

1. ATOMY, CZĄSTECZKI, WIĄZANIA CHEMICZNE

Iwona Żak

STRUKTURA ATOMOWA I WIĄZANIA CHEMICZNE

Atomy składają się z dodatnio naładowanego jądra atomowego oraz z otaczających go ujemnie naładowanych elektronów. Praktycznie cała masa atomu skupia się w jądrze, zawierającym elektrycznie obojętne neutrony i dodatnio naładowane protony. Elektrony o niewielkiej masie krążą w odległości około 10^{-10} m, czyli 100 pikometrów (pm) lub 1 angstroma od jądra atomowego.

Liczbę protonów obecnych w jądrze atomowym określa **liczba atomowa**, która ma tę samą wartość dla wszystkich atomów tego samego pierwiastka, np. 1 dla H; 6 dla C, 7 dla N, 8 dla O, 11 dla Na. Sumę protonów i neutronów określa **liczba masowa**. Atomy danego pierwiastka mogą mieć różne liczby masowe, w zależności od zawartości neutronów w jądrze. **Masa atomowa** pierwiastka to wartość średnia liczb masowych wielu atomów pierwiastka. Fakt, że masa atomowa stanowi wartość średnią, wyjaśnia, dlaczego zazwyczaj nie jest liczbą całkowitą.

Według teorii Schrödingera, ruch elektronu wokół jądra można opisać matematycznie jako równanie falowe, którego rozwiązanie, oznaczone grecką literą psi Ψ , nosi nazwę funkcji falowej lub orbitalu. **Orbital jako funkcja falowa** opisuje obszar wokół jądra atomu, w którym istnieje największe prawdopodobieństwo znalezienia elektronu, maksymalnie dwóch. Istnieją 4 różne orbitale atomowe (oznaczone jako *s*, *p*, *d*, *f*) o różnych kształtach, mianowicie o kulistym orbitalu *s*, hantli wszystkie trzy orbitale *p*, liścia koniczyny cztery orbitale *d*, piąty orbital *d* ma kształt obwarzanka. Orbital *s* ma charakter bezkierunkowy, natomiast pozostałe mają kierunkowy rozkład ładunku.

Orbitale znajdują się w poszczególnych powłokach elektronowych. Pojemność powłoki najbliższej jądra, czyli pierwszej, ograniczona jest do 2 elektronów, drugiej do 8, trzeciej do 18, czwartej do 32 elektronów. Powłoka, im dalej leży od jądra, tym jej elektrony mają większą energię.

Na pierwszej powłoce elektronowej znajdują się maksymalnie dwa elektrony o najniższej energii, które zajmują pojedynczy orbital $1s$.

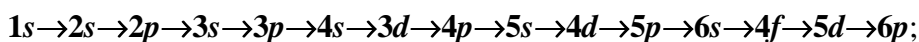
Bogatsze, z punktu widzenia energetycznego, dwa elektrony należą do powłoki elektronowej drugiej i zajmują większy orbital $2s$. Sześć pozostałych elektronów tej powłoki wykazuje jeszcze większą energię, znajdują się one na trzech orbitalach $2p$. Orbitale te mają jednakową względem siebie energię, ale są odmiennie zorientowane w przestrzeni, praktycznie każdy z nich jest prostopadły do dwóch pozostałych.

Wyższe energetycznie elektrony (maksymalnie 18) powłoki trzeciej umiejscowione są na jednym orbitalu $3s$, trzech orbitalach $3p$ i pięciu orbitalach d .

Konfigurację elektronową stanu podstawowego atomu, czyli układ o najniższej energii, przedstawia się poprzez opis orbitali zajętych przez elektrony, kierując się następującymi zasadami:

⇒ orbital mogą zajmować maksymalnie dwa elektrony, które zgodnie z zakazem Pauliego, muszą mieć przeciwny spin; dwie odmiennie orientacje spinu określa się strzałkami, jako \uparrow (w górę) i \downarrow (w dół);

⇒ w pierwszej kolejności wypełniane są orbitale o niższej energii, wg zapisu:



⇒ dostępne nie wypełnione orbitale o jednakowej energii, np. orbitale p , zajmowane są kolejno przez pojedyncze elektrony ze spinami skierowanymi w tę samą stronę, aż wszystkie zostaną zajęte (reguła Hunda); przykładowy opis konfiguracji elektronowej w stanie podstawowym i w stanie wzbudzonym atomów ilustruje tabela 1.

Liczba pojedynczo obsadzonych orbitali ma odzwierciedlać liczbę wiązań kowalencyjnych, jakie może utworzyć atom. Analizując pierwiastki należące do kolejnych grup układu okresowego, łatwo zauważyć, że w stanie podstawowym atomu liczba niesparowanych elektronów walencyjnych berylowców, borowców i węglowców nie zawsze jest zgodna z ich wartościowością.

Koncepcja stanów wzbudzonych atomów pozwala wyjaśnić tę pozorną niezgodność zmianą konfiguracji elektronowej. W atomie w stanie wzbudzonym (na skutek zbliżenia się atomu zdolnego do utworzenia wiązania chemicznego) pojawiają się dodatkowe niesparowane elektrony walencyjne, w wyniku przejścia z wypełnionego niższego podpoziomu na wolny podpoziom wyższy. Istnienie atomu w stanie wzbudzonym jest ograniczone tylko do atomów związanych w cząsteczce, wolne atomy w stanie wzbudzonym nie istnieją.

