

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....)

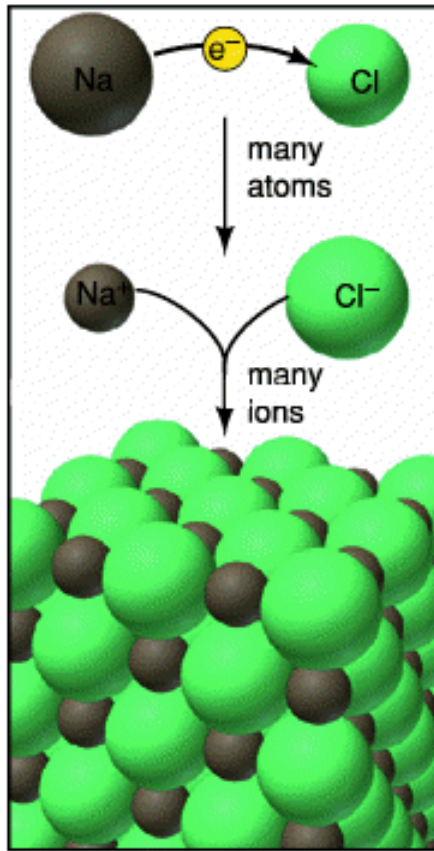
Kovová = sdílení elektronů mezi mnoha atomy, pásová teorie

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

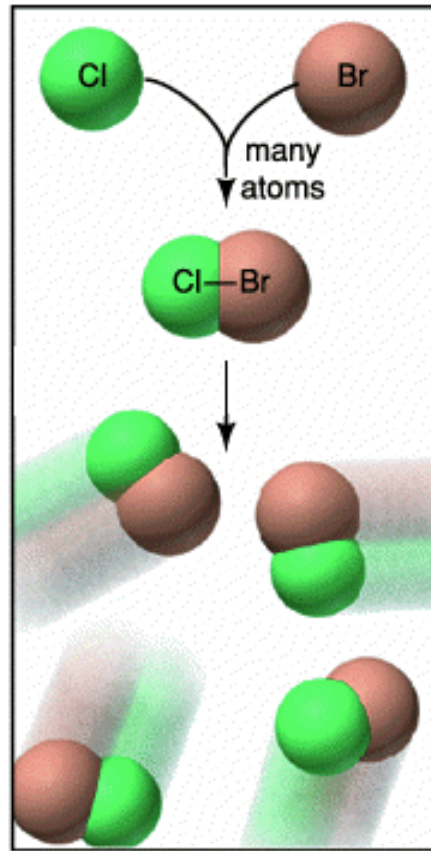
Van der Waalsova = Coulombovské přitažlivé síly mezi dočasnými náboji (dipóly)

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

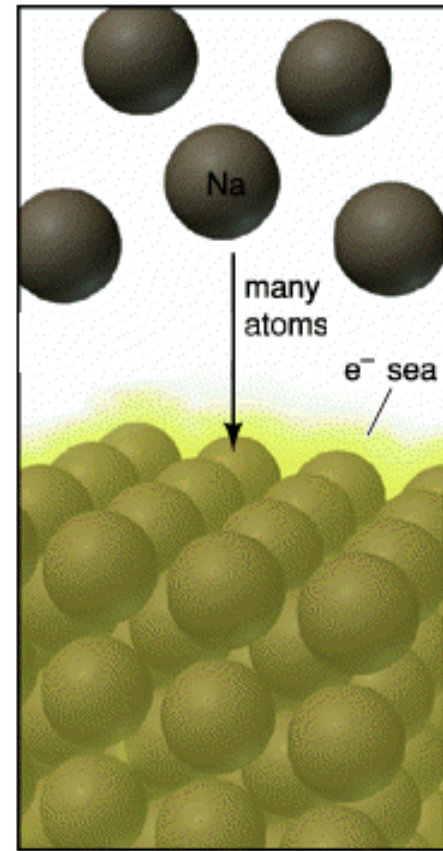
Chemická vazba



A Ionic bonding

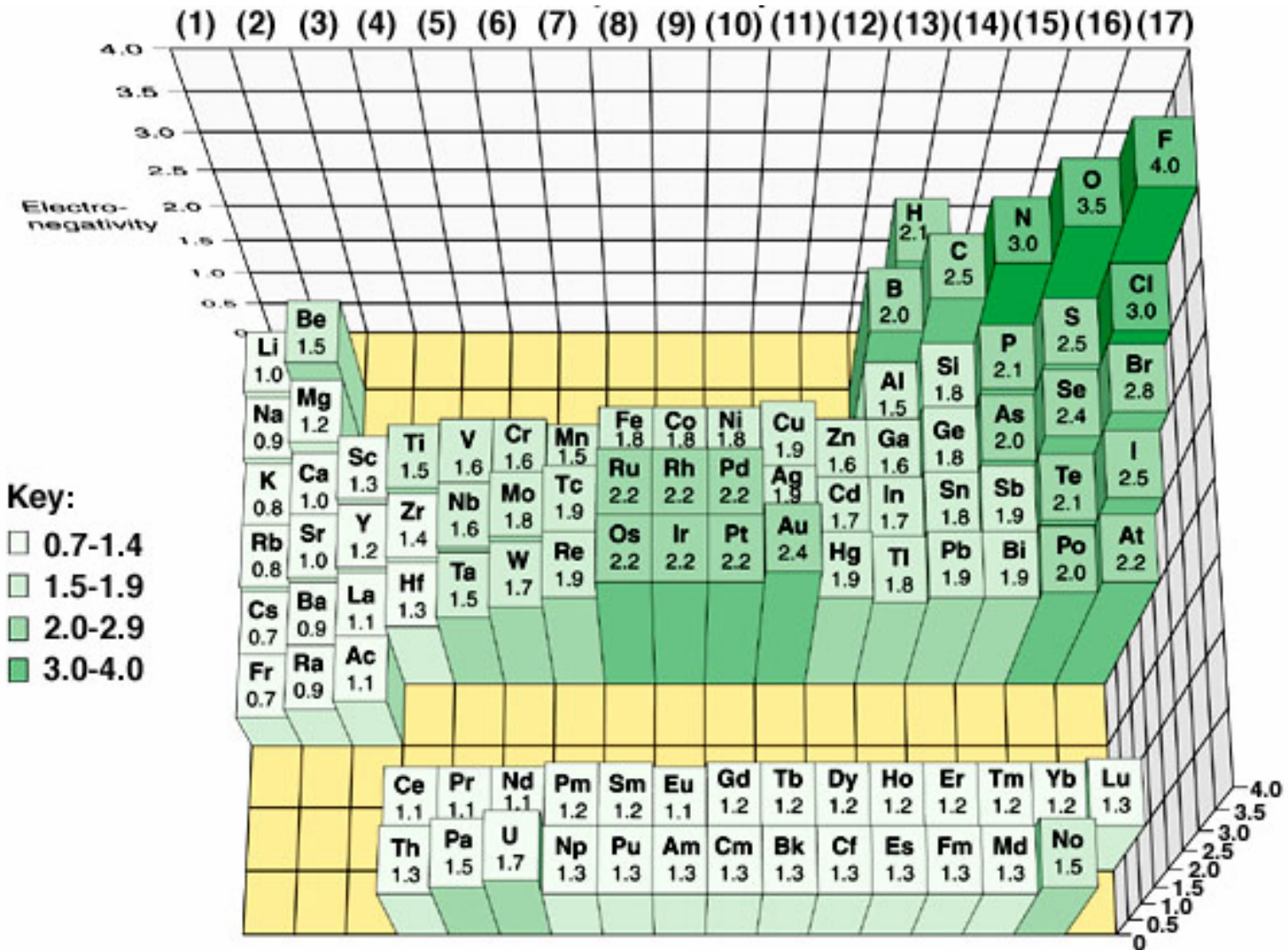


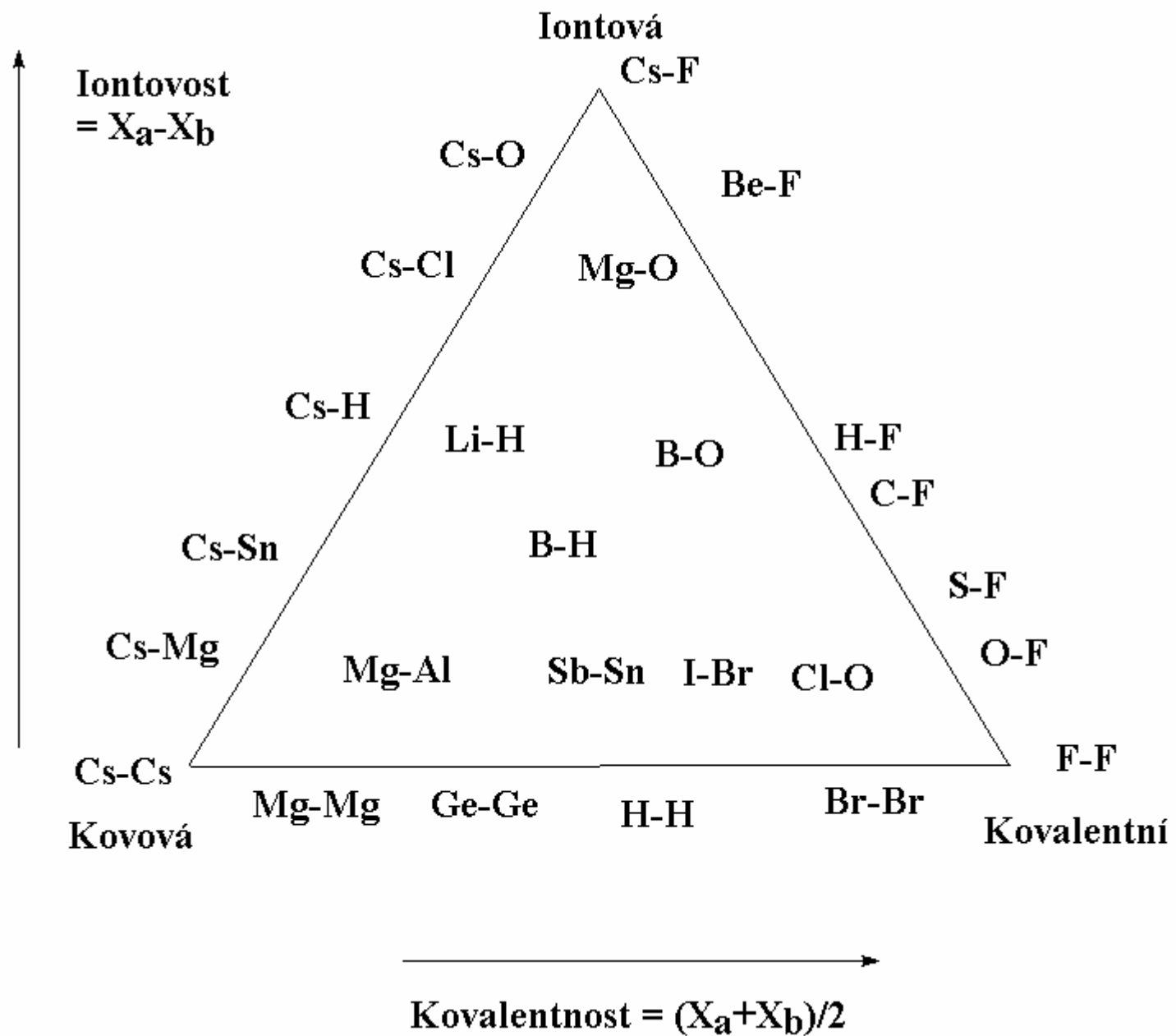
B Covalent bonding

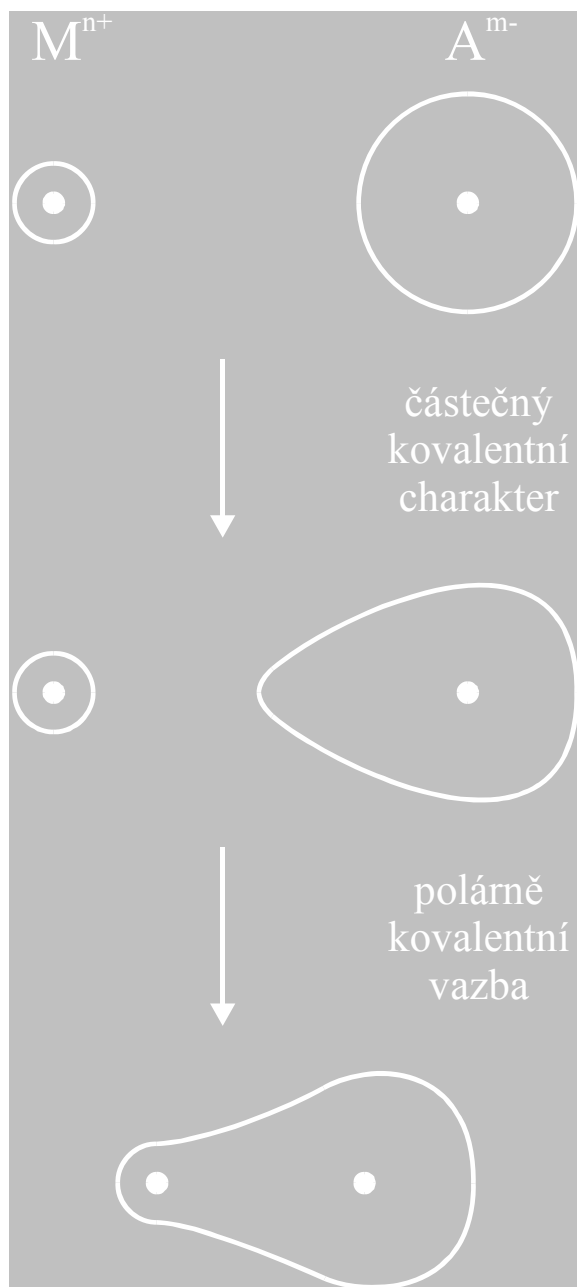


C Metallic bonding

Elektronegativita podle Paulinga





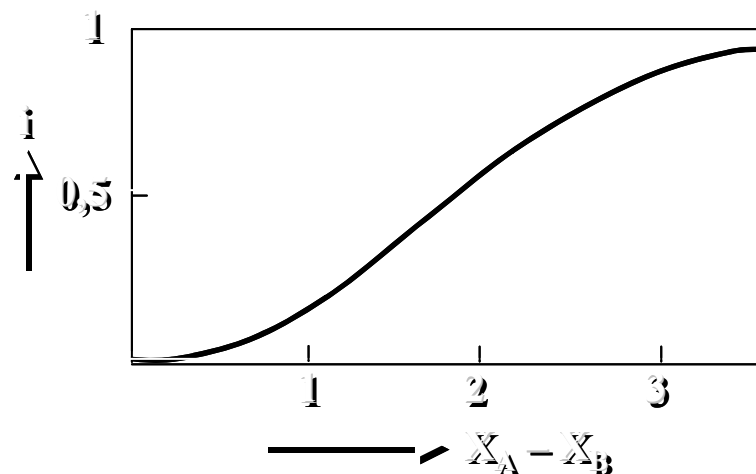


Žádná vazba není zcela iontová.
 Přechod od kovalentní k iontové vazbě
 je spojitý a většina sloučenin leží mezi
 oběma extrémy

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

Iontovost vazby

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



Iontová a kovalentní vazba



Stoupá kovalence

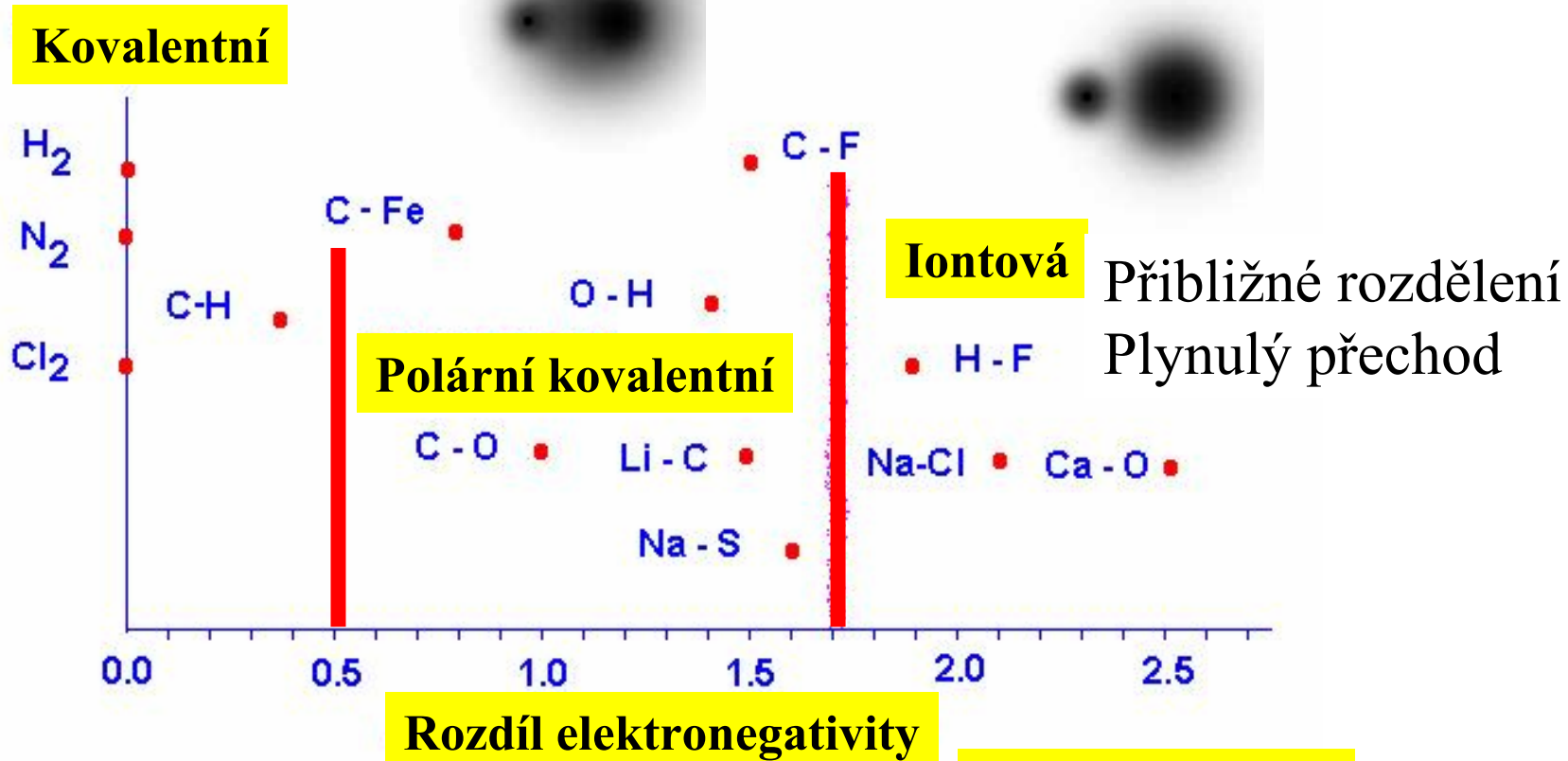


Stoupá kovalence



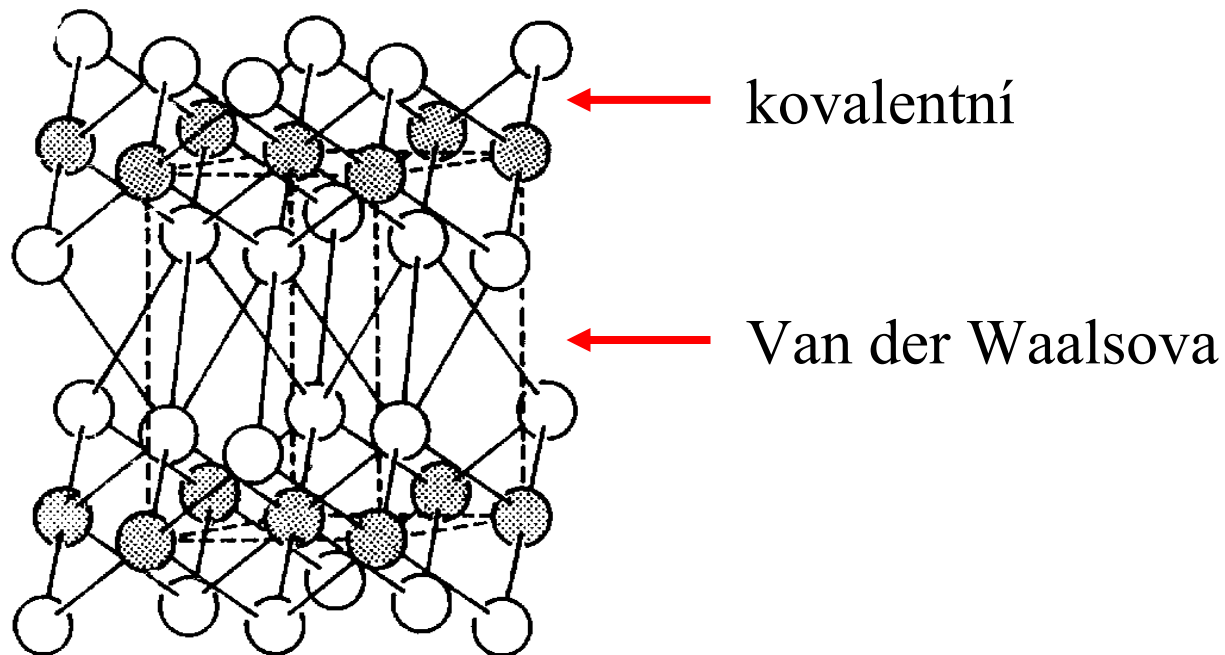
Stoupá iontovost

Iontová a kovalentní vazba

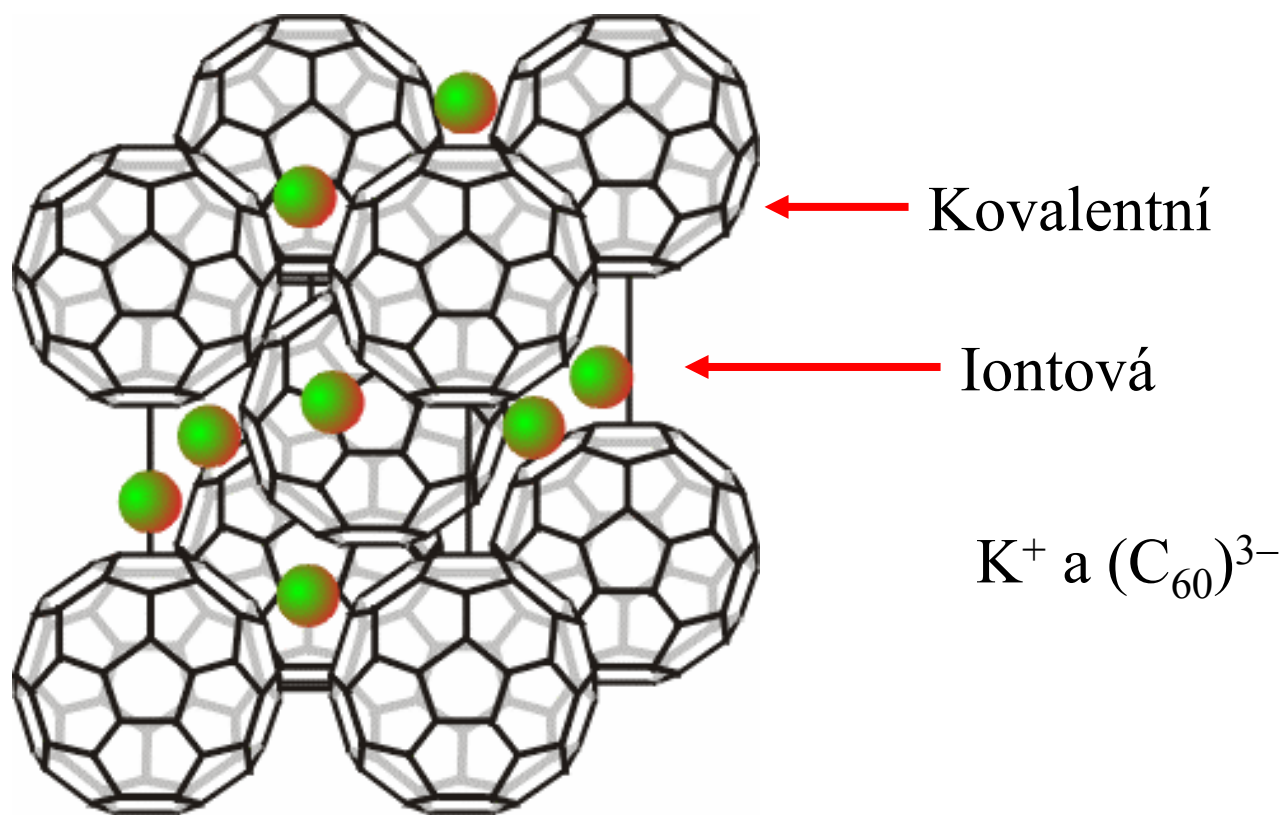


$$\Delta\chi = (\chi_A - \chi_B)$$

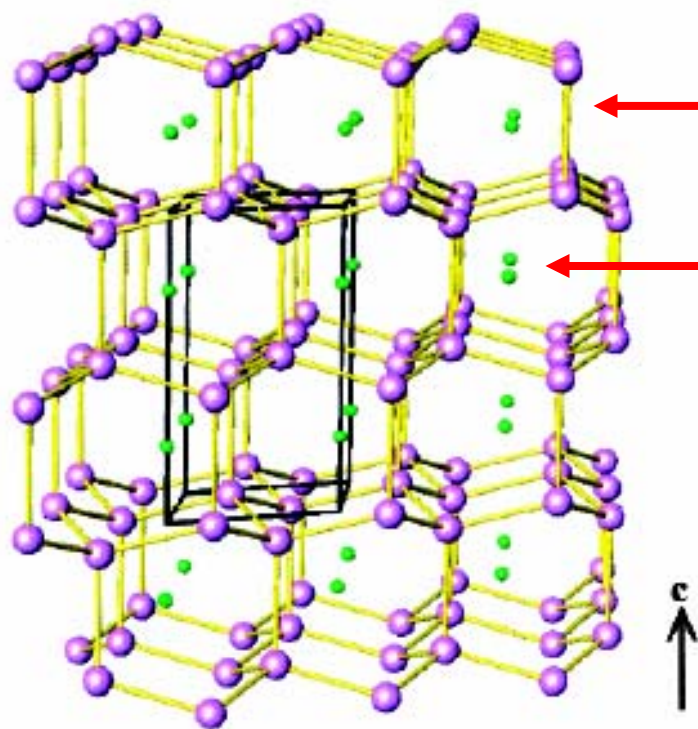
Různé typy chemické vazby v jedné sloučenině



