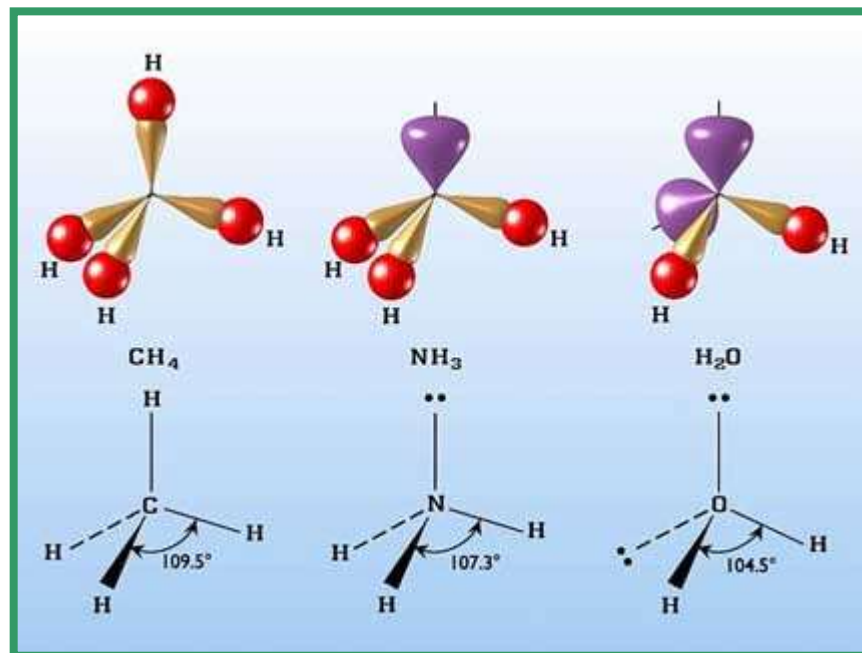


TEORIA WIĄZAŃ WALENCYJNYCH (VB)



Metoda (teoria) wiązań walencyjnych (VB)

*teoria VSEPR (ang. Valence Shell Electron Pair Repulsion),
tj. odpychanie się par elektronów powłoki walencyjnej*
teoria Sidgwicka i Powella (1940 r.)
teoria Gillespiego i Nyholma

- ◆ kształt cząsteczki związany jest z liczbą par elektronów na powłoce walencyjnej atomu centralnego,
- ◆ obsadzone przez pary elektronów orbitale odpychają się,
- ◆ można przewidzieć rozmieszczenie orbitali wokół atomu centralnego a tym samym możliwe jest określenie kształtu cząsteczki i kątów między wiązaniami,

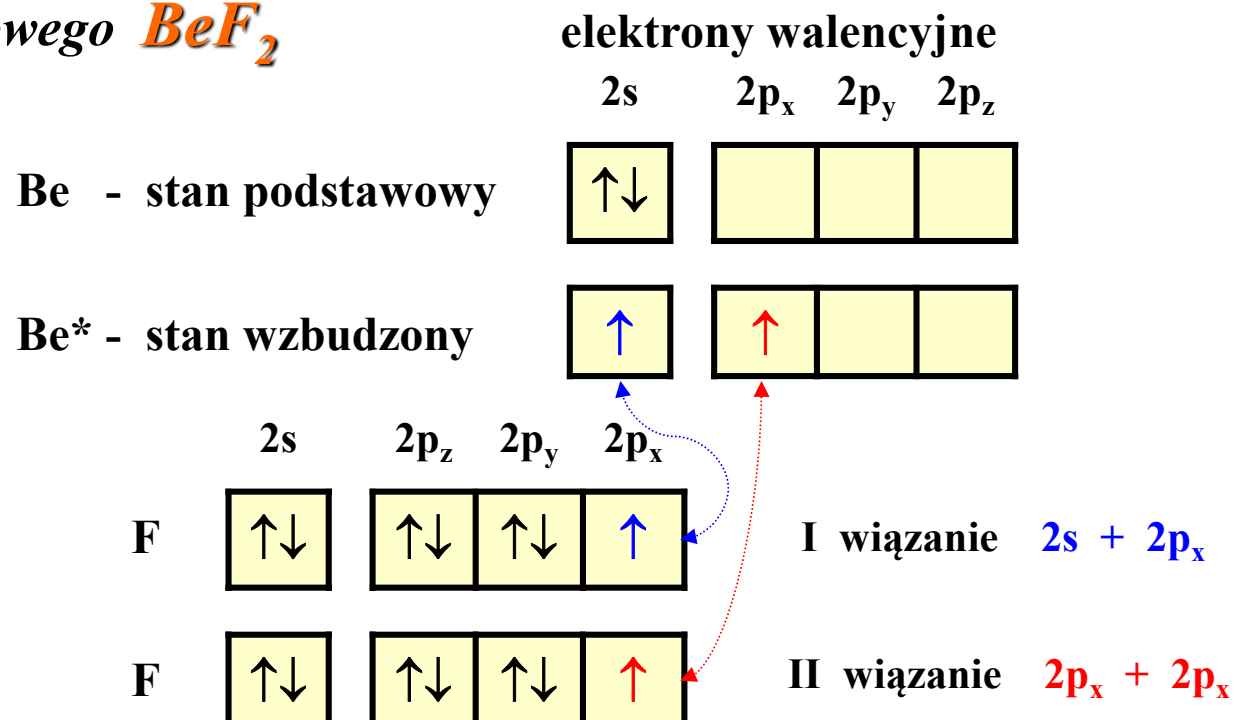
Dogodną i użyteczną metodę przewidywania kształtu cząsteczki stanowi koncepcja **hybrydyzacji**.

HYBRYDYZACJA - wymieszanie funkcji falowych, tworzenie orbitali mieszanych z orbitali atomowych mających najczęściej tę samą główną liczbę kwantową lecz różne wartości pobocznej liczby kwantowej.

- ◆ **Hybrydyzacja nie jest rzeczywistym zjawiskiem fizycznym występującym w cząsteczce, lecz jedynie formalnym zabiegiem matematycznym umożliwiającym wygodny opis wiązań chemicznych i struktury elektronowej cząsteczek.**
- ◆ **Nowe orbitale, których charakterystyki są kombinacją orbitali atomowych (początkowych) nazywane są orbitalami hybrydyzowanymi lub hybrydami.**
- ◆ **Liczba hybryd, tzn. orbitali zhybrydyzowanych jest zawsze równa liczbie orbitali użytych do hybrydyzacji.**

Hybrydyzacja - dlaczego ?

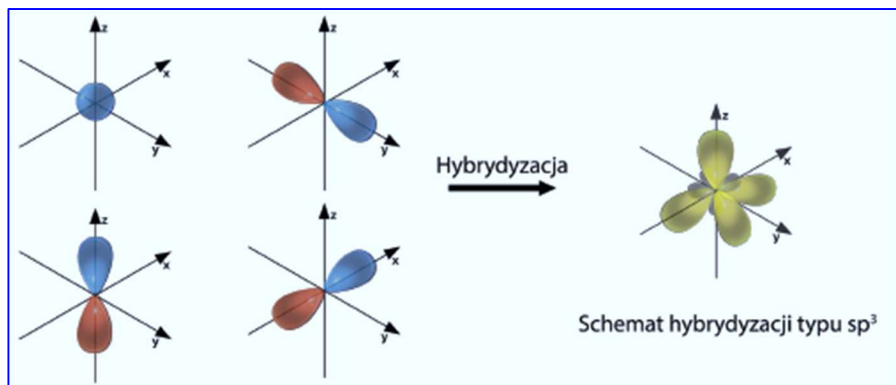
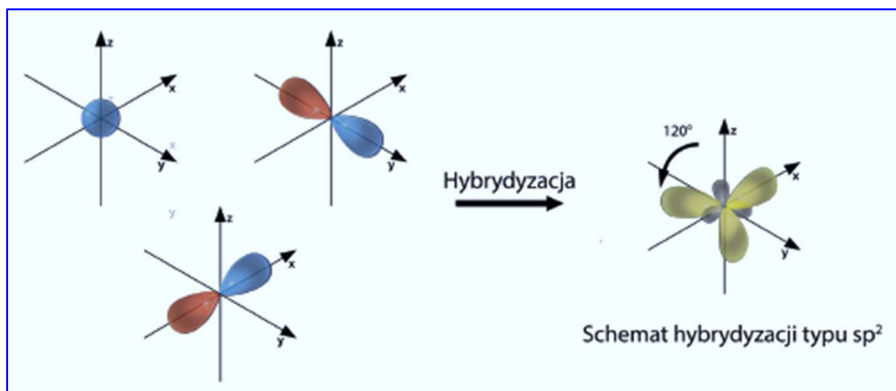
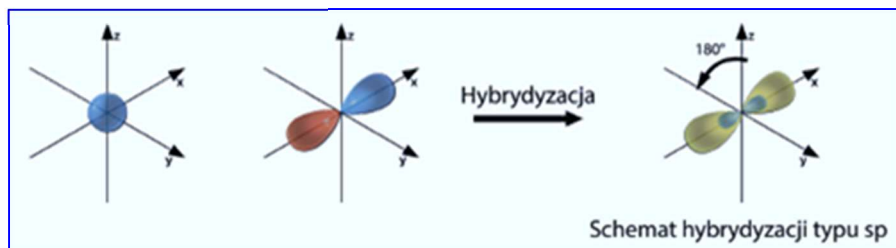
np. cząsteczka gazowego BeF_2



Wniosek (?) wiązania utworzone są z różnych orbitali, a więc są nierównocenne, o różnej ~~długości i energii.~~

Rzeczywistość oba wiązania są o tej samej długości i energii, cząsteczka ma budowę liniową.

rozwiązanie → **hybrydyzacja**

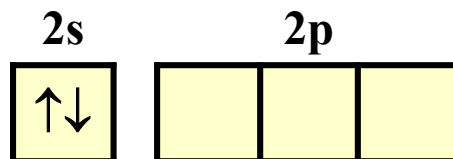


Co było pierwsze, cząsteczka czy hybrydyzacja ?

