

# 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  $\text{H}_2^+$  i  $\text{H}_2$  – zależność energii od odległości między protonami, orbitale molekularne wiążące i antywiążące, 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  $\text{H}^+$  - 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

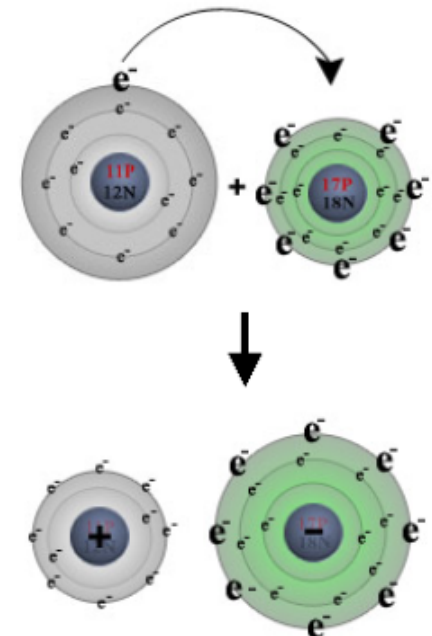
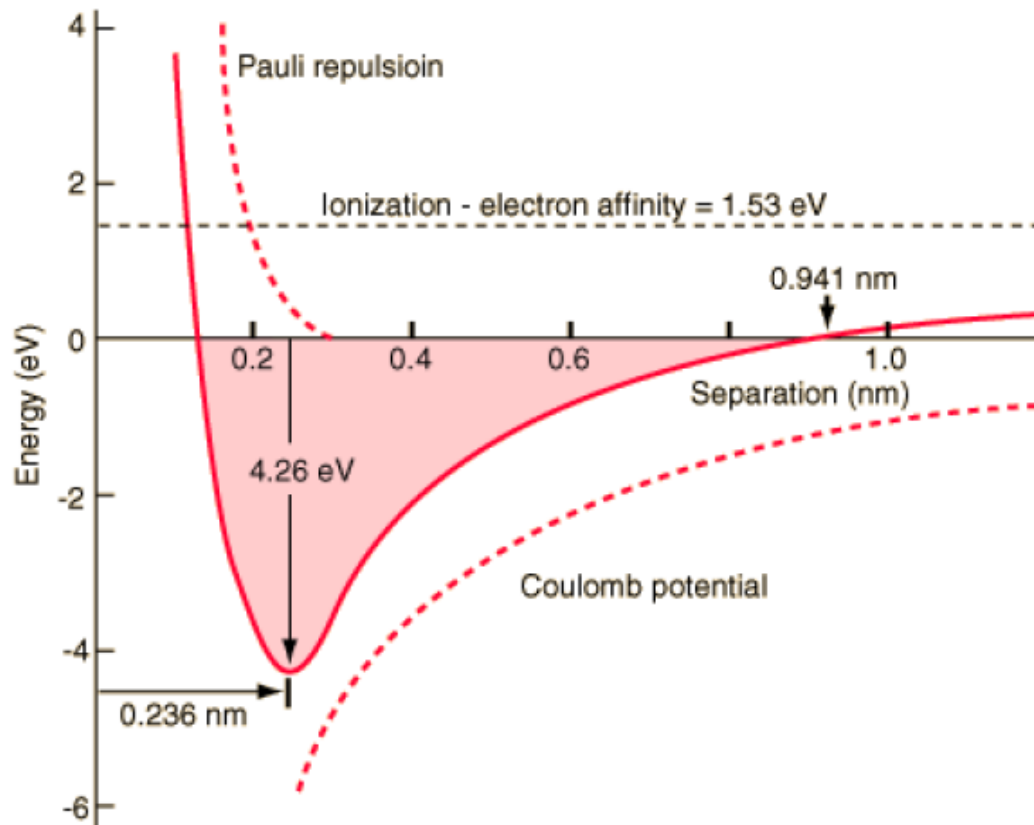
$$E_d = E^+ + E^- - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{A}{r^{n-1}}$$

energia jonizacji

powinowactwo elektronowe

energia odpychania przy przekrywaniu powłok elektronowych

elektrostatyczna energia przyciągania



NaCl



# Wiązanie jonowe

energia dysocjacji

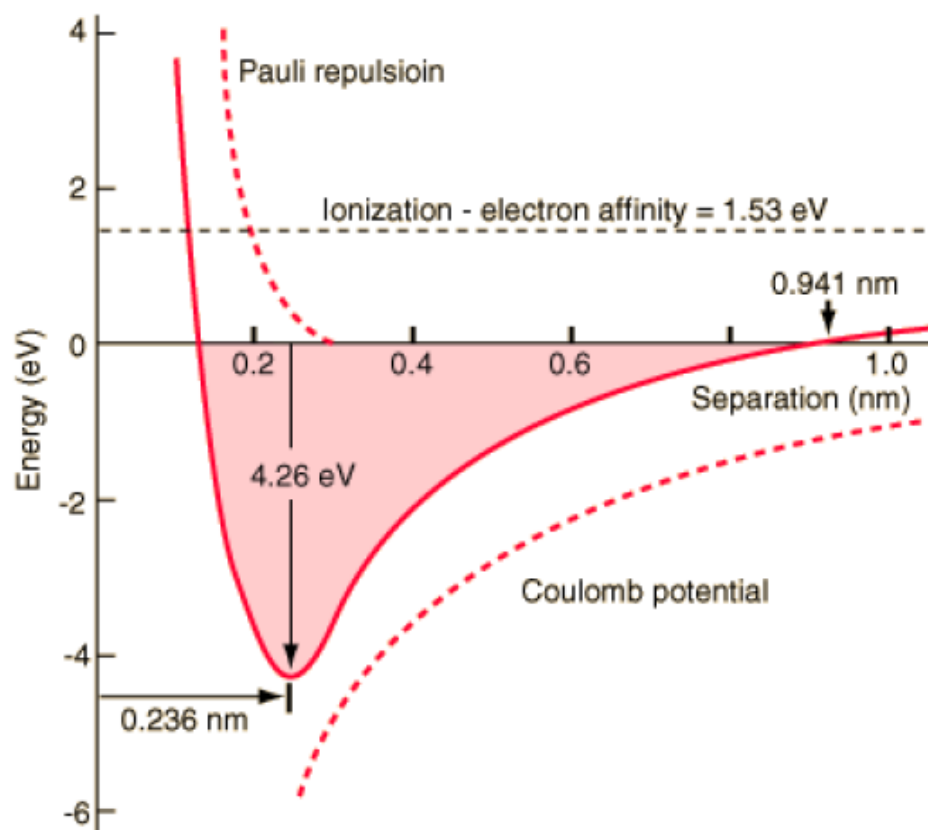
$$E_d = E^+ + E^- - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{A}{r^{n-1}}$$