Stan wzbudzenia zmienia konfigurację elektronów walencyjnych w atomach berylu, boru i węgla (tab. 1), sprawiając, że liczba niesparowanych elektronów odzwierciedla wartościowości tych pierwiastków w związkach chemicznych.

Tabela 1. Konfiguracje elektronowe atomów w stanie podstawowym oraz w stanie wzbudzonym

Konfiguracja elektronowa przykładowych atomów						
Pierwiastek	Liczba atomowa	Konfiguracja w stanie				
		podstawowym		wzbudzonym		
Wodór	1	1s	\uparrow		bez zmiany	
Beryl	4	2p	—	—	—	\uparrow — —
		2s	$\uparrow\downarrow$			\uparrow — —
		1s	$\uparrow\downarrow$			$\uparrow\downarrow$
Bor	5	2p	\uparrow	—	—	\uparrow \uparrow —
		2s	$\uparrow\downarrow$			\uparrow — —
		1s	$\uparrow\downarrow$			$\uparrow\downarrow$
Węgiel	6	2p	\uparrow	\uparrow	—	\uparrow \uparrow \uparrow
		2s	$\uparrow\downarrow$			\uparrow — —
		1s	$\uparrow\downarrow$			$\uparrow\downarrow$
Azot	7	2p	\uparrow	\uparrow	\uparrow	bez zmiany
		2s	$\uparrow\downarrow$			\uparrow — —
		1s	$\uparrow\downarrow$			$\uparrow\downarrow$
Tlen	8	2p	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	bez zmiany
		2s	$\uparrow\downarrow$			\uparrow — —
		1s	$\uparrow\downarrow$			$\uparrow\downarrow$
Sód	11	3s	\uparrow			bez zmiany
		2p	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow — —
		2s	$\uparrow\downarrow$			\uparrow — —
		1s	$\uparrow\downarrow$			$\uparrow\downarrow$

Atomy, które posiadają jeden, dwa lub trzy elektrony walencyjne mogą tworzyć odpowiadającą im liczbę wiązań kowalencyjnych, natomiast atomy z czterema lub więcej elektronami na powłoce walencyjnej mogą tworzyć tyle wiązań, ile potrzebują elektronów do zapelnienia orbitali *s* i *p* swych powłok walencyjnych dla utworzenia oktetu. Przykładowo, beryl tworzy dwa wiązania, bor trzy, węgiel czte-

ry, azot trzy, a tlen dwa wiązania kowalencyjne. Atom boru (np. w cząsteczce BF_3) nie może utworzyć trwałej struktury oktetu, natomiast atomy pierwiastków, które dysponują orbitalami d i inne, np. SF_6 , mogą nie spełniać reguły oktetu, ponieważ na powłoce walencyjnej mają więcej elektronów.

Elektronami niewiązującymi, które noszą również nazwę **wolnej pary elektronowej**, są sparowane elektrony walencyjne nie zaangażowane w tworzeniu wiązań kowalencyjnych. Przykładami z tabeli 1 mogą być atom azotu (np. w cząsteczce amoniaku), którego dwa elektrony walencyjne tworzą wolną parę elektronową ($2s$), oraz atom tlenu (np. w cząsteczce wody), który ma dwie pary wolnych elektronów ($2s, 2p$).

Atomy łączą się ze sobą, ponieważ wytworzona cząsteczka jest bardziej trwała, ma mniejszą energię niż poszczególne, pojedyncze atomy. W stanie naturalnym niemal wszystkie pierwiastki chemiczne istnieją w postaci cząsteczkowej.

Dotychczas nie stworzono uniwersalnej teorii wiązania chemicznego, która tłumaczyłaby jednolicie całą różnorodność i złożoność wszystkich struktur cząsteczkowych. Opracowano wiele teorii i metod wyjaśniających różnorodne cechy i właściwości wiązania chemicznego. Najstarszą jest elektronowa teoria wiązania chemicznego, stworzona przez Lewisa na początku XX wieku. Powszechnie znana, ponieważ jest przedmiotem nauczania chemii, zarówno na poziomie podstawowym, jak i średnim, dlatego w podręczniku chemii medycznej można zrezygnować ze szczegółowego jej omawiania.

Teoria elektronowa wiązania chemicznego opiera się na konfiguracji oktetowej (czasami dubletowej) elektronów walencyjnych (charakterystycznej dla gazów szlachetnych). Wynika z obserwacji, że wiele pierwiastków głównych grup układu okresowego ma skłonność do przyjmowania konfiguracji elektronowej gazu szlachetnego w związkach chemicznych, co powiązane jest z ich właściwościami chemicznymi. Teoria ta wyjaśniła charakter elektrostatyczny wiązania jonowego, nie tłumaczy jednak istoty każdego wiązania atomowego. Przykładowo, nie tłumaczy, dlaczego wiązania kowalencyjne mają określone kierunki w przestrzeni. Niewątpliwą jej zaletą jest fakt, że na podstawie jednolitego kryterium (oktetu lub dubletu) opisała różne typy wiązań i ich liczby w związkach chemicznych.

Podstawy nowoczesnej teorii wiązań chemicznych tkwią w mechanice kwantowej (falowej), dziedzinie wiedzy odznaczającej się wysokim stopniem abstrakcji i złożoności opisów matematycznych. Wnikliwe jej poznanie wymagałoby osobnych studiów. Wnioski wynikające z tej wiedzy są na ogół powszechnie zrozumiałe. Pojęcia mające korzenie w mechanice kwantowej stały się niezbędne w chemii, z niektórych korzysta się już na podstawowym poziomie nauczania tego przedmiotu.

