

Wykład 37

Wiązania chemiczne cząstek

Wiązanie jonowe

Cząsteczką (molekułą) nazywamy najmniejszą cząstkę danej substancji, która ma podstawowe własności chemiczne substancji. Cząsteczkami *jonowymi (heteropolarnymi)* nazywamy cząsteczki, które powstają w wyniku przekształcenia się oddziałujących atomów we wzajemnie przyciągające się jony o przeciwnych ładunkach elektrycznych. Taki typ wiązania atomów w cząstkach jonowych nosi nazwę *wiązania jonowego (heteropolarnego)*.

Wiązanie kowalencyjne

Cząsteczkami (molekułami) *atomowymi (homopolarnymi)* nazywamy cząsteczki, powstające na skutek wiązania chemicznego obojętnych atomów. Wiązanie chemiczne w tych cząstkach nosi nazwę *wiązania kowalencyjnego*. Najprostszą cząstką z wiązaniem kowalencyjnym jest molekula wodoru (H_2), która składa się z dwóch atomów wodoru.

Rozważmy dwa atomy wodoru, w przypadku dużych odległości między atomami. Oznaczmy przez $\psi_{1s}(I)$ funkcję falową elektronu jednego z atomów, a przez $\psi_{1s}(II)$ - funkcję falową elektronu drugiego z atomów wodoru. Gdy zaczniemy powoli zbliżać do siebie dwa obojętne atomy wodoru, to przy odległości między atomami rzędu promienia Bohra $r \cong a_0$ funkcji falowe $\psi_{1s}(I)$ i $\psi_{1s}(II)$ zaczną się przekrywać. Na tym stadium elektron z jednego atomu wodoru może przyjść na drugi atom i zostać tam związany. Zachodzi jakby wymiana elektronami, dzięki czemu realizuje się wiązanie obu składających się na molekułę atomów.

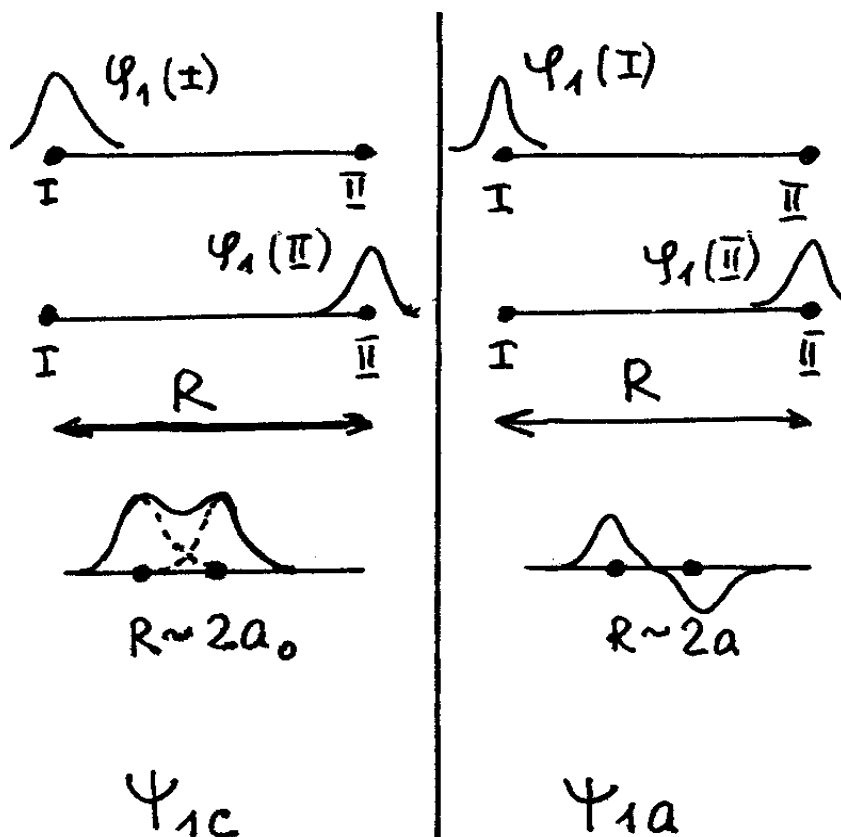
Z punktu widzenia matematycznego możliwość przejścia elektronu z jednego atomu na drugi oznacza, że funkcja falowa elektronu staje się superpozycją funkcji falowych $\psi_{1s}(I)$ i $\psi_{1s}(II)$:

