

Wiązania atomowe

- ♦ Atomy wieloelektronowe, obsadzanie stanów elektronowych, układ poziomów energii.
- ♦ Przykładowe konfiguracje elektronów, gazy szlachetne, litowce, chlorowce, układ okresowy pierwiastków, metale przejściowe.
- ♦ Wiązanie kowalencyjne, cząsteczki H_2^+ i H_2 – zależność energii od odległości między protonami, orbitale molekularne wiążące i antywiązące, kierunkowość wiązania, hybrydyzacja orbitali.
- ♦ Wiązanie jonowe – potencjał przyciągania i odpychania, energia wiązania, struktura kryształów jonowych.
- ♦ Wiązanie molekularne (Van der Waalsa), potencjał Lennarda-Jonesa.
- ♦ Wiązanie wodorowe, wyjątkowość jonu H^+ - protonu, struktura wody i białek.
- ♦ Wiązanie metaliczne w ciałach stałych, związek z właściwościami metali.
- ♦ Porównanie wiązań chemicznych w ciałach stałych, zakresy wartości energii wiązania, związek z temperaturą topnienia

- 
- ◆ Różne typy wiązań mają ta sama przyczynę:
energia powstającej stabilnej cząsteczki jest mniejsza
niż sumaryczna energia tworzących ją, oddalonych
atomów



Wiązania chemiczne w ciałach stałych

typ	siła*	pochodzenie
kowalencyjne	silne	uwspólnienie e^- (pary e^-) przez dwa atomy
jonowe	silne	oddziaływanie elektrostatyczne jonów
metaliczne	silne	e^- walencyjne są kolektywną własnością całego kryształu (nie przynależą do poszczególnych atomów/ionów) tworząc „gaz e^- swobodnych”
Van der Waalsa	słabe	oddziaływanie elektrycznych momentów dipolowych
wodorowe	słabe	oddziaływanie dwóch atomów przez atom H między nimi (oddziaływanie ma charakter elektrostatyczny)

* energie oddziaływania w przeliczeniu na atom (cząsteczkę) są typowo rzędu kilku eV dla oddziaływań oznaczonych jak silne oraz wynoszą ułamek eV dla oddziaływań oznaczonych jako słabe

Za spójność ciał stałych odpowiadają oddziaływania elektrostatyczne z jądrami. Oddziaływania grawitacyjne są zaniedbywalne, a magnetyczne nie grają większej roli.

Definicje

energia kohezji (spójności) kryształu – energia potrzebna do rozłożenia kryształu na zbiór swobodnych **atomów** o tej samej konfiguracji elektronowej, znajdujących się w spoczynku, w nieskończonej odległości od siebie

energia sieci (kryształu jonowego) – energia potrzebna do rozłożenia kryształu na zbiór swobodnych **jonów** o tej samej konfiguracji elektronowej, znajdujących się w spoczynku, w nieskończonej odległości od siebie

energia jonizacji (I) – energia potrzebna do usunięcia e^- z neutralnego atomu

powinowactwo elektronowe (A) – energia uzyskiwana, gdy dodatkowy e^- zostaje związany przez neutralny atom

elektroujemność: $X = 0.184(I + A)$

Elektroujemność jest miarą tendencji do przyciągania elektronów wiązania przez atom.

Atom o większej elektroujemności staje się anionem (przyjmuje e^-). Różnica elektroujemności dwóch atomów jest miarą jonowości wiązania.

Wiązanie jonowe

Wiązanie jonowe jest wynikiem maksymalnej polaryzacji wiązania kowalencyjnego. Polega ono na przeniesieniu elektronu od atomu mniej elektroujemnego do atomu bardziej elektroujemnego

- występuje tylko w związkach chemicznych, nigdy między atomami tego samego pierwiastka
- tworzą je atomy o dużej różnicy elektroujemności
- skłonność atomów do tworzenia wiązania jonowego jest tym większa, im większa jest różnica elektroujemności
- atomy pierwiastków początkowych grup układu okresowego oddają elektrony, tworzą kationy
- atomy pierwiastków końcowych grup układu okresowego uzupełniają brakujące elektrony, tworzą aniony
- nie mają charakteru kierunkowego, mają wypełnione zewnętrzne powłoki, co daje symetrię sferyczną, analogiczną do gazu szlachetnego
- polega głównie na oddziaływaniu elektrostatycznym
- występuje wyłącznie w ciałach stałych o ciągłej strukturze krystalicznej

Energia jonizacji metali alkalicznych, oraz powinowactwo elektronowe

Table 9-1 Ionization energies of alkali metal atoms and electron affinities of halogen atoms

Alkali metal	Ionization energy (eV)	Halogen	Electron affinity (eV)
Li	5.39	F	3.40
Na	5.14	Cl	3.61
K	4.34	Br	3.36
Rb	4.18	I	3.06
Cs	3.89	At	2.8
Fr	4.07		

Source: Data from *Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed. (New York: Chemical Rubber Co., 2004).

