

Chemická vazba

Důvody pro vazbu = menší energie atomů ve vázaném stavu než energie jednotlivých oddělených atomů

Mechanismus tvorby vazby = sdílení, předávání nebo redistribuce valenčních elektronů

Model **lokalizovaných** elektronových párů (Lewis, VB, VSEPR, hybridizace)

Model **delokalizovaných** elektronů (MO)

Typy chemických vazeb

Kovalentní = sdílení elektronů (e páru, 1e H₂⁺) několika atomy (2, 3, 4....)

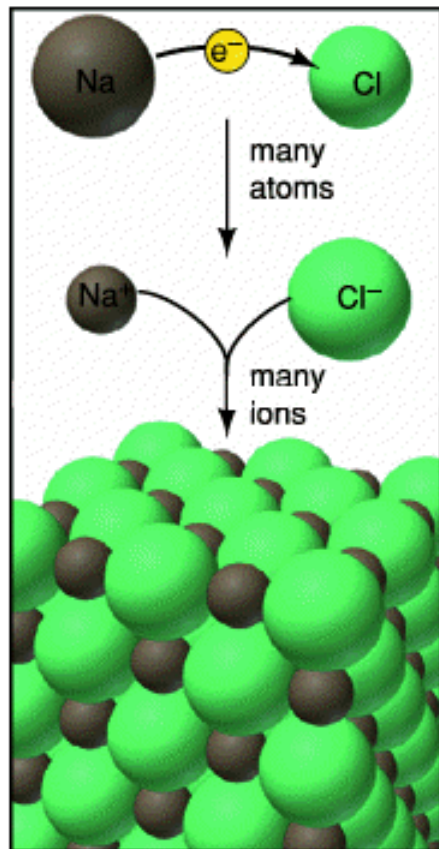
Kovová = sdílení elektronů mezi mnoha atomy, pásová teorie

Iontová = předání elektronů, tvorba iontů, Coulombovské přitažlivé síly mezi opačně nabitými ionty

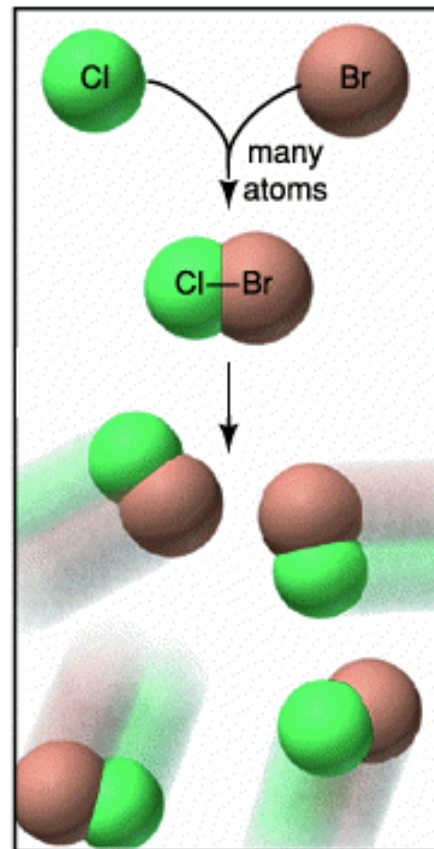
Van der Waalsova = Coulombovské přitažlivé síly mezi dočasnými náboji (dipóly)

Topologická = mechanické spojení molekul (rotaxeny, katenany, karcerandy)

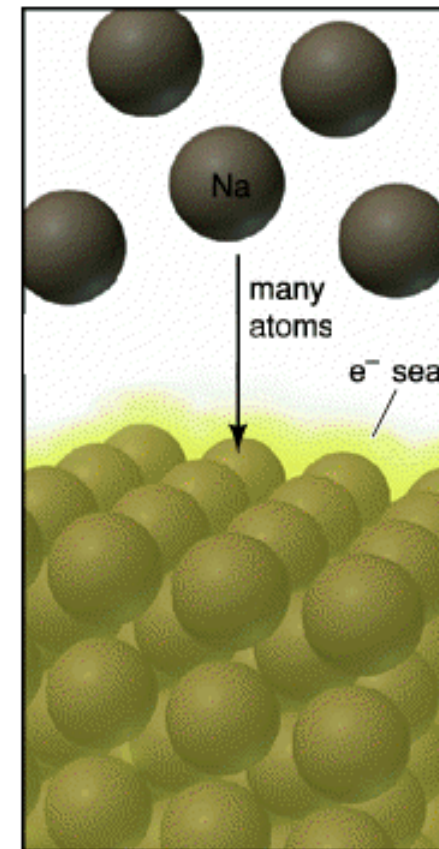
Chemická vazba



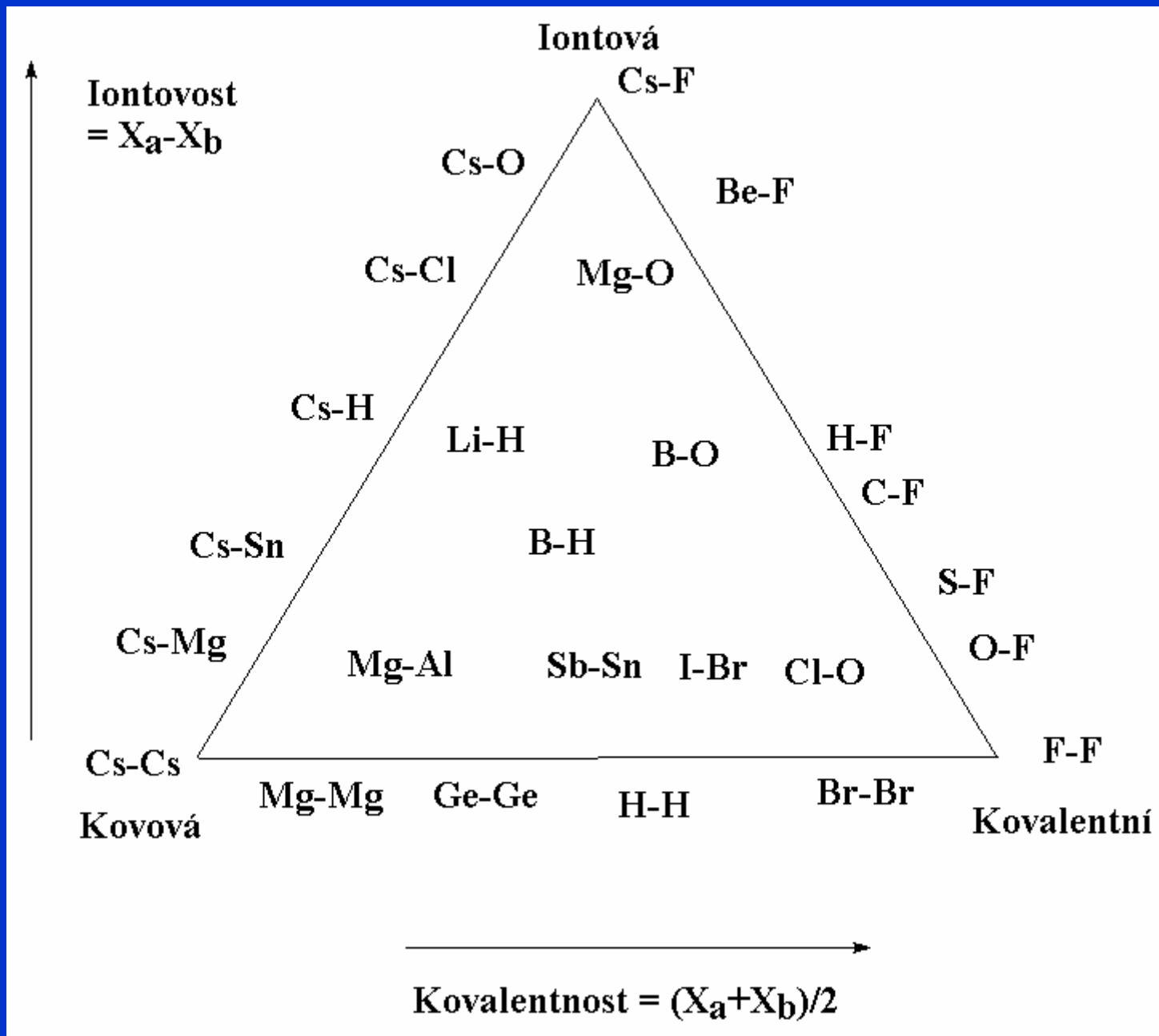
A Ionic bonding

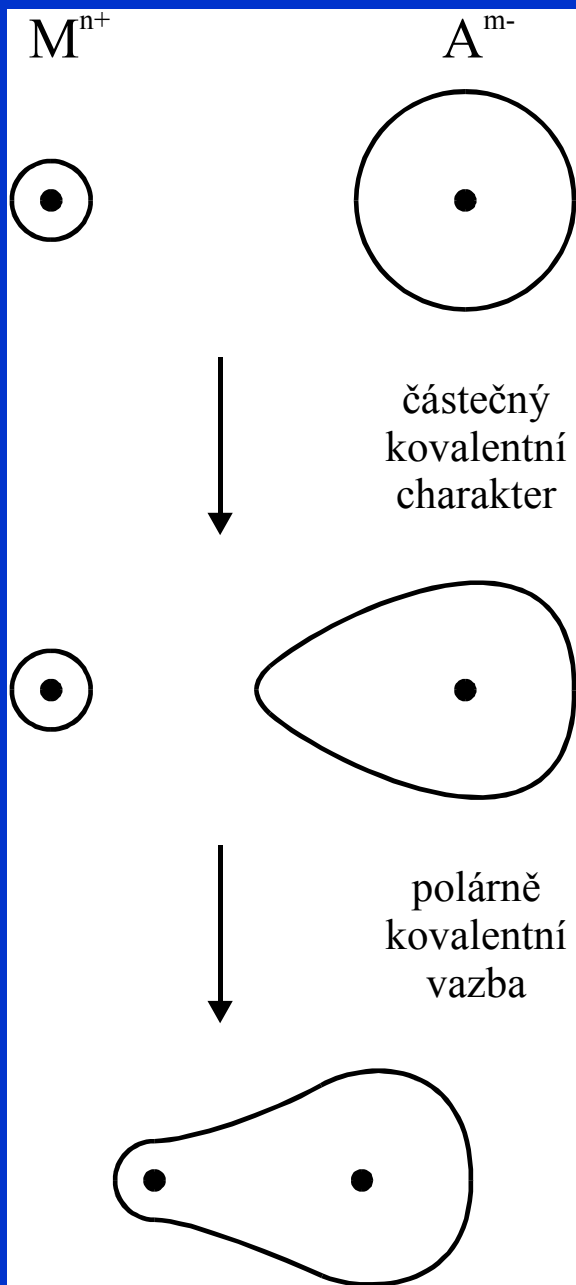


B Covalent bonding



C Metallic bonding

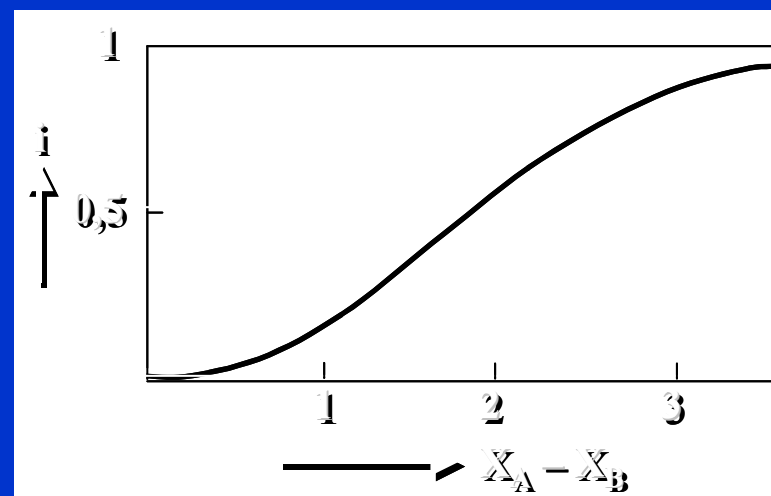




Žádná vazba není zcela iontová.
 Přechod od kovalentní k iontové vazbě je spojitý a většina sloučenin leží mezi oběma extrémy

$$\Delta\chi = (\chi_A - \chi_B)$$

$$i = 1 - \exp[-0.21(\chi_A - \chi_B)^2]$$



Iontová a kovalentní vazba



Stoupá kovalence

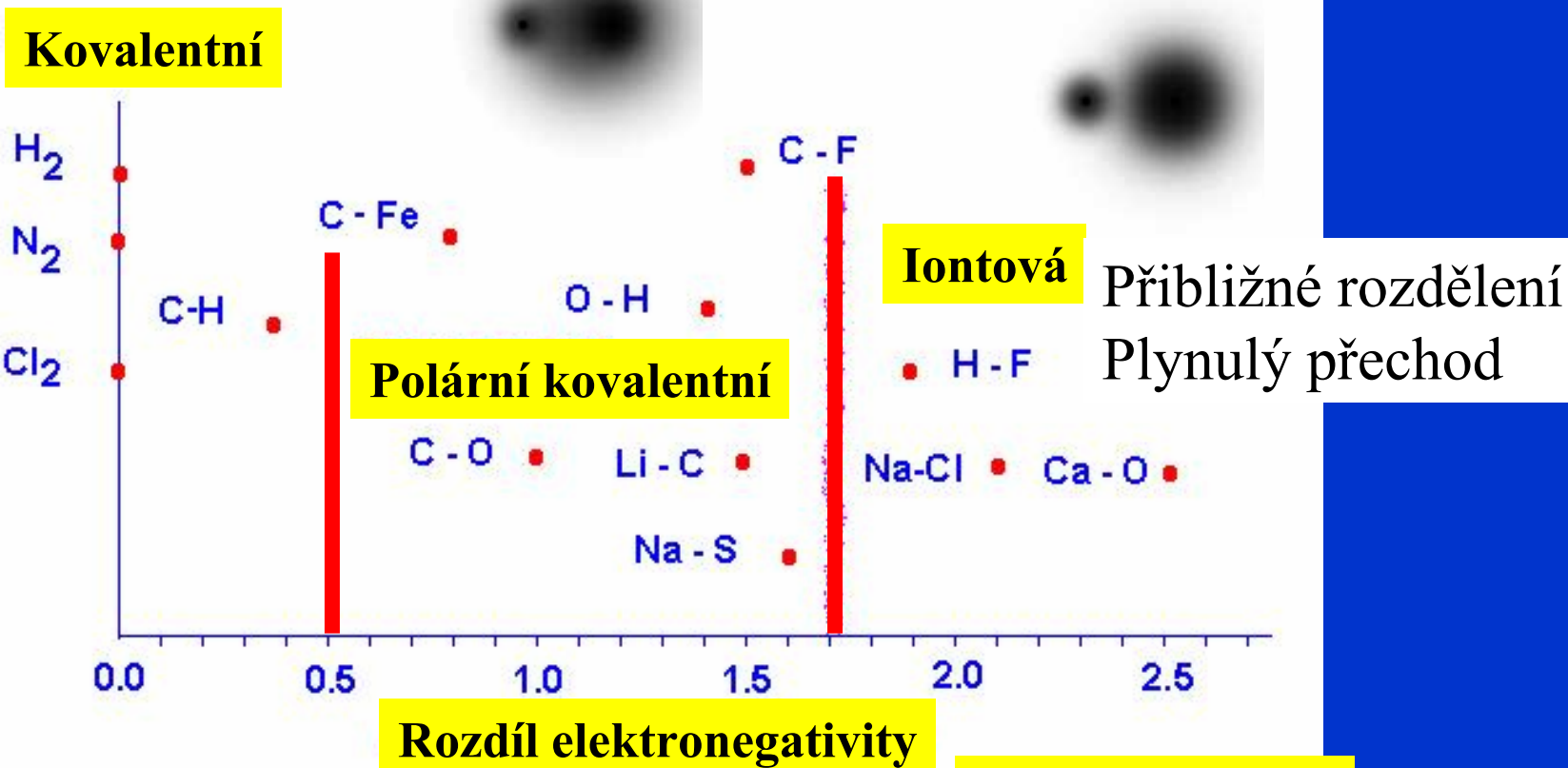


Stoupá kovalence



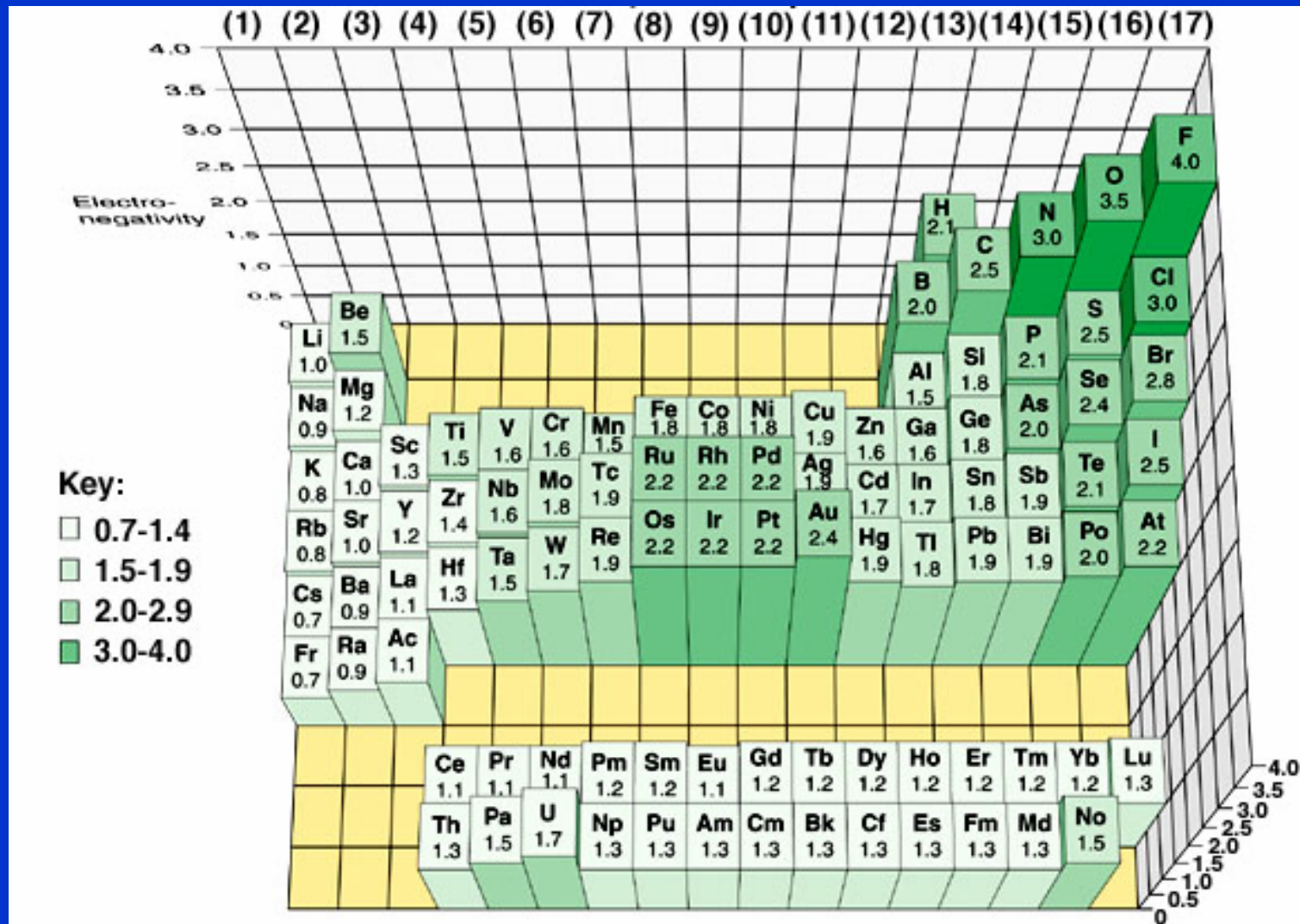
Stoupá iontovost

Iontová a kovalentní vazba

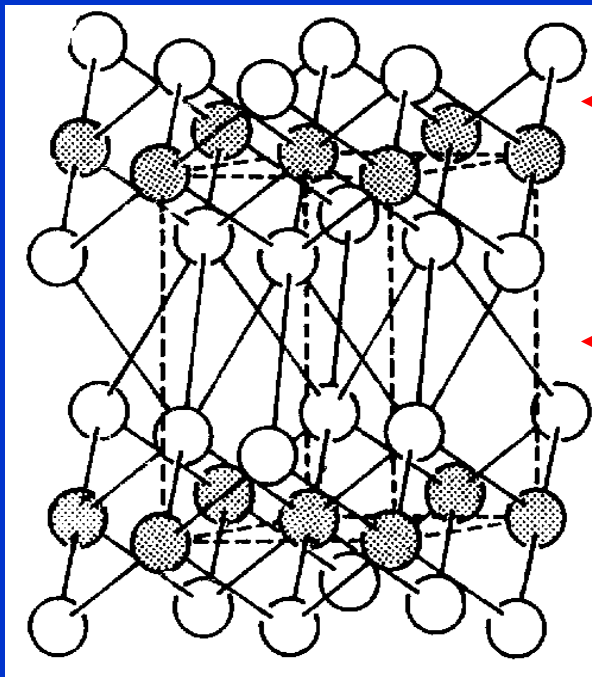


$$\Delta\chi = (\chi_A - \chi_B)$$

Elektronegativita podle Paulinga



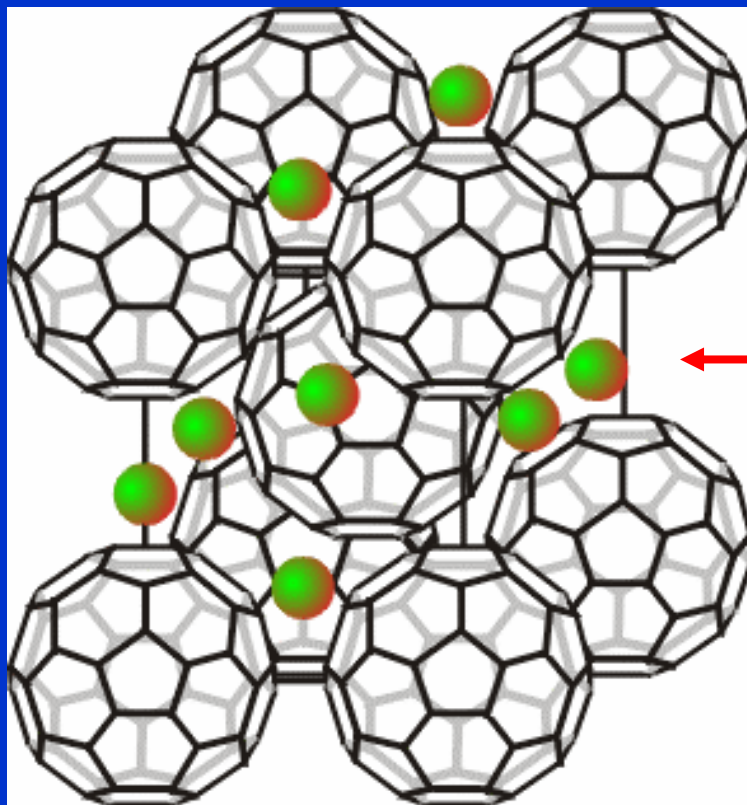
Různé typy chemické vazby v jedné sloučenině



kovalentní

Van der Waalsova

Různé typy chemické vazby v jedné sloučenině

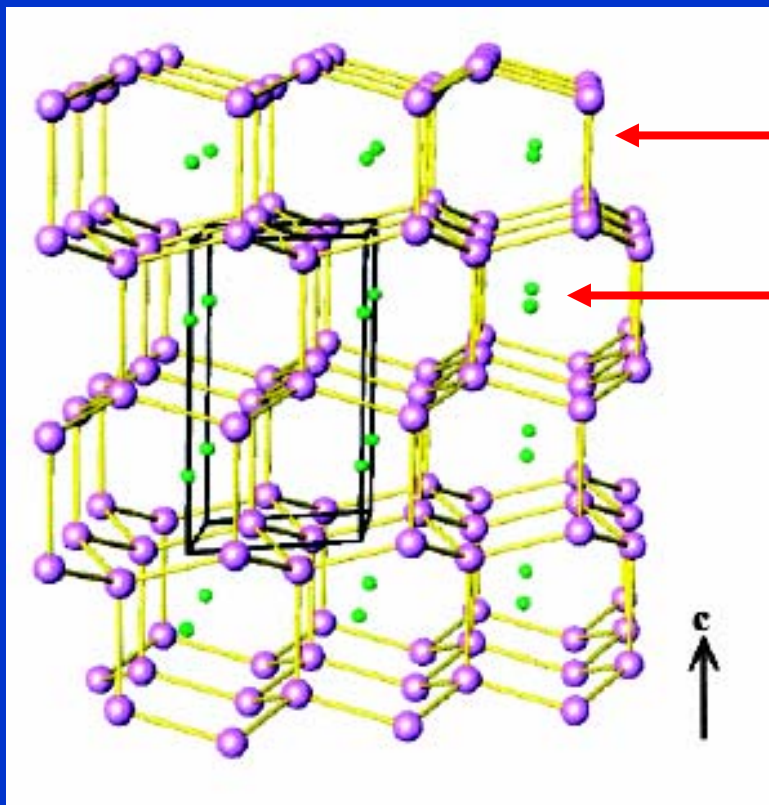


Kovalentní

Iontová



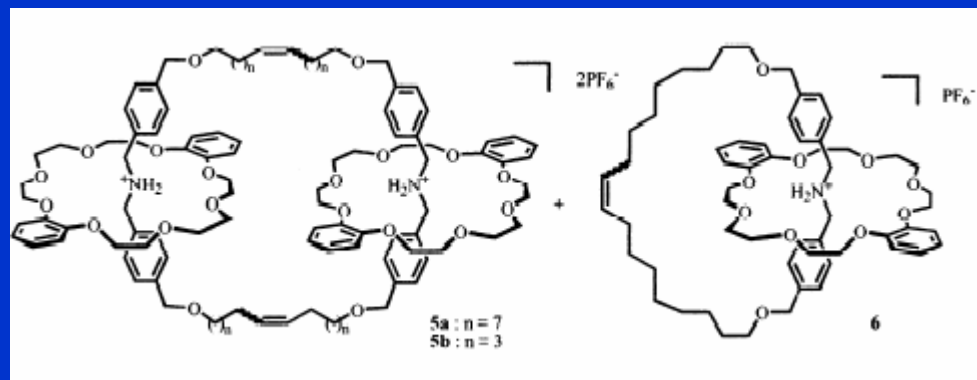
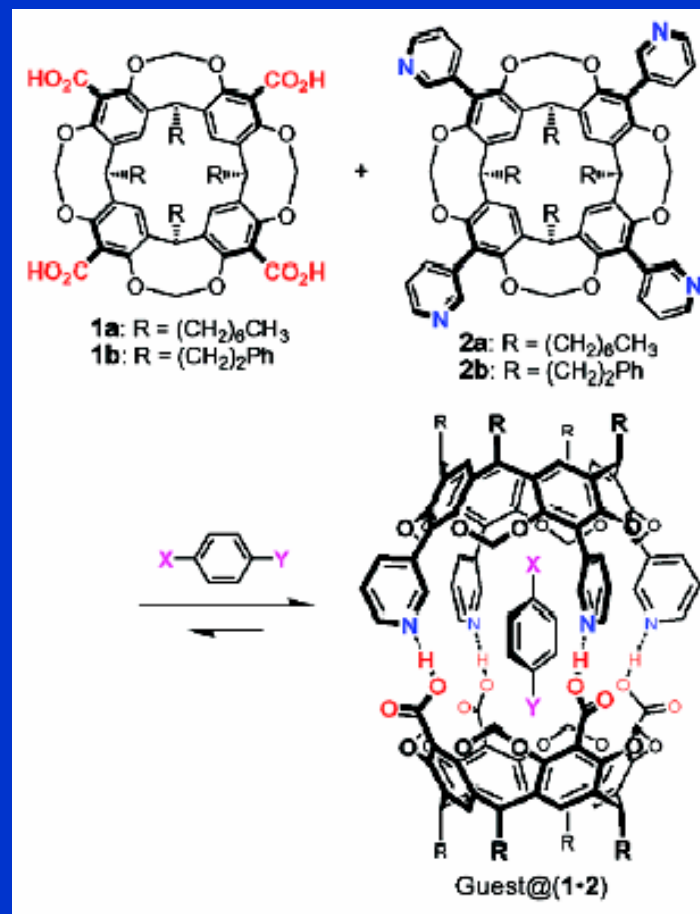
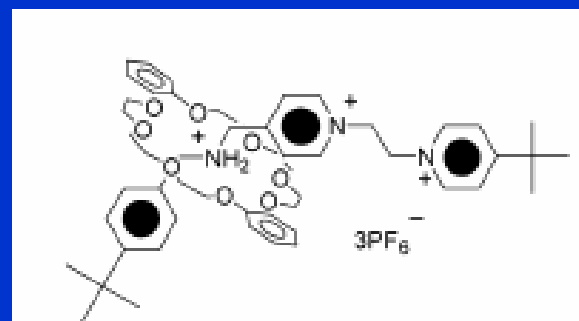
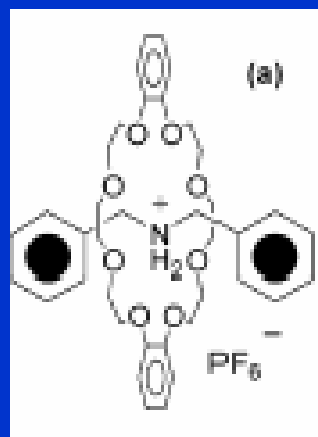
Různé typy chemické vazby v jedné sloučenině



