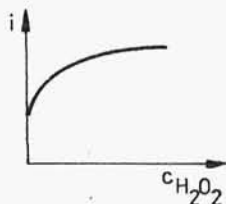


Wzrost stężenia nadtlenu wodoru powoduje zwiększanie szybkości dyfuzji (wzrost fali żelaza) tylko do momentu, gdy szybkość dyfuzji zrówna się z szybkością pozostałych reakcji (rys.1.78). Dalszy wzrost fali katalitycznej żelaza można uzyskać jedynie przez zwiększenie stężenia jonów żelazowych.



Rys.1.78

Jest to ogólna cecha prądów katalitycznych, które rosną w miarę zwiększania się stężenia substancji katalizującej jedynie do pewnej wartości granicznej.

1.26. Wiązania chemiczne

1.26.1. Energia stanów elektronowych

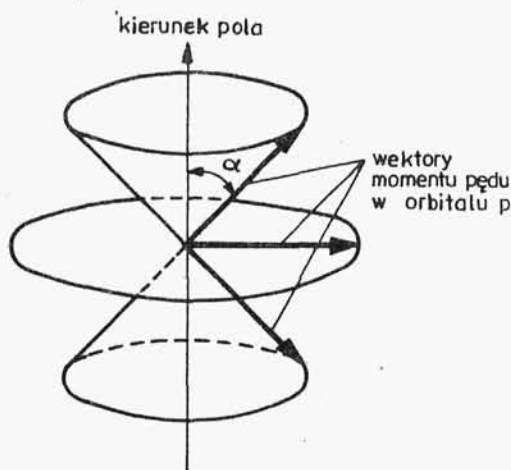
W modelu Bohra elektron jest kulką o masie $m_e = 9,1091 \cdot 10^{-28} \text{ g}$ i elementarnym ładunku elektrycznym $e = -1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. Gdy atom jest w stanie podstawowym, elektron krąży po orbicie najbliższej jądra. Jeżeli atom otrzyma odpowiednią porcję energii, elektron przeskakuje na jedną z dalszych orbit. Orbitom przypisano kolejne główne liczby kwantowe $n = 1, 2, 3, \dots$. Określają one ogólnie poziom energetyczny elektronu.

Chociaż mechanika kwantowa traktuje elektron jako "chmurę prawdopodobieństwa" znalezienia ładunku elektrycznego w przestrzeni wokół jądra, to jednak ruch elektronu ma cechy kojarzące się z ruchem kulki po orbicie, ponieważ ma moment pędu. Jest on również skwantowany i jego wartość wynosi $\sqrt{l(l+1)} \hbar$, gdzie: l - poboczna liczba kwantowa, która może przybierać wartości $0, 1, 2, \dots, n-1$, $\hbar = h/2\pi = 1,054589 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$. Na orbicie o głównej liczbie kwantowej $n = 1$, $l = 0$; gdy $n = 2$, l może przybierać wartości 0 lub 1 . Zamiast oznaczania pobocznych liczb kwantowych cyframi, wprowadzono symbolikę literową

$$\begin{array}{cccccc} l = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ & s & p & d & f & g \end{array}$$

Rozróżniamy więc w atomie stany elektronowe s, p, d ..., w których może się znaleźć elektron.

Pod wpływem pola elektrycznego lub magnetycznego następuje precesja wektora momentu pędu wokół kierunku pola, przedstawiona na rys.1.79. Kąt między wektorem momentu pędu a kierunku



Rys.1.79

kierunku pola jest skwantowany w taki sposób, że rzut orbitalnego momentu pędu $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ na kierunek pola wynosi $m\hbar$, gdzie m jest magnetyczną liczbą kwantową, która może przybierać wartości $m = 1, (1-1), (1-2), \dots, 0, \dots, (-1+2), (-1+1), -1$.

Elektron krążąc po orbicie wokół jądra jednocześnie zachowuje się jak błąk wirujący wokół własnej osi. Temu wirowaniu odpowiada wektor momentu pędu, zwany spinem. Jego wartość wynosi: $\sqrt{s(s+1)}\hbar$, gdzie s jest spinową liczbą kwantową, która równa się $1/2$. W polu działającym na elektron spin elektronu może przybierać dwie orientacje o liczbach kwantowych $-1/2$ i $+1/2$ oraz wykonywać precesję wokół kierunku pola pod kątem 55° .

Wszystkie możliwe kombinacje liczb kwantowych (dla czterech kolejnych orbit) wskazujące, jaka maksymalna liczba elektronów może się znajdować na poszczególnych poziomach energetycznych, zestawiono w tabeli.

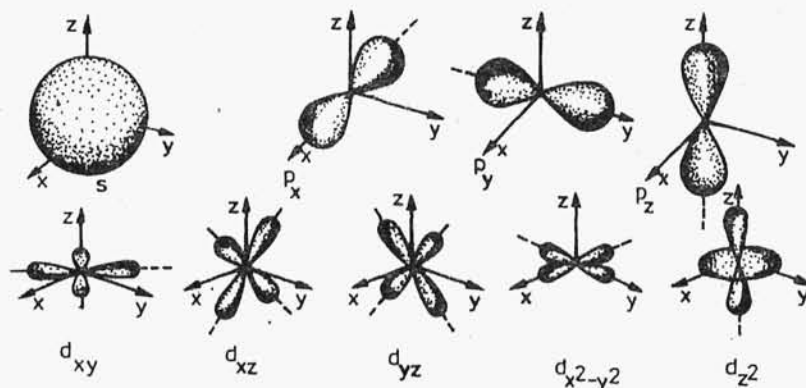
n	l	Orbitale	Magnetyczna liczba kwan- towa m	Spin s	Liczba elek- tronów na danej orbicie
1	0	1s	0	$+\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}$	2
2	0	2s	0	$+\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}$	2
2	1	2p	+1 0 -1	$+\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}$	6
3	0	3s	0	$+\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}$	2
3	1	3p	+1 0 -1	$+\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}$	6
3	2	3d	+2+1 0 -1-2	$+\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}$	10
4	0	4s	0	$+\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}$	2
4	1	4p	+1 0 -1	$+\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}$	6
4	2	4d	+2+1 0 -1-2	$+\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}$	10
4	3	4f	+3+2+1 0 -1-2-3	$+\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}$	14

Obszar, w którym prawdopodobieństwo przebywania elektronu przybiera znaczne wartości, nazywamy chmurą elektronową. Im częściej w danym punkcie chmury znajduje się elektron, tym chmura jest "gęstsza". Chmura elektronowa jest sposobem przedstawiania orbitalu, który opisuje się za pomocą trzech pierwszych liczb kwantowych n , l i m .