Wiązanie jonowe

energia dysocjacji

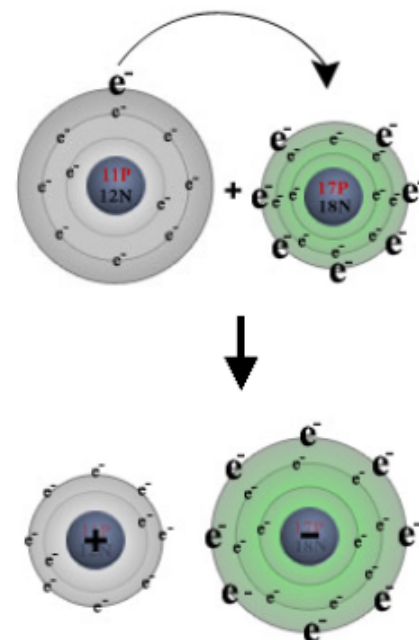
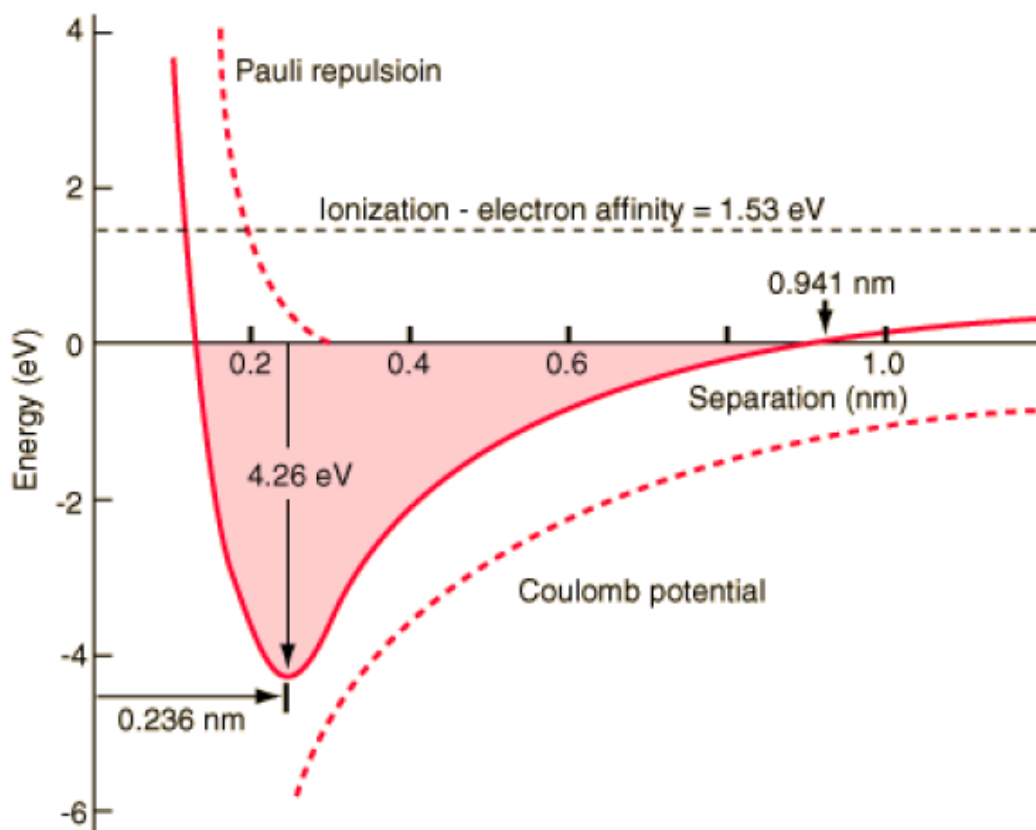
$$E_d = E^+ + E^- - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{A}{r^{n-1}}$$

energia jonizacji

powinowactwo elektronowe

energia odpychania
przy przekrywaniu
powłok elektronowych

elektrostatyczna energia przyciągania



NaCl

Wiązanie jonowe

energia dysocjacji

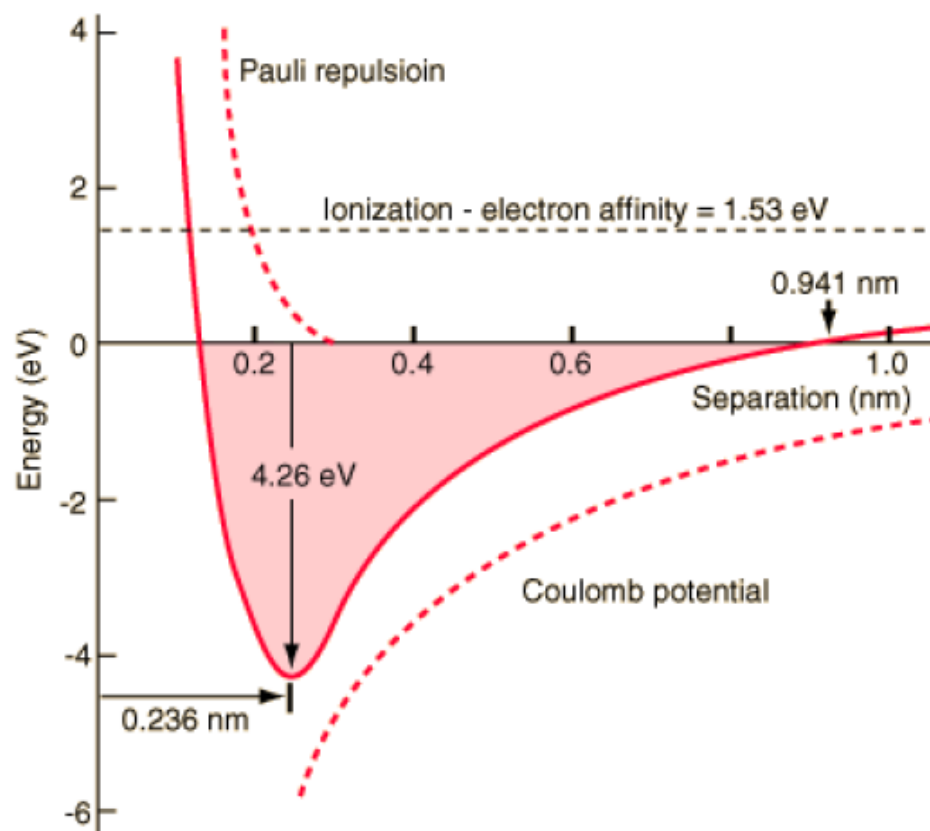
$$E_d = E^+ + E^- - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{A}{r^{n-1}}$$

energia odpychania
przy przekrywaniu
powłok elektronowych

energia jonizacji

powinowactwo elektronowe

elektrostatyczna energia przyciągania



Powstawanie wiązania jonowego
zachodzi w kilku etapach:

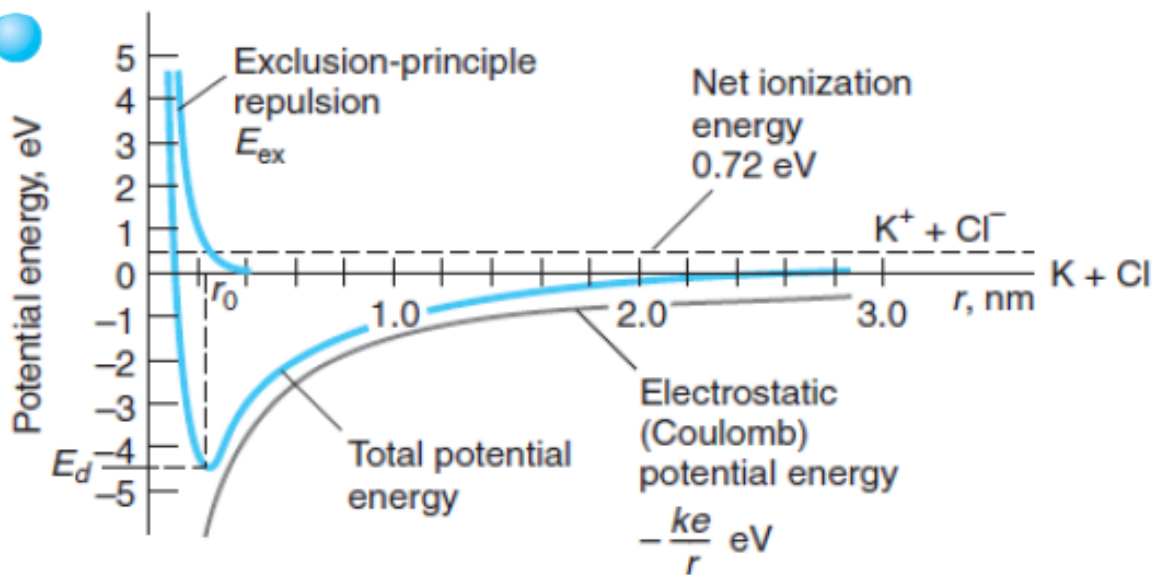
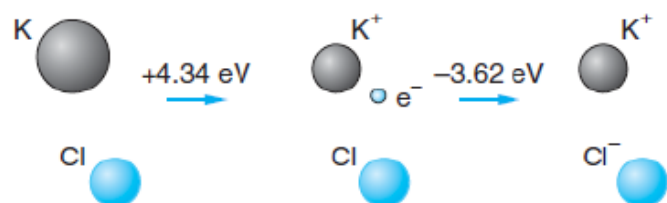
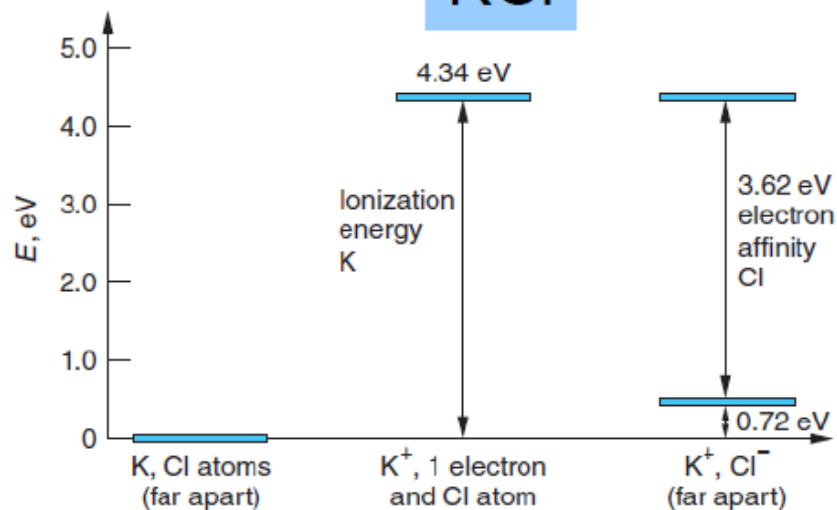
- jonizacja atomów sodu - dostarczenie energii (energia jonizacji)
- jonizacja atomów chloru - wydzielenie energii (powinowactwo elektronowe)
- połączenie się jonów - wydzielenie energii (energia sieci)



Bilans energetyczny
prowadzi do wyznaczenia
energii wiązania

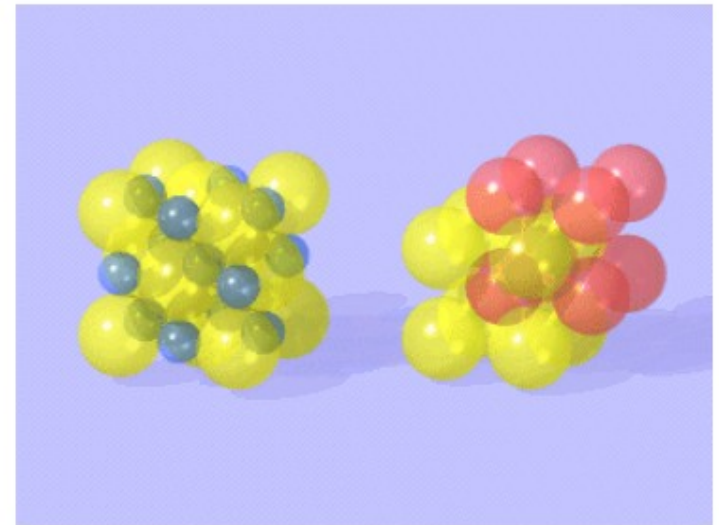
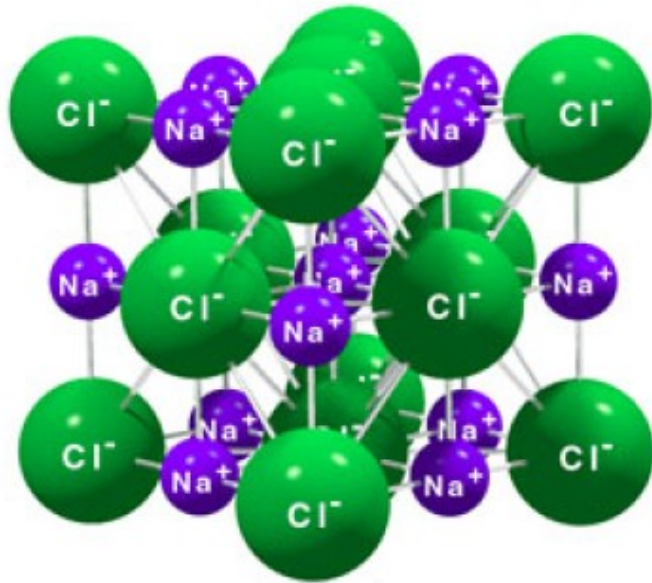
(Å)