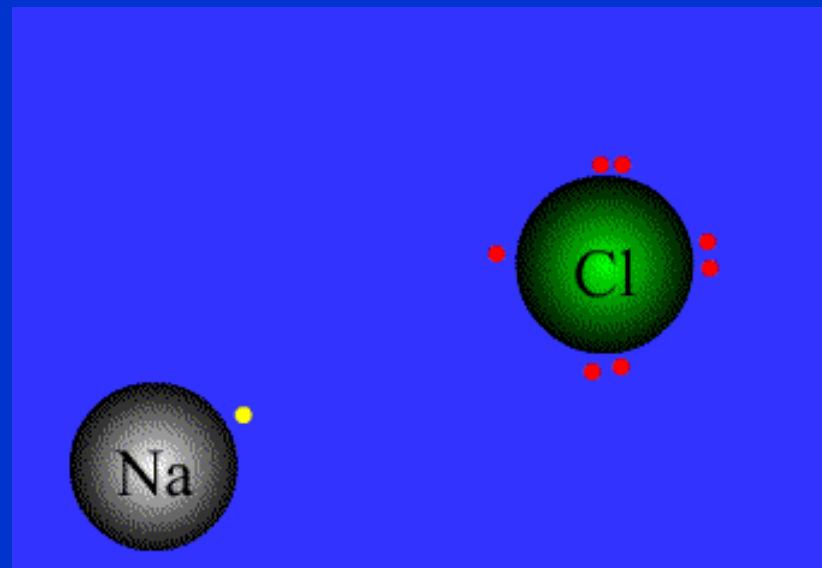
Kovalentní mezi Tl-Tl

Iontová mezi Sr^{2+} a $(\text{Tl}_2)^{2-}$

Topologická vazba: rotaxeny, katenany, karcerandy



Iontová vazba

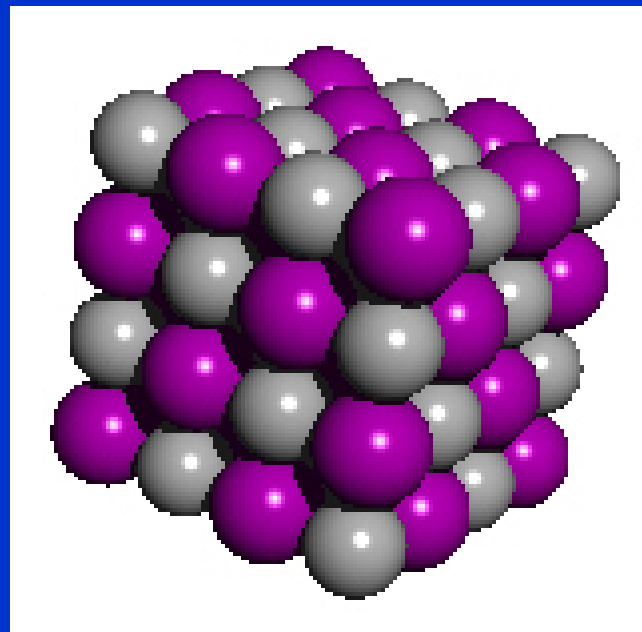


NaCl - iontová sloučenina

Neexistuje molekula NaCl

Vzorcová jednotka

Nekonečná mřížka uspořádaných
kationtů a aniontů



Mřížková energie, L

Mřížková energie je energie, která se uvolní při vytvoření jednoho molu pevné iontové sloučeniny z iontů v plynném stavu

Coulombovská přitažlivá síla
mezi dvěma ionty

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_+ Z_- e^2}{r^2}$$

Mřížková energie L [kJ mol⁻¹]

Coulombovské přitažlivé a dopudivé síly mezi 1 molem iontů

Z = náboje iontů

r = vzdálenost iontů

$$L = N_A M \frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

M = Madelungova konstanta
udává geometrii krystalové mřížky
(NaCl, CsCl, CaF₂, ZnS,....)

Mřížkové energie halogenidů alkalických kovů

L [kJ mol ⁻¹]	F	Cl	Br	I
Li	1037	862	785	729
Na	918	788	719	670
K	817	718	656	615
Rb	784	694	634	596
Cs	729	672	603	568

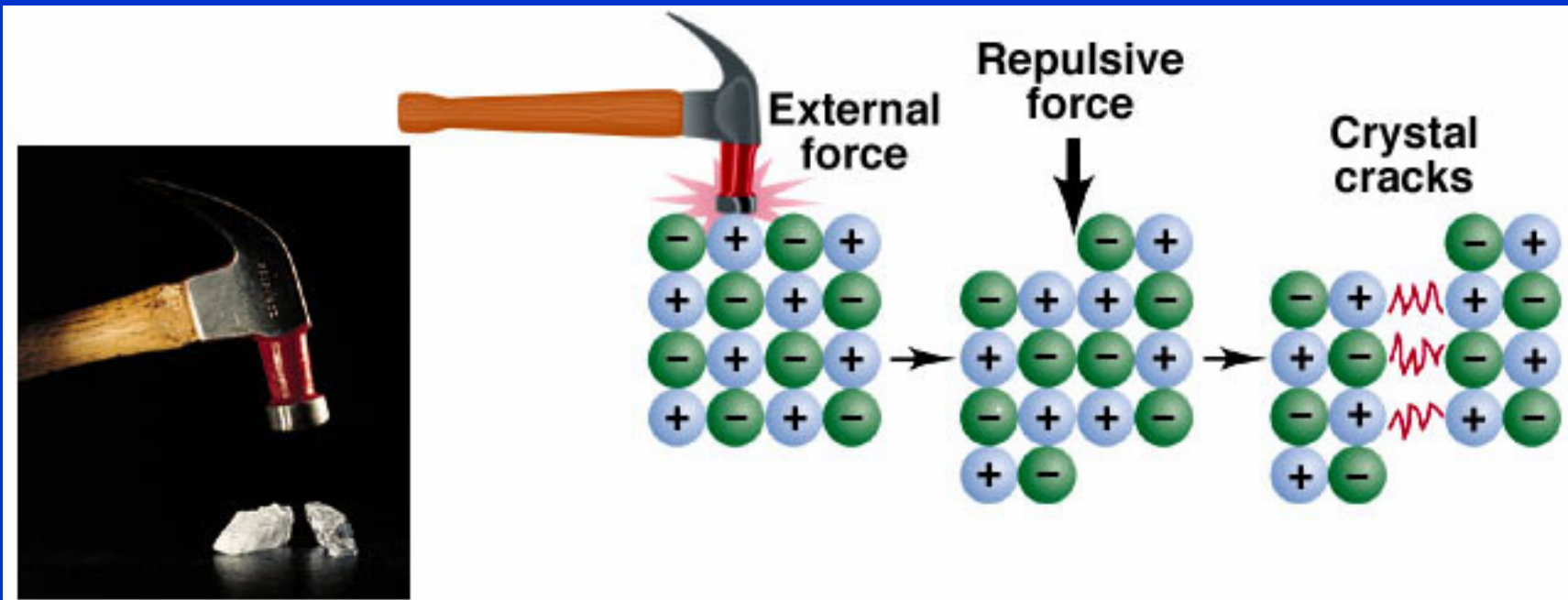
$$L = N_A M \frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \approx k \frac{Z_+ Z_-}{r}$$

Mřížkové energie a fyzikální vlastnosti

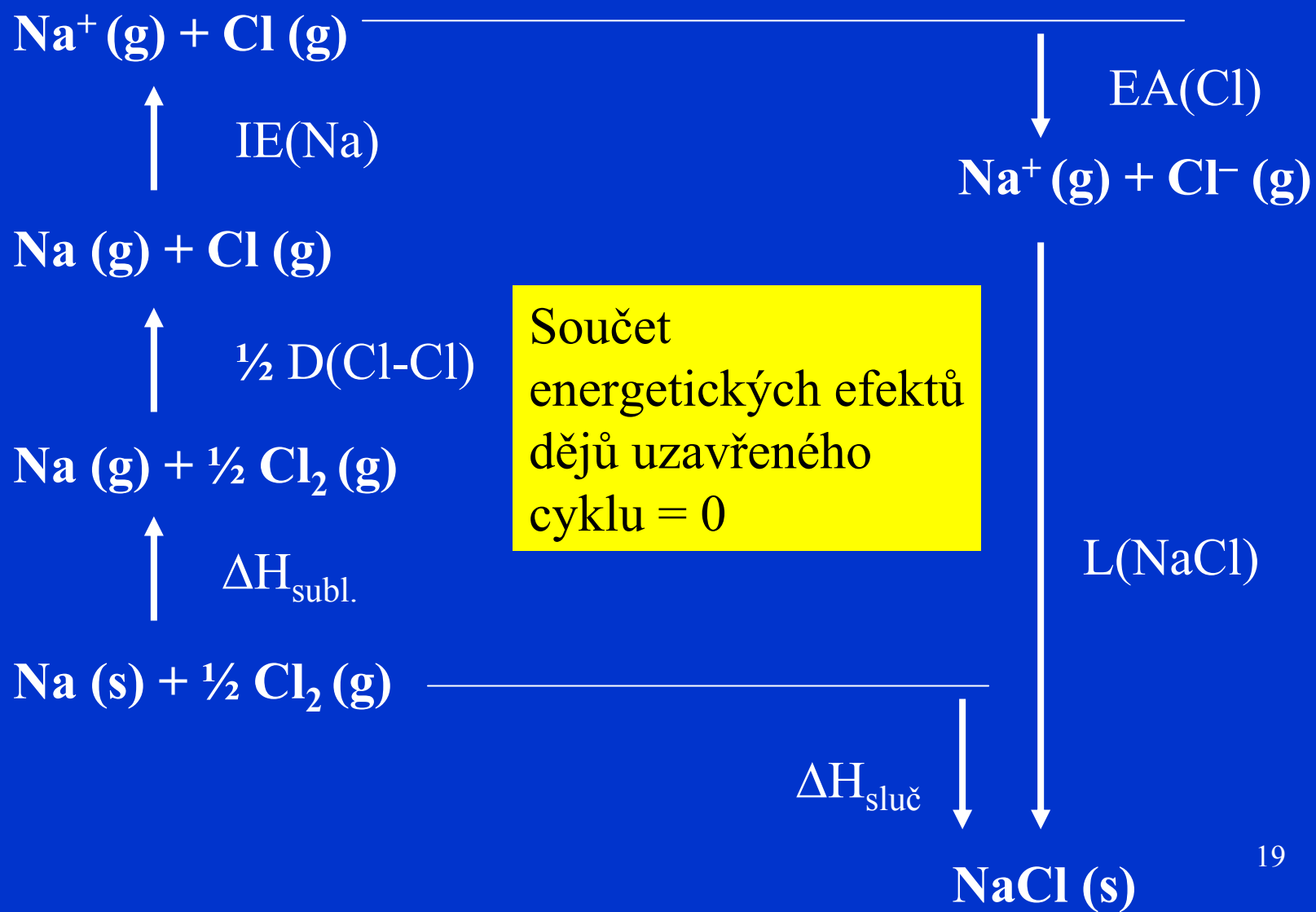
	L [kJ mol ⁻¹]	T _t [°C]		L [kJ mol ⁻¹]	T _t [°C]
NaF	913	996	KF	808	857
NaCl	778	801	KCl	703	770
NaBr	737	747	KBr	674	742
NaI	695	660	KI	636	682

	L [kJ mol ⁻¹]	T _t [°C]	Mohs
MgCl ₂	2326	714	-
MgO	3920	2642	6.0
CaO	3513	2570	4.5
SrO	3283	2430	3.5
BaO	3114	1925	3.3
ScN	7547	-	-

Mechanické vlastnosti iontových sloučenin



Born – Haberův cyklus

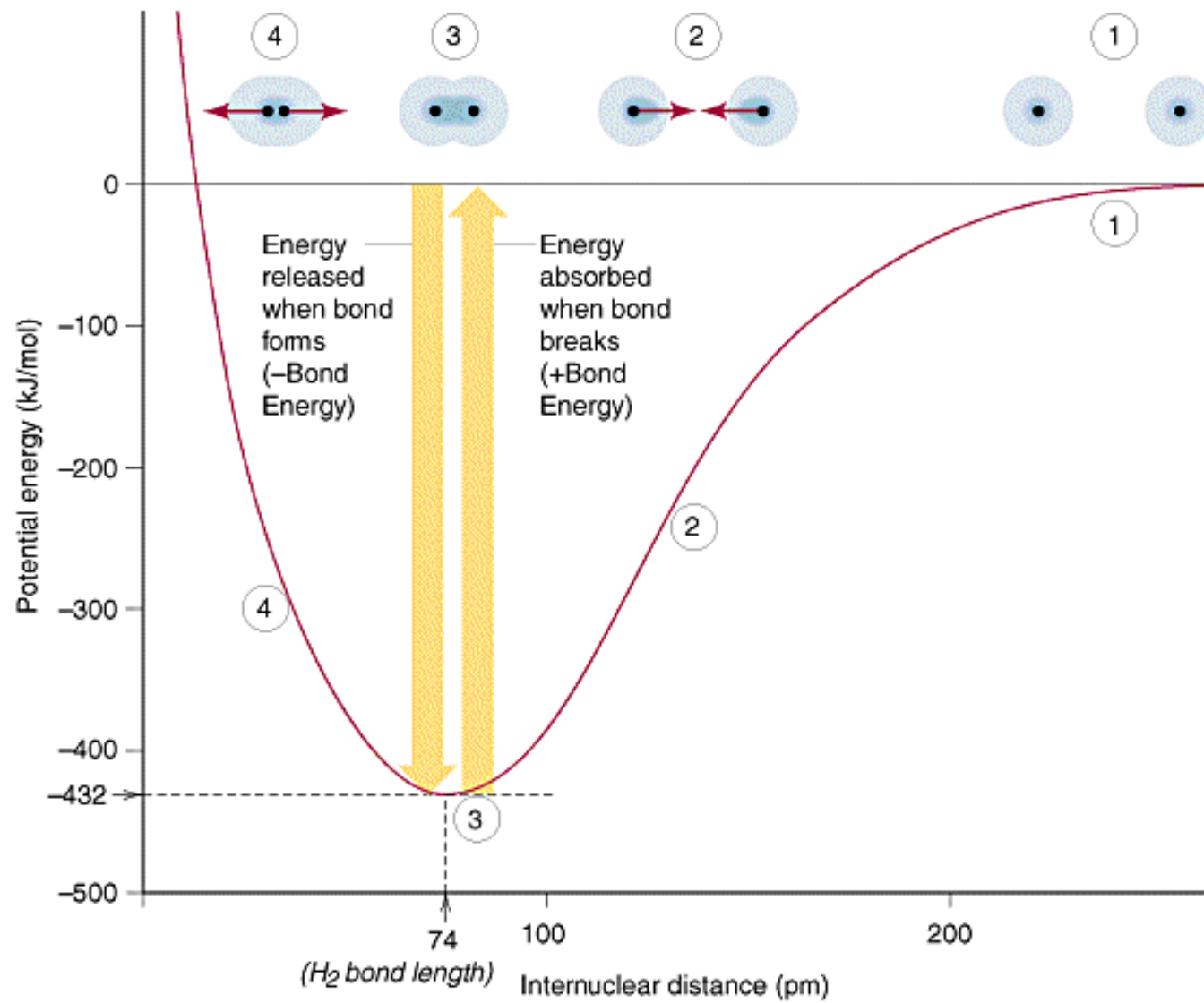


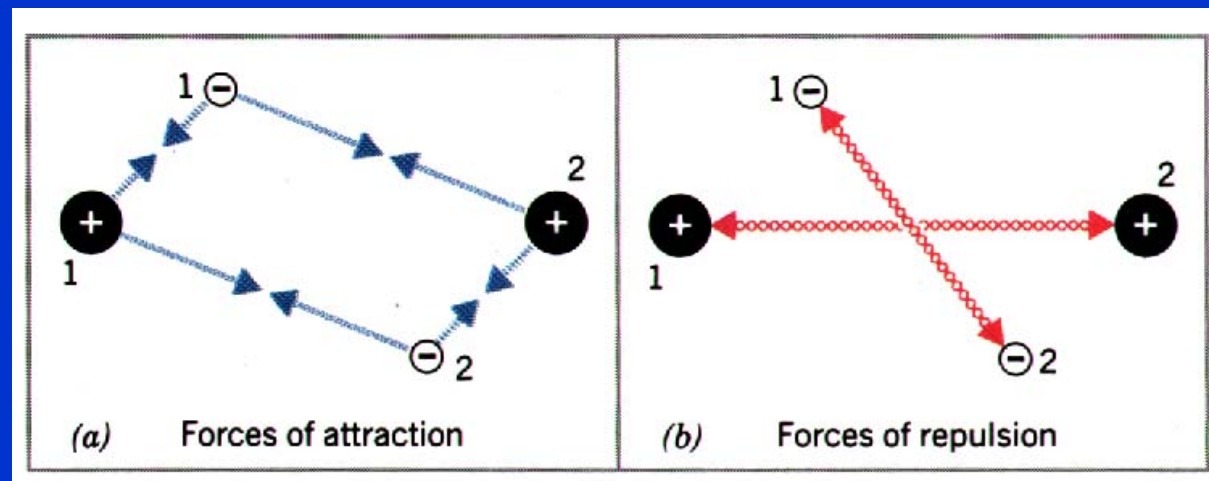
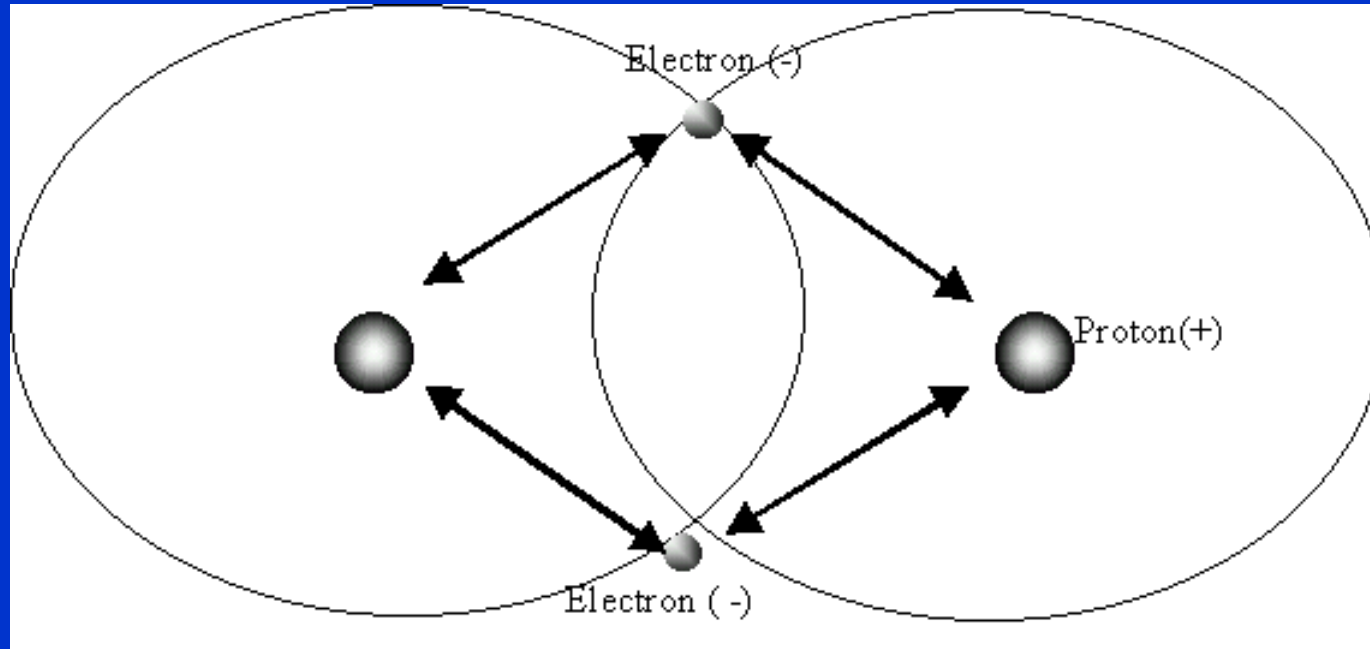
Born – Haberův cyklus

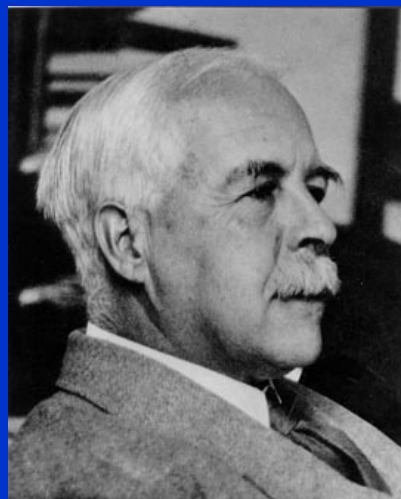


Kovalentní vazba





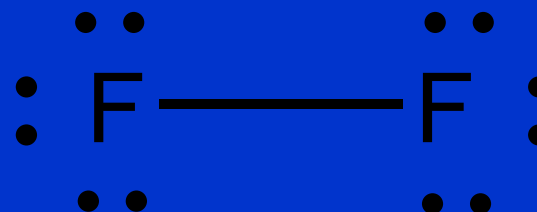
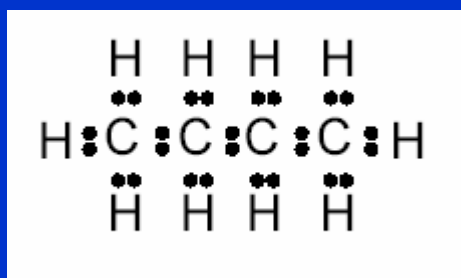
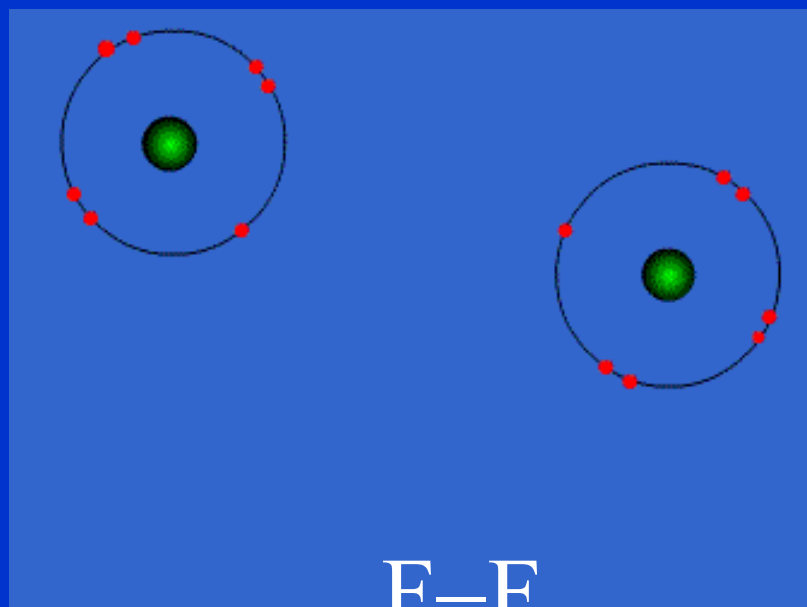




Gilbert N. Lewis
(1875-1946)

Kovalentní vazba

Atomy se sdílením elektronových párů snaží doplnit svou valenční sféru na elektronový oktet



Oktetové pravidlo

Hand-drawn diagrams illustrating the octet rule for various elements, showing their positions in a 3D lattice structure:

- Li: 1 atom in a cube.
- Be Mg: 2 atoms in a cube.
- B Al: 3 atoms in a cube.
- C Si: 4 atoms in a cube.
- N P: 5 atoms in a cube.
- O S: 6 atoms in a cube.
- F Cl: 8 atoms in a cube.
- Na U: 8 atoms in a cube.

