

Chemická vazba

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

Mechanismus tvorby vazby = sdílení, předávání nebo redistribuce **valenčních elektronů**

- Model **lokalizovaných** elektronových párů (Lewis, VB, VSEPR, hybridizace)
- Model **delokalizovaných** elektronů (MO)

Typy chemických vazeb

Kovalentní = sdílení elektronů (e páru, 1e v H_2^+) několika atomy (2, 3, 4....), třicenterní-dvouelektronová vazba

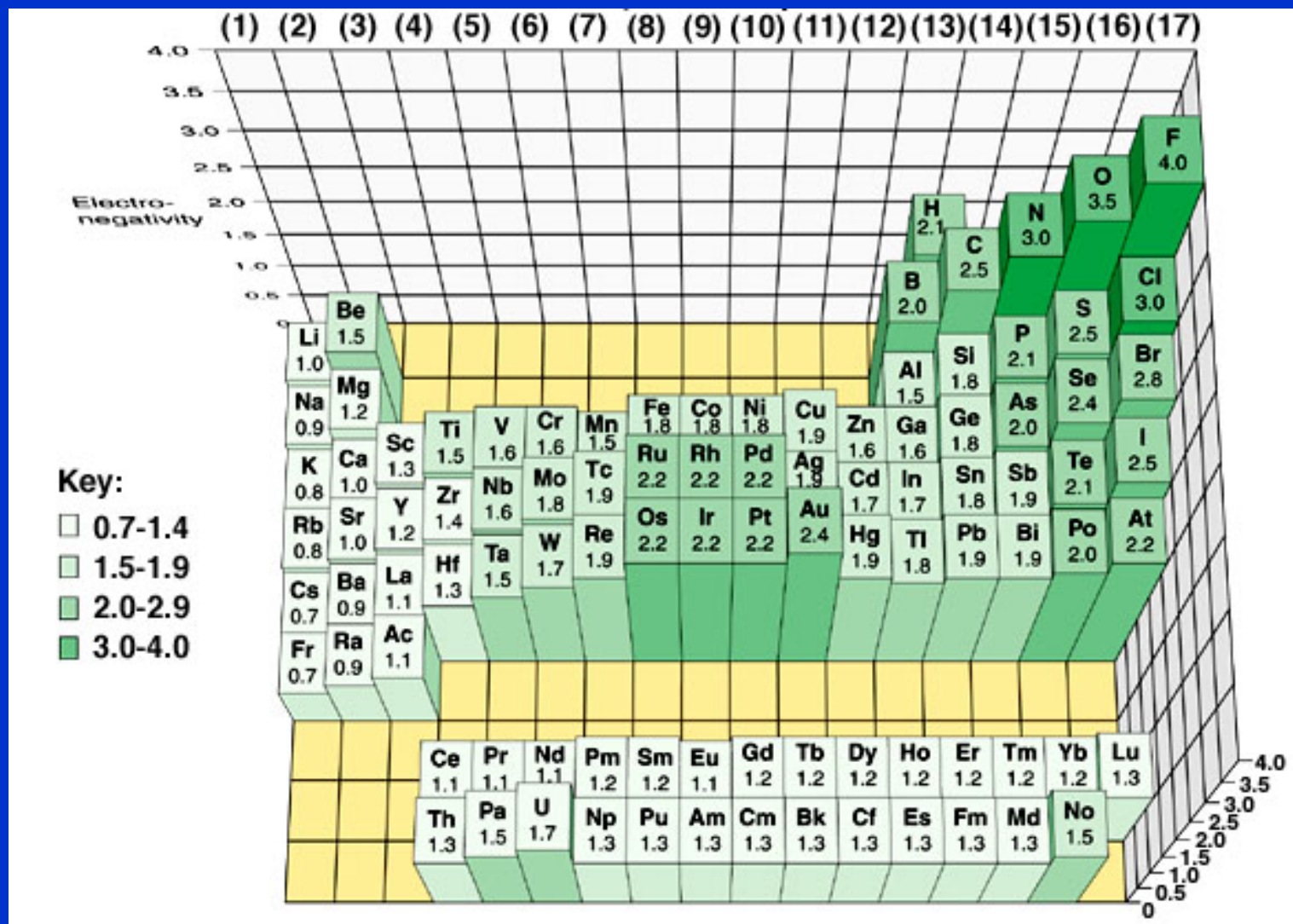
Kovová = sdílení elektronů mezi mnoha atomy, pásová teorie

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

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

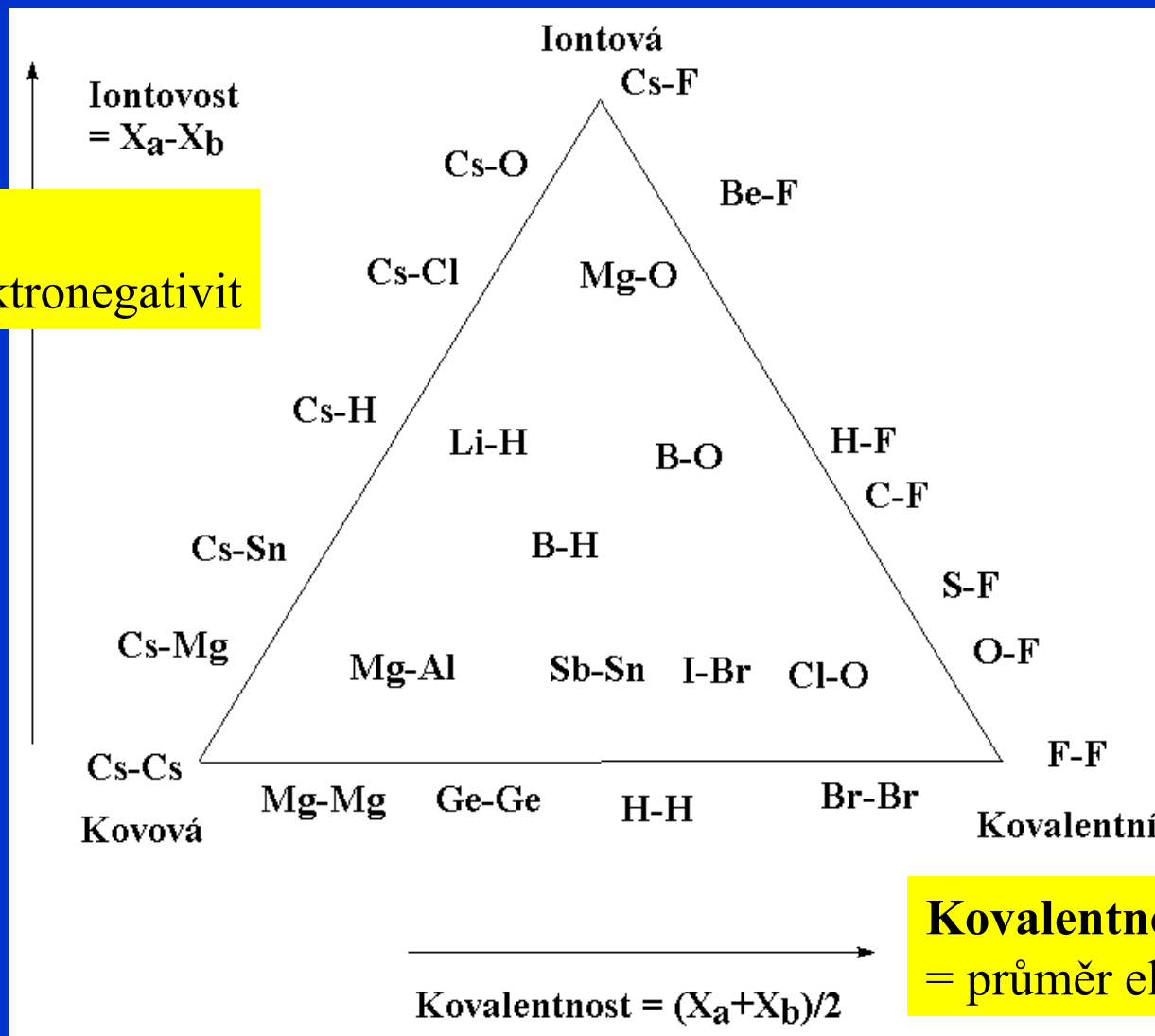
Topologická = mechanické spojení molekul (rotaxeny, katenany, karcerandy)

Elektronegativita a typ vazby



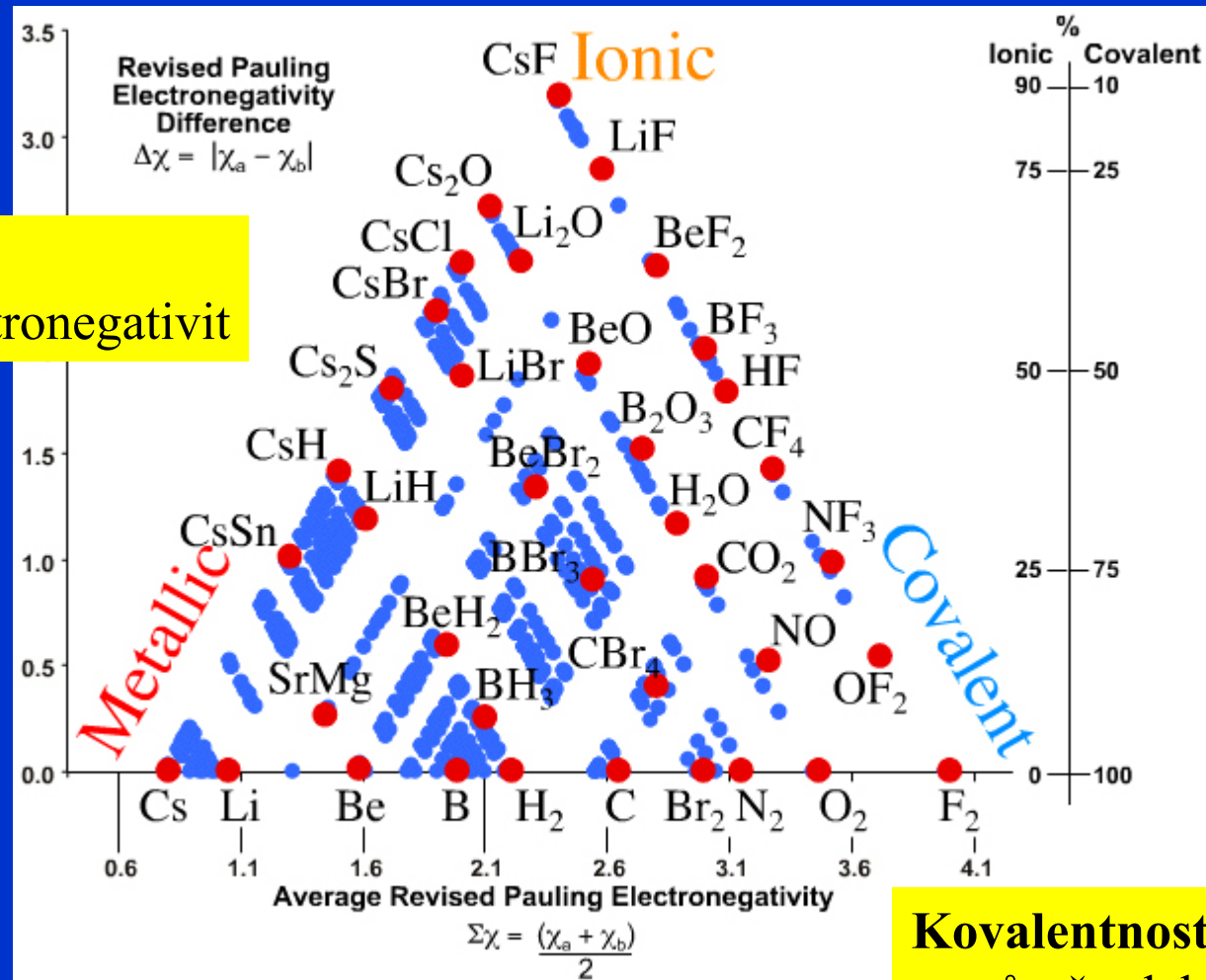
Van Arkelův trojúhelník

Iontovost
= rozdíl elektronegativit

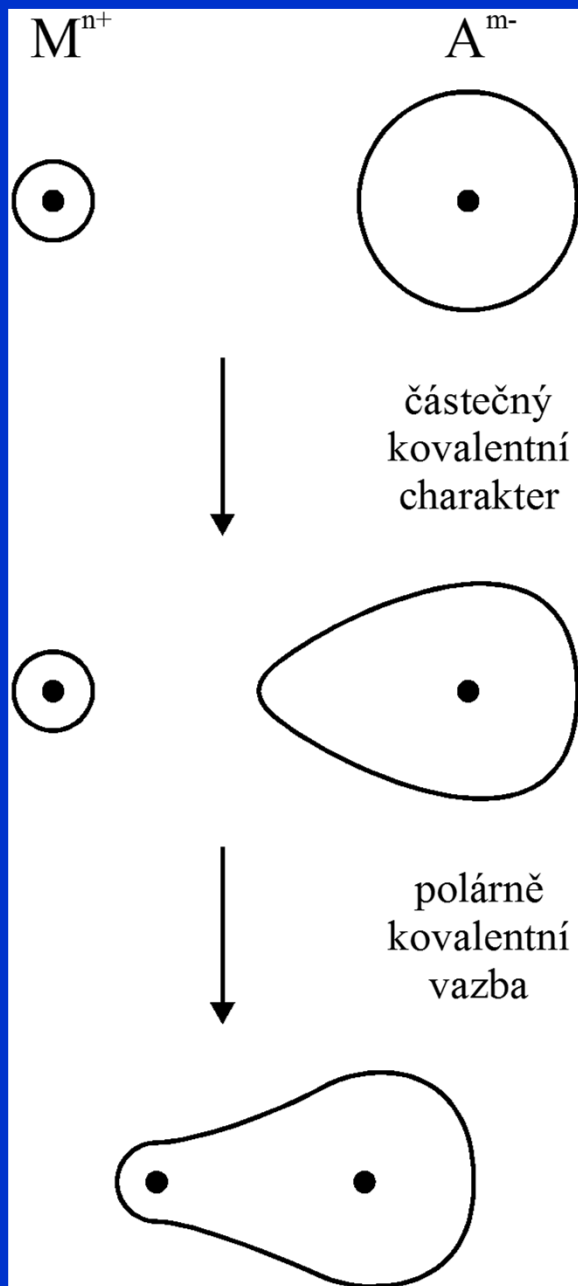


Van Arkelův trojúhelník

Iontovost
= rozdíl elektronegativit



Kovalentnost
= průměr elektronegativit

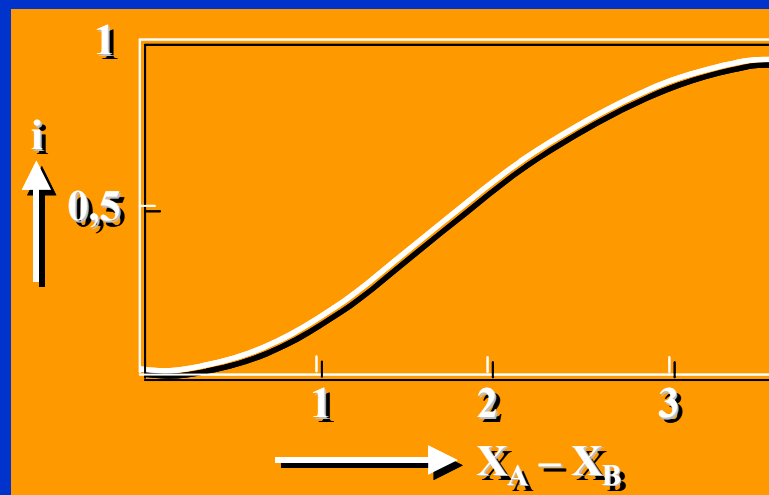


Žádná vazba není zcela iontová.
Přechod od kovalentní k iontové vazbě je spojitý a většina sloučenin leží mezi oběma extrémy

