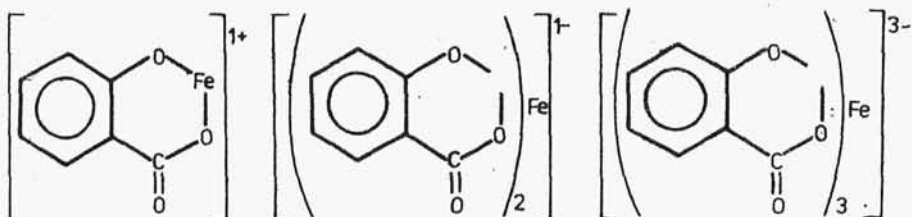


z jonami salicylanowymi trzy rodzaje kompleksów w zależności od pH roztworu. Do pH = 4 w roztworze istnieje głównie mono-salicylan żelazowy, w zakresie  $4 < \text{pH} < 9$  prawie wyłącznie disalicylan, a powyżej pH = 9 trisalicylan



#### 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.

Oddziaływania elektrostatyczne występują pomiędzy dipolami trwałymi.

Oddziaływania indukcyjne, czyli oddziaływania dipol trwały-dipol indukowany, związane są z powstawaniem dipoli indukowanych w polu dipoli trwałych.

Jeżeli cząsteczki nie są dipolami, oddziaływania między nimi uzasadnia się tym, że każde przesunięcie środków ładunków w wyniku drgania układu jądro-elektron powoduje pojawienie się indukowanego momentu dipolowego, który podobnie jak przesunięcia ładunków jest także zmienny w czasie. Oddziaływania między szybkozmiennymi dipolami jądro-elektron a wyindukowanymi przez nie również zmiennymi w czasie dipolami nazywamy oddziaływaniami dyspersyjnymi. Zostały one odkryte przez Londona w 1930 roku. Główną rolę w oddziaływaniach dyspersyjnych odgrywa polaryzowalność oddziałujących indywiduów molekularnych. Przejawem tych oddziaływań jest występowanie gazów szlachetnych w stanie ciekłym.

Rozpatrując układ dwóch cząsteczek oddziałujących na siebie, nie rozważamy zależności wielkości sił wzajemnego oddziaływania od odległości  $r$  między cząsteczkami, lecz przedstawiamy zależność energii potencjalnej układu  $E$  od odległości  $r$ . Interesująca nas wartość siły wzajemnego oddziaływania dwóch cząsteczek jest równa wtedy  $dE/dr$ .

Energię potencjalną układu dwóch cząsteczek stanowiącą sumę energii potencjalnych, będących wynikiem istnienia trzech wymienionych powyżej typów oddziaływań przyciągających, można przedstawić w postaci wyrażenia

$$E_p = - \frac{C_m}{r^m}, \quad (1.375)$$

gdzie  $C_m$  - stała empiryczna.

Dotychczas pomijaliśmy fakt, że w cząsteczkach istnieje przestrzenny rozkład ładunków, jednak w miarę jak cząsteczki zbliżają się do siebie, musimy to uwzględnić, ponieważ pojawiają się oddziaływania odpychające między ładunkami tego samego znaku.

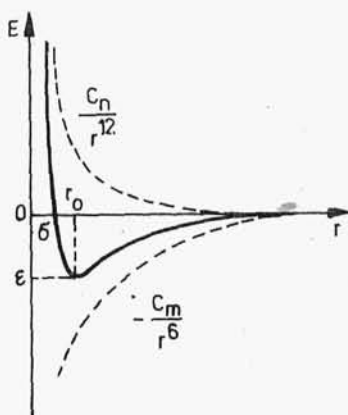
Energię potencjalną układu, będącą wynikiem występowania sił odpychających, można obliczyć wg wzoru

$$E_{od} = \frac{C_n}{r^n} \quad (1.376)$$

Całkowita energia oddziaływania dwóch cząsteczek jest równa

$$E = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_m}{r^m} \quad (1.377)$$

Na ogół przyjmuje się, że energia oddziaływań przyciągających jest odwrotnie proporcjonalna do szóstej potęgi odległości ( $m = 6$ ), zaś energia oddziaływań odpychających jest odwrotnie proporcjonalna do dwunastej potęgi odległości ( $n = 12$ ).



Rys.1.100

Tę postać równania energii oddziaływań nazywamy potencjałem Lennarda-Jonesa. Ilustruje go wykres przedstawiony na rys.1.100.