Helium
 And this may be tops of Na row

Probably some kernel inside the atom thus

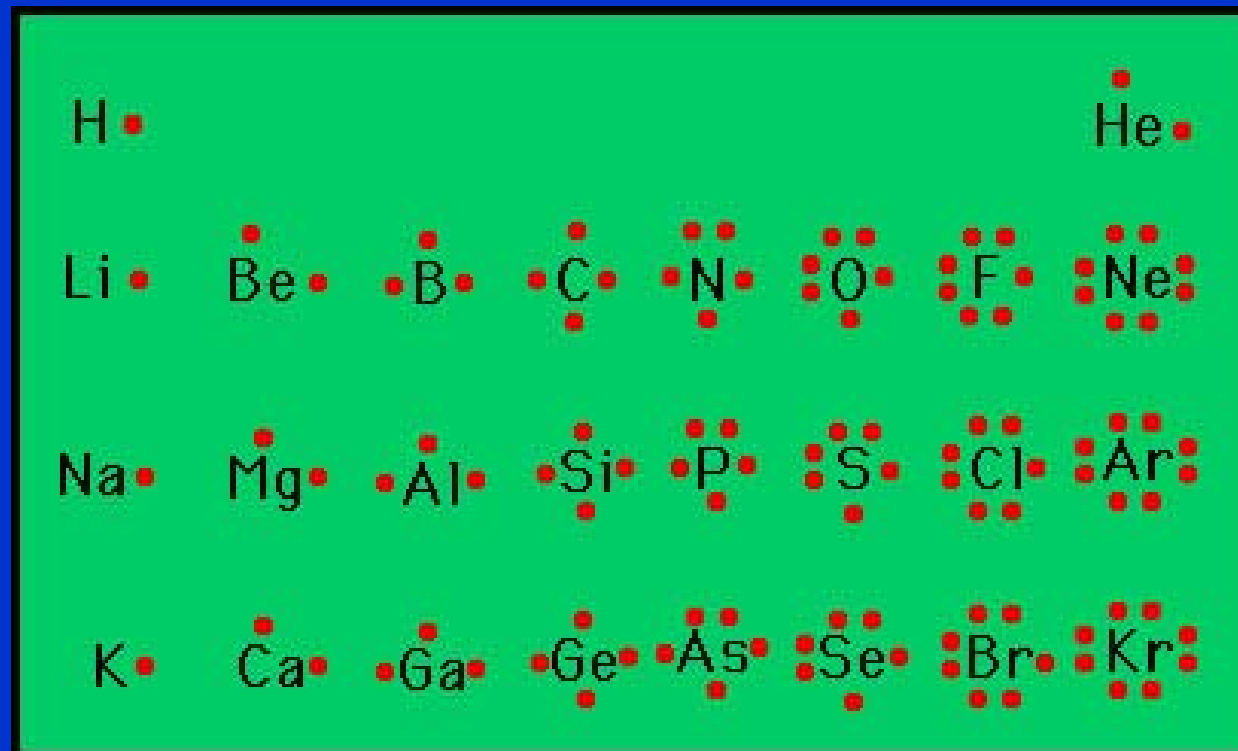
(a) $\overset{+}{\text{Na}}$ $\overset{++}{\text{Mg}}$ - - $\overset{++++}{\text{Cl}}$

(b) $\overset{---}{\text{Na}}$ $\overset{===}{\text{Mg}}$ $\bar{\text{Cl}}$

1902



Lewisovy struktury



Lewisovy struktury

Tvorba stabilní sloučeniny (n atomů) = atomy dosáhnou konfigurace vzácného plynu.

Sečti valenční elektrony všech atomů, \pm náboj = E .

Pro oktety potřebujeme $8n$ elektronů. $8n - E$ musí být sdíleno.

Použij dvojice elektronů k vytvoření jednoduchých vazeb mezi atomy (= S).

Zbývající sdílené elektrony ($P = 8n - E - S$) umísti tak, aby byl vytvořen duet pro H atomy a oktet pro C, N, O, F.

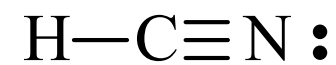
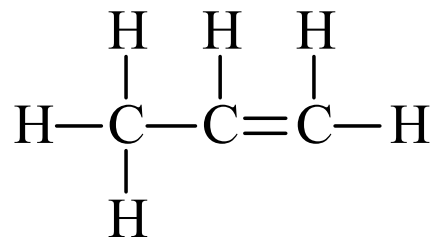
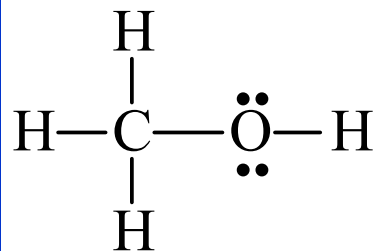
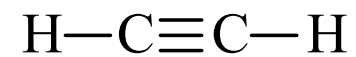
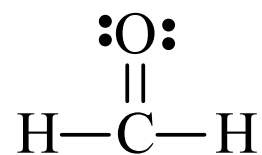
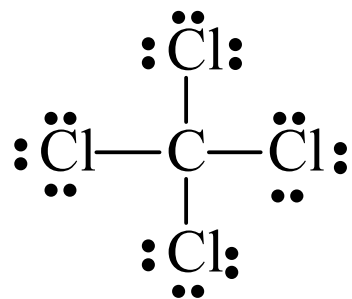
Nesdílené elektrony rozmísti jako volné elektronové páry.

Sloučeniny prvků skupiny Be a B mohou být elektronově deficitní.

Prvky 3. a vyšších period mohou překročit oktet.

Elektrony převyšující oktet umísti na centrální atom.

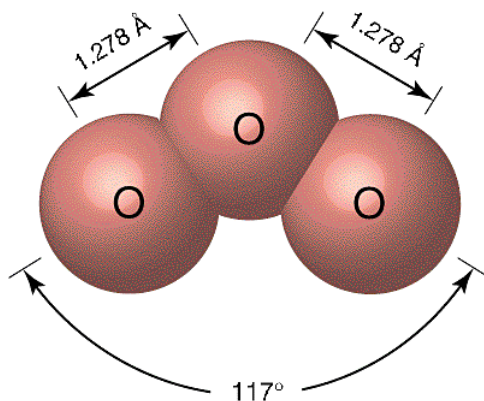
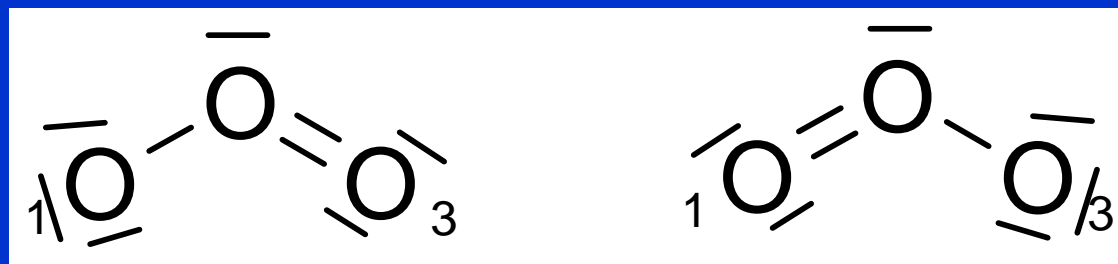
Lewisovy struktury



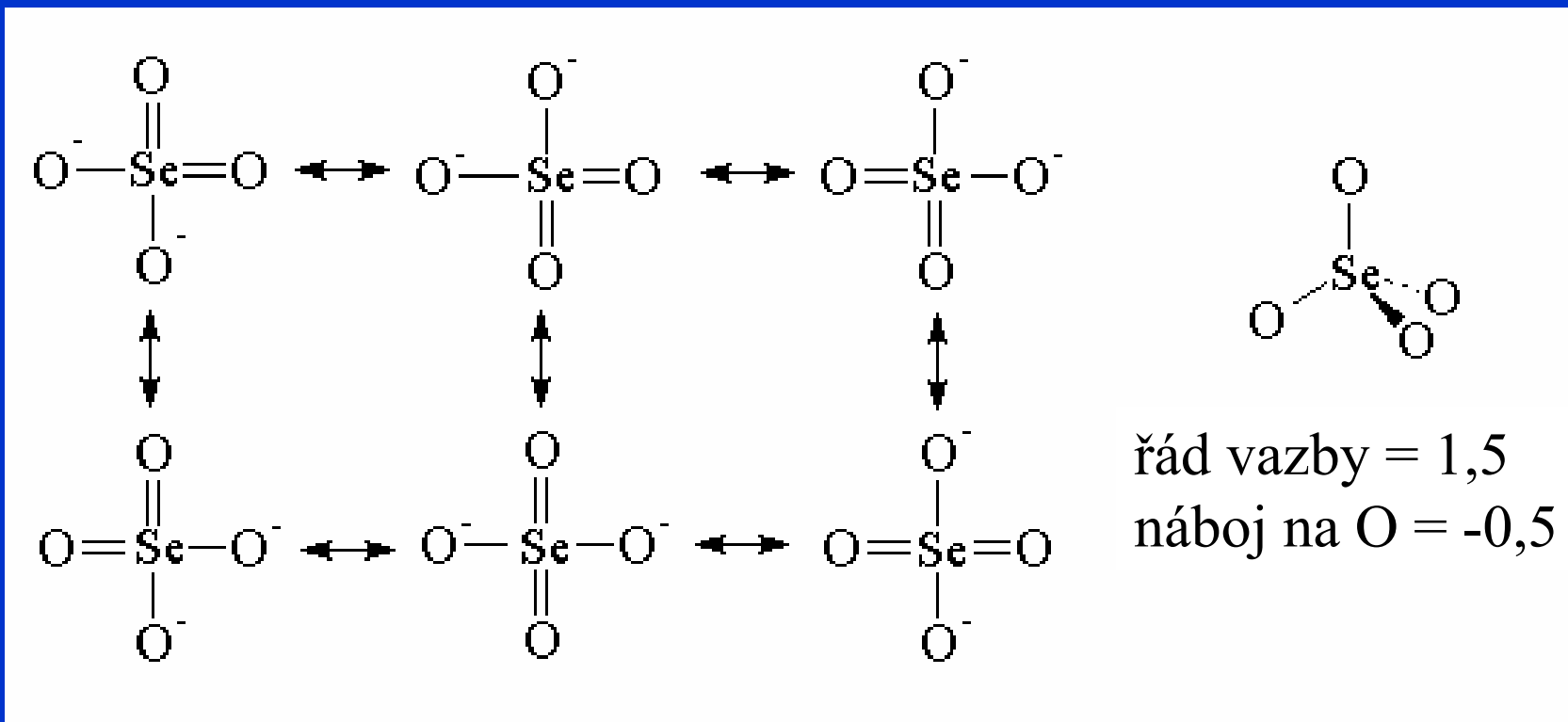
Rezonanční struktury

Poloha jader se nemění, umístění elektronů je odlišné.

Popis skutečné situace není ani jedna z možných struktur, není to ani rychlý přechod mezi jednotlivými strukturami, ale superpozice všech.



Rezonanční struktury



Formální náboj

Oxidační číslo = všechny e k elektronegativnějšímu prvku
Formální oxidační stav pro výpočet výměny e v redoxních reakcích.
Není to skutečný náboj na daném atomu.

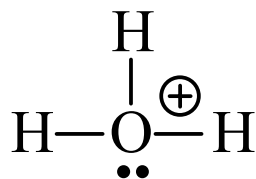
Formální náboj = rozdíl mezi počtem valenčních elektronů na volném atomu a valenčními elektrony přiřazenými atomu v molekule: volné páry patří celé danému atomu, vazebné páry jsou rozděleny mezi partnery.

Atomy se snaží dosáhnout minimálního formálního náboje, nejlépe 0.

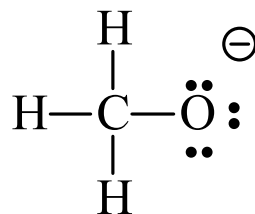
Negativní formální náboj je umístěn na nejelektronegativnějším atomu.

Součet formálních nábojů v molekule (iontu) musí být roven celkovému náboji na dané částici.

Formální náboj v H_3O^+ , CH_3O^- , CH_3^+ , CO , N_3^-

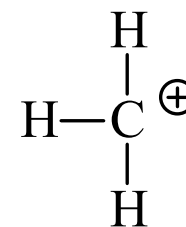


$$\text{O}: 6 - 5 = +1$$



$$\text{C}: 4 - 4 = 0$$

$$\text{O}: 6 - 7 = -1$$

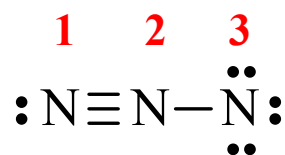


$$\text{C}: 4 - 3 = +1$$



$$\text{C}: 4 - 5 = -1$$

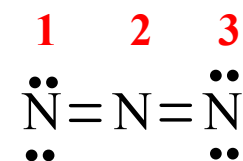
$$\text{O}: 6 - 5 = +1$$



$$\text{N}_1: 5 - 5 = 0$$

$$\text{N}_2: 5 - 4 = +1$$

$$\text{N}_3: 5 - 7 = -2$$

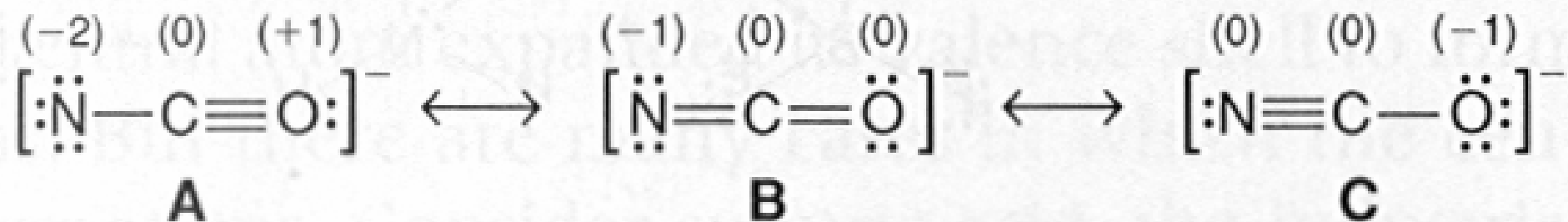


$$\text{N}_1: 5 - 6 = -1$$

$$\text{N}_2: 5 - 4 = +1$$

$$\text{N}_3: 5 - 6 = -1$$

Formální náboj

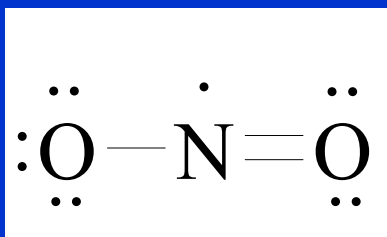
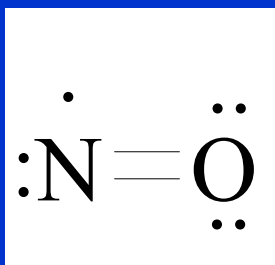


velké hodnoty
formálního náboje

záporný náboj na méně
elektronegativním prvku

nejlepší vzorec

Molekuly s nepárovými elektrony



Dimerizace NO_2



O_2

paramagnetická molekula = má nepárové elektrony

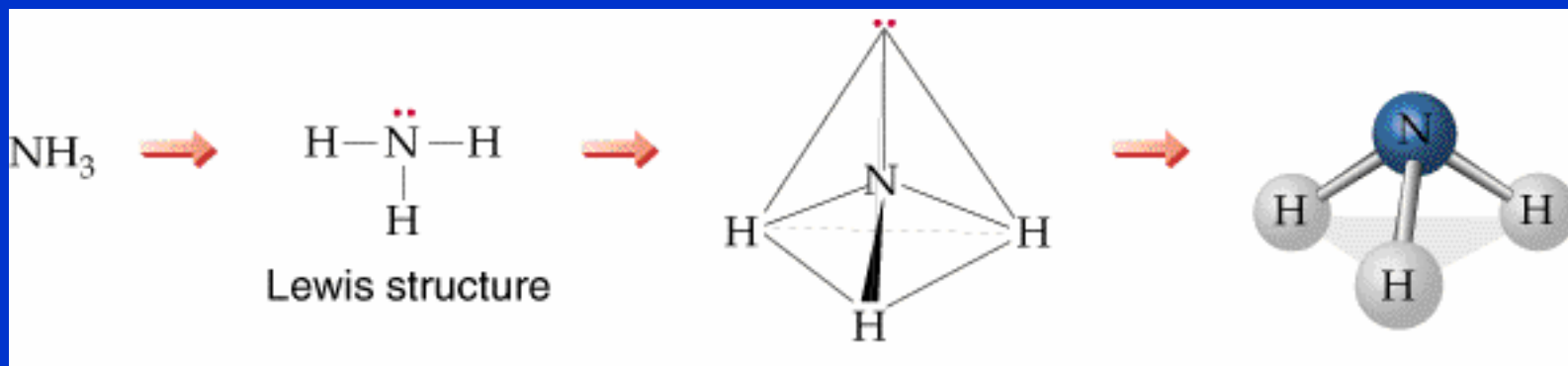
= Lewisovy struktury nevystihují
realitu zcela dokonale

VSEPR

VSEPR = valence shell electron repulsion

Odpuzování elektronových párů ve valenční vrstvě

Empirický soubor pravidel, podle kterého lze snadno určit tvar koordinační sféry atomů a tedy tvar molekul, iontů a molekulových fragmentů prvků hlavních skupin nebo přechodných kovů s elektronovou konfigurací d^0 nebo d^{10} .



VSEPR

Molekula = centrální atom + ligandy + volné elektronové páry

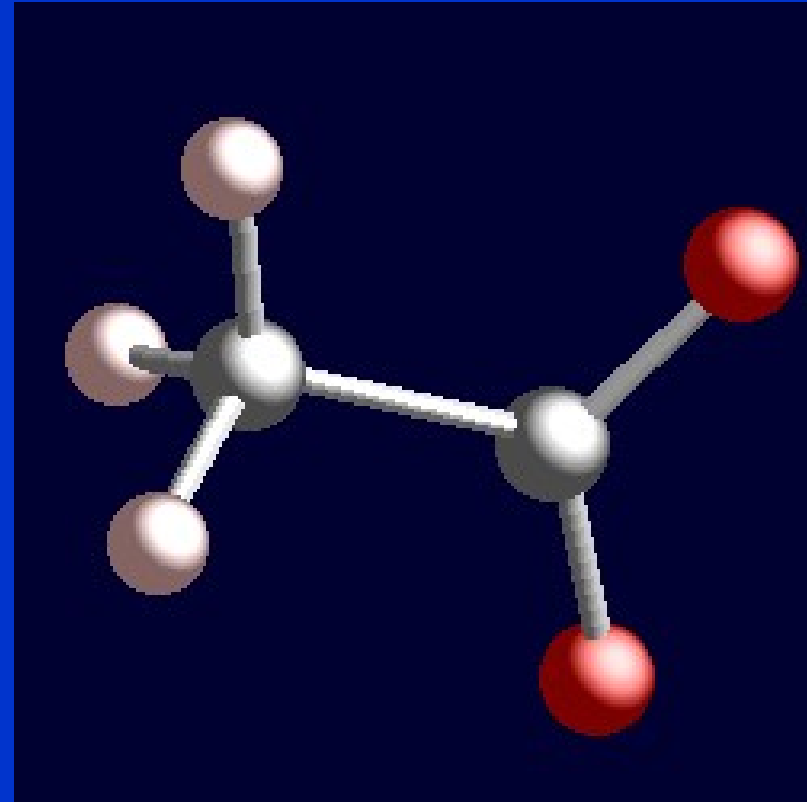
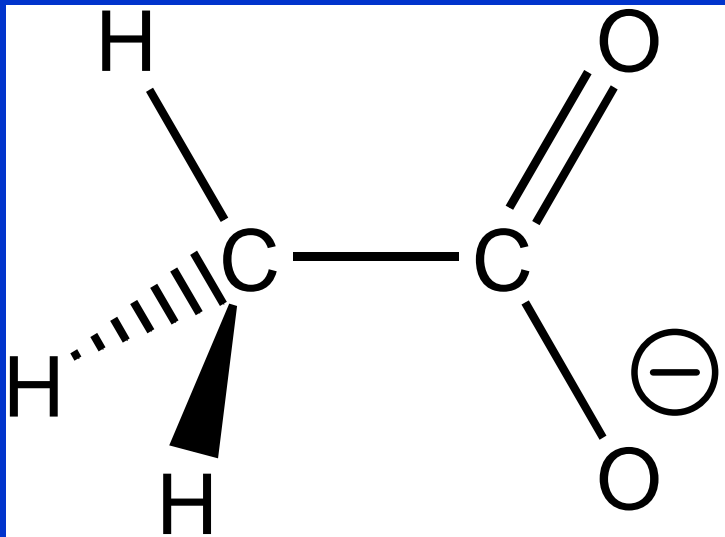
ligandy = jiné atomy nebo skupiny

Ligandy mají obvykle vyšší elektronegativitu než centrální atom
(ne H nebo kovy)

Valenční elektrony uspořádány do dvojic:

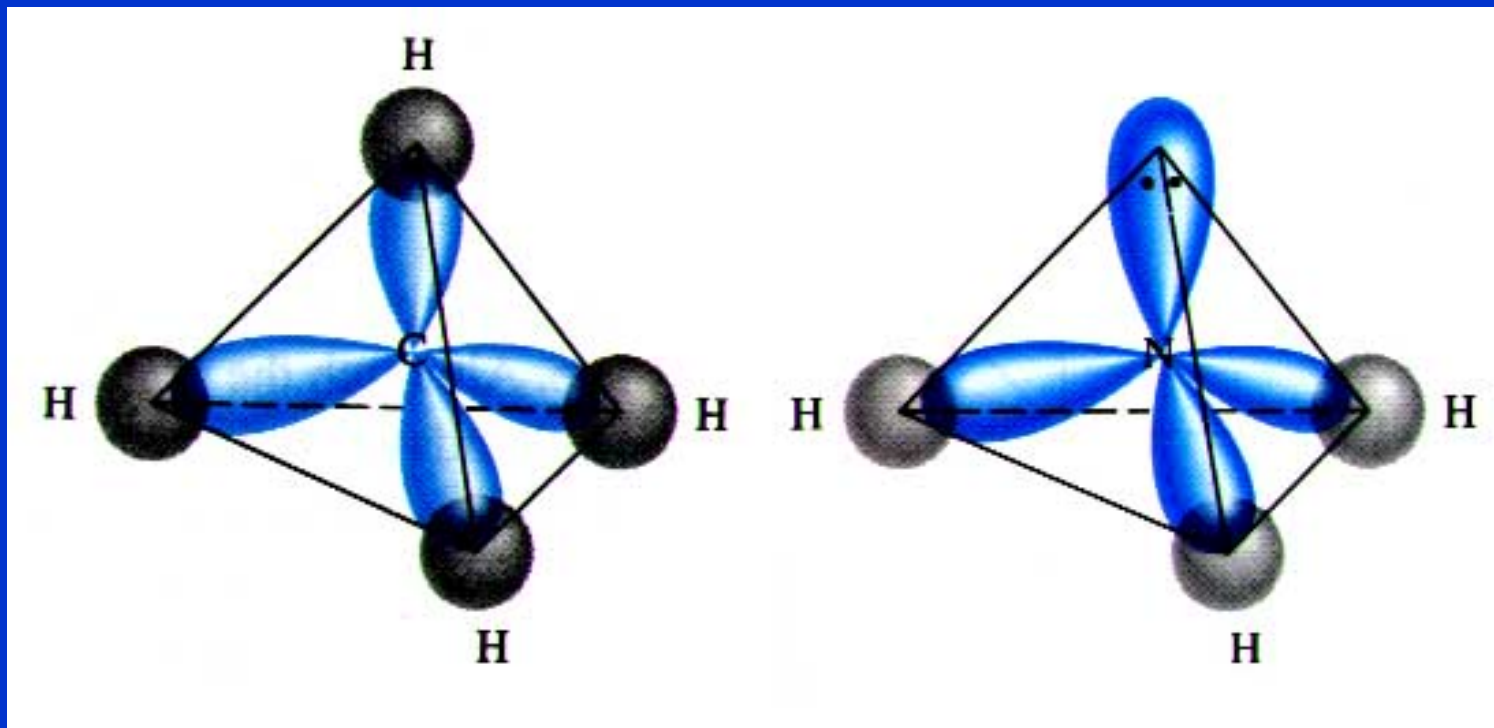
- Vazebné elektronové páry
- Vlné (nevazebné) elektronové páry

Centrální atom - ligand



VSEPR

Pro určení základního tvaru koordinační sféry atomu je důležitý počet obsazených směrů = počet volných elektronových párů a počet vazeb (bez ohledu na násobnost !!)



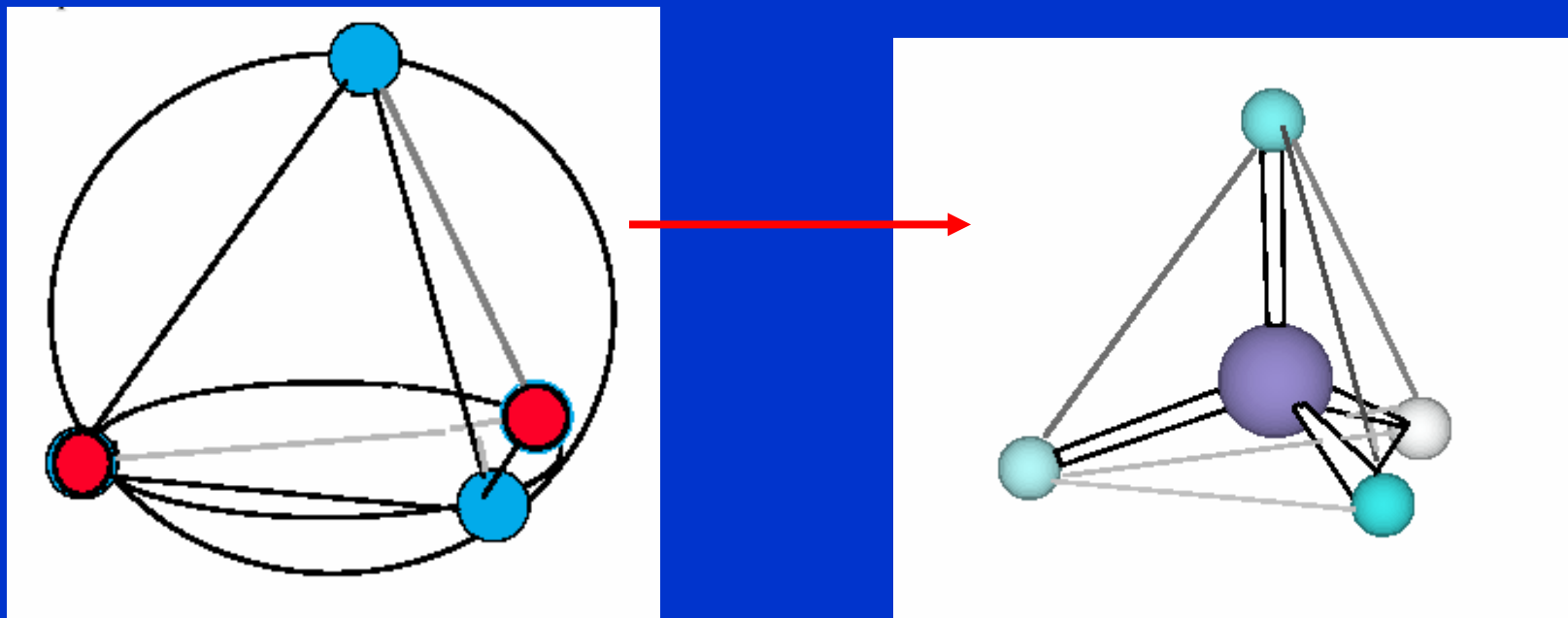
VSEPR

Každý elektronový pár zaujímá určitý prostor kolem centrálního atomu a „zabraňuje“ přístupu ostatním elektronům (odpuzuje je)
= Pauliho princip výlučnosti.