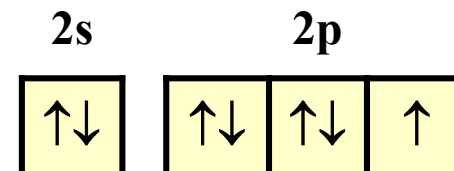
Cząsteczka BeF_2

${}^4\text{Be } 1s^2 2s^2$

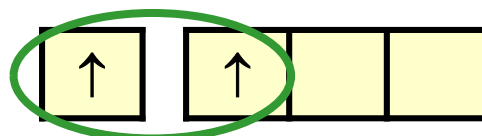
stan podstawowy **Be**



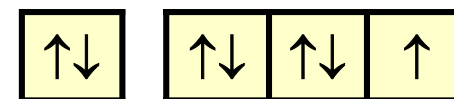
F



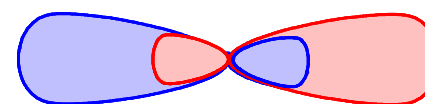
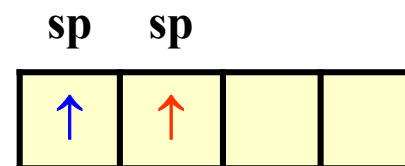
stan wzbudzony **Be***



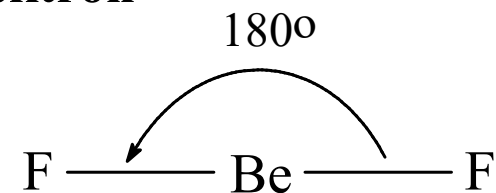
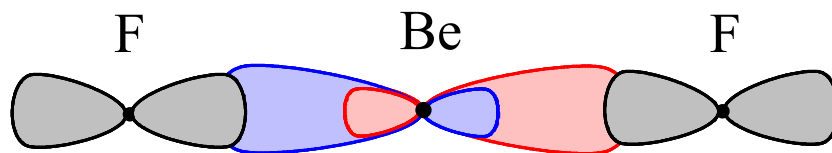
F



stan wzbudzony + hybrydyzacja **Be**



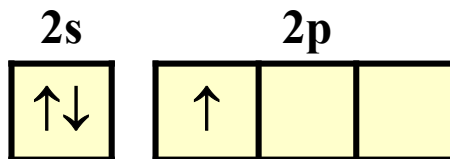
- hybrydyzacja typu **sp** to **hybrydyzacja digonalna**
- każda hybryda **sp** zawiera jeden elektron



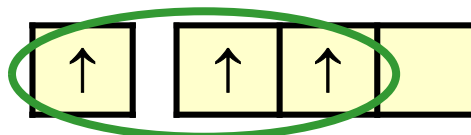
Cząsteczka BCl_3

${}_5\text{B } 1s^2 2s^2 2p^1$

stan podstawowy **B**

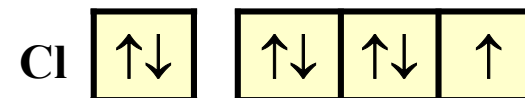
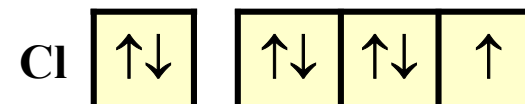
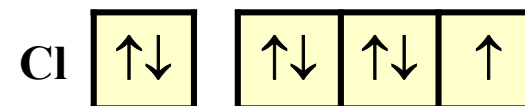


stan wzbudzony **B***

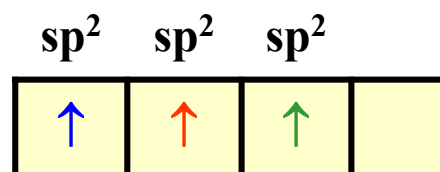


3s

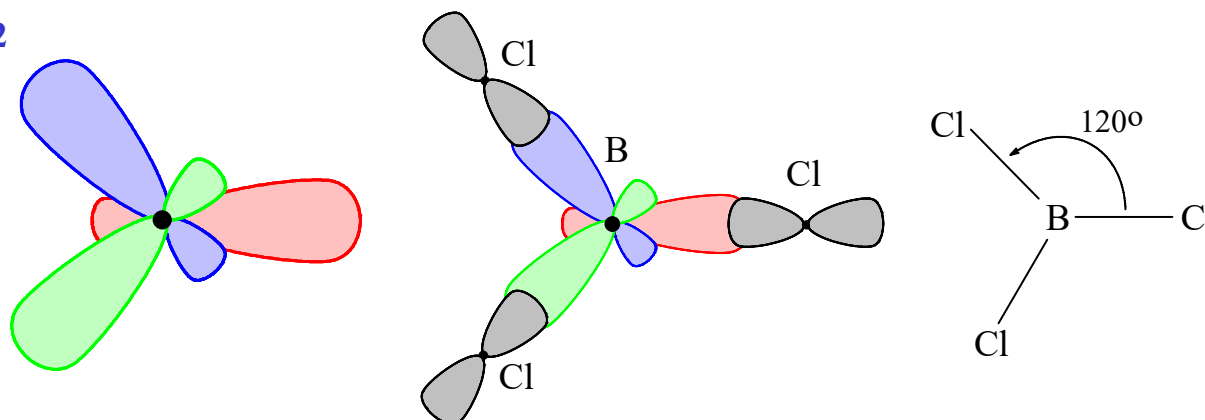
3p



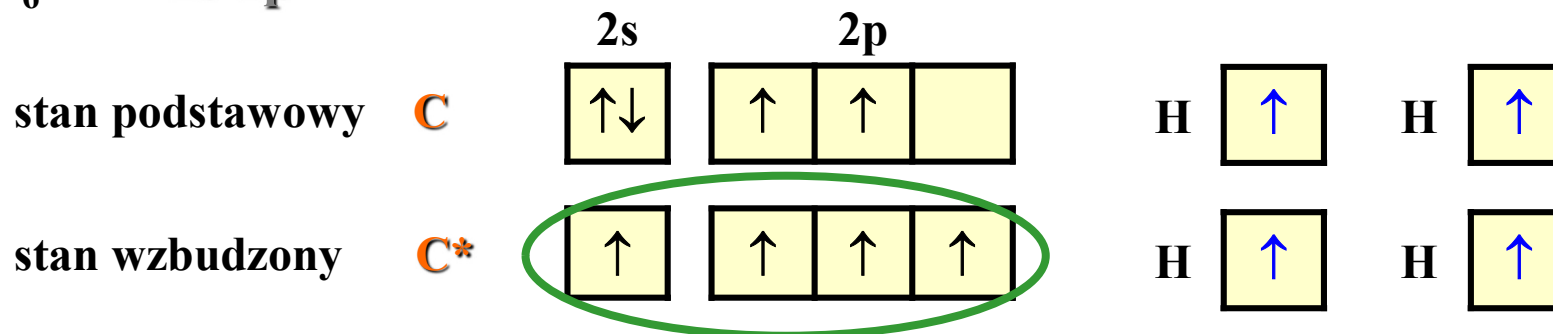
stan wzbudzony + hybrydyzacja **B**



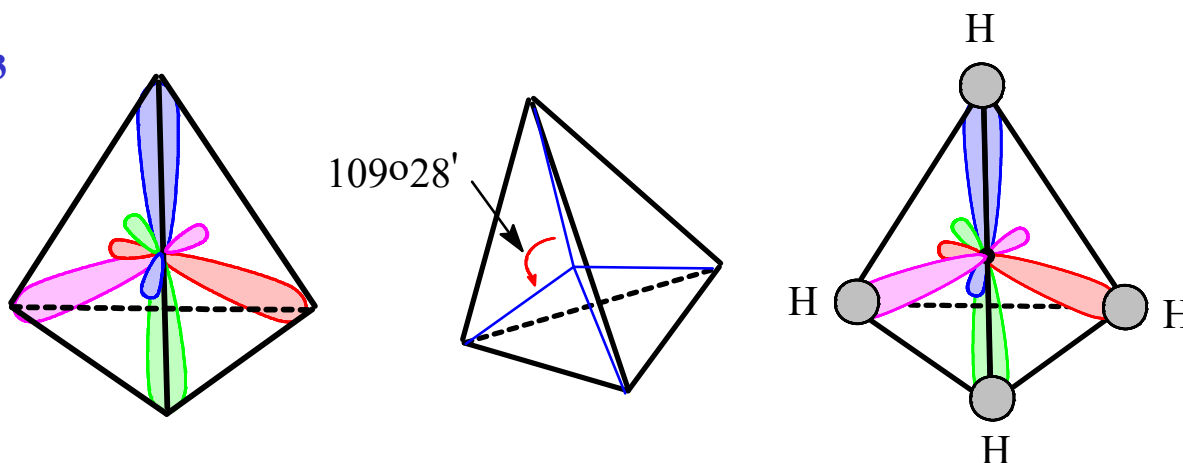
- hybrydyzacja typu sp^2 to hybrydyzacja trygonalna
- każda hybryda sp^2 zawiera jeden elektron



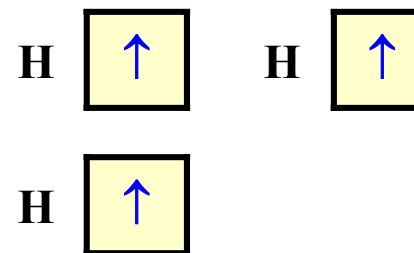
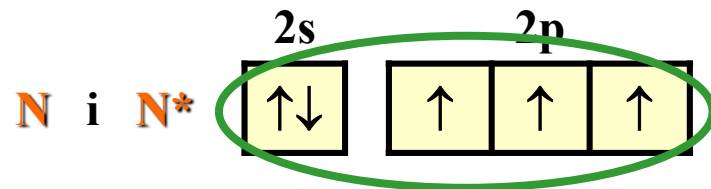
Cząsteczka CH₄



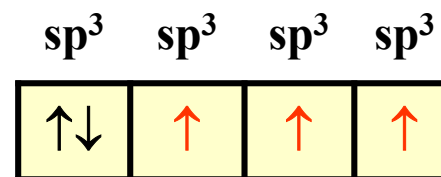
- hybrydyzacja typu sp^3 to hybrydyzacja tetraedryczna
- każda hybryda sp^3 zawiera jeden elektron