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)

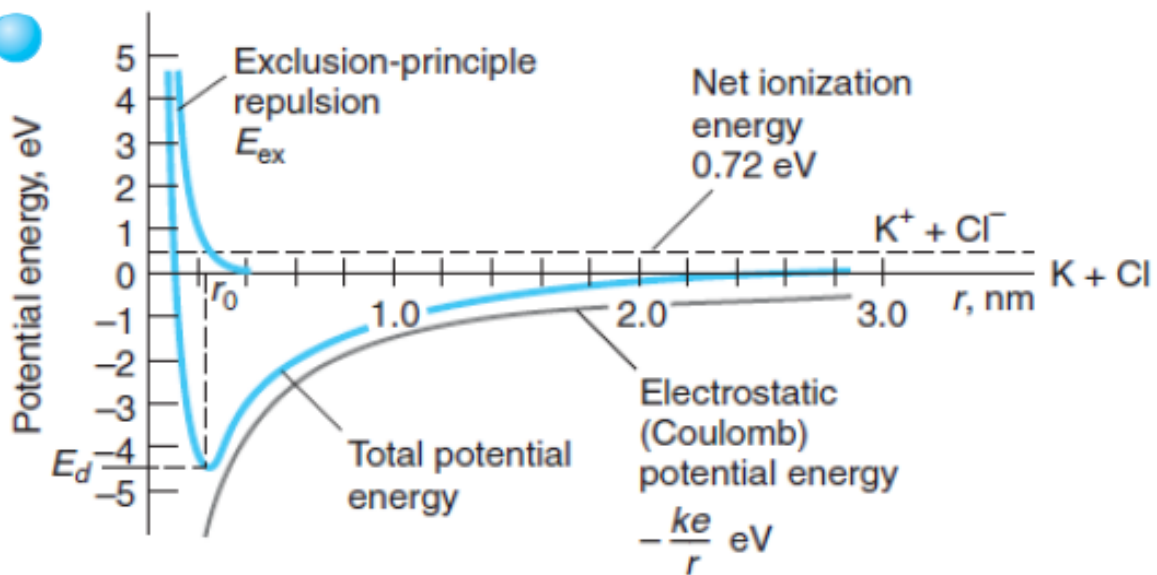
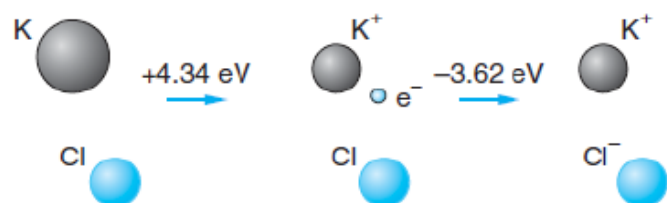
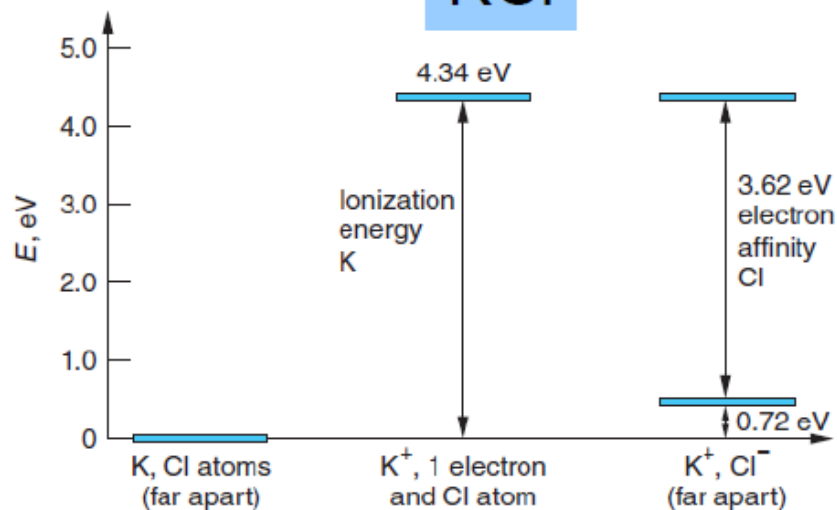


Bilans energetyczny  
prowadzi do wyznaczenia  
energii wiązania

(Å)

