

Teoretické základy anorganické chemie

Zdeněk Mička, Ivan Lukeš

Praha 2007

Obsah

Předmluva	5
1. Úvod (Z. Mička)	6
1. 1. Současná anorganická chemie	6
1. 2. Náplň skript a doporučení čtenářům	6
1. 3. Symboly a zkratky	7
1. 4. Fyzikální veličiny a jejich jednotky	9
1. 5. Tabulace číselných hodnot a vyjadřování vektorů	10
2. Struktura atomu (Z. Mička)	11
2. 1. Struktura elektronového obalu atomu vodíku	12
2. 1. 1. Základní principy kvantové mechaniky.....	12
2. 1. 2. Atomové orbitaly	19
2. 2. Víceelektronové atomy	26
2. 2. 1. Orbitální (jednoelektronová) aproximace.....	26
2. 2. 2. Princip výstavby atomových orbitalů	30
2. 2. 3. Periodicita elektronových konfigurací atomů prvků a periodická tabulka	35
2. 3. Atomové parametry	39
2. 3. 1. Atomové, iontové a van der Waalovy poloměry.....	39
2. 3. 2. Ionizační energie.....	42
2. 3. 3. Elektronová afinita	45
2. 3. 4. Elektronegativita.....	46
2. 3. 5. Magnetické vlastnosti atomů a iontů.....	49
3. Chemická vazba a struktura molekul (Z. Mička)	51
3. 1. Lewisova představa lokalizovaných vazeb	51
3. 1. 1. Strukturní elektronové vzorce	51
3. 1. 2. Parametry vazby	58
3. 2. Molekulové orbitaly dvouatomových molekul	61
3. 2. 1. Vazba v molekule vodíku	61
3. 2. 2. Základní vlastnosti molekulových orbitalů	66
3. 2. 3. Vazba ve stejnojaderných dvouatomových molekulách a iontech	69
3. 2. 4. Vazba v různojaderných dvouatomových molekulách.....	74
3. 3. Molekulové orbitaly polyatomických molekul	80
3. 3. 1. Vazba v molekule H_3 a iontu H_3^+	81
3. 3. 2. Molekulové orbitaly řetězců a kruhů atomů	83
3. 4. Lokalizované vazby a hybridizace	84
3. 4. 1. Hybridizace atomových orbitalů.....	84
3. 4. 2. Změny hybridizace	88
3. 4. 3. Uplatnění hybridizace ve víceatomových molekulách	89
3. 4. 4. Izolobální části molekul.....	91

3. 5. Vazba v pevných látkách	92
3. 5. 1. Pásový model elektronové struktury pevných látek	92
3. 5. 2. Elektricky vodivé pevné látky	94
3. 5. 3. Izolanty	97
3. 5. 4. Polovodiče	99
3. 5. 5. Supravodiče	101
3. 6. Tvary molekul a symetrie	102
3. 6. 1. Odvozování tvaru molekul nepřechodných prvků	102
3. 6. 2. Symetrie molekul	107
3. 7. Iontová vazba	116
3. 7. 1. Energetické změny při vzniku iontových krystalů	116
3. 7. 2. Elektronové konfigurace iontů	118
3. 7. 3. Stabilita a polarizace iontů	118
3. 8. Mezimolekulové interakce	119
3. 8. 1. Van der Waalsovy síly	119
3. 8. 2. Vodíková vazba	121
4. Struktura pevných látek (Z. Mička)	124
4. 1. Symetrie krystalu	124
4. 1. 1. Krystalová struktura a prostorová mříž	125
4. 1. 2. Symetrie vnějšího tvaru krystalů	127
4. 1. 3. Bravaisovy buňky	131
4. 1. 4. Symetrie struktury krystalů	133
4. 2. Krystalochemie	136
4. 2. 1. Nejtěsnější uspořádání tuhých koulí	137
4. 2. 2. Struktury molekulových látek	140
4. 2. 3. Struktury kovalentních látek	140
4. 2. 4. Struktury látek s vodíkovými vazbami	141
4. 2. 5. Struktury iontových látek	141
4. 2. 6. Izomorfie a polymorfie látek	146
4. 2. 7. Základní strukturální typy krystalů	147
4. 2. 8. Tuhé roztoky a intersticiální sloučeniny	152
4. 2. 9. Krystalý s reálnou strukturou	153
5. Reakce anorganických sloučenin (Z. Mička, I. Lukeš)	155
5. 1. Znázorňování chemických dějů	156
5. 2. Rozdělení chemických reakcí	156
5. 3. Molekulové reakce	160
5. 3. 1. Překryv hraničních orbitalů	160
5. 3. 2. Příklady mechanismů molekulových reakcí	160
5. 4. Iontové reakce	162
5. 4. 1. Srážecí reakce	163
5. 4. 2. Acidobazické reakce	164
5. 4. 3. Reakce oxidačně redukční	169
5. 5. Radikálové reakce	174
6. Doporučená literatura	175

Předmluva

Učební text, který dostáváte do rukou, je přednostně určen posluchačům prvního ročníku bakalářského studia programu *Chemie*, oborů *Chemie v přírodních vědách*, *Chemie životního prostředí* a *Chemie se zaměřením na vzdělávání* a dále programu *Biochemie*. Studijní pomůcka vychází z mnoha lety používaných ověřených skript *Anorganická chemie I* autorů Z. Mičky a I. Lukeše. Jejím hlavním cílem je seznámit posluchače chemických oborů Přírodovědecké fakulty UK v Praze s teoretickými částmi anorganické chemie, má sloužit posluchačům jako vhodný doplňkový text k základním přednáškám a pomoci při přípravě k dílčí, bakalářské případně i magisterské zkoušce.

Výběr témat, která jsou do skript zařazena, je dán i tím, že v 1. ročníku PřF UK probíhají současně s výukou anorganické chemie i přednášky z obecné chemie. Proto je učební text zaměřen pouze na oblasti (stavba atomu, vazba a stereochemie molekul, stavba pevných látek, reakce anorganických sloučenin), jejichž znalost je nezbytná pro hlubší pochopení souvislostí a faktů, které bezprostředně přináší další část výuky anorganické chemie, její systematická část. Učební text z výše uvedených důvodů proto nezahrnuje řadu dalších důležitých témat (stavba atomového jádra, skupenské stavy látek, reakční kinetika, základy termodynamiky, fázové rovnováhy, základy elektrochemie apod.), které jsou náplní výuky obecné chemie.

Ve snaze vysvětlit co nejpřístupněji základní pojmy teoretické části anorganické chemie z pohledu současného poznání je rozsah pomůcky sice poněkud větší než rozsah látky přednášené, ale na druhé straně umožňuje zájemcům hlouběji a uceleněji proniknout do problematiky základů anorganické chemie. A toho chtěli autoři textu také dosáhnout.

Poděkování

Příprava každé učební pomůcky vyžaduje i pomoc řady dalších spolupracovníků, jejichž zájem a ochota přispívají k úspěšnému dokončení práce. Autoři proto děkují svým spolupracovníkům za kritické posouzení a zhodnocení původního textu, především RNDr. V. Haberovi, CSc. (kap. 2, 3, 5) a prof. RNDr. J. Loubovi, CSc. (kap. 4). Za cenné připomínky k novému upravenému vydání patří dík doc. RNDr. J. Dianovi z MFF UK. Na vydání se výrazně podíleli řadou cenných připomínek a doporučení i recenzenti doc. RNDr. J. Čípera, CSc. a ing. A. Motl, CSc. Poděkování dále patří i dalším spolupracovníkům z katedry anorganické chemie PřF UK v Praze a za podporu a pochopení i rodinám autorů. Díky pochopení a svolení autorů bylo možné využít při přípravě skript jako předlohy řady obrázků z učebnice J. Klikorky, B. Hájk a J. Votinského „*Obecná a anorganická chemie*“ a monografie I. Krause „*Struktura a vlastnosti krystalů*“. Za přepsání textu patří poděkování L. Frantové a A. Zlesákové. Závěrem, i když ne v poslední řadě, autoři děkují Dr. L. Vanekovi a RNDr. V. Zbrankovi za technicky náročné zpracování předloh skript a jejich konečnou přípravu k vydání.

Praha, únor 2007

za autory Zdeněk Mička

1. Úvod

1. 1. Současná anorganická chemie

Chemie jako ostatní přírodní vědy (fyzika, biologie, geologie, astronomie aj.) se na rozdíl od věd humanitních (právní vědy, filosofie, historie apod.) zabývá studiem zákonů, podle kterých přírodní probíhají. V systému přírodních věd pak lze chemii definovat jako vědní obor, který se především zaměřuje na studium dějů, při nichž dochází k látkové výměně, t.j. kdy z výchozích látek vznikají látky nové s odlišnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Chemie má proto v systému přírodních věd nezastupitelné postavení, především při přípravě nových látek s požadovanými vlastnostmi.

Přestože je anorganická chemie nejstarší chemickou disciplínou, vzbuzuje v oblasti čistého i aplikovaného výzkumu stále vzrůstající zájem a její výsledky nacházejí široké a mnohostranné uplatnění nejen v nejrůznějších oblastech průmyslu, ale přispívají i k rozvoji chemie jako vědního oboru. Anorganická chemie se především zabývá chemickými pochody, které se týkají chemických prvků a jejich sloučenin. Dnes bychom stěží našli prvek, který není z nějakého hlediska významný a proto sám nebo jako součást sloučenin zkoumán. Pozornost je soustředěna na látky s významnými fyzikálními vlastnostmi, především keramické materiály, skla, stavební hmoty, látky pro elektrotechniku a produkty metalurgických procesů. Anorganická chemie přispěla i k výrobě a využití atomové energie. Velmi rozsáhlou a perspektivní součástí oboru je dnes oblast koordinačních sloučenin, která významně přispívá k rozvoji bioanorganické chemie a oblast organokovových sloučenin

Pokroky dosažené v posledních padesáti letech vyvedly anorganickou chemii ze stadia, kdy byla souborem často libovolně vybraných faktů, uvedených do určitých souvislostí jen na základě periodického systému. Moderní anorganická chemie sice zůstává do jisté míry popisnou a zobrazující, popisy však stále více nabývají kvantitativního charakteru. Dnes již není možné vykládat anorganickou chemii z historického hlediska. Výklad musí odpovídat nejnovějším teoretickým a fyzikálně chemickým poznatkům. Tento přístup je navíc snazší a vědomosti, které studenti na jeho základě získávají, jsou trvalejší.

1. 2. Náplň skript a doporučení čtenářům

Výklad teoretických částí anorganické chemie, který je náplní tohoto učebního textu, je založen na kvantově mechanickém popisu atomu a výstavby jeho elektronových obalů (kapitola 2). Tento přístup umožňuje výklad vazby za využití dnes nejrozšířenější představy, tzv. teorie molekulových orbitalů. Výklad vazby dále zahrnuje pasáže, které vysvětlují základní zákonitosti stavby

molekul, například jejich tvary a symetrii, iontovou vazbu jako případ extrémně polarizované vazby kovalentní, vazebné poměry v tuhých látkách i slabší silové působení mezi molekulami v kondenzovaných fázích (kapitola 3).

Četné anorganické látky jsou látkami krystalickými. Proto současný rozvoj metod studia krystalové struktury vyžadoval, aby byl do skript zařazen i stručný výklad pevného stavu, především krystalografických a krystalochemických zákonitostí (kapitola 4).

Použitý popis atomů a molekul, t.j. jednoho nebo více kladných jader obklopených oblakem elektronů názorně ukazuje výsledky, jež dosáhla kvantová mechanika v posledních osmdesáti letech svého rozvoje. Všechny současné poznatky a vývoj nasvědčují tomu, že se dnešní kvantově mechanické představy ani model atomu v nejbližší době podstatněji nezmění. Spíše lze předpokládat, že bližší poznání vazebných vlastností atomů a molekul výrazně přispěje k rozvoji jedné z neaktuálnějších oblastí anorganické chemie, studiu reakcí anorganických sloučenin, především z pohledu jejich mechanismů (kapitola 5).

Bylo by omylem se domnívat, že kterémukoliv odvětví chemie lze porozumět zvládnutím příslušné teorie bez dostatečné znalosti faktů. Proto na tento díl skript, který obsahuje stručný výtah některých teoretických částí anorganické chemie, navazuje vydání druhého dílu, věnované systematické anorganické chemii.

Nejlepším způsobem, jak pochopit teorii, je její aplikace. Zde lze s výhodou využít skript autorů Z. Mičky, D. Havlíčka, I. Lukeše, J. Mosingera a P. Vojtíška „*Základní pojmy, příklady a otázky z anorganické chemie*“, která byla vydána opakovaně nakladatelstvím Karolinum (1995, 1998, 2002, 2003, 2005). Tato učební pomůcka je věnována základům stavby atomu, chemické vazby, krystalografie a krystalochemie a umožňuje posluchačům, aby si osvojili základní pojmy teoretické anorganické chemie při řešení praktických příkladů a problémů.

Součástí skript „*Teoretická anorganická chemie*“ je stručný seznam odkazů na literaturu, který je v třídění podle jednotlivých kapitol uveden na konci skript. Čtenáři umožní, aby mohl rozšířit své znalosti tématu a poskytuje i celou řadu dalších vhodných příkladů k procvičování. Citována je především literatura, která poskytuje vyvážený pohled na jednotlivé části textu, přičemž byla dána přednost učebnicím a monografiím před původními pracemi.

1. 3. Symboly a zkratky

Pro úsporu místa a větší srozumitelnost textu se ve skriptech místo názvů často používají symboly a vzorce. Nejčastěji se vyskytující symboly jsou uvedeny v přehledu na následující straně.

V textu jsou použity i některé zkratky orbitalů: AO – atomový orbital, MO – molekulový orbital a HO – hybridní orbital, hraniční orbital

Význam ostatních symbolů a zkratek je uveden na příslušných místech v textu.

<i>a</i>	aktivita, Bohrov poloměr
<i>A</i>	nukleové číslo, A_c elektronová afinita
<i>c</i>	molární koncentrace, rychlost světla
<i>D</i>	disociační energie
<i>e</i>	elementární náboj
<i>E</i>	energie, elektrodový potenciál (vždy s indexem); E_M mřížková (mřížová) energie
<i>F</i>	síla, Faradayova konstanta
<i>G</i>	Gibbsova energie
<i>h</i>	Planckova konstanta; $\hbar = h / 2\pi$
<i>H</i>	entalpie
<i>I</i>	intenzita elektrického pole, ionizační energie
<i>K</i>	rovnovážná konstanta; K_A , K_B disociační konstanta kyseliny, zásady; K_V iontový součin vody; K_H hydrolytická konstanta
<i>l</i>	vedlejší kvantové číslo, délka vazby
<i>L</i>	kvantové číslo celkového orbitálního momentu
<i>m</i>	hmotnost; m_l magnetické kvantové číslo; m_s spinové kvantové číslo
<i>n</i>	hlavní kvantové číslo, látkové množství, počet nábojů při elektrodové reakci
<i>p</i>	hybnost, tlak
<i>Q</i>	elektrický náboj
<i>r</i>	poloměr
<i>R</i>	radiální složka vlnové funkce, plynová konstanta, elektrický odpor; R_∞ Rydbergova konstanta
<i>S</i>	celkové spinové kvantové číslo, entropie
<i>t</i>	čas, teplota ve °C
<i>T</i>	absolutní teplota; T_v teplota varu; T_t teplota tání
<i>U</i>	elektrické napětí
<i>v</i>	rychlost
<i>V</i>	potenciální energie
<i>Y</i>	úhlová složka vlnové funkce
<i>Z</i>	protonové (atomové) číslo, Z_{ef} efektivní náboj jádra
α	elektrická polarizovatelnost
ϵ	permitivita; ϵ_0 permitivita vakua
κ	měrná (specifická) vodivost
λ	vlnová délka
μ	magnetický moment; μ_0 permeabilita vakua
ν	frekvence; $\bar{\nu}$ vlnčet
ξ	elektrostatický parametr
ρ	hustota
χ	elektronegativita
ψ	vlnová funkce

1. 4. Fyzikální veličiny a jejich jednotky

V textu jsou použity fyzikální veličiny a jim odpovídající jednotky, které vycházejí ze sedmi základních veličin mezinárodního systému SI uvedených v tab. 1.1.

Tabulka 1.1. Základní jednotky SI

Fyzikální veličina	Symbol veličiny	Název jednotky	Symbol jednotky
délka	l	metr	m
hmotnost	m	kilogram	kg
čas	t	sekunda	s
elektrický proud	I	ampér	A
teplota	T	kelvin	K
látkové množství	n	mol	mol
svítivost	I_V	kandela	cd

Na základě jednotek uvedených v tab. 1.1 byla odvozena řada dalších jednotek, z nichž některé jsou také součástí skript. Jejich seznam spolu s definicemi je uveden v tab. 1.2.

Tabulka 1.2. Odvozené jednotky SI se zvláštními názvy

Fyzikální veličina	Symbol veličiny	Název jednotky	Symbol jednotky	Definice
kmitočet (frekvence)	ν	hertz	Hz	s^{-1}
síla	F	newton	N	$kg\ m\ s^{-2}$
energie	E	joule	J	N m
výkon	P	watt	W	$J\ s^{-1}$
tlak	p	pascal	Pa	$N\ m^{-2} = J\ m^{-2}$
elektrický náboj	Q	coulomb	C	A s
elektrické napětí	U	volt	V	$J\ A^{-1}\ s^{-1}$
elektrický odpor	R	ohm	Ω	$V\ A^{-1}$
elektrická vodivost	G	siemens	S	Ω^{-1}

Řada veličin (ionizační energie, elektronová afinita apod.) je výjádřena v jednotkách eV, které jsou pro charakterizaci vlastností atomů a molekul v některých případech vhodnější. Přepočtení lze provést podle vztahu $1\ eV = 96,485\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Součástí textu jsou i některé důležité konstanty, které jsou shrnuty v tab. 1.3.

Tabulka 1.3. Hodnoty některých fyzikálních konstant (číselné údaje jsou udány na 5 platných číslic)

Fyzikální konstanta	Symbol	Hodnota
rychlost světla ve vakuu	c	$2,99792452 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
permeabilita vakua	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ J s}^2 \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$
permitivita vakua	ε_0	$8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$
atomová hmotnostní jednotka	u	$1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Planckova konstanta	h	$6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
plynová konstanta	R	$8,3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Faradayova konstanta	F	$9,6487 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Rydbergova konstanta	R_∞	$1,0973 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$
Bohrův magneton	$B.M.$	$9,2741 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^{-2}$
Avogadrova konstanta	N_A	$6,0220 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

1. 5. Tabele číselných hodnot a vyjadřování vektorů

Zbytečnému opakování jednotek v tabulkách bylo zabráněno tím, že jsou uspořádány takovým způsobem, aby bylo možné do sloupců uvádět pouze číselné hodnoty. V případě, že tabulky charakterizují pouze jednu veličinu, příslušná jednotka je uvedena v nadpisu tabulky. Obsahují-li tabulky více fyzikálních veličin, je uveden jejich symbol, a jednotka je vyznačena pod šikmou čarou.

Některé fyzikální veličiny použité ve skriptech mají charakter vektorů. K určení těchto veličin je třeba znát nejen jejich číselnou hodnotu a měřicí jednotku, ale i směr. Vektory jsou v textu i obrázcích označeny polotučnou kurzívou, např. \mathbf{t} .

2. Struktura atomu

Dnešní vysvětlení vzniku atomů je založeno na představě tzv. velkého třesku. Přibližně před 15 biliony let byla veškerá hmota vesmíru koncentrována do bodového prostoru, ve kterém došlo k obrovské explozi. Při teplotách okolo 10^9 K přitom vznikla řada **elementárních částic** (mikročástic), které měly příliš vysokou kinetickou energii na to, aby se mohly mezi sebou sdružovat. Až později, při ochlazování vesmíru díky jeho expanzi, se začaly v důsledku tzv. **silných sil** krátkého dosahu vytvářet interakcí **protonů a neutronů** jádra atomů. Při dalším poklesu teploty se uplatnily **elektromagnetické síly** mezi elektricky nabitými jádry a **elektrony**, což vedlo ke vzniku **atomů**. Dnes atomy tvoří více než 100 prvků, které jsou složeny z elementárních částic. Základní vlastnosti některých elementárních částic jsou uvedeny v tab. 2.1. Jak již bylo řečeno, **jádra atomů** jsou složena z protonů a neutronů, které se společně nazývají **nukleony**. Počet nukleonů v jádře udává **nukleové (hmotnostní) číslo, A**, které umožňuje rozlišování **izotopů**, t.j. atomů, která mají stejná protonová čísla a liší se v počtu neutronů. Počet protonů v jádře udává **protonové (atomové) číslo, Z**. Vzhledem k tomu, že atomy na rozdíl od iontů jsou částice elektroneutrální, číslo Z rovněž vyjadřuje počet elektronů atomu, které vytvářejí atomový obal.

Tabulka 2.1. Přehled některých elementárních částic

částice	symbol	klidová hmotnost / kg	hmotnostní číslo	náboj / C	spin
proton	p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1	$+1,602 \cdot 10^{-19}$	1/2
neutron	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1	0	1/2
elektron	e	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0	$-1,602 \cdot 10^{-19}$	1/2
foton	γ	0	0	0	1
neutrino	ν	≈ 0	0	0	1/2
pozitron	e^+	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0	$+1,602 \cdot 10^{-19}$	1/2

Pro chemii, která se především zabývá přípravou nových látek a studiem jejich vlastností, je základním úkolem dokonalé objasnění struktury elektronového obalu atomu. Znalost základních zákonitostí elektronové struktury atomu umožňuje uspořádání prvků do uceleného systému a vede k pochopení celé řady jejich vlastností. Elektronový obal atomu, především jeho vnější část (valenční vrstva), rozhodujícím způsobem určuje vazebné možnosti atomů a tím předurčuje i vlastnosti vznikajících látek. Proto bude úvod této kapitoly věnován charakterizaci elektronové struktury atomů za využití některých základních představ kvantové mechaniky. Pojetí výkladu bude zaměřeno především na kvalitativní postžení problému. Přitom budou využívána spíše schématická znázornění než přísně matematické postupy.

2. 1. Struktura elektronového obalu atomu vodíku

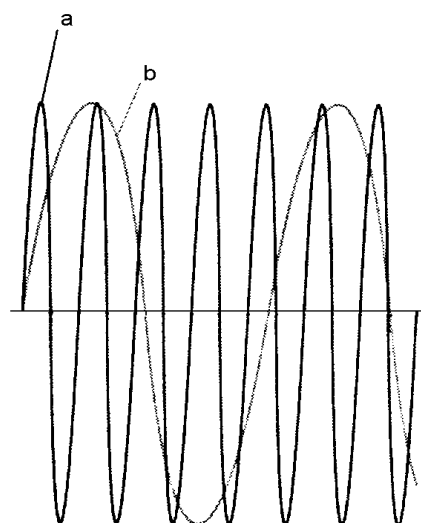
Všechny neutrální atomy s protonovým číslem Z mají Z elektronů, jejichž celkový záporný náboj je zcela kompenzován pozitivním nábojem jádra. Elektrony jsou přitom elektrostatickými silami přitahovány jádrem, v případě víceelektronového atomu však dochází i k výraznému odpuzování elektronů mezi sebou. Chceme-li proto popsat elektronovou strukturu atomu, je vhodné se nejdříve věnovat vodíkovému atomu, který má pouze jeden elektron a vzájemné odpuzování elektronů není nutné uvažovat. Pak lze využít získané představy o stavbě tohoto atomu k přibližnému popisu struktury atomů víceelektronových. Vzhledem k tomu, že elektronovou strukturu atomů je vhodné popisovat v pojmech kvantové mechaniky, je nutné se nejdříve zmínit o některých základních představách této teorie.

2. 1. 1. Základní principy kvantové mechaniky

Základní představa kvantové mechaniky vychází z poznání, že částice mohou mít vlastnosti vlnové, t.j. z představy vlnově-korpuskulárního dualismu. Podle této představy částice jako elektron v atomu je nutné popsat vlnovou funkcí ψ , která je matematickou funkcí polohy souřadnic x, y, z a času t . Vlnová funkce přitom určuje rozmístění elektronů v atomech a tím je i základem k výkladu vlastností atomů a sloučenin. Nutnost spojení částic s vlnami, později vlnovými funkcemi, poprvé vyslovil francouzský fyzik L. de Broglie v roce 1924. Navrhl, že podobně jako pro foton platí podle zákona o ekvivalenci hmoty a energie i pro částice vztah:

$$p = h / \lambda \quad (2.1)$$

Vlnová délka λ (vzdálenost dvou vrcholů vlny) je tedy nepřímo úměrná hybnosti částice p (součin hmotnosti a rychlosti). Konstanta h je nazývána Planckova ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js) a byla zavedena při popisu elektromagnetického záření absolutně černého tělesa M. Planckem. Z uvedeného vztahu vyplývá, že větší hybnost částice odpovídá kratší vlnové délce její vlnové funkce (obr. 2.1). Vztah byl potvrzen experimentálně C. J. Davissonem a L. H. Germerem (1927), kteří zjistili, že proud rychlých elektronů dopadající na krystal podléhá difrakci, která je typickou vlastností vln. Poznatek, že hmota má vlastnosti vln byl využit v technice elektronové difrakce, kde potenciální rozdíl 40 kV je využíván k urychlení elektronů na rychlost, při které mají vlnové délky okolo 5 pm. Difrakční obraz získaný při průchodu svazku elektronů plynným vzorkem nebo vzniklý odrazem na krystalu je pak analyzován a slouží k získání vazebných délek a úhlů, t.j. při určování struktury látek.



Obrázek 2.1. Vlnové funkce volně se pohybující částice. Kratší vlnová délka odpovídá větší hybnosti částice (a), delší vlnová délka menší hybnosti (b)

Princip neurčitosti

Důsledkem vlnového charakteru hmoty je skutečnost, že není možné současně přesně určit polohu a hybnost částice. Tento závěr je vyjádřen kvantitativně **principem neurčitosti**, navrženým W. Heisenbergem. Podle uvedeného principu platí vztah:

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar \quad (2.2)$$

kde $\hbar = h/2\pi$. Z omezení velikostí zdola součinu $\Delta p \cdot \Delta x$ vyplývá, že čím menší je Δx , tím větší musí být Δp . Čím přesněji tedy určíme polohu částice (Δx), tím nepřesněji je určena příslušná složka jejího impulsu (Δp) nebo naopak. Zde je nutné zdůraznit, že neurčitost není důsledkem chyb způsobených nepřesnostmi měření, ale že jde o neurčitost principiální. Podobně i nepřesnost pro určení energie ΔE je Heisenbergovým vztahem spojena s nepřesností určení času Δt :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad (2.3)$$

Izolované atomy však mají vnitřní strukturu, která není funkcí času. Časová souřadnice existence atomu může být určena s libovolnou (i nekonečnou) nepřesností ($\Delta t \rightarrow \infty$). Vztah neurčitosti v takovém případě připouští plně určit energii jeho stacionárního stavu. Z tohoto důvodu lze velmi přesně určit energie hladin, na nichž se elektrony v potenciálovém poli jádra atomů vyskytují. Pro chemii vyplývá z principu neurčitosti důležitý závěr, že nelze elektronu přisoudit přesnou oběžnou dráhu, na které by se pohyboval kolem jádra. Takový planetární model byl navržen E. Rutherfordem, objevitelem jádra atomu a využit N. Bohrem, jako základ pro model atomu vodíku. Bohrova představa elektronu obíhajícího kolem jádra však vyžaduje možnost současného přesného stanovení polohy a hybnosti elektronu. Princip vylučnosti tuto možnost a tím i planetární model atomu vodíku vylučuje. Představu obíhajících částic lze využít například pro velké hmotné objekty jako planety, ale pouze za předpokladu, že nebudeme uvažovat možnost současného přesného určení jejich polohy a hybnosti.

Schrödingerova rovnice

Revoluční představa o vlnové povaze částic vedla rakouského fyzika E. Schrödingera v roce 1926 k formulaci rovnice, jejíž řešení vede ke skutečné vlnové funkci. V případě řešení Schrödingerovy rovnice pro volnou částici, například elektron ve svazku paprsků, existuje řešení pro libovolnou vlnovou délku. V případě částice umístěné v malém prostoru nebo vázané k přitahujícímu jádru (elektron v atomu), lze řešení získat pouze pro jisté energie. To znamená, že energie takovýchto částic jsou kvantovány nebo-li omezeny na diskrétní hodnoty energie. Toto kvantování má v chemii rozhodující význam, protože popisuje stabilní stavy atomů a molekul a určuje charakter chemických vazeb.

Schrödingerova rovnice je základem pro popis elektronů vázaných v atomech a molekulách. Přestože není nutné se zde zabývat explicitním řešením tohoto vztahu, je vhodné se zamyslet nad tím, co rovnice představuje. Pro jednoduchý případ částice o hmotnosti m pohybující se v jednorozměrném prostoru s potenciální energií V , má Schrödingerova rovnice tvar

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi \quad (2.4)$$

Ačkoli můžeme tento vztah uvažovat jako základní postulát, lze odvodit, že jeho první člen úměrný $d^2\psi/dx^2$, je kinetickou energií částice. Pak lze říci, že vztah (2.4) celkem jednoduše v kvantově mechanickém pojetí vyjadřuje skutečnost, že celková energie částice E je součtem její kinetické a potenciální (V) energie.

Kvantování fyzikálních veličin

Jednoduché vysvětlení, jak kvantování energie vyplývá z Schrödingerovy rovnice lze získat, jestliže uvažujeme částici v jednorozměrném prostoru s konstantní potenciální energií mezi dvěma neprostupnými stěnami, tzv. **potenciálové jámě**. Vlnová funkce odpovídající tomuto systému je podobná chování houslové struny: její hodnota musí být nulová ve stěnách; mezi stěnami vlnová funkce odpovídá stojatému vlnění s počtem půlvln, který je nutné vyjádřit celým číslem n (obr. 2.2). Pro celkový počet půlvln n délka vlnové funkce λ musí odpovídat:

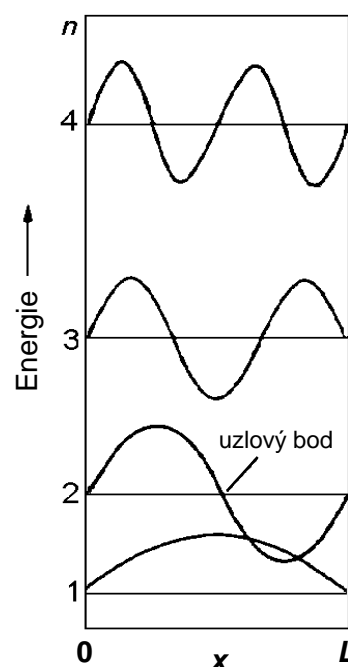
$$\lambda = 2L/n, \quad (2.5)$$

kde L je vzdálenost mezi stěnami potenciálové jámy. Vhodným řešením Schrödingerovy rovnice pro takto umístěnou částici jsou vlny, které lze matematicky popsat vlnovou funkcí

$$\psi = \sin \frac{2\pi x}{\lambda} = \sin \frac{n\pi x}{L}, \quad (2.6)$$

kde $n = 1, 2, \dots$ Číslo n je příkladem **kvantového čísla**, t.j. **celého čísla**, které označuje vlnovou funkci. Obecně číslo n určuje dovolené hodnoty jistých vlastností systému. Pro jednorozměrný systém postačuje k popisu vlnové funkce pouze jedno kvantové číslo.

Vlnová funkce s $n = 1$ na obr. 2.2 vychází z nulové hodnoty ve stěnách potenciálové jámy (při $x = 0$ a $x = L$) a nabývá v celém prostoru kladných hodnot. Vlnová funkce s $n = 2$ je kladná pro $0 < x < 1/2L$, prochází nulou ve středu jámy a je záporná v části $1/2L < x < L$. Bod, ve kterém vlnová funkce prochází nulou se nazývá **uzlový bod**. Vlnová funkce s $n = 1$ uzlový bod nemá, funkce s $n = 2$ má uzlový bod jeden. Obrázek ukazuje, že pro $n = 3$ existují dva uzlové body a pro $n = 4$ uzlové body tři. Počet uzlových bodů tedy obecně nabývá hodnot $n - 1$. Dovolené energie částice pak jsou dány výrazem



Obrázek 2.2. Energie čtyř nejnižších hladin částice v jednorozměrné potenciálové jámě. Hladiny charakterizují vlnové funkce s vlnovými délkami $2L, L, 2/3L$ a $1/2L$

$$E = \frac{n^2 h^2}{8 m L^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.7)$$

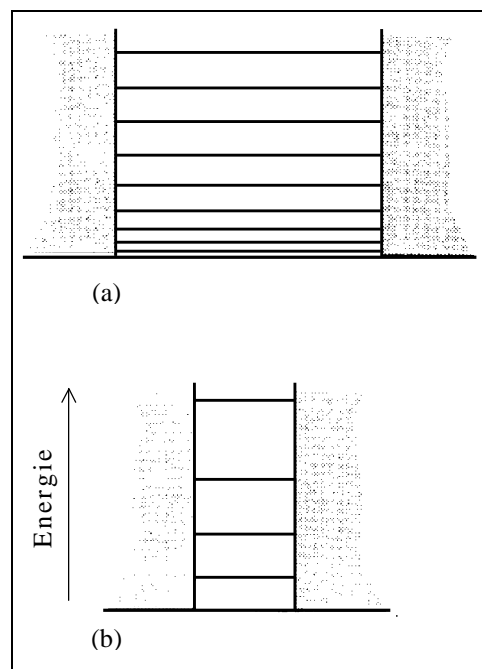
Je zřejmé, že obdobně jako vlnová funkce i kvantové číslo n určuje dovolené energie systému. Z chování částice v potenciálové jámě lze odvodit dva důležité závěry, které platí i ve složitějších atomech a molekulách:

1. zvyšujícímu se počtu uzlových bodů odpovídá růst hodnot energie
2. zvětšování systému (růst L) vede k menším rozdílům v energiích sousedních hladin energie.

Jako ilustraci prvního z uvedených tvrzení lze uvést, že vlnová funkce ψ_n částice má $n-1$ uzlových bodů a energie je úměrná n^2 . Pro ilustraci druhého tvrzení uvažujme velikost potenciálové jámy L . Rozdíl energií hladin s kvantovými čísly n a $n+1$ je

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n+1) \frac{h^2}{8 m L^2} \quad (2.8)$$

Vidíme, že při vzrůstu L se rozdíly v energiích hladin snižují (obr. 2.3). Obdobně se chovají hladiny energií atomů a molekul v případě, že rostou jejich rozměry. Například malý atom helia má energetické hladiny umístěny ve velkém odstupě a atom je inertní ke svému okolí a netvoří žádné sloučeniny. Velký atom xenonu má energetické hladiny umístěny blízko sebe, snadněji reaguje za tvorby několika sloučenin.



Obrázek 2.3. Rozdíly mezi energiemi částic v závislosti na šířce potenciálové jámy

Přechody elektronů

Kvantování energie mikročastic potvrdil objev určitých diskrétních frekvencí elektromagnetického záření, které je absorbováno nebo emitováno atomy. Tento objev lze vysvětlit představou, že elektromagnetické záření o frekvenci ν se skládá z toku částic nazývaných **fotony**, z nichž každý má energii $h\nu$. Vyšší frekvence světla přitom odpovídá vyšší energii každého z fotonů. Současně větší intenzita světla je dána větším počtem fotonů ve svazku paprsků. Energie atomů nebo molekul se zvyšuje o $h\nu$ v případě, že částice absorbuje foton o frekvenci ν . Obdobně, jestliže atom nebo molekula emitují foton o frekvenci ν , energie se sníží o hodnotu $h\nu$. Toto pozorování bylo shrnuto v **Bohrově frekvenční podmínce**, která říká, že při změně energie atomu nebo molekuly o ΔE musí frekvence absorbovaného nebo emitovaného světla odpovídat

$$\Delta E = h \nu \quad (2.9)$$

Energie elektronu v uzavřeném systému stejně tak jako v atomu a molekule je kvantována a proto jsou dovoleny pouze určité změny energie ΔE a tím absorbované a emitované světlo může odpovídat pouze určitým hodnotám ν . Přechody mezi hladinami s většími rozdíly energií pak jsou spojeny s vyzářením (nebo absorbcí) záření o vyšších frekvencích, obdobně přechody mezi blízkými hladinami nastávají při nižších frekvencích.

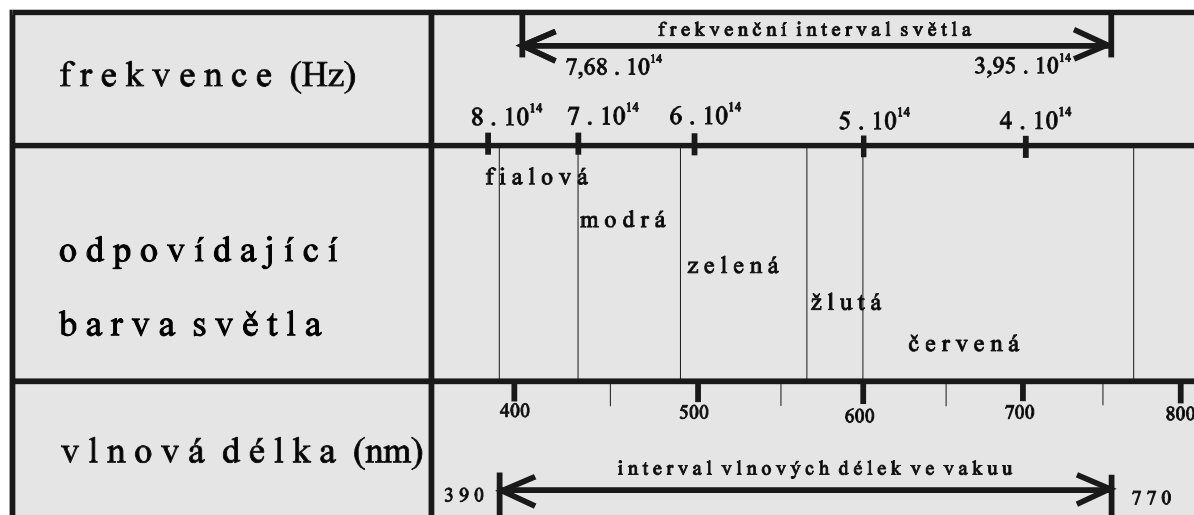
Vzhledem k tomu, že mezi frekvencí ν a vlnovou délkou λ existuje vztah

$$\lambda = c / \nu \quad (2.10)$$

při přechodech mezi hladinami s velkými rozdíly energie je emitováno (absorbováno) záření o krátkých vlnových délkách. Například záření o vlnových délkách v rozmezí 400–800 nm je nazýváno viditelným světlem. Vztah mezi barvou, frekvencí a vlnovou délkou světla v této oblasti je uveden na obr. 2.4. Vlastnosti absorbovaného nebo emitovaného světla, zvláště frekvence, jsou důležitým zdrojem informací o energiích jednotlivých hladin. Proto jsou energie hladin vyjadřovány veličinami a jednotkami, které jsou používány při charakterizaci záření. Nejpoužívanější veličinou je dnes **vlnočet**, $\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.11)$$

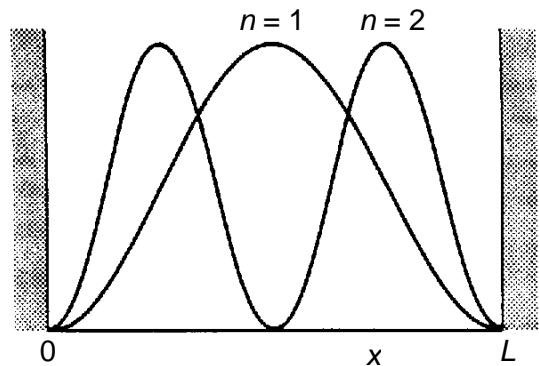
jehož základní jednotkou je reciprokový centimetr, cm^{-1} . Vlnočet v cm^{-1} představuje počet vlnových délek záření, které připadají na 1 cm. Kratší vlnové délce odpovídá vyšší vlnočet. Studium vibrací molekul za použití infračervené a Ramanovy spektroskopie je prováděno v oblasti vlnočtů 200–4000 cm^{-1} , vlnočty viditelného světla leží v oblasti okolo $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ a ultrafialové záření je blízké 10^5 cm^{-1} .



Obrázek 2.4. Vztah barvy a frekvence světelného záření

Bornova představa

Představa vlnového charakteru částice byla blíže objasněna německým fyzikem M. Bornem. Ten zavedl představu, že čtverec ψ^2 vlnové funkce je úměrný **pravděpodobnosti** nalezení částice v dané oblasti prostoru. Podle této **Bornovy představy** je velká pravděpodobnost nalezení částice tam, kde ψ^2 nabývá vysokých hodnot, v oblasti, kde ψ^2 odpovídá nule, naopak částici nelze nalézt. Veličina ψ^2 je proto nazývána **hustotou pravděpodobnosti** výskytu částice. Obr. 2.5 ukazuje hustotu pravděpodobnosti



Obrázek 2.5. Hustota pravděpodobnosti výskytu částice v jednorozměrné potenciálové jámě pro kvantová čísla $n = 1$ a 2

výskytu částice pro dva nejnižší stavy v jednorozměrné potenciálové jámě. V případě $n = 1$ je největší pravděpodobnost nalezení částice ve středu prostoru, v případě $n = 2$ lze částici nalézt na obou stranách od středu a nulová pravděpodobnost nalezení je ve středu prostoru a odpovídá jí uzlový bod.

Přesný výklad vlnové funkce ψ je spojen s objemovým elementem $d\sigma$ v oblasti prostoru, jaký zaujímá například atom. Pravděpodobnost nalezení elektronu v objemovém elementu $d\sigma$ je dána hodnotou $\psi^2 d\sigma$, kde ψ je hodnota vlnové funkce v některém bodu tohoto elementu a ψ^2 je hustota pravděpodobnosti výskytu elektronu v tomto místě. Celková pravděpodobnost nalezení elektronu kdekoli ve vesmíru pak odpovídá součtu (integrálu) všech pravděpodobností jeho výskytu ve všech objemových elementech, na které vesmír lze rozdělit. My však víme, že pravděpodobnost výskytu částice **někde** je 1 (částice se někde určitě vyskytuje), proto vlnová funkce musí vyplňovat vztah

$$\int \psi^2 d\sigma = 1 \quad (2.12)$$

Vlnová funkce splňující tuto podmínku je pak označována za **normalizovanou** a Bornova představa je platná pouze pro takovéto normalizované vlnové funkce. Kvantová mechanika tedy upřednostňuje při popisu chování částice pravděpodobnost jejího výskytu v různých oblastech před přesným určením jejího umístění. Tím se výrazně liší od klasické představy elektronu pohybujícího se po orbitální dráze kolem jádra atomu.

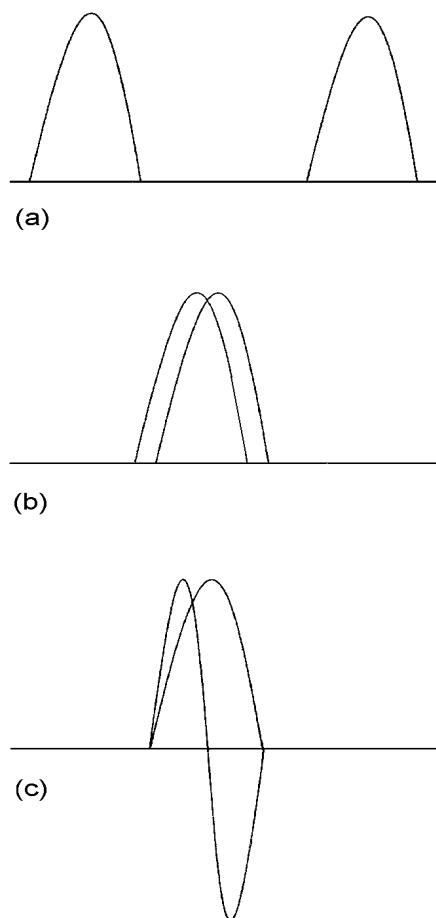
Znaménko vlnové funkce

Vlnová funkce má oblasti s kladnými a zápornými amplitudami. Znaménka vlnové funkce však nemají bezprostřední fyzikální význam. Pravděpodobnost výskytu elektronu je totiž dána čtvercem vlnové funkce a nezáleží na znaménku. To například znamená, že v oblasti **kladné části** vlnové funkce není větší pravděpodobnost výskytu elektronu než v oblasti se záporným znaménkem vlnové funkce. Chceme-li interpretovat vlnovou funkci, je nutné se přednostně zaměřit na její absolutní hodnotu velikosti.

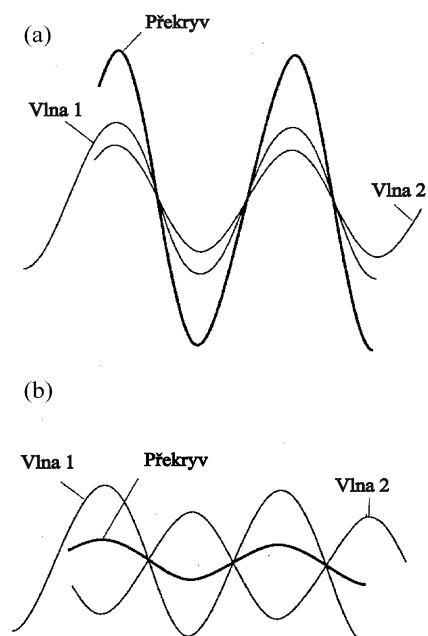
Znaménko vlnové funkce však nelze zcela opominout. Je zvláště důležité tehdy, když se ve stejné oblasti prostoru nacházejí dvě částice popsané vlastními vlnovými funkcemi. Vlnové funkce pak lze sčítat pouze v místě, kde obě vlnové funkce nabývají například kladných hodnot. Takováto interference vlnových funkcí pak vede ke zvýšení pravděpodobnosti nalezení částice v překryvu (obr. 2.6a). Tento aspekt vlnových funkcí je velmi důležitý při popisu vzniku chemických vazeb. Na druhé straně, kladná oblast jedné vlnové funkce může být potlačena zápornou oblastí funkce druhé. Takovýto překryv vlnových funkcí snižuje pravděpodobnost výskytu částice v dané oblasti (obr. 2.6b).

Rozsah překryvu dvou vlnových funkcí ψ_1 a ψ_2 je vyjádřen **integrálem překryvu S** , který je definován jako

$$S = \int \psi_1 \psi_2 d\sigma \quad (2.13)$$



Obrázek 2.7. Překryv vlnových funkcí dvou částic, které jsou umístěny v odlišných (a) a blízkých (b, c) částech prostoru



Obrázek 2.6. Překryv vlnových funkcí, které mají v určité části prostoru stejné (a) nebo rozdílné (b) znaménko

Jedná-li se o dvě vlnové funkce výrazně separované (například dvě částice umístěné v odlišných potenciálových jámách), pak je integrál překryvu nulový ($S = 0$), protože v místě velkých hodnot jedné vlnové funkce jsou hodnoty funkce druhé malé a výsledný součet je ve všech místech prostoru malý (obr. 2.7a). Jestliže dvě vlnové funkce jsou velmi podobné a mají stejná znaménka v místech překryvu, hodnota S se může blížit jedné (obr. 2.7b). Hodnotu 1 nabývá integrál překryvu v případě dvou identických funkcí. Nulový překryv nastává také v případě, že dvě vlnové funkce mají v jedné části prostoru pozitivní překryv, zatímco v jiné části se jejich překryv vyruší (příklad překryvu pro vlnové funkce částic s $n = 1$ a $n = 2$ v potenciálové jámě na obrázku 2.7c). Takovéto dvě vlnové funkce jsou označovány za **orthogonální**. Integrál překryvu tak vlastně vyjadřuje podobnost vlnových funkcí.

V anorganické chemii je často důležité relativní odlišení znamének dvou vlnových funkcí nebo různých oblastí jedné vlnové funkce, zvláště při úvahách stupně jejich překryvu. Proto jsou v obrazcích oblasti vlnových funkcí označovány znaménky, popřípadě oblasti s opačnými znaménky jsou vyznačovány různým odstíněním (světlé a tmavé části).

2. 1. 2. Atomové orbitaly

Vlnové funkce elektronu v atomu jsou nazývány **atomovými orbitaly** (dále označovány AO). Nejdříve se budeme zabývat vlastnostmi atomových orbitalů vodíku, jejichž znalost je nezbytná pro pochopení elektronového obalu ostatních víceelektronových atomů.

Atomové orbitaly vodíku a jejich energie

Atom vodíku je složen z pozitivně nabitého jádra o atomovém čísle $Z = 1$ a náboji $+e$ a jednoho elektronu (náboj $-e$). Potenciální energie elektronu vázaného k jádru ve vzdálenosti r obecně odpovídá

$$V = -\frac{Z e^2}{4 \pi \varepsilon_0 r}, \quad (2.14)$$

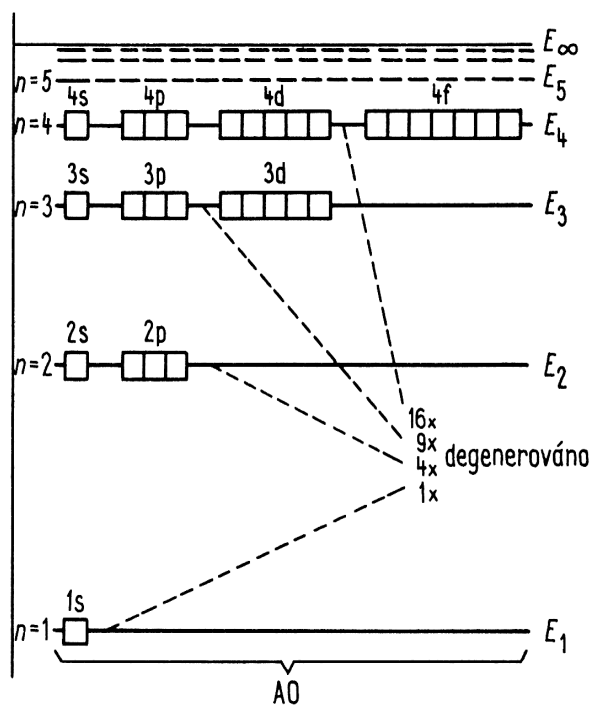
kde ε_0 je základní fyzikální konstanta **permitivita vakua** ($\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$). Vyjadřujeme-li energetické schéma atomu vodíku, je vhodné definitivně zvolit, že energie soustavy jádro – elektron při takové vzdálenosti, kdy na sebe vzájemně nepůsobí ($r \rightarrow \infty$) a ve vztahu ke vzájemnému souřadnému systému se nepohybují nebo pohybují rychlostí $v \rightarrow 0$, bude rovna nule. Za této podmínky má Schrödingerův vztah

$$-\frac{\hbar^2}{2 m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V \psi = E \psi \quad (2.15)$$

jednoznačné řešení pro libovolnou kladnou hodnotu energie (vlastní hodnoty energie $E \geq 0$ tvoří energetické kontinuum). V případě, že částice (elektron) je zachycena jádrem (je umístěna v trojrozměrné potenciálové jámě), řešení vyžaduje zavedení trojice **kvantových čísel** – celočíselných parametrů n , l a m_l a vede ke zcela určitému nekonečnému souboru diskrétních záporných hodnot energie (vlastní hodnoty pro $E < 0$ jsou kvantovány). Dovolené energie hladin vodíkového atomu jsou určeny pouze **hlavním kvantovým číslem** n a jsou dány vztahem

$$E = -\frac{h c R_\infty}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots \infty \quad (2.16)$$

kde R_∞ představuje **Rydbergovu konstantu**, jejíž numerická hodnota $1,097 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ v přepočtu odpovídá energii 13,6 eV.



Obrázek 2.8. Schéma energetických hladin orbitalů atomu vodíku s vyznačením degenerace

Elektron o záporné hodnotě energie je tedy umístěn na některé z kvantových hladin označených $n = 1, 2 \dots$ (obr. 2.8) a při zachycení jádrem uvolnil část své energie, například ve formě elektromagnetického záření. Nulovou hodnotu energie nabývá při $n = \infty$ (E_∞). To odpovídá úplnému odtržení elektronu od jádra neboli ionizaci atomu. Nad nulovou hodnotou elektron může nabývat, jak již bylo uvedeno, libovolných energií (pohybuje se v energetickém kontinuu). Na obr. 2.8, na kterém je schéma energetických hladin jednoelektronového atomu dále vidíme, že v tomto případě mají všechny orbitály téže n -kvantové vrstvy zcela stejnou energii, jsou energeticky **degenerovány**. Mezi hladinami orbitalů o stejném hlavním kvantovém čísle není u atomu vodíku žádný energetický rozdíl a každá n -kvantová vrstva je n^2 -krát degenerována.

Atomová kvantová čísla

Orbitaly patřící do jednotlivých vrstev atomu (t.j. orbitály o dané hodnotě n) lze dále rozdělit do **podvrstev**. Každá podvrstva je charakterizována **vedlejší kvantovým číslem l** . Toto kvantové číslo vyjadřující orbitální úhlový moment L nabývá pro hlavní kvantové číslo n následujících hodnot

$$l = 0, 1 \dots n-1 \quad (2.17)$$

celkem tedy n různých hodnot. Pak vrstva s $n = 2$ se skládá ze dvou podvrstev, jedné s $l = 0$ a druhé s $l = 1$. Místo označování podvrstev kvantovými čísly se v odborné literatuře používají písmena

$l:$	0	1	2	3	4	...
	s	p	d	f	g	

Je zřejmé, že existuje pouze jedna podvrstva (s) ve vrstvě s $n = 1$, dvě podvrstvy (s a p) ve vrstvě s $n = 2$, tři (s , p a d) ve vrstvě s $n = 3$ a čtyři (s , p , d a f) ve vrstvě s $n = 4$.

Podvrstva s kvantovým číslem l se skládá ze $2l+1$ orbitalů, které jsou charakterizovány **magnetickým kvantovým číslem m_l** , které nabývá $2l+1$ hodnot

$$m_l = l, l-1, l-2, \dots -l \quad (2.18)$$

Například d podvrstva atomu je složena z pěti orbitalů, jejichž kvantová čísla nabývají hodnot m_l

$$m_l = 2, 1, 0, -1, -2 \quad (2.19)$$

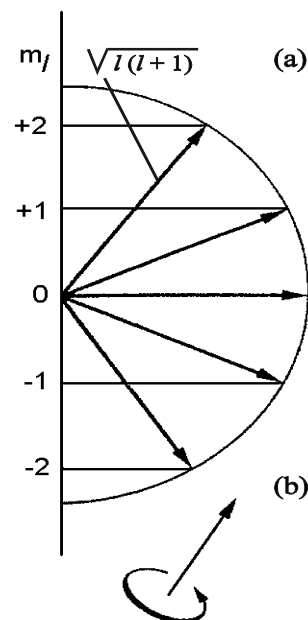
Pro chemii je z praktického hlediska důležité, že v podvrstvě s ($l = 0$, $m_l = 0$) existuje pouze jeden orbital nazývaný **s orbital**. Tři orbitaly v podvrstvě p ($l = 1$) s kvantovými čísly $m_l = +1, 0, -1$ jsou označeny jako **p orbitaly**. Pět orbitalů podvrstvy d ($l = 2$) nazýváme pak **d orbitaly**. Podobně je možné charakterizovat i sedm **f orbitalů** podvrstvy f .

Orbitální úhlový moment

V centrálně symetrických systémech, mezi které patří atom vodíku, je úhlový moment L částice pohybující se okolo centrálního jádra kvantován. Jeho velikost je limitována hodnotami

$$L = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar \quad (2.20)$$

Z uvedeného vztahu vyplývá, že elektron v s orbitalu ($l = 0$) má orbitální úhlový moment nulový. Při zvyšování l při přechodu od jedné podvrstvy k druhé, se hodnota orbitálního úhlového momentu zvyšuje, elektron v orbitalu d má proto hodnotu vyšší než v orbitalu p . Orbitální úhlový moment rozhodujícím způsobem určuje tvar orbitalu. Elektrony, které nemají hodnotu momentu nulovou, se vzhledem k odstředivým silám nemohou přiblížit k jádru atomu. Odstředivá síla je úměrná hodnotě $l(l+1)/r^3$, zatímco elektrická přitažlivá síla hodnotě $1/r^2$. Proto v případě $l \neq 0$ a dostatečně malých hodnotách r převažuje odstředivá síla nad silou přitažlivou. V případě $l = 0$ je pro všechny poloměry odstředivá síla vždy nulová a s elektron je ovlivňován pouze silou elektrostatickou a může se proto vyskytovat v blízkosti jádra. Rozdíly mezi orbitály vyplývající z úhlových momentů výrazně ovlivňují strukturu periodické tabulky.



Obrázek 2.9. Význam kvantových čísel l a m_l (a); vztah mezi vektorem úhlového momentu a směrem pohybu elektronu pro $m_l = 2$ (b)

Z řešení Schrödingerovy rovnice dále vyplývá, že musí být kvantován rovněž průmět úhlového momentu do zvoleného směru, zpravidla osy z . Hodnota těchto průmětů odpovídá magnetickým kvantovým číslům m_l , jak je znázorněno na obr. 2.9. Toto omezení orientace úhlového momentu pouze na jisté hodnoty je příkladem **prostorového kvantování**, v případě orbitalů určuje jejich prostorovou orientaci.

Elektronový spin

K popisu chování elektronu v atomu vodíku nestačí pouze výše uvedená tři kvantová čísla. Je nutné zavést další dvě, která se vztahují k **vlastnímu** úhlovému momentu elektronu a představují jeho **spin**. Z názvu spin může vzniknout představa, že tento úhlový moment odpovídá jeho vlastní

rotaci kolem polární osy. Spin však souvisí s vlnově mechanickou povahou elektronu, ale pro praktické účely jej můžeme uvažovat jako veličinu typu momentu hybnosti.

Spinový úhlový moment je charakterizován kvantovým číslem s a má velikost $\sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar$. Pro elektron nabývá s stále hodnoty $1/2$; elektronový spin je obdobný náboji nebo hmotnosti elektronu, má charakteristickou hodnotu, která nemůže být měněna. Obdobně jako orbitální úhlový moment i spin elektronu může mít jen jisté orientace vůči zvolené ose. V případě spinu elektronu jsou dovoleny jen dvě orientace, které jsou vyjádřeny kvantovým číslem m_s s hodnotami $+1/2$ a $-1/2$. Tyto dva spinové stavy elektronu, které mohou být z pohledu klasické mechaniky popsány jako rotace elektronu podle jeho osy v opačných směrech, jsou často vyznačovány šipkami \uparrow a \downarrow .

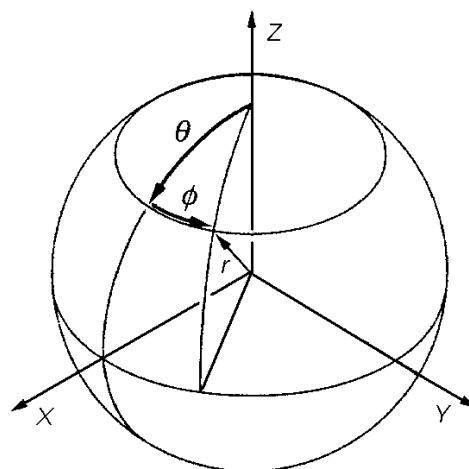
Vzhledem k tomu, že spinový úhlový moment je neměnný, stav elektronu v atomu vodíku je plně charakterizován **čtyřmi kvantovými čísly** n , l , m_l a m_s . Páté kvantové číslo s nabývá stále hodnoty $1/2$.

Tvary orbitalů atomu vodíku

Elektrický potenciál jádra je kulově symetrický a proto je nejvhodnější při zobrazování orbitalů využít sférické souřadnice r , θ , ϕ zobrazené na obrázku 2.10. V těchto souřadnicích lze všechny orbitály vyjádřit vztahem

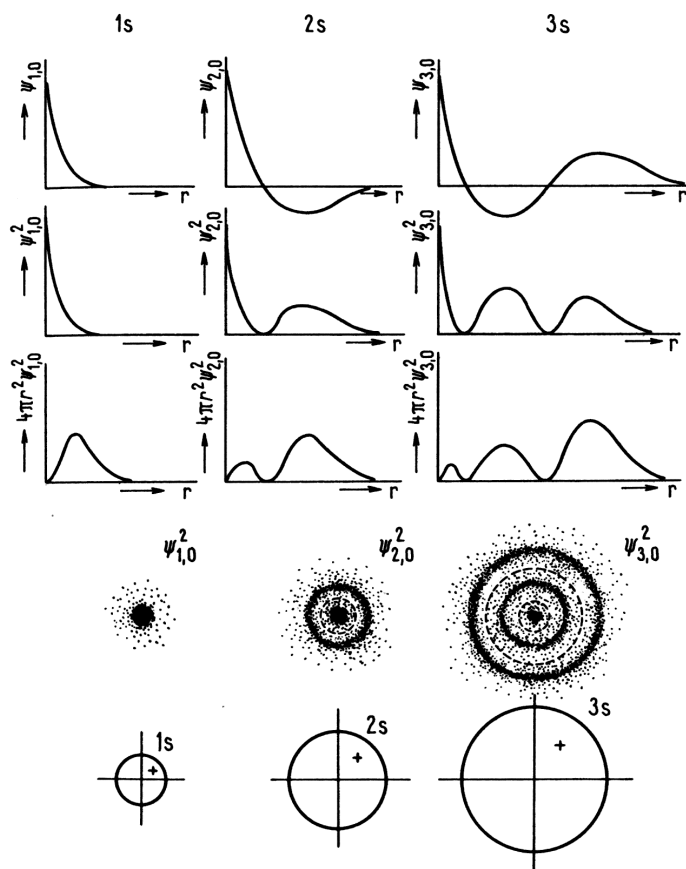
$$\psi_{n,l,m_l} = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad (2.21)$$

Uvedený vztah vyjadřuje, že vhodná vlnová funkce každého orbitalu vodíku může být popsána jako součin **radiální složky vlnové funkce R** (určuje změny orbitalu se vzdáleností od jádra) a **úhlové (angulární) složky vlnové funkce Y** (vyjadřuje úhlový tvar orbitalů).



Obrázek 2.10. Sférické souřadnice

Změny vlnové funkce v závislosti na poloměru atomu pro orbitály $1s$, $2s$ a $3s$ atomu vodíku znázorňuje obrázek 2.11. Vlnová funkce pro $n=1$, $l=0$, a $m_l=0$, které odpovídá orbital $1s$, exponenciálně klesá se vzdáleností od jádra, nikde však nedosáhne nulové hodnoty. Ostatní orbitály před svým konečným přiblížením k nulové hodnotě oscilují kolem nulové osy a střídavě nabývají kladných a záporných hodnot. Body, ve kterých dochází ke změně znaménka vlnové funkce, jsou označovány jako **radiální uzlové body**. Orbital $2s$ například prochází jednou nulovou hodnotou a má jeden uzlový bod, orbital $3s$ má dva uzlové body a orbital $2p$ (jeden ze tří orbitalů s $n=2$ a $l=1$) obdobně jako orbital $1s$ uzlový bod nemá. Zde je nutné upozornit i na výraznou odlišnost s orbitalů proti orbitalům p a d , která vyplývá z nulového orbitálního úhlového momentu orbitalů s hodnotou



Obrázek 2.11. Závislost hodnot vlnové funkce $\Psi_{n,l}$; jejího čtverce $\Psi_{n,l}^2$ a radiální distribuční funkce $4\pi r^2 \Psi_{n,l}^2$ na souřadnici r pro orbitály 1s, 2s a 3s. Vydělení tvaru a vnitřní struktury těchto orbitalů.

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \psi^2 \sin\theta d\theta d\phi r^2 dr = 4\pi r^2 \psi^2 dr = P dr, \quad (2.22)$$

kde P představuje **radiální distribuční funkci**. Známe-li hodnotu P pro určitý poloměr, pravděpodobnost výskytu elektronu ve vrstvě vzdálené od jádra r a tloušťce dr získáme jednoduchým vynásobením $P \times dr$.

Vzhledem k tomu, že pro orbital 1s vlnová funkce a tím i hodnota ψ^2 klesá a naopak r^2 vzrůstá s rostoucí vzdáleností od jádra, radiální distribuční funkce ($P = 4\pi r^2 \psi^2$) prochází maximem (obr. 2.11). V této vzdálenosti je pravděpodobnost výskytu elektronu kolem jádra nejvyšší. V atomu obecně platí, že vzdálenost tohoto maxima klesá s rostoucím nábojem jádra (vzrůstají elektrické přitažlivé síly) a roste s rostoucí hodnotou kvantového čísla n . Není proto správné tvrzení, že poloměr orbitalu 2s je vždy větší než poloměr orbitalu 1s apod. Platí to pouze pro orbitály stejných atomů. Obecně platí, že velikost poloměru orbitalů a tím i velikost atomů prvků se v dané periodě zmenšuje s rostoucím protonovým číslem atomu. Ve skupinách s rostoucí hodnotou kvantového čísla n naopak roste velikost poloměrů orbitalů a tím i velikost atomů.

kvantového čísla $l=0$. Z obr. 2.11a je zřejmé, že vlnová funkce charakterizující orbitály s v jádře atomu nenabývá nulovou hodnotu. Elektronů umístěné na těchto orbitálech mohou s nenulovou pravděpodobností proniknout až k jádru atomu. V důsledku toho jsou jádrem přitahovány daleko silněji než elektrony umístěné na orbitálech p a d . Tato skutečnost se výrazně projevuje v odstupňování energií orbitalů a je klíčem k pochopení výstavby periodické tabulky.

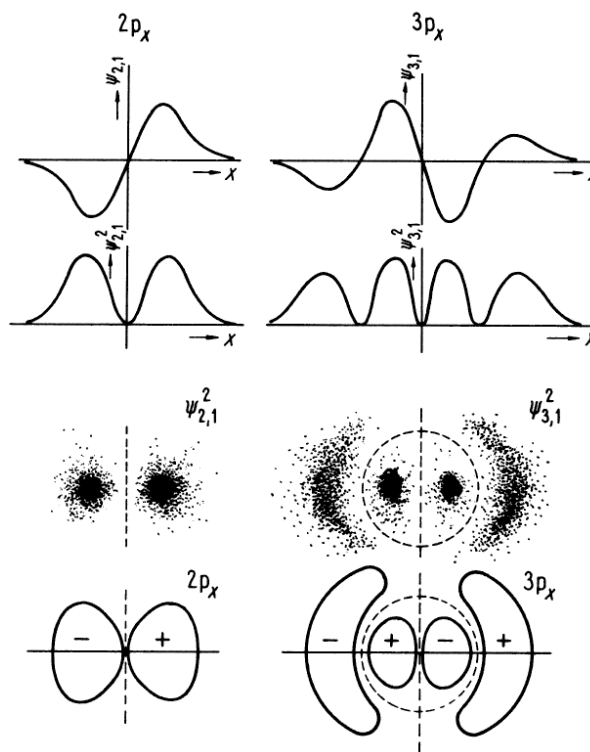
Pro posouzení, jak silně je elektron vázán k jádru, je vhodné znát pravděpodobnost výskytu elektronu v dané vzdálenosti od jádra bez ohledu na směr. Pro sférickou vlnovou funkci, která je nezávislá na úhlu, lze pravděpodobnost nalezení elektronu v kulovité vrstvě o poloměru r a tloušťce dr vyjádřit integrálem

Vlnová funkce popisující s orbitaly má stejnou hodnotu amplitudy v dané vzdálenosti od jádra v jakémkoli místě průsečíku sférických souřadnic; s orbitaly jsou proto kulově symetrické a lze je popsat jako koule s jádrem umístěným v jejich středu. Koule představují také **hraniční plochy** orbitalů, které ohraničují oblast prostoru, ve kterém je vysoká pravděpodobnost výskytu elektronu (většinou volena 90% pravděpodobnost). Tvary a vnitřní struktura s orbitalů jsou znázorněny na obrázku 2.11. Orbital 1s lze označit za kulový. Orbital 2s je koule a kulová mezivrstva, orbital 3s koule a dvě soustředěné kulové mezivrstvy. Útvary ale mají difuzní, neohrazený charakter. Na obrázku jsou čárkovaně znázorněny další kulové plochy, které odpovídají místům s nulovou pravděpodobností výskytu elektronu daného orbitalu, tzv. **nodální (uzlové) plochy**. Odpovídají jim body, v nichž závislost vlnové funkce ψ na poloměru r přechází z hodnot $\psi > 0$ do oblasti $\psi < 0$ a dochází ke změně znaménka funkce. Pro všechny orbitaly o kvantovém čísle n je počet nodálních ploch $n-1$. Orbitaly 1s nemají nodální plochu, orbitaly 2s mají jednu, 3s dvě nodální plochy. Při úvahách o výkladu chemické vazby není nutné přihlížet ke složitější struktuře vyšších s orbitalů, orbitaly je možné považovat za koule o vhodném poloměru; v obrázcích je ale nutné vyznačit znaménko vlnové funkce.

Všechny ostatní orbitaly s kvantovými čísly $l \neq 0$ mají amplitudy vlnových funkcí závislé na úhlech sférických souřadnic. Jejich hraniční plochy jsou proto složitější a obdobně jako u s orbitalů vyznačují prostor, ve kterém je vysoká pravděpodobnost výskytu elektronu.

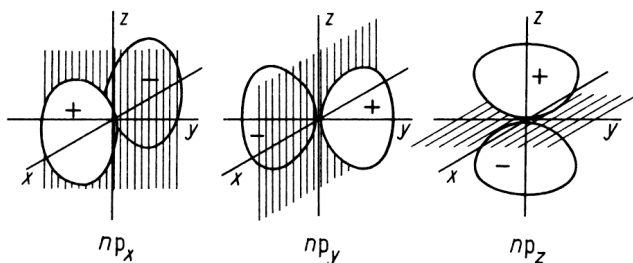
Ve většině grafických znázornění jsou hraniční plochy tří p orbitalů jedné vrstvy shodné, liší se pouze orientací v prostoru. Orbitaly np_x leží rovnoběžně s osou x pravouhlého souřadného systému, obdobně orbitaly np_y a np_z rovnoběžně s osami y a z . Takto vyjádřené orbitaly jsou značeny p_x , p_y a p_z a představují **reálné formy** p orbitalů (jejich vlnové funkce jsou reálné). Na rozdíl od komplexní formy vyjádření p orbitalů, která představuje postupné vlnění a vyplývá z kruhového oběhu elektronů po definované dráze kolem jádra, tato reálná forma vyjádření p orbitalů odpovídá stojatému vlnění.