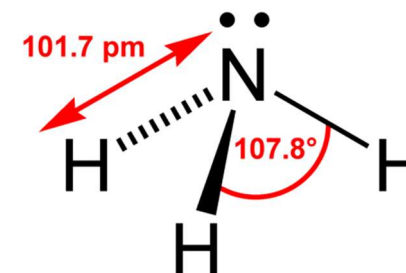
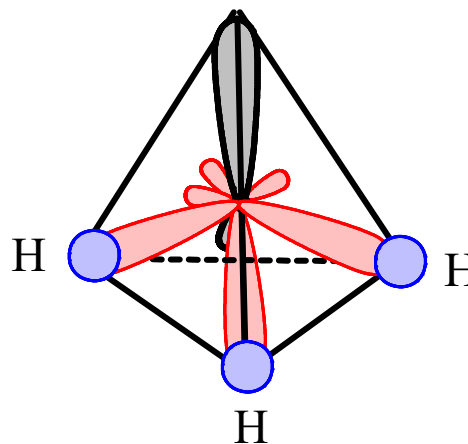
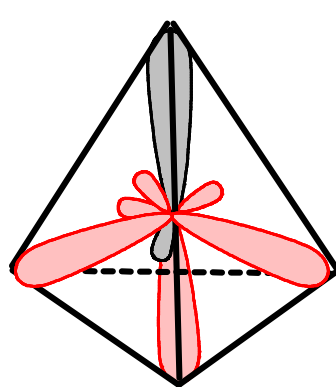
Cząsteczka NH_3



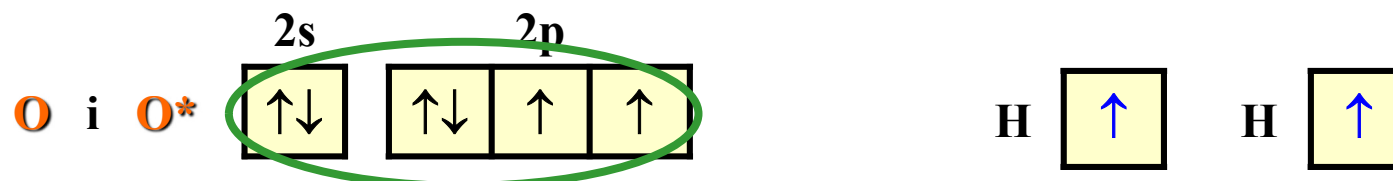
stan wzbudzony + hybrydyzacja **N**



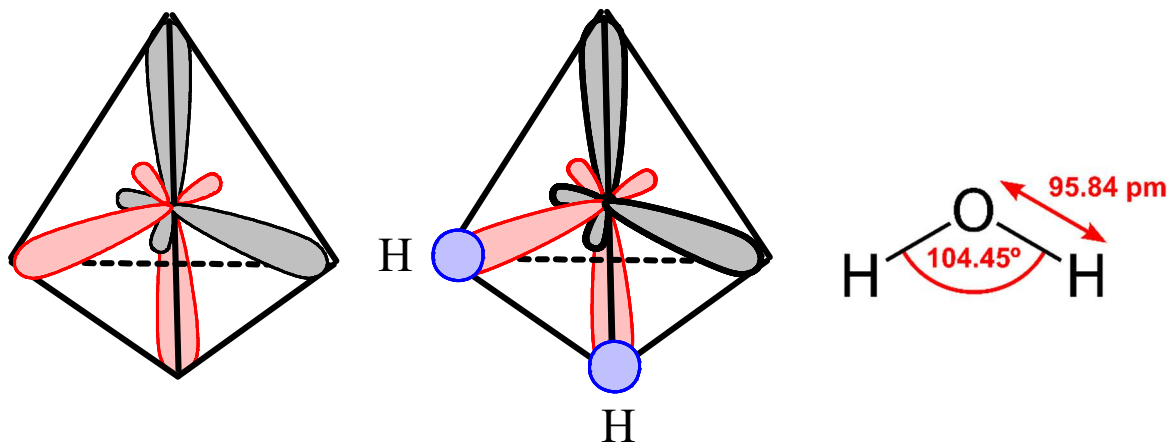
- hybrydyzacja typu sp^3
- kąt $107^{\circ}45'$



Cząsteczka H_2O



- hybrydyzacja typu sp^3
- kąt $104^{\circ}30'$



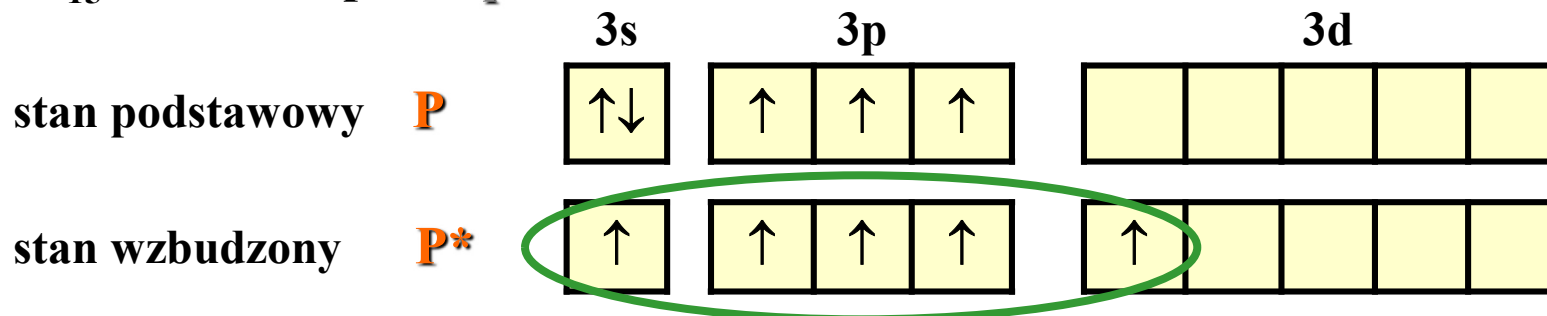
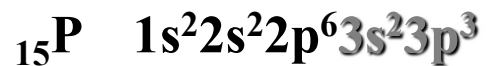
sp**sp³d****sp²****sp³d²****sp³****dsp², d²sp³** i inne

w związkach kompleksowych,

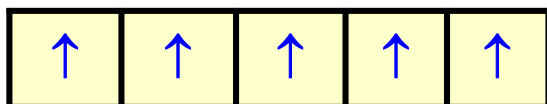
np. Pt(NH₃)₂Cl₂, [Fe(CN)₆]³⁻

hybryd.	kombinacja orbitali	kąt	geometria cząsteczki
sp	s + p _x	180°	liniowa
sp ²	s + p _x + p _y	120°	trygonalna (płaski Δ)
sp ³	s + p _x + p _y + p _z	109°28'	tetraedryczna
sp ³ d	s + p _x + p _y + p _z + d _{xy}	90°, 120°	bipiramida trygonalna
sp ³ d ²	s + p _x + p _y + p _z + d _{xy} + d _{xz}	90°	oktaedryczna

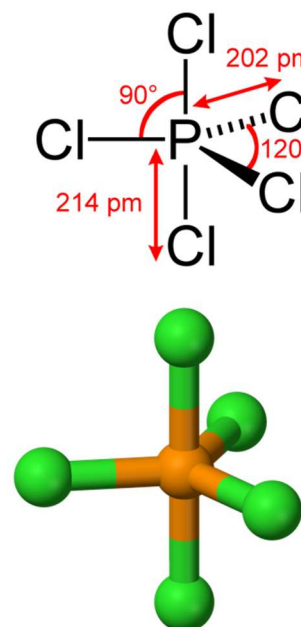
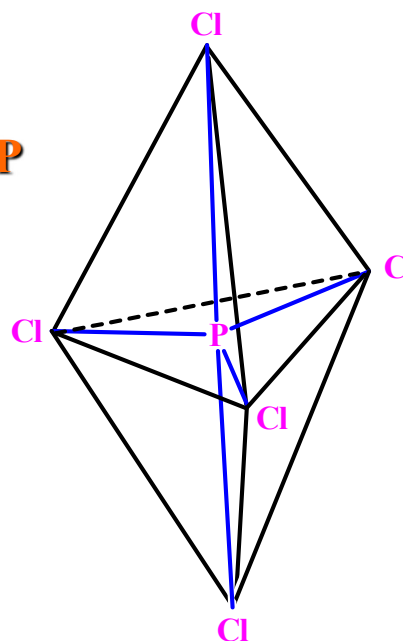
Cząsteczka PCl_5



stan wzbudzony + hybrydyzacja **P**

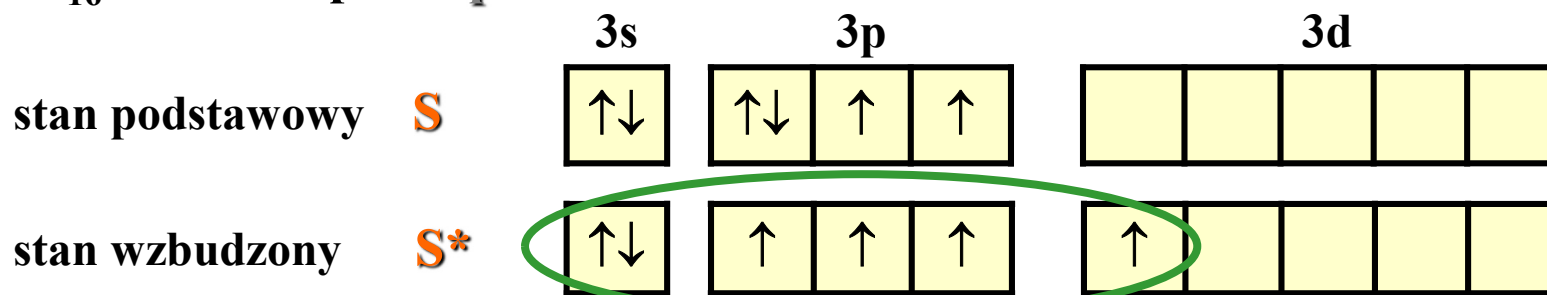
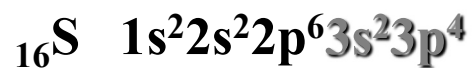


- hybrydyzacja typu sp^3d
- bipyramida trygonalna

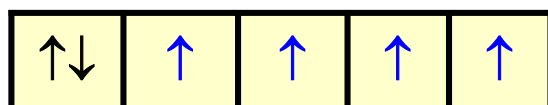


Reguła oktetu nie jest zawsze spełniona dla cząsteczek zawierających pierwiastki III i dalszych okresów. Mówi się tu o **ekspansji (rozszerzaniu się) powłoki walencyjnej**.