KCl



Kryształy jonowe

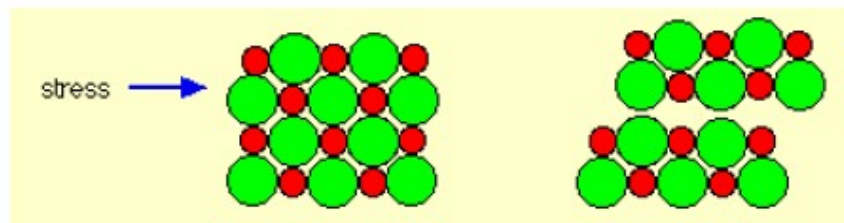
Sól kuchenna – chlorek sodu



NaCl

CsCl

Struktura ciasnego upakowania

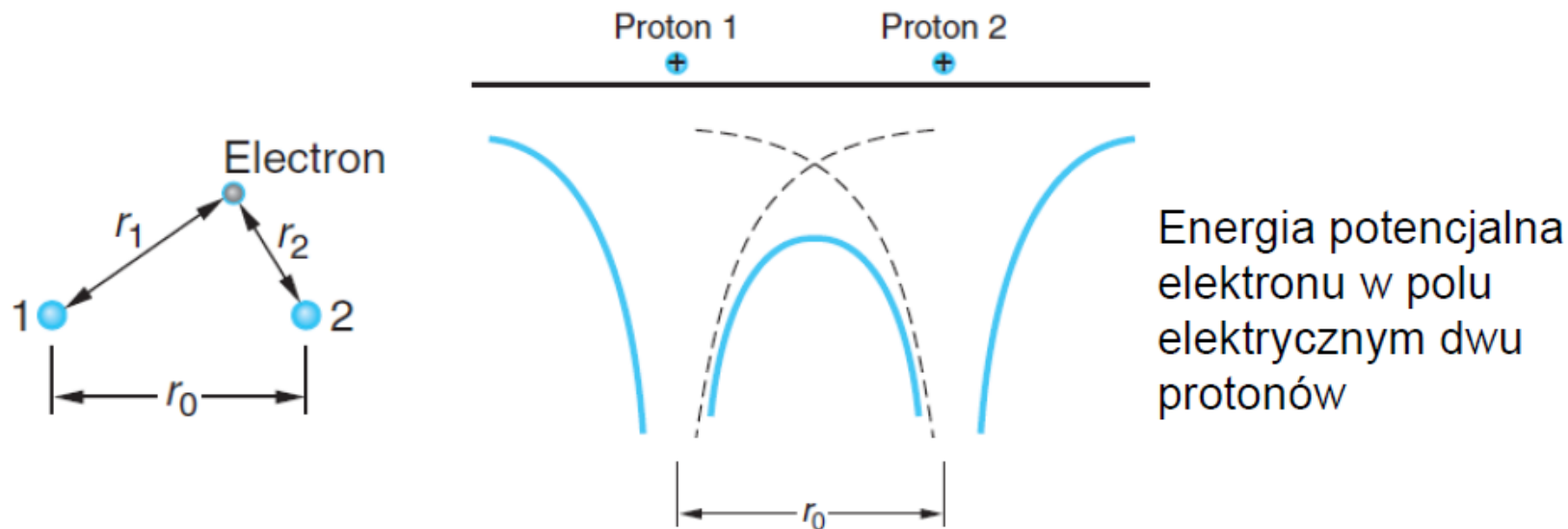


Kryształy jonowe są kruche – pękają pod wpływem naprężeń

Wiązania kowalencyjne

- realizowane przez u wspólnioną parę elektronów (w wyjątkowych przypadkach (np. H_2^+) przez u wspólniony pojedynczy e^-)
 - silne (rzędu eV na atom)
 - przekrywanie się f. falowych e^- walencyjnych ograniczone do najbliższych sąsiadów
 - silnie kierunkowe (wynika to stąd, że muszą się przekrywać ograniczone co do zasięgu orbitale (np. p) e^- walencyjnych najbliższych sąsiadów)
 - duża gęstość elektronowa w obszarze między atomami
 - kryształy o wiązaniach kowalencyjnych charakteryzują się małą liczbą koordynacyjną i niską gęstością upakowania (np. struktura diamentu)
- Przykłady: C (diament) (7.30 eV/atom), Si (4.64 eV/atom), Ge (3.87 eV/atom)
(w nawiasach energia kohezji)

Zjonizowana cząsteczka wodoru H_2^+ - elektron i dwa protony



Energia potencjalna elektronu w polu elektrycznym dwu protonów

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_e^2}{2m_e} + \frac{\hat{p}_1^2}{2m_p} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_p} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

Hamiltonian cząsteczki – suma energii kinetycznej elektronu i dwu protonów oraz elektrostatycznej energii potencjalnej.

$$\hat{H}_e = \frac{\hat{p}_e^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}$$

Przybliżenie nieruchomych jąder (protonów). Hamiltonian elektronu – energia kinetyczna i elektrostatyczna energia potencjalna.

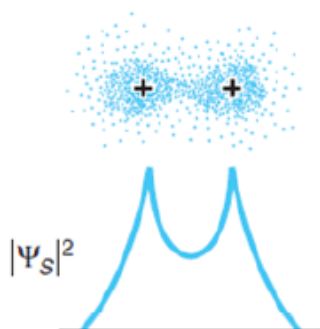
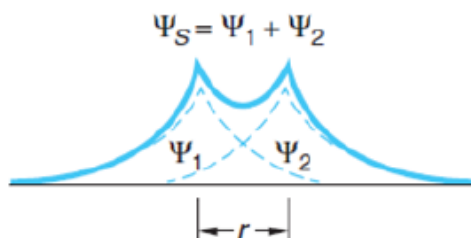
$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e$$

Równanie Schrödingera dla funkcji falowej elektronu.
Odległość między protonami r_0 jest traktowana jako stała.

Funkcja falowa elektronu w cząsteczce H_2^+

Symetryczna

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2\pi a^3}} \left[\exp\left(-\frac{r_1}{a}\right) + \exp\left(-\frac{r_2}{a}\right) \right]$$

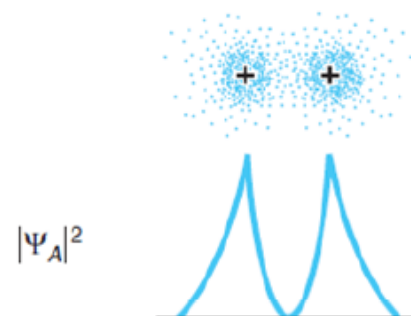
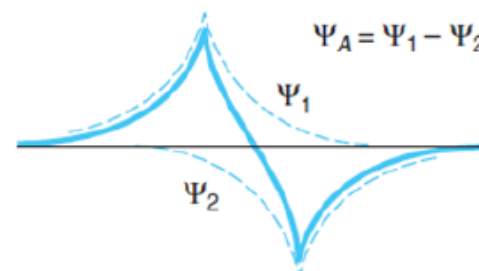


orbital wiążący

duże prawdopodobieństwo
znalezienia elektronu
między protonami

Antysymetryczna

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2\pi a^3}} \left[\exp\left(-\frac{r_1}{a}\right) - \exp\left(-\frac{r_2}{a}\right) \right]$$



