

Wiązania chemiczne. Typy wiązań. Model Lewisa

Atomy poszczególnych pierwiastków chemicznych posiadają strukturę elektronową o różnej energii i trwałości. Najtrwalsza, najkorzystniejsza energetycznie okazuje się zwykle konfiguracja elektronowa atomów gazów szlachetnych, helowców, tak zwany **oktet elektronowy**, ns^2np^6 , a w przypadku helu – dublet, $1s^2$. Atomy innych pierwiastków wykazują, w różnym stopniu, tendencję do uzyskania struktury helowca na „najbardziej zewnętrznej” powłoce elektronowej.

Wielkością, która określa tendencję atomów do przyjmowania elektronów na powłokę walencyjną lub ich oddawania jest tzw. **elektroujemność**. Nie jest to mierzalna wielkość fizyczna, ale wprowadzona na podstawie różnych obliczeń (stąd kilka skal elektroujemności), a mająca ułatwić określenie charakteru wiązań chemicznych tworzonych przez atomy różnych pierwiastków. Wielkościami, które są mierzalne, są: energia jonizacji atomu, określająca energię potrzebną do oderwania elektronu od obojętnego elektrycznie atomu oraz energia powinowactwa elektronowego, określająca energię związaną z przyłączeniem elektronu do atomu.

W, najczęściej stosowanej, skali Paulinga elektroujemność przyjmuje wartości od 0,7 – dla najaktywniejszych litowców, do 4,0 – dla najaktywniejszego fluorowca, czyli fluoru. Typowo, metale mają elektroujemność mniejszą od 2,0, a ich atomy łatwo oddają elektrony z orbitali o najwyższej energii, stając się jonami dodatnimi (kationami). Wyjątki od tej reguły można łatwo znaleźć, ale, co nie powinno dziwić, wśród metali szlachetnych, np. elektroujemność złota wynosi 2,4, a jego atomy niechętnie tworzą wiązania. Niemetale mają elektroujemność, z reguły, większą od 2,0, a ich atomy chętnie przyjmują elektrony na powłokę walencyjną, tworząc jony ujemne (aniony). Tu również znajdziemy wyjątki, np. krzem, o elektroujemności 1,8.

Powstawanie jonów wyjaśnione jest na przykładach we wcześniejszym artykule:

http://mwalnik.wodip.opole.pl/chemia/atomy/budowa_atomu_cz_2.pdf

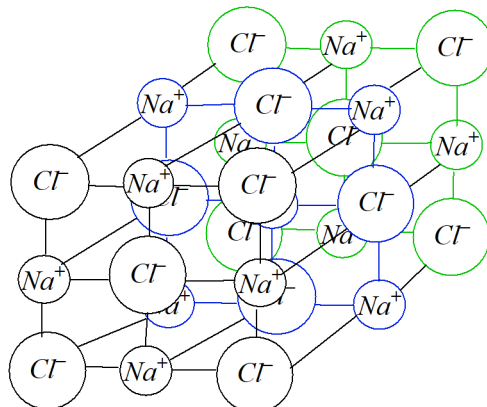
Aby osiągnąć strukturę elektronową helowca, atomy mają trzy podstawowe możliwości – mogą utworzyć wiązania trzech głównych typów:

Wiązanie jonowe. Powstaje pomiędzy atomami metalu i niemetalu. Atomy metalu oddają elektrony walencyjne, stając się jonami dodatnimi, a atomy niemetalu przyjmują je, stając się jonami ujemnymi. Powstałe jony tworzą kryształ, czyli uporządkowaną, przestrzenną strukturę, w której przyciągają się siłą elektrostatyczną i skupiają do odległości, na jakie pozwala odpychanie pojawiające się pomiędzy wszystkimi atomami, jonami, cząsteczkami, zaliczane do grupy tzw. sił van der Waalsa, o których będzie mowa dalej. Trzeba bowiem pamiętać, że wiązanie chemiczne, to zawsze siły równoważące się (porównaj – II zasada dynamiki Newtona).

W związku z powyższym, nie istnieją cząsteczki związków jonowych. Istnieją kryształy, w których jony występują w proporcji wynikającej z zasady zachowania ładunku elektrycznego – cały kryształ musi być obojętny. Tak więc wzór, na przykład

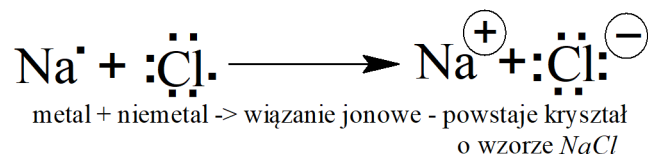
chlorku sodu, NaCl, wskazuje na stosunek jonów: na jeden jon Na^+ przypada jeden jon Cl^- . Ta sama proporcja występuje w tlenku magnezu, MgO , chociaż tu jony są dwuwartościowe: Mg^{2+} i O^{2-} . Ale już tlenek glinu, Al_2O_3 , ma proporcję jonów, i stąd wzór, wynikającą z ładunków jonów: Al^{3+} i O^{2-} .

Przestrzenne ułożenie jonów zależy od proporcji jonów o danych ładunkach oraz od ich rozmiarów. Najprostszy przykład to NaCl:

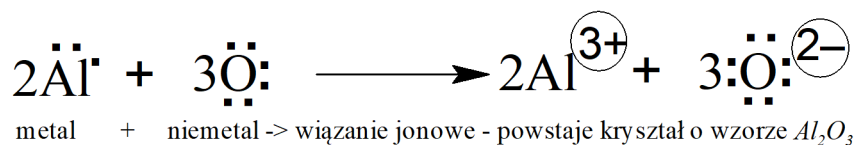


Patrz też: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/e9/Sodium-chloride-3D-ionic.png> oraz <http://physicsopenlab.org/2018/01/22/sodium-chloride-nacl-crystal/>

Schemat tworzenia wiązania jonowego w modelu Lewisa zapisuje się, oznaczając elektrony walencyjne kropkami, otaczającymi symbol atomu:



Ładunek jonu jest wyrażony w jednostkach ładunku elementarnego (ok. $1,6 \cdot 10^{-19}\text{C}$)
Dla tlenku glinu:



Atom glinu oddał 3 elektrony walencyjne, uzyskując strukturę elektronową atomu neonu i stał się jonem o ładunku +3 jednostki ładunku elementarnego. Trójładunkowy jon glinu jest więc, jak się to określa, izoelektronowy z atomem neonu. Atom tlenu przyjął dwa elektrony na powłokę walencyjną, uzyskując również strukturę atomu neonu. Stał się więc dwuujemnym jonem (jonem o ładunku $-2q_e$), izoelektronowym z atomem neonu i z jonem Al^{3+} . Ponieważ liczba elektronów oddanych musi się równać liczbie elektronów przyjętych, jony glinu i jony tlenowe muszą być w proporcji 2:3, co odpowiada sześciu elektronom wymienionym (najmniejsza wspólna wielokrotność 3 i 2).