$$\psi_1 = c_1\psi_{1s}(I) + c_2\psi_{1s}(II) . \quad (37.1)$$

Współczynniki c_1 i c_2 muszą spełniać warunek $|c_1|^2 = |c_2|^2 = 1/2$, a zatem istnieją dwie funkcje falowe postaci (37.1)

$$\psi_{1c} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(I) + \psi_{1s}(II)] , \quad (37.2)$$

$$\psi_{1a} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(I) - \psi_{1s}(II)] . \quad (37.3)$$



Dla funkcji ψ_{1c} , jak widać z rysunku przedstawionego wyżej, prawdopodobieństwo znalezienia elektronu między jądrami atomów wodoru jest znacznie większa niż poza tym obszarem. Powstaje nadmiar ładunku ujemnego między protonami (jądrami atomów wodoru) i właśnie dzięki temu zachodzi "przyciąganie" dodatnie naładowanych protonów. W stanie

równowagi siła wiązania kowalencyjnego kompensuje siłę odpychania Coulomba dwóch protonów.

Dla funkcji ψ_{1a} prawdopodobieństwo znalezienia elektronu między jądrami atomów wodoru jest znacznie mniejsze niż poza tym obszarem. W tym przypadku wiązanie chemiczne między dwoma atomami wodoru nie powstaje.

A zatem w molekułe wodoru H_2 funkcją falową elektronu jest funkcją (37.2). Zgodnie z regułą Paulego tą samą orbital molekularną (37.2) może również zajmować drugi elektron cząsteczki H_2 , jeżeli tylko ten drugi elektron będzie miał spin zorientowany przeciwnie do spinu pierwszego elektronu. Więc w molekułe wodoru H_2 spiny dwóch elektronów są sparowane, a ponieważ dla stanu $1s$ orbitalna liczba kwantowa $l=0$ wnioskujemy, że molekuła wodoru nie posiada momentu magnetycznego, czyli jest diamagnetyczną cząstką.

Podobne kowalencyjne wiązanie powstaje w molekułe Li_2 . Jednak w odróżnieniu od molekuły wodoru wiązanie kowalencyjne w cząsteczce Li_2 tworzą zewnętrzne, walencyjne $2s$ elektrony atomów litu.

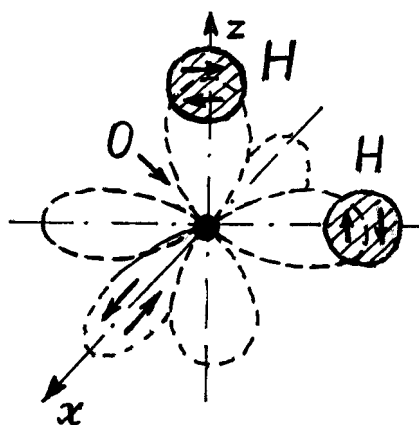
Zasada kierunkowości wiązania

Zgodnie z tą zasadą przy tworzeniu wiązania chemicznego atomy rozmieszczają się w przestrzeni w taki sposób aby przekrywanie powłok elektronowych atomów było maksymalnym. Zastosowanie tej zasady daje możliwość w sposób prosty znaleźć budowę przestrzenną molekuł.

Rozważmy molekułę wody H_2O , która jest zbudowana z atomu tlenu (konfiguracja elektronowa - $1s^2 2s^2 2p^4$) i dwóch atomów wodoru (konfiguracja atomu wodoru - $1s^1$).

m_l	1	0	-1
m_s	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow

Podstawowy stan atomu tlenu, zgodnie z regułami Hunda jest stanem 3P_2 ($L=1, S=1, J=2$). Na jednej z $2p$ - orbitali znajdują się dwa sparowane elektrony tlenu i ta orbital nie może tworzyć wiązania chemicznego (zgodnie z zasadą Paulego na tej orbitali nie może znajdować się trzeci elektron).