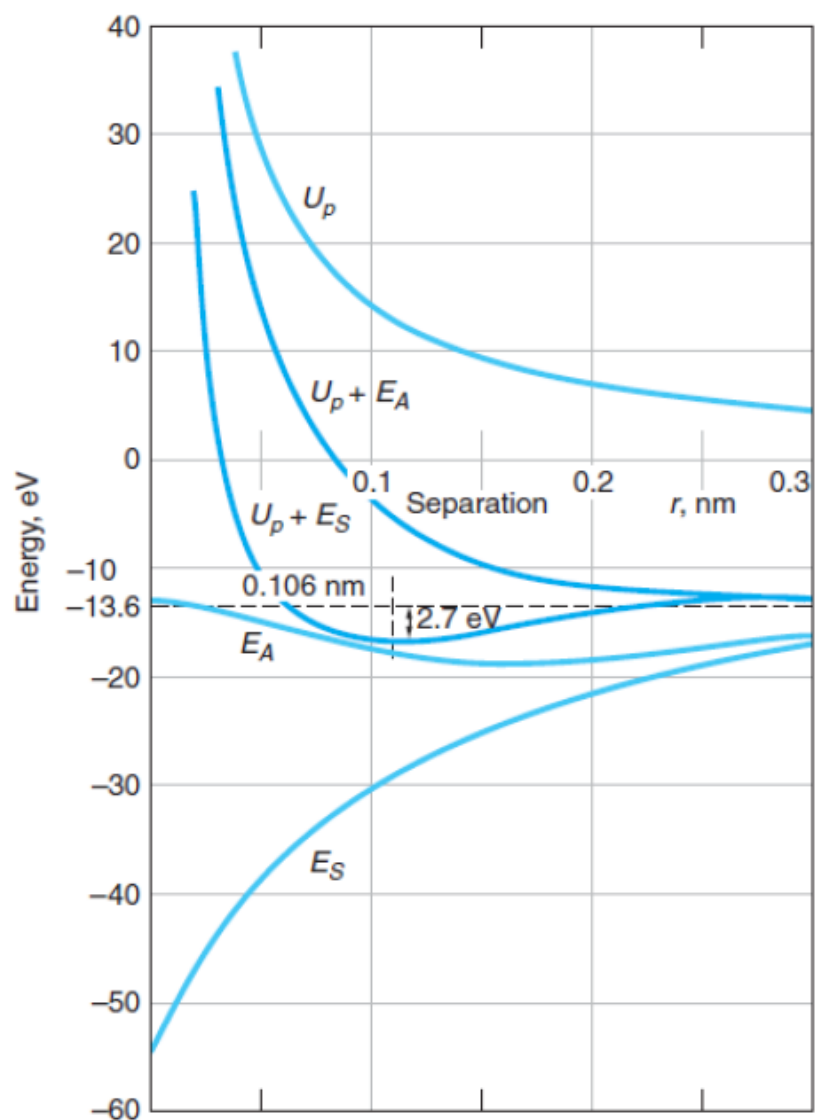
orbital antywiązący

małe prawdopodobieństwo
znalezienia elektronu
między protonami.

Złożenie dwu orbitali
stanu podstawowego
1s atomu wodoru –
każdy skupiony
wokół innego z dwu
protonów.

Gęstość
prawdopodobieństwa
znalezienia elektronu
wokół protonów.

Cząsteczka H_2^+ - zależność energii od odległości między protonami



Rozszczepienie poziomu energii atomu wodoru na dwa poziomy energii cząsteczki H_2^+ niższy wiążący i wyższy antywiążący.

U_p energia potencjalna odpychania protonów

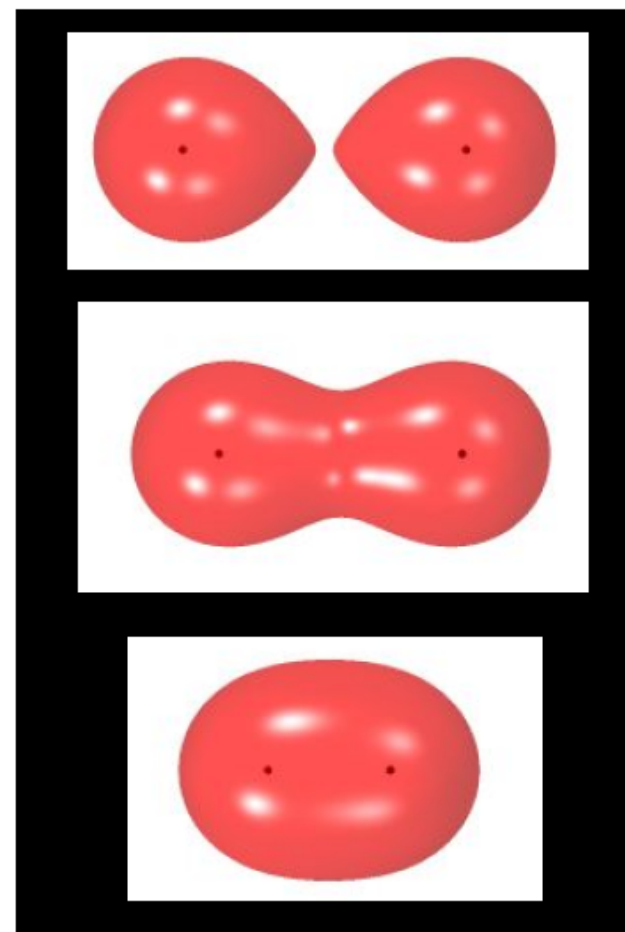
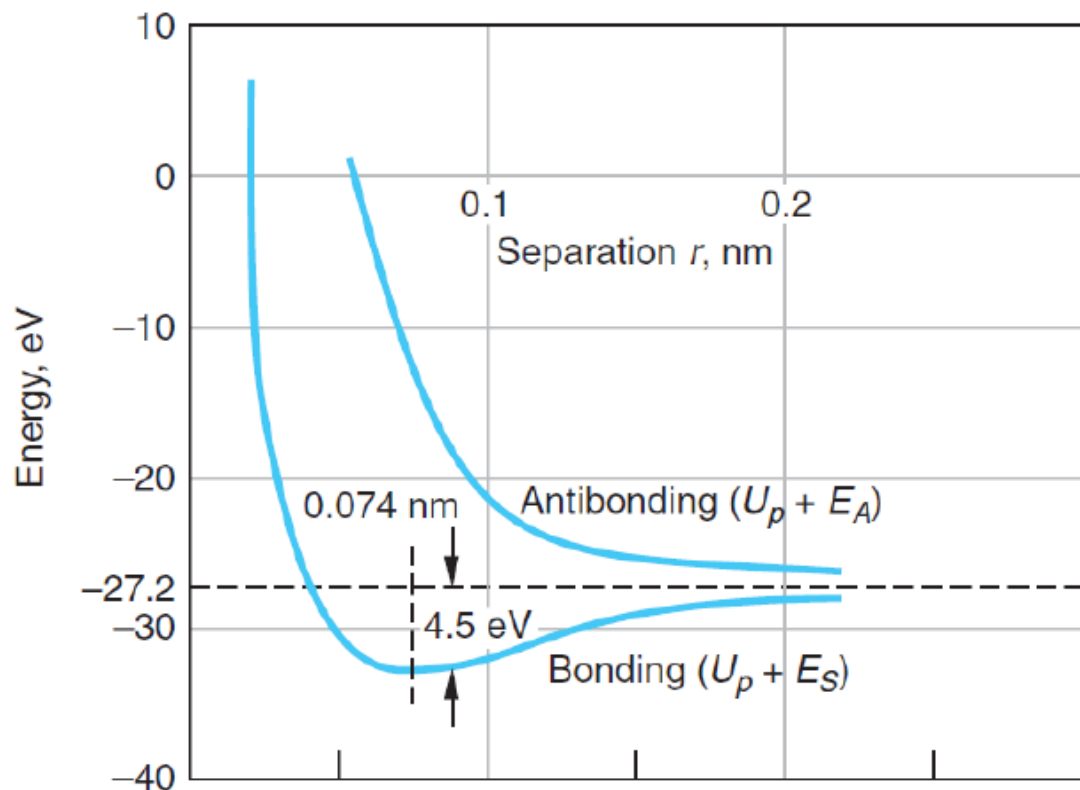
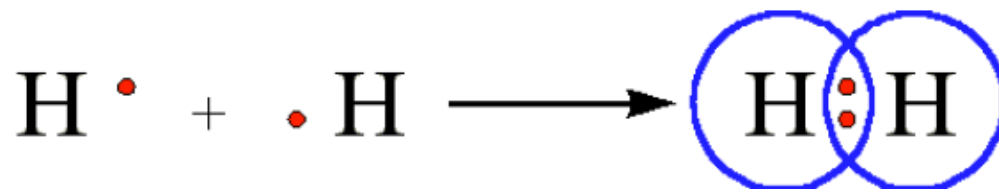
E_A energia elektronu na orbitalu antywiążącym

