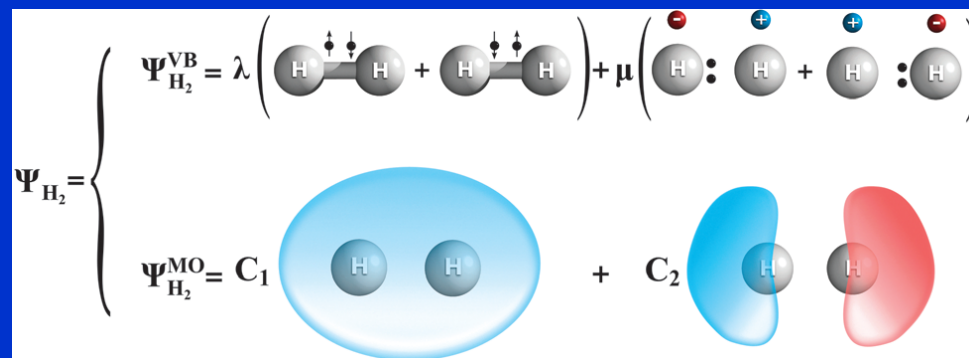


# Chemická vazba

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  $\text{H}_2^+$ ) několika atomy (2, 3, 4....), třicenterní-dvouelektronová vazba

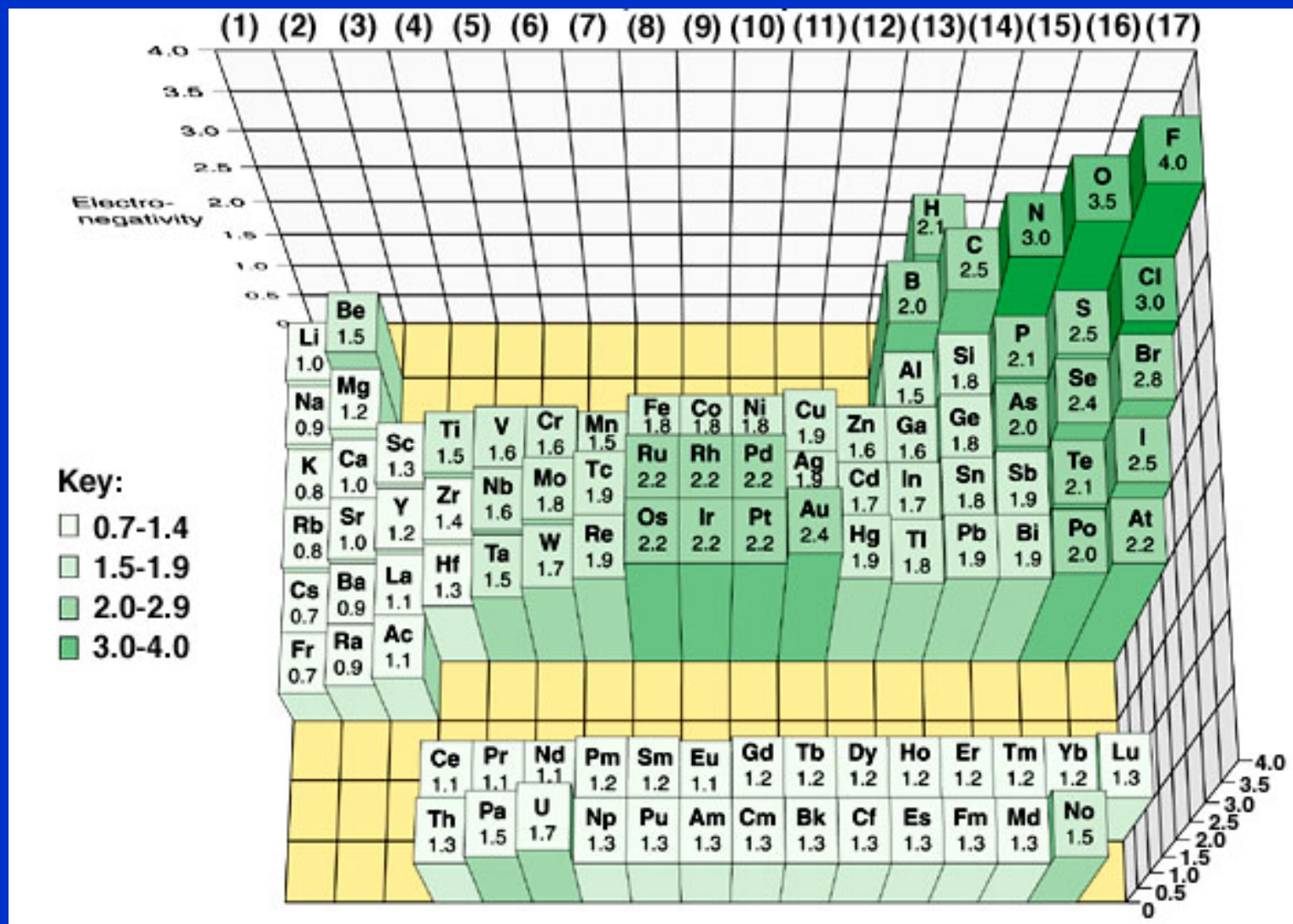
**Kovová** = sdílení elektronů mezi mnoha atomy, pásová teorie

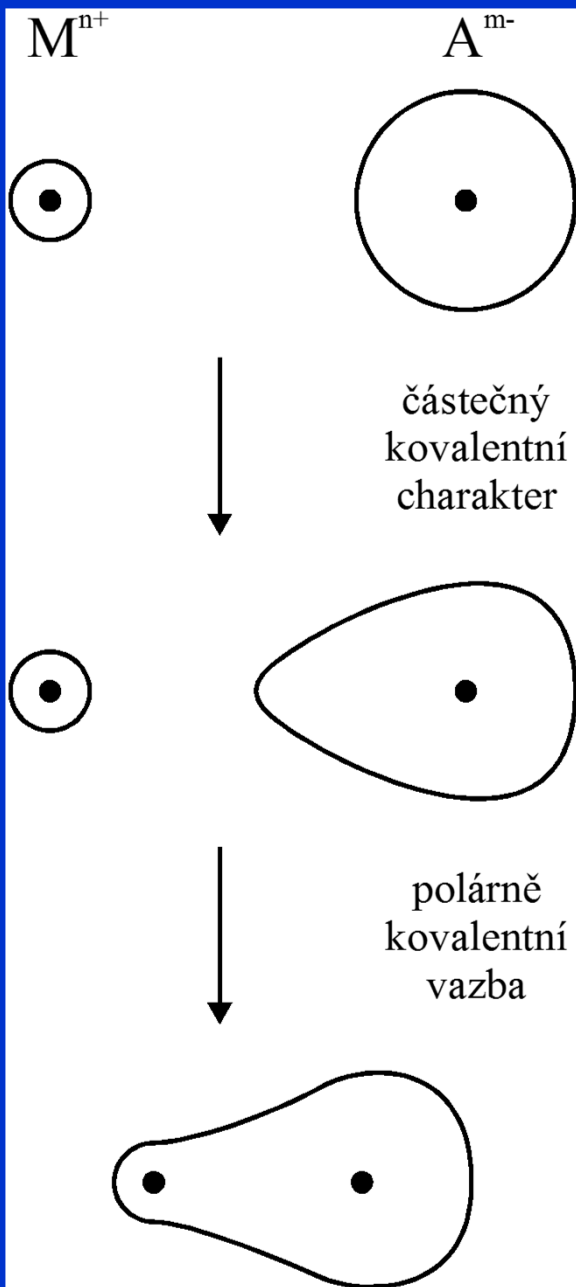
**Iontová** = předání elektronů, tvorba iontů, Coulombovské přitažlivé síly mezi opačně nabitými ionty

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

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

# Elektronegativita a typ vazby

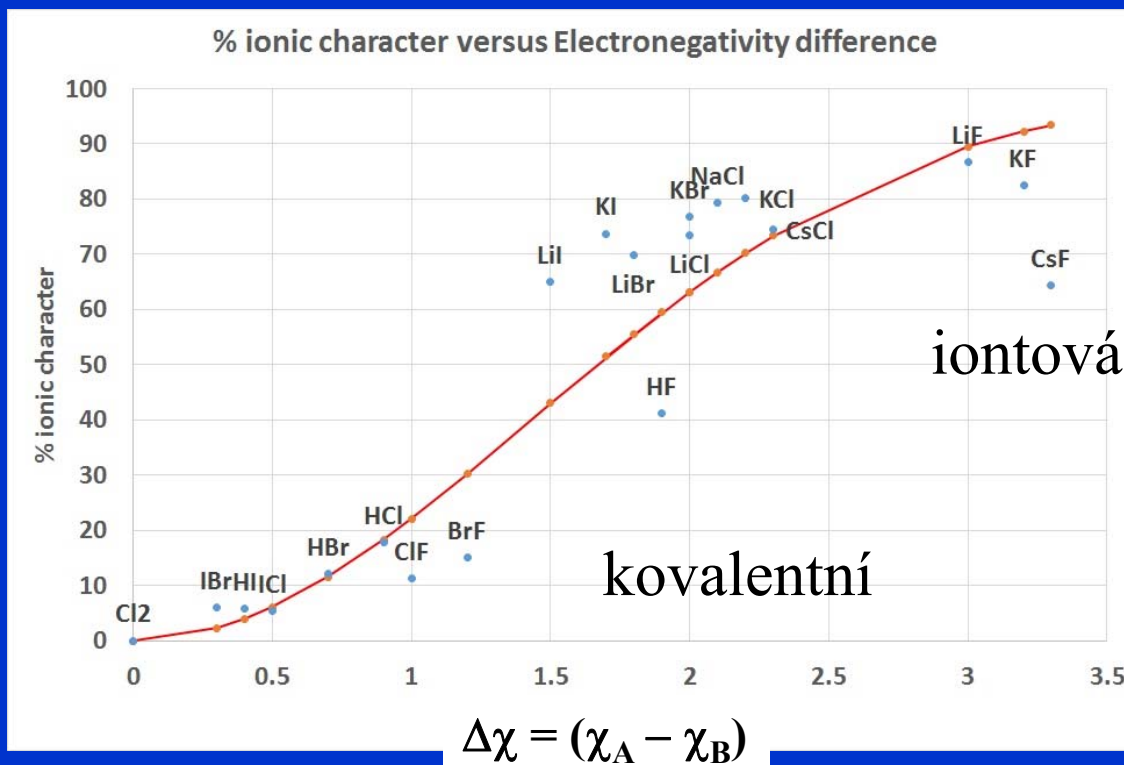




Žádná vazba není zcela iontová.  
Přechod od kovalentní k iontové vazbě je spojitý a většina sloučenin leží mezi oběma extrémy