Je využívána v případech, kdy jsou elektrony soustředěny v určité oblasti prostoru a je vhodná především při popisu chemických vazeb. Ve většině chemických aplikací je proto využívána tato reálná forma p orbitalů (obr. 2.12). Na uvedeném obrázku jsou mimo průběhu vlnových funkcí



Obrázek 2.12. Průběh hodnot vlnové funkce $\Psi_{n,l}$ a jejího čtverce $\Psi_{n,l}^2$ u orbitalů $2p_x$ a $3p_x$ na souřadné ose x . Vyjádření tvaru a vnitřní struktury těchto orbitalů

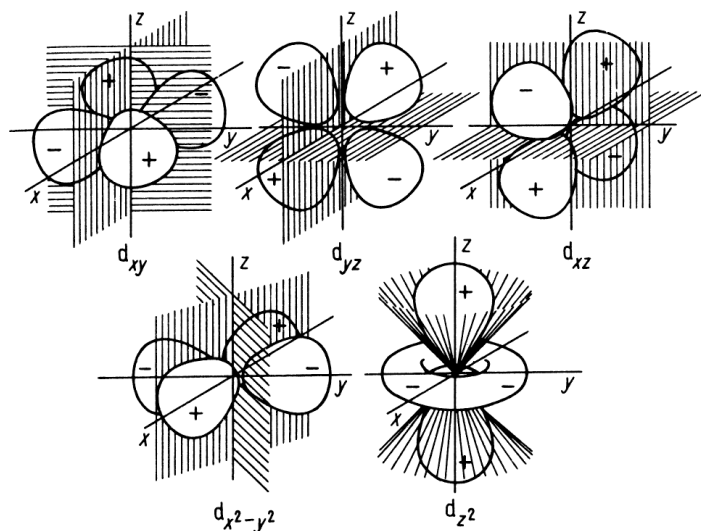
a jejich čtverců ψ^2 vyznačeny i řezy zobrazující vnitřní hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronů. Obrázek současně znázorňuje i nodální plochy, kterých je $n-1$, tedy u orbitalů $2p_x$ jedna nodální plocha a u orbitalu $3p_x$ dvě. U p orbitalů je vždy jedna nodální plocha rovinou, která prochází středem atomu, ostatní (pokud jsou přítomné) odpovídají kulovým plochám.



Obrázek 2.13. Zjednodušený tvar a prostorové orientace trojice degenerovaných orbitalů typu p

Složitou vnitřní strukturu orbitalů np (pro $n > 2$) při většině aplikací zanedbáváme a přisuzujeme jim tvar jednoduchého dvojvřetena. Trojice takto zjednodušených orbitalů np_x , np_y a np_z včetně nodálních ploch a vyznačení znamének vlnové funkce je znázorněna na obrázku 2.13.

Uspořádání orbitalů d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} v reálné formě je ještě složitější než u orbitalů s a p a průběh vlnových funkcí ψ a ψ^2 je dán složitými matematickými výrazy. Orbitaly nd s $n > 3$ mají obdobně jako vyšší s a p orbitaly složitou strukturu. Při výkladu chemické vazby však postačuje znalost zjednodušené představy tvaru d orbitalů uvedená na obr. 2.14. Čtyři ze zobrazených d orbitalů mají stejný tvar a liší se pouze orientací k osám pravouhelného souřadného systému. Pátý orbital d_{z^2} se tvarem výrazně odlišuje. Orbital $d_{x^2-y^2}$ je orientován podél os x a y , orbital d_{z^2} podél osy z . Naproti tomu orbitaly d_{xy} , d_{xz} a d_{yz} směřují mezi dvojice os vyznačených jako indexy jejich symbolů. Rozdílná orientace d orbitalů vůči souřadným osám má zásadní význam při vzniku vazby v koordinačních sloučeninách. V obrázku 2.14 jsou dále znázorněny nodální plochy (pro orbitaly $3d$ vždy dvě) a vyznačena znaménka vlnových funkcí v jednotlivých částech orbitalů.



Obrázek 2.14. Zjednodušené tvary orbitalů d s uvedením nodálních ploch

Orbitaly typu f mají složitější strukturu, větší počet nodálních ploch, ale znalost jejich tvaru není pro výklad vazby v naprosté většině sloučenin potřebná.

2. 2. Víceelektronové atomy

Všechny atomy mimo vodíku obsahují minimálně dva elektrony a nazýváme je víceelektronové. Přesné řešení Schrödingerova vztahu pro atom s N elektrony by bylo funkcí $3N$ koordinát všech elektronů. Řešení takového složitěho matematického výrazu je velice obtížné a až dnešní rozvoj počítačové techniky umožňuje další upřesňování energií a hustot pravděpodobnosti výskytu elektronů ve složitějších atomech a molekulách. V chemii je proto široce používáno určité zjednodušení – **orbitální aproximace**, popis víceelektronového atomu, ve kterém elektrony obsazují atomové orbitály odvozené a popsané při charakterizaci atomu vodíku.

2. 2. 1. Orbitální (jednoelektronová) aproximace

Orbitální aproximace matematicky znamená, že skutečnou vlnovou funkci N -elektronového atomu ψ vyjádříme jako součin N jednoelektronových funkcí ψ

$$\psi = \psi(r_1) \cdot \psi(r_2) \cdot \psi(r_3) \dots \psi(r_N) \quad (2.23)$$

kde $\psi(r_1)$ popisuje vlnovou funkci elektronu 1 apod. Orbitální aproximace vychází z představy, že elektrický náboj vyvolaný záporným nábojem elektronů je kulovitě rozložen kolem jádra atomu. Pak se každý elektron atomu pohybuje v přitažlivém poli kladně nabitého jádra a současně i v tomto odpuzujícím (záporném) kulovitěm poli ostatních elektronů. V představě orbitální aproximace tedy uvažujeme, že na každý elektron působí vlastní charakteristické pole, které je dáno kladným polem jádra a průměrným záporným polem vytvořeným všemi zbývajícími elektrony. Toto průměrné záporné pole, které závisí na hodnotě kvantového čísla l diskutovaného elektronu, především jeho vzdálenosti od jádra, vyjádříme jako bodový náboj umístěný ve středu atomu. Jeho záporný náboj pak snižuje původní kladný náboj Z na **efektivní náboj jádra**, Z_{ef} . Toto **stínění jádra** lze vyjádřit vztahem

$$Z_{\text{ef}} = Z - \sigma, \quad (2.24)$$

kde σ představuje stínící parametr, který lze pro libovolnou elektronovou konfiguraci vypočítat na základě empirických Slaterových pravidel. Ta určují velikosti příspěvků jednotlivých elektronů k hodnotě σ podle jejich umístění v atomu (dáno kvantovým číslem n).

Vzhledem k tomu, že průměrné pole vyvolané nábojem elektronů je centrosymetrické, úhlové složky vlnových funkcí víceelektronových atomů budou shodné s orbitály atomu vodíku. Efektivní náboj jádra se však výrazně mění se vzdáleností od středu atomu a tím dochází i k výrazným změnám v radiálních složkách vlnových funkcí oproti vodíkovému atomu a tím i ke změnám orbitalů. Chceme-li proto získat přibližné představy o velikosti a ostatních vlastnostech orbitalů víceelektronových atomů, musíme znát efektivní náboje jádra. Jak již bylo uvedeno, pravidla pro odhad těchto hodnot pro libovolný atom poprvé zavedl J. C. Slater. Další zpřesnění výpočtů později vedlo k hodnotám Z_{ef} , které jsou shrnuty v tabulce 2.2. Z hodnot uvedených v tabulce vyplývá, že se

v periodách zvyšují hodnoty Z_{ef} valenčních elektronů v řadě rostoucích atomových čísel. Zajímavá je i skutečnost, že Z_{ef} valenčních elektronů prvků 3. periody jsou pouze mírně vyšší než u prvků 2. periody, přestože rozdíly v nábojích jádra jsou značně vyšší.

Tabulka 2.2. Efektivní náboj jádra Z_{ef}

	H								He
<i>Z</i>	<i>1</i>								<i>2</i>
1s	1,00								1,69
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
<i>Z</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	
1s	2,69	3,68	4,68	5,67	6,66	7,66	8,65	9,64	
2s	1,28	1,91	2,58	3,22	3,85	4,49	5,13	5,76	
2p			2,42	3,14	3,83	4,45	5,10	5,76	
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
<i>Z</i>	<i>11</i>	<i>12</i>	<i>13</i>	<i>14</i>	<i>15</i>	<i>16</i>	<i>17</i>	<i>18</i>	
1s	10,63	11,61	12,59	13,57	14,56	15,54	16,52	17,51	
2s	6,57	7,39	8,21	9,02	9,82	10,63	11,43	12,23	
2p	6,80	7,83	8,96	9,94	10,96	11,98	12,99	14,01	
3s	2,51	3,31	4,12	4,90	5,64	6,37	7,07	7,76	
3p			4,07	4,29	4,89	5,48	6,12	6,76	

Pauliho princip vylučnosti

Orbitální aproximace můžeme využít při popisu elektronové struktury atomu helia v **základním stavu**, ve kterém má atom nejnižší možnou energii. Dva elektrony atomu helia mohou obsadit atomový orbital, který má kulovitý tvar obdobně jako orbital 1s atomu vodíku. Zatímco na vodíkový elektron působí jádro nábojem +1, efektivní náboj jádra v případě atomu helia je + 1,69 e. Oba elektrony jsou tak přitahovány k jádru silněji a lze je nalézt blíže středu atomu, atom se stává kompaktnějším. Základní stav atomu lze popsat jako **elektronovou konfiguraci**, která vykazuje zaplnění orbitalů atomu příslušným počtem elektronů. Obsazení AO, resp. skupin degenerovaných AO určitým počtem elektronů je vyjádřeno exponentem u písmene symbolu orbitalu. Elektronová konfigurace základního stavu atomu helia proto je $1s^2$. V případě, že exponent je nulový, jedná se o vakantní, t.j. neobsazený orbital. Ten představuje pomyslné vyjádření místa, které by mohl elektron v okolí jádra zaujmout. V některých případech je účelné tyto pomyslné orbitály uvažovat a představovat si je jako orbitály skutečné.

Při popisu elektronového obalu dalšího atomu periodické soustavy, lithia ($Z = 3$), je nutné vzít v úvahu další důležité zákonitosti. Konfigurace základního stavu nemůže být $1s^3$, protože je zakázána **Pauliho principem vylučnosti**. Podle tohoto principu, který odvodil v roce 1925 W. Pauli na základě

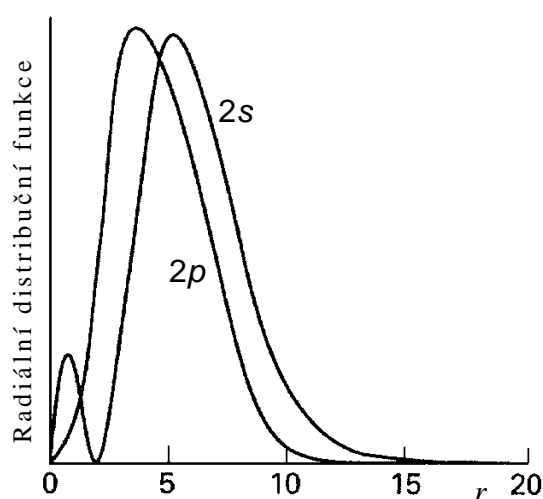
studia spektra helia, nemohou v atomu existovat dva elektrony ve stejném kvantovém stavu. Vlnové funkce se musí vzájemně lišit nejméně v hodnotě jednoho ze čtyř kvantových čísel n , l , m_l a m_s . To znamená, že jeden orbital mohou obsazovat maximálně dva elektrony, ale s odlišnými spiny, které jsou pak spárovány.

Vzhledem k tomu, že elektronová konfigurace $1s^3$ předpokládá 3 elektrony v jednom orbitalu, je zakázána. Třetí elektron proto musí v základním stavu atomu obsadit nejbližší vyšší vrstvu s kvantovým číslem $n = 2$. Otázkou však je, zda to bude $2s$ orbital nebo jeden ze tří energeticky degenerovaných $2p$ orbitalů. Na rozdíl od atomu vodíku se u víceelektronových atomů energie orbitalů s a p liší.

Pronikání orbitalů a stínění elektronů

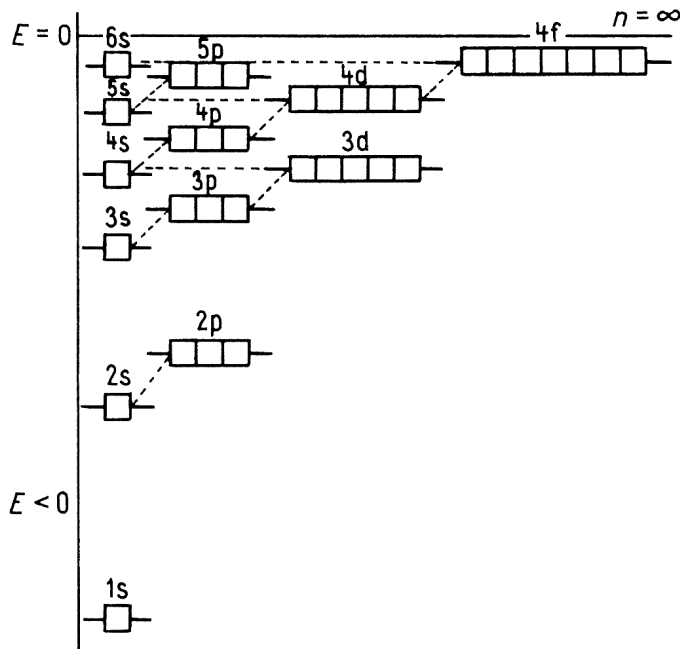
Řešíme-li otázku, proč má $2s$ elektron ve víceelektronovém atomu odlišnou (ve skutečnosti nižší, t.j. vyšší zápornou) energii než $2p$ elektron, je nutné sledovat, jak hodnoty efektivního náboje jádra odráží radiální distribuci elektronů, především jejich průnik do blízkosti jádra. Uvažujeme-li například $2s$ elektron, který je umístěn vně dvou $1s$ elektronů v atomu lithia, měl by na něj působit centrálně symetrický náboj jádra nábojem $3e - 2e = +e$. V případě, že tato úvaha je správná, energie $2s$ elektronu lithia musí odpovídat energii excitovaného stavu vodíku, t.j. jeho $2s$ elektronu ($-1/4 hcR_\infty = -3,4 \text{ eV}$). Experimentálně, na základě měření ionizační energie, byla pro $2s$ elektron lithia zjištěna hodnota $-5,4 \text{ eV}$. Rozdíl mezi výpočtem a změřenou hodnotou vyplývá z chybné představy při našem výpočtu, že $2s$ elektron lithia je umístěn zcela vně $1s$ elektronů. Tento elektron však s nenulovou pravděpodobností **proniká** $1s$ vrstvou a náboj jádra, který na něj působí, je větší než $+1e$ a odpovídá hodnotě $+1,28e$. Obecně pak platí, že silnější působení jádra v důsledku průniku orbitalů nalzáme u $2s$ elektronů než elektronů $2p$. Průnik $2s$ elektronu k jádru je mnohem rozsáhlejší a tím je omezeno i jeho stínění dalšími vnitřními elektrony (obr. 2.15). Energie $2s$ elektronů je proto nižší, orbital je přednostně obsazen třetím elektronem a elektronová konfigurace základního stavu atomu lithia je $1s^2 2s^1$.

Při psaní elektronových konfigurací prvků využíváme skutečnosti, že vnitřní část každého víceelektronového atomu je shodná s konfigurací jednoho ze vzácných plynů. V případě lithia vnitřní část atomu s elektronovou konfigurací $1s^2$ odpovídá elektronové konfiguraci helia, která je označována $[\text{He}]$. Elektronovou konfiguraci lithia pak lze zapsat $[\text{He}] 2s^1$. Obdobně lze postupovat při psaní elektronových konfigurací ostatních prvků.



Obrázek 2.15. Průnik $2s$ a $2p$ elektronů do blízkosti jádra

Energie atomových orbitalů víceelektronových atomů



Obr. 2.16. Schéma energetických hladin orbitalů víceelektronového atomu

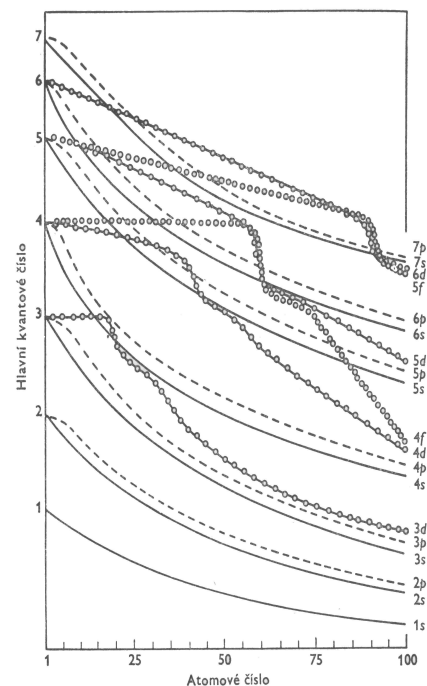
Porovnáme-li hodnoty energií jednotlivých AO víceelektronového atomu, vidíme, že došlo k jejich diferenciaci. Zmizela úplná energetická degenerace jednotlivých kvantových vrstev a zůstala zachována degenerace skupin orbitalů p , d , f Každá n -kvantová vrstva je nyní tvořena n energetickými hladinami, jejichž pořadí je v důsledku možnosti průniku k jádru atomu

$$ns < np < nd < nf \quad (2.25)$$

Celkové energetické schéma atomových orbitalů víceelektronového atomu je uvedeno na obr. 2.16. Obrázek neznázorňuje jemné odchylky v pořadí orbitalů, které vyplývají z počtu elektronů přítomných v atomu (například $3d$ orbitály atomů Sc až Zn leží nad hladinou orbitalů $4s$). Přesnější informaci o energetické posloupnosti a energii orbitalů jednotlivých prvků podává obr. 2.17. Graf potvrzuje, že u vodíku ($Z = 1$) mají všechny orbitály vrstvy stejnou energii. Dále, v atomech počínaje Ga ($Z = 31$) leží $3d$ orbitály pod energií $4s$ orbitalů a nejvzdálenější jsou zde orbitály $4s$ a $4p$. Proto nejsou u těchto prvků $3d$ orbitály považovány za součást valenční vrstvy (viz. kap. 2.2.3).

Obrázek 2.17. Závislost energie orbitalů atomu na jeho protonovém čísle Z

Změny v energiích elektronů umístěných na atomových orbitalech a tím i v energiích AO, lze odvodit ze změn efektivních nábojů jádra (tab. 2.2). Vyšší hodnoty Z_{ef} totiž odpovídají pevnější vazbě elektronů k jádru a tím i jejich nižší (vyšší záporné) energii. Obecně lze říci, že efektivní náboj jádra a tím i hodnoty záporných energií orbitalů stejného typu rostou v periodách při zvyšování atomových čísel. Ve srovnatelných řadách prvků jedné periody totiž zvýšení náboje jádra není zcela kompenzováno přicházejícím elektronem.



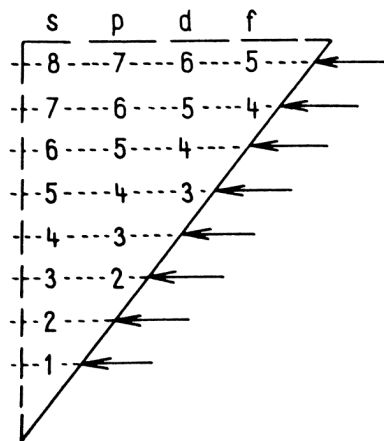
2. 2. 2. Princip výstavby atomových orbitalů

Konfigurace základních stavů víceelektronových atomů byly odvozeny na základě spektroskopických měření. Jak již bylo uvedeno, pro jejich vysvětlení je třeba využít znalostí o vlivu průniku atomových orbitalů a stínění elektronů na energii orbitalů. Důležitou roli zde hraje i Pauliho princip. Způsob obsazování orbitalů, t.j. **princip výstavby** (někdy označovaný podle německého názvu Aufbau princip) využívá za základ soubor orbitalů uvedený na obr. 2.16.

Elektrony v počtu daném pro jednotlivé atomy číslem Z postupně obsazují orbitály, na nichž dosahují nejnižší energii, tedy v pořadí

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s \dots,$$

keré lze určit pomocí jednoduchých postupů. Lze využít například pravidla $n+l$, podle kterého vzrůstá se stoupající hodnotou energií orbitalů hodnota součtu $n+l$. Při stejném součtu má menší energii orbital s menší hodnotou n . K rychlému nalezení pořadí atomových orbitalů slouží také výstavbový trojúhelník, který je znázorněn na obrázku 2.18. Pořadí atomových orbitalů zde získáme tak, že postupujeme v řadách trojúhelníku zprava doleva a zdola nahoru. K nalezeným číslům připsujeme písmenné symboly jejich sloupců.



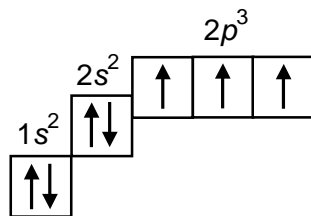
Obrázek 2.18. Výstavbový trojúhelník

Elektronové konfigurace základních stavů prvků

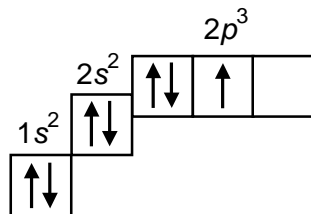
Každý z orbitalů uvedených v daném pořadí lze podle Pauliho principu obsadit maximálně dvěma elektrony. Pak v p podvrstvě může být umístěno maximálně šest elektronů, v podvrstvě d maximálně deset elektronů. Elektronová konfigurace základního stavu prvních pěti prvků například je

H	He	Li	Be	B
$1s^1$	$1s^2$	$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$

V případě, že je k dispozici pro zaplnění více než jeden orbital (například tři p energeticky degenerované orbitály), je důležité i rozmístění elektronů v jednotlivých orbitálech. Pro obsazování degenerovaných orbitalů platí tzv. **Hundovo pravidlo**, podle kterého elektrony v případě těchto orbitalů t.j. tří p orbitalů, pěti d orbitalů a sedmi f orbitalů obsazují orbitály jednotlivě, a to s paralelními spiny (\uparrow, \uparrow). Toto obsazování orbitalů je dáno nižšími odpudivými (repulzními) silami mezi elektrony v případě, že obsazují různé části prostoru (orbitály). Požadavek na paralelní spiny elektronů v různých orbitálech vychází z kvantové mechaniky a je dán snahou dvou elektronů s paralelním spinem po takovém rozmístění, ve kterém je jejich výměnná interakce co nejmenší. Uspořádání tří elektronů ve skupině tří orbitalů $2p$ v souladu s Hundovým pravidlem lze graficky vyjádřit následovně:

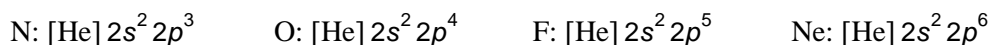


Jiné zaplnění, například



s dvojicí spárovaných elektronů (elektronů s vykompenzovaným spinem) má vždy energii vyšší a neodpovídá základnímu stavu atomu.

Na základě výstavbového principu lze elektronovou konfiguraci základního stavu atomu uhlíku napsat C: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ (pořadí v obsazování p orbitalů je libovolné). Označíme-li vnitřní orbital atomu jako [He], pak elektronovou konfiguraci můžeme zapsat C: $[\text{He}] 2s^2 2p^2$. Obdobně lze zapsat elektronové konfigurace zbývajících prvků této periody



Elektronová konfigurace $1s^2 2s^2 2p^6$ neonu je dalším příkladem uzavřené vnitřní části atomu (všechny orbitály zaplněny spárovanými elektrony) a lze jí označit [Ne].

Elektronovou konfiguraci sodíku získáme přidáním jednoho elektronu k uzavřené elektronové konfiguraci neonu a zapíšeme Na: $[\text{Ne}] 3s^1$. Další zaplňování orbitalů $3s$ a $3p$ vede ke skupině prvků, která končí elektronovou konfigurací argonu Ar: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$, kterou lze označit také [Ar]. Hlavní kvantové číslo tři připouští i atomy se zaplňovanými orbitály $3d$. Energie těchto orbitalů je však mnohem vyšší a elektronovou konfiguraci [Ar] považujeme za uzavřenou. Další orbital vhodný k obsazení je $3s$, elektronová konfigurace draslíku pak je K: $[\text{Ar}] 4s^1$ a vápníku Ca: $[\text{Ar}] 4s^2$. Elektron, který je navíc oproti elektronové konfiguraci vápníku, je nyní již umístován do $3d$ orbitalu, čímž se začíná vytvářet skupina prvků **d bloku** periodické tabulky.

U prvků d bloku jsou d orbitály atomů obsazovány v souladu s výstavbovým principem a pořadí energetických hladin odpovídá obr 2.16. To je však v rozporu s postupem při odvozování orbitalů na základě kvantových čísel, podle kterého by se měly orbitály $3d$ zaplňovat po obsazení orbitalů $3p$. Pořadí energetických hladin víceelektronových atomů (obr. 2.16) však vykazuje přednostní obsazování orbitalů $4s$, což vede ke snížení počtu elektronů na $3d$ orbitalech a významnému poklesu jejich odpuzivých (repulzních) sil. Odpuzivé (repulzní) síly jsou totiž mnohem významnější v případě elektronů v orbitalu d než v orbitalech s a p . Proto v základních stavech atomů této periody jsou přednostně obsazovány energeticky vyšší orbitály ($4s$), čímž což vede k celkově nižší energii atomu. Spektroskopická data proto prokázala, že elektronová konfigurace základního stavu atomů se zaplňovanými $3d$ elektrony je $4s^2 3d^n$ s přednostně obsazenými $4s$ orbitály. Obdobně jsou zaplňovány elektrony i orbitály prvků d bloku vyšších period.

Tabulka 2.3. Elektronové konfigurace prvků

Atomo- vé číslo	Symbol	Elektronová konfigurace	Atomo- vé číslo	Symbol	Elektronová konfigurace	Atomo- vé číslo	Symbol	Elektronová konfigurace
1	H	$1s^1$	37	Rb	$[\text{Kr}] 5s^1$	74	W	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^4$
2	He	$1s^2$	38	Sr	$[\text{Kr}] 5s^2$	75	Re	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^5$
3	Li	$[\text{He}] 2s^1$	39	Y	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^1$	76	Os	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^6$
4	Be	$[\text{He}] 2s^2$	40	Zr	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^2$	77	Ir	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^7$
5	B	$[\text{He}] 2s^2 2p^1$	41	Nb	$[\text{Kr}] 5s^1 4d^4$	78	Pt	$[\text{Xe}] 6s^1 4f^{14} 5d^9$
6	C	$[\text{He}] 2s^2 2p^2$	42	Mo	$[\text{Kr}] 5s^1 4d^5$	79	Au	$[\text{Xe}] 6s^1 4f^{14} 5d^{10}$
7	N	$[\text{He}] 2s^2 2p^3$	43	Tc	$[\text{Kr}] 5s^5 4d^5$	80	Hg	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$
8	O	$[\text{He}] 2s^2 2p^4$	44	Ru	$[\text{Kr}] 5s^1 4d^7$	81	Tl	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$
9	F	$[\text{He}] 2s^2 2p^5$	45	Rh	$[\text{Kr}] 5s^1 4d^8$	82	Pb	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$
10	Ne	$[\text{He}] 2s^2 2p^6$	46	Pd	$[\text{Kr}] 4d^{10}$	83	Bi	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$
11	Na	$[\text{Ne}] 3s^1$	47	Ag	$[\text{Kr}] 5s^1 4d^{10}$	84	Po	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$
12	Mg	$[\text{Ne}] 3s^2$	48	Cd	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10}$	85	At	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^5$
13	Al	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$	49	In	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^1$	86	Rn	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$
14	Si	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$	50	Sn	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^2$	87	Fr	$[\text{Rn}] 7s^1$
15	P	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$	51	Sb	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^3$	88	Ra	$[\text{Rn}] 7s^2$
16	S	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$	52	Te	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^4$	89	Ac	$[\text{Rn}] 7s^2 6d^1$
17	Cl	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$	53	I	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^5$	90	Th	$[\text{Rn}] 7s^2 6d^2$
18	Ar	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$	54	Xe	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^6$	91	Pa	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^2 6d^1$
19	K	$[\text{Ar}] 4s^1$	55	Cs	$[\text{Xe}] 6s^1$	92	U	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^2 6d^1$
20	Ca	$[\text{Ar}] 4s^2$	56	Ba	$[\text{Xe}] 6s^2$	93	Np	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^4 6d^1$
21	Sc	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^1$	57	La	$[\text{Xe}] 6s^2 5d^1$	94	Pu	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^5$
22	Ti	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$	58	Ce	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^1 5d^1$	95	Am	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^7$
23	V	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$	59	Pr	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^2$	96	Cm	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^7 6d^1$
24	Cr	$[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$	60	Nd	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^4$	97	Bk	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^9$
25	Mn	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$	61	Pm	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^5$	98	Cf	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^{10}$
26	Fe	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$	62	Sm	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^6$	99	Es	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^{11}$
27	Co	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^7$	63	Eu	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^7$	100	Fm	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^{12}$
28	Ni	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$	64	Gd	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^7 5d^1$	101	Md	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^{13}$
29	Cu	$[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$	65	Tb	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^9$	102	No	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^{14}$
30	Zn	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$	66	Dy	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{10}$	103	Lr	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^{14} 6d^1$
31	Ga	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^1$	67	Ho	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{11}$	104	Rf	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^{14} 6d^2$
32	Ge	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^2$	68	Er	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{12}$	105	Db	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^{14} 6d^3$
33	As	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^3$	69	Tm	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{13}$	106	Sg	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^{14} 6d^4$
34	Se	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^4$	70	Yb	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14}$	107	Bh	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^{14} 6d^5$
35	Br	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$	71	Lu	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^1$	108	Hs	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^{14} 6d^6$
36	Kr	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^6$	72	Hf	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^2$	109	Mt	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^{14} 6d^7$
			73	Ta	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^3$	110	Ds	$[\text{Rn}] 7s^2 5f^{14} 6d^8$

Nižší energii atomu lze také získat v případě, že při porušení výstavbového principu dochází k polovičnímu nebo úplnému zaplnění d orbitalů na úkor s elektronů. Výsledné konfigurace $(n-1)d^5 ns^1$ nebo $(n-1)d^{10} ns^1$ lze považovat za projev Hundova pravidla a uplatňují se asi u dvaceti prvků, například u Cr: $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ a Cu: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$. U některých prvků změna v uspořádání elektronů na poloviční nebo úplné zaplnění d orbitalů nenastává, příkladem je wolfram s elektronovou konfigurací $[\text{Xe}] 6s^2 5d^4$. Podobné pravidlo se uplatňuje u prvků postupně zaplňujících f orbitály, například elektronová konfigurace gadolinia v základním stavu je $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$. Celkový přehled elektronových konfigurací všech prvků periodické soustavy uvedený v tabulce 2.3 je převzat z monografie D. F. Schrivera (citace 1 v doporučené literatuře).

Změny v obsazování d orbitalů nastávají také tehdy, když při tvorbě kationtů dochází k odtržení elektronů a tím i snížení odpuzivých sil mezi elektrony. Přednostně jsou odtrženy elektrony z orbitalů ns a proto kationty všech prvků d bloku mají v základním stavu elektronovou konfiguraci $(n-1)d^n ns^0$ s nezaplňenými s orbitály. Například kation Fe^{2+} má elektronovou konfiguraci $[\text{Ar}] 3d^6 4s^0$ a kation Fe^{3+} : $[\text{Ar}] 3d^5 4s^0$. Elektronové konfigurace kationtů prvků d bloku mají velký význam při charakterizaci vazebných poměrů v koordinačních sloučeninách.

Elektronové konfigurace kationtů nepřechodných prvků a aniontů lze odvodit obdobně jako elektronové konfigurace prvků samotných. Pro kation As^{3+} , který má o tři elektrony méně než atom As, nalezneme As^{3+} : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^0$ (symbol neobsazeného orbitalu lze vynechat). U aniontu As^{3-} , který se vytvoří přijetím tří elektronů atomem As, je elektronová konfigurace základního stavu As^{3-} : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^6$.

Spektroskopické termy atomů

Dosud jsme charakterizovali atomy jejich elektronovými konfiguracemi, které udávají počet elektronů na jednotlivých orbitalech. Konfigurace však není úplný popis uspořádání elektronů v atomech. V případě konfigurace $2p^2$ mohou dva elektrony obsazovat orbitály s různou orientací jejich úhlového orbitálního momentu, t.j. s různými hodnotami kvantových čísel m_l (+1, 0, -1). Obdobně nám označení $2p^2$ neříká nic o orientaci spinů dvou elektronů ($m_s = +1/2$ nebo $m_s = -1/2$). Atomy ve skutečnosti mohou mít několik různých stavů určitých **celkových úhlových momentů**, které se liší obsazením orbitalů s různými hodnotami m_l a m_s . Různé způsoby obsazení orbitalů téže elektronové konfigurace se nazývají **mikrostavy**. V případě, že nebudeme uvažovat mezielektronové odpuzivé síly, budou mít mikrostavy téže konfigurace stejnou energii. V případě konfigurace $2s^2$ mohou oba elektrony s opačnými spiny obsazovat orbital s kvantovým číslem $m_l = +1$ nebo $m_l = 0$. V těchto případech bude energie obou uspořádání elektronů stejná. Jiná situace nastane, když jeden elektron s kvantovým číslem $m_s = +1/2$ obsadí orbital s $m_l = 0$ a druhý s kvantovým číslem $m_s = -1/2$ orbital s $m_l = +1$. Energie tohoto uspořádání elektronů již bude odlišná. V případě, že budeme vytvářet pro různé elektronové konfigurace skupiny mikrostavů o stejné energii, získáme spektroskopicky rozlišitelné hladiny atomů, tzv. **termy**.

Při rozhodování o energiích termů vycházíme z předpokladu, že rozhodující vlastností mikrostavů je vzájemná orientace spinů elektronů a až v druhé řadě vzájemná orientace orbitálních úhlových momentů. U lehčích atomů je při odvozování termů nutné nejdříve určit celkový spin (je dán vzájemnou orientací spinů jednotlivých elektronů), následně jejich celkový orbitální úhlový moment (je dán vzájemnou orientací orbitálních úhlových momentů jednotlivých elektronů) a konečně z obou příspěvků vytvořit celkový úhlový moment atomu. Tento proces je nazýván **Russelovým-Saundersovým (nebo LS) spojením**. Pro velmi těžké atomy je používán odlišný proces, který je označován za **jj-spojení**.

Celkové orbitální úhlové momenty a celkové spiny mikrostavů jsou dány kvantovými čísly L a S . Lze je odvodit řadou cest, v praxi se využívá zkráceného postupu **Glebsche a Gordana**, podle kterého celkové kvantové číslo L atomu se dvěma elektrony s kvantovými čísly l_1 a l_2 může nabývat hodnot

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots |l_1 - l_2| \quad (2.26)$$

Hodnota $L = l_1 + l_2$ odpovídá stavu, kdy dva elektrony mají orbitální úhlové momenty orientované stejným směrem a jejich celkový příspěvek je velký. V případě kvantových čísel $l_1 = 1$ a $l_2 = 1$, jsou možné hodnoty $L = 2, 1, 0$.

V případě, že v atomu je přítomen třetí elektron, celkový orbitální úhlový moment získáme kombinací l_3 s každou hodnotou L , získanou spojením l_1 a l_2

$$L' = L + l_3, L + l_3 - 1, \dots |L - l_3| \quad (2.27)$$

Tak lze pokračovat i při vyšším počtu elektronů dále. Jako příklad uvažujme konfiguraci p^2d^1 . Nejdříve odvodíme pro p elektrony s kvantovými čísly $l_1 = l_2 = 1$ celkové kvantové číslo $L = 2, 1, 0$. Pak spojíme d elektrony ($l = 2$) s každou hodnotou L :

pro $L = 2$	získáme	$L' = 4, 3, 2, 1, 0$
pro $L = 1$		$L' = 3, 2, 1$
pro $L = 0$		$L' = 2$

Pro celkové orbitální úhlové momenty atomových termů se využívá značení obdobné orbitalům atomovým

$$L = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4$$

$$S \quad P \quad D \quad F \quad G$$

Obdobně lze odvozovat celková spinová kvantová čísla S atomů. V případě dvou elektronů může S nabývat hodnot

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots |s_1 - s_2| \quad (2.28)$$

Protože kvantové číslo s může nabývat pouze hodnot $1/2$, celkové kvantové číslo S může být 1 (paralelní spiny) nebo 0 (opačné spiny). V případě, že v atomu jsou více než dva elektrony, lze postupovat stejným způsobem jako u kvantových čísel L .

Celkové kvantové spinové číslo S je běžně vyjadřováno prostřednictvím **multiplicity** termu, která má hodnotu $2S + 1$:

$$\begin{array}{rcccccc} S & = & 0 & 1/2 & 1 & 3/2 & 2 \\ 2S+1 & = & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \end{array}$$

Atomy s multiplicitou $2S + 1 = 1$ jsou v singletovém stavu, multiplicita 2 představuje dubletový stav, multiplicita 3 tripletový a 4 kvartetový stav.

Celkové **symboly termů** se skládají z označení písmena představujícího hodnotu celkového orbitálního úhlového momentu a vlevo nahoře uvedeného indexu, který odpovídá multiplicitě. Pak symbol 3P označuje term (soubor degenerovaných stavů atomu) s $L = 1$ a $S = 1$.

Kvantová čísla S a L spolu s Hundovým pravidlem umožňují předpovídat energie termů včetně jejich základních stavů. Nejnižší energii lze očekávat u termů s maximálním počtem paralelních spinů elektronů, a tím s nejvyššími hodnotami S . Pro danou elektronovou konfiguraci má nejnižší energii term s nejvyšší multiplicitou a Hundovo pravidlo je proto někdy označováno **pravidlem maximální multiplicity**. Hund navrhl i druhé pravidlo pro předpověď relativní energie termů o stejné multiplicitě. V případě stejné multiplicity má nejnižší energii term s nejvyšší hodnotou L . V tomto případě z pohledu klasické představy atomu obíhají elektrony jádro stejným směrem a jejich elektrostatické interakce jsou malé. Nízké hodnoty L znamenají, že elektrony obíhají v opačných směrech, dochází k častějším interakcím a zesílení odpudivých sil. Z tohoto důvodu lze očekávat, že z termů 3F a 3P , které odpovídají jedné konfiguraci atomu, má nižší energii term 3F .

Hundova pravidla jsou vhodná pouze při určování termů s nejnižšími energiemi, t.j. základními stavy atomů. Při určování pořadí termů vyšších energií je však jejich využití problematické, jak ukazuje příklad iontu Ti^{2+} , u kterého lze teoreticky odvodit pořadí termů

$${}^3F < {}^3P < {}^1G < {}^1D < {}^1S$$

Ve skutečnosti ale byla nalezena řada

$${}^3F < {}^1D < {}^3P < {}^1G < {}^1S$$

2. 2. 3. Periodicita elektronových konfigurací atomů prvků a periodická tabulka

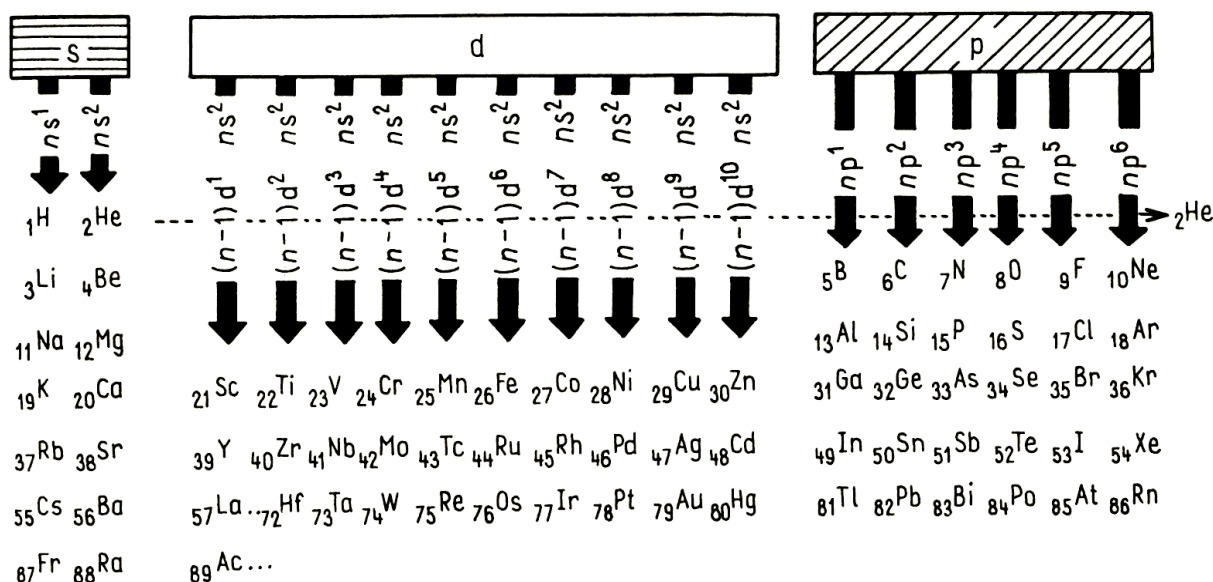
O kvalitě a kvantitě meziatomových sil, jež vznikají při interakci dvou atomů, rozhoduje skupina AO nejvíce vzdálených od jádra. Tyto orbitály, které jsou u daného atomu zčásti nebo úplně zaplněny a nepatří do elektronové konfigurace nejbližšího nižšího vzácného plynu, vytvářejí **valenční vrstvu** atomu a jsou obsazovány **valenčními elektrony**. Periodicita výstavby atomů vynikne, když skupiny prvků vzniklé seřazením podle vzrůstajícího atomového čísla umístíme pod sebe tak, aby ve sloupcích byly všechny prvky s obdobnou strukturou valenční sféry. Získáme tak uspořádání uvedené v tab. 2.4. Tímto postupem jsme získali ve svislých sloupcích skupiny prvků, které si jsou

velmi podobné svými chemickými vlastnostmi, fyzikálními a chemickými vlastnostmi svých sloučenin. Tak lze jen na základě struktury valenční sféry sestavit **periodickou tabulku prvků**.

Stručný přehled o vztazích mezi prvky periodického systému tedy podává tabulka prvků, která je grafickým vyjádřením **periodického zákona**, který odvodil D. I. Mendělejev roku 1869. Podle jeho původního znění jsou fyzikální a chemické vlastnosti prvků i sloučenin, které prvky tvoří, periodicky závislé na relativní atomové hmotnosti prvku (na jeho atomové váze). Po objasnění struktury atomu a významu protonového čísla byla formulace zákona změněna na dnes používanou formu: **vlastnosti prvků jsou periodickou funkcí jejich protonového čísla**. V současnosti se převážně používá „dlouhá tabulka“ (tab. 2.5), v níž jsou prvky uspořádány do sedmi vodorovných řad – **period**.

První perioda končí zaplněním jediné hladiny vrstvy K a obsahuje proto pouze dva prvky. Ve **druhé a třetí periodě**, které mají po osmi prvcích, se zaplňují hladiny 2s, 2p a 3s, 3p. Obě tyto periody, stejně jako všechny další s výjimkou neúplně sedmé, končí vzácným plynem s konfigurací vnější vrstvy ns^2np^6 , $ns^2(n-1)d^{10}np^6$, $ns^2(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}np^6$.

Tabulka 2.4. Periodicita elektronové konfigurace



Ve **čtvrté periodě** se podle výstavbového principu po zaplnění hladiny 4s začíná obsazovat hladina 3d, a to v první řadě přechodných prvků ($_{21}\text{Sc} - _{30}\text{Zn}$). Až potom se zaplňuje hladina 4p u dalších 6 prvků. V **páté periodě** ve druhé řadě přechodných prvků se zaplňuje hladina 4d a v **šesté periodě** ve třetí řadě přechodných prvků hladina 5d. (Mezi La a Hf jsou umístěny lanthanoidy). Každá řada přechodných prvků má 10 členů, protože na hladině d může být maximálně 10 elektronů a celý blok d tedy představuje 30 prvků. Protože každá perioda mimo první a poslední má dva s-prvky a šest p-prvků, mají 4. a 5. perioda po 18 prvcích a 6. perioda včetně lanthanoidů 32 prvků.

Tabulka 2.5. Periodická tabulka prvků

		13/IIIA 14/IVA 15/VA 16 VIA 17/VIIA 18/VIIIA																				
		1 H 1,008						2 He 4,003														
1/IA	2/IIA	3/IIIB			4/IVB	5/VB	6/VIB	7/VIIB	8/VIIIB	9/VIIIB	10/VIIIB	11/IB	12/IIIB									
3 Li 6,941	4 Be 9,012	19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,39	31 Ga 69,72	32 Ge 72,61	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80			
11 Na 22,99	12 Mg 24,30	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc 98,91	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3			
87 Fr 223,0	88 Ra 226,0	55 Ba 137,3	56 La-Lu 57-71	57-71 La-Lu 89-103	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po 210,0	85 At 210,0	86 At 222,0			
													114 Uuq (296)	116 Uuh (298)	118 Uuo						
														s blok			d blok			p blok		
				Lanthanoidy										Aktinoidy								
		57 La 138,9	58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 144,9	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,2	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0						
		89 Ac 227,0	90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np 237,0	94 Pu 239,1	95 Am 243,1	96 Cm 247,1	97 Bk 247,1	98 Cf 252,1	99 Es 252,1	100 Fm 257,1	101 Md 256,1	102 No 259,1	103 Lr 260,1						
		f blok																				

Délka period, t.j. počet prvků v nich, a tvar tabulky jsou voleny tak, aby podobné prvky byly umístěny pod sebou v 16 svislých sloupcích – **skupinách**, které se zpravidla označují římskými čísly I. – VIII. a dále odlišují písmeny A nebo B (I.A – VIII.A, I.B – VIII.B). Prvky zařazené v B skupinách odpovídají prvkům *d* bloku a společně se nazývají **přechodné** (*d*-prvky). Prvky ve skupinách A se nazývají **nepřechodné** nebo také **základní** (*s*- a *p*-prvky). Skupina VIII.A (vzácné plyny) se někdy označuje jako nultá; u skupiny VIII.B, která má na každém řádku trojici (triádu) prvků, se potom písmeno B vynechává. Skupiny označené písmenem A se také nazývají **hlavní** a skupiny označené písmenem B **vedlejší**. Toto označení pochází ze starší „krátké“ formy tabulky, která má osm skupin, z nichž každá se dělí na hlavní a vedlejší podskupinu. Lze jí získat přerušením dlouhé tabulky mezi skupinami VIII.B a I.B a zasunutím vzniklé pravé části mezi řádky levé. Forma krátké tabulky dobře vyjadřuje některé analogie mezi prvky skupin A a B téhož čísla sloupce. Její uspořádání však zastírá periodicitu výstavby elektronového obalu atomů.

Kromě tohoto, dnes nejrozšířenějšího označování skupin (způsob používaný nejrozšířenějším chemickým referátovým časopisem Chemical Abstracts), bylo v roce 1985 navrženo Mezinárodní unii pro čistou a užitou chemii – IUPAC číslování skupin dlouhé periodické tabulky čísly 1 – 18, kde každý sloupec včetně prvků VIII. B skupiny má vlastní číselné označení.

Aby tabulka nebyla příliš dlouhá, vyčleňuje se z 6. periody 14 prvků následujících za lanthanem, zvaných **lanthanoidy** ($_{58}\text{Ce} - _{71}\text{Lu}$) a ze 7. periody 14 prvků za aktiniem, zvaných **aktinoidy** ($_{90}\text{Th} - _{103}\text{Lr}$), na zvláštní řádky, které se obvykle připojují na dolní okraj tabulky. Aktinoidy a lanthanoidy jsou prvky **vnitřně přechodné** (*f*-prvky).

Některé skupiny prvků mají vžitá názvy, např. alkalické kovy (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr). Název pochází z arabského označení rostlinného popela, který býval zdrojem Na a K. **Kovy alkalických (žiravých) zemin** (Ca, Sr, Ba, Ra) mají svůj název podle historického pojmenování oxidů CaO, SrO a BaO, kterým se říkalo žiravé zeminy. **Halogeny** (F, Cl, Br, I) se nazývají podle řeckého **hals** – sůl a **gennao** – tvořím, rodím; jsou to tedy prvky solitvorné. **Chalkogeny**, které se vyskytují v rudách kovů, dostaly název podle řeckého chalkos – měď, bronz, ruda, kov. **Vzácné plyny** (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) byly pojmenovány podle vzácného výskytu, dříve se jim též říkalo podle malé reaktivnosti inertní.

Jednotlivé skupiny v tabulce se také často označují podle svého prvního prvku, např. prvky skupiny zinku. Pro prvky skupiny III.A byl navržen název **triely**, pro prvky skupiny IV.A **tetrelly** a pro prvky skupiny V.A **pentely**. Trojice prvků ve skupině VIII.B se nazývají **skupina železa** (Fe, Co, Ni), skupina **lehkých platinových kovů** (Ru, Rh, Pd) a skupina **těžkých platinových kovů** (Os, Ir, Pt).

2. 3. Atomové parametry

Jisté charakteristické vlastnosti atomů, zvláště jejich velikost a energie spojené s odtržením nebo přijetím elektronů odrážejí periodické změny ve výstavbě atomů, především jejich valenční vrstvy. Tyto atomové vlastnosti umožňují předpovídat chemické vlastnosti prvků a slouží k vysvětlení jejich chemického chování.

2. 3. 1. Atomové, iontové a van der Waalsovy poloměry

Mezi nejdůležitější vlastnosti prvků patří velikost atomů a iontů, jejichž znalost je nezbytná pro geometrické úvahy o struktuře pevných látek a molekul. Vzdálenost elektronů od jader atomů lze zase využít při objasňování energií, které jsou nezbytné pro jejich odtržení při tvorbě iontů. Přesné informace o velikostech atomů a iontů lze získat z kvantové teorie obtížně, přesto lze očekávat, že atomy s větším počtem elektronů budou větší oproti atomům pouze s několika elektrony. Takové úvahy vedly k určování atomových poloměrů na základě řady empirických úvah.

Kovové poloměry kovových prvků jsou definovány jako polovina empiricky zjištěné vzdálenosti mezi dvěma jádry nejbližších sousedních atomů v krystalech kovů. Takováto definice však vyžaduje řadu zpřesnění, která budou uvedena v kap. 4.2.1.

Kovalentní poloměry nekovových prvků obdobně odpovídají polovině mezijaderné vzdálenosti nejbližších atomů stejného prvku v molekule. Záleží pochopitelně na tom, zda jsou atomy vázány jednoduchou či násobnou vazbou (násobné vazby kovalentní poloměry atomů zmenšují). Kovové a kovalentní poloměry atomů jsou většinou označovány jako **poloměry atomové**. Kovové poloměry prvků jsou uvedeny v tab. 2.6, kovalentní poloměry v tab. 2.7 a periodické trendy atomových poloměrů znázorňuje obr. 2.19, ze kterého je zřejmé, že **atomové poloměry vzrůstají ve skupinách směrem dolů** a u prvků s a p bloku v periodách **klesají zleva doprava**.

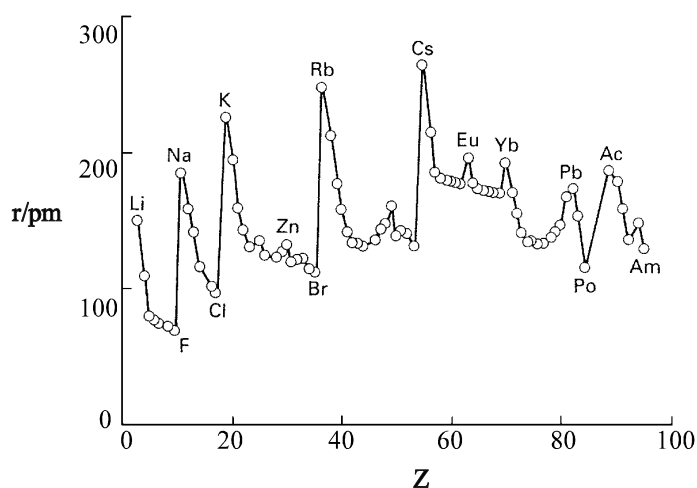
Tabulka 2.6. Kovové poloměry (hodnoty odpovídají koordinačnímu číslu 12 a udány jsou v pm)

Li 157	Be 112														
Na 191	Mg 160											Al 143			
K 235	Ca 197	Sc 164	Ti 147	V 135	Cr 129	Mn 137	Fe 126	Co 125	Ni 125	Cu 128	Zn 137	Ga 153			
Rb 250	Sr 215	Y 182	Zr 160	Nb 147	Mo 140	Tc 135	Ru 134	Rh 134	Pd 137	Ag 144	Cd 152	In 167	Sn 158		
Cs 272	Ba 224	Lu 172	Hf 159	Ta 147	W 141	Re 137	Os 135	Ir 136	Pt 139	Au 144	Hg 155	Tl 171	Pb 175	Bi 182	

Tyto trendy lze snadno vysvětlit na základě elektronové struktury atomů. Při sestupu ve skupinách obsazují valenční elektrony postupně rozsáhlejší orbitály s vyššími kvantovými čísly. Podél periody valenční elektrony postupně zaplňují stejnou valenční vrstvu. Současně se však zvyšuje efektivní náboj jádra a tím i zesiluje přitahování elektronů ke středu a atomy se zmenšují. Změny velikosti atomů ve skupinách a periodách, které se obdobně projevují i ve velikosti iontů, mají úzký vztah k řadě jejich chemických vlastností.

Zajímavou a důležitou odlišnost obecných trendů ve velikostech atomů vykazuje 6. perioda. Jak je vidět na obr. 2.19, kovové poloměry třetí řady prvků *d* bloku se příliš neliší od poloměrů řady druhé, což je v rozporu s výrazně vyšším počtem elektronů. Například poloměry molybdenu a wolframu jsou 140 pm a 141 pm. Toto

zmenšení nárůstu velikosti poloměrů atomu oproti očekávání je nazýváno **lanthanoidovou kontrakcí**. Název pochází od prvků první řady *f* bloku, lanthanoidů, které předcházejí třetí řadě *d* bloku. Vnitřní orbitály 4*f* těchto prvků mají díky svému radiálnímu rozmístění slabé stínící schopnosti a repulzní síly



Obrázek 2.19. Atomové poměry prvků *r* v závislosti na protonovém čísle

Tab. 2.7. Kovalentní poloměry atomů některých prvků (pm)

	Vazba		
	jednoduchá	dvojná	trojná
H	37		
F	64		
Cl	99		
Br	104		
I	113		
O	66	57	51
S	104	94	87
Se	117	107	
Te	137	127	
N	70	60	54
P	110	100	93
As	121		
Sb	141		
C	76	67	60
Si	117	107	100
Ge	122	112	
Sn	140	130	
B	88	76	68

mezi elektrony vznikající při jejich postupném obsazování nestačí na kompenzaci zvyšujícího se náboje jádra. Hodnoty Z_{ef} narůstají v periodách směrem doprava a výsledkem je zvyšující se přitahování všech elektronů včetně valenčních a tím i zhutňování atomů. Ke kontrakci dále přispívá i tzv. relativistický efekt, který vede ke zvyšování hmotnosti elektronů v prvcích s vysokými atomovými čísly v důsledku jejich vysokých rychlostí pohybu.

Podobnou kontrakci lze nalézt i u dalších prvků, které následují v periodách prvky *d* bloku. Například po výrazném zvýšení atomových poloměrů mezi borem (88 pm) a hliníkem (143 pm) je další nárůst u gallia již malý (153 pm). Obdobně i zde je tento efekt projevem slabého stínícího vlivu orbitalů předcházejících prvků periody. Vzhledem k tomu, že atomové poloměry často rozhodujícím způsobem určují chemické vlastnosti prvků, i tyto malé změny v očekávaných trendech mají často významné důsledky a v dalším textu umožní objasnění celé řady důležitých zákonitostí.

Iontové poloměry prvků se vztahují k mezijaderným vzdálenostem nejbližších kationtů a aniontů v iontových sloučeninách. Bližší vysvětlení definice i způsobu určování iontových poloměrů bude uvedeno v kap. 4.2.5. Některé iontové poloměry jsou uvedeny v tab. 2.8. Porovnáním s tab. 2.7. je zřejmé, že anionty jsou vždy větší než původní atomy a kationty naopak menší. Zvětšení poloměru atomu při vzniku aniontu je způsobeno zvýšenými repulzními silami v důsledku většího počtu elektronů oproti neutrálnímu atomu. Ztráta elektronů při vzniku kationtu naopak vede ke snížení repulzních sil mezi elektrony a v případě odtržení všech valenčních elektronů zůstává pouze uzavřená vnitřní část elektronového obalu. Přes výrazné změny ve velikosti při tvorbě iontů poloměry aniontů a kationtů plně odrážejí periodické zákonitosti odvozené u atomů.

Tabulka 2.8. Iontové poloměry (hodnoty v pm; čísla v závorkách udávají koordinační čísla iontů)

Li⁺ (4) 59	Be²⁺ (4) 27	B³⁺ (4) 12	N³⁻ 171	O²⁻ (6) 140	F⁻ (6) 133
Na⁺ (6) 102	Mg²⁺ (6) 72	Al³⁺ (6) 53	P³⁻ 212	S²⁻ (6) 184	Cl⁻ (6) 181
K⁺ (6) 138	Ca²⁺ (6) 100	Ga³⁺ (6) 62	As³⁻ 222	Se²⁻ (6) 198	Br⁻ (6) 196
Rb⁺ (6) 149	Sr²⁺ (6) 116	In³⁺ (6) 79		Te²⁻ (6) 221	I⁻ (6) 220
Cs⁺ (6) 170	Ba²⁺ (6) 136	Tl³⁺ (6) 88			

Kovalentní a iontové poloměry se týkají atomů nebo iontů, které jsou spojeny chemickou vazbou. Mezijaderná vzdálenost zde přibližně odpovídá dotyku nejvyšších vnitřních vrstev atomů. Při této vzdálenosti dochází k vyrovnání přitažlivých sil, které vznikají překryvem valenčních elektronů se silami odpudivými, které jsou vyvolány přiblížením nevalenčních vrstev atomů. V případě dotyku valenčních vrstev atomů, kdy nedochází ke vzniku chemické vazby (například u atomů, jež jsou součástí různých molekul), vyjadřujeme jejich velikost **van der Waalsovými poloměry**. Součet van der Waalsových poloměrů dvou atomů odpovídá mezijaderné vzdálenosti, při které dochází k dotyku valenčních vrstev atomů bez vzniku vazby. Hodnoty van der Waalsových poloměrů některých prvků hlavních podskupin jsou uvedeny v tabulce 2.9. Van der Waalsovy poloměry jsou podstatně větší než poloměry kovalentní a jsou přibližně stejně velké pro **izoelektronové částice**

(částice s analogickou elektronovou konfigurací). Například iontový poloměr bromidového aniontu Br^- (196 pm) je velmi blízký van der Waalovu poloměru izoelektronového atomu Kr (198 pm). Porovnání kovalentních, iontových a van der Waalových poloměrů lze využít při posouzení, zda jsou dva atomy ve vazebné interakci. Součet kovalentních nebo iontových poloměrů dvou vázaných atomů musí být vždy menší než součet poloměrů van der Waalových.

Tabulka 2.9. Van der Waalovy poloměry atomů některých prvků (v pm)

H 110 – 130			He 140
N 150	O 140	F 135	Ne 154
P 190	S 185	Cl 180	Ar 192
As 200	Se 200	Br 195	Kr 198
Sb 220	Te 220	I 215	Xe 218

2.3.2. Ionizační energie

Valenční elektrony rozhodují o mnoha chemických a fyzikálních vlastnostech atomů. Tyto elektrony jsou uloženy v potenciálové jámě jádra atomu nejméně hluboko. Minimální energie potřebná k odtržení takového elektronu z atomu v plynném stavu



se nazývá **ionizační energie**, I . V termodynamických výpočtech se častěji používá místo ionizační energie **molární ionizační entalpie**. Lze jí charakterizovat také jako práci, kterou musíme vynaložit, aby z atomu v základním stavu byl odtržen nejslaběji vázaný elektron a úplně vzdálen z jeho prostoru.

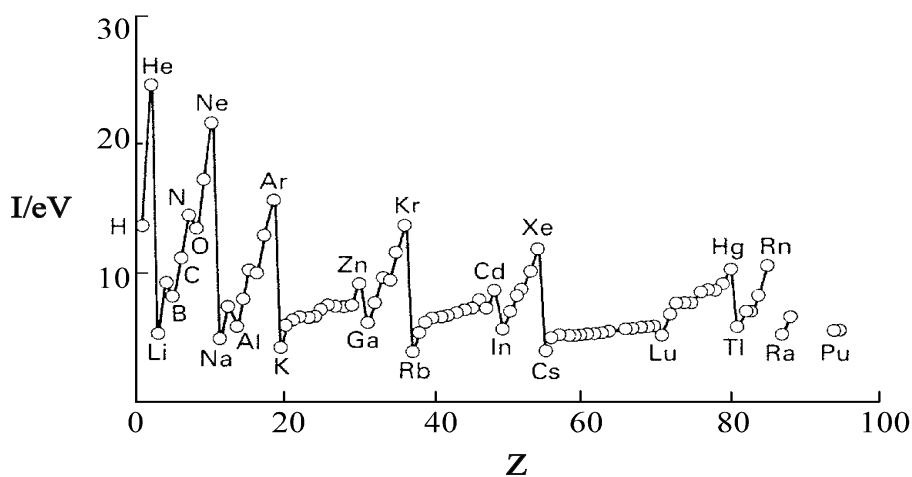
Odtržení nejslaběji vázaného elektronu z neutrálního atomu odpovídá **první ionizační energii** I_1 , ionizace takto vzniklého kationtu představuje **druhou ionizační energii**, I_2 . Podobně lze odvodit další vyšší ionizační energie.

Hodnoty ionizačních energií se většinou udávají v elektronvoltech (eV), přičemž 1 eV odpovídá práci, kterou je třeba vynaložit na přenos elektronu mezi místy s rozdílem potenciálů 1 V.

Ionizační energie atomu vodíku je 13,6 eV, odtržení elektronu z tohoto atomu proto odpovídá přenosu elektronu mezi místy s potenciálovým rozdílem 13,6 V. Zjednodušeně lze také říci, že první ionizační energie atomu je určena energií nejvyšše obsazeného orbitalu atomu v základním stavu. Z hodnot prvních ionizačních energií, které jsou uvedeny v tab. 2.10 a na obr. 2.20, lze odvodit obecný trend: první ionizační energie prvků v periodické tabulce postupně klesají ve skupinách a vzrůstají v periodách tak, že nejnižší hodnoty nacházíme u prvků vlevo dole (blízko cesia) a nejvyšší vpravo nahoře (poblíž fluoru). Periodické změny jsou ve shodě se změnami efektivního náboje jádra, které byly vysvětleny při výkladu výstavbového principu. Drobné odchylky od obecných trendů, které také odrážejí hodnoty Z , jsou způsobeny repulzemi mezi elektrony téže podvrstvy (skupiny degenerovaných orbitalů). Ionizační energie jsou dále ve shodě s atomovými poloměry. V malých atomech jsou elektrony blíže jádra a v důsledku silných elektrostatických sil je jejich odtržení spojeno s vysokými hodnotami ionizačních energií.

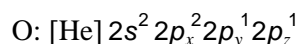
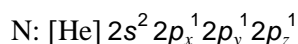
Tabulka 2.10. První a vyšší ionizační energie I_n (hodnoty v eV)

H 13,60							He 24,58 54,40
Li 5,39 75,62	Be 9,32 18,21 153,85	B 8,30 25,15 37,92 259,30	C 11,26	N 14,53	O 13,61	F 17,42	Ne 21,56
Na 5,14 47,29	Mg 7,64 15,03 80,12	Al 5,98 18,82 28,44 119,96	Si 8,15	P 10,48	S 10,36	Cl 13,01	Ar 15,76
K 4,34 31,81	Ca 6,11 11,87 51,21	Ga 6,00	Ge 8,13	As 9,81	Se 9,75	Br 11,84	Kr 14,00
Rb 4,18 27,5	Sr 5,69 11,03	In 5,79	Sn 7,34	Sb 8,64	Te 9,01	I 10,45	Xe 12,13
Cs 3,89 25,1	Ba 5,21 10,00	Tl 6,11	Pb 7,42	Bi 7,29	Po 8,43	At 10,75	Rn 10,74
	Ra 5,28 10,15						



Obrázek 2.20. První ionizační energie prvků I v závislosti na protonovém čísle

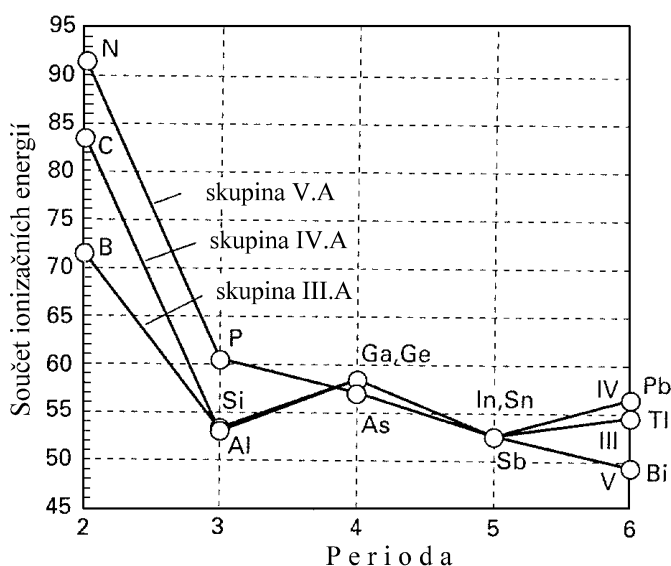
Příkladem nepravidelného růstu prvních ionizačních energií je například nižší hodnota I_1 atomu boru v porovnání s atomem beryllia. Bor má jeden elektron navíc oproti zcela zaplněné a proto stabilní podvrstvě 2s atomu beryllia. Pokles I_1 při přechodu od dusíku ke kyslíku má odlišné vysvětlení. Konfigurace těchto atomů můžeme například napsat



Vidíme, že v atomu kyslíku jsou v jednom p orbitalu přítomny dva elektrony, což vyvolává silné repulzní síly, které vyrovnávají zvýšený náboj jádra a snižují hodnotu Z_{ef} .

Jak ukazuje tabulka 2.8., ionizace prvků do vyšších stupňů vyžaduje vyšší ionizační energie. Například druhá ionizační energie atomu (energie nutná k odtržení elektronu z kationtu M^+) je vyšší než první ionizační energie. Zvýšení energie je způsobeno tím, že elektrony jsou odtrhávány z kladně nabitých částic. Tyto energie dále výrazně stoupají, když je odtrháván elektron z vnitřní uzavřené vrstvy atomu, jak je tomu u druhé ionizační energie lithia a ostatních prvků 1. hlavní podskupiny. Druhá ionizační energie lithia (75,6 eV) je více než desetkrát vyšší oproti první ionizační energii (5,3 eV).

V anorganické chemii se často vysvětluje vyšší energie, kterou vyžaduje tvorba iontů M^{3+} a M^{4+} prvků 6. periody (zvláště u thallia a olova) ve srovnání s prvky nižších period (např. In, Sn, Ga, Ge) vlivem efektu **inertního elektronového páru** (obtížné odtržení s elektronů a jejich malá snaha podílet se na vzniku vazeb). Tuto skutečnost například potvrzuje přednostní tvorba sloučenin Tl^+ a snadná redukce sloučenin Pb^{4+} na sloučeniny Pb^{2+} . Porovnejme však na obr. 2.21 celkové ionizační energie (součet hodnot všech ionizačních energií vedoucích ke tvorbě příslušného iontu) prvků 4. periody (gallium, germanium a arsen), které přednostně tvoří ionty M^{3+} , M^{4+} a M^{5+} , a diskutovaných prvků 6. periody. Oproti očekávání zjistíme, že nižší celkové ionizační energie a tím i snazší možnost tvorby iontů bez uplatnění efektu inertního elektronového páru vykazují prvky 6. periody. Tím je ale vysvětlení efektu inertního elektronového páru na základě elektronových charakteristik jednotlivých atomů zpochybněno. O vzniku sloučenin totiž rozhoduje celá řada dalších energetických příspěvků. Až z jejich porovnání vyplývá, že efekt inertního elektronového páru může být vysvětlen především na základě mřížkových energií vznikajících sloučenin a ne pouze elektronovými charakteristikami jednotlivých atomů.



Obrázek 2.21. Součet hodnot ionizačních energií prvků III.A až V.A podskupiny

2. 3. 3. Elektronová afinita

Přijetí elektronu atomem v plynné fázi



Lze charakterizovat **elektronovou afinitou**, A_e , která odpovídá záporné hodnotě energie výše uvedeného procesu. Jestliže elektronová afinita atomu A je vyšší než elektronová afinita atomu B, pak přijetí elektronu atomem A je spojeno s uvolněním vyšší energie a elektronová afinita nabývá vyšší kladné hodnoty. Obdobně jako v případě ionizační energie, jsou hodnoty elektronové afinity vyjadřovány nejčastěji v eV, zatímco hodnoty obdobně definované enthalpie zachycení elektronu atomem v $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Elektronová afinita prvků je určována především energií jednoho z **hraničních orbitalů (HO)**, v tomto případě nejnižší ležícího neobsazeného nebo z poloviny obsazeného orbitalu atomu v základním stavu (v literatuře označován LUAO z anglického lowest unoccupied atomic orbital). Druhý hraniční orbital odpovídá nejvyššímu obsazenému nebo z poloviny obsazenému orbitalu (HOAO z anglického highest occupied atomic orbital). Hraniční orbitály rozhodujícím způsobem ovlivňují změny v rozložení elektronů při vzniku chemických vazeb.

Vysokou elektronovou afinitu nalézáme u prvků, ve kterých mohou elektrony vstupovat do orbitalů, které jsou pod silným efektivním nábojem jádra. Jde především o prvky umístěné v pravé horní části periodické tabulky (neuvažujeme-li vzácné plyny), především v blízkosti fluoru (tab. 2.11). Nízkými nebo zápornými hodnotami A_e se vyznačují prvky, které mají z poloviny (prvky 5. hlavní podskupiny) nebo zcela (prvky 2. hlavní podskupiny) zaplněny valenční podvrstvy elektrony.

Tabulka 2.11. Elektronová afinita A_e (hodnoty v eV *)

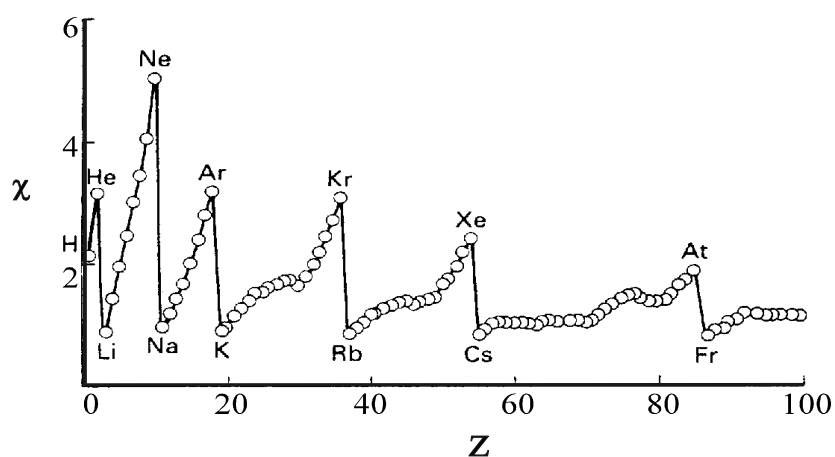
H 0,754							He -0,5
Li 0,618	Be -0,5	B 0,277	C 1,263	N -0,07	O 1,461 -6,75	F 3,399	Ne -1,2
Na 0,548	Mg -0,4	Al 0,441	Si 1,385	P 0,747	S 2,077 -5,51	Cl 3,617	Ar -1,0
K 0,502	Ca -0,3	Ga 0,30	Ge 1,2	As 0,81	Se 2,021	Br 3,365	Kr -1,0
Rb 0,486	Sr -0,3	In 0,3	Sn 1,2	Sb 1,07	Te 1,971	I 3,059	Xe -0,8

* Prvé hodnoty odpovídají vzniku A^- z atomu A; druhé hodnoty A^{2-} z aniontu A^-

Obdobně jako u ionizačních energií, známe i elektronové afinity vyšších stupňů, odpovídající přijetí dalšího elektronu k již vytvořeným aniontům. Odpovídající hodnoty elektronových afinit v tomto případě vždy nabývají záporných hodnot, protože přijetí elektronu aniontem je vždy spojeno s nárůstem odpudivých sil elektronů, které převyšují přitažlivé síly jádra.