Kwantowymi teoriami wiązania chemicznego, które wyjaśniają zarówno charakter i energię wiązań w cząsteczce oraz geometrię cząsteczek, są teoria wią-

zań walencyjnych i teoria orbitali molekularnych (cząsteczkowych). W wielu punktach są podobne, lecz w różny sposób tłumaczą te same zjawiska.

Teoria wiązań walencyjnych opisuje wiązanie kowalencyjne jako rezultat nałożenia się na siebie dwóch orbitali atomowych z niesparowanym elektronem o spinach przeciwnych, przy czym każdy orbital pochodzi od innego atomu. Sparowane w ten sposób ze sobą dwa elektrony w nałożonych orbitalach są przyciągane do jąder obydwu atomów, ponieważ są uwspólnione przez obydwa atomy i dzięki temu atomy te są połączone. Każdy z połączonych ze sobą atomów zatrzymuje swoje własne orbitale atomowe. Siła wiązania atomowego zależy od stopnia nałożenia się orbitali i jest tym większa, im bardziej orbitale zachodzą na siebie.

Teoria orbitali molekularnych (cząsteczkowych) opisuje tworzenie wiązań atomowych jako rezultat matematycznej kombinacji orbitali atomowych (funkcji falowych), prowadzący do określenia energii i kształtu orbitali cząsteczkowych. Według tej teorii, tworzenie wiązania atomowego jest skutkiem powstania orbitali molekularnych (cząsteczkowych). Powstawanie orbitali molekularnych jest skutkiem kombinacji dwóch lub większej liczby orbitali atomowych. Liczba utworzonych orbitali molekularnych jest taka sama, jak liczba orbitali atomowych, z których kombinacje te powstały. Orbitale molekularne nazywane są tak, ze względu na ich przynależność do całej cząsteczki, a nie do konkretnego atomu.

Orbital molekularny opisuje tę część przestrzeni w cząsteczce, w której najprawdopodobniej znajdują się elektrony, charakteryzuje zatem cząsteczkę jako całość, a nie pojedynczy atom.

Orbitale molekularne mają charakterystyczny kształt, wymiar i poziom energetyczny. Orbital cząsteczkowy, którego energia jest niższa od energii orbitali atomowych, z których został utworzony, jest **orbitalem wiążącym**, tak jak np. w orbitalu H_2 , mającym kształt jajka. Natomiast orbital molekularny, który ma energię wyższą niż orbitale atomowe, z których został utworzony, jest **orbitalem antywiązącym**. W orbitalu tym elektrony nie mogą znaleźć się w środkowym obszarze między jądrami atomowymi, gdzie występuje węzeł funkcji falowej, dlatego nie mogą przyczynić się do utworzenia wiązania. Zatem nakładanie się dwóch orbitali atomowych daje dwa orbitale molekularne, wiążący i antywiązący. Cząsteczki w stanach podstawowych mają obsadzone elektronami tylko orbitale wiążące. Orbitale antywiązące są obsadzone elektronami tylko w stanach wzbudzonych cząsteczek.

Hybrydyzacja

Hybrydyzacja orbitali jest procesem ich wymieszania i wyrównania podczas tworzenia cząsteczki, prowadzącym do wytworzenia nowych, jednakowych

i ukierunkowanych w przestrzeni orbitali atomowych z kombinacji orbitali s i p lub s , p i d .

Orbitale zhybrydyzowane, nazywane również hybrydami, są równocenne, lecz są inaczej ukierunkowane w przestrzeni niż orbitale atomowe. Wynika to z faktu, że dwie pętle orbitali p mają przeciwne znaki algebraiczne (+ i -), jedna z nich jest addytywna (dodaje się) z orbitalem s , natomiast druga pętla p jest substratywna (odejmuje się). W wyniku hybrydyzacji zmienia się symetria orbitali, jedno ramię zwiększa się kosztem drugiego. Zmiana symetrii orbitali zhybrydyzowanych sprawia, że znacznie lepiej nakładają się z orbitalem drugiego atomu podczas tworzenia wiązania, dzięki czemu hybrydy tworzą silniejsze wiązanie niż czynią to niezhybrydyzowane orbitale s i p .

Ukierunkowanie orbitali zhybrydyzowanych w przestrzeni, warunkujące kształt cząsteczki, zależy od liczby elektronów walencyjnych oraz liczby orbitali atomowych uczestniczących w mieszaniu i tworzeniu hybrydy.

Hybrydy sp

Wymieszanie orbitalu s z pojedynczym dostępnym orbitalem p doprowadza do powstania dwóch równocennych zhybrydyzowanych orbitali sp , które noszą nazwę hybryd sp . Oba orbitale sp są liniowe, zorientowane względem siebie pod kątem 180° .

Cząsteczki, w których elektrony walencyjne atomu centralnego (tab. 1, beryl i inne) są zaangażowane w wiązania chemiczne i zawierają hybrydy sp , mają budowę liniową. Zgodnie z zasadą maksymalnego, wzajemnego unikania się elektronów, wytworzone dwa wiązania są maksymalnie oddalone od siebie i tworzą kąt 180° . Taka liniowa budowa jest charakterystyczna dla cząsteczek z atomem centralnym, należącym do berylowców, np. BeCl_2 , MgCl_2 , lub do pierwiastków przejściowych, np. ZnCl_2 , HgCl_2 .