Elektronové páry se uspořádají v prostoru kolem centrálního atomu co nejdále od sebe, aby se co nejméně odpuzovaly.

Volné elektronové páry „zaujímají“ větší část prostoru kolem centrálního atomu a jsou mu blíže než vazebné elektronové páry.

Tetraedrická molekula methanu CH_4



Umístit 4 body na povrchu koule tak, aby měly mezi sebou maximální vzdálenost → tetraedr

VSEPR

Volné elektronové páry a jednotlivé vazby zaujmou v prostoru kolem centrálního atomu uspořádání s nejnižší energií, tj. s nejmenším odpuzováním mezi elektronovými páry:

centrální atom + 2 ligandy

centrální atom + 3 ligandy

centrální atom + 4 ligandy

centrální atom + 5 ligandů

centrální atom + 6 ligandů

centrální atom + 7 ligandů

lineární

rovnostranný trojúhelník

tetraedr

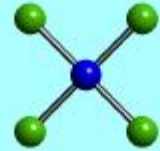
trigonální bipyramida nebo

čtvercová pyramida

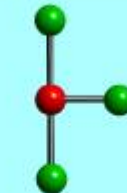
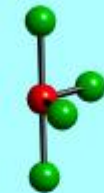
oktaedr

pentagonální bipyramida

VSEPR



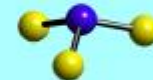
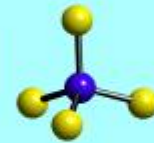
6



5



4



3



2



VSEPR

Pro pojmenování výsledného tvaru molekuly uvažujeme jen polohy jader, NE volné elektronové páry

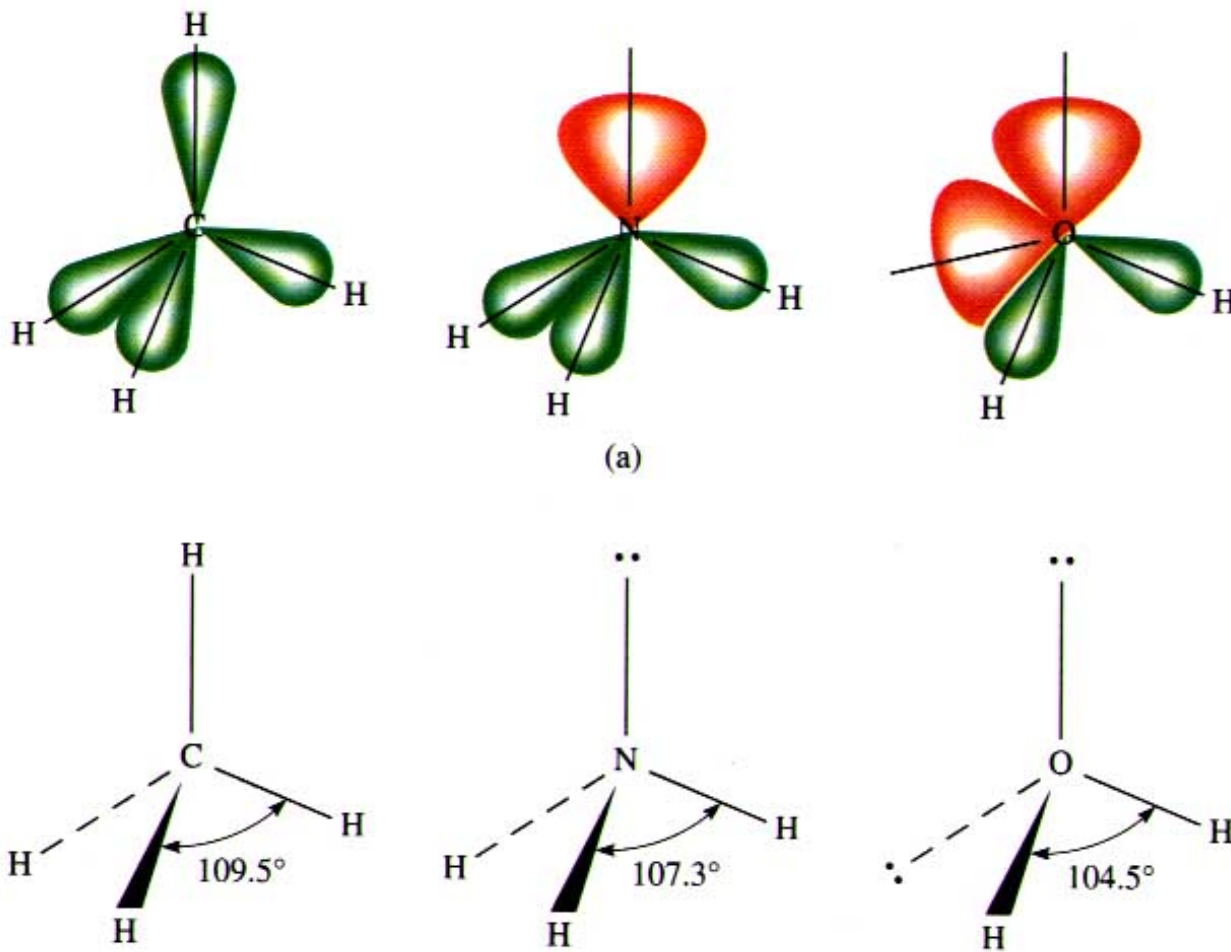
Objem obsazený vazebnými el.páry klesá v řadě :

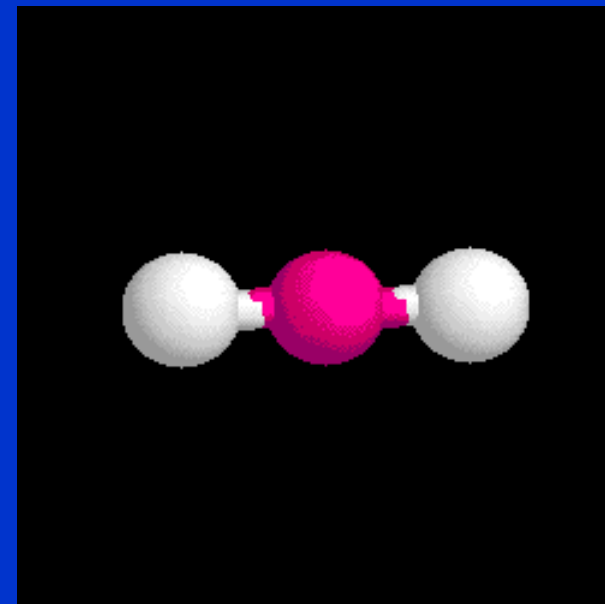
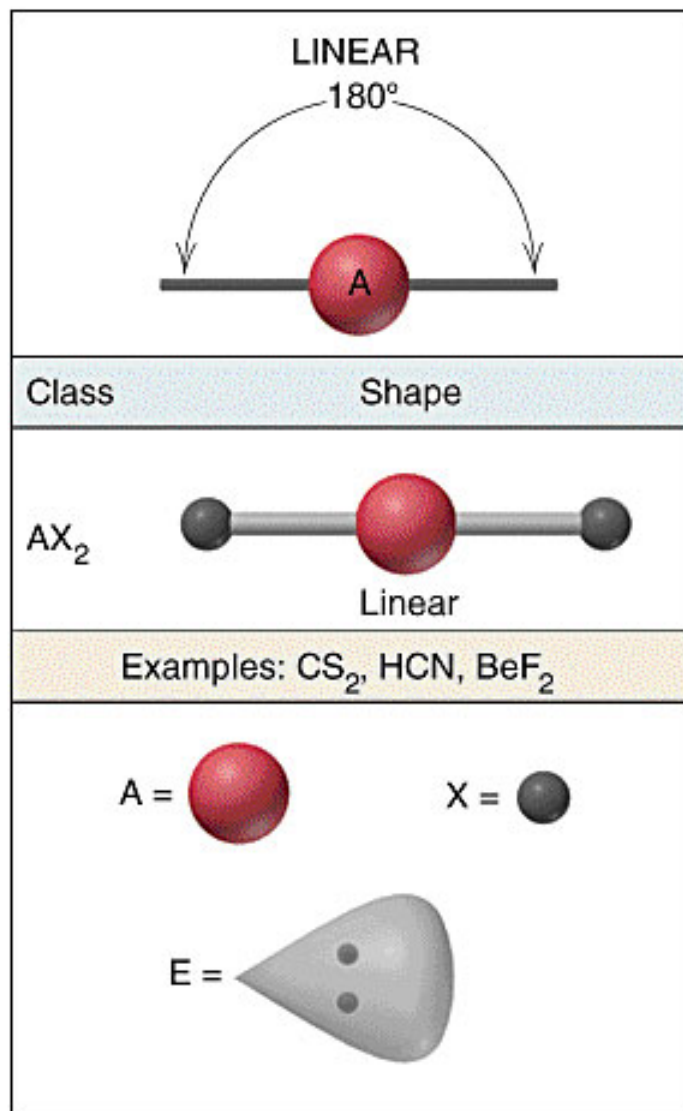
trojná vazba > dvojná vazba > jednoduchá vazba.

Odpuzování mezi el.páry klesá v řadě:

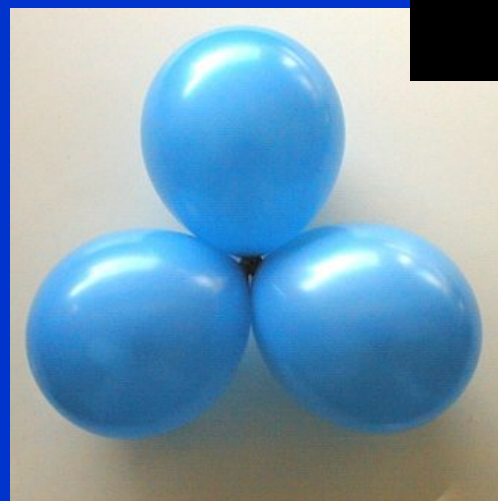
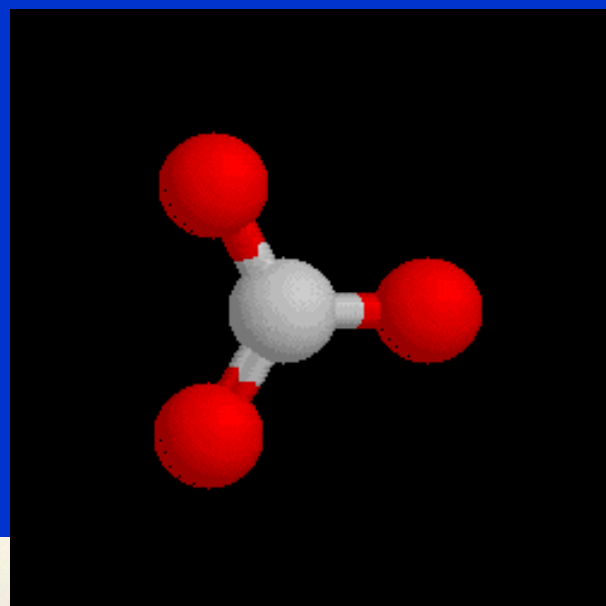
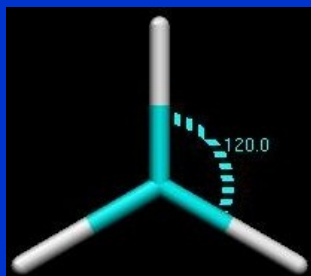
volný-volný > volný-vazebný > vazebný-vazebný

Změny vazebných úhlů





AX₂
Vazebný úhel = 180°

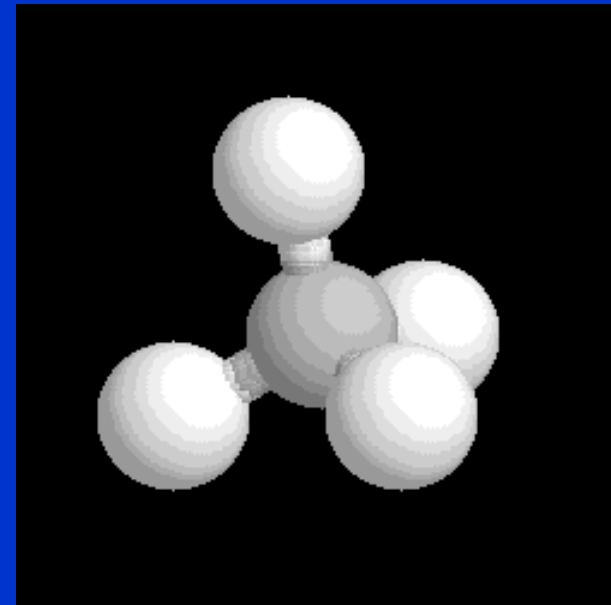
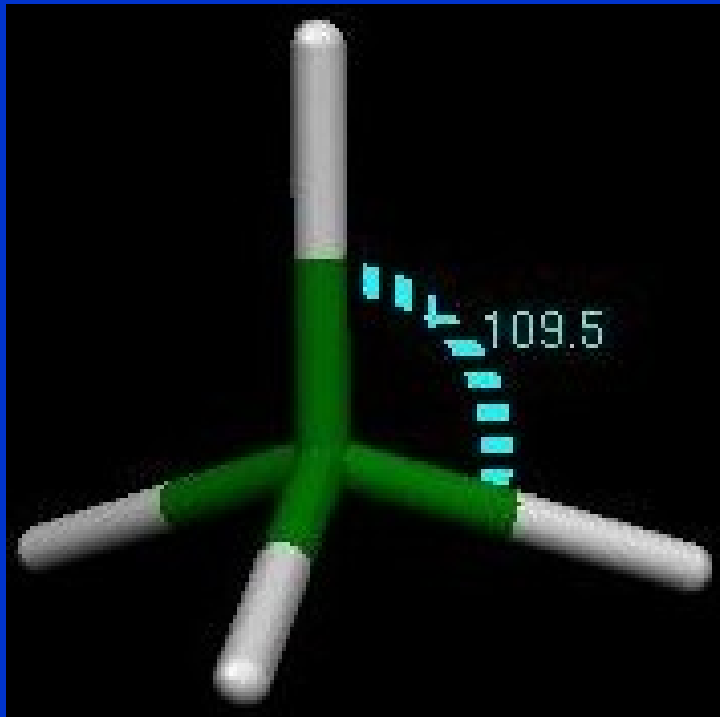


AX_3 : Vazebný úhel = 120°

AEX_2 : Vazebný úhel $< 120^\circ$

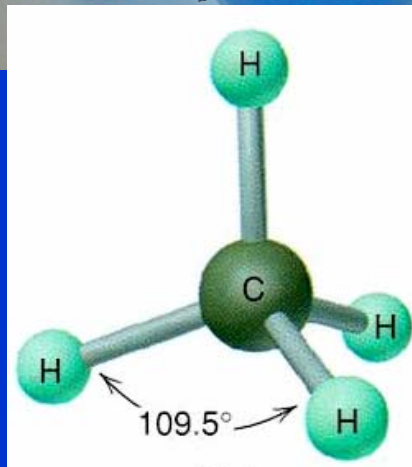
TRIGONAL PLANAR	
Class	Shape
AX_3	<p>Trigonal planar</p>
Examples: SO_3 , BF_3 , NO_3^- , CO_3^{2-}	
AX_2E	<p>Bent (V shaped)</p>
Examples: SO_2 , O_3 , $PbCl_2$, $SnBr_2$	

Tetraedrický vazebný úhel

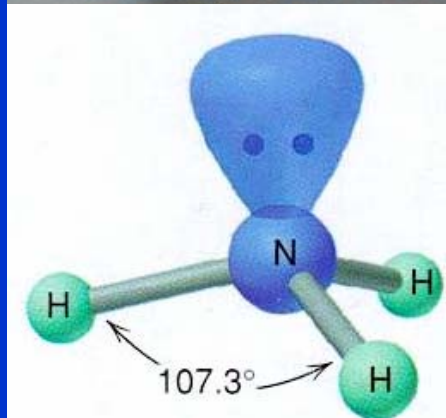


Tetraedrický vazebný úhel = 109.5°

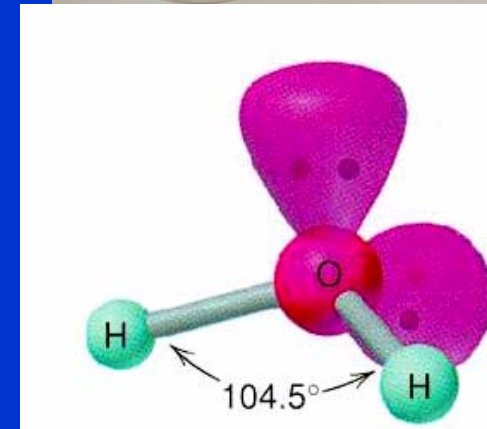
Deformace vazebných úhlů



Tetraedr



Trojboká pyramida



Lomená

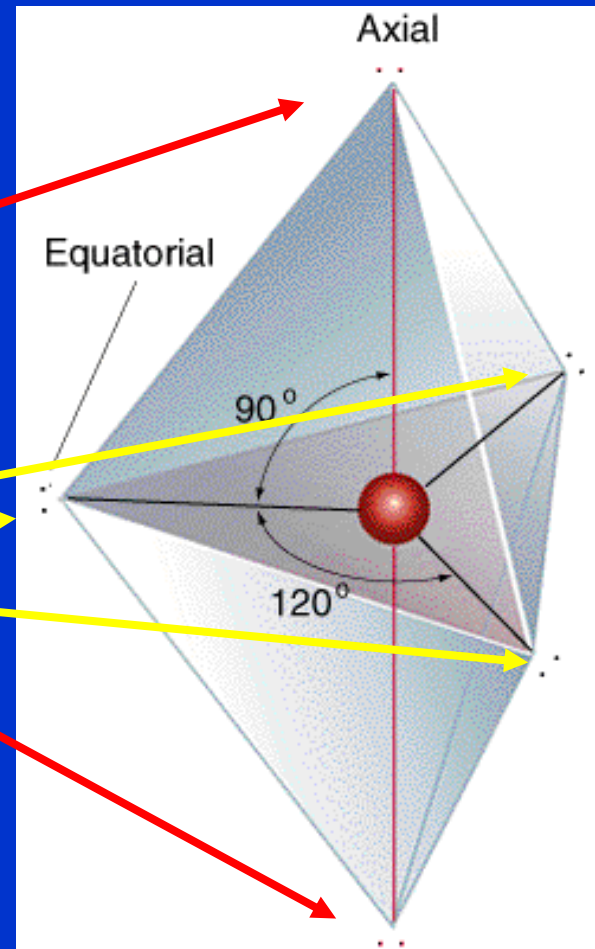
Trigonální bipyramida

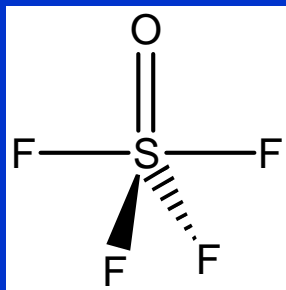
TBP má dva různé typy vrcholů =
dva chemicky odlišné typy
substituentů, pozic

Dvě axiální

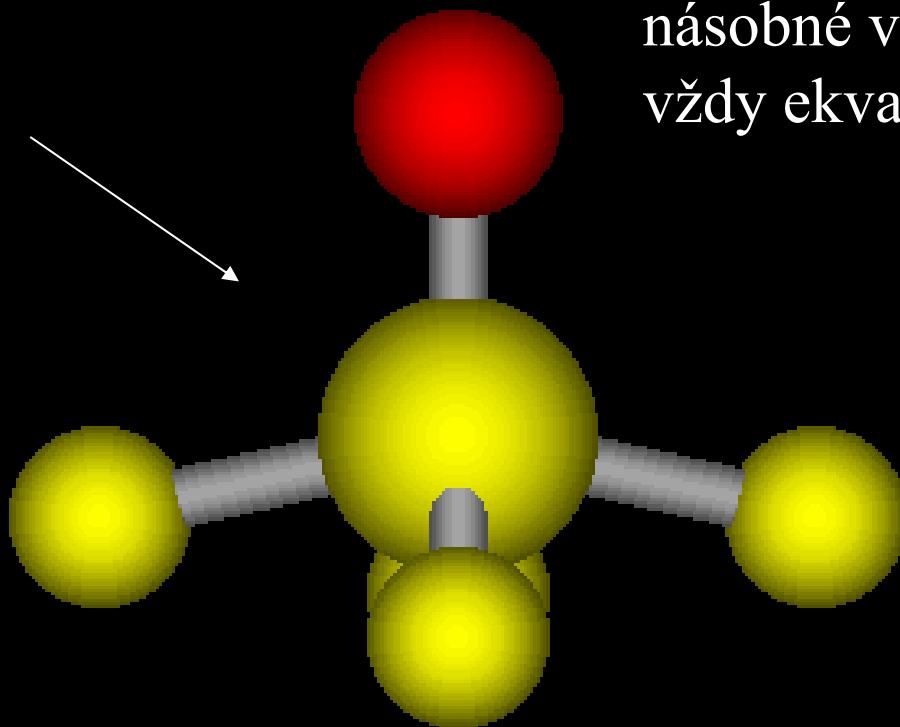
Tři ekvatoriální

Volné elektronové páry a
násobné vazby obsazují vždy
ekvatoriální polohy

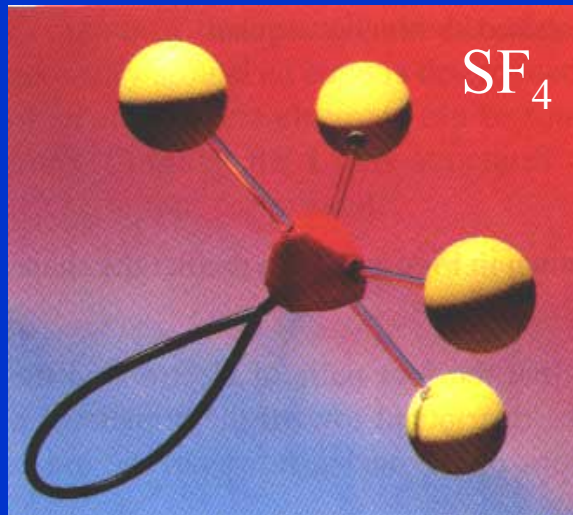
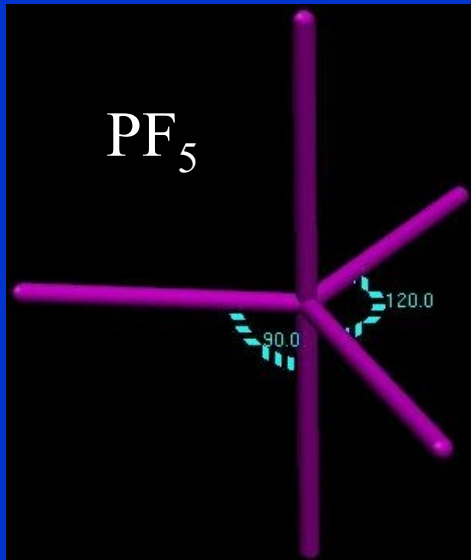




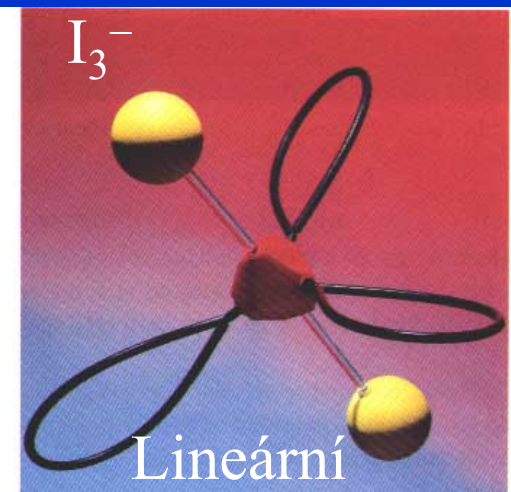
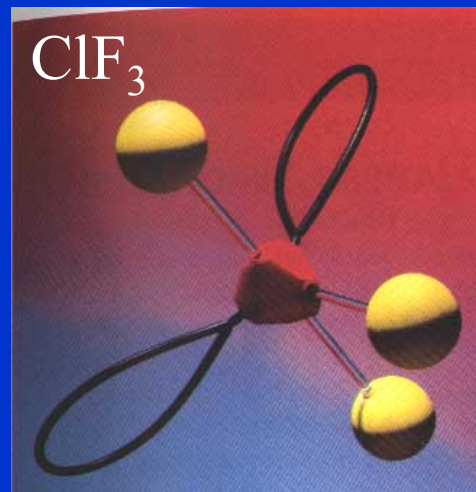
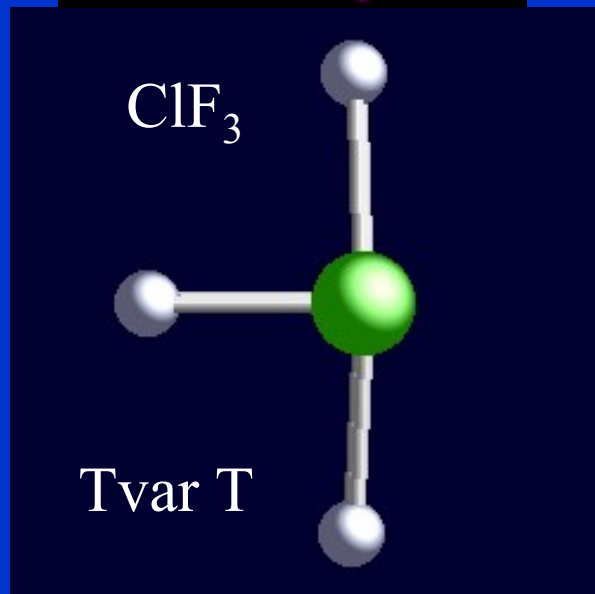
Volné elektronové páry a násobné vazby obsazují vždy ekvatoriální polohy