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

Iontovost vazby

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



iontová

kovalentní

Iontová a kovalentní vazba

LiCl - NaCl - KCl - RbCl - CsCl

NaI - NaBr - NaCl - NaF

AlN - MgO - NaF

Roste iontovost

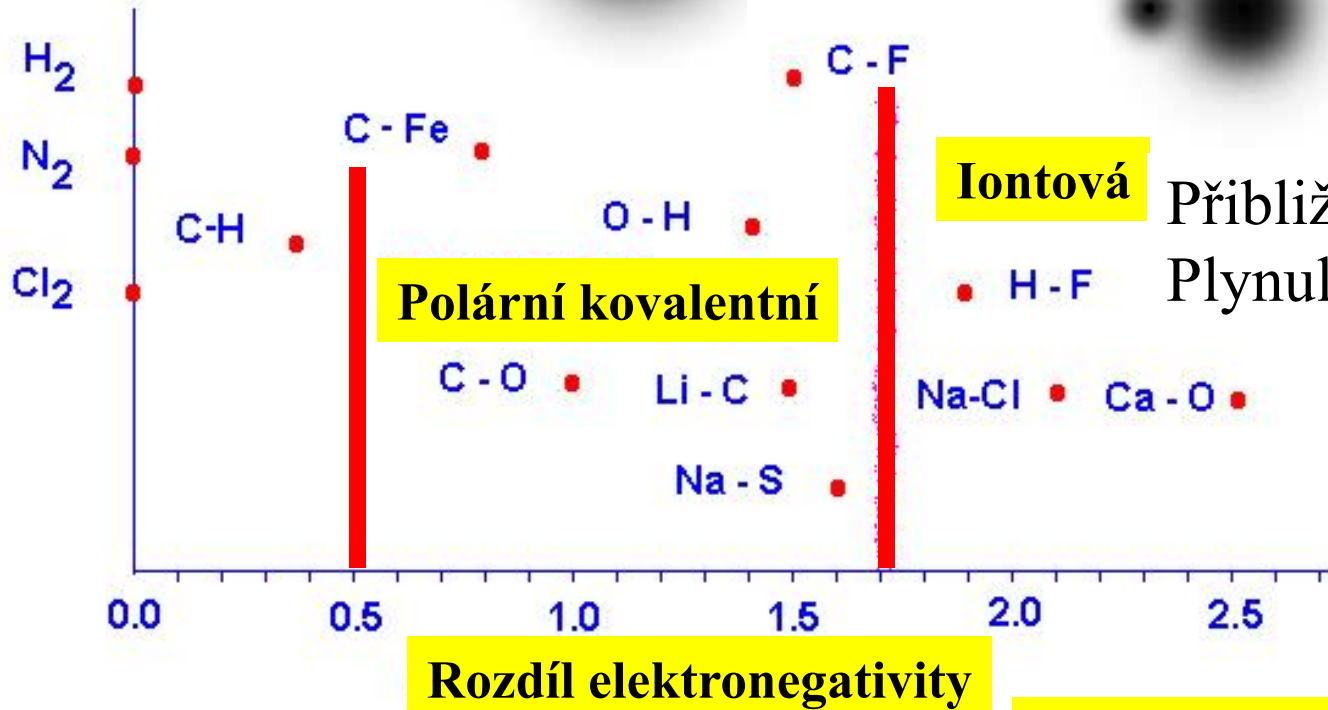


Stoupá kovalence



Iontová a kovalentní vazba

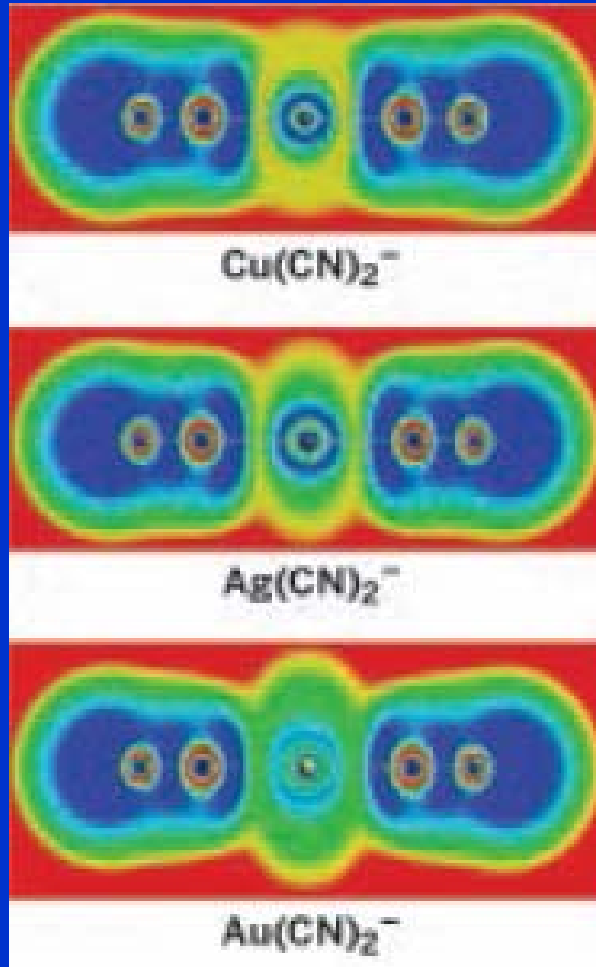
Kovalentní



Přibližné rozdělení
Plynulý přechod

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

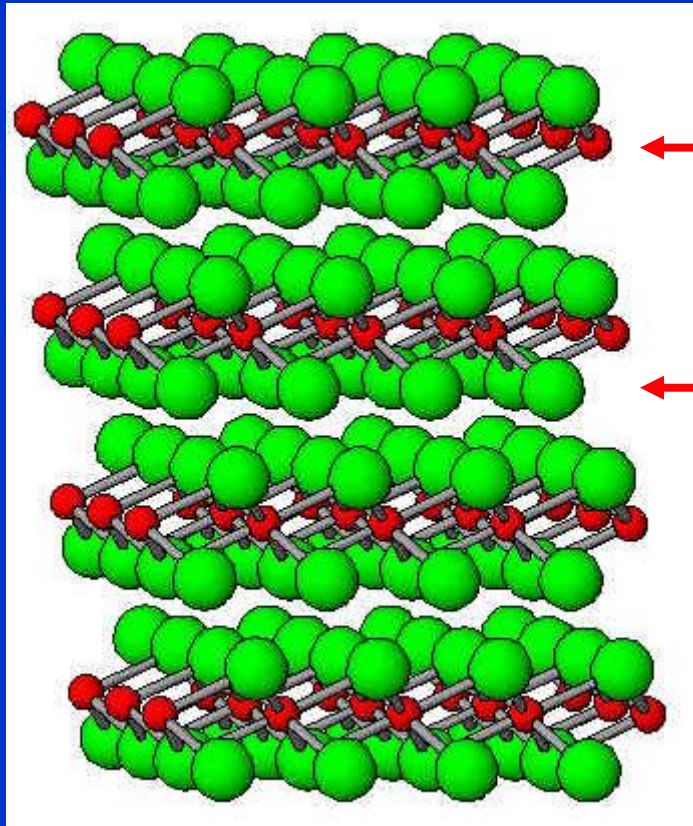
Iontová a kovalentní vazba



Stoupá kovalence

Kyanidová těžba zlata

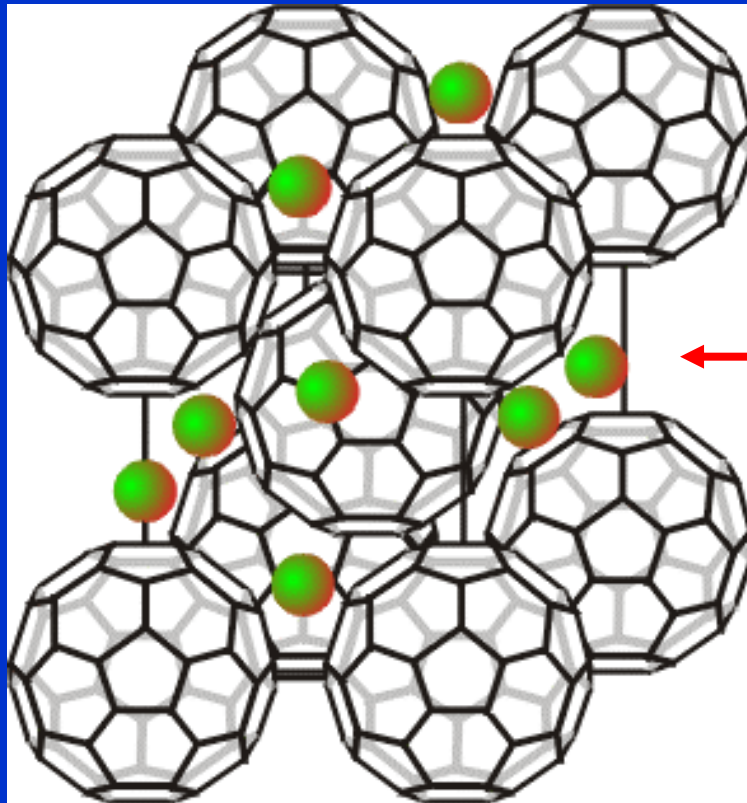
Různé typy chemické vazby v jedné sloučenině



← Kovalentní ve vrstvách CdI_2

← Van der Waalsova mezi vrstvami

Různé typy chemické vazby v jedné sloučenině

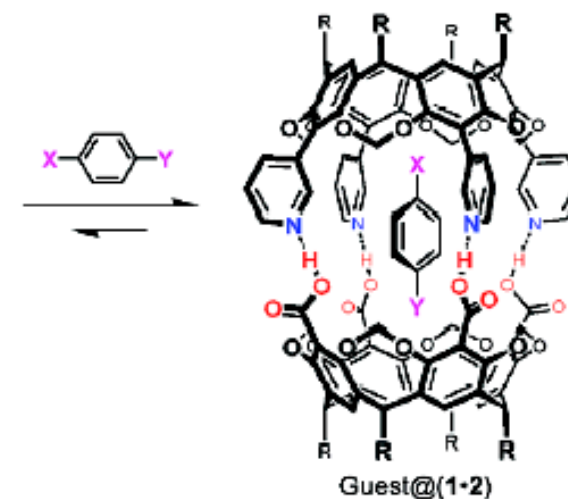
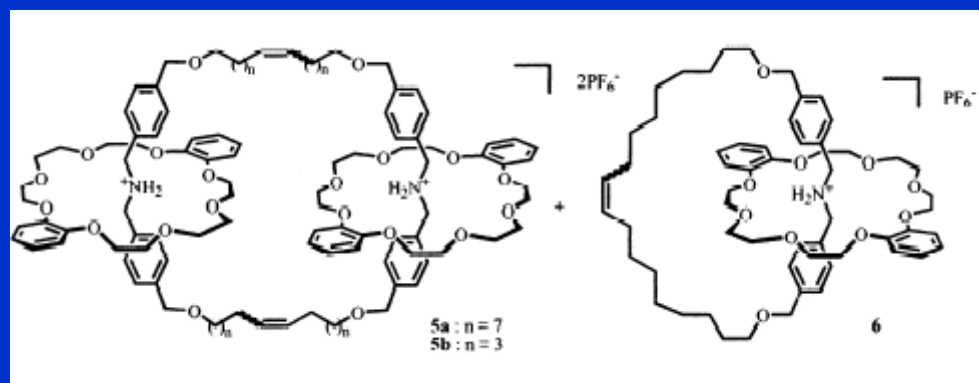
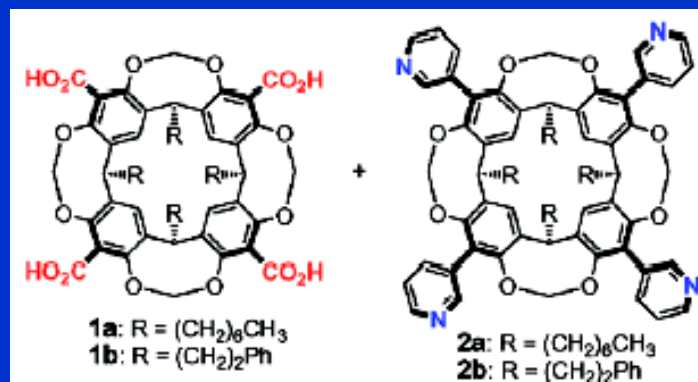
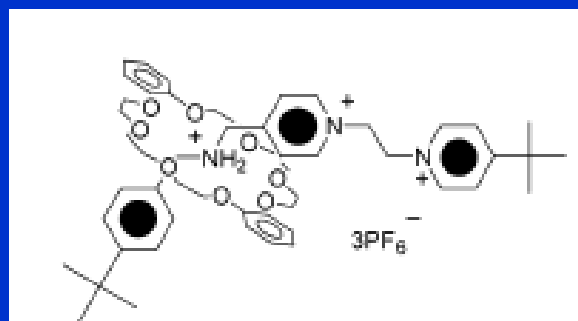
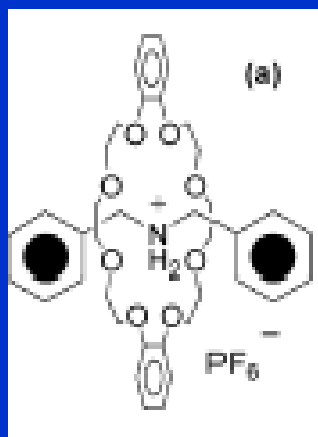


← Kovalentní C-C

← Iontová



Topologická vazba: rotaxeny, katenany, karcerandy

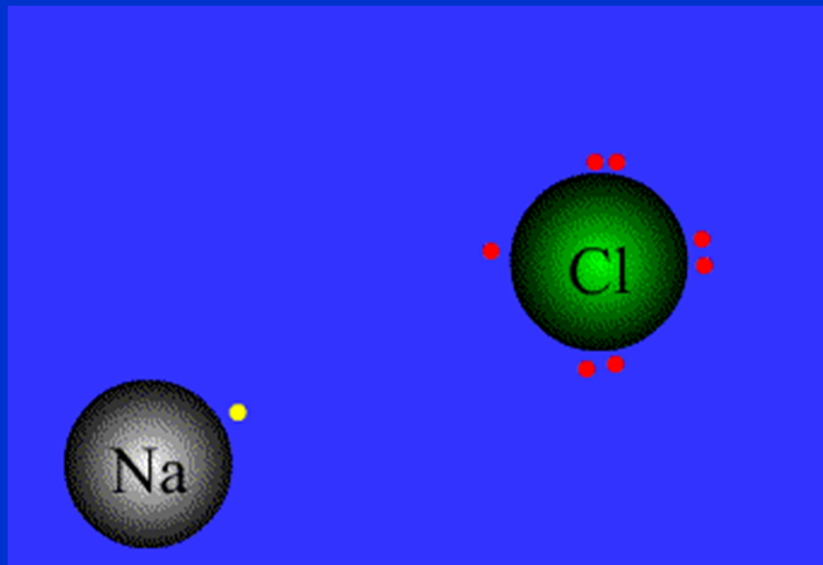


Iontová vazba



$$\Delta H^0_{\text{sluč}} = -410.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Uvolněné reakční teplo