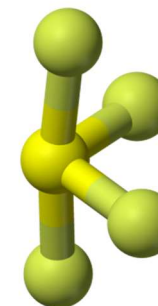
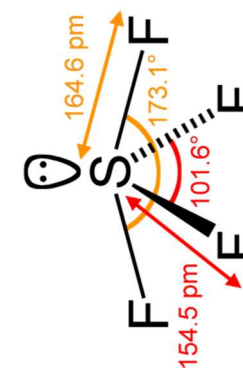
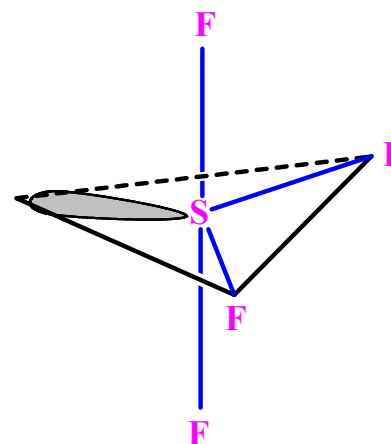
Cząsteczka SF₄



stan wzbudzony + hybrydyzacja S

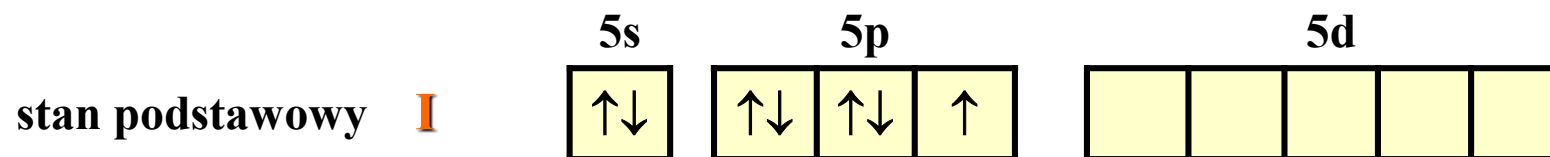


- hybrydyzacja typu sp³d
- bipyramida trygonalna

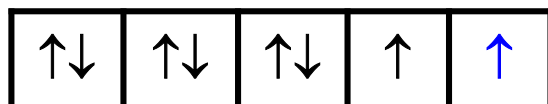


Jon I_3^-

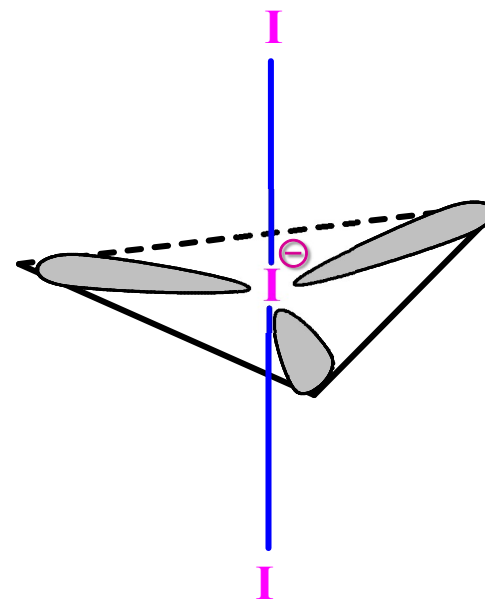
$_{53}I$ powłoka walencyjna $5s^25p^5$



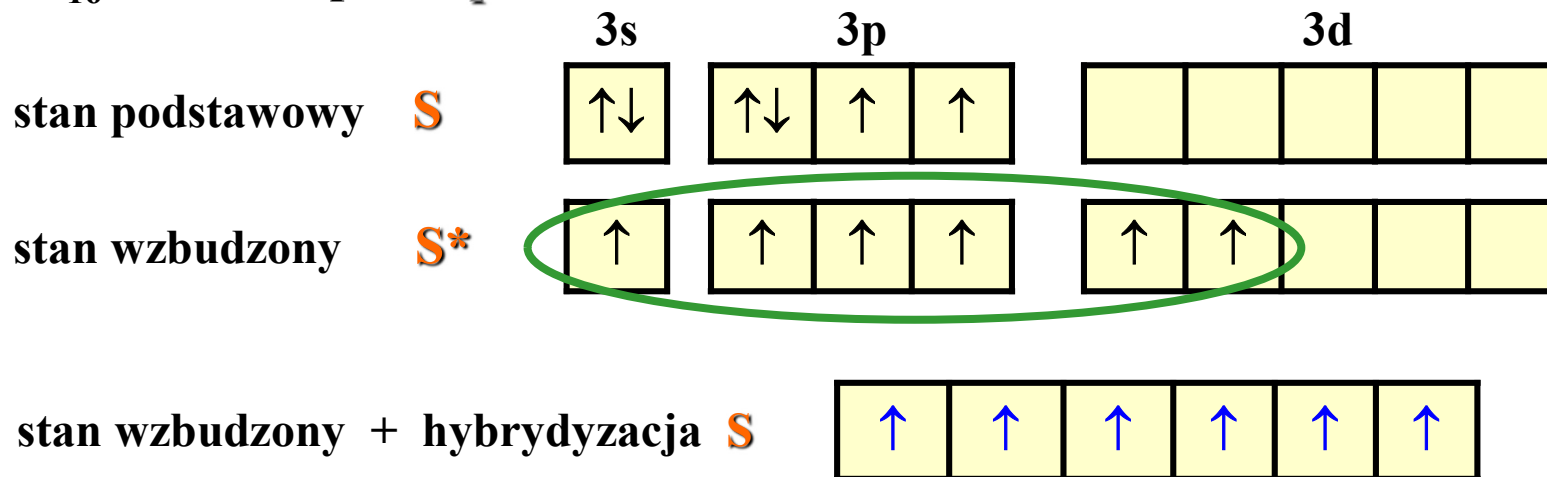
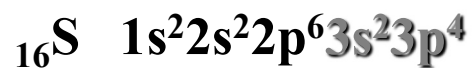
stan wzbudzony + hybrydyzacja w I^-



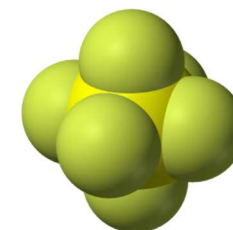
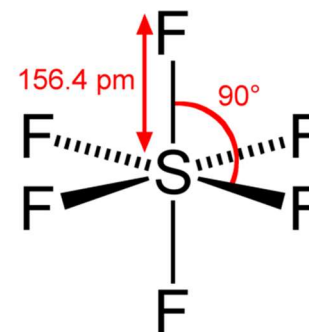
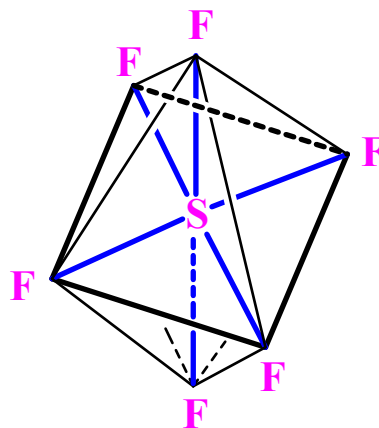
- hybrydyzacja typu sp^3d
- bipiramida trygonalna
- kąt 180°



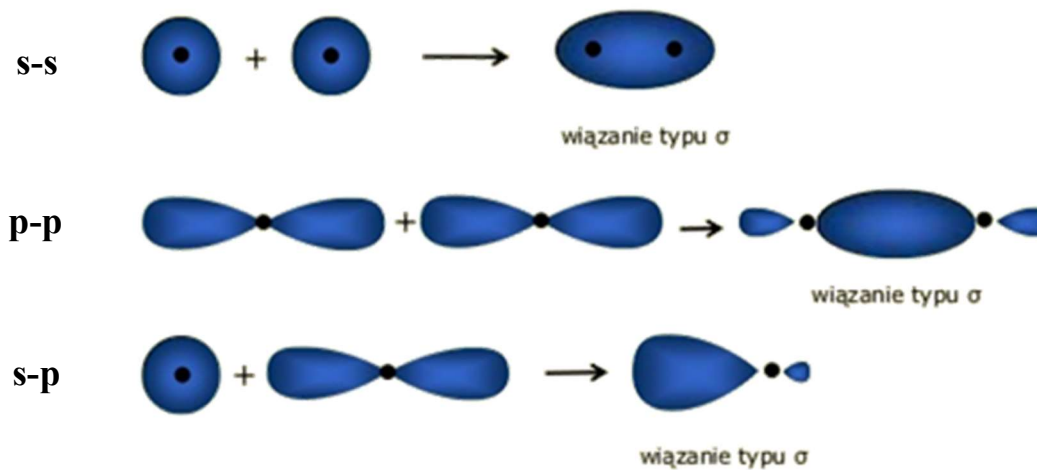
Cząsteczka SF₆



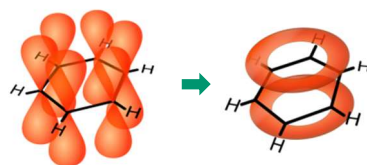
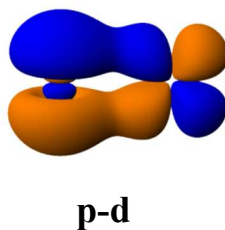
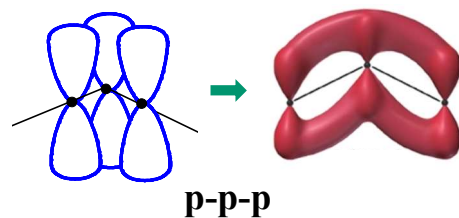
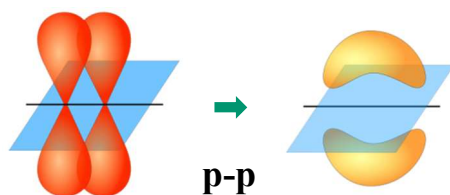
- hybrydyzacja typu sp³d²
- oktaedr
- kąt 90°



