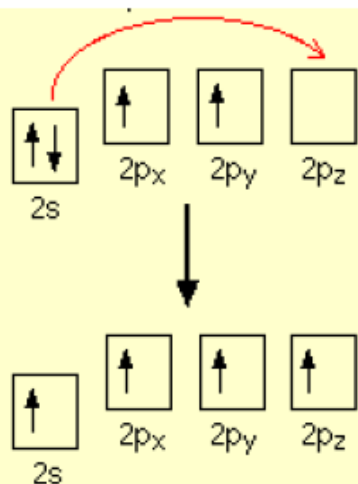


Hybrydyzacja

Obniżenie energii przy przekrywaniu się większej ilości orbitali – hybrydyzacja. Kształty orbitali po hybrydyzacji muszą być jednakowe !



Hybrydyzacja sp^3

Elektron jest przenoszony ze orbitalu s na p.

Orbital s i 3 orbitale p mieszają się i tworzą 4 jednakowe orbitale sp^3 .

$$\psi_1 = (1/2)(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$\psi_2 = (1/2)(s + p_x - p_y - p_z)$$

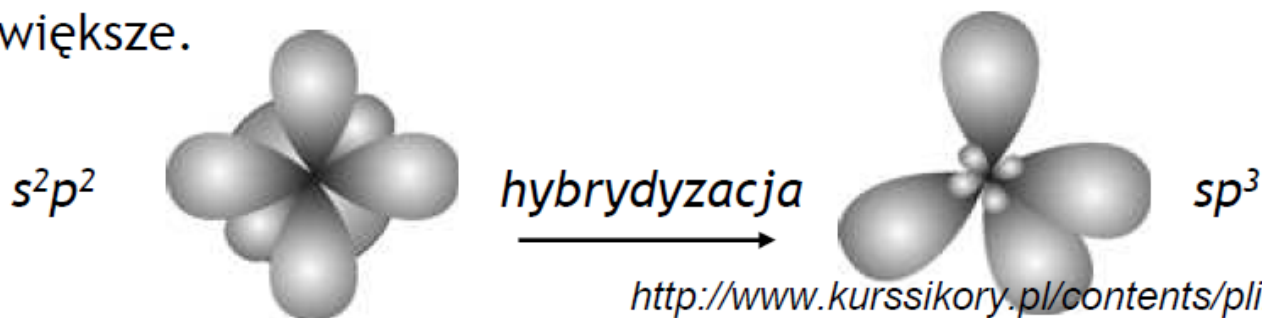
$$\psi_3 = (1/2)(s - p_x - p_y + p_z)$$

$$\psi_4 = (1/2)(s - p_x + p_y - p_z)$$

Hybrydyzacja orbitali:

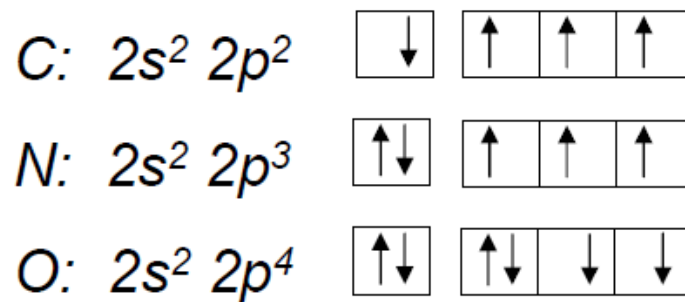
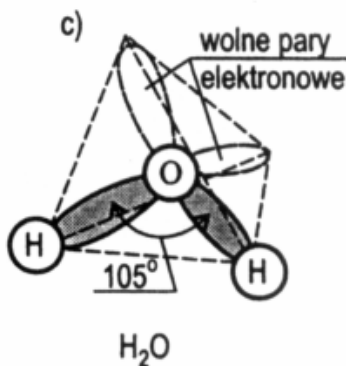
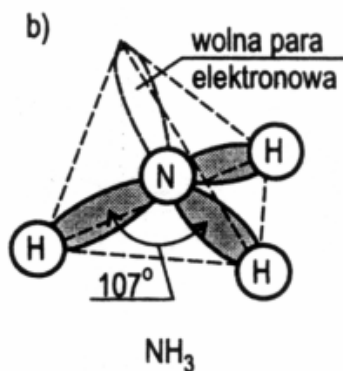
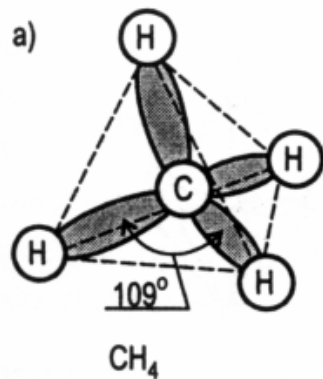
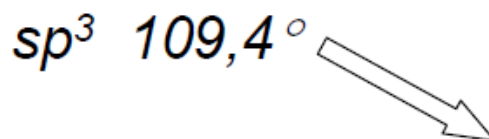
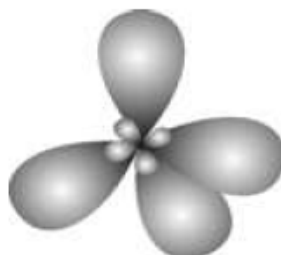
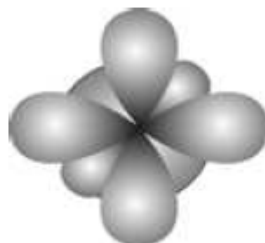
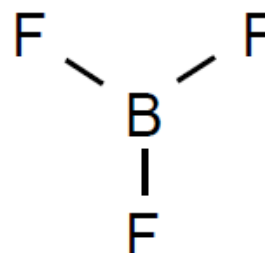
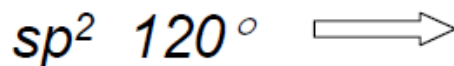
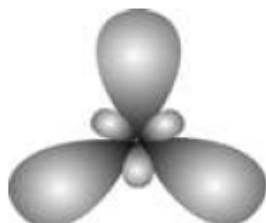
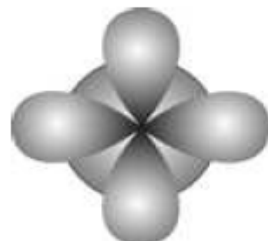
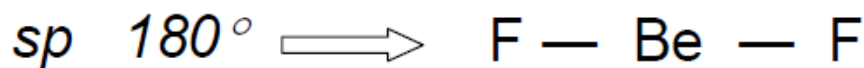
- atomy podczas łączenia się w cząsteczki dążą do ujednolicenia orbitali elektronowych ostatniej powłoki,
- orbitale shybrydyzowane są różne od orbitali s, p, d,
- w powstałej cząsteczce wszystkie orbitale są równocenne, są one kombinacją liniową funkcji falowych s^2 , p^6 , d^{10} , **nazywane są orbitalami molekularnymi.**

