

## **XX Molekuły dwuatomowe. Wiązania cząsteczkowe. Hybrydyzacja.**

### **Molekuły dwuatomowe**

Na cząsteczkę możemy spojrzeć jak na stabilną konfigurację grupy jąder i elektronów. Szczegółowe ich ułożenie wyznaczone jest przez siły elektromagnetyczne i prawa mechaniki kwantowej. Takie pojęcie cząsteczki jest naturalnym rozszerzeniem pojęcia atomu. Innym punktem widzenia jest traktowanie cząsteczki jako stabilnej struktury utworzonej przez połączenie dwu lub więcej atomów. W tym podejściu atomy w cząsteczce zachowują swoją tożsamość, podczas gdy w pierwszym podejściu – nie. W ogólności, strukturę i własności cząsteczek najlepiej opisuje kombinacja obu tych podejść. Gdy z dwóch atomów tworzy się cząsteczka, elektrony wewnętrznych powłok każdego z atomów pozostają ściśle związane ze swym jądrem i ich ruch prawie nie jest zakłócony, natomiast najbardziej zewnętrzne, luźno związane elektrony zostają mocno zaburzone, oddziałują na wszystkie cząstki (elektrony i jony) układu. Ich funkcje falowe silnie się zmieniają, gdy atomy zbliżają się do siebie. To właśnie oddziaływanie prowadzi do **wiązania, tj. zmniejszania energii całkowitej, gdy jądra czy jony są blisko siebie**. Oddziaływanie to, odpowiedzialne za występowanie sił międzyatomowych ma naturę elektromagnetyczną.

Utworzona cząsteczka musi być trwalsza niż poszczególne atomy, w przeciwnym bowiem przypadku nie doszłoby do jej powstania. Proces powstawania cząsteczki musi być korzystny energetycznie, czyli musi prowadzić do zmniejszenia energii układu.

W tworzeniu wiązań i związków uczestniczą elektrony zewnętrznej powłoki elektronowej atomu (walencyjne), przy czym cząsteczki powstają jedynie wówczas, gdy w wyniku reakcji każdy atom osiąga trwałą konfigurację elektronową. Najtrwalsze konfiguracje elektronowe mają atomy gazów szlachetnych. Gazy te są zbudowane z cząsteczek jednoatomowych, które nie reagują normalnie z żadnymi innymi atomami. Brak reaktywności oznacza maksymalną trwałość tych atomów; nie mogą one osiągać mniejszej energii przez utworzenie związków.

Atomy mogą osiągać trwałą konfigurację elektronową przez oddawanie, przyłączanie lub uwspólnianie elektronów.

- pierwiastek elektrododatni – pierwiastek elektroujemny (wiązanie jonowe)
- pierwiastek elektroujemny – pierwiastek elektroujemny (wiązanie kowalencyjne)
- pierwiastek elektrododatni – pierwiastek elektrododatni (wiązanie metaliczne)

Trzy podane typy wiązań to: **jonowe**, polegające na całkowitym przejściu jednego lub więcej elektronów z jednego atomu na inny, wiązanie **kowalencyjne**, polegające na uwspólnieniu przez dwa atomy pary elektronów i wiązanie **metaliczne**, w przypadku którego elektrony mogą przemieszczać się swobodnie w całym kryształ.

Rzadko mamy do czynienia z wiązaniami czysto jonowymi, kowalencyjnymi lub metalicznymi. Większość wiązań ma charakter pośredni i wykazuje pewne cechy wszystkich trzech wymienionych typów.

**Wiązanie jonowe.**

Rozpatrzmy tworzenie się cząsteczki NaCl z atomu Na i atomu Cl. By wyrwać elektron z sodu, potrzebna jest energia jonizacji 5.14 eV. Jest to tzw. energia jonizacji  $I_{\text{Na}}=5.14\text{eV}$ . Elektron ten uzupełnia powłokę chloru i powstaje jon  $\text{Cl}^-$ , którego energia jest niższa o 3.71 eV od energii atomu Cl. To z kolei jest tzw. powinowactwo elektronowe – uzyskiwana energia, gdy dodatkowy elektron zostaje związany przez neutralny atom ( $A_{\text{Cl}}=3.71\text{ eV}$ ). Zatem :

$$I_{\text{Na}} - A_{\text{Cl}} = (5.14 - 3.71)\text{eV} = 1.43\text{ eV}$$

Tyle energii trzeba włożyć, aby przenieść elektron z atomu sodu na atom chloru – powstają jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ . Z kolei zysk energii związany z oddziaływaniem jonów, dla odległości będącej sumą promieni jonowych, tworzących cząsteczkę wynosi 4.51 eV.