1.26.2.Orbitale atomowe

Wewnętrzne pole elektryczne jądra działające na elektrony w atomie ma symetrię kulistą. W takim polu momenty pędu nie są przestrzennie zorientowane. Jeżeli atom znajdzie się pod wpływem pola zewnętrznego, następuje przestrzenne zorientowanie momentu pędu elektronów. Kształty orbitali s, p i d w zewnętrznym polu o kierunku osi z przedstawia rys.1.80. Elek-

trony s mają tylko jeden orbital $m = 0$ i w takim polu zachowują symetrię kulistą. Elektrony p zawierają trzy orbi-



Rys.1.80

tale p_x , p_y , p_z ($m = 0, \pm 1$) o trzech różnych energiach w polu magnetycznym. W polu elektrycznym orbitale p_x i p_y mają jednakową energię różniącą się od energii orbitalu p_z . Wynika to stąd, że w polu magnetycznym każdy ze stanów m ma inną energię, natomiast w polu elektrycznym stany m i $-m$ mają taką samą energię, ponieważ w odróżnieniu od pola magnetycznego siła działająca na elektrony w polu elektrycznym nie zależy od kierunku ruchu elektronów. Elektrony d mają pięć orbitali: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} dla odpowiadających im magnetycznych liczb kwantowych ($m = 2, +1, -1, -2, 0$). Pole magnetyczne rozszczepia poziom d na pięć poziomów o różnych energiach, zaś pole elektryczne tylko na trzy poziomy o różnych energiach, bowiem energie stanów m i $-m$ w polu elektrycznym są równe.

1.26.3. Orbitale cząsteczkowe (molekularne)

Jeżeli dwa orbitale atomowe oddziałują na siebie, to powstają dwa orbitale cząsteczkowe, z których jeden ma energię mniejszą, a drugi większą od orbitali atomowych. Każdy z tych orbitali cząsteczkowych może (zgodnie z zasadą Pauliego), zawierać tylko dwa elektrony, których własne momenty pędu (spi-

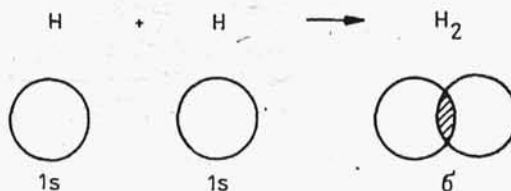
ny) mają różne zwroty względem orbitalnego momentu pędu. Takie elektrony nazywamy elektronami sparowanymi.

Obsadzenie orbitalu o mniejszej energii sprzyja powstaniu wiązania międzyatomowego i taki orbital nazywamy wiążącym, natomiast obsadzenie orbitalu o energii większej osłabia wiązanie utworzone przez orbital wiążący, więc orbital ten nazywamy antywiązącym.

Orbitale cząsteczkowe powstające z orbitali atomowych s, p, d..., w wyniku ich przenikania się lub sprzężenia, dzielimy na orbitale typu σ , π i δ . Symbole te określają stany elektronów walencyjnych w atomach tworzących cząsteczki. Orbital powstały z przenikania się orbitali atomowych nazywamy orbitalem σ , natomiast orbitale powstałe w wyniku sprzężenia orbitali p i d nazywamy odpowiednio orbitalami π i δ . Jeżeli oś z, pokazaną na rys.1.80, utożsamimy z międzyjądrową osią cząsteczki, to orbital s stanie się orbitalem σ , orbitale p staną się odpowiednio $p_z = \sigma$, $p_x = \pi$, $p_y = \pi$. W przypadku elektronów d mamy: $d_{z^2} = \sigma$, $d_{xz} = d_{yz} = \pi$, $d_{xy} = d_{x^2-y^2} = \delta$.

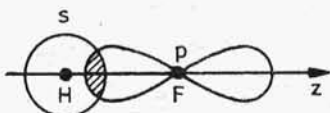
1.26.4. Wiazania σ

Teoria orbitali cząsteczkowych, zapoczątkowana w 1928 roku przez Mullikena i Hunda, jest jednym ze sposobów wyjaśnienia wiązania chemicznego. Gdy dwa atomy, np. wodoru, znajdują się tak blisko siebie, że ich orbitale zaczynają się nawzajem przenikać, to traci sens posługiwanie się orbitalami atomowymi swobodnych atomów. Elektron przebywa w polu obu jąder i jego stan należy opisywać orbitalem cząsteczkowym, tj. funkcją rozciągającą się na obszar obejmujący oba jądra (rys.1.81).

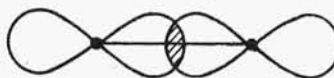


W obszarze, w którym orbitale atomowe przenikają się wzajemnie, wzrasta znacznie prawdopodobieństwo przebywania elektronu. Wzrost ładunku ujemnego między dwoma dodatnimi ładunkami jąder prowadzi w wyniku oddziaływań elektrostatycznych do powstania trwałej cząsteczki.

W przypadku wiązania za pomocą elektronów s , miejsce przenikania się kul wyznacza kierunek wiązania. W przypadku elektronów p i innych o symetrii niekulistej, stopień nałożenia chmur elektronowych zależy nie tylko, jak w poprzednim przypadku, od odległości międzyjądrowej, lecz również od kierunku. Obowiązuje jednak zasada, że wiązanie powstaje w tym miejscu, w którym w największym stopniu przenikać się będą chmury elektronów tworzących wiązanie i w maksymalnym stopniu będą odsunięte od siebie chmury innych elektronów. Schemat wiązania między elektronami s i p przedstawia rys.1.82. Wiazanie takie występuje np. w cząsteczce HF.