Zhybrydyzowane orbitale sp wyjaśniają właściwości i strukturę wiązania potrójnego, najczęściej spotykanego w związkach węgla. Wiązanie to występuje między dwoma atomami węgla w alkinach, np. w cząsteczce acetylenu. W atomie węgla orbital $2s$ miesza się jedynie z pojedynczym orbitalem p , tworząc dwa równocenne zhybrydyzowane orbitale sp , a pozostałe dwa orbitale p nie ulegają hybrydyzacji.

Po zbliżeniu się do siebie dwóch atomów węgla, posiadających zhybrydyzowane orbitale sp następuje liniowe nakładanie na siebie po jednym takim orbitale od każdego atomu, prowadzące do wytworzenia silnego wiązania, które nazwano **wiązaniem sigma** (σ), typu $sp-sp$. Równocześnie, obecne w obu atomach orbitale p_y bocznie nakładają się na siebie, tworząc wiązanie nazwane **wiązaniem pi** (π), typu p_y-p_y , podobnie jak to czynią orbitale p_z obu atomów węgla, które tworzą wiązanie π , typu p_z-p_z . Dlatego utworzenie wiązania potrójnego węgiel-węgiel jest

efektem uwspólnienia sześciu elektronów. Pozostałe orbitale sp każdego atomu węgla tworzą wiązania sigma z atomem wodoru, doprowadzając tym samym do wytworzenia cząsteczki acetylenu.

Dzięki hybrydyzacji sp acetylen jest cząsteczką liniową, z kątami między wiązaniami równymi 180° , długości wiązania między atomami węgla rzędu $1,20 \text{ \AA}$ oraz mocy około 835 kJ/mol . Wiązanie to jest najkrótsze i najsilniejsze ze wszystkich wiązań węgiel-węgiel.

Hybrydy sp^2

Wymieszanie orbitalu s z dwoma dostępnymi orbitalami p doprowadza do powstania trzech równocennych zhybrydowanych orbitali sp^2 , które noszą nazwę hybryd sp^2 . Trzy orbitale sp^2 leżą w płaszczyźnie i zorientowane są względem siebie pod kątem 120° .

Cząsteczki, w których elektrony walencyjne atomu centralnego (tab. 1, bor i inne) są zaangażowane w wiązania chemiczne i zawierają hybrydy sp^2 , są planarne (płaskie). Zgodnie z zasadą maksymalnego, wzajemnego unikania się elektronów, trzy wiązania utworzone z hybryd sp^2 , np. w trifluorku boru (BF_3), tworzą płaską, trygonalną (trójkątną) strukturę o kątach między wiązaniami 120° . W cząsteczce tej każdy atom fluoru wiąże się z orbitalem sp^2 boru, jednak jeden orbital p boru pozostaje nie wypełniony.

Zhybrydowane orbitale sp^2 wyjaśniają właściwości i strukturę wiązania podwójnego, często spotykanego w związkach węgla. Wiązanie to występuje między dwoma atomami węgla w alkenach, np. w cząsteczce etylenu. W atomie węgla orbital $2s$ miesza się jedynie z dwoma orbitalami p , tworząc trzy równocenne hybrydy sp^2 leżące w płaszczyźnie pod kątem 120° względem siebie, a pozostały jeden orbital p , który nie uległ hybrydyzacji, jest prostopadły do płaszczyzny orbitalu sp^2 .

Po zbliżeniu się do siebie dwóch atomów węgla, posiadających zhybrydowane orbitale sp^2 , następuje liniowe nakładanie na siebie po jednym takim orbitalu od każdego atomu, prowadzące do wytworzenia wiązania sigma (σ), typu sp^2-sp^2 . Równocześnie, obecne w obu atomach niezhybrydowane orbitale p bocznie nakładają się na siebie, tworząc wiązanie π typu $p-p$. Dlatego utworzenie wiązania podwójnego węgiel-węgiel jest efektem uwspólnienia czterech elektronów. Pozostałe dwie hybrydy sp^2 z każdego atomu węgla tworzą łącznie cztery wiązania sigma z czterema atomami wodoru, doprowadzając tym samym do wytworzenia cząsteczki etylenu.

Dzięki hybrydyzacji sp^2 etylen jest cząsteczką planarną i trygonalną, z kątami między wiązaniami, wynoszącymi średnio 120° . Długość wiązania między atomami węgla wynosi $1,33 \text{ \AA}$, a jego moc 611 kJ/mol . Wiązanie podwójne między atomami węgla w etylenie jest dłuższe od wiązania potrójnego w acetylenie.

Hybrydy sp^3

Wymieszanie orbitalu s z trzema dostępnymi orbitalami p doprowadza do powstania czterech zhybrydowanych orbitali sp^3 , które noszą nazwę hybryd sp^3 . Cztery równocenne orbitale sp^3 są przestrzennie ukierunkowane ku narożom regularnego czworościanu (tetraedru) i są niesymetryczne w stosunku do jądra atomu.