Různé typy chemické vazby v jedné sloučenině



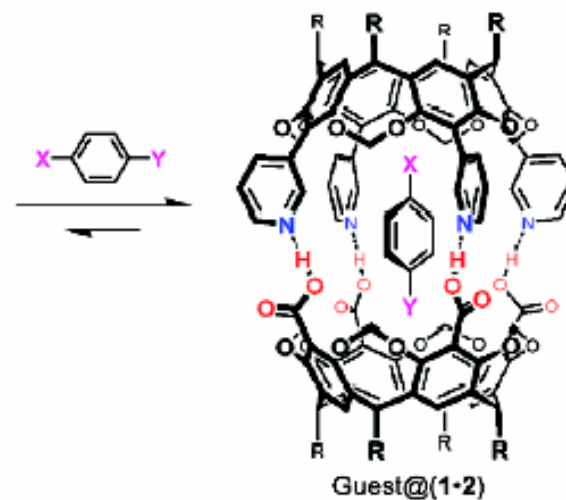
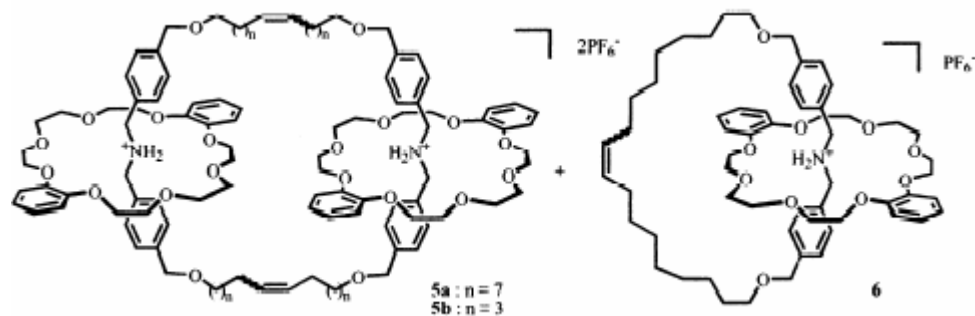
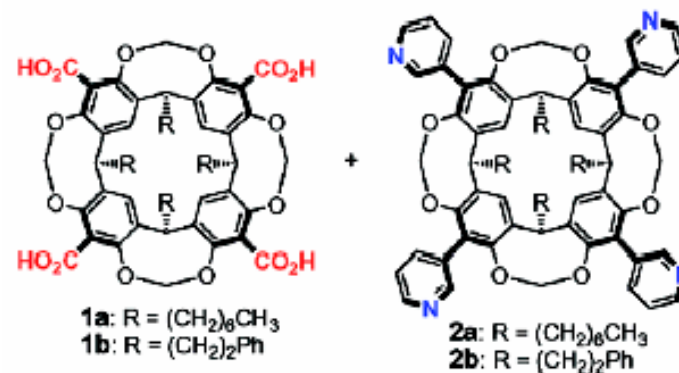
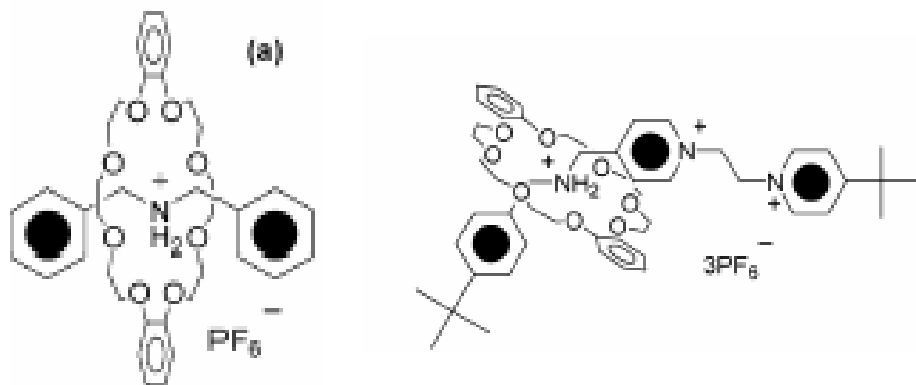
Různé typy chemické vazby v jedné sloučenině



Kovalentní mezi Tl-Tl

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

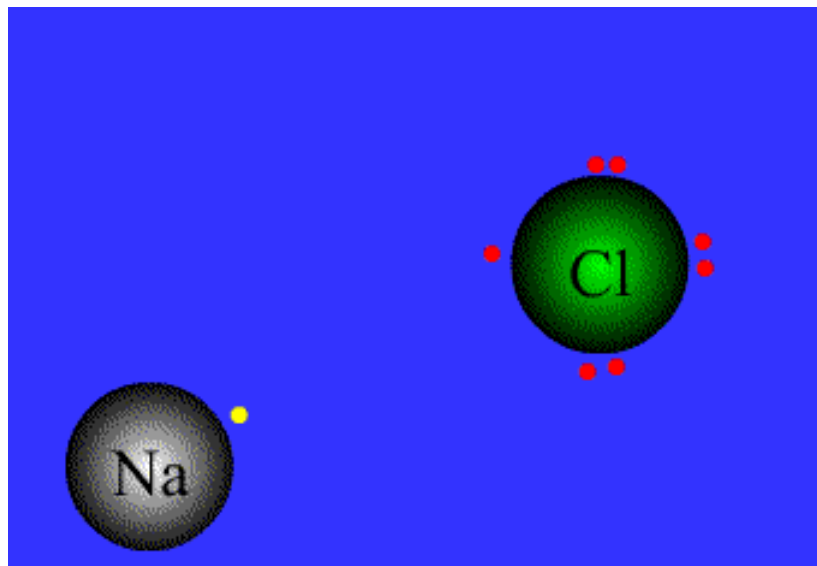
Topologická vazba: rotaxeny, katenany, karcerandy



Iontová vazba



$$\Delta H_f^0 = -410.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

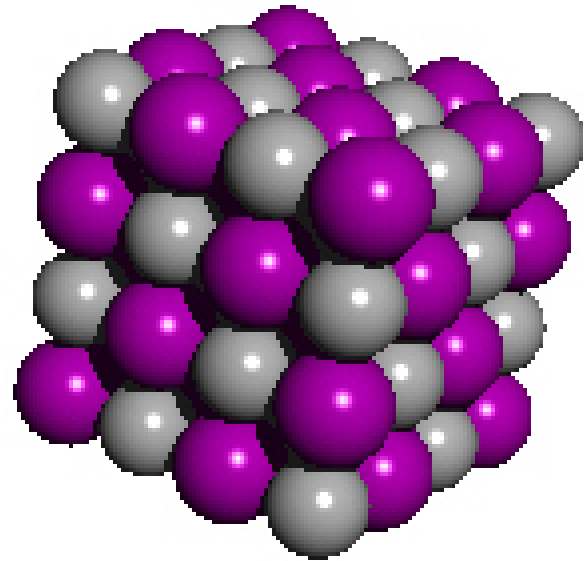


NaCl - iontová sloučenina

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]

Z = náboje iontů
r = vzdálenost iontů

Coulombovské přitažlivé a dopudivé síly mezi 1 molem 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

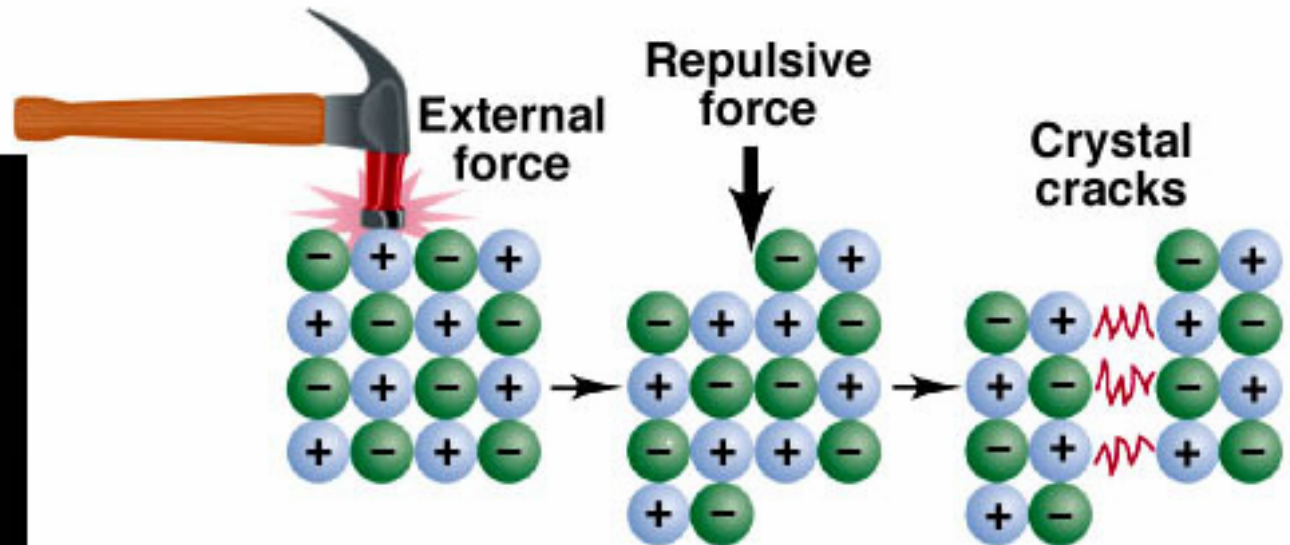
$$L = N_A M \frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \approx k \frac{Z_+ Z_-}{r}$$

Mřížkové energie a fyzikální vlastnosti

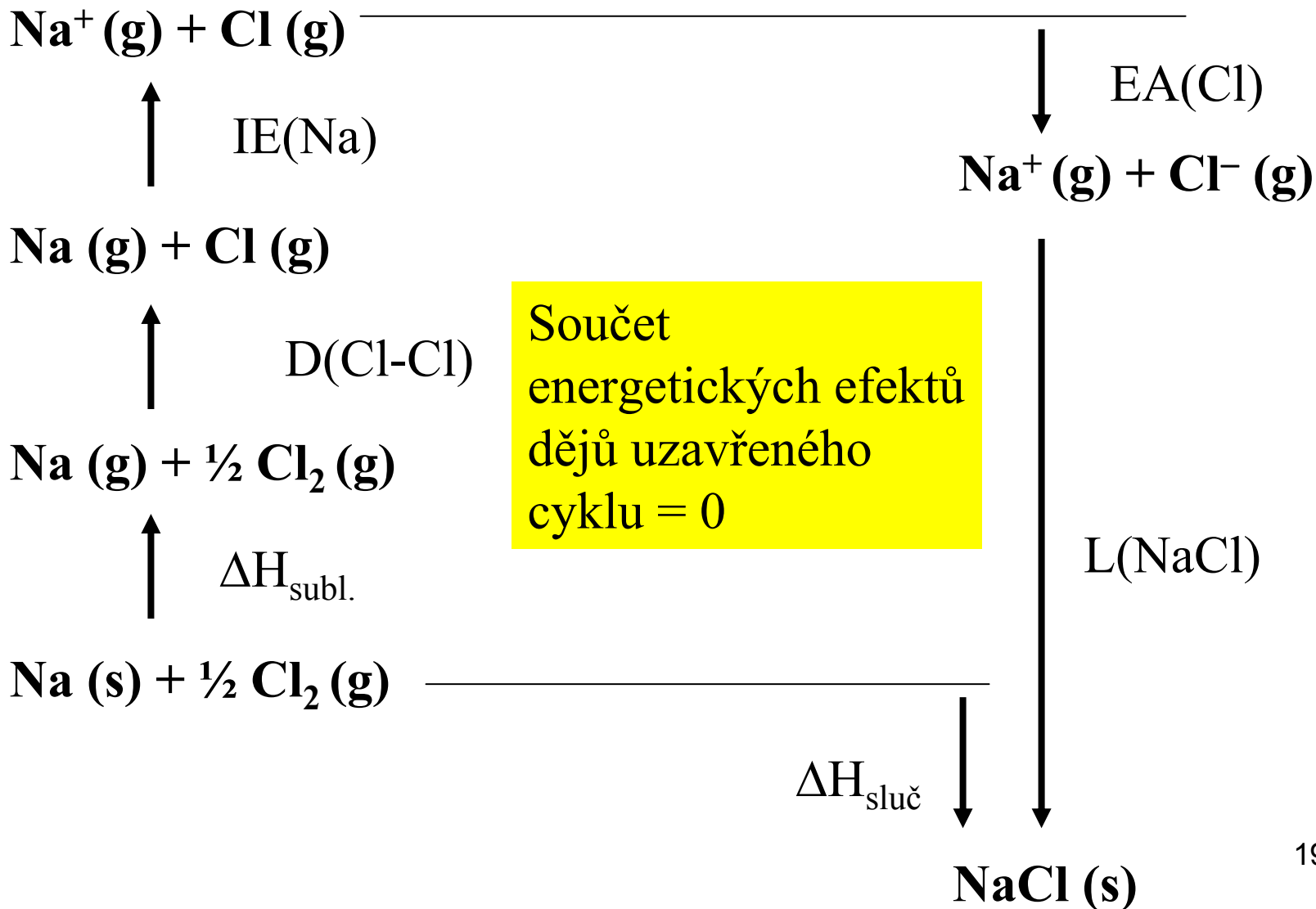
	L [kJ mol ⁻¹]	T _t [°C]		L [kJ mol ⁻¹]	T _t [°C]
NaF	913	996	KF	808	857
NaCl	778	801	KCl	703	770
NaBr	737	747	KBr	674	742
NaI	695	660	KI	636	682

	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	-	-

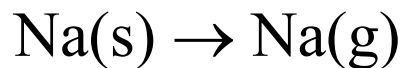
Mechanické vlastnosti iontových sloučenin



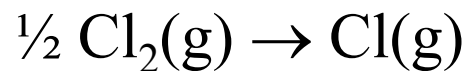
Born – Haberův cyklus



Born – Haberův cyklus



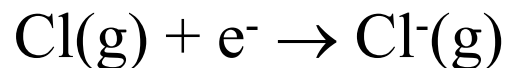
$$\Delta H_{\text{subl.}} = 107.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$



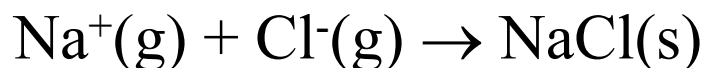
$$\frac{1}{2} D(\text{Cl-Cl}) = 122 \text{ kJ mol}^{-1}$$



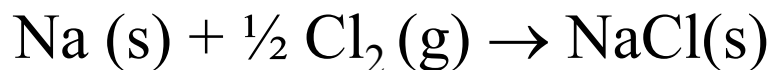
$$\text{IE}(\text{Na}) = 496 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\text{EA}(\text{Cl}) = -349 \text{ kJ mol}^{-1}$$



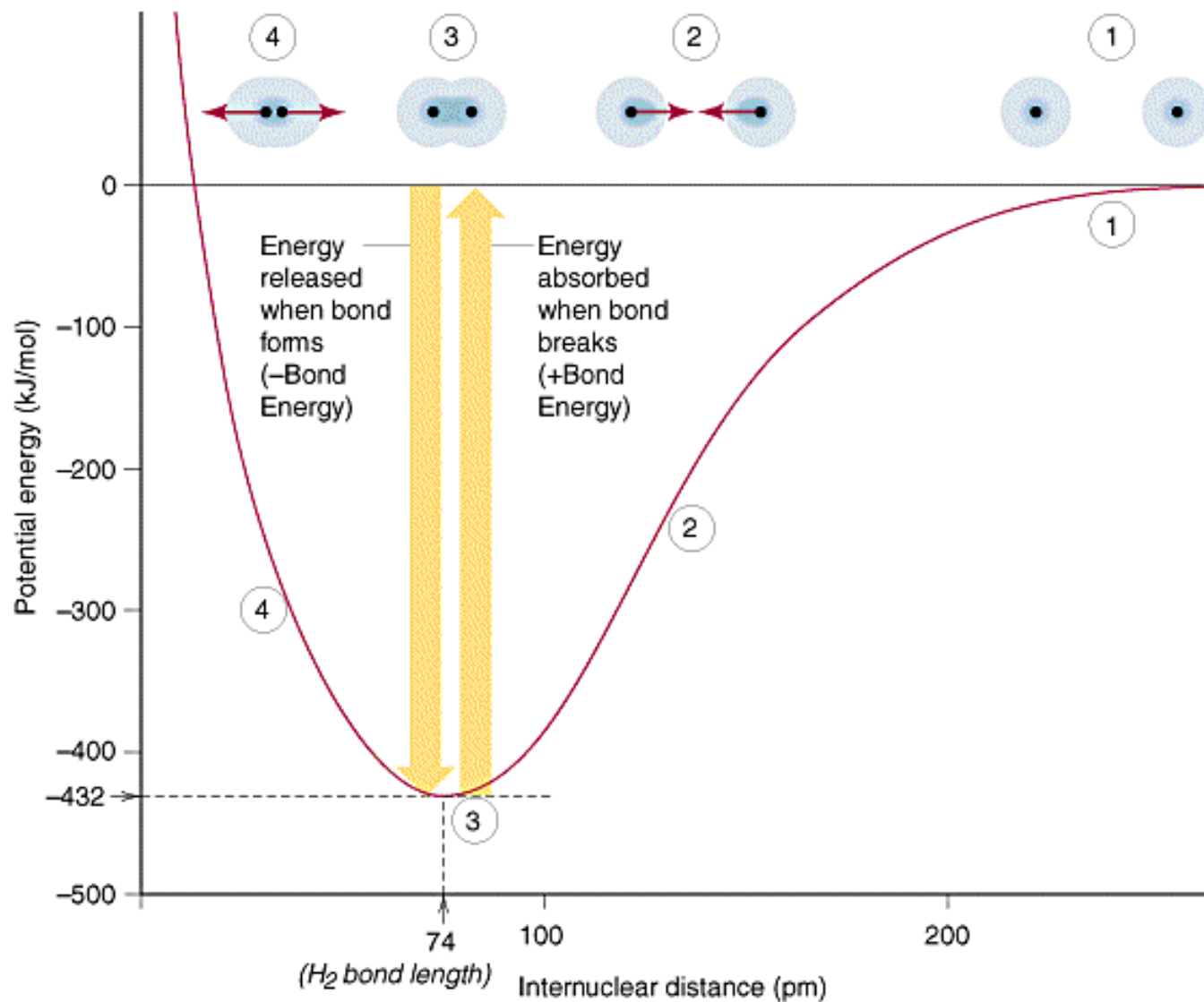
$$L(\text{NaCl}) = -778 \text{ kJ mol}^{-1}$$

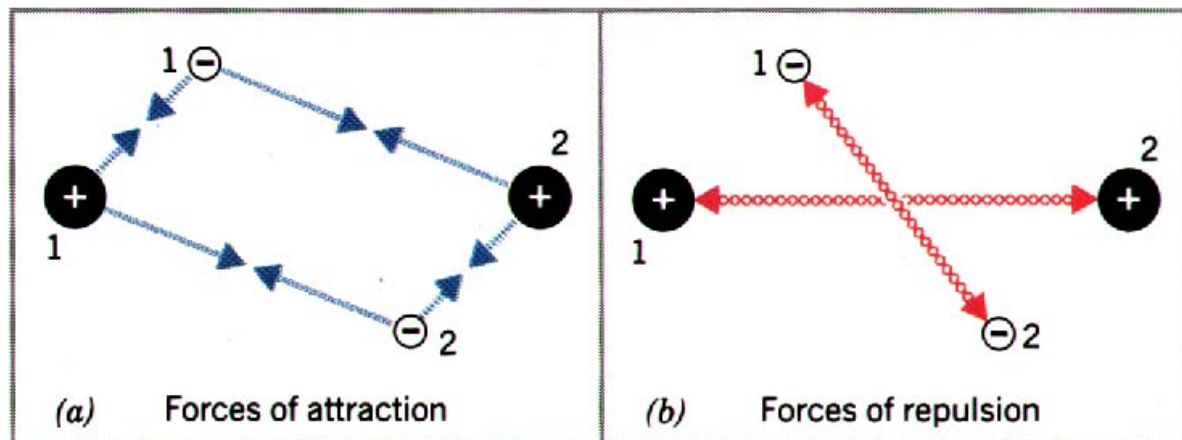
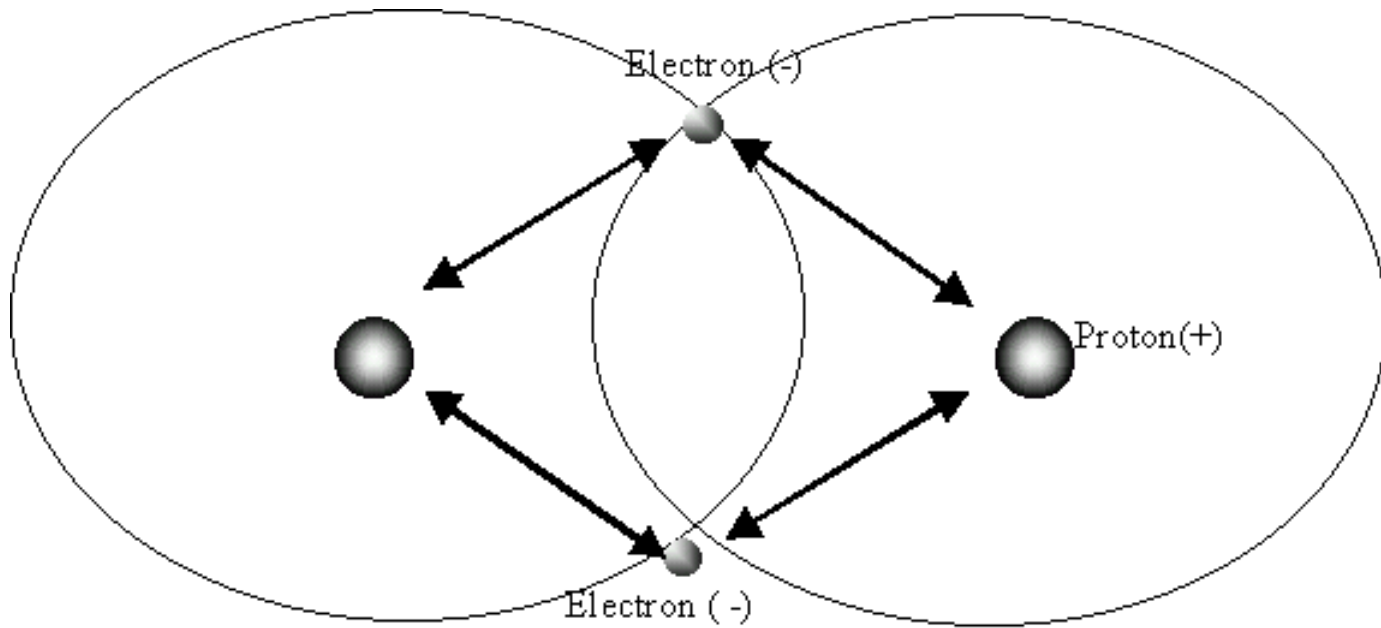


$$\Delta H_{\text{sluč}} = -401.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Kovalentní vazba