Rys.1.82



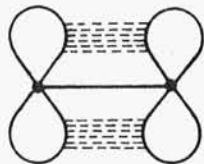
Rys.1.83

Kolejnym wiązaniem σ jest wiązanie utworzone tylko przez elektrony p . Najkorzystniejszy energetycznie stan zapewnia ustawienie chmur elektronowych podłużnie wzdłuż osi symetrii. Jest to przedstawione na rys.1.83. Tego typu wiązanie występuje np. w nadtlenu wodoru. Wspólną cechą wiązań σ jest symetria osiowa względem kierunku wiązania, co umożliwia swobodną rotację wokół wiązania (jeżeli nie ma innych elektronów, których chmury nawzajem się unikają).

1.26.5. Wiazania π

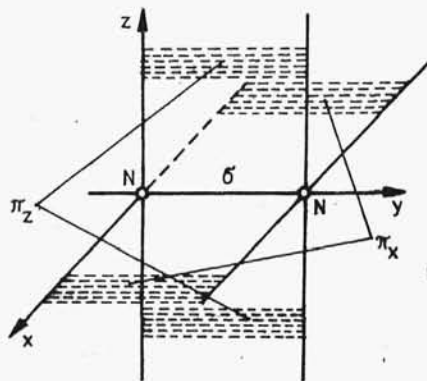
Wiazania te występują zawsze obok wiązań σ w wiązaniach wielokrotnych. Osie chmur elektronowych elektronów tworzących wiązanie leżą nie na prostej łączącej jądra atomów, lecz na dwu prostych równoległych, przechodzących przez jądra obu ato-

mów, a prostopadłych do kierunku wiązania σ , utworzonego już przez jedną parę elektronów p. Nałożenie chmur odpowiadających orbitalom p odbywa się w miejscach rozrzedzonych poza obszarem "ósemek", jest więc słabsze od wiązania σ . Ilustruje to rys.1.84.

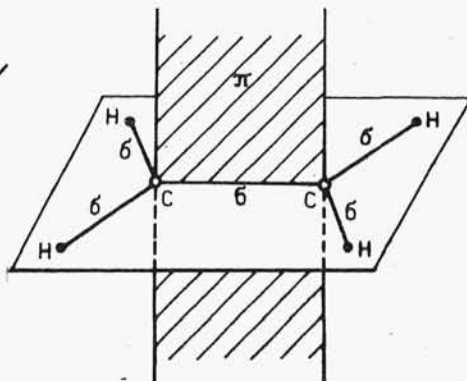


Rys.1.84

Przykładem wiązań typu π są wiązania w cząsteczce azotu (rys.1.85). Obydwa wiązania π leżą w płaszczyznach do siebie prostopadłych, przecinających się wzdłuż kierunku wiązania σ . Rotacja wokół wiązań wielokrotnych jest bardzo utrudniona, gdyż zmniejsza ona stopień nałożenia chmur elektronowych wiążących par. Teoretycznie rotacja jest możliwa, ale dopiero w dość wysokiej temperaturze koniecznej do prze-



Rys.1.85

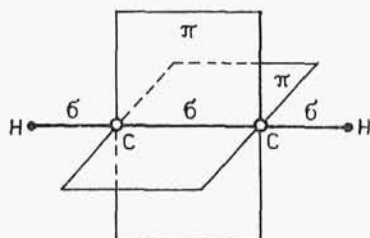


Rys.1.86

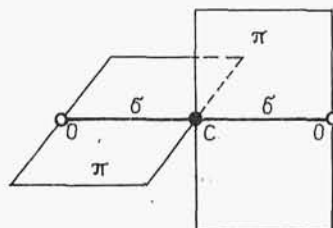
zwyciężenia bariery energetycznej. Podobnie wygląda wiązanie podwójne np. w etenie (etylenie) (rys.1.86). Cząsteczka etyleny jest płaska, tzn. pięć wiązań σ leży w jednej płaszczyźnie. Prostopadle do tej płaszczyzny leży wiązanie π .

Jeszcze inne jest wiązanie potrójne w cząsteczce etynu (acetyleny) (rys.1.87). Trzy wiązania σ leżą na prostej, a dwa wiązania π w płaszczyznach prostopadłych do tej prostej.

Przykładem występowania obok siebie dwóch wiązań π jest model cząsteczki dwutlenku węgla (rys.1.88). Płaszczyzny wiązań są do siebie prostopadłe, ale nie przecinają się jak w acetylenie.

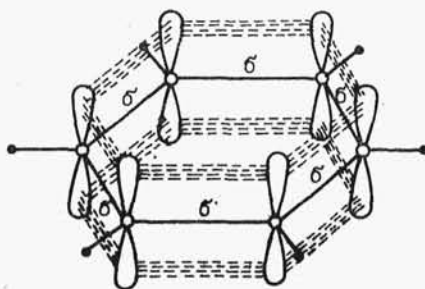


Rys.1.87



Rys.1.88

Model cząsteczki benzenu przedstawia rys.1.89. Istnieje tu sześć zlokalizowanych wiązań σ . Nie biorące w nich udziału elektrony $2p_z$ mają chmury elektronowe ustawione równolegle do siebie i prostopadłe do płaszczyzny pierścienia. Nie tworzą one jednak klasycznych wiązań π pomiędzy dwoma atomami węgla, lecz zdelokalizowane wiązania obejmują obszar całej cząsteczki. We wzorze zaznacza się to symbolicznie \bigcirc . Ten specyficzny układ wiązań występuje w związkach aromatycznych i charakteryzuje się dużą trwałością.

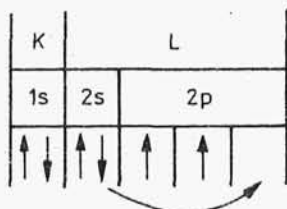


Rys.1.89

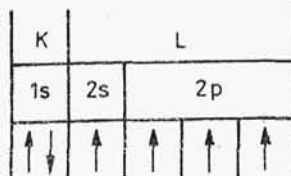
1.26.6. Hybrydyzacja orbitali atomowych

Atom węgla w stanie podstawowym jest dwuwartościowy. Posiada on dwa elektrony $1s$, dwa elektrony $2s$ i dwa elektrony $2p$ (rys.1.90). W stanie podstawowym wiązania mogą tworzyć tylko elektrony $2p$ o nieskompensowanych spinach. W rzeczywistości jednak prawie we wszystkich związkach organicznych węgiel jest czterowartościowy. Przejście ze stanu podstawowego w stan pobudzenia jest z energetycznego punktu widzenia dość łatwe. Polega ono na przesunięciu jednego z elektronów $2s$ na podpoziom $2p$, z jednoczesną zmianą kwantowej liczby spinowej z $-1/2$ na $+1/2$ tak, iż w tym stanie cztery elektrony walencyjne będą

miały nieskompensowane spiny i mogą utworzyć cztery wiązania. Jest to przedstawione na rys.1.91.