E_S energia elektronu na orbitalu wiążącym

$U_p + E_A$ energia układu z elektronem na orbitalu antywiążącym – jest wyższa niż elektronu w stanie podstawowym atomu wodoru, nie ma minimum.

$U_p + E_S$ energia układu z elektronem na orbitalu wiążącym – tworzy się cząsteczka H_2^+
Energia cząsteczki jest minimalna, gdy odległość między protonami jest $r_0 = 0,106$ nm
Energia wiązania $2,7$ eV.

Wiązanie kowalencyjne – cząsteczka H_2



W atomie wodoru elektron 1s ma energię -13,6 eV.
W cząsteczce wodoru dwa elektrony na orbitalu wiążącym mają energię niższą niż -27,2 eV.
Energia ma minimum, gdy odległość między protonami jest 0,074 nm, energia wiązania 4,5 eV.

Tworzenie się wiązania między dwoma atomami wodoru - cząsteczka H_2

Orbitale molekularne

Orbital cząsteczkowy powstaje w wyniku nakładania się orbitali atomowych atomów tworzących wiązanie.

Pozwala to traktować funkcję falową elektronu w cząsteczce jako liniową kombinację funkcji falowych opisujących orbitale atomowe:

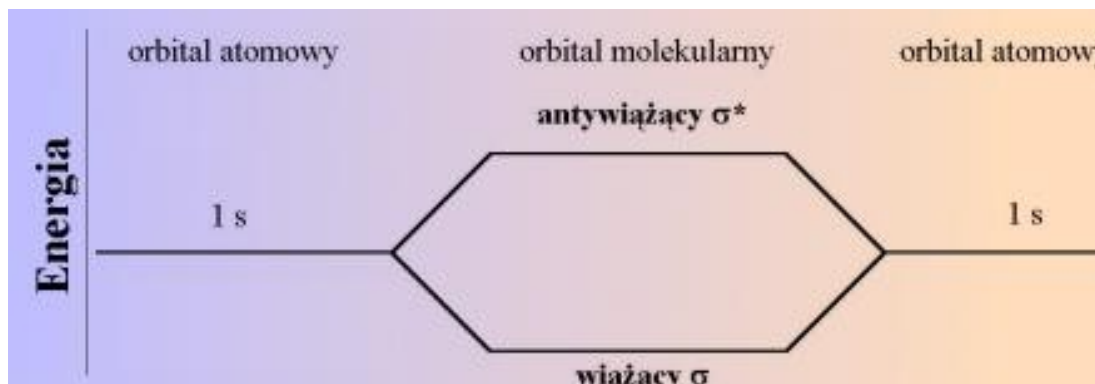
$$\Psi_{A-B} = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$$

$$\psi_{AB}^{+} = c_A \psi_A + c_B \psi_B$$

$$\psi_{AB}^{-} = c_A \psi_A - c_B \psi_B$$

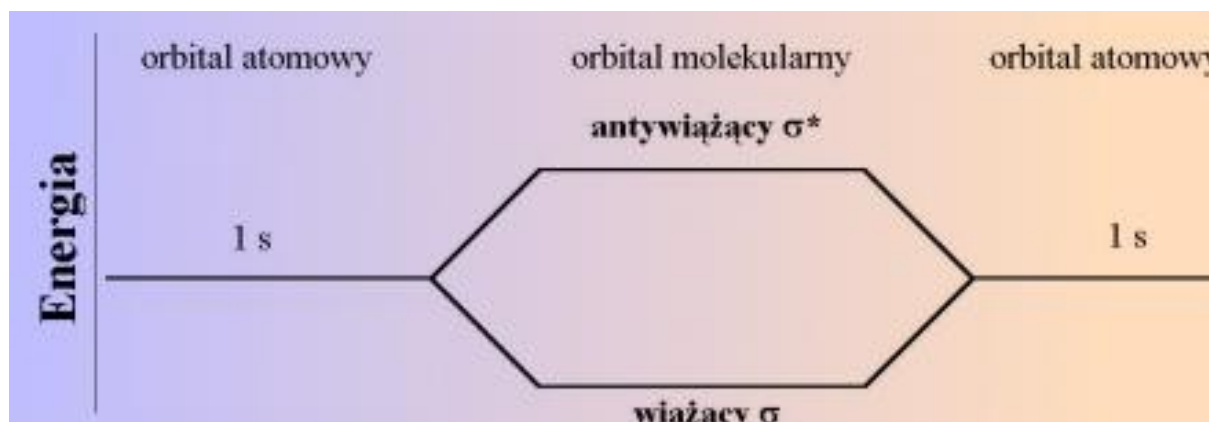
Dla dwuatomowej cząsteczki takich samych atomów typu A_2 rozwiązaniem funkcji falowej elektronu w cząsteczce są dwie funkcje własne: orbital **wiązący** oraz orbital **antywiązący**.

Orbitale te różnią się energią, przy czym orbital wiążący charakteryzuje się mniejszą energią od wyjściowych orbitali atomowych, a orbital antywiązący większą



Orbitale molekularne

W przypadku atomów, które tworzą wiązania z udziałem orbitali atomowych s – s, s - p lub współliniowo leżących orbitali p ($p_y - p_y$; oś y jest kierunkiem zbliżania się atomów) powstaje wiążący orbital cząsteczkowy σ i antywiążący orbital cząsteczkowy σ^*



Orbital wiążący σ charakteryzuje się zwiększoną gęstością elektronów w przestrzeni między jądrami. Para elektronów zajmująca ten orbital nosi nazwę wiążącej i tworzy trwałe wiązanie.