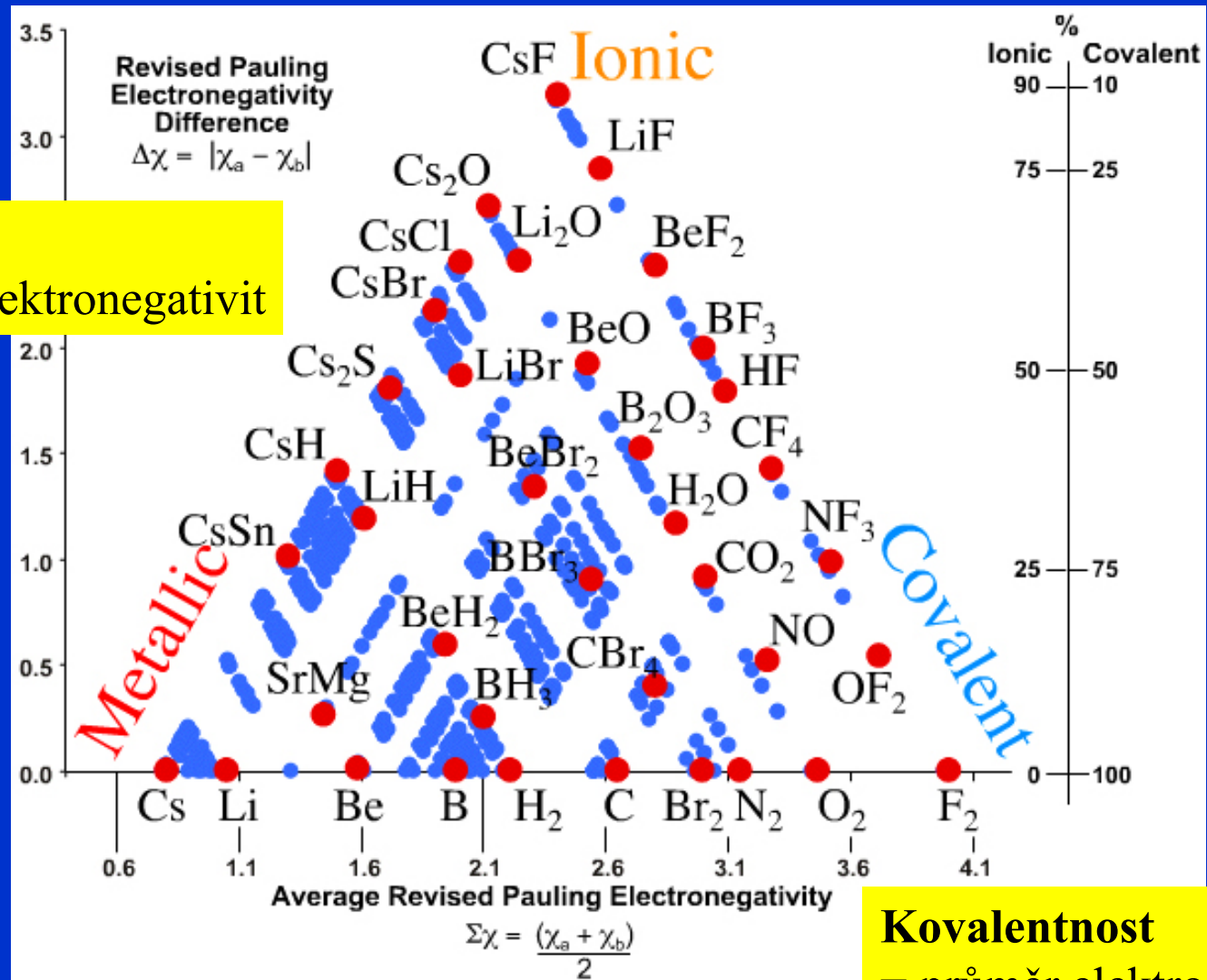
## Iontovost vazby

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



# Van Arkelův trojúhelník

**Iontovost**  
= rozdíl elektronegativit



**Kovalentnost**  
= průměr elektronegativit

## Iontová a kovalentní vazba

LiCl - NaCl - KCl - RbCl - CsCl

NaI - NaBr - NaCl - NaF

AlN - MgO - NaF

**Roste iontovost**



**a rozdíl elektronegativit**

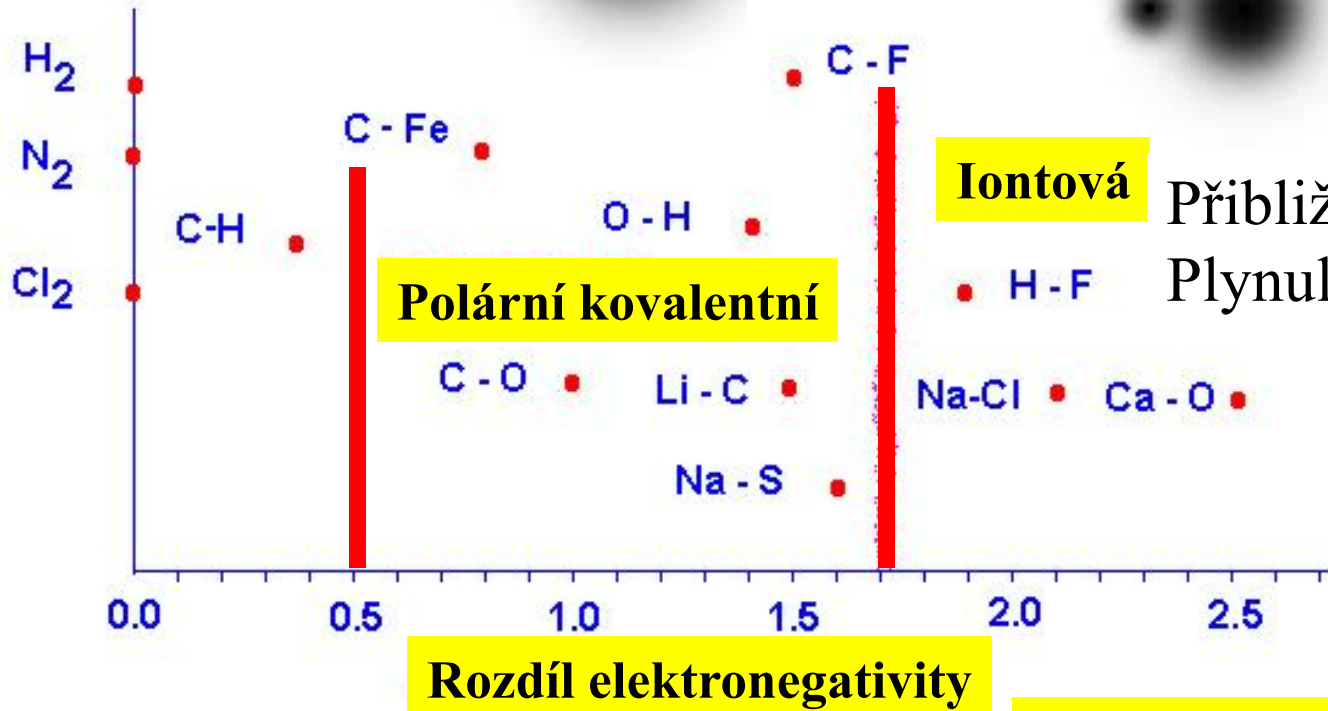
**Stoupá kovalence**



**Roste polarizovatelnost aniontu  
a polarizační schopnost kationtu**

# Iontová a kovalentní vazba

**Kovalentní**



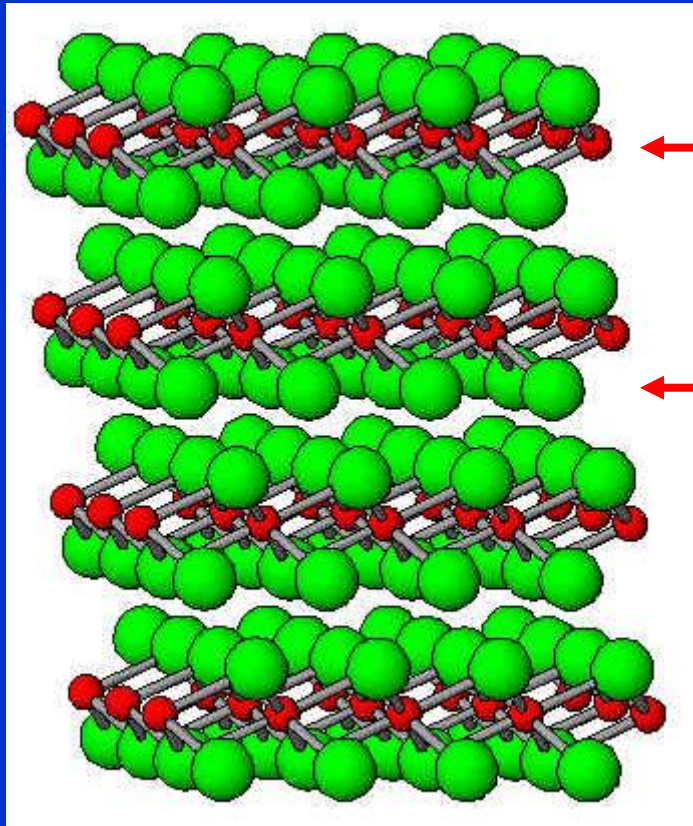
**Iontová**

Přibližné rozdělení  
Plynulý přechod

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



# Různé typy chemické vazby v jedné sloučenině

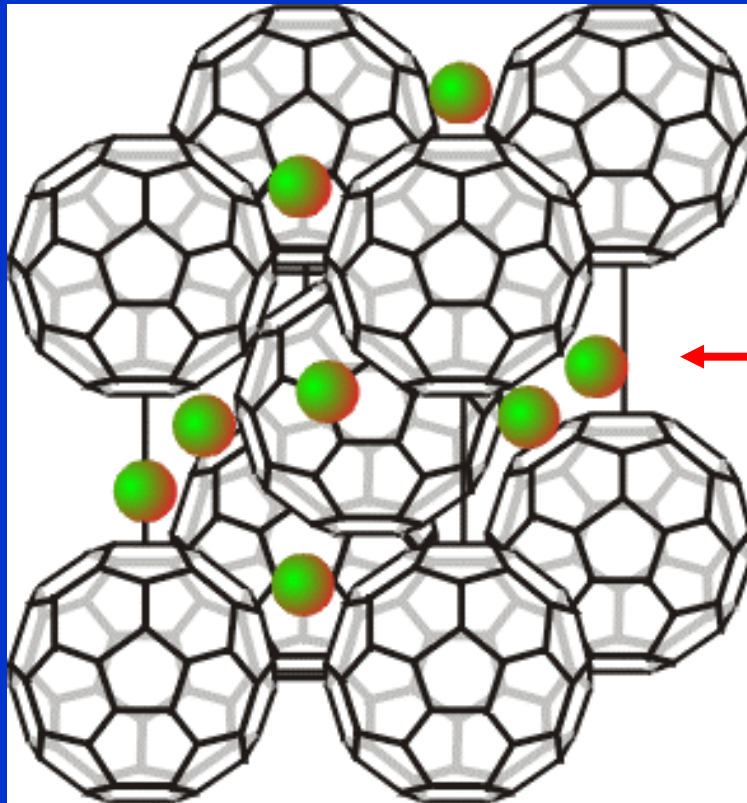


Kovalentní ve vrstvách  $\text{CdI}_2$

Van der Waalsova mezi vrstvami



## Různé typy chemické vazby v jedné sloučenině

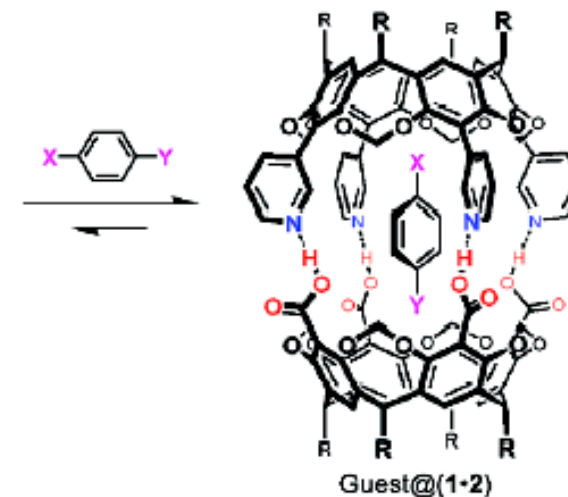
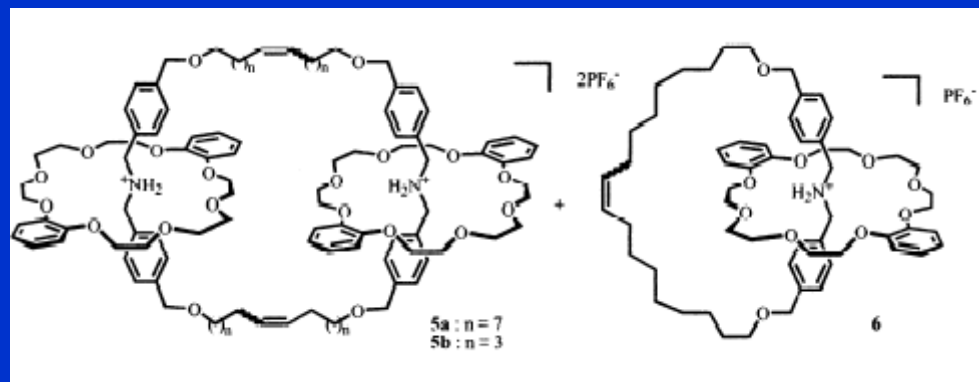
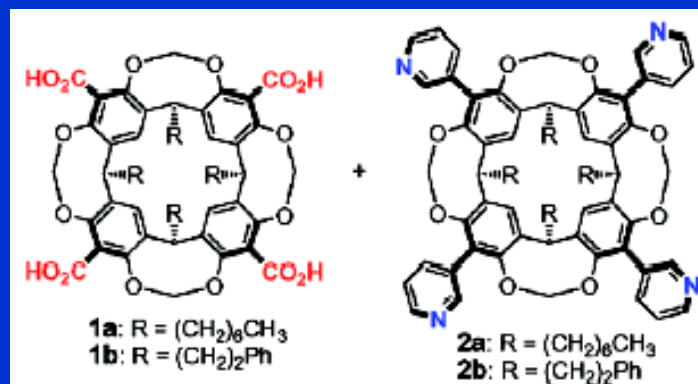
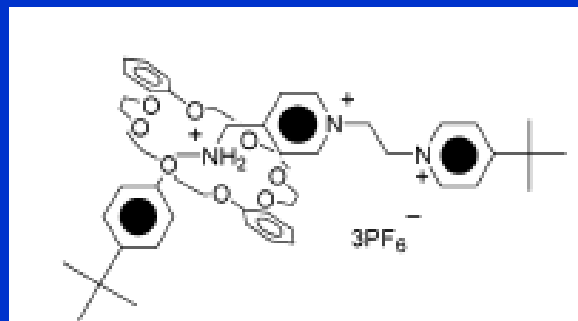
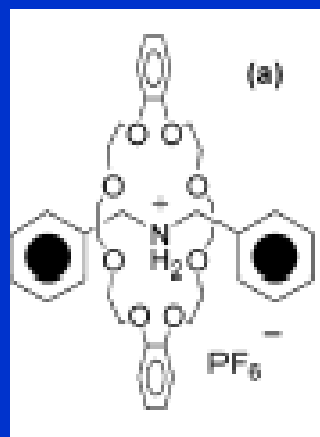


Kovalentní C-C

Iontová