Wiązanie jonowe występuje również w kryształach zawierających jony złożone, np. Na_2SO_4 , NH_4NO_3 , itp.

Kryształy jonowe są zwykle bezbarwne, twarde, kruche. W stanie stałym nie przewodzą prądu elektrycznego. Topią się w wysokich temperaturach. W stanie stopionym przewodzą prąd, podobnie – rozpuszczone w tzw. rozpuszczalnikach polarnych lub jonowych.

Wiązanie metaliczne. Powstaje w kryształach tworzonych przez atomy metali. Atomy te oddają elektrony walencyjne (lub część z nich) do wspólnej dla całego kryształu chmury elektronowej. W węzłach sieci krystalicznej (czyli tworzącego się układu przestrzennego) znajdują się dodatnie jony metalu, pomiędzy którymi poruszają się swobodnie elektrony. Obecność swobodnych elektronów w kryształce powoduje, że przewodzi on dobrze prąd elektryczny i ciepło. Metale są zwykle srebrzystoszare (do wyjątków należą miedź i złoto), posiadają metaliczny połysk. Są zwykle kowalne, to znaczy odkształcają się pod wpływem nacisku. Temperatury topnienia metali leżą w bardzo szerokim zakresie: od -39°C dla rtęci, a właściwie -78°C dla pewnego stopu cezu, potasu i sodu, do 3420°C dla wolframu.

Wiązanie kowalencyjne. Jak wskazuje nazwa, wiązanie to polega na tworzeniu wspólnych dla sąsiednich atomów elektronów walencyjnych, a ściślej wspólnych par elektronów. W typowych przypadkach, atom tworzy tyle wspólnych par elektronów, ile elektronów brakuje mu do struktury elektronowej atomów najbliższego w układzie okresowym helowca. Wiązania kowalencyjne są tworzone, przede wszystkim, przez atomy niemetali.

Tendencję atomów niemetali (z lewej) i metali (z prawej) do osiągnięcia struktury elektronowej atomów gazów szlachetnych ilustruje dobrze uproszczona wersja układu okresowego wg Ackeroyda:

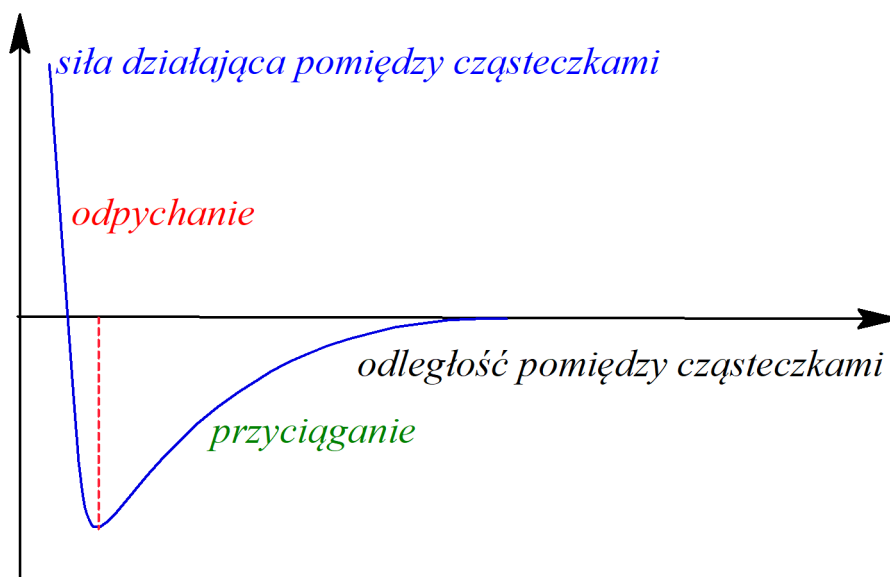
The diagram shows a simplified periodic table with elements color-coded by their bonding characteristics. Arrows at the top indicate that atoms on the left (purple and red) tend to gain electrons, while atoms on the right (yellow, cyan, and blue) tend to lose electrons. Brackets at the bottom categorize the elements into covalent bonds (purple and red), metallic bonds (yellow, cyan, and blue), and ionic bonds (the entire range from purple to blue).

<i>atomy przyjmują elektrony</i> →				← <i>atomy oddają elektrony</i>			
			H	He	Li	Be	(B)
C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al
Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc ...
	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y ...
	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	La ...
		Po	At	Rn	Fr	Ra
<i>wiązania kowalencyjne</i>				<i>wiązania metaliczne</i>			
<i>wiązania jonowe</i>							

Okazuje się, że istnieją dwie główne grupy substancji o wiązaniach kowalencyjnych. W jednej z nich, wspólne pary elektronów występują pomiędzy atomami tworzącymi cząsteczkę związku chemicznego lub pierwiastka. Atomy w cząsteczce są związane mniej lub bardziej mocno, ale pomiędzy cząsteczkami występują jedynie słabe oddziaływania, nazywane **siłami van der Waalsa** lub oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. W związku z tym, substancje takiego typu są zwykle łatwo lotne. W temperaturze pokojowej mogą być gazami, lotnymi cieczami lub ciałami stałymi, łatwo sublimującymi lub łatwotopliwymi. Mówimy więc o **wiązaniu kowalencyjnym w kryształach cząsteczkowych**. Substancje takie nie przewodzą prądu elektrycznego w żadnym stanie skupienia, słabo przewodzą ciepło.

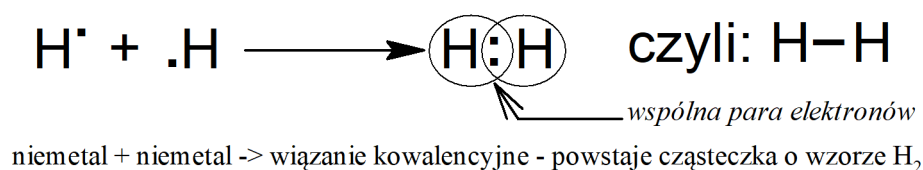
Nazwa oddziaływań pomiędzy cząsteczkami pochodzi od holenderskiego uczonego z przełomu XIX i XX wieku, Johannesesa Diderika van der Waalsa i związana jest z jego badaniami gazów. Okazuje się, że znane wcześniej prawa fizyczne opisujące zachowanie się gazów, zależności ich ciśnienia i objętości od temperatury, prowadziły do wniosku, że z obniżaniem temperatury gaz powinien skurczyć się „do zera”. Wniosek ten wynikał z założenia, że cząsteczki gazów są punktowe i nie oddziałują ze sobą, a jedynie zderzają się sprężysto. W rzeczywistości, obniżenie temperatury gazu prowadzi do jego skroplenia, a dalej do przejścia w stan stały, co wynika i z tego, że cząsteczki mają konkretne rozmiary, i z tego, że ze sobą oddziałują.