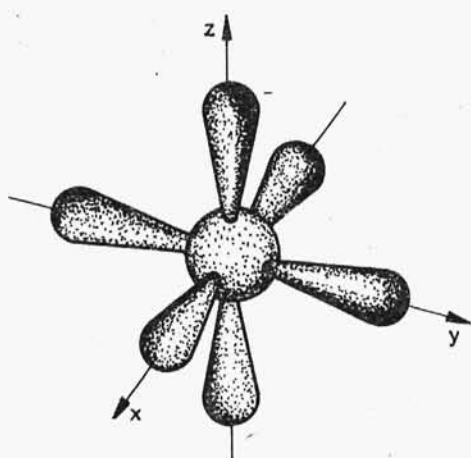
Rys.1.90



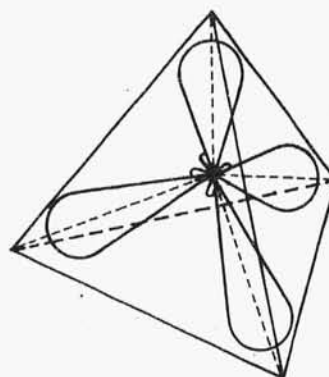
Rys.1.91

Najprostszym związkiem węgla czterowartościowego jest metan. Modelem jego cząsteczki jest czworościan foremny, w którego środku znajduje się atom węgla, a w wierzchołkach atomy wodoru. Wszystkie cztery wiązania σ są identyczne i do zerwania każdego z nich potrzebna jest ta sama ilość energii. Ten stwierdzony doświadczalnie fakt jest sprzeczny z przewidywaniami co do wartości energii wiązań, która dla wiązania utworzonego przez elektrony 2s powinna być inna niż dla wiązań utworzonych przez elektrony 2p. Fakt ten tłumaczy Pauling zajęciem tzw. hybrydyzacji orbitali. Poboczne liczby kwantowe, które charakteryzują wspólnie z pozostałymi stan elektronów pozostających w atomie w polu sił własnego jądra, tracą z chwilą utworzenia cząsteczki swój pierwotny sens, gdyż centralna symetria pola zostaje przez hybrydyzację zakłócona. Elektrony tworzące powłokę elektronową cząsteczki metanu pozostają w polu działania nie jednego, lecz pięciu jąder. Dawne elektrony 2s i 2p zajmą obecnie jakiś poziom pośredni s-p, który nie jest ani poziomem 2s, ani też 2p. Na tym nowym poziomie s-p mogą pomieścić się cztery elektrony. Ten proces nazywamy hybrydyzacją.

Hybrydyzacji odpowiada wzajemne nakładanie się chmur elektronowych - kulistej 2s i ósemkowych $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. W wyniku tego nałożenia w pewnych miejscach przestrzeni następuje ich wzmocnienie, w innych osłabienie - chmury ulegają deformacji. Powstają podobne do 2p chmury ósemkowe, jednak jeden ich koniec ulega wyraźnemu zmniejszeniu, a drugi poszerzeniu. Zdeformowane chmury ustawiają się względem siebie zgodnie z kio-

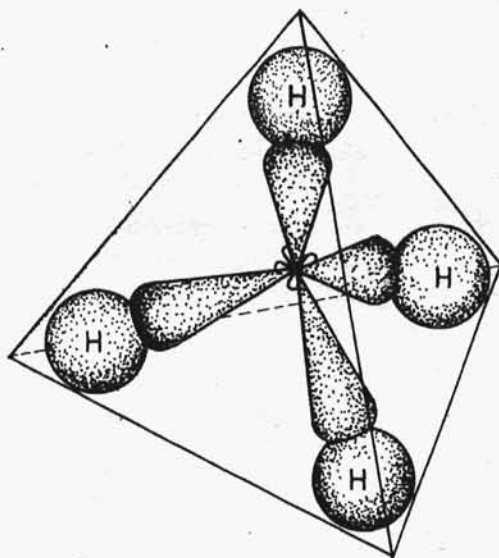


Niehybrydyzowane
orbitale s, p_x, p_y, p_z

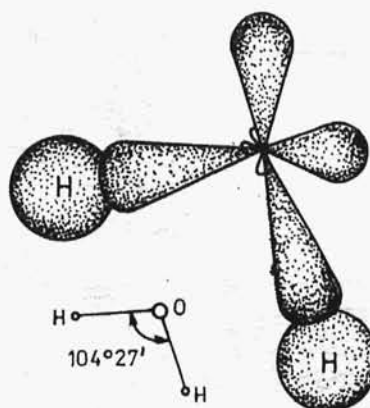


Zhybrydyzowane
orbitale sp^3

Rys.1.92



Rys.1.93

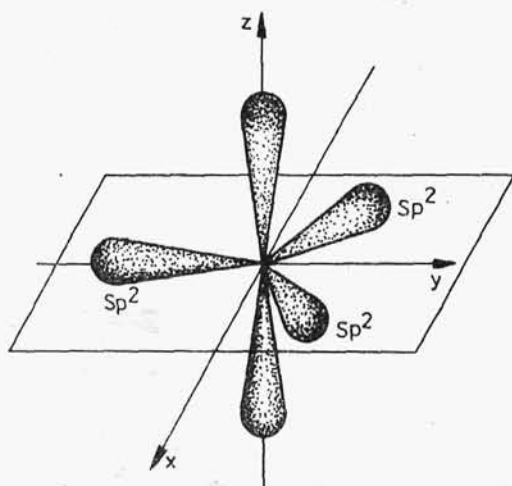


Rys.1.94

runkami wiązań w modelu czworościanu (rys.1.92). Charakterystyczny dla czworościanu kąt $109^{\circ}28'$ występuje w metanie (rys.1.93) oraz (w przybliżeniu) w węglowodorach nasyconych i ich pochodnych. Łańcuch węglowy w tych związkach nie jest prosty, lecz zygzakowaty. Podobnie można wytłumaczyć budowę cząsteczki wody. Uśrednienie poziomów $2s$ i $2p$ prowadzi do powstania czterech zdeformowanych chmur $s-p$ (rys.1.94). Jednak wiadomo, że kąt między wiązaniami $H-O$ wynosi nie $109^{\circ}28'$, lecz $104^{\circ}27'$, co tłumaczymy stanem równowagi sił odpychających między chmurami wolnych par elektronowych z jednej strony i atomami wodoru z drugiej strony.