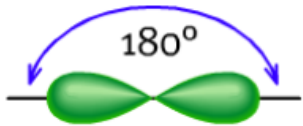
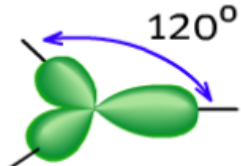
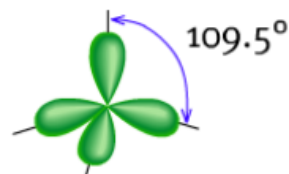
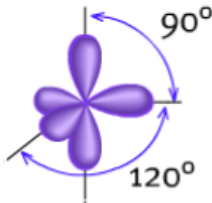
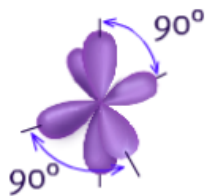
Reguła maksymalnej odległości - przestrzenie orbitalne orbitali shybrydyzowanych są tak rozmieszczone, aby odległości między nimi były jak największe.



<http://www.kurssikory.pl/contents/pliki/materialy/KM9DCH000.pdf>

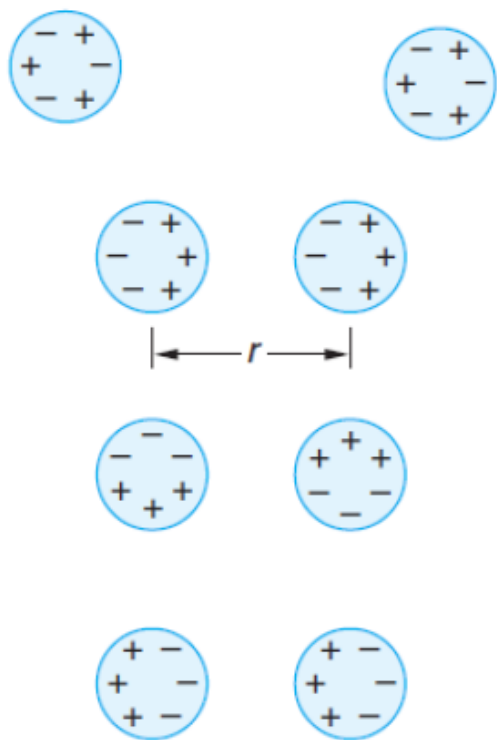
Orientacja przestrzenna orbitali: atomowych shybrydyzowanych



Pure atomic orbitals of central atom	Hybridization of the central atom	Number of hybrid orbitals	Shape of hybrid orbitals
s,p	sp	2	Linear 
s,p,p	sp ²	3	Trigonal Planar 
s,p,p,p	sp ³	4	Tetrahedral 
s,p,p,p,d	sp ³ d	5	Trigonal Bipyramidal 
s,p,p,p,d,d	sp ³ d ²	6	Octahedral 