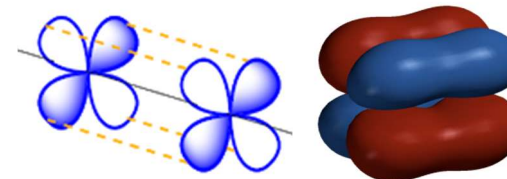
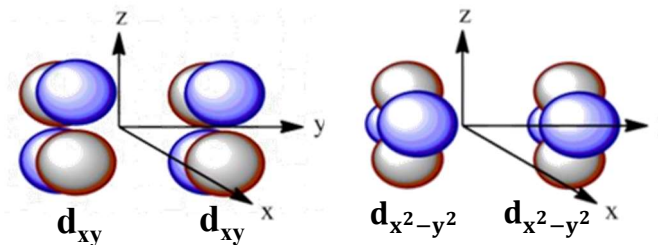
wiązania typu σ



wiązania typu π



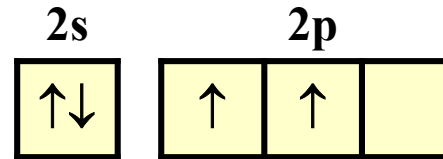
wiązania typu δ



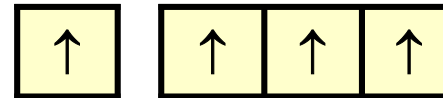
Cząsteczka C_2H_6 (etan)



stan podstawowy **C**

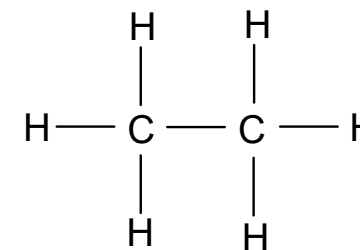
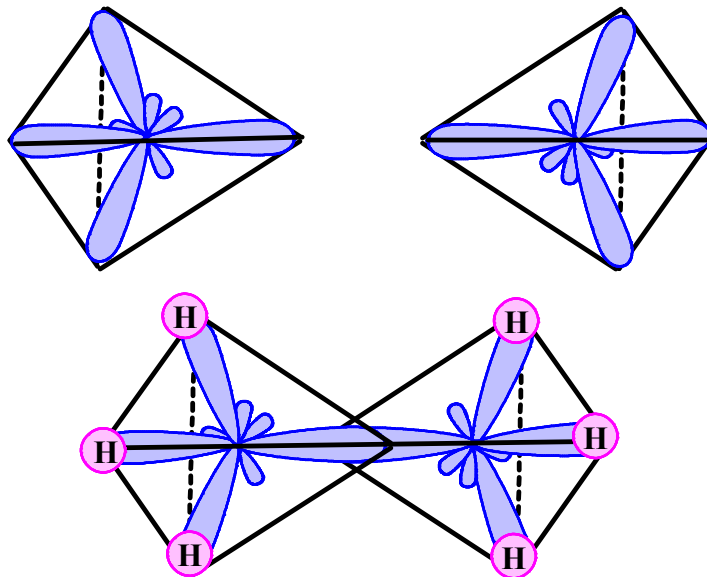
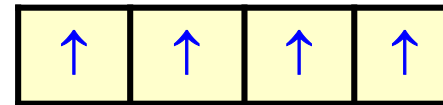


stan wzbudzony **C***



$sp^3 \quad sp^3 \quad sp^3 \quad sp^3$

stan wzbudzony + hybrydyzacja **C**

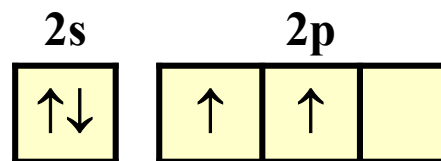


wiązania typu σ

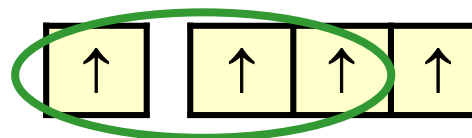
Cząsteczka C_2H_4 (eten, etylen)

${}_6C$ $1s^2 2s^2 2p^2$

stan podstawowy **C**

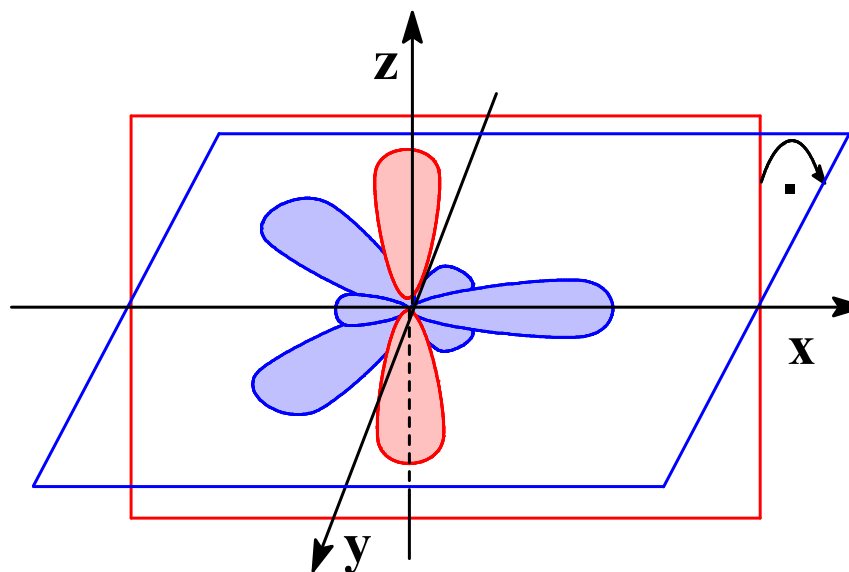
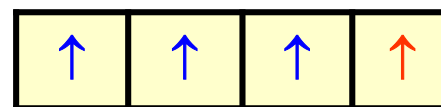


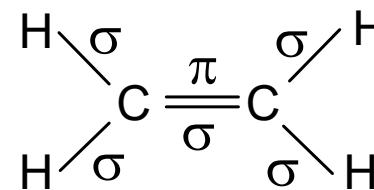
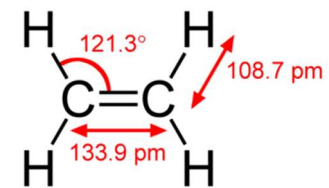
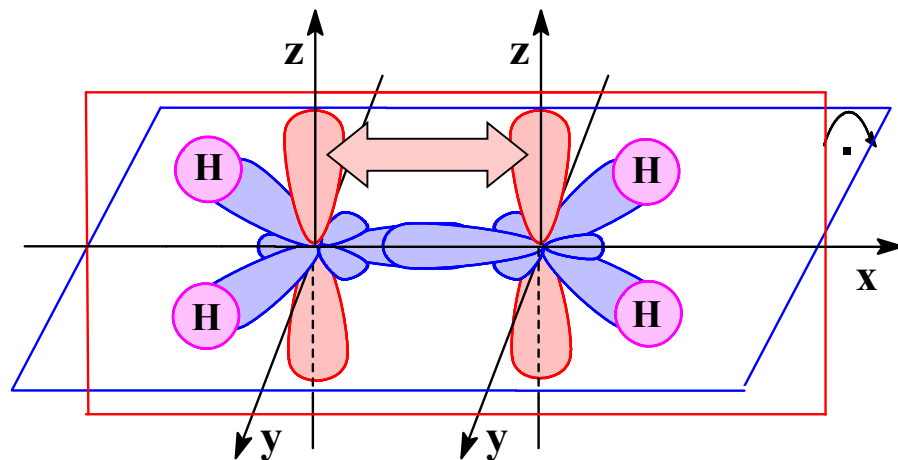
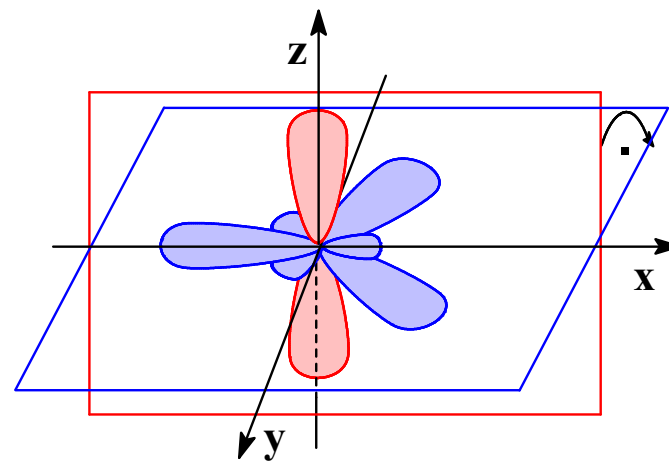
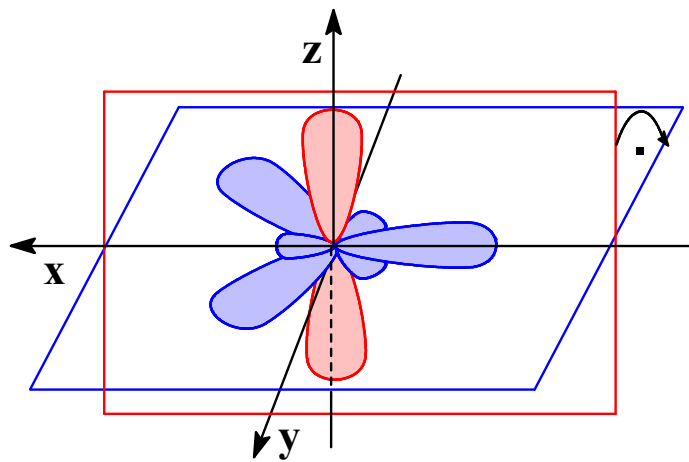
stan wzbudzony **C***



sp^2 sp^2 sp^2 p_z

stan wzbudzony + hybrydyzacja **C**

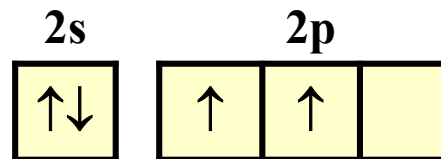




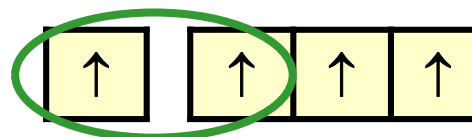
Cząsteczka C_2H_2 (etyn, acetylen)