Każda z dwóch pozostałych $2p$ orbitali zawierają jeden elektron atomu tlenu i właśnie orbitali $2p_z$ i $2p_y$ tworzą wiązania kowalencyjne z dwoma atomami wodoru. Zgodnie z zasadą kierunkowości wiązania atomy wodoru rozmieszczają się w przestrzeni w taki sposób, że tworzą kąt $\angle HOH = 90^\circ$. Z doświadczeń wynika, że $\angle HOH = 104^\circ$. Ta różnica jest związana z odpychaniem dodatnie naładowanych protonów.

Jako jeszcze jeden przykład zastosowania zasady kierunkowości wiązania rozważmy molekułę amoniaku NH_3 , która jest zbudowana z atomu azotu (konfiguracja elektronowa - $1s^2 2s^2 2p^3$) i trzech atomów wodoru (konfiguracja atomu wodoru - $1s^1$).

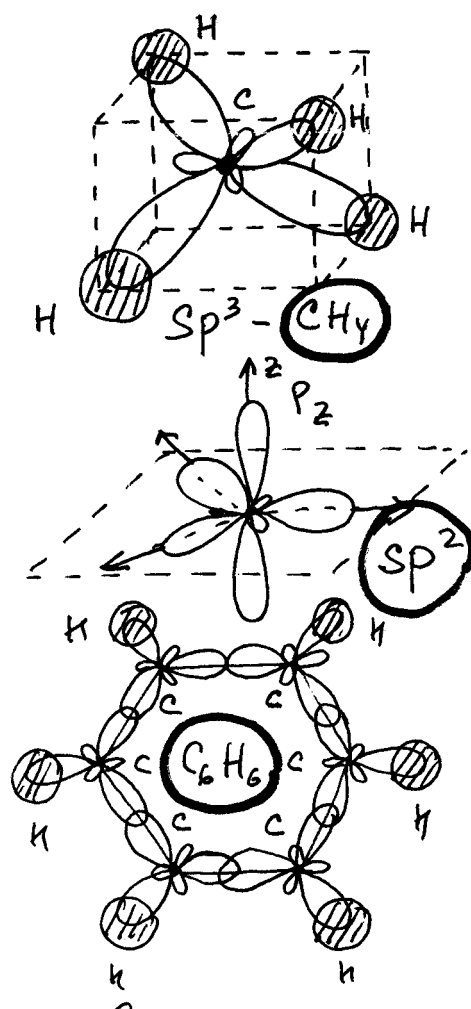
m_l	1	0	-1
m_s	↑	↑	↑

Podstawowy stan atomu azotu, zgodnie z regułami Hunda jest stanem $^4S_{3/2}$ ($L = 0, S = 3/2, J = 3/2$). Na każdej z trzech $2p$ - orbitali atomu azotu znajdują się po jednym elektronu a zatem atomy wodoru rozmieszczają się w przestrzeni w taki sposób, że tworzą piramidalną cząsteczkę amoniaku z kątami $\angle HOH = 90^\circ$. Z doświadczeń wynika, że $\angle HOH = 107^\circ$. Ta różnica jest związana, tak samo jak w molekułe wody, z odpychaniem dodatnie naładowanych protonów.

Hybrydyzacja

Zastosowanie zasady kierunkowości wiązania do rozważania budowy cząsteczek zawierających atom węgla nie daje możliwości wytłumaczyć budowy takich cząsteczek jak CH_3 i CH_4 . Istotnie atom węgla ma konfigurację elektronową - $1s^2 2s^2 2p^2$.

m_l	1	0	-1
m_s	↑	↑	



Podstawowy stan atomu węgla, zgodnie z regułami Hunda jest stanem 3P_0 ($L=1, S=1, J=0$). A zatem atom węgla musi być tylko dwuwartościowym. Nasuwa się wtedy pytania, jak mogą powstać cząsteczki CH_3 i CH_4 ? Odpowiedź na to pytanie jest związana ze zjawiskiem, które nazywa się *hybrydyzacją*. Okazuje się, że atom węgla wchodzący na przykład w skład cząsteczki CH_4 tworzy z trzech $2p$ i jednej $2s$ orbitali cztery równoważne tak zwane sp^3 hybrydy i na każdej z tych hybryd znajduje się po jednym elektronu. W taki sposób atom węgla staje się czterowartościowym i może tworzyć cztery chemicznych wiązania.