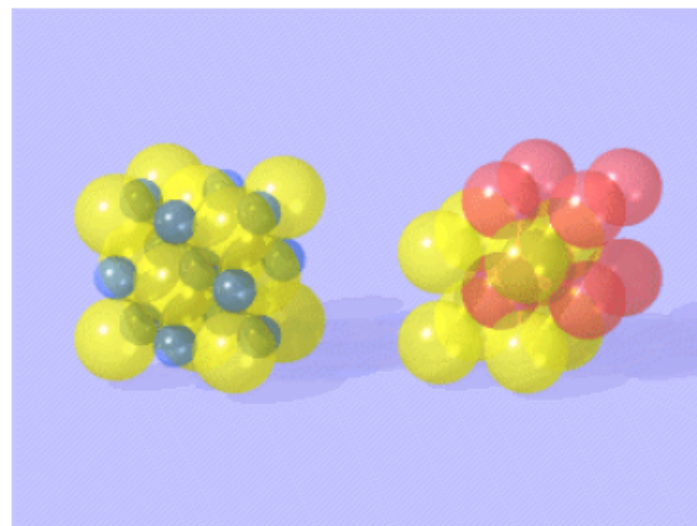
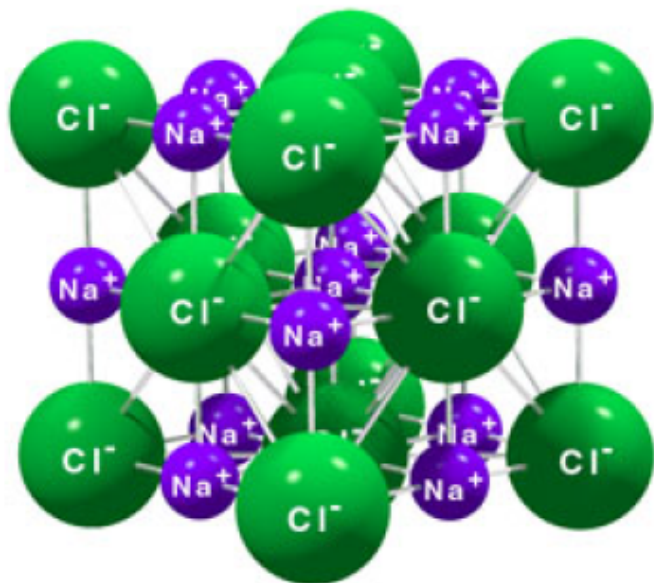


# KCl



# Kryształy jonowe

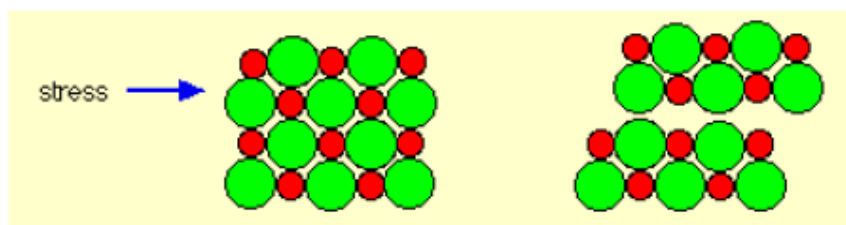
Sól kuchenna – chlorek sodu



NaCl

CsCl

Struktura ciasnego upakowania

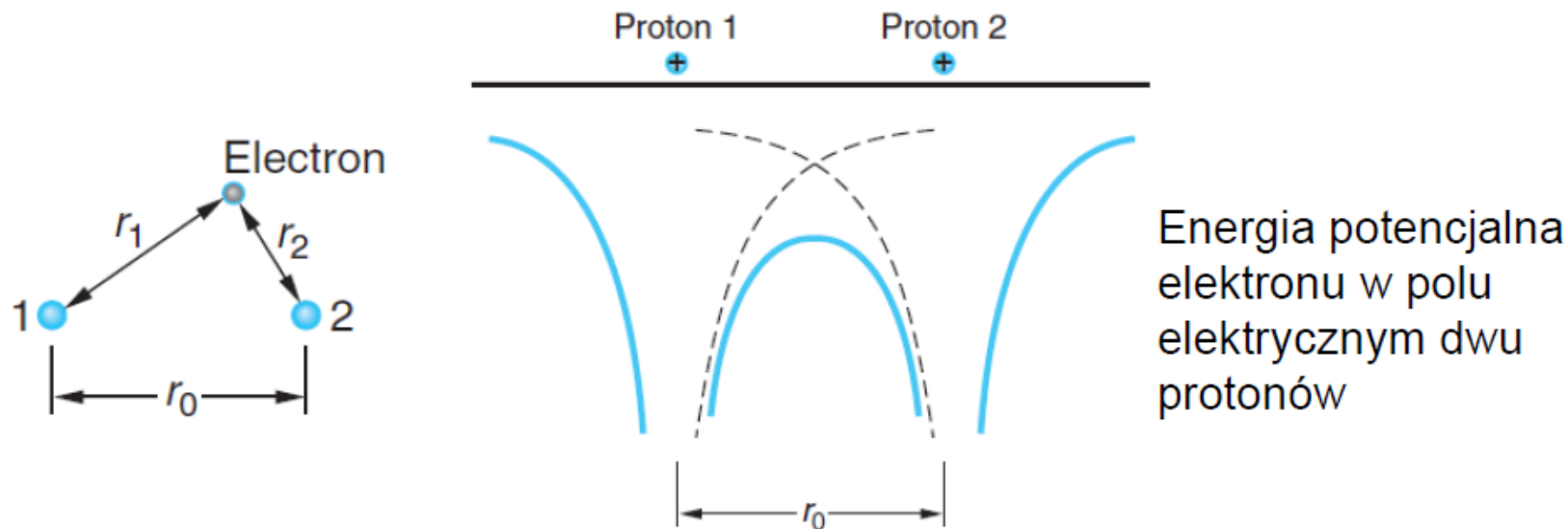


Kryształy jonowe są kruche – pękają pod wpływem naprężeń

# Wiązania kowalencyjne

- realizowane przez u wspólnioną parę elektronów (w wyjątkowych przypadkach (np.  $\text{H}_2^+$ ) 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



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

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.