2.3.4. Elektronegativita

Elektronegativita, χ , vyjadřuje schopnost atomu prvku přitahovat elektrony v případě, že je součástí sloučeniny. Atomy s vysokými hodnotami elektronegativity a tím i silněji přitahujícími elektrony nazýváme **elektronegativními** (fluor a jemu blízké prvky), atomy upřednostňující ztrátu elektronu považujeme za **elektropozitivní** (například alkalické kovy).



Obrázek 2.22. Elektronegativita prvků v závislosti na protonovém čísle Z

Elektronegativita byla definována několika rozdílnými způsoby a dodnes je její přesné vysvětlení předmětem diskusí. Obdobně jsou rozdílné i přístupy k určení její kvantitativní stupnice. Nejpoužívanější hodnoty elektronegativity odvodil Pauling (tab. 2.12 a obr. 2.22) na základě porovnání vazebných energií molekul. Pauling předpokládal, že přírůstek energie Δ vazby A–B oproti energiím vazeb A–A a B–B odpovídá iontovému příspěvku ke kovalentní vazbě A–B. Tento tzv. iontově stabilizační energetický příspěvek Pauling vyjádřil vztahem

$$\Delta = E(\text{A-B}) - \{E(\text{A-A}) \cdot E(\text{B-B})\}^{1/2} \quad (2.30)$$

Obecně energie $E(\text{X-Y})$ vyjádřená v $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ přitom přísluší energii vazby (X–Y), t.j. energii, kterou je nutno vynaložit k disociaci dané molekuly. Například energie vazby H–F je $566 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a energie nepolárních vazeb H–H a F–F odpovídají 436 resp. $158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Geometrický průměr energií nepolárních vazeb $(436 \cdot 158)^{1/2} = 262 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ je o $304 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ menší než energie vazby HF.

Jak je vidět, příspěvek Δ vyjadřuje nejen rozdíl v energii vazby mezi atomy A a B uplatňující iontový příspěvek a obdobné pomyslné vazby čistě kovalentní, ale také vyjadřuje míru rozdílu

schopnosti atomů A a B přitahovat elektrony. Vzhledem k tomu, že veličina Δ není aditivní, odvodil Pauling empirický vztah

$$|\chi_A - \chi_B| = 0,102 \cdot \sqrt{\Delta} \quad (2.31)$$

kde veličina $\sqrt{\Delta}$ již aditivní je a χ_A a χ_B jsou tzv. **Paulingovy elektronegativity** atomů. Jestliže se energie polární vazby A–B výrazně liší od geometrického průměru energií nepolárních vazeb A–A a B–B, lze očekávat výrazný iontový příspěvek ke kovalentní vazbě a současně i velký rozdíl elektronegativit atomů A–B.

Tabulka 2.12. Hodnoty elektronegativit podle Paulinga (uvedeny kurzívou) a Mullikena

H 2,20 3,06							He
Li 0,98 1,28	Be 1,57 1,99	B 2,04 1,83	C 2,55 2,67	N 3,04 3,08	O 3,44 3,22	F 3,98 4,43	Ne 4,60
Na 0,93 1,21	Mg 1,31 1,63	Al 1,61 1,37	Si 1,90 2,03	P 2,19 2,39	S 2,58 2,65	Cl 3,16 3,54	Ar 3,36
K 0,82 1,03	Ca 1,00 1,30	Ga 1,81 1,34	Ge 2,01 1,95	As 2,18 2,26	Se 2,55 2,51	Br 2,96 3,24	Kr 3,0 2,98
Rb 0,82 0,99	Sr 0,95 1,21	In 1,78 1,30	Sn 1,96 1,83	Sb 2,05 2,06	Te 2,10 2,34	I 2,66 2,88	Xe 2,6 2,59
Cs 0,79	Ba 0,89	Tl 2,04	Pb 2,33	Bi 2,02			

Vzhledem k tomu, že Paulingovy hodnoty elektronegativity se zvyšují se zvyšujícím se oxidačním číslem prvku (v tab. 2.12 jsou uvedeny hodnoty χ pro nejvyšší oxidační čísla prvku), byla navržena řada dalších definic, které vycházejí především z vlastností jednotlivých atomů a potlačují význam jejich chování ve vazbě. Jedním z těchto přístupů je definice A. L. Allreda a E. Rochowa, ve které je elektronegativita určena elektrickým polem na povrchu atomu. Elektron v blízkosti povrchu atomu je silně ovlivňován efektivním nábojem jádra Z_{ef} . Elektrostatický potenciál povrchu takového atomu je úměrný Z_{ef}/r^2 . Allredovu – Rochowu definici elektronegativity vyjadřuje vztah

$$\chi_{AR} = 0,744 + \frac{0,3590 Z_{ef}}{(r/A)^2}, \quad (2.32)$$

kde r odpovídá kovalentnímu poloměru atomu.

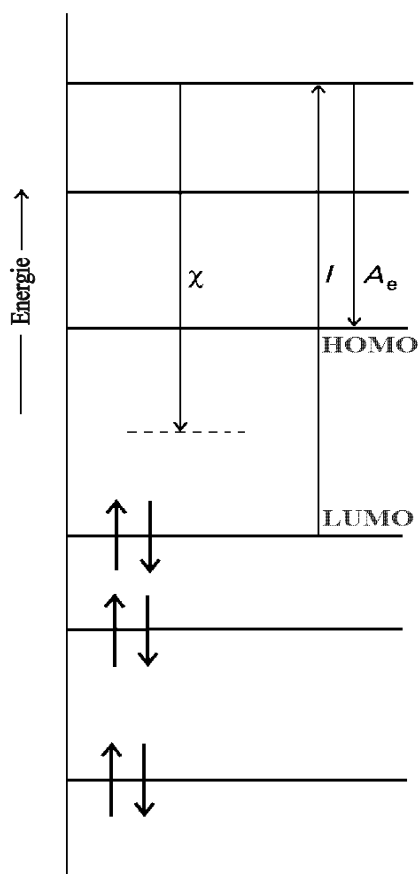
V rovnici (2.32) jsou použity parametry, které umožňují srovnání takto získaných hodnot s hodnotami elektronegativity odvozenými Paulingem. Podle této definice k prvkům s vysokou

elektronegativitou patří atomy s vysokým efektivním nábojem jádra a malými kovalentními poloměry (atomy obdobné fluoru). Definice elektronegativity, která vychází z elektrického pole na povrchu atomu, může být s výhodou využita k popisu rozložení elektronové hustoty ve sloučeninách.

Další definici elektronegativity navrhl R. Mulliken na základě studia elektronových spekter atomů. Vyšel z předpokladu, že rozmístění elektronů v molekule lze odvodit ze schopnosti atomů vytvářet kationty a anionty. Jestliže má atom vysokou ionizační energii a vysokou elektronovou afinitu, pak bude ve sloučenině výrazně přitahovat sdílený elektron ke svému jádru a můžeme jej označit za atom silně elektronegativní. Naopak, jestliže je ionizační energie i elektronová afinita malá, atom bude snadněji ztrácet elektrony a bude atomem elektro pozitivním. Z uvedeného předpokladu byla definována **Mullikenova elektronegativita**, χ_M , jako průměrná hodnota ionizační energie a elektronové afinity prvku (v eV):

$$\chi_M = 1/2 (I + A_e) \quad (2.33)$$

Vzhledem k tomu, že elektronová afinita i ionizační energie výrazně vzrůstají s kladným nábojem částice, také hodnoty elektronegativity rostou se zvyšující se ionizací atomu.



Obrázek 2.23. Vztah mezi elektronegativitou χ , „tvrdostí“ atomů a hraničními orbitaly HOAO a LUAO

Chceme-li získat skutečnou hodnotu elektronegativity atomu, který se účastní vazby, je nutné uvažovat jeho **valenční stav** (zastoupení *s* a *p* orbitalů na hybridizaci atomu, blíže kap. 3.4.1). Vzhledem k tomu, že uvedené orbitály mají odlišné hodnoty *I* a *A_e* a tím i elektronegativity, je nutné tuto skutečnost zahrnout do výpočtu. Rozdílné elektronegativity *s* a *p* orbitalů se dále projeví v tzv. sekundární hybridizaci, která například umožňuje vysvětlit prostorové rozmístění vazebných partnerů prvku a tím i symetrii molekuly.

Výsledné hodnoty elektronegativity získané Mullikem jsou v tab. 2.12 porovnány s hodnotami odvozenými Paulingem. Přepočtení je provedeno podle vztahu

$$\chi_p = 1,35 \sqrt{\chi_M} - 1,37 \quad (2.34)$$

Z Mullikenovy definice dále zřetelně vyplývá vztah mezi elektronegativitou a hraničními orbitály atomů. Elektronegativitu lze považovat za energii odpovídající hladině, která leží v polovině vzdálenosti nejvyššího obsazeného a nejnižšího neobsazeného orbitalu atomu (obr. 2.23). Mají-li oba hraniční orbitály nízkou energii, elektronegativita atomu je vysoká.

Hodnoty elektronegativity mají velký význam především při charakterizaci vazebných energií, předpovědi polaritě vazeb a molekul a napomáhají k vysvětlení typů reakcí, kterých se atomy a molekuly účastní.

Zatímco jedna polovina součtu hodnot ionizační energie a elektronové afinity atomu odpovídá energii hraničních orbitalů a tím i elektronegativitě v pojetí Mullikena, energetický rozdíl mezi hraničními orbitaly (rozdíl mezi ionizační energií neutrálního atomu a jeho aniontu) představuje tzv. „**tvrdost**“, η , atomu nebo iontu

$$\eta = 1/2 \cdot (I - A_e) \quad (2.35)$$

Tvrdost atomů a iontů stoupá s rostoucí energetickou separací hraničních orbitalů. Mezi tvrdé atomy a ionty lze zařadit částice s vysokou ionizační energií a nízkou elektronovou afinitou. V případě, že ionizační energie nabývá výrazně vyšších hodnot než elektronová afinita, což bývá velmi často, tvrdost částice přímo koreluje s ionizační energií. Pak mezi tvrdé atomy a ionty patří částice blízké fluoru. Měkké atomy a ionty jsou charakterizovány nízkými hodnotami ionizačních energií i elektronových afinit. Do této skupiny lze zařadit těžší alkalické kovy a halogeny. Lehčí prvky ve skupinách periodické tabulky proto patří mezi atomy tvrdé, těžší prvky náleží k atomům měkkým. Tvrdost atomu lze společně s elektronegativitou využívat při odhadování reakčních mechanismů a výsledných produktů reakcí především na základě představ R. G. Pearsona v donor-akceptorových interakcích.

Hlavní význam tvrdosti atomů však spočívá v tom, že umožňuje odhadnout rozsah změn, kterým atom podléhá v přítomnosti elektrického pole, vytvářeného především nejbližšími atomy a ionty. Tvrdost je proto úzce spjata s představou **polarizovatelnosti** α , t.j. snadností podléhat distorzi elektrickým polem. Tvrdé atomy a ionty představují částice s nízkou polarizovatelností (obtížně podléhající distorzi). Jedním z nejdůležitějších projevů polarizovatelnosti v chemii jsou změny, které nastávají v atomu, když se do jeho blízkosti dostane jiný atom nebo ion. V důsledku toho se totiž významným způsobem mění vlnové funkce i energie obou částic, vytváří se chemická vazba, které je věnována další kapitola textu.

2. 3. 5. *Magnetické vlastnosti atomů a iontů*

Atom, ion nebo molekula v případě, že mají minimálně jeden nespárovaný elektron, jsou přitahovány magnetickým polem a nazýváme je **paramagnetické částice**. V případě většího počtu blízko sebe uspořádaných paramagnetických atomů nebo iontů, které mohou působit společně, se projevují různé složité formy magnetizmu, feromagnetizmu nebo antiferomagnetizmu. Sloučeniny, které nemají nespárované elektrony s výjimkou některých složitějších případů, jsou **diamagnetické**, což znamená, že je magnetické pole slabě odpuzuje. Proto je měření magnetických vlastností cestou, jak lze zjistit přítomnost a počet nespárovaných elektronů v prvcích a sloučeninách.

Ve skutečnosti je paramagnetismus složen ze dvou příspěvků. První je vyvolán orbitálním pohybem elektronů v atomu. Druhý příspěvek, který je způsoben vlastními spiny nespárovaných elektronů a je závislý na jejich počtu, bývá v řadě důležitých případů dominantní. V těchto případech platí, že

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)} \cdot (\text{B.M.}) \quad (2.36)$$

kde μ je **magnetický moment paramagnetických atomů** a S je rovno součtu spinů všech nespárovaných atomů. Takto vypočítané hodnoty magnetických momentů μ pro jeden až pět nespárovaných elektronů jsou uvedeny v tabulce 2.13 v násobcích Bohrových magnetonů (B.M.).

Tabulka 2.13. Spinový magnetický moment μ

počet nespárovaných elektronů (n)	celkové spinové číslo (S)	μ (v B.M.)
1	1/2	1,73
2	1	2,83
3	3/2	3,87
4	2	4,90
5	5/2	5,92

3. Chemická vazba a struktura molekul

Moderní techniky, například rentgenová strukturní analýza a spektroskopie, umožňují stále s větší přesností určovat strukturu molekul a tím stoupá i naše poznání chemické vazby. Stále dokonalejší teorie vazby zase dovolují detailnější předpovědi tvarů molekul, trendů v pevnosti vazeb, spektroskopických a magnetických vlastností molekul a mechanismů jejich reakcí. Přesto jsou stále využívány i jednodušší vazebné teorie, které přes svou neúplnost a nepřesnost poskytují základní informace o uspořádání chemických vazeb v molekulách. To platí především o teoriích lokalizovaných vazeb, z nichž se v úvodu blíže zmíníme o Lewisově představě sdílení elektronových párů. V další části kapitoly se zaměříme na mnohem propracovanější teorii delokalizovaných vazeb, především vysvětlení vazby v dvouatomových a víceatomových molekulách pomocí teorie molekulových orbitalů. V této části bude pozornost zaměřena i na základní představy objasňující geometrické uspořádání molekul včetně jejich symetrie. Součástí kapitoly bude charakterizace dalších typů vazeb a interakcí (iontová vazba, vazba v pevných látkách, vodíková vazba a van der Waalovy síly).

3. 1. Lewisova představa lokalizovaných vazeb

Nejjednodušší pohled na vazbu v řadě molekul vychází z představy, že elektrony účastníci se vazby zůstávají umístěny mezi dvojicí vázaných atomů, přičemž vazba v celé struktuře je souhrnem (součtem) jednotlivých vazeb. Uvedená představa je vhodná díky své jednoduchosti a umožňuje snadné vyjádření stavby molekul elektronovými vzorci. Ve skutečnosti se tato teorie, odvozená G. N. Lewisem na počátku století, stala součástí obecného jazyka chemie a i dnes je běžně používána. Jak uvidíme dále, má tato myšlenka trvale umístěných elektronů mezi vázanými atomy velmi důležitá omezení, přestože byl v poslední době položen základ i jejího kvantově mechanického vysvětlení (R. F. W. Bader, 1990).

3. 1. 1. *Strukturní elektronové vzorce*

Podle Lewisova předpokladu, každý elektronový pár vytvářející tzv. **kovalentní vazbu**, leží na spojnici jader dvou nejbližších atomů. Podle počtu sdílených párů mezi dvěma atomy rozeznáváme pak vazbu jednoduchou, dvojnou nebo trojnou. Kovalentní vazby mají výrazně směrový charakter. Dvojice spárovaných valenčních elektronů atomu, které jsou označovány jako **volné páry**, nepřispívají přímo k vazbě, ale výrazně ovlivňují tvary molekul a jejich chemické vlastnosti. Lewisova představa dále vychází z poznání, že ve velké řadě existujících sloučenin je splněno **oktetové pravidlo**, které říká, že **každý atom při vzniku vazby se snaží sdílením elektronů dosáhnout ve valenční vrstvě osmi elektronů**. Elektrony zprostředkující vazbu se přitom počítají do valenční vrstvy obou vázaných

atomů. Takováto konfigurace odpovídá v případě zaplnění s a p orbitalů uzavřené vrstvě, charakteristické pro vzácné plyny. V případě atomu vodíku jde o doplnění na elektronovou konfiguraci $1s^2$ nejbližšího helia.

Oktetové pravidlo umožňuje jednoduchý způsob sestavování **Lewisových struktur** (strukturních elektronových vzorců), které vyjadřují rozmístění vazeb a volných elektronových párů v molekule. Při sestavování Lewisových struktur je vhodné postupovat následovně:

1. Zjistíme počet všech elektronů, které budou součástí struktury, sečtením všech valenčních elektronů zúčastněných atomů. Každý záporný náboj v případě iontu odpovídá dalšímu elektronu; kladný náboj iontu se odrazí v příslušném snížení počtu elektronů.

2. Napíšeme symboly prvků tvořících molekulu v uspořádání, které odpovídá předpokládaným vazbám (středem molekul bývají nejméně elektronegativní prvky).

3. Rozmístíme elektronové páry ve vzorci tak, aby každé vazbě příslušela jedna elektronová dvojice. Zbývající elektrony, které mohou vytvářet volné elektronové páry nebo násobné vazby umístíme tak, aby každý atom dosáhl oktetu.

Tabulka 3.1. Příklady strukturních elektronových vzorců

Molekula	Lewisova struktura
H_2	$H - H$
N_2, CO	$ N \equiv N $ $ C \equiv O $
O_3, SO_2, NO_2	
NH_3, SO_4^{2-}	
PO_4^{3-}, SO_4^{2-}	

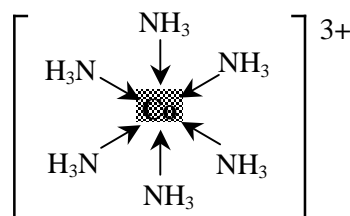
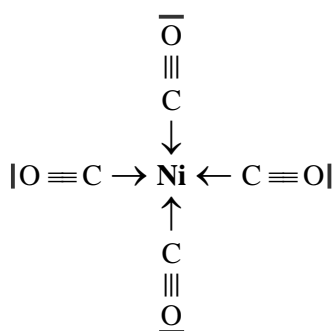
V grafickém znázornění každému vazebnému i nevazebnému elektronovému páru náleží jednoduchá čára nebo dvojice teček, samotný nespárovaný elektron vyznačuje jedna tečka. V případě polyatomických iontů vyznačíme celkový náboj tak, aby bylo zřejmé, že náleží iontu jako celku.

V tab. 3.1 jsou uvedeny příklady strukturních elektronových vzorců některých molekul a iontů. Je důležité si uvědomit, že elektronové vzorce obecně nevyjadřují tvary molekul, pouze počet vazeb a dvojice atomů, které spojují. V jednoduchých případech, především u planárních molekul, se však při psaní vzorců přibližně rozmístění částic v prostoru respektuje (například u lineárních a lomených molekul).

Jestliže je rozdíl v elektronegativitě dvou navzájem vázaných atomů dostatečně velký, je možné zjednodušeně předpokládat, že sdílené elektrony patří zcela do elektronového obalu elektronegativnějšího atomu, neboli že jeden atom předal elektron druhému. Výsledné ionty mají konfigurace, které respektují oktetové pravidlo (odpovídají nejbližšímu vzácnému plynu). Vytvoření vazby je tedy dáno vznikem opačně nabitých navzájem se přitahujících iontů. Vazba tohoto typu, která nemá směrové vlastnosti, se nazývá **iontová** a bude jí věnována pozornost v kapitole 3.7.

Koordinačně kovalentní vazba

Lewisovy strukturní elektronové vzorce lze využít i u sloučenin, ve kterých vzniká vazba tzv. **koordinací**. K tomu dochází tehdy, když jeden partner poskytuje do vazby elektronový pár, představuje tak Lewisovu bázi a druhý partner se stává příjemcem elektronů, představuje Lewisovu kyselinu. Takto vznikající **koordinačně kovalentní vazba** (donor-akceptorová vazba) se uplatňuje především v koordinačních sloučeninách, ve kterých jsou centrální atomy převážně kovů vázány k donorovým částicím, tzv. ligandům. U těchto sloučenin s koordinačně kovalentní vazbou nelze uplatňovat oktetové pravidlo. Centrální atomy kovů doplňují své valenční elektrony o sdílené elektronové páry tak, aby v součtu dosáhly elektronové konfigurace nejbližšího vzácného plynu. Oktetové pravidlo je zde změněno na **18ti-elektronové pravidlo** díky tomu, že periody s přechodnými kovy jsou rozšířeny o 10 elektronů *d* orbitalů. Příkladem sloučenin splňujících 18ti-elektronové pravidlo jsou $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



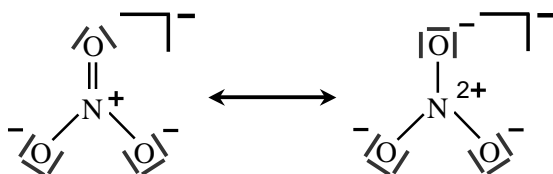
Donor-akceptorová vazba se v elektronových vzorcích vyznačuje šipkou, jejíž směr souhlasí se směrem přesunu elektronové hustoty. Vzorce přitom nezahrnují valenční elektrony kovů, které jsou ale součástí 18ti-elektronové konfigurace.

Je však nutno upozornit, že řada stálých komplexních sloučenin 18ti-elektronové pravidlo nespĺňuje. Příkladem může být sloučenina $K_3[Fe(CN)_6]$ s elektronovou konfigurací centrálního iontu $Fe^{3+}: 3d^5 4s^2$. Pět valenčních elektronů kovu doplňuje šest sdílených elektronových párů na celkový počet 17 elektronů.

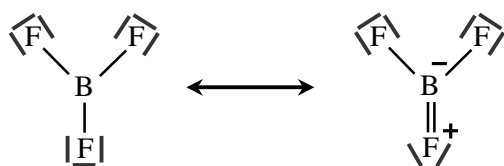
Formální náboj, oxidační číslo a vaznost

Ačkoli celkový náboj molekula (polyatomický ion) vlastní jako celek, pro některé případy je vhodné každému atomu molekuly určit **formální náboj**, který je definován jako **počet valenčních elektronů daného atomu ve volném stavu snížený o počet elektronů volných elektronových párů a jednu polovinu počtu sdílených elektronů**. Formální náboj tak představuje počet elektronů, který atom získává nebo ztrácí, když vstupuje do ideální kovalentní vazby s ostatními atomy molekuly. Celkový součet formálních nábojů atomů v molekule je roven nule, u iontů se rovná jejich celkovému náboji.

Formální náboj lze výhodně použít, když je nutné určit nejpravděpodobnější z elektronových vzorců v případě, že lze molekulu nebo ion popsat několika způsoby. Nejpravděpodobnější struktura s nejnižší energií odpovídá vzorci, ve kterém mají atomy nejnižší formální náboje (obvykle leží v rozmezí -1 až 1). Například z formálních nábojů atomů dvou elektronových vzorců aniontu NO_3^-



je pravděpodobnější první alternativa. Obdobně, nejnižší energii lze očekávat u struktur, v jejichž vzorcích mají elektronegativnější atomy „více“ záporné formální náboje, atomy s nižší elektronegativitou náboje kladné. Pak za pravděpodobnější ze dvou struktur



lze uvažovat strukturu první, přestože atom boru nespĺňuje oktetové pravidlo. Ve druhém případě však elektronegativnější atom fluoru vykazuje kladný formální náboj.

Formální náboj je založen na čistě kovalentním pohledu na vazbu, kdy jsou elektronové páry zcela rovnoměrně sdíleny dvojicemi atomů. Jiný model, využívaný k charakterizaci vazby, vychází z představy, že částečný přenos sdíleného elektronového páru k elektronegativnější části dvojice

dosahuje takového rozsahu, že oba elektrony jsou zcela umístěny na elektronegativnějším atomu. Každému atomu tak lze přisoudit efektivní náboj, který nazýváme **oxidační číslo**. Toto číslo lze definovat také jako **relativní elektrický náboj (počet elementárních nábojů), který by byl přítomen na atomu, kdybychom elektrony každé vazby, která z atomu vzchází, přidělili elektronegativnějším z atomů**. Oxidační číslo nabývá většinou celých kladných a záporných hodnot. Označujeme jej římskou číslicí v exponentu vpravo nahoře u symbolu prvku. Záporná hodnota oxidačního čísla se vyznačuje znaménkem, kladná hodnota se nevyznačuje.

Při určování oxidačních čísel atomů ve sloučenině často používáme odlišný postup. Vycházíme z předpokladu, že sloučeninu považujeme za formálně složenou z iontů, jejichž náboj (shodný s oxidačním číslem) hledáme například za využití níže uvedených pravidel:

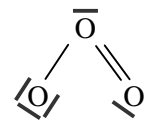
1. Součet oxidačních čísel všech atomů elektroneutralní molekuly je roven nule, v případě iontu je roven jeho náboji.
2. Oxidační číslo atomu v nesloučeném stavu nebo atomu v molekule prvku (např. Fe, P₄) je rovno nule.
3. Atom vodíku má ve sloučeninách oxidační číslo I (ve sloučeninách s nekovy) a –I (ve sloučeninách se silně elektropozitivními kovy).
4. Prvky 1.A podskupiny mají oxidační číslo I, prvky 2.A podskupiny oxidační číslo II, prvky 3.A podskupiny vystupují přednostně v ox. čísle III nebo I a prvky 4.A podskupiny v ox. čísle IV nebo II.
5. Kyslík má ve svých sloučeninách (s výjimkou peroxidů, superoxidů, ozonidů a sloučeniny s fluorem OF₂) oxidační číslo –II.
6. Fluor má ve sloučeninách vždy oxidační číslo –I.

V některých případech vyžaduje určení oxidačního čísla hlubší znalost vazebných poměrů ve sloučenině, u některých organických molekul je přiřazení zcela formální a vypočtené hodnoty oxidačního čísla nabývají i zlomkových hodnot. Přesto jsou oxidační čísla velmi užitečná a pro objasnění stechiometrie anorganických sloučenin, jejich pojmenování a pro formální vyčíslování chemických rovnic zcela nezbytná.

K charakteristice vazebných poměrů v molekule se někdy používá tzv. **vaznost (kovalence)**. Pod tímto pojmem **rozumíme počet sdílených elektronových párů**, kterými je atom vázán k ostatním atomům. Podle této definice mají například v molekulách a iontech uvedených v tab. 3.1 atomy následující vaznosti a oxidační čísla: N₂: vaznost N(3), oxidační číslo N⁰; NH₃: vaznost N(3), H(1), oxidační čísla H^I, N^{-III}. Z přehledu je zřejmé, že vaznost prvků se může výrazně lišit od oxidačních čísel. Dále je důležité, že v iontových sloučeninách, například v NaCl, mají prvky vaznost rovnu nule (sdílení elektronů je v těchto sloučeninách nevýznamné).

Rezonanční struktury

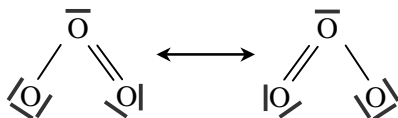
V mnoha případech jednoduché Lewisovy struktury neodpovídají strukturnímu stavu molekuly.



Například strukturní vzorec molekuly O_3 nasvědčuje

uspořádání s rozdílnými vazbami mezi atomy kyslíku, ve skutečnosti jsou ale obě vazby shodné se vzdálenostmi 128 pm. Tato vazebná délka leží mezi hodnotami typickými pro jednoduchou vazbu $O-O$ (148 pm) a dvojnou vazbu $O=O$ (121 pm). Tento nedostatek Lewisovy koncepce je řešen zavedením pojmu rezonance, kdy skutečná struktura molekuly (rezonanční hybrid) je dána smíšením všech možných Lewisových struktur odpovídajících danému uspořádání atomů.

Rezonanci znázorňujeme oboustrannými šipkami mezi možnými elektronovými vzorci

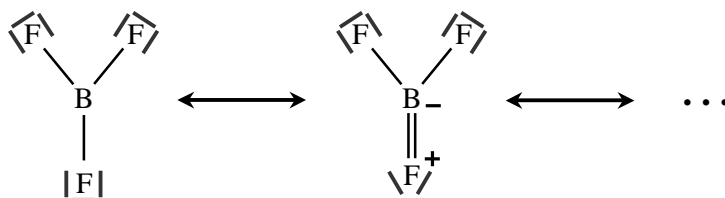


Jak již bylo uvedeno, rezonance odpovídá smíšení všech možných struktur a proto ji není možné považovat za jakési „kmitání (přeskakování)“ mezi nimi. Z kvantově mechanického pohledu je distribuce elektronů každé struktury reprezentována vlnovou funkcí a skutečná vlnová funkce popisující stav vazebných elektronů molekuly ψ_{res} je dána superpozicí vlnových funkcí jednotlivých struktur



Výsledná vlnová funkce v případě molekuly O_3 odpovídá superpozici se shodnými příspěvky každé ze zastoupených struktur, protože mají stejné energie. Rezonance má dva důležité důsledky. Dochází k vyrovnání všech vazebných parametrů celé molekuly a současně se snižuje celková energie molekuly (částice), jejíž výsledná hodnota odpovídající rezonanční struktuře je nižší než energie jakékoliv přispívající struktury. Energie rezonančního hybridu O_3 je proto nižší než energie obou struktur popsanych elektronovými vzorci. V tomto případě, kdy molekulu lze popsat několika strukturami se stejnou energií, nabývá rezonance největšího významu. Všechny struktury o stejné energii zde přispívají rovnoměrně k výslednému rezonančnímu hybridu.

K výslednému rezonančnímu hybridu však mohou přispívat také struktury s rozdílnými energiemi. Pak příspěvek Lewisovy struktury s nejnižší energií má rozhodující význam. V molekule BF_3 je výsledný rezonanční hybrid dán například příspěvkem struktur



Na základě výpočtu formálních nábojů je energeticky nejvýhodnější struktura s jednoduchými vazbami, která je pro rezonanční hybrid nejdůležitější. Proto v molekule BF_3 uvažujeme přednostně jednoduché vazby B–F pouze s malým přimíšením vazeb charakteru dvojných. Opačný případ jsme viděli u rezonančního hybridu aniontu NO_3^- , kde mají nejnižší energii tři rovnocenné struktury s jednou dvojnou vazbou. V aniontu NO_3^- mají proto všechny vazby mezi dusíkem a kyslíkem částečně charakter vazby dvojně a jsou nerozlišitelné.

Hypervalence a elektronově deficitní molekuly

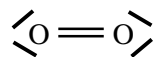
Zatímco se prvky druhé periody řídí velmi dobře oktetovým pravidlem, u prvků třetí a vyšších period nacházíme řadu molekul s odchýlným uspořádáním elektronů. Například v molekule PCl_5 je nutné v elektronovém strukturním vzorci uvažovat deset elektronů ve valenční vrstvě atomu fosforu, t.j. jeden pár elektronů v každé vazbě P–Cl. Obdobně velmi stálé molekule SF_6 odpovídá elektronový vzorec s 12 elektrony umístěnými ve valenčním okolí atomu síry. Takovéto molekuly, ve kterých počet elektronů ve valenční vrstvě středového atomu překračuje číslo osm, nalézáme u **hypervalenčních sloučenin**.

Hypervalenci, kterou můžeme široce pozorovat u prvků 3. až 6. periody, vykazují i anionty SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} (tab. 3.1). Tradiční vysvětlení hypervalence je založeno na vhodných energeticky nízko ležících d orbitalech, které mohou být zaplněny dodatečnými elektrony. Vzhledem k tomu, že tyto d orbitaly jsou k dispozici u prvků od 3. periody výše, atomy fosforu a síry mohou vytvářet hypervalenční sloučeniny s jejich částečným zaplněním. Vzácnost hypervalence u prvků 2. periody je proto vysvětlována nepřítomností $2d$ orbitalů. Některé hypervalenční sloučeniny prvků 2. periody, především boru a uhlíku však známy jsou (karborany, karbidy kovů, klastry). Proto se zdá, že u prvků 2. periody rozhodují především geometrické poměry, které znesnadňují uspořádání více než čtyř částic okolo malých středových atomů a vynucují si dodržování oktetového pravidla.

V některých elektronově deficitních molekulách nepostačují všechny valenční elektrony k tomu, aby každý nevodíkový atom dosáhl v elektronovém vzorci oktetu. Jedná se především o sloučeniny prvků boru, beryllia a někdy hliníku. Příkladem je součinenina BeH_2 se strukturním elektronovým vzorcem



Zatímco řadu nedostatků Lewisovy teorie sdílení elektronových párů lze odstranit představou rezonance a hypervalence, případně elektronovým deficitem, u některých jiných molekul nastávají potíže. Například molekula kyslíku O_2 by měla mít podle Lewisovy představy elektronový vzorec



Ten je však v naprostém rozporu s paramagnetickými vlastnostmi kyslíku, které jsou dány přítomností dvou nespárovaných elektronů v molekule. Zcela nepoužitelná je Lewisova teorie u molekul, které mají lichý počet valenčních elektronů, například NO, NO₂, ClO₂ a pod.

Moderní fyzikálněchemické metody (molekulová spektroskopie, rentgenová a elektronová difrakce, nukleární magnetická rezonance, studium magnetických vlastností aj.) umožnily kvantitativně změřit energie a délky chemických vazeb i vazebné úhly a poskytly například informace o počtu nespárovaných elektronů v molekulách. Před teorií chemické vazby byl postaven úkol tyto experimentálně zjištěné hodnoty teoreticky odvodit a vysvětlit. Vyřešení tohoto úkolu přináší vlnově mechanické pojetí chemické vazby, především představa molekulových orbitalů, jak uvidíme v kap. 3.2.

3. 1. 2. Parametry vazby

Dosavadní výklad chemické vazby vyžaduje doplnění o některé fyzikální vlastnosti a parametry, kterými lze chemické vazby popsat. K těmto měřitelným veličinám, které charakterizují **vlastnosti chemické vazby**, patří především **délka** a **energie vazby**, z jejichž tabelovaných hodnot lze dobře odhadovat vazebné poměry v různých sloučeninách.

Délka vazby

Délkou vazby, l , se rozumí rovnovážná vzdálenost mezi jádry atomů, kolem které atomy spojené chemickou vazbou kmitají. Tato veličina je dostupná například metodami spektroskopickými, elektronové a neutronové difrakce a difrakce rentgenových paprsků. Některé délky vazeb jednoduchých molekul a iontů jsou uvedeny v tab. 3.2.

Tabulka 3.2. Délky vazeb l některých molekul a iontů (v pm)

	l		l
H ₂ ⁺	106	N ₂	109
H ₂	74	O ₂	121
HF	92	F ₂	144
HCl	127	Cl ₂	199
HBr	141	I ₂	267
HI	160		

V mnoha případech si vazby zachovávají v různých sloučeninách přibližně stejné délky. Průkazně to potvrzuje porovnání délek vazby O–H v H₂O (96 pm), H₂O₂ (97 pm), CH₃OH (96 pm) a HCOOH (96 pm). Proto lze délky vazeb s výrazně kovalentním charakterem dobře odhadovat na základě znalosti kovalentních poloměrů atomů (tab. 2.7). Platí, že délka vazby $l(A-B)$ se rovná

součtu kovalentních poloměrů. Například délka vazby Si–C v karbidu křemíku se přibližně rovná součtu kovalentních poloměrů křemíku (117 pm) a uhlíku (77 pm) za předpokladu jednoduchých vazeb. Výsledná délka 194 pm je blízka experimentálně nalezené hodnotě 193 pm. V případě, že vazba mezi atomy je násobná (dvojná, trojná), je při výpočtu nutné používat kovalentní poloměry odpovídající příslušnému řádu vazby. Výsledkem je vždy zmenšení délky vazby. Délku kovalentní vazby dále ovlivňuje zastoupení jednotlivých orbitalů, které se na dané vazbě podílejí. Bližší vysvětlení tohoto jevu, který se nazývá sekundární hybridizace, bude podáno v kap. 3.3.2.

Zmenšení délky vazby proti odhadu nastává také s narůstající polaritou vazby. K odhadu délky vazby $l(A-B)$ se zde používá empirický vzorec

$$R(A-B) = r_A + r_B - 9 \cdot (\chi_A - \chi_B) \quad (3.2)$$

kde $r_{A,B}$ jsou kovalentní poloměry atomů A a B a $\chi_{A,B}$ jejich Paulingovy elektronegativity.

Energie vazby

Vhodnou termodynamickou mírou pevnosti vazby je **disociační energie vazby (vazebná energie)**, t.j. změna enthalpie ΔH° příslušející například disociaci molekuly AB



U dvouatomové molekuly jde o energii, která je nutná ke zrušení vazby mezi atomy a oddálení atomů mimo dosah jejich vzájemného silového působení (tab. 3.3). Při vyjadřování disociačních energií vazeb ve víceatomových molekulách, jež mají dvě a více vazeb, je situace složitější. Hodnoty ΔH° pro vazbu mezi atomy jsou totiž závislé na počtu a charakteru ostatních vazeb v molekule. Například hodnota ΔH° pro rozštěpení molekuly vody na atom vodíku a radikál OH je $500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. V dalším kroku, kdy se štěpí v prvním kroku vzniklý radikál OH, je již díky odlišným vazebným poměrům hodnota ΔH° $425 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. U víceatomových molekul AB_n se proto určuje celková disociační energie, příslušející úplnému rozpadu molekuly na jednotlivé atomy ($AB_n \longrightarrow A + nB$). Její n -tý díl, který odpovídá energii jedné vazby A–B, nazýváme **střední (průměrná) disociační energie vazby** (tab. 3.3). V případě molekuly vody střední disociační energie O–H vazby odpovídá $463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Průměrné energie vazby lze využít při odhadu tepelného zabarvení reakcí, ve kterých dochází ke štěpení původních a vzniku nových vazeb. Odhad, zda reakce bude exotermická ($\Delta H^\circ < 0$) nebo endotermická ($\Delta H^\circ > 0$) lze provést tak, že od celkové energie nutné ke štěpení existujících vazeb odečteme celkovou energii vazeb nově vzniklých. Je nutné si ale uvědomit, že se hodnoty energií vazby dokonce i dvou stejných prvků výrazně odlišují v případě různých sloučenin. Například energie vazby Si–Si leží v rozmezí od $226 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ v Si_2H_6 do $322 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ v $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$. Při přesnějších odhadech tepelných zabarvení reakcí je tuto skutečnost nutno brát v úvahu. Pro hrubý odhad však hodnoty průměrných energií vazby postačují.

Tabulka 3.3. Molární vazebné energie a průměrné energie vazby (hodnoty jsou uváděny v $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Vazba	Vazebná energie	Vazba	Průměrná energie vazby	Vazba	Průměrná energie vazby
H–H	436	O–O	138	N–Cl	201
H–F	565	N–N	159	C–Cl	326
H–Cl	431	N=N	418	P–Cl	326
H–Br	364	C–C	348	Si–Cl	391
H–I	297	C=C	619	O–Cl	205
F–F	155	C≡C	812	C=O	707
Cl–Cl	239	O–H	463	C≡O	1070
Br–Br	190	N–H	389	C–O	335
I–I	149	C–H	413	C=N	616
O=O	494	P–H	318	C≡N	879
N≡N	941	Si–H	318	C–N	293
P–P	201	O–F	184	Si–O	466
P≡P	481	C–F	485	Si=O	640

Porovnáme-li energii vazby prvků $E-X$ hlavních podskupin (p bloku) zjistíme, že zde existují určité trendy. V případě, že prvky E nemají volný elektronový pár (všechny elektrony jsou součástí vazeb), energie vazby klesá ve skupinách směrem dolů. Například pro vazby C–C, Si–C a Ge–C jsou hodnoty středních energií 374, 301 a 242 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. V případě, že prvek E má volné elektronové páry, energie vazby opět ve skupinách klesají. Pouze u prvků 2. periody nalézáme typicky odlišné hodnoty, které jsou nižší než u prvků 3. periody. Uvedený trend lze vidět na hodnotách energií vazeb C–Cl, Si–Cl, Ge–Cl a Sn–Cl, které se mění následovně 338, 401, 339 a 314 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Relativní zeslabení jednoduchých vazeb prvků 2. periody je v tomto případě často vysvětlováno tím, že se při vytvoření vazby dostávají do blízkosti volné elektronové páry a tím dochází ke zvýšení odpuzivých sil mezi atomy.

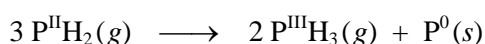
Na základě energií vazby lze vysvětlit celou řadu chemických vlastností prvků hlavních podskupin. Například rozdíl mezi schopností **řetězení** (tvorba řetězců atomů stejného prvku) atomů uhlíku a křemíku. Zatímco alkany ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) s méně než čtyřmi atomy uhlíku jsou vzhledem k možnému rozkladu na atomy termodynamicky stálé, jejich analoga křemíku ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$) jsou nestabilní. Tento rozdíl je způsoben výrazně menší energií vazby Si–H oproti vazbě H–H a tím snadným rozkladem molekuly na $\text{Si}(s)$ a $\text{H}_2(g)$. Vzhledem k tomu, že vazba Cl–Cl je slabší než H–H a vazba Si–Cl je silnější než Si–H, sloučeniny o složení $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ existovat mohou. Tyto látky byly nalezeny dokonce i pro řetězce s hodnotou n vyšší než deset.

Způsob, jakým se projevují energie vazby u atomů s volnými elektronovými páry, lze ukázat na dusíku a fosforu. Nižší průměrná energie jednoduché vazby N–N (163 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) oproti vazbě P–P (201 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) způsobuje, že se dusík normálně vyskytuje v molekule N_2 s násobnou vazbou ($:\text{N}\equiv\text{N}:$), zatímco fosfor tvoří molekuly P_4 , ve kterých jsou čtyři tetraedricky uspořádané atomy fosforu spojeny

se šesti jednoduchými vazbami. Velký rozdíl mezi hodnotami energií jednoduché a trojné vazby u dusíku dále výrazně omezuje řetězení tohoto prvku ve sloučeninách (výjimku tvoří hydrazin $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$).

Obdobnou situaci vidíme v případě atomů kyslíku a síry při porovnání energie jejich jednoduché ($138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, resp. $263 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) a dvojná ($494 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, resp. $431 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) vazby. Přednostně se v případě kyslíku proto uplatňuje vazba dvojná, zatímco elementární síra vytváří řetězce nebo kruhy s jednoduchými vazbami. Také ve sloučeninách může síra vytvářet řetězce, například v polysulfidech $[\text{S}-\text{S}_n-\text{S}]^{2-}$, zatímco obdobné řetězení atomů kyslíku lze nalézt jen výjimečně.

Vazebné energie lze také využít k vysvětlení **nízkovalenčních sloučenin**, t.j. molekul s nižším počtem vazeb než vyžaduje oktetové pravidlo. Tyto sloučeniny, mezi které patří molekula PH_2 , jsou vzhledem k rozkladu na atomy termodynamicky stálé. Podléhají však snadno **disproporcionaci**, při které dochází v jedné reakci k současné oxidaci a redukci jednoho prvku:



Důvodem, proč tato reakce nastává, je zde existence šesti P–P vazeb ve vznikajících molekulách fosforu. Celkovým počtem vazeb P–H se totiž produkty a reaktanty neliší (v obou případech nalézáme 6 vazeb).

3. 2. Molekulové orbitály dvouatomových molekul

Základem teorie molekulových orbitalů je představa, že každá molekula je vlastně polycentrický útvar vytvořený atomovými jádry prvků, jež jsou spojeny elektrony, které jsou obdobně jako v atomu umístěny na určitých, zde molekulových orbitalech. Molekulové orbitály tedy určují energii a rozmístění elektronů mezi atomy molekuly. Při vysvětlení uvedené teorie bude pozornost nejdříve věnována **stejnojaderným dvouatomovým molekulám a iontům** (molekuly a ionty složené ze dvou stejných atomů). Takto získaná představa bude snadno rozšířena na vazbu v **různojaderných dvouatomových molekulách a iontech** (částice složené ze dvou různých atomů) a **polyatomických molekulách**.

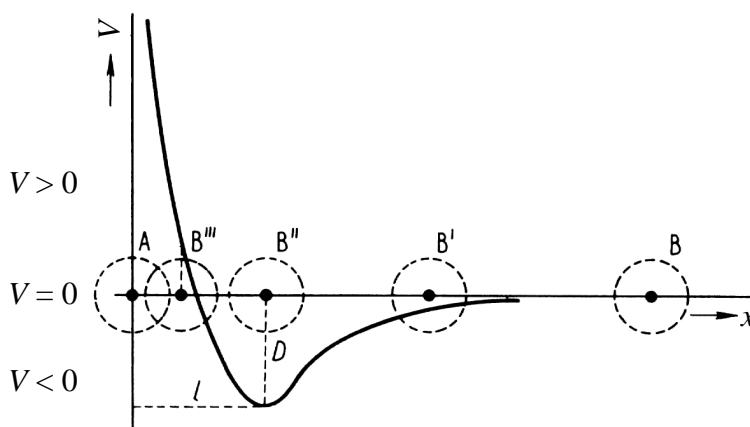
Obdobně jako při popisu stavby atomu, kde byla pozornost nejdříve věnována atomu vodíku, začne výklad teorie molekulových orbitalů popisem nejjednoduššího případu, vazby v molekule H_2 .

3. 2. 1. Vazba v molekule vodíku

Atomy vodíku se velmi rychle spojují za vzniku molekuly H_2 . Oba elektrony molekuly jsou přitom společné oběma jádrům a nelze je od sebe odlišit. Pohybují se v poli obou jader, především v prostoru mezi nimi, kde dochází k výraznému nárůstu elektronové hustoty. Výsledkem vznikajících elektrostatických sil je potom **přitahování jader k místům se zvýšenou elektronovou hustotou**, tedy vlastně k sobě navzájem. Přitahování je vyváжено vzájemným odpuzováním jader a ostatních elektronů.

Křivka potenciální energie molekuly vodíku

Průběh závislosti potenciální energie E_p dvojice atomů vodíku na jejich vzájemné vzdálenosti lze vyjádřit křivkou uvedenou na obrázku 3.1. Atom vodíku A je zde umístěn v počátku souřadného systému a atom vodíku B se k němu blíží po souřadné ose x . Při přibližování atomu vodíku B (například do polohy B') klesá potenciální energie systému k hodnotám $V < 0$, atomy se přitahují a systém klesá do energetického minima (potenciálové jámy). Minima je dosaženo při vzájemné vzdálenosti atomů vodíku $x = l$ (poloha B''). Mezijaderná vzdálenost l představuje délku vazby, v případě molekuly vodíku je rovna 74 pm. Energie systému v tomto okamžiku je $V = -D$. Energie D se nazývá disociační energií vazby (v případě molekuly H_2 je rovna $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) a byla s délkou vazby blíže charakterizována v kapitole 3.1.2. Z grafu je vidět, že další přibližování atomů vodíku (poloha B''') je spojeno s prudkým vzrůstem potenciální energie v důsledku silného vzrůstu odpudivých sil nevazebných elektronů. Poznatky z grafu závislosti potenciální energie systému dvou atomů vodíku na jejich vzájemné vzdálenosti lze zobecnit a říci, že **ke vzniku chemické vazby dojde tehdy, když určitá soustava původně izolovaných atomů po jejich vzájemném přiblížení sníží svou potenciální energii a ocitne se v energetickém minimu**. Atomy přitom zaujmou určité geometricky specifikované polohy, které minimu potenciální energie odpovídají. Při **nevazebné interakci** (například dvou atomů vodíku) potenciální energie soustavy se zmenšující se vzdáleností mezi atomy vzrůstá, atomy se odpuzují a snaží se dostat co nejdále od sebe.



Obrázek 3.1. Závislost potenciální energie soustavy dvou atomů A a B vytvářejících vazbu na jejich vzdálenosti x

Při hledání důvodů, které vedou ke snížení energie atomů vodíku při jejich přiblížení, lze vyloučit možnost jaderných interakcí. Ty by se projevy až při 10^4 krát menší vzdálenosti mezi jádry, než jakou jsme pozorovali při vzniku molekuly H_2 . Příčinou snížení energie musí být vznik nového orbitalu, představujícího společný elektronový obal obou jader. Izolované atomy vodíku mají v základním stavu po jednom elektronu umístěném v orbitálu $1s$. V molekule H_2 musí být oba elektrony umístěny energeticky hlouběji (t.j. níže) než v původních orbitalech, jinak by při přiblížení atomů a vytvoření vazby neklesla celková potenciální energie. Navíc bylo experimentálně prokázáno, že elektrony v molekule H_2 mají vykompenzované (spárované) spiny, musí být tedy umístěny společně

na některém nově vytvořeném orbitalu s nižší energií. Představa takto nově vytvořeného orbitalu je pak základem dnes nejrozšířenější teorie chemické vazby – teorie molekulových orbitalů.

Metoda lineární kombinace atomových orbitalů

Obdobně jako byla při popisu elektronové struktury atomu použita orbitální aproximace, lze předpokládat, že vlnovou funkci ψ příslušející N elektronům molekuly lze vyjádřit jako součin N jednoelektronových vlnových funkcí ψ

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi(r_1) \psi(r_2) \dots \psi(r_n) \quad (3.4)$$

kde elektron 1 je popsán vlnovou funkcí $\psi_1(r_1)$ apod. Takto odvozené elektronové funkce představují **molekulové orbitály** (dále označovány MO), kterým přísluší určitá energie a určité rozložení elektronové hustoty přes celou molekulu; v místech vlnových funkcí s velkou amplitudou je pravděpodobnost nalezení elektronu vysoká, v místech nodálních uzlů nebo ploch elektron nalézt nelze.

Soubor MO určité molekuly lze v principu získat řešením Schrödingerovy rovnice. Tento postup je však pro složitější molekuly obtížný a proto se zavádí určité zjednodušení. Vychází se z poznání, že vlnová funkce elektronu, který je v blízkosti jádra jednoho z atomů molekuly, se podobá AO tohoto atomu. Vlnová funkce elektronu, který je v blízkosti jádra atomu vodíku v molekule H_2 je tedy podobná 1s orbitalu tohoto atomu. Lze tedy vycházet z přirozené představy, že AO jednotlivých atomů popisují nejen chování elektronů v atomu, ale i v molekule. Molekulové orbitály (řešení Schrödingerovy rovnice) lze pak konstruovat superpozicí (sjednocením) AO atomů tvořících molekulu nejjednodušším možným způsobem, jejich lineární kombinací. Tento postup se nazývá **metoda lineární kombinace atomových orbitalů**, zkráceně MO–LCAO (z anglického *Molecular Orbital – Linear Combination of Atomic Orbitals*). V jednoduché představě teorie MO je možné použít k odvození MO pouze AO valenčních vrstev atomů. MO molekuly H_2 lze přibližně odvodit sjednocením 1s orbitalů popsaných vlnovými funkcemi ϕ_{1s} atomu vodíku A a B

$$\psi = c_A \phi_{1s}(A) + c_B \phi_{1s}(B) \quad (3.5)$$

Koeficienty c v lineární kombinaci ukazují, v jakém rozsahu jednotlivé AO k výslednému MO přispívají (s rostoucí hodnotou c^2 roste příspěvek příslušného orbitalu).

Z řešení Schrödingerovy rovnice pro molekulu H_2 vyplývá, že nejnižší energii odpovídá taková lineární kombinace, kdy oba 1s orbitály přispívají shodně ($c_A^2 = c_B^2$). V tomto případě se elektrony umístěné na MO nalézají se stejnou pravděpodobností v blízkosti každého jádra. V případě, že zvolíme $c_A = c_B = +1$, lze vlnovou funkci příslušející molekulovému orbitalu s nejnižší energií vyjádřit

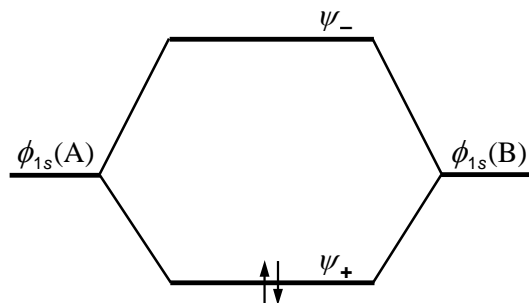
$$\psi_+ = \phi_{1s}(A) + \phi_{1s}(B) \quad (3.6)$$

Vlnová funkce ψ_+ musí obdobně jako všechny vlnové funkce splňovat normalizační podmínku ($\int \psi_+^2 d\sigma = 1$). Toho lze dosáhnout vynásobením ψ_+ tzv. „normalizační konstantou“ N . V dalším výkladu bude konstanta N opomíjena, protože tak získáme orbitály v mnohem jednodušších tvarech.

MO s nejbližší vyšší energií, který lze odvodit kombinací AO vodíku, má opět shodné příspěvky 1s orbitalů ($c_A^2 = c_B^2$), ale koeficienty mají opačná znaménka ($c_A = +1, c_B = -1$):

$$\psi_- = \phi_{1s}(A) - \phi_{1s}(B) \quad (3.7)$$

Při znázorňování energetických poměrů spojených s lineární kombinací AO při vzniku chemických vazeb se používají **diagramy molekulových orbitalů**. Při jejich sestavování nejdříve znázorníme na stranách diagramu ve zvolené vzdálenosti (např. meziatomové vzdálenosti) energie výchozích AO, ve středu diagramu vyznačíme energie vznikajících MO. Elektrony umístěné na orbitalech vyznačujeme šipkami. Na obr. 3.2 je uveden diagram MO pro molekulu H_2 a analogické molekuly.

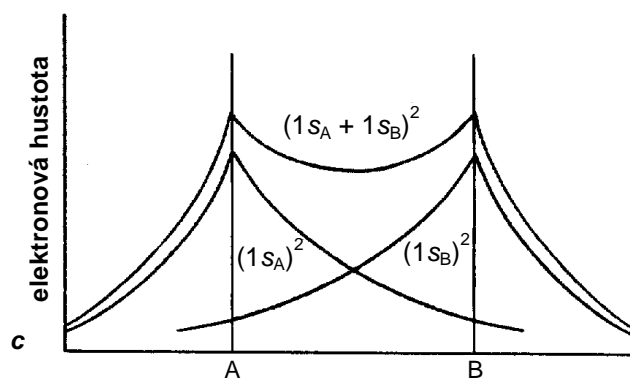


Obrázek 3.2. Diagram energií molekulových orbitalů H_2 a analogických molekul

Vazebná, protivazebná a nevazebná interakce

Pro vznik molekulových orbitalů, které mají nižší energii než výchozí orbitály atomové (v případě molekuly H_2 orbitalu ψ_+) je důležité, aby části atomových orbitalů (jejich vlnové funkce) měly v oblasti překryvu stejná znaménka (oba + nebo -). V oblasti s kladným překryvem atomových orbitalů vodíku popsaných vlnovými funkcemi ϕ_1 a ϕ_2 je výsledná elektronová hustota $(\phi_1 + \phi_2)^2$ vyšší než odpovídá prostému součtu elektronových hustot dvou samostatných orbitalů $\phi_1^2 + \phi_2^2$ o hodnotu $2\phi_1\phi_2$ (obr. 3.3). Výsledkem je **vazebná interakce** AO a vznikající MO je nazýván **vazebným molekulovým orbitalem**, který je označován exponentem **b** (z anglického bonding – vazba). V molekule H_2 přecházejí elektrony 1s obou atomů vodíku do tohoto MO^b, který má nižší energii než mají původní AO a jeho obsazení vede ke snížení energie systému.

V případě překryvu AO s opačnými znaménky je výsledný překryv záporný (ψ_-). Přitom dochází ke snížení elektronové hustoty v místě překryvu o hodnotu $2\phi_1\phi_2$ za současného vzrůstu odpudivých sil a vzniku nodální plochy mezi jádry atomů (energie MO v polyatomických molekulách roste s počtem nodálních ploch). Výsledkem je **protivazebná interakce** AO, která odpovídá vzniku **protivazebných** (anti-vazebných) **molekulových orbitalů**,

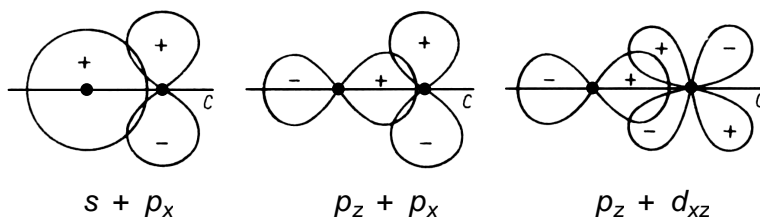


Obrázek 3.3. Elektronová hustota vazebného molekulového orbitalu (písmena A, B označují atomová jádra vodíku)

označovaných hvězdičkou (*), popř. exponentem **a** (z anglického antibonding). Energie MO* je vyšší než energie původních AO a jejich obsazení elektrony vede k labilizaci celé molekuly. Elektrony

obsazující MO* jsou umístěny v méně výhodných částech prostoru (většinou mimo spojnici atomů) a působí proti vzniku vazby.

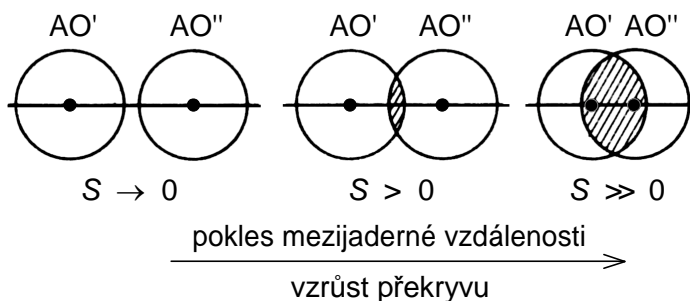
Nulový překryv je výsledkem vzájemného vyrušení přesně stejně rozsáhlých oblastí překryvu AO, které mají opačná znaménka (obr. 3.4). Překryv obdobně nenastává v případě, že původní AO se vlivem své prostorové orientace nemohou nacházet ve stejných oblastech prostoru. Tento stav je označován jako nevazebná interakce a projeví se tím, že se v systému orbitalů molekuly vyskytnou i takové, které jsou energeticky téměř shodné s původními AO, tzv. nevazebné molekulové orbitály. Označujeme je tak, že u symbolu orbitalu uvedeme vpravo nahoře index n nebo index vynecháme.



Obrázek 3.4. Neúčinný překryv AO

Při praktickém využití teorie MO a její pracovní metody LCAO k řešení vazebných poměrů v molekulách je třeba mimo již zmíněných zákonitostí uvažovat další pravidla, která uplatníme při dalším výkladu:

1. překryv dvojice AO je účinný, t.j. skutečně vede k vytvoření energeticky diferencovaných orbitalů MO^b a MO* jen tehdy, když původní AO nemají příliš rozdílnou energii ($\Delta E < 6$ eV). Při vyšším energetickém rozdílu se výsledné MO jen nepatrně liší v energii i tvaru od výchozích AO
2. počet MO, které se překryvem vytvářejí, je vždy roven počtu AO, které se vazby zúčastní
3. k účinnému překryvu dojde pouze tehdy, když původní AO mají stejnou symetrii k ose vazby
4. rozdíl energií mezi dvojicí vznikajících orbitalů MO^b a MO* je tím větší, čím větší je jejich překryv (prostorový průnik). Se zmenšující se vzdáleností mezi atomy se překryv zpravidla zvětšuje (obr. 3.5) a jeho velikost vyjadřujeme **integrálem překryvu S**, jehož hodnoty jsou ve většině chemických vazeb nevýznamné.



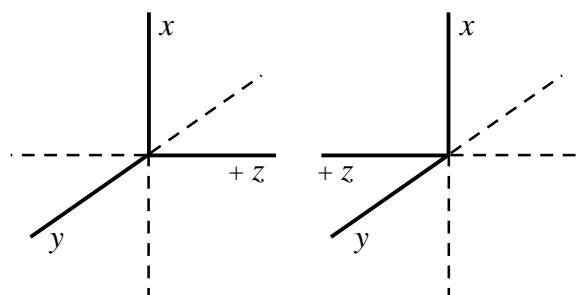
Obrázek 3.5. Překryv AO. Oblast překryvu je šrafována

3. 2. 2. Základní vlastnosti molekulových orbitalů

Popis vazebných poměrů v molekule vodíku je zjednodušen tím, že vazebná interakce se vytváří pouze překryvem 1s orbitalů, které byly původně umístěny na izolovaných atomech. U prvků vyšších period je zřejmé, že se vazby budou účastnit i AO p případně d . Proto je nutné znát, které kombinace AO (t.j. které překryvy) jsou z hlediska teorie přípustné a vedou ke vzniku MO. Důležitá je i znalost prostorového uspořádání a symetrie MO i zákonitosti v jejich obsazování elektrony.

Prostorové uspořádání a symetrie molekulových orbitalů

Překryv AO je účinný a vede ke vzniku dvojice MO^b a MO* pouze v případě, že mají nejen blízké energie a vhodný tvar, ale především když mají vhodnou polohu z hlediska souřadného systému. Pro jednoznačnost a věcnou správnost značení orbitalů je pro dvouatomové molekuly zavedeno používání souřadného systému podle obrázku 3.6, ve kterém na spojnici jader atomů leží osy z svými kladnými směry.



Obrázek 3.6. Smluvený souřadný systém dvouatomové molekuly

Z hlediska prostorového uspořádání a symetrie lze MO rozdělit do tří skupin. První skupinu tvoří MO, které vznikají kombinací AO, které mají magnetické kvantové číslo $m_l = 0$. Překryv je tedy možný pro AO $s-s$, $s-p_z$, $s-d_{z^2}$, p_z-p_z , $p_z-d_{z^2}$ a $d_{z^2}-d_{z^2}$ a jeho výsledkem jsou MO, jejichž oblast maximální pravděpodobnosti výskytu elektronů leží mezi jádry atomů (oblastí prochází spojnici daná osou z). Tyto MO mají obdobně jako výchozí AO válcovou symetrii, protože při jejich rotaci kolem osy vazby nedochází ke změně znaménka vlnové funkce. Vzhledem k analogii s atomovými orbitály s jsou označovány řeckým písmenem σ .

V případě, že dojde k překryvu AO s magnetickými kvantovými čísly $m_l = \pm 1$ (možné kombinace atomových orbitalů p_x-p_x , p_y-p_y , $d_{xz}-d_{xz}$, $d_{yz}-d_{yz}$, p_x-d_{xz} a p_y-d_{yz}), výsledné MO mají oblast maximální pravděpodobnosti elektronů mimo spojnici jader a pravděpodobnost nalezení elektronu na spojnici jader je nulová. Každý z těchto MO při otočení o úhel 180° kolem osy vazby mění znaménko a má jednu nodální plochu (prochází spojnici jader atomů). Vzhledem k podobnosti s atomovými orbitály p jsou označeny písmenem π .

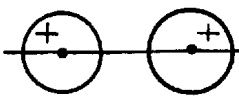
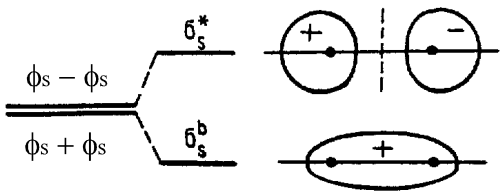
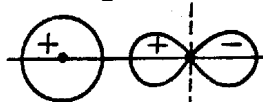
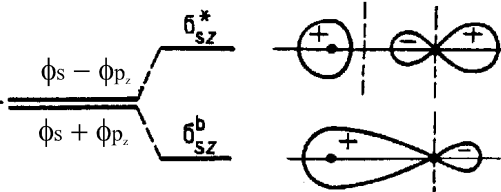
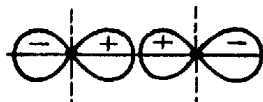
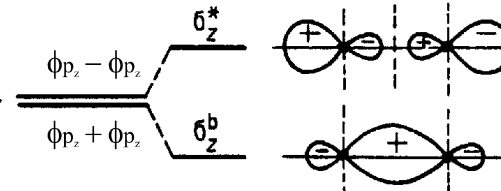
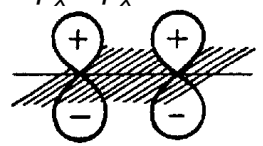
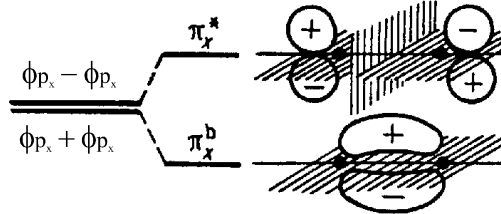
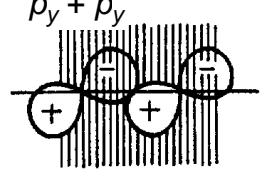
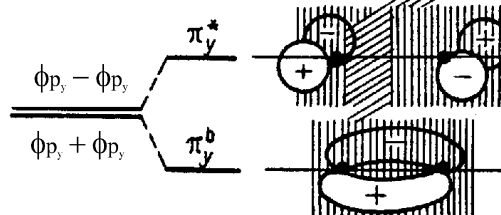
Do poslední skupiny MO patří překryvy, které vznikají kombinací AO $d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$ a $d_{xy}-d_{xy}$ s magnetickými kvantovými čísly $m_l = \pm 2$. V tomto případě může docházet pouze k překryvu dvou stejných AO umístěných na různých atomech a výsledná oblast maximální pravděpodobnosti výskytu elektronů leží mimo spojnici jader atomů. Překryvem obou dvojic AO vznikají dvě degenerované dvojice MO. Takto vytvořené MO označené písmenem δ (analogicky s orbitály d) mají dvě nodální

plochy, které procházejí spojnicí jader atomů. Orbitály tohoto typu se uplatňují při popisu vazeb mezi atomy kovů a vedou například k vysvětlení čtyřnásobné vazby v aniontu $[\text{Cl}_4\text{Re} \equiv \text{ReCl}_4]^{2-}$.

Protivazebné MO σ^* , π^* a δ^* mají navíc nodální plochu kolmou k ose vazby a tím i dvojnásobný počet „laloků“. Jejich energie je proto v porovnání s vazebnými MO vyšší.

Některé AO s a p s účinným překryvem a tvary vznikajících MO^b a MO*, které jsou označeny příslušnou symbolikou, uvádí tab. 3.4. Tvary orbitalů jsou vyjádřeny obrysovou plochou, která vymezuje místa s velkou hustotou pravděpodobnosti výskytu elektronů. V obrázcích jsou dále vyznačeny nodální plochy a uvedeny symboly (σ , π), které vyznačují symetrii molekulových orbitalů vzhledem k ose vazby.

Tabulka 3.4. Účinné překryvy v systému orbitalů s a p

Kombinace AO	Energie	Tvar MO	Typ MO
$s + s$ 	$\phi_s - \phi_s$ $\phi_s + \phi_s$		σ
$s + p_z$ 	$\phi_s - \phi_{p_z}$ $\phi_s + \phi_{p_z}$		σ
$p_z + p_z$ 	$\phi_{p_z} - \phi_{p_z}$ $\phi_{p_z} + \phi_{p_z}$		σ
$p_x + p_x$ 	$\phi_{p_x} - \phi_{p_x}$ $\phi_{p_x} + \phi_{p_x}$		π
$p_y + p_y$ 	$\phi_{p_y} - \phi_{p_y}$ $\phi_{p_y} + \phi_{p_y}$		π

Označování molekulových orbitalů

Základem při dále používaném označování MO dvouatomových stejnojaderných molekul je symbol charakterizující jejich typ σ , π nebo δ . Symbol je doplněn vpravo nahoře indexem označujícím, zda jde o orbital vazebný (např. σ^b), protivazebný (např. π^*) nebo nevazebný, u kterého se někdy uvádí atomový orbital, jemuž je blízký (např. $\pi \equiv p$). Vzhledem k tomu, že je důležité vědět, ze kterých orbitalů MO vznikají, používáme ještě další index, který uvádíme vpravo dole vedle hlavního symbolu (např. σ_z). V případě AO s zachováváme index s . U orbitalů p a d uvádíme indexy, které označují jejich orientaci vzhledem k souřadnému systému. Překryv AO $s-s$ proto vede k orbitalu σ_s (v případě dvou stejných indexů uvádíme pouze jeden), výsledkem překryvu orbitalů p_x-d_{xz} je orbital označovaný $\pi_{x,xz}$.

Výstavbový princip molekulových orbitalů

Elektrony se v molekule obdobně jako u atomu umísťují tak, aby měl systém co nejmenší energii. Vnitřní AO, které nepodlehly procesu překryvu, jsou plně obsazeny elektrony, proto mají na energii molekuly rozhodující vliv valenční elektrony a jejich umístění v systému MO. Pravidla pro jejich rozmístění jsou shodná s pravidly pro zaplňování AO. Problémem je pouze určit energetické pořadí MO, které lze zjistit kvantově mechanickými výpočty nebo experimentálně na základě výsledků ultrafialové absorpční nebo ultrafialové fotoelektronové spektrometrie, popřípadě jinými fyzikálně-chemickými metodami. Výstavba MO a jejich obsazování se řídí následujícími pravidly:

1. Elektrony postupně obsazují MO v pořadí jejich vzrůstající energie.
2. Při zaplňování MO je respektován Pauliho princip.
3. V případě, že se vyskytnou MO o stejné energii (energeticky degenerované orbitály), jejich obsazování se řídí Hundovým pravidlem maximální multiplicity.

Spektroskopické termy dvouatomových molekul

Obdobně, jako byly v kapitole 2.2.2 charakterizovány celkové stavy atomů jejich spektroskopickými termy, lze podobné označení zavést i pro dvouatomové molekuly. Každý elektronový stav molekuly je popsán těmito symboly:

1. Celkový **orbitální úhlový moment** ve směru osy molekuly se označuje písmenem A a nabývá hodnot $0, 1, 2 \dots$. Termům s různými hodnotami A se připisují řecká písmena $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ podle analogie se symbolikou $S, P, D \dots$ u atomů.

2. **Spinová multiplicita**, t.j. $2S + 1$, kde S je celkové spinové kvantové číslo, se uvádí jako horní levý index.

3. V případě, že má molekula rovinu zrcadlení (viz kap. 3.6.2), která prochází spojnici atomů, označujeme znaménkem $+$ stav, kdy se znaménko vlnové funkce MO při zrcadlení nemění a naopak. Toto označení se uvádí pouze pro stavy Σ , které jsou nedegenerované; píšeme Σ^+ , Σ^- .

4. V případě stejnojaderných dvouatomových molekul podle jejich symetrie vůči inverzi rozlišujeme stavy u a g . Při inverzi každý MO typu g nemění při provedení operace znaménko, každý MO typu u znaménko mění. Výsledný stav molekuly u nastává v případě, že počet obsazených MO typu u je lichý. V ostatních případech bude výsledný stav molekuly g .