Ostatecznie, całkowity zysk energii na utworzenie cząsteczki NaCl jest:  $(4.51-1.43)\text{ eV} = 3.08\text{ eV}$ .

Energia potencjalna oddziaływania pomiędzy dwoma jonami wynosi:

$$\phi_{ij} = \pm \frac{ke^2}{r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n}$$

Drugi składnik opisuje odpychanie między dwoma chmurami elektronowymi (jest to człon heurystyczny, zawierający dwa wolne parametry  $n$  i  $B$ ;  $n = 6 \div 10$ )

Zakładając :

$$r_{ij} \equiv r \cdot p_{ij},$$

gdzie

$r$  - odległość pomiędzy najbliższymi sąsiadami

$p_{ij}$  - bezwymiarowa wielkość zależna od typu struktury

Całkowita energia potencjalna:

$$\phi = N \left[ -\frac{ke^2}{r} \sum_{i+j} \frac{\pm 1}{p_{ij}} + \frac{B}{r^n} \sum_{i \neq j} \frac{1}{p_{ij}^n} \right]$$

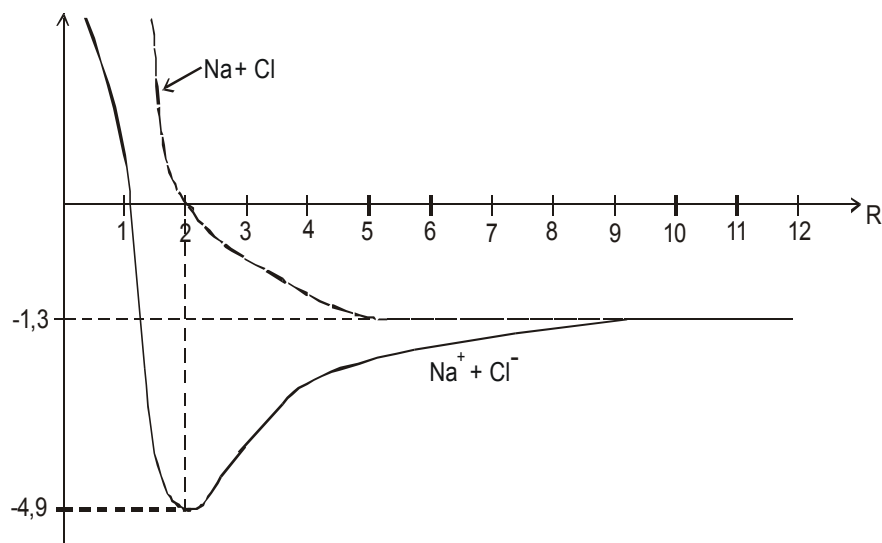
Oznaczamy:

$$A = \sum_{i \neq j} \frac{1}{p_{ij}}$$

jest to tzw. stała Madelunga, która zależy od typu struktury, np.:

NaCl (struktura typu B1, sieć FCC):  $A = 1.748$

CsCl (struktura typu B2, podobna do BCC, ale atom centrujący jest innego typu niż atom w narożu):  
 $A = 1.763$