Ze wzoru Lennarda-Jonesa wynika, że kiedy odległość między cząsteczkami jest nieskończenie wielka, energia oddziaływania ma wartość równą zero. W czasie zbliżania się cząsteczek przeważa najpierw efekt przyciągający, więc energia ma coraz bardziej ujemną wartość. Ponieważ oddziaływania odpychające mają mniejszy zasięg niż

oddziaływania przyciągające, to dla układu dwóch cząsteczek znacznie odległych od siebie możemy całkowicie pominąć ich wpływ. W miarę zbliżania się cząsteczek do siebie, oddziaływania odpychające odgrywają jednak coraz większą rolę. Spadek całkowitej energii układu jest coraz wolniejszy, więc nachylenie stycznej do krzywej energii maleje aż do punktu  $r_0$ , w którym styczna staje się pozioma. W tym punkcie pochodna energii względem odległości staje się równa zero, a zatem też równa zero jest wypadkowa siła oddziaływania między cząsteczkami. Oznacza to, że równowagę się działające na rozpatrywaną cząsteczkę siły przyciągające i odpychające, pochodzące od drugiej cząsteczki. W odległości  $r_0$  energia układu dwóch cząsteczek

osiąga wartość minimalną  $\epsilon$ , a jednocześnie energia oddziaływań przyciągających jest dokładnie dwa razy większa od energii oddziaływań odpychających.

W miarę dalszego zbliżania się cząsteczek do siebie, wpływ oddziaływań odpychających zaznacza się coraz bardziej i w odległości  $\sigma$  energia oddziaływań odpychających ma taką samą wartość jak energia oddziaływań przyciągających. Odległość  $r = \sigma$  nazywana jest parametrem zderzenia. W odległościach międzycząsteczkowych mniejszych od parametru zderzenia energia oddziaływań odpychających jest większa od energii oddziaływań przyciągających. Parametr zderzenia  $\sigma$  jest więc najmniejszą odległością cząsteczek w momencie zderzenia (jeżeli zbliżały się one do siebie z dużej odległości pod wpływem nieskończenie małego impulsu). W punkcie  $r = \sigma$  olbrzymie siły odpychające nadają cząsteczkom pęd o zwrocie przeciwnym do pierwotnie posiadanego i cząsteczki zaczynają się oddalać od siebie.

Jeżeli dwie cząsteczki, które stanowią układy przestrzenne ładunków, zbliżą się do siebie na taką odległość, że te obszary częściowo się na siebie nakładają, to oddziaływania między cząsteczkami sprowadzają się do oddziaływań ich orbitali cząsteczkowych. Oddziaływania te w znacznie większym stopniu słabną ze wzrostem odległości niż oddziaływania dalekiego zasięgu i dlatego nazywamy je oddziaływaniami bliskiego zasięgu.

Ilustracją oddziaływań dalekiego i bliskiego zasięgu są wyniki teoretycznych obliczeń tych oddziaływań (dla układu chlor-benzen), wykonanych przez Cooka i Shuga w 1970 roku. Jeżeli cząsteczkę  $\text{Cl}_2$ , znajdującą się w odległości 0,6 nm od cząsteczki benzenu, odsuniemy na odległość 1,2 nm, to oddziaływania dalekiego zasięgu zmaleją dwudziestokrotnie, a oddziaływania między orbitalami zmaleją sto tysięcy razy.

W wyniku oddziaływania dwóch orbitali należących do dwóch cząsteczek powstają dwa nowe orbitale międzycząsteczkowe. Jeden z nich ma mniejszą, a drugi większą energię niż orbitale wyjściowe. Obsadzenie orbitalu o mniejszej energii wzmacnia wiązanie między cząsteczkami, zaś obsadzenie orbitalu o większej energii osłabia to wiązanie. Szczególne znaczenie mają te orbitale międzycząsteczkowe, które powstają z najwyższego

obsadzonego orbitalu wiążącego jednej cząsteczki i najniższego nieobsadzonego orbitalu antywiążącego drugiej cząsteczki. Tworzy się wtedy nowy rodzaj chemiczny (kompleks), w którym obsadzenie takiego orbitalu można interpretować jako "częściowe" oddanie przez jedną cząsteczkę elektronu drugiej cząsteczce. Pierwszą z tych cząsteczek nazywamy donorem, zaś drugą akceptorem elektronu.