Powyższe przykłady ilustrują typ hybrydyzacji określanej jako sp^3 .

Inaczej będzie w przypadku węglowodorów nienasyconych, w których występują wiązania podwójne lub potrójne. Wiązania

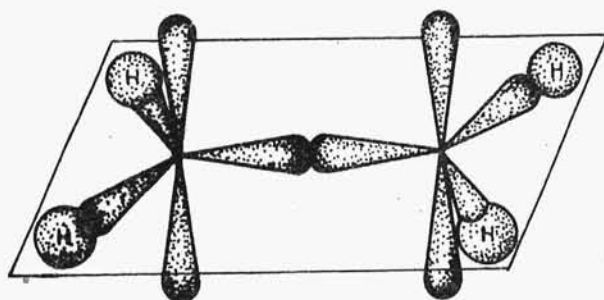


Rys.1.95

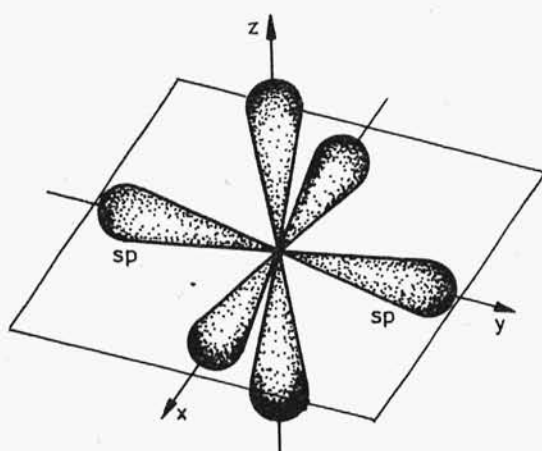
podwójne można opisać za pomocą zhybrydyzowanych orbitali sp^2 , utworzonych w wyniku połączenia orbitalu $2s$ z orbitalami $2p_x$ i $2p_y$. Powstałe trzy jednakowe zhybrydyzowane orbitale tworzą w płaszczyźnie xy konfigurację płaską, w której kąty między orbitalami są równe i wynoszą 120° . Jest to przedstawione na rys.1.95.

Takie orbitale dwóch atomów węgla mogą się wzajemnie przenikać, tworząc płaski szkielet cząsteczki złożony z wiązań σ . Pozostałe orbitale p_z obu atomów węgla, prostopadłe do płaszczyzny orbitali zhybrydyzowanych, tworzą wiązanie π . Jest to przedstawione na przykładzie etylenu na rys.1.96.

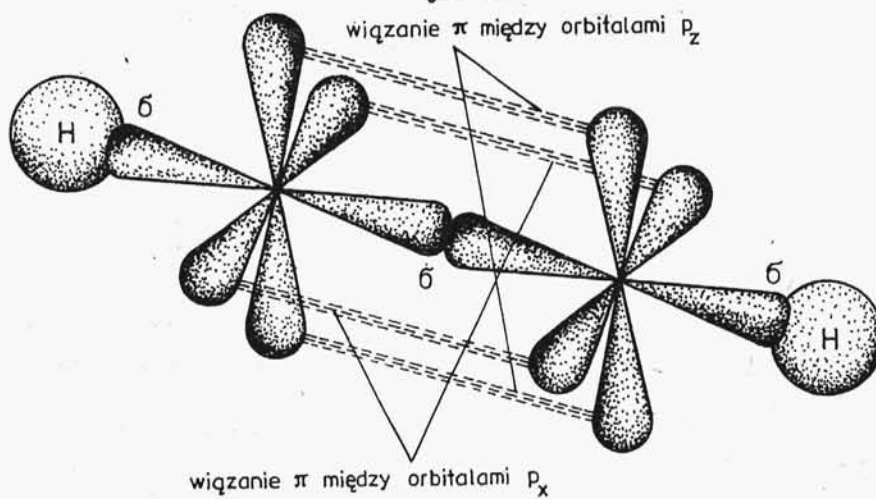
W podobny sposób można opisać wiązanie potrójne. Przez liniową hybrydyzację orbitalu $2s$ i orbitalu $2p_y$ powstają dwa



Rys.1.96



Rys.1.97



wiązanie π między orbitalami p_x

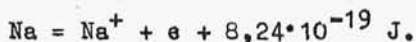
Rys.1.98

jednakowe zhybrydyzowane orbitale sp (rys.1.97). Jeden z nich tworzy w cząsteczce etynu (acetyleny) wiązanie σ z wodorem, a drugi wiązanie σ z węglem. Wzajemnie prostopadłe orbitale $2p_x$ i $2p_z$ tworzą dwa wiązania π (rys.1.98).

1.26.7. Typy wiązań chemicznych

Cząsteczkę stanowią atomy powiązane wiązaniami chemicznymi. O jej trwałości decyduje wielkość energii wydzielonej w czasie jej powstawania. Wiązania chemiczne dają się scharakteryzować ilościowo odpowiadającymi im wartościami energii oraz długością wiązań, definiowaną jako średnia odległość między jądrami atomowymi.

Wiązanie jonowe. Przyczynę obniżenia stanu energetycznego atomów w przypadku powstania wiązania jonowego można wyjaśnić wprowadzając dwa pojęcia. Pierwszym z tych pojęć jest energia jonizacji. Jest to ilość energii pobrana od otoczenia dla oderwania jednego elektronu od elektrycznie obojętnego, znajdującego się w stanie podstawowym atomu i odprowadzenia go w nieskończoność. Jest to np. energia pobrana w czasie reakcji



Drugim pojęciem jest powinowactwo elektronowe. Jest to energia oddana otoczeniu, gdy elektrycznie obojętny, znajdujący się w stanie podstawowym atom przyłącza jeden elektron spowodowany z nieskończoności. Jest to np. energia wydzielona w czasie reakcji

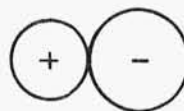


Zakłada się, że elektron odrywany lub przyłączany nie ma energii kinetycznej. Przyłączenie oderwanego od atomu sodu elektronu do atomu chloru powoduje wydzielenie znacznej energii, ponieważ powstały jon Cl^- ma mniejszą energię niż atom wyjściowy.