Okazuje się, że dowolne atomy, cząsteczki, czy jony, w odpowiednio małej odległości zaczynają się przyciągać, w pewnej odległości uzyskują najmniejszą energię, a z dalszym zmniejszaniem odległości zaczynają się silnie odpychać. Można to obrazowo przedstawić wykresem:

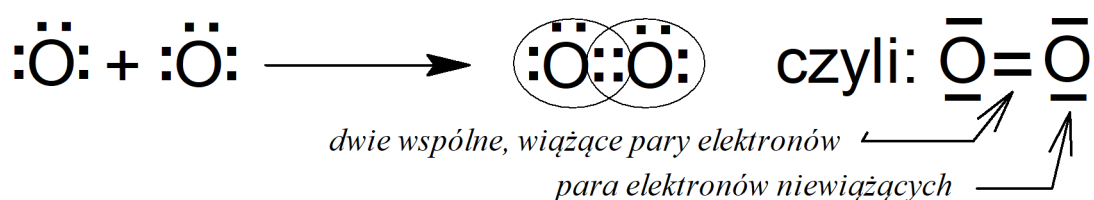


Przykłady substancji o wiązaniu kowalencyjnym w kryształach cząsteczkowych: wodór, H_2 , tlen, O_2 , metan, CH_4 , ditlenek węgla, CO_2 .

W poniższych schematach, kropka oznacza elektron walencyjny, a kreska – parę elektronów, czyli dwa elektrony (o przeciwnych zwrotach spinu, zajmujące wspólny orbital – ale tego nie wiedziano jeszcze, gdy powstawał model Lewisa).

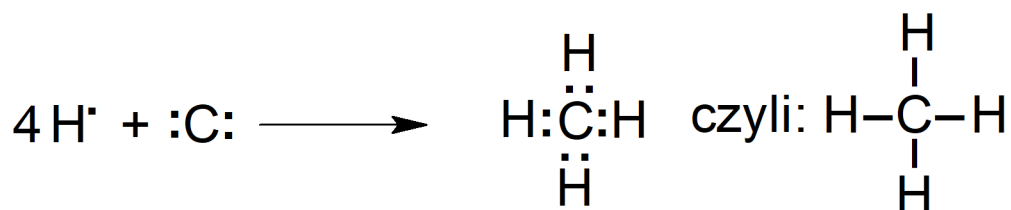


W tym przypadku, atom wodoru posiada jeden elektron walencyjny. Gdy tworzy wspólną parę z drugim atomem wodoru, oba osiągają strukturę elektronową atomów helu (tzw. dublet elektronowy, 1s²).

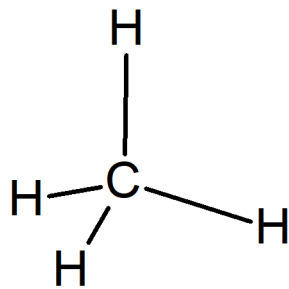


W przypadku cząsteczki tlenu, każdy atom posiada sześć elektronów walencyjnych, więc do struktury atomów najbliższego helowca – neonu – brakuje dwóch. Każdy atom oddaje więc do wspólnych, wiążących par elektronowych dwa elektrony – tworząc dwie pary – wiązanie podwójne, jak się je określa. W każdym atomie tlenu pozostają jeszcze dwie pary elektronów na powłoce walencyjnej, zwane parami niewiążącymi, jako że nie biorą one udziału w tworzeniu wiązań. Każdy atom tlenu „dysponuje” w sumie pełnym oktetem elektronów.

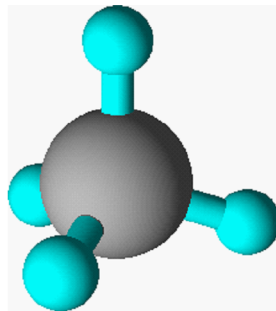
Należy jednak pamiętać, że model Lewisa powstawał przed odkryciami z zakresu fizyki kwantowej, teorii orbitali itd. W rzeczywistości, wiązanie w cząsteczce O₂ zawiera trzy wspólne pary wiążące i dwa niesparowane elektrony, opisane tzw. orbitalami antywiążącymi, co powoduje, że cząsteczka tlenu posiada własne pole magnetyczne, a tlen jest przyciągany przez silne magnesy. Teoria Lewisa nie potrafi wyjaśnić istnienia pewnych cząsteczek, czy nietworzenia innych cząsteczek, które „teoretycznie” powinny być możliwe.



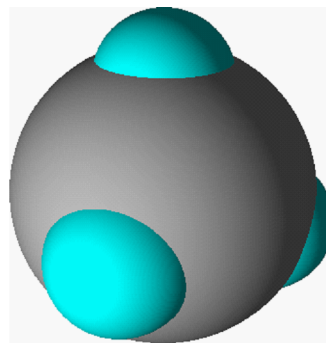
Przypadek metanu pokazuje z kolei, że model Lewisa nie pozwala przewidzieć kształtu cząsteczki. Nie można z tego modelu określić, czy cząsteczka jest płaska, „na planie kwadratu”, czy „trójwymiarowa”. W rzeczywistości środki atomów wodoru tworzą czworościan foremny, w którego środku znajduje się jądro atomu węgla:



wzór strukturalny

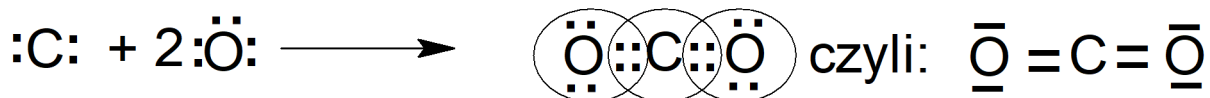


model kulkowy



model czasowy

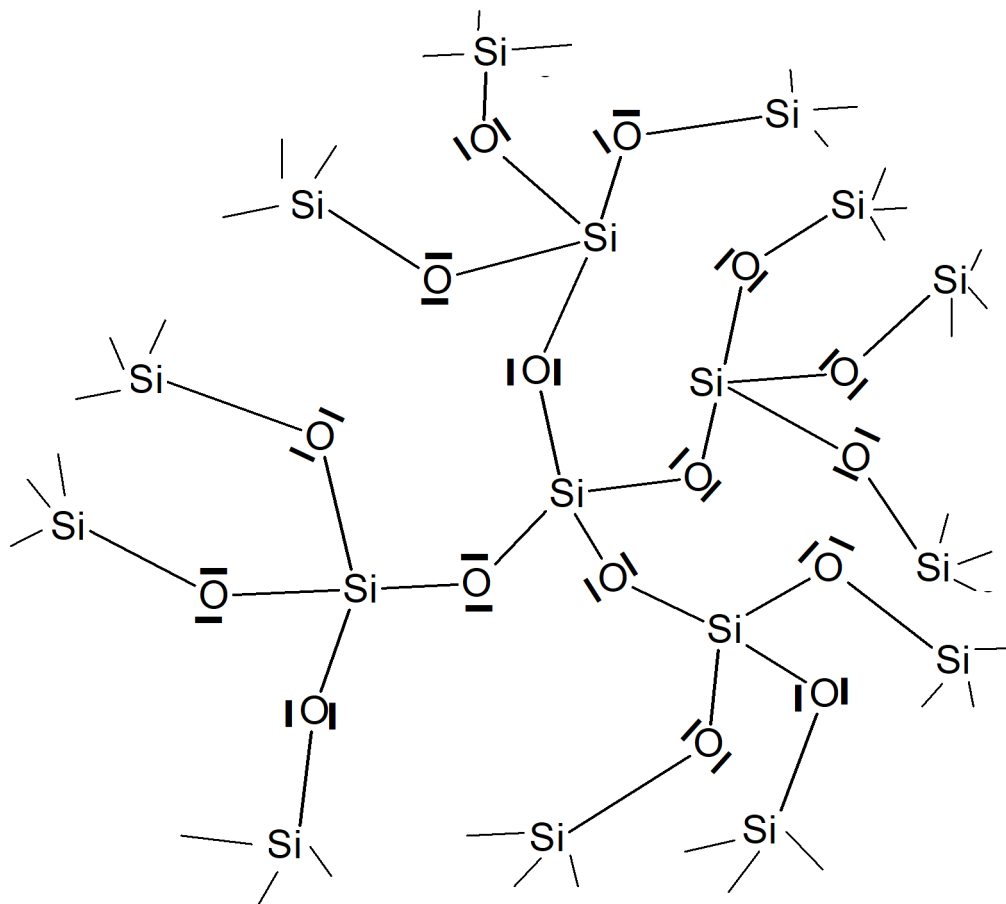
Każdy atom wodoru w cząsteczce CH₄ osiąga konfigurację atomu helu, a atom węgla – atomu neonu. Geometrię cząsteczki można w pewnym stopniu przewidzieć, biorąc pod uwagę, że wszystkie pary elektronów wiążących i niewiązących atomu centralnego cząsteczki odpychają się wzajemnie, dążą do znalezienia się możliwie najdalej od siebie.



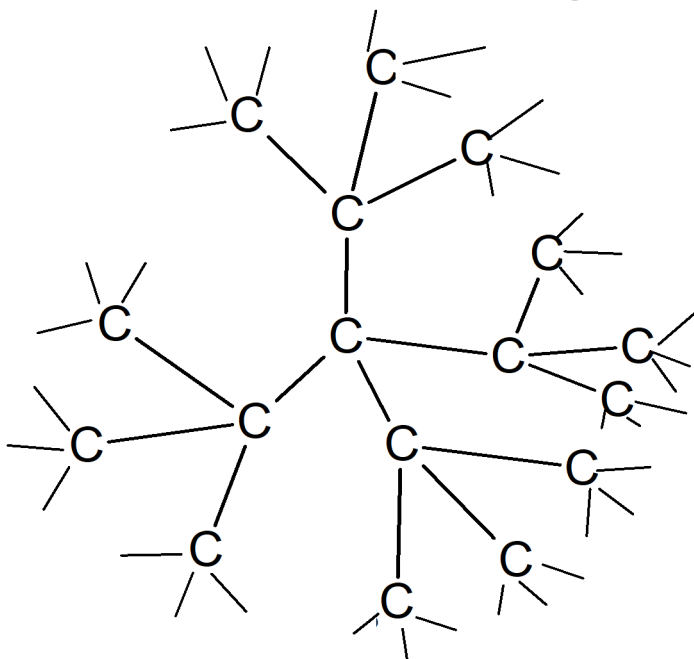
W przypadku CO₂, cząsteczka ma budowę liniową, to znaczy jądra atomów węgla i tlenu leżą na jednej linii prostej. Atom węgla oddaje swoje cztery elektrony walencyjne do wspólnych par elektronowych, atomy tlenu – po dwa elektrony.

Ditlenek węgla jest gazem, pod normalnym ciśnieniem nie występuje w stanie ciekłym, ze stanu stałego sublimuje w temperaturze $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Może być zatem dziwne, że analogiczny do CO₂ ditlenek krzemu, SiO₂, jest ciałem stałym, które, w jednej z form krystalicznych, topi się w temperaturze ponad 1700°C . Okazuje się, że wiązanie kowalencyjne, w pewnych przypadkach, łączy atomy w całej objętości kryształu. Mówi się w takim przypadku o **wiązaniu kowalencyjnym w kryształach walencyjnym lub atomowym**. Są to substancje twarde, o wysokich temperaturach topnienia, nieprzewodzące prądu elektrycznego, ale mogące przewodzić dobrze ciepło, jak, na przykład, diament.

W ditlenku krzemu każdy atom krzemu jest połączony z czterema atomami tlenu, a każdy atom tlenu – z dwoma atomami krzemu. Każdy atom tworzy więc liczbę wspólnych par elektronowych (i par niewiązących) zgodną z modelem Lewisa. Pokazuje to poniższy schemat. W strukturze SiO₂ mogą się pojawiać różnego rodzaju defekty, braki niektórych atomów. Dlatego związek ten często tworzy ciała w stanie skupienia szklistym (amorficznym, bezpostaciowym), to jest ciało o makroskopowych cechach stanu stałego, ale z mikroskopową strukturą o uporządkowaniach tylko krótkiego zasięgu i nieposiadające określonej temperatury topnienia (miękną stopniowo, w pewnym zakresie temperatury).