# Topologická vazba: rotaxeny, katenany, karcerandy

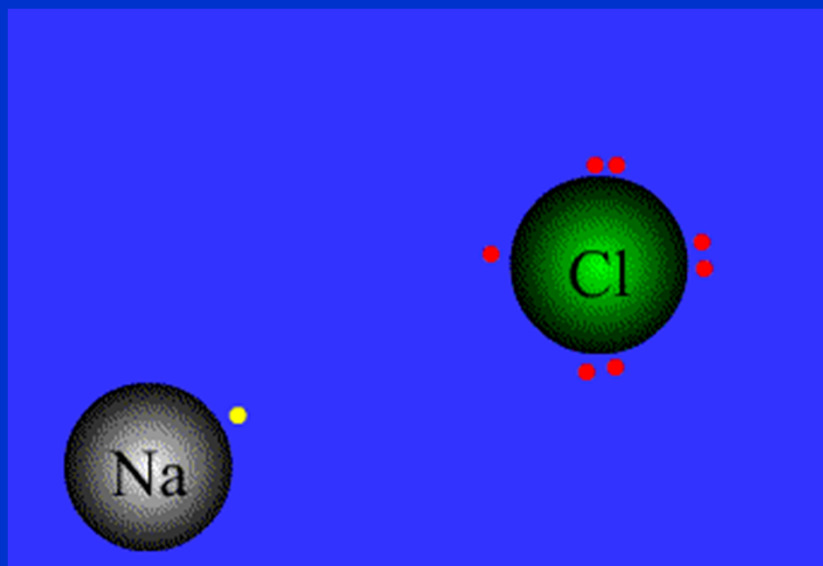


## Iontová vazba



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

Uvolněné reakční teplo



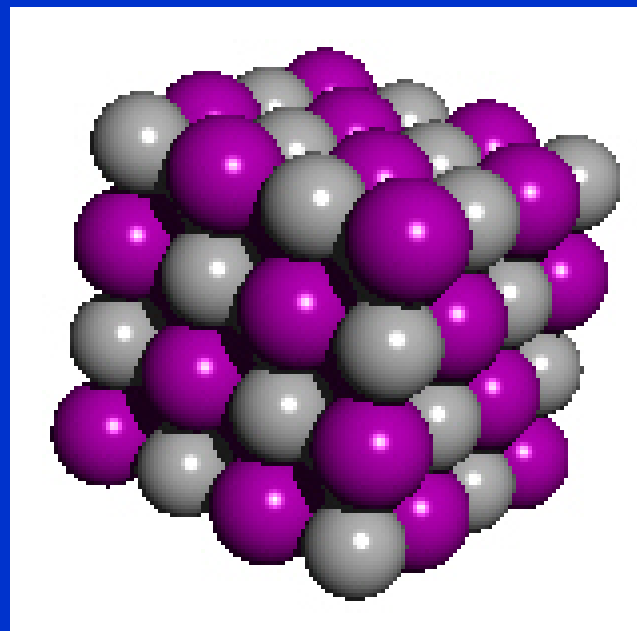
Vytvoření oktetu pro  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$

# 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  $L$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]

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, CaF<sub>2</sub>, ZnS,....)

## Mřížkové energie halogenidů alkalických kovů

L [kJ mol <sup>-1</sup> ]	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 <sup>-1</sup> ]	T <sub>t</sub> [°C]		L [kJ mol <sup>-1</sup> ]	T <sub>t</sub> [°C]
<b>NaF</b>	918	996	<b>KF</b>	817	857
<b>NaCl</b>	788	801	<b>KCl</b>	718	770
<b>NaBr</b>	719	747	<b>KBr</b>	656	742
<b>NaI</b>	670	660	<b>KI</b>	615	682

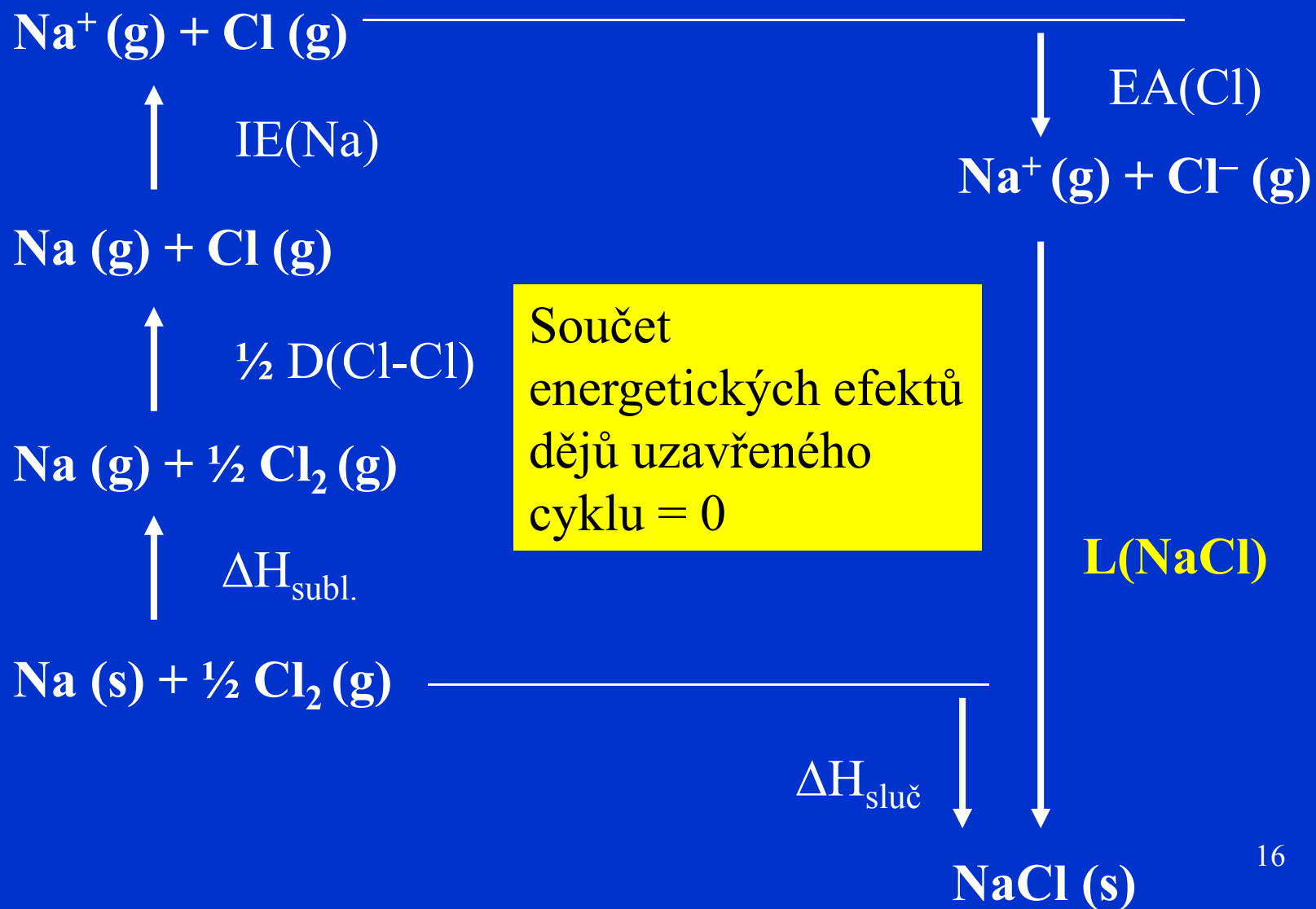
$$L \approx k \frac{Z_+ Z_-}{r}$$



	L [kJ mol <sup>-1</sup> ]	T <sub>t</sub> [°C]	Mohs
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	2326	714	-
<b>MgO</b>	3920	2642	6.0
<b>CaO</b>	3513	2570	4.5
<b>SrO</b>	<b>3283</b>	2430	3.5
<b>BaO</b>	3114	1925	3.3
<b>ScN</b>	<b>7547</b>	-	-