Oktetové pravidlo


Li  *Helium* 


Be Mg  *And this may be basis of Na row*

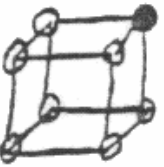
B Al 

C Si  *Probably some kernel inside the atom thus* 

N P 

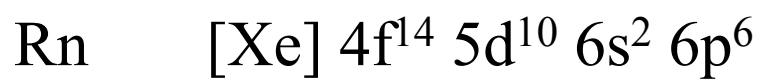
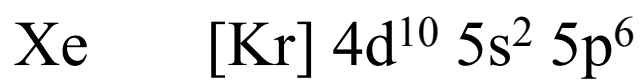
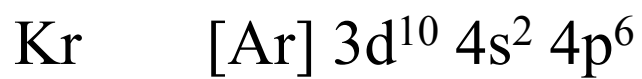
O S 

F Cl 

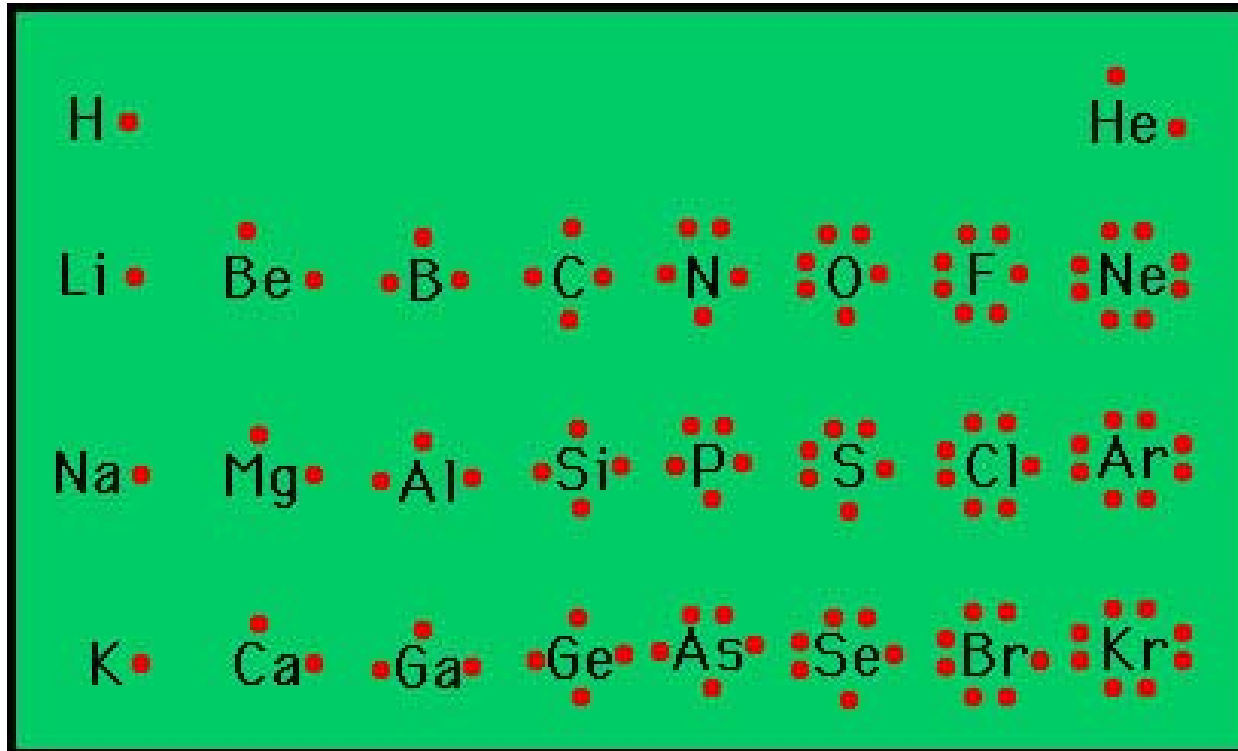
Na Ar 

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

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.

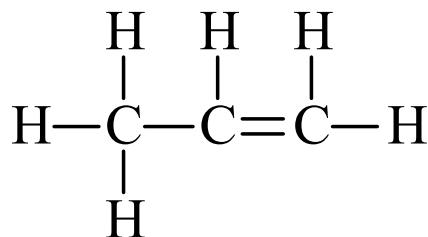
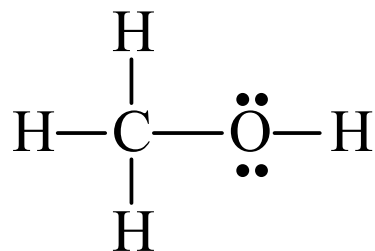
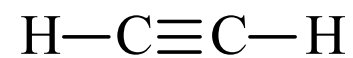
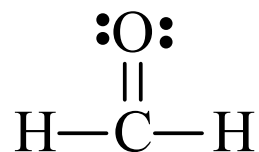
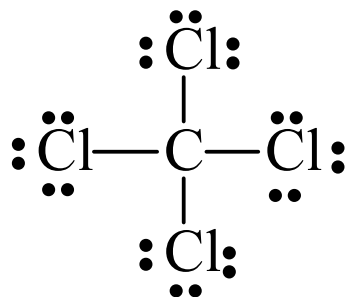
Nesdílené elektrony rozmísti jako volné elektronové páry.

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.

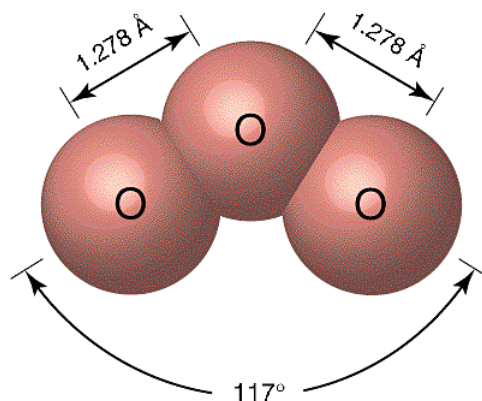
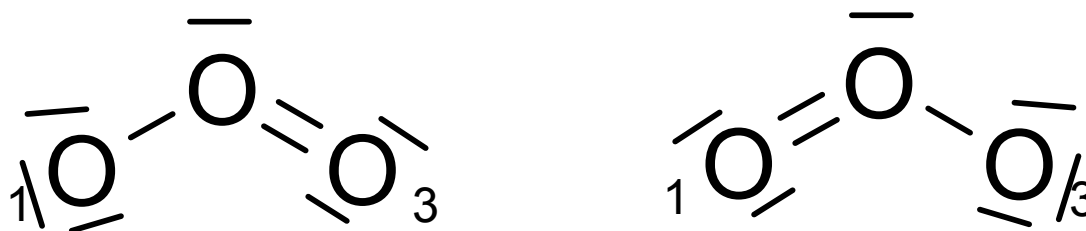
Lewisovy struktury



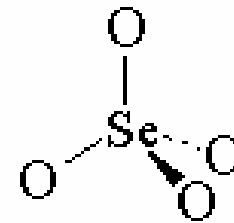
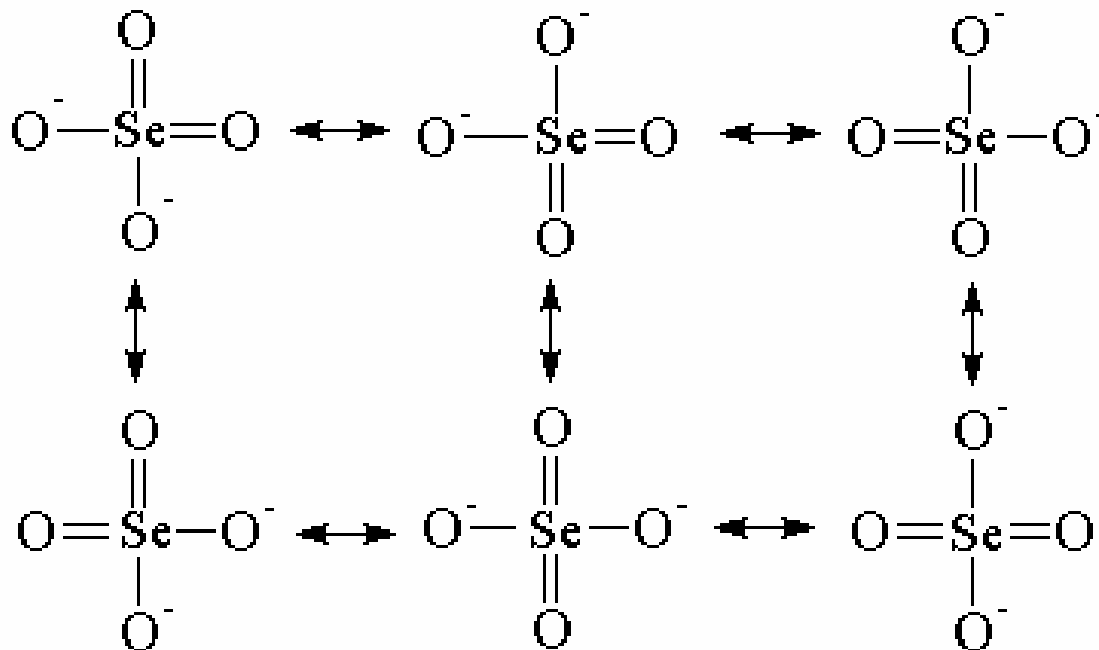
Rezonanční struktury

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



řád vazby = 1,5
náboj na O = -0,5

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.

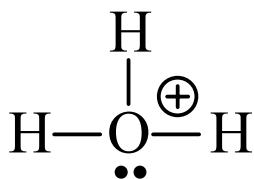
Formální náboj = rozdíl mezi počtem valenčních elektronů na volném atomu a valenčními elektrony přiřazenými atomu v molekule: volné páry patří celé danému atomu, vazebné páry jsou rozděleny mezi partnery.

Atomy se snaží dosáhnout minimálního formálního náboje, nejlépe 0.

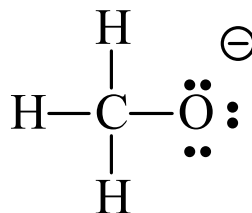
Negativní formální náboj je umístěn na **nejelektronegativnějším** atomu.

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^-

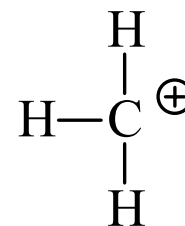


$$\text{O}: 6 - 5 = +1$$

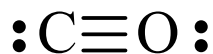


$$\text{C}: 4 - 4 = 0$$

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

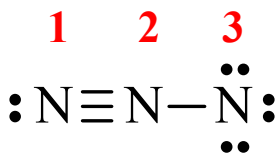


$$\text{C}: 4 - 3 = +1$$



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

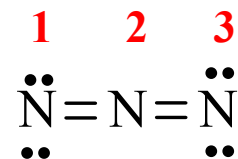
$$\text{O}: 6 - 5 = +1$$



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

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

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

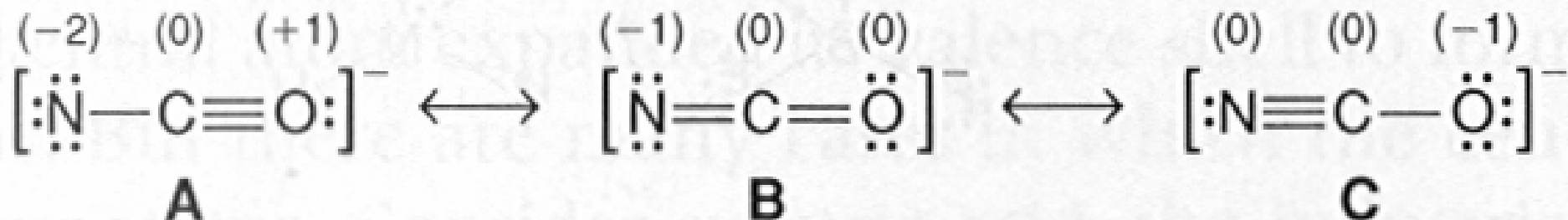


$$\text{N}_1: 5 - 6 = -1$$

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

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

Formální náboj

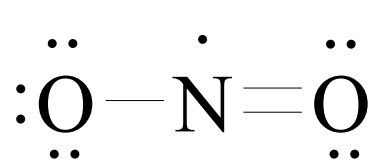
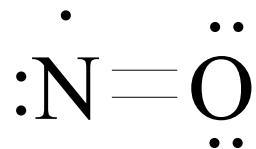


velké hodnoty
formálního náboje

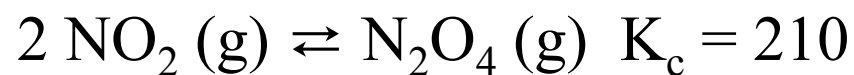
záporný náboj na méně
elektronegativním prvku

nejlepší vzorec

Molekuly s nepárovými elektrony



Dimerizace NO_2



O_2 paramagnetická molekula = má nepárové elektrony

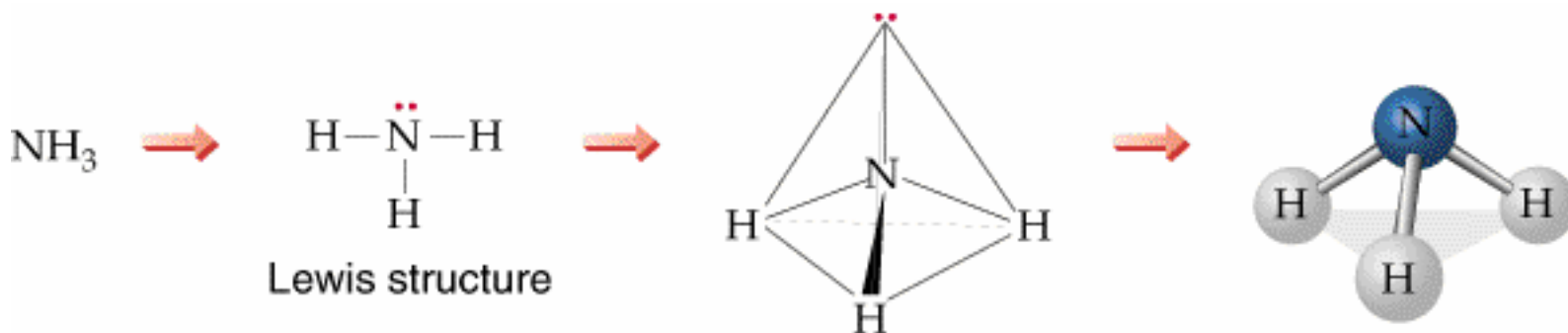
= Lewisovy struktury nevystihují
realitu zcela dokonale

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

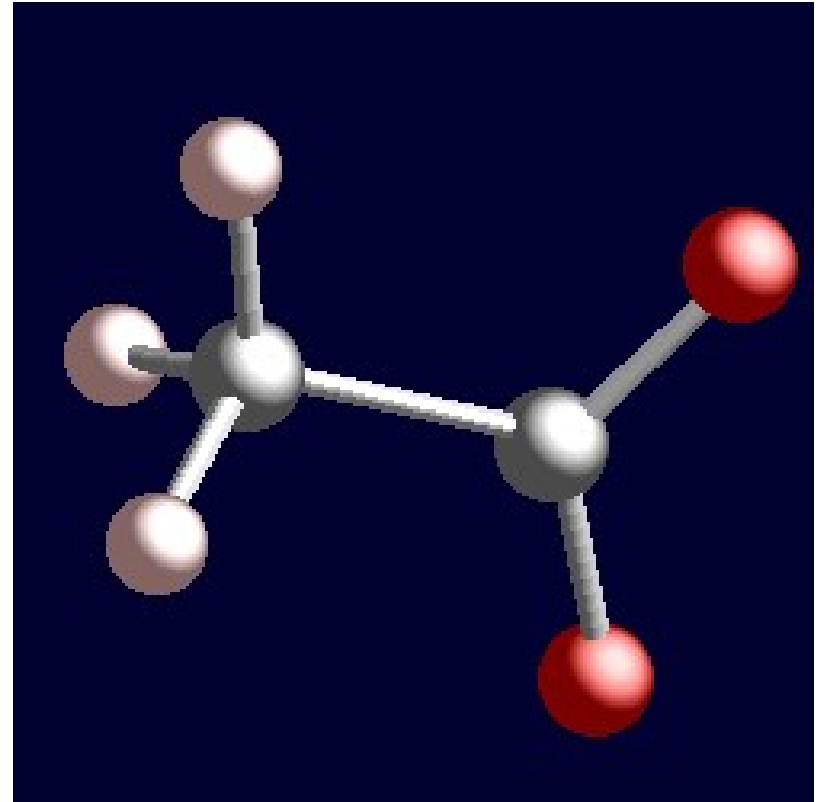
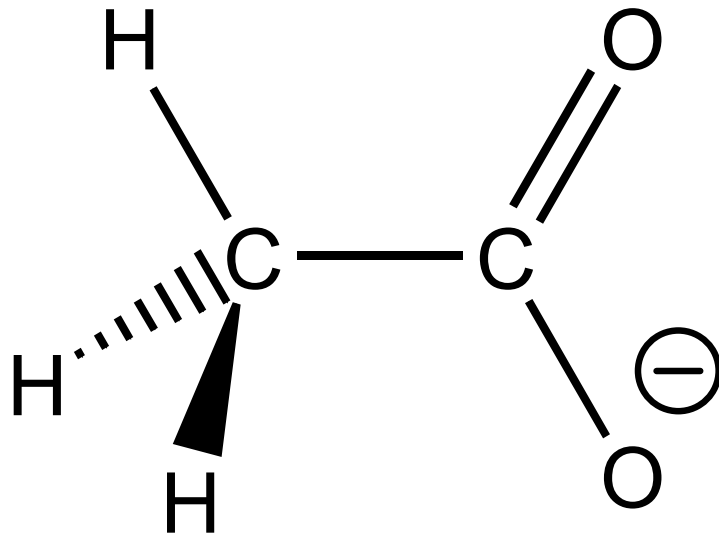
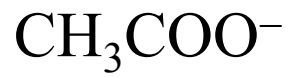
ligandy = jiné atomy nebo skupiny

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

Valenční elektrony uspořádány do dvojic:

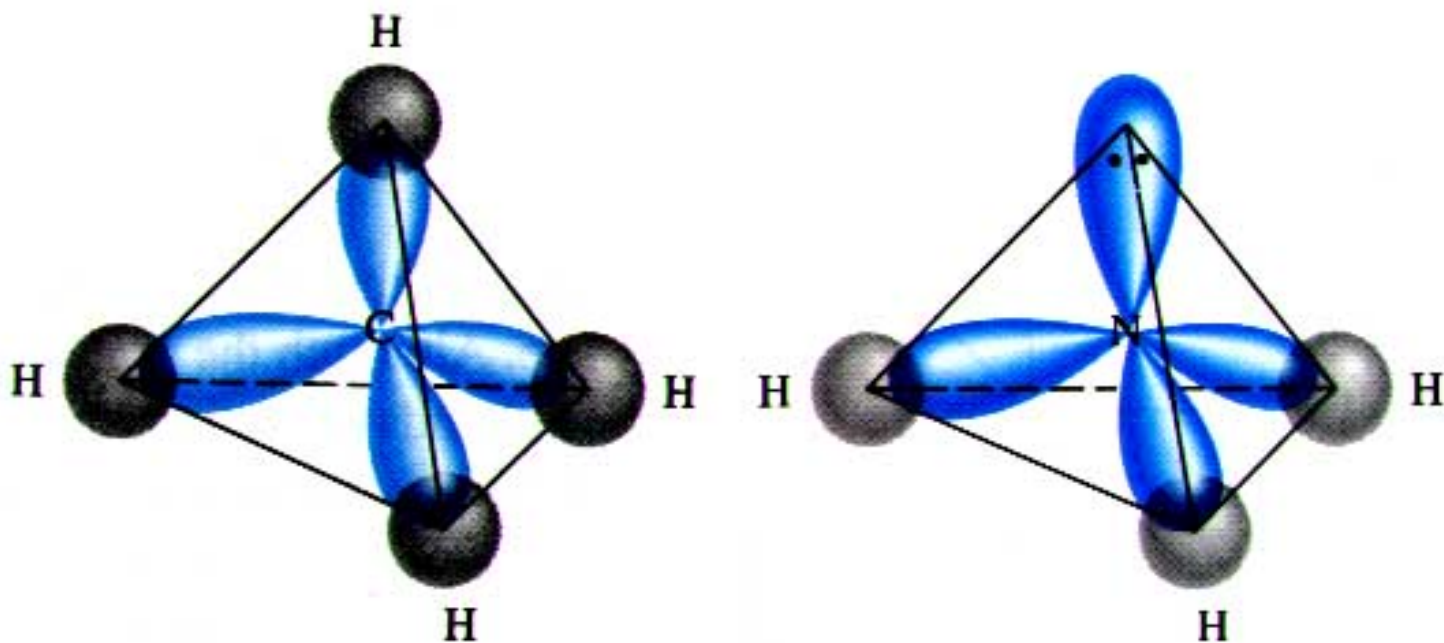
- Vazebné elektronové páry
- Volné (nevazebné) elektronové páry

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 !!)