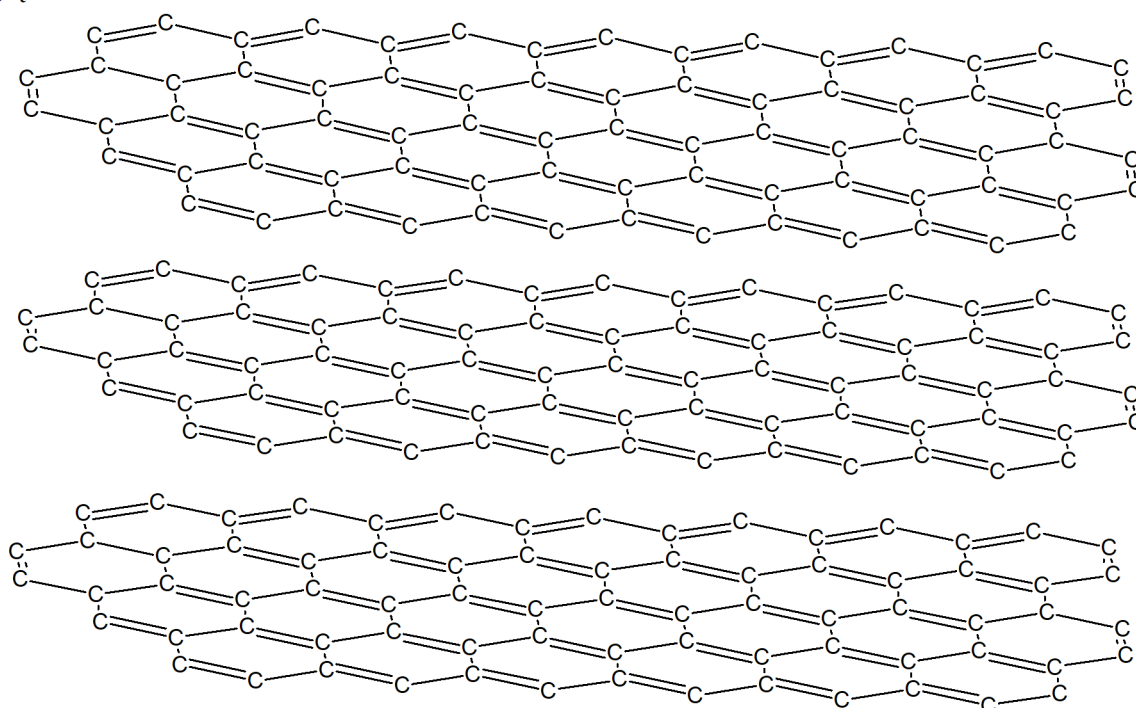
Analogiczną budowę posiada diament, niezwykle twarda odmiana krystaliczna węgla, sublimująca w temperaturze rzędu 3500°C. Diament nie przewodzi prądu elektrycznego, natomiast dobrze przewodzi ciepło. Jego kryształ jest właściwie jedną, wielką cząsteczką. Z pewnymi domieszkami staje się półprzewodnikiem. Każdy atom węgla w diamencie tworzy cztery wiązania z sąsiednimi atomami, skierowane ku wierzchołkom czworościanu foremnego.



Interaktywny model struktury diamentu:

https://en.wikipedia.org/wiki/Diamond_cubic#/media/File:Diamond_lattice.stl

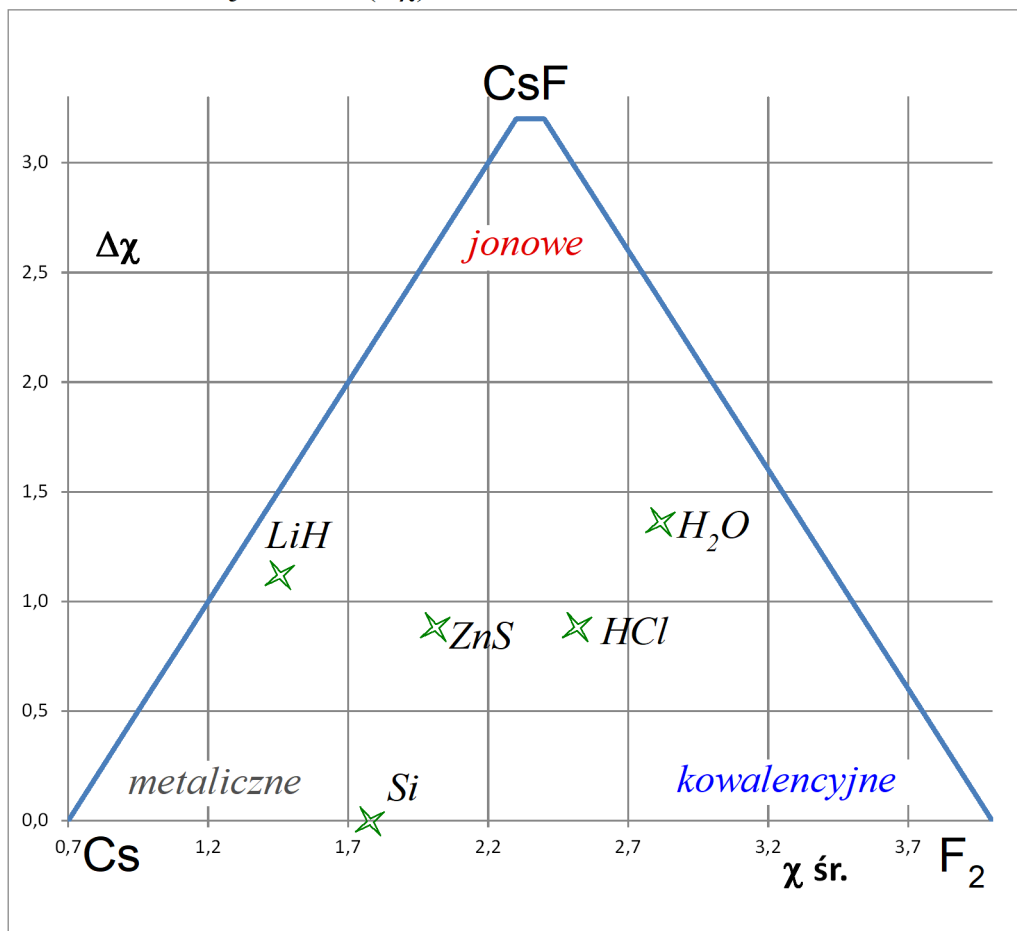
Diament jest jedną z kilku odmian węgla. Ciekawą budowę ma niezwykle ważna w praktyce forma – grafit. W graficie każdy atom węgla tworzy, leżące w jednej płaszczyźnie, wiązania z trzema sąsiednimi atomami. Jedna z czterech par elektronowych, tworzonych przez każdy atom nie jest, na dobrą sprawę, przypisana do konkretnego, sąsiedniego atomu węgla. W efekcie, elektrony te mogą się w warstwie atomów przemieszczać, stąd możliwość przewodzenia prądu elektrycznego przez grafit, a także możliwość pochłaniania światła widzialnego i czarny kolor. Natomiast pomiędzy płaszczyznami atomów węgla występują tylko słabe siły van der Waalsa. Pojedynczy kryształ grafitu ma właściwości silnie zależące od kierunku pomiaru, zależnie od jego orientacji względem warstw atomów. Natomiast drobnokrystaliczny grafit jest bardzo miękki, co wynika z możliwości „ślizgania się” poszczególnych warstw atomów względem siebie.



