

Wiązania chemiczne

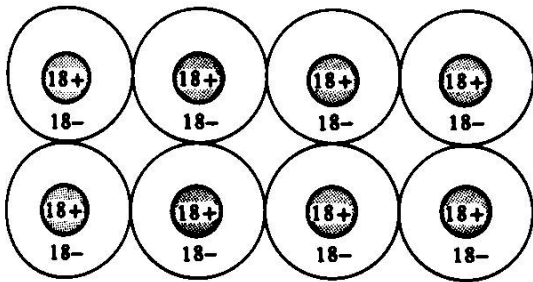
Związek klasyfikacji ciał krystalicznych z charakterem wiązań atomowych

5 typów wiązań

- wodorowe A - H - A,
- jonowe (np. KCl)
- molekularne (pomiędzy atomami gazów szlachetnych i małymi molekułami)
- kowalencyjne (półprzewodniki, izolatory)
- metaliczne (metale)

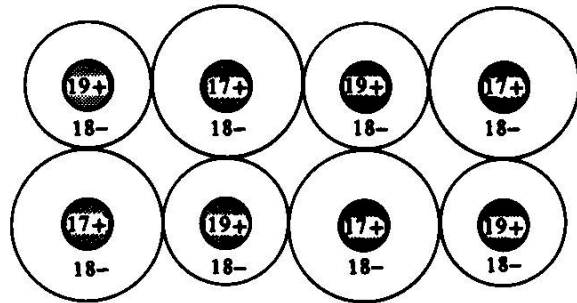
charakterystyka

(Argon)

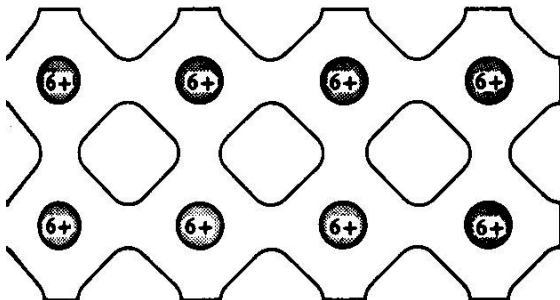


(a) Molecular

(KCl – chlorek potasu)

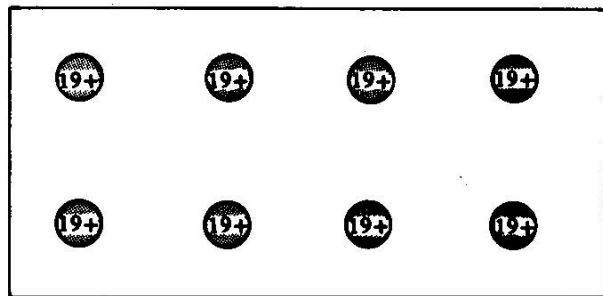


(b) Ionic



(c) Covalent

(diament, grafit)