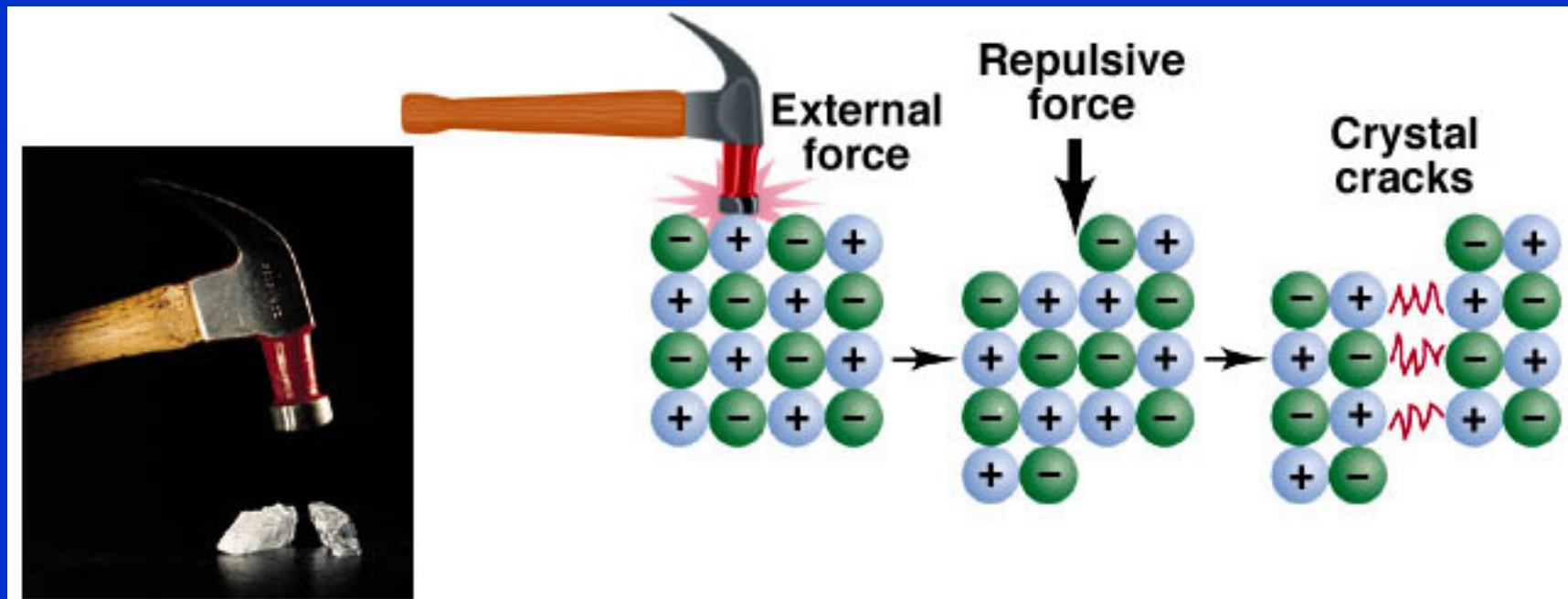
## Born – Haberův cyklus



## Born – Haberův cyklus



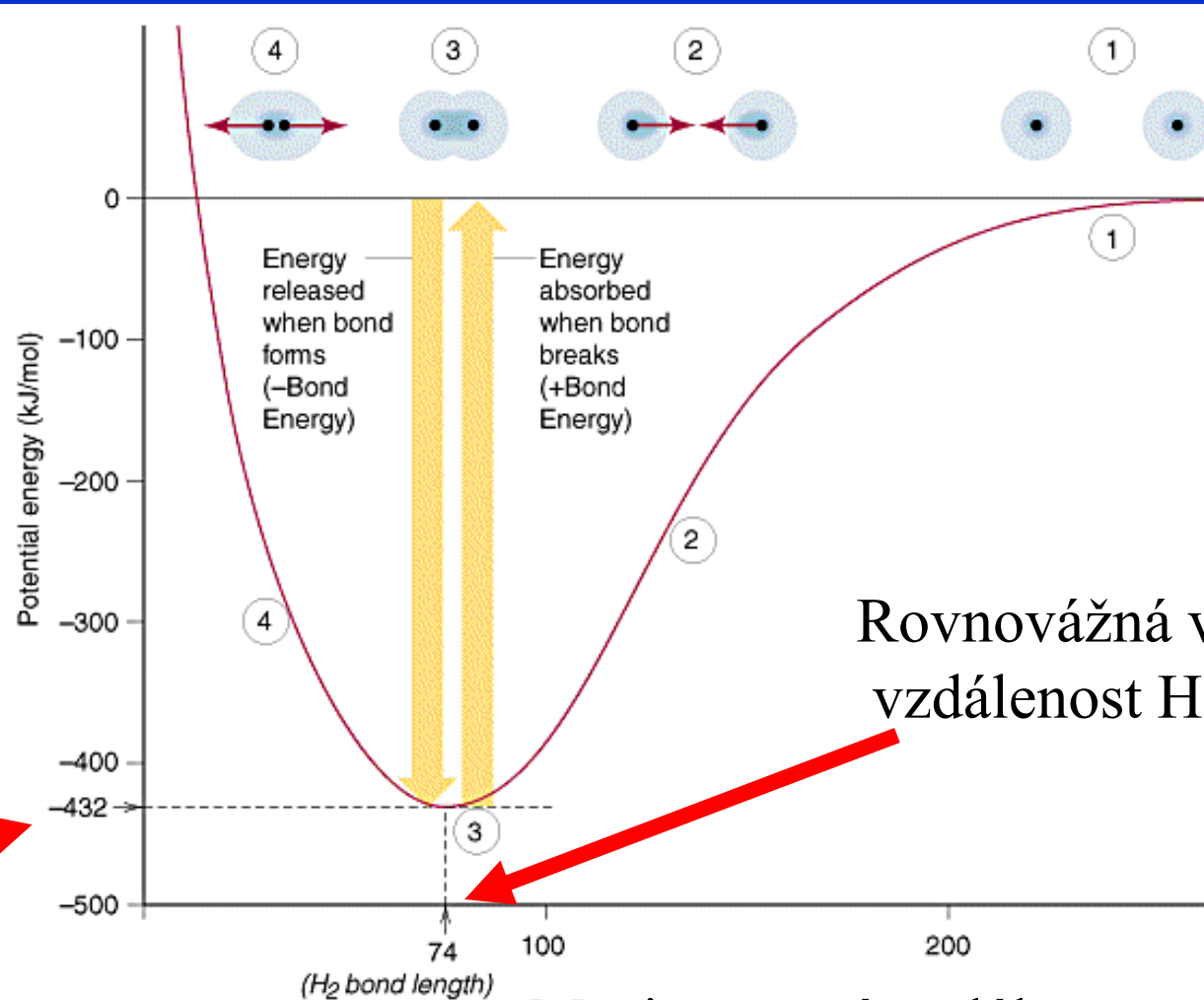
# Mechanické vlastnosti iontových sloučenin



# Kovalentní vazba



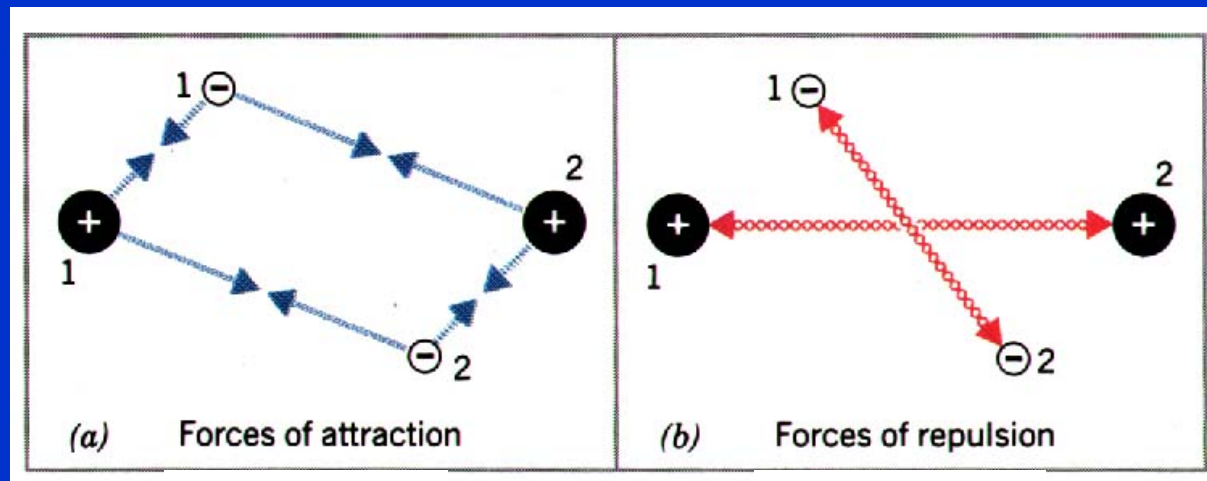
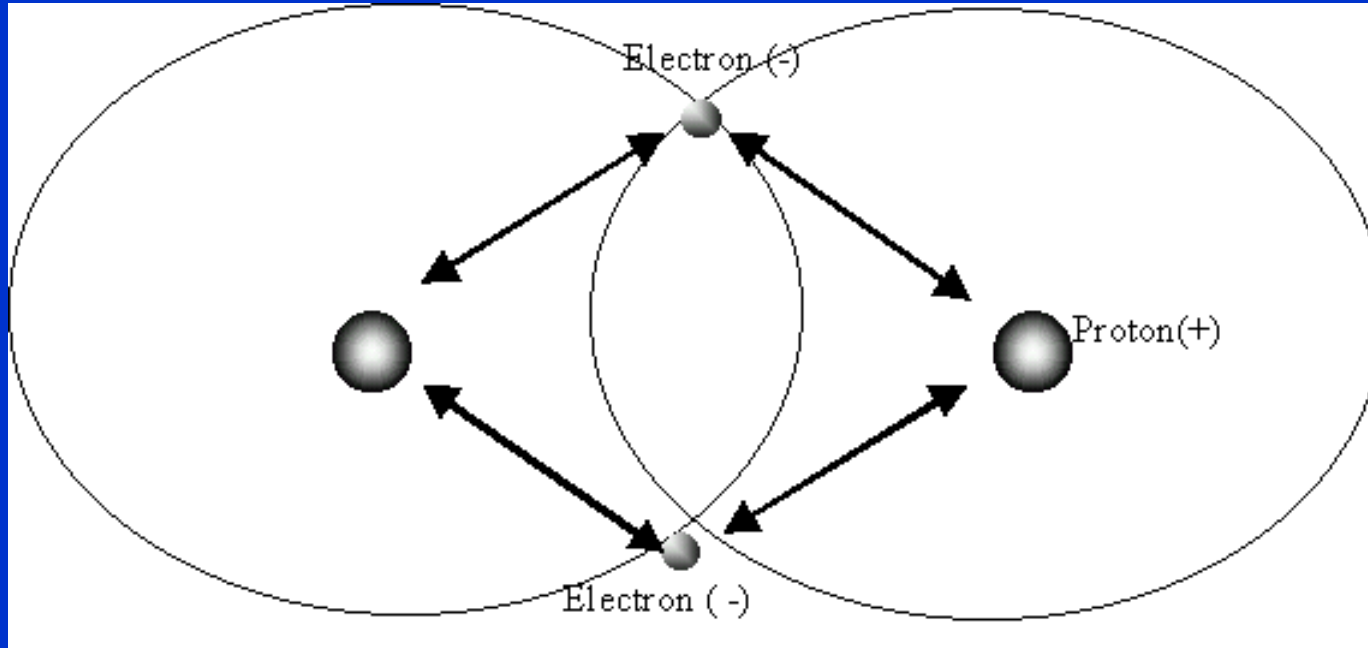
# Kovalentní vazba v molekule vodíku H<sub>2</sub>