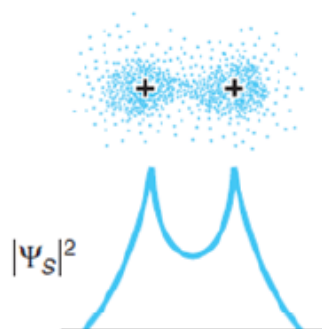
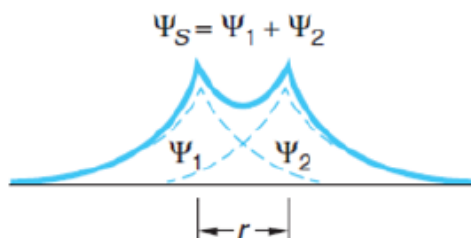
$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e$$

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

# Funkcja falowa elektronu w cząsteczce $\text{H}_2^+$

Symetryczna

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

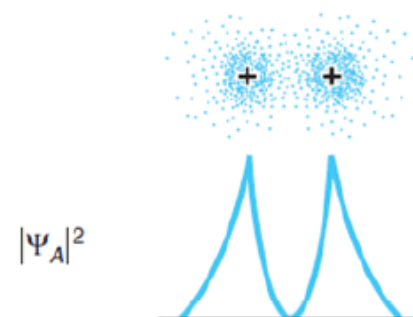
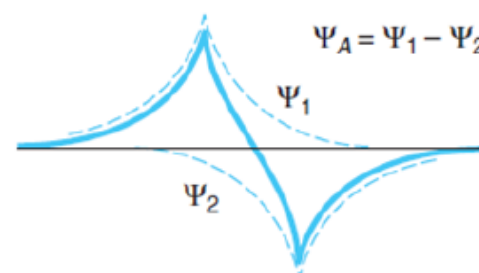