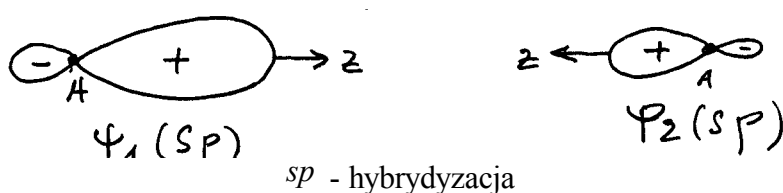
Zjawisko hybrydyzacji zilustrujemy na przykładzie sp hybryd. Te hybrydy powstają z jednej $2p$ orbitali i jednej $2s$ orbitali:

$$\psi_1(sp) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} + \psi_{2p}) , \quad \psi_2(sp) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} - \psi_{2p}) .$$

Chmury elektronowe odpowiadające hybrydom sp są pokazane na rysunku niżej. Widać, że hybrydy mają kształty hantli i posiadają jawnie wyrażoną kierunkowość.

Przy hybrydyzacji jednej $2s$ oraz dwóch $2p$ orbitali otrzymujemy trzy równoważne sp^2 hybrydy. Właśnie przekrywanie sp^2 hybryd powoduje, że molekula benzenu C_6H_6 ma kształt sześciokątnego pierścienia. Orbitali $2p_z$ atomów węgla są prostopadłe do płaszczyzny pierścienia.

Przekrywanie tych orbitali też daje wkład w energię wiązania cząsteczki benzenu.



W przypadku sp^3 hybrydyzacji orbitali tworzące wiązania są zbudowane z trzech orbitali $2p$ i jednej orbitali $2s$:

$$\psi_1(sp^3) = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) ,$$

$$\psi_2(sp^3) = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) ,$$

$$\psi_3(sp^3) = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) ,$$

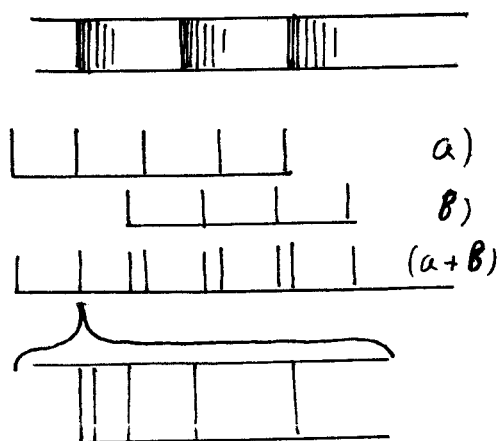
$$\psi_4(sp^3) = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z),$$

gdzie $s = -\psi_{200}$; $p_x = (\psi_{211} + \psi_{21-1})/\sqrt{2}$; $p_y = (\psi_{211} - \psi_{21-1})/\sqrt{2}$; $p_z = \psi_{210}$.

Hybrydy $\psi_1(sp^3) \div \psi_4(sp^3)$ są skierowane ku wierzchołkom tetraedru. Wskutek tego hybrydyzację sp^3 czasami nazywają *hybrydyzacją tetraedryczną*.

Widma molekuł

Widma molekularne, w odróżnieniu od widm atomowych, składają się z szerokich pasm. Z tego względu widma cząsteczkowe nazywamy *widmami pasmowymi*. Analiza widm molekularnych wykazała, że składają się oni z kilku grup pasm. Odległości między pasmami w każdej z grup pasm prawie stałe. Przy zastosowaniu spektrometrów o dużej zdolności rozdzielczej okazuje się każde pasmo jest utworzone z leżących blisko siebie linii widmowych.