Takie kompleksy zostały nazwane przez Briegleba w 1961 roku kompleksami elektrono-donorowo-akceptorowymi EDA (Elektro-nen Donator-Akzeptoren Komplexe). W tworzeniu kompleksów EDA dużą rolę przypisywano mechanizmowi przeniesienia ładunku, więc Mulliken zaproponował dla nich nazwę kompleksów z przeniesieniem ładunku (kompleks CT - charge transfer complex). Nazwa ta bardzo się rozpowszechniła, jednak na początku lat siedemdziesiątych wykazano, że rola mechanizmu CT została oceniona w sposób przesadny, ponieważ nie stwierdzono w tych kompleksach przenoszenia ładunku.

Z tego względu, w 1979 roku Komisja Nazewnictwa IUPAC<sup>u</sup> zaleciła, aby rodzaje chemiczne utworzone przez koordynację polegającą na donacji pary elektronów z orbitalu  $\pi$  na orbital  $\sigma$ , z orbitalu  $\sigma$  na  $\pi$  lub z orbitalu  $\pi$  na  $\pi$  nazywać adduktem  $\pi$ .

Przykładem adduktu  $\pi$  typu  $\pi-\sigma$  jest addukt benzen-jod. Tworzenie się tego adduktu powoduje, że roztwory jodu w benzenie są brunatne, podczas gdy w tetrachlorometanie mają barwę karmazynową.

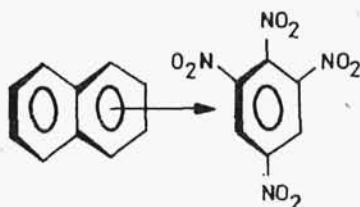
Widmo karmazynowego roztworu jodu, a także widmo par jodu jest spowodowane przejściem elektronowym w swobodnych cząsteczkach jodu  $I_2$ ; wykazuje ono maksimum przy ok. 500 nm. Pasma to (przesunięte w kierunku fal krótszych - co powoduje zmianę zabarwienia roztworu) jest także obecne w brunatnym roztworze jodu, lecz w tym przypadku pojawia się dodatkowo nowe i znacznie bardziej intensywne pasmo przy ok. 300 nm. Pasma 300 nm jest spowodowane obecnością adduktu  $\pi$ , składającego się z jednej cząsteczki benzenu i jednej cząsteczki jodu, która jest umiejscowiona nad pierścieniem wzdłuż jego sześciokrotnej osi symetrii.

Wytwarza się stan równowagi między adduktem  $\pi$  i substratami: benzenem i jodem. Strzałka użyta we wzorze adduktu wskazuje, że donorem elektronów jest benzen, a cząsteczka jodu - akceptorem

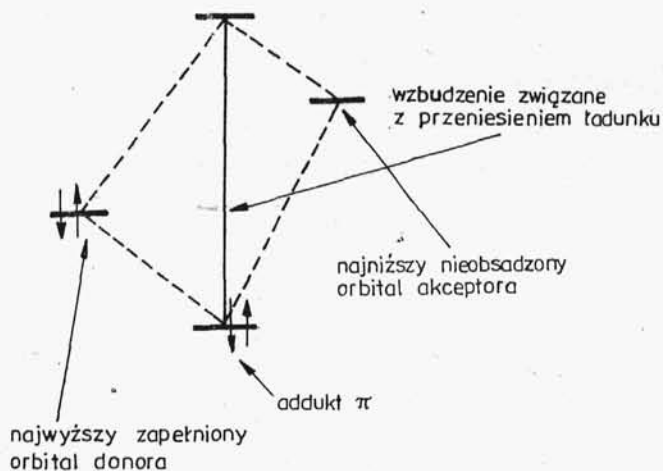


Entalpia tworzenia tego adduktu  $\Delta H = -5,4 \text{ kJ/mol}$ .