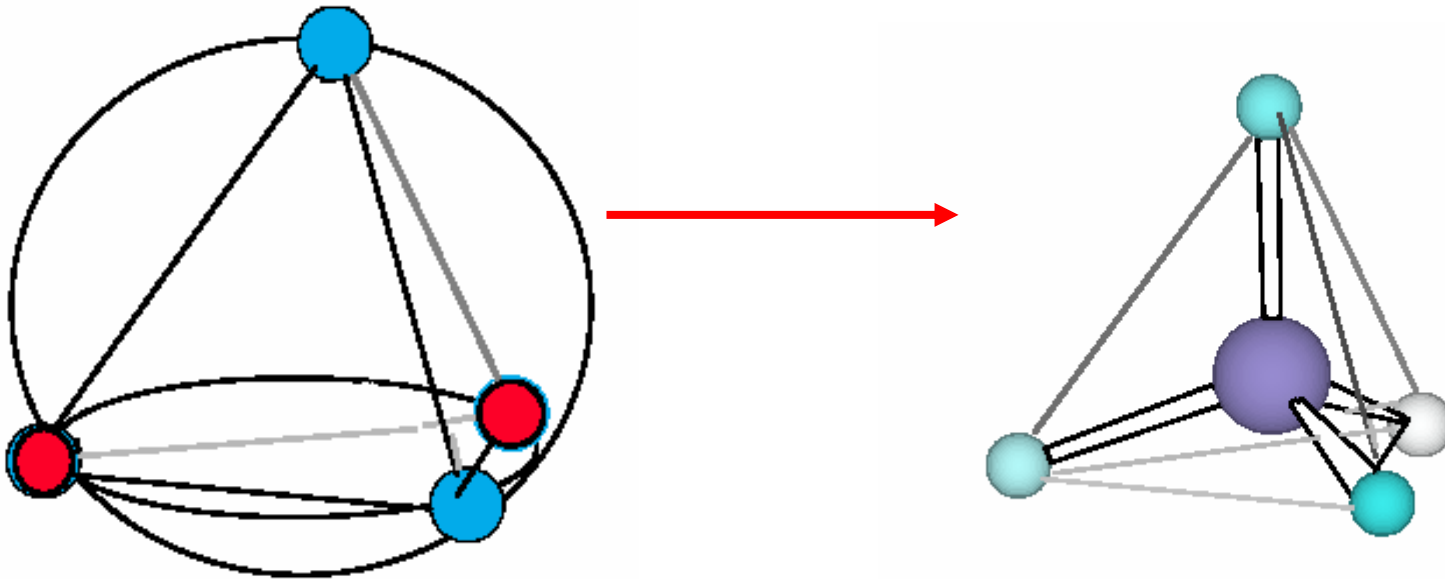
VSEPR

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 \rightarrow 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

lineární

centrální atom + 3 ligandy

rovnostranný trojúhelník

centrální atom + 4 ligandy

tetraedr

centrální atom + 5 ligandů

trigonální bipyramida nebo
čtvercová pyramida

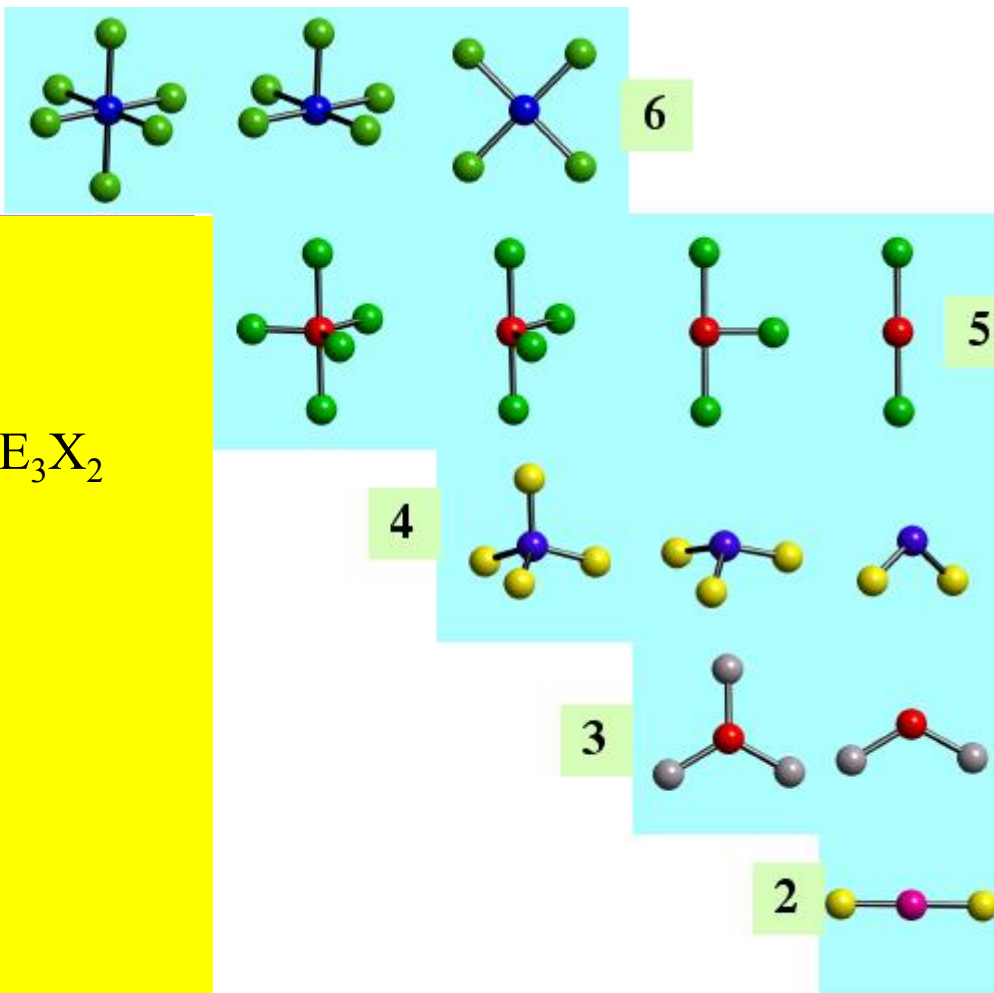
centrální atom + 6 ligandů

oktaedr

centrální atom + 7 ligandů

pentagonální bipyramida

VSEPR



VSEPR

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

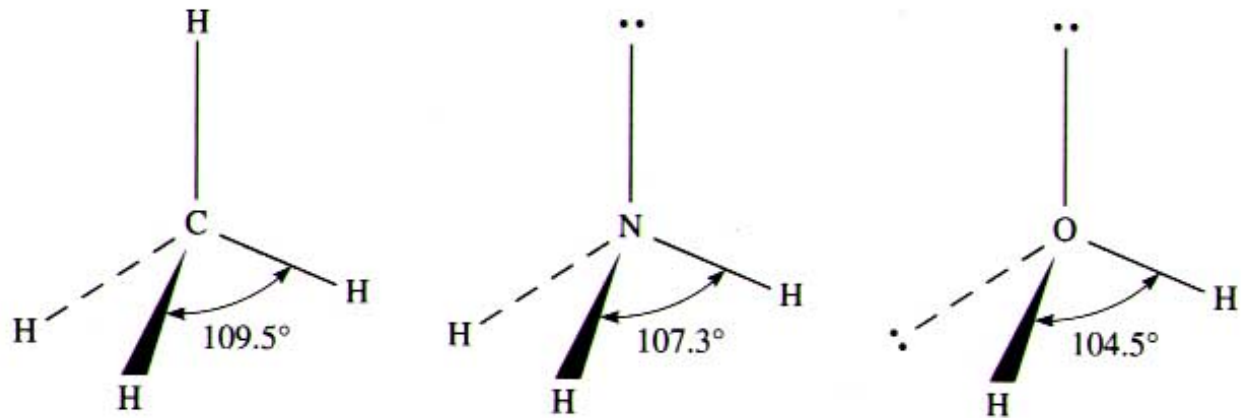
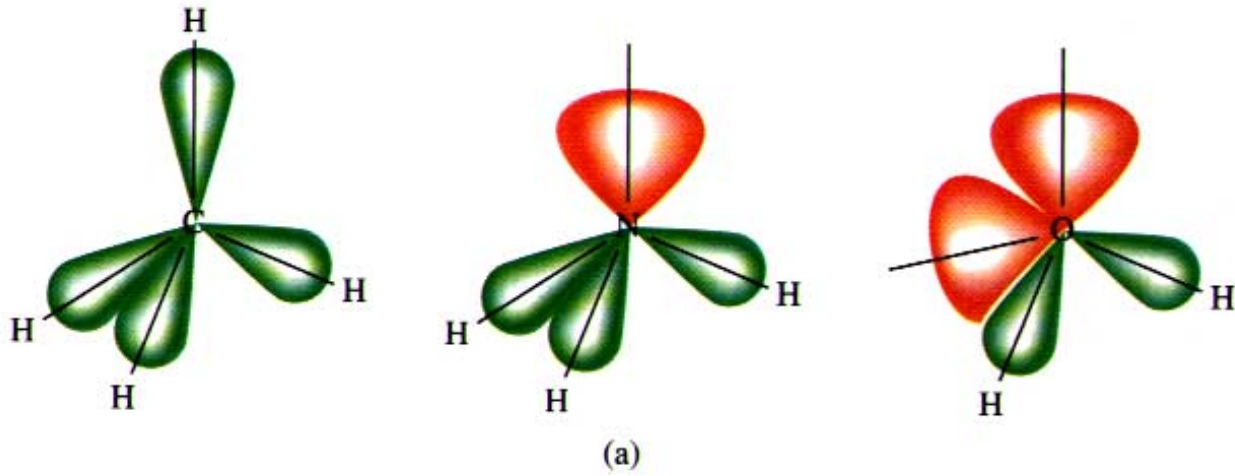
Objem obsazený vazebnými el.páry klesá v řadě :

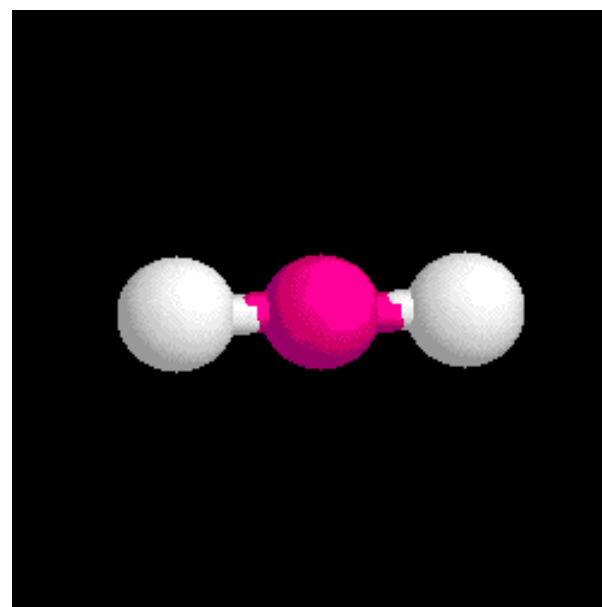
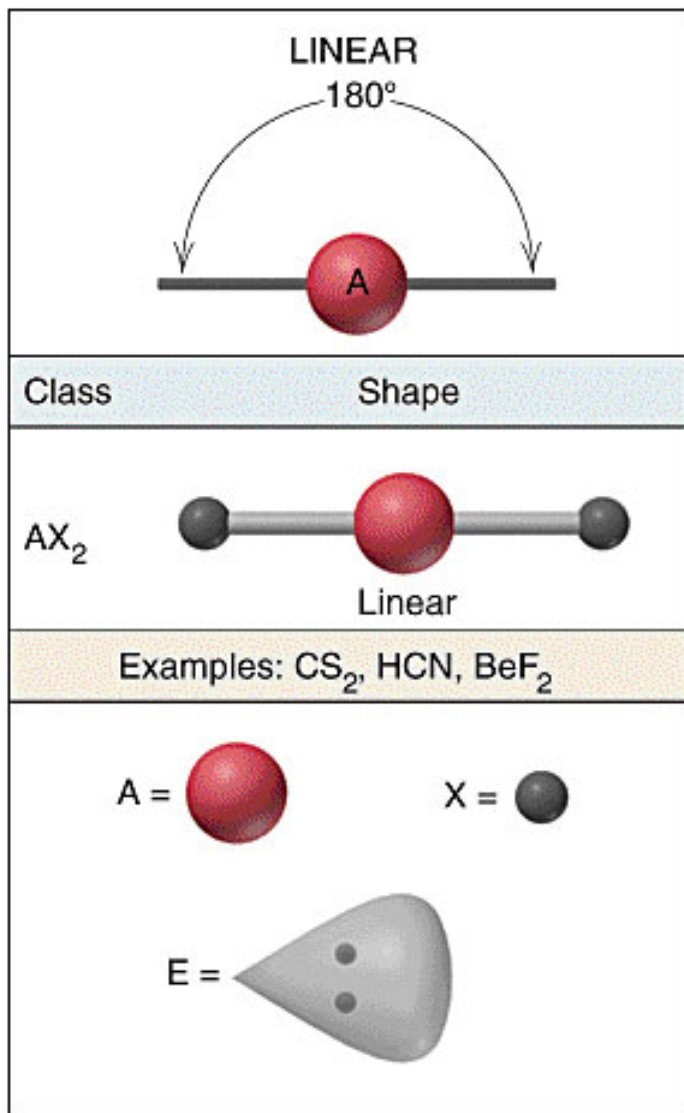
trojná vazba > dvojná vazba > jednoduchá vazba.

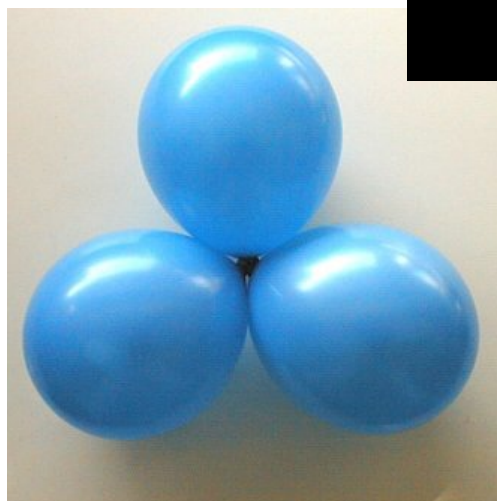
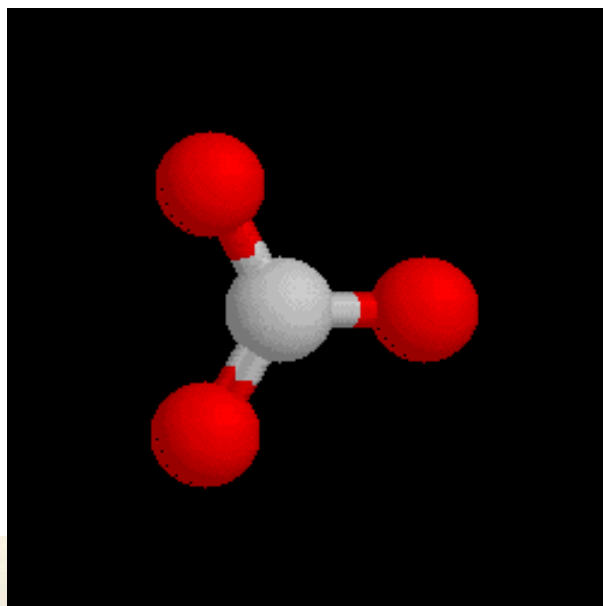
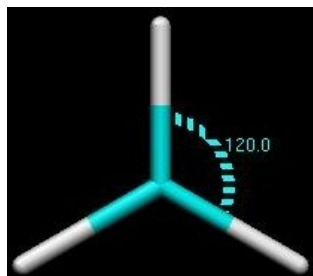
Odpuzování mezi el.páry klesá v řadě:

volný-volný > volný-vazebný > vazebný-vazebný

Změny vazebných úhlů

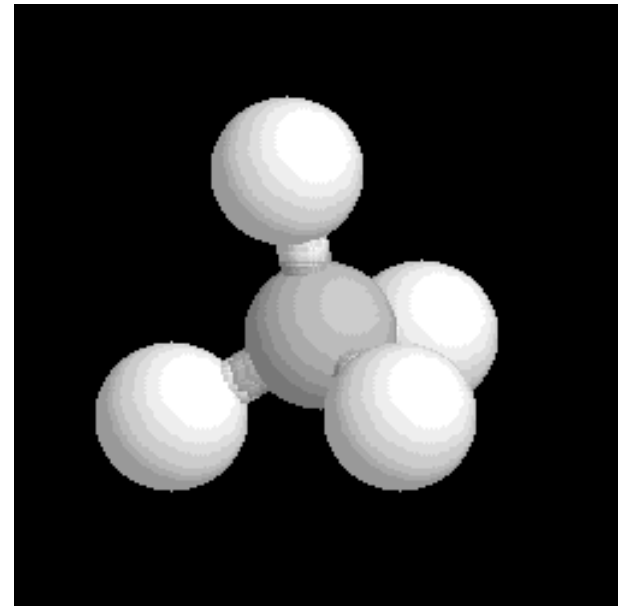
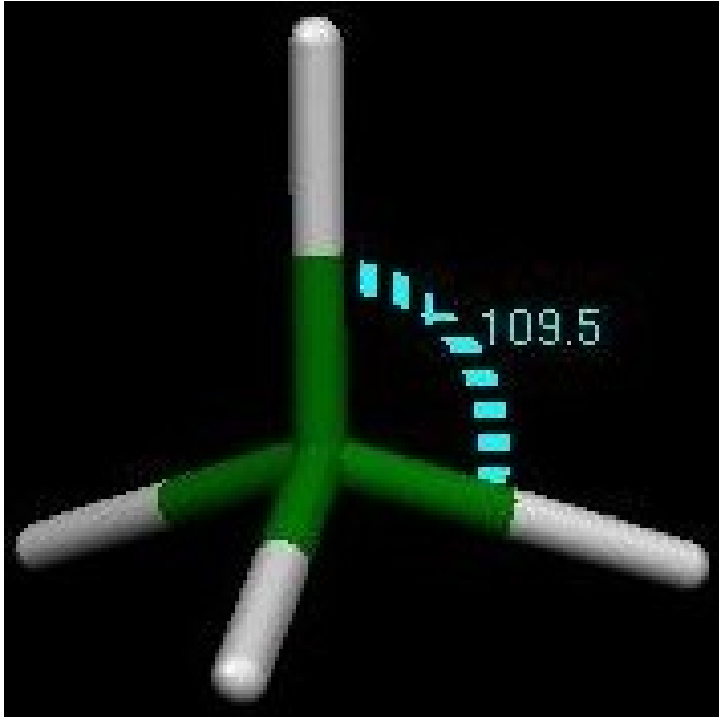






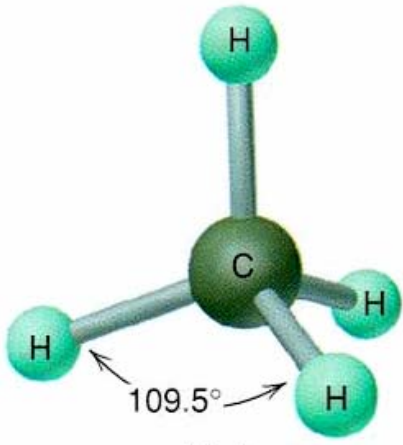
TRIGONAL PLANAR	
Class	Shape
AX_3	<p>Trigonal planar</p>
Examples: SO_3 , BF_3 , NO_3^- , CO_3^{2-}	
AX_2E	<p>Bent (V shaped)</p>
Examples: SO_2 , O_3 , $PbCl_2$, $SnBr_2$	

Tetraedrický vazebný úhel

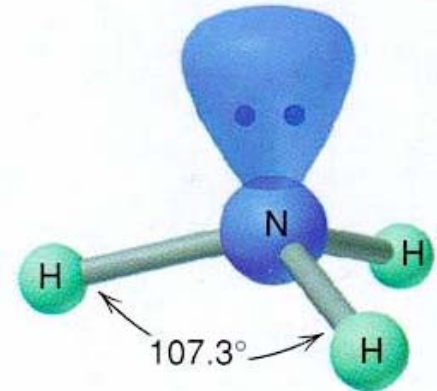


Tetraedrický vazebný úhel = 109.5°

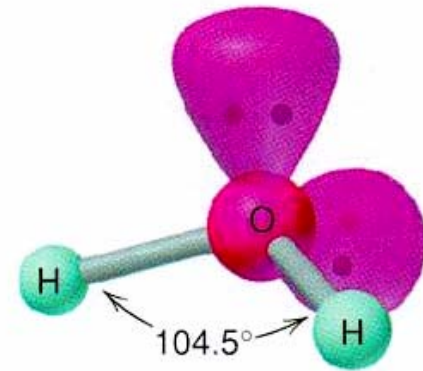
Deformace vazebných úhlů



Tetraedr



Trojboká pyramida



Lomená

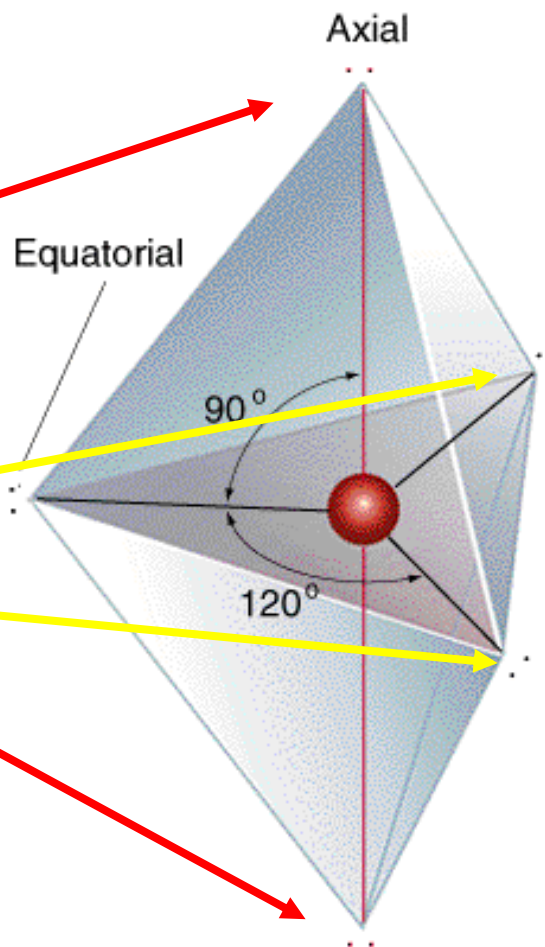
Trigonální bipyramida

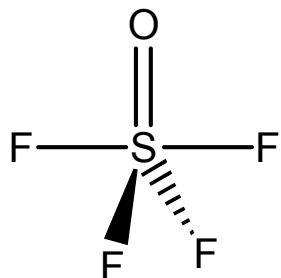
TBP má dva různé typy vrcholů =
dva chemicky odlišné typy
substituentů, pozic

Dvě axiální

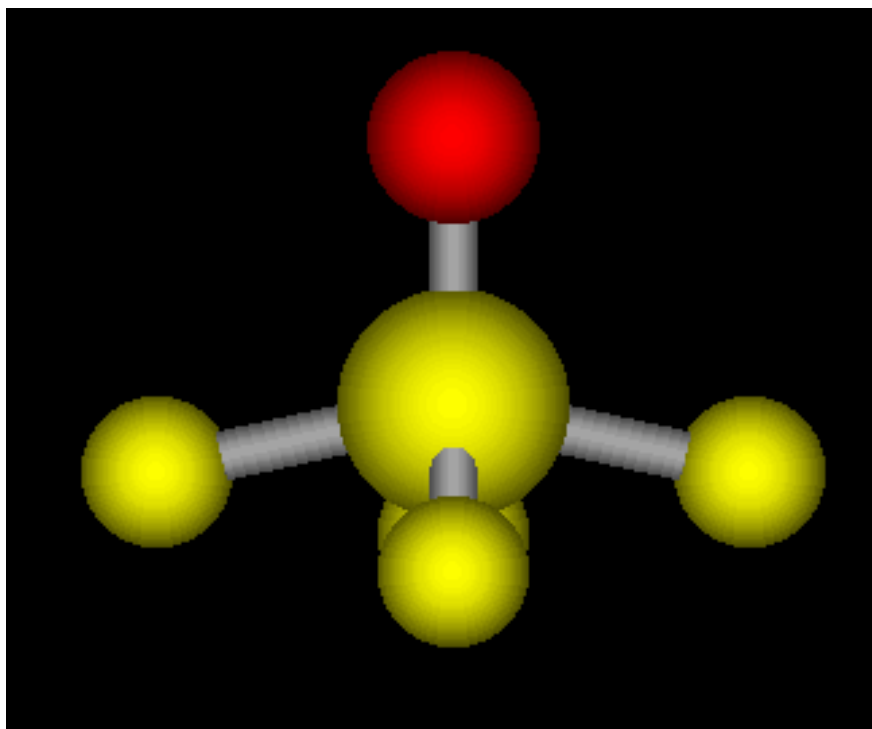
Tři ekvatoriální

Volné elektronové páry a
násobné vazby obsazují vždy
ekvatoriální polohy

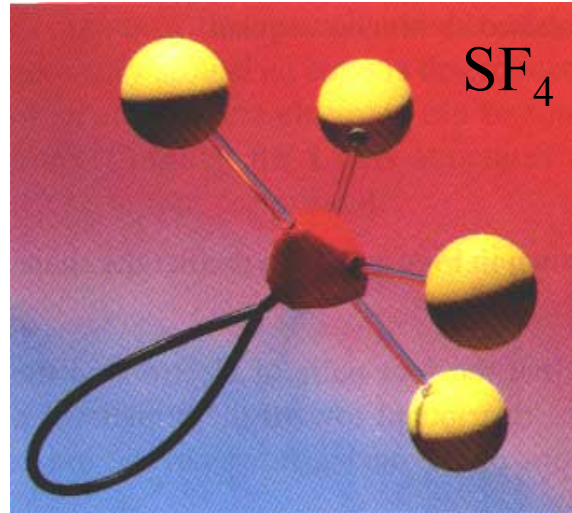
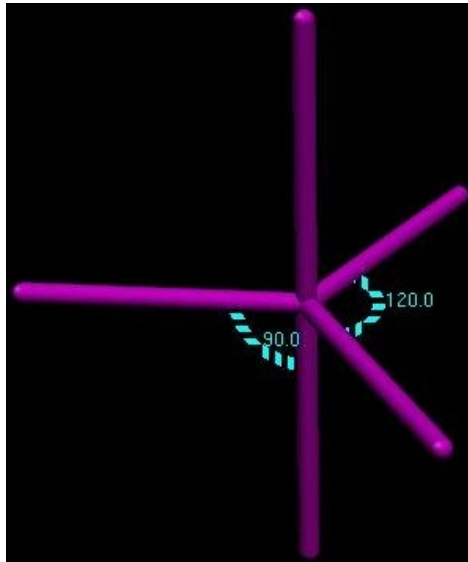