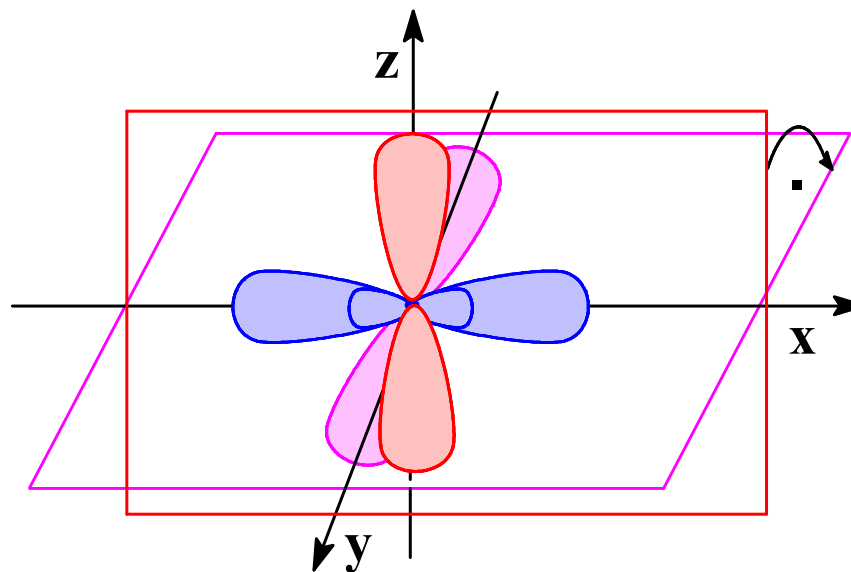
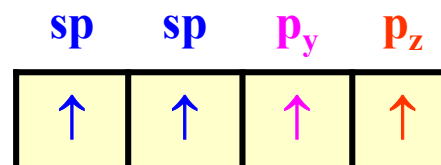
stan podstawowy **C**

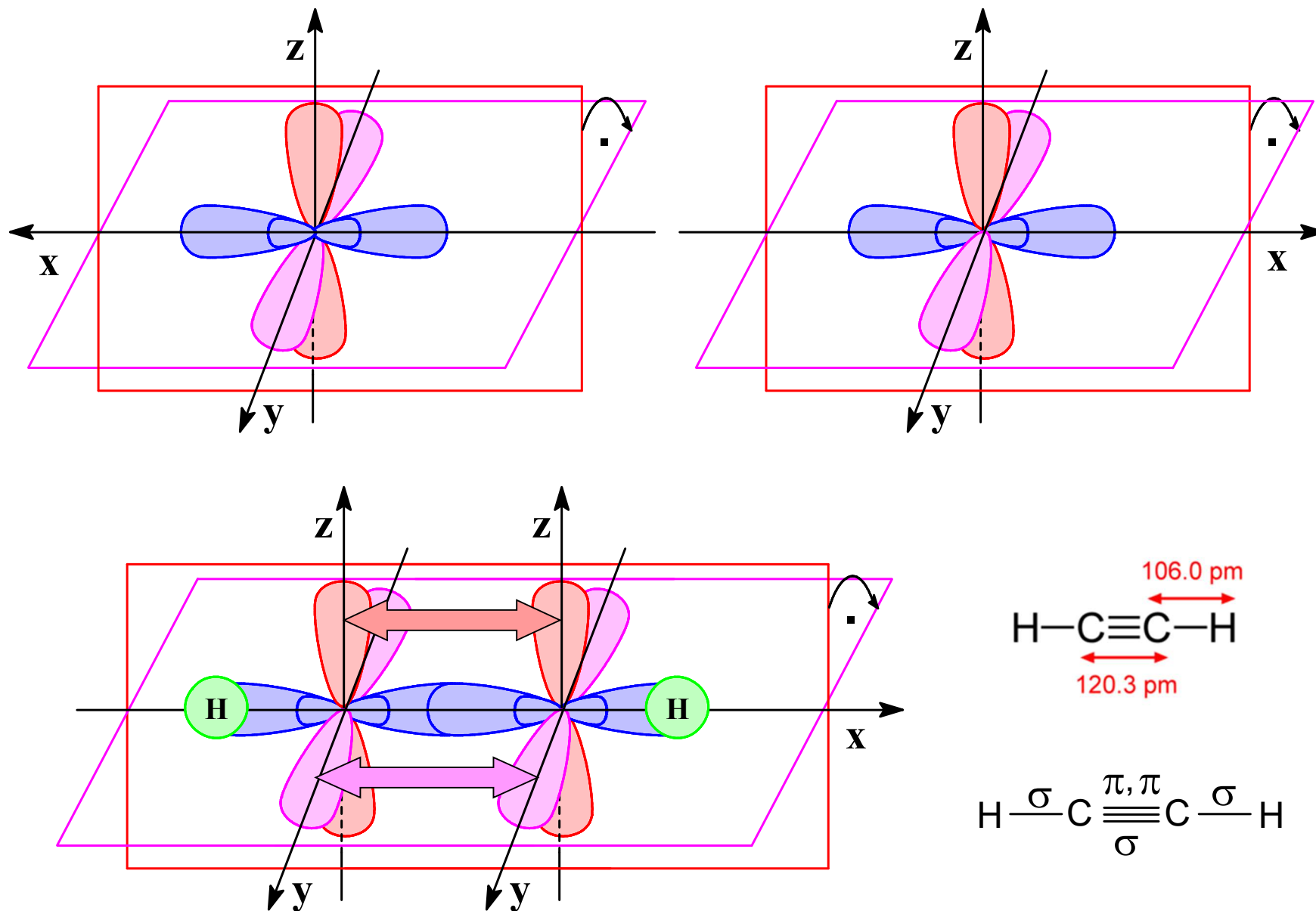


stan wzbudzony **C***



stan wzbudzony + hybrydyzacja **C**



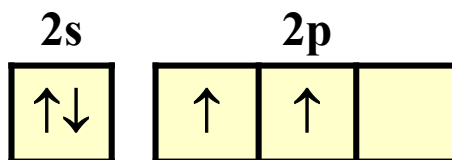


Cząsteczka CO_2



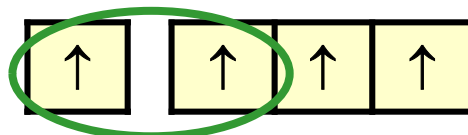
stan podstawowy **C**

C



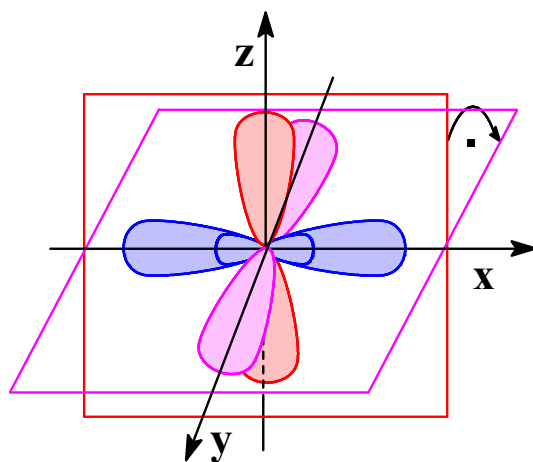
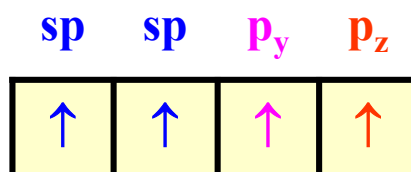
stan wzbudzony **C***

C*



stan wzb. + hybryd. **C**

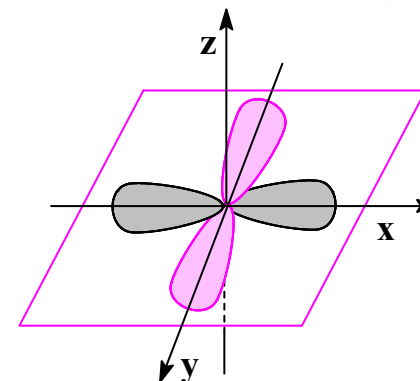
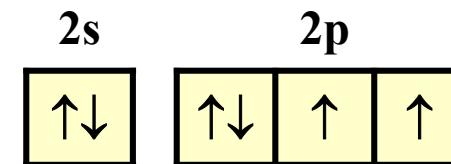
C