Vazebná energie H–H

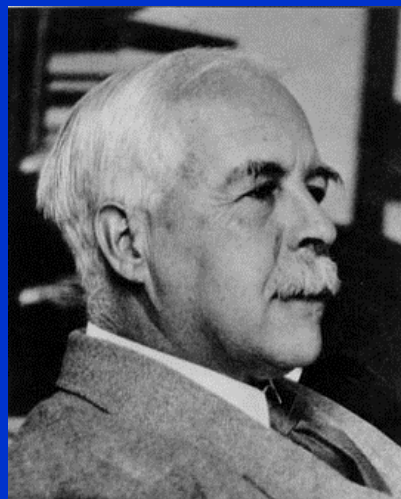
Rovnovážná vazebná vzdálenost H–H

Meziatomová vzdálenost, pm



Přitažlivé

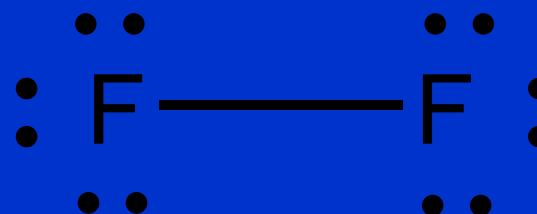
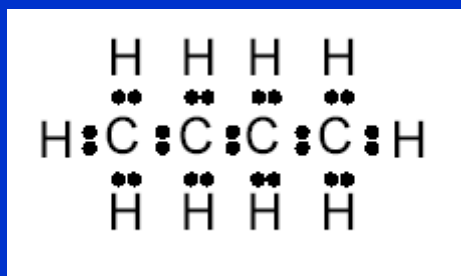
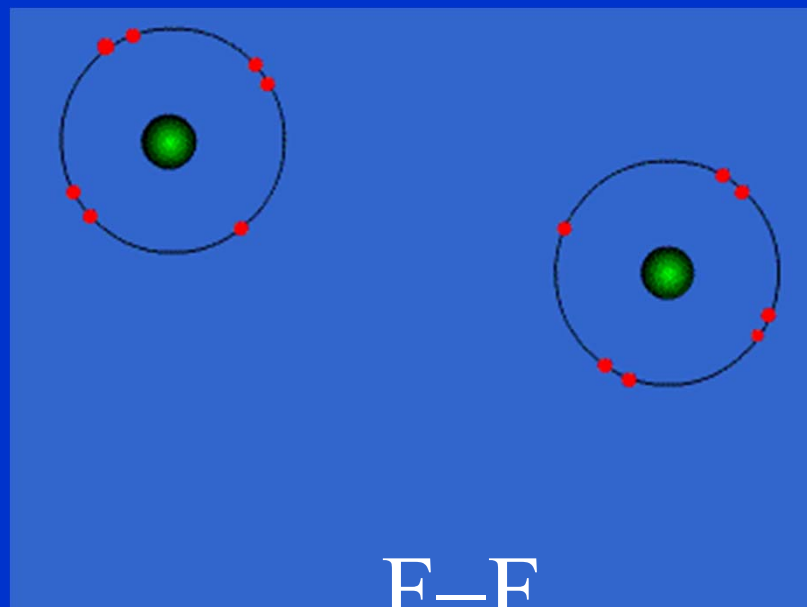
Odpudivé



Gilbert N. Lewis  
(1875 - 1946)










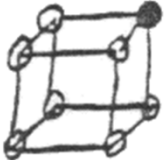
## Kovalentní vazba

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





# Oktetové pravidlo

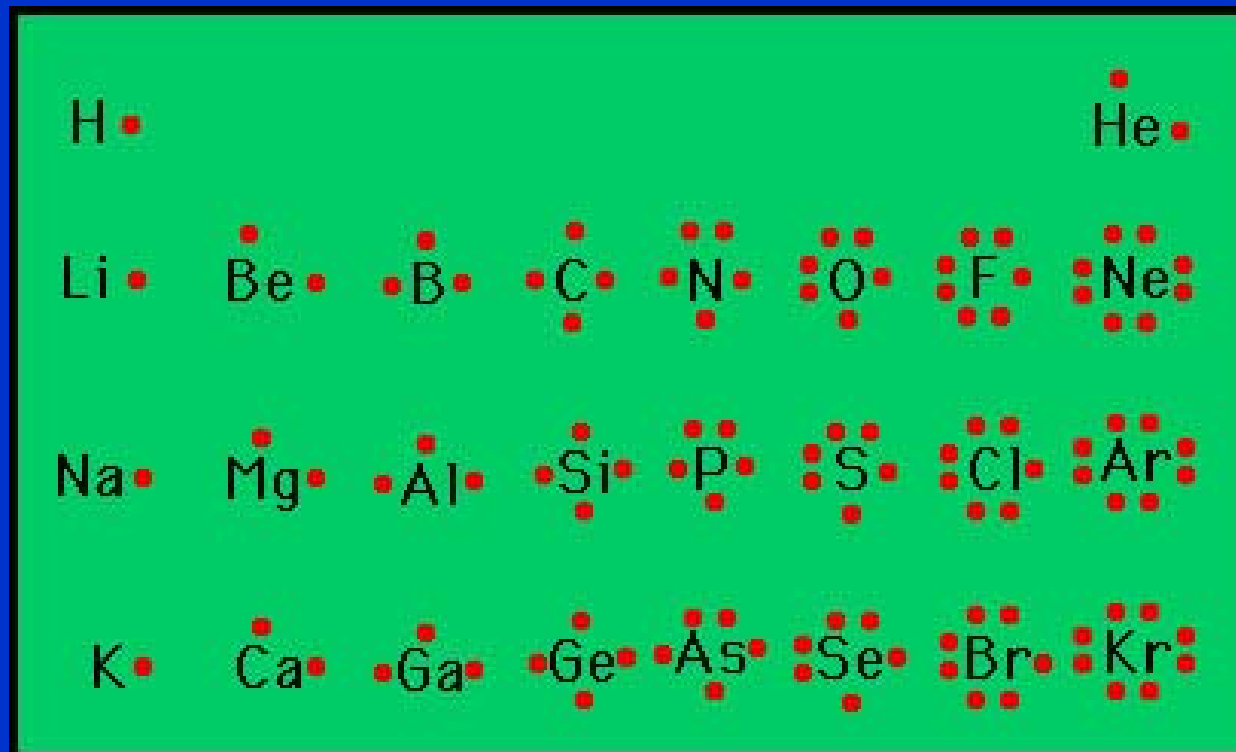
*Li*  *Helium*   
*Be Mg*  *And this may be basis of Na row*  
*B Al*   
*C Si*  *Probably some kernel inside the atom thus*   
*N P*   
*O S*   
*F Cl*   
*Na Cl* 

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

Gilbert N. Lewis  
 1902



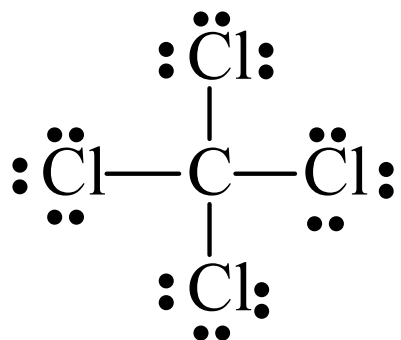
# Lewisovy struktury



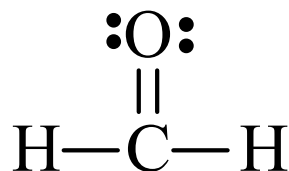
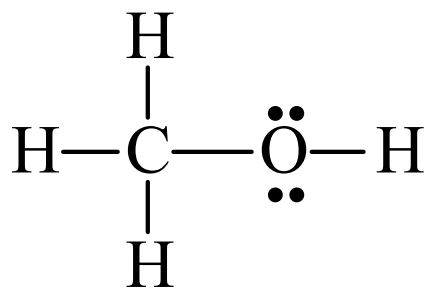
## Lewisovy struktury

- 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.

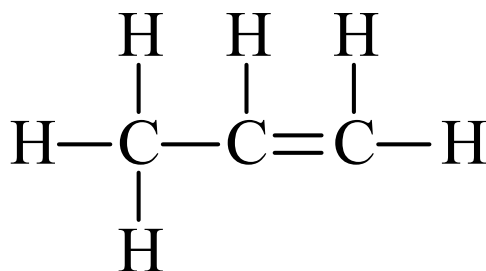
# Lewisovy struktury



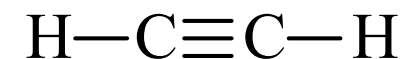
$n = 5$ ,  $E = 32$  (počet elektronů)  
 $8n - E = 40 - 32 = 8$  sdíleno  
 $S = 8$  (4 jednoduché vazby)  
 $P = 8n - E - S = 0$  (násobné vazby)  
 $E - S - P = 24$  (volné el. páry = 12)



$n = 4$ ,  $E = 12$  (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)



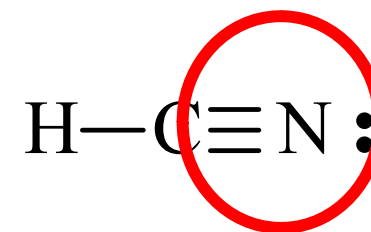
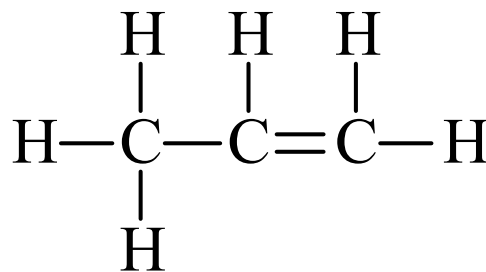
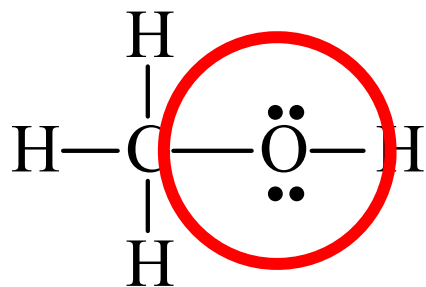
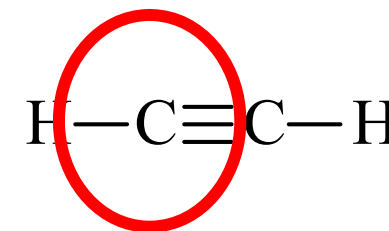
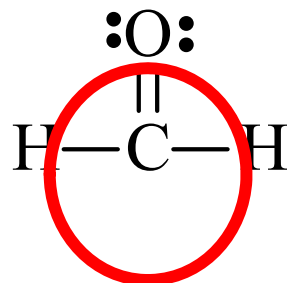
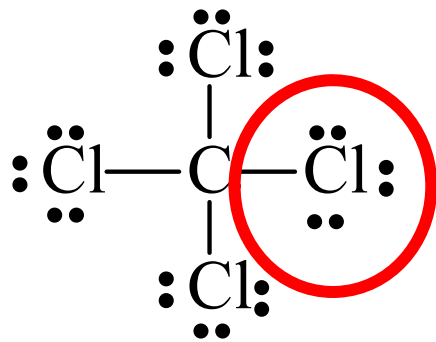
$n = 4$ ,  $E = 10$  (počet elektronů)  
 $2 \cdot 2 + 8 \cdot 2 - E = 20 - 10 = 10$  sdíleno  
 $S = 6$  (3 jednoduché vazby)  
 $P = 8n - E - S = 4$  (2 násobné vazby)  
 $E - S - P = 0$  (volné el. páry = 0)