Hybrydy sp^3 są najczęściej występującymi orbitalami zhybrydowanymi atomu węgla, które tworzą pojedyncze wiązania w alkanach, np. w metanie. Atom węgla (tab. 1) ma cztery elektrony walencyjne, po jednym na dwóch rodzajach orbitali $2s$ i $2p$, w wyniku hybrydyzacji tworzy cztery równocenne orbitale atomowe o geometrii tetraedrycznej. W wyniku nałożenia się tych czterech orbitali sp^3 z orbitalami $1s$ czterech atomów wodoru powstaje cząsteczka metanu, w której kąt tetraedryczny (kąt między wiązaniami) wynosi dokładnie $109,5^\circ$.

Zhybrydowane orbitale sp^3 wyjaśniają właściwości i strukturę wiązania pojedynczego między dwoma atomami węgla, np. w cząsteczce etanu, jak również w wielu milionach innych związków organicznych.

W etanie występuje jedno wiązanie węgiel-węgiel. Po zbliżeniu się do siebie dwóch atomów węgla, które posiadają zhybrydowane orbitale sp^3 , następuje liniowe nakładanie na siebie po jednym takim orbitalu od każdego atomu, z wytworzeniem wiązania σ , typu sp^3-sp^3 . Wiązanie C-C ma długość $1,54 \text{ \AA}$ i moc 376 kJ/mol . Wszystkie kąty między wiązaniami w cząsteczce etanu są bliskie wartości kąta tetraedrycznego $109,5^\circ$.

Hybrydyzacja sp^3 nie jest ograniczona do związków węgla, może dotyczyć innych atomów, np. atomu azotu w cząsteczce amoniaku lub atomu tlenu w wodzie.

Atom azotu ma pięć elektronów walencyjnych, w tym jedną wolną parę elektronową (tab. 1), dla osiągnięcia oktetu elektronowego tworzy trzy wiązania kowalencyjne. Atom azotu ulega hybrydyzacji z wytworzeniem czterech orbitali sp^3 , wśród których trzy zajęte są pojedynczymi elektronami, a jeden przez wolną parę elektronową. Liniowe nałożenie trzech niezapełnionych orbitali sp^3 z orbitalami $1s$ trzech atomów wodoru doprowadza do wytworzenia cząsteczki amoniaku. W cząsteczce amoniaku kąty między wiązaniami H-N-H wynoszą $107,3^\circ$, wartość ta jest bardzo bliska wartości kąta tetraedrycznego w metanie. Orbital z wolną parę elektronową hybrydy sp^3 atomu azotu w amoniaku zajmuje tyle samo przestrzeni, ile wiązanie N-H i pełni istotną rolę w determinowaniu własności chemicznych amoniaku.

Atom tlenu ma sześć elektronów walencyjnych, w tym dwie wolne pary elektronowe (tab. 1), dla osiągnięcia oktetu elektronowego tworzy dwa wiązania kowalencyjne. Atom tlenu ulega hybrydyzacji z wytworzeniem czterech orbitali sp^3 , wśród których dwa zajęte są pojedynczymi elektronami, a dwa przez wolne pary elektronowe. Liniowe nałożenie dwóch niezapełnionych orbitali sp^3 z orbita-

lami 1s dwóch atomów wodoru doprowadza do wytworzenia cząsteczki wody. W cząsteczce wody kąty między wiązaniami H-O-H wynoszą $104,5^\circ$, wartość ta jest nieco mniejsza od wartości kąta tetraedrycznego w metanie. Zmniejszenie wartości kąta wynika przypuszczalnie z odpychającego oddziaływania między dwiema wolnymi parami elektronowymi, powodującego ściągnięcie (kompresję) kąta między atomami tlenu i wodoru.

TYPY WIĄZAŃ CHEMICZNYCH

Podział wiązań na typy ma charakter formalny, w rzeczywistości między niektórymi typami brak wyraźnej granicy. Podstawowymi typami wiązań są: wiązania jonowe (elektrowalencyjne), atomowe, atomowe spolaryzowane, koordynacyjne, wodorowe oraz wiązania międzycząsteczkowe, czyli siły Van der Waalsa.

Wiązanie jonowe

Wiązanie jonowe powstaje w wyniku przyciągania elektrostatycznego odmiennych ładunków. Występuje między dwoma jonami i wynika z przyciągania elektrostatycznego ich przeciwnych ładunków. Na ogół obecne jest w solach nieorganicznych.

Typowe wiązanie jonowe tworzy się między pierwiastkiem (metalem) silnie elektrododatnim (należącym do litowców), który oddaje elektron, a pierwiastkiem (niemetalem) silnie elektroujemnym (należącym do fluorowców), przyjmującym elektron.

Utworzona wiążąca para elektronowa jest niemal całkowicie przesunięta do atomu bardziej elektroujemnego, dzięki czemu atomy uczestniczące w tworzeniu wiązania jonowego osiągają konfigurację oktetową.

Przykładowo, podczas tworzenia NaCl, atom sodu oddaje elektron, przechodząc w jon Na^+ , który osiągnął konfigurację neonu. Natomiast atom chloru przyjmuje elektron, przechodząc w jon Cl^- , o konfiguracji argonu. Wytworzony NaCl określa się jako jonowe ciało stałe, posiadające wiązanie jonowe.

Wiązanie atomowe

Wiązanie atomowe, czyli kowalencyjne (kowalentne), powstaje w wyniku uwspólnienia (sparowania) dwóch elektronów o spinie przeciwnym, po jednym od każdego atomu.

