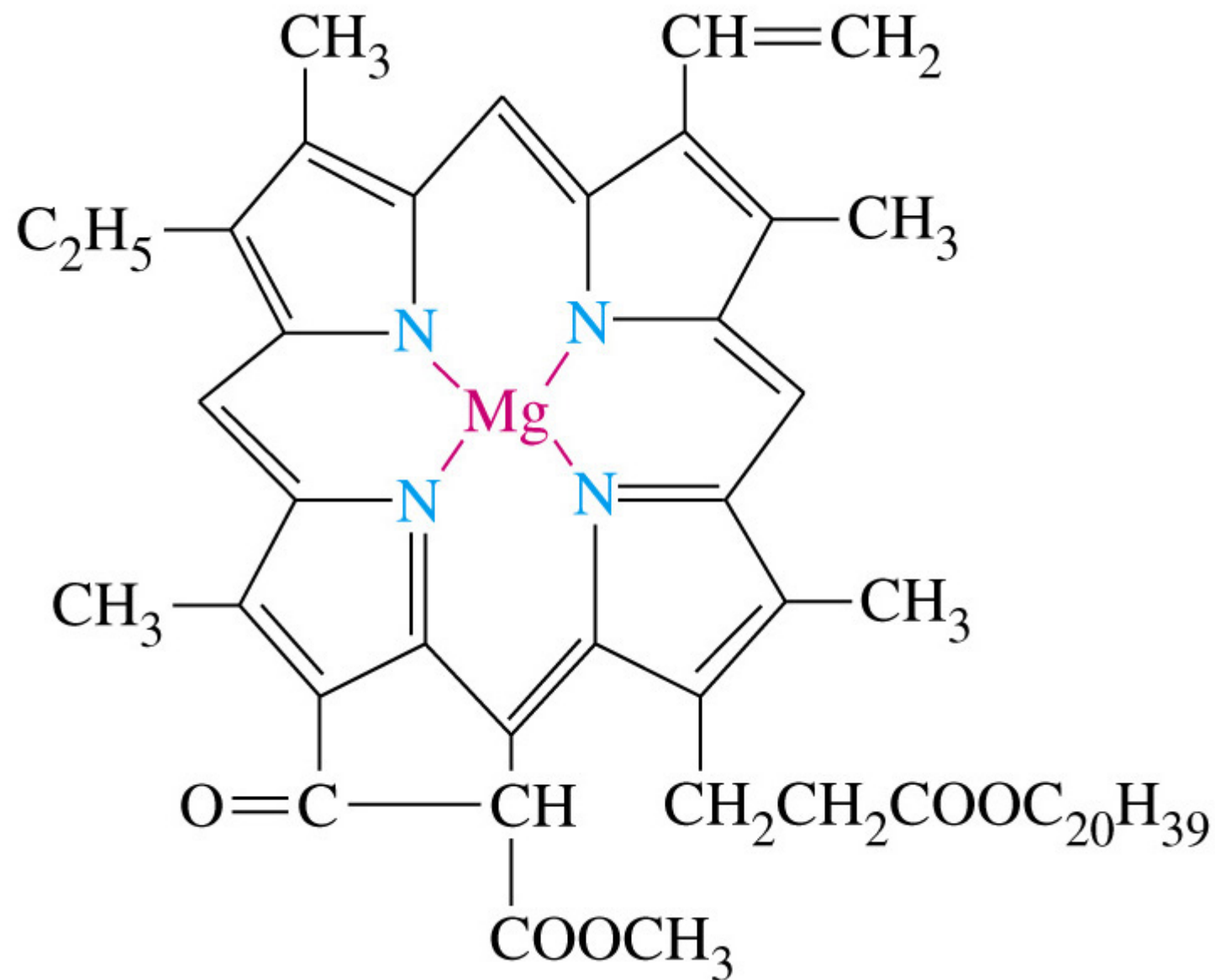
cis-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺
(purpurowy)

(a)