$n = 3$ ,  $E = 10$  (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)

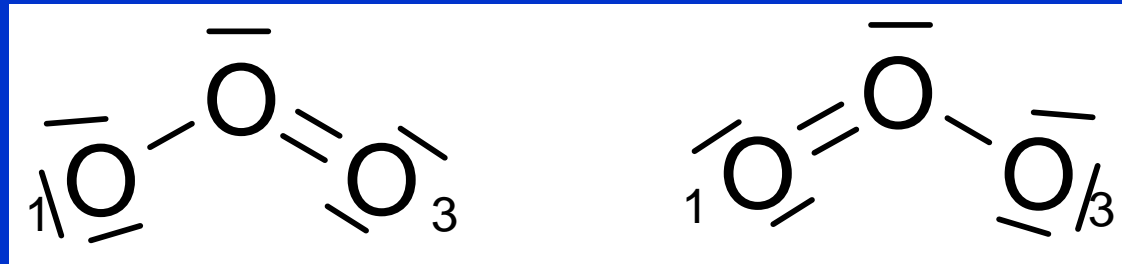


## Lewisovy struktury - oktety

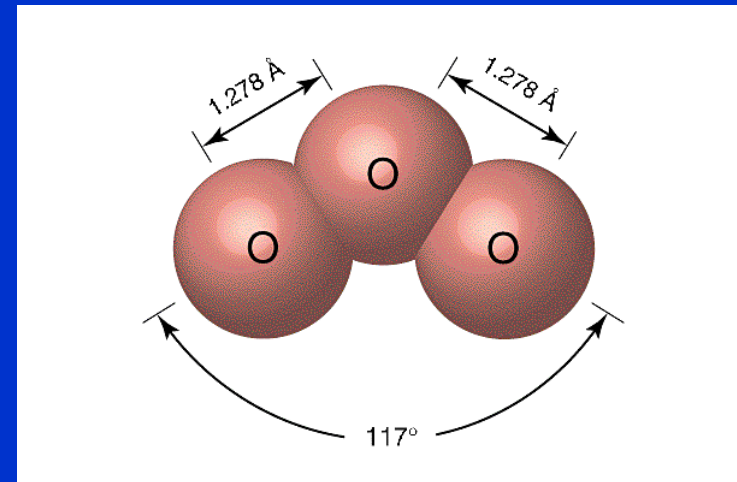


# Lewisovy struktury

Popis skutečné situace??



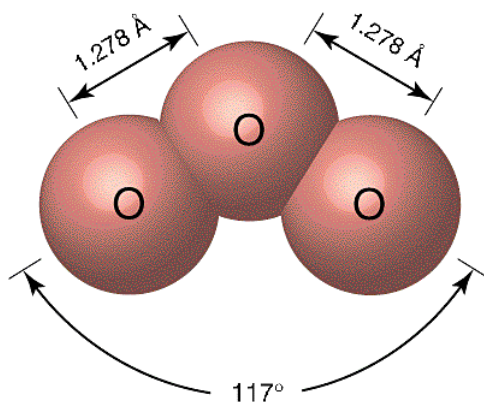
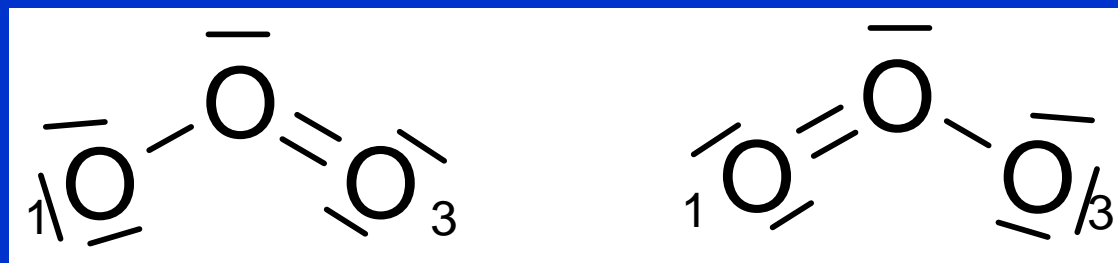
$n = 3$ ,  $E = 18$  (počet elektronů)  
 $8n - E = 24 - 18 = 6$  sdíleno  
 $S = 4$  (2 jednoduché vazby)  
 $P = 8n - E - S = 2$  (1 násobná vazba)  
 $E - S - P = 12$  (volné el. páry = 6)



## Rezonanční struktury

Poloha jader se nemění, umístění elektronů je odlišné.

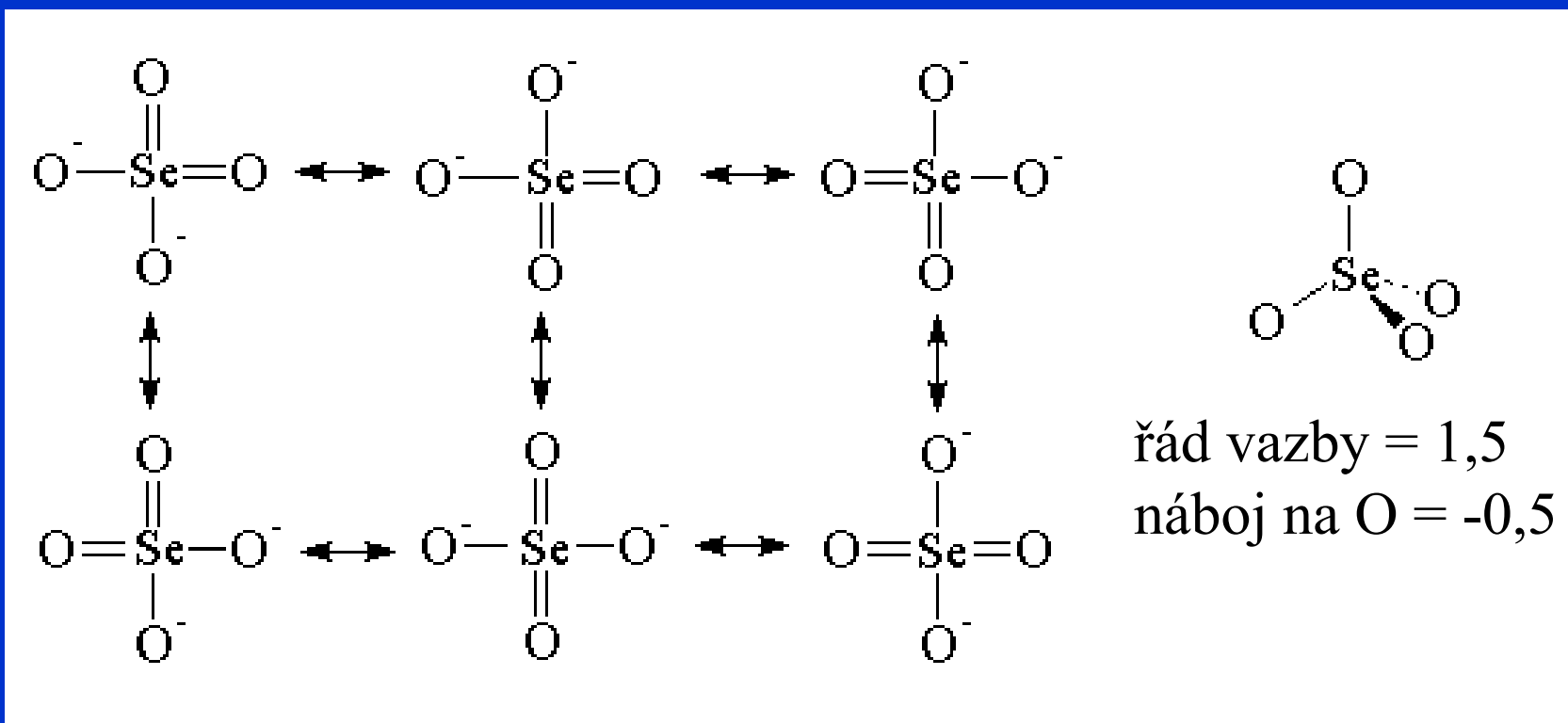
Popis skutečné situace není ani jedna z možných struktur, není to ani rychlý přechod mezi jednotlivými strukturami, ale superpozice všech.



řád vazby = 1,5



# Rezonanční struktury

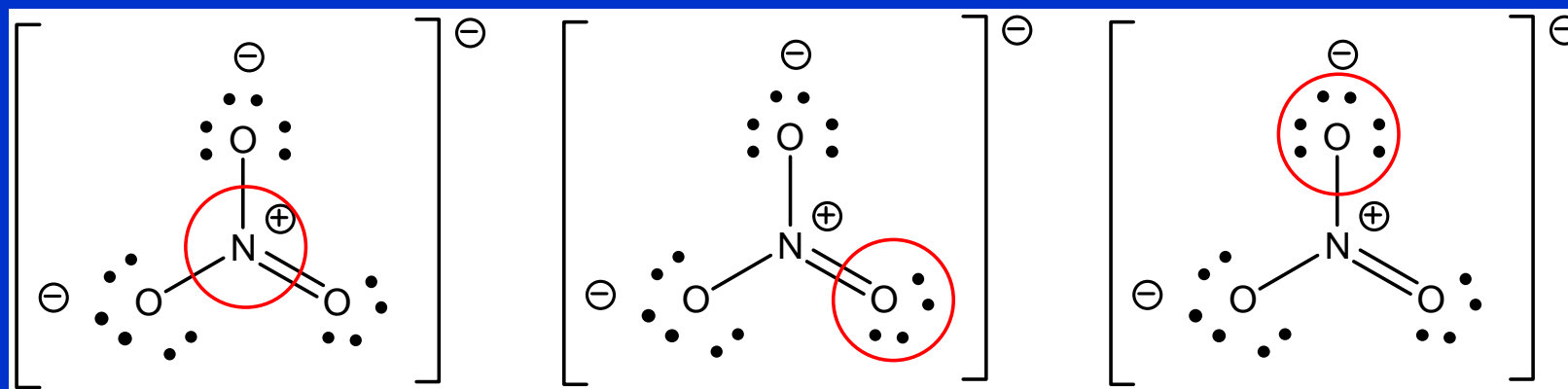


$$8n = 40, E = 32$$

## Formální náboj

**Oxidační číslo** = všechny elektrony 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

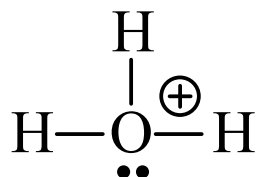
Formální náboj = rozdíl mezi počtem valenčních elektronů na volném atomu a valenčními elektrony přiřazenými atomu v molekule: volné páry patří celé danému atomu, vazebné páry jsou rozděleny mezi partnery.

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

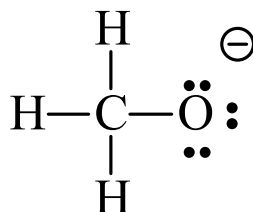
**Negativní** formální náboj je umístěn na **nejelektronegativnějším** atomu.