Řád vazby

Na rozdíl od neobsazených molekulových orbitalů, které obdobně jako neobsazené atomové orbitály neovlivňují celkovou energii molekuly, obsazené molekulové orbitály ovlivňují celkovou energii molekuly výrazně. Zda vznikne v daném útvaru vazba a jak bude pevná, o tom rozhoduje výsledná energetická bilance daná počtem elektronů v MO^b (snižují energii molekuly a přispívají ke vzniku vazby) a počtem elektronů MO^* (zvyšují energii molekuly a působí proti vzniku vazby). Dobrou charakteristikou vzniklé vazby je veličina (parametr vazby), které se říká **řád vazby**, X (v anglické literatuře též B.O. – bond order). Vazebný řád je pokusem o určení počtu vazeb spojujících dva atomy a je určitým spojením teorie molekulových orbitalů s Lewisovým popisem vazby.

Přesně lze vazebný řád definovat jako **jednu polovinu rozdílu mezi počtem elektronů obsazujících MO^b a počtem elektronů v MO^*** . Vazebný řád nemusí vždy nabývat celistvých hodnot a jak později ukážeme, velmi dobře koreluje s délkou a silou vazby.

3. 2. 3. Vazba ve stejnojaderných dvouatomových molekulách a iontech

Stejnojaderné molekuly a ionty prvků 1. periody

Prvky 1. periody mají pro překryv k dispozici pouze orbitály $1s$. Výsledky možného překryvu jsme již poznali při výkladu vazby v molekule vodíku. Použitím diagramu uvedeného na obr. 3.2 a umístěním příslušného počtu elektronů v jeho orbitalech získáme představu vazby v nejjednodušších stejnojaderných dvouatomových molekulách a iontech. Při popisu elektronové konfigurace molekul lze použít postup známý z vyjadřování elektronových konfigurací atomů. Symboly MO uvádíme v pořadí rostoucích energií; počet elektronů na MO vyjadřuje index uváděný vpravo nahoře za závorkou, která ohraničuje symbol MO. Symbol $(\sigma_s^*)^0$ například odpovídá protivazebnému orbitalu typu σ , který vznikl překryvem dvou s atomových orbitalů a je obsazen dvojicí spárovaných elektronů.

Základní charakteristiky molekul a iontů prvků 1. periody jsou uvedeny v tabulce 3.5.

Jak již bylo vysvětleno v kapitole 3.2.1, molekula H_2 má nižší energii než samostatné atomy vodíku, protože oba její elektrony mohou obsazovat vazebný MO ψ_+ (odpovídá σ_s^b) a tím přispívají ke snížení energie soustavy. Rozdíl energií mezi MO^b a MO^* molekuly vodíku je přitom $1098 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Molekula H_2 má nejmenší délku a nejvyšší energii vazby ze všech molekul a iontů prvků 1. periody.

Ion H_2^+ má na vazebném MO umístěn pouze jeden elektron, jehož příspěvek ke stabilizaci částice je oproti dvěma elektronům molekuly H_2 nižší. Ion H_2^+ je proto znám pouze v plynném stavu jako nestálá částice. Tři elektrony iontu He_2^+ jsou také méně účinné pro energii (pevnost) částice než dva elektrony molekuly H_2 . Třetí elektron je zde umístěn do protivazebného MO ψ_- (odpovídá σ_s^*) a snižuje stabilizační působení dvou elektronů umístěných ve vazebném MO. Dva elektrony umístěné v protivazebném MO ve čtyřelektronové částici zcela vyruší působení dvou elektronů vazebného MO. Proto čtyřelektronové dvouatomové molekuly He_2 nevznikají. Molekuly helia a všech vzácných plynů jsou z obdobných důvodů proto jednoatomové.

Tabulka 3.5. Elektronové konfigurace, řád a parametry vazby molekul prvků a iontů 1. periody

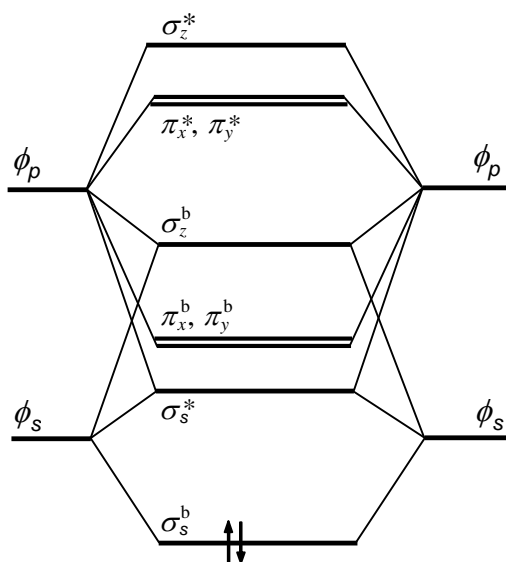
molekula, resp. ion	počet valenčních elektronů	elektronová konfigurace	řád vazby	délka vazby (pm)	vazebná energie ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
(H_2^{2+})	0	$(\sigma_s^b)^0 (\sigma_s^{*})^0$	0	–	–
H_2^+	1	$(\sigma_s^b)^1 (\sigma_s^{*})^0$	0,5	106	227
H_2	2	$(\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^{*})^0$	1	74	436
He_2^+	3	$(\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^{*})^1$	0,5	108	238
He_2	4	$(\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^{*})^2$	0	–	–

Stejnjaderné molekuly a ionty prvků 2. periody

Schéma MO pro popis vazby v dvouatomových molekulách prvků 2. periody je nutné vytvořit na základě možných překryvů dvou souborů orbitalů s a p , které patří do sféry atomů o hlavním kvantovém čísle $n = 2$. Z hlediska prostorového uspořádání a symetrie AO lze snadno odvodit, že účinného překryvu jsou schopny dvojice $2s(\text{atom A}) - 2s(\text{atom B})$, $2s(\text{A}) - 2p_z(\text{B})$, $2p_z(\text{A}) - 2s(\text{B})$, $2p_z(\text{A}) - 2p_z(\text{B})$, $2p_x(\text{A}) - 2p_x(\text{B})$, $2p_y(\text{A}) - 2p_y(\text{B})$. Které z možných kombinací se uplatní a jaký výsledný systém MO včetně obsazení elektrony vznikne, lze nejlépe vysvětlit na příkladu molekul F_2 a Li_2 .

Každý atom fluoru má elektronovou konfiguraci $1s^2 2s^2 2p^5$. Elektrony v orbitalu $1s$ jsou blízko jádra a mají mnohem nižší energii než valenční vrstva a na vazbě se výrazně neprojevují. Proto je možné uvažovat pouze orbitály $2s$ a $2p$ a jejich elektrony. Velký efektivní náboj jádra atomu fluoru způsobuje velký rozdíl energií mezi orbitály $2s$ a $2p$. Přestože prostorové uspořádání těchto orbitalů umožňuje překryv, jejich interakce je z energetických důvodů v molekule F_2 velmi malá a k překryvu nedochází. To se projeví v diagramu MO molekuly F_2 (obr. 3.7), kde jsou uvažovány pouze interakce atomových orbitalů $2s-2s$, $2p_z-2p_z$, $2p_x-2p_x$ a $2p_y-2p_y$. Z obrázku je dále zřejmé, že každý MO typu π a π^* je dvakrát degenerován. Tyto MO jsou tvořeny překryvem orbitalů p_x-p_x a p_y-p_y , které mají stejnou energii a liší se pouze orientací vzhledem k ose vazby z .

Molekula F_2 má celkem $(7 + 7) = 14$ valenčních elektronů, které obsazují orbitály v souladu s výstavbovým principem, Hundovým pravidlem a Pauliho principem vylučnosti. Po umístění všech čtrnácti elektronů je zřejmé, že s výjimkou dvou elektronů na orbitalu σ_z^b jsou všechny ostatní dvojice vazebných elektronů vykompenzovány elektrony v odpovídajících MO^* . Na vazbě se proto podílí pouze dvojice spárovaných elektronů na orbitalu σ_z^b a molekula F_2 má ve shodě s Lewi-soným vzorcem jednoduchou vazbu.



Obrázek 3.8. Diagram energií MO molekuly Li_2

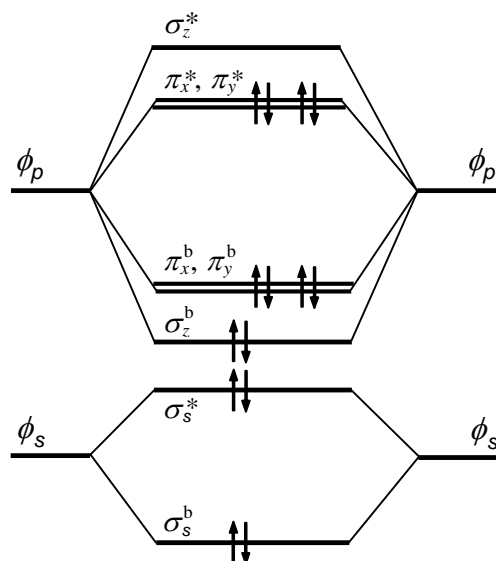
stability molekul s vyšším počtem elektronů než pět. Molekula Li_2 obsahuje jen dva elektrony umístěné na nejnižším orbitalu σ_s^b , vazebný řád je roven jedné a vazba je velmi slabá.

Energie MO dvoujaderných molekul všech prvků 2. periody a umístění elektronů ukazuje obr. 3.9, ze kterého je snadné odvodit elektronové konfigurace jednotlivých molekul. Z obrázku dále vyplývá, že $s - p$ interakce popsaná u molekuly Li_2 se projevuje i u dalších molekul lehčích prvků (od lithia až k dusíku) elektronovou konfigurací

$$\sigma_s^b < \sigma_s^* < \pi_x^b \equiv \pi_y^b < \sigma_z^b < \pi_x^* \equiv \pi_y^* < \sigma_z^*$$

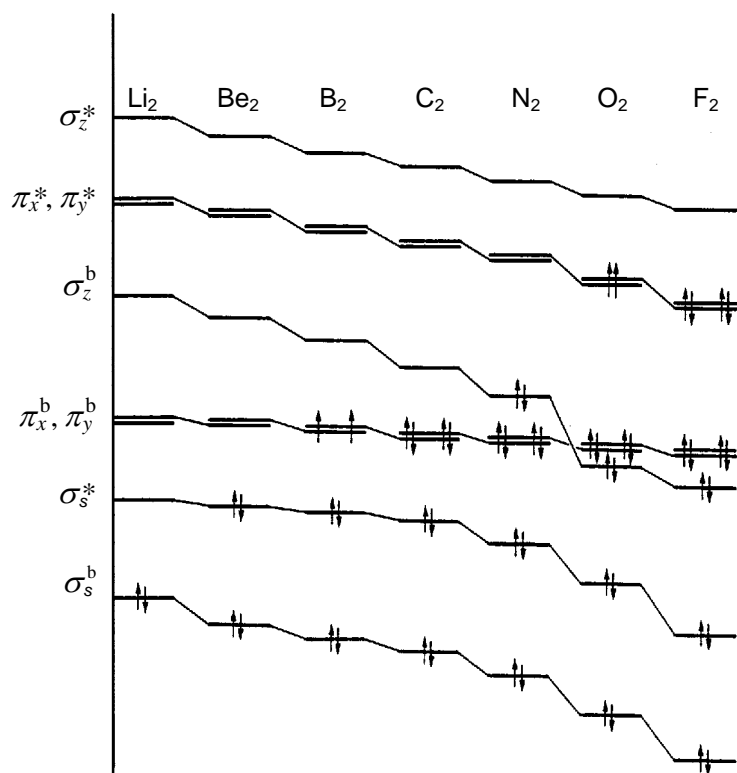
Zbývající molekuly (O_2 a F_2) uplatňují konfiguraci

$$\sigma_s^b < \sigma_s^* < \sigma_z^b < \pi_x^b \equiv \pi_y^b < \pi_x^* \equiv \pi_y^* < \sigma_z^*$$



Obrázek 3.7. Diagram energií MO molekuly F_2

Diagram MO molekuly Li_2 je oproti molekule F_2 odlišný. Vzhledem k malému efektivnímu náboji jádra atomu lithia jsou jeho orbitály $2s$ a $2p$ energeticky blízké a jejich překryv nelze zanedbat. V důsledku tohoto překryvu, který je označován za **$s - p$ interakci**, ale nedochází ke vzniku dalších MO. Všechny čtyři orbitály σ_s^b , σ_s^* , σ_z^b a σ_z^* však získávají částečně charakter obou výchozích atomových orbitalů s a p_z . To se projeví v diagramu MO (obr. 3.8) změnou energetického pořadí vzniklých MO. Energie orbitalu σ_z^b je vyšší než energie orbitalů $\pi_x^b \equiv \pi_y^b$, což má význam při posuzování



Obrázek 3.9. Změny v energiích molekulových orbitalů molekul prvků 2. periody

Základní charakteristiku molekul prvků 2. periody uvádí tab. 3.6. V tabulce jsou mimo počtu valenčních elektronů uvedeny i hodnoty řádu, délky a energie vazby. Z molekul uvedených v tabulce má molekula Li_2 nejdelší a nejslabší vazbu vzhledem k tomu, že její jednoduchá vazba je tvořena překryvem difúzních 2s orbitalů. Atomy Li jsou v porovnání s ostatními prvky 2. periody velké a jejich efektivní náboj jádra je nízký.

Atom beryllia má v základním stavu elektronovou konfiguraci $1s^2 2s^2$. Čtyři valenční elektrony jsou rozmístěny v MO σ_s^b a σ_s^* . Vzhledem k tomu, že vazebný řád je nula, molekula Be_2 nevzniká.

Tabulka 3.6. Řád a parametry vazby molekul prvků 2. periody

molekula	počet valenčních elektronů	řád vazby	délka vazby / pm	vazebná energie / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Li_2	2	1	267	110
(Be_2)	4	0	–	–
B_2	6	1	159	272
C_2	8	2	124	612
N_2	10	3	109	946
O_2	12	2	121	497
F_2	14	1	144	155
(Ne_2)	16	0	–	–

V MO molekuly B_2 je rozmístěno 6 valenčních elektronů. Nejvyššími obsazenými MO jsou dva degenerované orbitály π_x^b a π_y^b , které jsou v souladu s Hundovým pravidlem obsazeny po jednom elektronu. Molekuly B_2 jsou proto paramagnetické s dvěma nespárovanými elektrony. Vzhledem k vykompenzování elektronů na orbitalech σ_s^b a σ_s^* je řád vazby molekuly roven jedné. Vzhledem k tomu, že atom boru je menší než atom beryllia, vazba v jeho molekule je kratší a energie vazby větší.

V molekule C_2 jsou orbitály π_x^b a π_y^b z hlediska energie o něco níže než orbital σ_z^b . Proto jsou na těchto π orbitalech umístěny v základním stavu atomu všechny čtyři elektrony s nejvyšší energií.

Molekula N_2 má ze všech porovnávaných molekul nejvyšší vazebný řád (3), nejkratší a nejsilnější vazbu. Vazebný řád je ve shodě s trojnou vazbou ve strukturním elektronovém vzorci $:N\equiv N:$.

Od molekuly kyslíku začíná pokles řádu a energie vazby, protože se elektrony postupně umísťují do protivazebných orbitalů π_x^* a π_y^* . V případě molekuly O_2 je výsledný řád vazby 2 a orbitály s nejvyšší energií π_x^* a π_y^* jsou obsazeny vždy jedním nespárovaným elektronem. Tato předpověď teorie MO, která je plně ve shodě s paramagnetickými vlastnostmi molekul O_2 , je v protikladu s vysvětlením vazebných poměrů na základě Lewisovy představy. Elektronový vzorec také vyžaduje dvojnou vazbu mezi atomy kyslíku, ale přítomnost dvou nespárovaných elektronů nepředpokládá.

Molekula Ne_2 nevzniká z jednoduchého důvodu. Molekulové orbitály jsou zcela zaplněny 16 valenčními elektrony dvou atomů Ne a vazebný řád je roven nule.

Každou z molekul uvedených v tabulce 3.9 lze charakterizovat i počtem vazeb σ , resp. π . Za vazbu σ nebo π považujeme každé obsazení vazebného orbitalu σ^b nebo π^b , které není kompenzováno umístěním elektronového páru na odpovídajícím protivazebném orbitalu σ^* nebo π^* . Například u molekuly N_2 s řádem vazby tři je možné hovořit o přítomnosti jedné vazby σ (dva elektrony na nevykompenzovaném orbitalu σ_z^b) a dvou vazeb π (po dvou elektronech na nevykompenzovaných orbitalech π_x^b a π_y^b). Z pohledu teorie MO je v této souvislosti zajímavá jednoduchá vazba v molekule B_2 . Je vytvářena dvěma elektrony na orbitalech π_x^b a π_y^b . Proti očekávání zde vzniká vazba pouze využitím orbitalů π , aniž by v molekule existovala vazba σ .

Za využití tabulky 3.6 lze snadno odvodit elektronové konfigurace iontů a excitovaných stavů diskutovaných molekul. V případě, že do diagramu zakreslíme 11 elektronů, získáme uspořádání elektronů v částici O_2^+ . Obdobně lze získat elektronovou konfiguraci částice O_2^- (13 elektronů) a O_2^{2-} (14 elektronů). V případě, že molekula O_2 (označení základního stavu ${}^3\Sigma_g^-$) je excitována, lze například nalézt stav, kdy dva spárované elektrony obsazují jeden z orbitalů π_z^* nebo π_y^* a výsledná elektronová konfigurace je například $(\sigma_s^b)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z^b)^2(\pi_x^b)^2 \equiv (\pi_y^b)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^0$. Takto excitované molekuly O_2 jsou v elektronovém stavu ${}^1\Delta_g$ a označujeme je 1O_2 . Jejich energie vazby je nižší oproti molekulám v základním stavu a lze je využít například při fotochemickém odbourávání nádorových buněk nebo k fotodezinfekci vody.

Základní charakteristiky iontů a excitovaného stavu molekuly O_2 jsou uvedeny v tab. 3.7.

Hraniční molekulové orbitály

Při strukturních a kinetických studiích reakcí molekul mají zvláštní a rozhodující význam orbitály, které nazýváme **hraniční molekulové orbitály**. Jedním z nich je **nejvyšší obsazený molekulový orbital** označovaný HOMO (z anglického highest occupied molecular orbital), který je podle výstavbového principu v molekule obsazován jedním nebo dvěma elektrony jako poslední.

Druhým hraničním orbitalem je nejnižší neobsazený nebo jedním elektronem obsazený molekulový orbital označovaný LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), který je nejbližším vyšším orbitalem orbitalu HOMO. Například v molekule F_2 jsou orbitály typu HOMO orbitály π_x^* a π_y^* . Orbital LUMO představuje orbital σ_z^* .

Tabulka 3.7. Řád a známé parametry vazby iontů a excitovaného stavu molekuly O_2

částice	počet valenčních elektronů	řád vazby	délka vazby / pm	vazebná energie / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
O_2^+	11	2,5	112	625
O_2	12	2	121	497
O_2^-	13	1,5	126	
O_2^{2-}	14	1	149	200
1O_2	12	2		402

3. 2. 4. Vazba v různojaderných dvouatomových molekulách

Molekulové orbitály různojaderných dvouatomových molekul mají na rozdíl od stejnojaderných molekul různé velké příspěvky od jednotlivých AO. Každý MO lze vyjádřit rovnicí

$$\psi = c_A\phi_A(A) + c_B\phi_B(B) + \dots, \quad (3.8)$$

jejíž první dva členy představují dva nejsilněji integrující orbitály valenční sféry. Rovnici je třeba však doplnit. Vznikajících vazeb σ nebo π se totiž mohou účastnit i další AO, které mají pro překryv vhodné prostorové uspořádání, ale jejich příspěvky jsou vzhledem k rozdílné energii nižší. Zatímco ve stejnojaderných molekulách jsou koeficienty c_A a c_B shodné, v různojaderných molekulách se liší. Jestliže koeficient c_A je větší než c_B , výsledný MO je vytvořen především orbitalem $\phi(A)$ a elektron, kterým je obsazen, se nachází blíže atomu A. V případě, že $c_B > c_A$, nastává obrácená situace.

Molekulové orbitály různojaderných molekul

Větší příspěvek k vazebnému MO vyjádřený vyšší hodnotou koeficientu c poskytují elektronegativnější atomy. Jejich orbitály mají nižší hodnoty energie (vyšší hodnoty ionizační energie) a vazebné elektrony jsou pak umístěny na energeticky výhodnějším místě, v blízkosti elektronegativnějších atomů. Méně elektronegativní atomy významněji přispívají k protivazebným MO a jejich elektrony nacházíme v energeticky méně výhodném místě, poblíž atomů s nižší elektronegativitou.

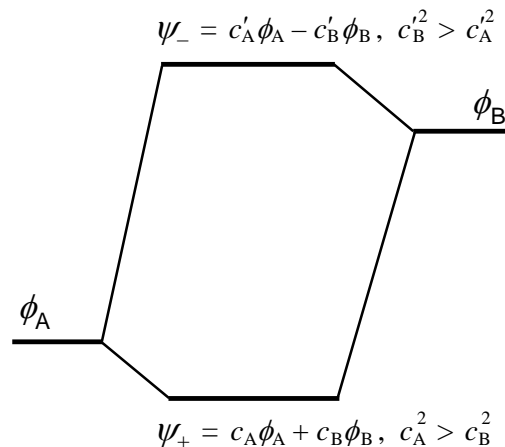
Výsledek překryvu dvou AO s rozdílnými energiemi lze vyjádřit diagramem, který byl použit pro popis molekuly H_2 . V případě, že orbital elektronegativnějšího atomu A je vyjádřen vlnovou funkcí ϕ_A , pro koeficienty platí vztah $c_A^2 > c_B^2$ a výsledný MO ψ_+ lze vyjádřit vlnovou funkcí

$$\psi_+ = c_A\phi_A + c_B\phi_B \quad (3.9)$$

Protivazebný ψ_- je převážně tvořen orbitalem ϕ_B méně elektronegativního atomu, pro koeficienty platí vztah $c_B'^2 > c_A'^2$ a orbital lze vyjádřit vztahem

$$\psi_- = c_A' \phi_A - c_B' \phi_B \quad (3.10)$$

Diagram uvedený na obrázku 3.10 lze využít například pro popis vazebných poměrů v molekule hydridu litného LiH. Z hlediska blízkosti energie a vhodné symetrie je možné uvažovat pouze překryv 2s orbitalů Li a 1s orbitalu H, který má přitom menší energii. Jejich vzájemné postavení je dáno hodnotou ionizační energie atomu H (13,6 eV) a první ionizační energie atomu lithia (5,4 eV). Elektron z atomového orbitalu 2s atomu lithia (v diagramu atom B) a orbitalu 1s atomu vodíku (atom A) se přesunou do orbitalu σ_s^b (orbital ψ_+) a vytvoří jednoduchou vazbu. Orbital σ_s^b a tím i vazebné elektrony se nachází v blízkosti elektronegativnějšího atomu vodíku, výsledná vazba se proto projevuje značnou polaritou a významným iontovým příspěvkem.



Obrázek 3.10. Diagram energií molekulových orbitalů různojaderných dvouatomových molekul AB

Další odlišnost oproti stejnojaderným dvouatomovým molekulám způsobuje rozdílnost energií spojujících se souborů orbitalů dvou různých atomů. Při charakterizaci vlnových funkcí jsme dříve uvedli, že jejich interakce klesá s rostoucím rozdílem jejich energií. Proto snížení energie molekuly jako důsledek překryvu orbitalů různých atomů v různojaderných molekulách není tak významné jako ve stejnojaderných molekulách, kde mají výchozí orbitály stejnou energii. Nelze však zjednodušeně říci, že vazby A–B jsou slabší než vazby A–A. O síle vazby rozhodují i další faktory, především velikost orbitalů a velikost překryvu. Proto například molekula CO má vyšší vazebnou energii ($1070 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) než izoelektronová molekula N_2 ($946 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

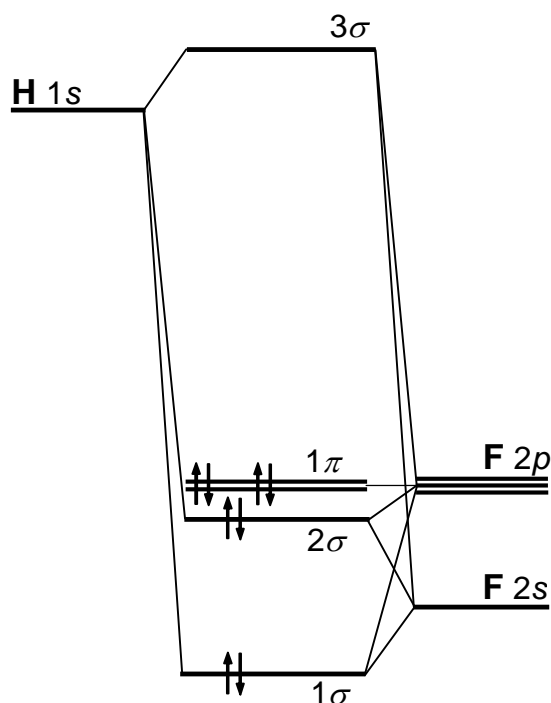
Pro sestavování diagramů MO různojaderných molekul je třeba znát energetické umístění původních AO. MO zde často nemají čistě vazebný, nevazebný nebo protivazebný charakter, proto je nutné při jejich označování použít odlišnou symboliku (rozlišujeme zde pouze orbitály σ a π).

Vazba ve fluorovodíku

Pro vazbu v molekule HF je nutné uvažovat překryv 1s orbitalu atomu vodíku a 2s a 2p orbitalů fluoru, které jsou dohromady obsazeny $1 + 7 = 8$ valenčními elektrony. Pro vznik orbitalů σ jsou symetricky shodné orbitály 1s (atom H) a 2s a $2p_z$ (atom F), jejichž kombinací vznikají tři MO ve tvaru

$$\psi = c_1 \phi_{1s}(\text{H}) + c_2 \phi_{1s}(\text{F}) + c_3 \phi_{2p_z}(\text{F}) \quad (3.11)$$

Uvedený postup neuvažuje zbývající orbitály fluoru $2p_x$ a $2p_y$, protože jejich symetrie π neumožňuje překryv s žádným orbitalem vodíku. Tato dvojice π orbitalů představuje orbitály nevazebné, t.j. orbitály, které nemají vazebný ani protivazebný charakter a ve dvouatomových molekulách zůstávají umístěny na jednom z atomů, v tomto případě v blízkosti fluoru.



Obrázek 3.11. Diagram energií MO molekuly HF

Výsledný diagram MO molekuly HF je uveden na obr. 3.11, ve kterém relativní umístění AO odpovídá ionizačním energiím atomů. Vazebný orbital 1σ má dominantní charakter $2s$ orbitalu fluoru ve shodě s vysokou elektronegativitou tohoto atomu. Orbital 2σ je převážně nevazebný a je umístěn opět v blízkosti fluoru. Oblak jeho elektronové hustoty leží na opačné straně fluoru než atom vodíku, proto jeho příspěvek k vazbě je minimální. Protivazebný orbital 3σ má výrazně charakter $1s$ orbitalu vodíku, který má v porovnání s orbitalem fluoru relativně vysokou energii.

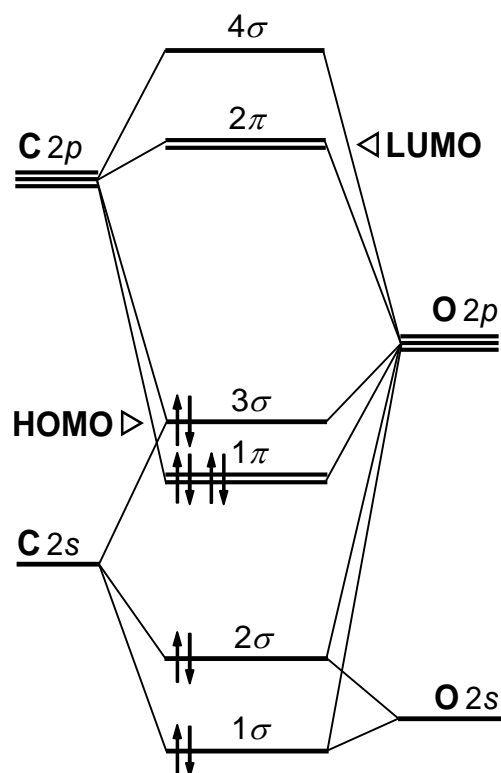
Dva z osmi elektronů obsazují orbital 1σ a tím vlastně vytvářejí vazbu mezi atomy. Ostatních šest elektronů je umístěno v blízkosti atomu fluoru na nevazebných MO 1π a 2σ a výsledná elektronová konfigurace molekuly je $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4$.

Z přednostního umístění všech valenčních elektronů na atomu fluoru lze předpokládat, že molekula HF je polární se záporným nábojem na atomu fluoru. V tomto případě byla polarita molekuly potvrzena experimentálně změřením dipólového momentu (viz kap. 3.5.2). V řadě případů však použití jednoduché teorie molekulových orbitalů pro výpočet polárních vlastností molekul přináší řadu problémů, například u další diskutované molekuly oxidu uhelnatého.

Vazba v molekule oxidu uhelnatého a v izoelektronových částicích

Diagram molekulových orbitalů oxidu uhelnatého a izoelektronových částic NO^+ a CN^- je složitější než v případě molekuly HF. Překryvu se zde účastní orbitály $2s$ a $2p$ obou atomů, které přispívají ke vzniku vazeb σ a π (energetický diagram je uveden na obr. 3.12). Elektronová konfigurace základního stavu molekuly je $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$. Nejvyšší obsazený orbital HOMO je 3σ , který obsazuje částečně nevazebný elektronový pár na atomu uhlíku. Nejnižší neobsazené orbitály LUMO představuje dvakrát degenerovaná dvojice protivazebných orbitalů 2π , které mají převážně charakter $2p$ orbitalů atomu uhlíku.

Tato kombinace hraničních orbitalů je velmi důležitá pro vazbu v karbonylech kovů, významných sloučeninách přechodných prvků. Elektronové páry molekuly CO umístěné na nejvyšších obsazených orbitalech (HOMO) se podílejí na vzniku σ vazeb s přechodnými kovy, nejnižší neobsazené orbitály molekuly (LUMO) jsou součástí vazeb π , které výslednou vazbu zesilují. Přestože je rozdíl elektronegativit atomů uhlíku a kyslíku velký, experimentálně zjištěná hodnota dipólového momentu molekuly CO je malá. Navíc záporný konec dipólu je na méně elektronegativním atomu uhlíku. Tato zvláštní situace je dána skutečností, že vazebné i nevazebné páry elektronů jsou rozmístěny po celé molekule. Přestože jsou vazebné elektrony orbitalu 1σ umístěny v blízkosti elektronegativnějšího atomu kyslíku, nelze zjednodušeně předpokládat na tomto atomu záporný náboj. Ten je vyvážen nevazebnými elektronovými páry, které se nacházejí v blízkosti uhlíku. Odvozování polarit y molekuly z rozdílů elektronegativit atomů je proto nespolehlivé v případě, že jsou elektrony obsazeny protivazebné orbitály molekuly.



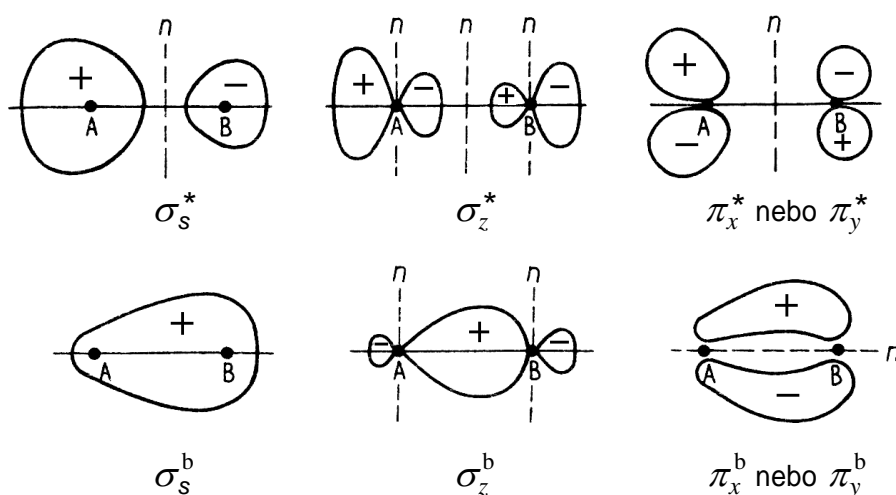
Obrázek 3.12. Diagram energií MO molekuly CO

Z umístění vazebných elektronů v molekule CO lze odvodit řád vazby $X = 3$. Obdobné vazebné poměry až na přítomnost polarit y má i molekula N_2 (viz diagram na obr. 3.8), která má stejný počet valenčních elektronů. Obě molekuly nazýváme **izoelektronové**, protože mají podobný systém MO a stejný řád vazby. V zásadě se uspořádání diagramů MO molekul N_2 a CO příliš neliší a je shodné s diagramy dalších izoelektronových útvarů jako jsou ionty NO^+ a CN^- . Všechny tyto částice se od sebe částečně liší hodnotami energie výchozích AO a tím i energiemi MO. Rozdílné vlastnosti však lze nalézt například při ionizaci molekul. Zatímco odtržení elektronu z vazebného orbitalu 3σ v molekule N_2 vede k zeslabení vazby, obdobná ztráta elektronu z částečně nevazebného orbitalu 3σ v molekule CO se na síle vazby projeví méně výrazně.

Další důležitou různojadernou dvouatomovou molekulu představuje oxid dusnatý, NO. Vzhledem k podobnosti atomů dusíku a kyslíku lze k popisu vazebných poměrů využít diagram vhodný pro molekulu N_2 (obr. 3.8). Při vzniku aniontu NO^- další elektron obsazuje jeden z protivazebných orbitalů π^* a tím dochází ke snížení řádu vazby. Naopak ztráta elektronu je energeticky výhodná, protože vzniká částice NO^+ , která má oproti molekule NO vyšší řád a energii vazby.

Polarita a iontový charakter vazby

Rozdíl mezi energiemi překrývajících se AO výrazně ovlivňuje tvar vznikajících MO. Oblasti maximální hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronů jsou umístěny nesymetricky (obr. 3.13), přičemž všechny vazebné orbitály se prostorově přesouvají (zvětšují) směrem k atomům s vyšší elektronegativitou a nižší energetickou hladinou původního atomového orbitalu. Tento atom částečně získává záporný náboj. Naproti tomu protivazebné orbitály jsou umístěny blíže k atomu méně elektronegativnímu s vyšší energií svého atomového orbitalu. Atom je tak zbaven jisté části svého elektronového obalu a převládá na něm kladný náboj jeho jádra. Vznikne tak dvojice elektrických nábojů opačného znaménka, **elektrický dipól**. K silám daným překryvem atomových orbitalů tak přistupuje ještě jednoduchá přitažlivá síla mezi oběma opačně nabitými konci molekuly (viz kap. 2.3.4. a 3.5.2).



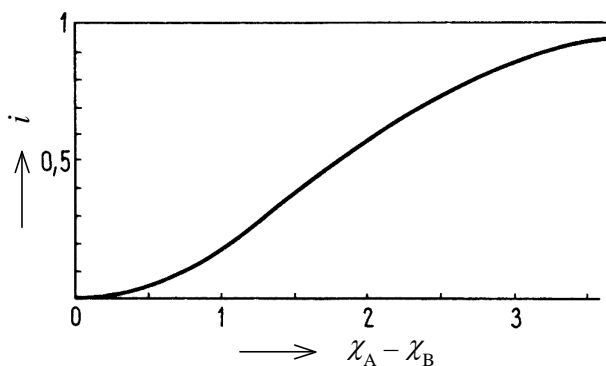
Obrázek 3.13. Asymetrie molekulových orbitalů σ a π v heteronukleární molekule AB. Atom B je elektronegativnější. Symbolem n jsou označeny nodální plochy MO

Přesun elektronové hustoty v prostoru a deformace MO se prohlubuje se zvětšujícím se rozdílem elektronegativit atomů a tím i s rostoucí energetickou diferenciací ΔE_{AO} interagujících AO. Maximální překryv, kterému odpovídá i maximální snížení energie molekuly a čistě kovalentní podstata vazebných sil nastává v případě, kdy ΔE_{AO} je rovno nule. S rostoucí hodnotou ΔE_{AO} se zmenšuje energetický rozdíl mezi vazebným MO^b a energeticky nižším atomovým orbitalem. Obdobně klesá rozdíl i mezi MO^* a energeticky vyšším AO. Vzrůst hodnoty ΔE_{AO} vyjadřuje narůstající iontovost vazby za současného poklesu jejího kovalentního charakteru. Důležité je zjištění, že ΔE_{AO} nikdy nedosáhne maximální hodnoty, při které by došlo k vyrovnání energie AO a příslušnými MO a tím k plnému převodu elektronu k elektronegativnějšímu atomu. Jednalo by se o vytvoření čistě iontové vazby s nulovým příspěvkem kovalentnosti. Umístění orbitalu MO^b na jednom z atomů není nikdy úplné, a proto i u vazeb s nejvyšším podílem iontové vazby nacházíme určitý podíl kovalentních sil.

Podíl iontového charakteru kovalentní vazby A–B lze charakterizovat empirickým vztahem za využití Paulingových elektronegativit prvků A a B pomocí empirického vztahu

$$i = 1 - \exp[-0,21(\chi_A - \chi_B)^2] \quad (3.12)$$

kde i je zlomek iontovosti nabývající hodnot od 0 až do 1. Závislost zlomku iontovosti na rozdílu elektronegativit ukazuje obr. 3.14. Nalezené údaje ale vyjadřují iontovost vazby v izolovaných dvojicích iontů A^+ a B^- . V krystalech pevných látek je výsledný iontový příspěvek vazby ovlivněn řadou dalších faktorů, například uspořádání iontů ve struktuře a jejich vzájemnou koordinací (viz kap. 4.2.5).

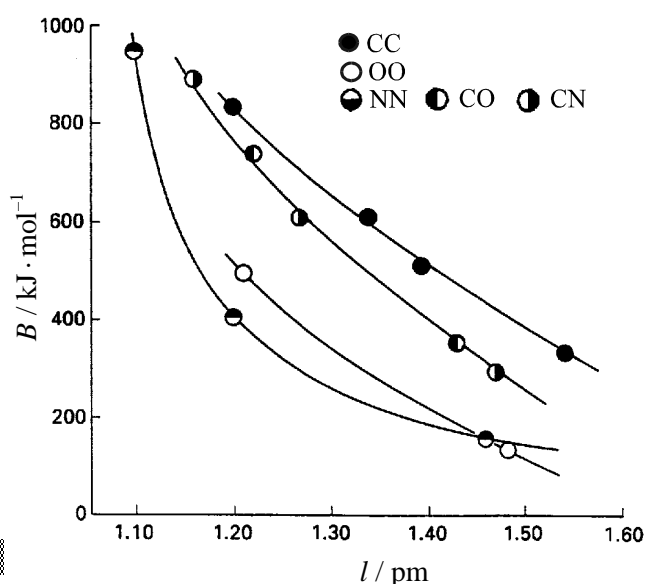


Obrázek 3.14. Závislost zlomku iontovosti vazby na rozdílu elektronegativit

Vazebné korelace

Energie a délky vazby stejnojaderných a různojaderných dvouatomových molekul vykazují dobrou shodu s řádem vazby. **Energie vazby dané dvojice atomů se zvyšuje a délka vazby zmenšuje s rostoucím řádem vazby.** Uvedené závislosti však nejsou přímo úměrné. Například u relativně slabých vazeb atomů uhlíku je energie dvojně vazby $C=C$ ($648 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) nižší než dvojnásobek energie jednoduché vazby $C-C$ ($2 \cdot 348 = 696 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Tento rozdíl se významně projevuje v organické chemii, zvláště při reakcích nenasycených molekul (energetická výhodnost polymerace sloučenin s násobnými vazbami za vzniku vazeb jednoduchých). U dusíku je však situace odlišná. Dvojná vazba mezi atomy dusíku $N=N$ ($409 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) je více než dvakrát silnější než jednoduchá vazba $N-N$ ($163 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), trojná vazba $N \equiv N$ ($946 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) je silnější dokonce více než pětkrát.

Proto jsou násobné vazby mezi atomy dusíku relativně stálé proti polymeraci a jednoduché vazby nacházíme pouze v třírozměrných sloučeninách. To již neplatí u fosforu s energiemi vazeb $P-P$, $P=P$ a $P \equiv P$, které jsou $201 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $310 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $490 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Násobné vazby zde mají nižší energii než odpovídající počet vazeb jednoduchých, které se zde proto uplatňují přednostně.



Obrázek 3.15. Vztah mezi energií vazby B a délkou vazby l

Vzájemné vztahy mezi vazebným řádem, silou a délkou vazby vedou k další důležité korelaci. **Vazebná energie dané dvojice atomů se zvyšuje s klesající délkou vazby** (obr. 3.15). Tuto závislost lze s výhodou využít při odhadu stability molekuly (energie vazby) z dat vazebných délek, které jsou v literatuře dostupnější.

3.3. Molekulové orbitály polyatomických molekul

Teorie MO může být rozšířena na popis elektronové struktury i víceatomových molekul, omezených skupin atomů nebo pevných látek. Odvozené MO jsou i v těchto případech podobné orbitalům, které byly charakterizovány při popisu vazby dvouatomových molekul s tím rozdílem, že jsou vystavěny z většího počtu výchozích AO.

Při sestavování diagramů energií MO jsme zatím dělili orbitály podle jejich symetrie do dvou skupin, na orbitály σ a π . Obdobný postup lze použít i pro polyatomické molekuly, výsledné tvary MO jsou však složitější a určují tvar molekul. Pro jejich odvození je nezbytná hlubší znalost teorie symetrie orbitalů a molekul včetně příslušné symboliky. Proto se v této části textu omezíme na nejjednodušší řetězcové a kruhové polyatomické molekuly, u kterých vystačíme s používaným popisem.

Pro molekuly s větším počtem atomů lze popsat MO dané symetrie jako součet všech AO, které mohou překryvem MO takové symetrie vytvořit

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (3.13)$$

V této lineární kombinaci funkce ϕ_i představují AO a index i zahrnuje všechny orbitály všech atomů, které mají vhodnou symetrii. Z N atomových orbitalů lze odvodit N molekulových orbitalů.

Přitom platí:

- MO s nejvyšším počtem nodálních ploch mají protivazebný charakter a nejvyšší energii;
- interakce mezi vzdálenějšími atomy molekuly (atomy, které nejsou nejbližšími sousedy) jsou slabě vazebné v případě, že překrývající se části AO mají stejná znaménka. V případě opačných znamének jsou výsledné MO slabě protivazebné;
- orbitály vzniklé překryvem AO s nízkou energií leží v diagramu MO nejniže.

Pro vysvětlení konstrukce MO polyatomických molekul lze využít jednoduchých částic H_3^+ a H_3 , které sice nemají v anorganické chemii zvláštní význam, ale vhodně poslouží jako jednoduchý modelový příklad. Hlavní otázka, která je spojována s polyatomickými molekulami je, co rozhoduje o jejich tvaru. Proto budeme u částic H_3^+ a H_3 uvažovat dvě možná uspořádání, lineární a trojúhelníkové a hledat příčiny, proč jedno z těchto uspořádání má nižší energii.

3. 3. 1. Vazba v molekule H_3 a iontu H_3^+

Základním souborem pro popis molekuly H_3 jsou tři $1s$ orbitály atomů vodíku, které označíme $1s(A)$, $1s(B)$ a $1s(C)$. Jejich kombinací získáme v případě lineární molekuly H_3 tři MO, které jsou uvedeny na obr. 3.16. Přesnými výpočty lze ukázat, že jedna ze tří kombinací vede k silně vazebnému orbitalu

$$1\sigma = \phi_{1s}(A) + \sqrt{2} \phi_{1s}(B) + \phi_{1s}(C), \quad (3.14)$$

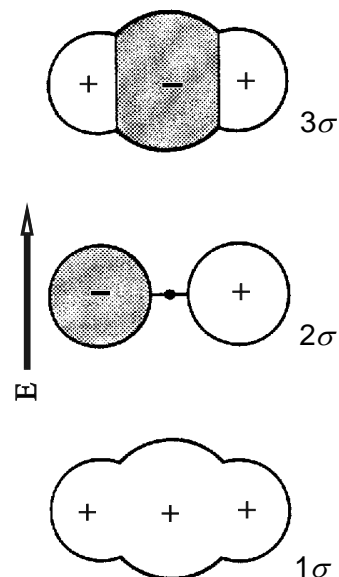
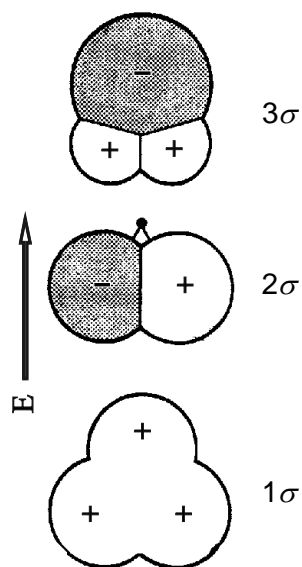
ve kterém jsou pro jednoduchost obdobně jako při vyjádření dalších MO zanedbány normalizační konstanty. Výsledný orbital 1σ má nízkou energii, protože představuje vazebnou interakci mezi atomy H_A a H_B a současně i H_B a H_C . Vazba mezi atomy H_A a H_C sice také existuje, ale vzhledem k jejich vzdálenosti je její příspěvek méně významný. Orbital je označen σ , protože má válcovou symetrii vzhledem k ose vazby. Následující vyšší orbital, k jehož vzniku nepřispívají orbitály středového atomu H_B , je také symetrie σ

$$2\sigma = \phi_{1s}(A) - \phi_{1s}(B) \quad (3.15)$$

Vzhledem k tomu, že se jedná o kombinaci orbitalů dostatečně vzdálených krajních atomů molekuly, výsledná interakce je zanedbatelná. Jedná se tedy o nevazebný orbital, který v případě obsazení elektrony nepřispívá ke změně energie molekuly. Třetí kombinace atomových orbitalů $1s$ vede ke vzniku orbitalu, který je protivazebný mezi dvojicí nejbližších atomů vodíku

$$3\sigma = \phi_{1s}(A) - \sqrt{2} \phi_{1s}(B) + \phi_{1s}(C) \quad (3.16)$$

Tento orbital má nejvyšší počet nodálních ploch (2) a proto také nejvyšší energii.



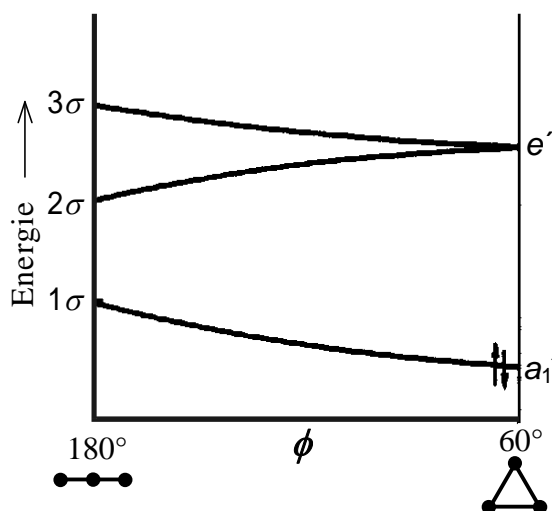
Obrázek 3.16. Molekulové orbitály lineární molekuly H_3

Jiná situace nastává, když má molekula H_3 tvar rovnostranného trojúhelníka. Tři výsledné MO lze vyjádřit stejnými výrazy jako v případě molekuly lineární, ale dříve označené orbitály 2σ a 3σ mají nyní stejnou energii. Tuto neobvyklou skutečnost, energetickou degeneraci MO symetrie σ , lze vysvětlit geometrickými důvody. V trojúhelníkovém uspořádání se nejbližšími sousedy stávají i atomy H_A a H_C . Dříve nevazebný orbital 2σ získává charakter orbitalu protivazebného a jeho energie se snižujícím se úhlem ($180^\circ \rightarrow 60^\circ$) roste. Na druhé straně dříve protivazebný orbital 3σ zůstává protivazebným mezi atomy H_A a H_B , resp. H_C a H_B , na spojnici atomů H_A a H_C však získává vazebný charakter (obr. 3.17). Energie tohoto orbitalu proto při zmenšování vazebného úhlu klesá.

Obrázek 3.17. Molekulové orbitály trojúhelníkové molekuly H_3

Korelační diagramy

Při postupné přeměně lineární molekuly H_3 na trojúhelníkové uspořádání se energie obou MO 2σ a 3σ sblíží. V okamžiku, kdy jsou všechny vzdálenosti mezi atomy vodíku stejné, vyrovnají se i jejich energie. Závislost změny energie všech tří orbitalů molekuly H_3 na změně vazebného úhlu ϕ ze 180° (lineární uspořádání) na 60° (trojúhelníkový tvar) je uvedena na obrázku 3.18. Získaná grafická závislost představuje tzv. **korelační diagram**, kterých je v podobě tzv. Walshových diagramů (závislost energie na vhodném vazebném parametru) používáno při objasňování tvaru molekul, charakteru elektronových spekter a reakcí polyatomických molekul.



Obrázek 3.18. Korelační diagram orbitalů molekuly H_3

V korelačním diagramu je u trojúhelníkové molekuly uvedeno označení orbitalů a_1' a e' , které vychází ze symboliky používané u orbitalů polyatomických molekul. S přesným označováním orbitalů polyatomických molekul, které vychází z detailní analýzy jejich symetrie, se seznámíme v kapitole 3.6.2.

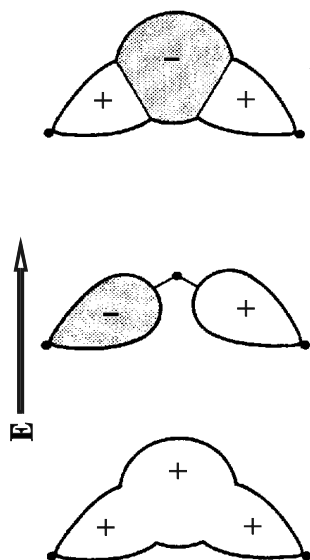
Elektronová konfigurace iontu H_3^+

Známe-li podobu MO a jejich relativní energie, lze odvodit elektronovou konfiguraci dvouelektronového iontu H_3^+ pro libovolný vazebný úhel. Vzhledem k tomu, že elektrony obsazují orbital s nejnižší energií, je elektronová konfigurace iontu v případě lineárního uspořádání $(1\sigma)^2$ a trojúhelníkového tvaru $(a_1')^2$. Orbital 1σ však v případě lineárního uspořádání spojuje pouze atomy H_A a H_B resp. H_C a H_B , zatímco při trojúhelníkové geometrii váže orbital a_1' všechny tři atomy. Proto má trojúhelníkové uspořádání nižší energii, což bylo potvrzeno i experimentálně.

Elektronově deficitní molekuly a ionty

Z obrázků 3.16 a 3.17 je zřejmé, že orbitály 1σ nebo a_1' v molekule H_3^+ jsou rozmístěny rovnoměrně přes všechny atomy. V obou případech dva elektrony váží všechny tři atomy. Jinými slovy, vazba v molekule je zprostředkována **delokalizovanými orbitály**, jejichž vazebný a protivazebný příspěvek je rozprostřen po celé molekule a není lokalizován mezi dvojice atomů. Vazba v iontu H_3^+ je jednoduchým případem **třístředové dvouelektronové vazby** (někdy označována $3c, 2e$), kde tři jádra atomů jsou spojena pouze dvěma elektrony.

Molekuly a ionty obdobné H_3^+ , ve kterých je nedostatek elektronů k sestavení Lewisova elektronového vzorce, nazýváme **elektronově deficitní látky**. Důležitým příkladem těchto molekul je

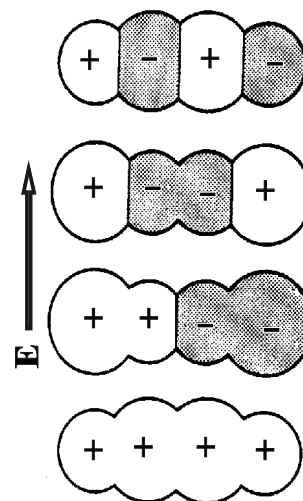


Obrázek 3.19. Molekulové fragmenty BHB v molekule B_2H_6

diboran B_2H_6 . V této molekule šest atomů přispívá k tvorbě MO celkem 14 atomovými orbitaly (po čtyřech dva atomy boru a po jednom šest atomů vodíku). Přibližně polovina ze 14 vzniklých MO má vazebný nebo nevazebný charakter a je zaplněna 12 valenčními elektrony. Z tohoto pohledu nelze o existenci molekuly B_2H_6 pochybovat. Pro pochopení vazby v této molekule je vhodné detailní zhodnocení vazebných poměrů ve dvou fragmentech BHB, ve kterých překryv tří orbitalů (dvou orbitalů $2p$ atomů boru a jednoho orbitalu $1s$ atomu vodíku) vede ke vzniku tří MO (obr. 3.19). Vazbu v těchto skupinách atomů pak zprostředkovávají pouze dva elektrony, které obsazují nejnižší vazebný orbital, který je jako v případě molekuly H_3 delokalizován. Postup, kdy jsou konstruovány MO pro fragmenty látek, je výhodný především pro hledání analogií mezi molekulami.

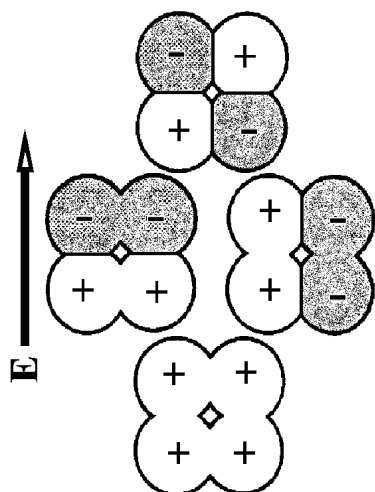
3. 3. 2. Molekulové orbitály řetězců a kruhů atomů

Představu vazby v lineární i trojúhelníkové molekule H_3 lze snadno rozšířit i na řetězce a kruhy více atomů. Na obr. 3.20 jsou zobrazeny MO, které mohou vytvářet čtyři lineárně vázané atomy překryvem s orbitalů. Velikost kruhů na obrázku představující σ vazby přibližně odpovídá velikosti koeficientů c_i lineární kombinace AO (malé kruhy představují MO s malými příspěvky AO). Orbitály jsou seřazeny obdobně jako v diagramech MO podle rostoucí energie. Vazebný orbital s nejnižší energií přitom nemá nodální plochy. Protivazebný orbital s nejvyšší energií má nodální plochy mezi každou dvojicí nejbližších atomů (na obrázku jsou vyznačeny plnými svislými čarami).



Obrázek 3.20. Molekulové orbitály lineární čtyřatomové molekuly

Z hlediska teorie molekulových orbitalů je důležité, že π orbitály vznikající překryvem p orbitalů čtyř atomů, mají za předpokladu, že za nodální plochu budeme považovat rovinu nákresny (stránky), stejný tvar, jako je uveden na obr. 3.20. Velmi podobný diagram lze použít i při popisu „klikatých“ řetězců atomů.



Obrázek 3.21. Molekulové orbitály kruhové čtyřatomové molekuly

Zobrazení MO tří atomů vodíku za předpokladu trojúhelníkového uspořádání lze dále analogicky rozšiřovat na kruhové systémy atomů. Například obrázek 3.21 představuje překryv s orbitalů čtyř kruhově uspořádaných atomů, případně překryv čtyř p orbitalů z pohledu zhora (osa vazby leží v rovině nákresny). Na obrázku jsou dva orbitály zobrazeny vedle sebe, protože mají stejnou energii. Energetická degenerace je zde snadno pochopitelná, protože jde o dva symetricky shodné orbitály otočené o úhel 90° .

Diagram MO více než čtyřatomových řetězců a kruhů atomů je obdobný systému tří a čtyř atomů. Dochází k poklesu energií nižších vazebných orbitalů, v případě protivazebných orbitalů narůstá počet nodálních ploch a tím i energie.

3. 4. Lokalizované vazby a hybridizace

Důležitým rysem Lewisovy představy sdílení elektronů (viz kap. 3.1) je skutečnost, že rozlišuje jednotlivé vazby spojující dvojice atomů. Například v molekule vody lze takto nalézt dvě rovnocenné vazby O–H, které představují dvojice elektronů umístěných mezi kyslíkem a vodíkem. Zdá se, že teorie molekulových orbitalů, podle které elektrony obsazují MO delokalizované po celé molekule, neumožňuje lokalizaci elektronů mezi dva atomy nezávisle na ostatních vazbách. Rozšířením této teorie o využití tzv. hybridních atomových orbitalů a jejich lineárních kombinací, lze však získat soubor nových lokalizovaných orbitalů, obdobných Lewisově představě. Získáváme tak druhý, teorii molekulových orbitalů rovnocenný popis celkového rozdělení elektronů v molekule. V případě, že jsou studovány celkové vlastnosti molekuly (elektronová spektra, ionizační energie, elektrochemické vlastnosti apod.), je vhodné využít delokalizovaného popisu vazby. Popis metodou lokalizovaných orbitalů je výhodnější v případech charakterizace fragmentů molekul, především délek a silových konstant vazeb, případně některých aspektů reaktivity.

3. 4. 1. Hybridizace atomových orbitalů

Při popisu vazeb lokalizovanými molekulovými orbitály se s úspěchem využívá představy **hybridizace**, t.j. míšení atomových orbitalů centrálního atomu. Pojem hybridizace byl zaveden již v začátcích kvantové chemie. Je založen na představě, že polyatomickou molekulu lze charakterizovat pomocí izolovaných (lokalizovaných) chemických vazeb, kterým odpovídají MO vzniklé kombinací orbitalů atomových. Vazba se přitom vytvoří v takovém směru, aby bylo dosaženo maximálního překryvu mezi AO obou partnerů. Překryv lze maximalizovat, když se původní soubor izolovaných AO

středového atomu nahradí jejich vhodnou lineární kombinací; vytvořené lineární kombinace AO se nazývají **hybridní atomové orbitaly** (dále HAO).

Pojem hybridizace je velmi výhodný a umožňuje kvalitativní popis různých chemických jevů. Často se využívá k odvozování geometrického tvaru molekul. Podíváme-li se pozorněji na definici hybridizace, pak zjistíme, že jsme schopni odvodit hybridizaci orbitalů na centrálním atomu pouze tehdy, když známe geometrické uspořádání atomů v jeho okolí. Hybridizace je tedy pouze důsledek plynoucí z bezpečně zjištěné nebo odhadnuté molekulové geometrie. Správný postup je tedy takový, že odvozujeme hybridizaci na středovém atomu z geometrického uspořádání molekuly. Hybridizace tedy v žádném případě nerozhoduje o geometrii molekuly. Ta je dána rozmístěním jader atomů a elektronů v prostoru takovým způsobem, aby molekula měla minimální energii.

V chemické praxi bývá často používán obrácený postup, který je možné přijmout pouze v jednoduchých případech uspořádání molekul, kdy odvozujeme tvar molekuly na základě odhadnuté hybridizace na středovém atomu. Tento postup budeme dále využívat i my.

Míšení atomových orbitalů

Představa hybridizace vychází z platnosti principu superpozice stavů, podle něhož lineární kombinace orbitalů jsou pro umístění elektronů právě tak vhodnými orbitaly, jako byly původní AO. Pro dvojici orbitalů téhož atomu, např. $2s$ a $2p_z$, můžeme jejich míšením odvodit dvě nové vlnové funkce ϕ'_h a ϕ''_h nových hybridizovaných atomových orbitalů

$$\phi'_h = \lambda \phi_{2s} - \phi_{2p_z} \quad (3.17)$$

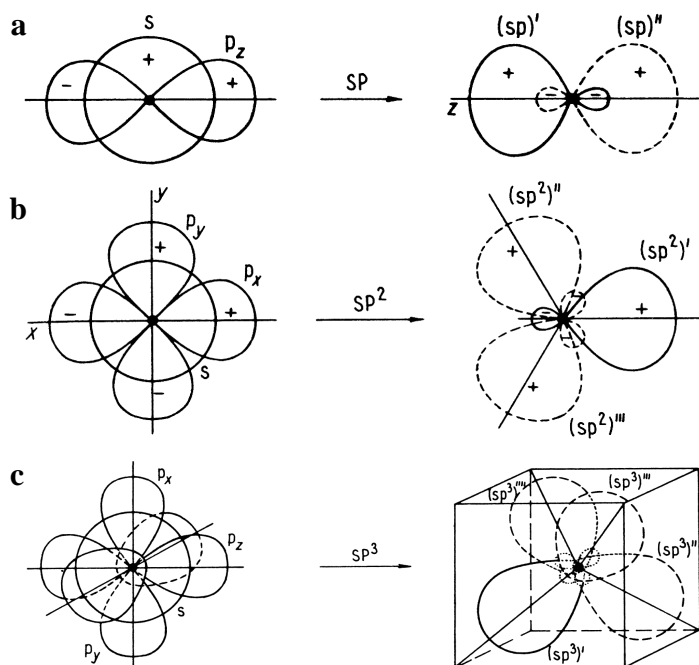
$$\phi''_h = \phi_{2s} + \lambda \phi_{2p_z} \quad (3.18)$$

kde koeficient λ vyjadřuje relativní zastoupení AO v nově vytvořených HAO. Při $\lambda = 0$ hybridizace nenastává, při $\lambda = 1$ je naopak úplná a vede ke vzniku dvou energeticky ekvivalentních a tedy degenerovaných HAO. Platí tedy, že počet vzniklých hybridních AO se rovná počtu zúčastněných AO. Oba degenerované HAO mají stejný tvar a liší se jen orientací v prostoru. Obecně platí, že výsledek úplného míšení (hybridizace) AO znázorňujeme symbolem tvořeným velkými písmeny vyjadřujícími zúčastnění AO (v našem případě **SP**) a jednotlivé vzniklé HAO označujeme týmž symbolem tvořeným malými písmeny – (**sp**)' a (**sp**)''.

HAO lze odvodit pouze v případě, že jsou splněny následující podmínky:

1. energie hybridizujících AO není příliš rozdílná
2. hybridizace se účastní pouze AO s vhodnou symetrií.

První podmínka je splněna, pokud jde o AO se stejným hlavním kvantovým číslem, nebo leží v oblasti energetického „pronikání“ dvou vrstev (např. orbitaly $4s$ a $3d$). Druhá podmínka má složitější podstatu, pro jednoduché případy hybridizace však není nutné ji zde rozebírat. Důležitější je znalost výsledných tvarů HAO, které jsou pro případ hybridizace SP , SP^2 a SP^3 uvedeny na obrázku 3.22.



Obrázek 3.22. Tvary hybridních orbitalů sp (a), sp^2 (b) a sp^3 (c)

$$\phi'_h = \phi_s + \phi_{p_x} + \phi_{p_y} + \phi_{p_z} \quad (3.19)$$

$$\phi''_h = \phi_s - \phi_{p_x} - \phi_{p_y} + \phi_{p_z} \quad (3.20)$$

$$\phi'''_h = \phi_s - \phi_{p_x} + \phi_{p_y} - \phi_{p_z} \quad (3.21)$$

$$\phi''''_h = \phi_s - \phi_{p_x} + \phi_{p_y} - \phi_{p_z} \quad (3.22)$$

které směřují do vrcholu čtyřstěnu (tetraedru).

Pro objasnění geometrie sloučenin velké skupiny prvků je nutné uvažovat HAO, na jejichž vzniku se podílely orbitály d . Prostřednictvím HAO tohoto typu vytvářejí vazby prvky d -bloku nebo prvky s vakantními p orbitály, které jsou energeticky blízké neobsazeným orbitalům d . Nejdůležitější hybridizace s účastí orbitalů d ukazuje tab. 3.8. V případě, že jsou v tabulce uvedeny dva symboly hybridizace, např. SP^3D^2 a D^2SP^3 , jedná se o HAO, které se liší hlavními kvantovými čísly zúčastněných AO. Je-li zachováno pořadí symbolů S , P , D podle rostoucího kvantového čísla l , všechny hybridizující AO mají totéž hlavní kvantové číslo (např. $4s + 4p_x + 4p_y + 4p_z + 4d_{x^2-y^2} + 4d_{z^2} = SP^3D^2$). Objeví-li se v symbolu hybridizace orbital dříve, než odpovídá jeho kvantovému číslu l , jde o AO s hlavním kvantovým číslem o jednotku nižším (např. $3d_{x^2-y^2} + 3d_{z^2} + 4s + 4p_x + 4p_y + 4p_z = D^2SP^3$).

Z tabulky je dále vidět, že hybridizace typu SP^3D , odpovídající sjednocení pěti AO, je částečně neekvivalentní. Z prostorového vyvinutí těchto HAO je zřejmý důvod rozdílnosti. Tři ekvatoriální a dva axiální HAO při hybridizaci $SP^3D_{z^2}$, právě tak jako čtyři v základně umístěné HAO a jediný vrcholový HAO u hybridizace $D_{x^2-y^2}SP^3$ nejsou rovnocenné z hlediska geometrického. To je důsledek toho, že vliv jednotlivých výchozích AO na tvar HAO zde není stejný.

V případě hybridizace SP je zřejmé, že jsou vytvořeny podmínky pro vznik lineárního uspořádání molekuly překryvem HAO s AO dalších prvků za vytvoření dvou σ vazeb. Symbol hybridizace SP^2 vyjadřuje smíšení jednoho orbitalu s a dvou orbitalů p (jmenovitě p_x a p_y) za vzniku tří degenerovaných HAO, které vytvářejí podmínky pro vznik tří σ vazeb ležících v jedné rovině a svírajících úhel 120° (trigonální uspořádání). V případě hybridizace SP^3 jsou pak čtyři AO (s , p_x , p_y , p_z) transformovány na čtveřici HAO

Tabulka 3.8. Hybridizace s účastí orbitalů *d*

Hybridizace	Užité AO	Energetické schéma	Směr vývinu HAO název geom. útvaru	Počet HAO
SD^3	$n(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ ns			4
D^3S	ns $(n-1)(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$		čtyřstěn (tetraedr)	
SP^2D	$n d_{x^2-y^2}$ $n(p_x, p_y)$ ns			4
DSP^2	$n(p_x, p_y)$ ns $(n-1) d_{x^2-y^2}$		čtverec (tetragon)	
$SP^3D_{z^2}$	$n d_{z^2}$ $n(p_x, p_y, p_z)$ ns			
$D_{z^2}SP^3$	$n(p_x, p_y, p_z)$ ns $(n-1) d_{z^2}$		trajboký dvojjehlan (trigonální bipyramida)	5
$SP^3D_{x^2-y^2}$	$n d_{x^2-y^2}$ $n(p_x, p_y, p_z)$ ns			
$D_{x^2-y^2}SP^3$	$n(p_x, p_y, p_z)$ ns $(n-1) d_{x^2-y^2}$		čtyřboký jehlan (tetragonální pyramida)	
SP^3D^2	$n(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ $n(p_x, p_y, p_z)$ ns			6
D^2SP^3	$n(p_x, p_y, p_z)$ ns $(n-1)(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$		osmistěn (oktaedr)	

V řadě molekul nacházíme volné elektronové páry, které nejsou rozděleny na dva nespárované elektrony, sice s vyšší energií, ale zato schopné vazby. Volné elektronové páry pak obsazují jeden nebo více HAO. Výsledné geometrické uspořádání molekuly má pak uspořádání o nižší symetrii, v němž jakoby chyběl jeden či více vazebných partnerů. Na jejich místě nacházíme volné elektronové páry, které však do výsledné geometrie molekuly nemůžeme uvažovat. Takovým způsobem lze například odvodit z oktaedru čtyřboký jehlan, z trojbokého jehlanu například tzv. tvar T. Z pravidelného tetraedru, kterému odpovídá hybridizace SP^3 je odvozen jak tvar trojbokého jehlanu s jedním volným elektronovým párem, jak je tomu v molekule NH_3 , tak lomená molekula vody se dvěma volnými elektronovými páry.

3. 4. 2. Změny hybridizace

V úvahách o hybridizaci jsme se zabývali pouze pravidelnými prostorovými útvary. Ve skutečnosti se však tvary molekul od tvarů uvedených v tab. 3.8 zpravidla poněkud liší. Mimo odchylek způsobených nestejnými délkami vazeb v důsledku rozdílné velikosti atomů a řádu vazby, jsou délky vazeb a vazebné úhly ovlivňovány též změnami elektronové struktury zbytku molekuly. Vysvětlení je možné, jestliže si uvědomíme, že orbitály, z nichž HAO vznikly, měly různou elektronegativitu, a to s orbitály větší než p orbitály. Vzhledem k tomu, že k nejsilnější interakci bude zřejmě docházet mezi orbitály s největším rozdílem elektronegativit, budou s orbitály vyhledávat vazebné partnery s nižší elektronegativitou a p orbitály partnery elektronegativnější. Proto se vlivem rozdílné elektronegativity vazebných partnerů složky původně homogenního systému hybridních orbitalů opět částečně rozdělí tak, že proti elektropozitivnějšímu vazebnému partneru se soustředí s -orbitalová složka (též s -charakter), a proti elektronegativnějšímu partneru p -orbitalová složka (p -charakter). V důsledku tohoto jevu, který je někdy nazýván **sekundární hybridizace**, dochází ke zkrácení vazebných délek v místě soustředění s -charakteru, t.j. vazby proti nejpozitivnějšímu partneru a současně zvětšení úhlů, které tato vazba svírá. Vazby s převládajícím p -charakterem se prodlužují a vazebné úhly se zvětšují. Příkladem může být prodloužení vazby uhlík – chlor v trojici derivátů $Cl-CF_3$ (délka vazby 175 pm), $Cl-CCl_3$ (177 pm) a $Cl-CH_3$ (178 pm) v důsledku postupného přesunu atomu chloru proti místu s p -charakterem systému HAO při hybridizaci SP^3 .

Sekundární hybridizací lze vysvětlit i složenou povahu a vazebné změny dříve uvedeného systému HAO odpovídajícímu hybridizaci SP^3D . Na základě geometrického uspořádání lze tento systém HAO rozdělit na jednodušší systém HAO odpovídající hybridizaci SP^2 , který má částečně s -charakter oproti druhému systému s hybridizací PD , který s -charakter nemá. Proto jsou vazby v trojúhelníkovém uspořádání (ekvatoriální HAO) kratší a vazby v ose (axiální HAO) delší. Příkladem je molekula chloridu fosforečného, ve které jsou tři vazby ležící v rovině kolmé k hlavní ose zřetelně kratší (204 pm) než vazby ležící v této ose (219 pm).

Od hybridizace SP^3D lze také snadno odvodit možné tvary, které odpovídají přítomnosti volných elektronových párů v molekule. Protože se proti volnému elektronovému páru, který považujeme

za vazebného partnera s nejnižší elektronegativitou, koncentruje s-charakter HAO, budou se volnými elektronovými páry obsazovat přednostně polohy v trojúhelníku a nikoli na osách. Naopak, v případě oktaedrického uspořádání obsazují volné elektronové páry přednostně vrcholy nad a pod rovinou čtverce.

