



## Początki prac nad teorią wiązania chemicznego

*Waldemar Tejchman*

Prace dziewiętnastowiecznych chemików pozwalały na ustalenie składu związku chemicznego, na ustalenie sposobu powiązania atomów, ale nie dawały możliwości wyjaśnienia, jaka jest natura wiązania chemicznego i w jaki sposób przebiegają reakcje chemiczne.

Możliwość lepszego wniknięcia w strukturę cząsteczek związków chemicznych pojawiła się dopiero wraz z rozwojem badań nad wewnętrzną budową atomów. Odkrycie, że atom składa się z jądra atomowego i elektronów krążących wokół niego, stworzyło warunki do rozwoju teorii powstawania wiązań chemicznych. Pionierem rozwoju teorii wiązania chemicznego był Richard Wilhelm Heinrich Abegg, który sformułował teorię oktetu. Zauważył on, że zmienne wartościowości poszczególnych atomów w związku (tzw. wartościowości „główne” i „przeciwnie”) sumują się do ośmiu. Przyjęcie takiego założenia uzasadniało istnienie gazów, takich jak tlen, azot lub chlor w postaci cząsteczek dwuatomowych.

Prace Abegga zostały przerwane przez jego śmierć, którą poniósł w katastrofie balonu.

### Elektronowa teoria wiązania jonowego i kowalencyjnego

Badania Abegga były kontynuowane i doprowadziły do opisanie w 1916 r. wiązania jonowego przez Walthera Kossela oraz wiązania kowalencyjnego przez Gilberta Newtona Lewisa (fot. 1).



Fot. 1. Gilbert Newton Lewis (1875–1946)

Jednym z podstawowych założeń obu tych teorii było przyjęcie, że w przypadku helu dwa elektrony walencyjne zapewniają szczególną trwałość atomom tych pierwiastków, a w przypadku pozostałych gazów szlachetnych osiem elektronów walencyjnych.

Zgodnie z teorią Kossela podczas powstawania wiązania jonowego następuje przekazanie elektronów od atomów pierwiastków chętnie je oddających do atomów pierwiastków łatwo przyjmujących elektrony. Co prawda do oderwania elektronu od atomu konieczne jest dostarczenie tzw. energii jonizacji, natomiast przyjęcie elektronu przez atom związane jest z wydzieleniem lub pobraniem pewnej porcji

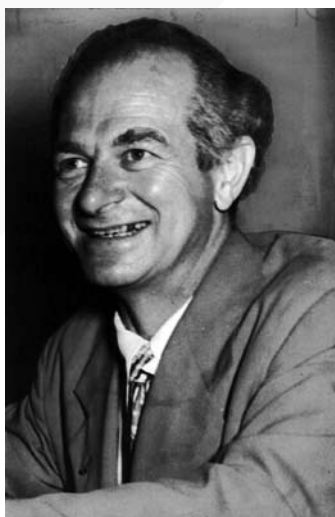


energii (tzw. powinowactwo elektronowe). Utworzenie jonów powoduje uzyskanie przez nie szczególnie trwałych konfiguracji zewnętrznej powłoki. Struktura związku jest utrzymywana przez oddziaływania elektrostatyczne.

Koncepcja Lewisa zakładała, że utworzenie wiązania następuje poprzez uwspólnienie elektronów walencyjnych atomów pierwiastków tworzących związek chemiczny. Zgodnie z tą koncepcją cząsteczki uzyskiwały trwałość w momencie, gdy atomy wchodzące w ich skład osiągały dublet lub oktet elektronowy na powłoce walencyjnej. Liczba wiązań atomowych, jakie może utworzyć dany atom, zależy od liczby elektronów walencyjnych. Atomy mające jeden, dwa lub trzy elektrony walencyjne mogą utworzyć odpowiednio jedno lub dwa lub trzy wiązania. Atomy posiadające cztery lub więcej elektronów walencyjnych tworzą tyle wiązań, ile elektronów im brakuje do utworzenia oktetu elektronowego. Elektrony pochodzące z powłoki walencyjnej i niebiorące udziału w tworzeniu wiązań określane są jako elektrony niewiążące lub wolne pary elektronowe. Wspólne pary elektronowe, powstające pomiędzy atomami różnych pierwiastków, są przesunięte w stronę jednego z atomów. O wielkości tego przesunięcia decyduje elektroujemność pierwiastka.