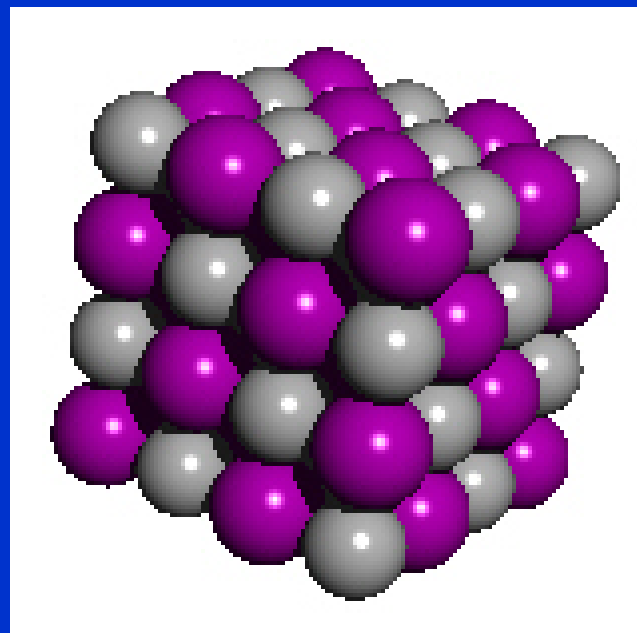
Vytvoření oktetu pro Na^+ i Cl^-

NaCl - iontová sloučenina

Neexistuje molekula NaCl

Vzorcová jednotka

Nekonečná mřížka uspořádaných
kationtů a aniontů



Mřížková energie, L

Mřížková energie je energie, která se **uvolní** při vytvoření jednoho molu pevné iontové sloučeniny z iontů v plynném stavu (exothermní, $L < 0$)

Coulombovská přitažlivá síla mezi dvěma ionty

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

Z = náboje iontů
 r = vzdálenost iontů

Mřížková energie L [kJ mol^{-1}]

Coulombovské přitažlivé a odpudivé síly mezi 1 molem iontů

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

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

Mřížkové energie halogenidů alkalických kovů

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

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

Mřížkové energie a fyzikální vlastnosti

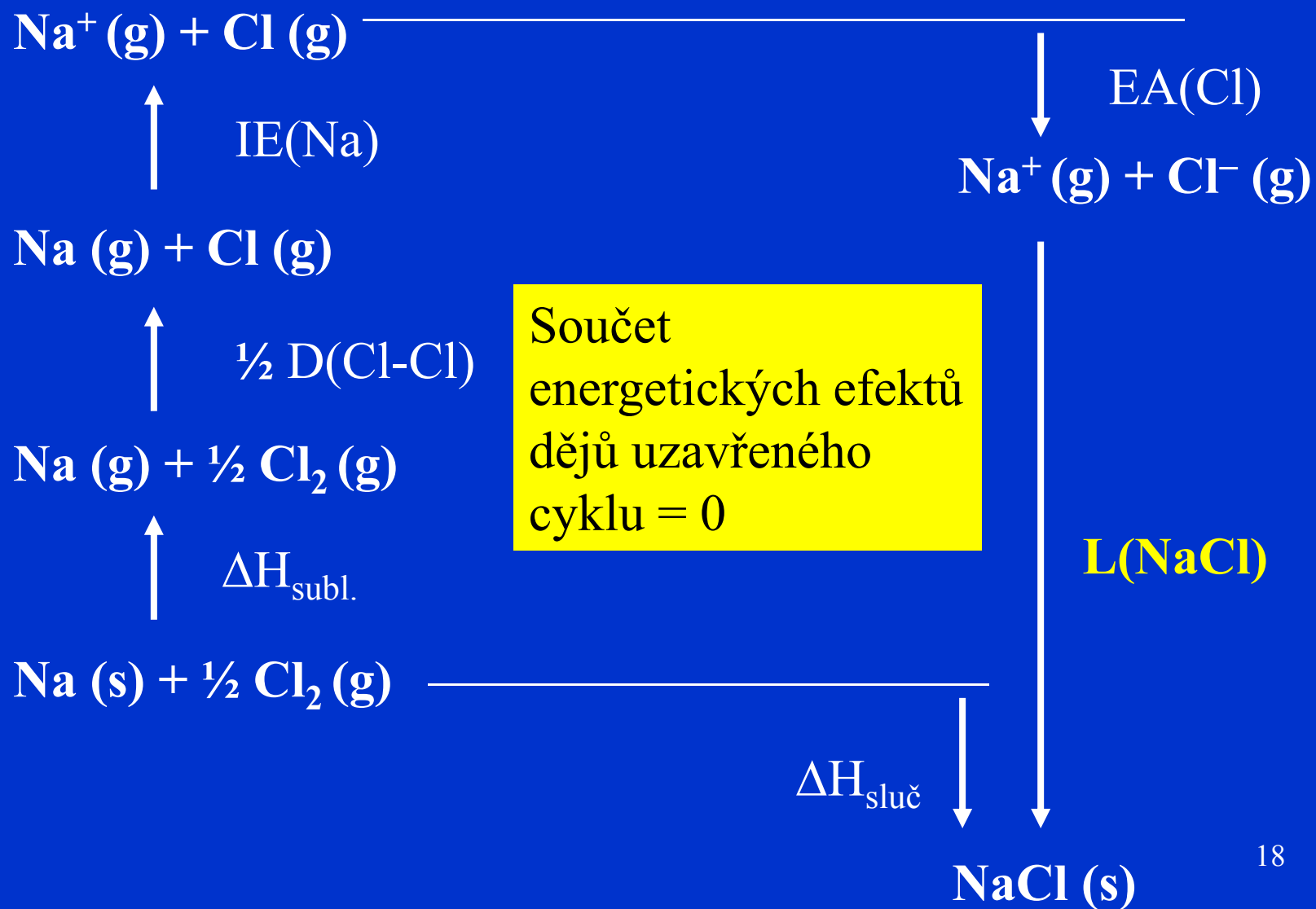
	L [kJ mol ⁻¹]	T _t [°C]		L [kJ mol ⁻¹]	T _t [°C]
NaF	918	996	KF	817	857
NaCl	788	801	KCl	718	770
NaBr	719	747	KBr	656	742
NaI	670	660	KI	615	682

$$L \approx k \frac{Z_+ Z_-}{r}$$



	L [kJ mol ⁻¹]	T _t [°C]	Mohs
MgCl₂	2326	714	-
MgO	3920	2642	6.0
CaO	3513	2570	4.5
SrO	3283	2430	3.5
BaO	3114	1925	3.3
ScN	7547	-	-

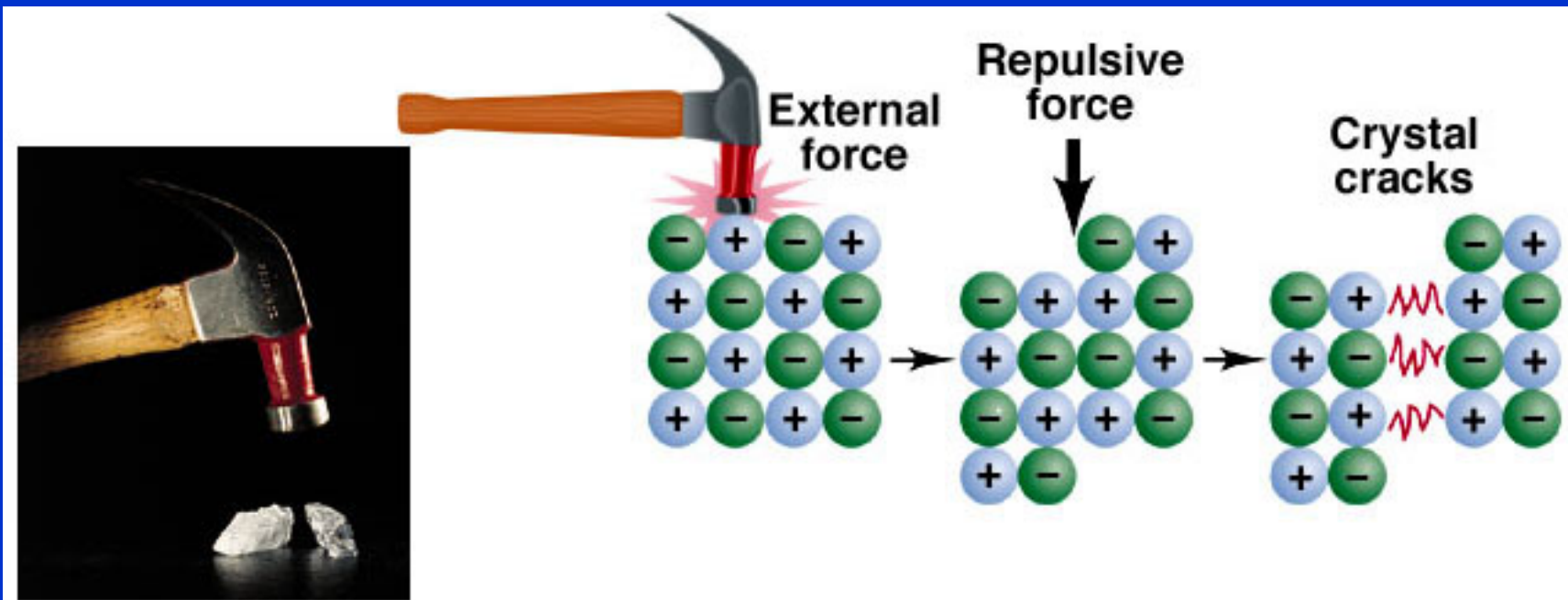
Born – Haberův cyklus



Born – Haberův cyklus



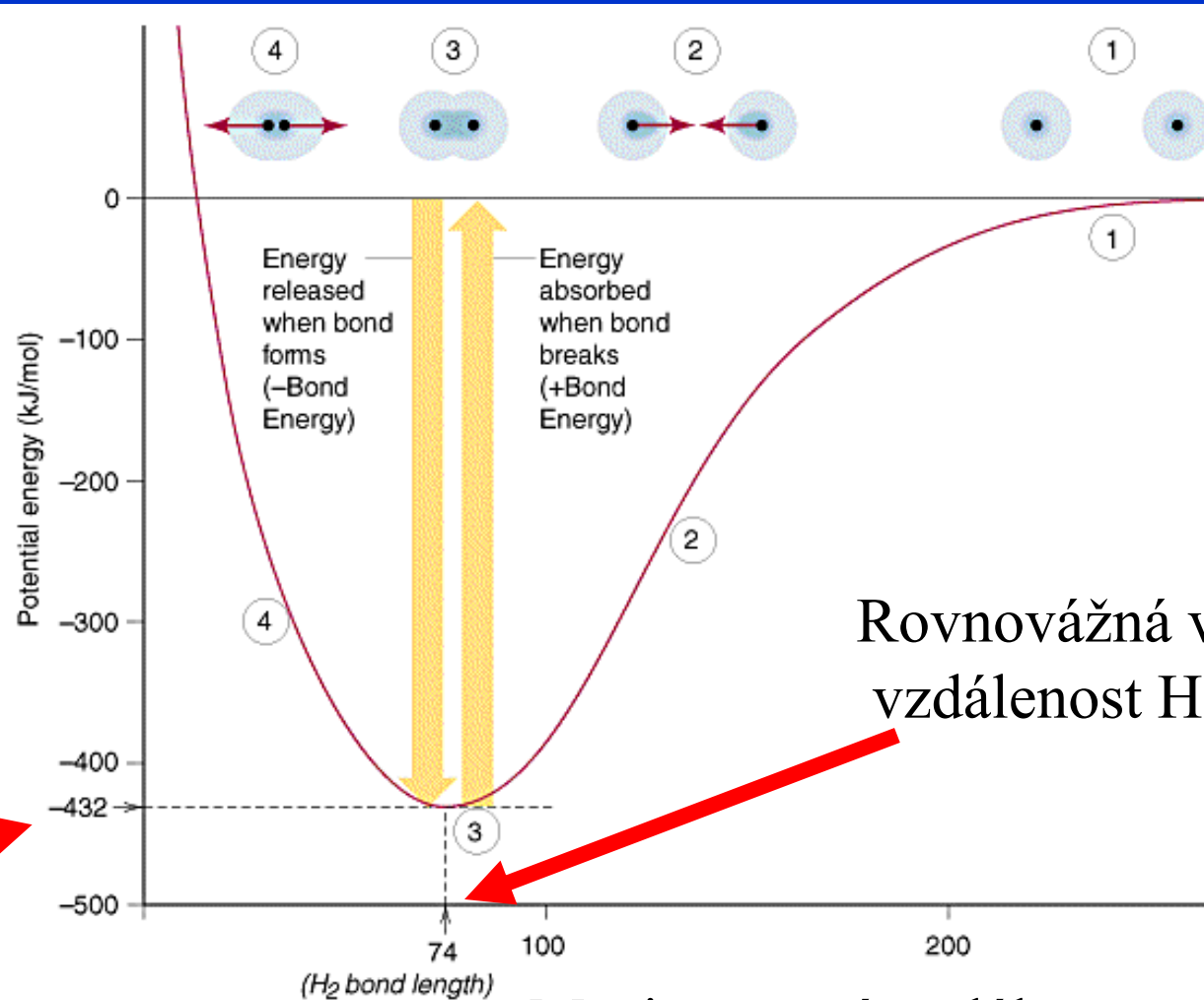
Mechanické vlastnosti iontových sloučenin