3. 4. 3. Uplatnění hybridizace ve víceatomových molekulách

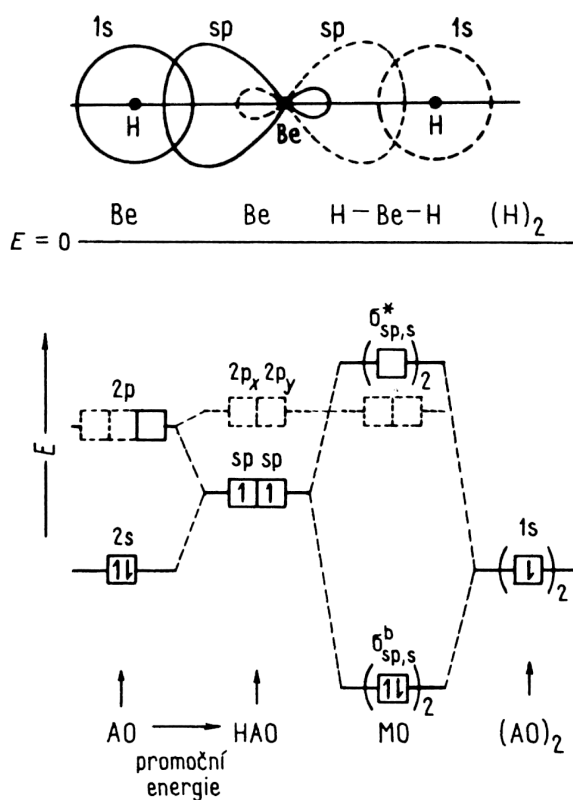
Využití HAO při popisu MO víceatomových molekul si názorně ukážeme na několika jednoduchých molekulách. V případě klasické teorie molekulových orbitalů (bez využití hybridizace), vazbu v níže uvedených molekulách je možné popsat pouze jako delokalizovaný systém orbitalů, který je rozprostřen po celém skeletu molekuly.

Vazba v molekule hydridu beryllnatého

Atom beryllia má v základním stavu elektronovou konfiguraci $1s^2 2s^2$. Pro překryv s 1s orbitaly vodíku jsou vhodné až dva na sebe kolmé atomové orbitály $2p$. V tomto případě vazby Be–H by měly být obsazeny po jednom elektronu a svírat mezi sebou pravý úhel. Molekula by v důsledku dvou nespárovaných elektronů měla být paramagnetická. Ve skutečnosti má molekula v plynném stavu lineární uspořádání H–B–H a všechny elektrony spárovány.

Tuto skutečnost lze objasnit hybridizací SP (mísí se orbitály $2s$ a $2p_z$) atomu beryllia. Překryvem dvou lineárně uspořádaných hybridních orbitalů $(sp)'$ a $(sp)''$ s orbitály atomů vodíku s vysvětlujeme tvar molekuly BeH_2 , přičemž obě vazby jsou obsazeny dvojicí elektronů. Vznikající překryv i diagram molekulových orbitalů za využití hybridních atomových orbitalů atomu Be jsou znázorněny na obr. 3.23.

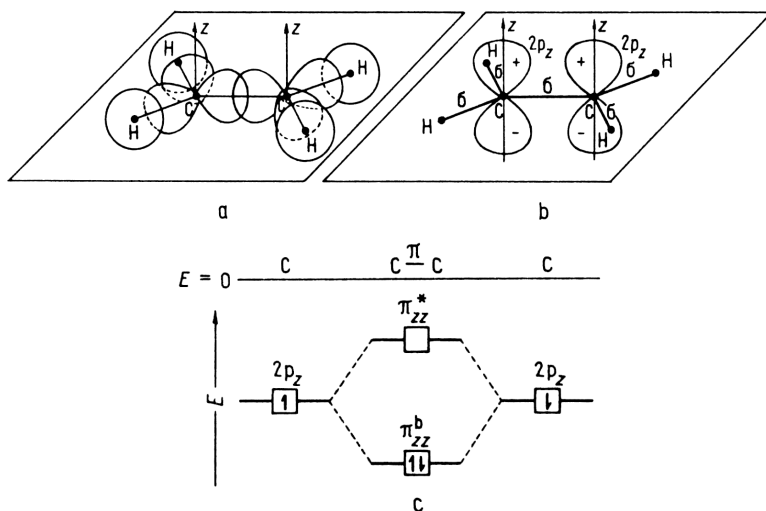
K přechodu atomu Be do tzv. **valenčního stavu**, kdy je schopen vytvořit dvě rovnocenné vazby s atomy vodíku, je nutné dodání **promoční energie** (energie nutná k převedení dvou s elektronů beryllia na dva degenerované hybridní atomové orbitály). Ve výsledném diagramu molekulových orbitalů dva elektronové páry na orbitalech $\sigma_{sp,s}^b$ vytvářejí dvojici jednoduchých σ vazeb. Prázdné orbitály $2p_x$ a $2p_y$ zůstávají lokalizovány na atomu beryllia.



Obrázek 3.23. Překryv orbitalů $sp(\text{Be})$ a $1s(\text{H})$ v molekule BeH_2 a její diagram MO

Vazba v molekule ethenu C_2H_4

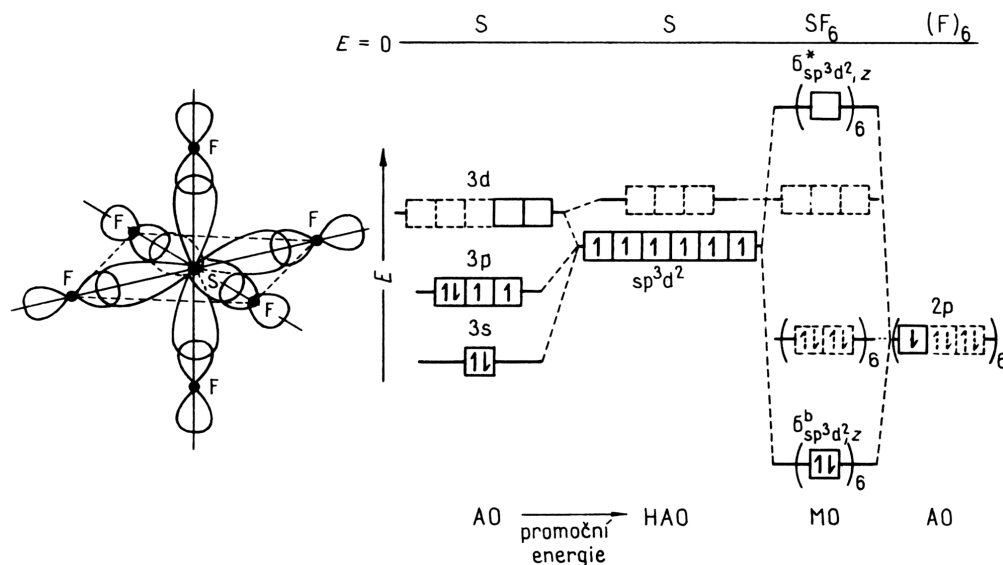
Vazebné poměry v molekule ethenu dokládají, že orbitály vytvářející π vazbu se neúčastní hybridizace. Oba v molekule přítomné atomy uhlíku jsou v hybridizovaném stavu SP^2 , přičemž jejich orbitály $2p_z$ se hybridizace neúčastní (osa z je zde volena kolmá na rovinu celé molekuly). Na každém atomu uhlíku je dvojice vazeb C–H, které jsou zprostředkovány orbitály $\sigma_{sp^2, s}$.



Obrázek 3.24. Molekula ethenu. Vazebný systém σ (a), vazebný systém π (b) a diagram MO znázorňující interakci π v molekule (c)

Vazba σ spojující atomy uhlíku je dána existencí obsazeného vazebného orbitalu σ_{sp^2} . Uvedených pět jednoduchých vazeb σ vytváří planární uspořádání molekuly (obr. 3.24). Zbylé dva orbitály $2p_z$ atomů uhlíku se překrývají za vzniku π vazby, jejíž diagram MO je rovněž na obrázku 3.24. Obsazený vazebný orbital π_z^b stejně jako prázdný protivazebný orbital π_z^* se mohou významně podílet na donor-akceptorové vazbě ethenu s přechodnými kovy.

Vazba v molekule fluoridu sírového



Obrázek 3.25. Překryv v molekule SF_6 a její diagram MO

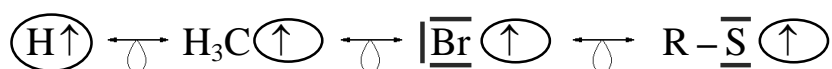
Atom síry má konfiguraci valenčních elektronů $3s^2 3p^4$, přičemž do jeho valenční vrstvy patří elektrony neobsazené orbitály $3d$. Molekula má tvar osmistěny, proto lze na středovém atomu síry

předpokládat hybridizaci SP^3D^2 (šest HAO směřuje do vrcholů osmistěnu). Překryvem HAO s orbitaly $2p_z$ fluoru vzniká šest σ vazeb, jak znázorňuje obr. 3.25. Obsazené orbitaly fluoru $2p_x$ a $2p_y$, které se neúčastní vazby můžeme označit jako nevazebné orbitaly π_x a π_y .

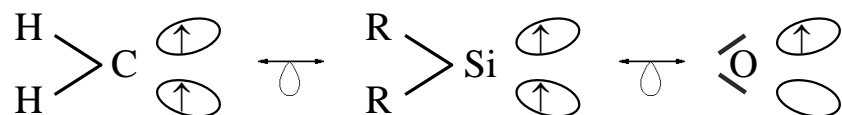
3. 4. 4. Izolobální části molekul

Znalost vazebných poměrů molekul je základním předpokladem pro řešení jednoho z hlavních úkolů chemie, přípravy nových sloučenin požadovaných vlastností. Získané poznatky o vazbě umožňují předpovědi mechanismů chemických reakcí i vysvětlení experimentálně nalezených poznatků. Jedním všeobecně používaným postupem v chemii je substituce jedné části (fragmentu) molekuly částí jinou. Například $N(CH_3)_3$ lze odvodit náhradou všech atomů vodíku amoniaku skupinami CH_3 . Takto analogické části molekul (H a CH_3) jsou nazývány **izolobálními** skupinami atomů. Dva fragmenty molekuly jsou izolobální, jestliže jejich nejvyšší obsazené orbitaly mají stejnou symetrii a stejné obsazení elektrony (například orbital $1s$ vodíku a sp^3 hybridní orbital uhlíku obsazené jedním elektronem).

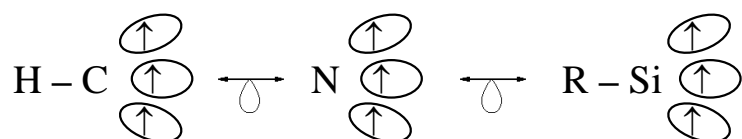
Pro využití představy izolobálních substitucí částí molekul může být využita jednoduchá představa lokalizovaných orbitalů. Tato představa dovoluje určit skupiny izolobálních a tím vzájemně substituovatelných fragmentů molekul, jako například



(šipka představuje nespárovaný elektron). Obdobně lze nalézt izolobální fragmenty s dvěma orbitaly obsazenými po jednom elektronu



nebo tříorbitálové izolobální fragmenty



Představa izolobálních analogií však neplatí zcela obecně. Řada sloučenin, které izolobální představa připouští, není dosud známa.

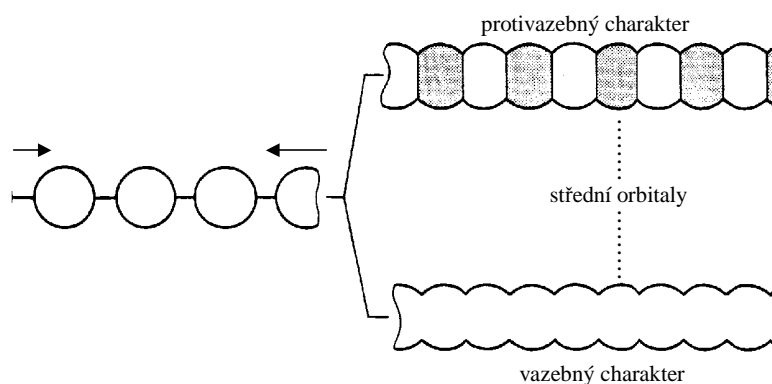
3. 5. Vazba v pevných látkách

Výklad chemické vazby na základě jednoduché teorie molekulových orbitalů, který byl uveden v kap. 3.2, umožňuje vysvětlit podstatu vazebných interakcí v molekulách tvořených poměrně malým počtem atomů. Nemůže být použit k vysvětlení vazebných poměrů v látkách, které se vyznačují velkým počtem stavebních jednotek a v nichž nejsou atomy sdruženy do molekul, například v kovech a jejich taveninách. Neumožňuje ani vysvětlení některých důležitých vlastností těchto pevných látek, především jejich elektrické a tepelné vodivosti, lesku a kujnosti.

3. 5. 1. Pásový model elektronové struktury pevných látek

Při popisu vazby a vlastností pevných látek vyjdeme ze zcela stejných principů jako při objasňování podstaty vazby v molekulách za využití teorie molekulových orbitalů, avšak do vytvářeného modelu začleníme ještě představu rozsáhlých struktur, ve kterých je seskupen libovolně velký počet atomů. Atomy se v tomto uspořádání vyznačují vysokým počtem nejbližších sousedních atomů a jejich valenční sféry se vzájemně silně pronikají. Takto pojatý výklad dobře objasňuje jak vazebné poměry těchto mnohoatomových souborů, tak i mnohé jejich fyzikální vlastnosti.

Překryv atomových orbitalů a vznik energetických pásů

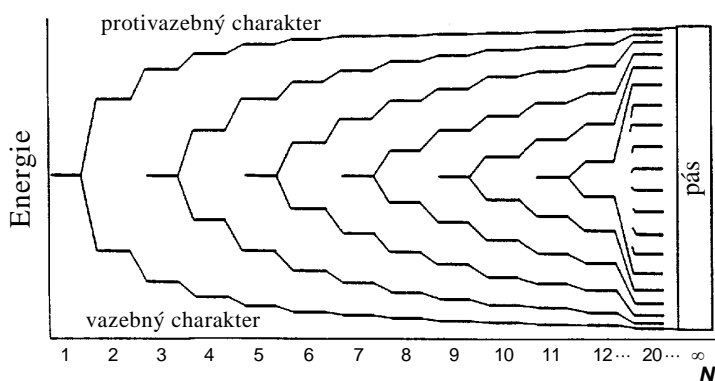


Obr. 3.26. Energetický pás vzniklý překryvem s orbitalů lineárního řetězce atomů

Překryv velkého počtu orbitalů atomů vede ke vzniku systému MO s blízkou energií, které tvoří prakticky kontinuální pás, který pokrývá určitou oblast energií. Vznik pásu lze nejnázne pochopit, když vezmeme řetězec atomů a předpokládáme, že každý atom je spojen s nejbližšími sousedy překryvem s orbitalů (obr. 3.26).

V případě překryvu dvou atomů vzniká vazebný a protivazebný orbital, přičemž každý atom přispívá ke vzniku dalšího MO. Spojením N atomů v řetězci tak vznikne N molekulových orbitalů. Zatímco orbital s nejnižší energií nemá nodální plochy, nejvyšší orbital má nodální plochy mezi všemi sousedními atomy. Ostatní orbitály mají postupně narůstající počet nodálních ploch a tím i vyšší energie, které však leží v rozmezí energií krajních orbitalů. Celková šířka takto vytvořeného pásu není při velkém počtu atomů ovlivněna zvyšujícím se počtem zúčastněných AO (viz obr. 3.27), závisí především na síle interakce mezi nejbližšími atomy. Čím silnější je překryv orbitalů sousedních

atomů, tím širší je pás orbitalů. S narůstajícím počtem interagujících atomů se proto musí snižovat energetický rozdíl mezi sousedními orbitály, v případě, že počet atomů N neomezeně roste, rozdíl v energiích se blíží k nule. To znamená, že pás je složen z vysokého počtu energetických hladin, které díky minimálním energetickým rozdílům limitují k energetickému kontinuu.



Obrázek 3.27. Energie orbitalů vzniklých překryvem N lineárně uspořádaných atomů

Vzhledem k charakteru zúčastněných AO, nazýváme popsany pás **s pásem**. V případě, že jsou k dispozici vhodné p orbitály, lze jejich překryvem získat **p pás**. Vzhledem k tomu, že p orbitály mají vyšší energii než s orbitály téže valenční vrstvy, mezi jednotlivými pásy nacházíme často energetické mezery. Obdobně lze překryvem d orbitalů zkonstruovat **d pásy**.

V krystalech kovů a dalších látek, které nemají molekulární strukturu, je vysoké množství řad atomů, jejichž vazebnými poměry jsme se právě zabývali. Ve strukturách těchto látek jsou navíc atomy uspořádány trojrozměrně, takže možnosti překryvu jsou ještě pestřejší, včetně možnosti vzniku vícestředových elektronově deficitních vazeb. Popsané s , p a d pásy svým horním a dolním okrajem vymezují hodnoty energií, jakých může nabývat elektron, který se v pásu vyskytuje. Jde o tzv. **dovolené pásy** nebo přesněji **pásy dovolených energií**. Oblasti energií mezi dovolenými pásy se označují jako **pásy zakázané**. Pro objasňování některých vlastností pevných látek má pak zásadní význam energetická šíře pásů, především zakázaných.

Uspořádání elektronů v energetických pásích

Obsazování dovolených energetických pásů v pevných látkách se řídí týmiž principy, jako obsazování orbitalů v molekulách:

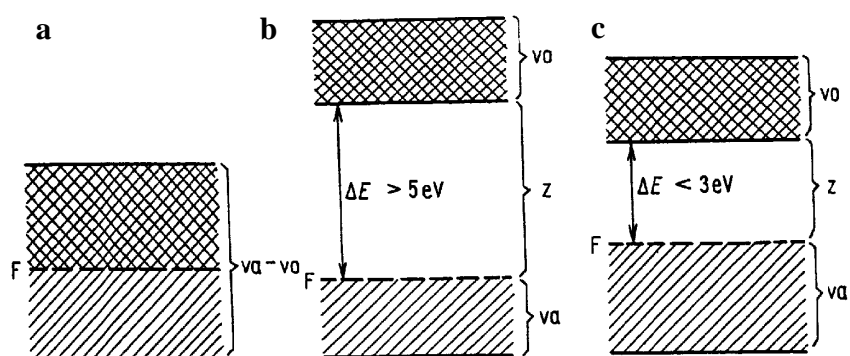
1. elektrony zaplňují jednotlivé hladiny pásu tak, aby měly co nejnižší energii;
2. každá hladina může být v souladu s Pauliho principem obsazena maximálně dvěma elektrony.
V dovoleném pásu o N hladinách tedy může být maximálně $2N$ elektronů;
3. vyšší energetické pásy se zaplňují až po úplném obsazení pásů energeticky nižších.

Uvedené zásady platí jen tehdy, když v látkách nedochází k velkému tepelnému pohybu nebo když nejsou elektrony jiným způsobem, například elektromagnetickým zářením, excitovány na vyšší hladiny. Nejvyšší plně obsazenou hladinu dovoleného pásu v kovech nazýváme hladinou Fermiho, jejíž energie závisí též na teplotě látky. Z její hodnoty při $T = 0$ K lze odvozovat zásadní závěry o některých fyzikálních vlastnostech daných látek.

Při teplotách nad absolutní nulou je důležité zaplnění vyšších hladin orbitalů, které jsou při $T = 0$ K prázdné. Celkové rozdělení elektronů v dovoleném pásu je popsáno Fermiho-Diracovým vztahem, který zvažuje vliv rostoucí teploty látky na obsazení hladin elektrony při zachování Pauliho principu. V případě, že při $T = 0$ K Fermiho hladina leží uvnitř dovoleného pásu (obr. 3.28a), elektrony při $T > 0$ K mají vyšší kinetickou energii a mohou se v látkách relativně volně pohybovat. To je charakteristické pro elementární kovy, slitiny a intermetalické sloučeniny s vysokou elektrickou vodivostí. Relativní snížení energie valenčních elektronů (viz obr. 3.27), kterými je zčásti zaplněn dovolený pás, je příčinou vzniku vazby vysoce delokalizované, poutající velký soubor atomů. Elektrony částečně zaplněný dovolený pás je označován jako pás **valenčně – vodivostní**.

V některých případech je dovolený pás právě zcela zaplněn elektrony a Fermiho hladina při teplotě 0 K leží na jeho horním okraji (obr. 3.28b). Snížení energie elektronů umístěných do tohoto pásu, který je v tomto případě nazýván **valenčním**, vede ke vzniku vazby, elektrony však nejsou volně pohyblivé.

Pokud je energetický rozdíl mezi horním okrajem valenčního pásu a dolním okrajem nejbližšího energeticky vyššího dovoleného pásu, tzv. **šířka zakázaného pásu**, větší než 5 eV, pak ani značný tepelný pohyb nepostačí k převedení elektronů do pásu vodivostního. Látka s takovým uspořádáním pásů se nazývá **izolantem** a nevede elektrický proud ani při vysokých teplotách. Jiná situace nastává, když šířka zakázaného pásu nedosahuje 3 eV (obr. 3.28c). Při dostatečné excitaci elektronů elektromagnetickým zářením nebo zvýšené teplotě látky mohou elektrony částečně přecházet do vyššího neobsazeného pásu, tzv. **pásu vodivostního**. Látky pak vykazují určitou elektrickou vodivost a nazýváme je **polovodiče**.



Obrázek 3.28. Hypotetický pásový diagram (při teplotě 0 K) kovu (a), izolantu (b) a polovodiče (c). Šrafované části pásu označují oblast hladin plně obsazených elektrony. Fermiho hladina je označena F, valenční pás – va, vodivostní pás – vo, valenčně-vodivostní pás – va–vo a zakázaný pás – z

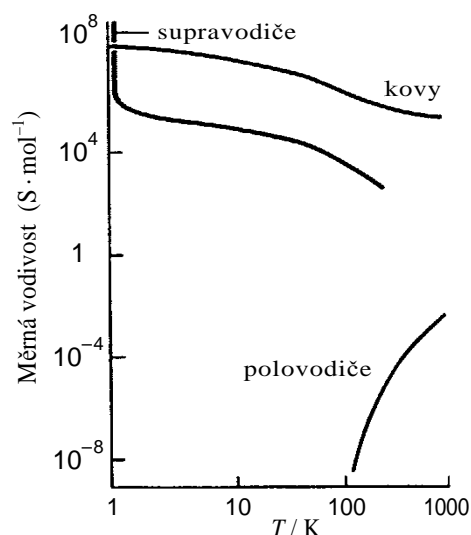
3. 5. 2. Elektricky vodivé pevné látky

Kritériem pro rozdělení elektricky vodivých látek na kovy, supravodiče a polovodiče je teplotní závislost měrné elektrické vodivosti (obr. 3.29). V případě kovů elektrická vodivost s rostoucí teplotou klesá. U polovodičů naopak s rostoucí teplotou vodivost roste, za laboratorní teploty je ale obecně nižší než u kovů. S teplotou se však také zvyšuje velmi nízká elektrická vodivost u látek nazývaných izolanty. Proto se někdy od označení „izolant“ upouští a pevné látky jsou děleny na kovy (vodiče)

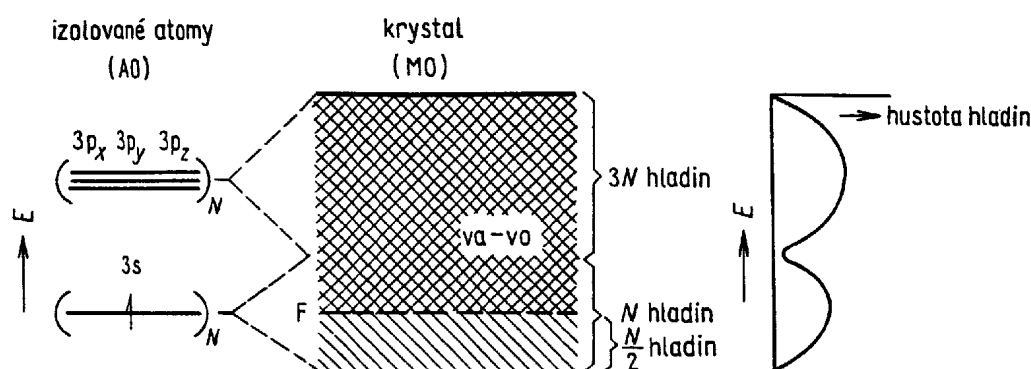
a polovodiče. Zvláštní skupinou pevných látek jsou **supravodiče**, jejichž elektrický odpor je v určitém rozmezí teplot prakticky nulový.

Vazba v kovech a polokovech

Vazebné poměry v látkách kovového charakteru lze například ukázat na pásovém modelu vazby v sodíku. Valenčně-vodivostní pás je zde vytvořen energetickým sjednocením dvou pásů, které vznikají překryvem orbitalů $3s$ a $3p$ atomů sodíku (obr. 3.30). V souboru N atomů je tak možné odvodit $4N$ hladin (N hladin vytvoří orbitály s , $3N$ hladin orbitály p), na nichž lze umístit maximálně $8N$ elektronů. Vzhledem k tomu, že každý atom sodíku přispívá pouze jedním elektronem z orbitalu $3s$, je celý pás obsazen jen N elektrony, t.j. z jedné osminy.



Obrázek 3.29. Závislost měrné elektrické vodivosti na teplotě pro kovy, polovodiče a supravodiče



Obrázek 3.30. Vznik valenčně-vodivostního pásu z AO jednotlivých atomů Na v krystalu sodíku. Jsou znázorněny obsazené hladiny pásu (šrafováním) a poloha Fermiho hladiny při teplotě 0 K. V pravé části obrázku graf znázorňuje rozdělení hustoty hladin ve valenčně-vodivostním pásu

Z obrázku je dále vidět, že energie nejnižších hladin valenčně-vodivostního pásu je nižší než energie $3s$ elektronů izolovaných atomů. Vzniká tak chemická vazba s výraznou delokalizací, neboť všechny MO jsou polycentrické a rozprostírají se po celém krystalu sodíku. Tato vazebná interakce mezi atomy, tzv. **kovová vazba**, nemá vyhraněné směrové vlastnosti.

Na strukturu kovů tak lze pohlížet jako na prostorovou síť, v níž jsou pevné body obsazeny kationty. Volné elektrony se mohou v této struktuře volně pohybovat jako tzv. **elektronový plyn** nesoucí záporný náboj. Vložíme-li na kovový materiál vnější stejnoměrné nebo střídavé elektrické pole, je chaotický pohyb elektronů usměrněn a kovem teče elektrický proud. Tuto zjednodušenou představu lze zpřesnit bližším pohledem na chování jednotlivých orbitalů v pásu. V kapitole 2.1.2 jsme uvedli, že stojaté vlnění popisující například orbitály p , může být považováno za superpozici

postupných vlnění, pohybujících se v opačných směrech. V případě, že není vloženo vnější elektrické pole, jsou oba směry pohybu energeticky rovnocenné, a proto i nad Fermiho hladinou rovnoměrně obsazeny elektrony. Po připojení vnějšího pole má pohyb elektronů v jednom směru energii odlišnou a obě skupiny orbitalů již nejsou dále obsazeny stejně. Polovina orbitalů s nižší energií obtížněji obsazuje vyšší vodivostní hladiny. V důsledku toho převažuje část elektronů pohybujících se v jednom směru a dochází k vedení elektrického proudu pevnou látkou.

Na obr. 3.30 je znázorněn i počet energetických hladin na jednotku energie pásu, tzv. **hustota hladin**. V třírozměrném uspořádání atomů jsou hladiny nejhustší v blízkosti středu pásu, směrem k okraji jich ubývá. To je dáno počtem možných lineárních kombinací orbitalů atomů. Nejnížší obsazený a nejvyšší neobsazený orbital (spodní a horní okraj pásu) lze odvodit vždy pouze jedinou lineární kombinací orbitalů, způsobů odvození MO s energií ve středu pásu je však velmi mnoho.

Pokud se valenčně-vodivostní pás skládá ze dvou či více dovolených pásů, jak je tomu na obr. 3.30, má i odpovídající počet maxim hustoty. V určitých případech spojení dvou pásů, z nichž jeden je plně obsazen elektrony a druhý prázdný, mají elektrony umístěné na překrývajících se orbitalech shodnou energii, ale jejich vlnové funkce jsou rozdílné. Pevné látky s touto strukturou pásů nazýváme **polokovy**. Vzhledem k tomu, že mají jen malý počet volných mobilních elektronů, jejich elektrická vodivost je nízká. Důležitým příkladem této skupiny látek je grafit, který má polokovové vlastnosti ve směru rovnoběžném s vrstvami atomů uhlíku. Zde je nutné upozornit, že název polokov se nevztahuje k chemickému charakteru prvků na přechodu mezi kovy a nekovy. Prvky, jejichž chemické vlastnosti tvoří přechod mezi kovy a nekovy jsou označovány jako **metaloidy**.

Vlastnosti kovů

Pásový model umožňuje vysvětlit celou řadu fyzikálních vlastností kovů, mimo již zmíněné elektrické vodivosti i vodivost tepelnou, některé mechanické vlastnosti, kovový lesk a interakci s elektromagnetickým zářením.

Jak již bylo uvedeno, za vedení elektrického proudu v kovech odpovídají volné elektrony. Elektrický náboj, prošlý za jednotku času jednotkovou plochou vodiče, je úměrný rozdílu potenciálu vnějšího vloženého pole a měrné vodivosti kovu. Měrná vodivost kovů leží v rozmezí od 1 do $10^7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a je ovlivňována **koncentrací nositelů proudu** a tím, jak snadno procházejí látkou, čili jejich **pohyblivostí**. Koncentrace nositelů proudu je dána počtem elektronů ve valenčně-vodivostním pásu a není závislá na teplotě. Na teplotě však výrazně závisí pohyblivost elektronů. Skutečnost, že se zvyšováním teploty klesá měrná vodivost kovů, je v rozporu s Fermiho-Diracovým rozdělením elektronů ve valenčně-vodivostním pásu, podle něhož při zvyšování teploty stoupá i počet mobilních elektronů. Přenos elektronů pevnou látkou je však závislý i na uspořádání a chování atomů. Silné vibrace atomů představují určité „nečistoty“, které narušují pravidelné uspořádání orbitalů a tím omezují pohyb elektronů tak, že vodivost látek je menší než při teplotě absolutní nuly. Lze říci, že postupné vlnění představující elektron je vibracemi atomů rozptylováno. Tak lze na základě pásové

teorie objasnit, proč u všech kovů a kovových látek elektrická vodivost se stoupající teplotou klesá a naopak jejich měrný odpor roste.

Vlastnosti mobilních elektronů ve valenčně-vodivostním pásu umožňují vysvětlit i velkou tepelnou vodivost kovových materiálů. V místě zvýšené teploty elektrony přebírají při srážkách s vibrujícími atomy jejich kinetickou energii a přenášejí ji na jiné atomy ve směru teplotního gradientu. Tím umožňují velmi rychlé šíření tepelné energie po struktuře krystalu.

Kovy a jejich slitiny pohlcují v širokém rozsahu vlnových délek elektromagnetické záření. Energie jejich valenčních elektronů zahrnují široké energetické pásmo a pro jejich excitaci fotonem prakticky libovolné energie existuje v krystalu vždy vhodná neobsazená hladina. Fotony tak snadno excitují elektrony do vyšších hladin valenčně-vodivostního pásu, v případě malého energetického rozdílu do vyšších volných vodivostních pásmů nebo je dokonce vyrážejí z kovu (tzv. vnější fotoelektrický jev).

Charakter vazby v kovech se projevuje i v některých mechanických vlastnostech. Při mechanické deformaci kovových materiálů se mohou mobilní elektrony snadno přizpůsobit změnám struktury a tím nedochází k zásadní změně v pevnosti vazby mezi atomy. Typickou vlastností těchto látek je proto **kujnost a tažnost**.

Obdobně jako u jiných látek teplota tání a varu a mechanická pevnost kovů roste s pevností vazby mezi atomy. Ve velmi hrubých rysech platí, že pevnost vazby v kovech roste s počtem elektronů ve vodivostně-valenčním pásu. Tento počet lze velmi zhruba odhadnout z nejvyššího oxidačního čísla kovu ve sloučeninách. Například nejvyšší teploty varu a tání nacházíme ve 4. periodě u titanu, vanadu a chromu, v 5. periodě u molybdenu, ruthenia a rhodia a v 6. periodě u wolframu a rhenia.

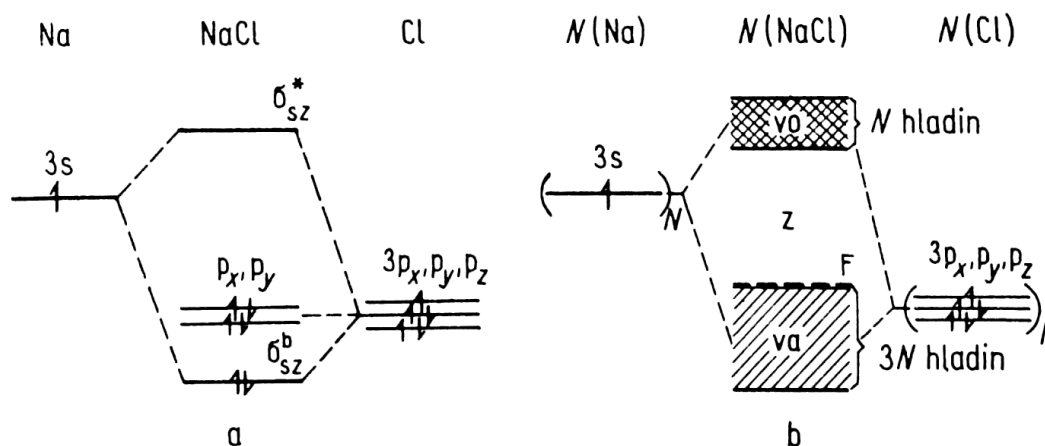
3. 5. 3. *Izolanty*

Mezi izolanty řadíme látky, jejichž měrná elektrická vodivost se za normální teploty pohybuje v rozmezí 10^{-10} až $10^{-20} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Tuto skupinu tvoří sloučeniny s vazbou kovalentní, polárně kovalentní a iontovou.

Iontové izolanty

Na základě stejných úvah jako v případě molekuly HF (kap. 3.2.4) lze odvodit diagram MO dvojice atomů Na a Cl, které jsou v důsledku velkého rozdílu elektronegativity vázány iontovou vazbou (obr. 3.31a). V případě, že se dvojice atomů Na a Cl stane součástí prostorově uspořádané struktury chloridu sodného, každý atom chloru je obklopen šesti atomy sodíku. Obdobně je každý atom sodíku obklopen šesti atomy chloru. Všechny orbitály $3p$ chloru se pak dostávají do styku s $3s$ orbitály atomu sodíku. Tím dojde k vyrovnání energetické úrovně orbitalů $\sigma_{s,z}^b$ i $3p_x$ a $3p_y$, vazba nabude delokalizovaného charakteru a energetické hladiny splynou v energetický pás. Vytvoří-li

krystal chloridu sodného N atomů chloru a N atomů sodíku, vznikne celkem $4N$ hladin, z nichž $3N$ hladin vytvoří valenční pás (každá dvojice atomů chlor – sodík přispěje třemi hladinami). Zbývajících N hladin charakteru protivazebného orbitalu $\sigma_{s,z}^*$, vytvoří vodivostní pás (obr. 3.31b). Důležité je nyní obsazení jednotlivých pásů elektrony. Nebudeme-li uvažovat energeticky nízko položený pás elektronů chloru $3s^2$, každý atom chloru přispívá pěti elektrony ($3p^5$). Každý atom sodíku vnese do systému jediný elektron ($3s^1$). Celkový počet elektronů vnesený do krystalu dvojicí N atomů chloru a sodíku je $6N$. To je přesně tolik, kolik činí maximální kapacita valenčního pásu tvořeného $3N$ hladinami. Přechod elektronů z valenčního do vodivostního pásu je přitom znemožněn velkou šířkou zakázaného pásu (7,7 eV).



Obrázek 3.31. Diagram MO iontové „molekuly“ NaCl (a), pásový diagram krystalu NaCl (b)

Vzhledem k tomu, že prakticky všechny iontové sloučeniny se v pevném stavu vyznačují obdobným obsazením valenčního a velkou šířkou zakázaného pásu, jejich elektrická vodivost je velmi malá. Současně jsou tyto látky špatnými vodiči tepla a jejich interakce s viditelným zářením je většinou zanedbatelná.

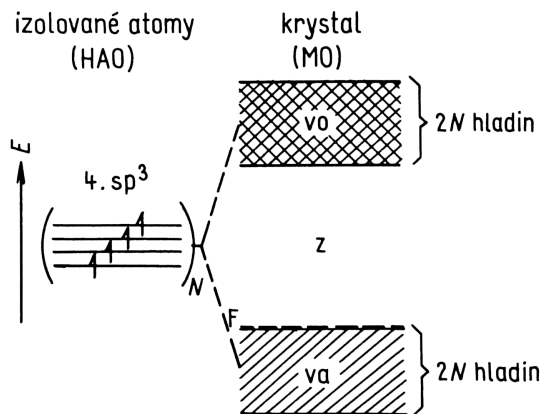
Výjimku tvoří skupina látek nazývaných **pevné elektrolyty** (též rychlé iontové vodiče). Jde o pevné krystalické sloučeniny s podílem iontové vazby, které v určitém teplotním rozmezí transformují elektrický proud výhradně pomocí toku iontů. Jejich měrná vodivost se blíží $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Pro tok iontů je přitom důležité, aby struktura látky obsahovala volná místa uspořádaná do transportních cest. Energetické bariéry mezi místy přeskočení iontů musí být přitom relativně malé (0,1 až 0,3 eV).

Kovalentní izolanty

Pásový model lze použít i při popisu vazebných poměrů krystalů, které jsou vystavěny z izolovaných molekul nebo sítí kovalentních vazeb σ . Příkladem může být krystal diamantu, jehož diagram MO je uveden na obr. 3.32. V krystalu je každý atom uhlíku obklopen vždy čtyřmi dalšími atomy téhož prvku, které vytvářejí tetraedr (hybridizace SP^3). Sdružením N atomů uhlíku v krystalu

diamantu vznikne $4N$ hladin, z toho $2N$ s vazebným a $2N$ s protivazebným charakterem. Pro zaplnění hladin je k dispozici $4N$ elektronů, které zcela zaplní nižší energetický pás tvořený vazebnými orbitaly. Pás získá čistě valenční charakter. Neobsazený pás vytvořený protivazebnými orbitaly má charakter vodivostní, je však oddělen poměrně širokým zakázaným pásem ($5,4$ eV) a krystal diamantu má proto vlastnosti izolantu.

Příklady chloridu sodného a diamantu umožňují pochopit zásadní rozdíl mezi vazebnými poměry v kovech a iontových (kovalentních) sloučeninách z hlediska pásového modelu vazby. V kovech vytvářejí valenční orbitaly atomů široké valenčně-vodivostní pásy v důsledku široce delokalizovaného překryvu. V iontových (kovalentních) krystalech nalézáme díky menší delokalizaci poměrně úzké pásy, které odděluje široká oblast zakázaných energií.



Obrázek 3.32. Vznik valenčního a vodivostního pásu při sdružení N atomů uhlíku do krystalu diamantu

3. 5. 4. Polovodiče

Od kovů se polovodiče liší především tím, že při zvyšování teploty roste jejich měrná elektrická vodivost a při normálních podmínkách se pohybuje v rozmezí 10^{-10} až 10^4 S · cm⁻¹. Rozdíl mezi polovodiči a izolanty je dán především šířkou zakázaného pásu, která je u typických polovodičů výrazně menší, jak ukazuje tab. 3.9.

Tabulka 3.9. Šířka zakázaného pásu ΔE některých izolantů a polovodičů (hodnoty uvedeny v eV) při pokojové teplotě

látka	ΔE	látka	ΔE
chlorid sodný	7,7	křemík	1,12
uhlík (diamant)	5,47	germanium	0,66
karbid křemíku	3,0	arsenid india	0,36
arsenid gallia	1,42	antimonid india	0,18

Polovodiče jsou převážně prvky nebo sloučeniny s výrazným podílem kovalentní vazby. Určitý malý příspěvek kovové vazby v těchto látkách se projevuje nevýrazným zvýšením delokalizace vazeb a tím i zúžením zakázaného pásu. Vlastnosti polovodičů proto nejčastěji nacházíme u prvků stojících na rozhraní mezi kovy a nekovy (Si, Ge, Se, Te a pod.) a jejich sloučenin.

Vlastní (vnitřní) polovodiče

Ve vlastních polovodičích je zakázaný pás tak úzký ($\Delta E < 3 \text{ eV}$), že se tyto látky chovají jako izolanty pouze při teplotách blízkých 0 K. Fermiho-Diracovo rozdělení elektronů připouští, že i při teplotách mírně vyšších než absolutní nula je část elektronů umístěna nad Fermiho hladinou ve vodivostním pásu. Látka tak začíná být vodivou ze dvou důvodů. Ve vodivostním pásu se objevují mobilní elektrony, ale současně valenční pás ztrátou excitovaných elektronů získává charakter pásu valenčně-vodivostního (obr. 3.33). Za nositele proudu lze zde považovat prázdná místa zbylá po elektronech, tzv. **díry**. Přenos náboje prostřednictvím děr však není příliš rychlý. Proud je tedy veden převážně prostřednictvím elektronů vnesených tepelným pohybem do vodivostního pásu. Výrazný růst vodivosti σ s teplotou lze popsat vztahem blízkým Arrheniově rovnici, ve kterém je aktivační energie rovna poloviční energii zakázaného pásu ($E_a \approx 1/2 \Delta E$)

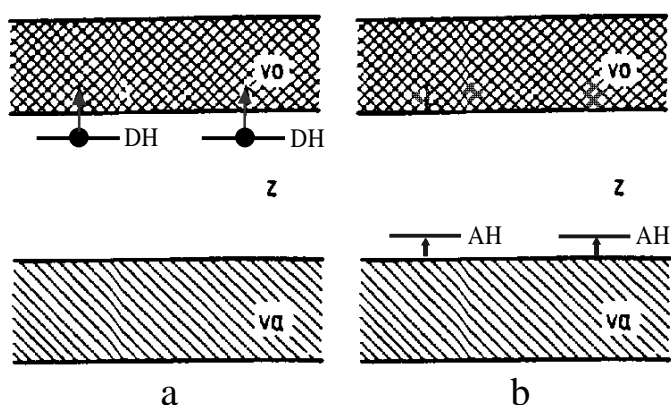
$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E/2kT} \quad (3.25)$$

Uvedený vztah lze využít při určování energie zakázaného pásu z teplotní závislosti elektrické vodivosti.

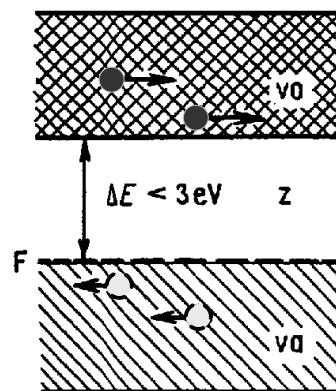
Nevlastní (příměsové) polovodiče

Počet nosičů náboje může být v látkách typu vlastních polovodičů nebo izolantů zvýšen tím, že nahradíme velmi malou část původních prvků atomy s vyšším nebo nižším počtem valenčních elektronů. Koncentrace **dopujících** prvků je velmi nízká (1 atom na 10^9 hostitelských atomů), proto velmi záleží na čistotě dopované látky.

Jako příklad lze uvést krystal křemíku, v němž je malá část hostitelských atomů nahrazena atomy arsenu, které mají o jeden elektron více. Po vytvoření čtyř vazeb s okolními atomy křemíku zůstane na atomu arsenu jeden nadbytečný elektron. To se projeví v pásovém diagramu tak, že se v oblasti zakázaných energií objeví v blízkosti vodivostního pásu lokalizované hladiny obsazené těmito elektrony (obr. 3.34a).



Obrázek 3.34. Křemík jako nevlastní polovodič typu n (a) a typu p (b)



Obrázek 3.36. Uspořádání elektronů v dovolených pásích vlastního polovodiče při teplotě postačující k termické excitaci elektronů

Již poměrně malý tepelný pohyb stačí na převedení elektronů z těchto **donorových hladin** (DH) do pásu vodivostního. Nositeli proudu jsou v polovodičích tohoto typu elektrony a látky jsou **polovodiči typu n** (negativní).

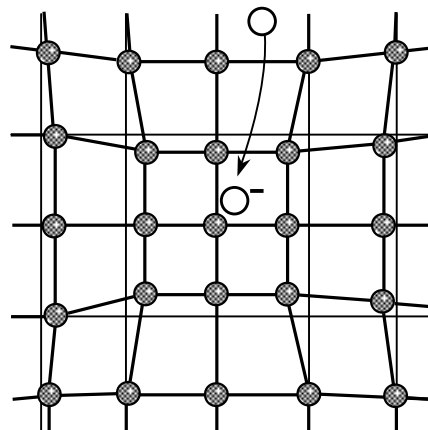
Jiná situace nastane, když je část atomů křemíku nahrazena v krystalu atomy boru s menším počtem valenčních elektronů. Ve čtveřici vazeb boru s atomy křemíku tak bude vždy jeden elektron chybět. Neobsazené MO, vzniklé v místech poruch, mají poněkud vyšší energii než horní okraj valenčního pásu krystalu křemíku (obr. 3.34b). Tyto hladiny se již při nízkých teplotách mohou stát akceptory elektronů a nazývají se proto **hladiny akceptorové**. Vedení elektrického proudu pak umožňují díry vzniklé ve valenčním pásu v důsledku převedení elektronů na akceptorové hladiny. Taková látka je **polovodičem typu p** (pozitivní).

Vyvolat nebo ovlivnit vodivost lze i jinými cestami, například vytvořením vakancí. Například vytvořením malého deficitu atomů kyslíku lze z některých oxidů přechodných kovů (ZnO , Fe_2O_3) vytvořit polovodiče typu n . Polovodiče typu p lze zase získat z obdobných oxidů (Cu_2O , FeO , FeS) tím, že malou část kovů převedeme do vyššího oxidačního čísla.

3. 5. 5. Supravodiče

Supravodiče jsou látky, u kterých dochází při kritické teplotě T_c k náhlému poklesu elektrického odporu prakticky na nulovou hodnotu. V magnetickém poli se navíc projevuje Meissnerův efekt, kdy dochází k odchýlení magnetického pole z oblasti supravodiče. Již od roku 1911 jsou známy **nízkoteplotní supravodiče**, především některé kovy, jejich slitiny, oxidy a halogenidy, které vykazují supravodivost pod teplotou 20 K.

Základní představa nízkoteplotní supravodivosti je založena na existenci dvojic elektronů, tzv. **Cooperových párů**, které jsou udržovány ve vzájemné interakci vlivem jader atomů dané struktury. Umístíme-li jeden elektron ve zvláštní poloze struktury, pohyb jader k jeho zápornému náboji vyvolá lokální deformaci struktury (obrázek 3.35). V místě deformace dochází ke zvýšení hustoty kladného náboje, tím přiblížení dalšího elektronu a vytvoření příznivých podmínek pro jejich zdánlivou vzájemnou přitažlivost. Lokální deformace části struktury však mohou být snadno narušovány tepelným pohybem iontů, proto zdánlivá vzájemná interakce elektronů nastává pouze při velmi nízkých teplotách.



Obrázek 3.35. Vznik Cooperova páru elektronů v supravodivých látkách

Při průchodu pevnou látkou podléhají Cooperovy páry elektronů podstatně méně rozptylu při srážkách s jádry atomů než samotný elektron. Odchýlené elektrony jsou vlivem zdánlivé interakce

rychle vráceny zpět do směru toku elektronů. Elektronové páry tak mohou zprostředkovat daleko snazší přenos náboje pevnými látkami, což se projeví jejich supravodivostí.

Obdobný mechanismus vodivosti je pravděpodobný u **vysokoteplotních supravodičů**, které byly poprvé popsány v roce 1987. Postupně byly získány supravodivé látky s teplotou T_c nad 100 K (například keramická sloučenina $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$), k jejichž chlazení je možno používat například kapalného dusíku, čímž výrazně stoupá možnost jejich praktického využití.

3. 6. Tvary molekul a symetrie

Tvary molekul mají v anorganické chemii velký význam, především při objasňování mechanismů reakcí. Proto bude v této kapitole věnována pozornost objasnění některých důležitých aspektů geometrického uspořádání molekul neboli jejich **stereochemie**. Představa základních tvarů molekul bude dále rozvinuta přesnější teorií symetrie molekul a bodových grup. Symetrické úvahy budou také využity při charakterizaci molekulových orbitalů a úvahách o fyzikálních vlastnostech molekul.

Tvar molekuly lze jednoduše popsat geometrickým uspořádáním, které atomy molekuly vytvářejí a udáním vazebných délek. **Vazebné úhly** sevřené spojnicemi jader atomů v molekule, uvádíme v případech, že jejich hodnoty nejsou zřejmé z tvaru molekuly. Tak u molekul s tvarem oktaedru je zřejmé, že všechny úhly jsou 90° . Někdy však geometrické útvary určují pouze to, že jsou vazebné úhly shodné (například trigonální pyramida), jejich velikost je však třeba určit.

V případě, že uspořádání molekuly je blízké pravidelnému uspořádání, lze při popisu jejího tvaru využít některý ze známých geometrických útvarů. Při přesném popisu nepravidelných molekul je nutno uvést souřadnice atomů. Zde je dále nutné připomenout, že název tvaru molekuly je určen pouze rozmístěním atomů bez ohledu na umístění volných elektronových párů.

3. 6. 1. *Odvozování tvaru molekul nepřechodných prvků*

K přesnému zjištění tvaru molekul je dnes možné využít celé řady experimentálních technik. Přesto jsou s výhodou využívány i jednoduché teoretické postupy, umožňující snadný kvalitativní popis rozmístění atomů v prostoru molekuly. Jedním z přístupů je již zmíněný popis molekuly lokalizovanými MO za využití hybridizace. Jinou možností je **model geometrie molekul sloučenin nepřechodných prvků**, který je jednoduchým rozšířením Lewisových představ elektronových vzorců. Základní představa je označována zkratkou **VSEPR** (z anglického **V**alence **S**hell **E**lectron **P**air **R**epulsion) a je spojována s N. Sidgwickem, H. Powellem, R. Gillespiem a R. Nyholmem. Lze jí využít pouze u molekul sloučenin nepřechodných prvků s výrazným podílem kovalentní vazby. Uspořádání částic v krystalech iontových sloučenin se řídí jinými zákonitostmi (viz. kap. 4.2.5).

Základní tvary molekul

Model VSEPR je založen na předpokladu, že se elektronové páry v důsledku vzájemného odpuzování uspořádají takovým způsobem, aby byly co nejvíce vzdáleny od sebe. Vzájemné odpuzování je dáno záporným nábojem elektronů i Pauliho principem. O tvaru molekuly pak rozhoduje součet počtu vazebných elektronových párů σ a počtu elektronových párů nevazebných n , které jsou umístěny na středových atomech molekuly. Z pohledu molekulových orbitalů se přitom přihlíží pouze na elektrony orbitalů σ^b , jež nejsou kompenzovány obsazením příslušných protivazebných orbitalů σ^* .


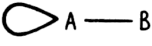
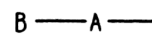
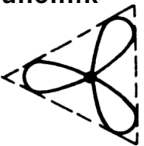
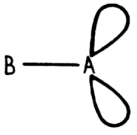
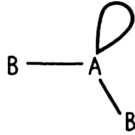


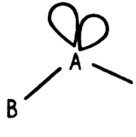
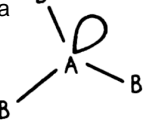
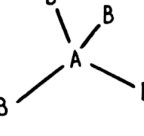
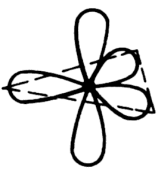

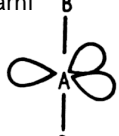
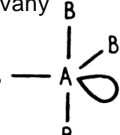
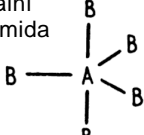
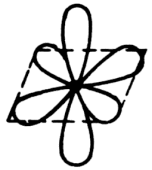
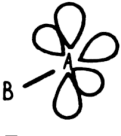
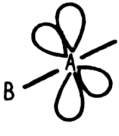
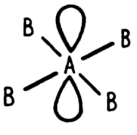
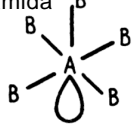
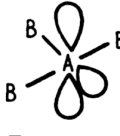
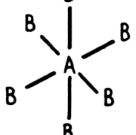
Při odvozování tvaru molekuly platí tedy jednoduché pravidlo, podle kterého elektronové páry σ a n středového atomu se v prostoru rozmísťují tak, aby byly co nejdále od sebe a tím měly minimální energii. Přítomnost elektronových párů π je přitom pro určení základního tvaru bezvýznamná. Jednoduchou úvahou lze zjistit, že dvojice elektronových párů je z energetického hlediska nejvýhodněji rozmístěna do protilehlého směru na jedné ose. Pro tři elektronové páry je nejstabilnější uspořádání, když směřují do vrcholu rovnostranného trojúhelníku. Čtyři elektronové páry v nejvýhodnějším uspořádání směřují do vrcholu tetraedru (čtyřstěnu) a pět elektronových párů do vrcholu trigonální bipyramidy. Šest elektronových párů vytváří oktaedr (osmistěn). Těchto pět základních tvarů je zobrazeno a popsáno v tabulce 3.10. Druhá část této tabulky ukazuje skutečné tvary molekul, jež vznikají při postupném nahrazování jednotlivých elektronových párů středového atomu vazbou k atomu B. Postupně tak přecházíme k molekulám bez nevazebných elektronových párů. Tabulka také obsahuje geometrické tvary molekul dané jádry atomů bez přihlídnutí k nevazebným elektronovým párům.

Z tabulky lze také odvodit, že některá uspořádání nejsou možná vzhledem ke zvýšené energii (například umístění volných elektronových párů v axiálních polohách trigonální bipyramidy). Tabulka také nezahrnuje uspořádání odpovídající sedmi elektronovým párům. Pro tento počet elektronových párů je možno odvodit více geometrických tvarů, které se ale energií liší minimálně. Méně výrazně se zde projevuje stereochemický vliv volných elektronových párů, především u těžších atomů prvků p bloku. Proto mají například ionty $[\text{SeBr}_6]^{2-}$ a $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ oktaedrické uspořádání, přestože jsou na středových atomech umístěny mimo šesti valenčních elektronových dvojic i nevazebné elektronové páry, které jsou v těchto případech **stereochemicky inertní**.

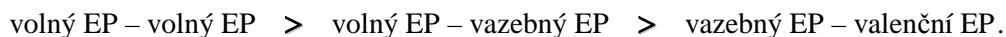
Deformace základních tvarů molekul

Zatímco počet elektronových párů na středovém atomu určuje tvary molekul, rozdíly v síle odpuzování volných a vazebných elektronových párů způsobují určité deformace základních geometrických uspořádání. Změny základních tvarů vyvolává dále přítomnost π vazeb v molekule a rozdíly v elektronegativitě vázaných atomů.

Tabulka 3.10. Tvary molekul odvozené z modelu VSEPR

Prostorová orientace elektronových párů	Název tvaru	Znázornění tvaru molekuly		Počet elektronových párů σ
	Symbol molekuly			Počet elektronových párů n
lineární  2 EP	lineární 1  ABE	1 1	lineární 2  AB ₂	2 0
	rovnostranný trojúhelník  3 EP	lineární 1  ABE ₂	2 2	lomený 2  AB ₂ E
tetraedr  4 EP	lineární 1  ABE ₃	1 3	lomený 2  AB ₂ E ₂	2 2
	trigonální pyramida  AB ₃ E	3 1	tetraedr 4  AB ₄	4 0
trigonální bipyramida  5 EP	lineární 1  ABE ₄	1 4	lineární 2  AB ₂ E ₃	3 3
	deformovaný tetraedr  AB ₄ E	4 1	trigonální bipyramida 5  AB ₅	5 0
oktaedr  6 EP	lineární 1  ABE ₅	1 5	lineární 2  AB ₂ E ₄	3 3
	čtverec 4  AB ₄ E ₂	4 2	tetragonální pyramida 5  AB ₅ E	6 1
			tvář T 3  AB ₃ E ₃	3 0
			oktaedr 6  AB ₆	6 0

Síla odpuzování a tím i velikost deformace vlivem rozdílů mezi volnými a valenčními elektronovými páry klesá v řadě (EP = elektronový pár):



Zesílený účinek volných elektronových párů na deformaci tvarů molekul je vysvětlován tím, že jsou v průměru umístěny blíže k jádru než valenční elektrony a tím je jejich elektrostatické působení silnější. Skutečné důvody tohoto jevu jsou však složitější a dosud ne zcela jasné.

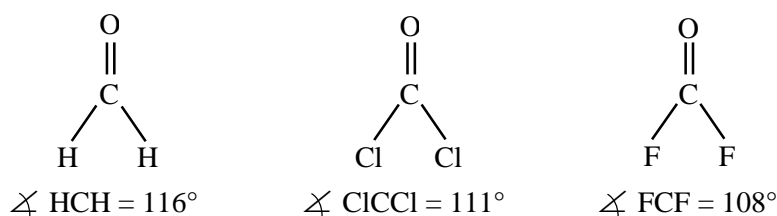
Vzájemným působením vazebných a volných elektronových párů lze vysvětlit i rozdílné obsazování vrcholů v trigonálně bipyramidálním uspořádání. Jak již bylo na základě sekundární hybridizace uvedeno v kap. 3.3.2, obsazují volné elektronové páry v tomto útvaru přednostně equatoriální polohy. To je plně ve shodě s tím, že volný elektronový pár je v případě obsazení equatoriální polohy ve výhodnější interakci s dvěma axiálně umístěnými vazebnými páry. V případě umístění na axiální ose se dostává do blízkého kontaktu s trojicí equatoriálních σ vazeb, což je energeticky méně výhodné. Jak již bylo uvedeno dříve, v oktaedrickém uspořádání naopak volné elektronové páry přednostně obsazují axiální polohy.

Změny vazebných úhlů obdobně pozorujeme i u molekul s násobnými vazbami, protože dvojice ($\sigma + \pi$) a trojice ($\sigma + \pi_1 + \pi_2$) odpuzují vazebný elektronový pár více než samotný pár σ . Jako příklad lze zvolit molekulu ethenu C_2H_4 . Za předpokladu, že by z centrálního atomu uhlíku vycházely tři jednoduché σ vazby, vazebné úhly by odpovídaly 120° . Jednoduchá vazba mezi atomy uhlíku je však zesílena přítomností vazby π , která způsobuje silnější odpuzování zbyvajících jednoduchých vazeb a tím i zmenšení vazebného úhlu HCH na $117,6^\circ$.

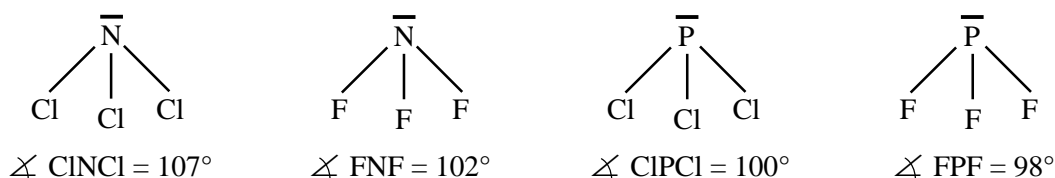
Vliv rozdílů elektronegativit atomů na tvar molekuly lze ukázat na obecném případě molekuly typu AB_2C . V pomyslném případě, kdy by atomy B i C měly stejnou elektronegativitu, všechny vazebné úhly molekuly budou 120° . Větší elektronegativita atomu C způsobí přetažení elektronové hustoty do blízkosti tohoto atomu a současně snížení elektronové hustoty na spojnici atomů A a C. Tím se zmenší odpuzování vazeb A–C a A–B a úhel BAC se rozevře na hodnotu vyšší než 120° .

Ve většině molekul jsou vazebné úhly výsledkem vyrovnávání výše uvedených vlivů volných a vazebných elektronových párů, násobných vazeb a rozdílů v elektronegativitách. Navíc výsledný tvar molekuly ovlivňuje celá řada dalších faktorů, které nelze shrnout do jednoduchých a jednoznačných zákonitostí. V dalším textu je proto u řady molekul připojen pokus o vysvětlení jejich prostorového uspořádání, které je známo z výsledků experimentálních měření.

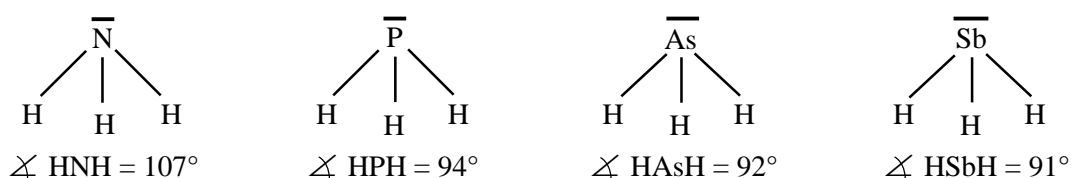
V molekulách $X_2C=O$, kde X = H, Cl a F, je elektrostatické působení dvojnásobné vazby na snížení úhlu XCX vyrovnáváno vzájemným odpuzováním polárních vazeb XC. Toto odpuzování je přitom nejmenší v případě molekuly $F_2C=O$ v důsledku velkého rozdílu elektronegativit fluoru a uhlíku a výrazného snížení elektronové hustoty v blízkosti středového atomu. Tím se u této molekuly nejsilněji projeví dvojnásobná vazba a dojde k největšímu snížení vazebného úhlu XCX :



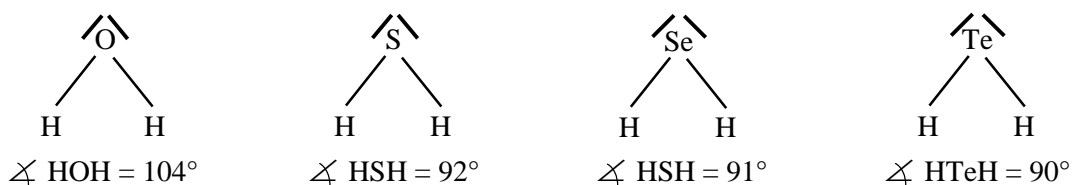
Rozdíl v elektronegativitách atomů a tím i velikost snížení elektronové hustoty na středovém atomu se projevuje i ve změně vazebných úhlů molekul s volným elektronovým párem:



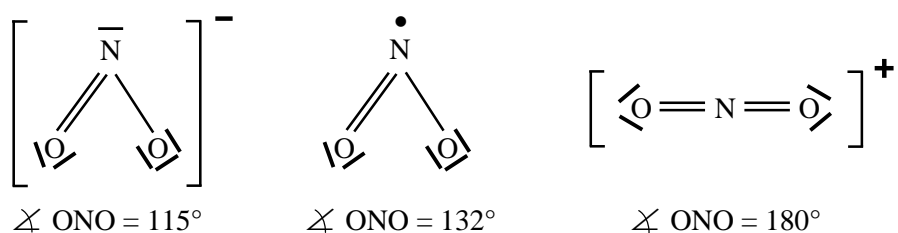
Snížení vazebného úhlu molekul typu AB₃E je ovlivňováno i velikostí středového atomu. S jeho rostoucím poloměrem se zvětšuje vzdálenost vazebných elektronových párů v blízkosti atomu a vazebné úhly v důsledku působení volného elektronového páru klesají:



Vliv velikosti atomů se projevuje i u hydridů prvků 6. hlavní podskupiny, kde klesá vazebný úhel v řadě:



Vazebné úhly ovlivňuje i počet nevazebných elektronů v molekule, jak lze ukázat na částicích



V případě aniontu NO₂⁻ se projeví přítomnost elektronového páru na atomu dusíku, což vede ke snížení velikosti úhlu z předpokládaných 120° na 115°. V neutrálním radikálu NO₂[•] s jedním volným elektronem na atomu dusíku již převládá vliv elektronů zprostředkovávajících vazby a dochází k rozevření úhlu na 132°. Kation NO₂⁺, kde na atomu dusíku nejsou žádné nevazebné elektrony, má vazebný úhel 180°.

3. 6. 2. Symetrie molekul

Uspořádání atomů byla dosud charakterizována základním prostorovým tvarem, který mohl být buď pravidelný, nebo vykazovat určité odchylky. Pro potřeby studia řady fyzikálně-chemických vlastností molekul se však ukázala tato charakteristika nedostatečnou. Přesnější určení symetrických vlastností vychází ze zjišťování, jak se molekula nebo jakýkoliv prostorový útvar chová vzhledem k prostorovým (souřadným) osám a které změny v jejich poloze vzhledem k těmto osám vedou k útvaru odlišnému nebo shodnému s původním uspořádáním. Pro každý geometrický útvar tak lze nalézt charakteristickou soustavu operací symetrie, po jejichž provedení dostáváme útvar shodný s původním. Tak lze molekuly na základě symetrie rozdělit do skupin. Molekuly téže skupiny přitom vykazují obdobné fyzikální a chemické vlastnosti.

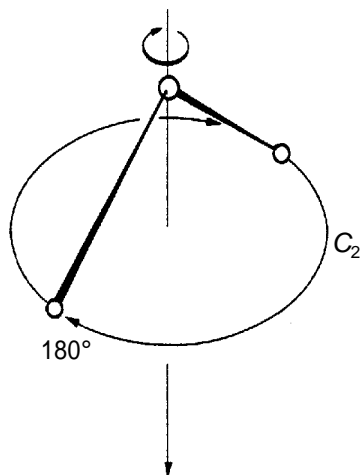
Operace a prvky symetrie

Jestliže nějaký prostorový útvar tvořený souborem bodů může být geometricky transformován tak, že nově vzniklý stav (obraz) jako celek je nerozlišitelný od stavu původního (vzoru), lze říci, že útvar je vzhledem k této transformaci **symetrický**. Geometrickou transformaci, kterou jsme použili, nazýváme **operací symetrie**. Jako příklad lze uvést rotaci molekuly vody o 180° okolo přímky půlící úhel vazeb HOH. Ke každé operaci symetrie je vázán **prvek symetrie** (bod, přímka nebo rovina), vůči kterému je operace symetrie prováděna. Nejdůležitější operace symetrie a jim odpovídající prvky symetrie jsou uvedeny v tab. 3.11. K označování prvků symetrie je v tabulce použito dvojí symboliky. Zatímco Schoenfliesovo značení se používá především ve spektroskopii, Hermannově-Mauguinově notaci se dává přednost při popisu symetrie krystalů.

Tabulka 3.11. Operace bodové symetrie a prvky symetrie

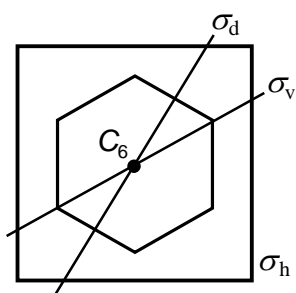
Prvek symetrie	Operace symetrie	Schoenfliesovy symboly	Hermannovy-Mauguinovy symboly
identita	rotace o 360°	E, I	1
n -četná rotační osa	rotace o $2\pi/n$	C_n	n
rovina zrcadlení	zrcadlení	σ	m
střed inverze	inverze	i	$\bar{1}$
n -četná nevlastní osa (rotačně reflexní)	rotace o $2\pi/n$ následovaná zrcadlením v rovině kolmé na rotační osu	S_n	\tilde{n}
n -četná nevlastní osa (rotačně inverzní)	rotace o $2\pi/n$ následovaná inverzí	C_{ni}	\bar{n}

Všechny operace symetrie uvedené v tab. 3.11 mají jednu důležitou vlastnost. Při jejich aplikaci zůstává nejméně jeden bod prostoru nezměněn, t.j. zobrazuje se sám na sebe. V případě uvedené



Obr. 3.36. Rotace molekuly kolem osy C_2

Obecně platí, že n -četná rotace je operací symetrie, jestliže se molekula jeví jako nezměněná po rotaci o $360^\circ/n$. Prvkem symetrie je pak přímka, **n -četná rotační osa, C_n** , okolo které je rotace prováděna. Osa s největší četností je nazývána hlavní rotační osou a orientujeme jí většinou tak, že je totožná s vertikální osou souřadného systému. Molekula NH_3 tvaru trigonální pyramidy má proto vertikální trojčetnou rotační osu C_3 , se kterou jsou ale spojeny dvě operace, rotace o 120° a také o úhel dvojnásobný (240°), které označujeme C_3 a C_3^2 . Zvláštním případem je operace symetrie C_∞ , který představuje rotaci o libovolný úhel $2\pi/n$ ($n \rightarrow \infty$), přičemž obraz a vzor zůstávají nerozlišitelné. Operace symetrie podle osy C_1 je rotace o úhel $2\pi/1$. Jejím výsledkem je návrat všech bodů útvaru (atomů molekuly) na původní místo.

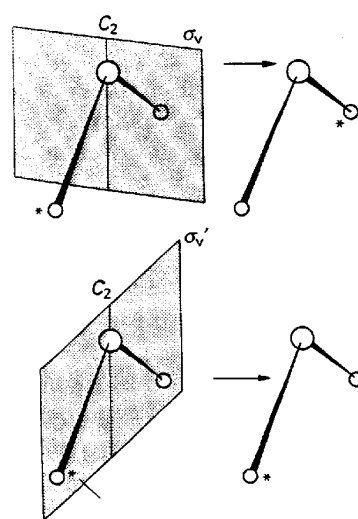


Obrázek 3.38. Roviny symetrie σ_d , σ_v a σ_h benzenového jádra

rotace molekuly vody neopouští své místo body ležící na přímce rotace. Jedná se tedy o operace **bodové symetrie**, které jsou charakteristické pro jednoduché molekuly, ionty a tvary ideálně vyvinutých krystalů.

K popisu symetrie vnitřní struktury krystalu se musí navíc použít i dalších, prostorových operací symetrie, o nichž se zmíníme v kapitole 4.14.

Operace symetrie, které je možné využít k charakterizaci libovolného geometrického útvaru, si nyní ukážeme na několika případech jednoduchých molekul. Otočení molekuly vody o 180° kolem přímky pólící úhel HOH představuje symetrickou operaci **rotace**, které přísluší dvojčetná rotační osa C_2 (obr. 3.36).