Przykładem adduktu  $\pi$  typu  $\pi-\pi$  jest pikrynian naftalenu

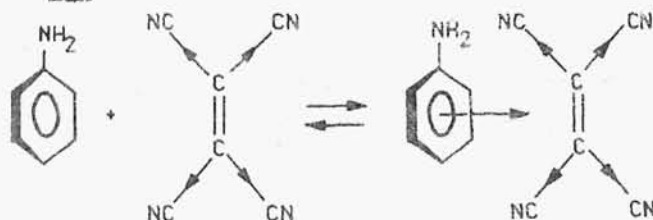


Addukty  $\pi$  powstają wskutek oddziaływania zapełnionych orbitali  $\pi$  cząsteczki donora z nieobsadzonymi lub zubożonymi orbitalami akceptora. Tworzą się dwa nowe (specyficzne dla adduktu) orbitale cząsteczkowe, z których niższy jest zajęty w stanie podstawowym i jest trwalszy niż orbitale składowe



Rys.1.101

(rys.1.101). Wzbudzenie jednego elektronu na wyższy orbital cząsteczkowy adduktu jest możliwe przez absorpcję odpowiedniego promieniowania. Często przejście takie ma dość małą energię i następuje w obszarze widzialnym, co powoduje tworzenie się barwnego produktu z bezbarwnych substratów. Na przykład anilina ( $\lambda_{\max} = 280 \text{ nm}$ ) i tetracyanoetylen ( $\lambda_{\max} = 300 \text{ nm}$ ), zmieszane w roztworze chloroformowym, tworzą ciemnoniebieski addukt  $\pi$  ( $\lambda_{\max} = 610 \text{ nm}$ )



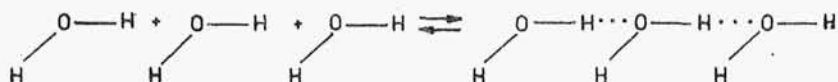
Addukty  $\pi$  składają się zawsze z jednej cząsteczki donora i jednej cząsteczki akceptora, ustawionych w ten sposób, że następuje maksymalne nakładanie się odpowiednich orbitali. Cząsteczkami donora zawierającymi orbitale  $\pi$  są np.: benzen, naftalen, antracen, anilina, ksyleny itp., zaś zawierającymi orbitale  $\sigma$ : alkan y i cykloalkany (np. cykloheksan).

Do najczęściej spotykanych akceptorów zawierających orbitale  $\sigma$  należą m.in.: chlorowce i tetrachlorometan, zaś zawierających orbitale  $\pi$ : trinitrobenzen, kwas pikrynowy, tetracyanoetylen, bezwodnik maleinowy itp. Związki te mają układ elektronów nieco zubożony z powodu indukcyjnego odciągnięcia elektronów przez grupy silnie elektroujemne, takie jak: grupa nitrowa, cyjanowa czy karbonylowa.

✦ Wiązanie wodorowe. Już w 1920 roku Latimer i Rodebush wysunęli hipotezę, zgodnie z którą wiele właściwości wody można wyjaśnić przy założeniu, że w fazie ciekłej składa się ona z dużych agregatów cząsteczek ulegających nieustannie wzajemnej wymianie. Zjawisko to opierało się, według tych autorów, na możliwości tworzenia słabego wiązania pomiędzy atomem wodoru jednej cząsteczki a atomem tlenu drugiej. Tego rodzaju oddziaływanie między cząsteczkami wody powoduje jej asocjację



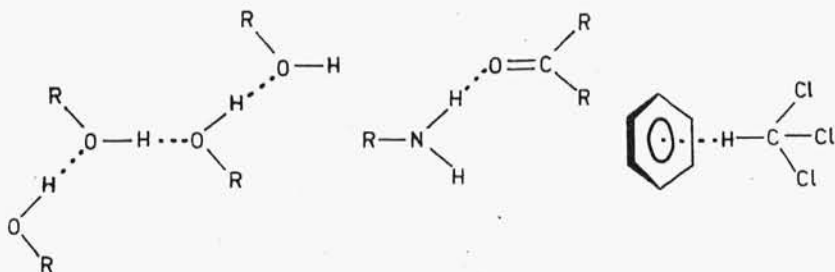
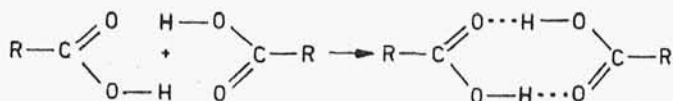
lub



Podobnie zachowują się alkohole, zaś kwasy tłuszczowe dają w wyniku tych oddziaływań dość trwałe dimery. Przedstawione wiązania międzycząsteczkowe powstają w wyniku oddziaływań bliskiego zasięgu i nazywane są oddziaływaniami poprzez wiązania wodorowe.