Kovalentní vazba



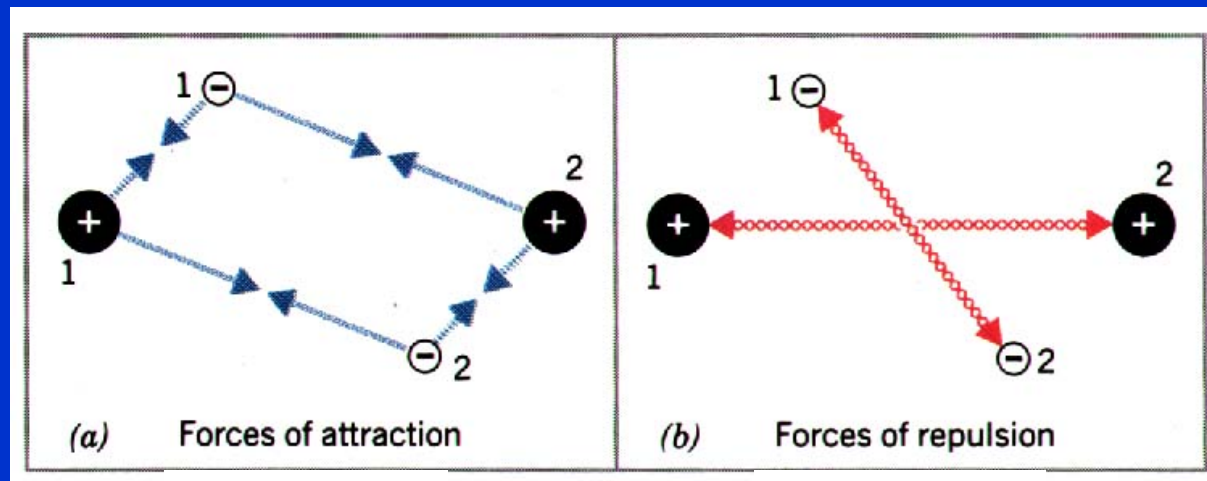
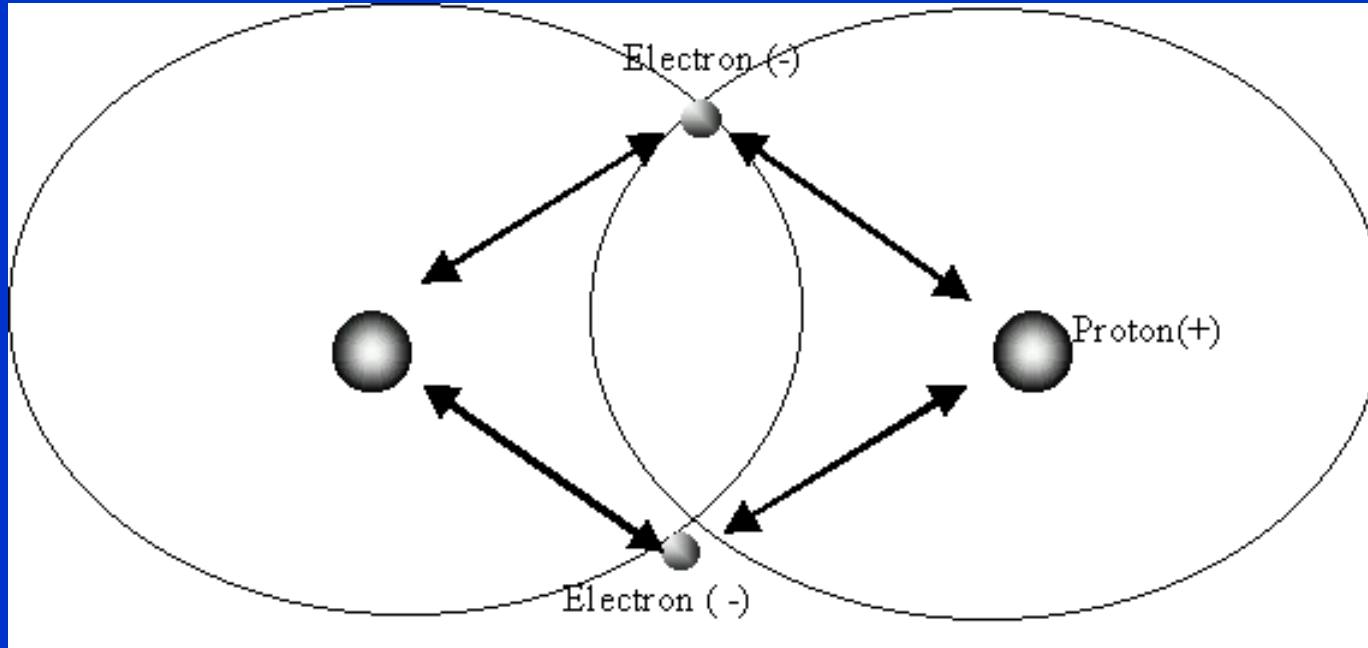
Kovalentní vazba v molekule vodíku H₂



Vazebná energie H–H

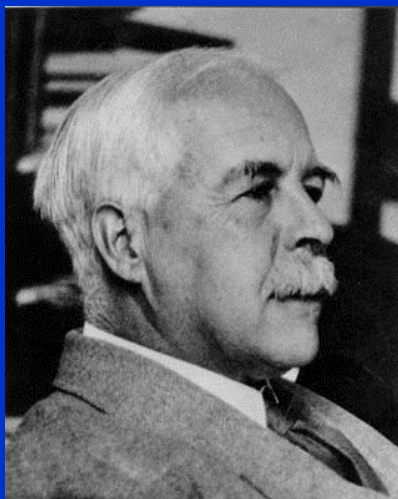
Rovnovážná vazebná vzdálenost H–H

Meziatomová vzdálenost, pm



Přitažlivé

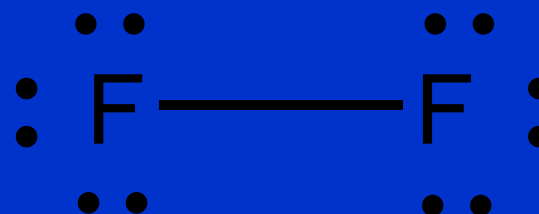
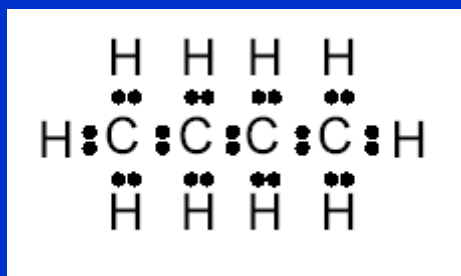
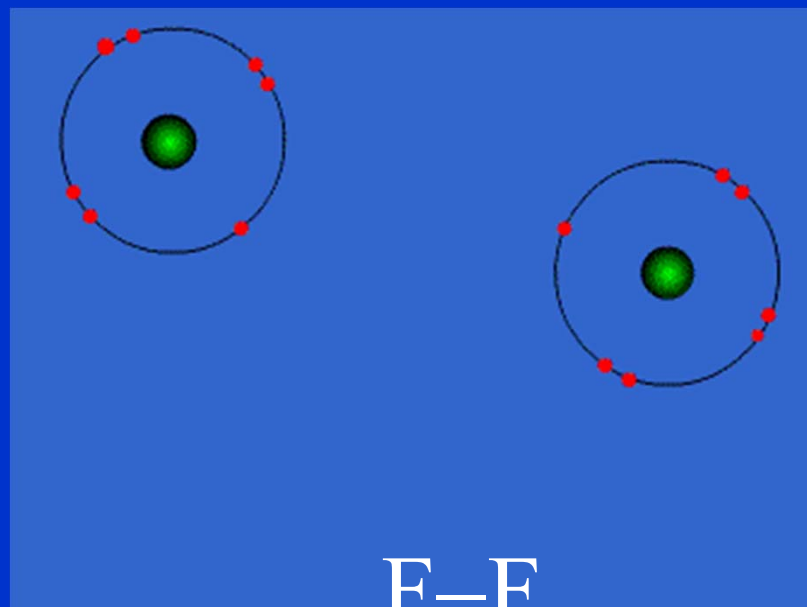
Odpudivé












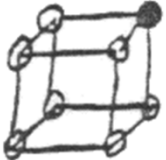
Gilbert N. Lewis
(1875 - 1946)

Kovalentní vazba

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



Oktetové pravidlo

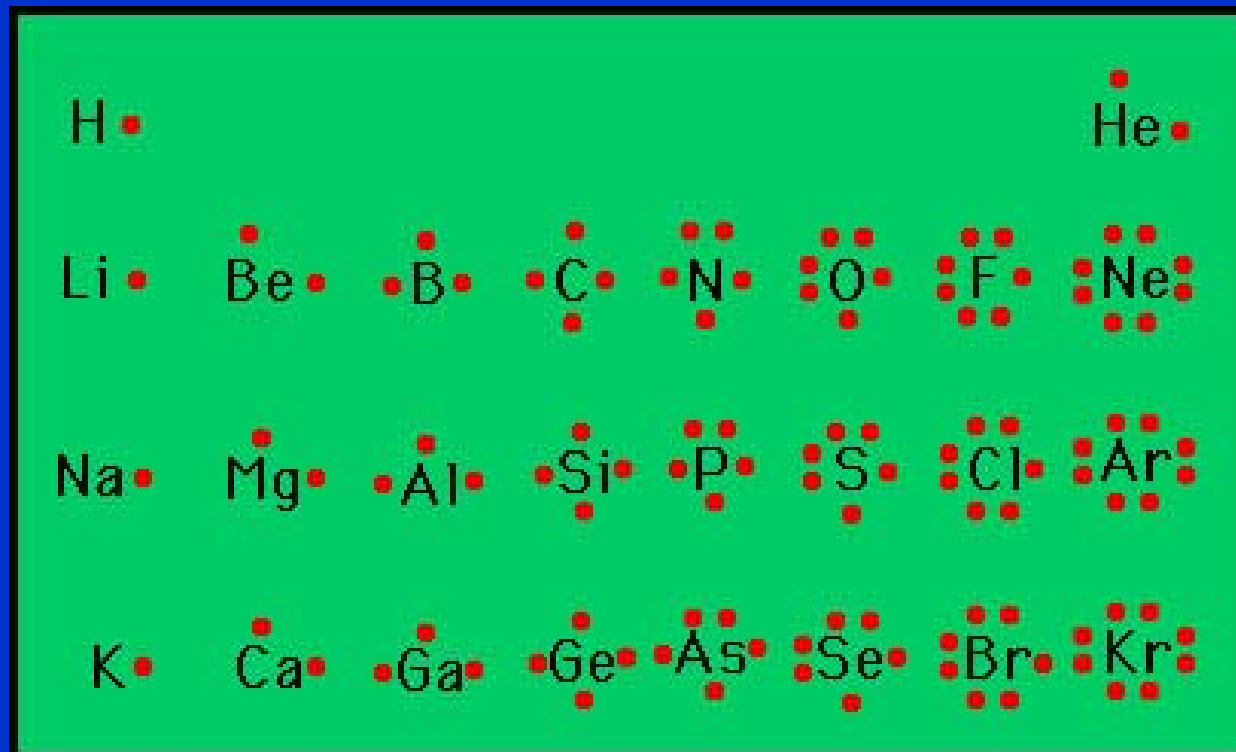
Li  *Helium* 
Be Mg  *And this may be base of Na row*
B Al 
C Si  *Probably some kernel inside the atom thus* 
N P 
O S 
F Cl 
Na Cl 

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

Gilbert N. Lewis
 1902



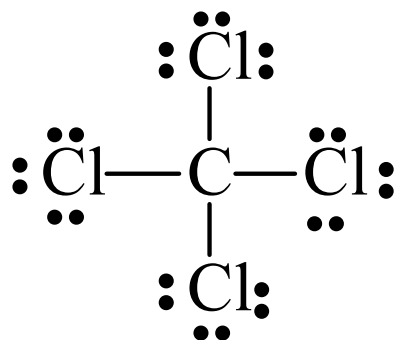
Lewisovy struktury



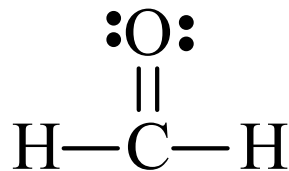
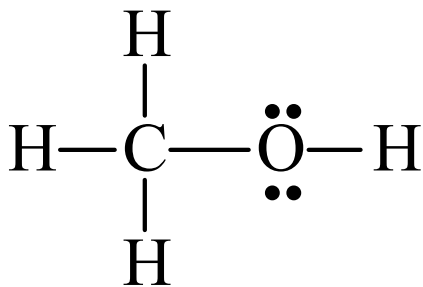
Lewisovy struktury

- Tvorba stabilní sloučeniny (n atomů) = atomy dosáhnou konfigurace vzácného plynu.
- Sečti **valenční elektrony** všech atomů, \pm náboj = E .
- Pro oktety potřebujeme $8n$ elektronů. $8n - E$ musí být sdíleno.
- Použij dvojice elektronů k vytvoření **jednoduchých** vazeb mezi atomy (= S).
- Zbývající sdílené elektrony ($P = 8n - E - S$) umísti jako násobné vazby tak, aby byl vytvořen duet pro H atomy a oktet pro C, N, O, F.
- Nesdílené elektrony rozmísti jako volné elektronové páry tak, aby byl vytvořen oktet pro C, N, O, F.
- Sloučeniny prvků skupiny Be a B mohou být elektronově deficitní.
- Prvky 3. a vyšších period mohou překročit oktet.
- Elektrony převyšující oktet umísti na centrální atom.

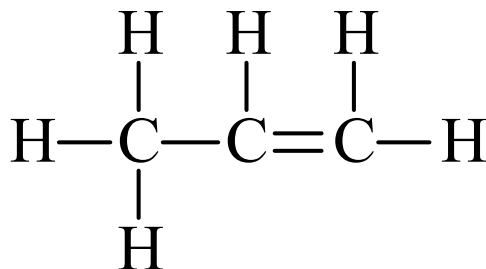
Lewisovy struktury



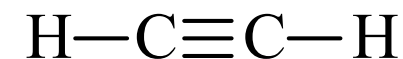
$n = 5$, $E = 32$ (počet elektronů)
 $8n - E = 40 - 32 = 8$ sdíleno
 $S = 8$ (4 jednoduché vazby)
 $P = 8n - E - S = 0$ (násobné vazby)
 $E - S - P = 24$ (volné el. páry = 12)



$n = 4$, $E = 12$ (počet elektronů)
 $2 \cdot 2 + 2 \cdot 8 - E = 20 - 12 = 8$ sdíleno
 $S = 6$ (3 jednoduché vazby)
 $P = 8n - E - S = 2$ (1 násobná vazba)
 $E - S - P = 4$ (volné el. páry = 2)



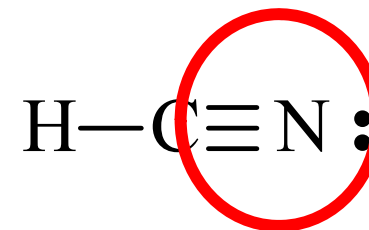
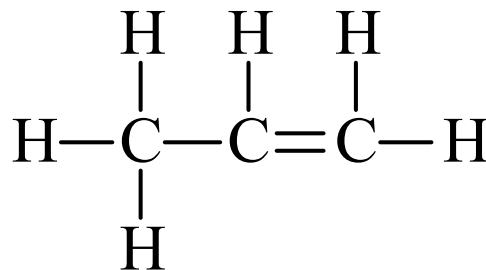
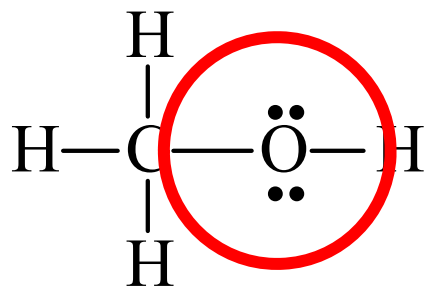
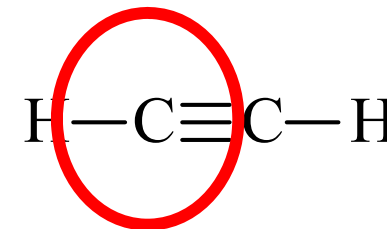
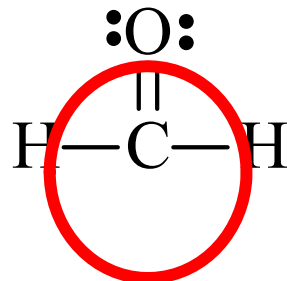
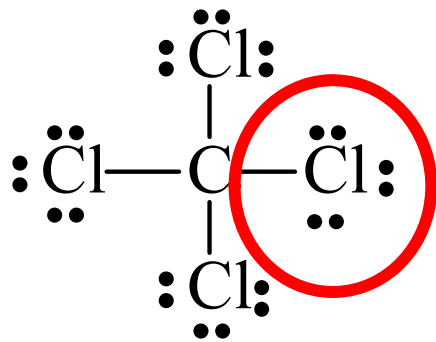
$n = 4$, $E = 10$ (počet elektronů)
 $2 \cdot 2 + 8 \cdot 2 - E = 20 - 10 = 10$ sdíleno
 $S = 6$ (3 jednoduché vazby)
 $P = 8n - E - S = 4$ (2 násobné vazby)
 $E - S - P = 0$ (volné el. páry = 0)