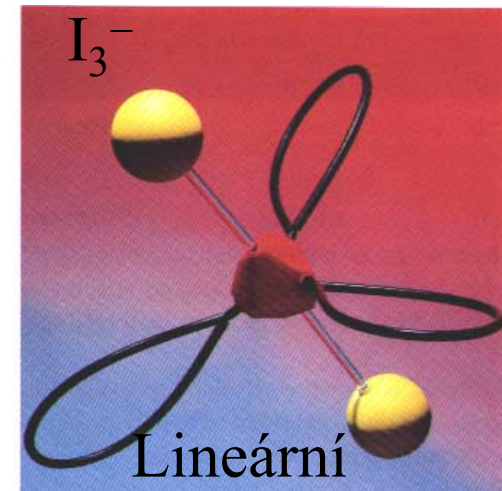
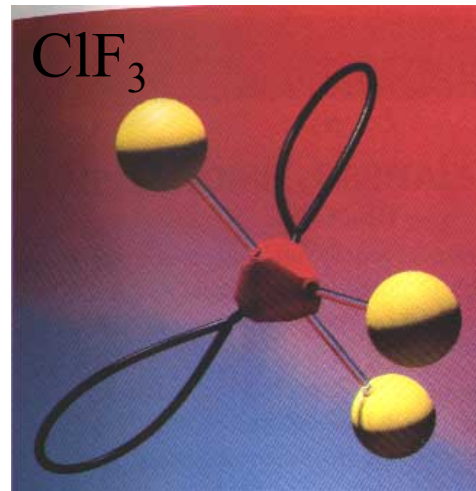
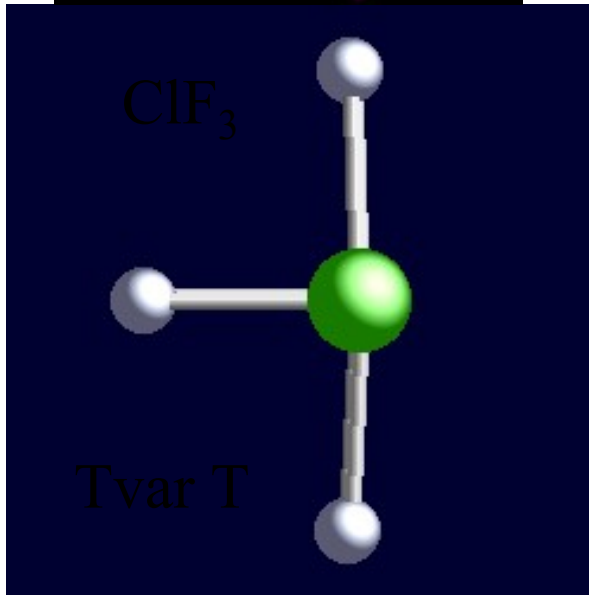
Volné elektronové páry a násobné vazby obsazují vždy ekvatoriální polohy



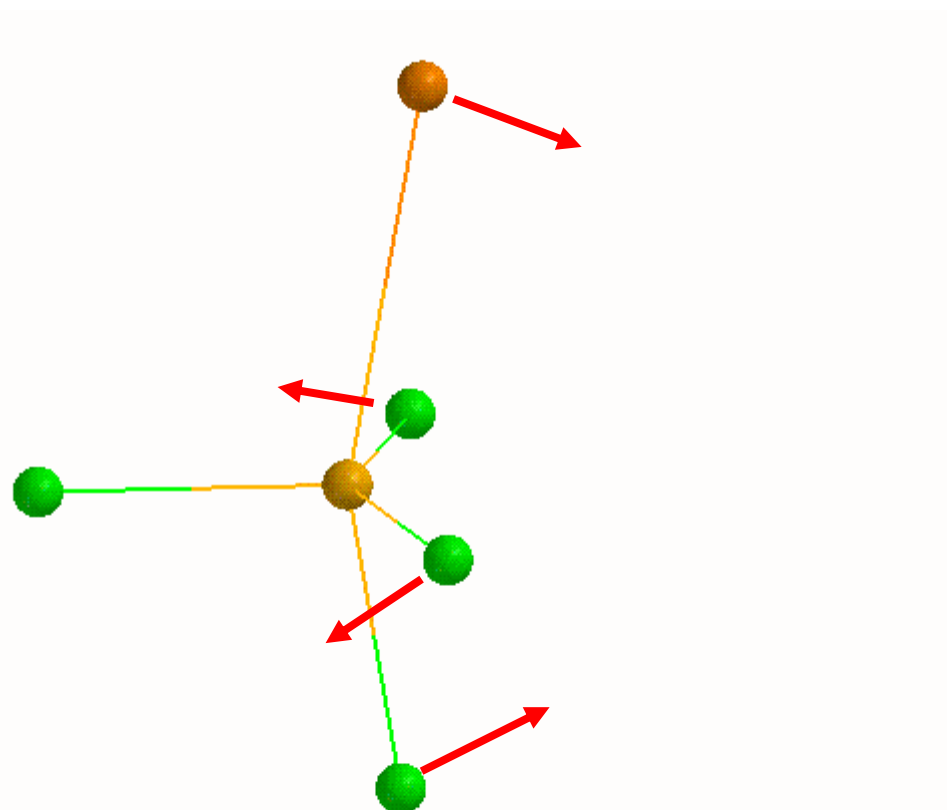
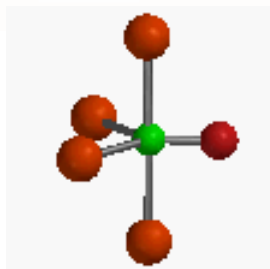
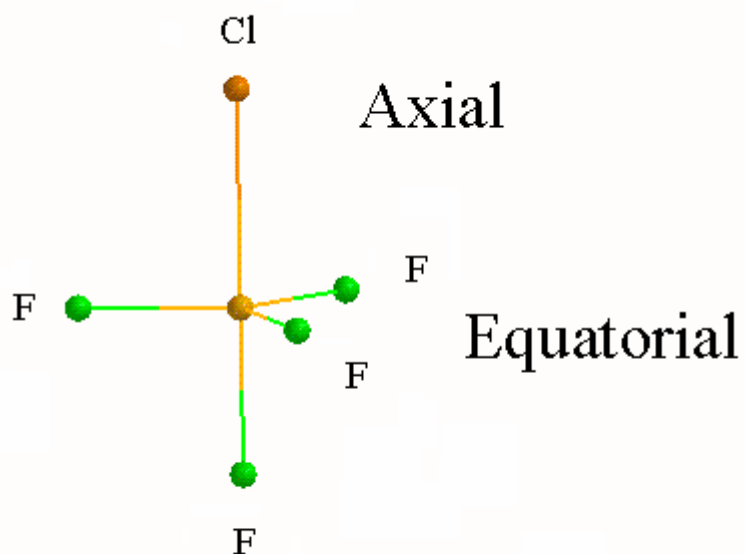
Trigonální bipyramida



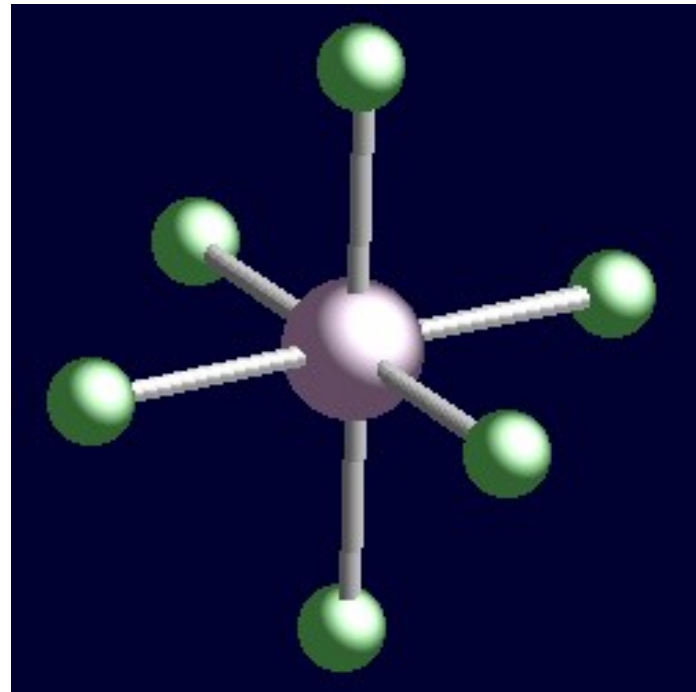
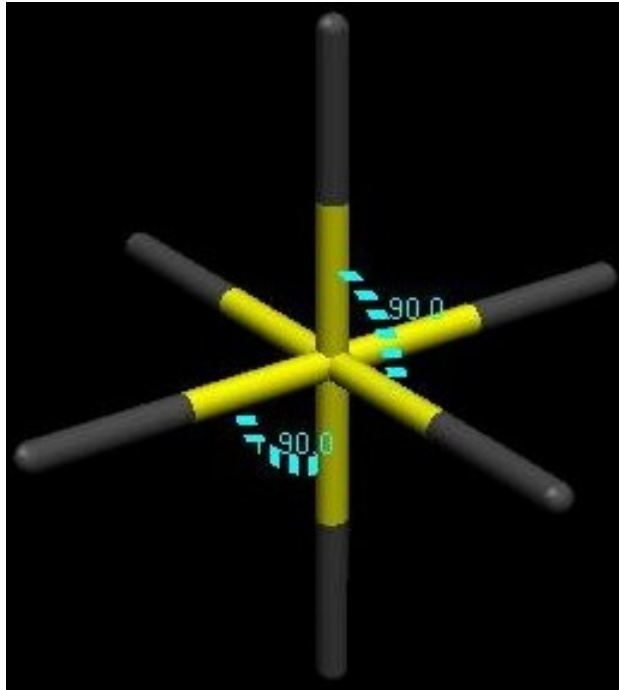
Výsledný název tvaru molekuly určuje poloha jader, neuvažujeme volné elektronové páry



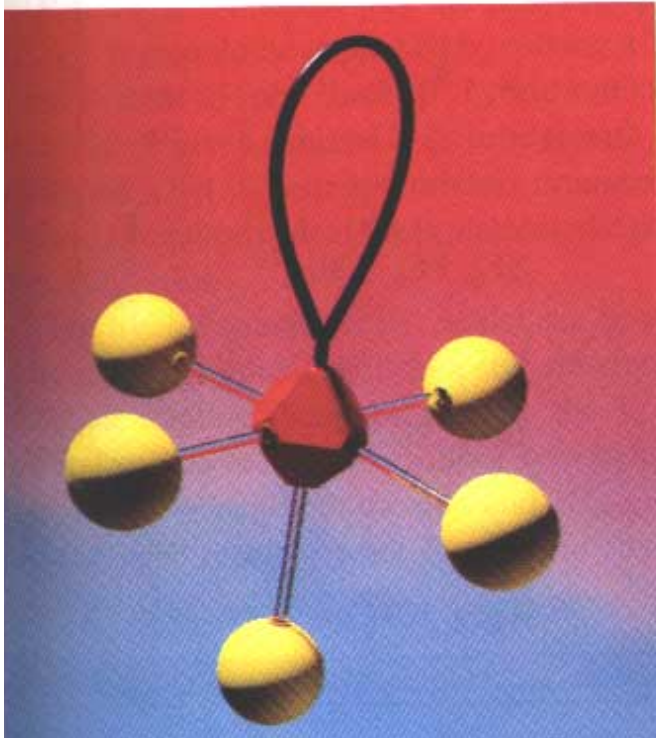
Trigonální bipyramida (TBP) a čtvercová pyramida (SP)



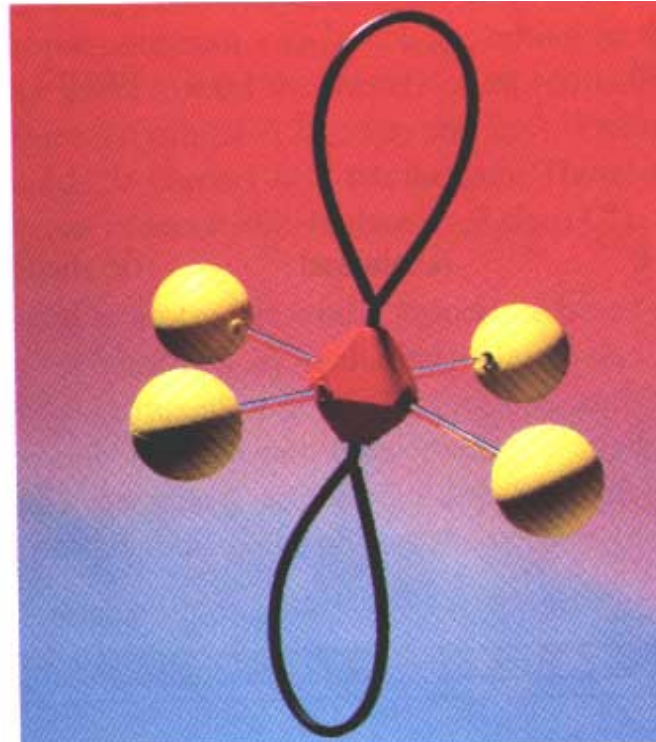
Oktaedr



Oktaedr



Čtvercová pyramida



Čtverec

Překryv orbitalů

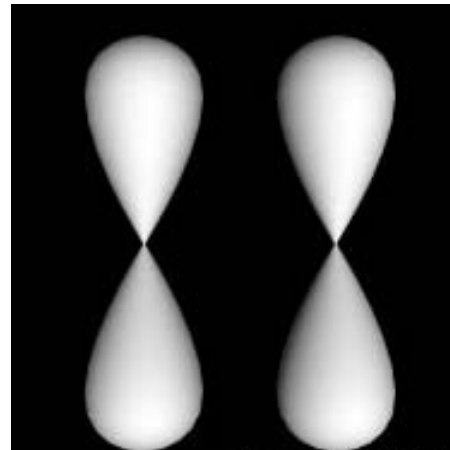
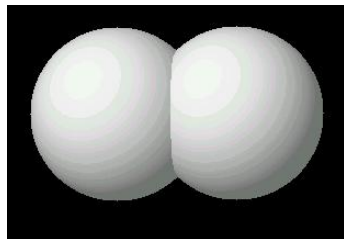
Vznik vazby překryvem orbitalů na dvou různých atomech A, B
Obsazeno dvojicí elektronů

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

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

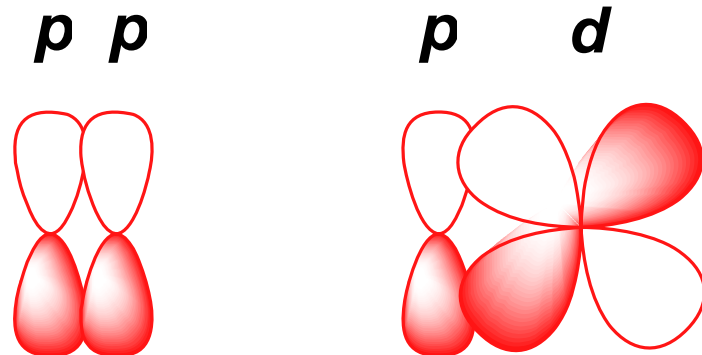
Spojnicí jader obvykle značíme jako osu z



Pi vazba, π

Elektronová hustota lokalizována mimo spojnici jader

Jedna uzlová rovina

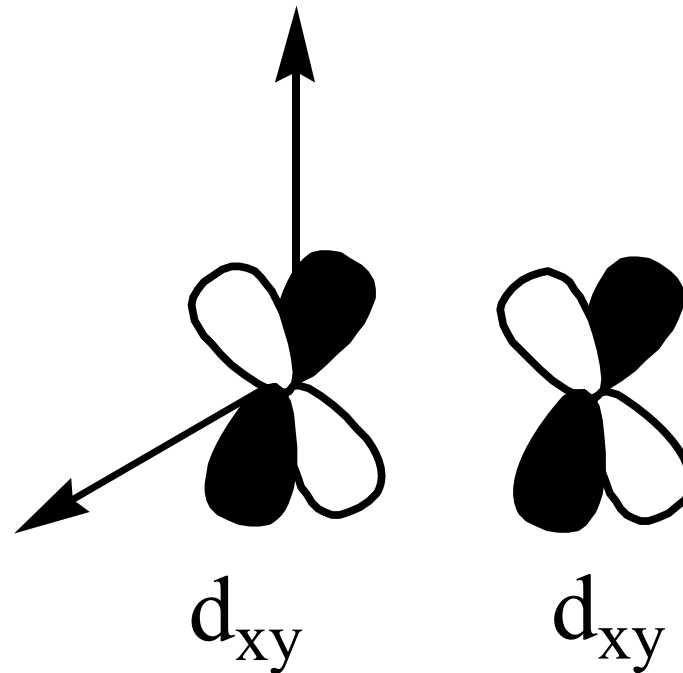


Typy překryvu orbitalů

Delta vazba, δ

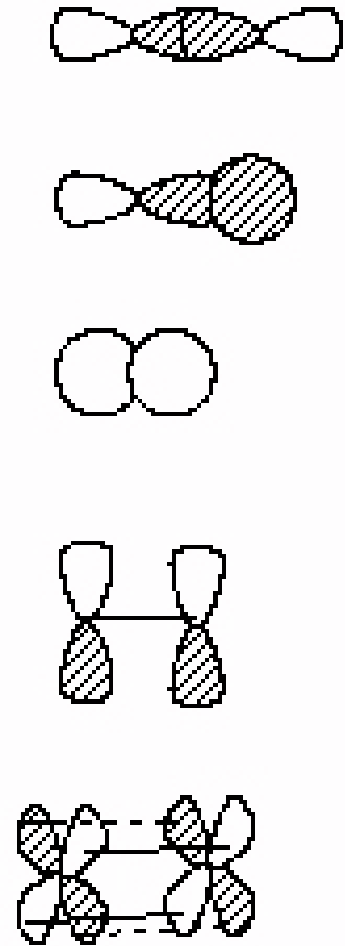
Elektronová hustota lokalizována mimo spojnici jader

Dvě uzlové roviny

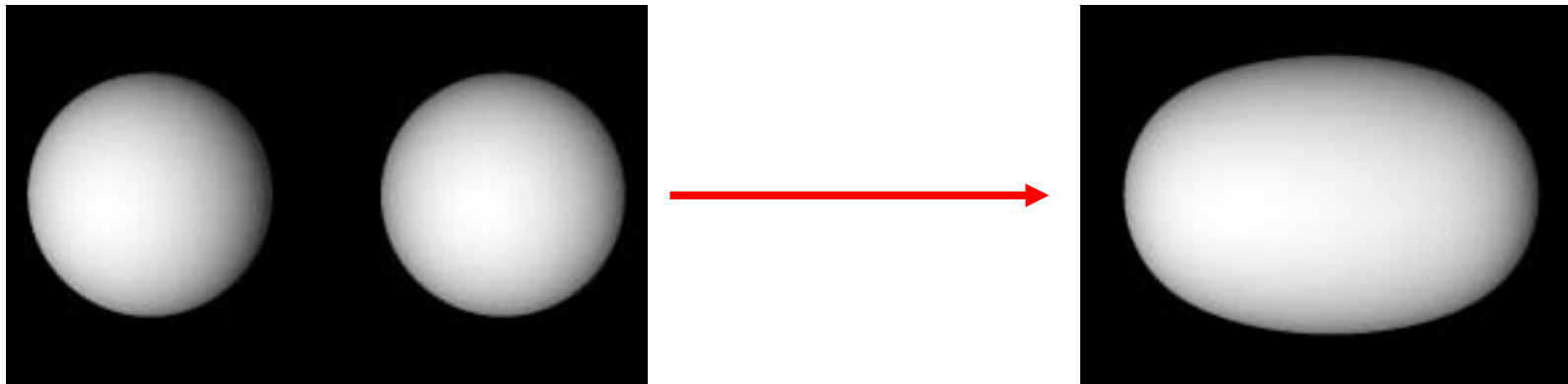


Typy překryvu orbitalů

Překryv klesá
slabší vazba



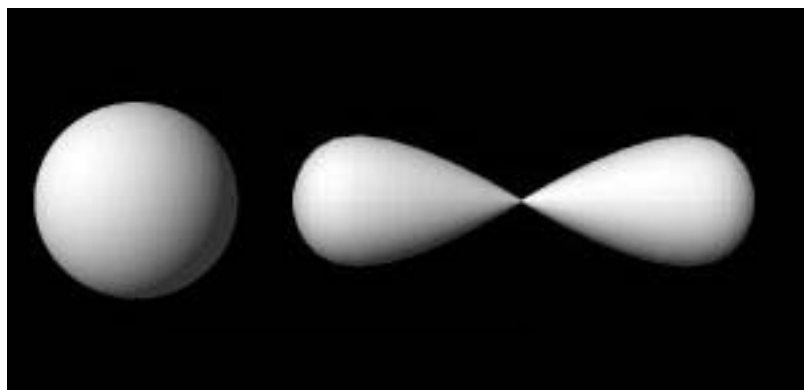
Sigma vazba, σ_{ss}



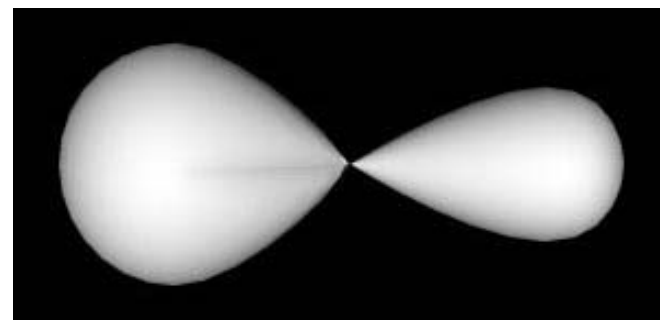
σ_{ss}

Elektronová hustota lokalizována na spojnici jader

Sigma vazba, σ_{sp}

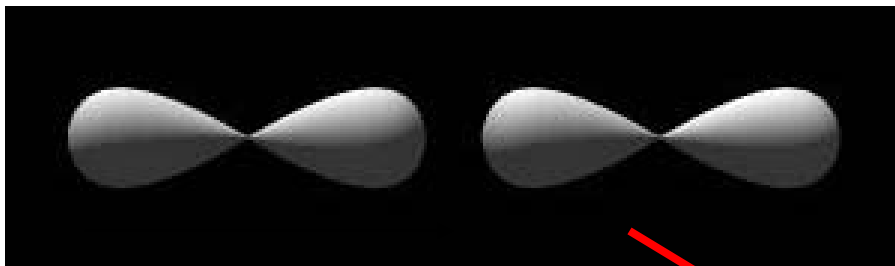


Z

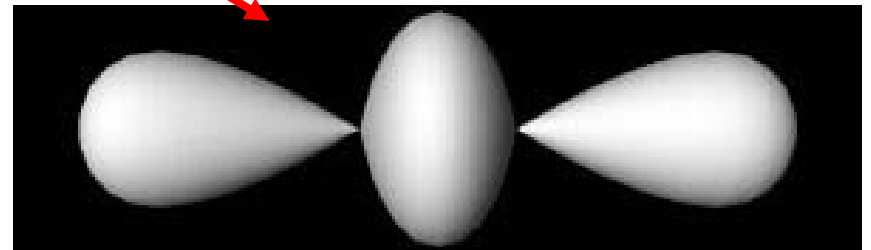


σ_{sp}

Sigma vazba, σ_{pp}



Z

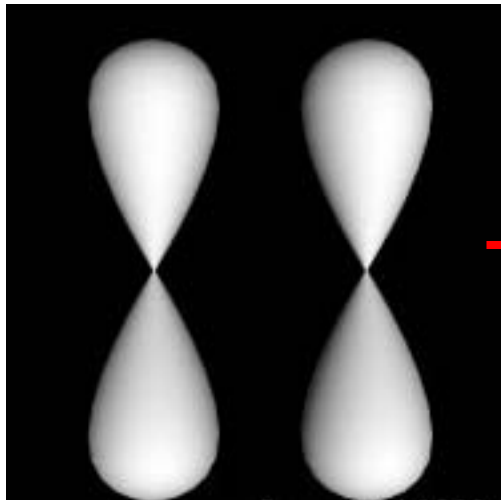


σ_{pp}

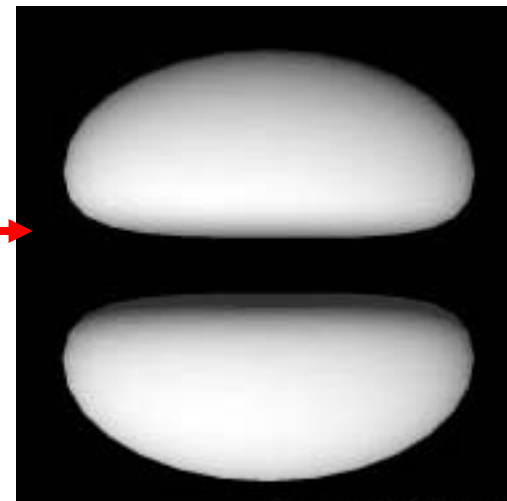
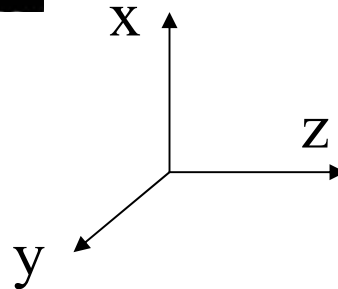
Pi vazba, π