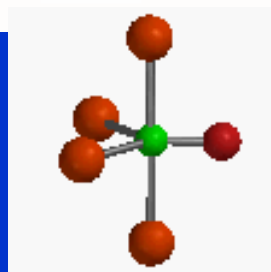
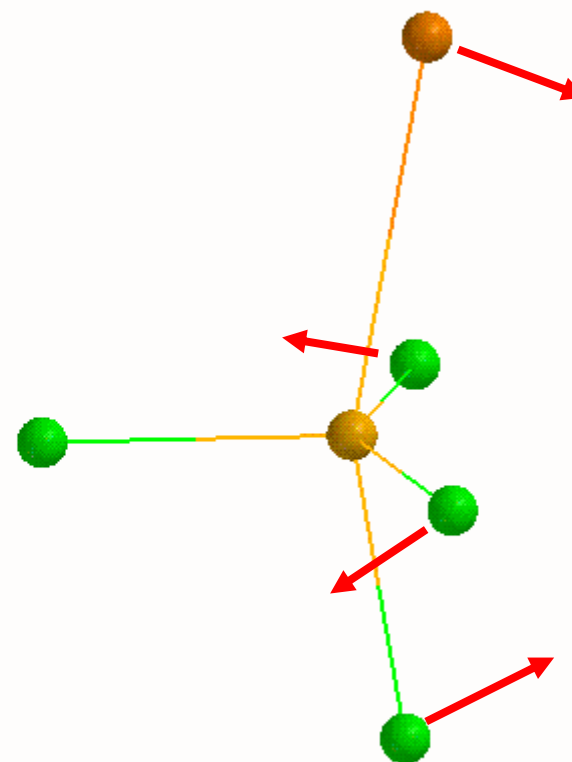
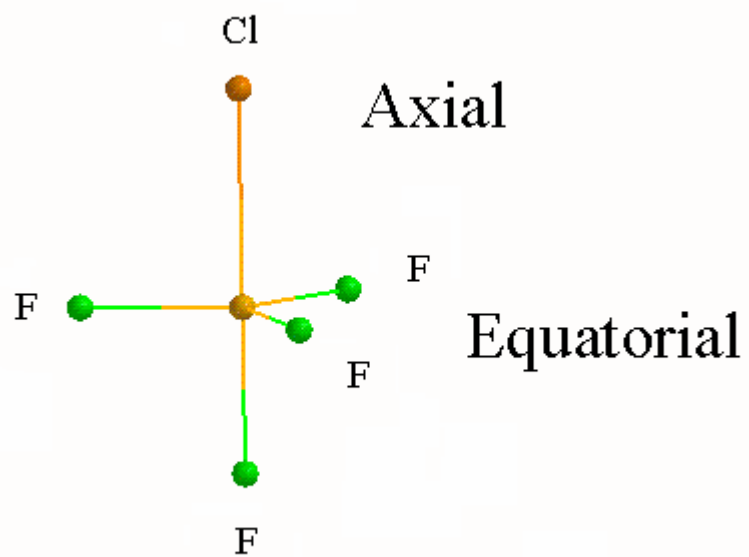
Trigonální bipyramida



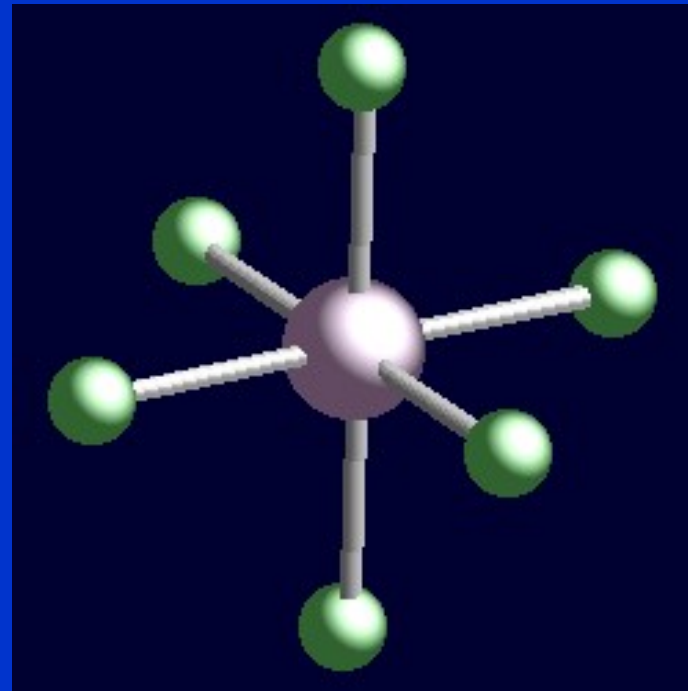
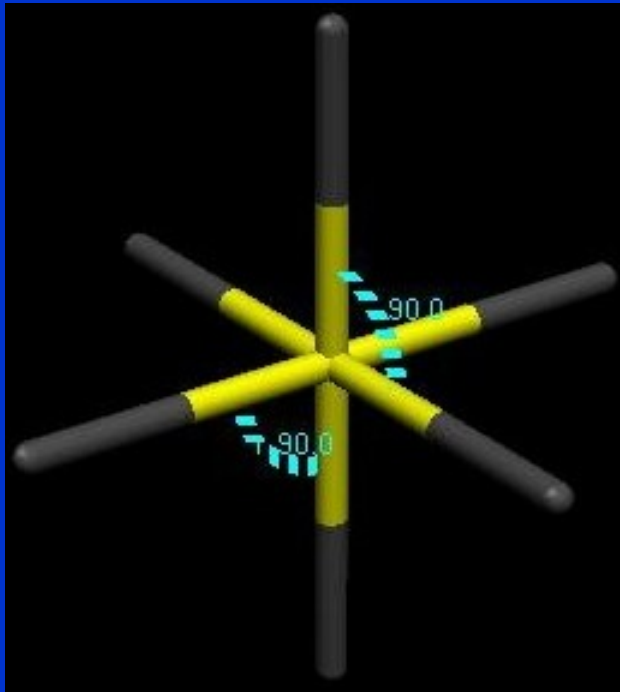
Výsledný název tvaru molekuly určuje poloha jader, neuvažujeme volné elektronové páry



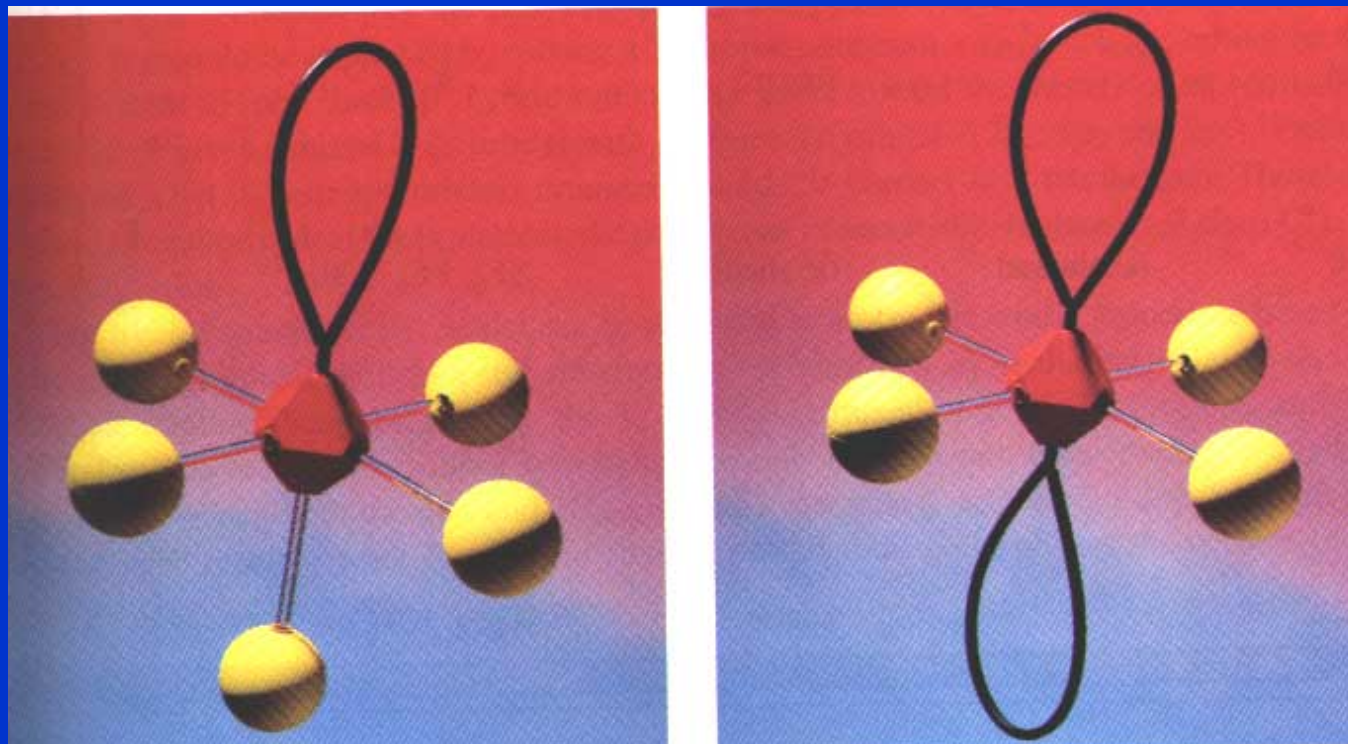
Trigonální bipyramida (TBP) a čtvercová pyramida (SP)



Oktaedr



Oktaedr



Čtvercová pyramida

Čtverec

Překryv orbitalů

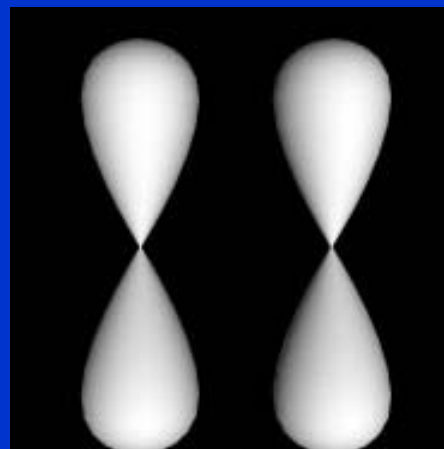
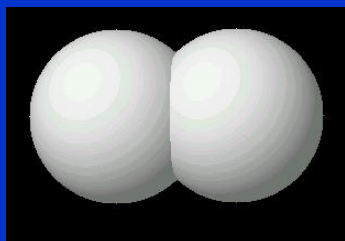
Vznik vazby překryvem orbitalů na dvou různých atomech A, B
Obsazeno dvojicí elektronů

$$\Psi = \Psi_A \times \Psi_B$$

Podmínky překryvu:

Vhodná symetrie, znaménko vlnové funkce

Vhodná energie, srovnatelná, ne velmi rozdílná

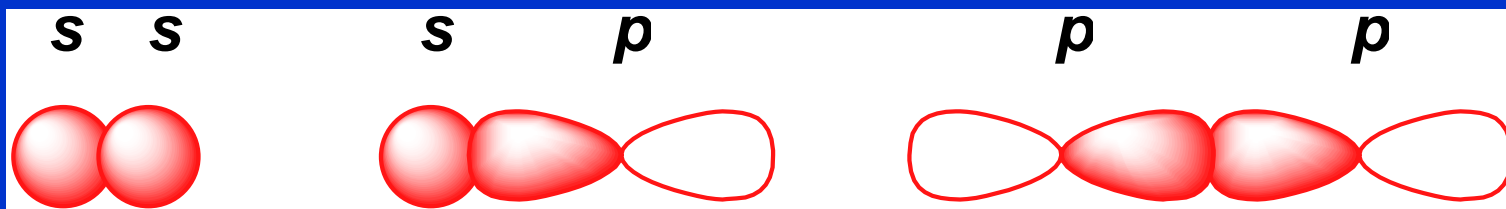


Typy překryvu orbitalů

Sigma vazba, σ

Elektronová hustota lokalizována na spojnici jader

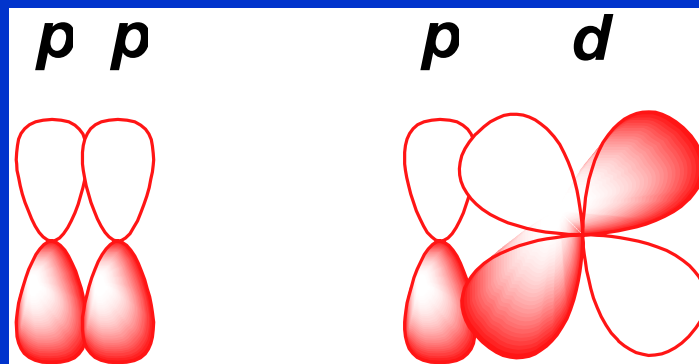
Spojnicí jader obvykle značíme jako osu z



Pi vazba, π

Elektronová hustota lokalizována mimo spojnici jader

Jedna uzlová rovina

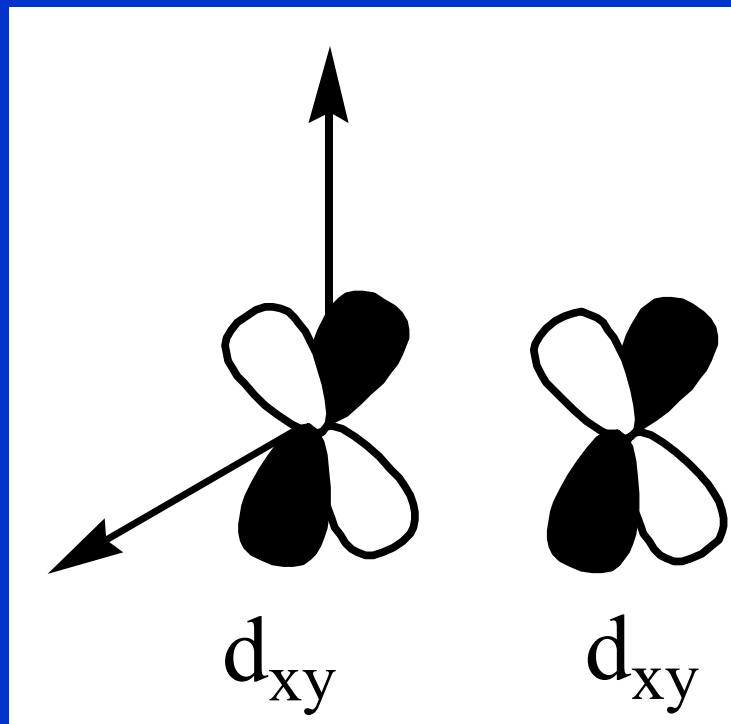


Typy překryvu orbitalů

Delta vazba, δ

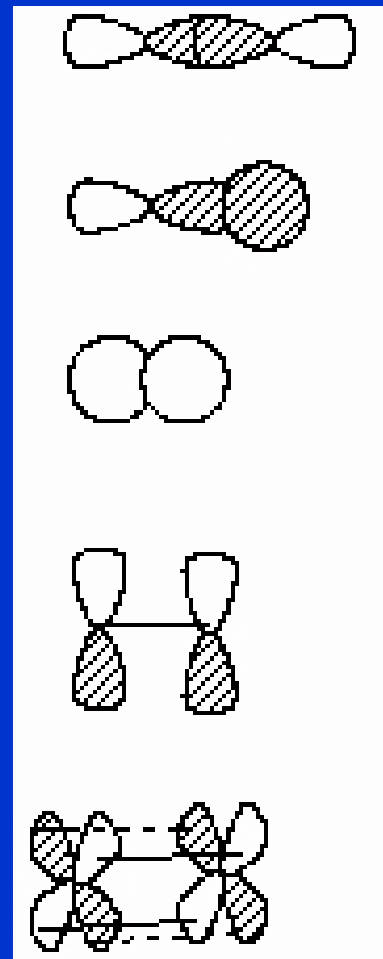
Elektronová hustota lokalizována mimo spojnici jader

Dvě uzlové roviny

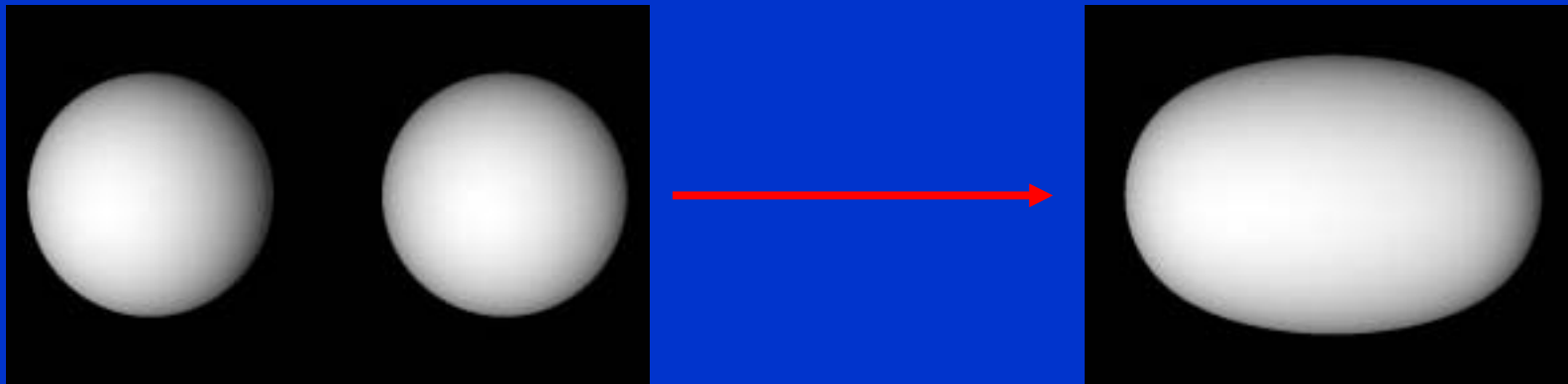


Typy překryvu orbitalů

Překryv klesá
slabší vazba



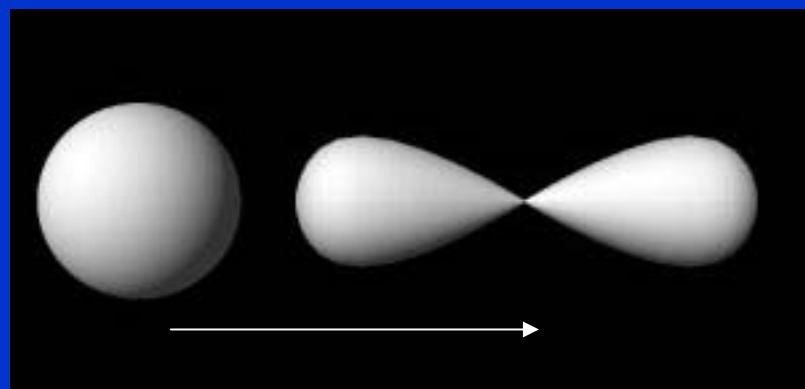
Sigma vazba, σ_{ss}



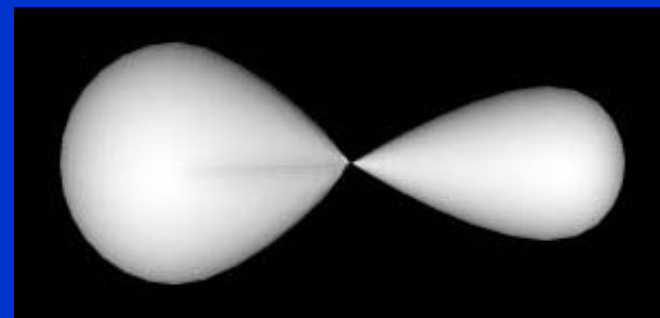
σ_{ss}

Elektronová hustota lokalizována na spojnici jader

Sigma vazba, σ_{sp}

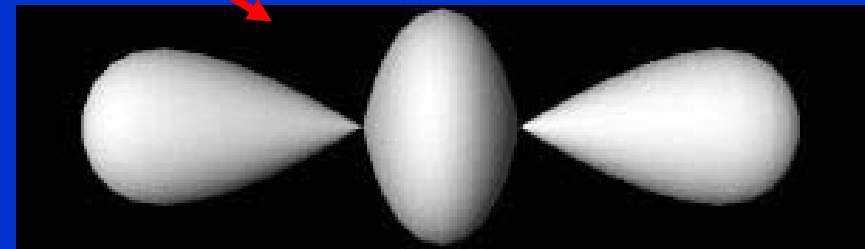
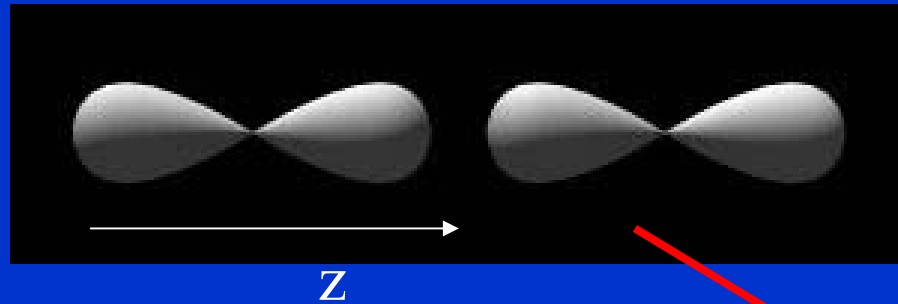


z



σ_{sp}

Sigma vazba, σ_{pp}

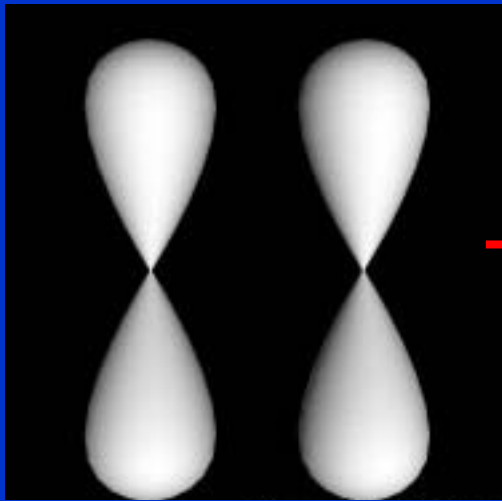


σ_{pp}

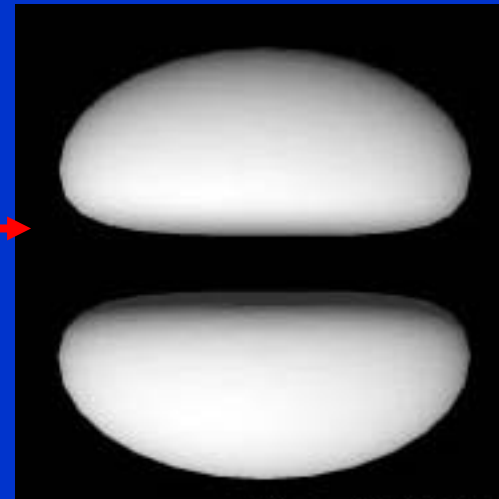
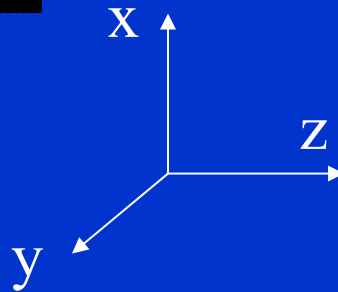
Pi vazba, π

Elektronová hustota lokalizována mimo spojnici jader

Jedna uzlová rovina



Stejně pro p_x a p_y



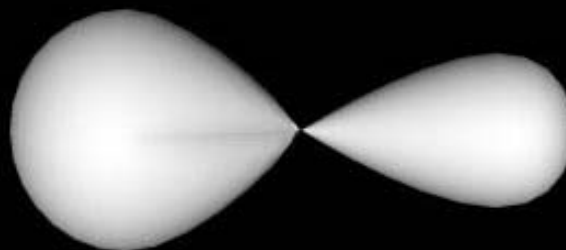
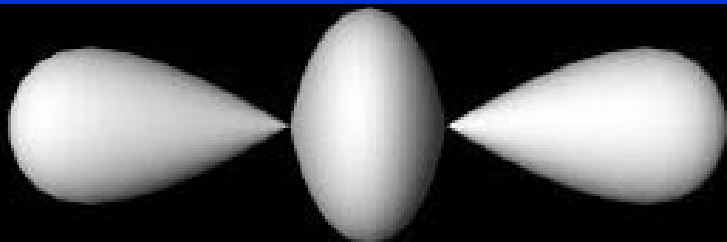
$2 \times \pi_{pp}$

Účinnost překryvu orbitalů

Kratší vzdálenost = lepší překryv

Při stejné vzdálenosti jader: $\sigma > \pi > \delta$

Pro σ : $p_z-p_z > p_z-s > s-s$




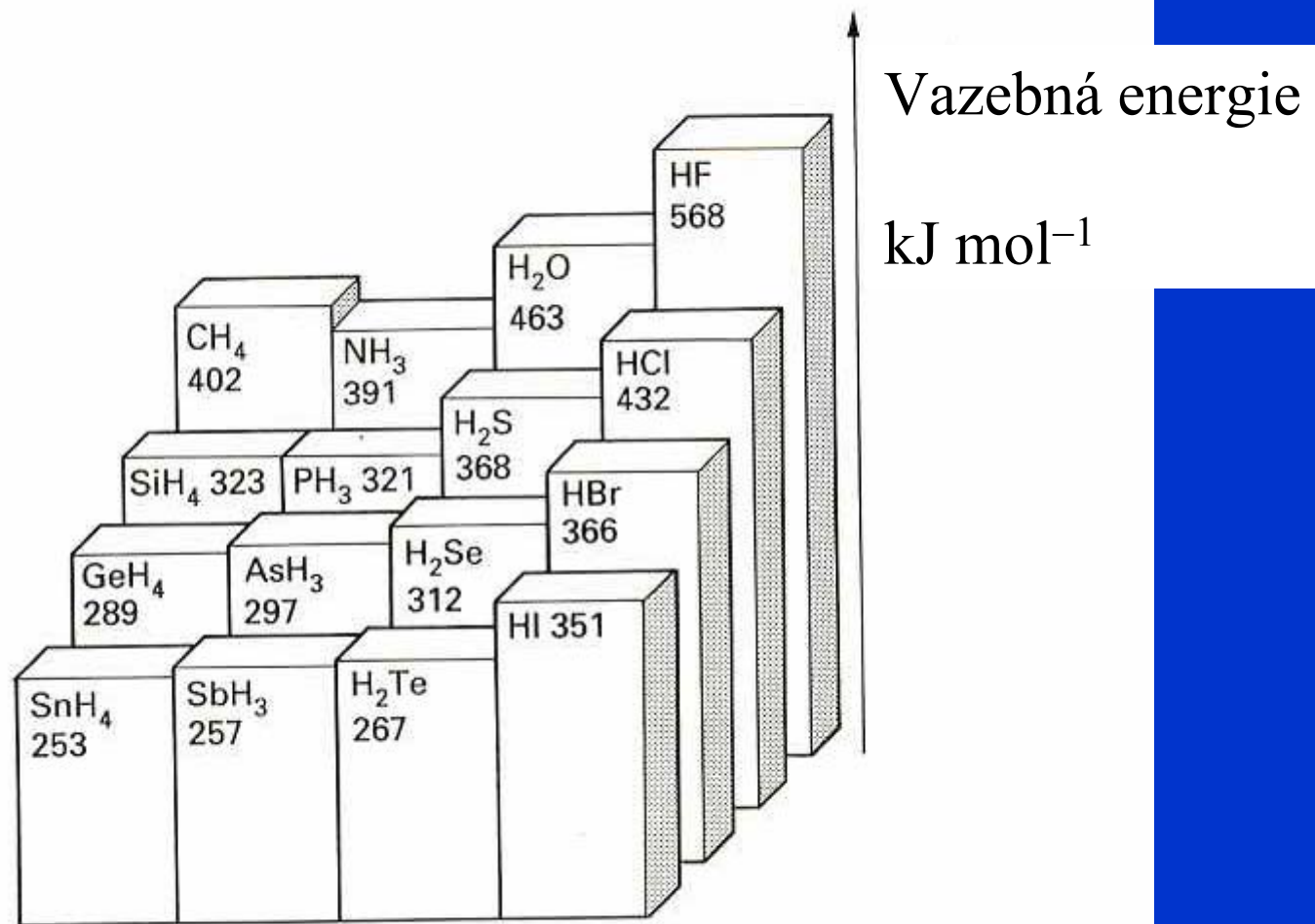
Vazebné parametry

Anion	Řád vazby	Vazebná délka, Å
ClO^-	1.0	1.67
ClO_2^-	1.50	1.58
ClO_3^-	1.67	1.49
ClO_4^-	1.75	1.43
ClO_2^+	2.0	1.39