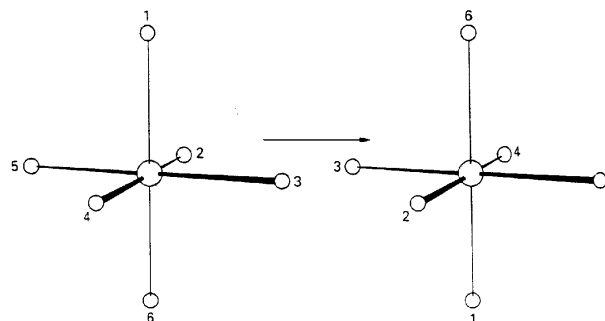


Obrázek 3.37. Zrcadlení molekuly vody v rovinách symetrie σ_v a σ_h

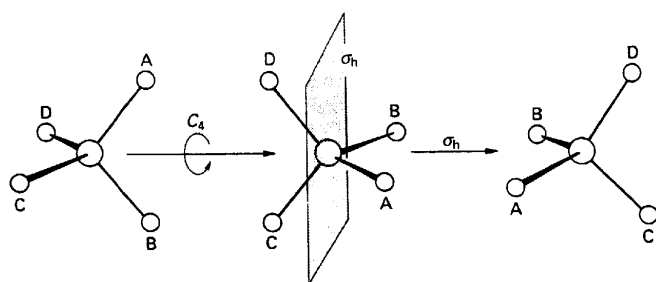
Zrcadlení molekuly vody v jedné ze dvou rovin na obr. 3.37 odpovídá prvek symetrie **rovina zrcadlení, σ** . Molekula H_2O má roviny zrcadlení, které jsou rovnoběžné s vertikální rotační osou molekuly a proto je označujeme σ_v . Molekula C_6H_6 má horizontální rovinu zrcadlení, která leží v rovině molekuly a je kolmá na hlavní (šestičetnou) rotační osu molekuly a proto je označována σ_h . Pro molekulu lze najít i další dvě skupiny rovin, které hlavní osou procházejí (obr. 3.38). První trojice rovin označovaných σ_v prochází atomy uhlíku, další tři diagonální roviny pak půlí úhly, které svírají roviny σ_v .

Další významnou operací je **inverze**, t.j. promítnutí molekuly přes střed symetrie. Každému atomu ležícímu na přímce procházející středem symetrie molekuly pak musí odpovídat ekvivalentní atom na protilehlé straně, který je od středu stejně vzdálen (obr. 3.39). V některých molekulách je

střed inverze, i , totožný s některým atomem (uhlík v případě CO_2 a síra v molekule SF_6), u jiných molekul leží mezi jádry atomů (například v molekule N_2). Některé molekuly, například tetraedrického uspořádání, střed inverze postrádají. Inverze je operace blízká operaci C_2 . V některých případech však vede provedení těchto operací k rozdílným výsledkům.



Obrázek 3.39. Inverze molekuly SF_6 přes střed symetrie



Obrázek 3.40. Čtyřčetná rotačně-reflexní osa v molekule CH_4

Jako ilustraci lze vzít čtyřčetnou rotačně reflexní osu S_4 molekuly CH_4 (obr. 3.40). V tomto případě se operace skládá z rotace o 90° kolem osy půlící úhly HCH a zrcadlení v rovině kolmé na rotační osu. Přitom samotné prvky symetrie C_4 a σ_h na molekule CH_4 aplikovat nelze.

Snadno lze odvodit, že aplikace osy S_1 je vlastně totožná s jednoduchým zrcadlením v rovině a proto se dává přednost označení σ_h . Obdobně je osa S_2 shodná s inverzí a bývá označována i .

Operace rotačně reflexních os jsou ekvivalentní operacím rotačně inverzních os (otáčení kolem osy kombinované s inverzí), i když si většinou neodpovídají v četnosti. Je proto rovnocenné, zda zvolíme osy rotačně reflexní nebo rotačně inverzní.




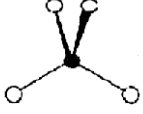


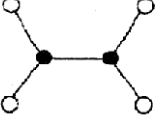
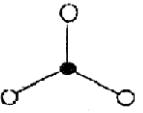
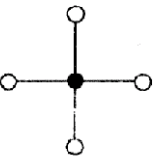

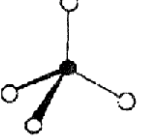
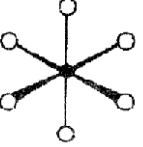
Při vyjadřování symetrie útvarů se za symetrickou operaci považuje i **identita, E (I)**, což je prosté ponechání výchozího stavu. Každý bod se při této operaci stává svým obrazem.

Bodové grupy molekul

Symetrie prostorových útvarů tvořených souborem jader atomů určuje bodovou symetrii molekuly. Při operacích symetrie jsou přitom zaměnitelné pouze jádra atomů téhož prvku. Současně se považují délky vazeb mezi atomy a vazebné úhly za neměnné.

Všechny molekuly a ionty mají jeden nebo více prvků symetrie. Kdybychom analyzovali symetrii většího počtu reálných molekul, zjistili bychom, že kombinace nalezených prvků u jednotlivých útvarů není náhodná. Určité soubory prvků bodové symetrie se chovají jako tzv. **grupy**, pro které je charakteristické, že kombinace jejich dvou prvků (operací symetrie) je také prvkem grupy.

Tabulka 3.12. Přehled význačných bodových grup (v tabulce jsou uvedeny jen některé prvky symetrie)

BG	Prvky symetrie	Tvar	Příklady
C_1	E		SiBrClFI
C_2	E, C_2		H ₂ O ₂
C_s	E, σ		NHF ₂
C_{2v}	$E, C_2, \sigma_v, \sigma_v$		SO ₂ Cl ₂ , H ₂ O
C_{3v}	$E, C_3, 3 \sigma_v$		NH ₃ , PCl ₃ , POCl ₃
$C_{\infty v}$	$E, C_{\infty}, \dots \infty \sigma_v$		CO, HCl, OCS
D_{2h}	$E, C_2, (x, y, z), \sigma(xy, yz, zx), i$		N ₂ O ₄ , B ₂ H ₆
D_{3h}	$E, C_3, 3 C_2, 3 \sigma_v, 3 \sigma_h, S_3$		BF ₃ , PCl ₅
D_{4h}	$E, C_4, C_2, 2 C_2', 2 C_2'', i, S_4, \sigma_h, 2 \sigma_v, 2 \sigma_d$		XeF ₅ , <i>trans</i> -MA ₄ B ₂
$D_{\infty h}$	$E, C_{\infty}, \dots \infty \sigma_v, i, S_{\infty}, \dots \infty C_2$		H ₂ , CO ₂ , C ₂ ≡H ₂
T_d	$E, 3 C_2, 4 C_3, 6 \sigma_d, 4 S_4$		CH ₄ , SiCl ₄
O_h	$E, 6 C_2, 4 C_3, 3 C_4, 4 S_6, 3 S_4, i, 3 \sigma_h, 3 \sigma_v$		SF ₆

K popisu symetrie molekul pak lze využít **bodových grup symetrie**. Při jejich určování se v praxi často využívá analogie v symetrii molekuly s jinými útvary, jejichž bodová grupa je známa. Přesné určení symetrie molekuly znamená vyhledat všechny její prvky symetrie a porovnat je s těmi, které jsou charakteristické pro jednotlivé bodové grupy. Lze přitom využít náčrtku nebo prostorového modelu.

Má-li molekula například pouze prvek identity (například tetraedricky uspořádané molekuly CHBrClF), je nutné vyhledat bodovou grupu charakteristickou pouze jedním prvkem. Vzhledem k tomu, že jeden prvek symetrie E má bodová grupa C_1 , molekula CHBrClF patří k této bodové grupě. K trochu bohatší bodové grupě patří molekula CH_2BrCl , která má jako všechny molekuly prvek E a navíc rovinu symetrie. Tato molekula proto patří ke grupě s prvky E a σ , která je označována C_s . Tak lze postupovat dále při přiřazování složitějších molekul. Nejdůležitější bodové grupy jsou uvedeny v tab. 3.12. Přesto, že výčet prvků symetrie v této tabulce není úplný, je dostatečný pro přiřazení libovolné molekuly. Z tabulky je zřejmé, že v některých případech (C_2) dochází ke shodě v označení pro symetrii a bodovou grupu. Význam shodných symbolů je však nutné v těchto případech vždy rozlišovat.

Někdy je výhodné, když jsme schopni určit bodovou grupu molekuly okamžitě. Lineární molekuly se středem symetrie (H_2 , CO_2 , $\text{HC}\equiv\text{CH}$) patří do bodové grupy $D_{\infty h}$. V případě, že lineární molekuly střed symetrie postrádají (HCl , OCS , NNO) přísluší k bodové grupě $C_{\infty v}$. Molekuly s tetraedrickým a oktaedrickým uspořádáním mají více než jednu hlavní osu symetrie s nejvyšší četností. Například tetraedrická molekula CH_4 má čtyři nerovnoběžné osy C_3 , které procházejí spojnicí atomů CH . Vnější tvar tetraedru je charakteristický čtyřmi a oktaedru osmi rovnostrannými trojúhelníky. Blízký geometrický útvar ikosaedr (bodová grupa I_h), který je důležitý pro sloučeniny boru a molekulu fullerenu (C_{60}), má na povrchu 20 ploch tvaru rovnostranného trojúhelníku.

Rozdělení molekul podle příslušnosti k bodovým grupám je velmi nerovnoměrné. Nejběžnější jsou nízkosymetrické bodové grupy C_1 a C_s , grupy polárních molekul C_{2v} a C_{3v} a grupy T_d a O_h s vysokou symetrií. Velký počet lineárních molekul náleží grupám $C_{\infty v}$ a $D_{\infty v}$, trigonálně planárních (trojúhelníkové uspořádání) a trigonálně bipyramidálních molekul grupě D_{3h} a čtvercově planárních (čtvercové uspořádání) molekul grupě D_{4h} .

Závěrem je možné říci, že třídění molekul na základě bodových grup je daleko přesnější než běžně používané označení tvarů molekul. Molekula může být volně nazvána oktaedrickou i v případě, že na středový atom je vázáno šest různých skupin. K oktaedrické bodové grupě O_h lze však přiřadit pouze ty molekuly, ve kterých váže středový atom šest identických skupin.

Symetrie orbitalů

Molekulové orbitály dvouatomových a lineárních polyatomických molekul, které přísluší k bodové grupě $D_{\infty h}$ jsou označovány σ , π a ρ . Tyto symboly popisují symetrii orbitalů vzhledem k rotaci kolem hlavní osy symetrie molekuly, případně vzhledem k ose vazby. Orbitály σ nemění znaménko amplitudy vlnové funkce při otočení o libovolný úhel, orbitály π změň znaménko po otočení o 180° . Označování orbitalů podle jejich chování při rotaci můžeme rozšířit a zobecnit i na nelineární polyatomické molekuly, kde musíme uvažovat i další operace symetrie a zavést tím i nové symboly.

Označení σ a π můžeme vztáhnout i na orbitály atomové. Například orbital p_z má symetrii σ , protože jeho překryvem vznikají MO téže symetrie. Proto můžeme v polyatomických molekulách přiřadit příslušné symetrické označení i kombinaci jednotlivých atomových orbitalů symetricky podob-

ných atomů (například lze určitou symetrií označit kombinaci tří 1s orbitalů tří atomů vodíku v NH_3). To, že jsme schopni třídit jednotlivé orbitály podle symetrie je velmi důležité. Ke vzniku MO mohou totiž přispívat pouze orbitály atomů nebo kombinace orbitalů prostorově podobně uspořádaných atomů (tzv. symetricky adaptované lineární kombinace) za předpokladu, že mají stejnou symetrii.

K označování symetrie orbitalů, které odráží jejich chování při aplikaci všech operací symetrie dané grupy jsou využívány **tabulky charakterů grup**. Data (číselné údaje) pro tyto tabulky jsou získávána za využití postupů teorie grup. Význam tabulky charakterů lze ukázat na příkladu bodové grupy C_{3v} (tab. 3.13).

Tabulka 3.13. Tabulka charakterů bodové grupy C_{3v}

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z, x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	$(x, y), (x^2-y^2, xy), (xz, yz)$

Hlavy sloupců v tabulce označují operace symetrie grupy. V případě, že jde o několik operací stejného druhu (v bodové grupě C_{3v} dvě trojčetné rotační osy), jsou zahrnuty do jednoho sloupce ($2C_3$). Jednotlivé řádky představují tzv. **reprezentace**, t.j. **základní symetrické typy** (obdoba σ, π), které se vyskytují v kterékoliv molekule dané bodové grupy. Symetrické typy jsou označovány velkými latinskými písmeny (A, B, E apod.) na rozdíl od označení orbitalů stejné symetrie, u kterých používáme písmena malá (a, b, e). Symboly symetrických typů a orbitalů jsou doplněny dalšími indexy, které charakterizují jejich chování vůči významným prvkům symetrie (viz tab. 3.14).

Tabulka 3.14. Označování symetrických typů

Symbol	Charakteristika	Charakter χ
velké písmeno	A symetrický B antisymetrický	$\chi(C_n) = +1$ $\chi(C_n) = -1$
horní index	' symetrický " antisymetrický	$\chi(\sigma_h) = +1$ $\chi(\sigma_h) = -1$
1. dolní index	1 symetrický 2 antisymetrický	$\chi(\sigma_v) = +1$ $\chi(\sigma_v) = -1$
2. dolní index	g symetrický u antisymetrický	$\chi(i) = +1$ $\chi(i) = -1$

Ke každému symetrickému typu jsou v pravé části tabulky přiřazeny příslušné atomové orbitály, které jsou vyznačeny kombinací písmen charakterizujících jejich úhlové vlastnosti. Pak orbital d_{xy} je označen xy , orbital s trochu neobvykle x^2+y^2 . Závorky znamenají, že dvojice uvedených orbitalů musí být uvažována společně jako pár. Číselné údaje (tzv. **charaktery**, χ) ve středu tabulky nám pak udávají, jak se orbitály, skupiny orbitalů, příp. jakékoliv geometrické útvary daného typu symetrie chovají při provádění jednotlivých operací symetrie. Číselné hodnoty +1, -1 nebo 0 přitom znamenají:

charakter χ	význam
+1	orbital se nemění
-1	orbital mění znaménko
0	orbital podléhá složitějším změnám

Údaje ve sloupci identity E určují degeneraci orbitalů. V molekule se symetrií C_{3v} jsou orbitály se symetrií a_1 a a_2 nedegenerované, protože mají charakter $\chi = 1$. Dvakrát degenerovaný pár orbitalů označený e má charakter $\chi = 2$. Orbitály s vyšší degenerací, například třikrát degenerované orbitály, které označujeme t , v molekule o symetrii C_{3v} nejsou přítomny.

Číselné údaje v řadách příslušejících degenerovaným orbitalům (označeny e nebo t) jsou součtem charakterů, které popisují chování jednotlivých orbitalů. Jestliže jeden z dvakrát degenerovaného páru orbitalů zůstává po provedení operace nezměněn a druhý mění znaménko, pak výsledný charakter je $\chi = (+1) + (-1) = 0$. Z toho je zřejmé, proč první sloupec tabulky určuje degeneraci orbitalů. V případě operace symetrie identity je charakter každého orbitalu +1. Proto nedegenerované orbitály mají výsledný charakter 1, degenerované orbitály pak hodnotu charakteru 2 a vyšší.

Konstrukce molekulových orbitalů za využití teorie grup

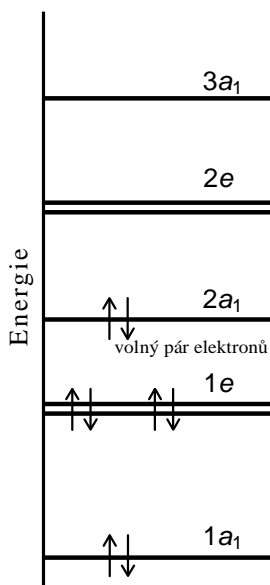
Jak již bylo uvedeno, MO mohou být vytvářeny překryvem AO nebo překryvem symetricky adaptovaných lineárních kombinací atomových orbitalů stejné symetrie. Proto může v lineárních molekulách docházet k překryvu s p_z orbitalu, protože oba mají symetrii σ . Naopak překryv orbitalů s p_x s rozdílnou symetrií je neúčinný. Obdobně lze postupovat v případě nelineární molekuly NH_3 , která náleží do bodové grupy C_{3v} . V této molekule jsou atomy vodíku rozmístěny shodně s atomy molekuly H_3 s trojúhelníkovým uspořádáním. Z jejich orbitalů $1s$ lze vytvořit lineární kombinaci ϕ_1

$$\phi_1 = \phi_{1s}(A) + \phi_{1s}(B) + \phi_{1s}(C), \quad (3.23)$$

jejíž tvar je shodný s MO 1σ na obr. 3.17. Aplikujeme-li na kombinaci ϕ_1 prvky symetrie bodové grupy C_{3v} , zjistíme, že nedochází k žádné změně a všechny charaktery nabývají hodnot 1

E	$2C_3$	$3\sigma_v$
1	1	1

Z tabulky 3.13 lze vyčíst, že ϕ_1 patří k symetrii A_1 a přispívá v molekule NH_3 ke vzniku orbitalu a_1 . Stejnou symetrii mají v dané bodové grupě orbitály dusíku $2s$ a $2p_z$. Lineární kombinací těchto atomových orbitalů a kombinace ϕ_1 lze odvodit tři MO, které označíme podle rostoucí energie $1a_1$, $2a_1$ a $3a_1$.



Obrázek 3.41. Diagram energií molekulových orbitalů molekuly NH_3

Další lineární kombinace tří atomových orbitalů vodíku ϕ_2 a ϕ_3 svými tvary odpovídají MO 2σ a 3σ na obr. 3.17. Porovnáním s tabulkami symetricky adaptovaných orbitalů jim lze přisoudit symetrii E . Mohou proto vytvářet překryvem s $2p_x$ a $2p_y$ orbitály dusíku dvakrát degenerovaný vazebný ($1e$) a protivazebný ($2e$) molekulový orbital.

Analýza symetrie MO však nevypovídá o jejich energii s výjimkou jejich degenerace. Určení energií MO víceatomových nelineárních molekul je záležitostí kvantově mechanických výpočtů nebo experimentálních studií. Z analogie s orbitály dvoujaderných molekul lze v případě NH_3 odvodit, že nejnižší energii bude mít orbital a_1 s vysokým zastoupením nízko ležícího orbitalu atomu dusíku. Jemu odpovídající protivazebný orbital $3a_1$ bude mít energii nejvyšší. Zbývající orbitály molekuly jsou pak umístěny způsobem, který je uveden na obrázku 3.41.

Polární molekuly

V molekule složené ze dvou atomů s rozdílnou elektronegativitou převládá na jednom atomu kladný a na druhém záporný náboj. Vytváří se tak **dipól**, který je charakteristický pro **polární molekuly**. Rozložení náboje v molekule lze vyjádřit pomocí měřitelné vektorové veličiny, tzv. **elektrického dipólového momentu**, d . Je-li vzdálenost dvou stejně velkých bodových nábojů atomů opačného znaménka $+Q$ a $-Q$ rovna l , má molekula dipólový moment d

$$d = Q \cdot l \quad (3.24)$$

Dipólový moment je velmi důležitým fyzikálním parametrem, který odráží strukturu molekuly. Vyjadřuje se v jednotkách $\text{C} \cdot \text{m}$ nebo v násobcích jednotky zvané debye (symbol D). Při znalosti mezijaderné vzdálenosti dvou atomů lze pro každou polární molekulu vypočítat dipólový moment, který odpovídá hypotetické (čistě iontové) vazbě. Poměr naměřeného dipólového momentu a dipólu vypočteného pro iontovou vazbu je roven iontovému charakteru vazby.

V případě polyatomických molekul je dipólový moment dán **vektorovým součtem dipólových momentů** všech vazeb v molekule a odráží nejen polaritu jednotlivých vazeb, ale i jejich prostorové uspořádání. Při provedení libovolné operace symetrie se nesmí změnit směr ani velikost dipólového momentu. Lze proto nalézt některé operace symetrie, které vylučují dipólový moment v molekule nebo zakazují jeho přítomnost v určitých směrech.

Polární molekula především nemůže mít střed symetrie. Inverze předpokládá, že molekula má náboj rovnoměrně rozprostřen ve všech dvojicích bodů, které jsou symetrické přes její střed. V polárních molekulách dále nemůže ležet vektor dipólového momentu ve směru kolmém na jakoukoli rovinu

symetrie nebo rotační osu. Dipól kolmý na rovinu symetrie by vyžadoval stejně velké a opačné náboje na každé straně roviny. V tomto případě ale zrcadlení již nemůže být operací symetrie molekuly. Vztah mezi polaritou molekuly a její symetrií lze shrnout do následujících bodů:

1. molekula nemůže být polární, jestliže má střed symetrie
2. molekula nemůže mít dipólový moment kolmý na libovolnou rovinu nebo osu symetrie.

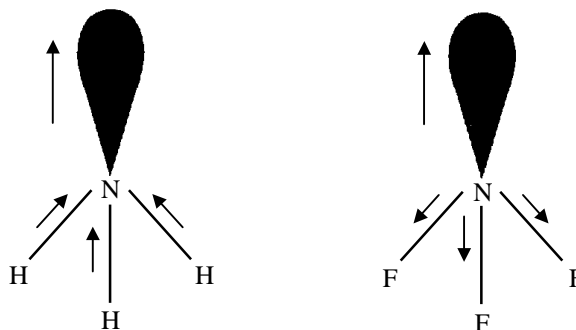
Některé kombinace prvků symetrie a tím i příslušné grupy vylučují přítomnost dipólového momentu ve všech směrech molekuly. Molekuly nemohou být polární, jestliže přísluší k následujícím bodovým grupám:

1. všechny bodové grupy, které obsahují inverzi
2. všechny bodové grupy D (D_n , D_{nh} a D_{nd})
3. kubické grupy (T , O), ikosaedrické grupy (I) a jejich modifikace

Závěry o polaritě molekul odvozené z jejich symetrie potvrzují hodnoty jejich dipólových momentů, uvedené v tabulce 3.15.

Tabulka 3.15. Dipólové momenty d některých molekul (v jednotkách D; $1\text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30}\text{ C}\cdot\text{m}$)

molekula	d	molekula	d
HF	1,82	H ₂	0
HCl	1,08	CO ₂	0
HBr	0,82	CS ₂	0
HI	0,44	CH ₄	0
NH ₃	1,34	LiH	5,88
NF ₃	0,23	KF	8,60
H ₂ O	1,84	KI	10,44



Obrázek 3.42. Příspěvky dipólových momentů vazeb a volného elektronového páru k celkovému dipólovému momentu molekul NH₃ a NF₃

Složitější situace nastává při odhadu velikosti dipólového momentu polárních molekul. Příkladem mohou být pyramidální molekuly NH₃ a NF₃. Přestože molekula NF₃ má oproti NH₃ menší vazebné úhly a větší polaritu vazeb, její celkový dipólový moment je výrazně nižší. To způsobuje relativně velký dipólový moment volného elektronového páru na atomu dusíku, který v případě molekuly NH₃ zvyšuje celkový dipól tří NH vazeb (obr. 3.42). V molekule NF₃ dipólový moment volných elektronů působí proti celkovému dipólu vazeb NF a výrazně ho snižuje.

Vysoký dipólový moment molekul LiH, KF a KI je způsoben výrazně iontovou vazbou v těchto sloučeninách. Hodnotu dipólového momentu, která by odpovídala úplnému přenosu elektronu na jeden atom, tzn. čistě iontové vazbě, však u žádné molekuly očekávat nemůžeme.

Chirální molekuly

Molekuly, které nejsou ztotožnitelné se svými zrcadlovými obrazy (jsou vůči svým zrcadlovým obrazům ve vztahu jako pravá a levá ruka), označujeme jako **chirální**. Chirální molekuly a jejich zrcadlové obrazy jsou nazývány **optickými antipody** (enantiomery), protože se odlišují svým optickým chováním vůči rovině polarizovaného světla (t.j. světla, jehož paprsky kmitají v jedné rovině). Jeden i druhý antipód otáčejí rovinu polarizovaného světla o stejný úhel, každý však v opačném směru.

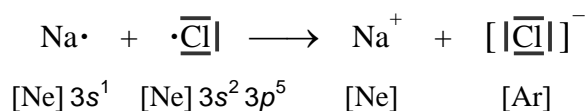
Optické antipody se vyskytují tam, kde molekuly jeví nedostatek souměrnosti. Z hlediska symetrie chirální molekuly nemohou mít nevlastní rotační osu S_n a proto nemohou náležet k bodovým grupám, které tento prvek symetrie zahrnují. Prvek S_n je přitom přítomen v grupách D_{nh} , D_{nd} a kubických bodových grupách (T , O). Chiralitu například nelze pozorovat u tetraedrických molekul (CH_4), které patří do bodové grupy T_d . Molekula CHClFBr vykazuje optickou aktivitu z toho důvodu, že náleží k bodové grupě C_1 , přestože její tvar odvozujeme od tetraedrického uspořádání. Zde je důležité připomenout, že prvky S_n jsou někdy přítomny skrytě (rovinu zrcadlení je vlastně osa S_1 a střed symetrie osa S_2).

3. 7. Iontová vazba

Iontová vazba je extrémním případem polární kovalentní vazby. Interakce atomů o velmi rozdílné elektronegativitě vede k výrazně asymetrickému prostorovému rozmístění vazebných elektronů. Na atomech se vytváří elektrické náboje, jejichž vzájemné elektrostatické působení vede k vazebné interakci. Pro přibližnou představu se uvádí, že iontová vazba existuje mezi atomy, jejichž elektronegativity se liší alespoň o 1,7. Tato hodnota odpovídá asi 50% iontovému charakteru vazby. Přechod od kovalentní vazby k iontové je však plynulý, a například ani ve fluoridu lithném není vazba čistě iontová. Její iontový charakter činí asi 84%. Proto je iontový model popisu vazby ve sloučeninách tím nepřesnější, čím méně v ní převládá elektrostatický příspěvek nad příspěvkem kovalentním. Některé vlastnosti iontových sloučenin jsou tak výrazně ovlivněny částečnou kovalencí, že je nelze plně objasnit iontovým modelem sloučeniny.

3. 7. 1. Energetické změny při vzniku iontových krystalů

Základní představou vzniku iontové vazby je přenos elektronů z jednoho atomu na druhý. Atomy se přitom mění v **kationty** (v případě ztráty jednoho či více elektronů) nebo **anionty** (v případě přijetí jednoho či více elektronů). Ztrátu elektronů označujeme jako **oxidaci**, přijetí elektronů představuje **redukci** prvku. Uvedený proces lze ukázat na reakci kovového sodíku s plynným chlorem



Je vidět, že vznikající ionty mají elektronovou konfiguraci vzácných plynů. Pro uvedenou reakci lze výslednou energetickou změnu získat porovnáním 1. ionizační energie atomu sodíku ($5,14 \text{ eV} = 496 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) a elektronové afinity atomu chloru ($3,62 \text{ eV} = 349 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Zatímco ionizace je zde proces, při kterém je nutné energii dodat, zachycení elektronu chlorem je proces exotermický. Budeme-li přenos elektronu z jednoho atomu na druhý považovat za jediný proces, pak přenesení elektronu z $\text{Na}(s)$ na atom $\text{Cl}(g)$ vyžaduje $496 - 349 \text{ kJ} = 147 \text{ kJ}$ a proces bude, jako ve většině obdobných případů, endotermní.

Mřížková energie

Hlavní příčina stability iontových sloučenin spočívá ve vzájemném přitahování iontů s opačnými náboji. Ionty se totiž sdružují do pravidelných prostorových struktur, tzv. **iontových krystalů**. Elektrostatický charakter interakce mezi ionty je příčinou toho, že vazby nemají výrazné směrové vlastnosti. Elektrostatická síla působící mezi ionty nezávisí na jejich vzájemné orientaci, důležité jsou pouze vzdálenosti mezi nimi. Proto každá dvojice iontů Na^+ a Cl^- představuje elektrický dipól, který silově působí na další ionty a „molekula“ se rozrůstá. Vznikají útvary znázorněné na obr. 3.33. Mírou stability iontových krystalů je **mřížková (mřížová) energie**. Představuje energii nutnou k úplnému rozdělení 1 molu pevné iontové sloučeniny na ionty v plynném stavu, které mezi sebou již neinteragují. V případě chloridu sodného jde o proces

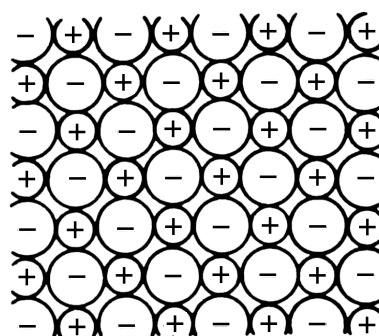


kterému přísluší mřížková energie $788 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Hodnoty mřížkových energií některých dalších iontových sloučenin, které lze získat pouze výpočtem za využití tzv. Bornova – Haberova cyklu uvádí tab. 3.16.

Tabulka 3.16. Mřížková energie některých iontových sloučenin (v $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

sloučenina	mřížková energie	sloučenina	mřížková energie
LiF	1024	KF	815
LiI	744	KBr	682
NaF	911	KI	641
NaCl	788	MgF	2910
NaI	693	MgO	3938

Všechny mřížkové energie mají vysoké kladné hodnoty, které ukazují, že v iontových krystalech jsou ionty mezi sebou přitahovány velmi silně. Energie odpovídající těmto interakcím výrazně převyšuje endotermní proces vzniku iontů, popsany na základě porovnání ionizačních energií a elektronových afinit. Silné interakce způsobují, že iontové sloučeniny jsou za laboratorní teploty většinou tvrdé, tuhé látky s vysokými body tání a varu.



Obrázek 3.43. Asociace iontů v krystalu

3. 7. 2. Elektronové konfigurace iontů

Z analýzy energetických poměrů při vzniku iontových sloučenin lze odvodit, proč má mnoho atomů při tvorbě iontů snahu dosáhnout elektronové konfigurace vzácného plynu. V případě kovů nejsou energie nutné k dosažení prázdné valenční vrstvy uvolněním elektronů příliš velké a mohou být kompenzovány mřížkovými energiemi. Hodnoty mřížkových energií však již nejsou dostatečné ke kompenzaci energie nutné k odtržení nevalenčních elektronů. Proto na rozdíl od kationtů Na^+ nenalézáme v iontových sloučeninách kationty Na^{2+} . Při vzniku aniontů je přijetí elektronů exotermní nebo slabě endotermní proces, pokud jsou elektrony přijímány do valenční vrstvy. Přijetí elektronů do vyšší než valenční vrstvy již není energeticky výhodné a neuplatňuje se.

Elektronové konfigurace iontů prvků *d* bloku představují zvláštní případ. Mřížkové energie jsou ve většině případů dostačující jen ke kompenzaci energie nutné k odtržení maximálně tří elektronů. Proto nacházíme často kationty těchto prvků s náboji 1+, 2+ nebo 3+ a jejich elektronové konfigurace neodpovídají vzácnému plynu.

Stabilní elektronové konfigurace, jejichž dosažením vznikají stabilní ionty s minimální energií a obtížně podléhající dalšímu přerozdělení elektronů mezi atomy, lze shrnout do následujícího přehledu:

1. konfigurace vzácných plynů $1s^2$ nebo $ns^2 np^6$ (konfigurace oktetu)
2. konfigurace tzv. pseudovzácného plynu $ns^2 np^6 nd^{10}$
3. konfigurace inertního elektronového páru $ns^2 np^6 nd^{10} (n+1) s^2$
4. nepravidelné konfigurace (ionty přechodných a vnitřně přechodných prvků s neúplně obsazenými orbitály *d* eventuelně *f*).

3. 7. 3. Stabilita a polarizace iontů

Při elektrostatickém přitahování opačně nabitých iontů dochází k částečnému překryvu valenčních elektronů a tím i ke vzniku určitého podílu kovalentní vazby. Tento jev je závislý na **polarizačních schopnostech** iontů nebo na jejich **polarizovatelnosti**. Polarizační působení, t.j. schopnost deformovat elektronový obal nejbližších iontů, se projevuje především u kationtů. Roste s jejich nábojem a zmenšující se velikostí. Anionty se naopak vyznačují vyšší **polarizovatelností**, která vzrůstá s jejich nábojem a velikostí. Vzrůst polarizačních schopností a polarizovatelnosti přitom vede ke vzrůstu kovalentního podílu vazeb. Sloučeniny lithia, beryllia a boru proto mají vyšší kovalentní příspěvky vazeb, než obdobné sloučeniny prvků stojících ve skupinách pod nimi. V případě aniontů mají fluoridy iontovější charakter vazeb než ostatní halogenidy a oxidy mají iontovější vazby než sulfidy a selenidy. Obecně lze říci, že polarizace iontů je malá a vazba je více iontová v případech, kdy kation má malou polarizační schopnost a anion malou polarizovatelnost, t.j. v případě velkých kationtů s malým nábojem a malých aniontů s malým nábojem. Uvedené závěry jsou upravenou formou tzv. *Fajansových pravidel*.

3. 8. Mezimolekulové interakce

V předchozích kapitolách jsme popsali vazebné interakce mezi atomy, které vedou ke vzniku molekul. Vzniklé molekuly však nejsou zcela inertní útvary. Příkladem může být voda, kterou nacházíme jako vodní páru, kapalinu a v pevném stavu jako led. Ve všech skupenstvích má uvedená sloučenina stejné chemické vlastnosti, výrazně se však liší ve vlastnostech fyzikálních. Jedna a tatáž sloučenina se může vyskytovat v různých skupenských stavech proto, že kovalentní molekuly při přiblížení působí na sebe přitažlivými silami. Tyto síly jsou relativně slabé, nedosahují ve většině případů 15 % pevnosti kovalentních a iontových vazeb, ale jsou dostačující ke sdružení molekul do kapalného, případně tuhého skupenství. Velký rozdíl mezi energiemi, které jsou nutné k překonání mezimolekulárních sil (převedení 1 molu HCl do plynného skupenství vyžaduje 16 kJ) a rozštěpení kovalentních vazeb (vazebná energie 1 molu HCl je 431 kJ) způsobuje, že při skupenských změnách nedochází k žádným změnám vazebných poměrů v molekulách.

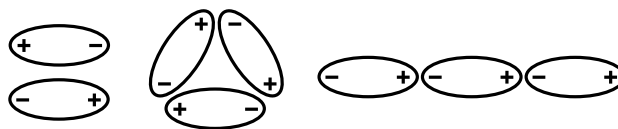
Síla mezimolekulových interakcí se však výrazně projevuje v některých vlastnostech kapalin a tuhých látek. Překonávání silnějších mezimolekulových interakcí při skupenských přechodech především způsobuje zvýšení teplot varu a tání látek. Nejslabší mezimolekulovou interakci na druhé straně pozorujeme u vzácného plynu helia. Proto se tento prvek nejobtížněji zkapalňuje a jeho teplota varu (4 K) je blízka absolutní nule.

Všechny typy mezimolekulových interakcí jsou převážně elektrostatického charakteru a lze je rozdělit na **van der Waalsovy síly a vodíkové můstky (vazby)**.

3. 8. 1. Van der Waalsovy síly

Síly van der Waalsovy jsou tvořeny příspěvky trojího druhu: coulombickými, indukčními a disperzními silami. Existenci některého z uvedených příspěvků musíme uvažovat při vzájemném přiblížení jakýchkoli dvou atomových uskupení.

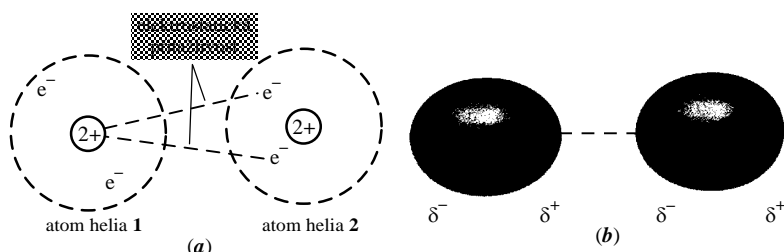
Coulombické (orientační) **síly** mezi atomovými útvary, které mají permanentní elektrický dipól (viz kap. 3.6.2) jsou čistě elektrostatického charakteru a způsobují, že se stejně nabitě konce molekul odpuzují a opačně nabitě přitahují. Molekuly proto



Obrázek 3.44. Orientační interakce permanentních dipólů

zaujímají vzájemné polohy (viz obrázek 3.44), při nichž celková energie souboru molekul klesá. V kapalinách však dochází vlivem tepelného pohybu k neustálému porušování vzniklých konfigurací a k ustavení určité rovnováhy. Porovnáme-li různé kapaliny snadno zjistíme, že pro molekuly přibližně stejné hmotnosti a velikosti se mezimolekulové interakce coulombického charakteru zvyšují s růstem polaritý molekul (velikostí dipólového momentu).

Působení molekuly s permanentním dipólem na jinou molekulu vyvolává deformaci jejího elektronového obalu a vznik **indukovaného dipólového momentu**. Deformace je přitom závislá na **polarizovatelnosti molekul**, která roste se zvětšující se vzdáleností valenčních elektronů od jader atomů, případně s rostoucí delokalizací elektronů. Indukční síly zesilují dipól-dipólové působení (pokud interagují dva a více permanentních dipólů) nebo dipól-molekulové interakce (pokud jedna z částic permanentní dipól nemá), nejsou však příliš velké.



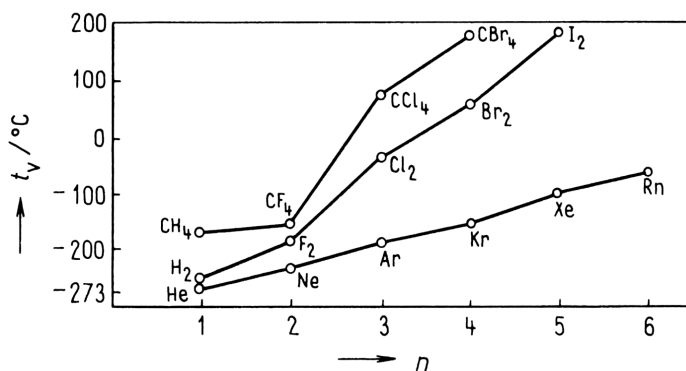
Obrázek 3.45. Vznik okamžitého dipólu mezi dvěma atomy helia

Atomy jsou nepolární bez dipólových momentů. Okamžité rozdělení elektronové hustoty se však s časem mění. Pravděpodobnost výskytu elektronů může být v určité oblasti atomů dočasně zvýšena a atom tak získává **okamžitý přechodný dipólový moment**, který může deformovat rozdělení elektronů a indukovat tak obdobný dipól na nejbližším atomu (obr. 3.45). Elektrostatické přitahování takto vytvořených okamžitých dipólů je označováno jako **Londonovy disperzní síly**. Disperzní síly působí pouze v při malých meziatomových vzdálenostech a jsou tím větší, čím polarizovatelnější jsou zúčastněné molekuly.

V reálných molekulách s permanentním dipólem se uplatňují všechny druhy van der Waalsových sil. U molekul nepolárních se mohou uplatňovat pouze Londonovy disperzní síly. Z porovnání interakčních příspěvků v mnoha kapalných a tuhých látkách vyplývá, že disperzní síly tvoří ve většině případů nejvýznamnější část van der Waalsových sil. Celkové energie van der Waalsových interakcí dvojic

atomů nabývají v průměru asi stokrát nižší hodnoty než běžné kovalentní vazby. Teploty varu některých sloučenin, ve kterých se uplatňují pouze disperzní síly, jsou uvedeny na obrázku 3.46. Ve všech případech stoupají s rostoucím hlavním kvantovým číslem valenční vrstvy vnějších atomů, t.j. s rostoucí velikostí i hmotností molekul a tím i nárůstem polarizovatelnosti. To platí i o teplotách varu vzácných plynů, které tvoří mez, pod kterou nemohou teploty varu ostatních látek s přibližně stejnou hmotností klesnout.

Jiné vysvětlení je nutné hledat pro interakce mezi nepolárními molekulami, které nemají permanentní dipólový moment. Jako příklad lze zvolit atomy helia. Průměrné roz-místění elektronů okolo jejich jader je sféricky symetrické.



Obrázek 3.46. Závislost bodu varu některých těkavých látek na hlavním kvantovém čísle valenční sféry vnějšího atomu molekuly

3. 8. 2. Vodíková vazba

Atom vodíku s jedním elektronem na orbitalu 1s vytváří většinou jednu kovalentní vazbu a je vždy vázán na konci molekul. V některých případech však atom vodíku nacházíme mezi dvojicí jiných atomů, kde plní úlohu **můstku**. Atomy propojené můstkem mohou být atomy téhož prvku nebo prvků rozdílných. V případě, že můstek spojuje atomy téže molekuly, jde o vazbu **intramolekulární**, při spojení dvou molekul označujeme vodíkový můstek za **intermolekulární**.

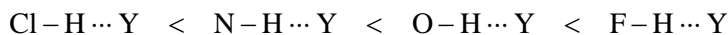
Pro vznik vodíkové vazby je důležité, že vodík jako jediný prvek neobsahuje žádné vnitřní nevalenční elektrony. Při jeho kovalentní vazbě se silně elektronegativním partnerem dochází k odhalení vodíkového jádra. Vzniklý kladný náboj může poutat nevazebné elektronové páry okolních, především elektronegativních atomů. Vazba tak má výrazně elektrostatický charakter a je obdobou van der Waalsových dipól-dipólových interakcí, uplatňují se částečně i disperzní síly. Nezanedbatelný je však i kovalentní příspěvek, který vyplývá z přetažení nevazebného elektronového páru elektronegativního atomu do blízkosti vodíkového jádra.

Přestože jsou vodíkové vazby výrazně slabší než běžné kovalentní vazby (tab. 3.16), značně ovlivňují vlastnosti řady sloučenin prvků druhé periody, včetně jejich hustoty, viskozity, tenze páry a teplot tání a varu.

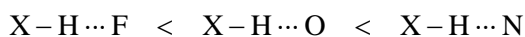
Tabulka 3.17. Porovnání energií vodíkových vazeb X – H ... Y s energiemi odpovídajících kovalentních vazeb X – H (energie uvedeny v kJ · mol⁻¹)

vodíková vazba	energie vazby	kovalentní vazba	energie vazby
HS – H ... SH ₂	7	S – H	363
H ₂ N – H ... NH ₃	17	N – H	386
HO – H ... OH ₂	22	O – H	464
F – H ... F – H	29	F – H	565
HO – H ... Cl ⁻	55	Cl – H	428
F ... H ... F ⁻	165	F – H	565

Jestliže je vodíková vazba výsledkem elektrostatické interakce mezi X – H dipólem a nevazebným elektronovým párem na sousedním atomu Y, pak se energie vodíkové vazby zvyšuje růstem dipólového momentu X – H. Při stejném okrajovém atomu Y energie vodíkové vazby vzrůstá v řadě



Posuzujeme-li donorový atom Y, nejsilnější vodíkové interakce nacházíme u malých atomů, jejichž volné elektronové páry se mohou soustředit do malého prostoru ve směru vodíkové vazby, především tedy u N, O a F. Z nich atom dusíku díky nejnižší elektronegativitě nejslaběji poutá volnou elektronovou dvojici a je nejlepším donorem. Proto síla vodíkové vazby roste v pořadí



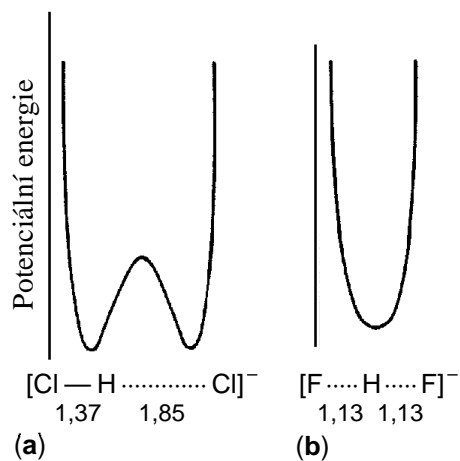
Jsou-li atomy X a Y stejné, lze nalézt pořadí energií



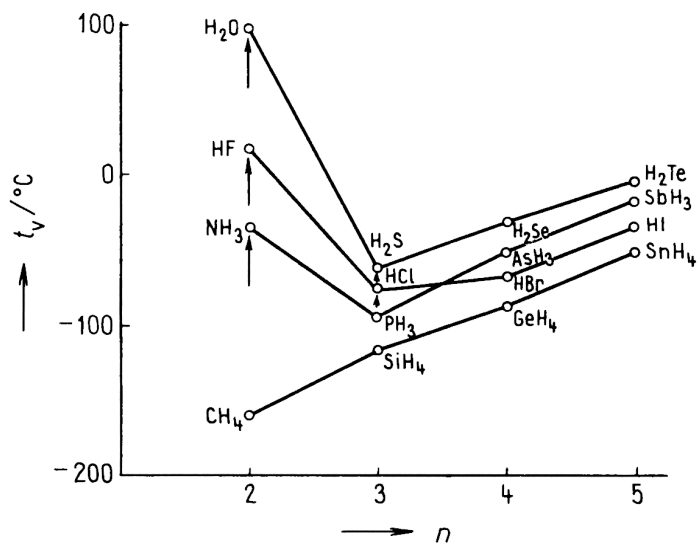
V případě, že atom Y nese záporný náboj, elektronový pár je schopný zvláště silné vodíkové vazby. Nejsilnější vodíkovou vazbu proto nalézáme v aniontu $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}^-$.

Za délku vodíkové vazby považujeme mezijadernou vzdálenost obou okrajových atomů. V případě vodíkové vazby $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ představuje její délku vzdálenost atomů $\text{X}-\text{Y}$, která se pohybuje v rozmezí 226 pm (v aniontu FHF^-) až 320 pm u velmi slabých vodíkových vazeb. Atom vodíku přitom v případě slabých vazeb není umístěn ve středu vzdálenosti těžších atomů, a to ani tehdy, když jsou stejné. V případě silných vodíkových vazeb ve středu vzdálenosti okrajových atomů umístěn být může. Tak je tomu u aniontu $[\text{FHF}]^-$, kde vzdálenost $\text{F}-\text{F}$ (226 pm) je prokazatelně menší než součet van der Waalsových poloměrů atomů fluoru ($2 \cdot 135 \text{ pm} = 270 \text{ pm}$). Křivka potenciální energie silných vodíkových vazeb má jen jedno minimum, slabé vodíkové vazby pak mají minima dvě (obr. 3.47).

Přechody protonů mezi oběma minimy v důsledku tzv. tunelování protonů jsou příčinou zajímavých fyzikálních vlastností sloučenin s vodíkovými vazbami.



Obrázek 3.47. Změny potenciální energie s umístěním protonu ve slabých (a) a silných (b) vodíkových vazbách (vzdálenosti uvedeny v pm)



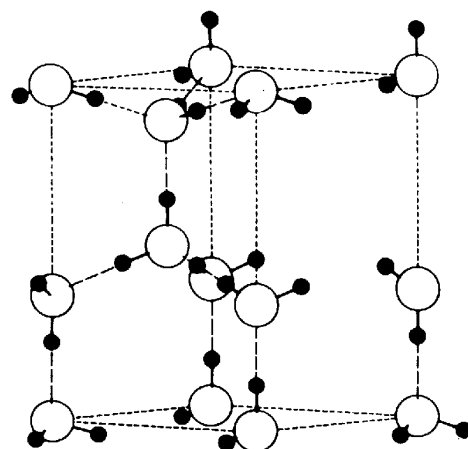
Obrázek 3.48. Těkavost některých binárních hydridů. Zvýšení bodu varu v důsledku přítomnosti vodíkové vazby je vyznačeno šipkami

vysokými teplotami u H_2O , HF a NH_3 a poněkud vyššími i u HCl a H_2S . Zvýšení teploty varu je zde přímo úměrné pevnosti vodíkové vazby.

Přítomnost vodíkových vazeb výrazně ovlivňuje fyzikální a chemické vlastnosti látek. Sloučeniny s vodíkovou vazbou mají proti podobným sloučeninám, u nichž k tvorbě vodíkových můstků nedochází, vyšší teploty varu a tání, větší výparná tepla, větší viskozitu a řadu dalších odlišných vlastností. Teploty varu hydridů prvků 2. periody jsou znázorněny na obrázku 3.48. Pravidelný vzrůst bodů varu ve shodě s rostoucí polarizovatelností a hmotností molekul vidíme pouze u řady CH_4 , SiH_4 , GeH_4 a SnH_4 . V ostatních řadách hydridů je obdobný trend porušen anomálně

V případě vody jsou vodíkové vazby (vazebné energie asi $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) příčinou dalších mimořádných vlastností, například dobré tepelné vodivosti a velkého povrchového napětí, významných pro oběh vody na Zemi a vůbec pro existenci života. Ve struktuře ledu má každý atom kyslíku ve svém okolí čtveřici dalších kyslíkových atomů ve zcela pravidelném tetraedrickém uspořádání (obr. 3.49). Spojení kyslíkových atomů je zprostředkováno vodíkovými můstky. Každý kyslíkový atom má dva ze čtyř jej obklopujících atomů vodíku ve vzdálenosti 100 pm (kovalentní vazba), zbylé ve vzdálenosti 176 pm (vodíková vazba). Na obrázku 3.49 je dále vidět, jak velké dutiny se ve struktuře ledu vyskytují.

Led má proto na pevnou látku velmi malou hustotu, menší než kapalná voda.



Obrázek 3.49. Struktura ledu. Čárkovaně jsou vyznačeny vodíkové vazby mezi molekulami vody

4. Struktura pevných látek

Krystalografie a krystalochemie jsou dva obory, které jsou zaměřeny na studium zákonitostí stavby **pevných krystalických** látek. V této kapitole bude pozornost věnována základním aspektům symetrie vnějšího tvaru krystalů, jejich vnitřní struktury a faktorům, které rozhodují o uspořádání stavebních částic v krystalických sloučeninách. V současné době je značně rozvinuto strukturní studium látek, které umožňuje kvantitativní popis vzájemných poloh atomů a molekul. Pro uživatele výsledků strukturní analýzy, především rentgenostrukturního studia, je nutné výsledkům porozumět. To mimo jiné znamená znát mimo základní zákonitosti stavby pevných látek i krystalografickou symboliku, dokázat z dat sestavit modely prostorového uspořádání atomů a pochopit symetrii tohoto uspořádání. Na tyto aspekty bude proto zaměřena první část kapitoly.

V krystalochemické části bude pozornost věnována hledání parametrů, které rozhodují o způsobu uspořádání stavebních částic. Poznáme, že důležitou roli zde hrají směrové vlastnosti přítomných vazeb, stejně jako velikosti stavebních částic a energetické poměry, které vznik krystalů doprovázejí. Kapitola zahrnuje i charakteristiku řady strukturních typů sloučenin, které jsou představiteli všech látek se stejným rozložením stavebních částic v základních buňkách krystalů.

4. 1. Symetrie krystalu

Seskupení molekul (atomů, iontů) v pevné fázi může být nahodilé, nebo uspořádané. První případ odpovídá **amorfnímu stavu**, strukturně obdobnému se stavem kapalným. Příkladem amorfních látek jsou skla nebo velmi rychle ochlazené kovové taveniny – kovová skla. Neuspořádanost atomů může být například příčinou pevnosti a houževnatosti těchto látek. Mezi typické vlastnosti amorfních látek dále patří izotropie fyzikálních a chemických vlastností a nejednoznačná teplota tání. Zatímco krystalická pevná látka přechází do kapalného skupenství v rozmezí zlomku stupně, amorfní látky nejprve pozvolna měknou a pak se mění v hustou kapalinu.

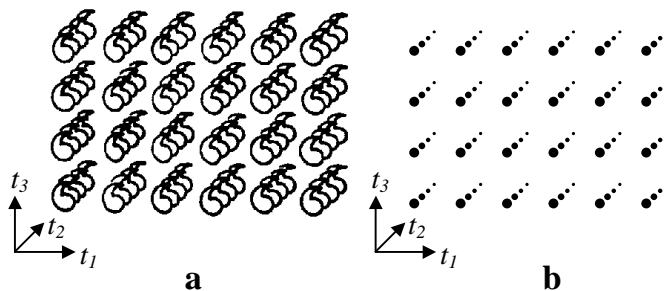
Na přechodu mezi amorfním a krystalickým stavem jsou látky, které mohou existovat v částečně uspořádaném – **mezomorfním stavu**. Patří mezi ně mimo polymerů také kapalné krystaly, v nichž pohyb molekul není nahodilý. Pohybují se vůči sobě snadno buď v určitém směru nebo rovině. Mají omezený teplotní interval existence, nad ním „tají“ na izotropní kapalinu a pod ním krystalují.

Nejvýznamnější skupinu pevných krystalických látek je možné charakterizovat buď z hlediska jejich mikroskopické stavby nebo podle jejich důsledků, t.j. podle geometrie vnějšího tvaru krystalů či jejich fyzikálních vlastností. Z hlediska stavby je vhodné zavést pojem **ideální** krystal, který je nekonečný a jeho struktura je zcela pravidelná, bez poruch. Základním rysem ideálních krystalů je jejich trojrozměrná translační periodicitu. I když struktura **reálných krystalů**, které se odlišují určitými poruchami pravidelné výstavby, se může k ideálním krystalům pouze přibližovat, je zavedení

ideálního modelu v mnoha případech výhodné jak pro popis struktury, tak pro teoretické výpočty či empirická vysvětlení některých vlastností krystalů. Při charakterizaci struktury ideálního krystalu (dále jen krystalu) je především vhodné nalézt pravidelně se ve třech směrech opakující základní motivy (vzory) a hledat mezi takto získaným prostorovým rozmístěním bodů symetrické zákonitosti.

4. 1. 1. Krystalová struktura a prostorová mříž

V každé **krystalové struktuře**, která představuje rozmístění stavebních částic v prostoru, lze nalézt základní **motiv** (vzor), tj. bázi atomů (iontů) translančně se opakující ve třech směrech. Vzhledem k tomu, že počet atomů tvořících základní motiv může být i značně velký, je vhodné si uvědomit, že základní motiv může být i asymetrický. A jelikož asymetrické tvary mohou nabývat dvou nezaměnitelných podob, pravé a levé, je třeba při výběru základních vzorů tuto skutečnost respektovat.

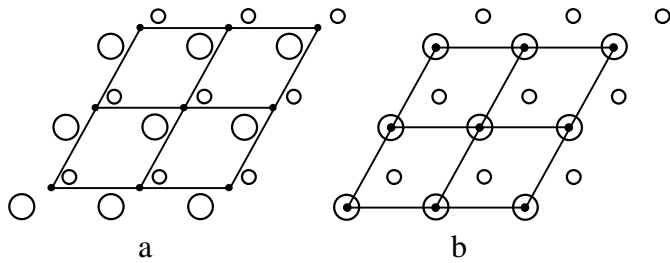


Obrázek 4.1. Krystal vytvořený translacemi t_1, t_2 a t_3 (a); trojrozměrná mříž tohoto vzoru (b)

Krystal lze vytvořit ze základního motivu operací symetrie nazývanou **translace**. K této operaci symetrie neexistuje prvek symetrie, neboť se při ní pohybují všechny body v prostoru. Translační operace symetrie je přítomna u všech krystalů, tedy i u nejméně symetrických. Libovolný trojrozměrný krystal lze vytvořit ze základního motivu pomocí translace tak, že opakujeme motiv v jednom směru s periodou t_1 , takto vzniklou řadu opakujeme v rovině s periodou t_2 a tento rovinný vzor pak ve třetím rozměru s periodou t_3 . Z geometrického hlediska můžeme translační symetrii vzniklého vzoru popsat vektory

$$\mathbf{T} = ut_1 + vt_2 + wt_3 \quad (4.1)$$

kde u, v, w jsou celá čísla. Koncové body vektorů \mathbf{T} vytvářejí prostorovou **mříž** (mřížku) (obr. 4.1). Umístíme-li počátek mříže například do špičatého hrotu jednoho z motivů na obr. 4.1a, pak se tento motiv objeví u každého **mřížového** (uzlového) bodu ve stejné prostorové orientaci. **Mříž je tedy množina bodů, které mají stejné a stejně orientované okolí**. Volba počátku mříže je přitom libovolná. Často bývá mříž chybně pokládána za množinu bodů odpovídajících středům všech atomů v dané struktuře. Zvolíme-li za počátek mříže jeden z atomů, další mřížové body se mohou vyskytovat pouze ve středech atomů totožných s atomem v počátku, avšak pouze takových, které mají stejnou polohu v opakovaném motivu. Na obr. 4.2 je na dvojrozměrném příkladu znázorněn vzor vzniklý opakováním motivu tvořeného dvěma různými atomy. Jednou je počátek mříže zvolen na spojnici atomů, podruhé ve středu většího atomu. Tečky vyznačující mřížové body vytvářejí v obou případech stejnou rovinnou mříž. Rozměry a orientace této mříže jsou stejné, ať mřížový bod představuje základní motiv vybraný



Obrázek 4.2. Dvě z možností volby počátku mříže

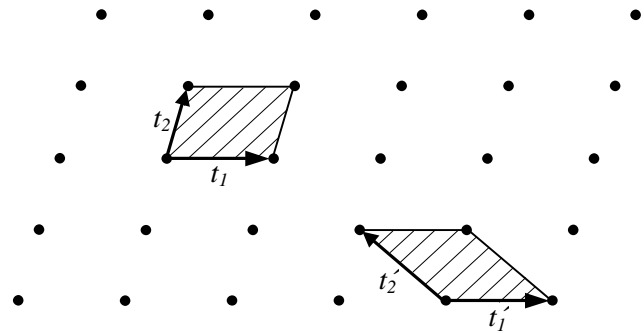
podle prvního nebo druhého způsobu. Z toho vyplývá závěr, že každá krystalová struktura má pouze jednu vlastní mříž, ale krystalové struktury, navzájem od sebe odlišné, mohou mít mříže stejného typu. Obrovské množství rozmanitých krystalových struktur lze popsat omezeným počtem prostorových mříží.

Pojem mříž je v literatuře často chybně zaměňován s pojmem krystalová struktura. Krystalová struktura představuje konkrétní prostorové rozložení částic, zatímco mříž je geometrický abstraktní pojem, podobně jako například symetrie, který umožňuje tuto realitu popsat. Z mříže a základního motivu lze strukturu složit následovně:

$$\text{prostorová mříž} + \text{základní motiv} = \text{krystalová struktura}$$

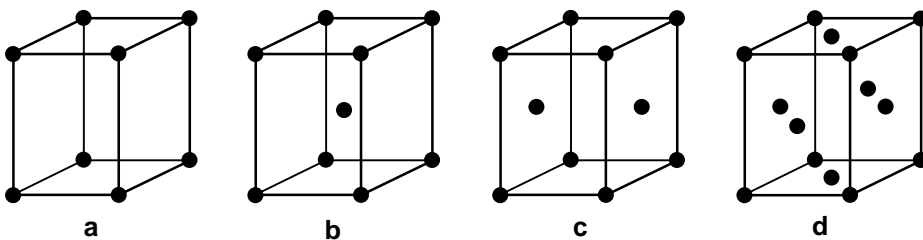
Základní buňky

Mříž daného prostorového vzoru nepopisuje pouze jediná trojice translací t_1 , t_2 a t_3 , jak je vidět na dvojrozměrném příkladu mříže na obrázku 4.3. V podstatě lze zvolit translace, které charakterizují **základní** (elementární) **buňku** dvojnásobným způsobem. Rovnoběžnostěn vymezený translacemi obsahuje



Obrázek 4.3. Dvě možnosti výběru translací (t_1, t_2) a (t_1', t_2') v jedné mříži

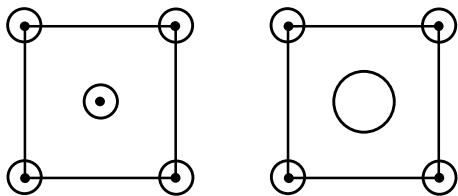
- pouze jediný bod (osm vrcholů buňky je obsazeno jedním bodem, přičemž každý jí patří jednou osminou); rovnoběžnostěn je nazýván **primitivní buňka** a označován P ,
- více mřížových bodů; rovnoběžnostěn nazýváme **centrovaná buňka**.



Obrázek 4.4. Primitivní (a), tělesně centrovaná (b), bočně (bazálně) centrovaná (c) a plošně centrovaná (d) základní buňka

Centrované buňky mají oproti buňkám primitivním (obr. 4.4) navíc mřížové body ve středech dvou protilehlých stran (**bočně centrovaná buňka** označovaná podle umístění mřížového bodu v jednotlivých stěnách A , B nebo C), v průsečíku tělesových úhlopříček (**prostorově centrovaná buňka**

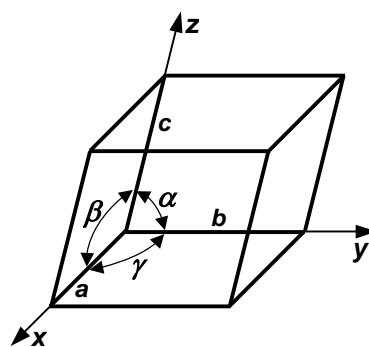
označovaná I) nebo ve středech všech stěn (**plošně centrovaná buňka** značená F). Při stěnové centraci náleží mřížový bod buňce jednou polovinou a při tělesné centraci jí přísluší celý. Z toho vyplývá, že na objem bočně a tělesně centrované buňky připadají dva mřížové body a na objem plošně centrované buňky čtyři mřížové body.



Obrázek 4.5. Centrovaná a primitivní základní buňka (různě velké kroužky znázorňují odlišné atomy, tečky vyznačují polohy mřížových bodů)

Všechny primitivní buňky dané struktury mají stejný a nejmenší objem, jaký může buňka mříže mít. Centrované buňky mají objem rovný celistvému násobku objemu primitivní buňky (podle počtu mřížových bodů připadajících na centrovanou buňku). Je tedy zřejmé, že o typu základní buňky rozhoduje počet mřížových bodů připadajících na základní buňku a nikoliv počet atomů jak je zřejmé z obrázku 4.5.

Translace vymezující zvolenou základní buňku se nazývají **mřížové vektory** a označují se konvenčně jako vektory a, b, c (s pravotočivým sledem). Délky hran základní buňky (t.j. délky mřížových vektorů) a úhly mezi nimi vytvářejí soubor **mřížových parametrů** (obr. 4.6). Směry mřížových vektorů jsou směry krystalických os; v dalším textu jsou označovány jako x, y, z .



Obrázek 4.6. Standardní značení parametrů (a, b, c ; α, β, γ) a směry krystalografických os x, y, z

4. 1. 2. Symetrie vnějšího tvaru krystalů

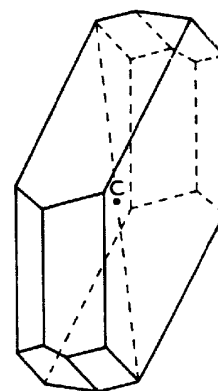
Makroskopické prvky souměrnosti

Krystaly mají vysoce pravidelnou vnitřní strukturu, v níž se pravidelně opakuje základní motiv. Odrazem pravidelné mikrostruktury krystalických látek je pravidelný a geometricky poměrně velmi přesně specifikovaný vnější tvar krystalů. Ideálně vyvinuté krystaly mají zpravidla tvar pravidelných geometrických těles. Je proto zřejmé, že vnější tvar krystalu lze popsat za využití operací symetrie obdobných těm, které byly použity v kap. 3.6.2 k charakterizaci tvarů molekul.

Měření úhlů stěn na velkém množství krystalů ukázalo, že základní krystalografické operace symetrie jsou pouze tři: inverze v bodě, rotace kolem osy a odraz v rovině zrcadlení. Tomu také odpovídají jen tři typy symetrie přirozených ploch (stěn), které pozorujeme na vnějším tvaru krystalů. Každé z uvedených operací přísluší určitý prvek symetrie. Vzhledem k tomu, že tyto prvky charakterizují vnější (makroskopickou) symetrii krystalů, jsou nazývány **makroskopické**.

Střed symetrie v krystalu existuje tehdy, jestliže každé ploše odpovídá stejná plocha (protiplocha) nacházející se ve stejné vzdálenosti od středu symetrie, avšak na protější straně krystalu (obrázek 4.7).

Osy rotace dovolují ztotožnit každou stěnu krystalu se „stejnou“ (ekvivalentní) stěnou při otočení kolem těchto os o úhel φ ($\varphi = 360^\circ/n$, kde n je četnost osy). Osa s nejvyšší četností se nazývá hlavní a její směr bývá zároveň směrem osy z (vertikální osa). Osa symetrie může procházet dvěma stejnými nebo různými prvky omezujícími krystal, například vrcholem (rohem) a stěnou, hranou a stěnou, dvěma různými stěnami apod. Roviny zrcadlení rozdělují krystaly na dvě části se vzájemným vztahem jako předmět a zrcadlový obraz. V dokonalém krystalu tvaru krychle je možno například vést středy jeho stěn tři navzájem kolmé roviny symetrie. Dalších šest rovin symetrie krychle prochází úhlopříčkami jejich protilehlých stěn. Celkem devět rovin symetrie krychle je maximálním počtem tohoto prvku symetrie, s nímž se u krystalů setkáváme. V některých případech má krystal pouze jednu rovinu symetrie.



Obrázek 4.7. Příklad krystalu se středem symetrie

Mimo třech základních operací makroskopické symetrie existují ještě nevlastní rotační osy s četností n : rotačně inverzní a rotačně reflexní. Tyto osy nejsou nezávislé; označíme-li rotačně inverzní osu četnosti n symbolem \bar{n} a rotačně reflexní osu symbolem \tilde{n} , pak platí vztah

$$\bar{n}_\varphi = \tilde{n}_{|\varphi-180^\circ|} \quad (4.2)$$

kde $\varphi = 360^\circ/n$. V krystalografii se dává přednost rotačně inverzní ose. Všechny rotačně inverzní osy reálných krystalů s výjimkou čtyřčetné však lze zaměnit vlastní rotační osou kombinovanou se středem nebo rovinou symetrie. Dále například platí, že nevlastní osa $\bar{2}$ odpovídá zrcadlení v rovině m .

Všechny operace symetrie, které je možné použít k popisu vnějšího tvaru (makroskopické symetrie) krystalu jsou **konečné** neboli **bodové**, protože při jejich aplikaci zůstává minimálně jeden bod tělesa na místě. Při opakování těchto transformací přecházejí body do počáteční polohy a dalším opakováním se již další body nezískají.

Prvky symetrie bodových operací symetrie jsou označovány symboly Schoenfliesovými nebo Hermannovými-Mauguinovými, které jsme uvedli v kap. 3.6.2 v tabulce 3.11. První systém symbolů byl všeobecně používán ve starších krystalografických studiích a dodnes se s ním setkáváme v molekulární spektroskopii. Dnes se v krystalografii závazně uplatňuje systém symbolů Hermanna a Mauguina, proto bude využit i v dalším textu.

Oddělení symetrie a krystalové soustavy

Při studiu symetrie minerálů a krystalů všech uměle připravených látek bylo zjištěno, že k popisu jejich symetrie vždy vystačí prvky 1, 2, 3, 4, 6, $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{4}$ a jejich 24 možných kombinací. Krystal je vybudován ze základních buněk jejich mnohonásobným opakováním v prostoru. Buňky musí být orientovány stejným způsobem a přitom musí prostor dokonale vyplňovat. Proto mohou mít tvar pouze takových geometrických těles (např. krychle, kvádr, pravidelný trojboký hranol nebo šikmý hranol s čtvercovou, kosočtvercovou nebo kosodélníkovou základnou), jimiž lze při vhodném uložení

prostor vyplnit bez mezer. Tuto vlastnost například nemají hranoly se základnou tvořenou pravidelným pětiúhelníkem a všemi planárními útvary s minimálně sedmi úhly. Omezení počtu prvků symetrie vede i k omezení počtu bodových grup, které lze odvodit jejich kombinacemi. Zatímco na izolovaných geometrických útvarech lze odvodit jakoukoliv bodovou grupu (tzv. nekrystalografické grupy), je počet grup pozorovaných na krystalech omezen: existuje pouze 32 různých skupin prvků charakterizujících symetrii vnějšího tvaru krystalů. Soubor krystalů charakterizovaných určitou bodovou grupou se nazývá oddělením. Krystaly tedy můžeme rozdělit do **32 oddělení symetrie**.

Symbole bodových grup představujících oddělení symetrie se skládají ze symbolů prvků symetrie vztaheným ke třem krystalograficky významným směrům (tab. 4.1). Mohou být nejvýše trojčlenné a příslušné znaky se vztahují na osy symetrie rovnoběžné s význačným směrem a na roviny symetrie kolmé k význačnému směru. Jestliže na některou osu je ještě navíc kolmá rovina symetrie, označujeme ji pod zlomkovou čarou ke znaku osy, například $2/m$.

Tabulka 4.1. Krystalograficky význačné směry

Soustava	1. směr	2. směr	3. směr
trojklonná	žádný směr není význačný; grupa je značena jedním symbolem, který odpovídá jednomu směru v krystalu		
jednoklonná	význačným směrem je směr osy dvojčetné nebo dvojčetné inverzní, který volíme podél souřadnicové osy y nebo z		
kosočtverečná	směry tří navzájem kolmých os x , y , z		
trigonální	směr trojčetné osy, podél osy z	směr kolmý k 1. směru, podél osy y	směr kolmý k 1. směru, svírá úhel 30° s 2. směrem
čtverečná	směr čtyřčetné osy, podél osy z	směr kolmý k 1. směru, podél osy y	směr kolmý k 1. směru, svírá úhel 45° s 2. směrem
šesterečná	směr šestičetné osy, podél osy z	směr kolmý k 1. směru, podél osy y	směr kolmý k 1. směru, svírá úhel 30° s 2. směrem
krychlová	směr jedné ze tří navzájem kolmých os x , y , z	směr některé z tělesových úhlopříček krychle	směr některé ze stěnových úhlopříček krychle

Přehled 32 bodových grup uvádí tab. 4.2. Do každé z uvedených bodových (krystalografických oddělení) lze zařadit určité krystaly. Dosud nebyl nalezen krystal, který by k některému z těchto oddělení nepatřil.

Z tabulky 4.2 je dále zřejmé, že krystalové bodové grupy lze rozdělit do **sedmi krystalových soustav**. Klasifikačním kritériem je minimální symetrie, t.j. soubor os, který musí krystal mít, aby mohl do soustavy náležet. Podmínky pro zařazení krystalů do soustav uvádí tab. 4.3.

Tabulka 4.2. Symboly bodových grup

Soustava	Schoenfliesův symbol	Mezinárodní symbol	
		úplný	zkrácený
trojklonná (triklinická)	C_1	1	1
	C_i	$\bar{1}$	$\bar{1}$
jednoklonná (monoklinická)	C_2	2	2
	C_s	m	m
	C_{2h}	$2/m$	$2/m$
kosočtverečná (rombická)	D_2	222	222
	C_{2v}	$mm2$	$mm2$
	D_{2h}	$2/m\ 2/m\ 2/m$	mmm
trigonální	C_3	3	3
	C_{3i}	$\bar{3}$	$\bar{3}$
	D_3	32	32
	C_{3v}	$3m$	$3m$
	D_{3d}	$\bar{3}2/m$	$\bar{3}m$
čtverečná (tetragonální)	C_4	4	4
	S_4	$\bar{4}$	$\bar{4}$
	C_{4h}	$4/m$	$4/m$
	D_4	422	422
	C_{4v}	$4mm$	$4mm$
	D_{2d}	$\bar{4}2/m$	$\bar{4}m$
	D_{4h}	$4/m\ 2/m\ 2/m$	$4/mmm$
šesterečná (hexagonální)	C_6	6	6
	C_{3h}	$\bar{6}$	$\bar{6}$
	C_{6h}	$6/m$	$6/m$
	D_6	622	622
	C_{6v}	$6mm$	$6mm$
	D_{3h}	$\bar{6}2m$	$\bar{6}2m$
	D_{6h}	$6/m\ 2/m\ 2/m$	$6/mmm$
krychlová (kubická)	T	23	23
	T_h	$2/m\ \bar{3}$	$m\ \bar{3}$
	O	432	432
	T_d	$\bar{4}3/m$	$\bar{4}3m$
	O_h	$4/m\ \bar{3}2/m$	$m\ \bar{3}m$

Nejvyšší symetrii mají krystaly **krychlové** (kubické) soustavy, u kterých existuje vždy několik os vyššího než 2. řádu (s vyšší četností než 2). Krystaly soustavy **trigonální**, **čtverečné** (tetragonální) a **šesterečné** (hexagonální) mají pouze jednu osu vyššího řádu než 2. Charakteristickými krystalovými tvary u těchto soustav jsou například hranoly a pyramidy. Nejméně symetrické jsou krystaly náležející do soustavy **kosočtverečné** (rombické), **jednoklonné** (monoklinické) a **trojklonné** (triklinické). U nich neexistuje osa vyššího než 2. řádu.