**orbital wiążący**

duże prawdopodobieństwo  
znalezienia elektronu  
między protonami

Antysymetryczna

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



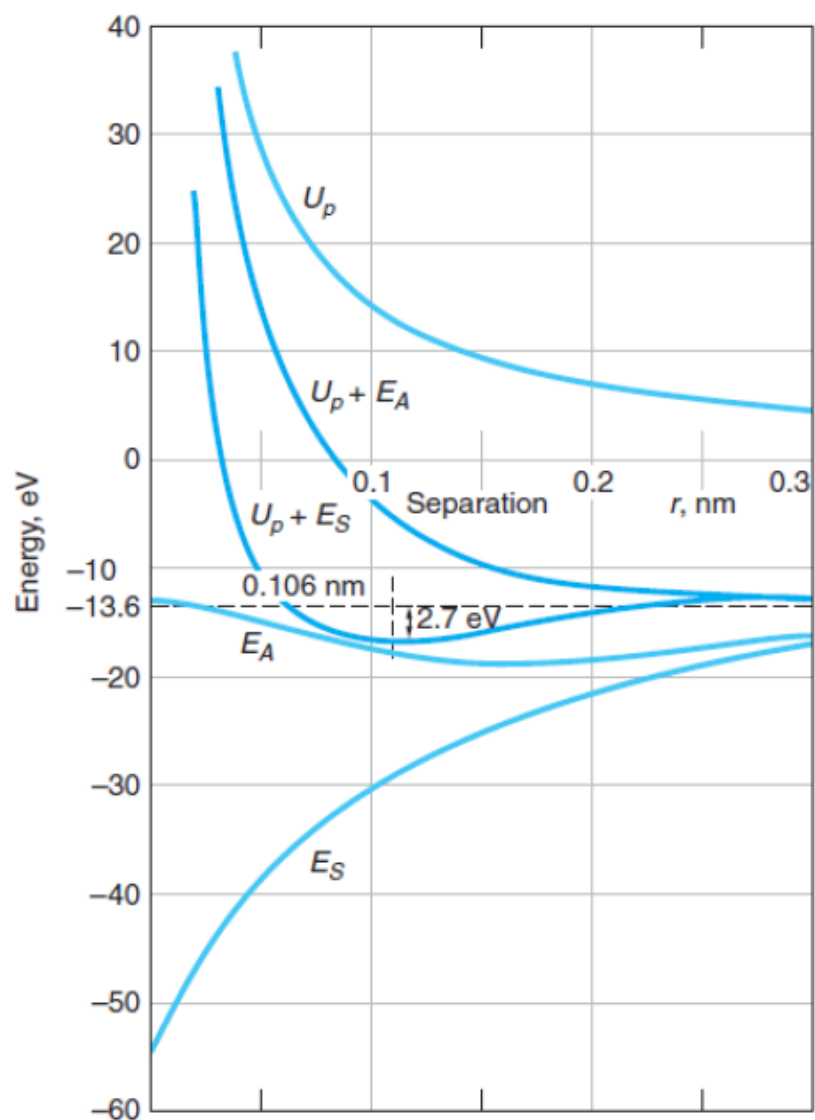
**orbital antywiązący**

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

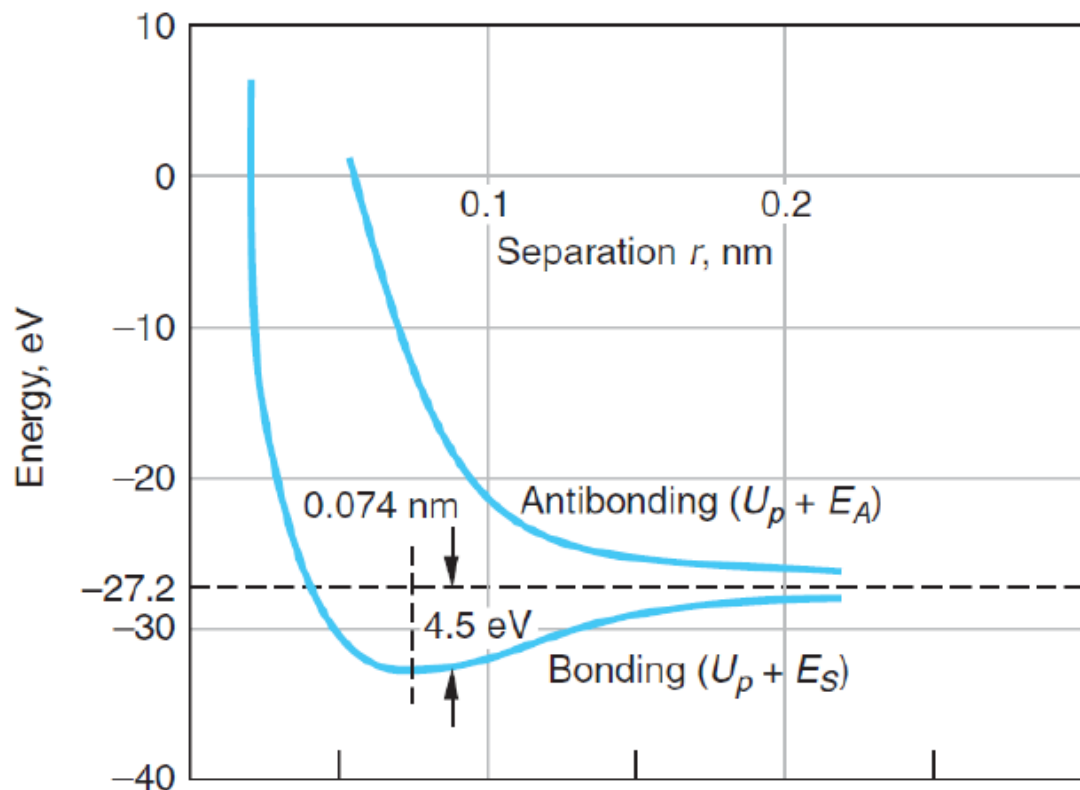
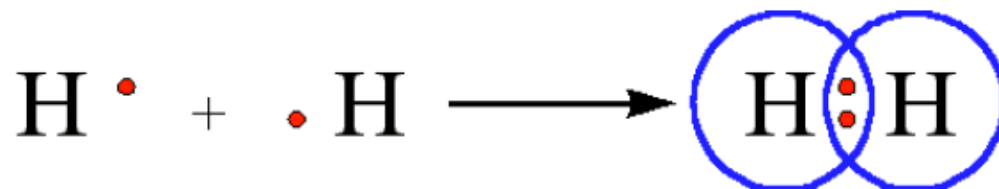
$E_S$  energia elektronu na orbitalu wiążącym

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

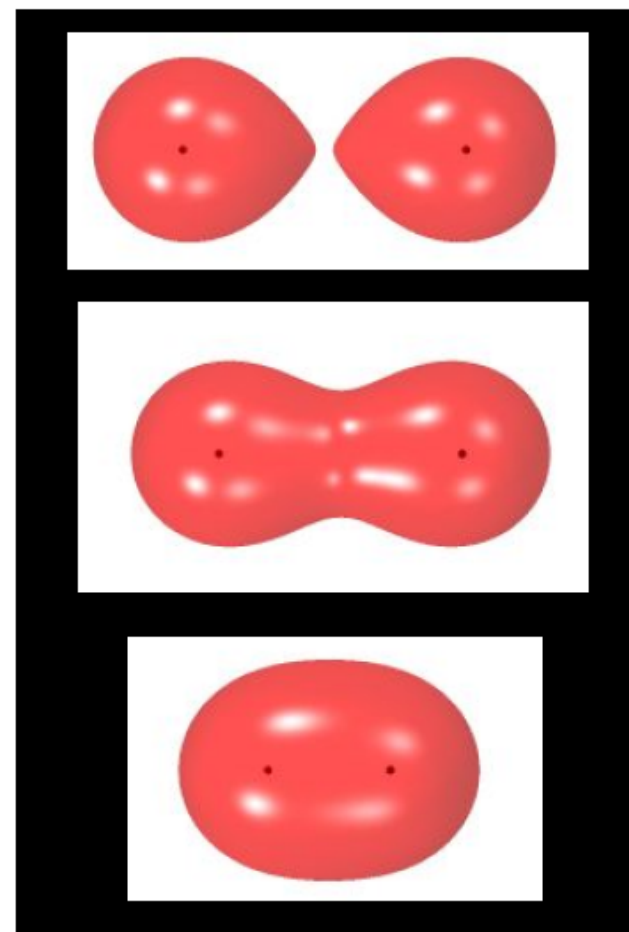
$U_p + E_S$  energia układu z elektronem na orbitalu wiążącym – tworzy się cząsteczka  $H_2^+$   
Energia cząsteczki jest minimalna, gdy odległość między protonami jest  $r_0 = 0,106$  nm  
Energia wiązania 2,7 eV.