**Mówi się, że cząsteczka jonowa jest cząsteczką polarną. Wiązanie jonowe nazywa się wiązaniem heteropolarnym.** Nie ma ono wyróżnionego kierunku, ponieważ każdy jon ma wszystkie powłoki zamknięte, co daje symetrię sferyczną. Związki z przewagą wiązania jonowego są w stanie stałym, zbudowane są z kationów i anionów, przyciągających się ze stosunkowo znaczną siłą. Takie kryształy są twarde oraz mają wysokie temperatury topnienia i wrzenia (rosnące ze wzrostem jonowego charakteru wiązania). Rozpuszczają się na ogół dobrze w rozpuszczalnikach polarnych, których głównym przedstawicielem jest woda. W stanie stopionym lub w roztworze przewodzą prąd elektryczny, jony bowiem mogą stosunkowo swobodnie poruszać się w kierunku elektrod. Reakcje z udziałem związków jonowych zachodzą bardzo szybko. Wiązanie jonowe występuje w związkach pierwiastków z pierwszej kolumny tablicy okresowej z pierwiastkami drugiej od końca kolumny (halogenki metali alkalicznych: KCl, LiBr, itp.), podobnie jak w związkach pierwiastków drugiej kolumny z pierwiastkami kolumny trzeciej od końca (tlenki metali ziem alkalicznych, siarczki, itp.).

Typowe energie wiązań na parę jonów dla kryształów jonowych:

Na Cl :	7.95 eV
Na I :	7.10 eV
K Br :	6.92 eV

### **Wiązanie kowalencyjne.**

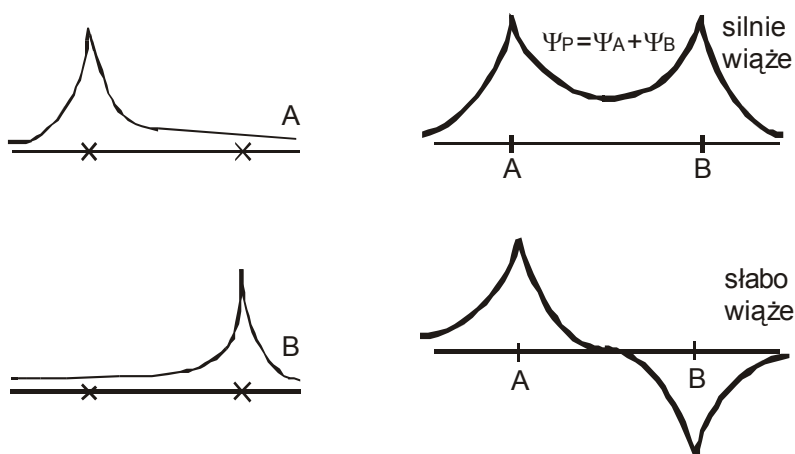
Wiązanie kowalencyjne jest wynikiem uwspólnienia pary elektronowej, przy czym każdy atom dostarcza jeden elektron. **Uwspólniona para elektronów wiązania może jednak pochodzić od jednego tylko atomu – powstaje wówczas tzw. wiązanie koordynacyjne**, mające identyczne

właściwości jak normalne wiązanie kowalencyjne. Mogą powstawać także tzw. wiązania podwójne lub potrójne przez uwspólnienie 4 lub 6 elektronów.

Rozpatrzmy teraz tworzenie się cząsteczki  $H_2$ .

Fakt, że cząsteczka  $H_2$  istnieje tłumaczy się w mechanice kwantowej zachowaniem się elektronowych funkcji własnych opisujących rozkład ładunku w układzie, gdy dwa atomy wodoru zbliżamy do siebie. Wynikający stąd rozkład ładunku prowadzi do przyciągania elektrostatycznego, ale rozkład ładunku jest taki, że nie sposób wyróżnić, który elektron należy do którego atomu, oba elektrony są jednocześnie wspólne dla obu atomów.