### Skala elektroujemności pierwiastków

Skala elektroujemności pierwiastków została wprowadzona do chemii przez Linusa Carla Paulinga (fot. 2). Określa ona zdolność atomów danego pierwiastka do przyciągania elektronów. Miarą różnicy elektroujemności pomiędzy pierwiastkami A i B jest różnica energii wiązania A–B i średniej z energii wiązań A–A i B–B. Według Paulinga najwyższą elektroujemność posiada fluor, natomiast najniższą franc. Zastosowanie skali elektroujemności pierwiastków pozwala przewidywać, jakiego rodzaju wiązanie zostanie przez nie utworzone. Przy dużej różnicy elektroujemności powstają wiązania o charakterze jonowym, natomiast jeżeli różnica elektroujemności jest niewielka, to pomiędzy atomami tworzy się wiązanie kowalencyjne spolaryzowane lub kowalencyjne.



Fot. 2. Linus Carl Pauling (1901–1994)



## Teoria wiązań walencyjnych

Wprowadzenie postulatów mechaniki kwantowej zaowocowało opracowaniem dwóch nowych modeli tworzenia się wiązania atomowego. Powstała teoria wiązań walencyjnych i teoria orbitali molekularnych. Każda z nich posiada swoje słabe i mocne strony. Z tego powodu stosowane są zamiennie w zależności od rodzaju problemu, który mają wyjaśnić.

Teoria wiązań walencyjnych przewiduje, że wiązanie pomiędzy dwoma atomami może powstać, gdy oba atomy zbliżą się do siebie na tyle, że obsadzony przez pojedynczy elektron orbital walencyjny jednego atomu nałoży się z pojedynczo obsadzonym orbitalem walencyjnym drugiego atomu. Każdy z atomów tworzących wiązanie zatrzymuje swoje orbitale atomowe, natomiast para elektronowa, znajdująca się we wspólnym obszarze utworzonym przez nakładające się orbitale, należy równocześnie do obu atomów. Utworzone w ten sposób wiązanie jest tym silniejsze, w im większym stopniu nakładają się orbitale obu atomów.

## Teoria orbitali molekularnych

Teoria orbitali molekularnych, zaproponowana przez Roberta Sandersona Mullikena (fot. 3), zakłada, że orbitale są funkcjami falowymi, będącymi rozwiązaniami równania Erwina Schrödingera. Powstawanie wiązania jest efektem matematycznej kombinacji orbitali atomowych. Sumowanie orbitali atomowych prowadzi do utworzenia orbitalu molekularnego wiążącego, natomiast ich odejmowanie do utworzenia orbitalu molekularnego antywiążącego. Energia orbitali wiążących jest niższa od energii wyjściowych orbitali atomowych, zaś energia orbitali antywiązących jest wyższa niż energia orbitali wyjściowych.



Fot. 3. Robert Sanderson Mulliken (1896–1986)

Bardzo często nie można wyjaśnić obserwowanego kształtu cząsteczki, zakładając, że w powstającej cząsteczce nakładają się orbitale atomowe atomów znajdujących się w stanie podstawowym. Szczególnie widoczne jest to w przypadku związków węgla. Atomy węgla w węglowodorach nasyconych tworzą cztery równocenne wiązania. W 1931 r. Linus Pauling zasugerował, że orbitale atomowe jeszcze przed utworzeniem orbitali molekularnych ulegają hybrydyzacji. W efekcie hybrydyzacji orbitalu typu s i trzech orbitali typu p powstają cztery równocenne hybrydy skierowane ku narożom czworościanu foremnego. Każda z hybryd opisuje stan jednego z elektronów walencyjnych i może utworzyć orbital molekularny na drodze kombinacji z orbitalem walencyjnym innego atomu.



## Wiązanie wodorowe

Nie wszystkie właściwości substancji można wyjaśnić za pomocą omówionych dotychczas rodzajów wiązań chemicznych. Wyjaśnienie właściwości np. wody oraz tak skomplikowanych struktur jak białka stało się możliwe dopiero po odkryciu wiązania wodorowego. Wiązanie wodorowe powstaje na skutek oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy atomem wodoru i zawierającym wolne pary elektronowe atomem pierwiastka o znacznej elektroujemności. Oprócz oddziaływań elektrostatycznych należy wziąć tutaj pod uwagę przeniesienie ładunku elektrycznego oraz polaryzację chmur elektronowych atomów biorących udział w tworzeniu wiązania.

## Wiązanie metaliczne

Osobnym problemem jest rodzaj wiązań występujących w metalach. Z wiązaniem metalicznym mamy do czynienia w kryształach metali (fot. 4).

Powstaje ono na drodze przyciągania elektrostatycznego pomiędzy jądrami atomowymi i tzw. gazem elektronowym utworzonym z elektronów pochodzących z zewnętrznych powłok elektronowych. Atomy metalu podczas tworzenia kryształu tracą elektrony z powłoki walencyjnej. Utworzone jony obsadzają węzły sieci krystalicznej. Uwolnione elektrony tworzą gaz elektronowy, poruszają się swobodnie w całej objętości kryształu i należą do wszystkich jonów tworzących sieć krystaliczną.



Fot. 4. Kryształy miedzi rodzimej na kwarcu