Wiązanie wodorowe jest formą asocjacji między atomem elektroujemnym dysponującym najczęściej wolną parą elektronów lub układem elektronów  $\pi$  (wiązanie podwójne, potrójne lub pierścień aromatyczny) a atomem wodoru związanym z innym silnie elektroujemnym atomem albo z elektroujemną grupą funkcyjną (np.  $\text{Cl}_3\text{C}$  - w trichlorometanie). Tymi elektroujemnymi atomami są najczęściej atomy tlenu, fluoru i azotu, ale również mogą to być atomy siarki, chlorowców i in.

Typowe przykłady wiązań wodorowych są przedstawione poniżej.

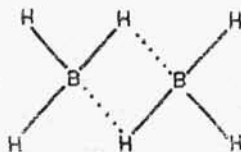


Wiązanie z fluorem występuje w jonie difluorkowym ( $\text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$ )<sup>-</sup>, gdzie centralnie położony wodór ulega równemu oddziaływaniu z obu stron, a wiązanie z azotem występuje pomiędzy cząsteczkami cyjanowodoru

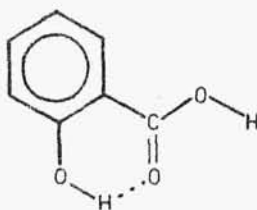
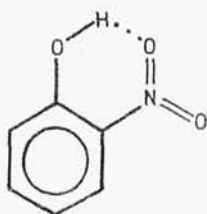




Szczególnym rodzajem wiązania wodorowego jest wiązanie w borowodorze, gdzie atomy wodoru są jak gdyby zanurzone w powłoce elektronowej wiązania między atomami boru.



Wiązanie wodorowe może być realizowane nie tylko między dwiema cząsteczkami, ale również wewnątrz jednej cząsteczki, jeśli wodór połączony wiązaniem z jednym elektroujemnym atomem znajdzie się w dogodnym położeniu względem drugiego elektroujemnego atomu. Takie przypadki występują np. w o-nitrofenolu lub w kwasie o-hydroksybenzoesowym (salicylowym)



Energia wiązań wodorowych wynosi 20÷25 kJ/mol wiązań. Wyjątkiem jest jon difluorkowy (występujący w kryształach  $\text{KHF}_2$ ), dla którego energia wiązania wodorowego wynosi 121 kJ/mol wiązań. W trwałych nawet w stanie pary dimerach kwasów karboksylowych energia wiązania wodorowego jest też znaczna i np. dla  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$  wynosi 32 kJ/mol wiązań.

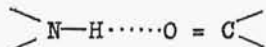
Obecność wiązań wodorowych wpływa często w istotny sposób na postać kryształów. Najlepszy przykład wpływu wiązania wodorowego na cząsteczkową konfigurację kryształu stanowi kryształiczna struktura lodu, który ma mniejszą gęstość niż woda. Tłumaczy się to faktem, że cząsteczki wody w kryształ lodu nie są gęsto upakowane, lecz rozmieszczone luźniej, w sposób uwarunkowany przez łączące je wiązania wodorowe. Każda cząsteczka wody jest otoczona tetraedrycznie czterema cząsteczkami wody tak rozmieszczonymi w przestrzeni, że odległości mię-

dzy atomem tlenu cząsteczki centralnej z atomami tlenu cząsteczek otaczających wynoszą 0,276 nm. Między atomem centralnym tlenu i każdym z czterech atomów otaczających znajduje się atom wodoru. Dwa z tych atomów są oddalone od atomu centralnego o 0,101 nm, a dwa pozostałe aż o 0,176 nm. Atomy położone bliżej tworzą z atomem centralnym wiązanie atomowe spolaryzowane, zaś atomy położone dalej - wiązanie wodorowe. W wyniku tego, kąt walencyjny w cząsteczce wody zwiększa się od swej normalnej wartości  $104^{\circ}27'$  do wartości zbliżonej do tetraedrycznego kąta  $109^{\circ}28'$ .

Energia wiązania wodorowego w wodzie wynosi 21 kJ/mol wiązań. Mała wartość entalpii topnienia lodu pozwala ocenić, że ok. 85% wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody w stanie stałym zostaje zachowane po stopieniu.

Tam, gdzie występują wiązania wodorowe, określają one w decydujący sposób oddziaływanie międzycząsteczkowe. Wysoka temperatura wrzenia wody (373,15 K) w porównaniu z siarkowodem (211,35 K) i alkoholi w porównaniu z eterami o tej samej masie molowej i składzie atomowym (np. eter dimetylowy  $t_{\text{wrz}} = 249,45$  K, etanol  $t_{\text{wrz}} = 351,45$  K) jest wynikiem obecności wiązań wodorowych.