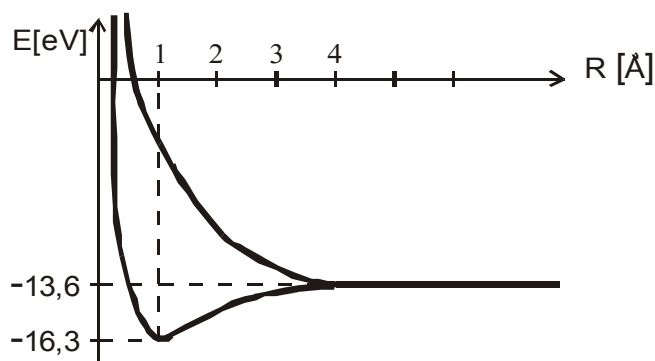
Najlepiej można zrozumieć wiązanie kowalencyjne rozpatrując najpierw prostszy przypadek  $H_2^+$ , zjonizowanej cząsteczki wodoru. Energia potencjalna elektronu jest symetryczna względem płaszczyzny prostopadłej do odcinka łączącego oba jądra i przechodzącej przez jego środek, gdyż potencjał jest sumą dwóch takich samych potencjałów kulombowskich scentrowanych na końcach tego odcinka. Ponieważ dla tego potencjału ruch elektronu w stanie związanym będzie miał tę samą symetrię, gęstości prawdopodobieństwa stanów związanych elektronu  $\Psi\Psi^*$  będą miały takie same wartości w dwóch przeciwległych punktach, położonych w takiej samej odległości po obu stronach płaszczyzny symetrii potencjału. Ale żeby tak było, to każda funkcja  $\Psi$  musi mieć albo dokładnie takie same wartości w tych dwóch punktach albo w jednym punkcie mieć wartość dokładnie przeciwną niż w drugim punkcie. A więc funkcje własne muszą być albo parzyste albo nieparzyste ze względu na odbicie w tej płaszczyźnie.



Ponieważ elektron o gęstości prawdopodobieństwa  $\Psi^* \Psi$  dla nieparzystej funkcji własnej nie może znaleźć się w środku cząsteczki, w pewnym stopniu unika on więc obszaru centralnego. Lecz całka z  $|\Psi^* \Psi|$  po całej przestrzeni równa jest jeden i skoro wielkość ta jest stosunkowo mała w obszarze pomiędzy jądrami, to musi być odpowiednio duża na zewnątrz, poza jądrami. W tych obszarach zewnętrznych potencjał jest jednak najslabiej wiążący, a więc elektron taki jest stosunkowo słabo związany.

Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu, którego zachowanie opisane jest gęstością prawdopodobieństwa dla parzystej funkcji własnej, jest stosunkowo duże w obszarze o najsilniej

wiążącym potencjale, tzn. w obszarze rozciągającym się od jednego jądra przez środek cząsteczki do drugiego jądra. A więc elektron taki jest stosunkowo silnie związany.



Rysunek przedstawia sumę energii elektronu i energii odpychania kulombowskiego jąder dla dwóch najniższych stanów energetycznych cząsteczki  $H_2^+$  w funkcji odległości  $R$  między jądrami. Dla bardzo dużych  $R$ , elektron przyłączy się do jednego lub drugiego jądra w najniższym stanie energetycznym atomu wodoru. Energia odpychania będzie zaniedbywalna i energia całego układu będzie miała  $-13.6$  eV. Dla stanu kwantowego o parzystej funkcji własnej, gdy  $R$  się zmniejsza, energia początkowo maleje. Powodem tego jest fakt, że przy zbliżaniu jądra do elektronu znajdującego się już w pobliżu innego jądra, ujemna energia oddziaływania elektronu ze zbliżającym jądrem rośnie co do wartości bezwzględnej szybciej niż dodatnia energia oddziaływania obu jąder (dopóki odległość między jądrami nie jest zbyt mała, elektron w stanie o parzystej funkcji własnej dąży do pozostawania pomiędzy nimi i jego odległość od każdej z jąder jest mniejsza niż odległość dzieląca jądra). Gdy odległość między jądrami będzie dalej zmniejszać się, energia układu przejdzie przez minimum i zacznie gwałtownie wzrastać. Dzieje się tak dlatego, że energia wiązania elektronu, nawet gdy jądra są bardzo blisko siebie, nie może przyjąć wartości bardziej ujemnej od  $-2^2 \cdot 13.6$  eV =  $-54.4$  eV, tj. od energii stanu podstawowego zjonizowanego atomu helu, podczas gdy energia odpychania jąder wzrasta bez ograniczeń, jeśli odległość między jądrami maleje od zera. W przypadku parzystej funkcji własnej cząsteczka  $H_2^+$  jest trwale związana wiązaniem kowalencyjnym. W równowadze  $R \approx 1.1$  Å – jest to odległość, dla której występuje minimum energii o głębokości około 2.7 eV.