Wiązanie molekularne Van der Waalsa

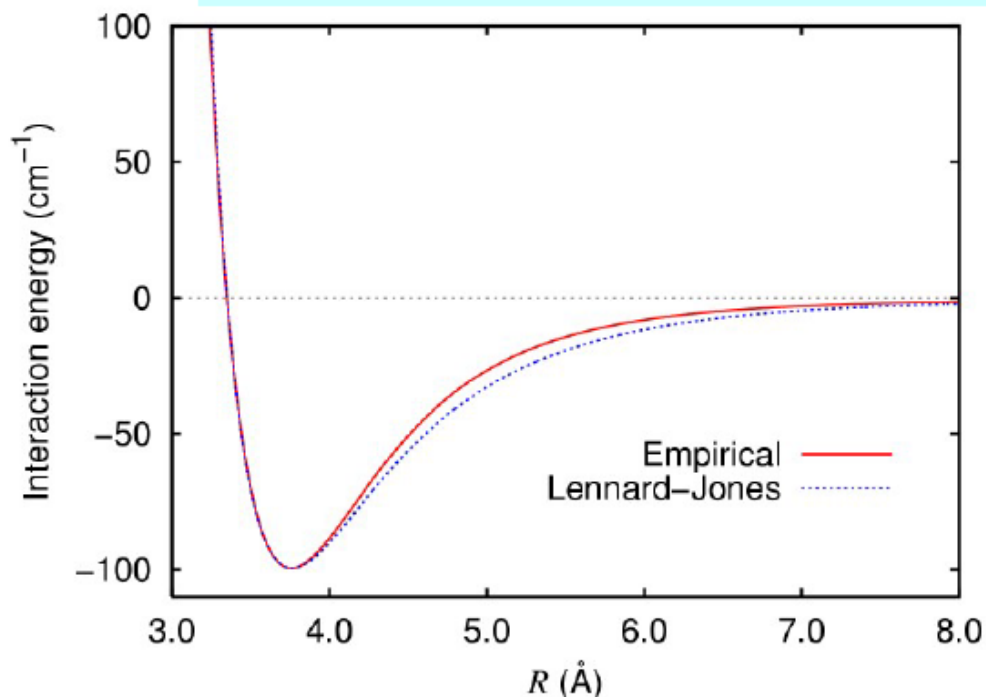
- Występuje zawsze
- Wiąże atomy o zamkniętych powłokach, nasycone cząsteczki (kryształy molekularne)
- Duży promień atomowy
- Źródło: fluktuacje ładunku w atomach, indukowany dipolowy moment elektryczny atomów i cząsteczek



$$V(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_{min}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{min}}{r} \right)^6 \right]$$

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

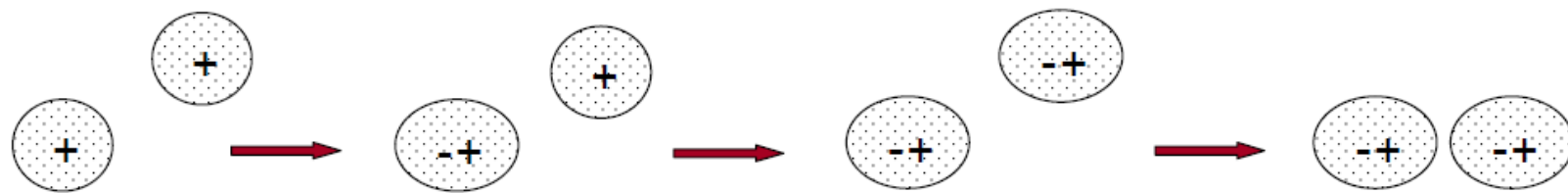
Zależność energii potencjalnej od odległości w wiązaniu Van der Waalsa może być przybliżona potencjałem Lennarda-Jonesa



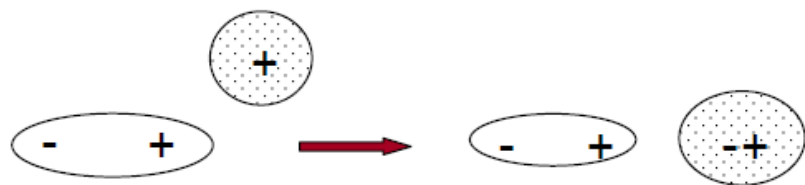
Oddziaływania międzycząsteczkowe (siły van der Waalsa, wiązania drugiego rzędu) - słabe oddziaływania elektrostatyczne między atomami lub cząsteczkami, nie mają charakteru wiązania chemicznego

- mają wpływ na stan skupienia materii (topnienie, wrzenie, kondensacja, krystalizacja gazów CO_2 , N_2 , skraplanie gazów szlachetnych)
- są odpowiedzialne za adsorpcję fizyczną
- ujawniają się szczególnie w niskiej temperaturze, gdy słabną drgania termiczne cząsteczek i atomów
- są bardzo słabe, 4-40 kJ/mol (ok. 10% energii typowego wiązania chemicznego)
- występują zawsze, odgrywają jednak rolę tylko wtedy, gdy inne wiązania nie są możliwe
- źródłem wiązania jest trwały lub indukowany moment dipolowy cząsteczek lub fluktuacje ładunku w atomach (cząsteczkach) obojętnych

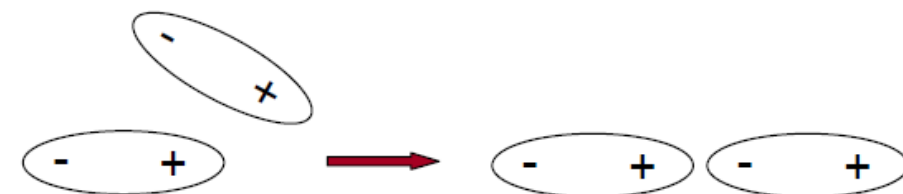
Siły dyspersyjne: występują między atomami lub cząsteczkami, które nie mają trwałych momentów dipolowych. Polegają na wzajemnym przyciąganiu się dipoli szybkozmiennych powstających wskutek chwilowych fluktuacji ładunku (chwilowej polaryzacji). Są to oddziaływania bardzo bliskiego zasięgu ($E \sim 1/r^6$), wskazane jest zwiększone ciśnienie.