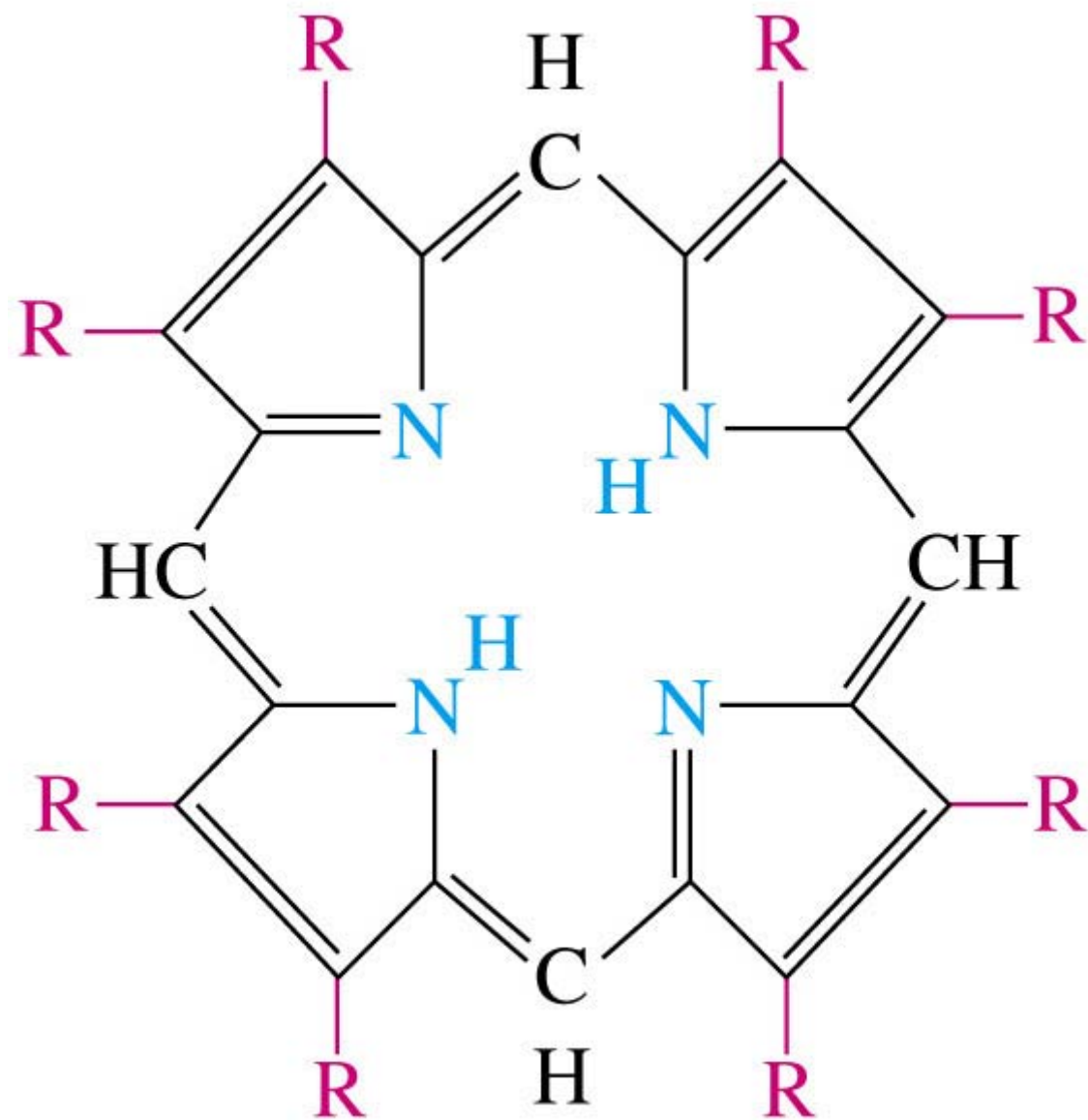


trans-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺
(zielony)

(b)



Chlorofil A



Wpływ ligandów na barwę związków kompleksowych