Dodajmy teraz drugi elektron. W związku z całkowitym nakładaniem się przestrzennych funkcji falowych nierozróżnialnych elektronów w  $H_2$ , przypisanie danego elektronu do danego atomu w cząsteczce jest zupełnie niemożliwe. Zamiast tego mówimy o dwóch elektronach, które są odpowiedzialne za wiązanie utrzymujące razem atomy w cząsteczce, że są one w cząsteczce, czy w samym wiązaniu, wspólne. Na tym polega więc koncepcja pary wspólnych elektronów o „antyrównoległych” spinach, które tworzą wiązanie kowalencyjne.

Wiązanie kowalencyjne mogą tworzyć najwyżej dwa elektrony. Mówimy, że elektron jednego atomu tworzy parę z elektronem z drugiego atomu. W odróżnieniu od wiązania jonowego, wiązanie kowalencyjne ma wyróżniony kierunek.

Rozkład ładunku par elektronów w wiązaniu kowalencyjnym jest symetryczny względem środka cząsteczki. Ponieważ w cząsteczkach zawierających dwie nieidentyczne jądra wiązanie może być częściowo jonowe nawet jeśli zasadniczo jest kowalencyjne, więc tylko takie cząsteczki jak  $O_2$  i  $N_2$  są ściśle homopolarne.

Związki z przewagą wiązania kowalencyjnego (**homeopolarnego**) są w stanie stałym, zbudowane z cząsteczek, które słabo na siebie oddziałują. Ich kryształy wykazują niewielką odporność na działanie czynników mechanicznych, a temperatury przejść fazowych są niskie. Rozpuszczają się w rozpuszczalnikach niepolarnych (benzen, tetrachlorek węgla,...), a wyjątkowo w polarnych. Stopione lub rozpuszczone nie przewodzą prądu elektrycznego. Związki kowalencyjne reagują zwykle wolno, gdyż warunkiem zajścia reakcji jest często konieczność rozerwania wiązania.

### **Hybrydyzacja.**

**W celu prostego opisanie cząsteczki i jej symetrii wprowadza się pojęcie orbitali zhybrydyzowanych.** Orbitale zhybrydyzowane to nowy typ orbitali atomowych. **Otrzymuje się je przez zmieszanie, czyli hybrydyzację orbitali różnego typu TEGO SAMEGO ATOMU.** Istota zagadnienia sprowadza się do tego, że w atomie wieloelektronowym lub w cząsteczce sens fizyczny ma tylko rozkład gęstości ładunku wszystkich elektronów, natomiast podział tego ładunku na poszczególne elektrony jest w pewnym stopniu dowolny.

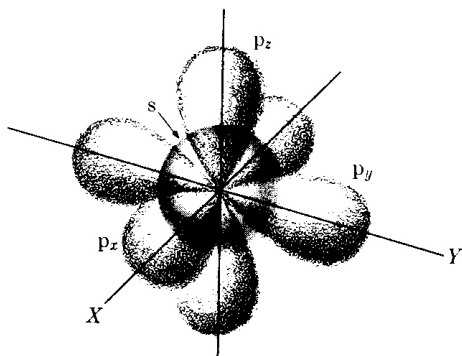
Orbitale zhybrydyzowane mają inny kształt niż orbitale typu s lub p. Orbital zhybrydyzowany skoncentrowany jest głównie po jednej stronie jądra atomowego i dzięki temu ma on silniejsze własności kierunkowe niż orbital typu s lub p.

Mogą być różne typy hybrydyzacji. Najczęściej stosujemy orbitale zhybrydyzowane utworzone z orbitali s i p. Ogólnie można powiedzieć, że im większy jest udział orbitalu s w orbitalach zhybrydyzowanych, tym większe są kąty między nimi:

sp – hybrydyzacja diagonalna  $180^\circ$

sp<sup>2</sup> – hybrydyzacja trygonalna  $120^\circ$

sp<sup>3</sup> – hybrydyzacja tetraedyczna  $109^\circ 28'$



Rys. 1. Funkcje falowe typu s i p w atomie.