# 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:

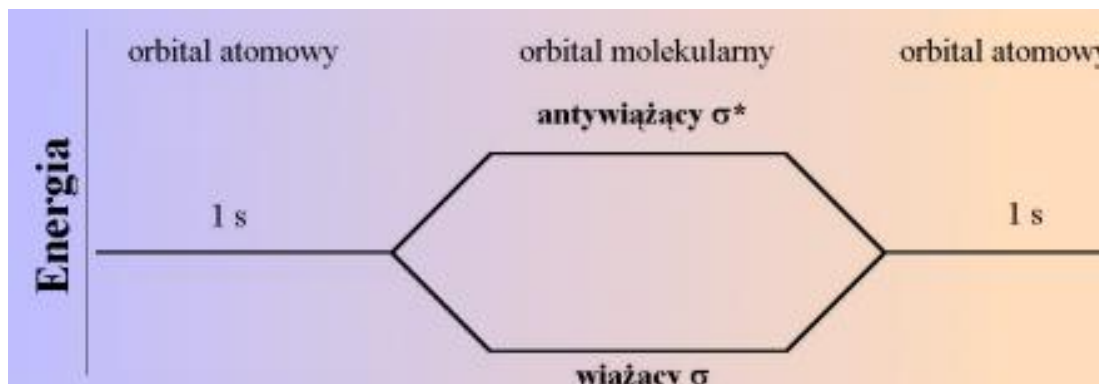
$$\Psi_{A-B} = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$$

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

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

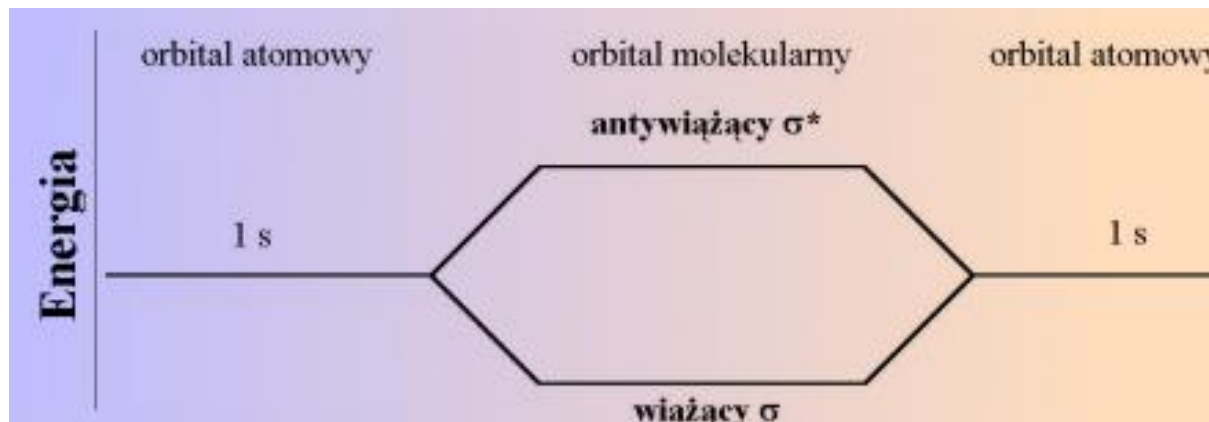
Dla dwuatomowej cząsteczki takich samych atomów typu  $A_2$  rozwiązaniem funkcji falowej elektronu w cząsteczce są dwie funkcje własne: orbital **wiązący** oraz orbital **antywiązący**.

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  $\sigma$  i antywiążący orbital cząsteczkowy  $\sigma^*$



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

Orbital antywiążący  $\sigma^*$  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  $\sigma$  i  $\sigma^*$ . W cząsteczce wodoru obydwa elektrony obsadzają orbital o niższej energii, a orbital  $\sigma^*$  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  $\sigma$  i  $\sigma^*$ , które zostałyby zajęte przez cztery elektrony  $1s^2$  obu atomów helu.

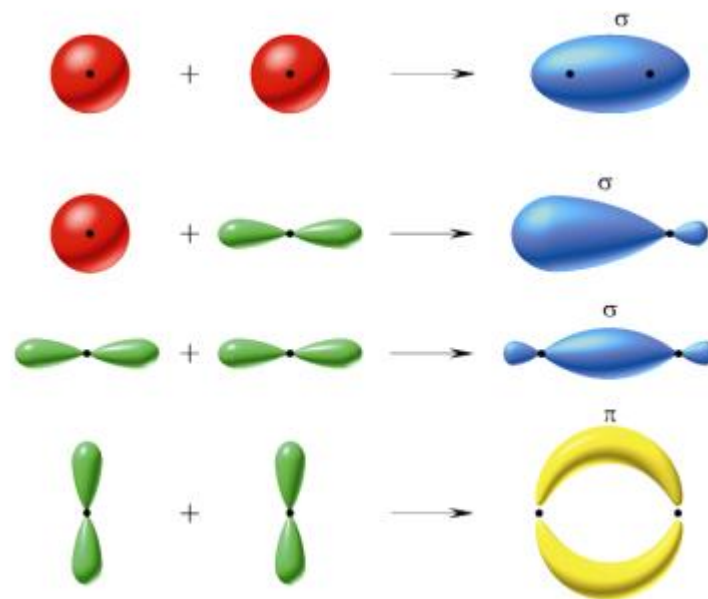
Utworzyłby się układ, w którym ilość elektronów na orbitalu wiążącym i antywiązącym byłaby taka sama. To nie spowodowałoby obniżenia energii układu, ponieważ suma energii orbitalu  $\sigma$  i  $\sigma^*$  nie jest mniejsza od sumy energii orbitali atomowych  $1s^2$ .