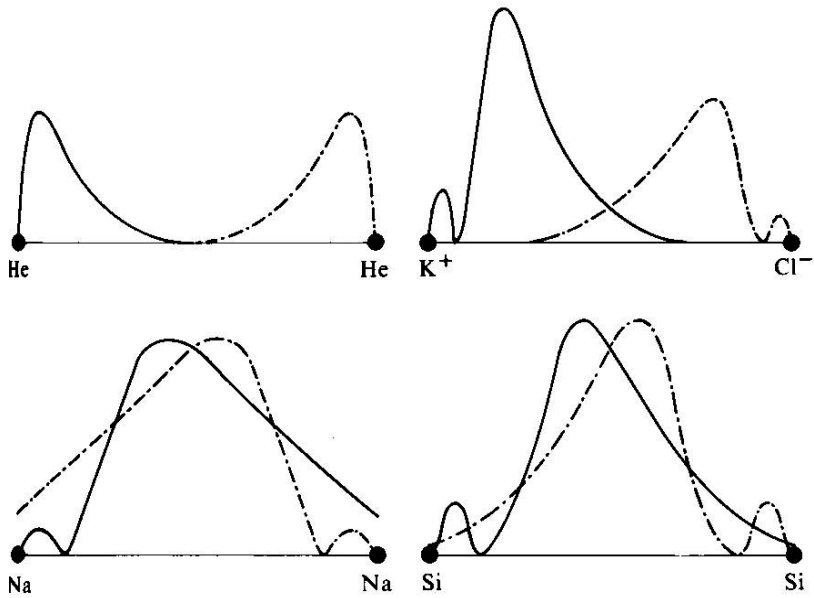


(d) Metallic

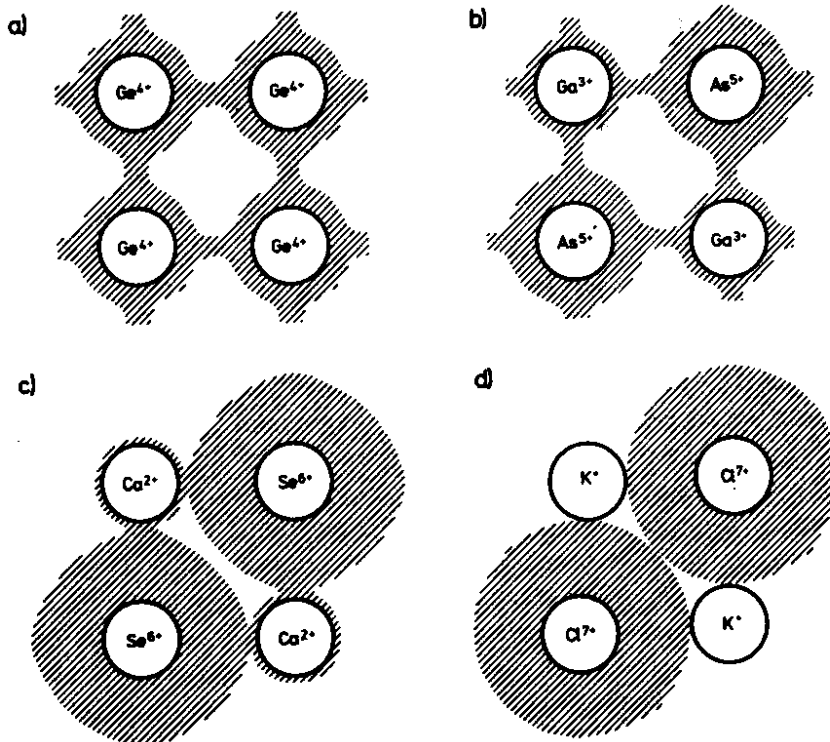
(K - potas)

podstawowe różnice:

dystribucja ładunku elektronowego w obszarze między jonami
gęstości elektronowe walencyjnych „orbitali atomowych” w molekuale



typy pośrednie



liczba koordynacyjna -
- liczba najbliższych sąsiadów

sieć blendy cynkowej	4
sieć regularna	6
bcc	8
fcc	12
hcp	12
(2D) grafit	3

energia jonizacji – energia potrzebna do 1-krotnej jonizacji atomu (oderwanie jednego elektronu)

powinowactwo elektronowe – energia uzyskana w wyniku utworzenia jonu ujemnego atomu

(energia jonizacji jonu A^- = - powinowactwo atomu A)

wiązanie molekularne

- wszystkie gazy szlachetne (wyj. He) tworzą w niskich temperaturach kryształy molekularne w strukturze FCC (FCC jest str. regularną ciasno upakowaną) ale też kryształy zbudowane z molekuł

konfiguracje – zamknięto-powłokowe
 średni moment dipolowy = 0
 duże energie jonizacji

siły van der Waals'a - *oddziaływanie fluktuujących dipoli*
 (np. fluktuacje od drgających molekuł)

chwilowy moment dipolowy p_1 – pole $E \sim p_1/d^3$ w odległości d indukuje w sąsiednim atomie moment dipolowy p_2

$$p_2 = \alpha E \approx \alpha p_1 / d^3$$

α - polaryzowalność (atomu 2)

energia oddziaływania momentu indukowanego p_2 z polem E jest

$$U = -\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E} \approx -p_1 p_2 / d^3 \approx \alpha p_1^2 / d^6$$

pomimo, że uśrednione w czasie p_1 znika ($= 0$),
to uśrednione p_1^2 - nie znika

polaryzacja dotyczy zmiany rozkładu „chmury ładunku elektronowego”

Oddziaływanie van der Waalsa jest oddziaływaniem **przyciągającym**, na dużych odległościach, więc potencjał tego oddziaływania można w ogólności zapisać jako

$$U(d) = -A/d^6$$

Na małych odległościach dochodzić będzie do „przekrywania się” chmur – ładunków elektronowych obu atomów; pomimo że podukłady są elektrycznie obojętne to „przekrywanie” będzie źródłem oddziaływania **odpychającego** – ze względu na zasadę Pauliego;

można pokazać z pierwszych zasad (obliczenia kwantowo-mechaniczne), że ma ono charakter $\sim B/d^{12}$