Gdyby utworzone po wymianie elektronu jony pozostawały w znacznej odległości, wówczas taki układ wymagałby nakładu

energii, wynoszącego $8,24 \cdot 10^{-19} - 6,08 \cdot 10^{-19} = 2,16 \cdot 10^{-19}$ J. Korzystne dla powstania cząsteczki obniżenie energii nastąpi dopiero w wyniku zbliżenia się do siebie obu jonów, pod wpływem sił elektrostatycznego przyciągania.

Przy maksymalnym zbliżeniu, na jaki pozwolą siły odpychające jąder, a głównie elektronów wchodzących w skład wewnętrznych warstw powłok elektronowych obydwu jonów, energia potencjalna obniży się, o ok. $7,7 \cdot 10^{-19}$ J. Obydwa jony będą miały po 8 elektronów w zewnętrznej powłoce, a więc uzyskają trwałą strukturę elektronową gazów szlachetnych. Elektron uzupełniający do ośmiu zewnętrzną warstwę chloru musi mieć przeciwny spin niż znajdujący się tam niesparowany elektron.

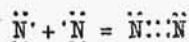
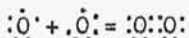
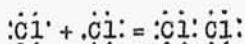


Rys.1.99

Cząsteczkę połączoną wiązaniem jonowym można zobrazować za pomocą dwóch przylegających do siebie kul (rys.1.99). Taka cząsteczka jest biegunowa, a w miarę tej biegunowości jest jej moment dipolowy (punkt 1.27).

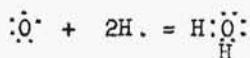
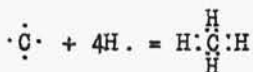
Wiązanie kowalencyjne. Przejście elektronu z jednego atomu do drugiego jest możliwe tylko wtedy, gdy spowoduje obniżenie energii potencjalnej układu obu atomów. Atomy pierwiastków takich, jak np.: wodór, tlen, chlor, które mają znacznie większą od sodu energię jonizacji, nie będą wykazywały skłonności do tworzenia nawzajem przyciągających się jonów. Wiązania między atomami tych pierwiastków tworzą się na zupełnie innej zasadzie. Wyjaśnia to teoria wiązania kowalencyjnego, opracowana przez Lewisa w 1916 roku.

Wiązanie to zwane również atomowym, jest w zasadzie także rezultatem wzajemnych oddziaływań elektrostatycznych przeciwnie naładowanych cząsteczek, a mianowicie jąder i elektronów poruszających się w polu utworzonym przez oba jądra. Elektrony stają się "wspólną własnością" obydwu atomów, przez co każdy z łączących się atomów osiąga strukturę elektronową gazów szlachetnych. Wspólną dla obu atomów może być jedna, dwie lub trzy pary elektronów



Wiązania kowalencyjne występują we wszystkich cząsteczkach homojądrowych, niezależnie od liczby wiążących się atomów. Najbardziej typowe wiązania kowalencyjne występują w cząsteczkach pierwiastków niemetalicznych, np.: H_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , S_8 i P_4 . Takie cząsteczki są symetryczne względem wspólnej pary elektronów, a więc są niepolarne (ich moment dipolowy jest równy zeru).

Najpopularniejszą odmianą wiązania kowalencyjnego jest wiązanie kowalencyjne spolaryzowane, stanowiące formę pośrednią między wiązaniem jonowym i kowalencyjnym. W pierwszym - elektron całkowicie przenosi się z jednego atomu do drugiego, w drugim - łącząca para nie ulega przesunięciu w kierunku żadnego z atomów. Wiązanie kowalencyjne spolaryzowane występuje pomiędzy atomami różnych pierwiastków. Przyciągają one z różną siłą elektrony i wiążący dublet elektronowy przesuwają się w kierunku atomu bardziej elektroujemnego¹⁾, czyli następuje polaryzacja wiązania. Cząsteczka staje się biegunowa i ma różny od zera moment dipolowy. Wiazania te mogą łączyć wiele atomów, np.



¹⁾ Elektroujemność jest sumą energii jonizacji i bezwzględnej wartości powinowactwa elektronowego danego pierwiastka.

Przedstawione wzorami Lewisa przykłady wiązań: kowalencyjnego i kowalencyjnego spolaryzowanego, ilustrują rolę zewnętrznej warstwy elektronów w atomie. We wzorach tych symbol pierwiastka reprezentuje jądro i wewnętrzne warstwy elektronów. Chociaż teoria Lewisa jest obecnie nieaktualna, ponieważ koncepcja uwspólnienia elektronów, w wyniku którego łączące się atomy uzyskują konfigurację gazów szlachetnych, nie sprawdza się w wielu przypadkach np. tlenu, wzory Lewisa stosowane są dziś jeszcze jako najdogodniejszy, chociaż nie zawsze poprawny sposób przedstawienia konfiguracji elektronów w atomie.

Istotę wiązania atomowego wyjaśniła dopiero mechanika kwantowa na podstawie równania falowego Schrödingera, ogłoszonego w 1926 roku. Do teoretycznego opisu wiązania atomowego stosuje się obecnie dwie metody: metodę wiązań walencyjnych VB¹⁾ (przedstawioną w punktach 1.26.3÷1.26.6), którą zapoczątkowali Heitler i London w 1927 roku opisując wiązanie w cząsteczce H₂, oraz metodę orbitali molekularnych MO¹⁾. Ta ostatnia metoda zapoczątkowana pracami Hunda i Mullikena jest dziś częściej używana w obliczeniach kwantowo-chemicznych.