Elektronová hustota lokalizována mimo spojnici jader

Jedna uzlová rovina



Stejně pro p_x a p_y



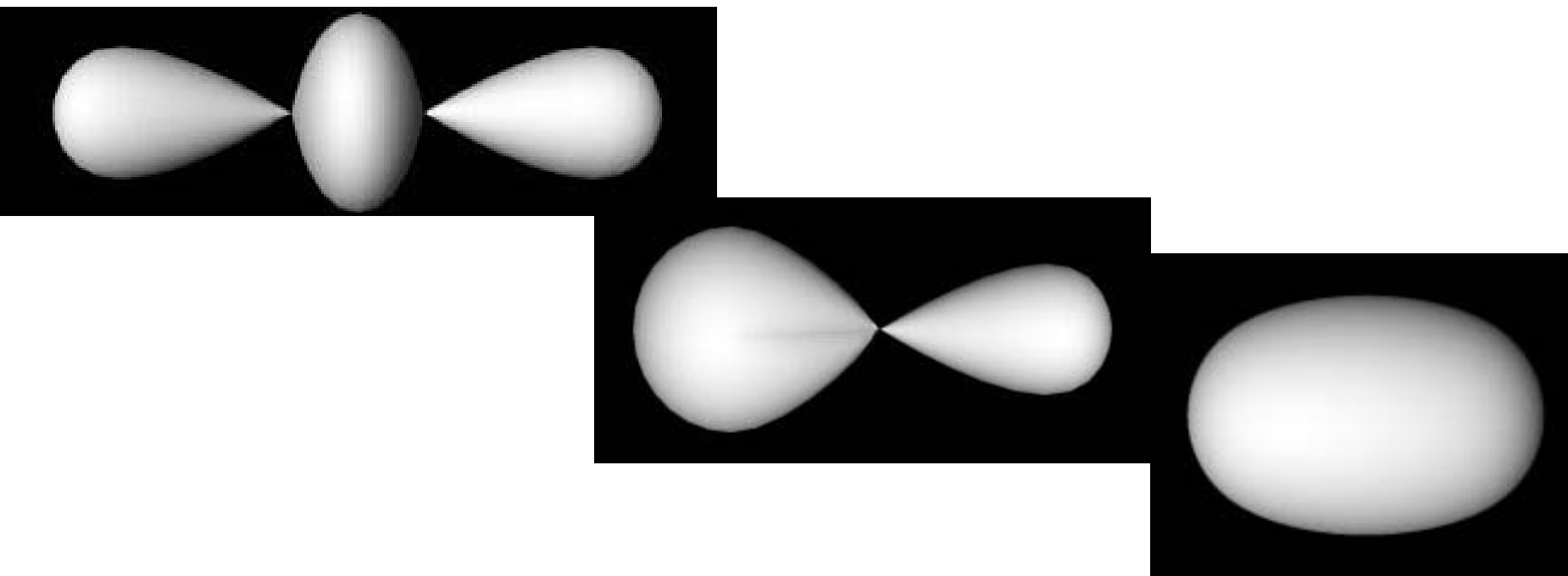
$2 \times \pi_{pp}$

Účinnost překryvu orbitalů

Kratší vzdálenost = lepší překryv

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

Pro σ : $p_z-p_z > p_z-s > s-s$




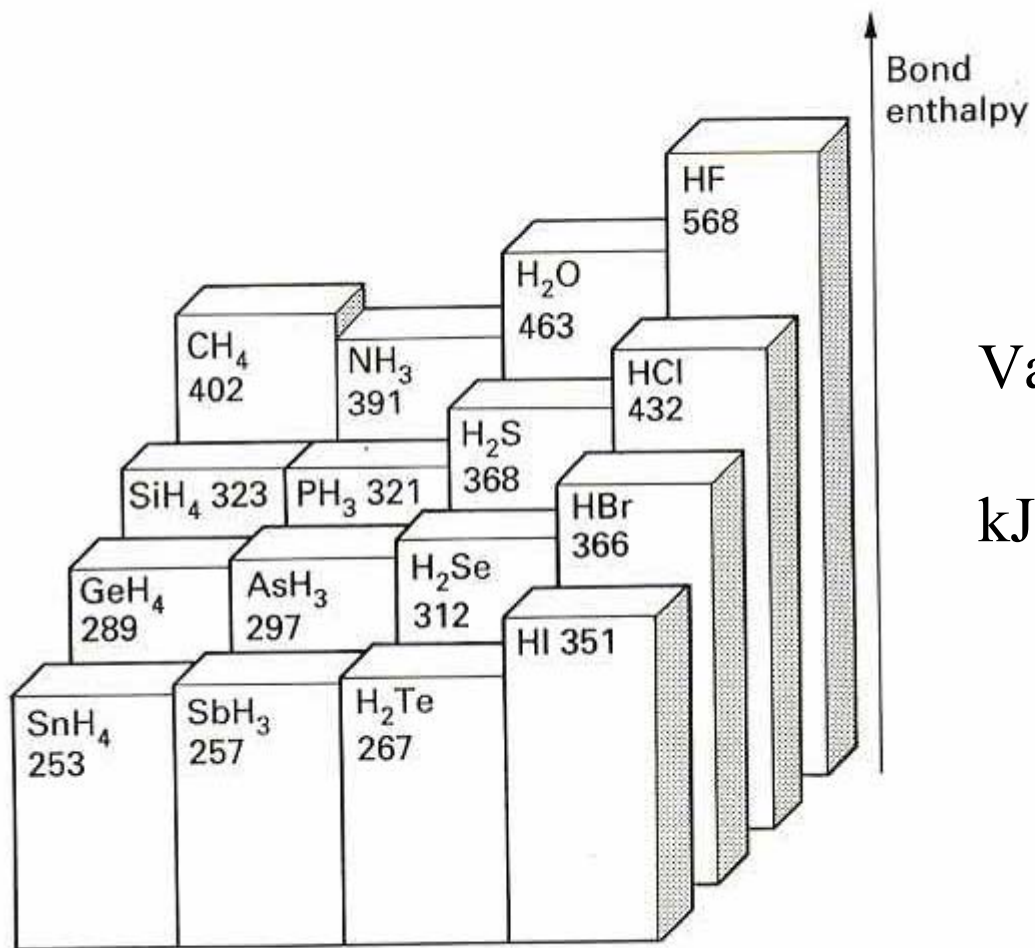
Vazebné parametry

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 [Å]	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



Vazebná energie

kJ mol⁻¹

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

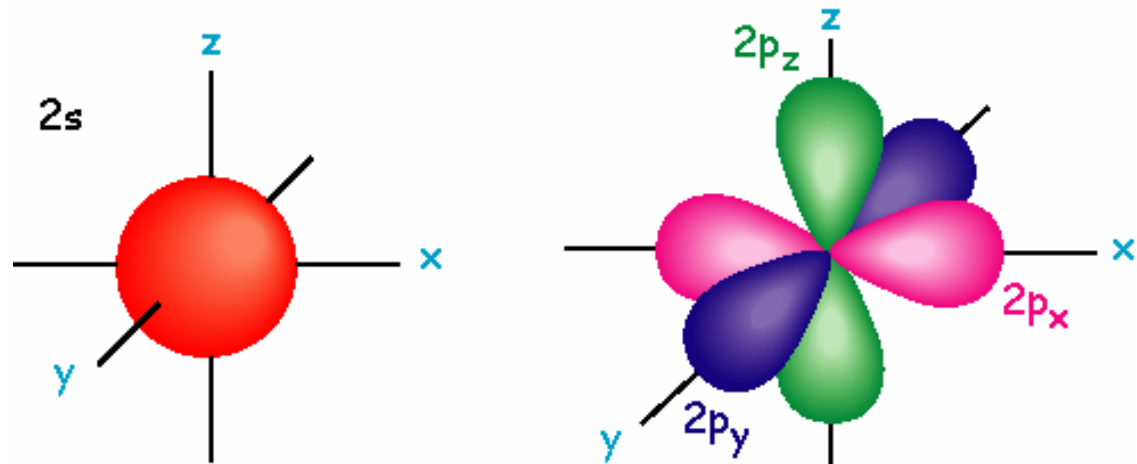
Pauling $E_D(\text{AB}) = \{E_D(\text{AA}) \times E_D(\text{BB})\}^{1/2} + \Delta$

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

Schomaker-Stevenson

$$r_{\text{AB}} = r_{\text{A}} + r_{\text{B}} - 0.09 |\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}|$$

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

Hybridizace sp

Základní stav



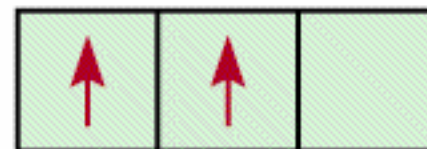
Excitovaný stav



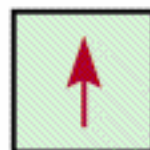
Hybridizovaný stav



$2s$



$2p$



$2s$



$2p$

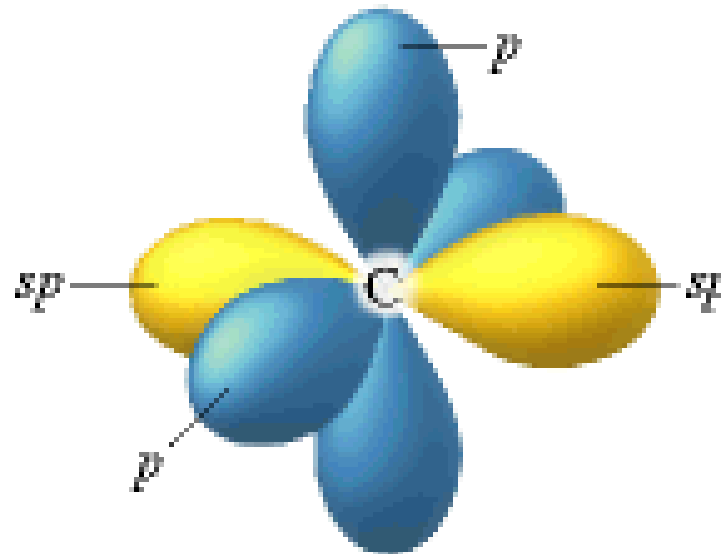
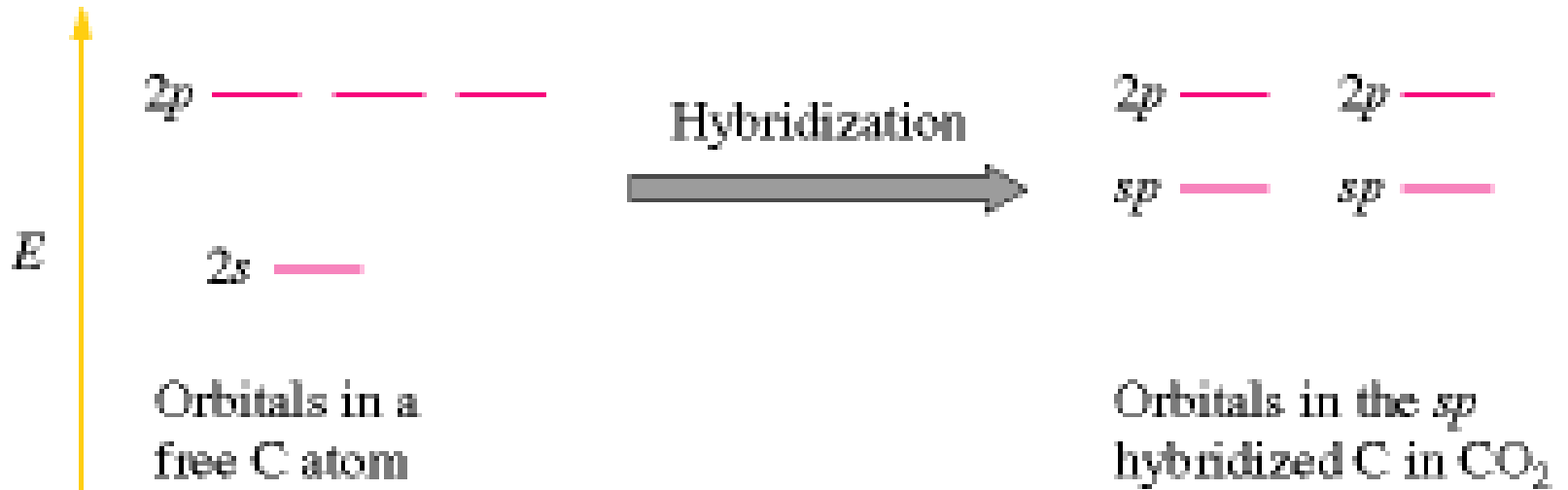


sp orbitals

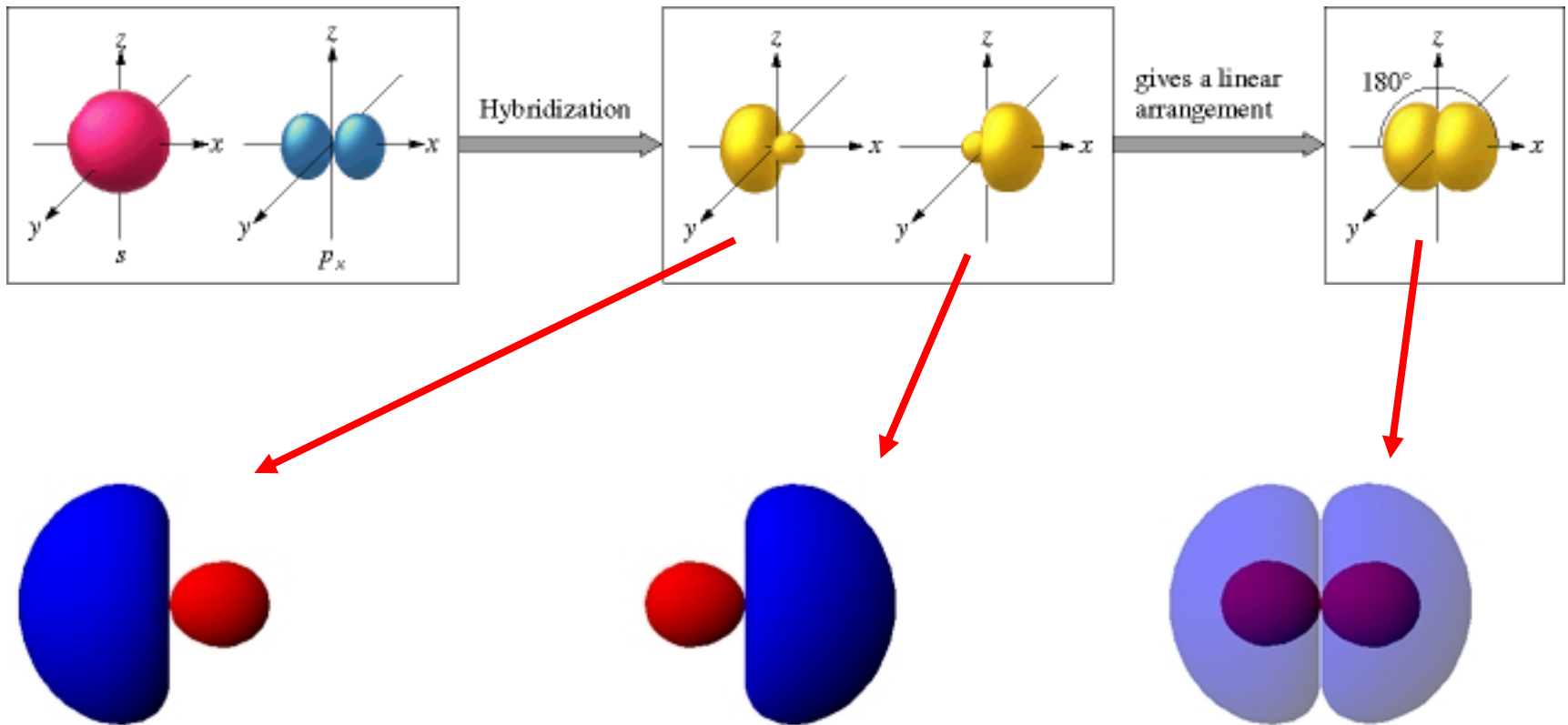


$2p_y$ $2p_z$

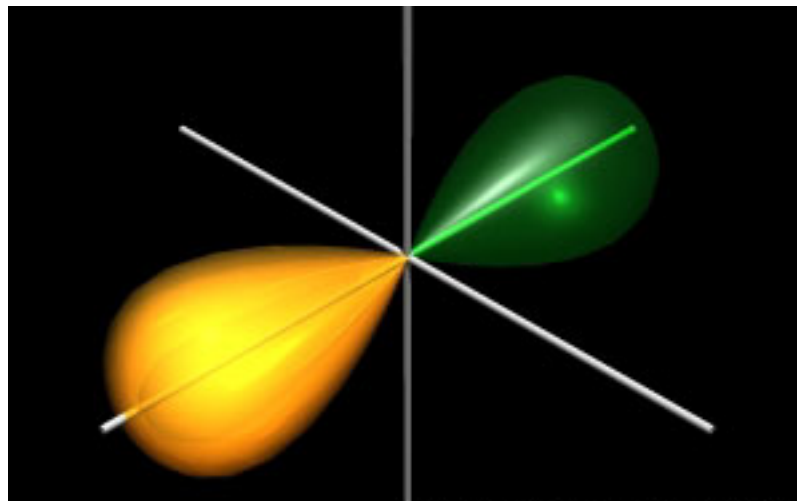
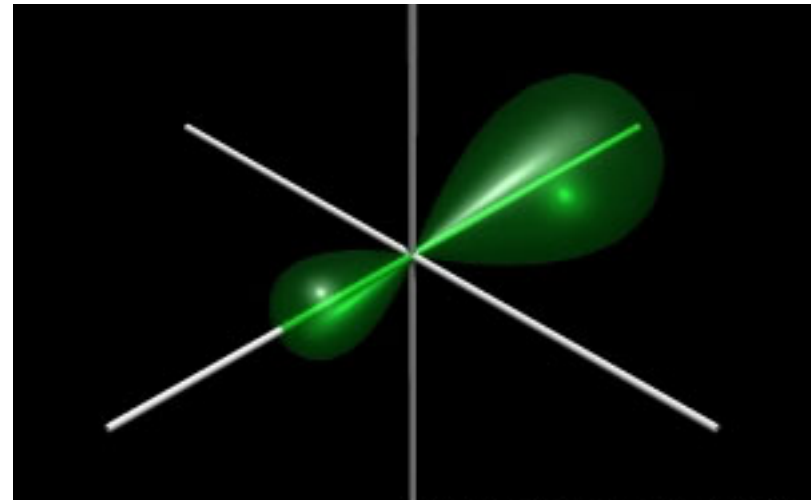
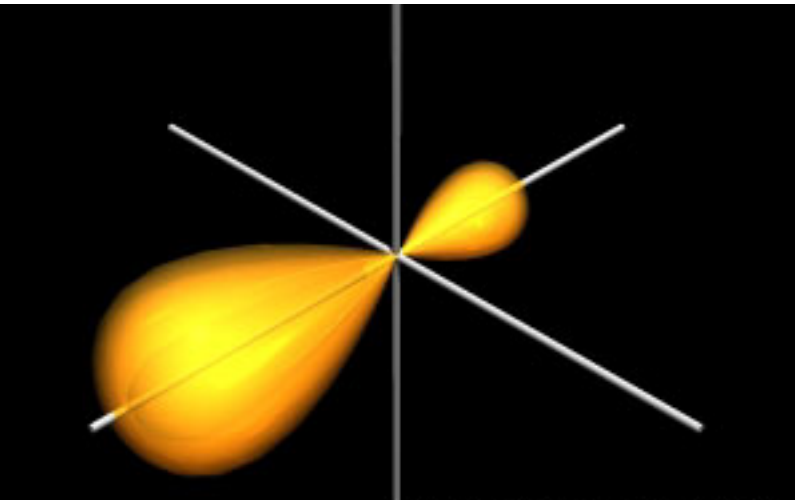
Hybridize sp



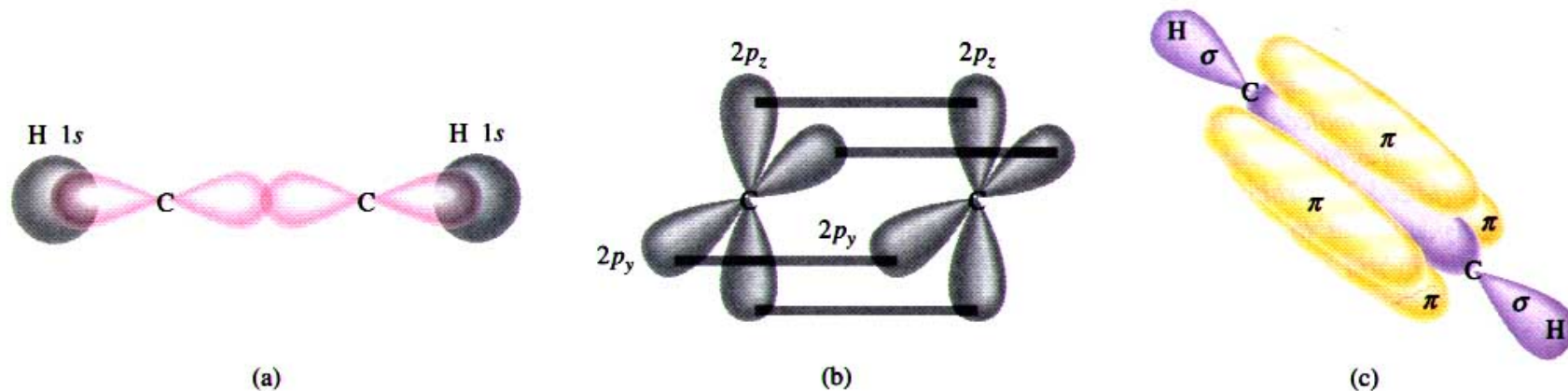
Hybridize sp



Hybridizace sp

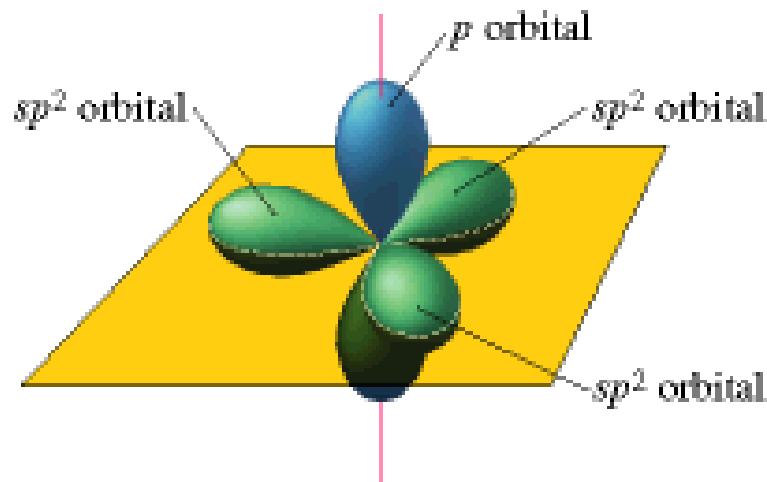
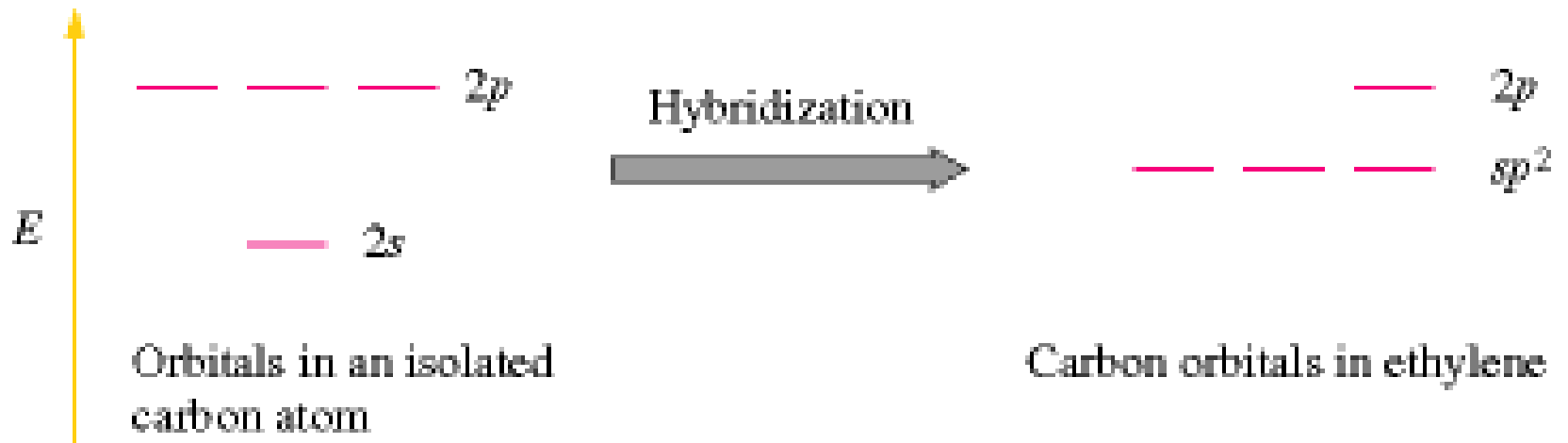