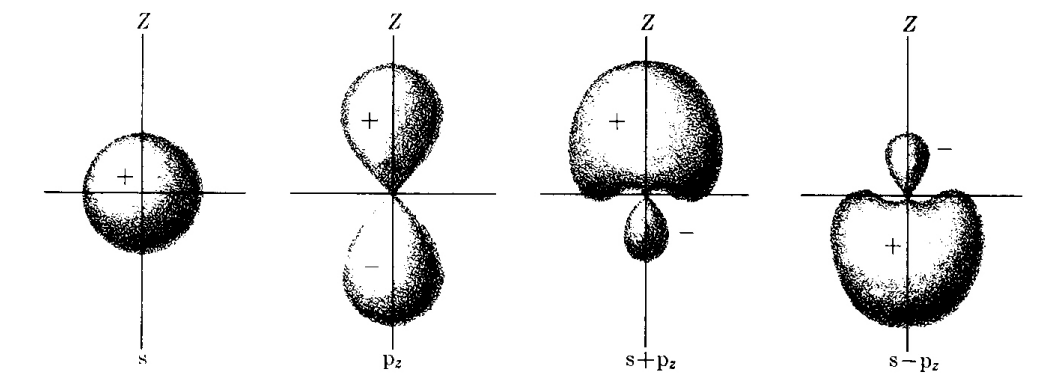


Fig. 2. Funkcje falowe powstające w wyniku hybrydyzacji  $sp$ .

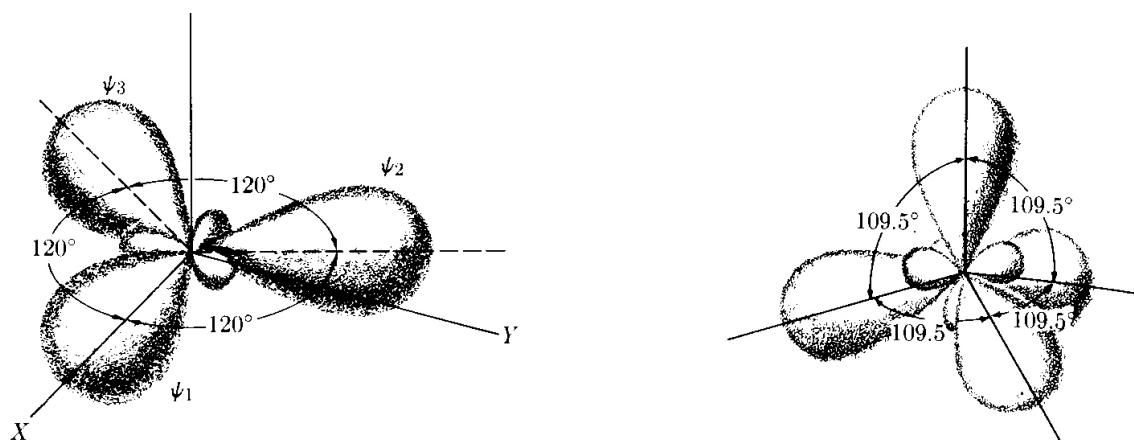


Fig. 3. Funkcje falowe powstające w wyniku hybrydyzacji  $sp^2$  (lewy rysunek) oraz  $sp^3$  (prawy rysunek).