$n = 3$, $E = 10$ (počet elektronů)
 $2 \cdot 1 + 8 \cdot 2 - E = 18 - 10 = 8$ sdíleno
 $S = 4$ (2 jednoduché vazby)
 $P = 8n - E - S = 4$ (2 násobné vazby)
 $E - S - P = 2$ (volné el. páry = 1)

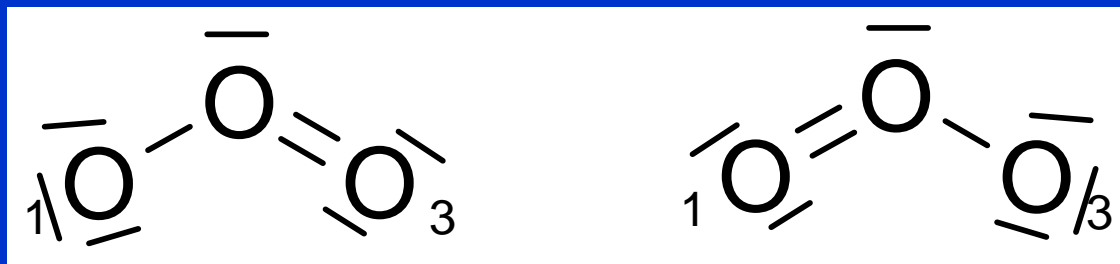


Lewisovy struktury - oktety

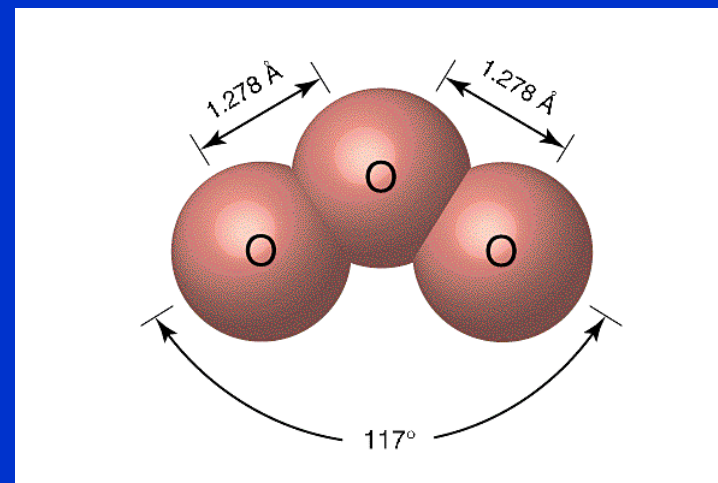


Lewisovy struktury

Popis skutečné situace??



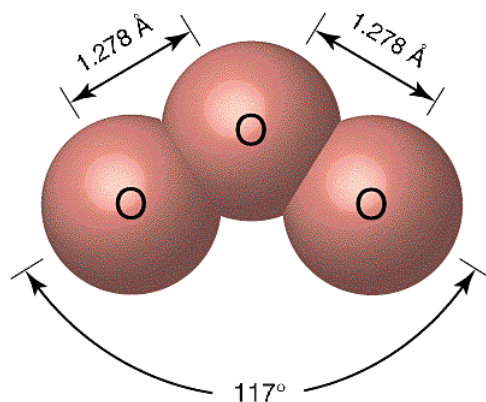
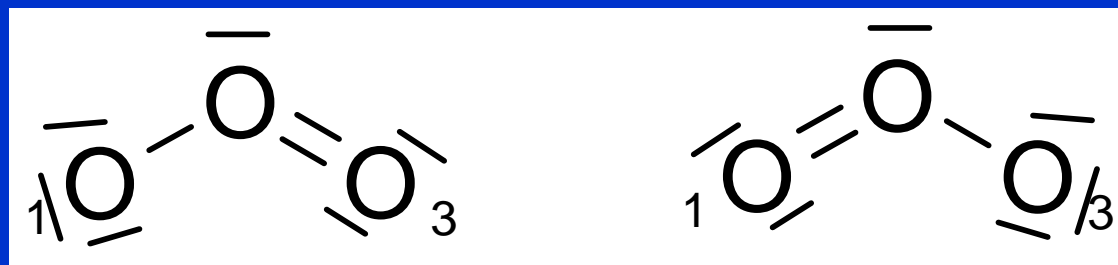
$n = 3$, $E = 18$ (počet elektronů)
 $8n - E = 24 - 18 = 6$ sdíleno
 $S = 4$ (2 jednoduché vazby)
 $P = 8n - E - S = 2$ (1 násobná vazba)
 $E - S - P = 12$ (volné el. páry = 6)



Rezonanční struktury

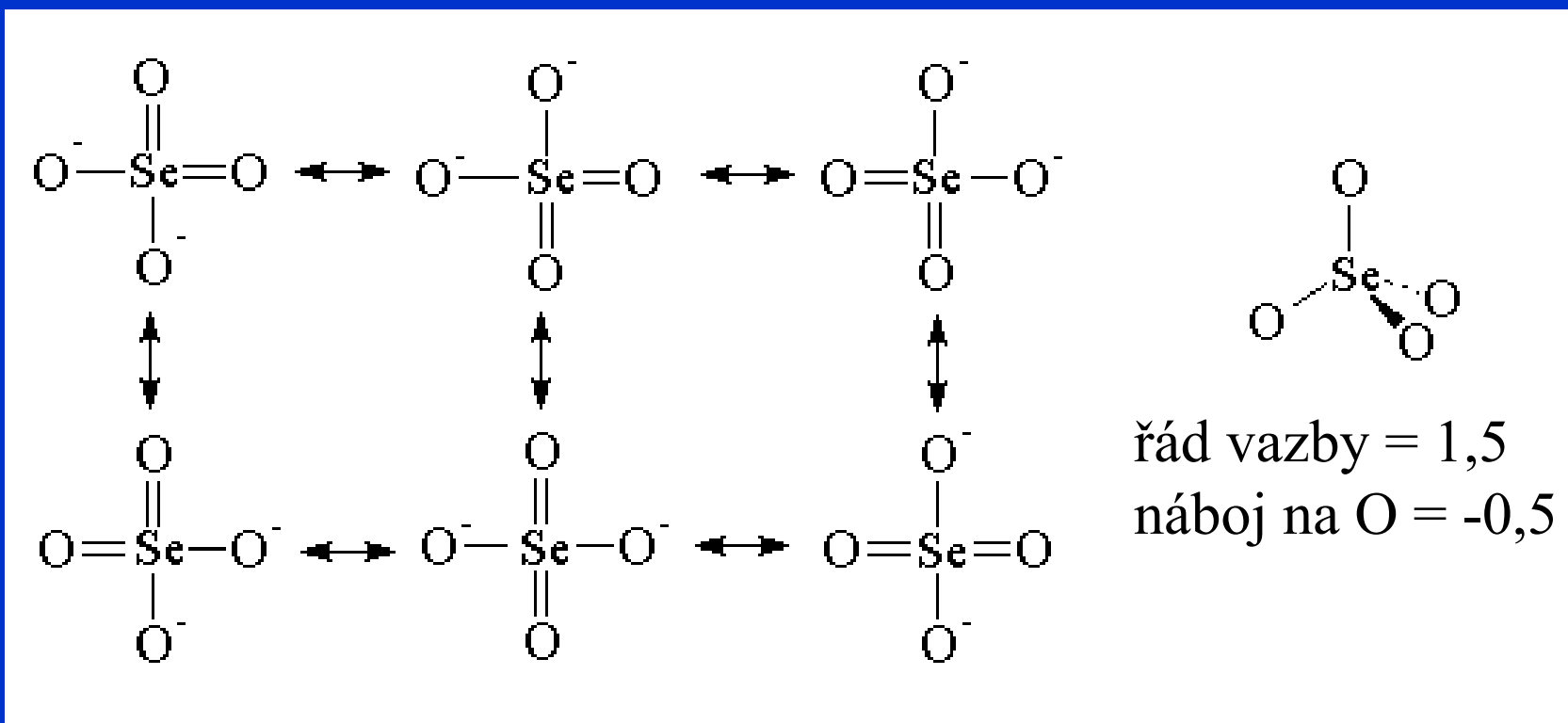
Poloha jader se nemění, umístění elektronů je odlišné.

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



řád vazby = 1,5

Rezonanční struktury

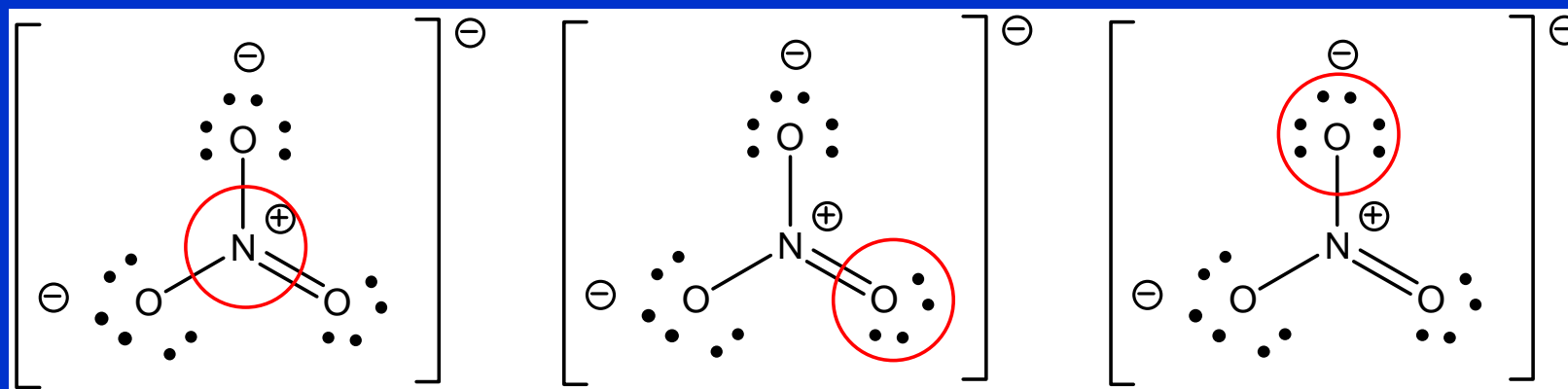


E = 32

Formální náboj

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

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



Formální náboj

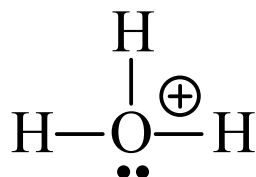
Formální náboj = rozdíl mezi počtem valenčních elektronů na volném atomu a valenčními elektrony přiřazenými atomu v molekule: volné páry patří celé danému atomu, vazebné páry jsou rozděleny mezi partnery.

Atomy se snaží dosáhnout **minimálního** formálního náboje, nejlépe nula.

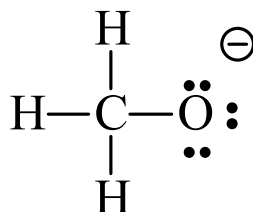
Negativní formální náboj je umístěn na **nejelektronegativnějším** atomu.

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

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

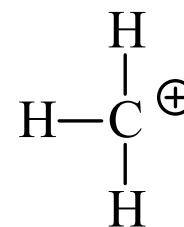


$$\text{O}: 6 - 5 = +1$$



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

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

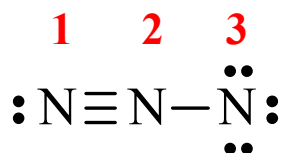


$$\text{C}: 4 - 3 = +1$$



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

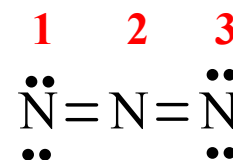
$$\text{O}: 6 - 5 = +1$$



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

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

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

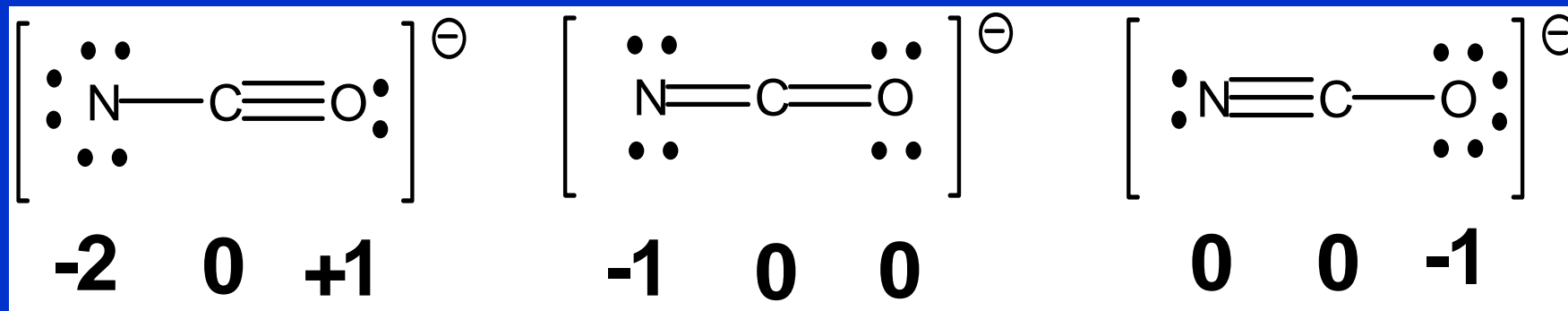


$$\text{N}_1: 5 - 6 = -1$$

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

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

Formální náboj

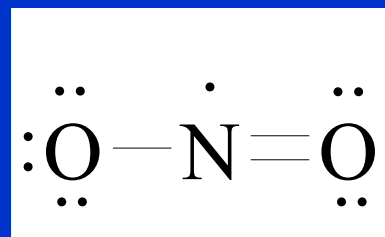
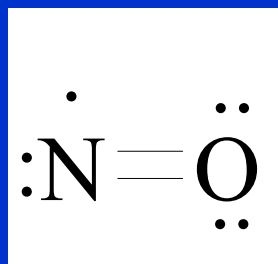


velké hodnoty
formálního náboje

záporný náboj na méně
elektronegativním prvku

nejlepší vzorec

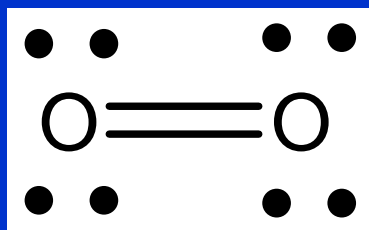
Molekuly s nepárovými elektrony



Dimerizace NO₂·



?