Acetylen

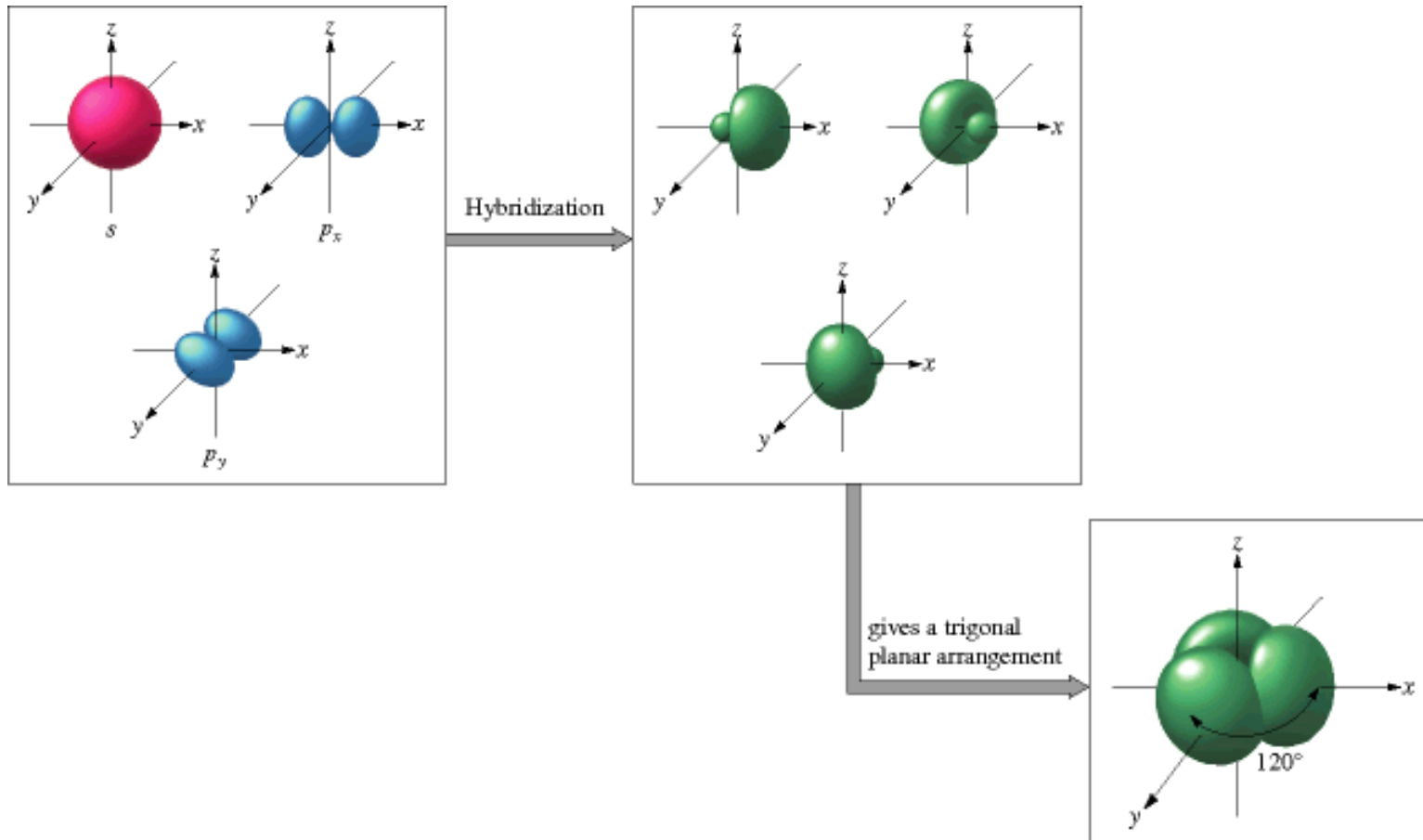


- 2 σ vazby překryvem C(sp)–H(s)
- 1 σ vazba překryvem C(sp)–C(sp)
- 2 navzájem kolmé π -vazby (x, y) překryvem C(p)–C(p)

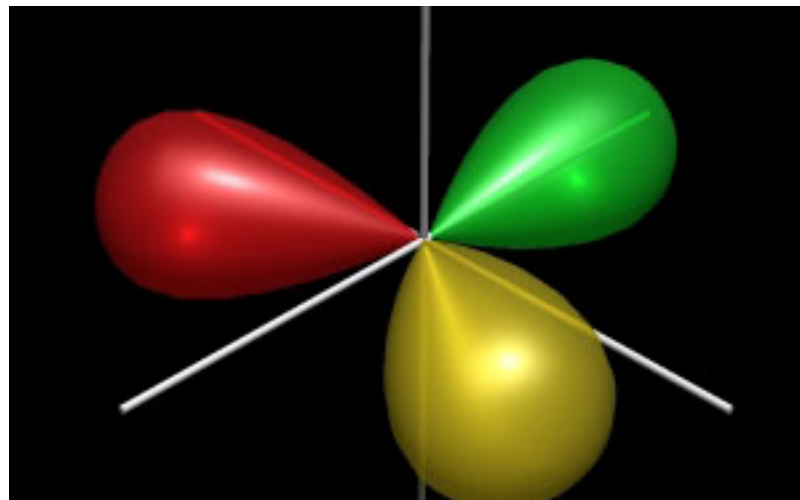
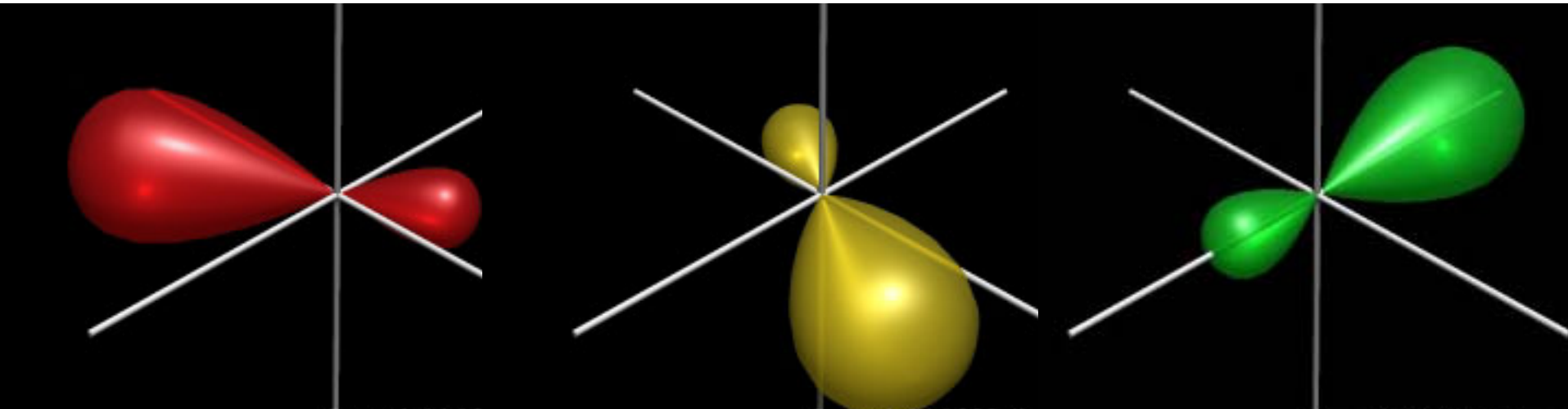
Hybridize sp^2



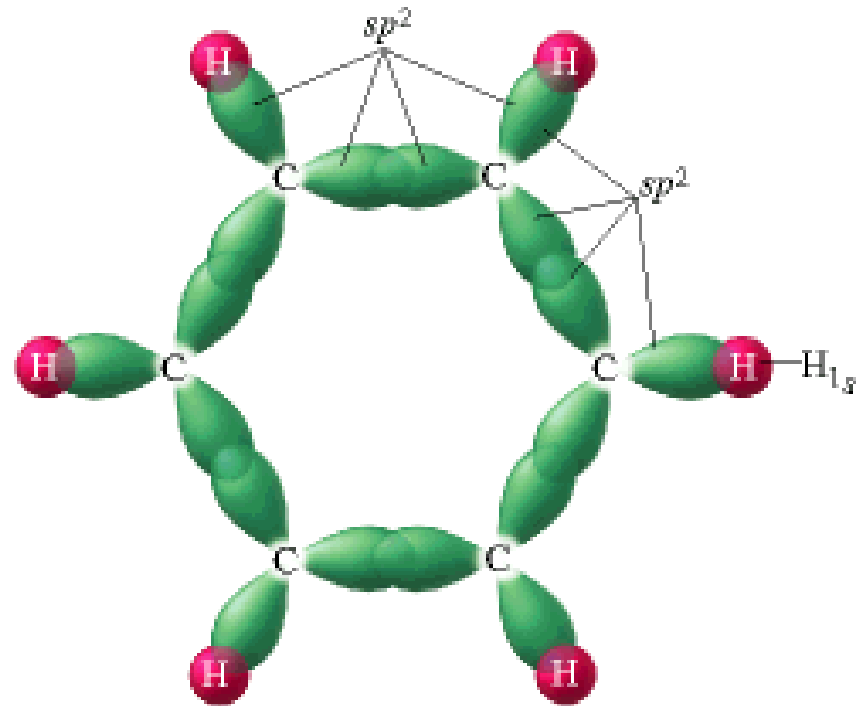
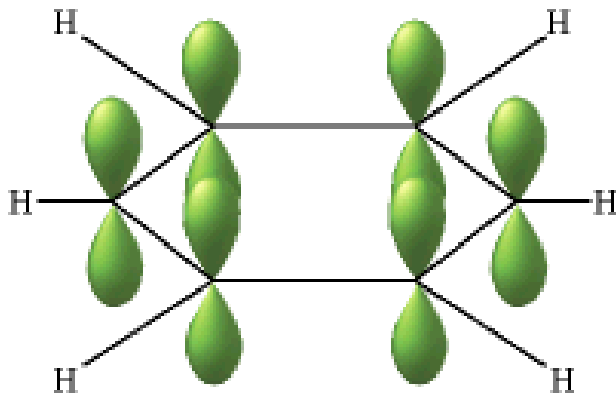
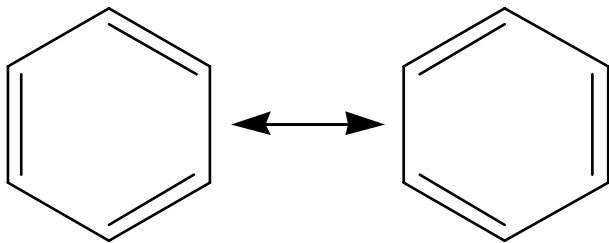
Hybridize sp^2



Hybridizace sp^2

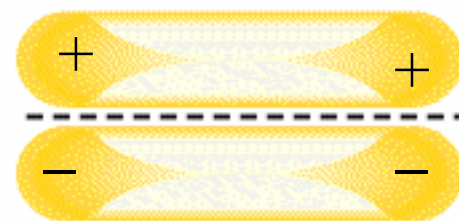
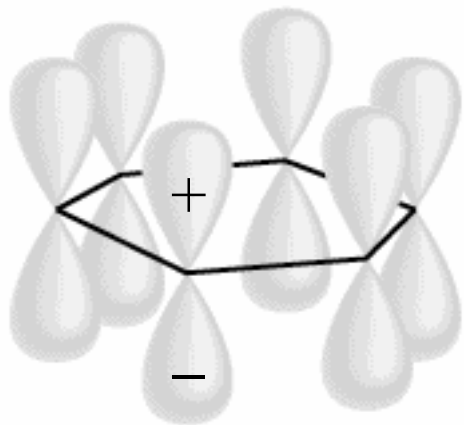


Benzen

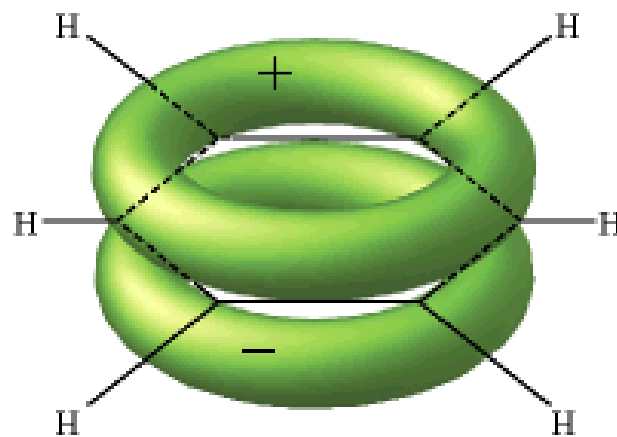


- Každý C použije 3 sp^2 orbitaly pro 3 σ -vazby
2 C – C vazby a 1 C – H vazba
- 1 $2p_x$ orbital na každém C zůstane nepoužitý (pro σ -vazby)

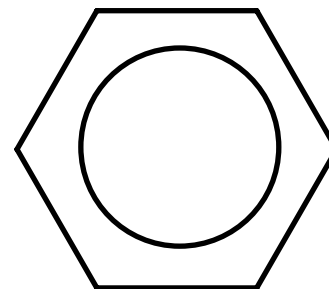
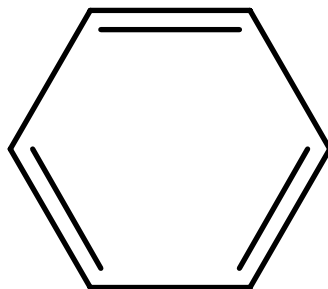
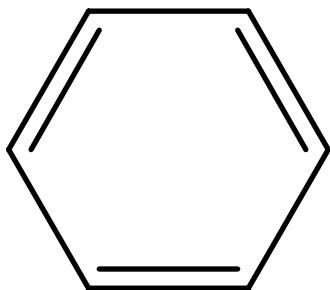
Benzen



6 C 2p_x orbitalů použito pro 3 π-vazby



Benzen



(a) Localized π bonds

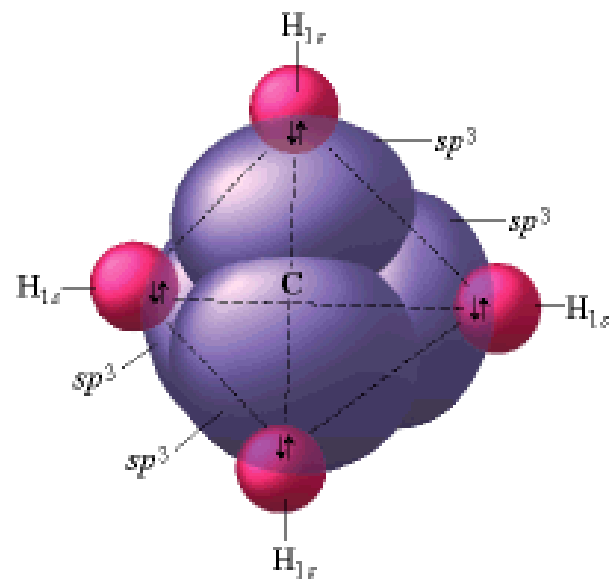
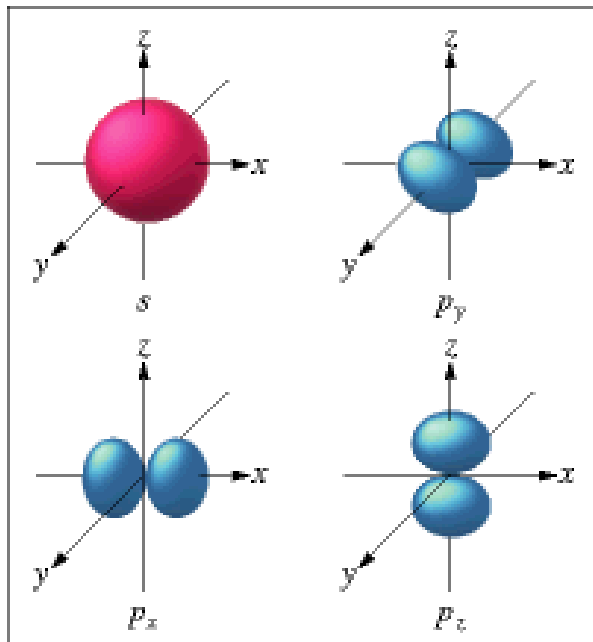
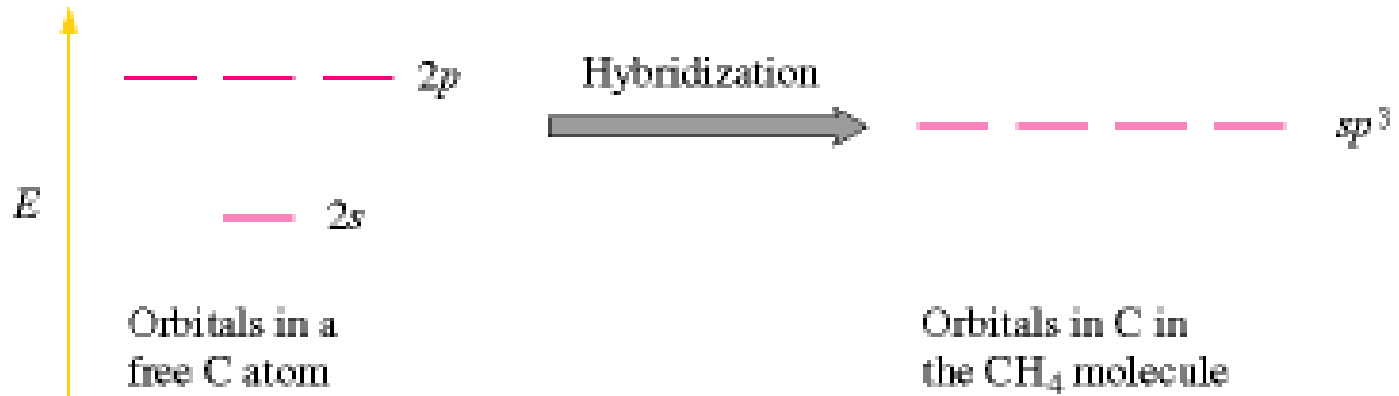