w rezultacie całkowity potencjał oddziaływania dwóch atomów ma postać

$$U(d) = -A/d^6 + B/d^{12}$$

i nazywa się potencjałem Lenarda-Jonesa,

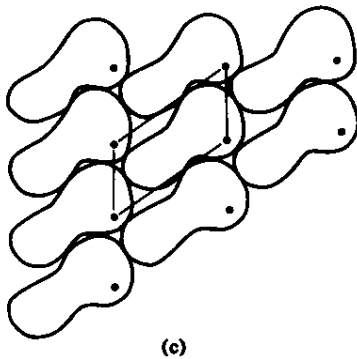
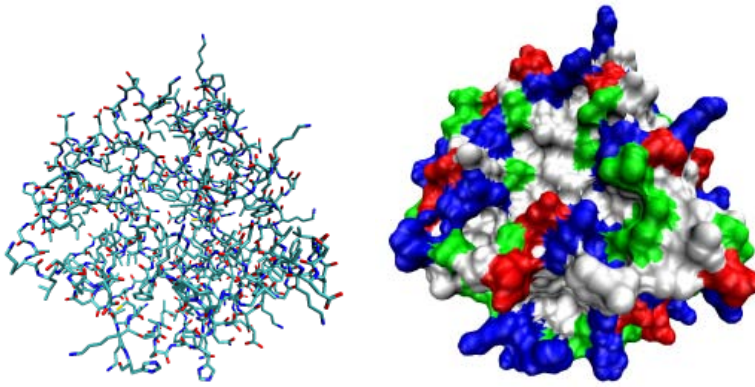
odległość równowagowa - $U = U_{kul}$
promienie van der Waals'a są rzędu 0.2 nm

kryształy molekularne

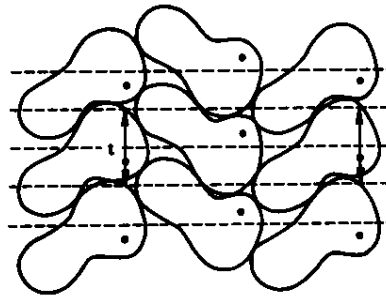
- molekuly (na ogół w zamkniętopowłokowych stanach podstawowych) w węzłach sieci Bravais

np. faza krystaliczna CO, N₂, Cl₂, O₂ ...
silne wiązanie kowalencyjne pomiędzy atomami w cząsteczce +
słabe wiązanie van der Waalsa pomiędzy molekułami

większe molekuly, białka,

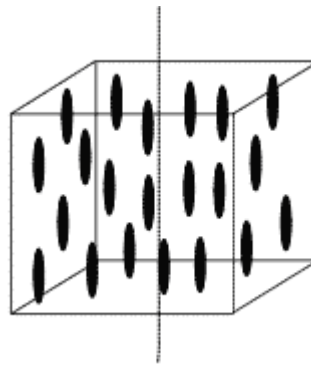
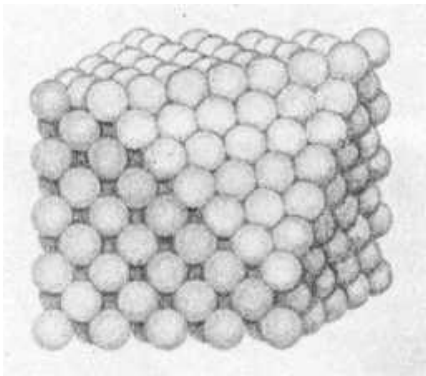


(c)



(d)

**pakowanie na ogół fcc (duża liczba koordynacyjna)
(pakowanie typu „kul bilardowych”)**



niska temperatura topnienia

- jeśli molekuly są ~„sferyczne” to w fazie przed topnieniem –
przejście fazowe – zachowana symetria translacja
 - nie jest zachowane uporządkowanie orientacyjne
- jeśli molekuly mają kształty „wydłużone”
ciekłe kryształy – zachowują uporządkowanie orientacyjne
 - tracą uporządkowanie translacyjne

Kryształy jonowe

- molekula dwu-atomowa z wiązaniem jonowym
np. NaF (fluorek sodu)



(pamiętajmy, że energii jonizacji trzeba dostarczyć a przyłączając elektron do atomu i tworząc jon – zyskujemy energię)



ale jony oddziałują kulombowsko:

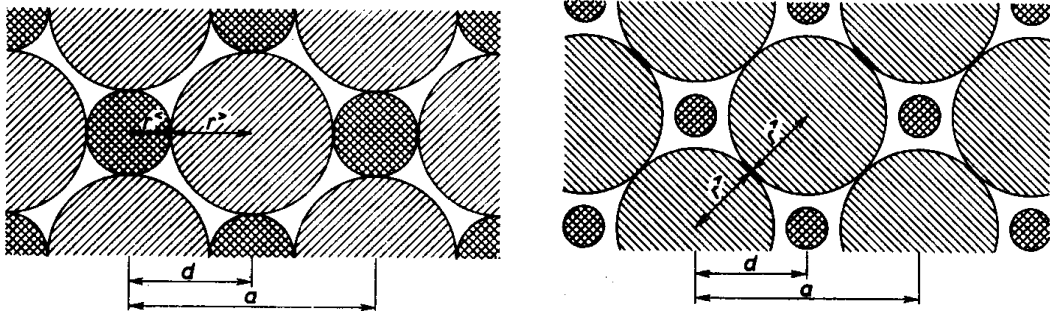
doświadczalnie: $d = 0.23 \text{ nm} \Rightarrow E_{\text{kul}} = -e/d = -6.2 \text{ eV}$

zatem utworzenie kryształu jonowego jest energetycznie korzystne

suma tych energii $1.74 - 6.2 = -4.46 \text{ eV}$,
jej wartość bezwzględna nazywa się **energiją kohezji** i jest niczym innym jak różnicą pomiędzy sumą energii swobodnych atomów a energią atomów związanych w kryształ (na jedno wiązanie).

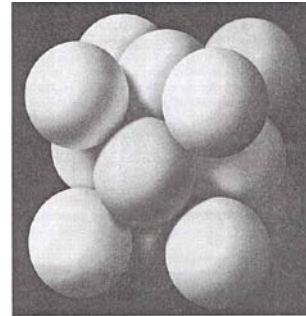
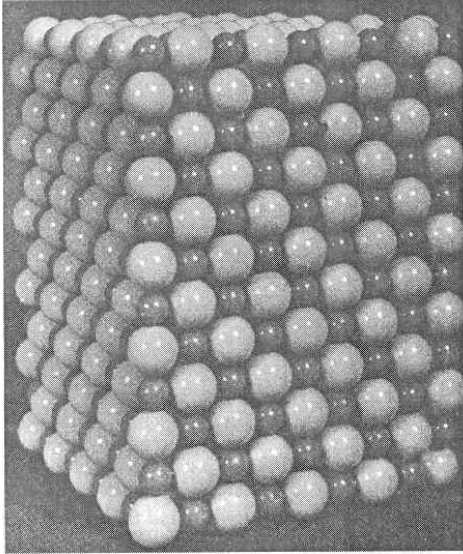
koncepcja *promieni jonowych*

model: kryształ jonowy tworzy się jako sieć naładowanych „twardych kul” o określonych promieniach



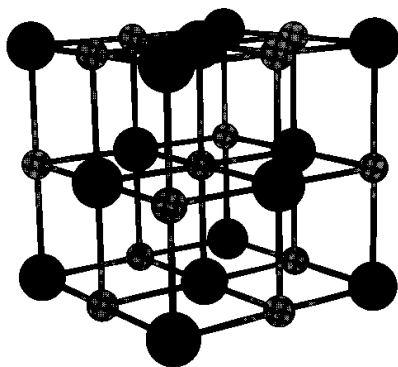
najczęściej ciasne upakowanie

NaCl – różne promienie kul

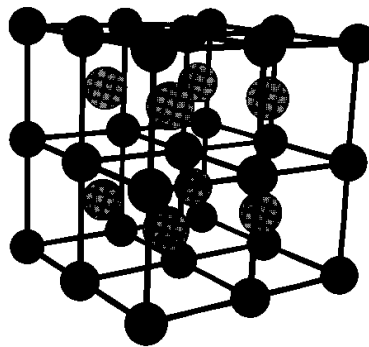


model:

C.Kittel, WFCS



NaCl - 2 x fcc



CsCl - 2 x sieć regularna

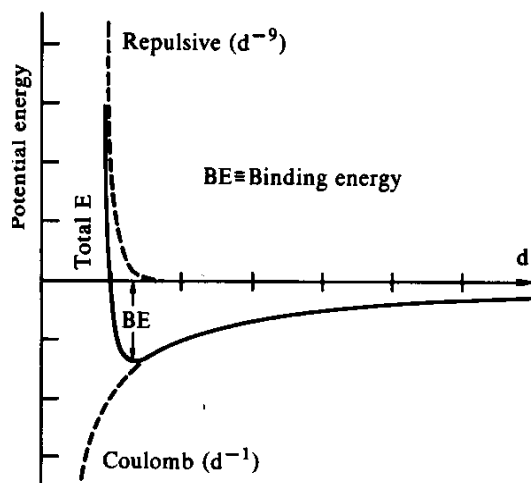
w ogólności możemy mieć transfer $n > 1$ elektronów i jony o ładunkach $Z > e$, np. $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$

energia oddziaływania 2 jonów o ładunkach Z_1 i Z_2

$$U(r) = \left(Z_1 Z_2 e^2 / r \right) + (b / r^n)$$

$n \gg 1$, (II) – krótkozasięgowe odpychanie (odpychanie Pauliego)