Do innych odmian węgla należą tzw. fulereny, które zawierają cząsteczki, na przykład C_{60} . Występowanie pierwiastka w różnych odmianach krystalicznych lub cząsteczkowych, nazywane jest zjawiskiem alotropii, a odmiany te – odmianami alotropowymi (porównaj: https://en.wikipedia.org/wiki/Allotropes_of_carbon; <https://epodreczniki.pl/a/odmiany-wegla-pierwiastkowego/D8mRW9Ag8>).

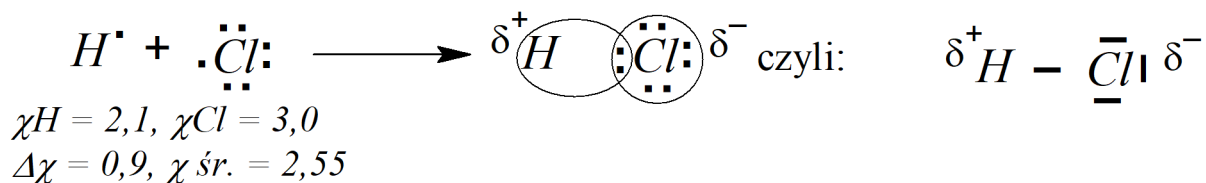
Jak wspomniano wyżej, teoria Lewisa nie tłumaczy wielu aspektów wiązania chemicznego. W przypadku prostych cząsteczek najlepszym sposobem opisu jest zwykle teoria orbitali cząsteczkowych, czyli funkcji opisujących stan elektronów w cząsteczce. W przypadku kryształów atomowych, jonowych lub metalicznych, sytuacja komplikuje się i stosować trzeba różne, zaawansowane teorie.

W szczególności, problemem podstawowym jest to, że poza wiązaniami pomiędzy identycznymi atomami, wszystkie pozostałe mają charakter pośredni. Opisuje się to często z użyciem schematu nazywanego **trójkątem wiązań**. Jest to diagram, w którym poszczególne punkty odpowiadają różnym związkom dwuskładnikowym, a umieszczone są – w najpopularniejszej wersji – w układzie współrzędnych elektroujemność średnia (χ śr.) – różnica elektroujemności ($\Delta\chi$).



Jak widać na diagramie, punkty, odpowiadające kilku przykładowym związkom chemicznym, leżą w obszarach pośrednich pomiędzy typowym dla wiązań danego typu. Na przykład, związki metali z niemetalami mają zwykle charakter pośredni między jonowym a kowalencyjnym, albo między jonowym a metalicznym. Podobnie, związki typu woda, czy chlorowodór, zajmują pozycje pomiędzy wiązaniem kowalencyjnym i jonowym.

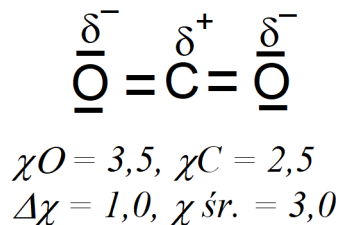
W związkach niemetalu, różniących się wyraźnie elektroujemnością, chmura elektronowa wspólnej pary elektronowej jest przesunięta bliżej atomu o większej elektroujemności.



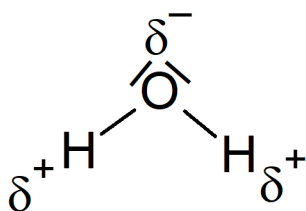
Takie wiązanie nazywane jest **wiązaniem kowalencyjnym spolaryzowanym**, a jednym ze sposobów zaznaczenia tej polaryzacji, czyli przesunięcia względem siebie ładunków elektrycznych (środek ładunku chmury elektronowej cząsteczki jest przesunięty względem środka ładunku dodatniego jąder atomowych) jest użycie symboli δ^+ i δ^- . Przyjmuje się, że wiązanie spolaryzowane powstaje, gdy różnica elektroujemności tworzących je atomów jest większa niż 0,4. Przy różnicy powyżej 1,7 powstaje zwykle wiązanie jonowe, choć, w przypadku fluorowodoru, HF, różnica ta wynosi 1,9, a wiązanie jest mocno spolaryzowanym wiązaniem kowalencyjnym.

Jeżeli wiązanie spolaryzowane powoduje, że cała cząsteczka staje się **dipolem elektrycznym**, to znaczy, ma bieguny dodatni i ujemny, ma to wpływ na makroskopowe właściwości substancji. Na przykład, temperatura wrzenia, która w grupie związków o podobnej budowie powinna wzrastać ze wzrostem masy cząsteczkowej, jest wyjątkowo wysoka u najlżejszych związków, w których wiązania są najbardziej spolaryzowane. Tak się dzieje, na przykład, w szeregu HF, HCl, HBr, HI, czy H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te. Polaryzacja wiązań umożliwia też dysocjację elektrolityczną tego typu związków, rozpuszczonych w rozpuszczalnikach polarnych, czyli mających spolaryzowane cząsteczki.

Zastrzeżenie, że cała cząsteczka musi być dipolem elektrycznym, jest istotne, ponieważ wiązania spolaryzowane, ale rozłożone w odpowiednio symetryczny sposób mogą w sumie tworzyć cząsteczkę, która w całości nie jest dipolem. Tak jest, na przykład, w cząsteczce ditlenku węgla, CO₂, którego cząsteczka jest liniowa i momenty dipolowe wiązań O=C i C=O znoszą się:



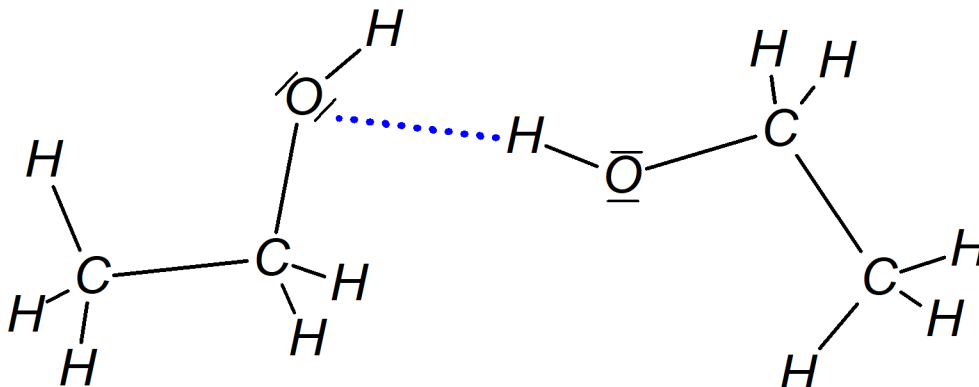
Natomiast cząsteczka wody, H₂O, jest jako całość dipolem, ze względu na budowę kątową:



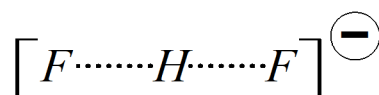
Cząsteczki, które zawierają atomy wodoru, połączone wiązaniem spolaryzowanym, mogą oddziaływać ze sobą znacznie mocniej, niż wynikałoby to z obecności typowych sił van der Waalsa. Takie oddziaływanie nazywane jest **wiązaniem wodorowym**. Jest ono odpowiedzialne za wiele ważnych zjawisk i za możliwość istnienia substancji, w szczególności DNA (dwie tzw. helisy połączone ze sobą wiązaniami

wodorowymi – patrz: interaktywny model, dostępny w języku polskim: http://biomodel.uah.es/en/model4/dna_pl/dnapairs.htm).

Wiązania wodorowe są odpowiedzialne za to, że lód ma gęstość mniejszą niż woda w temperaturze 0°C, że etanol, CH₃-CH₂-OH jest cieczą, a mający dokładnie taki sam wzór sumaryczny eter dimetylowi, CH₃-O-CH₃ itp.



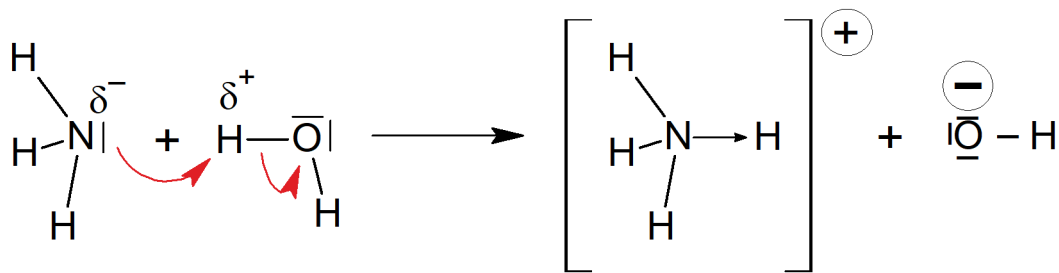
W przypadku kwasu fluorowodorowego, HF, cząsteczki są połączone w dimery (czyli po dwie) tak mocno, że istnieją nawet jony HF₂⁻:



w których oba wiązania są równocenne i nieco dłuższe od pojedynczego wiązania H-F.

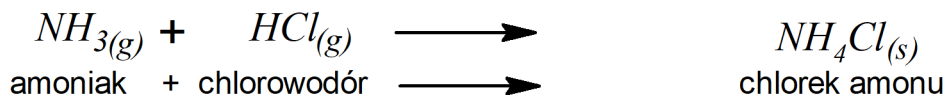
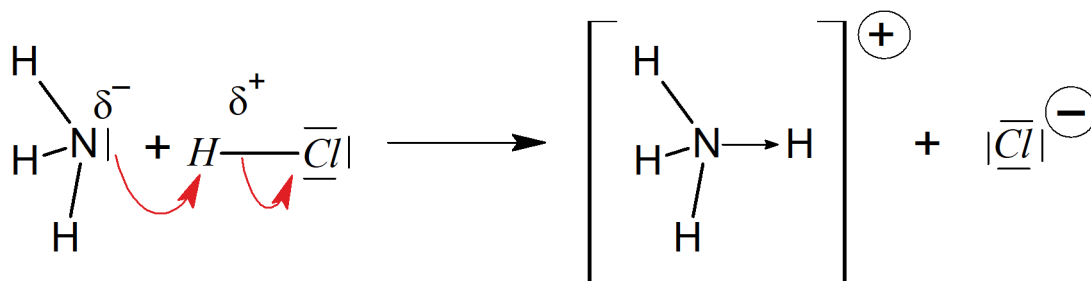
We wszystkich przykładach wiązań kowalencyjnych przedstawionych wyżej, elektrony tworzące wiązanie pochodzą od obu atomów, biorących w nim udział. Okazuje się, że istnieją wiązania, w których wiążąca para elektronów pochodzi w całości od jednego atomu, tzw. donora (dawcy). Drugi atom, przyjmujący parę elektronów wiążących, nazywany jest akceptorem (biorcą). Wiązanie powstające w taki sposób jest nazywane **wiązaniem koordynacyjnym**. Warunkiem jego powstania jest obecność niewiążącej pary elektronów na powłoce walencyjnej donora i obecność wolnego miejsca dla dwóch elektronów na powłoce walencyjnej akceptora.

Najprostszym przykładem cząsteczki z wiązaniem koordynacyjnym jest jon amonowy, NH₄⁺. Powstaje on, np., w reakcji amoniaku, NH₃, z wodą, a także w reakcji gazowego amoniaku z gazowym chlorowodorem.

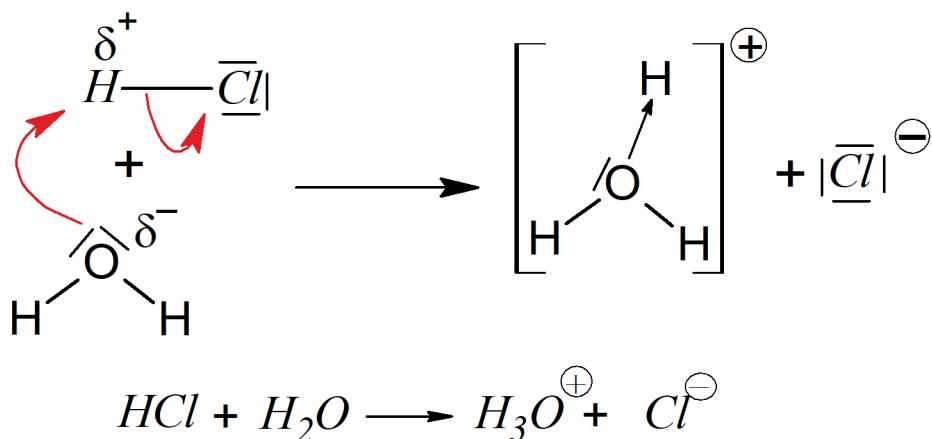


Chociaż wiązanie koordynacyjne zaznaczono strzałką, jest to wiązanie identyczne z pozostałymi. Ładunek elektryczny dotyczy całego jonu, nie jest skupiony na konkretnym atomie, stąd użycie nawiasu i znak ładunku poza nawiasem.