(b) Localized π bonds

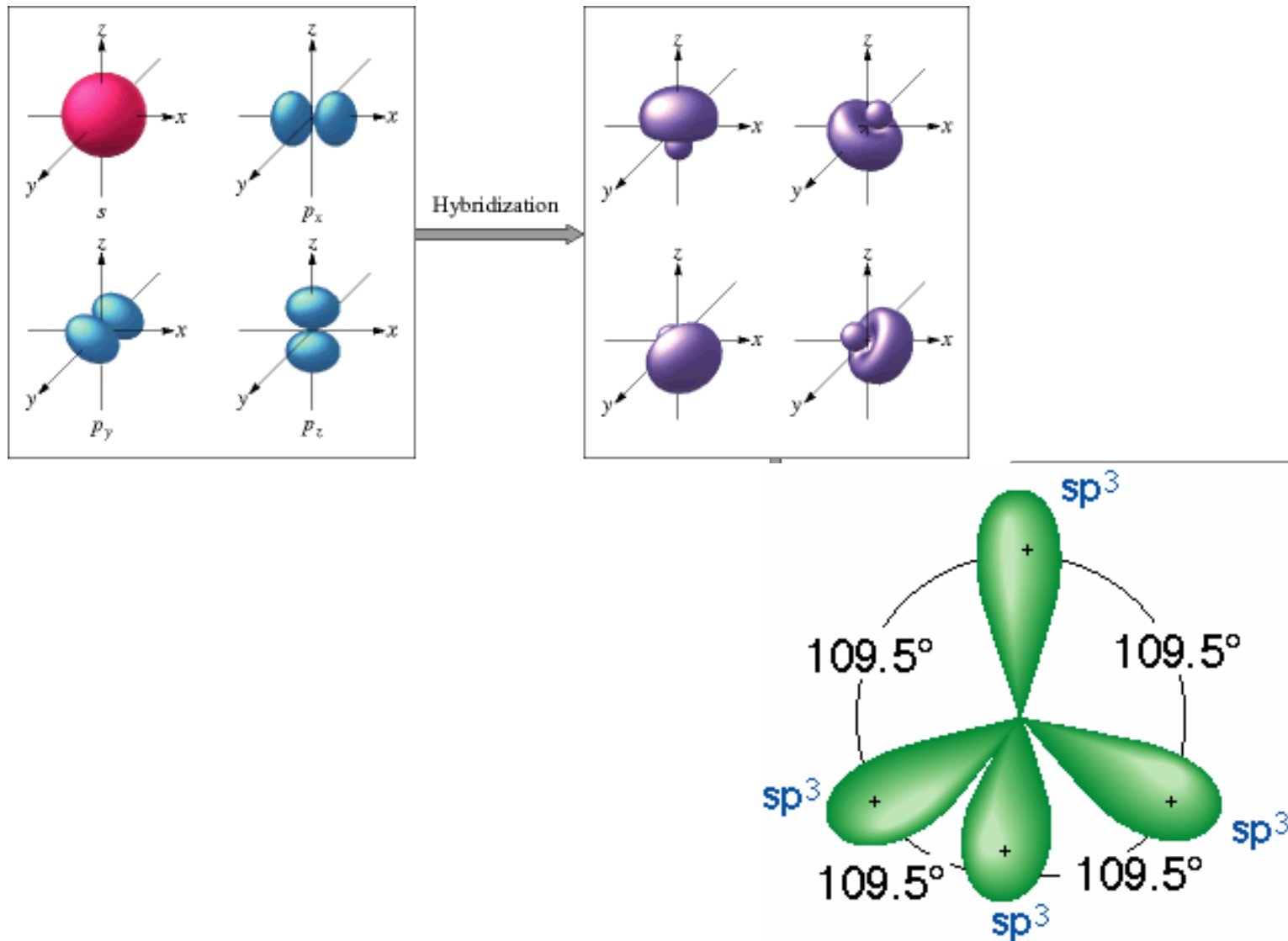


(c) Delocalized π bonds

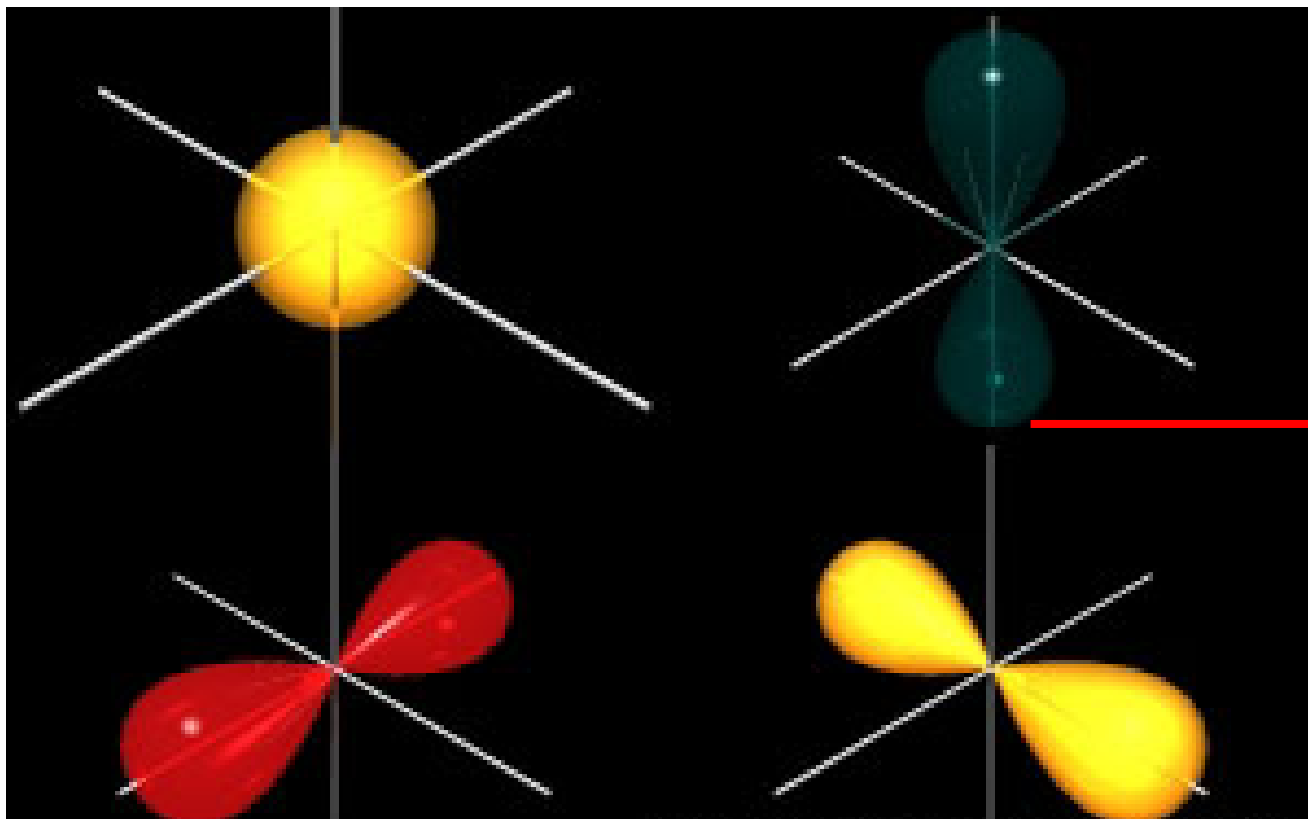
Hybridize sp^3

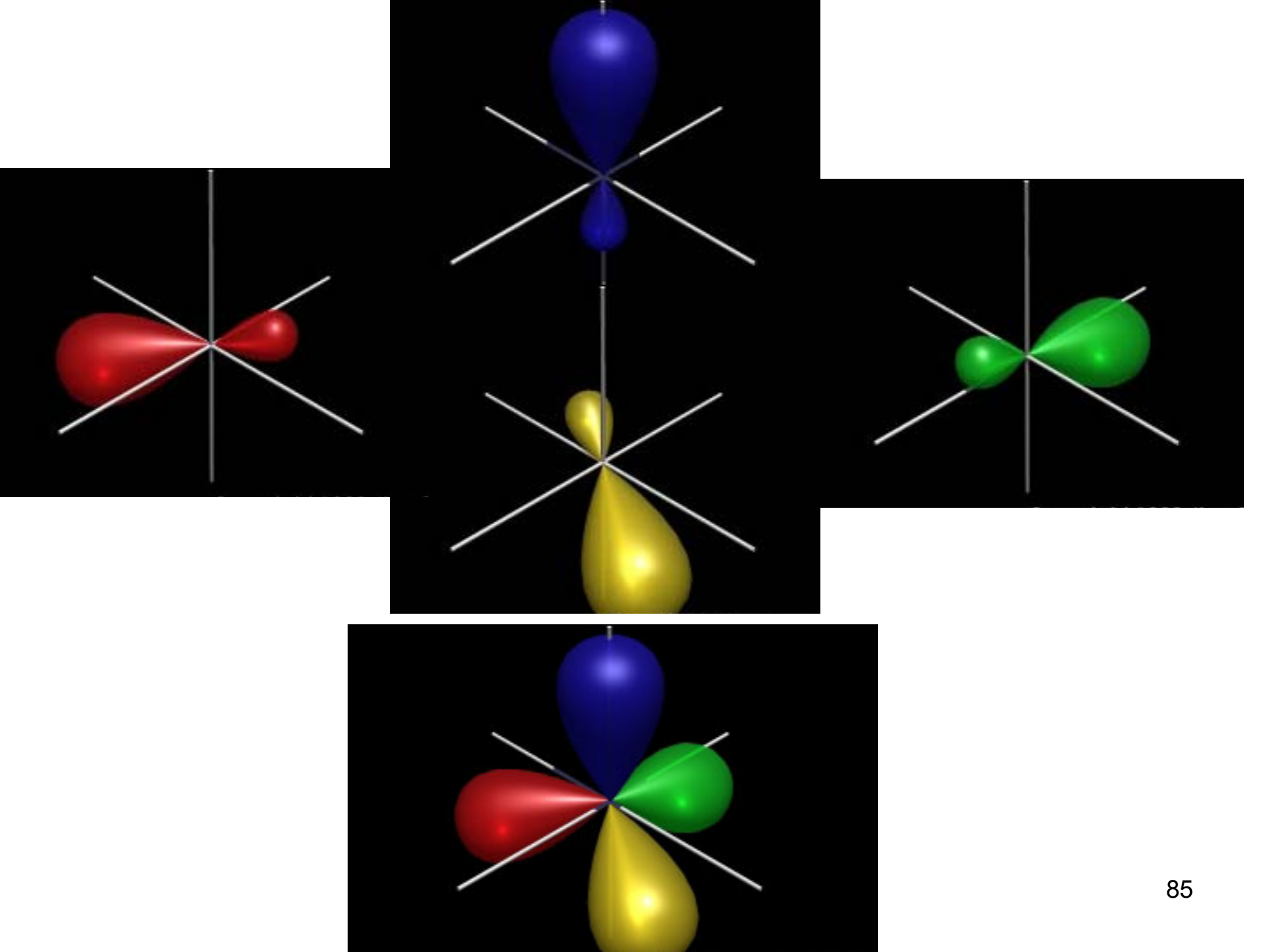


Hybridizace sp^3



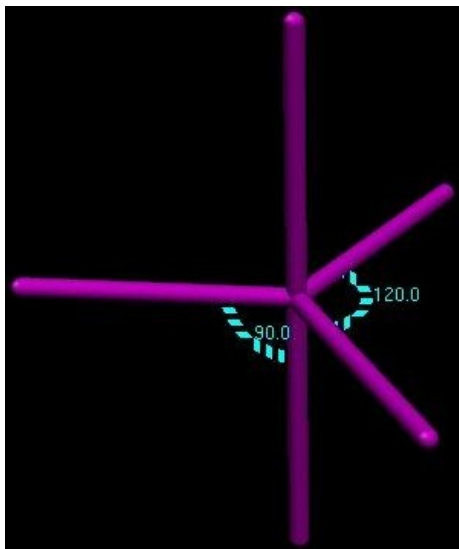
Hybridizace sp^3



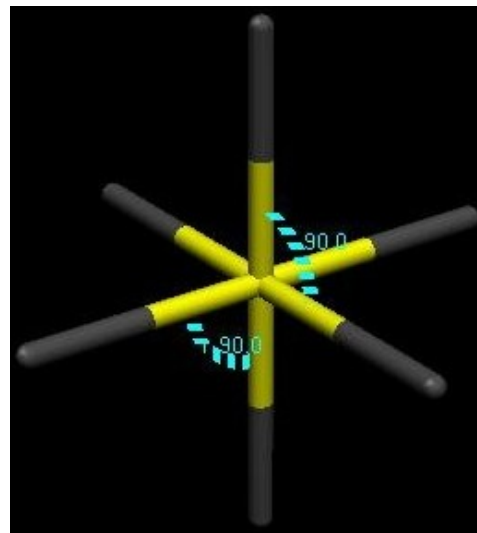


Hybridizace

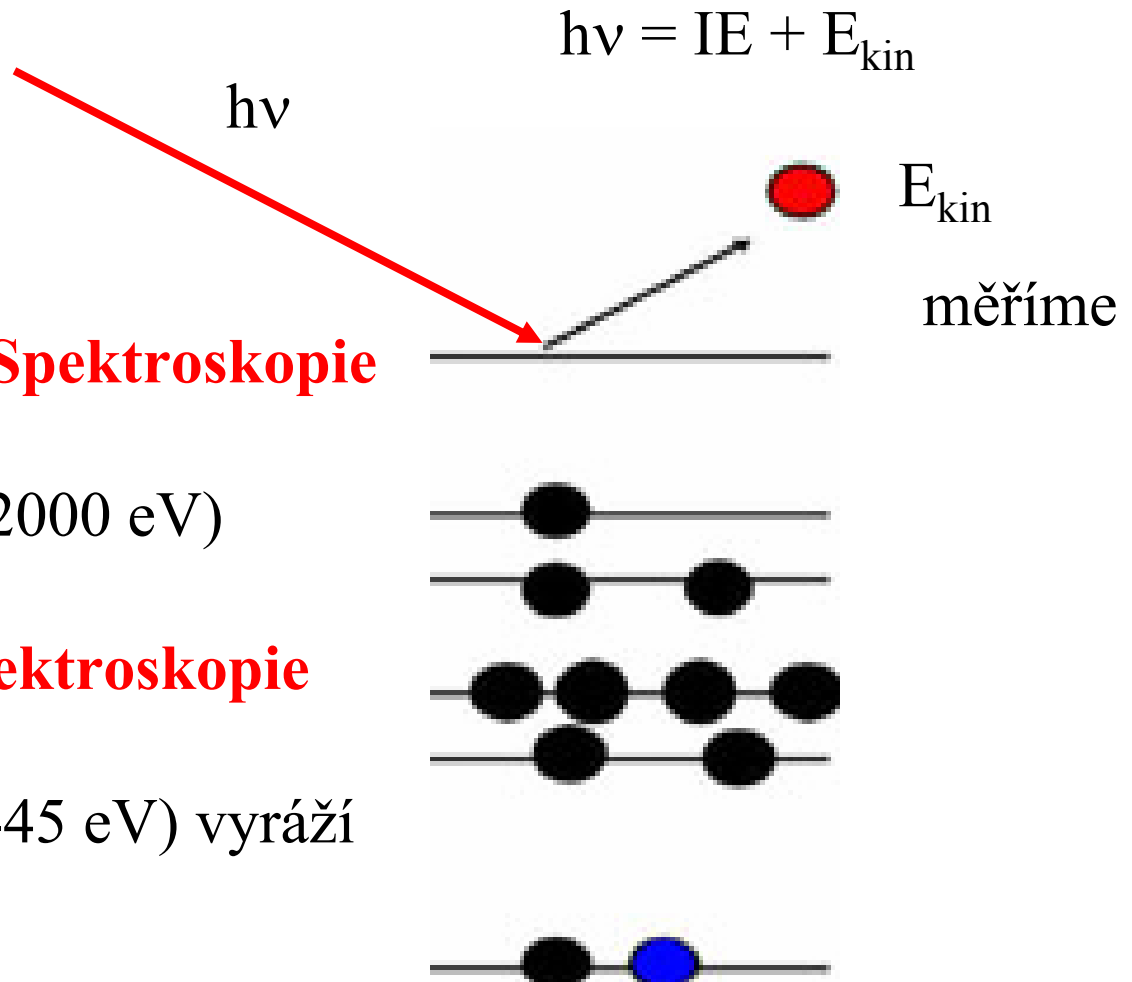
sp^3d



sp^3d^2



PES = Fotoelektronová spektroskopie

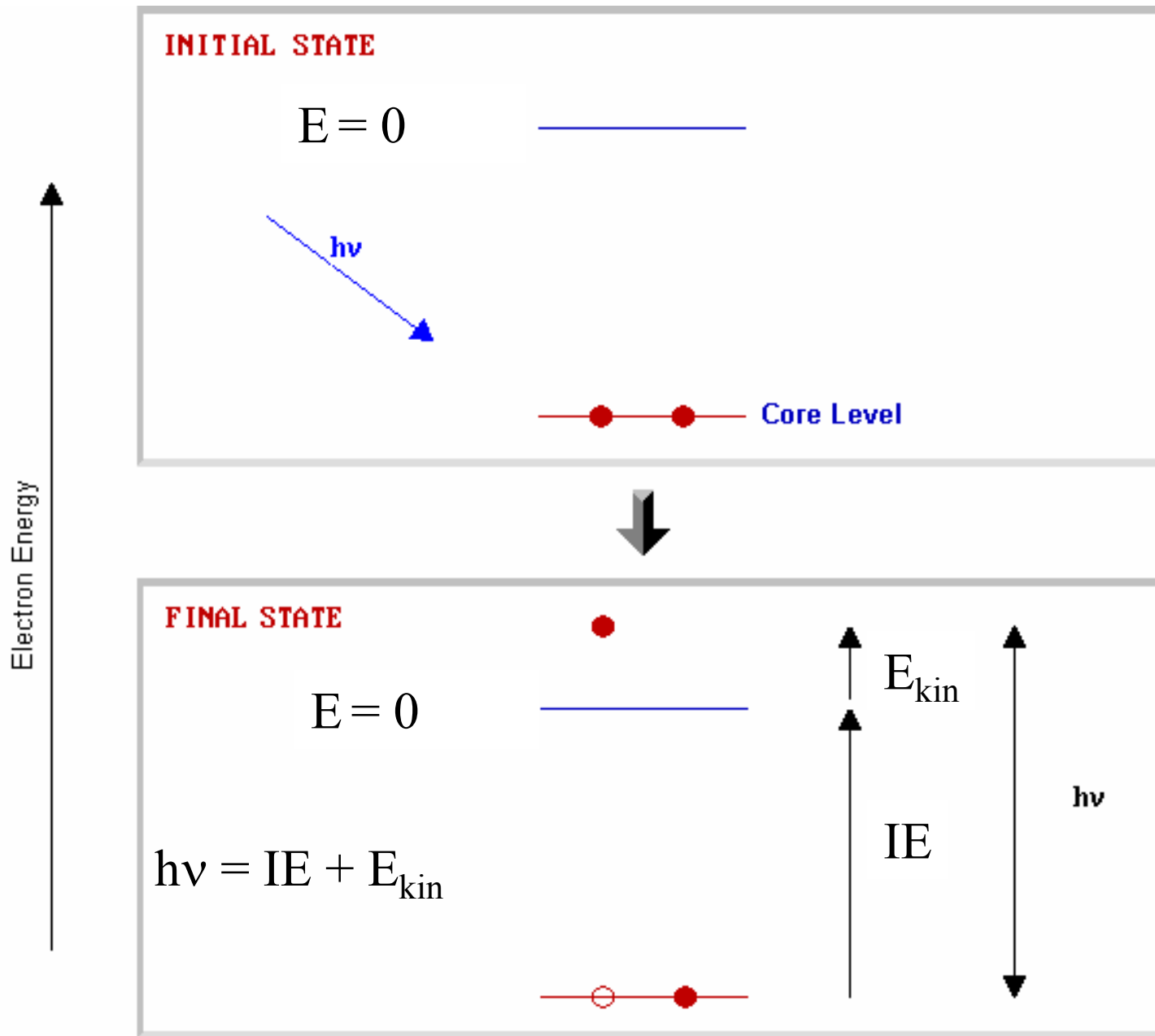


X-ray Fotoelektronová Spektroskopie (XPS)

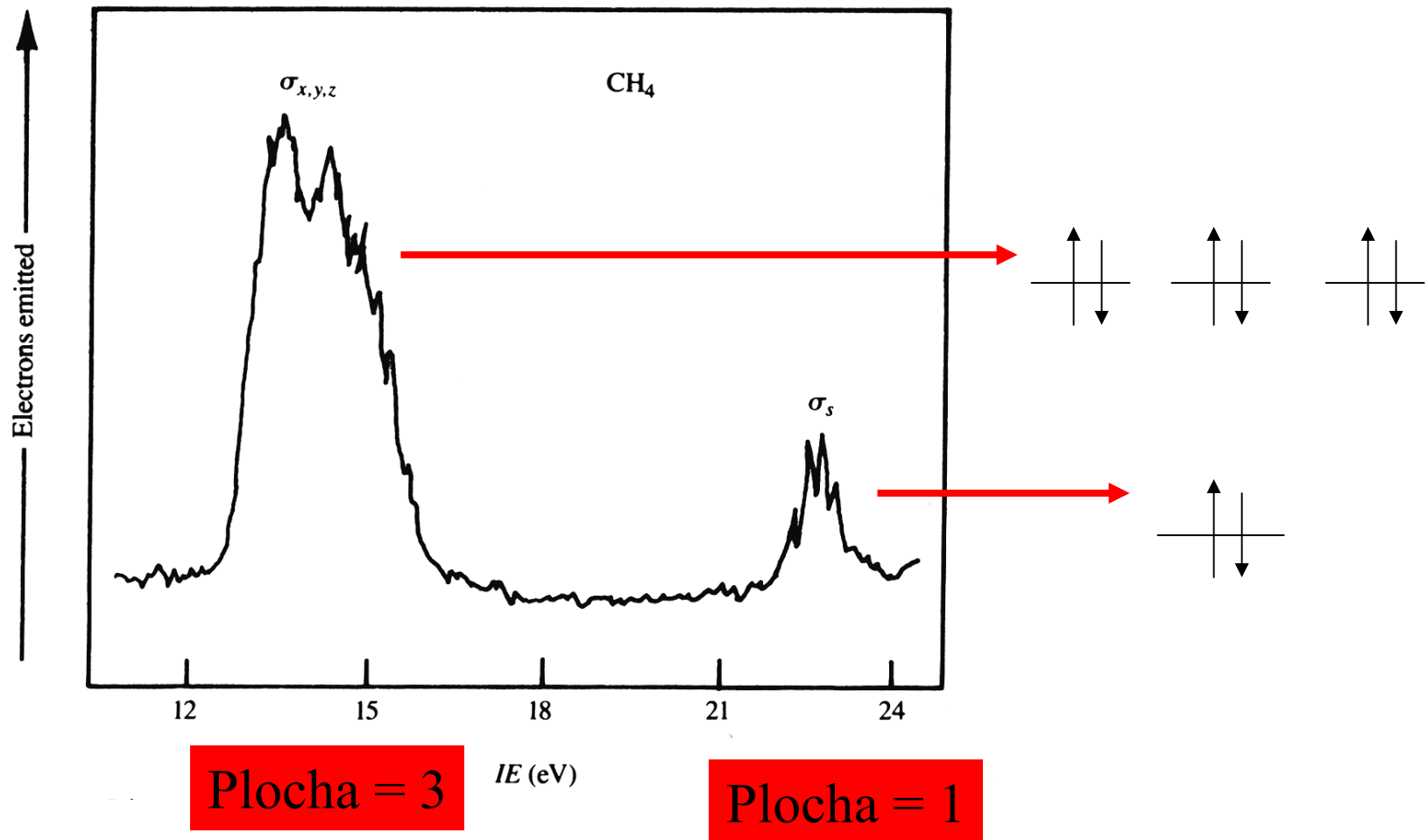
- měkké rtg. záření (200-2000 eV)
vyráží vnitřní e

UV Fotoelektronová Spektroskopie (UPS)

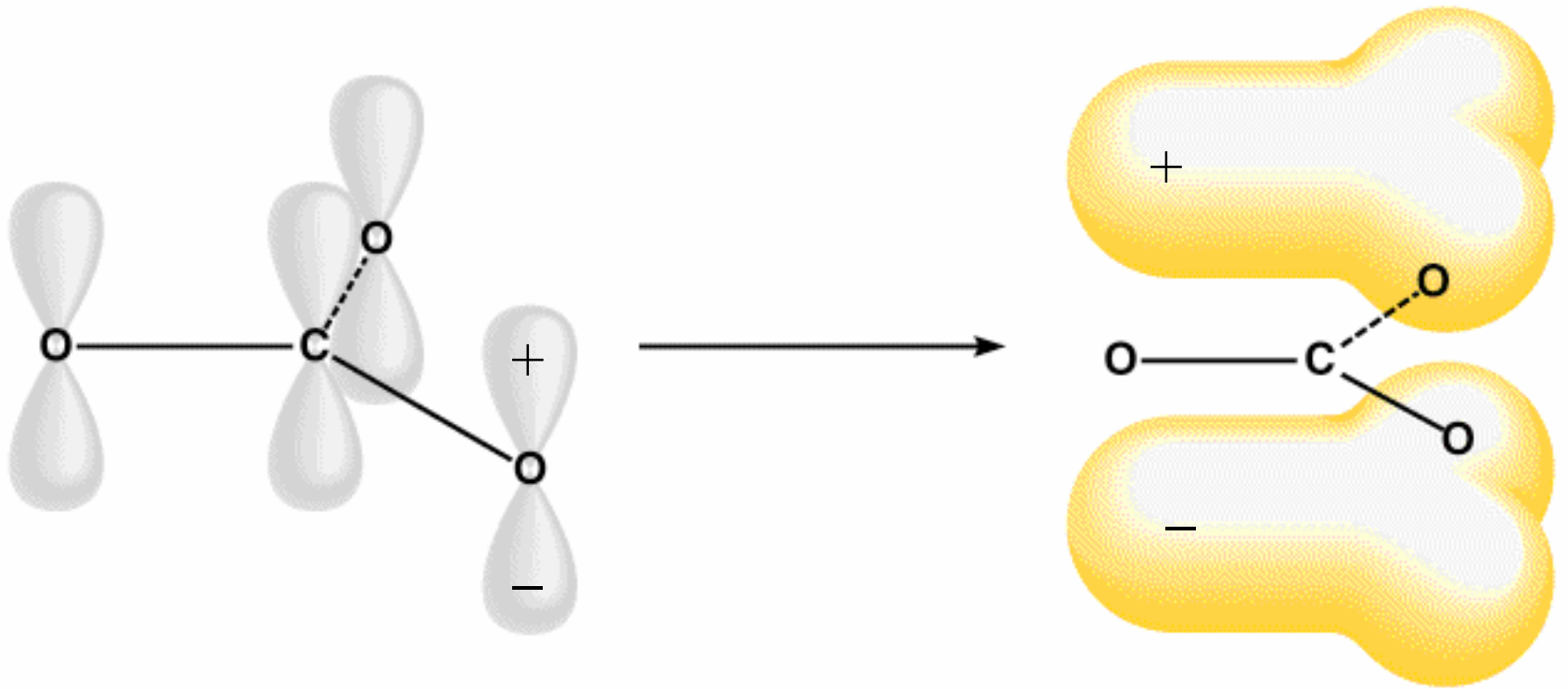
- vakuové UV záření (10-45 eV) vyráží valenční e.



PES methanu nesouhlasí s modelem 4 sp³



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



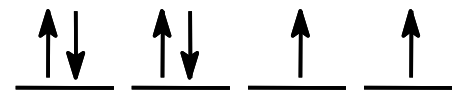
Vazba v C_2H_6 , CH_3NH_2 a CH_3OH



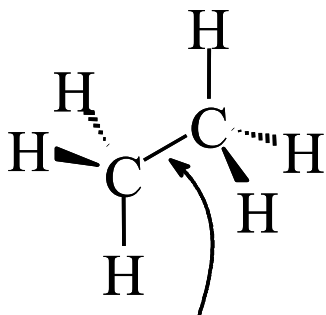
C



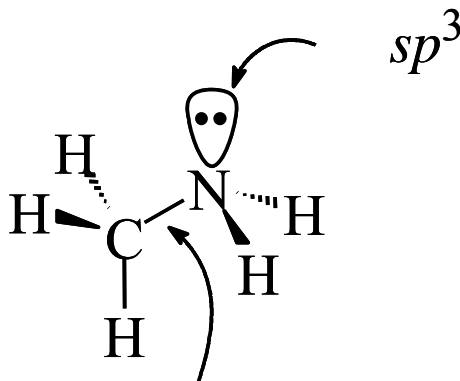
N



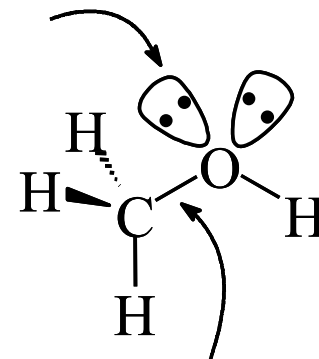
O



$\sigma(sp^3_C + sp^3_C)$

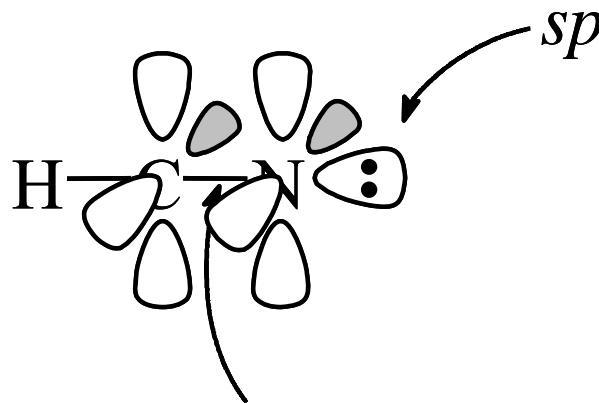
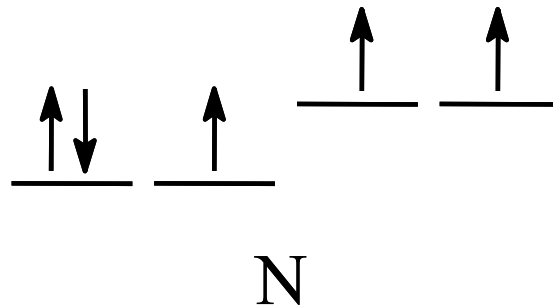


$\sigma(sp^3_C + sp^3_N)$



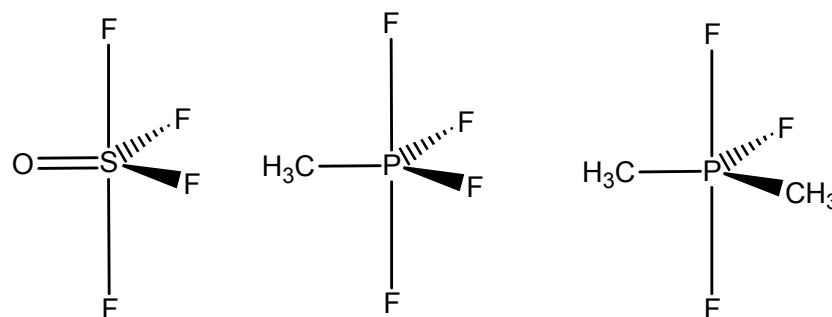
$\sigma(sp^3_C + sp^3_O)$

Vazba v HC≡N



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