O₂

paramagnetická molekula = má nepárové elektrony

= Lewisovy struktury nevystihují

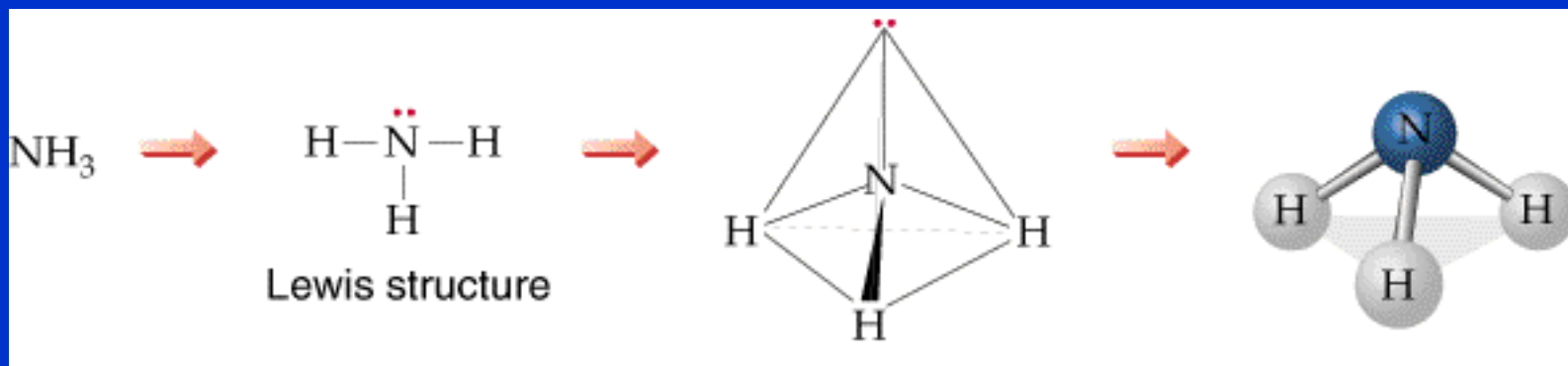
realitu zcela dokonale → delokalizované e

VSEPR

VSEPR = valence shell electron repulsion

Odpuzování elektronových párů ve valenční vrstvě

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



VSEPR

Molekula = centrální atom + ligandy + volné elektronové páry

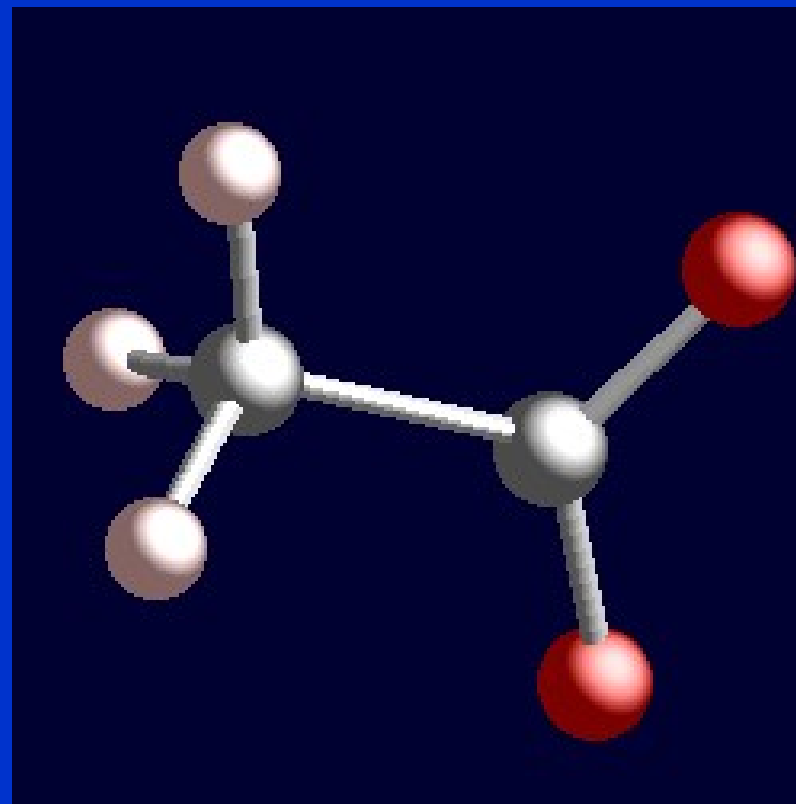
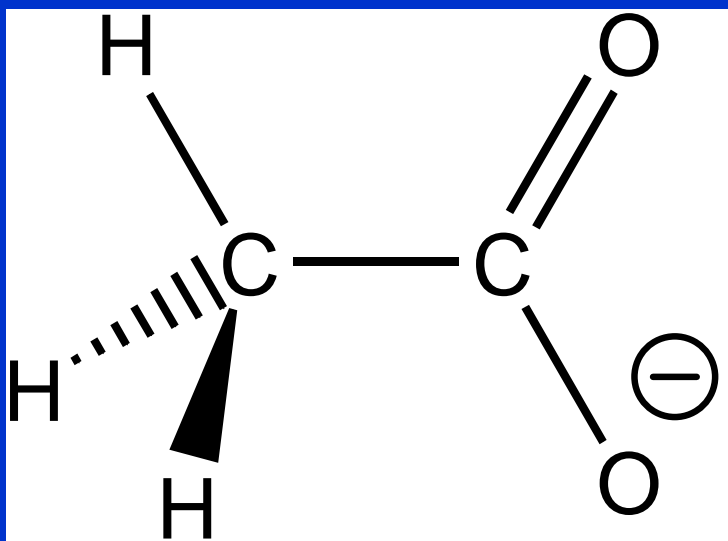
ligandy = jiné atomy nebo skupiny

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

Valenční elektrony uspořádány do dvojic:

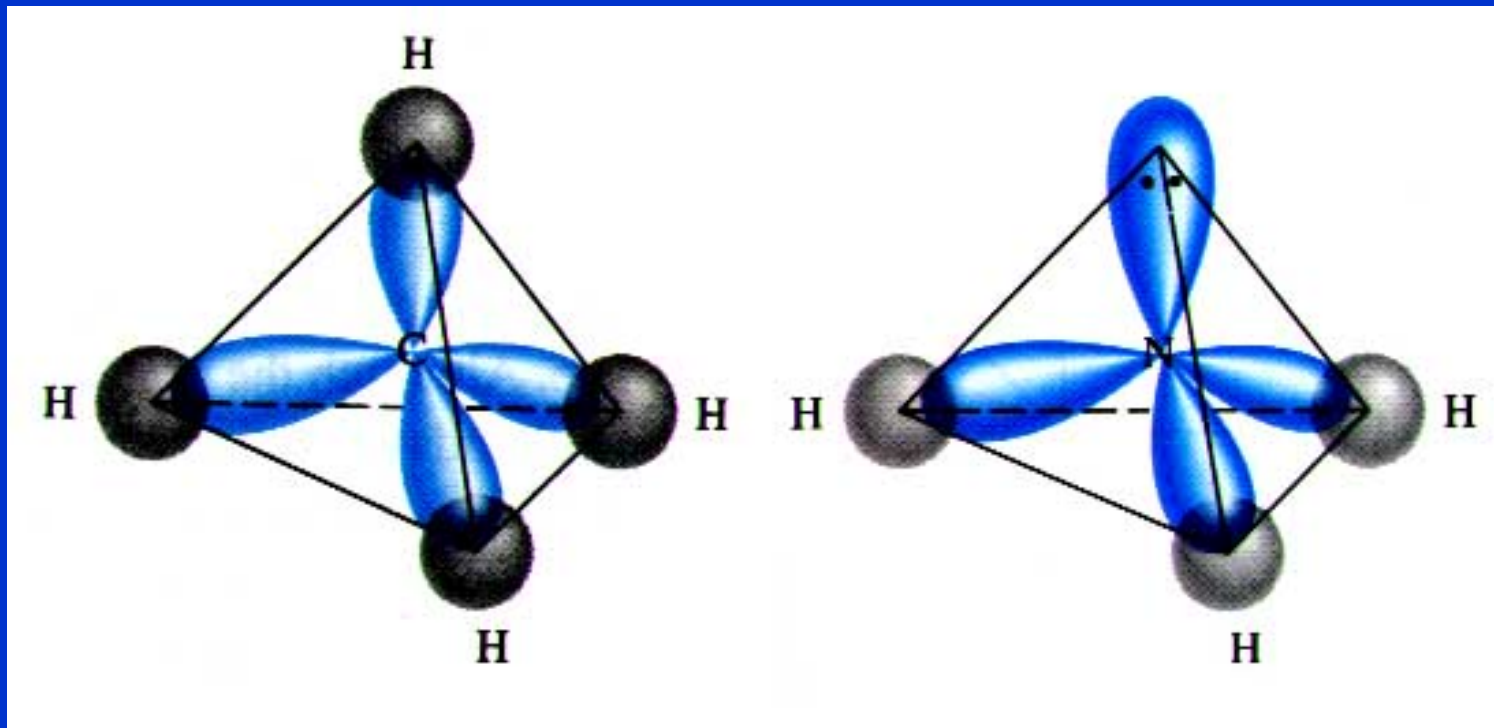
- Vazebné elektronové páry
- Volné (nevazebné) elektronové páry

Centrální atom - ligand



VSEPR

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



VSEPR

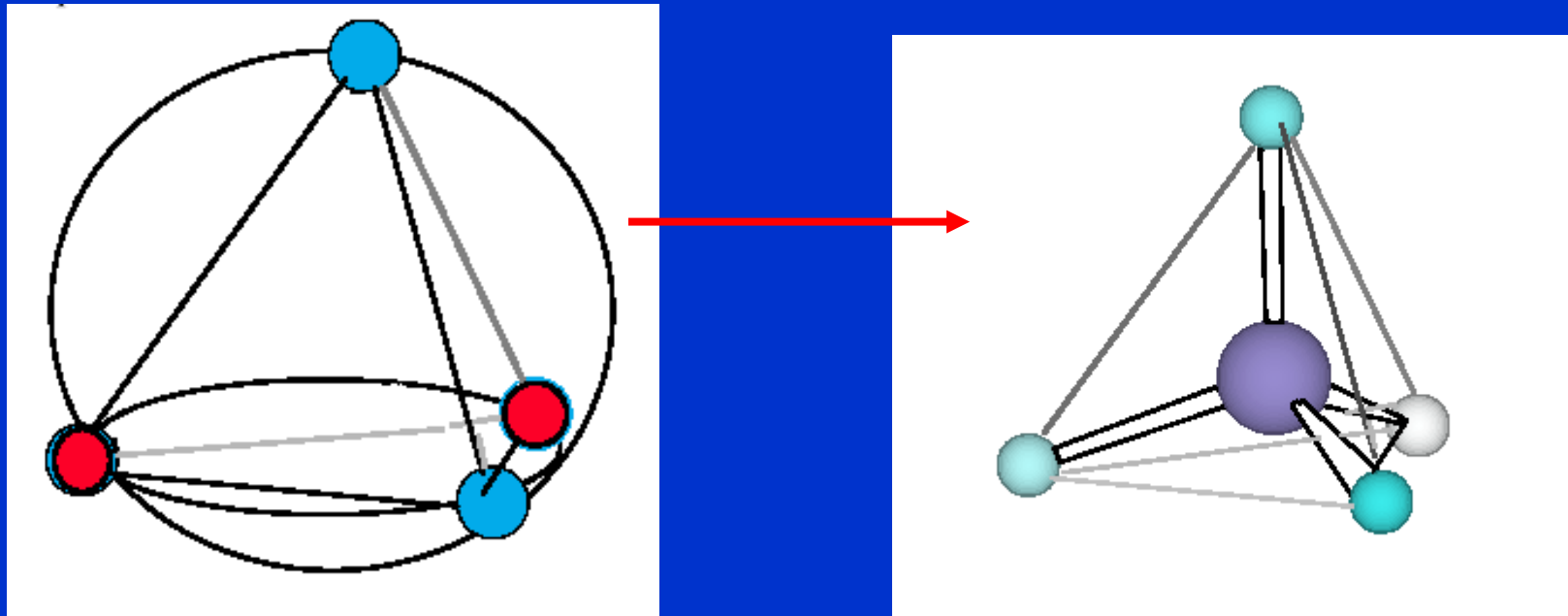
Každý elektronový pár zaujímá určitý prostor kolem centrálního atomu a „zabraňuje“ přístupu ostatním elektronům (odpuzuje je)
= Pauliho princip výlučnosti.

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

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

Volný > Vazebný

Tetraedrická molekula methanu CH_4



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

VSEPR

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

centrální atom + 2 ligandy

centrální atom + 3 ligandy

centrální atom + 4 ligandy

centrální atom + 5 ligandů

centrální atom + 6 ligandů

centrální atom + 7 ligandů

lineární

rovnostranný trojúhelník

tetraedr

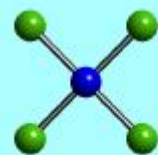
trigonální bipyramida nebo

čtvercová pyramida

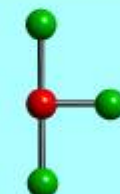
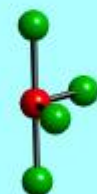
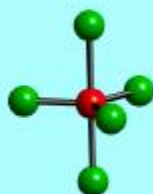
oktaedr

pentagonální bipyramida

VSEPR

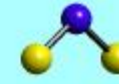


6

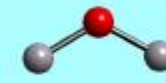


5

4



3



2



VSEPR

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

Objem obsazený vazebnými el.páry klesá v řadě :

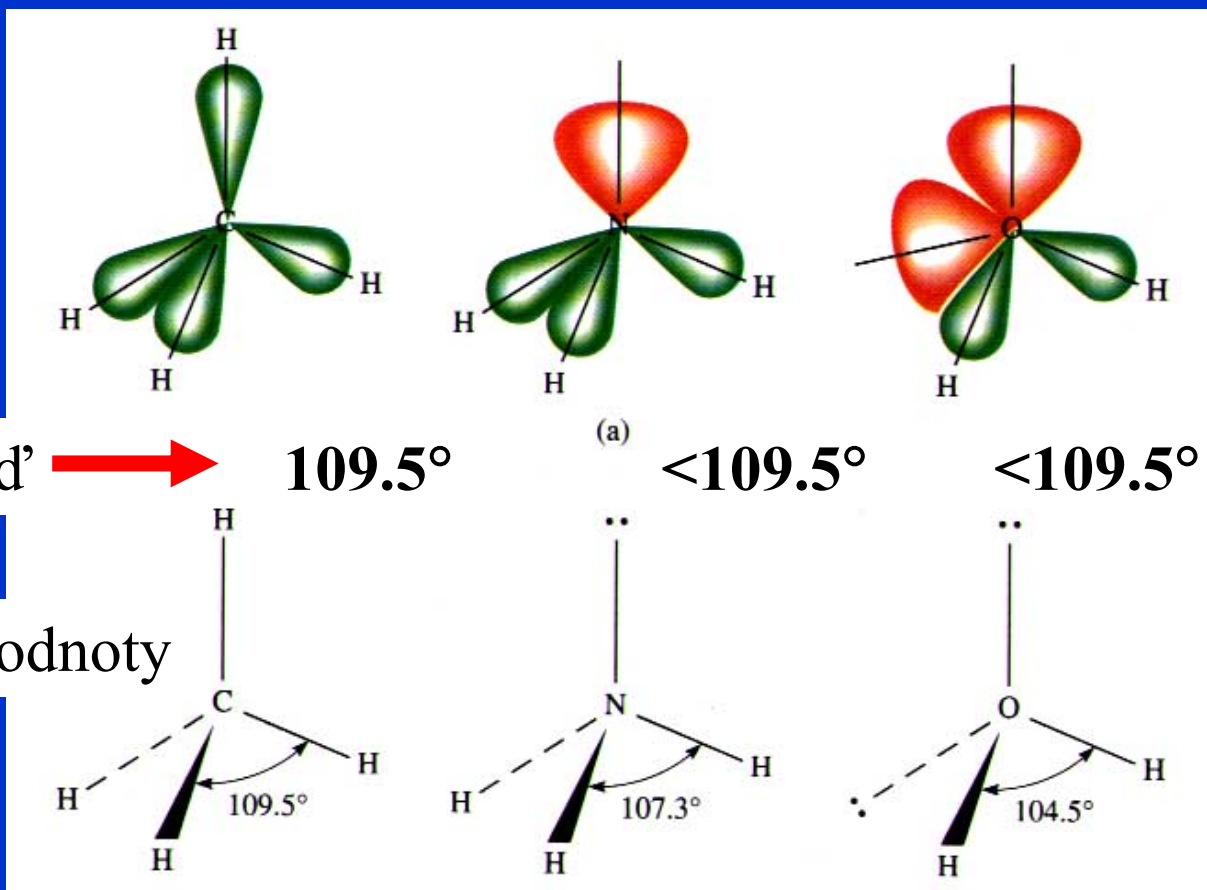
trojná vazba > dvojná vazba > jednoduchá vazba.