Różnica między widmami molekularnymi i atomowymi związana jest z tym, że w molekułach oprócz ruchu elektronów dookoła dodatnio naładowanych jąder możliwe są dodatkowe ruchy, które nie mogą istnieć w atomach. Są to:

- drgania jąder atomów tworzących molekułę około swoich położenia równowagowych w cząsteczce;
- rotacja molekuły jako całości.

A zatem energia cząsteczki składa się z energii ruchu elektronów E_{el} , z energii ruchu oscylacyjnego jąder molekuly, wokół ich położeń równowagi E_{osc} oraz z energii ruchu obrotowego cząsteczki jako całości E_{rot} :

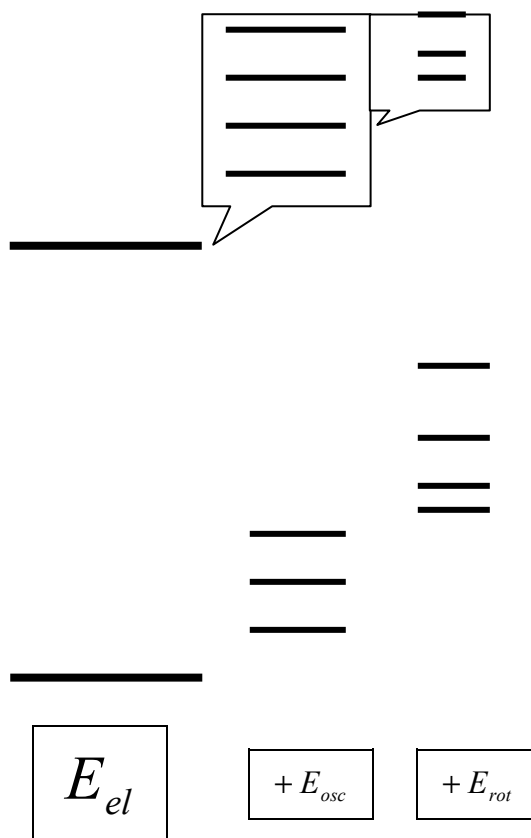
$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot} . \quad (37.4)$$

Max Born i J.R.Oppenheimer udowodnili po raz pierwszy, że stosunki między sobą różnych składników we wzorze (37.4) są równe

$$E_{el} : E_{osc} : E_{rot} \approx 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M} , \quad (37.5)$$

gdzie m jest masą elektronu, a M jest masą jądra.

Zakładając, iż $m/M \approx 10^{-6}$ ze wzoru (37.5) otrzymujemy



$$E_{el} : E_{osc} : E_{rot} \approx 1 : 10^{-3} : 10^{-6} . \quad (37.6)$$

Tak duża różnica energii poszczególnych ruchów cząsteczki daje możliwość rozważać każdy z tych ruchów niezależnie od pozostałych. Przybliżenie to nazywa się *adiabatycznym* przybliżeniem (albo przybliżeniem *Borna-Oppenheimera*).

Zgodnie z (37.4) częstość fotonu ν emitowanego przez molekułę określa wzór

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\Delta E_{el}}{h} + \frac{\Delta E_{osc}}{h} + \frac{\Delta E_{rot}}{h}, \quad (37.7)$$

gdzie ΔE_{el} jest zmianą energii elektronowej cząsteczki; ΔE_{osc} - zmiana energii oscylacyjnej molekuły; ΔE_{rot} określa zmiany energii rotacyjnej cząsteczki.

Zgodnie z przybliżeniem adiabaticznym (37.6) $\Delta E_{el} \gg \Delta E_{osc} \gg \Delta E_{rot}$. A zatem właśnie pojawianie się gęsto leżących linii, tworzących pasma w różnych zakresach widma jest związane z faktem, że $\Delta E_{el} \gg \Delta E_{osc} \gg \Delta E_{rot}$.

Widma rotacyjne

Z kursu mechaniki klasycznej wiemy, że energia kinetyczna cząsteczki wykonującej ruch obrotowy dookoła swej osi symetrii z prędkością kątową ω wynosi

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I}, \quad (37.8)$$

gdzie I - moment bezwładności cząstki; $L = I\omega$ - moment pędu cząsteczki.