(to nie są „czyste jony” ale jądra atomowe „ubrane” w chmury elektronów)



też część półprzewodników z wiązaniami kowalencyjno-jonowymi o przewodze jonowej (ZnS)

- na ogół nie-metale

wiązanie kowalencyjne

to wiązania (orbitale molekularne) tworzone z orbitali zhybrydowanych

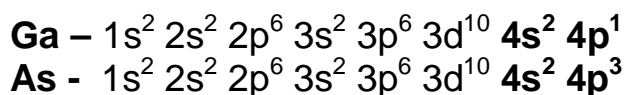
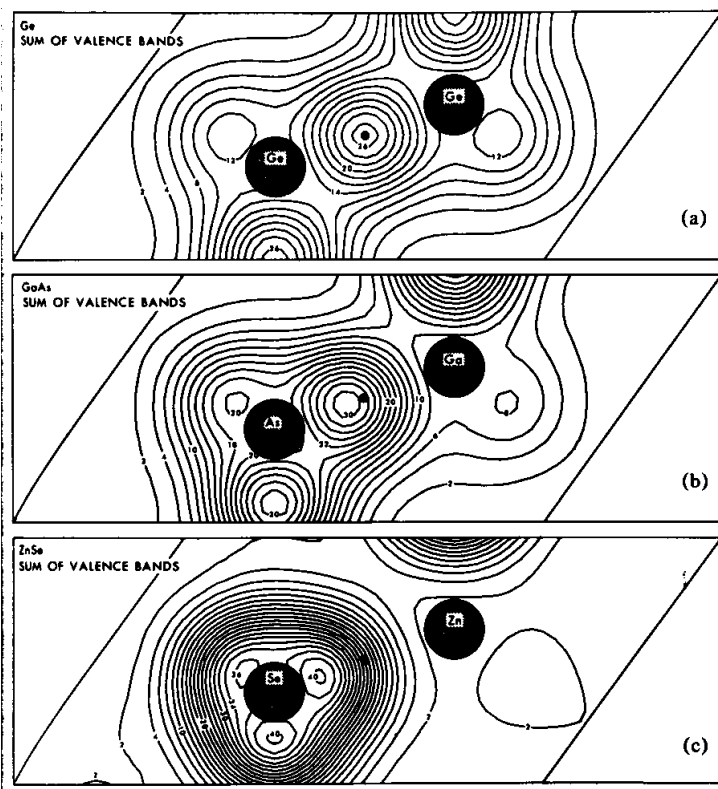
hybrydyzacja orbitali atomowych to tylko „język” – model chemii kwantowej pozwalający jakościowo i bez zaawansowanych obliczeń pokazać - wyjaśnić „konieczność” tworzenia się molekuł i sieci krystalicznych;

„bardziej rzeczywiste” rozkłady gęstości elektronowej dostajemy wykonując zaawansowane obliczenia (na ogół wariacyjne) w dużych bazach funkcyjnych

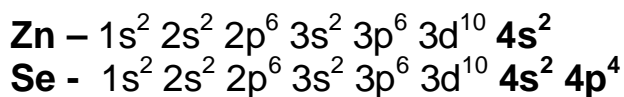
od wiązania kowalencyjnego do jonowego

C, Ge, Si – $1s^2 2s^2 \dots ns^2 np^2$

4 elektrony na powłoce „n” obsadzą 4 orbitale zhybrydowane tworzące wiązanie molekularne – czysto kowalencyjne



wiązanie molekularne tworzy się z orbitali zhybrydowanych sp^3 w oby atomach, ale galowi „brakuje” elektronu żeby obsadzić wszystkie swoje cztery orbitale sp^3 , natomiast arsen ma o jeden za dużo – efekt - jeden elektron z arsenu przesunie się w kierunku galu, zatem gal staje się w sieci słabym anionem a arsen słabym kationem wiązanie będzie miało charakter „kowalencyjno-jonowy”



tutaj aż dwa elektrony z selenu „przesuną” się w kierunku cynku i wiązanie otrzyma charakter „jonowo-kowalencyjny”