Opisane dotychczas wiązania jonowe i kowalencyjne są skrajnymi przypadkami, nie występującymi w żadnej rzeczywistej cząsteczce. Wiazanie kowalencyjne nie jest "czyste" nawet w cząsteczkach zbudowanych z jednakowych atomów (np. w H₂), ponieważ prawdopodobieństwo jednoczesnego przebywania obu elektronów przy każdym z jąder jest różne od zera. Wszystkie wiązania chemiczne mają więc częściowo charakter jonowy i częściowo kowalencyjny. Do zilustrowania tego może posłużyć gazowy chlorowodór o momencie dipolowym 1,07 D i długości wiązania 1,275 Å. Zakładając, że para elektronów wiążących należy całkowicie do atomu chloru, można by przedstawić cząsteczkę jako układ jonów: dodatniego i ujemnego, rozdzielonych równowagową długością wiązania. Oznaczając odległość między jądrami obu jonów przez r , zaś ładunek jonu przez q możemy obliczyć moment dipolowy takiej całkowicie jonowej struktury

1) VB i MO pochodzi od angielskich terminów: valence bonds i molecular orbitals.

$$q r = 1,6021 \cdot 10^{-19} \cdot 1,275 \cdot 10^{-10} = 20,42 \cdot 10^{-30} \text{ C m} = 6,12 \text{ D.}$$

Z drugiej strony, gdyby rozdział elektronów wiążących był równy, byłyby one symetrycznie rozmieszczone w stosunku do dodatnich ładunków jąder i moment dipolowy byłby równy zeru. W rzeczywistości moment dipolowy ma wartość pośrednią między tymi dwiema wartościami granicznymi i wiązanie ma $1,07/6,12 \cdot 100 = 17\%$ charakteru jonowego.

Im bardziej moment dipolowy μ , uzyskany na podstawie pomiaru, różni się od iloczynu $q r$, tym bardziej budowa cząsteczki odbiega od jonowej. Stosunek $\mu/q r$ jest więc niejako miarą jonowości cząsteczki lub jej spolaryzowania.

Poniżej podano wyniki pomiarów dla kilku związków.

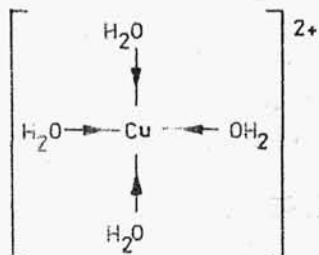
Związek	μ [D]	$q r$ [D]	$\mu/q r$
CO	0,11	5,42	0,02
HCl	1,07	6,12	0,17
HJ	0,38	7,78	0,05
KCl	6,8	15,05	0,42

Należy jednak podkreślić, że opisana metoda określania charakteru jonowego jest niezbyt pewna. Cząsteczka zawiera także inne elektrony oprócz pary elektronów wiążących, o których była tu mowa. Elektrony powłok wewnętrznych są w cząsteczce niemal symetrycznie rozmieszczone wokół jądra i nie stanowią istotnego problemu. Nie można natomiast pominąć roli niewiążących elektronów tworzących zewnętrzną powłokę atomu, np. chloru w cząsteczce chlorowodoru. Elektrony te są oddalone od wiązania i niełatwo jest oszacować ich rolę. Jednak udział tych elektronów w momencie dipolowym jest z pewnością znaczny i niesłuszne byłoby ich pominięcie.

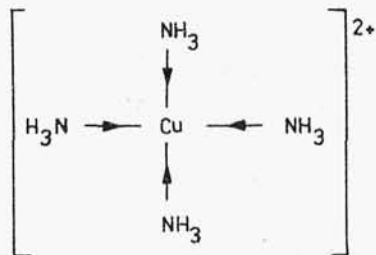
Wiązanie koordynacyjne. Odmianą postacią wiązania kowalencyjnego spolaryzowanego jest wiązanie koordynacyjne. Warunkiem jego powstania jest istnienie wolnej pary elektronów (które różnią się od siebie jedynie zwrotem swych spinów) u jednego z łączących się partnerów oraz 'luki elektronowej

u drugiego. Wiązanie koordynacyjne występuje w związkach kompleksowych.

Składają się one najczęściej z jednego rdzenia, którym jest zwykle jon pierwiastka przejściowego lub ciężkiego (np. Cu, Fe, Co, Pt), połączony z jonami o przeciwnym ładunku lub obojętnymi cząsteczkami za pomocą wiązania koordynacyjnego. Jony lub cząsteczki skoordynowane (przyłączone poprzez wiązania koordynacyjne do jonu centralnego) noszą nazwę ligandów. Zespoły takie mają bądź charakter jonów kompleksowych, tzn. złożonych kationów,

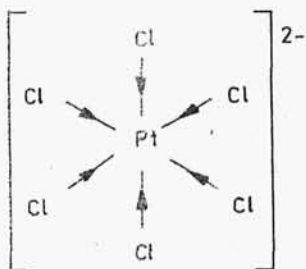


wodniony kation miedziowy



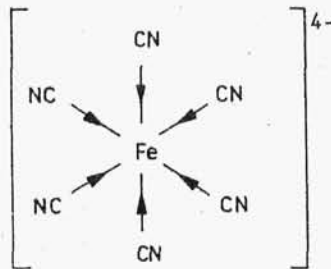
kation tetraamminomiedziowy

bądź złożonych anionów, jak np.



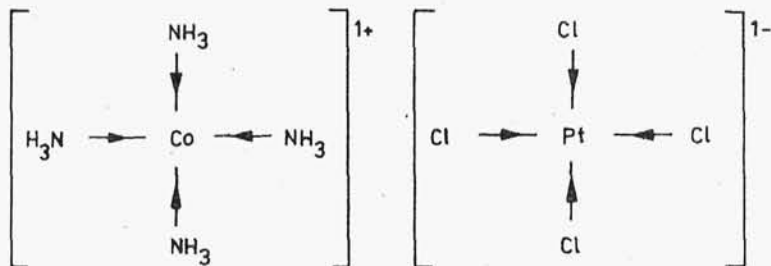
anion heksachloroplatynianowy

lub



anion żelazocyjankowy

bądź też charakter elektroobojętnych związków jonowych o złożonym kationie i anionie jednocześnie, jak np.



tetrachloroplatynin tetraamminokobaltowy

Najprostszym przykładem związków kompleksowych mogą być połączenia jonu miedziowego. Zewnętrzną strukturę elektronową atomu miedzi w stanie podstawowym można zapisać $3d^{10}4s^1$, a jonu miedziowego $3d^9$, co oznacza, że na orbitalu $3d$ znajduje się 9 elektronów. W izolowanym atomie miedzi wszystkie pięć orbitali d ma taką samą energię. W kompleksie pod wpływem pola ligandów początkowe ugrupowanie pięciu orbitali d rozszczepia się na dwie grupy.