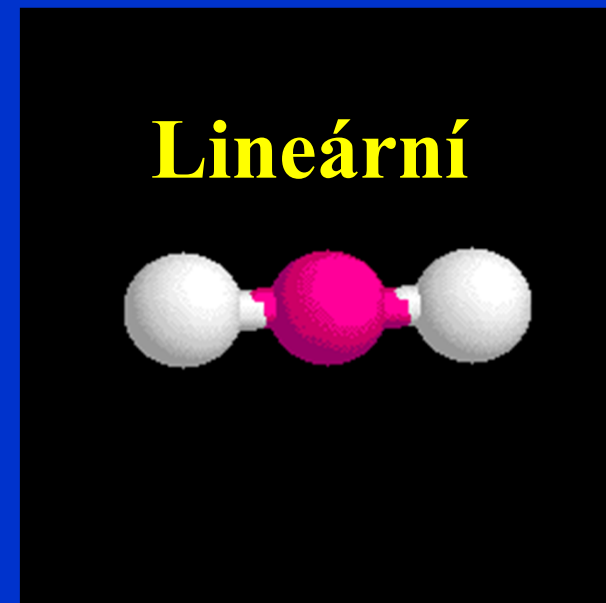
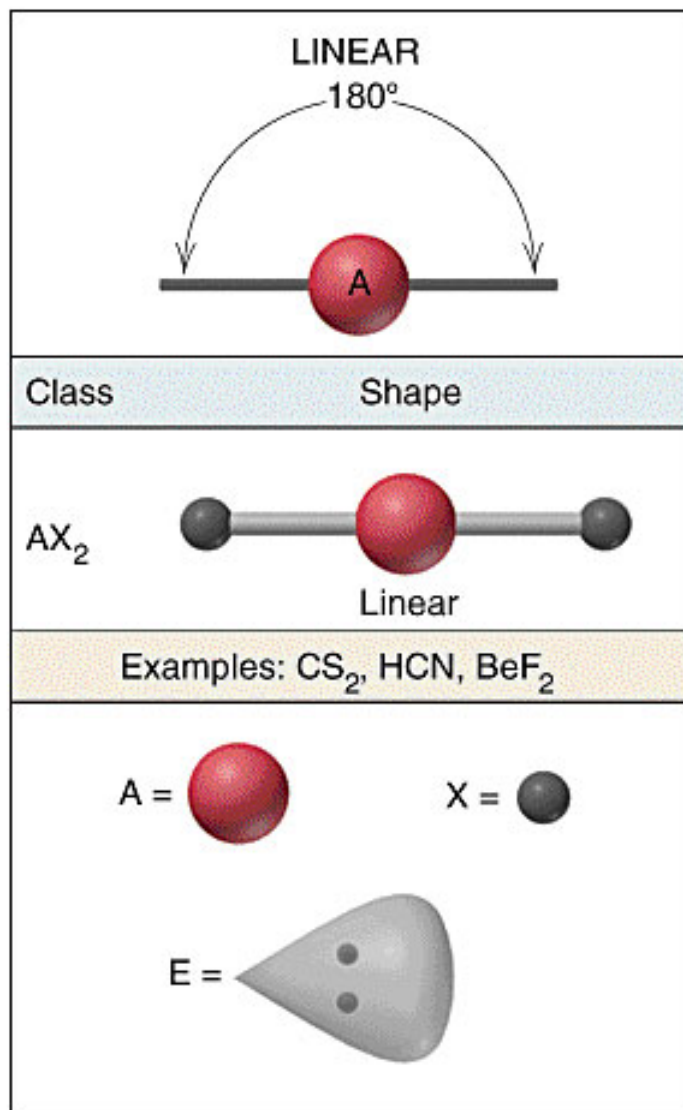
Odpuzování mezi el.páry klesá v řadě:

volný-volný > volný-vazebný > vazebný-vazebný

Změny vazebných úhlů

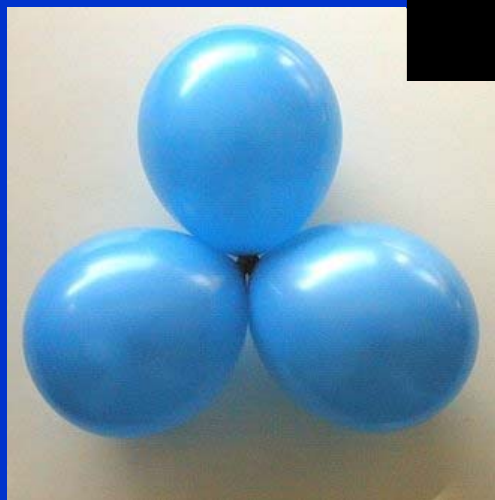
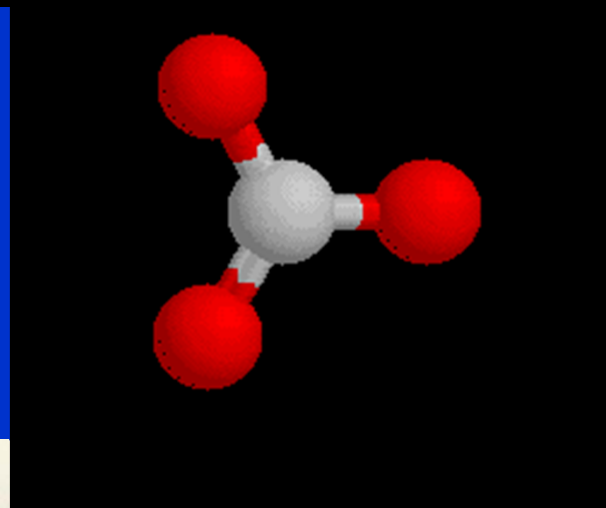
VSEPR předpovídá změnu vazebného úhlu od ideální hodnoty
Ne však numerickou hodnotu vazebného úhlu





Vazebný úhel = 180°

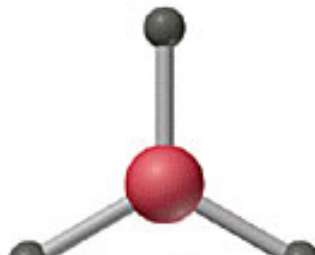
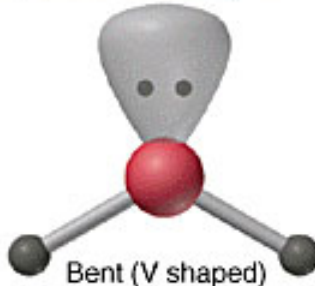
Trigonálně planární



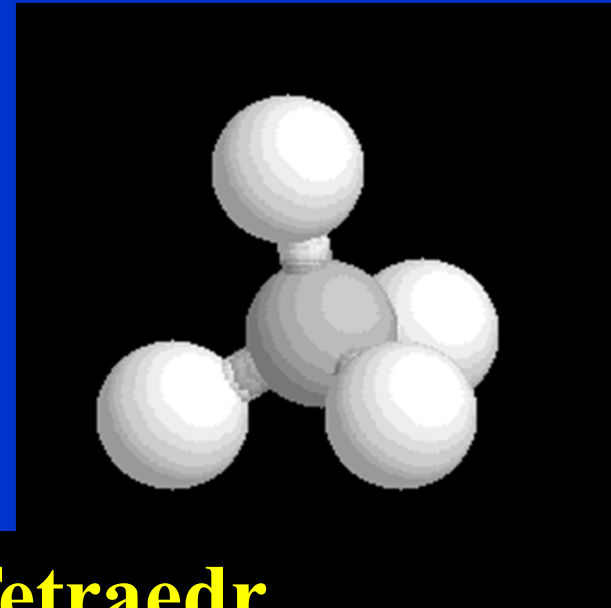
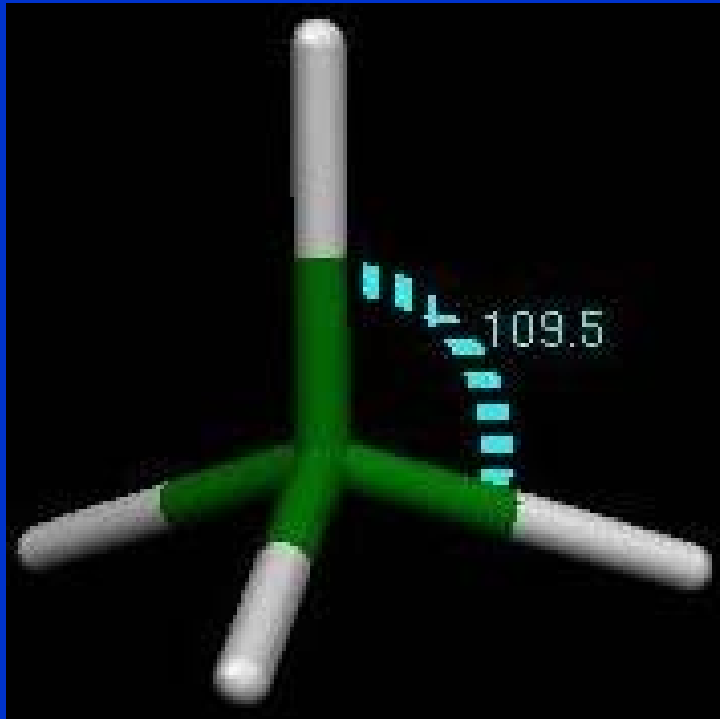
AX_3 : Vazebný úhel = 120°

AEX_2 : Vazebný úhel $< 120^\circ$

Lomená

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

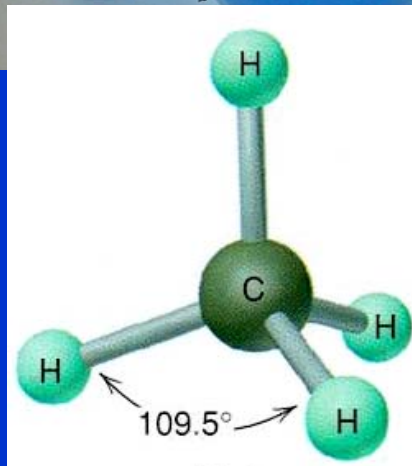
Tetraedrický vazebný úhel



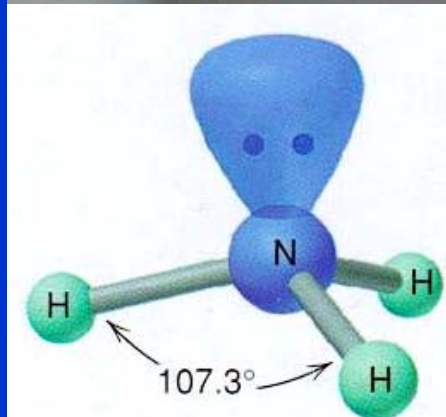
Tetraedr

Tetraedrický vazebný úhel = 109.5°

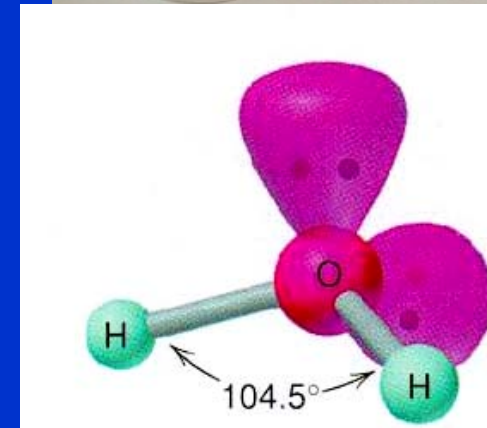
Deformace vazebných úhlů



Tetraedr



Trojboká pyramida



Lomená

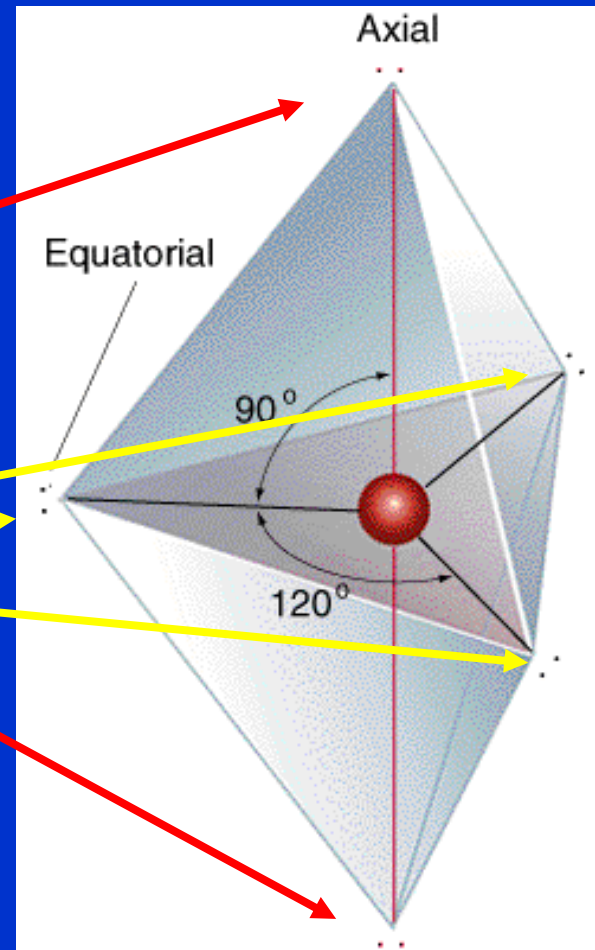
Trigonální bipyramida

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

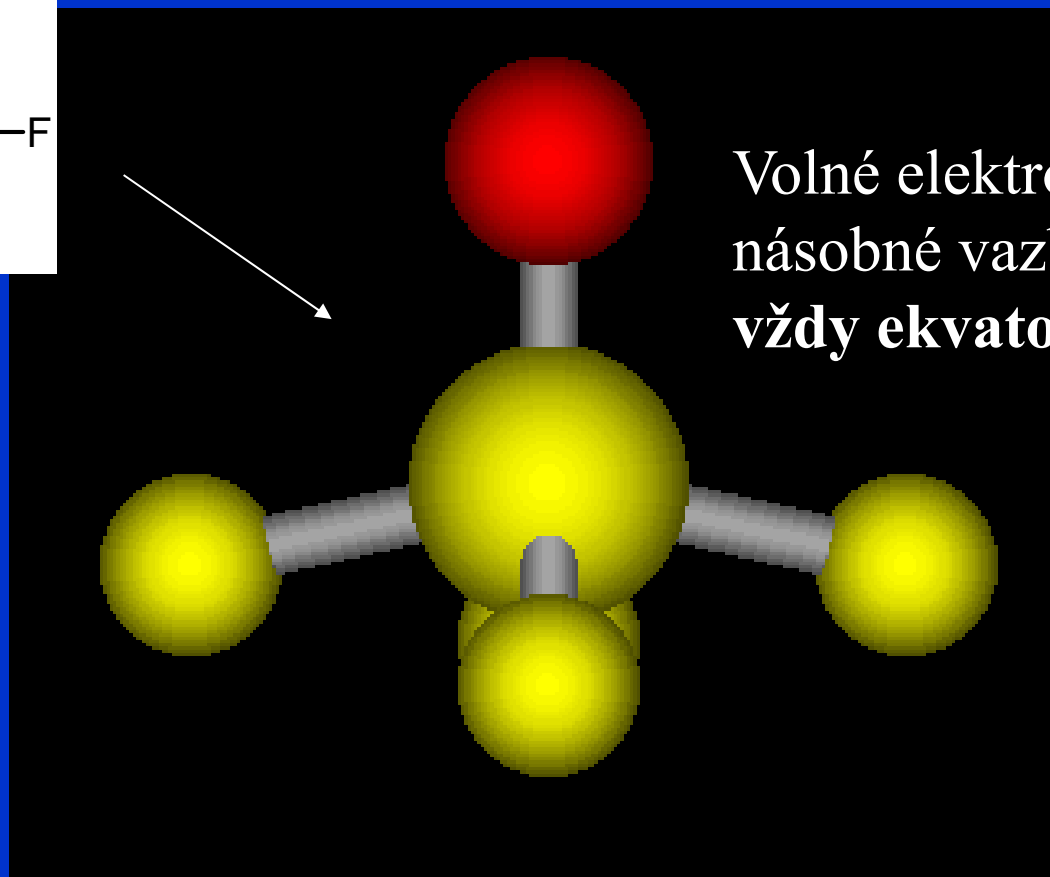
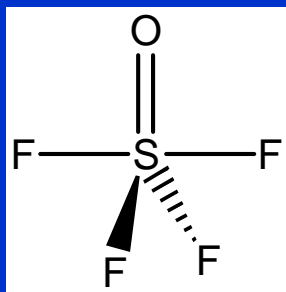
Dvě axiální