Siły indukcyjne: występują w układzie dipol-cząsteczka obojętna. Wskutek indukcji powstaje oddziaływanie dipol-dipol indukowany.

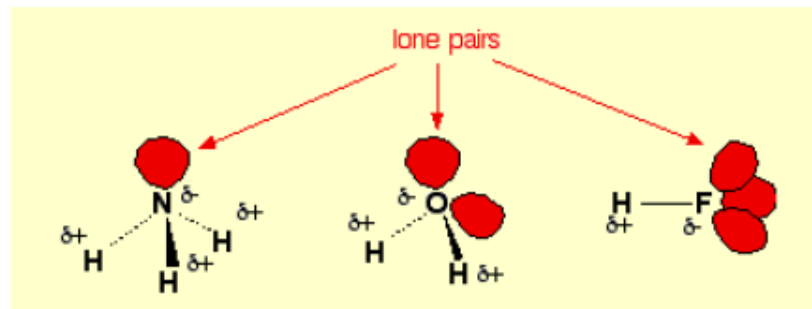
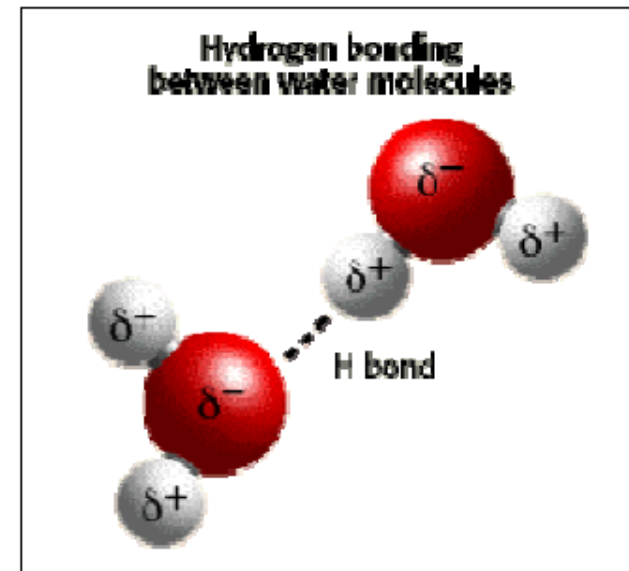


Siły orientacji: oddziaływania dipol-dipol (woda, amoniak, skroplony HCl).

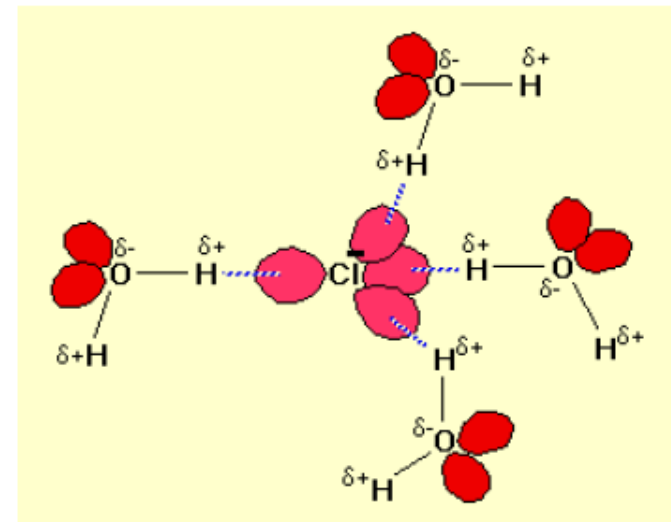


Wiązanie wodorowe

- Atom wodoru wiąże się z dwoma innymi atomami
- Elektron z wodoru prawie całkowicie przeniesiony na silnie elektroujemny atom
- Proton może przyciągnąć kolejny ujemnie naładowany atom

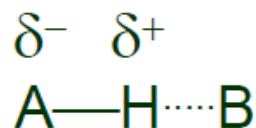


Symetryczne: A-H-A
Antysymetryczne: A-H...B



Wiązanie wodorowe:

➤ oddziaływanie między spolaryzowany wiązaniem A—H a centrum protono-akceptorowym B:



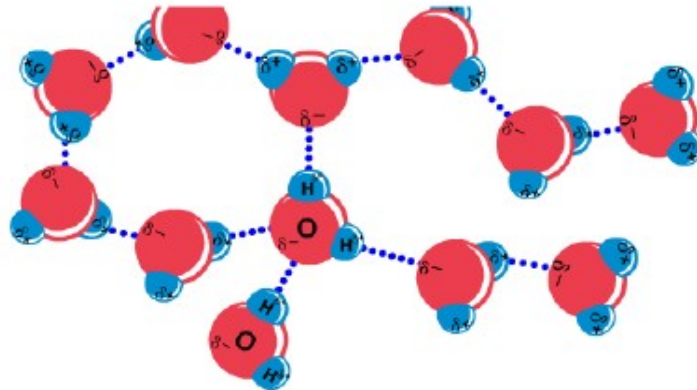
- donorem protonu A—H może być OH, NH, SH, CH
- silne wiązanie, gdy B jest elektroujemnym atomem (O, N, F, S) i ma wolną parę elektronową (energia wiązania około 0,3 eV)
- atom wodoru pozbawiony elektronu jest gołym protonem
- następuje nakrywanie chmur elektronowych A i B ściąganych przez proton mostkowy pozbawiony elektronu
- odległość między jądrami atomów A i B jest mniejsza od sumy promieni van der Waalsa tych atomów nawet o 0,06 nm
- potencjał odpychania narasta mniej stromo niż w innych wiązaniach
- może pojawić się drugie minimum potencjału dla protonu
- możliwe przeniesienie protonu w wiązaniu od A do B