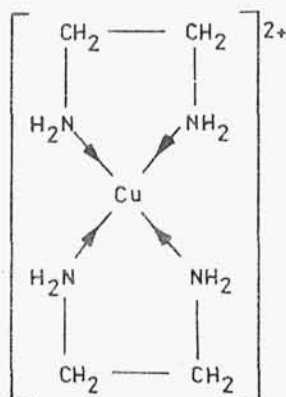
Przejście elektronów z niższego poziomu na wyższy (tzw. przejście $d-d$) wymaga energii zależnej od rodzaju ligandu. Na przykład bezwodny siarczan miedziowy jest bezbarwny, ponieważ poziomy d są bardzo bliskie i już kwant o mniejszej energii (w dalekiej podczerwieni) powoduje przejście elektronu między obu poziomami. Jeżeli w sferze koordynacyjnej jonu miedziowego są cząsteczki wody, rozszczepienie poziomu d jest większe i przeskok elektronu wymaga energii odpowiadającej kwantowi promieniowania widzialnego. Dlatego wodne roztwory jonów Cu^{2+} są bładoniebieskie. Zastąpienie cząsteczek wody cząsteczkami amoniaku powoduje większe rozszczepienie poziomu d i przesunięcie maksimum pochłaniania światła w kierunku fal krótszych (roztwory są intensywnie niebieskie).

Maksymalna liczba ligandów prostych, która może być związana przez dany atom centralny, jest nazywana liczbą koordynacyjną. Kompleksy o najczęściej spotykanych liczbach koordynacyjnych mogą mieć budowę:

- trójkąta (liczba koordynacyjna 3),
- kwadratu lub czworościanu (liczba koordynacyjna 4),
- ośmiościanu (liczba koordynacyjna 6).

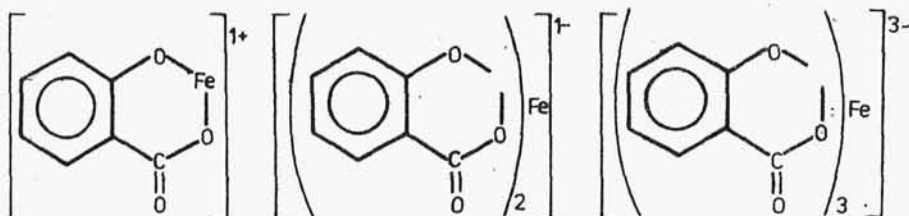
W wielu przypadkach liczba koordynacyjna równa jest liczbie par elektronowych dostarczonych przez ligandy i nadających atomowi centralnemu konfigurację elektronową najbliższego gazu szlachetnego, np. Zn^{2+} posiada 28 elektronów, które uzupełnione przez 8 elektronów z 4 wolnych par elektronowych, pochodzących z 4 skoordynowanych cząsteczek amoniaku dają razem w jonie kompleksowym $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 36 elektronów, tzn. tyle, ile posiada ich krypton. Podobny zespół 36 elektronów ma atom żelaza w jonie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ lub atom kobaltu w jonie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Kompleksy wykazujące niedobór elektronów wokół jonu centralnego, np. 35 w przypadku jonu $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ lub $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, lub ich nadmiar, jak np. 37 w przypadku jonu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, są na ogół mniej trwałe.

Gdy poszczególne ligandy jednofunkcyjne tworzą tylko po jednym wiązaniu koordynacyjnym z atomem centralnym, wtedy takie kompleksy nazywają się prostymi, np. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Natomiast gdy ligand zajmuje dwa lub więcej miejsc w sferze koordynacyjnej jonu centralnego, to takie związki cykliczno-kompleksowe noszą nazwę kleszczowych. Prostym ligandem bidentnym (dwufunkcyjnym, dwukleszczowym) jest etylenodiamina $\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, mająca aż dwie wolne pary elektronów i tworząca z jonami miedziowymi trwały ciemnoniebieski kompleks o budowie dwupierscieniowej



Często liczba ligandów połączonych z atomem centralnym zależy od warunków ich powstawania, np. jony żelazowe tworzą

z jonami salicylanowymi trzy rodzaje kompleksów w zależności od pH roztworu. Do pH = 4 w roztworze istnieje głównie mono-salicylan żelazowy, w zakresie $4 < \text{pH} < 9$ prawie wyłącznie disalicylan, a powyżej pH = 9 trisalicylan



1.26.8. Oddziaływania międzycząsteczkowe

Pierwsze ślady wyobrażeń o oddziaływaniach międzycząsteczkowych pochodzą z "Traktatu o Niebie" Arystotelesa. Newton w "Optyce", wydanej w 1704 roku, zastanawiał się nad tym, czy znaczna część zjawisk w przyrodzie nie jest wywołana faktem, że "małe cząstki ciał ... działają z odległości ... na drugie".

Zasadniczy krok w rozwoju pojęcia oddziaływań międzycząsteczkowych uczynił dopiero van der Waals w 1883 roku, który uwzględnił te oddziaływania podczas wyprowadzania równania stanu gazu rzeczywistego. Zgodnie z rozważaniami van der Waalsa, energia oddziaływań między cząsteczkami w gazie jest odwrotnie proporcjonalna do szóstej potęgi średnich odległości między cząsteczkami. Dlatego wszystkie oddziaływania, które spełniają tego typu zależność od odległości, nazywa się oddziaływaniami van der Waalsa. Oddziaływania te są rezultatem wytwarzania przez cząsteczki pola elektrycznego. Rodzaj tego pola uzależniony jest od tego, czy oddziałująca cząsteczka jest dipolem, czy też ma sferycznie symetryczny rozkład ładunku. W odległościach dużych w porównaniu z rozmiarami cząsteczek możemy pominąć przestrzenny rozkład ładunków i uważać, że ładunki cząsteczek są skupione w jednym punkcie. Pole elektryczne wytworzone przez takie ładunki ma daleki zasięg, więc oddziaływania van der Waalsa nazywamy oddziaływaniami dalekiego zasięgu. Oddziaływania te dzielimy na: elektrostatyczne, indukcyjne i dyspersyjne.