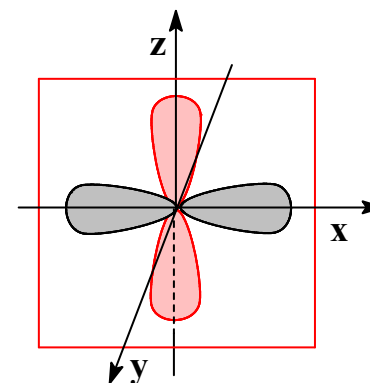
atom **C**



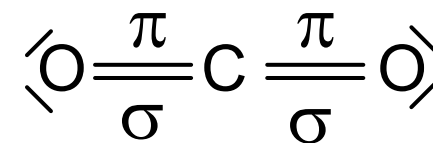
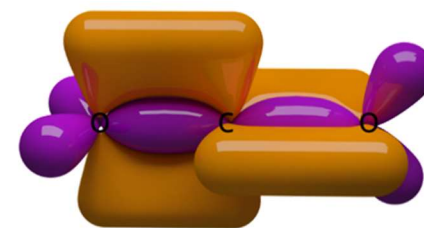
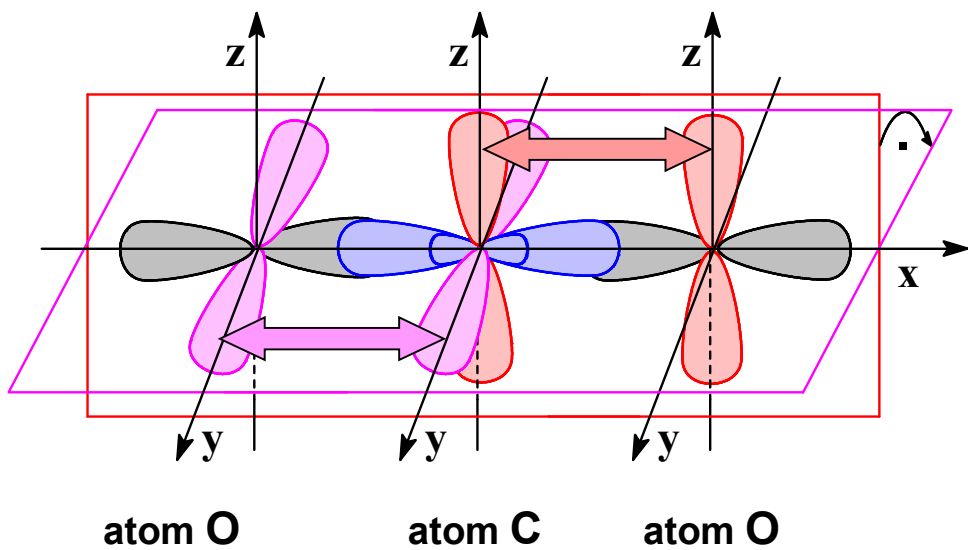
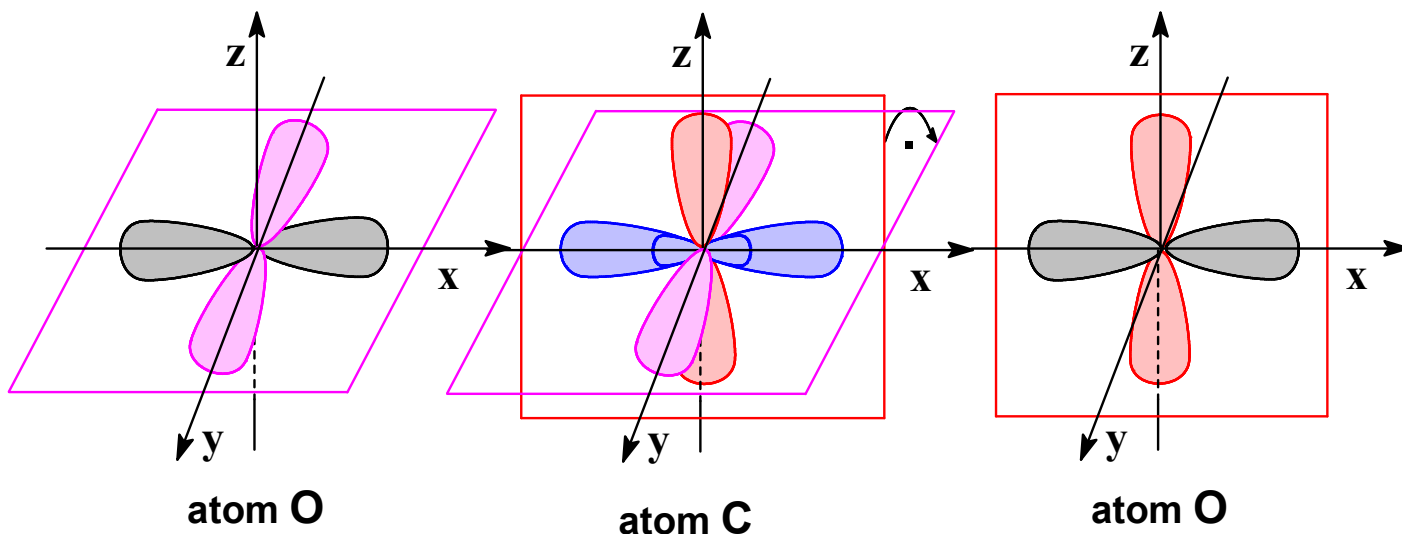
O



atom **O**



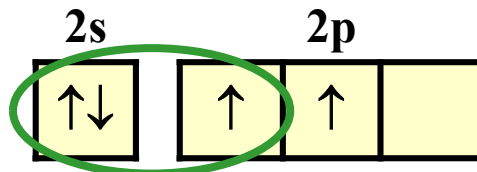
atom **O**



Cząsteczka CO

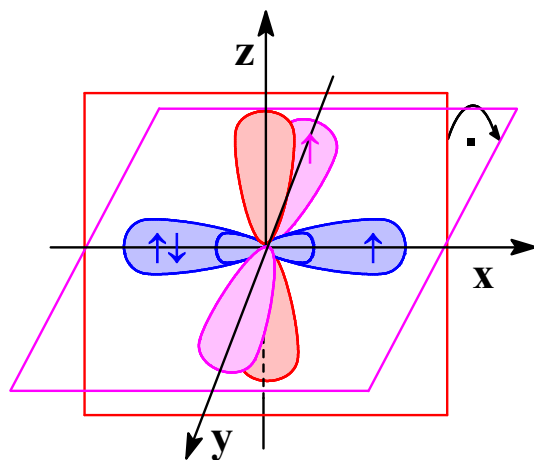
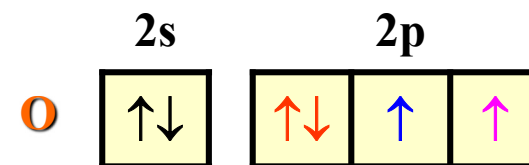
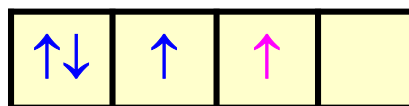


C i C*



sp sp p_y p_z

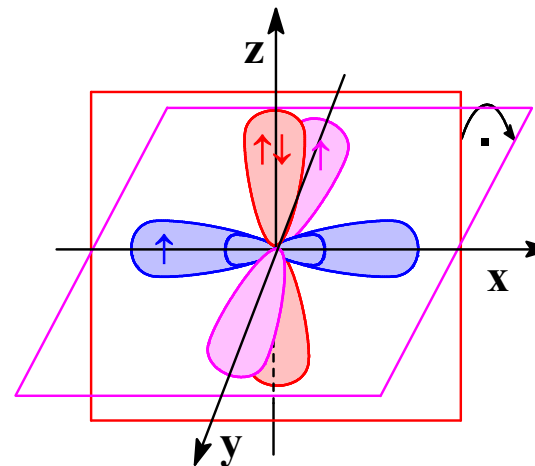
stan wzb. + hybryd. C



atom C

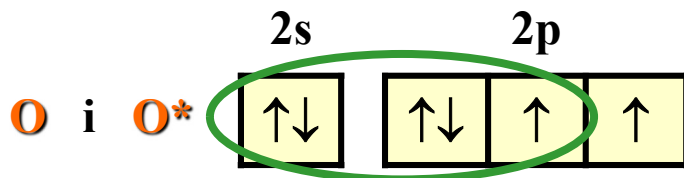


$$\mu = 0,11 \text{ D}$$

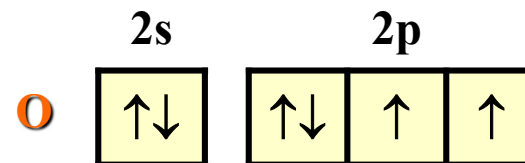


Cząsteczka O_3

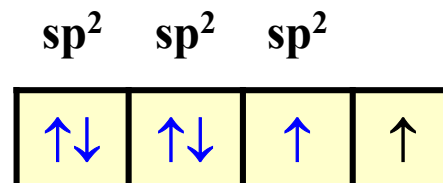
$8O \ 1s^2 2s^2 2p^4$
(atom centralny)



$8O \ 1s^2 2s^2 2p^4$ (2 atomy)

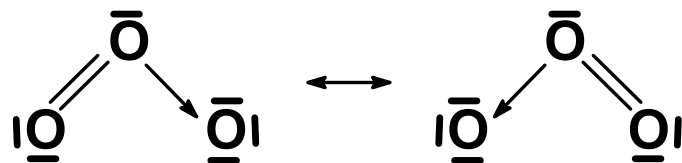


stan wzbudzony + hybrydyzacja O

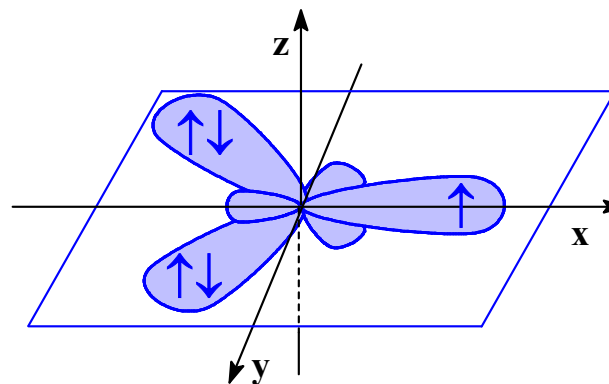


$l \ O-O \ 1,48 \text{ \AA}$

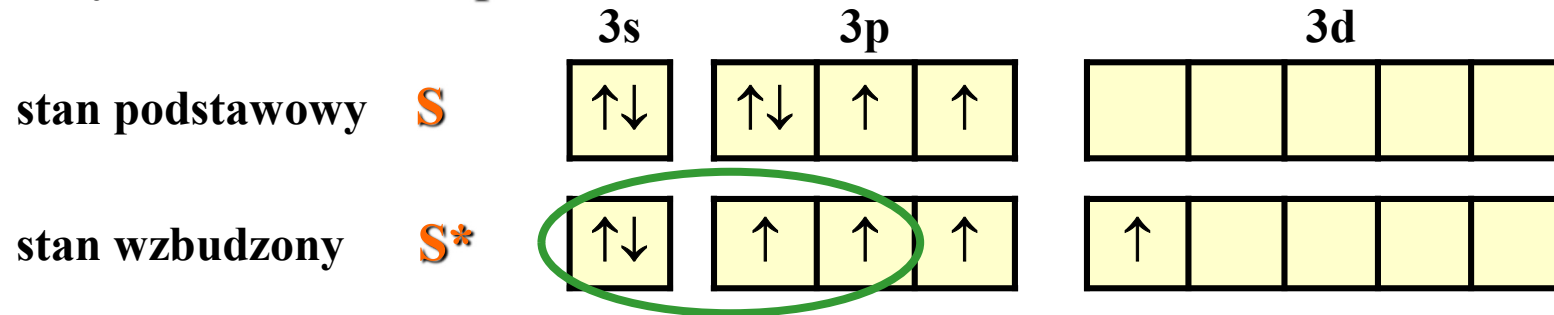
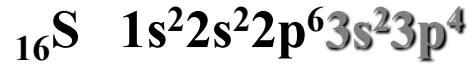
$l \ O=O \ 1,21 \text{ \AA}$