Wiązanie wodorowe

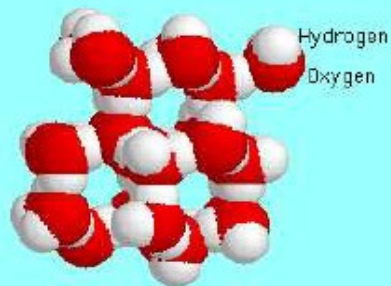
Hydrogen Bonding in Water



C. Ophardt, c. 2003



Water molecules in the ice structure

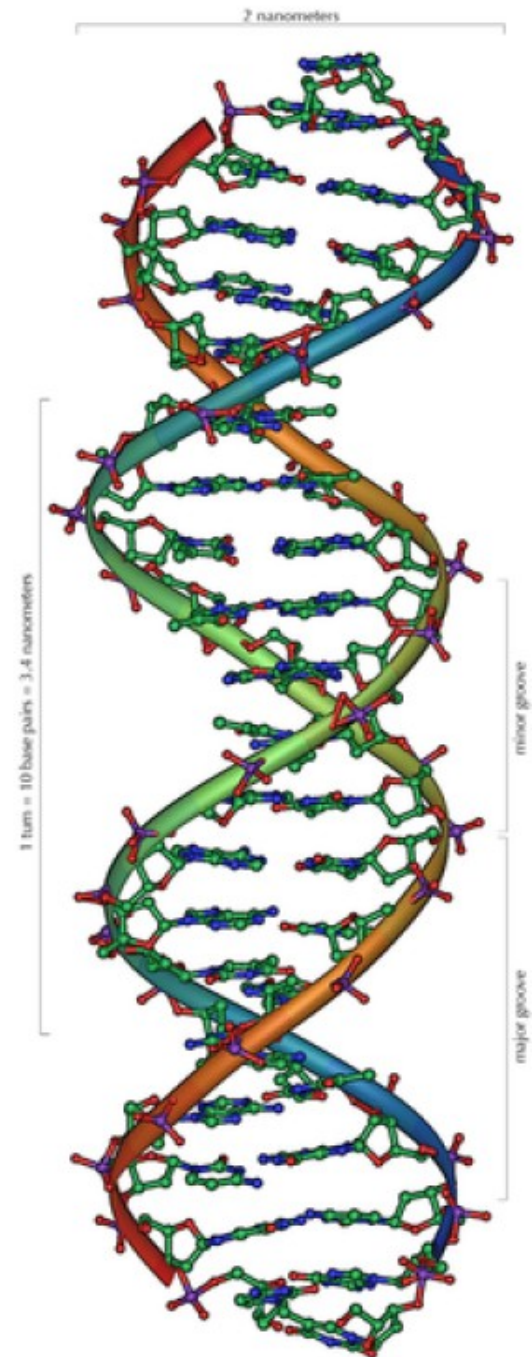


C. Ophardt, c. 2003

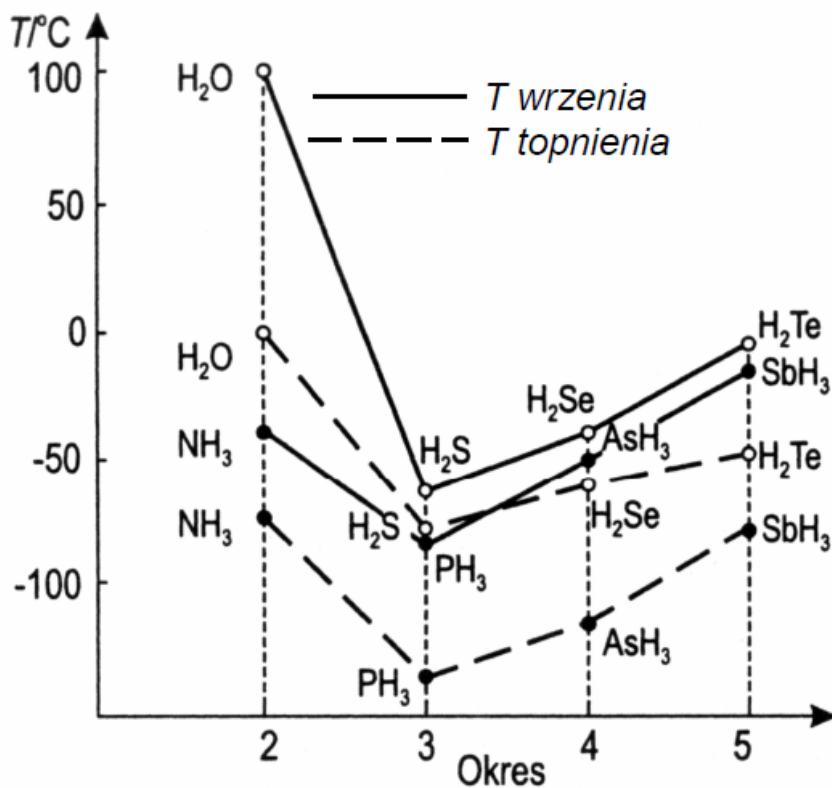
Water in the Liquid State



C. Ophardt, c. 2003



Energia wiązań wodorowych jest większa od energii oddziaływań van der Waalsa. Wiązania wodorowe są przyczyną wysokiej temperatury wrzenia wody i topnienia lodu.



Temperatura wrzenia i topnienia związków wodoru z tlenowcami i azotowcami

Elektroujemność	
Grupa 15	Grupa 16
N : 3,0	O: 3,5
P: 2,1	S: 2,5
As: 2,0	Se: 2,4
Sb: 1,9	Te: 2,1

H: 2,1

Bez wiązań wodorowych nie byłoby życia na Ziemi - woda istniałaby w postaci pary!

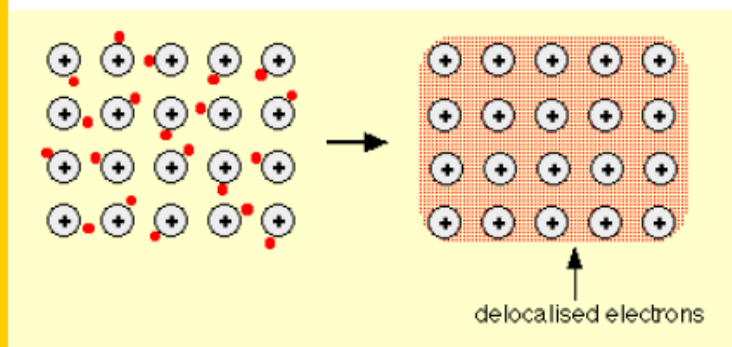
Wiązanie metaliczne

-Funkcje falowe zewnętrznych elektronów ulegają przekrywaniu.

-Konsekwencją przekrywania się jest rozszczepienie poziomów energii utworzenie pasma energii.

-Chmura elektronowa rozkłada się na cały kryształ poprzez przyciąganie elektronów do kolejnych jąder atomowych.

-Nie ma wyróżnionego kierunku wiązania, struktura krystaliczna związana z gęstym upakowaniem w przestrzeni.



„Morze” swobodnych elektronów pomiędzy „rdzeniami” atomowymi o ładunku dodatnim.

Wiązania metaliczne występują między atomami metali tworzących sieć krystaliczną, a więc w ciele stałym. Dotyczą dużej liczby pierwiastków (85 ze 100).

- zjonizowane dodatnio atomy metali (kationy) tworzą gęsto upakowaną sieć krystaliczną
- uwolnione w wyniku jonizacji elektrony walencyjne są zdelokalizowane (nie są przypisane do określonych jonów) i poruszają się swobodnie w obrębie całej sieci krystalicznej, tworząc tzw. gaz elektronowy
- wiązania metalicznego są wynikiem równowagi dwóch sił: elektrostatycznego oddziaływania dodatnich jonów metalu z „chmurą elektronową” i sił odpychania między jednoimiennymi jonami w sieci.
- wiązania metaliczne nie są kierunkowe; dobre przewodnictwo ciepła i prądu

W oparciu o fizykę kwantową:

Funkcje falowe elektronów walencyjnych atomów pierwiastków metalicznych są bardzo rozległe, porównywalne z odległościami między atomami w sieci. Występuje więc „zachodzenie na siebie” funkcji falowych, w wyniku czego gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu jest stała w całej objętości kryształu. Elektrony zachowują się jak elektrony swobodne.