Vazebné parametry

vazba	délka [\AA]	energie [kJ mol^{-1}]
C–C	1.54	348
C=C	1.34	612
C≡C	1.20	837
C–O	1.43	360
C=O	1.23	743
C≡O	1.13	1074
N–N	1.47	163
N=N	1.24	409
N≡N	1.10	944

Vazba	E, kJ mol ⁻¹	Polarita vazby
H-H	431	Nepolární
F-F	155	Nepolární
H-F	565	Polární
C-I	240	 Polarita vazby roste
C-Br	276	
C-Cl	339	
C-F	485	
t. tání, °C		
Ge-Ge	188	937
Si-Si	226	1412
C-C	347	3827



Vazebné parametry

Vazba	E, kJ mol ⁻¹	délka, Å
C-I	240	2.16
C-Br	276	1.91
C-Cl	339	1.79
C-F	485	1.40

Pauling

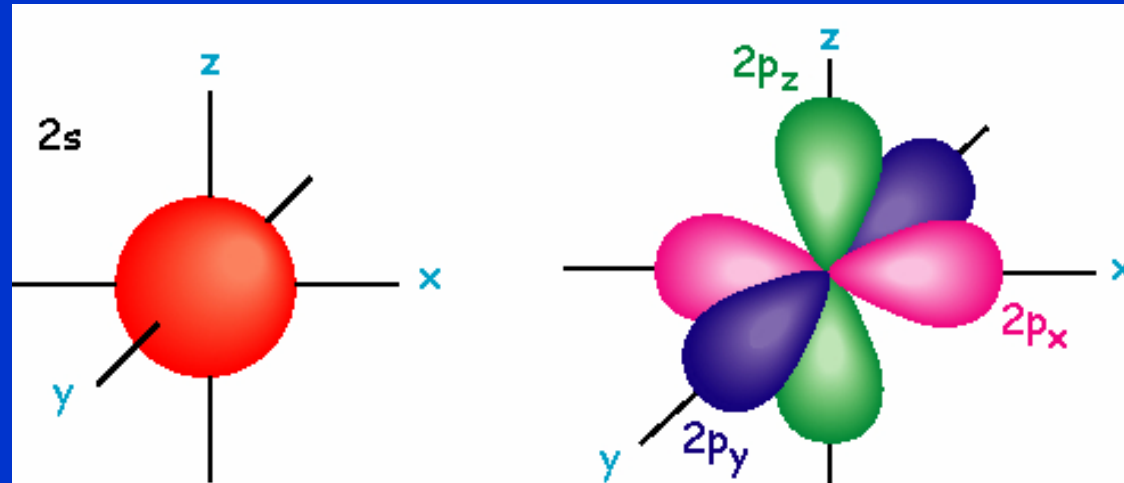
$$E_D(AB) = \{E_D(AA) \times E_D(BB)\}^{1/2} + \Delta$$

$$\Delta = 96.48 (\chi_A - \chi_B)^2$$

Schomaker-Stevenson

$$r_{AB} = r_A + r_B - 0.09 |\chi_A - \chi_B|$$

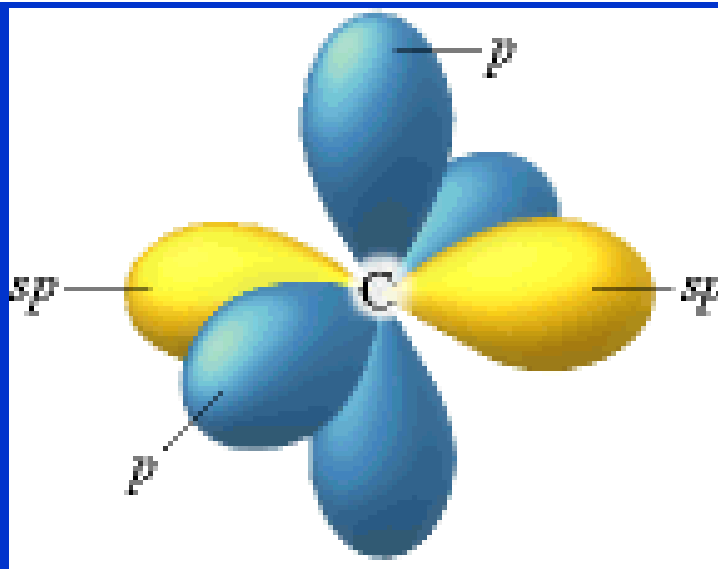
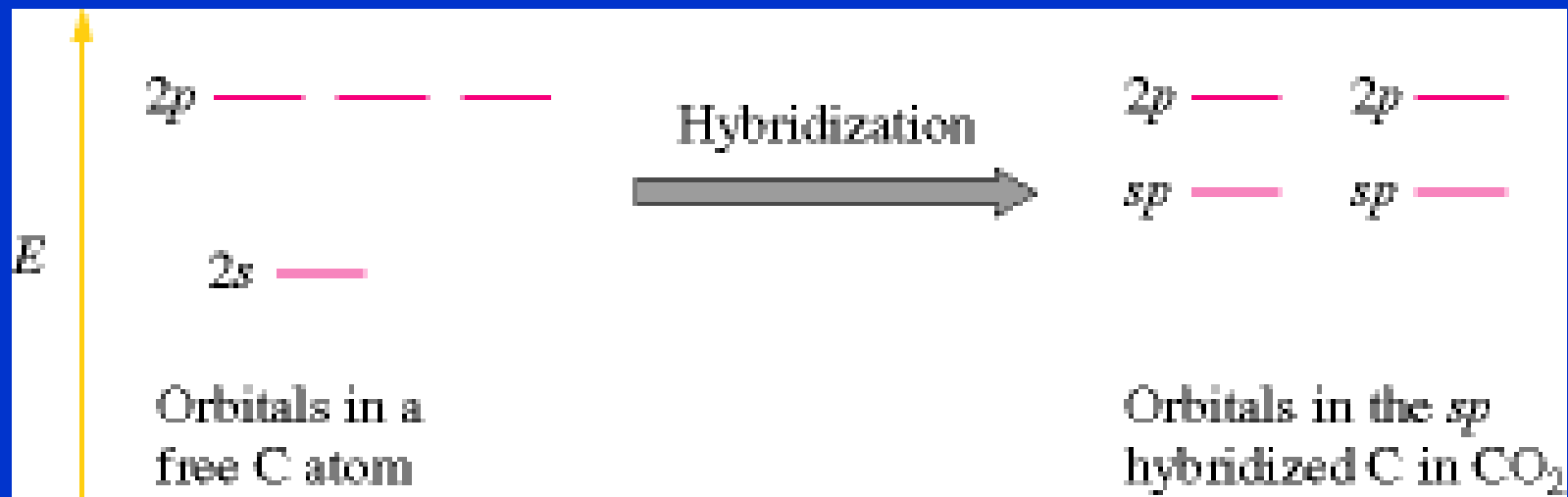
Hybridizace



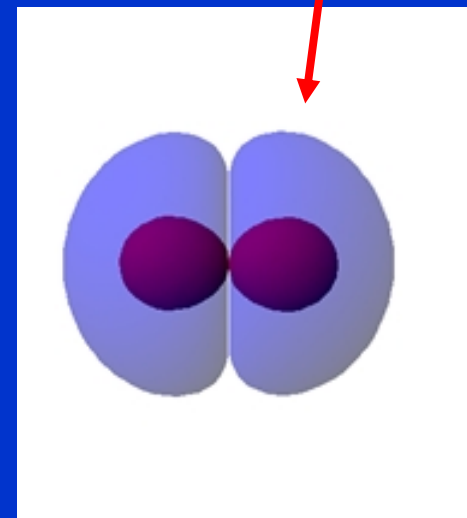
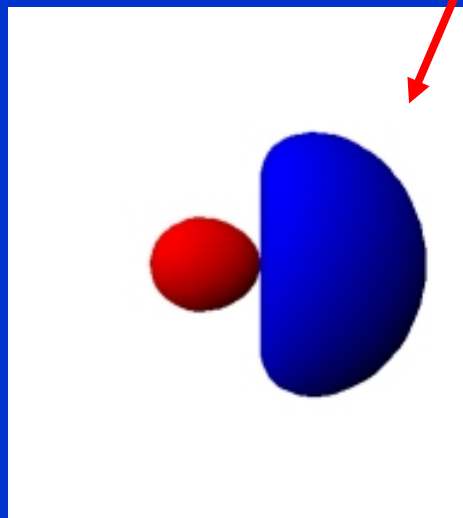
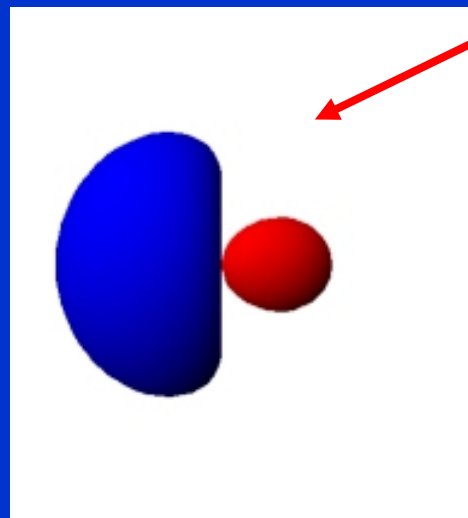
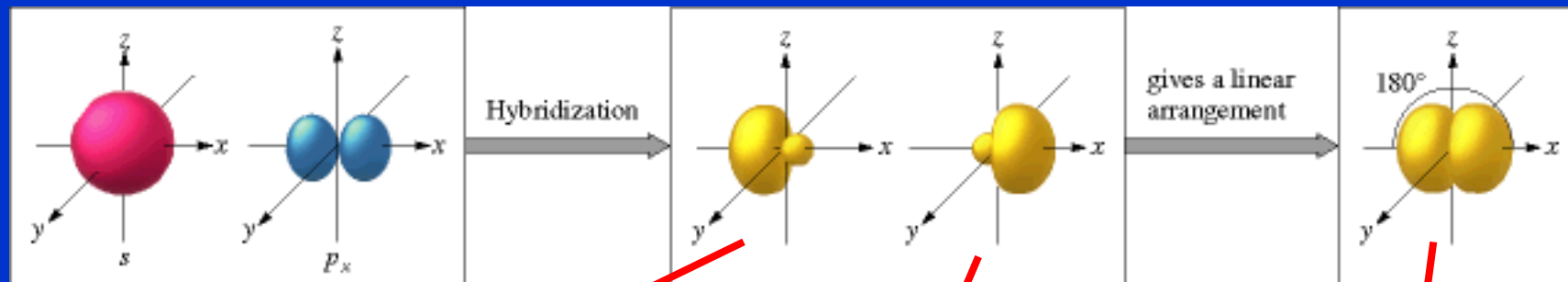
Vazebné úhly 90° jsou vzácné (u prvků hlavních skupin), obvyklé úhly jsou 109 , 120 , 180°

Energetické smíšení a směrové vyrovnání atomových orbitalů na stejném atomu

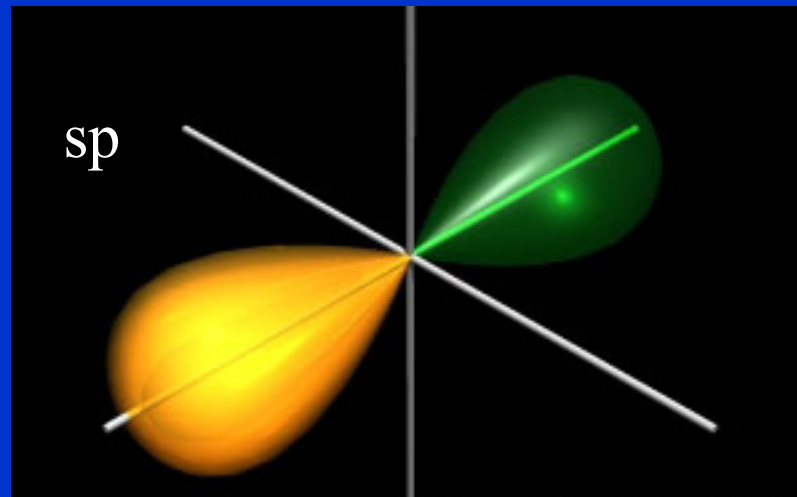
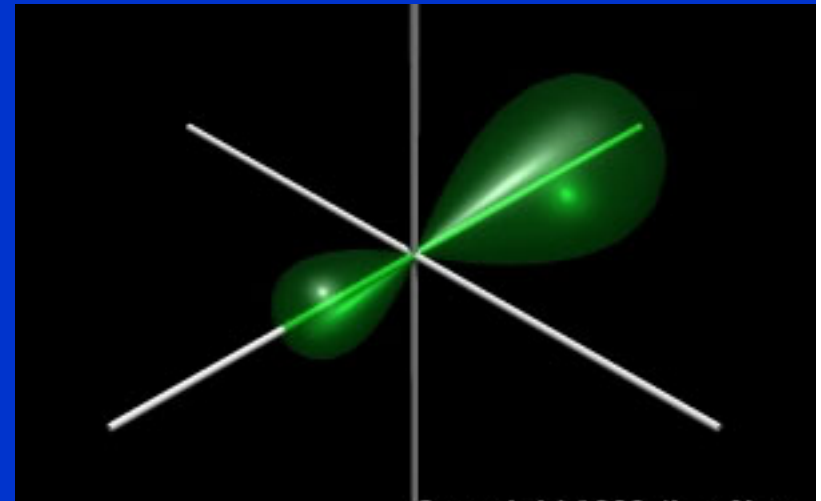
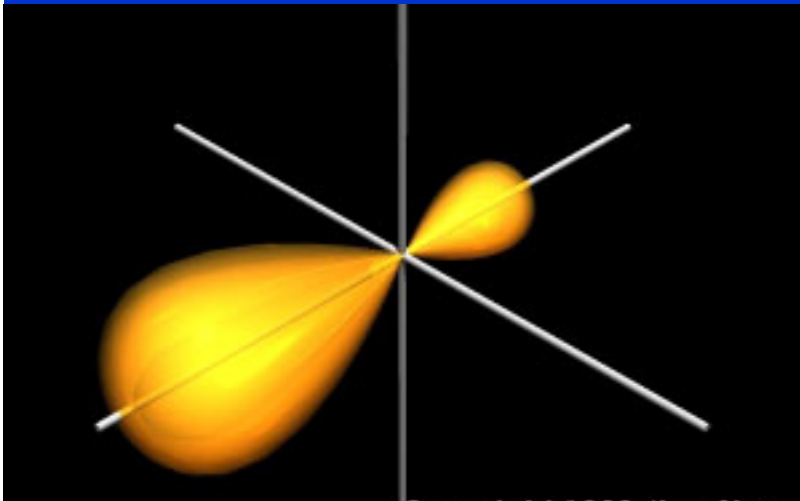
Hybridize sp



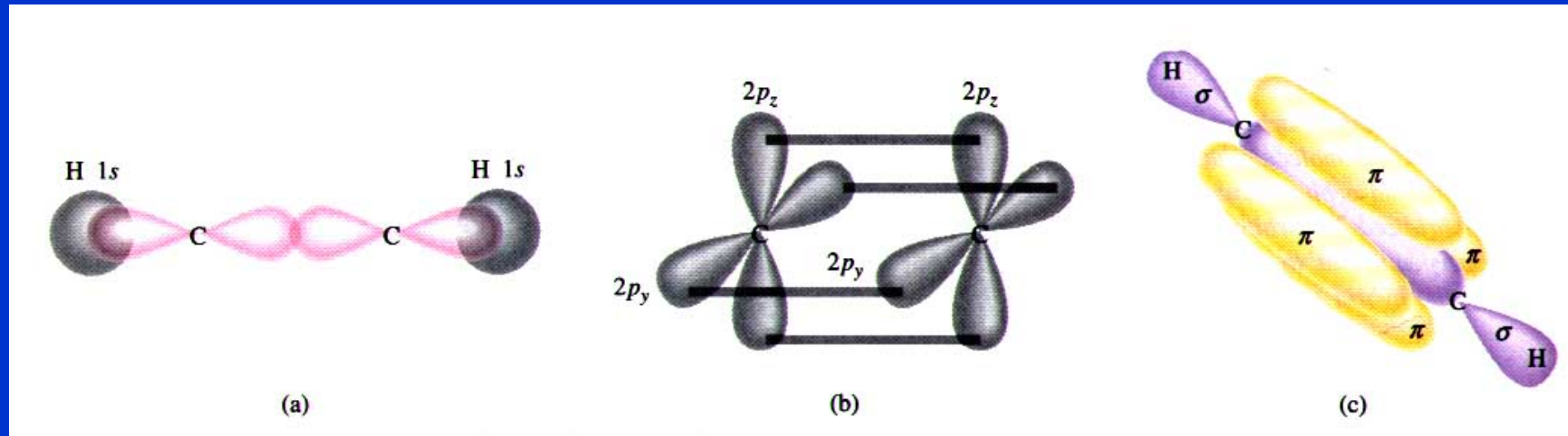
Hybridize sp



Hybridizace sp

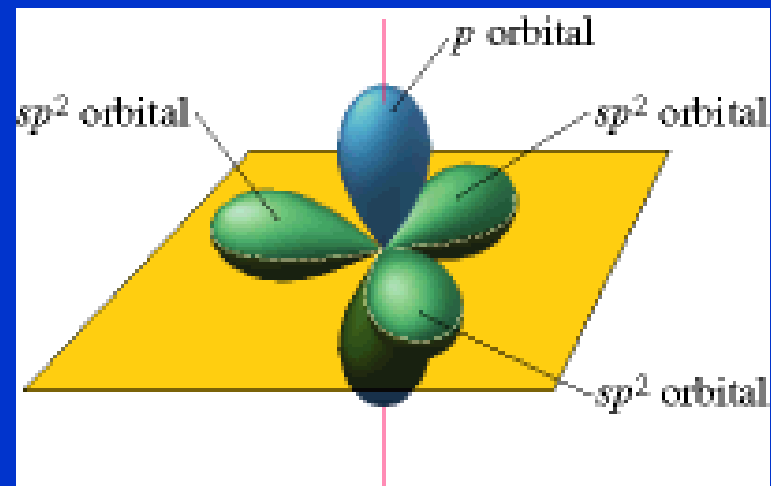
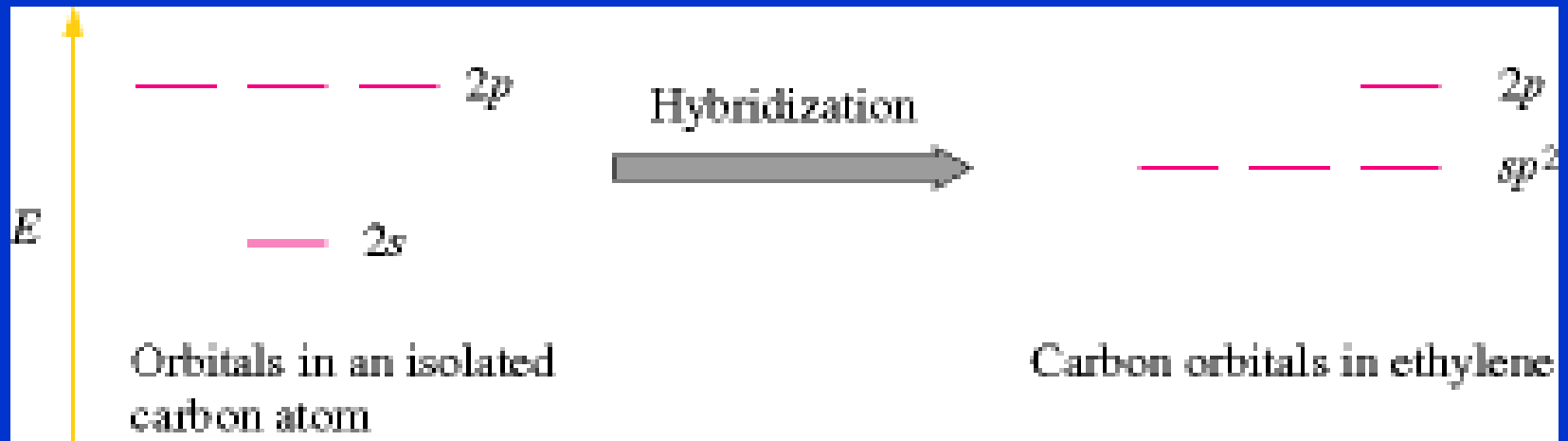


Acetylen

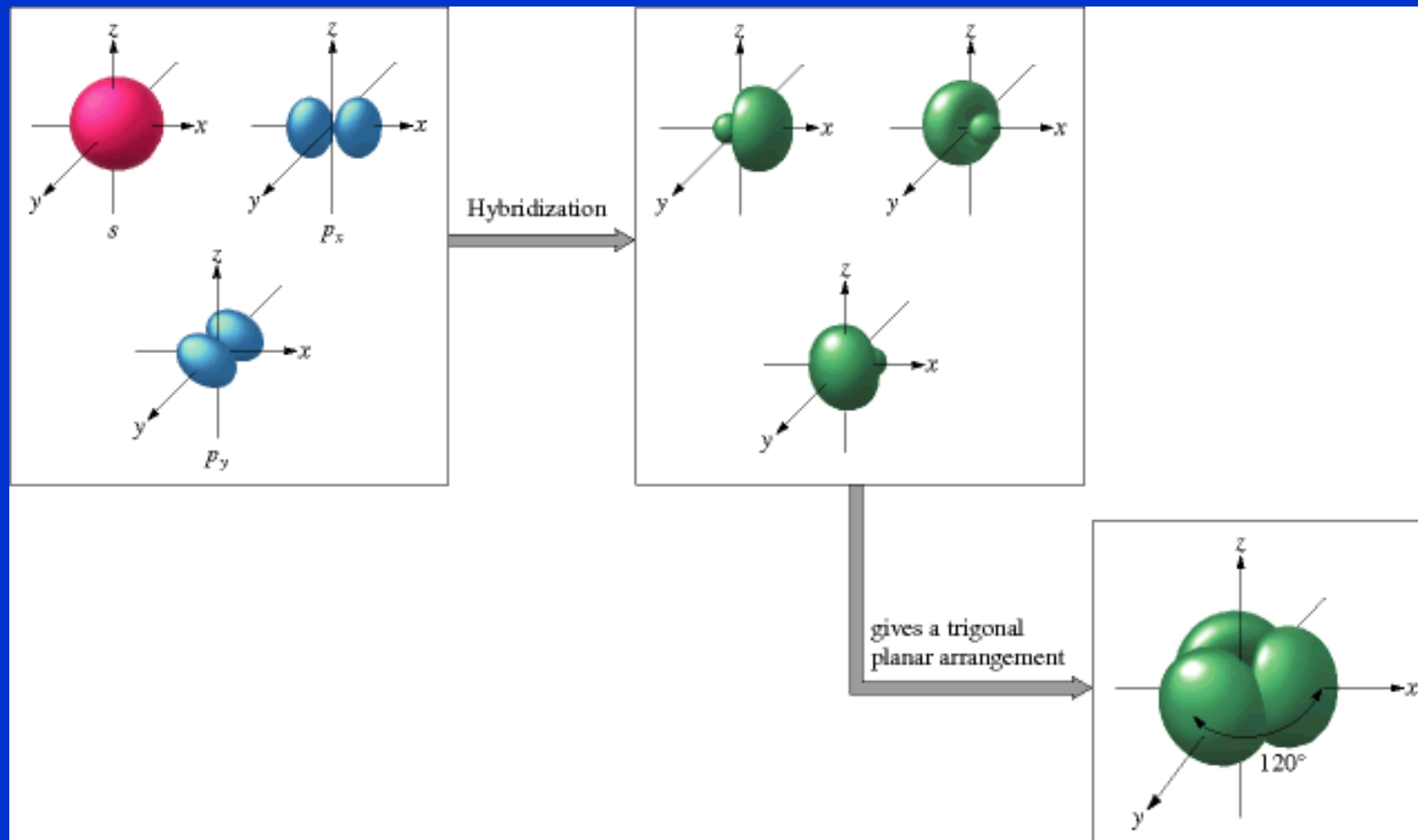


- 2 σ vazby překryvem C(sp)–H(s)
- 1 σ vazba překryvem C(sp)–C(sp)
- 2 navzájem kolmé π -vazby (x, y) překryvem C(p)–C(p)