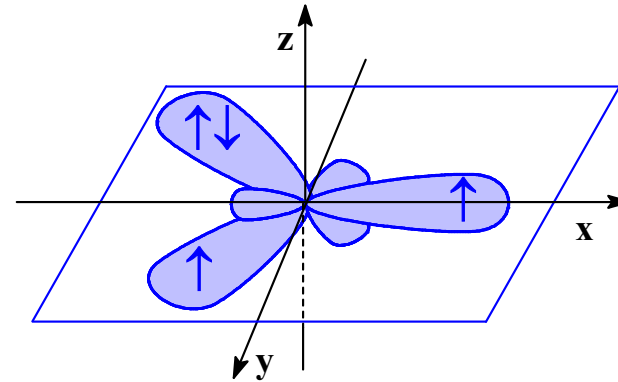
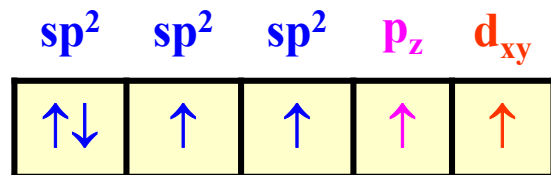
$l \ \text{w } O_3 \ 1,28 \text{ \AA}$



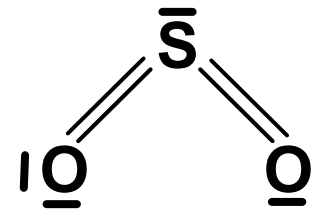
Cząsteczka SO_2



stan wzbudzony + hybrydyzacja **S**



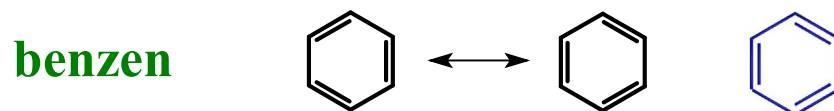
- hybrydyzacja typu sp^2
- budowa płaska trójkątna
- kąt $119,5^\circ$



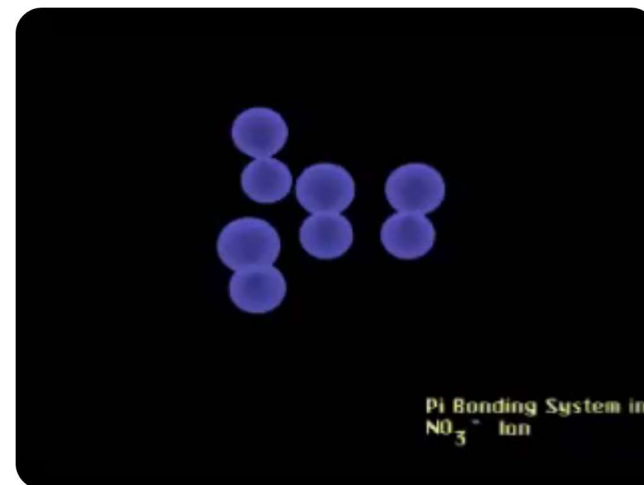
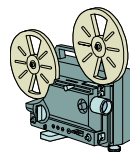
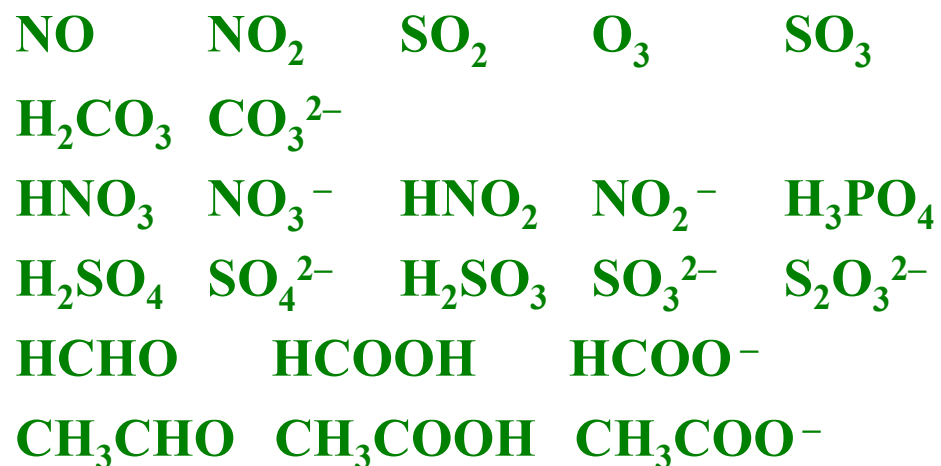
MEZOMERIA ↔ REZONANS

(wzory mezomeryczne ↔ struktury rezonansowe)

/sposób przedstawienia budowy elektronowej pewnych związków chemicznych (tych w których nie można rozkładu elektronów w cząsteczce opisać prawidłowo jednym strukturalnym wzorem chemicznym) za pomocą struktur granicznych/



poprawne wzory strukturalne tlenków, kwasów tlenowych i ich anionów:



Struktura przestrzenna cząsteczek i jonów (dla pierwiastków grup głównych)



A – atom centralny

X – inne atomy (jednakowe lub różne) związane z atomem **A**

H – atom wodoru bezpośrednio związany z atomem **A**

Liczbę orbitali zhybrydyzowanych (liczbę hybryd L_h) oblicza się wg wzorów:

$$L_{pe} = \frac{1}{2} L_{ew} - 4m - n$$

$$L_h = L_{pe} + m + n \qquad L_{\pi} = 4 - L_h$$

L_{pe} - liczba wolnych par elektronów na atomie centralnym

L_{ew} - liczba elektronów walencyjnych w cząsteczce lub jonie

L_h - liczba hybryd

Jeżeli L_h wynosi: **2** digonalna

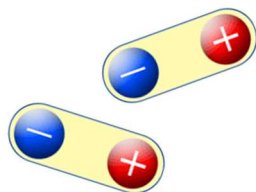
3 trygonalna

4 tetraedryczna

5 bipiramida trygonalna

6 oktaedryczna

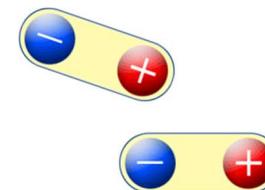
CHARAKTER KIERUNKOWY WIĄZAŃ



moment dipolowy

$$\mu = q \cdot l$$

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^{i=n} \vec{\mu}_i$$



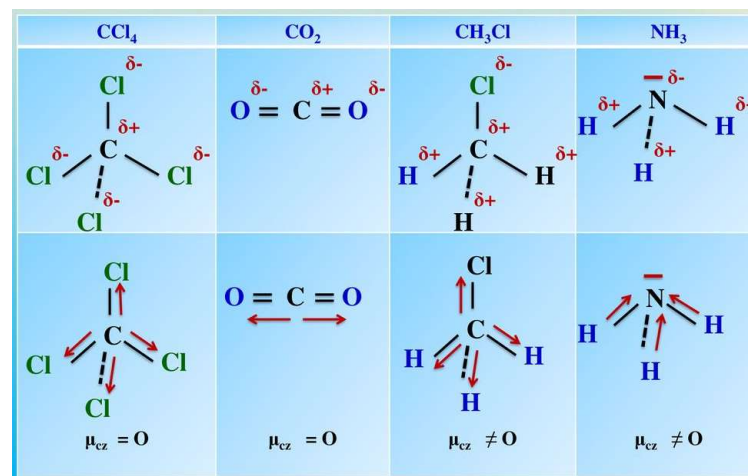
jednostki: układ SI *kulombometr* [Cm]



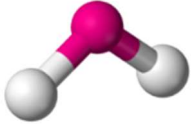
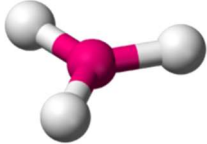
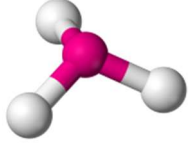
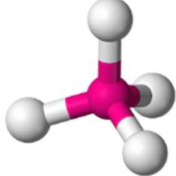
układ CGS *debaj* [D]

$$1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$$

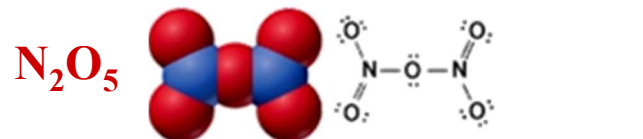
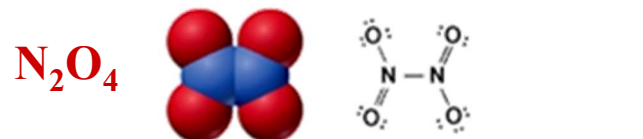
Wzór	μ [D]	Wzór	μ [D]	Wzór	μ [D]
HF	1,83	H ₂ O	1,84	NH ₃	1,44
HCl	1,09	SO ₂	1,64	PCl ₃	1,16
HBr	0,83	ClO ₂	1,77	CH ₃ I	1,62
CO	0,11	H ₂ S	0,97	CH ₃ Cl	1,56
NO	0,16	NO ₂	0,32	CHCl ₃	1,15

Wzór	μ [D]
NaCl (gaz)	9,01
KBr (898°C)	10,65

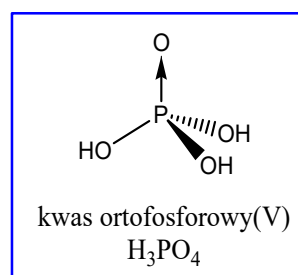
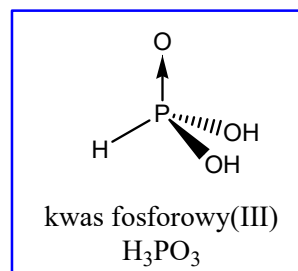
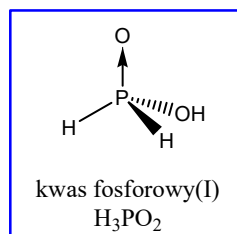


A_2	\rightarrow	$H_2, N_2, O_2, Cl_2, \dots$	$\mu = 0$	
AB	\rightarrow	HF, HCl, CO, NO, \dots	$\mu > 0$	
A_2B, AB_2	\rightarrow	$CO_2, CS_2, BeCl_2, \dots$	$\mu = 0$	
A_2B, AB_2	\rightarrow	H_2O, NO_2, H_2S, \dots	$\mu > 0$	
AB_3	\rightarrow	BF_3, SO_3, \dots	$\mu = 0$	
AB_3	\rightarrow	NH_3, PCl_3, \dots	$\mu > 0$	
AB_4	\rightarrow	CH_4, CCl_4, \dots	$\mu = 0$	

tlenki azotu



kwasy fosforowe



kwasy chlorowe i aniony