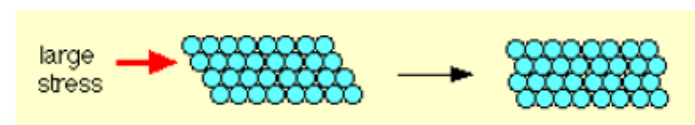
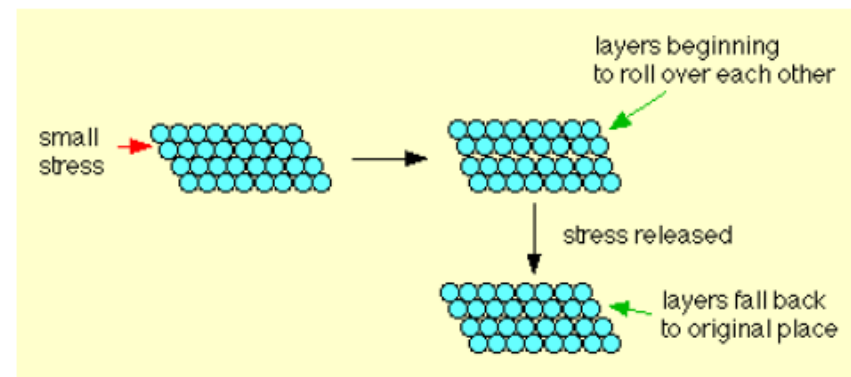
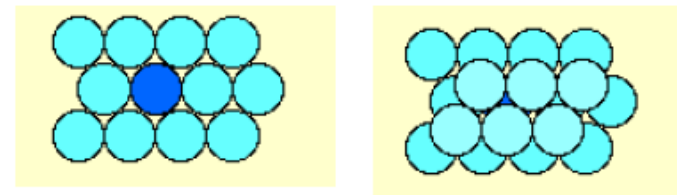
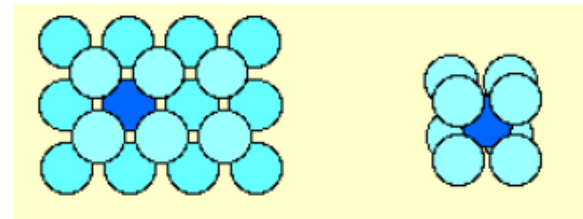
Wiązanie metaliczne

Metale grupy 1 wnoszą do wiązania tylko po jednym elektronie – niska temperatura topnienia (np. sól Na 98°C).

Im więcej elektronów bierze udział w wiązaniu, tym silniejsze wiązanie (np. magnez Mg – 2 elektrony - 650°C).

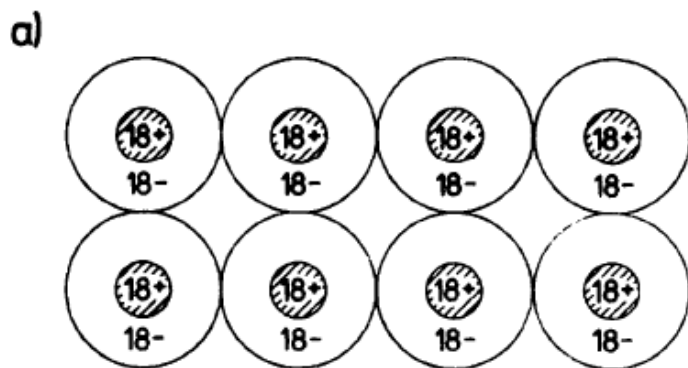
Własności metali:

- dobre przewodnictwo elektryczne,
- dobre przewodnictwo cieplne,
- własności mechaniczne (plastyczność, sprężystość).

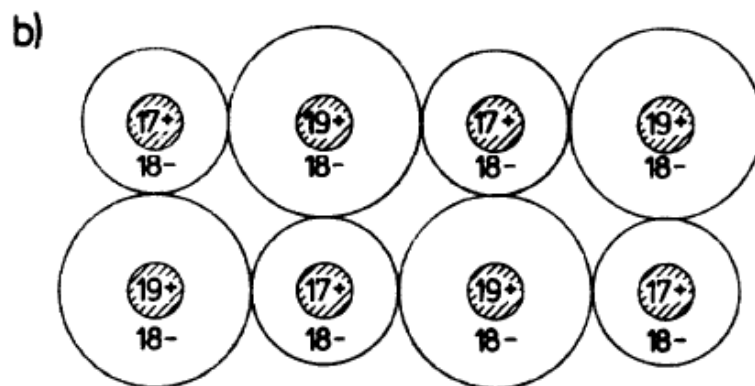


Klasyfikacja ciał stałych na podstawie typu wiązania

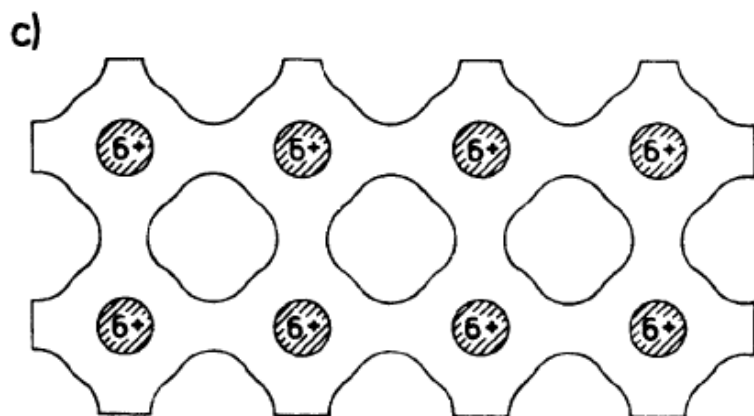
Rozkład przestrzenny elektronów walencyjnych