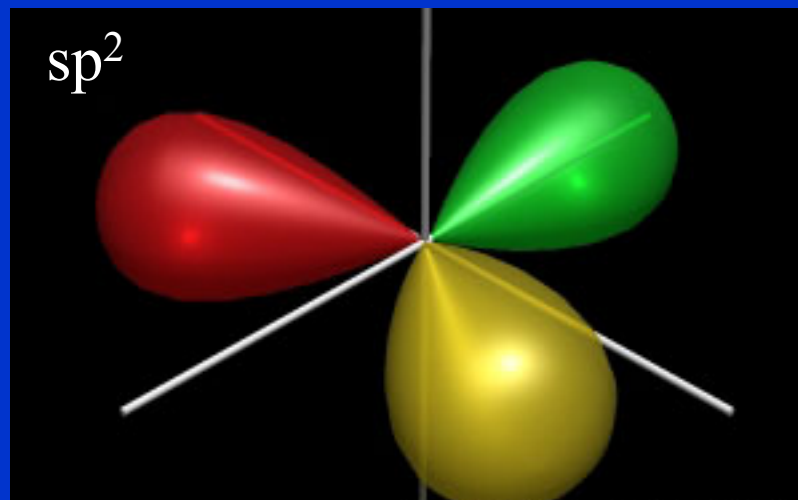
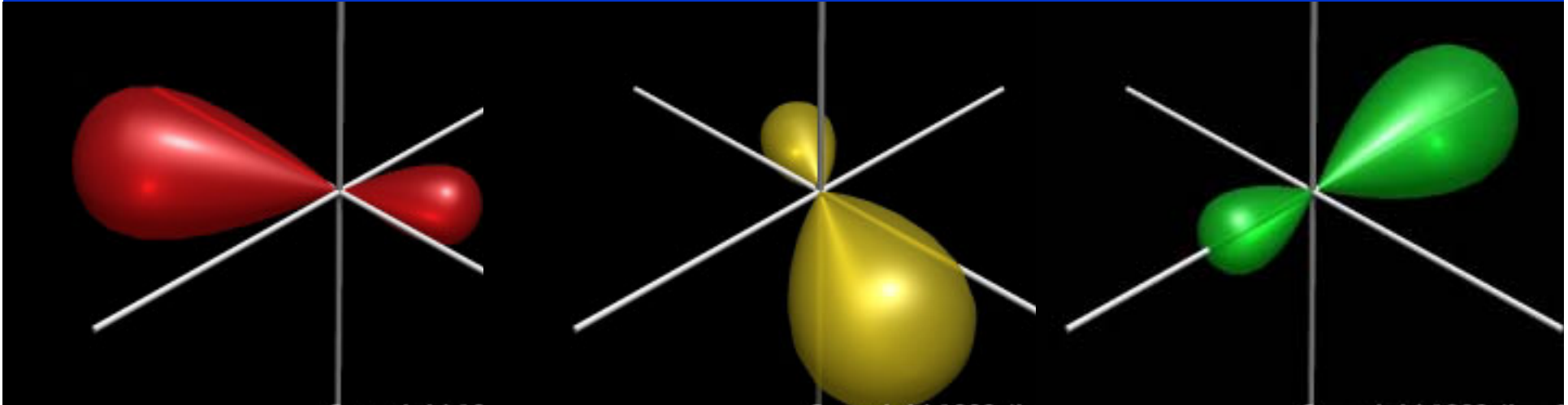
Hybridizace sp^2



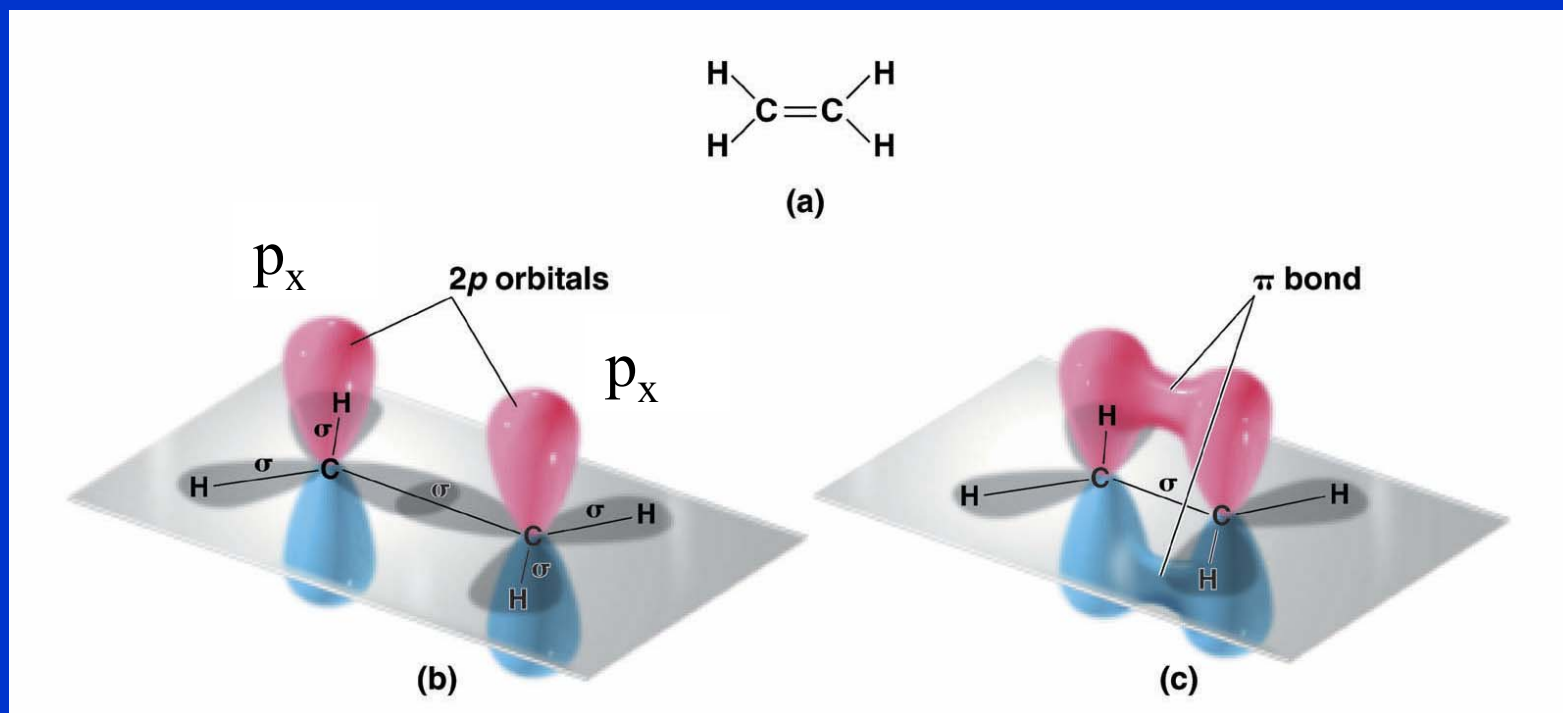
Hybridizace sp^2



Hybridizace sp^2

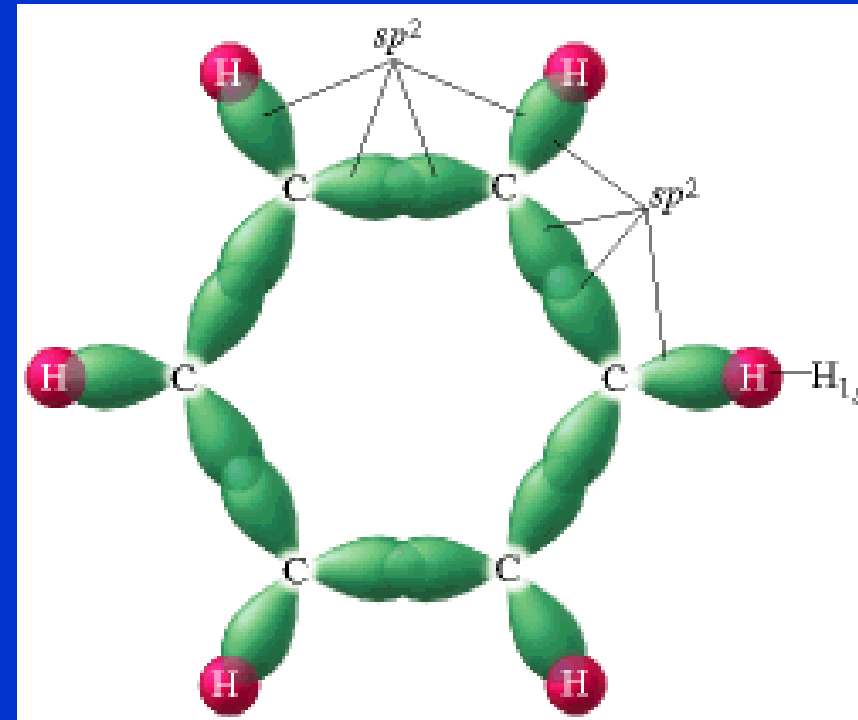
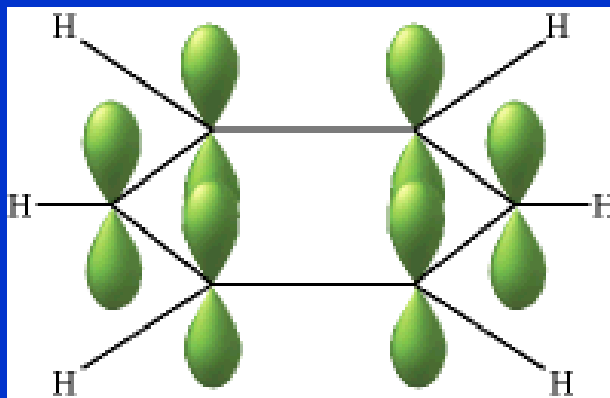
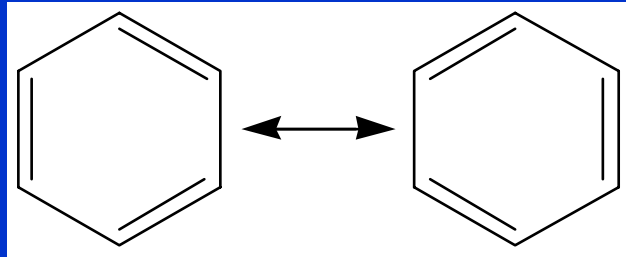


Ethylen



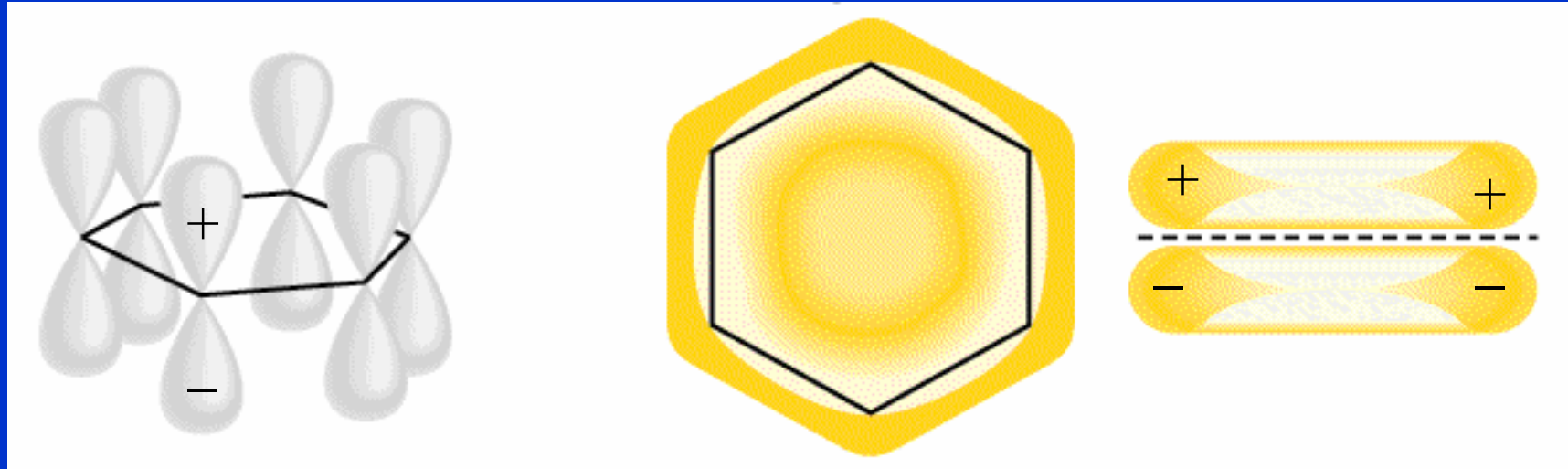
- 4 σ vazby překryvem $C(sp^2)-H(s)$
- 1 σ vazba překryvem $C(sp^2)-C(sp^2)$
- 1 π -vazba překryvem $C(p_x)-C(p_x)$

Benzen

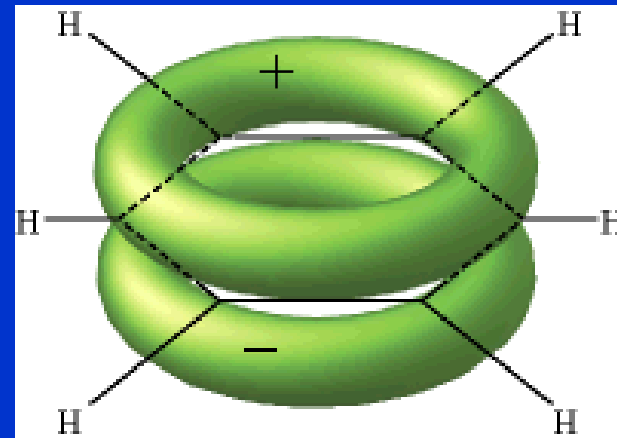


- Každý C použije 3 sp^2 orbitaly pro 3 σ -vazby
2 C – C vazby a 1 C – H vazba
- 1 $2p_x$ orbital na každém C zůstane nepoužitý (pro σ -vazby)

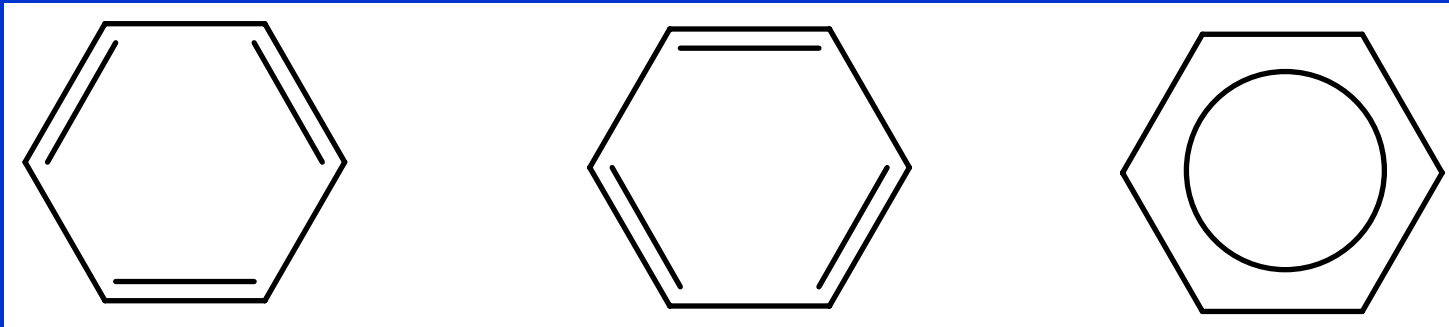
Benzen



6 C $2p_x$ orbitalů použito pro 3 π -vazby



Benzen



(a) Localized π bonds

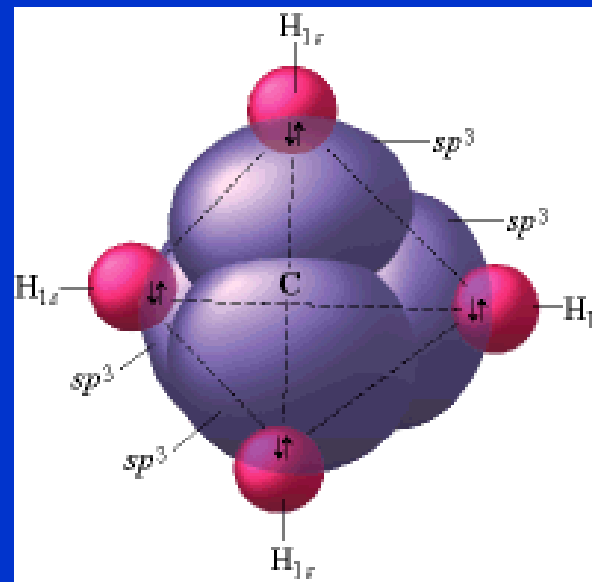
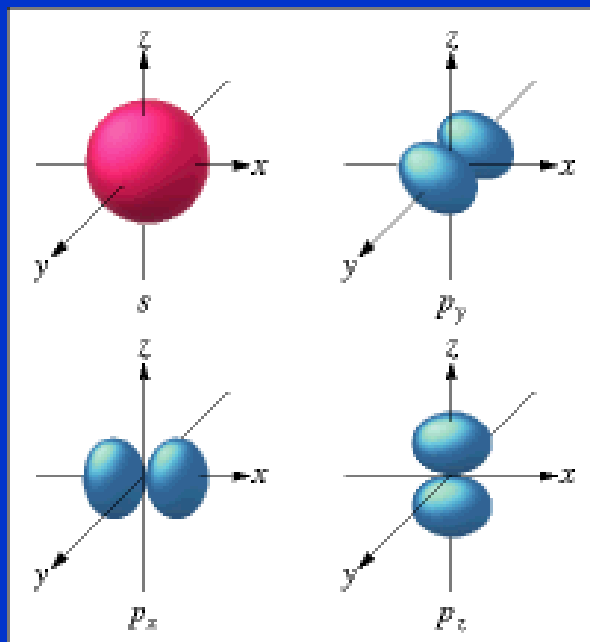
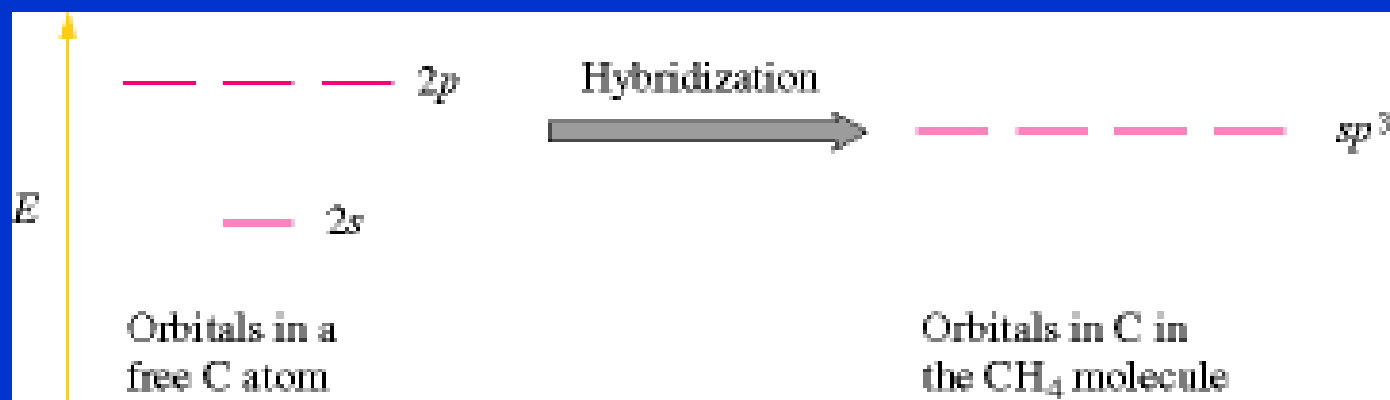


(b) Localized π bonds

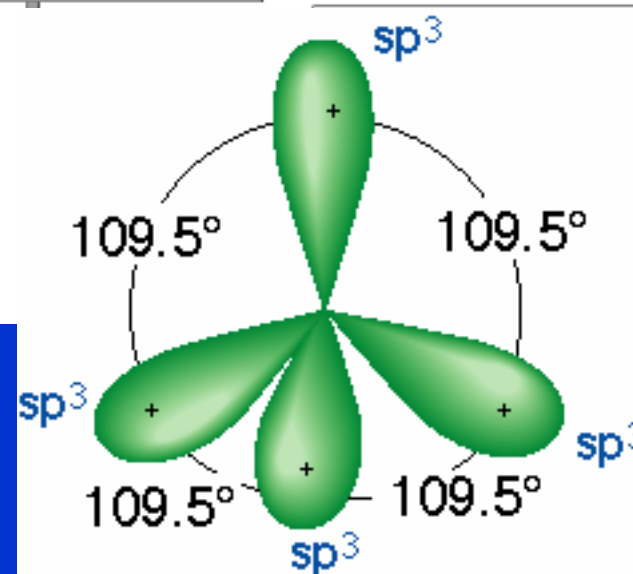
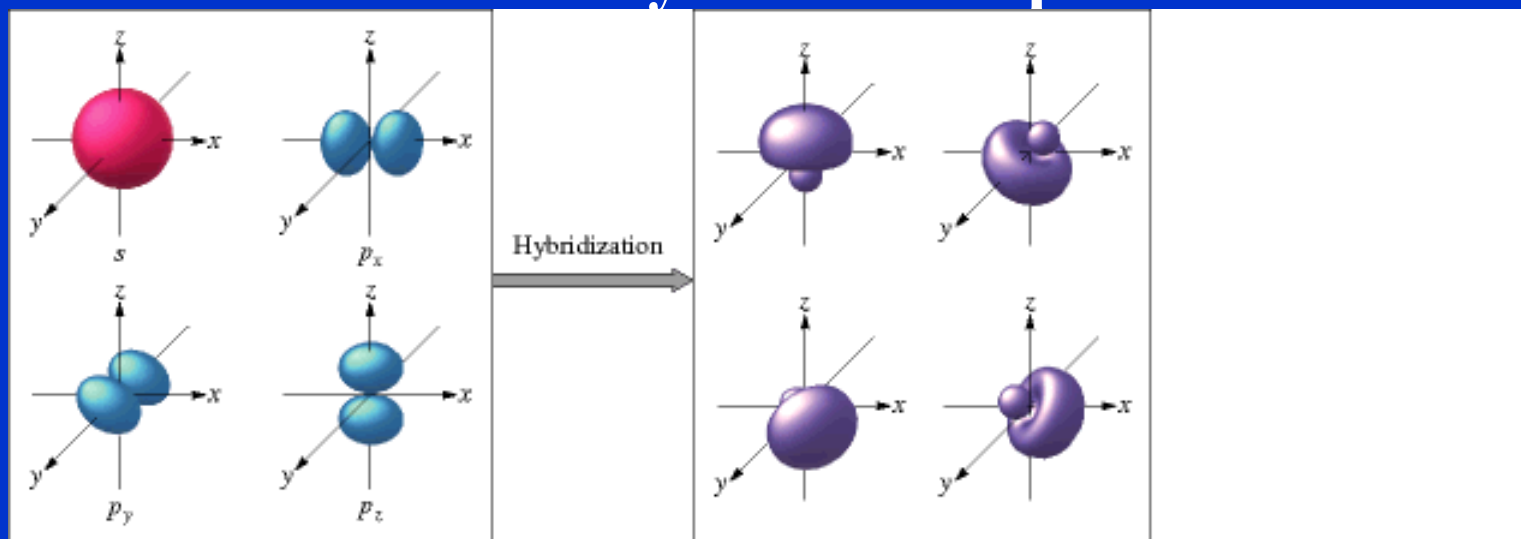


(c) Delocalized π bonds

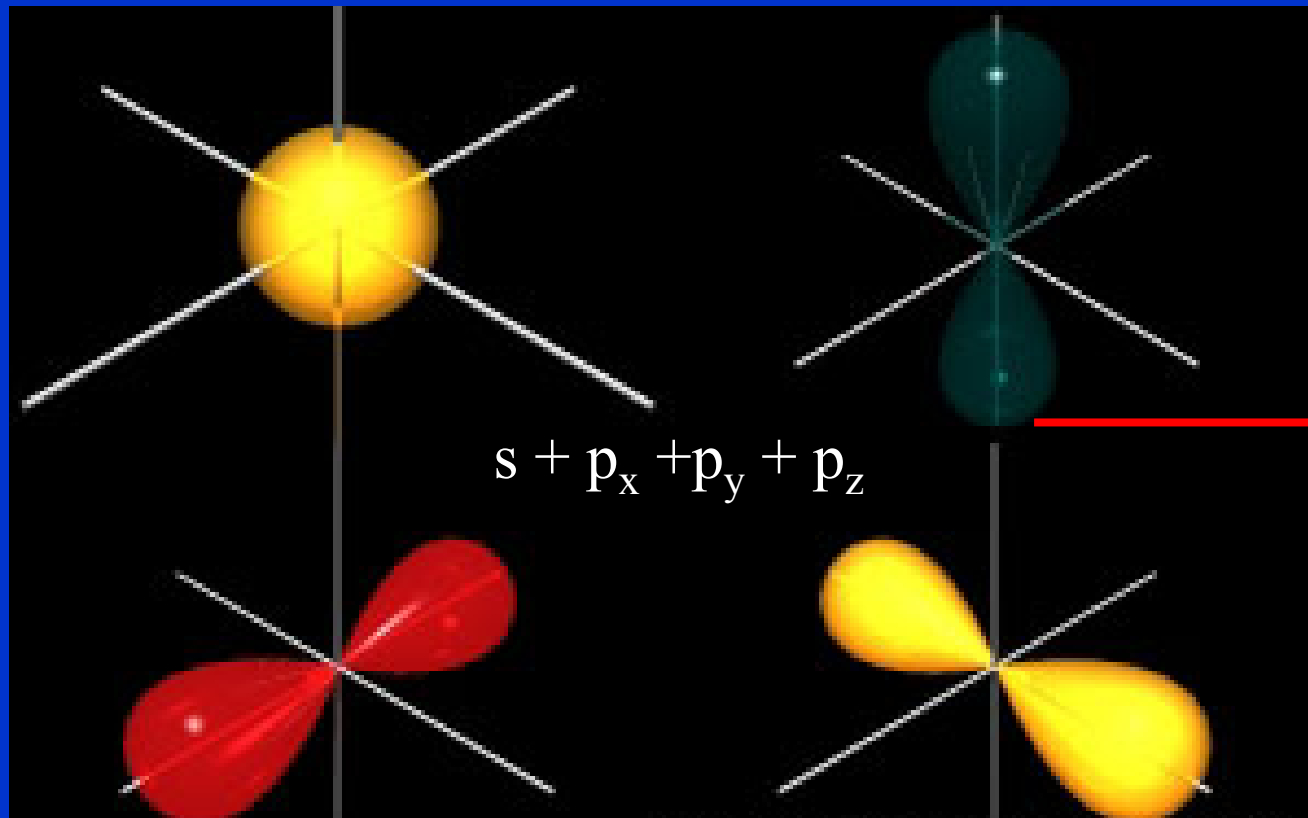
Hybridizace sp^3

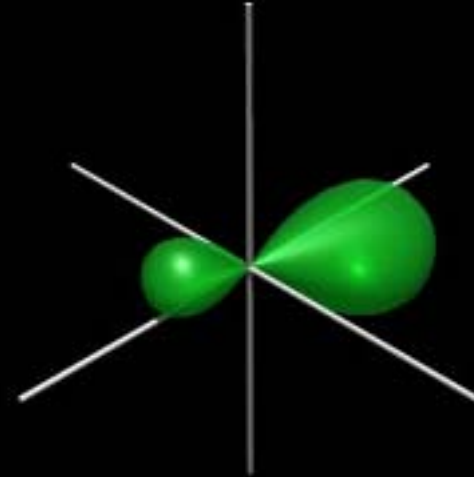
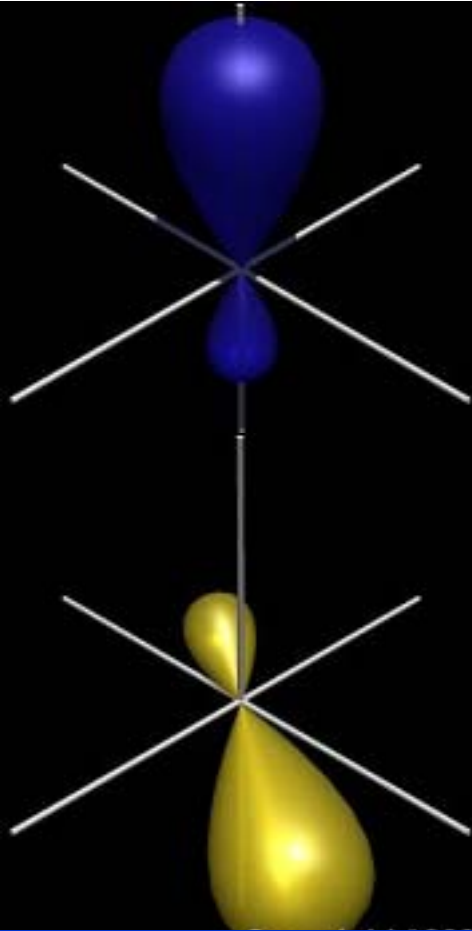
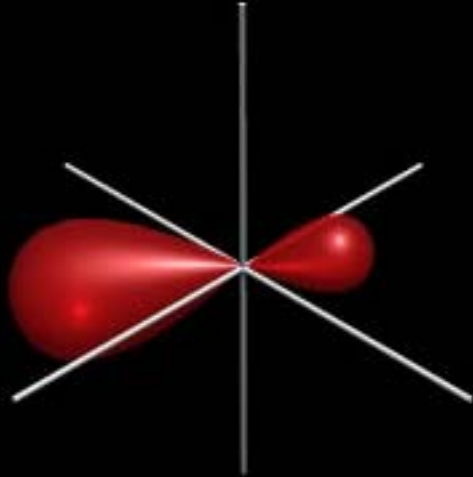