Analogicznie (symbol (g) oznacza reagent w stanie gazowym, (s) – w stanie stałym):



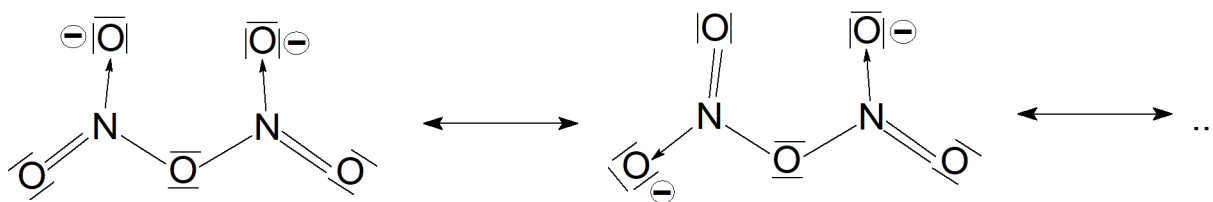
Również cząsteczki wody tworzą chętnie wiązania koordynacyjne. W szczególności, dysocjacja kwasów, w której zapisie, w uproszczeniu, używa się tradycyjnie pojęcia jonu wodorowego, H^+ , w rzeczywistości odbywa się poprzez przyłączenie protonu z cząsteczki kwasu do cząsteczki wody, z utworzeniem jonu H_3O^+ , nazywanego jonem hydronowym lub hydroksoniowym. Tak więc, na przykład, dysocjacja chlorowodoru rozpuszczonego w wodzie prowadzi do powstania jonu hydroksoniowego i jonu chlorkowego:



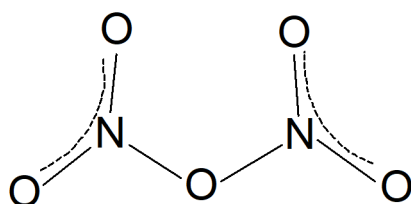
Dużą i bardzo ważną grupę związków, które istnieją dzięki wiązaniom koordynacyjnym, stanowią tzw. **związki kompleksowe** (kompleksy). W cząsteczkach lub jonach tych związków akceptor, czyli atom lub jon metalu, tzw. atom / jon centralny, połączony jest wiązaniem koordynacyjnym z cząsteczkami lub jonami donorów, tzw. ligandami. Liczbę przyłączonych ligandów, a ściślej – liczbę wiązań koordynacyjnych przez nie tworzonych – nazywa się liczbą koordynacyjną atomu / jonu centralnego. Liczba koordynacyjna nie ma nic wspólnego z wartościowością tego atomu, może nawet przyjmować różne wartości dla tego samego atomu / jonu, zależnie od warunków. Sumaryczny ładunek elektryczny wszystkich atomów / jonów tworzących kompleks określa wypadkowy ładunek kompleksu. Przykłady: $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Al(OH)_6]^{3-}$, $Fe(CO)_5$, $[AgCl_2]^-$. Do związków kompleksowych należą tak ważne substancje biologicznie czynne, jak hemoglobina (kompleks Fe^{2+}), chlorofil (Mg^{2+}), witamina B12 (Co^{3+}). (Patrz też: <http://mwalnik.wodip.opole.pl/chemia/kompleksy/kompleksowanie.html>)

Koncepcję wiązania koordynacyjnego wykorzystuje się również do wyjaśnienia istnienia, przynajmniej niektórych, związków, w których cząsteczkach dany atom powinien tworzyć więcej niż cztery wspólne pary elektronowe. O ile zjawisko takie jest możliwe już w przypadku atomów okresu trzeciego, które posiadają niezapełnione orbitale 3d, mające energię niewiele większą niż orbitale walencyjne 3p i mogą tworzyć związki takie, jak PCl_5 , czy SF_6 , o tyle takiej możliwości nie ma w przypadku atomów okresu drugiego. W tym przypadku konieczne wydaje się takie rozmieszczenie elektronów wspólnych, aby atom centralny miał na powłoce walencyjnej oktet elektronów. Przykład: W cząsteczce N_2O_5 atom azotu jest formalnie pięciowartościowy. Aby zachować oktet elektronowy na powłoce walencyjnej atomu azotu, należy tak dopasować rozmieszczenie par elektronowych, żeby zachować cztery wiązania tego atomu. Ponieważ atom azotu posiada pięć elektronów walencyjnych, założyć trzeba, że trzy z nich wchodzi w trzy wspólne pary elektronowe z atomami tlenu, natomiast pozostałe dwa tworzą wiązanie koordynacyjne, przy czym atom tlenu zyskując elektron od atomu azotu, staje się jonyjem. Ponieważ istnieją cztery możliwe położenia wiązania koordynacyjnego, zakłada się, że w cząsteczce elektrony mogą się przemieszczać pomiędzy wiązaniami,

tworząc chwilowe struktury. Przekształcanie się takich chwilowych, różniących się tylko rozmieszczeniem elektronów, struktur oznacza się schematycznie strzałką z dwoma grotami.



W rzeczywistości, wiązania, które w tych strukturach „wymieniają się” elektronami, mają charakter pośredni pomiędzy pojedynczym i podwójnym, co oznacza się liniami przerywanymi:



Nota bene, cząsteczka N_2O_5 jest nietrwała i w stanie stałym rozpada się na dwa jony: NO_2^+ i NO_3^- , tworząc coś, co można nazwać azotanem nitroniowym, $(\text{NO}_2)\text{NO}_3$.

Na zakończenie warto dodać, że przedstawione powyżej informacje stanowią jedynie zarys wiedzy o wiązaniach chemicznych. Pełny opis wiązania w dowolnej cząsteczce wymaga stosowania niezwykle skomplikowanych metod chemii kwantowej. Równania opisujące cząsteczki rozwiązuje się numerycznie, w sposób przybliżony, ponieważ nie jest możliwe ścisłe rozwiązanie nawet dla najprostszej cząsteczki, H_2 , która zawiera „tylko” dwa protony i dwa elektrony, a wszystkie te cząstki posiadają ładunki elektryczne i własne pola magnetyczne (stąd dwie odmiany wodoru, różniące się wzajemnym ustawieniem spinów jąder). Pokazane przykłady cząsteczek z wiązaniem pojedynczymi, podwójnymi i pośrednimi, to coś w rodzaju „wierzchołka góry lodowej” możliwości, jakie pojawiają się w związkach chemicznych. Na przykład, istnieją związki z wiązaniem trójcentrowymi (trzy atomy – dwa elektrony), kompleksy π (coś w rodzaju wiązania pomiędzy atomem a innym wiązaniem) itd. Zachęcam zatem do dalszego zgłębiania tematu...

Głuchołazy, marzec 2020 r.