Tři ekvatoriální

Volné elektronové páry a násobné
vazby obsazují vždy ekvatoriální
polohy

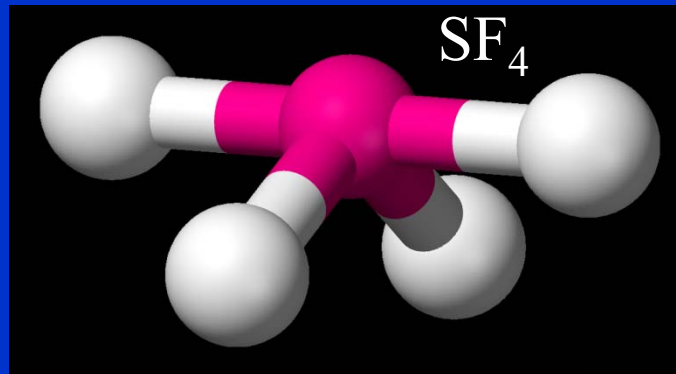
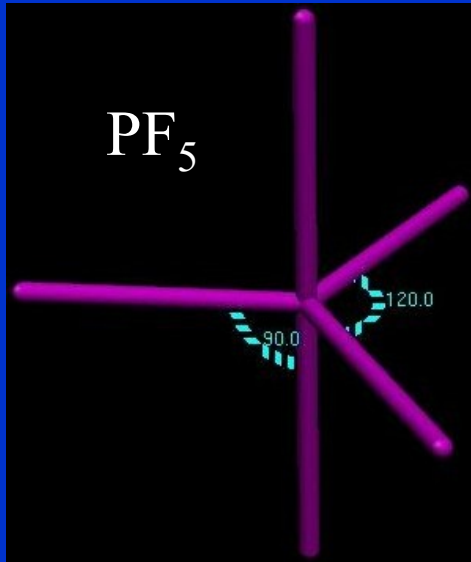


Trigonální bipyramida



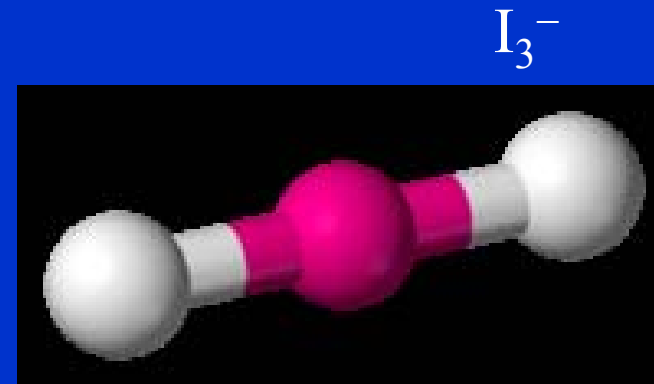
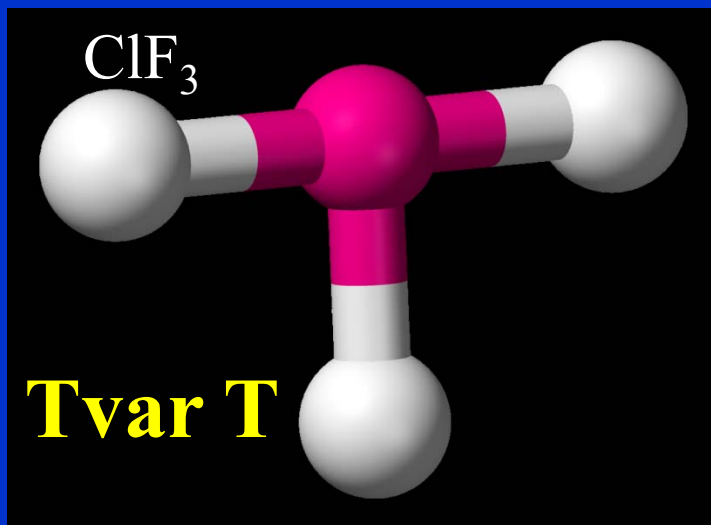
Volné elektronové páry a násobné vazby obsazují vždy ekvatoriální polohy

Trigonální bipyramida

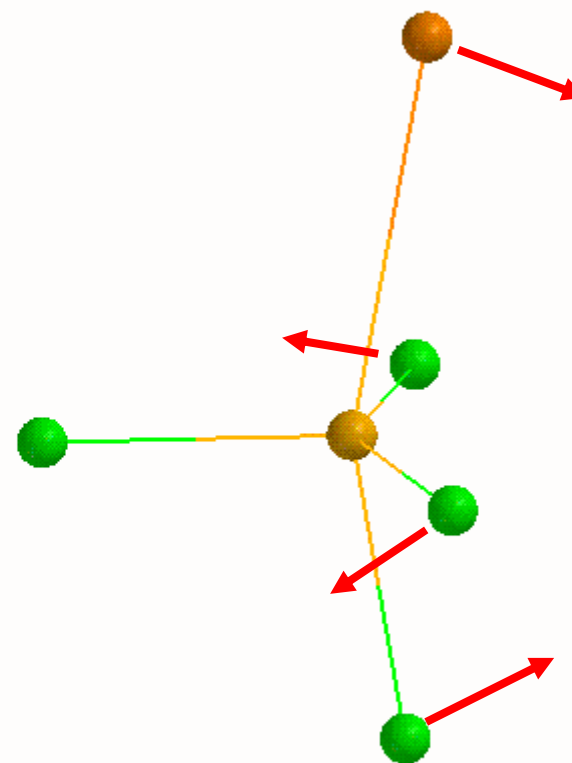
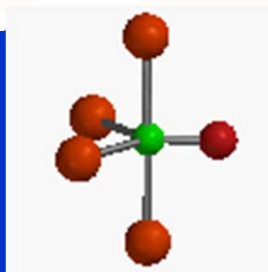
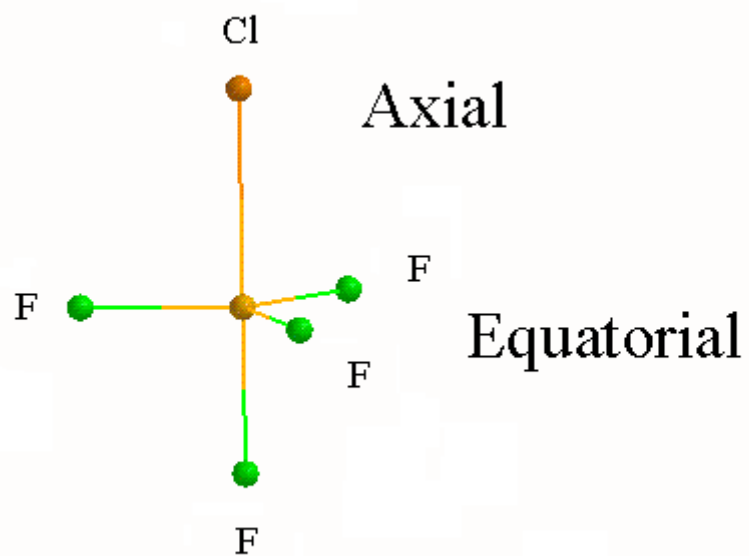


Výsledný název tvaru molekuly určuje poloha jader, neuvažujeme volné elektronové páry

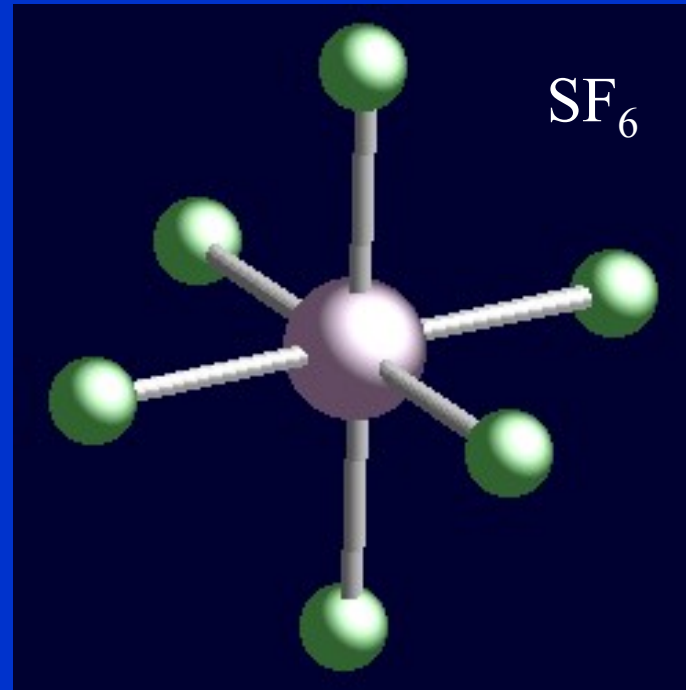
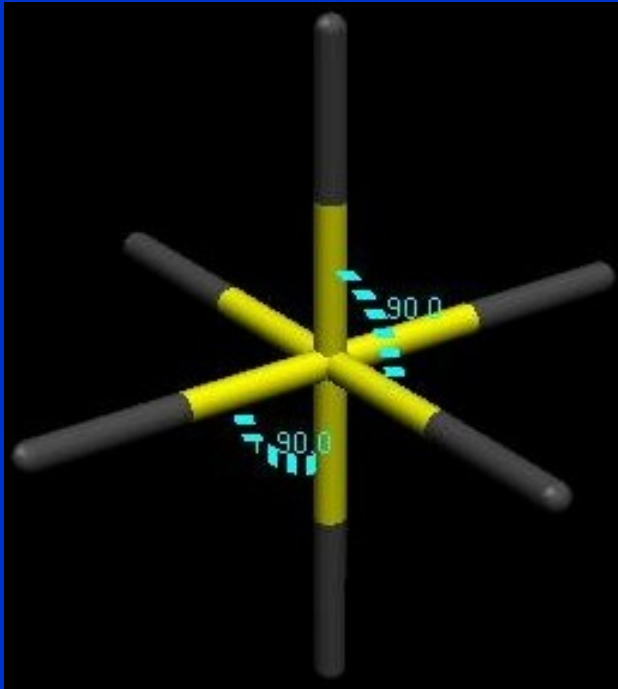
Houpačka



Trigonální bipyramida (TBP) a čtvercová pyramida (SP)

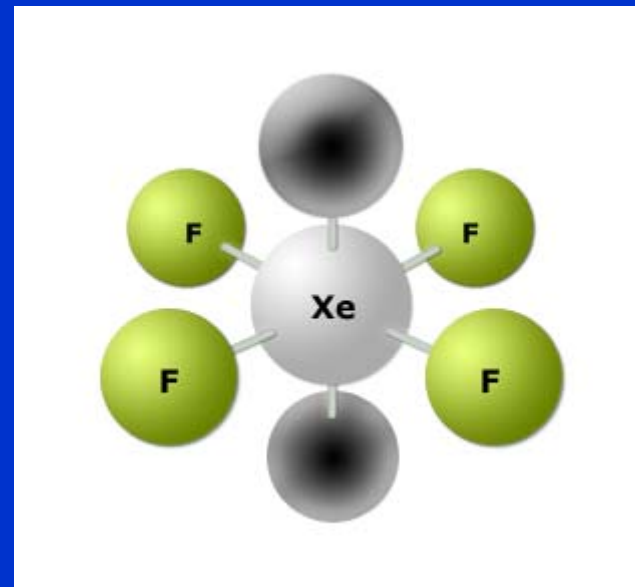
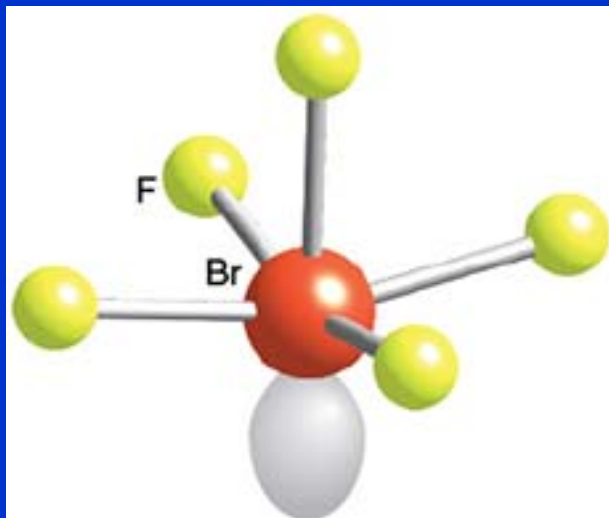


Oktaedr

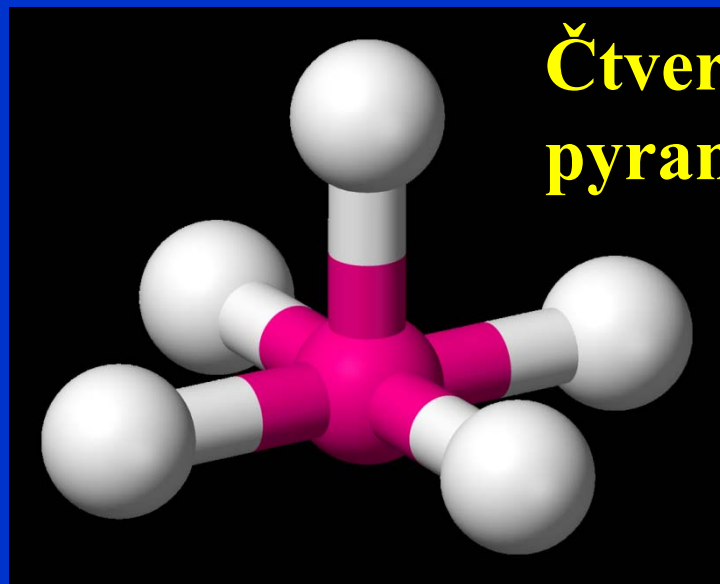


Oktaedrický vazebný úhel = 90°

Oktaedr



**Čtvercová
pyramida**



Čtverec