Hybridizace sp^3

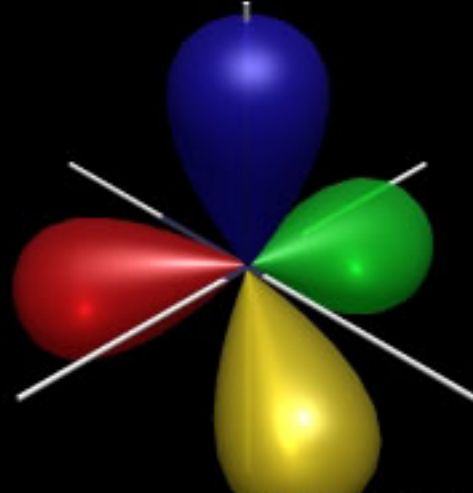


Hybridizace sp^3



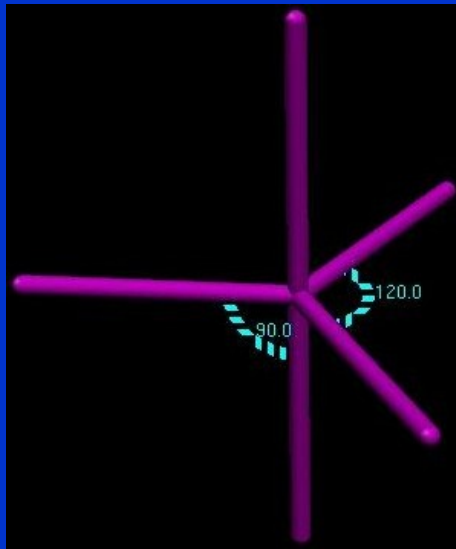


sp^3

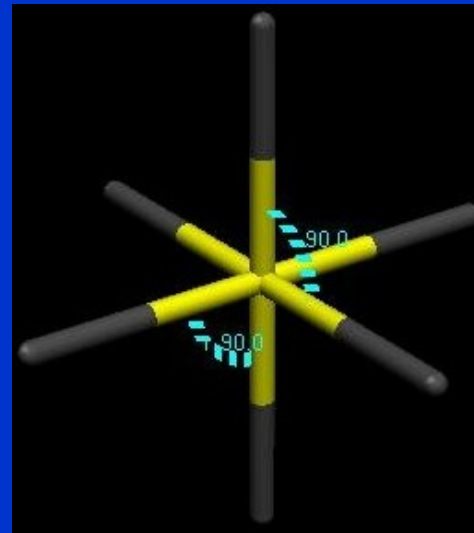


Hybridizace

sp^3d



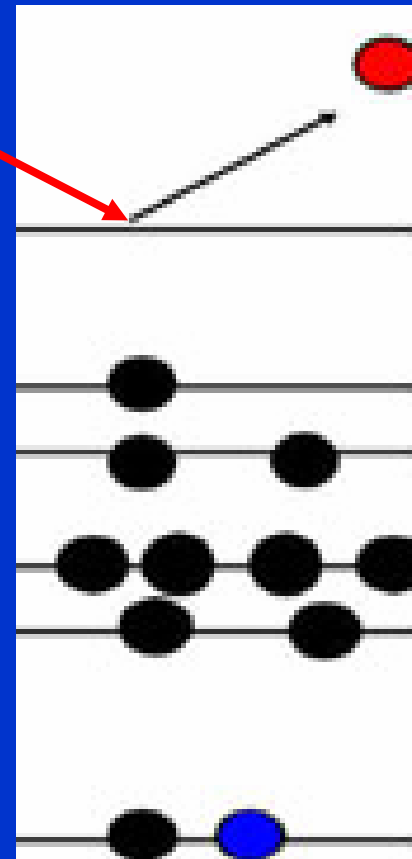
sp^3d^2



PES = Fotoelektronová spektroskopie

$$h\nu = IE + E_{\text{kin}}$$

$h\nu$



E_{kin}

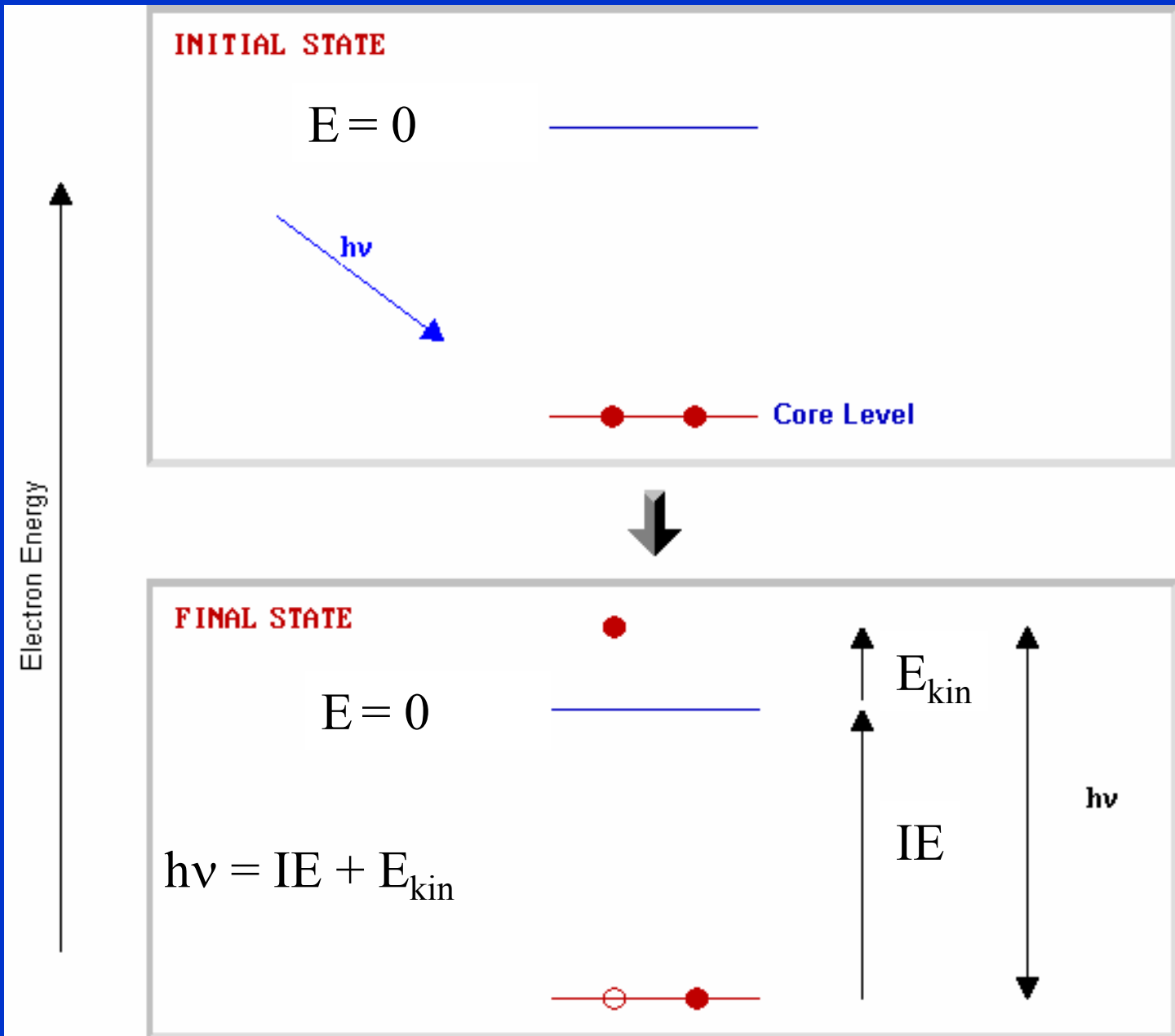
měříme

X-ray Fotoelektronová Spektroskopie (XPS)

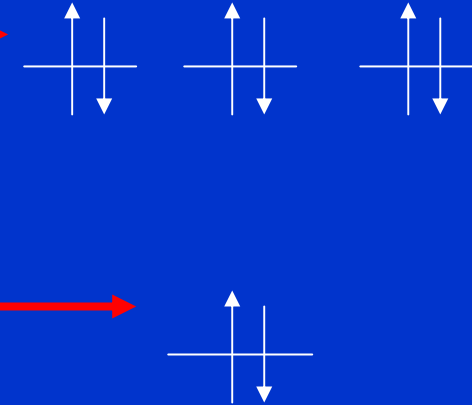
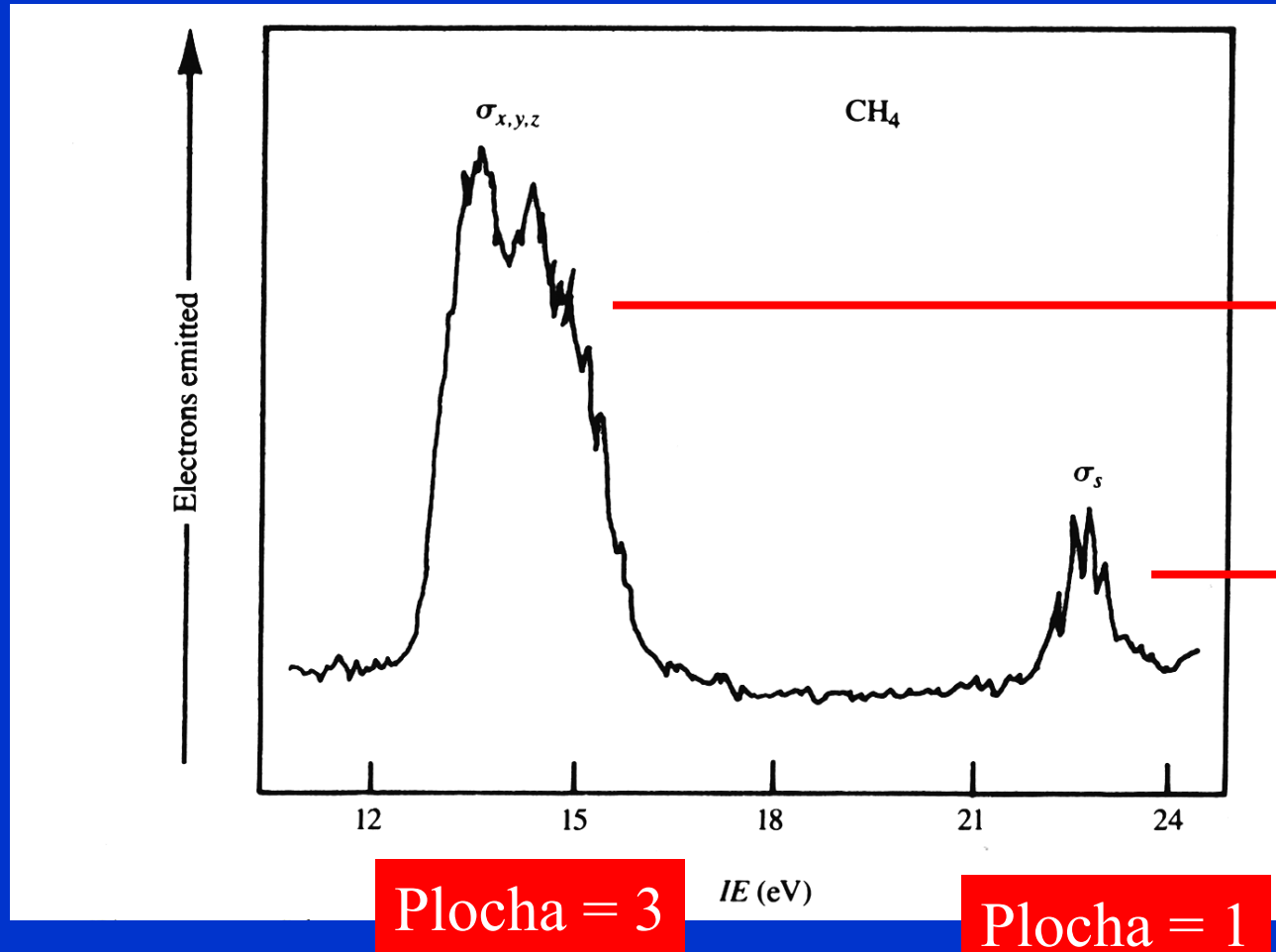
- měkké rtg. záření (200-2000 eV)
vyráží vnitřní e

UV Fotoelektronová Spektroskopie (UPS)

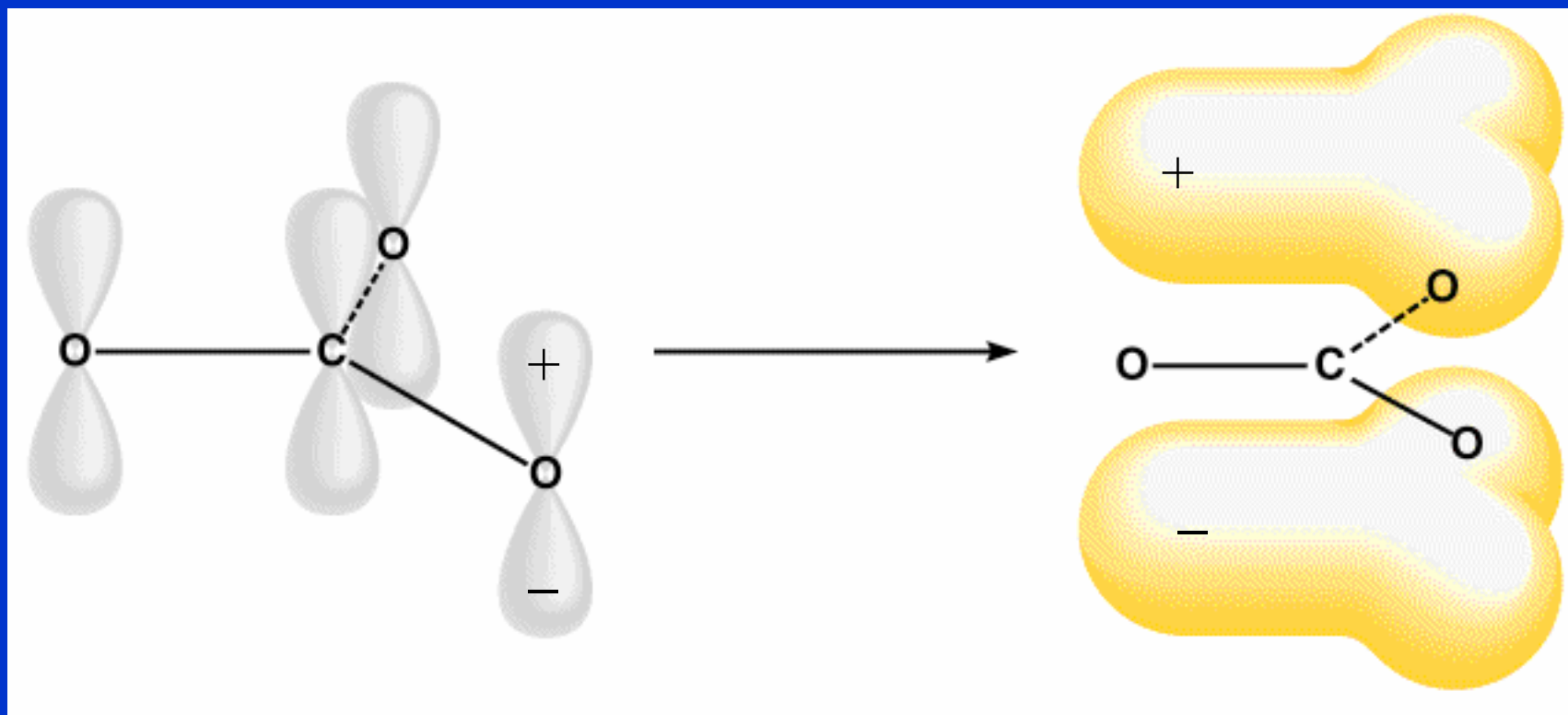
- vakuové UV záření (10-45 eV) vyráží valenční e.



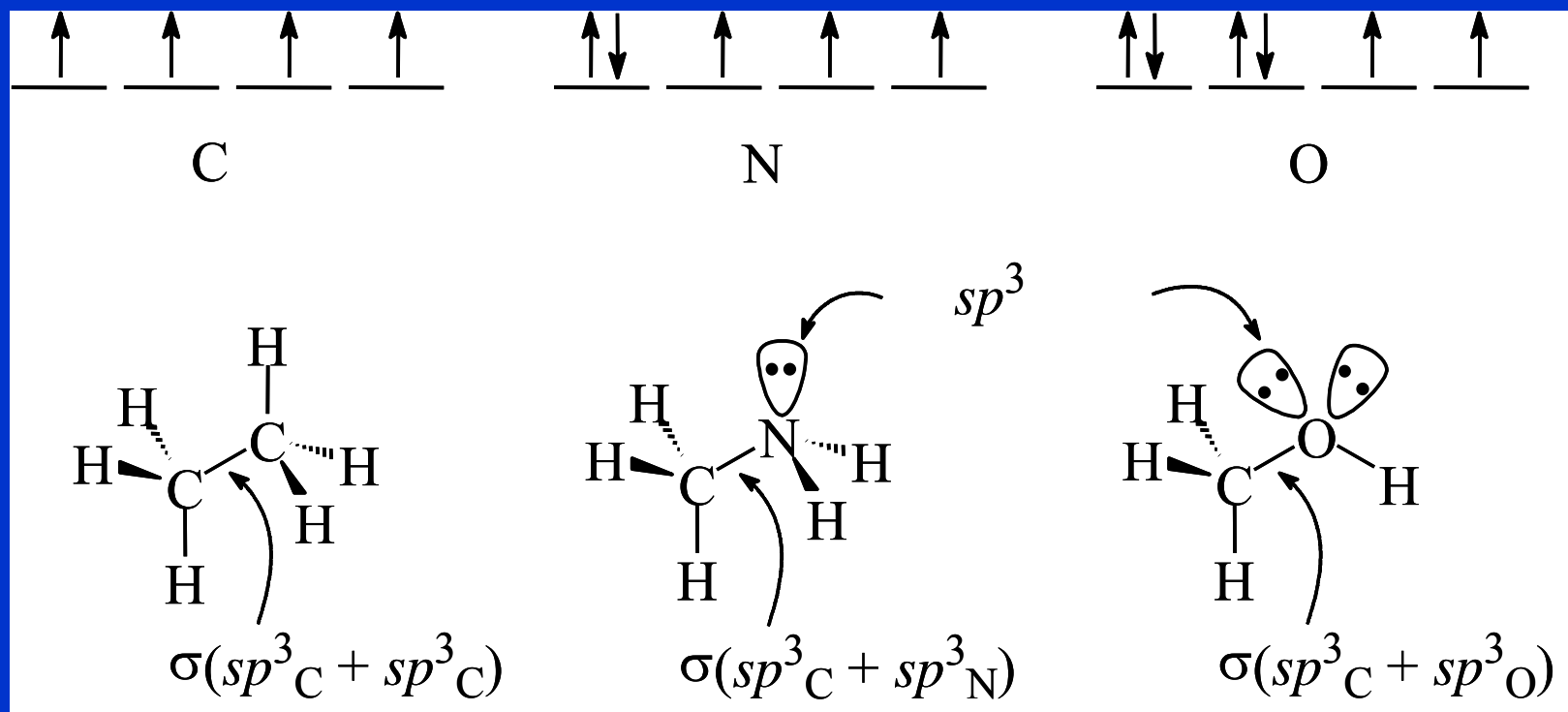
PES methanu nesouhlasí s modelem 4 sp³



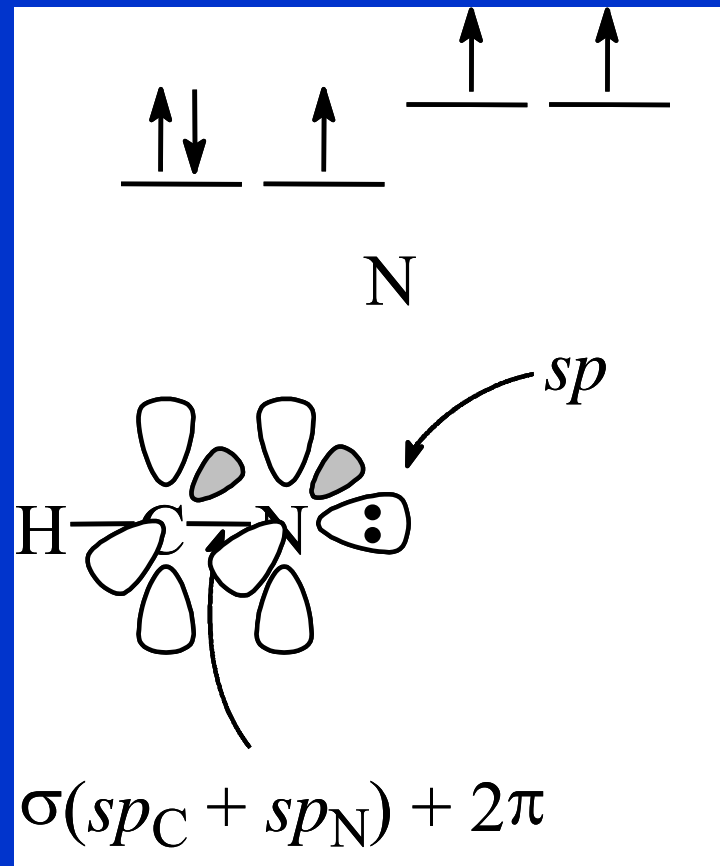
Vazba v CO_3^{2-} a NO_3^-



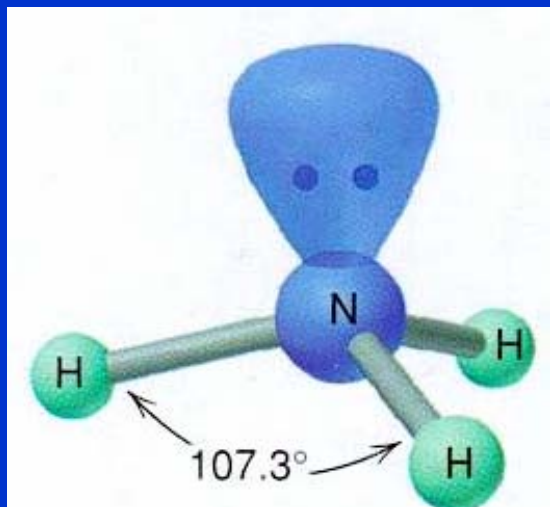
Vazba v C_2H_6 , CH_3NH_2 a CH_3OH



Vazba v HC≡N



Elektronegativita a vazebné úhly

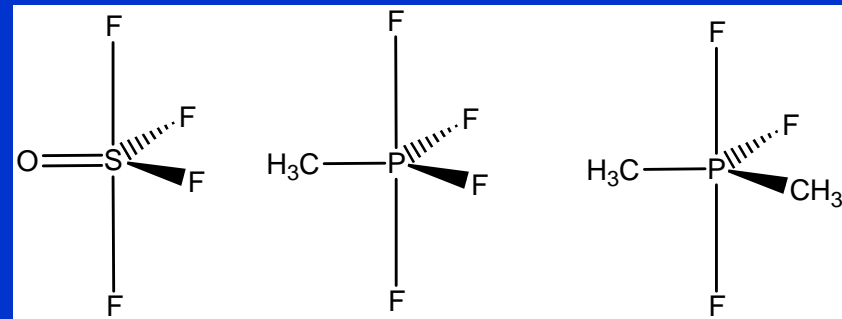


	Vazebný úhel	Hybridizace
NH ₃	107.3°	sp ³
PH ₃	93.8°	↓
AsH ₃	91.8°	
SbH ₃	91.3°	s + 3p
NF ₃	102.5°	
OH ₂	104.5°	
OF ₂	103.2°	

Rostoucí $\Delta\chi$ snižuje vazebné úhly

Bentovo pravidlo

Elektronegativnější substituenty preferují hybridní orbitaly s menším s podílem a naopak elektropozitivní substituenty (lepší donory) preferují hybridní orbitaly s větším s podílem.



Lepší donory obsazují ekvatoriální rovinu v TBP a bazální rovinu v SP.

Volný elektronový pár je nejlepší donor = substituent s nulovou elektronegativitou

Hybridizace a elektronegativita

Hybridizace	% s	% p
sp	50	50
sp ²	33	66
sp ³	25	75