Atomy nie różniące się elektroujemnością lub różniące się minimalnie tworzą wiązanie atomowe, w którym wiążąca para elektronów rozmieszczona jest symetrycznie między dwoma jądrami atomowymi, zatem przyciągana jest przez oba jądra atomowe w jednakowym stopniu. Atomy uczestniczące w wiązaniu osią-

gają konfigurację gazu szlachetnego. Przykładowo, atomy w cząsteczce wodoru H_2 osiągają konfigurację helu, a w cząsteczce chloru Cl_2 konfigurację argonu. Wyjątek stanowią atomy pierwiastków metalicznych, nie wykazujące tendencji do tworzenia między sobą wiązań kowalencyjnych.

Według teorii orbitali molekularnych, hel może tworzyć cząsteczkę He_2 , która jest nietrwała, ponieważ na obu orbitalach: wiążącym i antywiązącym liczba elektronów jest jednakowa. Zgodnie z teorią wiązań walencyjnych atom helu nie może utworzyć wiązania, ponieważ jego oba elektrony walencyjne są już sparowane, dlatego cząsteczka helu nie powstaje.

Sparowanie dwóch elektronów nie zawsze jest wystarczające do utworzenia oktetu, dlatego atomy mogą wykorzystać dwa lub trzy elektrony do uwspólnienia, tworząc wiązania wielokrotne, podwójne lub potrójne, jak np. w N_2 .

Cząsteczki posiadające czyste wiązanie atomowe (H_2 , O_2 , N_2 , itp.) mają symetryczny rozkład ładunku, dlatego są cząsteczkami niepolarnymi.

Wszystkie pojedyncze wiązania atomowe, które są skierowane wzdłuż prostej łączącej jądra dwóch atomów noszą nazwę wiązań sigma σ , utworzonych przez osiowe nałożenie orbitali atomowych.

Istnieją trzy typy wiązań sigma. **Wiązanie sigma typu s-s** powstaje w wyniku nałożenia się dwóch orbitali s z niesparowanym elektronem, tak jak w cząsteczce H_2 . **Wiązanie sigma typu p-p** powstaje w wyniku liniowego nałożenia się dwóch orbitali p z niesparowanym elektronem, tak jak np. w cząsteczkach fluorowców F_2 , Cl_2 . **Wiązanie sigma typu s-p** powstaje w wyniku liniowego nałożenia się orbitali s i p z niesparowanymi elektronami, tak jak w cząsteczce HCl . Wiązanie to jest powszechne w związkach wodoru z pierwiastkami 15, 16 i 17 grupy układu okresowego.

Wiązania sigma są najczęstsze, ale jak już wcześniej powiedziano są też wiązania innego typu, mianowicie **wiązania pi** (π), utworzone w wyniku bocznego nakładania się dwóch orbitali p lub d , które są skierowane prostopadle do płaszczyzny wiązania sigma, czyli płaszczyzny cząsteczki. Występują one w wielu związkach organicznych i nieorganicznych, wśród tych ostatnich obecne są np. w N_2 , O_2 , tlenkach węgla, azotu, fosforu.

Wiązanie kowalencyjne spolaryzowane

Różnica elektroujemności między atomami jest zerowa w przypadku wiązania atomowego, w którym rozmieszczenie elektronów jest symetryczne. Maksymalna różnica elektroujemności między atomami występuje w wiązaniu jonowym. Między tymi skrajnymi wiązaniami znajduje się przeważająca większość wiązań chemicznych, w których elektrony są przyciągane przez jeden atom (bardziej elektroujemny) silniej niż przez drugi. Sprawia to, że rozdział elektronów w wiązaniu

jest niesymetryczny, co oznacza, że chmura elektronowa jest przesunięta w kierunku bardziej elektroujemnego z atomów tworzących wiązanie. Wiązania z niesymetrycznym rozdziałem elektronów nazywane są **wiązaniem atomowymi spolaryzowanymi**. Właściwością wynikającą z niesymetrycznego rozkładu elektronów w cząsteczce jest polarność.

Przyjęto jako regułę ogólną, że wiązaniami atomowymi spolaryzowanymi są te, w których różnica elektroujemności między atomami ma wartość mniejszą niż dwie jednostki. Przy czym, im bardziej zbliżone są elektroujemności atomów biorących udział w wiązaniu, tym większy jest udział wiązania atomowego. Jeśli różnica elektroujemności jest niewielka, tak jak np. między atomem wodoru i atomem węgla ($\Delta=0,4$), to polarność wiązania jest niska.

Wiązania pomiędzy atomami, których elektroujemności różnią się o więcej niż 2 jednostki są w dużym stopniu wiązaniami jonowymi.

Wiązania między atomami różniącymi się elektroujemnością ($\Delta < 2$), np. między atomami wodoru i atomami pierwiastków bardziej elektroujemnych, takich jak azot, tlen, chlor są spolaryzowane tak, że elektrony wiążące są odsunięte od atomu wodoru i przesunięte ku pierwiastkowi bardziej elektroujemnemu. Dzięki temu atom wodoru pozostaje z cząstkowym ładunkiem dodatnim, a atom bardziej elektroujemny z cząstkowym ładunkiem ujemnym.

Efekt indukcyjny oznacza przesunięcie elektronów w wiązaniu w odpowiedzi na elektroujemność sąsiadujących atomów. Zazwyczaj, metale indukcyjnie dostarczają elektronów, natomiast niemetale elektroujemne, np. tlen, chlor, indukcyjnie przyciągają elektrony.