Tabulka 4.3. Podmínky zařazení krystalů do soustav

Soustava	Minimum vnější souměrnosti krystalu
trojklonná	osa jednočetná nebo jednočetná inverzní
jednoklonná	osa dvojčetná nebo dvojčetná inverzní
kosočtverečná	tři osy dvojčetné navzájem kolmé nebo dvě osy dvojčetné inverzní navzájem kolmé
trigonální	osa trojčetná nebo trojčetná inverzní
čtverečná	osa čtyřčetná nebo čtyřčetná inverzní
šesterečná	osa šestičetná nebo šestičetná inverzní
krychlová	čtyři osy trojčetné ve směru tělesových úhlopříček krychle

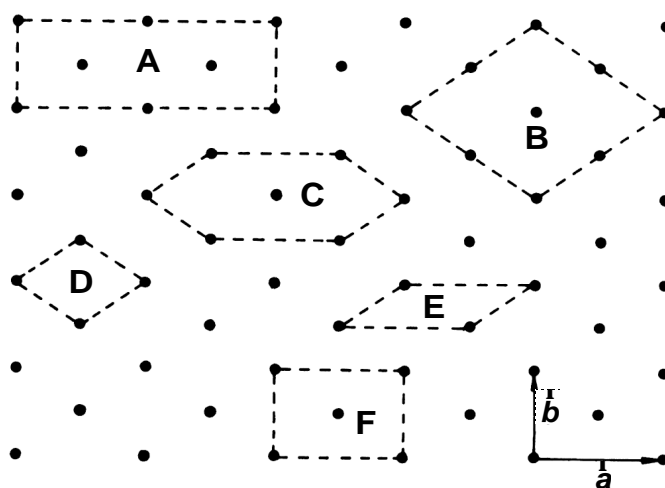
Rozdělení krystalických látek do soustav a oddělení symetrie je velmi nerovnoměrné. Nejvyšší symetrii mívají většinou krystaly s jednoduchou strukturou. Kovy krystalují téměř výhradně v soustavě krychlové a šesterečné, látky se složitými strukturami (především organické) mají naopak tendenci krystalovat v soustavách nejméně symetrických. Nerovnoměrně jsou zastoupena i oddělení souměrnosti uvnitř jednotlivých soustav. Z nejvíce zastoupených oddělení souměrnosti lze uvést $2/m$, $m\bar{3}m$ a mmm .

4. 1. 3. Bravaisovy buňky

V kapitole 4.1.1 jsme uvedli, že prozatím neomezený počet rozmanitých struktur lze popsat omezeným počtem prostorových mříží, které lze získat vrstvením rovinných mříží. Každou strukturu pak lze popsat prostorovou mříží, ve které lze vybrat řadu základních buněk. Volíme-li však pouze takové buňky, které vyhovují určitým kritériím, získáme čtrnáct tzv. **Bravaisových buněk**.

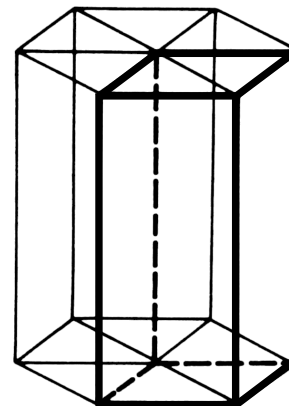
Kritéria pro výběr Bravaisových buněk jsou následující:

1. symetrie buňky je stejná jako symetrie mříže. Hrany buňky jsou zároveň mřížovými translacemi,
2. základní buňka má mít nejvyšší možný počet pravých úhlů nebo stejných úhlů a nejvyšší možný počet stejných hran,
3. objem buňky je co nejmenší.

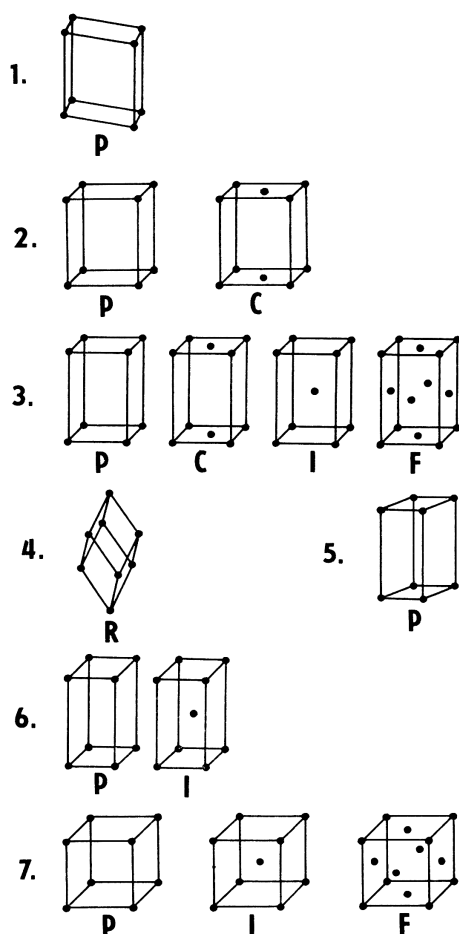


Obrázek 4.8. Základní buňky v rovinné mříži; a, b jsou základní vektory

Aby tyto podmínky mohly být splněny, je třeba zvolit i buňky, které nejsou primitivní. K objasnění tohoto závěru použijme rovinnou mříž na obrázku 4.8. Zvolíme-li v ní jako základní například buňku *E*, bude respektován požadavek minimální plochy, není však splněna podmínka o stejné symetrii buňky a mříže a chybí pravé úhly. Z hlediska pravých úhlů nevyhovují ani buňky *B*, *C* a *D*. Ze zbývajících pravoúhlých buněk *A* a *F* má pouze buňka *F* vhodnou plochu. Daná mříž je tedy lépe než buňkou primitivní reprezentována buňkou centrovanou. V šesterečné soustavě se za základní buňku volí přímý hranol (obr. 4.9), který má kosočtverečnou základnu a jehož výška je rovnoběžná se šesterečnou osou. Příslušnost k šesterečné soustavě je zřejmá. Doplníme-li k základní buňce ještě další dvě pootočené navzájem o 120°, dostaneme trojnásobnou „buňku“, která představuje šesterečný hranol (prizmat). Všech čtrnáct Bravaisových buněk je uvedeno na obrázku 4.10.



Obrázek 4.9. Vztah mezi základní buňkou v šesterečné soustavě a prizmatem se šesterečnou symetrií



Obrázek 4.10. Čtrnáct Bravaisových buněk: trojklonná soustava (1), jednoklonná soustava (2), kosočtverečná soustava (3), trigonální soustava (4), šesterečná soustava (5), čtverečná soustava (6) a krychlová soustava (7)

Bravaisovy buňky obdobně jako 32 bodových grup lze na základě minimální symetrie rozdělit do sedmi krystalových soustav (tab. 4.4).

V tabulce uvedené hodnoty mřížových parametrů vyplývají z minimální symetrie a sami o sobě jako klasifikační kritérium pro určitou krystalovou soustavu nejsou směrodatné.

V trojklonné soustavě (sem patří struktury maximálně se středem souměrnosti) mohou parametry a , b , c , α , β , γ nabývat libovolných hodnot, zpravidla však různých. Přítomnost pouze jedné dvojitě osy symetrie ve struktuře má za následek, že dva ze tří úhlů α , β nebo γ musí být v buňce pravé a takovou strukturu řadíme do soustavy jednoklonné.

Dvě vzájemně kolmé roviny zrcadlení nebo tři vzájemně kolmé dvojitě osy u kosočtverečné soustavy vyžadují $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, v klencové soustavě trojčetná osa podmiňuje $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma$, čtyřčetná osa ve čtverečné soustavě vede k $a = b$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, šestičetná osa v šesterečné soustavě způsobí $a = b$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ a čtyři trojčetné osy v tělesových úhlopříčkách buňky jsou příčinou, že buňka má tvar krychle, kde $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

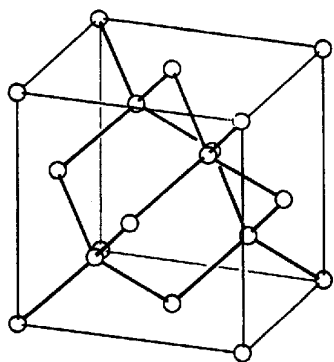
Tabulka 4.4. Charakteristiky čtrnácti Bravaisových buněk

Soustava	Typ buňky a její souměrnost	Relativní velikosti mřížových parametrů buněk
trojklonná	$P \bar{1}$	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
jednoklonná	$P 2/m$ $B(C) 2/m$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
kosočtverečná	$P mmm$ $C(B, A) mmm$ $I mmm$ $F mmm$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
trigonální	$R \bar{3}m$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
čtverečná	$P 4/mmm$ $I 4/mmm$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
šesterečná	$P 6/mmm$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
krychlová	$P m\bar{3}m$ $I m\bar{3}m$ $F m\bar{3}m$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

4. 1. 4. Symetrie struktury krystalů

Krystal je jednoznačně popsán svou Bravaisovou buňkou a rozložením základních strukturních motivů, t.j. bází atomů, iontů nebo molekul v základní buňce. Krystalovou strukturu tedy tvoří její motivy (množiny strukturních jednotek) sdružené s každým mřížovým bodem mříže. Motivы jsou identické složením, vnitřním uspořádáním a orientací. V krystalech mnoha kovů se motiv skládá pouze z jednoho atomu, dvojnásobný počet atomů má například diamant. V případě sloučenin může být motiv tvořen jednou nebo několika **vorcovými jednotkami**. Těmi je míněn počet všech atomů, které vytvářejí sumární chemický vzorec látky (např. pro NaCl je vorcovou jednotkou jeden atom sodíku a jeden atom chloru, pro síru S₈ je vorcovou jednotkou osm atomů síry). Minimální počet vorcových jednotek v buňce je dán počtem mřížových bodů. Skutečný počet vorcových jednotek však zjistíme jen z experimentálních dat.

Jako ilustraci těchto představ lze uvést strukturu diamantu (obr. 4.11). Tvoří ji Bravaisova krychlová plošně centrovaná buňka, jejíž motivы jsou složeny ze dvou atomů uhlíku navzájem posunutých ve směru tělesové úhlopříčky krychle o 1/4 její délky. Protože každé základní buňce náleží 1/8 mřížového bodu ve vrcholu a 1/2 bodu ve středu stěny, obsahuje buňka čtyři základní motivы po dvou atomech uhlíku, celkem tedy osm atomů.



Obrázek 4.11. Struktura diamantu

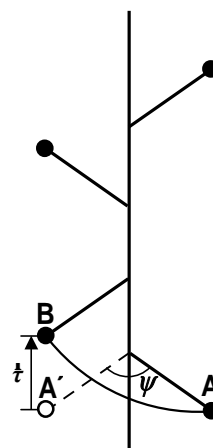
V určité soustavě bude mít nejvyšší symetrii takový krystal, který je tvořen atomy umístěnými pouze v mřížových bodech základní buňky nebo má-li motiv jeho struktury symetrii odpovídající mříže. Nebudou-li tyto podmínky splněny, symetrie krystalu se sníží. V řadě případů postačují k popisu symetrie motivu i vnějšího tvaru krystalu stejné prvky – roviny, rotační a inverzní osy. V některých případech je pro popis motivu nutné využít i operace zahrnující translaci a to buď rovnoběžnou s určitou rovinou nebo podél os rotace.

Translační operace symetrie

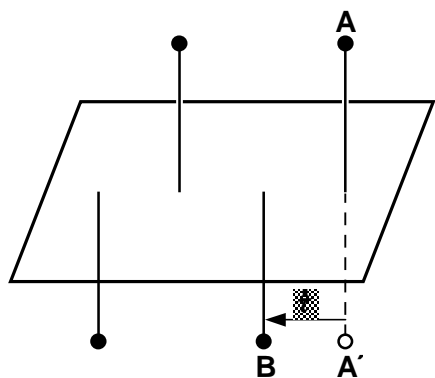
Translační operace symetrie, které na rozdíl od bodové symetrie operují po celém prostoru, představují translace, operace šroubové osy a operace na sklzné rovině. Na rozdíl od operací libovolného prvku makroskopické symetrie, které po několikanásobném opakování převedly krystal do výchozí polohy, motiv se opakovanou operací translačních prvků symetrie ztotožní s tímtež motivem v sousední buňce, pak další, až projde celou mříží.

Mřížové translace představuje posunutí objektu o konstantní vzdálenost, která je dána velikostí příslušného mřížového vektoru a , b nebo c . Tuto operaci, kterou získáme podél určitého směru řadu identických objektů, můžeme u krystalů pozorovat pouze na úrovni jejich struktury.

Operace šroubové osy zahrnuje rotaci, po níž následuje translace o zlomek n mřížového vektoru ($n = 2, 3, 4, 6$). Na obr. 4.12 je bod A pootočen okolo osy o úhel ψ do polohy A' . Translací o vektor τ podél osy získáme bod B. Výsledný pohyb z A do B probíhá po šroubovici. Translační složka τ n -četné šroubové osy je vždy rovnoběžná s mřížovým translačním vektorem a , b nebo c a její velikost závisí na četnosti osy. Symbol N_n obecně popisující operaci šroubové osy znamená, že jde o otočení o úhel $360^\circ/n$, které je spojeno s translací o délku t/n příslušného mřížového vektoru.



Obrázek 4.12. Operace šroubové osy



Obrázek 4.13. Operace sklzné roviny

Při popisu krystalových struktur se setkáme pouze s těmito šroubovými osami: $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$. Uvedené osy lze podle smyslu šroubového pohybu rozdělit na pravotočivé (například 3_1) a levotočivé (3_2).

Jestliže po zrcadlení objektu v rovině vykonáme translaci o určitý zlomek mřížového parametru rovnoběžně s touto rovinou, provedli jsme **operaci na sklzné rovině**. Na obr. 4.13 je bod A posunut přes zrcadlo do polohy A' , z níž translací o vektor τ získáme bod B. Tak lze pokračovat dále. Je-li translace rovnoběžná s hranami základní

buňky (translace o $a/2$, $b/2$ nebo $c/2$), nazýváme roviny skluzu osové a označujeme je a , b , c . Translace ve směru stěnové úhlopříčky $(a+b)/2$, $(b+c)/2$ nebo $(a+c)/2$ mají skluzové roviny **diagonální**, označované n . Setkáváme se s nimi například v krychlové prostorově centrované mříži. U sloučenin s touto strukturou mohou existovat i skluzné roviny diamantové (označovány d) s translací o $(a+b)/4$, $(b+c)/4$ nebo $(c+a)/4$.

Prostorové grupy

Prostorové grupy symetrie, t.j. kombinace všech možných transformací krystalové struktury, charakterizují symetrii struktury krystalu právě tak, jako bodová grupa charakterizuje symetrii vnějšího tvaru a makroskopických vlastností. Je to soubor prvků bodových i translačních operací symetrie sdružených s každým bodem mříže. To však neznamená, že prvky symetrie musí mřížovými body procházet a protínat se v nich. Prvky symetrie prostorové grupy mají v prostoru základní buňky zcela určitou polohu a orientaci.

Máme-li hledat kombinace všech možných operací symetrie (nebo prvků reprezentujících tyto operace), můžeme s výhodou vycházet z kombinací, které již máme k dispozici, t.j. bodových grup (tab. 4.3). Ke kombinacím vyskytujícím se v bodových grupách však musíme přidat i takové kombinace, kde jsou postupně čistě rotační osy nahrazovány šroubovými osami a roviny zrcadlení skluznými rovinami. Všechny takto získané kombinace budeme pak dále rozšiřovat o translace mříže vyskytujících se v dané krystalové soustavě. Tak lze odvodit **230 prostorových grup**. To ovšem neznamená, že existuje pouze 230 struktur, nýbrž že každá ze zatím neomezeného počtu krystalových struktur patří na základě své symetrie pouze do jedné z 230 prostorových grup.

Každé bodové grupě náleží několik prostorových grup, které zachovávají úhlové vztahy výchozí bodové grupy a jsou s ní **izogonální**. Chceme-li získat z prostorové grupy odpovídající bodovou grupu, je třeba myšlenkově odstranit všechny translace (roviny skluzu nahradit rovinami souměrnosti a šroubové osy zaměnit za osy rotace) a vzniklé bodové prvky symetrie pak beze změny orientace převést do jednoho bodu. Odvození prostorových grup z dané bodové grupy je většinou mnohem složitější úkol. Z možných 230 prostorových grup není dosud asi 80 představováno žádnou strukturou. K charakterizaci většiny struktur postačuje asi 100 prostorových grup, z nichž třicet lze považovat za nejdůležitější.

Prostorové grupy jsou podobně jako bodové grupy označovány symboly Schoenfliesovými nebo Hermannovými-Mauguinovými. Podle Schoenfliesova značení se symbol prostorové grupy skládá ze symbolu mateřské bodové grupy a z pořadového indexu uváděného v tabulkách. Např. T_d^2 značí druhou grupu v krystalovém oddělení T_d .

Mezinárodní (Hermannovy-Mauguinovy) symboly mají čtyři znaky: označení typu prostorové buňky (P , A , B , C , F nebo I) a symbolů označujících prvky symetrie, které byly kombinovány s translacemi mříže při vytváření prostorové grupy. Pořadí těchto symbolů se vztahuje k význačným krystalografickým směrům v dané soustavě (viz tab. 4.1).

Jako příklad pro vysvětlení symbolů prostorových grup lze zvolit grupu $P6_3mc$. Nejdříve určíme z prostorové grupy odstraněním translací grupu bodovou. Tak dostaneme podle výše uvedeného schématu ($6_3 \rightarrow 6$, $c \rightarrow m$) symbol bodové grupy $6mm$. Pomocí symbolu bodové grupy určíme krystalovou soustavu, v našem případě je šesterečná, která nám umožní identifikaci krystalograficky význačných směrů (viz tab. 4.1). V případě diskutované bodové grupy se pak jedná o primitivní prostorovou buňku (P) a šesterečná šroubová osa míří podél 1. význačného směru (osa z), rovina m je kolmá k 2. význačnému směru (osa y) a skluzná rovina c je kolmá na 3. význačný směr (směr kolmý k 1. směru a svírající úhel 30° s druhým směrem).

Ze symbolu prostorové grupy lze tudíž odvodit veškeré informace o symetrii krystalu, ať už se jedná o symetrii vnitřní struktury nebo vnějšího tvaru krystalu. Počet a druh operací symetrie každé prostorové grupy je však obecně větší než udává její mezinárodní (Hermannův-Mauguinův) symbol. Úplné soubory operací symetrie prostorových grup a jejich rozmístění v základní buňce jsou uvedeny v Mezinárodních krystalografických tabulkách, příklady prostorových grup lze nalézt u strukturních typů v kapitole 4.2.7.

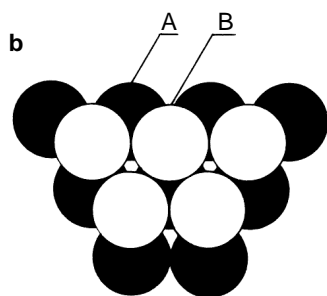
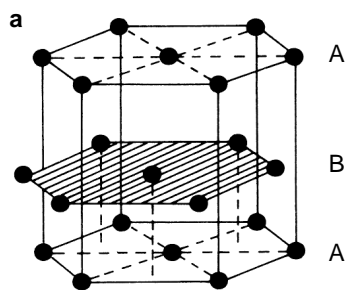
4. 2. Krystalochemie

Jedním z rozhodujících kritérií, které mohou napomoci při hledání způsobu uspořádání stavebních částic v krystalických látkách, je charakter jejich vazby a vazebných interakcí. Z geometrického hlediska je užitečné rozdělit vazby na směrové a nesměrové.

Mezi **směrové vazby** řadíme především vazby kovalentní a vodíkové. Atomy, případně jiné stavební částice vázané směrovými vazbami, se ve struktuře rozmísťují způsobem, který je z energetického hlediska nejvýhodnější. Rozmístění stavebních částic je však řízeno stejnými zákonitostmi, které jsou platné pro geometrické uspořádání molekul. Ve struktuře však většinou nenacházíme molekuly izolované. Síť kovalentních vazeb je rozprostřena přes celý krystal. Příkladem je struktura diamantu.

Do skupiny **vazeb a interakcí nesměrových** patří vazba kovová, van der Waalsovy síly a převážně i vazba iontová. V látkách s nesměrovými vazbami s výjimkou molekulových krystalů také nelze nalézt izolované molekuly. Krystaly tvoří nekonečná síť atomů a iontů, které mají převážně kulovitý tvar a jejich uspořádání je dáno především snahou po maximálním vyplnění prostoru. V případě iontových krystalů se pochopitelně uplatňují i rozdíly ve velikostech iontů, elektrostatické síly a velikost kovalentních příspěvků vazeb.

4. 2. 1. Nejtěsnější uspořádání tuhých koulí



Obrázek 4.14. Nejtěsnější uspořádání v šesterečné mříži: celkové rozmístění koulí (a), umístění vrstev AB (b)

Budeme-li považovat atomy nebo jiné stavební částice krystalu za tuhé koule stejné velikosti, které jsou vázány nesměrovými vazbami, je nutné najít způsoby jejich uložení tak, aby maximálně vyplnily prostor krystalu. Jde tedy o hledání **nejtěsnějšího uspořádání tuhých koulí v prostoru**.

Při nejtěsnějším uspořádání koulí ve vrstvě se každá koule dotýká šesti dalších. Taková vrstva (A) může být buď rovnoběžná s podstavou šesterečné buňky (obr. 4.14a) nebo jednou z rovin procházejících krychlovou plošně centrovanou buňkou (obr. 4.15a). Druhou vrstvu (B) lze umístit tak, aby se každá její koule dotýkala třech koulí vrstvy A (obr. 4.14b a 4.15b). Pro uložení třetí vrstvy koulí jsou dvě možnosti:

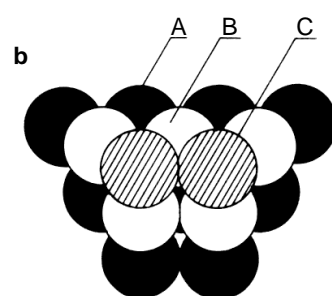
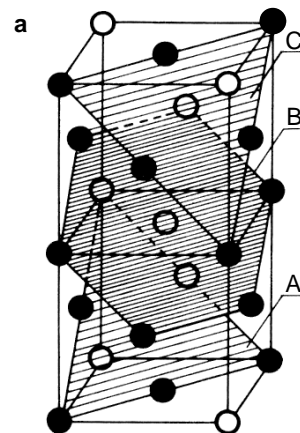
- přesně nad koule vrstvy A (obr. 4.14b),
- nad mezery mezi koulemi vrstvy A, které nebyly obsazeny koulemi B, t.j. do vrstvy C (obr. 4.15b).

U nejtěsnějšího **šesterečného uspořádání** se tak vrstvy střídají v pořadí ABAB..., v **krychlovém plošně centrovaném nejtěsnějším uspořádání** je sled ABCABC.... Struktura s nejtěsnějším šesterečným uspořádáním má primitivní buňku.

Koordinační čísla

Počet atomů (iontů opačného náboje) tvořících nejbližší okolí daného atomu (iontu) se nazývá jeho **koordinačním číslem** a geometrický útvar získaný spojnicemi středů těchto atomů (iontů) jeho **koordinačním mnohostěnem**. Přímý dotyk koordinující částice s jejími sousedy není nutný.

Koordinace u krychlových mříží a nejtěsnějšího šesterečného uspořádání jsou zobrazeny na obr. 4.16. Se vzrůstem koordinačního čísla vzrůstá **hustota uspořádání**. Čím je vyšší koordinační číslo, tím méně místa zbývá v mříži na volný prostor mezi atomy. Hustota uspořádání v základní buňce je dána poměrem objemu částice k objemu buňky. Přitom se předpokládá, že částice mají kulový tvar.



Obrázek 4.15. Nejtěsnější uspořádání v krychlové plošně centrované mříži: celkové rozmístění koulí (a), umístění vrstev ABC (b)

Hustotu uspořádání p v procentech lze při znalosti objemu atomů V_n a objemu buňky V získat podle vztahu

$$p = (V_n/V) \cdot 100 \quad (4.3)$$

Na základě geometrických úvah lze odvodit následující hodnoty pro hustoty uspořádání: krychlová primitivní buňka $p = 52 \%$, krychlová prostorově centrovaná buňka $p = 68 \%$, krychlová plošně centrovaná buňka a nejtěsnější šesterečné uspořádání má $p = 74 \%$.

Nejvyšší hustota uspořádání atomů jednoho druhu nastává v případě nejtěsnějších uspořádání s koordinačním číslem atomů 12.

V iontových krystalech koordinační číslo 12 není v důsledku elektrostatických sil dosahováno. V případě,

že struktura iontového krystalu je tvořena z nejtěsněji uspořádaných aniontů (koordinační číslo 8), mezi nimiž jsou v dutinách umístěny kationty, může hustota uspořádání však vzrůst až na 81,5 %.

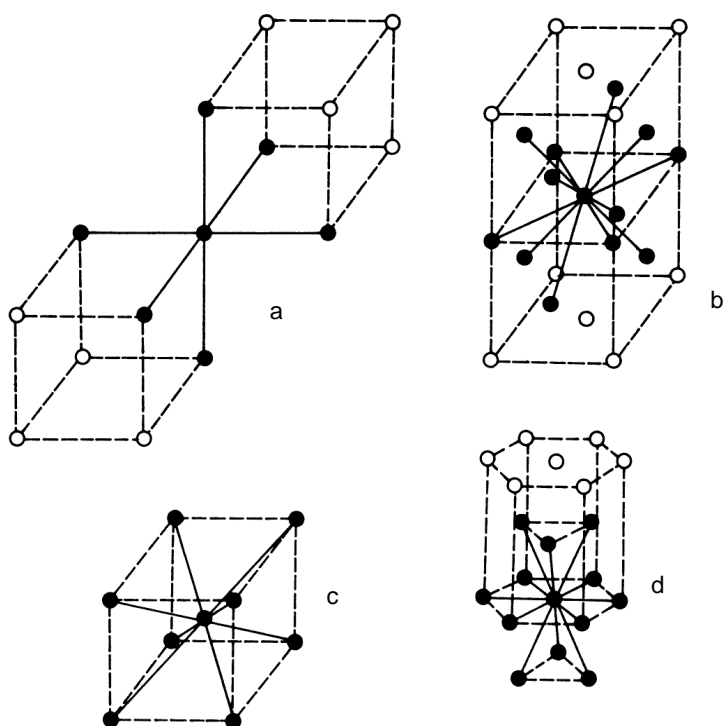
Velký vliv na koordinační čísla a hustotu uspořádání mají i velikosti atomových a iontových poloměrů. Goldschmidt odvodil níže uvedenou závislost mezi koordinačními čísly (n) a relativní velikostí atomových (t.j. kovových) nebo iontových poloměrů (r), a to u všech prvků přibližně v těchto poměrech

koordinační číslo n	12	8	6	4	3
relativní velikost poloměru atomu (iontu) r	1,00	0,97	0,96	0,88	0,81

Takováto závislost mezi atomovými poloměry a koordinačními čísly je kvalitativně snadno pochopitelná, jestliže si uvědomíme, že při růstu koordinačního čísla se přitažlivá síla atomu rozdělí na větší počet sousedů a vzdálenosti mezi atomy se zvětší. Hodnoty atomových poloměrů lze proto srovnávat jen tehdy, když jsou atomy sdruženy s mřížovými body v buňkách o stejných koordinačních číslech. Přepočet se obvykle vztahuje ke koordinačnímu číslu 12.

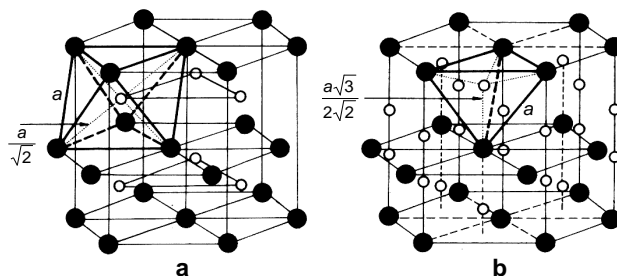
Mezimřížové polohy (dutiny) ve strukturách s nejtěsnějším uspořádáním

I při nejtěsnějším uspořádání tuhých koulí v prostoru zbývá 26 % na volné mezery (dutiny). Rozlišujeme dva druhy dutin, které představují intersticiální polohy ve strukturách. V případě, že

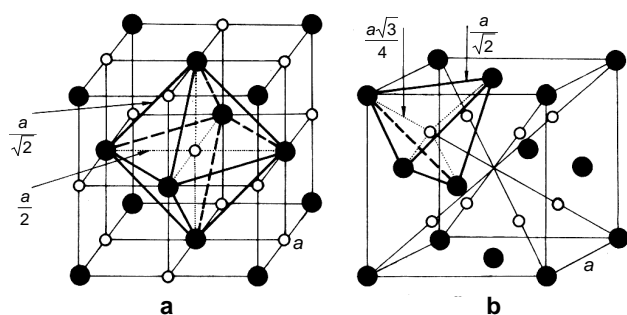


Obrázek 4.16. Koordinační čísla krychlových buněk: primitivní – 6 (a), plošně centrovaná – 12 (b) a prostorově centrovaná – 8 (c). Nejtěsnější šesterečné uspořádání – 12 (d)

mezera vzniká mezi šesti oktaedricky uspořádanými koulemi, je nazývána **oktaedrická dutina** (obr. 4.17a, 4.18a). **Tetraedrické dutiny** vznikají mezi třemi koulemi jedné vrstvy a jednou koulí vrstvy druhé, které vytvářejí tetraedr (obr. 4.17b, 4.18b). Každá koule je v obou případech obklopena šesti oktaedrickými a osmi tetraedrickými dutinami. Jelikož má každá oktaedrická dutina kolem sebe šest koulí, připadá na jednu dutinu jedna koule. V případě tetraedrických dutin náleží kouli dvě dutiny. **Na n koulích v nejtěsnějším uspořádání tedy připadá n oktaedrických a $2n$ tetraedrických dutin.**



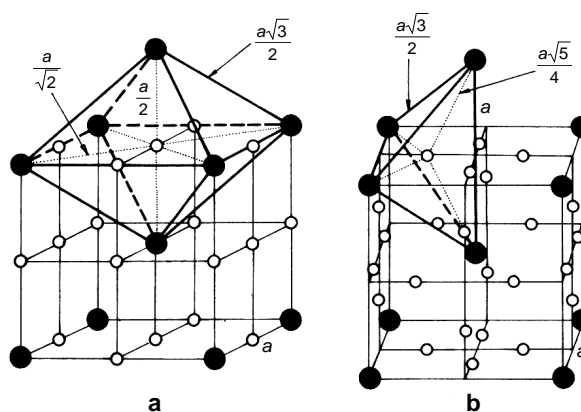
Obrázek 4.17. Oktaedrické (a) a tetraedrické (b) dutiny v nejtěsnějším šesterečném uspořádání



Obrázek 4.18. Oktaedrické (a) a tetraedrické (b) dutiny v krychlovém plošně centrovaném (b) uspořádání

plňujících mezery v nejtěsnějším uspořádání je ve srovnání s objemem mnohostěnu tvořeného základními koulemi jen velmi malý (řádově jednotky procent).

Třebaže **prostorově centrovaná krychlová mříž** má menší koordinační číslo (8) a nižší hustotu uspořádání než mříž plošně centrovaná, lze jí rovněž počítat mezi **těsná uspořádání**. Kromě osmi koulí o poloměru r a umístěných ve vzdálenosti $0,866 r$ sousedí každá koule ještě se šesti dalšími, které leží ve větších vzdálenostech. O blízkém vztahu obou těchto krychlových uspořádání svědčí také malý rozdíl v hustotě zaplnění prostoru (74 % a 68 %). Obdobně jako v nejtěsnějším uspořádání nacházíme také u krychlového tělesně centrovaného uspořádání oktaedrické a tetraedrické dutiny (obr. 4.19). Do nepravidelné oktaedrické dutiny lze umístit koule o velikosti $0,154 r$, do tetraedrické dutiny koule větší ($0,291 r$).



Obrázek 4.19. Oktaedrické (a) a tetraedrické (b) dutiny v krychlovém tělesně centrovaném uspořádání

Krystaly kovů

Většina kovů krystaluje ve strukturách s nejtěsnějším uspořádáním. Je to dáno tím, že kovové vazby mají jen velmi malý směrový charakter a atomy kovů se snaží maximálním způsobem vyplnit prostor, přičemž dosahují vysokých koordinačních čísel. Jedním z důsledků nejtěsnějšího uspořádání jsou například vysoké hustoty kovů. V periodické tabulce kovy d -bloku, které se nacházejí poblíž iridia a osmia, vykazují nejvyšší hustoty, které jsou u pevných látek známy za normálních podmínek teploty a tlaku. Malá směrovost vazeb dále způsobuje, že některé kovy krystalují v závislosti na vnějších podmínkách v různých uspořádáních. Například železo vykazuje při zahřívání několik fázových přechodů, kdy postupně vznikají fáze s odlišnými krystalovými strukturami. Obecně lze říci, že při nižší teplotě jsou stálá nejtěsnější uspořádání, při vyšších teplotách se přednostně uplatňují struktury s nižší hustotou uspořádání.

4. 2. 2. *Struktury molekulových látek*

Nesměrovými vlastnostmi se mimo kovové vazby vyznačují i van der Waalsovy interakce. Proto vzácné plyny, jejichž vzájemné interakce při nízkých teplotách v pevném stavu lze vysvětlit pouze přítomností slabých disperzních sil, vytvářejí krystalické struktury charakteru nejtěsnějšího uspořádání.

Strukturu podobnou nejtěsnějšímu uspořádání nacházíme také u látek s víceatomovými molekulami, pokud jsou molekuly natolik symetrické, že se svým tvarem blíží koulí. Těžiště molekul pak leží ve vrcholech a centrujících bodech buněk nejtěsnějšího uspořádání. Molekuly kolem svých těžišť přitom mohou rotovat. Takto při nižších teplotách krystaluje řada za normálních podmínek molekulových plynných látek, například H_2 , CO , CH_4 a halogenovodíky.

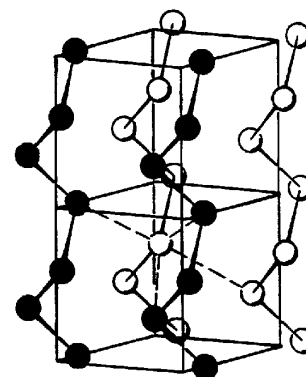
V případě, že tvar molekul se výrazně odlišuje od koule, slabé van der Waalsovy vazby umožní, aby se stavební částice krystalu uspořádaly tak, aby byl prostor co nejvíce vyplněn. Vzniklé těsné uspořádání se však již odlišuje od nejtěsnějšího uspořádání koulí. Složitější molekuly s málo symetrickými tvary vytvářejí krystaly, které patří do nejméně symetrických krystalových soustav, především trojklonné a jednoklonné. Z nesymetrických a složitých stavebních částic nelze totiž sestavit vysoce symetrické prostorové útvary.

4. 2. 3. *Struktury kovalentních látek*

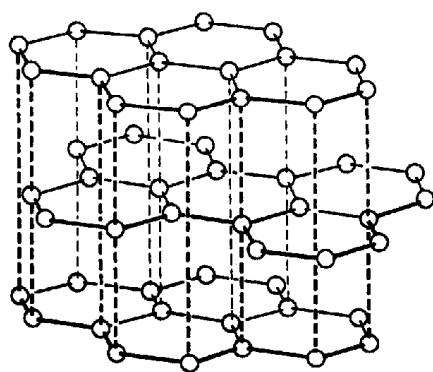
Struktura kovalentních látek je v první řadě určena geometrickým uspořádáním kovalentních vazeb, které spojují stavební částice krystalu. Požadavek na maximální zaplnění prostoru se uplatňuje v daleko menší míře, proto nacházíme ve strukturách různě velké dutiny.

V případě, že atom jednoho prvku vytváří dvě kovalentní vazby, bude v krystalické formě vytvářet obdobně jako tellur spirálově vinuté řetězce. V případě telluru se směrový charakter vazeb

projevuje úhlem 105° (obr. 4.20). Struktury atomů s třemi kovalentními vazbami charakterizují vrstevnatá uspořádání (například krystaly arsenu). Důležitým příkladem vrstevnatých struktur je i uspořádání grafitu (obr. 4.21). Struktura je tvořena vrstvami šesterečně uspořádaných atomů uhlíku, které spojují vazby σ s hybridizací SP^2 . Zbylé orbitály p vytvářejí delokalizované π vazby, spojující všechny atomy jedné vrstvy. Delokalizace elektronů π je příčinou elektrické vodivosti grafitu ve směru podél šestičlenných cyklů. Vazba mezi vrstvami je zprostředkována slabými van der Waalsovými silami.



Obrázek 4.20. Struktura telluru



Obrázek 4.21. Struktura grafitu

Představitelem struktury s trojrozměrným uspořádáním stavebních částic je krystal diamantu (obr. 4.11). Atomy uhlíku vytvářejí za využití jednoho s a tří p orbitalů čtyři kovalentní vazby σ (hybridizace SP^3). Každý atom uhlíku má proto ve struktuře čtyři nejbližší sousedy ve vrcholech pravidelného tetraedru. Vzniká tak prostorová síť pevných kovalentních vazeb, která diamantu udílí charakteristické fyzikální a chemické vlastnosti.

4. 2. 4. *Struktury látek s vodíkovými vazbami*

Vodíkové vazby mají převážně iontový charakter. Atomy vodíku s převažujícím kladným nábojem však musí přistupovat k elektronegativním atomům ve směru, který je dán polohou jejich volných elektronových párů. Vazba má proto výrazně směrový účinek. Intermolekulární vodíkové vazby mají proto většinou rozhodující vliv na uspořádání krystalických látek. Molekuly se orientují takovým způsobem, aby síť vodíkových vazeb byla co nejrozsáhlejší. V pevném stavu proto pozorujeme vzájemné propojení aniontů kyselin a solí a v krystalohydrátech molekul vody do řetězců, vrstevnatých i trojrozměrných uspořádání, které ovlivňují řadu vlastností těchto látek. Příkladem uplatnění vodíkových vazeb ve struktuře pevné látky je i led (obr. 3.49).

4. 2. 5. *Struktury iontových látek*

V předcházejících kapitolách jsme viděli, že struktury krystalů kovů jsou určeny tendencí stejných atomů k maximálnímu vyplnění prostoru. O strukturách kovalentních krystalů rozhoduje geometrie kovalentních vazeb. V případě iontových krystalů hrají důležitou úlohu elektrostatické interakce opačně nabitých iontů, které se snaží přitáhnout do své blízkosti co nejvíce opačně nabitých částic.

Oproti krystalům kovů se struktury iontových sloučenin vyznačují nižšími koordinačními čísly. V případě kovalentních krystalů však rozdíl v koordinačních číslech není patrný. O zařazení krystalu mezi iontové látky rozhoduje shoda jeho vlastností s výsledky, které lze získat na základě výpočtu za využití **iontového modelu** vazby v pevných látkách. Tato představa vychází z porovnání elektrostatických sil vyvolaných nahromaděním opačně nabitých koulí a odpuzivých sil, které vznikají v důsledku kontaktu zaplněných elektronových obalů iontů. V případě, že termodynamické výpočty vlastností pevné látky získané na základě tohoto modelu souhlasí s experimentálními výsledky, látka může být zařazena mezi iontové krystaly.

Nejdříve věnujme pozornost některým znakům, které rozhodují o uspořádání iontů v pevných látkách. Při představě o nejtěsnějším uspořádání kulových částic jde především o velikost iontů a rozdílnost jejich náboje.

Iontové poloměry

Význam pojmu iontový poloměr přináší řadu problémů, které vycházejí z nejednoznačnosti při dělení vzdálenosti mezi nejbližším kationtem a aniontem ve struktuře. Nejjednodušším způsobem, jak tento problém lze řešit, je výběr jednoho široce rozšířeného iontu, k jehož poloměru lze pak vztáhnout poloměry ostatních iontů. Nejčastěji se používá anion O^{2-} , který vytváří vazbu s velkým počtem prvků. Tento ion navíc patří mezi tzv. tvrdé částice a je proto minimálně deformován působením vnějšího elektrického pole. Většina publikovaných souborů iontových poloměrů je založena na poloměru $r(O^{2-}) = 140$ pm. V některých případech se však vychází z poloměru odvozeném Goldschmidtem $r(O^{2-}) = 132$ pm. Pro strukturní úvahy (například velikost parametrů základní mřížky) je vždy nutné vycházet ze souboru poloměrů odvozených od stejného základu.

Další problém při používání iontových poloměrů přináší jejich závislost na koordinačním čísle. Při poklesu koordinačního čísla klesá i velikost iontů, a to v poměrech, které odvodil Goldschmidt (viz kap. 4.2.1). Proto jsou ve většině tabulek uváděné iontové poloměry doplněny koordinačním číslem nebo přepočítány na koordinační číslo 6. V tabulce 2.8 jsou uvedeny iontové poloměry s příslušnými koordinačními čísly získané na základě vyhodnocení rentgenostrukturních dat velkého počtu sloučenin, především oxidů a fluoridů. Na základě uvedených hodnot lze odvodit obecné trendy, které iontové poloměry vykazují:

1. Ve skupinách prvků periodické soustavy se iontové poloměry zvětšují s protonovými čísly:
 $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ nebo $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$
(pouze omezený nárůst pozorujeme v důsledku lanthanoidové kontrakce mezi nejtěžšími ionty přechodných kovů).
2. Poloměry iontů stejného náboje se zmenšují v periodách:
 $Ca^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+}$

- V případě, že ion vytváří okolí s různými koordinačními čísly, jeho poloměr se zvětšuje s růstem koordinace v pořadí:


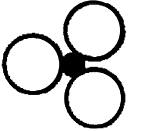



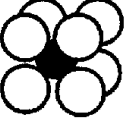
$$4 < 6 < 8 < 10 < 12$$
- Tvoří-li atom více kationtů, je ion s největším nábojem nejmenší:

$$\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$$
- Poloměry iontů lanthanoidů se s rostoucím atomovým číslem mírně zmenšují.

Koordinační čísla

U iontových sloučenin, které jsou tvořeny vždy nejméně dvěma různými prvky, musíme uvažovat více koordinačních čísel. U struktur podvojných (binárních) sloučenin typu A_nB_m je třeba rozlišovat dvě koordinační čísla: n_A (udávající počet atomů nebo iontů nejbližších k iontu A) a koordinační číslo n_B (počet atomů nebo iontů nejbližších k iontu B). V podvojných sloučeninách AB jsou koordinační čísla n_A a n_B obou iontů stejná, u sloučenin A_2B pro koordinační čísla platí $2n_A = n_B$. U potrojných (ternárních) sloučenin je nutné zavést koordinační čísla tři.

Tabulka 4.5. Vztah mezi velikostí poměru kationtu a aniontu a jejich vzájemnou koordinací

Poměr poloměrů kationtu a aniontu $r_k : r_a$	Způsob koordinace	Koordinační číslo kationtu	Znázornění
$\leq 0,155$	lineární	2	
0,155 až 0,255	trojúhelníkový	3	
0,255 až 0,414	tetraedrický	4	
0,414 až 0,732	čtvercový	4	
	oktaedrický	6	
0,732 až 1,000	krychlový	8	

Koordinální čísla iontových krystalů výrazně závisí na iontových poloměrech. Podmínkou stability krystalů je vzájemný dotyk kulových oblastí iontů opačného náboje. Jestliže se anionty, které jsou ve většině případů větší než kationty, spolu dotýkají, vytvářejí dutiny. V případě, že se kation díky své velikosti může v dutině volně pohybovat, bude struktura nestabilní. V tomto případě se totiž sníží elektrostatická interakce opačně nabitých iontů, zatímco částice se stejnými náboji (anionty) zůstanou v dotyku. Dojde proto k přeskupení iontů, které povede ke struktuře s nižším koordinacním číslem. Přípustné velikosti dutin, které lze zjistit na základě geometrických úvah a vyjádřit jako poměr poloměrů kationtu a aniontu, jsou uvedeny s příslušnými koordinacními čísly v tab. 4.5. Pouze u koordinacních čísel 1 a 2 mohou být poloměry kationtů a aniontů libovolné. Na druhé straně ani při stejné velikosti kationtů a aniontů nenacházíme u iontových krystalů koordinací číslo 12, které odpovídá nejtěsnějšímu uspořádání. Takováto struktura není výhodná z hlediska elektrostatických sil, neboť uvádí do kontaktu velký počet iontů se stejným nábojem, jejichž odpuzování vzniku látek zamezuje.

Poměr poloměrů iontů lze využít k předpovědi uspořádání částic v krystalu v mnoha případech, přestože velikosti iontů jsou nejednotné a mění se s koordinacními čísly. Nejspolehlivější předpovědi jsou u komplexních fluoridů a v případě solí oxokyselin s významným příspěvkem iontové vazby mezi kationy a aniony. Největší rozdíly naopak nalézáme u jednoduchých struktur, především halogenidů alkalických kovů a oxidů kovů alkalických zemin.

Stabilita iontového krystalu

Kritériem stability krystalové struktury a termodynamickým kritériem rozhodujícím o tom, která z možných struktur vznikne, je Gibbsova volná energie odpovídající vzniku krystalu



Jestliže ΔG° má zápornější hodnotu pro případ vzniku struktury A než B, pak přechod ze struktury B do struktury A je samovolný a za normálních podmínek se bude přednostně tvořit struktura A.

Proces vzniku struktury z plynných iontů je tak exotermický, že v blízkosti pokojové teploty můžeme příspěvek entropie zanedbat. Diskuse o termodynamických vlastnostech krystalů se proto zaměřuje na mřížkovou energii ΔH° . Struktura, jejíž vznik je doprovázen největším uvolněním tepla je nejstabilnější a vykazuje nejsilnější vazebné interakce. Mřížkové energie, vypočítané z Bornova-Haberova cyklu, závisí na pěti experimentálních parametrech, z nichž zvláště elektronové afinity nejsou stanoveny zcela přesně. Proto se hodnoty mřížkových energií, z nichž některé jsou uvedeny v tabulce 3.15, někdy mírně odlišují od hodnot vypočítaných z termodynamických dat.

Potenciální energie krystalu

Pro posouzení, zda se v krystalu rozhodujícím způsobem uplatňují iontové interakce, je možné na základě teoretických úvah o interakcích mezi ionty vypočítat potenciální energii krystalu. Při výpočtu je nutné uvažovat několik energetických příspěvků. K příspěvkům, které snižují výslednou

hodnotu energie systému (zvyšují její zápornou hodnotu) patří elektrostatické interakce mezi opačně nabitými ionty a van der Waalsovy disperzní síly. Proti těmto vazebným interakcím působí odpudivé síly, které jsou vyvolávány překryvem uzavřených elektronových vrstev iontů. Výsledná závislost potenciální energie krystalu na vzdálenosti dvou sousedních opačně nabitých iontů je uvedena na obrázku 4.22. Odpudivé interakce působí při velmi malé vzdálenosti iontů a jejich vzrůst je velmi strmý. Minima potenciální energie dosahuje krystal v okamžiku vyrovnaní přitažlivých a odpudivých sil. Tomu také odpovídá rovnovážná meziiontová (vazebná) vzdálenost l . Potenciální energii rovnovážného stavu lze vypočítat za využití **Bornova-Mayerova vztahu**

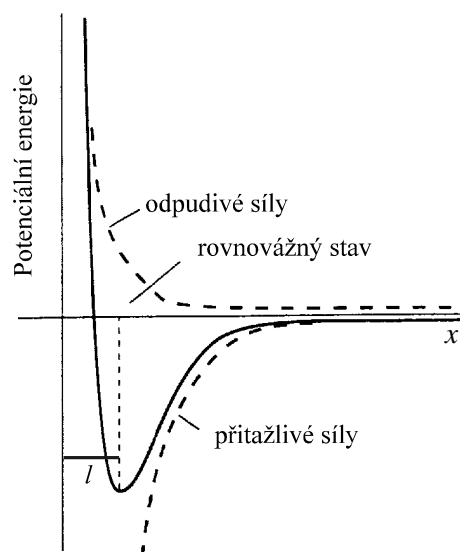
$$V = \frac{N_A Q_A Q_B e^2}{4\pi \epsilon_0 l} \left(1 - \frac{l^*}{l}\right) A, \quad (4.5)$$

kde Q_A , Q_B představují náboje iontů a l^* konstantu (34,5 pm). Uspořádání iontů ve struktuře (symetrii mříže) charakterizuje **Madelungova konstanta** A , která nezávisí na meziiontových vzdálenostech. Hodnoty Madelungových konstant některých představitelů iontových krystalů jsou uvedeny v tab. 4.6.

Tabulka 4.6. Madelungovy konstanty

strukturní typ	A	strukturní typ	A
CsCl	1,763	TiO ₂	2,408
CaF ₂	2,519	ZnS (sfalerit)	1,638
NaCl	1,748	ZnS (wurtzit)	1,641

Při $T = 0$, kdy nemusíme uvažovat příspěvek kinetické energie, odpovídá záporná hodnota potenciální energie vypočítaná podle vztahu (4.5) mřížkové energii. Porovnání vypočítané mřížkové energie s hodnotami získanými na základě Bornova-Haberova cyklu ukazuje, jak velký příspěvek představují v krystalu iontové síly. Nejlepší shody lze nalézt v případě, že rozdíl elektronegativit neutrálních atomů je větší než 2. V těchto případech lze k popisu struktur plně využít iontový model krystalu. Při rozdílu elektronegativit menším než 1 se přednostně v krystalu uplatňují kovalentní vazby. Kritérium elektronegativity však neuvažuje úlohu tvrdosti iontů (viz kap. 2.3.4). Proto nelze jednoznačně rozhodnout, zda je to elektronegativita atomů nebo tvrdost iontů, co rozhoduje o výsledném charakteru vazby v krystalu iontového charakteru.



Obrázek 4.22. Příspěvky potenciální energie v iontovém krystalu v závislosti na meziiontové vzdálenosti x

Využití mřížkových energií

Bornův-Mayerův vztah ukazuje, že se mřížková energie pro daný typ struktury (dáno konstantou A) s výrazně iontovou vazbou zvyšuje s rostoucím nábojem iontů Q_A a Q_B a s klesajícími meziiontovými vzdálenostmi v krystalu (l). Změny energie krystalů se v anorganické chemii často vyjadřují **elektrostatickým parametrem**, ξ :

$$\xi = Q_A \cdot Q_B / l \quad (4.6)$$

Velikost elektrostatického parametru a tím i mřížkové energie se široce projevují v některých vlastnostech iontových krystalů, například:

1. velké kationty stabilizují ve struktuře velké anionty. Z toho důvodu se s rostoucí velikostí kationtu zvyšuje teplota rozkladu teplotně nestálých sloučenin (například uhličitánů).
2. částice s vysokými oxidačními čísly jsou stabilizovány malými anionty. Zvláště fluoridový anion má v porovnání s ostatními halogenidovými anionty vysokou schopnost stabilizovat vyšší oxidační čísla kovů.
3. sloučeniny s velkým rozdílem ve velikosti iontů jsou většinou rozpustné ve vodě. Ve vodě se naopak nejhůře rozpouštějí sloučeniny, jejichž ionty mají blízké poloměry.

4. 2. 6. Izomorfie a polymorfie látek

Sloučeniny téhož stechiometrického typu, obsahující částice s podobným poměrem velikosti stavebních částic a poutané z hlediska směrových vlastností vazbami obdobného charakteru, mívají dosti často blízké nebo prakticky stejné strukturní uspořádání. Látky, které krystalují v téže krystalové soustavě a mají rozměrově velmi podobné základní buňky, v nichž jsou stavební jednotky uspořádány tímž způsobem, nazýváme **izomorfní** (stejnovaré).

Základní vlastností izomorfních látek je schopnost vytvářet **směsné krystaly**, případně jsou schopné tzv. **přerůstání**. Směsné krystaly vznikají tak, že se z roztoku nebo taveniny dvou látek vylučují krystaly jednoho typu, obsahující dvě složky v proměnném a nestechiometrickém zastoupení. Při přerůstání krystal jedné látky, po ponoření do nasyceného roztoku druhé látky narůstá dál při zachování původního tvaru.

Izomorfní krystaly musí mít dále podobné fyzikální vlastnosti, například štěpnost, elektrickou a tepelnou vodivost, tepelnou roztažnost a optické vlastnosti. Proto nemůžeme zařadit mezi izomorfní látky všechny sloučeniny, které například krystalují v krychlové soustavě.

Typickými představiteli izomorfních látek jsou některé sírany. Izomorfní jsou například **skalice** – $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dále **kamence** – podvojně sírany obecného složení $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Jiné izomorfní řady tvoří sloučeniny Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , Ag_2SO_4 , Ti_2SO_4 a krystaly KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, RbH_2PO_4 a CsH_2PO_4 . Poslední řada je

zajímavá tím, že morfologie krystalu zůstává zachována jak při záměně kationtů (K^+ za NH_4^+), tak aniontů ($H_2PO_4^-$ za $H_2AsO_4^-$).

Látky, jejichž krystaly mohou mít různou strukturu při stejném složení se nazývají **polymorfní**. Jejich jednotlivým formám, které se liší parametry a uspořádáním základních buněk i vnějším tvarem krystalů, se říká **modifikace**. Vykazuje-li polymorfii prvek, nazývá se tento jev **alotropie** a modifikace prvku se jmenují **alotropické modifikace**. Různé polymorfní modifikace jedné a téže látky (prvku) označujeme zpravidla α , β , γ apod. Teplota, při níž je stabilní fáze α , je obvykle nižší než teplota odpovídající fázi β .

Existence více modifikací téže látky je vyvolána různými fyzikálně chemickými podmínkami jejich vzniku (teplota, tlak, způsob tepelného a mechanického zpracování, charakter okolního prostředí). Fyzikální vlastnosti polymorfních modifikací jsou nehledě na jejich stejné chemické složení často velmi různé; stupeň odlišnosti závisí ve větší nebo menší míře na typu struktury.

Ke změnám ve vnitřním uspořádání některých krystalických látek dochází tehdy, když se změnou fyzikálních podmínek, jmenovitě se změnou teploty, mění i výhodnost struktur z hlediska termodynamických zákonitostí. Každá krystalová struktura je energeticky stabilní za určitých podmínek, v určitých rozmezích teploty a tlaku. Změna těchto podmínek může vést vlivem odpovídajícího přerozdělení strukturních jednotek ke změně struktury. Při dosažení určité teploty, tzv. **bodu zvratu**, se jedna modifikace přemění ve druhou, mění-li se teplota opačným směrem, může dojít při zhruba stejné teplotě k návratu látky k původní struktuře. Takováto oboustranně uskutečnitelná přeměna bývá označována za **enantiotropní**. Rychlost, jakou se transformace modifikací uskutečňuje, závisí na velikosti energetické bariéry, která obě formy odděluje. Je-li bariéra vysoká, je přeměna velmi zpomalena nebo znemožněna, čehož příkladem je diamant, který by se měl za normálních podmínek samovolně měnit na grafit.

Přeměny látek vyvolané zvýšením tlaku obecně vedou ke vzniku krystalických forem s vyššími koordinačními čísly, t.j. k hustším modifikacím. V případě prvků fáze vznikající při vyšších tlacích nabývají nejčastěji struktury těžšího prvku téže skupiny periodické soustavy. Například uhlík získává strukturu křemíku, křemík strukturu cínu, tellur strukturu polonia. Při zvýšení teploty je naopak konečná modifikace charakteristická nižší hustotou a menším koordinačním číslem. Dobrým příkladem je chlorid cesný, jehož uspořádání přechází při teplotě 445 °C na strukturní typ chloridu sodného.

Příkladem polymorfního chování prvků jsou alotropické modifikace síry, uhlíku, fosforu a řady kovů, především železa, cínu, zirkonia, titanu, thallia a některých lanthanoidů.

4. 2. 7. Základní strukturní typy krystalů

Dosavadní zkušenosti ukazují, že dosud známé krystalové struktury spadají do nevelkého počtu prostorových grup. Struktury odpovídající těmto prostorovým grupám považujeme za typické pro pří-

slušné sloučeniny. Všechny krystaly, které mají stejné relativní rozložení atomů, iontů nebo molekul v základních buňkách, patří ke stejnému **strukturnímu typu** a nazýváme je **izostrukturní látky**. Je obvyklé, že se strukturní typy označují názvem minerálu nebo význačné látky téže struktury. V další části uvádíme charakteristiku některých důležitých strukturních typů v třídění podle stechiometrického složení látek.

Struktury prvků

Měď (Cu)

Prostorová grupa $Fm\bar{3}m$, základní buňkou je plošně centrovaná krychle, motiv struktury tvoří jeden atom, počet vzorcových jednotek 4, koordinační číslo $n = 12$ (obr. 4.16b). Stejný typ struktury mají také Ag, Al, α -Co, β -Co, γ -Fe, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Th, Ir, La, Sr.

Hořčík (Mg)

Prostorová grupa $P6_3/mmc$, nejtěsnější šesterečné uspořádání, motiv struktury tvoří dva atomy, počet vzorcových jednotek 2, koordinační číslo $n = 12$ (obr. 4.16d). Ve strukturním typu hořčíku krystalují dále Cd, Ba, α -Co, Be, Os, Re, Se, α -Ti, α -Tl, Zn.

Wolfram (W)

Prostorová grupa $Im\bar{3}m$, základní buňkou je prostorově centrovaná krychle, motiv obsahuje jeden atom, počet vzorcových jednotek 2, koordinační číslo $n = 8$ (obr. 4.16c). Stejnou strukturu mají i chrom a cesium.

α -Polonium (α -Po)

Prostorová grupa $Pm\bar{3}m$, základní buňka je primitivní krychlová, motiv obsahuje jeden atom, počet vzorcových jednotek 1, koordinační číslo $n = 6$ (obr. 4.16a). V tomto strukturním typu za laboratorní teploty nekrystaluje žádný jiný prvek.

Diamant

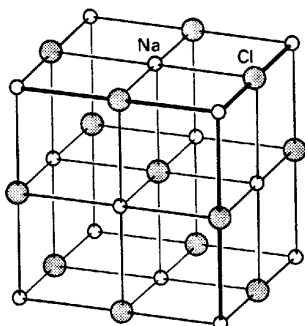
Prostorová grupa $Fd\bar{3}m$, základní buňka je krychlová plošně centrovaná, základní motiv obsahuje dva atomy, z nichž každý je obklopen čtyřmi sousedy ve vrcholech tetraedru (obr. 4.11). Počet vzorcových jednotek 8, koordinační číslo $n = 4$. Stejně krystalují i nejdůležitější elementární polovodiče Si, Ge, α -Sn.

Grafit

Prostorová grupa $P6_3/mmc$, motiv obsahuje 4 atomy, počet vzorcových jednotek 4, koordinační číslo $n = 3$. Uspořádání vrstev je zřejmé z obr. 4.21. Vrstvy atomů uhlíku jsou ve směru šestičetné osy vázány slabými van der Waalsovými silami. Fyzikální vlastnosti grafitu ve směru této osy se výrazně odlišují od směru na osu kolmého.

Struktury sloučenin typu AB

Chlorid sodný (NaCl)

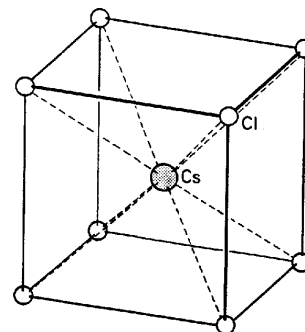


Obrázek 4.23. Struktura NaCl

Prostorová grupa $Fm\bar{3}m$, motiv obsahuje 1 vzorcovou jednotku, počet vzorcových jednotek v základní buňce 4, koordinační číslo Na $n = 6$ a Cl $n = 6$. Strukturu lze popsat jako dvě krychlové plošně centrované buňky obsazené ionty Na^+ a Cl^- , které jsou navzájem posunuty o polovinu délky hrany základní buňky (obr. 4.23). Uspořádání typu NaCl má velké množství sloučenin, např. halogenidy AgBr, AgCl, AgF, KBr, LiBr, NaBr, RbBr, KCl, KF, KI, oxidy TiO, MnO, FeO, NiO, nitridy a karbidy přechodných kovů. K typu NaCl patří i stechiometricky složitější sloučeniny, v nichž jsou mřížové body nahrazeny složitými ionty přibližně kulového tvaru.

Chlorid cesný (CsCl)

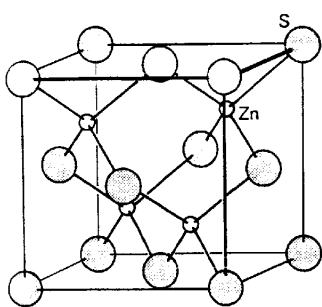
Prostorová grupa $Pm\bar{3}m$, motiv struktury obsahuje jednu vzorcovou jednotku, počet vzorcových jednotek v základní buňce 1, koordinační číslo Cs $n = 8$ a Cl $n = 8$. Struktura je tvořena dvěma buňkami, primitivní krychlovou kationtů a primitivní krychlovou aniontů. Buňky jsou oproti sobě posunuty o polovinu délky tělesové úhlopříčky základní buňky (obr. 4.24). Struktura typu CsCl je výhodná především pro iontové sloučeniny, neboť uvádí každý z iontů do přímého kontaktu s osmi ionty nesoucími opačný náboj. Tuto strukturu mají některé chloridy, bromidy a jodidy velkých kationtů (například CsBr, CsI, TlCl, TlI).



Obrázek 4.24. Struktura CsCl

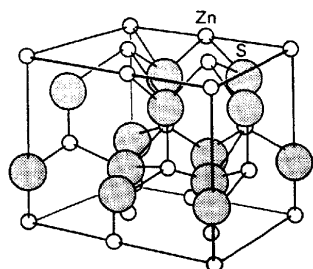
Sfalerit (α -ZnS)

Prostorová grupa $F4\bar{3}m$, motiv obsahuje 1 vzorcovou jednotku, počet vzorcových jednotek v základní buňce 4, koordinační číslo Zn $n = 4$ a S $n = 4$. Strukturu tvoří dvě plošně centrované krychlové mříže. Mřížové body jedné z nich jsou obsazeny atomy Zn, druhou mříž vytvářejí atomy S. Mříže jsou vzájemně posunuty ve směru tělesové úhlopříčky o čtvrtinu její délky (obr. 4.25). Struktura tohoto typu se vyskytuje u sloučenin, ve kterých atomy upřednostňují z vazebných nebo sterických důvodů tetraedrickou koordinaci a jejichž vazby nemají výrazně iontový charakter. Mezi sloučeniny této struktury patří všechny halogenidy stříbrné, MnS, CdS, HgS, MnSe, ZnSe, CdSe, HgSe, dále některé fosfidy a telluridy.



Obrázek 4.25. Struktura sfaleritu

Wurtzit (β -ZnS)

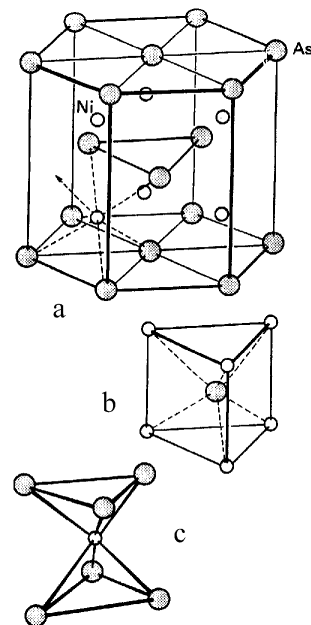


Obrázek 4.26. Struktura wurtzitu

Prostorová grupa $P6_3mc$, motiv obsahuje 2 vzorcové jednotky, počet vzorcových jednotek na základní buňku 2, koordinační číslo Zn $n = 4$ a S $n = 4$. Základem struktury je šesterečná buňka s tetraedrickou koordinací stavebních jednotek. Od struktury sfaleritu se liší pouze polohou tetraedrů (obr. 4.26). Uspořádání mříže vyhovuje na rozdíl od sfaleritu sloučeninám s vyšším podílem iontové vazby. Krystalují tak některé oxidy (BeO, ZnO), sulfidy, selenidy a telluridy (Zn^{II} , Mn^{II} , Cd^{II}) a nitridy (Al^{III} , Ga^{III} , In^{III}).

Nikelin (NiAs)

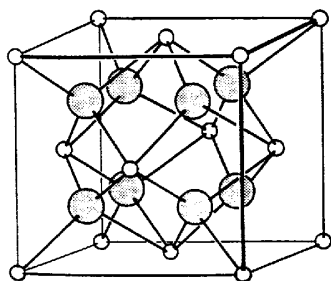
Prostorová grupa $P6_3/mmc$, motiv obsahuje dvě vzorcové jednotky, počet vzorcových jednotek v buňce 2, koordinační číslo Ni $n = 6+2$ a As $n = 6$. Základem struktury je deformované nejtěsnější šesterečné uspořádání aniontů, ve kterém atomy Ni obsazují oktaedrické dutiny (obr. 4.27a). Atomy As leží v těžišti trigonálních prizmat, z nichž každé je tvořeno šesticí atomů Ni (obr. 4.27b). Na atomech niklu je koordinováno šest atomů As (obr. 4.27c), ale také dva atomy Ni. Do kontaktu se tak dostávají atomy stejného prvku, což vyhovuje sloučeninám uplatňujícím kovovou vazbu. Strukturu nikelinu nalézáme u binárních sloučenin kovů nebo kovů s metaloidy, například CoAs, MnAs, FeAs, NiGe, PdGe, IrGe, PdSn, AuGa, CrSb, CrTe.



Obrázek 4.27. Struktura nikelinu

Struktury sloučenin typu AB_2

Fluorit (CaF_2)

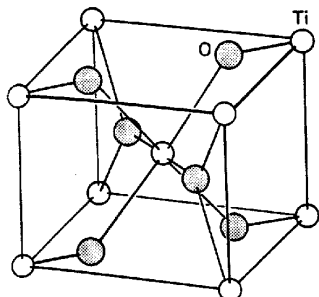


Obrázek 4.28. Struktura fluoritu

Prostorová grupa $Fm\bar{3}m$, motiv obsahuje 1 vzorcovou jednotku, počet vzorcových jednotek na základní buňku 4, koordinační číslo Ca $n = 8$ a F $n = 4$. Struktura je tvořena rozšířenou krychlovou plošně centrovanou buňkou kationtů, jejíž všechny tetraedrické dutiny jsou obsazeny fluoridovými anionty (obr. 4.28). Strukturální typ **fluoritový** nacházíme u látek se stechiometrií AB_2 tedy, když kationtová část sloučeniny A je relativně větší než část aniontová, což nebývá běžné. Krystalují tak například fluoridy BaF_2 , CdF_2 , HgF_2 , SnF_2 , PbF_2 , SrF_2 , některé oxidy lanthanoidů a koordinační sloučeniny, jejichž velké kationty a malé anionty obsazují příslušné mřížové body.

Sloučeniny se stechiometrií A_2B mohou rovněž odpovídat mřížím typu fluoritu, avšak s vyměněnou úlohou kationtů a aniontů. Strukturální typ se nazývá **antifluoritový**. Vyskytuje se například u oxidů, sulfidů a selenidů menších kationtů lithných, sodných a draselných.

Rutil (TiO_2)



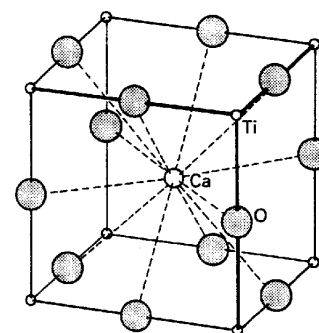
Obrázek 4.29. Struktura rutilu

Prostorová grupa $P4_2/mmm$, motiv obsahuje dvě vzorcové jednotky, počet vzorcových jednotek v základní buňce 2, координаční číslo Ti $n = 6$ a O $n = 3$. Struktura je také příkladem nejtěsnějšího šesterečného uspořádání aniontů, ve kterém kationty obsazují pouze polovinu oktaedrických dutin. Výsledkem je čtverečné uspořádání (obr. 4.29). Na atomech Ti jsou oktaedricky koordinovány skupiny atomů kyslíku, a naopak každý atom kyslíku leží ve středu rovnostranného trojúhelníka atomů Ti. V rutilové struktuře krystaluje řada fluoridů (MgF_2 , MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 , NiF_2) a oxidů (VO_2 , NbO_2 , CrO_2 , MoO_2 , MnO_2 , ReO_2 , OsO_2 , SnO_2 , PbO_2 , TeO_2).

Struktury sloučenin tvořené více než dvěma různými atomy

Perovskit ($CaTiO_3$)

Prostorová grupa $Pm\bar{3}m$, motiv obsahuje jednu vzorcovou jednotku, počet vzorcových jednotek na základní buňku 1, координаční číslo Ca $n = 12$ a Ti $n = 6$. Strukturu představuje jednoduchá krychlová buňka iontů Ca^{2+} , která je zasunuta do stejné buňky iontů Ti^{4+} , a to tak, že vrcholy základních buněk jedné mříže leží ve středech buněk druhé mříže. V polovině hran mříže tvořené atomy titanu jsou umístěny kyslíkové atomy (obr. 4.30). Struktura perovskitu neobsahuje žádné komplexní (kyslíkaté) anionty, protože každý atom vápníku sousedí s dvanácti stejně vzdálenými atomy kyslíku a atomy titanu mají kyslíkových sousedů šest. Proto všechny látky o stechiometrickém složení ABC_3 (kde C je kyslík), které krystalují obdobně jako perovskit, je nutno považovat za **podvojně oxidy**. Patří k nim $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $CuZnO_3$, $BaZnO_3$ a $SrSnO_3$. Je zajímavé, že se perovskitové struktury blíží i uspořádání KIO_3 a některých obdobných látek, které jsou tvořeny charakteristickými oxoanionty.