Rozpatrzmy to zagadnienie na konkretnym przykładzie: cząsteczki fluorku berylu  $\text{BeF}_2$ . Centralnym atomem tej cząsteczki jest beryl w stanie podstawowym  $1s^2 2s^2 \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ . Taki atom nie ma niesparowanych elektronów, więc nie może tworzyć wiązań kowalencyjnych. Wynika z tego, że w cząsteczce beryl jest w stanie wzbudzonym  $\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$ . Dwa występujące elektrony mogą utworzyć dwa wiązania kowalencyjne. Zgodnie z teorią odpychania się par elektronowych (VSEPR: Sidgwicka – Powella) można oczekiwać, że cząsteczka będzie liniowa. Jeżeli jednak powstaje jedno wiązanie przez orbital  $s$  i jedno przez  $p$  ich siła powinna być różna, a kierunek przypadkowy. W rzeczywistości oba wiązania są jednakowo silne, a cząsteczka jest liniowa. Koncepcja hybrydyzacji stanowi użyteczną i dogodną metodę przewidywania kształtu cząstki. Należy zauważyć, że chociaż jest bardzo przydatna, gdy chodzi o przewidywanie i opis tego kształtu, nie tłumaczy przyczyny jego powstawania. Decydujący jest tu fakt, że opisującemu kształt konkretnemu rozwiązaniu równania falowego odpowiada najkorzystniejsza energia tworzenia. Połączenie orbitali  $s$  i  $p$  daje dwa orbitale zhybrydyzowane o jednakowym kształcie i energii. Połączenie jednego orbitalu  $s$  i jednego orbitalu  $p$  nosi nazwę hybrydyzacji  $sp$  i powstające orbitale zhybrydyzowane  $sp$ , mające jedną część większą niż druga, są skierowane przeciwnie. Umożliwia to bardziej efektywne przenikanie się orbitali, a ponieważ odległość między dwiema parami elektronowymi jest możliwie maksymalna, a ich odpychanie minimalne, orbitale  $sp$  tworzą wiązania silniejsze od tych, które mogłyby powstać z udziałem orbitali  $s$  lub  $p$ .

**Wszystkie wiązania powstające w wyniku czołowego nakładania się orbitali nazywa się wiązaniami  $\sigma$** . W przypadku wiązań podwójnych lub potrójnych występuje boczne nakładanie się orbitali z utworzeniem wiązań  $\pi$ . Wiazania  $\pi$  powstają z orbitali niezhybrydizowanych; wszystkie pozostałe orbitale zewnętrznej powłoki elektronowej są zhybrydizowane.

### **Wiązanie metaliczne**

Funkcje falowe elektronów walencyjnych są rozległe w porównaniu z odległościami między atomami. Np. dla niklu funkcja 4s ma istotną amplitudę nawet w połowie odległości do trzecich najbliższych sąsiadów i dlatego wielu sąsiadów uczestniczy w wiązaniu.

Wiązanie ma pewne podobieństwo do wiązania kowalencyjnego. Ze względu na „rozmazanie” elektronów walencyjnych po całym kryształ, wiązanie nie ma wyróżnionego kierunku jak w kryształach kowalencyjnych. O strukturze krystalicznej metali w głównej mierze decyduje wypełnienie przestrzeni.

W metalach przejściowych elektrony  $d$  tworzą rodzaj kowalencyjnej ramy i dają główny wkład do energii wiązania.

### **Wiązanie wodorowe**

Gdy wodor bierze udział w wiązaniu z silnie elektroujemnym atomem, np. tlenem, pojedynczy elektron jest prawie w pełni przeniesiony na ten drugi atom. Tak powstały proton może przyciągać drugi ujemnie naładowany atom. W ten sposób atom wodoru jest podwójnie skoordynowany w wiązaniu wodorowym. Energia wiązania jest rzędu 0,1 eV na wiązanie.

Wiazania wodorowe są odpowiedzialne za połączenie dwóch łańcuchów w podwójną helisę cząsteczki DNA (grają podstawową rolę w mechanizmach genetycznej reprodukcji).

Woda: każdy atom tlenu w wodzie jest otoczony czterema dalszymi atomami tlenu w konfiguracji tetraedrycznej (wiązanie poprzez atomy wodoru). Wiazanie wodorowe występujące w fazie ciekłej odpowiedzialne jest za anomalną rozszerzalność wody (do 4° C)

### **Wiązanie van der Waalsa**

- występuje zawsze, ale jest znaczące tylko w przypadku gdy inne typy wiązań nie są możliwe,
- źródłem wiązania są fluktuacje ładunku w atomach związane z ruchem zerowym,
- fluktuacja ładunku wytwarza pole elektryczne  $\epsilon \propto \frac{p_1}{r^3}$  co z kolei indukuje moment

$$\text{dipolowy } p_2 \propto \frac{p_1}{r^3}.$$



Energia oddziaływania  $\propto \varepsilon \cdot p_2$ , co daje potencjał oddziaływania van der Waalsa  
zmieniający się jak  $\frac{1}{r^6}$