W mechanice kwantowej moment pędu jest wielkością kwantowaną i

$$L = \hbar \sqrt{J(J+1)}, \quad (37.9)$$

gdzie $J = 0, 1, 2, \dots$ nosi nazwę *rotacyjnej liczby kwantowej*.

Biorąc pod uwagę (37.9) ze wzoru (37.8) otrzymujemy następujący wzór na energię rotacyjną cząsteczki

$$E_{rot} = B \cdot J(J+1), \quad (37.10)$$

gdzie $B = \hbar^2 / 2I$ nazywa się *stałą rotacyjną*.

Przejście cząsteczki z jednego poziomu rotacyjnego (37.10) na inny powoduje pojawienie się linii widmowych *widma rotacyjnego* w zakresie długości fal $0.1 \div 1$ mm (zakres dalekiej podczerwieni). Reguły wyboru dla przejść rotacyjnych mają postać

$$\Delta J = \pm 1 , \quad (37.11)$$

a zatem częstości przejść widma rotacyjnego wynoszą

$$\nu_{(J+1) \rightarrow J} = \frac{E_{J+1} - E_J}{h} = \frac{B}{h} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \frac{2B}{h} (J+1) , \quad (37.12)$$

$$\nu_{J \rightarrow (J-1)} = \frac{E_J - E_{J-1}}{h} = \frac{B}{h} [J(J+1) - (J-1)J] = \frac{2B}{h} J . \quad (37.13)$$

Ze wzorów (37.12) i (37.13) wynika, że widmo rotacyjne zawiera szereg równoodległych od siebie o $2B/h$ linii.

Widma oscylacyjne i oscylacyjne rotacyjne

W przybliżeniu harmonicznym, czyli w przypadku małych drgań dwuatomowej molekuly, energię oscylacyjną molekuly określa wzór na energię oscylatora harmonicznego:

$$E_{osc} = h\nu_0 \left(k + \frac{1}{2}\right) , \quad (37.14)$$

gdzie $k = 0, 1, 2, \dots$ nazywa się *oscylacyjną liczbą kwantową*; a $\omega_0^2 = (2\pi\nu_0)^2 = \gamma/\mu$ (γ - stała sprężysta molekuly; μ - masa zredukowana molekuly).

Przejścia cząsteczki pomiędzy poziomami oscylacyjnymi tworzą *widmo oscylacyjne* w zakresie długości fali od jednego do kilkudziesięciu mikrometrów (podczerwony zakres widma). Reguły wyboru dla przejść oscylacyjnych mają postać

$$\Delta k = \pm 1 , \quad (37.15)$$

a zatem częstości przejść widma rotacyjnego wynoszą

$$\nu_{(k+1) \rightarrow k} = \frac{E_{k+1} - E_k}{h} = \nu_0 [(k+1) - k] = \nu_0 . \quad (37.16)$$

Ze wzoru (37.16) wynika, że widmo oscylacyjne zawiera jedną linię o częstości ν_0 .

W rzeczywistości przy zmianie stanów oscylacyjnych cząsteczki mogą zmieniać się też jej stany rotacyjne. Powstaje tak zwane *widmo oscylacyjne-rotacyjne*, które składa się z grupy blisko leżących linii. Częstości tych linii znajdziemy ze wzoru (37.7), uwzględniając wzory (37.10) i (37.14) i biorąc pod uwagę fakt, że przy przejściach oscylacyjnie-rotacyjnych stan elektronowy cząsteczki nie zmienia się ($\Delta E_{el} = 0$)

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\Delta E}{h} = \frac{\Delta E_{el}}{h} + \frac{\Delta E_{osc}}{h} + \frac{\Delta E_{rot}}{h} = \\ &= \nu_0 \Delta k + \frac{B}{h} [J'(J'+1) - J(J+1)] \end{aligned} \quad (37.17)$$

Zgodnie z regułami wyboru ($\Delta k = \pm 1$, $\Delta J = \pm 1$) oscylacyjno-rotacyjne widmo dzieli się na dwie tzw. *gałęzie*:

P – gałąź ($\Delta J = J' - J = -1$)

$$\nu_P = \nu_0 + \frac{B}{h} [(J-1)J - J(J+1)] = \nu_0 - \frac{2B}{h} J, \quad (37.18)$$

R – gałąź ($\Delta J = J' - J = +1$)

$$\nu_R = \nu_0 + \frac{B}{h} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \nu_0 + \frac{2B}{h} J. \quad (37.19)$$

Ze wzorów (37.18) i (37.19) widać, że odstęp między sąsiednimi liniami w każdej z dwóch gałęzi wynosi $2BJ/h$.