Orbital antywiążący σ^* charakteryzuje się mniejszą gęstością elektronów w przestrzeni między jądrami, co powoduje, że jądra atomów odpychają się.

Orbitale molekularne

Przykład :

Cząsteczka H_2 powstaje w wyniku utworzenia orbitalu cząsteczkowego z orbitali $1s$ atomów wodoru.

Przez nałożenie się dwu orbitali atomowych powstają dwa orbitale cząsteczkowe σ i σ^* . W cząsteczce wodoru obydwa elektrony obsadzają orbital o niższej energii, a orbital σ^* pozostaje nie zajęty.

W czasie tworzenia wiązania wydziela się energia (energia wiązania), a układ jest trwały ze względu na uzyskanie uprzywilejowanego stanu energetycznego charakteryzującego się minimum energii.

Podczas tworzenia się hipotetycznej cząsteczki He_2 , powstałyby orbitale cząsteczkowe σ i σ^* , które zostałyby zajęte przez cztery elektrony $1s^2$ obu atomów helu.

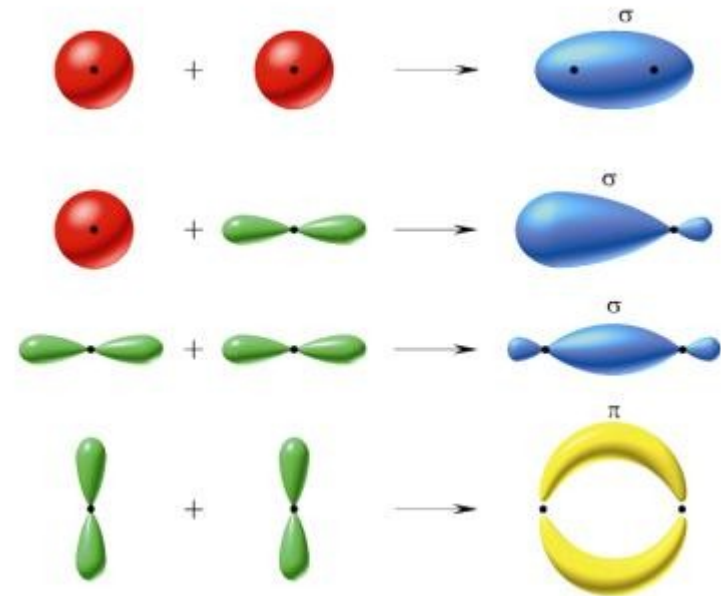
Utworzyłby się układ, w którym ilość elektronów na orbitalu wiążącym i antywiązącym byłaby taka sama. To nie spowodowałoby obniżenia energii układu, ponieważ suma energii orbitalu σ i σ^* nie jest mniejsza od sumy energii orbitali atomowych $1s^2$.

Zatem cząsteczka He_2 nie może być trwała, czego skutkiem jest występowanie helu tylko w postaci atomowej.

Orbitale molekularne

Wiązania chemiczne realizowane za pomocą elektronów orbitali p_x lub p_z powstające przez boczne nakładanie się tych orbitali (oś y jest kierunkiem zbliżania się atomów) polegają na utworzeniu się wiążących i antywiązących orbitali cząsteczkowych π i π^* . Z orbitali p_x dwóch atomów powstają dwa molekularne orbitale: π i π^* . Podobnie jest w przypadku orbitali p_z .

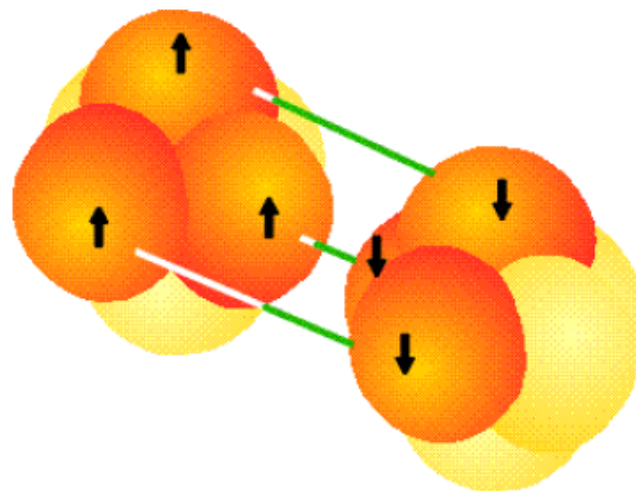
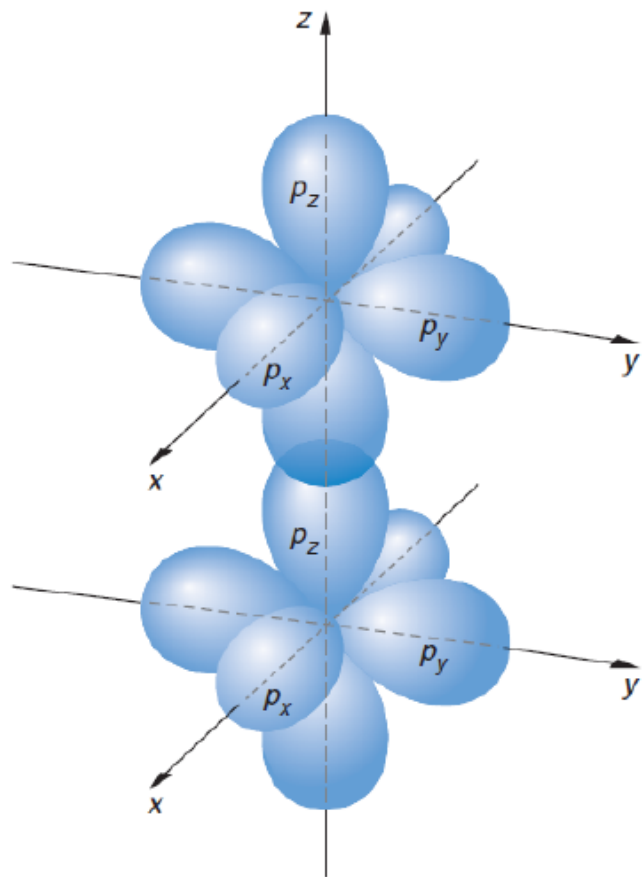
Przestrzenny kształt orbitali wiążących :



Kolejność wypełniania orbitali molekularnych, wynika z ich energii, która wzrasta zgodnie ze schematem:

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_{p_y} < \pi_{p_x} = \pi_{p_z} < \pi_{p_x}^* = \pi_{p_z}^* < \sigma_{p_y}^*$$

Cząsteczki dwuatomowe – wiązanie tworzone przez elektrony z orbitali p



Atom azotu ma 3 elektrony 2p. Wiazanie w cząsteczce azotu N_2 składa się z trzech orbitali wiążących jednego σ i dwu π . Energia wiązania 9,8 eV.