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

# Orbitale molekularne

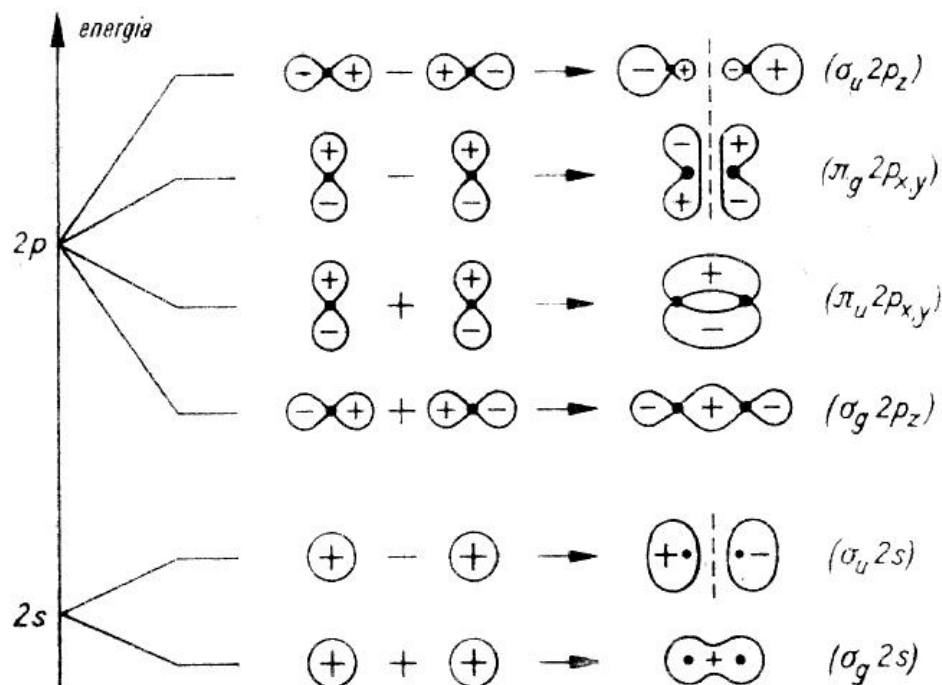
Wiązania chemiczne realizowane za pomocą elektronów orbitali  $p_x$  lub  $p_z$  powstające przez boczne nakładanie się tych orbitali (oś y jest kierunkiem zbliżania się atomów) polegają na utworzeniu się wiążących i antywiążących orbitali cząsteczkowych  $\pi$  i  $\pi^*$ . Z orbitali  $p_x$  dwóch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

Przestrzenny kształt orbitali wiążących :



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

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

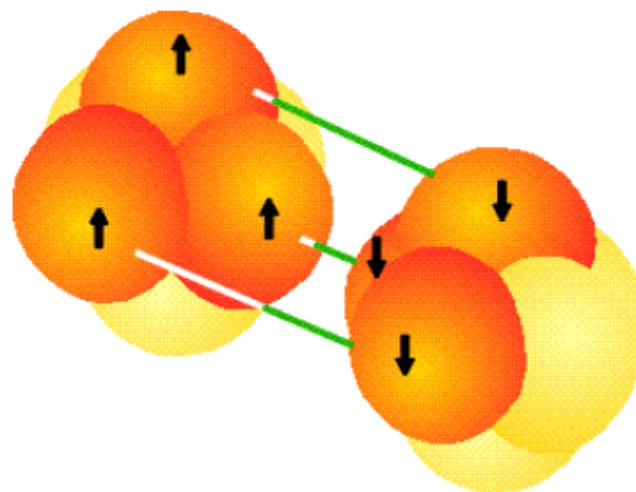
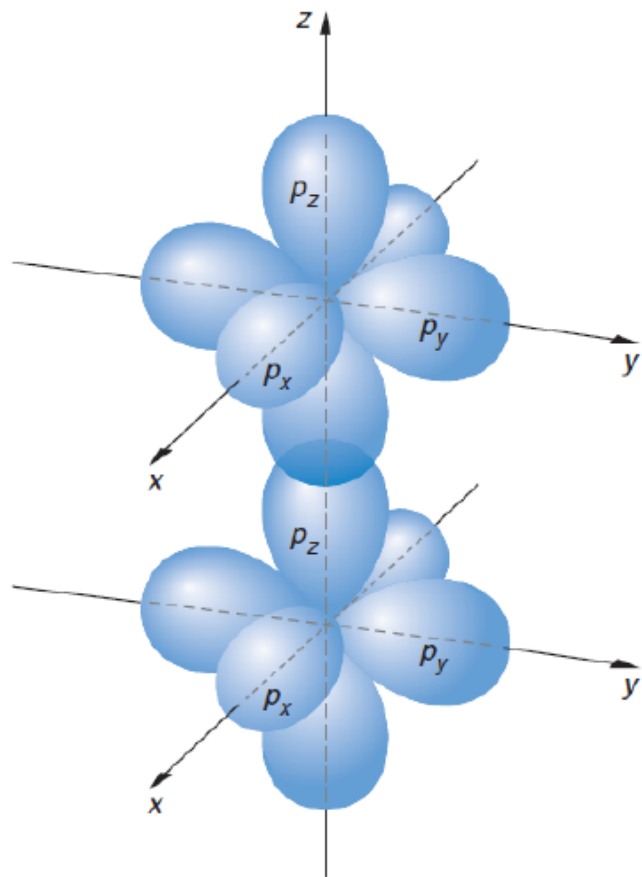


Rys. 5-7. Schematyczne przedstawienie poziomów energii dla kilku orbitali cząsteczkowych

Kolejność zapelniania 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  $\sigma$  i dwu  $\pi$ . 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  $\sigma$  o symetrii osiowej.