Najważniejszą strukturą tworzoną przez wiązania wodorowe jest struktura białek oraz kwasów nukleinowych. Wiązania wodorowe, które łączą wodór grup iminowych z tlenem grup karbonylowych

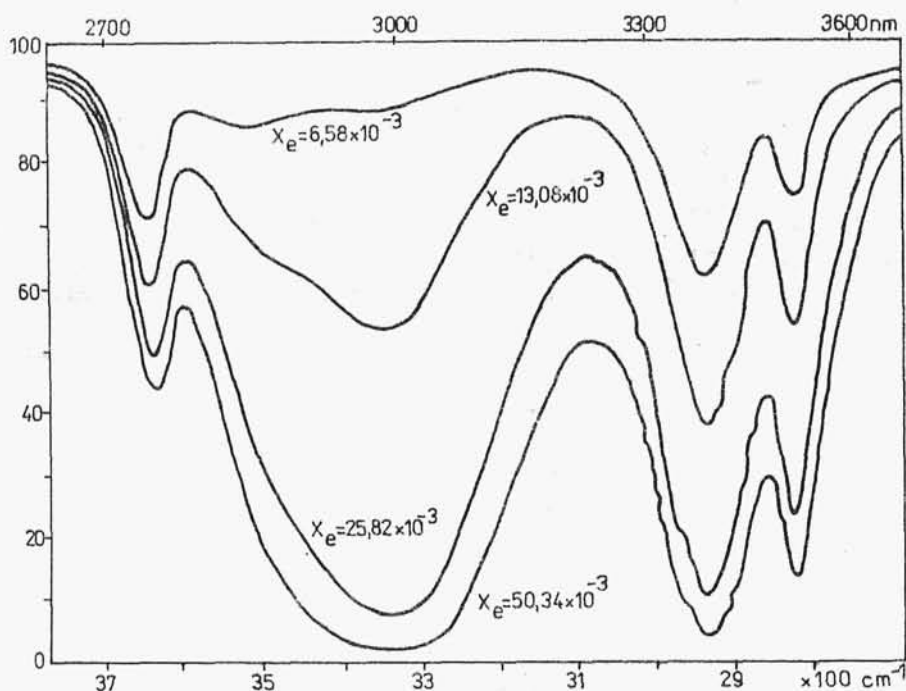


nadają łańcuchom polipeptydowym licznych białek strukturę "sfałdowanych arkuszy" lub spirali, zaś w kwasach nukleinowych, np. w kwasie dezoksyrybonukleinowym (DNA) strukturę podwójnie splecionej spirali. Śrubowa struktura białek została odkryta przez Paulinga i Coreya w 1951 roku.

Jedną z najbardziej wrażliwych i informatywnych metod pozwalających wykryć wiązanie wodorowe jest spektroskopia w podczerwieni. Najdokładniej poznane jest wiązanie z tlenem, np. występujące w związkach zawierających grupę OH.

Swobodnej niezasocjowanej grupie wodorotlenowej alkoholi i fenoli odpowiada wąskie pasmo absorpcyjne w zakresie

$3670\div3580\text{ cm}^{-1}$ . Pasma to obserwuje się zazwyczaj w widmach rozcieńczonych roztworów związków, zawierających grupę wodorotlenową w nieaktywnych rozpuszczalnikach, np. widma roztworów etanolu o różnych stężeniach w tetrachlorometanie przedstawione na rys.1.102.



Rys.1.102

Jeżeli atom grupy wodorotlenowej jednej cząsteczki utworzy wiązania wodorowe z atomem tlenu drugiej cząsteczki, to nastąpi rozciągnięcie oraz osłabienie wiązania atomowego, za pomocą którego proton jest związany z resztą cząsteczki. Częstota oscylacyjna wiązania O—H zostaje wobec tego obniżona, a odpowiadające jej pasmo absorpcyjne ulega przesunięciu w kierunku fal dłuższych (mniejszych liczb falowych). Ponadto, nieustanna wymiana atomów uczestniczących w tworzeniu wiązania wodorowego oraz fakt, że nie jest ono tak ściśle określone z energetycznego punktu widzenia jak zwykłe wiązanie atomowe, powoduje znaczne poszerzenie jego pasma absorpcyjnego w porównaniu z pasmem swobodnej niezasocjowanej grupy wodoro-

tlenowej. Jest to widoczne na rys.1.102 dla bardziej stężonych roztworów.