Atom tlenu ma 4 elektrony 2p. Cząsteczka O_2 ma dodatkowo zapełniony jeden orbital antywiązący p – energia wiązania 5,1 eV.

Atom fluoru ma 5 elektronów 2p. Cząsteczka F_2 ma zapełnione dwa orbitale antywiązące – energia wiązania 1,6 eV.

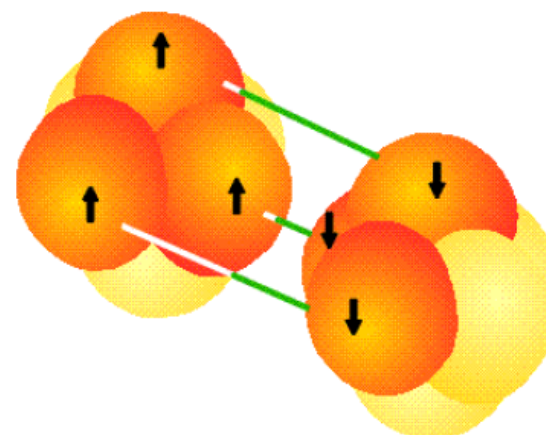
Nałożenie dwu orbitali atomowych p o kierunku osi cząsteczki tworzy orbital molekularny σ o symetrii osiowej.

Nałożenie dwu orbitali atomowych p o kierunku prostopadłym do osi cząsteczki tworzy orbital molekularny π .

Wiazanie π jest słabsze od wiązania σ .

W cząsteczkach azotu, tlenu i fluoru uwzględnia się tylko orbitale molekularne powstające z orbitali atomowych 2s i 2p. Wzajemne nakładanie się głębiej położonych orbitali nie odgrywa znaczącej roli i nie jest rozpatrywane przy tworzeniu orbitali cząsteczkowych.

- azotu KK $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2$
- tlenu KK $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\sigma_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1$
- fluoru KK $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^2(\pi_{2p_z}^*)^2$

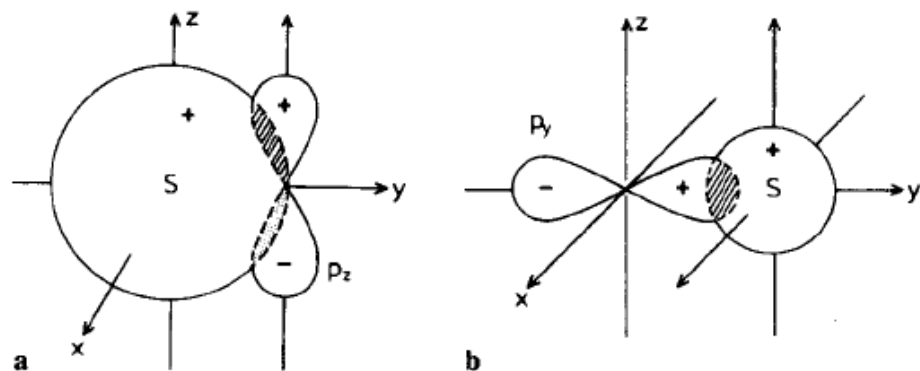


Atom azotu ma 3 elektrony 2p. Wiązanie w cząsteczce azotu N_2 składa się z trzech orbitali wiążących jednego σ i dwu π . Energia wiązania 9,8 eV.

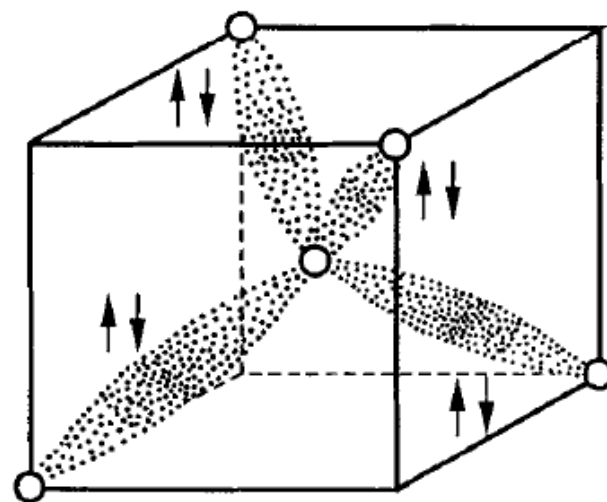
Atom tlenu ma 4 elektrony 2p. Cząsteczka O_2 ma dodatkowo zapełniony jeden orbital antywiązący p – energia wiązania 5,1 eV.

Atom fluoru ma 5 elektronów 2p. Cząsteczka F_2 ma zapełnione dwa orbitale antywiązące – energia wiązania 1,6 eV.

Kierunkowość wiązań kowalencyjnych



Przekrywanie się orbitali „wodorowych” s i p sąsiednich atomów: a) oddziaływanie znosi się, b) efektywne przekrywanie s i p_y



Rys. 2.6. Tetraedryczne otoczenie atomu C (Si lub Ge) związanego z sąsiednimi atomami wiązaniami kowalencyjnymi (zakropkowane obszary oznaczają dużą gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronów walencyjnych)

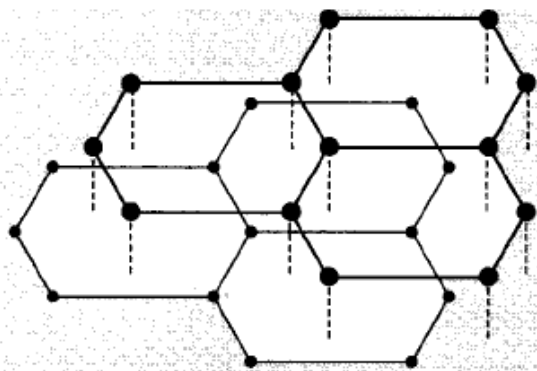
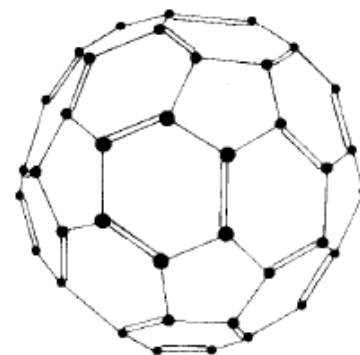


Figure 1.27 Atomic planes in graphite. Three covalent bonds exist between the carbon atoms in the same plane. The fourth electron forms a metallic bond between the planes.



Fulleren C_{60}