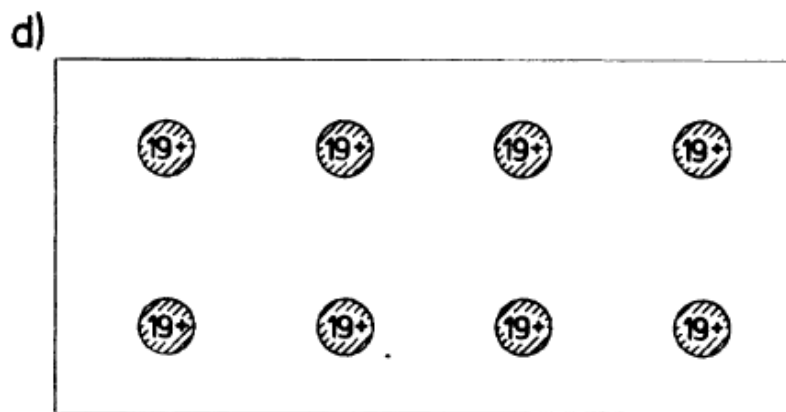
kryształ molekularny



kryształ jonowy



kryształ kowalencyjny

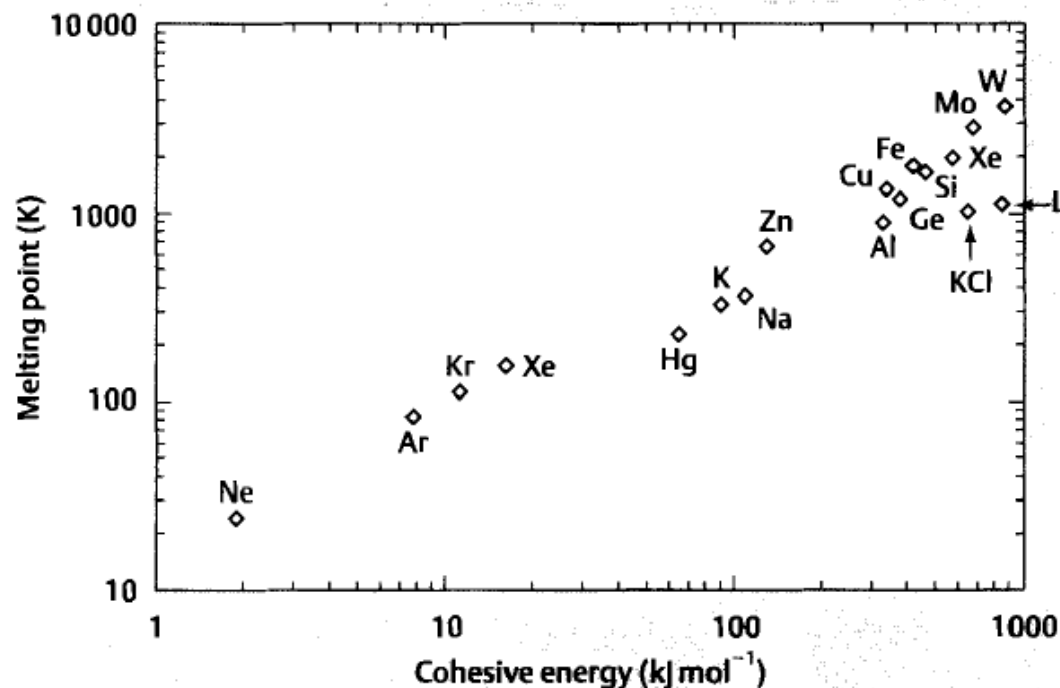


metal

Rys. 19.3. Bardzo uproszczony, dwuwymiarowy obraz rozkładu gęstości ładunku w podstawowych typach ciał stałych. Zakreskowane krążki reprezentują dodatnio naładowane jądra, a części pozostałe – obszary ze znaczną gęstością ładunku (choć rozkład nie jest tam bynajmniej jednorodny). Pokazano tu: (a) kryształ molekularny (dwuwymiarowy „argon”), (b) kryształ jonowy („chlorek potasu”), (c) kryształ kowalencyjny („węgiel”) i (d) metal („potas”)

Porównanie właściwości wiązań w ciałach stałych

Wiązanie	Energia wiązania [eV]	Właściwości ciał stałych
kowalencyjne	7 – 12	wysoka temperatura topnienia, twarde lub średnietwarde, izolatory lub półprzewodniki
jonowe	7 – 10	wysoka temperatura topnienia, twarde, kruche, bezbarwne lub lekko zabarwione, absorpcja w dalekiej podczerwieni, przewodnictwo jonowe
metaliczne	1 – 4	wysoka lub średnia temperatura topnienia, połysk metaliczny, dobre przewodnictwo elektryczne i cieplne
wodorowe	0,2 – 0,4	niska temperatura topnienia, łatwość polimeryzacji (łańcuchy), przewodnictwo protonowe
van der Waalsa	0,1 – 0,2	niska temperatura topnienia, miękkie, ściśliwe



Korelacja między energią spójności (kohezji) a temperaturą topnienia ciał stałych

Temperatury topnienia ciał stałych o różnych rodzajach wiązań