Wzrost stężenia powoduje zwiększenie stopnia tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych ze względu na zmniejszenie średnich odległości między cząsteczkami, czyli przesuwu w prawo położenie stanu równowagi tej przemiany



W rezultacie, ustala się stan równowagi pomiędzy monomerami, dimerami, trimerami i wyższymi multimerami.

Zmiana stężenia nie wpływa w istotny sposób na wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe, ponieważ podczas rozcieńczania rozpuszczalnikiem niepolarnym zwykle nie następuje ich rozrywanie. Natomiast wzrost temperatury, powodujący zwiększenie ruchów cząsteczek, sprzyja rozrywaniu wiązań wodorowych.

Kompleksy inkluzyjne. Podczas krystalizacji niektórych związków (nazywanych gospodarzami), w ich sieci krystalicznej pojawiają się regularne wnęki lub przestrzenie w kształcie długich tuneli, w których mogą zostać uwięzione indywidua molekularne innego rodzaju chemicznego (gościa), tworząc krystaliczne połączenia międzycząsteczkowe. Entalpie tworzenia tych połączeń świadczą o tym, że pomiędzy cząsteczkami "gościa" i "gospodarza" istnieją tylko słabe oddziaływania van der Waalsa.

Jeżeli cząsteczki "gościa" znajdują się w długich otwartych tunelach, utworzonych przez sieć krystaliczną "gospodarza", to takie połączenia międzycząsteczkowe nazywamy kompleksem inkluzyjnym lub związkiem inkluzyjnym. Natomiast w przypadku gdy przestrzenie w sieci krystalicznej "gospodarza" zawierające cząsteczki "gościa" są całkowicie zamknięte, to takie połączenia międzycząsteczkowe nazywamy kompleksem klatratowym lub klatratem.

Mocznik np. może krystalizować zarówno w układzie tetragonalnym, jak i heksagonalnym. W sieci heksagonalnej występują długie tunele zdolne pomieścić cząsteczki różnych prostych łańcuchowych związków alifatycznych: węglowodorów o liczbie

atomów węgla większej od sześciu, a także ich pochodnych: alkoholi, aldehydów, eterów, ketonów, kwasów karboksylowych, estrów itp. Mocznik nie tworzy nigdy połączeń ze związkami o łańcuchach rozgałęzionych, natomiast tiomocznik, którego sieć (również heksagonalna) ma szersze tunele, tworzy połączenia tylko ze związkami, mającymi łańcuchy rozgałęzione albo budowę cykliczną. Te specyficzne właściwości wykorzystano do rozdzielania związków o łańcuchu liniowym od związków o łańcuchu rozgałęzionym lub takich, które mają budowę cykliczną.

Przykładem wykorzystania związków inkluzyjnych może być oddzielanie *n*-nonanu  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$  od cykloheksanolu. Do nasyczonego roztworu mocznika w metanolu dodaje się mieszaninę *n*-nonanu z cykloheksanolem. Powstaje osad związku inkluzyjnego, który rekrytalizuje się (przez podwyższenie temperatury roztworu i ponowne ochłodzenie). Po odsączeniu osadu rozkłada się go wodą (która rozpuszcza mocznik) i oddziela warstwę *n*-nonanu.

### 1.27. Momenty dipolowe

W każdym wiązaniu między dwoma atomami różnych pierwiastków następuje przesunięcie wiążącego dubletu w kierunku atomu silniej przyciągającego elektrony, tzn. bardziej elektroujemnego.

Zjawisko to, nazywane polaryzacją wiązania, oznacza, że rozkład gęstości ładunku wiążących elektronów jest niesymetryczny. Gęstość ta jest większa w pobliżu atomu posiadającego wyższą wartość elektroujemności.

Dwa różne atomy w cząsteczce tworzące wiązania można więc rozpatrywać jako układ dwóch różnoimiennych ładunków punktowych. Ładunek dodatni wynika z przewagi ładunku jądra pierwszego atomu nad ładunkiem jego chmury elektronowej, ładunek ujemny - z przewagi chmury wiążących elektronów nad ładunkiem jądra drugiego atomu. Taki układ nazywamy dipolem elektrycznym (rys. 1.103). Punkt A, w którym skupiony jest ładunek dodatni