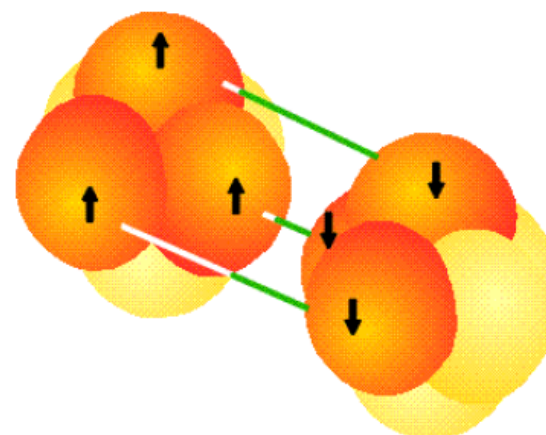
Nałożenie dwu orbitali atomowych p o kierunku prostopadłym do osi cząsteczki tworzy orbital molekularny  $\pi$ .

Wiazanie  $\pi$  jest słabsze od wiązania  $\sigma$ .



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  $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^2(\pi_{2p_z}^*)^2$

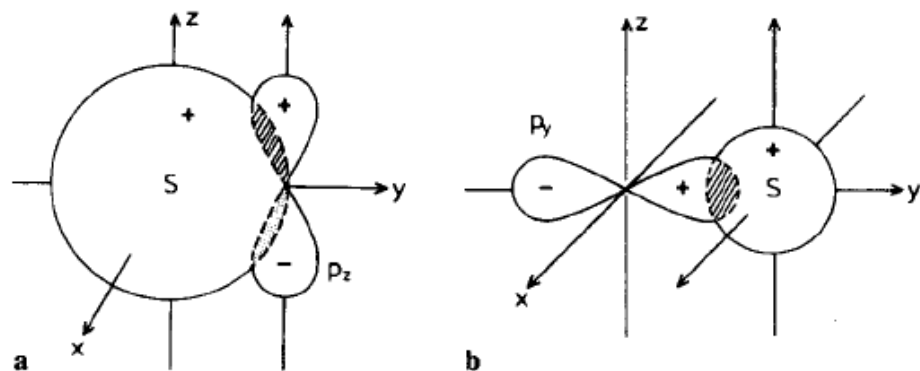


Atom azotu ma 3 elektrony 2p. Wiązanie w cząsteczce azotu  $N_2$  składa się z trzech orbitali wiążących jednego  $\sigma$  i dwu  $\pi$ . Energia wiązania 9,8 eV.

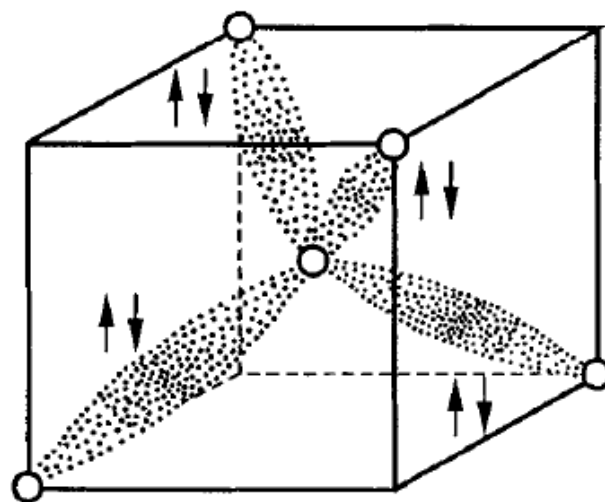
Atom tlenu ma 4 elektrony 2p. Cząsteczka  $O_2$  ma dodatkowo zapełniony jeden orbital antywiązący p – energia wiązania 5,1 eV.

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

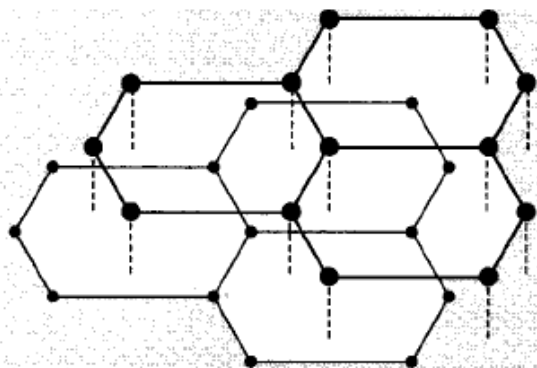
# Kierunkowość wiązań kowalencyjnych



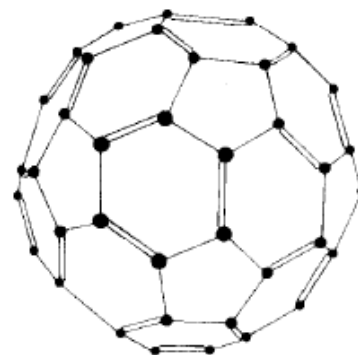
Przekrywanie się orbitali „wodorowych” s i p sąsiednich atomów: a) oddziaływanie znosi się, b) efektywne przekrywanie s i  $p_y$



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  $C_{60}$