Widma elektronowo - oscylacyjno - rotacyjne

Widmo elektronowo - oscylacyjno - rotacyjne cząsteczek powstaje wtedy, gdy ze zmianą stanu elektronowego cząstki zmieniają się stany oscylacyjne i rotacyjne, co razem dają bardzo złożoną strukturę pasm. Widmo to obserwuje się w zakresie widzialnym i w ultrafiolecie. Częstości linii widma elektronowo - oscylacyjno - rotacyjnego znajdziemy ze wzoru (37.7), uwzględniając wzory (37.10) i (37.14)

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\Delta E}{h} = \frac{\Delta E_{el}}{h} + \frac{\Delta E_{osc}}{h} + \frac{\Delta E_{rot}}{h} = \\ &= \nu_{el} + [\nu_0'(k' + \frac{1}{2}) - \nu_0(k + \frac{1}{2})] + \\ &\quad + \frac{B'}{h} J'(J'+1) - \frac{B}{h} J(J+1). \end{aligned} \quad (37.20)$$

Tu $\nu_{el} = \Delta E_{el} / h$; ν_0' i B' są odpowiednio częstość drgań molekuly i stała rotacyjna w stanie wzbudzonym cząsteczki; ν_0 i B są częstością i stałą rotacyjną molekuly w stanie podstawowym.

W przypadku przejść elektronowo - oscylacyjno - rotacyjnych zmiany liczby oscylacyjnej $\Delta k = k' - k$ mogą być dowolne. Przejścia z określonego poziomu oscylacyjnego ($k = const$) na wszystkie poziomy oscylacyjne wzbudzone tworzą tzw. *serię poprzeczną*. Dla tej serii, jak widać ze wzoru (37.20)

$$\nu_{pop} = \nu_{el} + \nu_0' \left(k' + \frac{1}{2} \right) + \frac{B'}{h} J' (J' + 1) - \frac{B}{h} J (J + 1) - const \quad , \quad (37.21)$$

gdzie $const = \nu_0 (k + 1/2)$.

Przejścia do określonego poziomu oscylacyjnego ($k' = const$) ze wszystkich poziomów oscylacyjnych nie wzbudzonych tworzą tzw. *serię podłużną*. Dla tej serii, jak widać ze wzoru (37.20)

$$\nu_{pod} = \nu_{el} - \nu_0 \left(k + \frac{1}{2} \right) + \frac{B'}{h} J' (J' + 1) - \frac{B}{h} J (J + 1) + const \quad , \quad (37.22)$$

gdzie $const = \nu_0' (k' + 1/2)$.

Zgodnie z regułami wyboru na liczbę rotacyjną J

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad , \quad (37.23)$$

rotacyjna struktura każdego z elektronowo - oscylacyjnego pasma zawiera trzy gałęzi:

$$P - \text{gałąź} (\Delta J = J' - J = -1)$$

$$\nu_P = \nu_{el} + \nu_{osc} - \frac{1}{h} [(B' + B)J - (B' - B)J^2] \quad , \quad (37.24)$$

$$R - \text{gałąź} (\Delta J = J' - J = +1)$$

$$v_R = v_0 + v_{osc} + \frac{1}{h}[(B' + B)J + (B' - B)J^2] , \quad (37.25)$$

Q-galqz ($\Delta J = J' - J = 0$)

$$v_Q = v_0 + v_{osc} + \frac{1}{h}(B' - B)J(J+1) . \quad (37.26)$$

Tu $v_{osc} = v'_0(k' + 1/2) - v_0(k + 1/2)$.