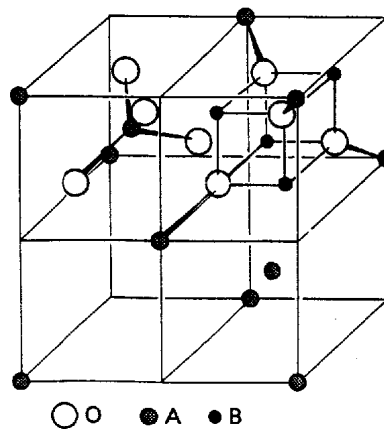


Obrázek 4.30. Struktura perovskitu

Spinel ($MgAl_2O_4$)

Prostorová grupa $Fd\bar{3}m$, motiv obsahuje 2 vzorcové jednotky, počet vzorcových jednotek na základní buňku 8, координаční číslo Mg $n = 4$ a Al $n = 6$. Základ struktury, která je spíše komplexem, vytváří krychlové plošně centrované uspořádání atomů kyslíku. Při obecné formulaci vzorce AB_2O_4 atomy A pak obsazují osminu tetraedrických a atomy B polovinu oktaedrických dutin (obrázek 4.31). Tyto normální spinelové struktury (uspořádání $MgAl_2O_4$) vykazují sloučeniny s třikrát kladně nabitými

kationty B^{3+} . Takovou strukturu mají například sloučeniny $MgMn_2O_4$, $Co^{II}Co_2^{III}O_4$ (t.j. Co_3O_4) a $FeAl_2O_4$. Kromě rozložení kationtů A v tetraedrických a kationtů B v oktaedrických dutinách jsou známa také uspořádání **inverzní**, kdy oktaedrické polohy jsou obsazeny dvěma druhy kationtů (A a B), zatímco polohy tetraedrické obsazují pouze kationty B. Takový typ struktury se dá názorně vyjádřit vzorcem $B(AB)O_4$. K inverzním spinelům patří například $Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$ (t.j. Fe_3O_4), $NiFe_2O_4$, Zn_2TiO_4 a Co_2SnO_4 .



Obrázek 4.31. Struktura spinelu

4. 2. 8. Tuhé roztoky a intersticiální sloučeniny

Tuhý roztok (technologický název **slitina**) je zvláštní (samostatná) fáze, obsahující alespoň dvě složky. Její prostorová mříž se shoduje s mříží jedné ze složek (rozpuštědla nebo rozpuštěné látky) a mřížové parametry (velikosti základních buněk) určuje chemické složení fází. Nahrazením některých atomů v základní struktuře jinými atomy s přibližně stejnými rozměry a blízkou elektronegativitou vznikají **substituční tuhé roztoky**. Atomové poloměry složek tuhého substitučního roztoku se nesmějí navzájem lišit více než o 10 – 15 %. Navíc musí složky krystalovat ve stejné mříži. Uvedené podmínky splňují například Cu a Au nebo Ag a Au. Obdobně byla dokonalá mísivost a tím i vznik směsných krystalů (viz kap. 4.2.6) pozorována u NaCl a AgCl (rozdíl ve velikosti kationtů 15 %) nebo u olivínů Mg_2SiO_4 a Fe_2SiO_4 , kde rozdíl mezi velikostí kationtů činí pouze 8 %. V případě NaCl a KCl (rozdíl ve velikostech kationtů 36 %) se směsné krystaly za normálních podmínek nevytvářejí.

Uložením atomů rozpuštěné látky do intersticiálních poloh rozpouštědla, které odpovídají mezerám v jeho krystalové mříži, vznikají **intersticiální tuhé roztoky**. Příkladem je rozpouštění nekovů s malými atomovými poloměry (H, B, C, N, O) ve strukturách přechodných kovů (Cr, Fe, Ni). Přitom dochází k expanzi základních buněk rozpouštědla. Technicky důležité jsou intersticiální tuhé roztoky uhlíku v prostorově a plošně centrovaném uspořádání železa (ferit a austenit).

Jestliže se při rozpouštění atomů (například H, B, C, N) nezachováá původní prostorová mříž rozpouštědla, dostaneme místo intersticiálního tuhého roztoku **intersticiální sloučeninu**. Jejich struktury jsou vytvořeny:

- a) z kovových atomů A uspořádaných ve struktuře odlišného typu než krystaluje samotná (čistá) složka A,
- b) z malých nekovových atomů B obsazujících oktaedrické nebo tetraedrické dutiny kovové struktury. Způsob obsazení dutin přitom závisí na uspořádání kovových atomů a poměru poloměrů atomů A a B. Příkladem intersticiálních sloučenin jsou například ZrH, TiH, TiC, ZrC, VC, NbC, WC, Cr_2N , Fe_2N , Ta_2C , Fe_3C .

Dalším příkladem struktur tuhých látek jsou **intermediální fáze**. Jejich strukturu určují rozdíly ve velikostech základních složek (atomů A a B), elektrochemických potenciálech a elektronových konfiguracích. Za určitých podmínek lze intermediální fáze označit **intermetalickými sloučeninami**. Příkladem této skupiny tuhých látek jsou Cu_5Zn_8 , $\text{Cu}_9\text{Al}_{14}$, MgCu_2 , MgNi_2 , AgHg , Mg_2Pb .

4. 2. 9. Krystaly s reálnou strukturou

Dosud jsme krystalovou strukturu považovali za ideálně periodickou, se základním motivem, který se pravidelně opakuje ve třech směrech. Reálná krystalová struktura je vzhledem k idealizované představě určitým způsobem porušena. Za poruchu ideální krystalové struktury považujeme každou odchylku od dokonalé periodičnosti. V závislosti na koncentraci poruch ve struktuře se významně mění i vlastnosti krystalu.

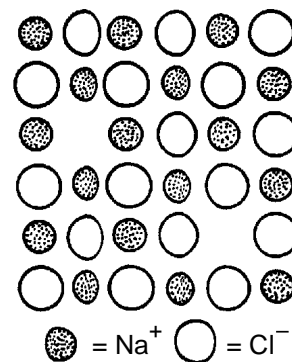
Z geometrického hlediska lze **poruchy** (defekty) ideální krystalové struktury rozdělit především na bodové a čárové.

Bodové poruchy

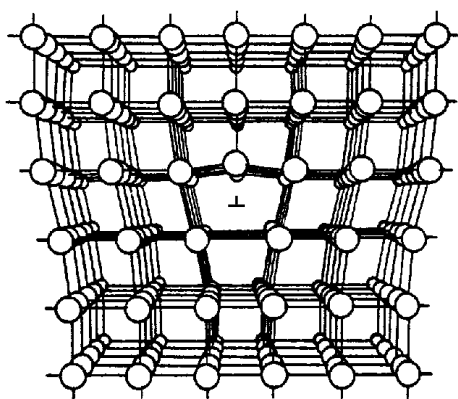
Bodové poruchy v krystalové struktuře nalézáme tehdy, když

- chybí atom (ion) na místě, které má být v ideálním uspořádání obsazeno,
- v místě, které je v ideálním případě ve struktuře neobsazeno, je nadbytečný atom (ion).

Poruchy prvního typu se nazývají **vakance** a označují se jako **Schottkyho poruchy**. Vznikají například tak, že při vysokých teplotách opustí některé atomy svou řádnou polohu a difundují na povrch krystalu (obr. 4.32).



Obrázek 4.32. Příklad Schottkyho poruchy krystalové mříže

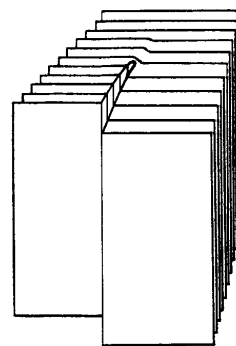


Obrázek 4.33. Hranové dislokace v krystalu

Čárové poruchy

Výrazné odchylky některých experimentálně zjištěných vlastností (pevnost v tahu) od teoretických hodnot způsobují u kovů tzv. **hranové poruchy**, kdy jedna ze svislých vrstev atomu končí na pomyslné přímce procházející krystalem. Ostatní vrstvy se pak této anomálii přizpůsobí (obr. 4.33). Při mechanickém působení může hranová porucha „vyplyout“ až na povrch krystalu.

Jistým příkladem čárové poruchy je tzv. **šroubová porucha**. Lze si jí představit tak, že sled rovnoběžných vrstev atomů je jakoby nastřížen a původně ideální rovinné vrstvy krystalu se mění ve šroubové (obr. 4.34). Tato porucha se často uplatňuje při krystalizacích a nepříznivě ovlivňuje kvalitu připravovaných krystalů.

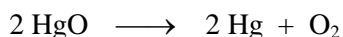


Obrázek 4.34. Šroubové dislokace v krystalu

5. Reakce anorganických sloučenin

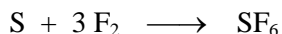
Vazby mezi atomy v určité látce jsou uspořádány tak, aby soubor vázajících se atomů měl co nejnižší energii, což je příčinou stability atomové a elektronové konfigurace. Neochotu ke změně vnitřního uspořádání (chemické kvality) lze překonat buď změnou vnějších fyzikálních podmínek (například teploty nebo tlaku) nebo tím, že látku uvedeme do kontaktu s jednou či několika jinými vhodnými látkami. V obou případech může dojít ke změně kvality zúčastněných látek – **chemické reakci**. Z makroskopického hlediska je chemická reakce dějem, při němž určité látky – tzv. **reaktanty** (výchozí látky) zanikají a jiné, tzv. **produkty** (výsledné látky) se vytvářejí.

Jako příklad iniciace chemické reakce změnou fyzikálních podmínek je často uváděn rozklad některých látek při zvýšené teplotě. Krystaly oxidu rtuťnatého vystavěné z atomů rtuti a kyslíku, které jsou vázány polárně kovalentními vazbami, se při zahřívání rozkládají na elementární rtuť a kyslík podle reakce



V kapalně rtuti jsou pak atomy vázány kovovou vazbou, vazba v molekulách kyslíku je čistě kovalentní.

Příkladem druhého způsobu vyvolání chemické reakce může být přímé slučování velké řady látek, například síry s velmi reaktivním fluorem, kdy vzniká fluorid sírový



Reakce probíhá spontánně již za laboratorní teploty. V jejím průběhu zanikají jednoduché kovalentní vazby molekul síry S_8 a jednoduché kovalentní vazby molekul F_2 . Vytvářejí se naopak kovalentní vazby $\text{S}-\text{F}$, které vykazují malý iontový příspěvek.

Z mikroskopického hlediska lze tedy jakoukoliv chemickou reakci považovat za proces reorganizace dosavadního uspořádání vazeb, za přestavbu atomové a elektronové struktury látek. Cestu, kterou se chemická změna na atomárně molekulární úrovni uskutečňuje, nazýváme **reakční mechanismus** daného procesu. Studium reakčních mechanismů, které je jedním z nejdůležitějších úkolů současné chemie, je přitom úzce spjato s co nejdokonalejší znalostí struktury atomů a molekul, t.j. problémům, kterým byly věnovány předcházející kapitoly.

Při charakterizaci chemických reakcí je nutné věnovat pozornost jejich podstatě, mechanismu vzniku a zániku vazeb, změnám v geometrii reagujících složek, kinetice jejich průběhu i energetickým bilancím (t.j. množství energie, které se při chemických dějích v různých formách spotřebovává nebo uvolňuje).

V dalším výkladu se soustředíme především na rozdělení reakcí charakteristických pro anorganické sloučeniny a jednotlivé skupiny reakcí pak budeme charakterizovat z hlediska jejich mikro-mechanismů s důrazem na povahu částic, které v procesech vystupují.

5. 1. Znázorňování chemických dějů

Stejně jako pro označování prvků a sloučenin je i pro chemické reakce zavedena určitá symbolika. Od takového symbolického zápisu chemické reakce očekáváme, že bude jednak specifikovat všechny výchozí látky a produkty reakce (nejlépe prostřednictvím jejich chemických značek a vzorců) a že bude udávat, jaké počty molekul (atomů, iontů) výchozích látek se současně chemicky promění (tzn. spolu zreagují) a jaké počty molekul (atomů, iontů) přitom vzniknou.

Těmto požadavkům vyhovuje zápis reakce **chemickou rovnicí**, v níž se na levé straně uvedou ve formě součtu vzorce všech výchozích látek reakce a na pravé straně v obdobné formě vzorce všech produktů. Přitom vzorcům výchozích látek se předradí číselné faktory udávající **nejmenší celistvé** počty molekul (atomů, iontů) výchozích složek, které se musí současně chemicky přeměnit, aby vznikly **celistvé** počty molekul (atomů, iontů) produktů. Ty se pak uvedou jako číselné faktory předřazené vzorcům produktů na pravé straně rovnice. Číselné faktory v chemických rovnicích nazýváme **stechiometrické faktory**. Vyčíslená chemická rovnice musí splňovat podmínku, že každému druhu atomu uvedenému na její levé straně odpovídá týž počet atomů na straně pravé. Pokud vystupují v rovnici nabitě částice (ionty), součet jejich nábojů na levé a pravé straně rovnice musí být stejný.

Chemické rovnice lze doplnit dalšími symboly. Za jednotlivé sloučeniny je možné umístit do závorek symbol skupenského stavu, v němž při reakci jsou: *s* – solidus (pevná látka), *l* – liquidus (kapalina), *g* – gaseus (plyn). V případě, že se jedná o vodný roztok reagující látky, uvádíme označení *aq* – aqueous. K šipce nebo rovnítku zápisu reakce někdy uvádíme údaj o teplotě, tlaku, popř. katalyzátor nebo prostředí, v němž reakce probíhá. Vedle rovnice vpravo lze uvést číselný údaj o energetických změnách, které reakci doprovázejí.

Běžné chemické rovnice vyjadřují pouze látkovou bilanci chemického děje. Při vyjadřování mechanismů chemických reakcí se stechiometrické vzorce reaktantů a produktů nahrazují elektro-novými strukturními vzorci, popřípadě se vyznačuje i geometrické uspořádání molekul. Navíc se různými grafickými postupy vyjadřují dílčí kroky a pohyby atomových uskupení v průběhu děje. Významnou úlohu zde hraje i označování symetrických vlastností molekul, které se reakcí účastní.

5. 2. Rozdělení chemických reakcí

Chemické reakce mají některé obecné rysy, podle nichž je lze třídit. Zatímco dřívější kritéria dělení reakcí přihlížela k jejich vnějším projevům, dnes se pozornost přesouvá především k jejich mechanismům.

Velká rozmanitost chemických dějů se odráží ve velmi složitém klasifikačním aparátu, který je však nesourodý a postrádá obecnou platnost. Přesto je nutné se seznámit s některými, v chemické literatuře běžně užívanými způsoby dělení. Z hlediska vnějších projevů chemických reakcí jde především o skupenské stavy reagujících látek, počet a povahu výchozích látek a vznikajících

produktů a o energetické bilance děje. Dělení chemických reakcí na základě mechanismů vyžaduje rozdělení každého procesu na řadu elementárních kroků, které je nutné hodnotit z hlediska procesů na molekulární úrovni.

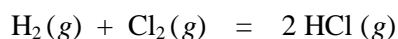
Z hlediska **počtu a povahy** výchozích látek a produktů lze reakce třídit způsobem, který je uveden v tabulce 5.1.

Tabulka 5.1. Třídění chemických reakcí podle počtu a povahy reakčních složek

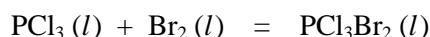
Typ reakce	Obecné schéma a příklad
Izomerace	sloučenina A \longrightarrow sloučenina B (1 molekula) (1 molekula) $\text{NH}_4\text{OCN} \longrightarrow \text{H}_2\text{NCONH}_2$
Asociace (dimerace)	sloučenina A \longrightarrow sloučenina B (2 molekuly) (1 molekula) $2 \text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$
Disociace (dimeru)	sloučenina A \longrightarrow sloučenina B (1 molekula) (2 molekuly) $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow 2 \text{AlCl}_3$
Slučování (syntéza)	prvek A + prvek B \longrightarrow sloučenina C $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$ sloučenina A + prvek B \longrightarrow sloučenina C $2 \text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{NO}_2$ sloučenina A + sloučenina B \longrightarrow sloučenina C $\text{NH}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$
Rozklad (analýza)	sloučenina A \longrightarrow prvek B + prvek C $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \longrightarrow \text{Ba} + 3 \text{N}_2$ sloučenina A \longrightarrow sloučenina B + prvek C $2 \text{KNO}_3 \longrightarrow 2 \text{KNO}_2 + \text{O}_2$ sloučenina A \longrightarrow sloučenina B + sloučenina C $\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$
Substituce	sloučenina A + prvek B \longrightarrow sloučenina C + prvek D $\text{N}_2\text{O} + \text{Cu} \longrightarrow \text{CuO} + \text{N}_2$
Podvojná přeměna	sloučenina A + sloučenina B \longrightarrow sloučenina C + sloučenina D $\text{ZnO} + 2 \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
Přeměna více než dvou látek	látka A + látka B + látka C + ... \longrightarrow látka D + látka E + ... $10 \text{NO} + 6 \text{KMnO}_4 + 9 \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 10 \text{HNO}_3 + 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{MnSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$

Považujeme-li za klasifikační hledisko **skupenský stav** reaktantů, lze reakce rozdělit následovně:

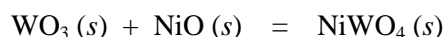
a) reakce probíhající v **homogenním systému** ve fázi plynné, například



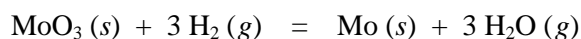
kapalné, například



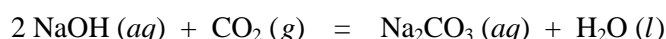
b) reakce probíhající v **heterogenním systému** mezi fázemi tuhými, například



tuhou a plynnou, například



kapalnou a plynnou, například

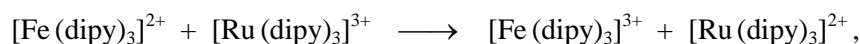


Podle energetické bilance chemického děje dělíme reakce na **exoergické**, při nichž se energie uvolňuje a **endoergické**, při nichž reakční soustava energii přijímá. Pokud jde přitom o energii tepelnou, označují se tyto reakce jako **exotermické** a **endotermické**.

Naprostá většina chemických dějů je složena z řady **elementárních procesů**, které v souhrnu vytvářejí mechanismus celkové reakce. Každá elementární reakce přitom představuje proces, který probíhá na **úrovni molekul** a vede k jejich změnám. Mechanismus celkové (souhrnné) reakce je proto nutné hodnotit z hlediska elementárních reakcí, ze kterých se celkový chemický děj skládá, a hlediska molekulových procesů charakteristických pro každý z těchto elementárních kroků. Chceme-li porozumět mechanismu dané chemické přeměny, je proto nutné s jistotou především určit všechny elementární reakce, které zahrnuje. Při identifikaci jednotlivých elementárních reakcí chemického procesu lze využít tzv. **molekularity reakce**. Molekularitou rozumíme počet částic, které se musí současně srážet, aby se děj uskutečnil. Podle tohoto kritéria rozlišujeme děje **monomolekulární** (molekularita = 1), které nastávají v případě rozpadu částice na fragmenty a izomeraci. V případě **bimolekulárních reakcí** (molekularita = 2) nastává srážka dvou částic za vzniku produktů, **trimolekulární reakci** (molekularita = 3) představuje srážka tří částic. Děje o vyšší molekularitě se prakticky neuplatňují, neboť pravděpodobnost současné srážky více než tří částic je velmi malá. Proto jakákoliv rovnice s vyššími stechiometrickými koeficienty nevyjadřuje elementární reakční krok, ale souhrn elementárních procesů.

Pro elementární reakce dále platí, že probíhající změny struktury reaktantů jsou co nej-jednodušší. Z tohoto hlediska lze každou elementární reakci zařadit k jedné z následujících skupin:

1. **Přenos elektronu, který není spojen se štěpením nebo tvorbou vazeb.** Příkladem může být reakce koordinačních částic

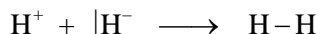


při které dochází pouze ke změnám síly a délky vazeb. Z uvedeného příkladu je zřejmé, že molekuly, které se účastní elementárních reakcí, nemusí být jednoduché. Nejjednodušší musí být pouze uskutečněná chemická změna, která při jednoduché srážce nastává.

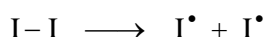
2. **Vznik nebo štěpení jedné chemické vazby.** Příkladem je vznik molekuly Br₂ ze dvou atomů bromu



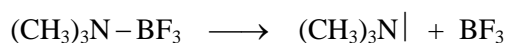
M představuje třetí těleso (například stěnu reakční nádoby), schopné převzít uvolněnou reakční energii, která by jinak vyvolala zpětnou disociaci. V uvedeném případě každý atom přispívá ke vzniku vazby jedním elektronem. V dalším případě



oba elektrony v nové vazbě pocházejí od jednoho reakčního partnera. Obdobně, štěpení vazeb může probíhat **homolyticky**, kdy se elektrony vazby rozdělí stejně mezi oba produkty reakce



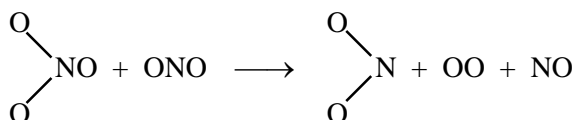
nebo **heterolyticky**



3. **Štěpení vazby a současný vznik vazby nové.** Do této skupiny patří všechny elementární reakce, při kterých zánik i vznik vazby probíhá současně v jednom kroku. Uvedené reakce probíhají na molekulové úrovni a nazýváme je též **součinné**. Jejich příkladem je reakce



4. **Současné štěpení a vznik dvou vazeb.** Takovéto reakce jsou vzácné a lze je dokumentovat příkladem



Studium mechanismů je náročný postup, který vyžaduje dokonalou znalost kinetiky probíhajících procesů a struktury reagujících částic. Proto jsou chemické děje podle jejich mechanismů většinou tříděny zjednodušeným postupem, a to na základě druhu částic, které v jejich průběhu vystupují.

Poměrně jednoduše lze experimentálně zjistit, zda

1. mechanismus reakce představuje přesun vazeb mezi molekulami (**molekulové reakce**)
2. při reakci dochází ke vzniku a interakci iontů (**iontové reakce**)
3. reakce probíhá přes vznik fragmentů molekul s nespárovanými elektrony – tzv. radikálů (**radikálové reakce**).

U výše uvedených typů reakcí lze dále rozpoznat, zda rozhodujícím dějem je proces **oxidačně-redukční**, **acidobazický** nebo **koordináční**.

5. 3. Molekulové reakce

Počet probíhajících molekulovým mechanizmem není příliš velký. Jejich studium vychází ze znalosti elektronové struktury a stechiometrie reagujících částic. Vlastní průběh reakcí lze ve zjednodušené představě popsat obdobnými postupy, které byly využity při charakterizaci vzniku vazeb interakcí orbitalů atomů, přičemž se výsledná reakční přeměna uskuteční v jediném kroku.

Říkáme též, že se při něm součinně, tedy v jednom kroku, uskutečňují všechny přeměny vazeb. Mechanismus je zřetelně molekulový, protože se v průběhu reakce nevytvářejí žádné meziprodukty, které by měly iontový nebo radikálový charakter. Dochází však k přenosu elektronů, molekulové reakce jsou proto současně oxidačně-redukčními procesy.

5. 3. 1. *Překryv hraničních orbitalů*

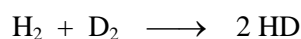
Přiblížení dvou molekul na vzdálenost vzájemné interakce se výrazně projeví na chování elektronů, které obsazují hraniční orbitály (HO) (viz kap. 2.3.3 a 3.2.3). Elektrony obsazující nejvyšší obsazený orbital (HOMO) v jedné molekule se snaží obsadit nejnižší neobsazený orbital (LUMO) molekuly druhé. Jedna z molekul pak vystupuje jako donor a druhá jako akceptor elektronů, obě částice vytvoří donor-akceptorový komplex. Obdobně mohou při interakci atomů s molekulami působit i elektrony na atomových orbitalech.

Při chemických reakcích je vzájemná orientace interagujících molekul dána statistickým rozdělením. Význam mají ty orientace molekul, při kterých reakce probíhá za nejvýhodnějších energetických podmínek. Tato podmínka je splněna v případě, že překryv mezi odpovídajícími hraničními orbitály je v okamžiku srážky molekul maximální. Proto je nutné možnost interakce HO hodnotit na základě obdobných pravidel, která byla odvozena pro překryv orbitalů atomových.

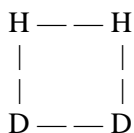
Podmínka překryvu HO však není dostačující. Při přenosu elektronů se významně uplatňují vlastnosti elektronových systémů reagujících částic, které určují možný směr elektronového přenosu. O tom, která z molekul bude při interakci vystupovat jako donor či akceptor elektronů, rozhoduje energie, kterou je nutné vynaložit k uvolnění elektronů z HOMO jedné z reagujících částic a energie, která se uvolní při přijetí elektronu do LUMO druhé částice. V jednoduchém případě, kdy reagují dvě různé stejnojaderné dvouatomové molekuly, lze očekávat přenos elektronů pouze ve směru od molekuly elektropozitivnějšího prvku k molekule prvku elektronegativnějšího.

5. 3. 2. *Příklady mechanismů molekulových reakcí*

Nejjednodušším příkladem reakce dvouatomových stejnojaderných molekul je izotopová výměna mezi H₂ a D₂



Uvažujme, že tento proces probíhá jako bimolekulární reakce, při které vzniká při kolizi částic čtyřstředový přechodový stav, který předurčuje vznikající nové vazby

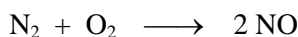


Nyní je nutné posoudit možnost překryvu HOMO jedné molekuly vodíku (σ_s^b) s LUMO (σ_s^*) molekuly druhé. Vzhledem k rozdílným symetrickým vlastnostem obou orbitalů je výsledný překryv nulový (obr. 5.1).

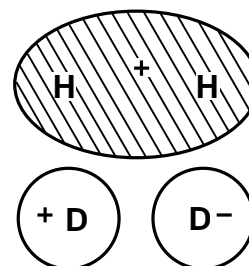
Přenos elektronové hustoty mezi HO nemůže nastat a reakce je **symetricky zakázána**. Označení, že reakce je symetricky zakázána znamená, že

má vysokou aktivační energii, t.j. velkou výšku energetické bariéry oddělující reaktanty a produkty a daným mechanismem neprobíhá. Pro uvedenou izotopovou výměnu je nutné uvažovat jiný mechanismus. Většina symetricky zakázaných molekulových reakcí se může uskutečnit složitějším mechanismem zahrnujícím vznik radikálů, jejichž reakce jsou zpravidla symetricky povoleny.

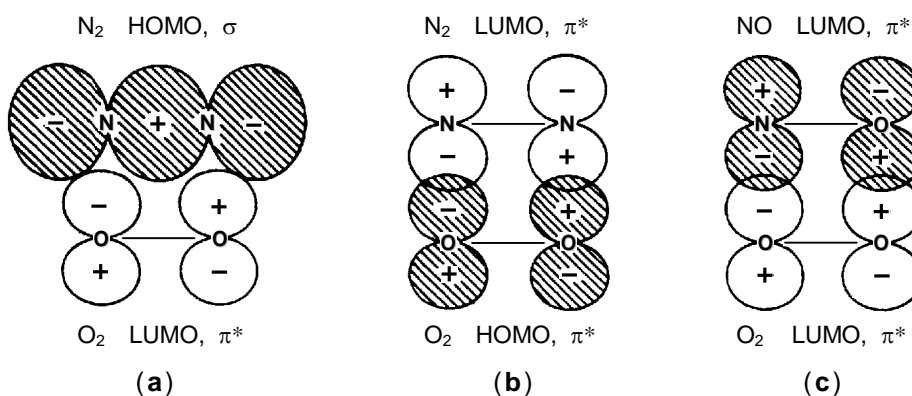
Další symetricky zakázanou reakcí je slučování dusíku s kyslíkem za vzniku oxidu dusnatého



Přenos elektronů z HOMO molekuly N_2 (σ_z^b) do LUMO molekuly O_2 (π_x^* , π_y^*) není možný vzhledem k nulovému překryvu (obr. 5.2a). Jako LUMO molekuly kyslíku zde přitom vystupují orbitály π_x^* , π_y^* obsazené po jednom elektronu. Přenos elektronů z molekuly kyslíku na molekulu dusíku z hlediska překryvu možný je (obr. 5.2b), je však zakázán z jiného důvodu. Elektrony totiž nelze přenášet z MO molekuly elektronegativnějšího atomu (O_2) na orbitály molekuly elektropozitivnějších atomů (N_2). Reakci lze uskutečnit pouze při využití výše ležících MO a její aktivační energie bude vysoká.

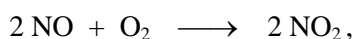


Obrázek 5.1. Překryv MO σ_s^b a σ_s^* při reakci molekul H_2 a D_2

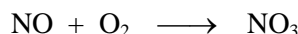


Obrázek 5.2. Překryv MO σ_z^b molekuly N_2 a π_x^* (π_y^*) molekuly O_2 (a); π_x^* (π_y^*) molekuly N_2 a π_x^* (π_y^*) molekuly O_2 (b); π_x^* molekuly NO a π_x^* molekuly O_2 (c). Orbitály označené šrafováním jsou obsazené elektrony

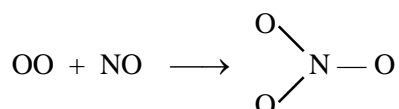
Protikladem slučování dusíku s kyslíkem je reakce



kteřá probíhá velmi rychle již za laboratorní teploty. Jejím prvním krokem je pravděpodobně elementární reakce, při které vzniká přechodná částice NO_3



Při této reakci je nutné uvažovat pouze přenos elektronu od molekuly NO k molekule O_2 . Pak lze uvažovat překryv HOMO molekuly NO (například jedním elektronem obsazeného π_x^*) a LUMO molekuly O_2 (π_x^*), který je účinný (obr. 5.2c) a reakce je symetricky povolena. Při přenosu elektronu zde dochází ke snížení elektronové hustoty na MO^* molekuly NO , což vede k zesílení vazby $\text{N}-\text{O}$. Naopak zvýšení elektronové hustoty v MO^* molekuly O_2 se projeví snížením řádu vazby mezi atomy kyslíku a roztržením molekuly za současného vzniku vazeb nových

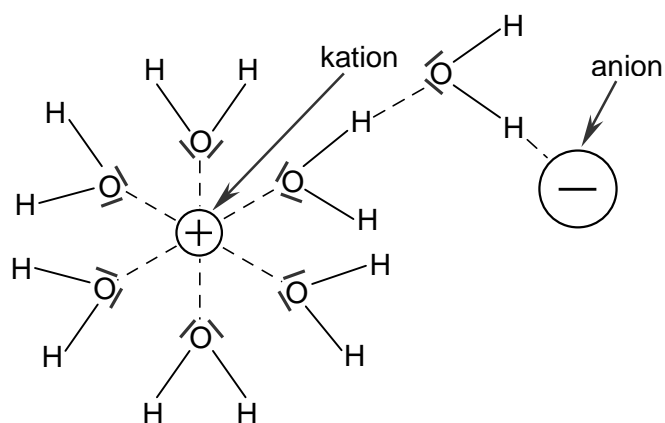


Další průběh reakce za vzniku NO_2 již není součástí výše popsané elementární reakce, která probíhá v prvním kroku chemické změny.

Mechanismus molekulových reakcí složitějších molekul lze hodnotit za využití Woodwardových-Hoffmannových pravidel, na základě kterých jsou posuzovány symetrické vlastnosti všech důležitých orbitalů reagujících částic, nejenom orbitalů hraničních. Mimo pravidla o zachování symetrie orbitalů je pro uskutečnění reakcí důležité i pravidlo o zachování celkového orbitálního momentu hybnosti a zachování spinu (Wigner a Witmer 1928).

5. 4. Iontové reakce

Pro většinu typických anorganických sloučenin, jako jsou soli, kyseliny a zásady, tj. pro sloučeniny s převažující iontovou vazbou, je nejběžnějším rozpouštědlem voda. Také většina iontových reakcí probíhá ve vodném roztoku. Iontová sloučenina v roztoku disociuje na jednotlivé ionty, které jsou obklopeny molekulami vody vytvářejícími tzv. hydrátový obal. Molekuly vody jsou k iontům vázány na základě elektrostatické interakce a je pochopitelné, že se ke kationtům orientují svými atomy kyslíku a k aniontům atomy vodíku. Takto poutané molekuly vody ovlivňují prostřednictvím vodíkových vazeb i další molekuly vody, jak je naznačeno na obrázku 5.3, a tím i celou strukturu roztoku.



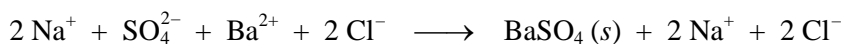
Obrázek 5.3. Orientace molekul vody v roztocích iontových sloučenin.

Hydrátový obal iontů není statický útvar. Většinou zde dochází k velmi rychlým substitucím molekul vody a doba, po kterou je molekula vody vázána na určitý ion může být řádově až 10^{-10} s. U malých iontů s velkým nábojem, tj. v případech silného elektrostatického působení, je tato doba delší, např. u Al^{3+} jsou to řádově vteřiny. Rovněž H^+ a OH^- mají své hydrátové obaly.

Iontové reakce jsou většinou velice rychlé, což je dáno především zmíněnou rychlostí výměny molekul vody v bezprostředním okolí nebo výměny protonů a hydroxylových skupin. Dělí se na reakce spojené se vznikem málo rozpustné sloučeniny, tzv. **srážecí reakce**, na reakce spojené s přenosem protonu, tzv. **acidobazické reakce** a na reakce spojené s přenosem elektronu, tedy reakce **oxidačně redukční (redoxní)**.

5. 4. 1. Srážecí reakce

Při srážecích reakcích vzniká v roztoku málo rozpustná látka v tuhém stavu. Jako příklad lze uvést vznik síranu barnatého po smíchání roztoků síranu sodného a chloridu barnatého



Ionty sodné a chloridové se reakce neúčastní a zůstávají hydratované v roztoku.

Označení *srážecí reakce*, *málo rozpustná látka*, podobně jako *dobře rozpustná látka* jsou konvenční a nemají přesné definice. Rozdíly v rozpustnosti takto označovaných látek jsou obecně řádové.

Rozpustnost látky vyjadřujeme koncentrací jejího nasyceného roztoku za dané teploty. K vyjádření rozpustnosti se tedy běžně používají hmotnostní zlomky, molarita nebo molalita. Pro vyjádření rozpustnosti málo rozpustných látek jsou tyto způsoby nevhodné. K tomuto účelu se používá tzv. **součin rozpustnosti**, S , který je definován vztahem

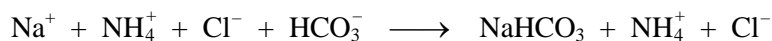
$$S = [\text{A}]^n \cdot [\text{B}]^m, \quad (5.1)$$

přičemž symboly v závorkách vyjadřují relativní molarity kationtů a aniontů, exponenty n , m jsou stechiometrické koeficienty příslušné disociační rovnice.

Předpovídat rozpustnost iontových sloučenin lze na základě porovnání hodnot hydratačních energií E_S (energie uvolněná při hydrataci iontů) a energie mřížkové E_M (viz kap. 3.7.1). V případech dobře rozpustných látek musí být $E_S > E_M$ a naopak, sloučeniny nerozpustné mají $E_M > E_S$. Hydratační energie a proto také rozpustnost sloučenin závisí na teplotě a dále na koncentraci rozpuštěné látky. V nasyceném roztoku se mřížková energie a součet hydratačních energií sobě blíží a existuje rovnováha mezi roztokem a pevnou fází. K tomu, aby začala spontánní krystalizace, musí být roztok tzv. přesycený.

Z roztoků se mohou někdy vylučovat i poměrně dobře rozpustné sloučeniny, jestliže jiné látky, které by mohly vznikat, jsou ještě lépe rozpustné. Příkladem je vyloučení hydrogenuhličitanu sodného z roztoku chloridu sodného a amoniaku nasyceného oxidem uhličitým při výrobě sody. V roztoku existují rovnováhy mezi amoniakem a ionty NH_4^+ , mezi oxidem uhličitým a ionty HCO_3^- a CO_3^{2-} .

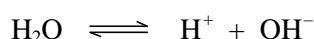
Z iontů, které v roztoku jsou přítomny, může vzniknout řada různých solí. Z nich má nejmenší rozpustnost hydrogenuhličitan sodný, který se proto z roztoku vylučuje ve formě jemných krystalů



5. 4. 2. Acidobazické reakce

Kyseliny a zásady

Acidobazické reakce jsou chemické reakce, které jsou spojeny s přenosem protonu. Sama voda podléhá v malé míře autoprotolýze



Uvolněný proton H^+ je ihned vázán na volný elektronový pár atomu kyslíku molekuly vody za vzniku oxoniového kationtu H_3O^+ . Ten existuje jen velice krátkou dobu, protože proton je mezi jednotlivými molekulami vody velice rychle vyměňován. Průměrný čas, po který je proton vázán k jedné molekule vody je 10^{-14} s. Pro rovnovážnou konstantu autoprotolýzy K_c platí

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (5.2)$$

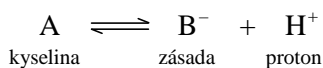
Protože koncentrace vody je prakticky konstantní (přibližně $55 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), můžeme vztah 5.2 omezit pouze na iontový součin vody

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-], \quad (5.3)$$

kteřý závisí na teplotě a na iontové síle a činí přibližně 10^{-14} . Z toho vyplývá, že koncentrace protonů v čisté vodě je přibližně $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Na začátku století byla Sørensenem odvozena stupnice pH

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}} \approx -\log [\text{H}^+] \quad (5.4)$$

kde a_{H} představuje aktivitu protonů v roztoku. Uvedená stupnice pH také vycházela z tehdejší Arrheniovy definice kyselin a zásad jako sloučenin schopných odštěpovat ionty H^+ resp. OH^- . Brønsted rozšířil Arrheniovu teorii také na nevodné roztoky. Podle Brønsteda je kyselina atom, molekula nebo ion se schopností odštěpovat proton a zásada atom, molekula nebo ion schopná tento proton přijímat. Tento proces lze vyjádřit zápisem



Kyselina A se stává zásadou B^- po ztrátě protonu. Zásada má snahu proton získat a přejít v kyselinu. Podle tohoto zápisu je i anion kyseliny (například fosforečnan) zásadou.

Síla kyselin je obecně spojena se schopností odštěpovat proton. Pro rovnovážnou konstantu nejjednodušší protolytické reakce $\text{HA} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ platí:

$$K_a = \frac{a_{\text{A}} \cdot a_{\text{H}}}{a_{\text{HA}}} \quad (5.5)$$

nebo, nahradíme-li aktivitu a pro zředěné roztoky relativní molaritou

$$K_a \approx \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad (5.6)$$

Rovnovážná konstanta pro protolytické reakce K_a se nazývá **disociační konstanta** kyseliny HA a vzhledem k hodnotám, kterých nabývá, se používá její záporný logaritmus $-\log K_a$ a označuje se pK_a . Po zlogaritmování a úpravě vztahu pro disociační konstantu dostaneme rovnici, která vyjadřuje vztah mezi hodnotami pH a pK_a . Pro hodnotu pH kyseliny platí:

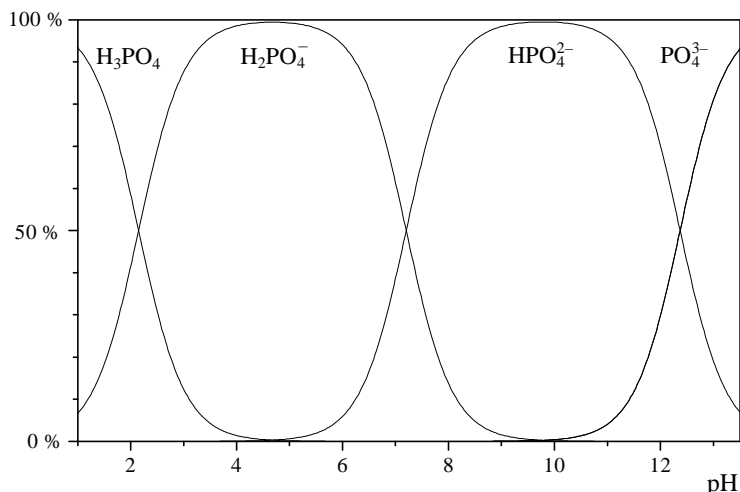
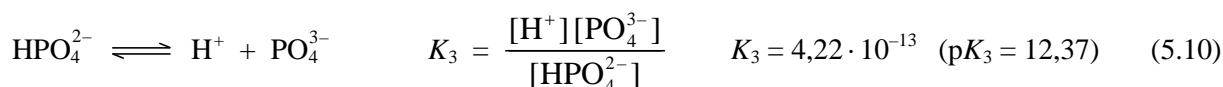
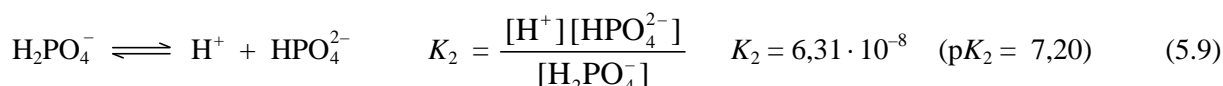
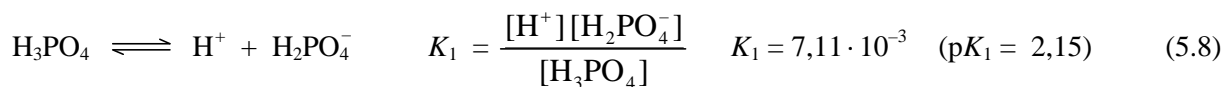
$$pH = pK_a + \log \frac{a_{A^-}}{a_{HA}} \approx pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (5.7)$$

Z uvedené rovnice je zřejmé, že při stejné koncentraci disociované a nedisociované formy kyseliny hodnota pH odpovídá hodnotě pK_a .

Silné kyseliny, jako jsou kyselina sírová, chlorovodíková nebo dusičná se ve vodném zředěném roztoku plně disociují a hodnoty pK_a jsou menší než nula. Hodnoty pK_a v rozmezí 2 až 7 odpovídají slabým kyselinám, které ve vodném roztoku jen částečně disociují. Hodnoty pK_a větší než 7 odpovídají velmi slabým kyselinám, které se disociují až při neutralizaci v zásaditém prostředí. U vícesytných kyslíkatých kyselin se snižují po sobě jdoucí disociační konstanty přibližně v poměru:

$$K_1 : K_2 : K_3 = 10^{-1} : 10^{-5} : 10^{-10}.$$

Jako příklad si uvedeme hodnoty K_a kyseliny trihydrogenfosforečné.



Obrázek 5.4. Závislost zastoupení aniontů kyseliny trihydrogenfosforečné na pH roztoku

Z hodnot disociačních konstant lze vypočítat zastoupení jednotlivých částic v roztoku v závislosti na pH a uvedenou závislost znázornit v tzv. **distribučních diagramech**. Distribuční diagram pro kyselinu fosforečnou je znázorněn na obrázku 5.4.

Průsečíky křivek v distribučním diagramu odpovídají 50% zastoupení daných částic a hodnoty pH těchto bodů odpovídají hodnotám pK_a . Z hodnot pH, které odpovídají maximálnímu zastoupení jednotlivých částic v roztoku, vyplývají i hodnoty pH roztoků příslušných solí. Na tyto hodnoty pH je třeba neutralizovat kyselinu fosforečnou při jejich přípravě.

V rámci periodického systému platí určitá pravidla, podle kterých se mění síla kyselin. U bezkyslíkatých kyselin stoupá i jejich síla (klesají hodnoty pK_a) ve skupině, jak je patrné na hodnotách pK_a uvedených v tab. 5.2. U velmi silných kyselin, jako jsou vodné roztoky halogenovodíků, stoupá síla kyselin v řadě $HF < HCl < HBr < HI$. Tento trend odpovídá zvětšující se mezijaderné vzdálenosti H–X, tj. snížení energie vazby a tudíž zvětšující se schopnosti odštěpit proton.

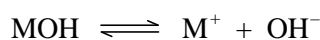
Tabulka 5.2. Hodnoty pK_a některých kyselin

látka	pK_1	pK_2	látka	pK_1	látka	pK_1
H ₂ S	7	14	H ₂ SO ₃	1,9	HClO	7,2
H ₂ Se	4	12	H ₂ SeO ₃	2,6	HClO ₂	2,0
H ₂ Te	3	11	H ₂ TeO ₃	2,7	HClO ₃	–1
					HClO ₄	–10

Pro kyslíkaté kyseliny je tento trend obrácený a síla kyselin ve skupině klesá, tak jak je patrné z prvních disociačních konstant kyselin prvků VI. hlavní skupiny. S klesající elektronegativitou středového atomu kyseliny roste polarita vazby mezi tímto atomem a kyslíkem. V důsledku toho dochází k poklesu polarity skupiny OH a tím i disociační schopnosti kyseliny. Protože elektronegativita prvků ve skupině klesá shora dolů, klesá i síla kyslíkatých kyselin.

Síla kyslíkatých kyselin stoupá s rostoucím oxidačním číslem středového prvku kyseliny, jak je také vidět v tabulce 5.2 na kyslíkatých kyselinách chloru. Čím vyšší oxidační číslo prvek bude mít, tím bude vazba ve skupině O–H polárnější a kyselina silnější.

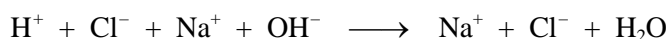
Nejběžnějšími anorganickými zásadami jsou hydroxidy. Jejich síla souvisí se schopností disociovat například podle rovnice



Se stoupajícím elektropozitivním chováním prvků stoupá polarizace vazby mezi kovem a atomem kyslíku skupiny OH a tím i síla hydroxidů. Proto jejich bazický charakter stoupá ve skupinách směrem dolů a v periodách zprava doleva. Nejsilnějším hydroxidem je tedy hydroxid cesný.

Neutralizace

Reakce mezi kyselinou a hydroxidem se nazývá **neutralizace**. Jako příklad lze uvést reakci kyseliny chlorovodíkové s hydroxidem sodným ve vodném roztoku

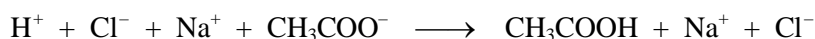


Jak je z rovnice patrné, kyselina i hydroxid jsou ve vodném roztoku disociovány a ionty sodné a chloridové se na reakci nepodílí. Jedná se tedy pouze o reakci mezi protonem a skupinou OH^-

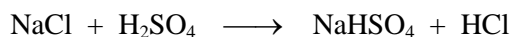


Uvedené tepelné zabarvení reakce je stejné pro jakoukoliv neutralizační reakci mezi silnou kyselinou a silným hydroxidem, tj. mezi plně disociovanými sloučeninami. Tato skutečnost potvrzuje, že se kationty hydroxidů a anionty kyselin neutralizační reakce neúčastní.

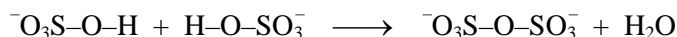
Zásadu tvoří i anionty kyselin, které jsou schopny přijímat proton. Čím slabší je kyselina HA, tím silnější bázi je její anion A^- . Například octan sodný je sůl slabé kyseliny octové ($\text{p}K_a = 4,76$) a ve vodném roztoku je disociován na kationty sodné a anionty octanové. Anionty octanové se chovají jako zásada a jsou schopny akceptovat proton. Po přidání minerálních kyselin, např. HCl, dojde k protonizaci octanového aniontu a ke vzniku slabé kyseliny octové:



Uvedená reakce je typickým představitelem reakcí vytěšňovacích, ve kterých silná kyselina vytěšní kyselinu slabší z jejích solí. Tyto reakce se běžně používají při přípravě nebo při výrobě některých běžných kyselin. Příkladem může být historický způsob výroby kyseliny chlorovodíkové



Dalším příkladem neutralizační reakce je vznik polykyselin a polyaniontů u vícesytných kyselin. Uvedené polykyseliny a jejich polyanionty vznikají kondenzací jednoduchých vícesytných kyselin. Dojde ke vzniku kyslíkového můstku a odštěpení vody.



V případě chromanů a řady dalších aniontů jsou reakce vedoucí ke vzniku polyaniontů acidobazické a jejich mechanismus je založen na protonizaci kyseliny, což následně vede k odštěpení molekuly vody:



Řada těchto reakcí je reverzibilních a v alkalickém prostředí vznikají jednoduché anionty, například



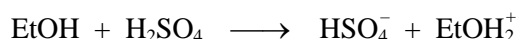
Obdobně se chovají molybdenany nebo wolframany a soli většiny slabých kyselin. Okyselením silně alkalického roztoku křemičitanů polykondenzace vede až k nerozpustné polymerní formě oxidu křemičitého. V jiných případech musí být vznikající voda odstraňována (zahřátím) nebo se ke kondenzaci s kyselinou používá příslušný oxid. Příkladem může být kyselina difosforečná nebo difosforečnan sodný:



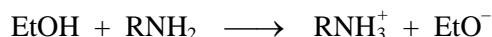
Nevodná rozpouštědla

Voda je nejběžnější prostředí pro většinu acidobazických reakcí anorganických sloučenin. Je schopna protony přijímat i odštěpovat, obecně přenášet. Vedle vody je schopna protony přenášet i celá řada dalších rozpouštědel. Tato rozpouštědla se nazývají **protická**. Rozpouštědla, která nejsou schopna přenášet protony, jako jsou např. uhlovodíky, se nazývají **aprotická**. Protická rozpouštědla se dále rozdělují na amfiprotní, protofilní a protogenní.

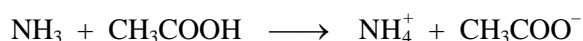
Amfiprotní rozpouštědla jsou látky, které mohou být donory i akceptory protonu. K tomuto druhu rozpouštědel patří vedle vody především alkoholy, které mohou být protonizovány, např. kyselinou sírovou, přičemž se proton váže na volný elektronový pár atomu kyslíku ve skupině OH:



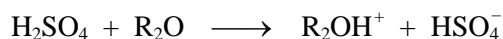
Skupina OH ethanolu se může také deprotonizovat, tak jak je uvedeno v následujícím příkladě, přičemž se proton váže na elektronový pár na atomu dusíku v aminu:



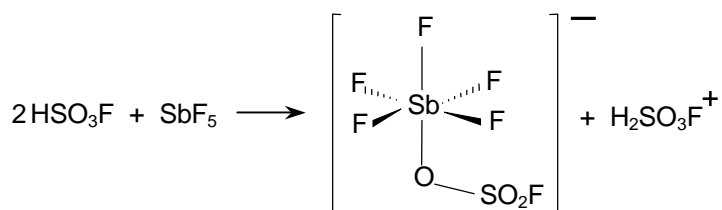
Nejběžnější **protofilní** čili bazické rozpouštědlo je kapalný amoniak, které podporuje disociaci kyselin. I slabé kyseliny s hodnotou $\text{p}K_a \approx 5$ jsou v kapalném amoniaku plně disociovány. Příkladem je zde uvedená kyselina octová.



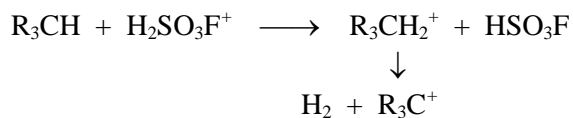
Na druhé straně **protogenními** rozpouštědly jsou kyseliny. Na uvedeném příkladu kyselina sírová jako silné protogenní rozpouštědlo odštěpuje proton, který se váže na volný elektronový pár atomu kyslíku v etheru:



Protogenní rozpouštědla jsou také protonační činidla. Velmi silným protonačním činidlem je kyselina fluorsírová HSO_3F . Po přidání fluoridu antimoničného ke kyselině fluorsírové se její protonační schopnost ještě výrazně zvýší. Je to dáno vznikem částice $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$:

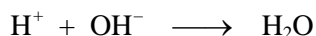


Uvedená směs je příkladem tzv. superaciditního prostředí či superaciditního rozpouštědla. Částice $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ se nazývá **superkyselina** a má takovou protonační schopnost, že může předat proton některým uhlovodíkům, jak je znázorněno na následujícím schématu:



Protonizovaný alkan je velmi nestálý a rozkládá se za vývoje vodíku a tvorby velmi reaktivního karbokationtu.

Brønstedovu teorii kyselin lze aplikovat pouze na kyseliny, které obsahují vodík a při acidobazických reakcích tak dochází k přenosu protonu. Obecnější koncepci vypracoval Lewis, který definoval kyselinu jako částici, která má alespoň jeden atom s vakantním orbitalem a zásadu jako částici s atomem, který nese volný elektronový pár. Při acidobazické reakci volný elektronový pár jedné částice obsazuje volný orbital částice druhé a vzniká kovalentní vazba. Tomuto pojetí odpovídá i reakce mezi H^+ iontem, který má volný orbital s , a skupinou OH^- , která nese volné elektronové páry na atomu kyslíku:



Podle Lewisova pojetí patří mezi acidobazické reakce i reakce, které vedou ke vzniku donor-akceptorové vazby a tím ke vzniku koordinačních sloučenin, tak jak je uvedeno v následujících příkladech:



V první rovnici je fluoridový anion zásadou a váže se volnými elektronovými páry do vakantních d -orbitalů křemíku, který vystupuje jako kyselina. V druhé rovnici je zásadou amoniak a ionty nikelnaté představují kyselinu. Reakce vedoucí ke koordinačním sloučeninám se vyčleňují z běžného konceptu acidobazických reakcí a budou probrány v druhém dílu skript.

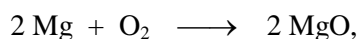
5. 4. 3. *Reakce oxidačně redukční*

Oxidace a redukce

Reakce oxidačně redukční jsou spojeny s formálním přenosem elektronu. Atom či ion, který se oxiduje, zvyšuje své oxidační číslo a předává elektrony na atom či ion, který se redukuje a snižuje své oxidační číslo. Příkladem oxidačně redukční reakce můžeme být redukce oxidu železitého na železo oxidem uhelnatým



ve které je oxid uhelnatý redukčním činidlem, protože redukuje železo z oxidačního čísla III na 0. Současně se oxiduje uhlík z oxidačního čísla II na IV. Jiným příkladem může být oxidace hořčíku kyslíkem

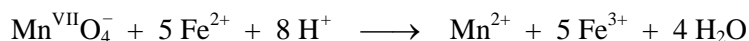


ve které je kyslík oxidační činidlo, protože oxiduje hořčík z oxidačního čísla 0 na II a současně se redukuje na oxidační číslo $-II$. Jak je z uvedených rovnic patrné, oba děje, jak oxidace tak i redukce,

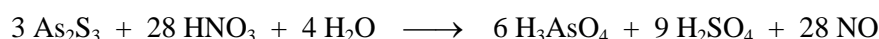
probíhají současně a při reakci se nedají oddělit. Jako příklad oxidačně redukčních reakcí v roztoku můžeme uvést oxidaci jodidu chlornanem



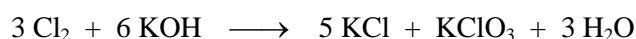
nebo oxidaci iontů železnatých manganistanem v silně kyselém prostředí



Při některých reakcích dochází k oxidaci více prvků, jako např. při oxidaci sulfidu arsenitého

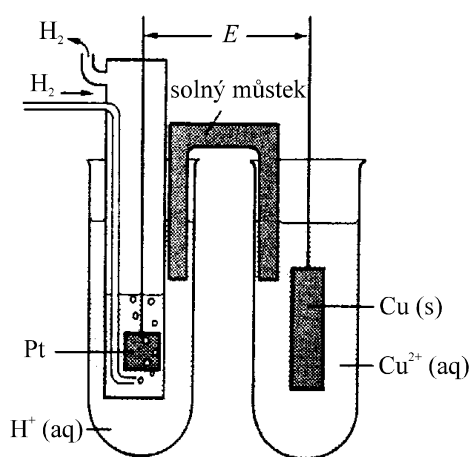
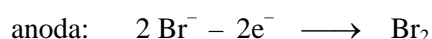
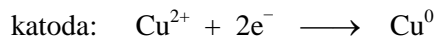


Při řadě reakcí se atom jednoho prvku může oxidovat i redukovat. Takové reakce se nazývají **disproporciační**. Jako příklad je zde uvedena reakce chloru s roztokem hydroxidu draselného při teplotě 100 °C.



Standardní elektrodový a standardní oxidačně redukční potenciál

Také děje, které probíhají při elektrolýze na elektrodách, patří k reakcím oxidačně-redukčním, protože jsou spojeny s přenosem elektronů a se změnou oxidačních čísel prvků. Příkladem může být elektrolýza vodného roztoku bromidu měďnatého. Když do uvedeného roztoku ponoříme dvě platínové elektrody a připojíme je ke zdroji stejnosměrného proudu, můžeme pozorovat na katodě vylučování mědi a v okolí anody červený roztok zabarvený vyloučeným bromem. Oba procesy můžeme zapsat následovně



Obrázek 5.5. Schématické zobrazení galvanického článku

Nejdůležitější referenční elektrodou je standardní vodíková elektroda, která je tvořena platinou povlečenou platinovou černí, sycená vodíkem při 298 K a tlaku 101 325 Pa a ponořená do roztoku o jednotkové aktivitě vodíkových iontů. Její potenciál je definován jako nulový.

Elektrodotý potenciál kovů, E , je dán napětím mezi kationtovou elektrodou a standardní vodíkovou elektrodou. Kationtová elektroda je realizovaná plíškem kovu, který je ponořen do roztoku příslušné soli, v našem případě se jedná o platinovou elektrodu pokrytou vrstvou vyloučené mědi ponořenou do roztoku soli měďnaté (viz obr. 5.5).

Vztah mezi elektrodotým potenciálem kovu E a standardním elektrodotým potenciálem E° je dán rovnicí:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \log a_{M^+} \quad E \approx E^\circ + \frac{0,059}{n} \log [M^{n+}] \quad (5.11)$$

kde R je plynová konstanta, T je teplota, F je Faradayův náboj, n počet vyměněných elektronů a a_{M^+} je aktivita a $[M^{n+}]$ koncentrace iontů v roztoku. Pro přibližný výpočet použijeme místo aktivit relativní molarity. Při aktivitě iontů $a_{M^+} = 1$ elektrodotý potenciál E odpovídá standardnímu elektrodotému potenciálu E° . Pro systém Cu^{2+}/Cu je jeho hodnota $E^\circ = 0,34$ V. Stejně tak je možné určit hodnoty E° pro další systémy, např. pro Au^{3+}/Au je $E^\circ = 1,50$ V a pro Al^{3+}/Al je $E^\circ = -1,63$ V. Uvedené hodnoty E° vyjadřují schopnost daného kovu se oxidovat a rozdělují kovy na ušlechtilé, které mají kladné hodnoty E° , a na neušlechtilé, které mají hodnoty E° záporné. Kovy seřazené podle stoupající hodnoty E° vytvářejí tzv. řadu napětí kovů.

Potenciál oxidačně redukčních systémů, které obsahují nějakou částici ve dvou různých oxidačních stupních, je dán napětím mezi tzv. oxidačně redukční elektrodou a standardní vodíkovou elektrodou. Oxidačně redukční elektroda je tvořena plíškem inertního kovu, např. platiny, který je ponořen do roztoku obsahující redukovanou i oxidovanou formu nějaké látky, v našem případě je to roztok obsahující rozpuštěný brom i bromid. Inertní kov zde slouží jako místo, na kterém se vyměňují elektrony. Obdobně, jako v případě (5.11), je definován vztah mezi E a E° ; t.j. oxidačně redukčním potenciálem E a **standardním oxidačně redukčním potenciálem systému**, E° :

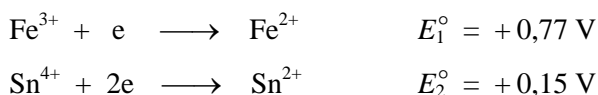
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad E \approx E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (5.12)$$

kde a_{ox} , a_{red} jsou aktivity a $[\text{ox}]$, $[\text{red}]$ koncentrace oxidované a redukované prvky částice v roztoku.

Při stejné aktivitě oxidované a redukované formy odpovídá redoxní potencial standardnímu redoxnímu potencialu. Hodnoty E° pro některé důležité reakce jsou uvedeny v tabulce 5.3. Redoxní systémy jsou zde seřazeny podle klesající hodnoty E° , čili podle klesající oxidační schopnosti. Nejsilnějším oxidačním činidlem uvedeným v této tabulce je fluor, druhým ozon atd. Tak jak klesá schopnost oxidační, stoupá schopnost redukční. Rozdíl hodnot E° může napovědět, jestli může nějaká oxidačně redukční reakce probíhat. Například, jeli třeba rozhodnout, zda je možné redukovat ionty Fe^{3+} na Fe^{2+} roztokem chloridu cínatého podle rovnice



Pro uvažované děje nalézáme hodnoty E° :



Tabulka 5.3. Standardní potenciály E° některých oxidačně redukčních systémů

Elektrodové reakce	Dvojice	E° / V
$\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^-$	F_2/F^-	+ 2,87
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	O_3/O_2	+ 2,07
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	+ 2,01
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	+ 1,77
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	+ 1,51
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	+ 1,45
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	Cl_2/Cl^-	+ 1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	+ 1,33
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{HNO}_2/\text{N}_2\text{O}$	+ 1,29
$\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Br}^-$	Br_2/Br^-	+ 1,065
$\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$	Ag^+/Ag	+ 0,799
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
$\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	I_2/I^-	+ 0,54
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+ 0,36
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	+ 0,15
$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	H^+/H_2	0,00
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	Zn^{2+}/Zn	- 0,763
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$	Al^{3+}/Al	- 1,66
$\text{Na}^+ + \text{e} = \text{Na}$	Na^+/Na	- 2,71
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}$	Ca^{2+}/Ca	- 2,87
$\text{K}^+ + \text{e} = \text{K}$	K^+/K	- 2,925

Rovnovážná konstanta K pro reakci elektronového přenosu je dána rovnicí:

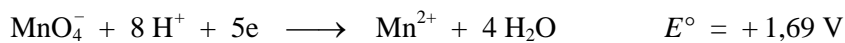
$$\ln K = \frac{nF(E_1^\circ - E_2^\circ)}{RT} \quad (5.13)$$

Po dosazení hodnot E_1° , E_2° a n (počet vyměňovaných elektronů) dostaneme

$$\ln K = \frac{2 \cdot (0,77 - 0,15)}{0,059}; \quad K = 10^{21}$$

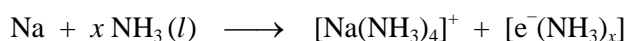
Hodnota rovnovážné konstanty 10^{21} ukazuje, že reakce může probíhat uvedeným směrem téměř kvantitativně. Ze vztahu mezi rovnovážnou konstantou a rozdílem standardních oxidačně redukčních potenciálů (5.13) je patrné, že z rozdílu hodnot E° můžeme přímo odhadovat, zda uvažovaná reakce může probíhat. Rozdílu v hodnotách $\Delta E^\circ = 0,2 \text{ V}$ pro dvouelektronovou výměnu například odpovídá rovnovážná konstanta $K = 10^{6,7}$. Průběh oxidačně redukčních dějů je však ovlivňován celou řadou dalších faktorů, jako jsou kinetika reakce, reakční mechanismus, pH apod.

Vliv pH na oxidačně redukční děje si můžeme ukázat na redukcí manganistanu. Pro reakci v silně kyselém a alkalickém prostředí platí:

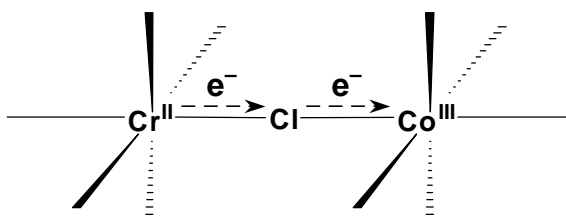


Alkalické prostředí snižuje hodnoty standardních oxidačně redukčních potenciálů oxoaniontů a stabilizuje vyšší oxidační čísla jejich středových prvků.

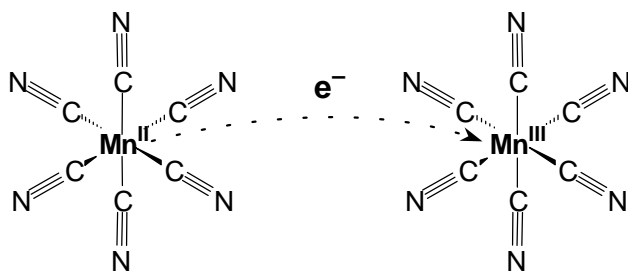
Přenos elektronu při oxidačně redukčních reakcích je poměrně složitý a není vždy uspokojivě vysvětlen. Při řadě reakcí může být elektron solvatován, tj. obklopen molekulami rozpouštědla podobně jako proton při acidobazických reakcích. Nejznámějším příkladem tohoto mechanismu je reakce sodíku s kapalným amoniakem.



V případě koordinačních sloučenin se poměrně často uplatňuje tzv. můstkový mechanismus. Oba komplexy jsou v roztoku na okamžik spojeny ligandem, který vytváří přechodně můstek. V následujícím příkladě se přenáší elektron z chromatého iontu na kobaltitý komplex přes chloridový můstek.

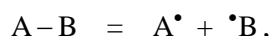


V jiných případech elektron jako mikročástice prochází koordinační sférou obou komplexů, které se na okamžik k sobě přiblíží. Tento přenos byl například pozorován mezi aniontem hexakyanomanganatovým a hexakyanomanganitanovým:



5. 5. Radikálové reakce

Reakce, v jejichž mechanismu se významně uplatňují přechodná seskupení atomů, která jsou buď elektroneutrální nebo i nabitá a obsahují jeden nebo více nespárovaných elektronů, se nazývají **radikálové**. Radikály se nejčastěji tvoří homolytickým štěpením vazeb působením tepelné a nebo světelné energie, v jehož důsledku v molekule nastane stav, kdy se na vazebných a protivazebných MO vyskytne stejný počet elektronů. Řád vazby pak nabude nulové hodnoty a vazba se štěpí tak, že si atomy vazebné elektrony rozdělí stejným dílem

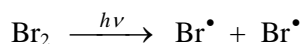


v případě molekuly H_2O například vzniknou dva radikály

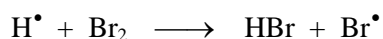


Iniciace radikálových reakcí nemusí být vždy podmíněna působením světelné nebo tepelné energie. Radikály též vznikají působením oxidačních a redukčních činidel na některé látky, například alkylhydrogen-peroxydy.

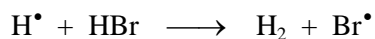
Radikály jsou částice silně reaktivní, atakují jiné molekuly přítomné v systému a vyvolávají řadu vazebných změn, které většinou vyústí v **řetězový mechanismus** reakcí. V první fázi dochází k vytvoření radikálů, tzv. **iniciaci**, v případě molekuly Br_2



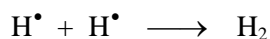
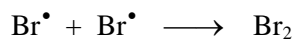
Volné radikály napadají další přítomné molekuly, například H_2 , za vzniku HBr a radikálů H^{\bullet} . Atomy vodíku H^{\bullet} mohou reagovat se zbývajícími molekulami Br_2 . Tento děj, nazývaný **propagace**, způsobuje převádění dalších molekul H_2 a Br_2 na molekuly HBr :



V průběhu propagace nastávají i děje **retardační**, které obracejí průběh reakce opačným směrem



a reakce **terminační**, které ve svém důsledku vedou k zániku radikálů



Radikálovým mechanismem probíhá také řada polymeračních reakcí.

6. Doporučená a doplňková literatura

Doporučená literatura

II. a III. kapitola

1. Shriver D. F., Atkins P. W., Langford C. H., Overton T.: Inorganic Chemistry. Oxford University Press, Oxford 1990, 1994, 1999, 2006.
2. Strauss S. H.: Guide to Solutions for Inorganic Chemistry. Oxford University Press, Oxford 1994.
3. Klikorka J., Hájek B., Votiský J.: Obecná a anorganická chemie. SNTL, Praha 1985.
4. Liptrot G. F.: Modern Inorganic Chemistry. CollinsEducational, London 1992.
5. Cotton F. A., Wilkinson G., Gaus P. L.: Basic Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, New York 1987.
6. Greenwood N. N., Eernshaw A.: Chemie prvků I. a II. Informatorium, Praha 1993.
7. Gillespie R. J., Humphreys D. A., Baird N. C., Robinson E. A.: Chemistry. Allyn and Bacon, INC, Boston 1986.
8. Heslop R. B., Jones K.: Anorganická chemie. SNTL, Praha 1982.
9. Fišer J.: Úvod do molekulové symetrie. SNTL, Praha 1980.
10. Brown T. L., Le May H. E., Bursten B. E.: Chemistry – The Central Science. Prentice Hall, London 1994.
11. Housecroft C. E., Sharp A. G.: Inorganic Chemistry. Pearson Education Limited, Harlow 2001, 2005.
12. Day M. C., Selbin J.: Theoretical Inorganic Chemistry. Reinhold Book Corporation, New York 1975.
13. Jolly W. L.: Modern Inorganic Chemistry. Mg Graw – Hill International Editions, New York 1991.
14. Kotz J. C., Treichel P. Jr.: Chemistry & Chemical Reactivity. Saunders College Publishing, Fort Worth 1996.
15. Brown D.: The Chemical Bond in Inorganic Chemistry. Oxford Science Publications, Oxford 2002.
16. Carter L. R.: Molecular Symetry and Group Theory. John Wiley & Sons, New York 1998.

IV. kapitola

1. Kraus I.: Struktura a vlastnosti krystalů. Academia, Praha 1993.
2. Valvoda V., Polcarová M., Lukáč P.: Základy strukturní analýzy. Universita Karlova, Praha 1992.
3. Gillespie R. J., Humphreys D. A., Baird N. C., Robinson E. A.: Chemistry. Allyn and Bacon, INC, Boston 1986.
4. Shriver D. F., Atkins P. W., Langford C. H., Overton T.: Inorganic Chemistry. Oxford University Press, Oxford 1990, 1994, 1999, 2006.

5. Strauss S. H.: Guide to Solutions for Inorganic Chemistry. Oxford University Press, Oxford 1994.
6. Cotton F. A., Wilkinson G., Gaus P. L.: Basic Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, New York 1987.
7. Kratochvíl B., Jenšovský L.: Úvod do krystalochemie. SNTL, Praha 1987.

V. kapitola

1. Katakis D., Gordon G.: Mechanisms of Inorganic Reactions. John Wiley & Sons, New York 1987.
2. Havlas Z., Zahradník R.: Řešené úlohy z chemické reaktivity. Academia, Praha 1987.
3. Pearson R. G.: Symmetry Rules for Chemical Reactions. John Wiley & Sons, New York 1991.
4. Jordan R. B.: Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems. Oxford University Press, New York 1991.
5. Shriver D. F., Atkins P. W., Langford C. H., Overton T.: Inorganic Chemistry. Oxford University Press, Oxford 1990, 1994, 1999, 2006.
6. Cotton F. A., Wilkinson G., Gaus P. L.: Basic Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, New York 1987.
7. Fišer J.: Úvod do molekulové symetrie. SNTL, Praha 1980.
8. Atkins P., de Paula J.: Elements of Physical Chemistry. Oxford University Press, Oxford 1992, 2005.
9. McMurry J., Fay R. C.: Chemistry. Pearson Education, Inc., New Jersey 1995, 1998, 2001, 2005.

Kapitola II. – V.

Mička Z.: Základní pojmy, příklady a otázky z anorganické chemie. Karolinum, Praha 1995, 1998, 2002, 2003, 2005.

Doplňková literatura

1. Atkins P.: Periodické království. Academia, Praha 2005.
2. Kolos W.: Základy kvantové chemie vyložené bez použití matematiky. Academia, Praha 1987.
3. Feynman R.: O povaze fyzikálních zákonů. Aurora, Praha 1998.
4. Polkinghorne J.: Kvantový svět, Aurora, Praha 2000.