Wiązanie koordynacyjne

Wiązanie kowalencyjne może również być utworzone przez wiążącą parę elektronową pochodzącą od jednego tylko atomu. Atom oddający parę elektronową do wspólnego posiadania nazywa się **donorem**, a atom drugi, który uzupełnia swą powłokę elektronową do konfiguracji najbliższego gazu szlachetnego nazywa się **akceptorem**. Donor wskutek oddania swej własnej pary elektronowej do wspólnego posiadania uzyskuje ładunek dodatni, natomiast akceptor uzyskuje ładunek ujemny. Wiązanie koordynacyjne nazywane również **wiązaniem donorowo-akceptorowym**, zaznacza się strzałką zamiast kreski we wzorach strukturalnych.

Donorami elektronów podczas tworzenia wiązań koordynacyjnych mogą być atomy lub jony bogate w elektrony walencyjne z przynajmniej jedną wolną parą elektronową, np. N, O, S, Cl⁻. Akceptorami zazwyczaj są jony wodoru oraz atomy mające lukę oktetową, przykładowo atomy grupy 13 układu okresowego, z borem na czele.

Wolna para elektronowa atomu azotu w cząsteczce amoniaku tworzy z jonem wodorowym wiązanie koordynacyjne, dzięki czemu powstaje jon amoniowy. W wytworzonym kationie amoniowym następuje całkowite wyrównanie właściwości, takich jak długość, siła, polarność, kierunek w przestrzeni, wszystkich czterech wiązań N-H.

Wolne pary elektronowe atomu tlenu w cząsteczkach wody są przyczyną hydratacji, czyli uwodnienia jonów wodorowych w roztworach wodnych z wytworzeniem jonów hydroniowych.

Akceptorami, podobnymi do jonu wodorowego są wszystkie jony metali przejściowych, które w roztworach wodnych przyłączają 4 lub 6 cząsteczek wody, ulegając hydratacji.

Wiązanie koordynacyjne jest typowym wiązaniem dla związków kompleksowych, w których wiązanie to powstaje między metalem a jonem ujemnym lub koordynowaną cząsteczką.

Moment dipolowy

Moment dipolowy jest miarą całkowitej polarności (biegunowości) cząsteczki, pojawia się, gdy środki ciężkości ładunków dodatnich i ujemnych nie pokrywają się w cząsteczce. Jednostką SI jest kulombometr (C·m), a jednostką pozasystemową jest debaj (D), $1D=3,336 \cdot 10^{-30}$ C·m.

Całkowita polarność cząsteczki wynika z sumy polarności wszystkich wiązań oraz rozmieszczenia wolnych par elektronowych w cząsteczce. Jeśli poszczególne wiązania są polarne to całe cząsteczki często też są polarne, choć zdarzają się odstępstwa. Związki silnie polarne zwykle rozpuszczają się w rozpuszczalnikach polarnych, np. w wodzie, natomiast związki niepolarne nie są rozpuszczalne w wodzie.

Stosunkowo wysoką wartość momentu dipolowego mają cząsteczki wody i amoniaku, ponieważ zarówno tlen, jak i azot są bardziej elektroujemne niż wodór. Duży udział w całkowitym momencie dipolowym tych cząsteczek mają wolne pary elektronowe (tlenu lub azotu), nie mające zneutralizowanego ładunku ujemnego przez żadne przyłączone atomy.

Zerową wartość momentu dipolowego mogą mieć cząsteczki zawierające wiązania polarne, np. między atomem węgla i wodoru w metanie, etanie oraz innych, ze względu na dokładne znoszenie się polarności poszczególnych wiązań, wynikające z symetrycznej budowy tych cząsteczek. Podobnie w kwadrupolowej cząsteczce CO₂ z wiązaniami polarnymi, całkowity moment dipolowy cząsteczki jest równy zeru na skutek pokrycia się środków ciężkości ładunku ujemnego i ładunku dodatniego w cząsteczce.

Ładunek formalny atomów wchodzących w skład cząsteczki określa różnica między liczbą elektronów na powłoce walencyjnej danego atomu w cząsteczce, a liczbą elektronów posiadanych przez ten sam atom w stanie pierwiastkowym.

Można go określić, korzystając z następującego wzoru:

$$\text{ładunek formalny} = A - B - C$$

gdzie:

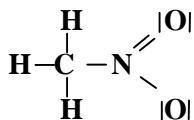
A – liczba elektronów walencyjnych,

B – połowa elektronów wiążących,

C – liczba elektronów niewiążących.

przykładowo, obliczając ładunek formalny:

⇒ dla atomu azotu w grupie nitrowej, np. nitrometanu:



elektrony walencyjne atomu azotu = 5

elektrony wiążące atomu azotu = 8

elektrony niewiążące atomu azotu = 0

ładunek formalny atomu azotu = $5 - 8/2 - 0 = +1$

⇒ dla atomu tlenu pojedynczo związanego w grupie nitrowej:

elektrony walencyjne atomu tlenu = 6

elektrony wiążące atomu tlenu = 2

elektrony niewiążące atomu tlenu = 6

ładunek formalny atomu tlenu = $6 - 2/2 - 6 = -1$

Z powyższego przykładu wynika, że grupa nitrowa, choć jako całość jest obojętna, to na atomie azotu ma dodatni ładunek formalny, a na atomie tlenu ujemny.

Ładunek formalny jest szczególnie istotny dla atomów, które mają pozornie „nienormalną” liczbę wiązań, jak np. atom azotu w jonie nitroniowym, w grupie nitrowej, w czwartorzędowych solach amoniowych, w tym w cholinie lub acetylocholinie. W związkach tych atom azotu zaangażowany jest w cztery wiązania chemiczne, a nie w trzy – jak zazwyczaj – dlatego musi być przedstawiany z formalnym ładunkiem dodatnim. W tabeli 2 przedstawiono przypadki, w których ładunki formalne występują (lub nie) na atomach: węgla, azotu i tlenu.

Cząsteczki, które jako całość są obojętne, ale na poszczególnych atomach mają formalny ładunek dodatni i ujemny, nazywają się cząsteczkami dipolowymi.

Dipole przyciągają się elektrostatycznie tworząc asocjaty, charakterystyczne dla wody i innych cieczy dipolowych. Pod wpływem pola elektrycznego cząsteczki dipolowe, szczególnie w cieczach, ulegają orientacji równoległej do linii sił pola. Po usunięciu zewnętrznego pola elektrycznego cząsteczki dipolowe z powrotem przechodzą w stan nieuporządkowany.

Tabela 2. Ładunki formalne znajdujące się na przykładowych atomach

Atom	C			N			O		
Struktura	$\overset{+}{\text{C}}$	C	$\overset{-}{\text{C}}$	$\overset{+}{\text{N}}$	N	$\overset{-}{\text{N}}$	$\overset{+}{\text{O}}$	O	$\overset{-}{\text{O}}$
Liczba wiązań	3	4	3	4	3	2	3	2	1
Wolne pary elektronowe	0	0	1	0	1	2	1	2	3
Ładunek formalny	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1

Wiązania wodorowe

Wiązania wodorowe są słabymi oddziaływaniami (około 20 kJ/mol), łączącymi cząsteczki poprzez atom wodoru związany z atomem elektroujemnym (O, N, F), który jest przyciągany przez wolną parę elektronową innego elektroujemnego (O, N, F) atomu. W takim mostkowym wiązaniu wodorowym atom wodoru zawsze jest otoczony dwiema parami elektronów. Asocjaty cząsteczek wody i np. ciekłego amoniaku utrzymywane są również dzięki wiązaniom wodorowym. Hydratacja alkoholu wynika z tworzenia wiązań wodorowych między atomem H wody i tlenem grupy –OH alkoholu. Związki, które w stanie ciekłym tworzą wiązania wodorowe mają wysokie temperatury topnienia i wrzenia. Przykładowo, alkohole – dzięki wiązaniom wodorowym – mają wyższe temperatury wrzenia od np. alkanów, chloroalkanów i innych. Rozpuszczalność wielu związków organicznych w wodzie wynika z tworzenia wiązań wodorowych. Wiązania wodorowe uczestniczą w utrzymywaniu struktury przestrzennej białek i kwasów nukleinowych.

Siły Van der Waalsa

Siły Van der Waalsa to siły przyciągania między cząsteczkami spowodowane oddziaływaniami dipol-dipol, a w konsekwencji przyciąganiem elektrostatycznym elektronów jednej cząsteczki przez jądra innej cząsteczki. Siły te sprawiają, że

cząsteczki cieczy i ciał stałych tworzą fazę skondensowaną, lub że substancje, np. chlorowce, skraplają się i krzepną w określonych temperaturach. Wyrazem działania tych sił jest również duże napięcie powierzchniowe cieczy, np. wody.

Niepolarne węglowodory (alkany) w rozpuszczalnikach organicznych, np. w benzynie, przyciągają się wzajemnie, przede wszystkim dzięki siłom dyspersyjnym, polegającym na przyciąganiu się falujących (szybkozmiennych) dipoli. Szybkozmiennne dipole są konsekwencją szybkich fluktuacji gęstości ładunku ujemnego na zewnętrznej powłoce elektronowej atomów, wynikających z ruchu elektronów walencyjnych. Elektrony, pozostające w nieustannym ruchu, w pewnych momentach mogą być rozmieszczone nierównomiernie, cząsteczka na krótko zyskuje obszary dodatnie i obszary ujemne. Chwilowo spolaryzowana cząsteczka wywołuje polaryzację w sąsiedniej cząsteczce, dzięki temu cząsteczki słabo przyciągają się wzajemnie.

Siły dyspersyjne są słabe i działają jedynie na bardzo małych i optymalnych odległościach (sprawiających, że cząsteczki prawie się stykają), po przekroczeniu optymalnej odległości dalsze zbliżenie atomów powoduje szybki wzrost sił odpychających, które wynikają z wzajemnego przenikania się zewnętrznych powłok elektronowych oraz odpychania jąder atomowych cząsteczek.

Siły Van der Waalsa rosną w miarę zwiększania się liczby elektronów w cząsteczce, a tym samym wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej. Cząsteczki zawierające dużą liczbę elektronów, tj. o dużej masie cząsteczkowej, przyciągają się wzajemnie silnie i zwykle mają wysokie temperatury wrzenia.

Cząsteczki zawierające małą liczbę elektronów, tj. o małej masie cząsteczkowej, przyciągają się wzajemnie słabo i zwykle mają niskie temperatury wrzenia. Siły przyciągania Van der Waalsa są przewyżczone intensywnością drgań cząsteczkowych w temperaturze wrzenia określonej substancji.