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

## Formální náboj v $\text{H}_3\text{O}^+$ , $\text{CH}_3\text{O}^-$ , $\text{CH}_3^+$ , $\text{CO}$ , $\text{N}_3^-$

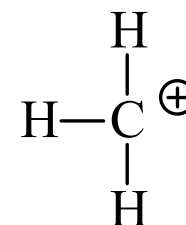


$$\text{O}: 6 - 5 = +1$$



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

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



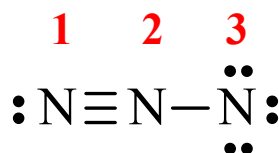
$$\text{C}: 4 - 3 = +1$$



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

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

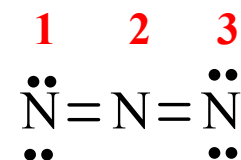
**Oxidační čísla?**



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

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

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

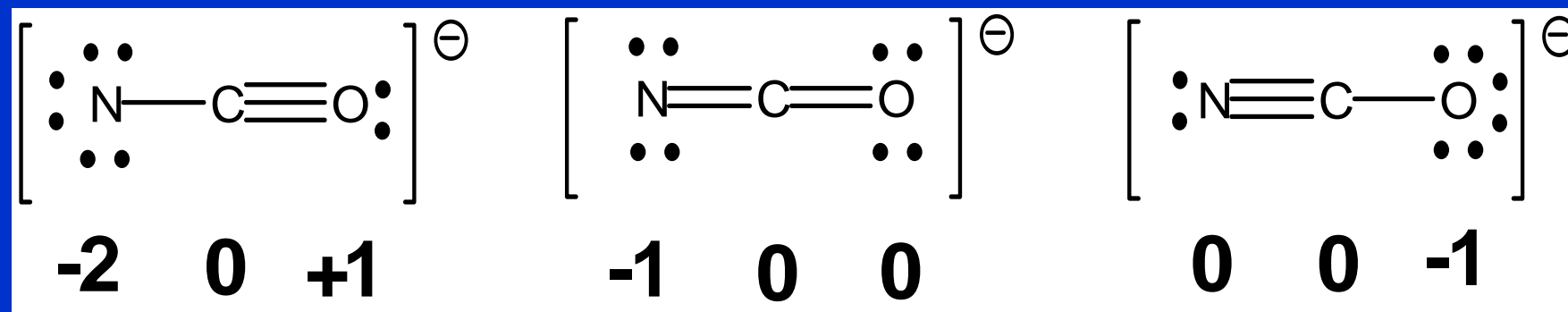


$$\text{N}_1: 5 - 6 = -1$$

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

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

## Formální náboj

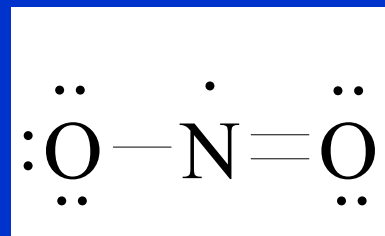
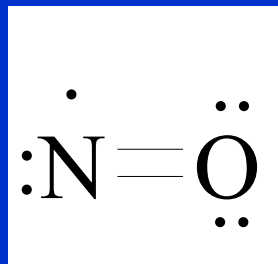


velké hodnoty  
formálního náboje

záporný náboj na méně  
elektronegativním prvku

nejlepší vzorec

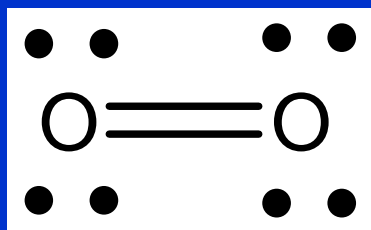
## Molekuly s nepárovými elektrony



Dimerizace NO<sub>2</sub>·



?



O<sub>2</sub>

paramagnetická molekula = má nepárové elektrony

= Lewisovy struktury nevystihují

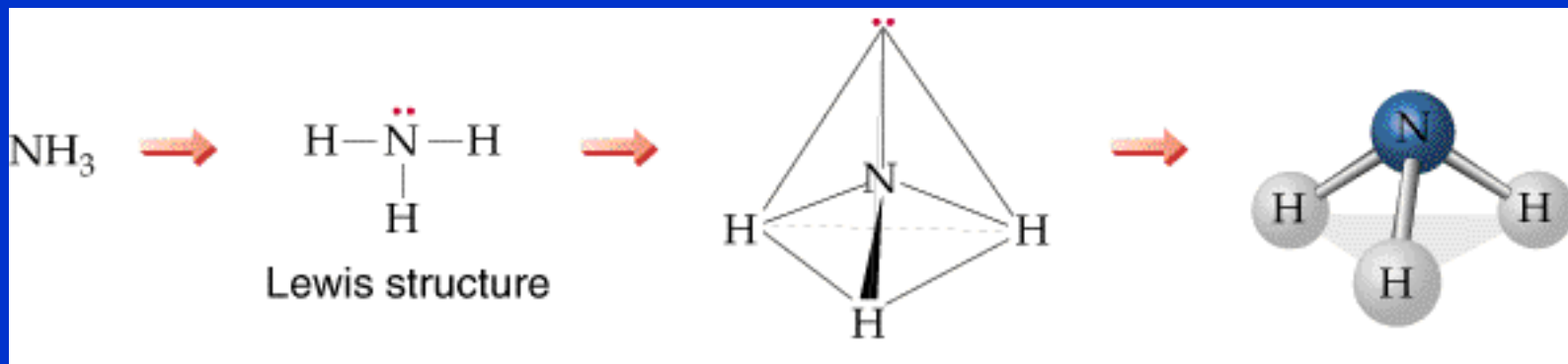
realitu zcela dokonale → delokalizované e

# 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

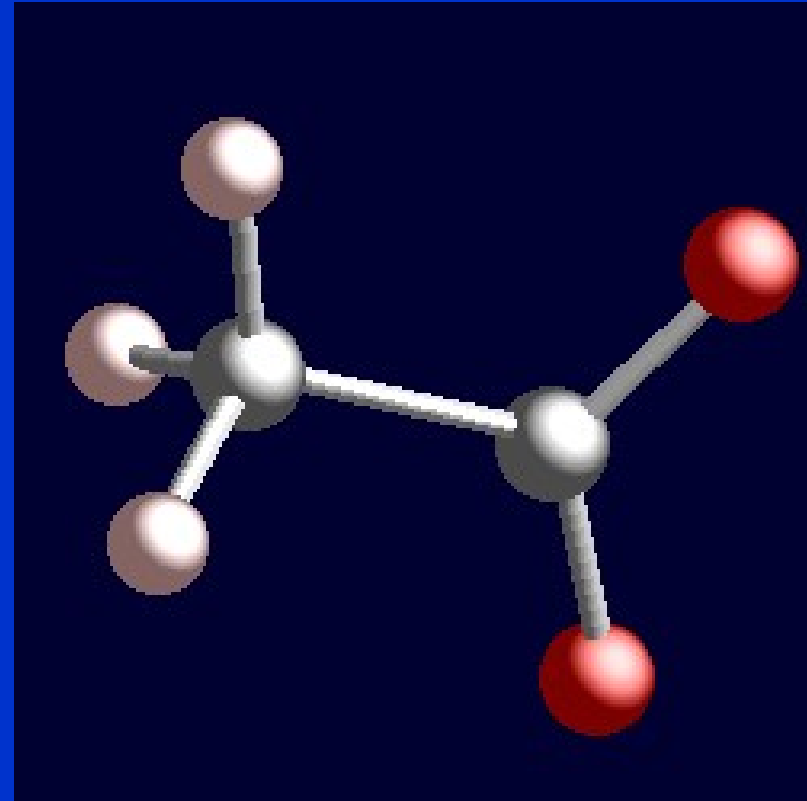
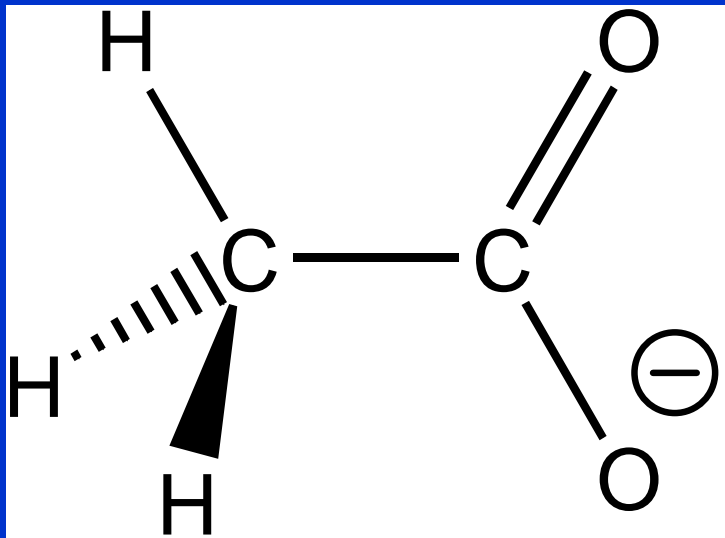
Ligandy mají obvykle vyšší elektronegativitu než centrální atom  
(ne H nebo kovy)

Valenční elektrony uspořádány do dvojic:

- Vazebné elektronové páry
- Volné (nevazebné) elektronové páry

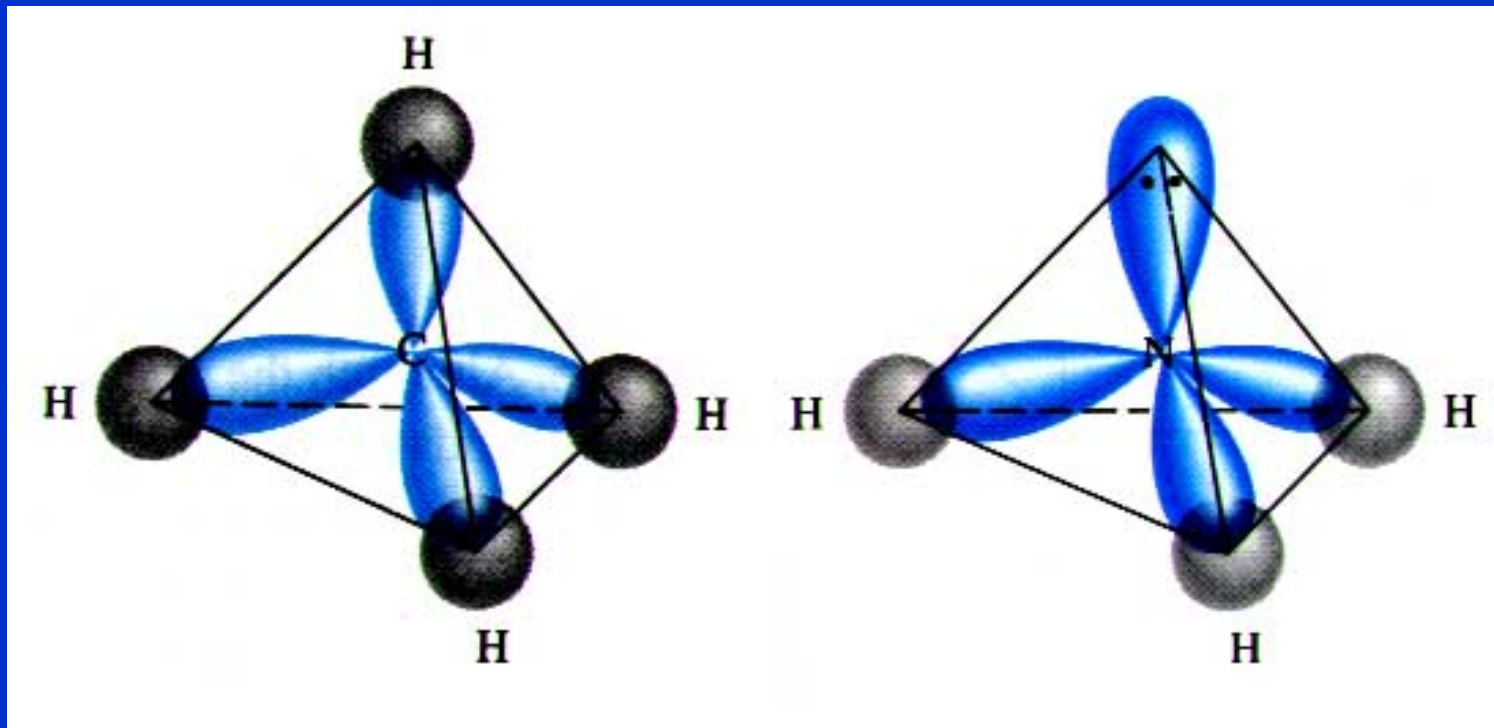


## Centrální atom - ligand



# 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

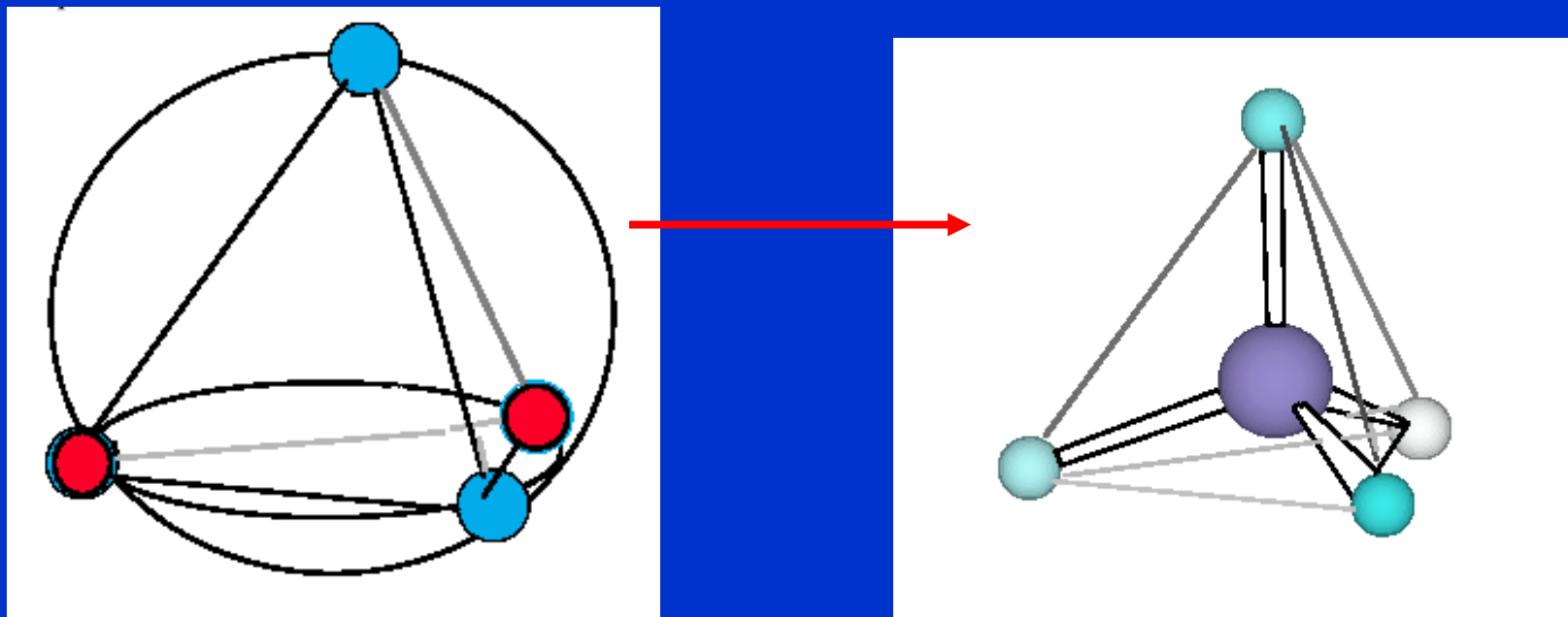
Každý elektronový pár zaujímá určitý prostor kolem centrálního atomu a „zabraňuje“ přístupu ostatním elektronům (odpuzuje je)  
= Pauliho princip výlučnosti.

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 $\text{CH}_4$



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

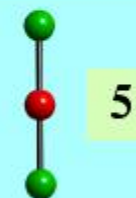
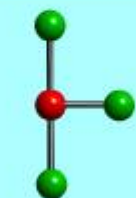
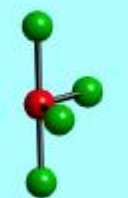
oktaedr

pentagonální bipyramida

# VSEPR



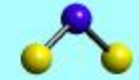
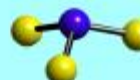
6



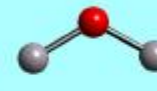
5



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 :

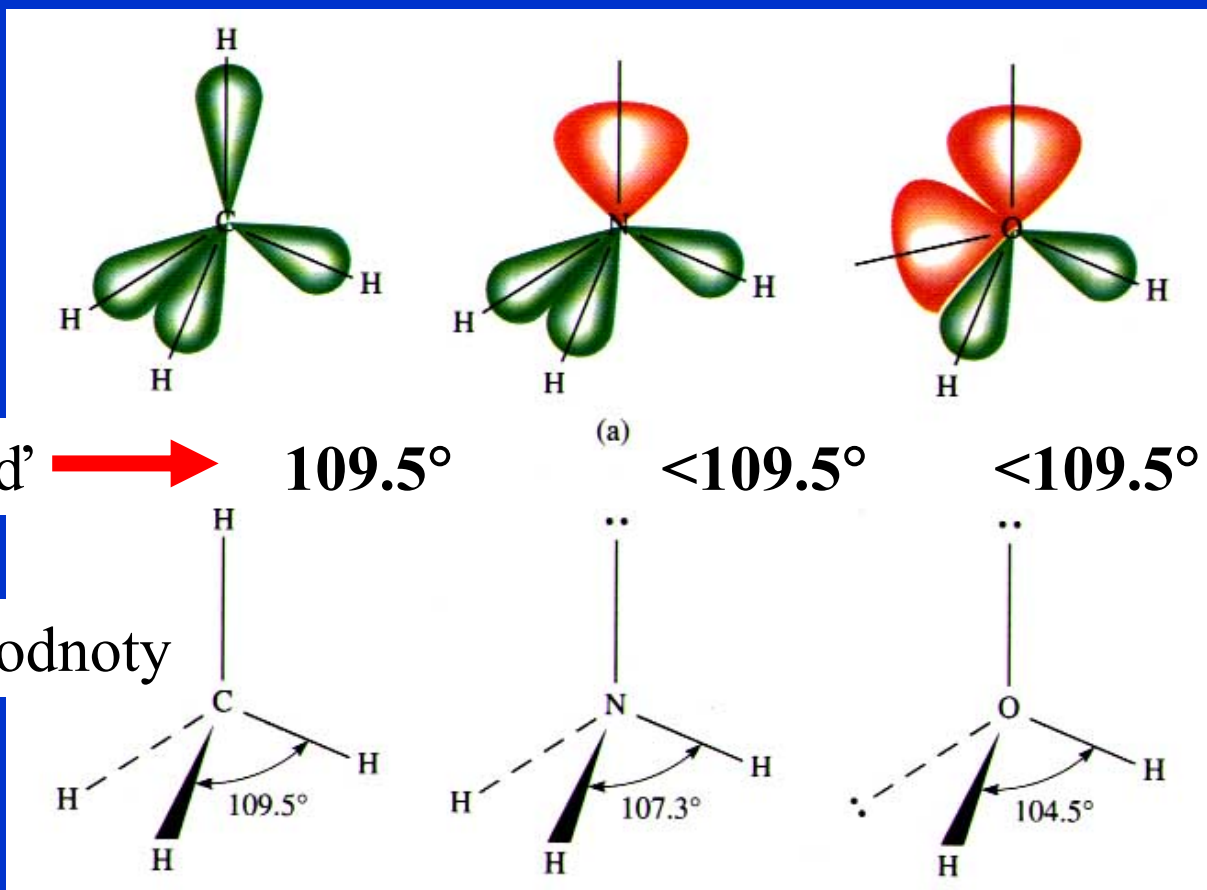
**trojná vazba > dvojná vazba > jednoduchá vazba.**

Odpuzování mezi el.páry klesá v řadě:

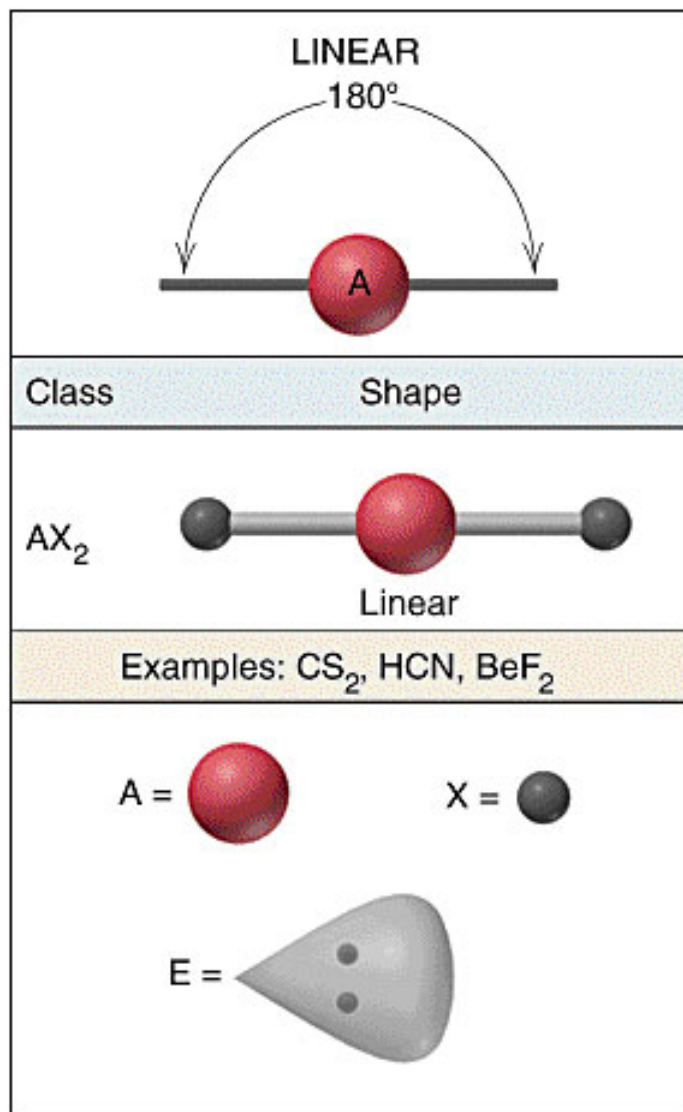
**volný-volný > volný-vazebný > vazebný-vazebný**

## Změny vazebných úhlů

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







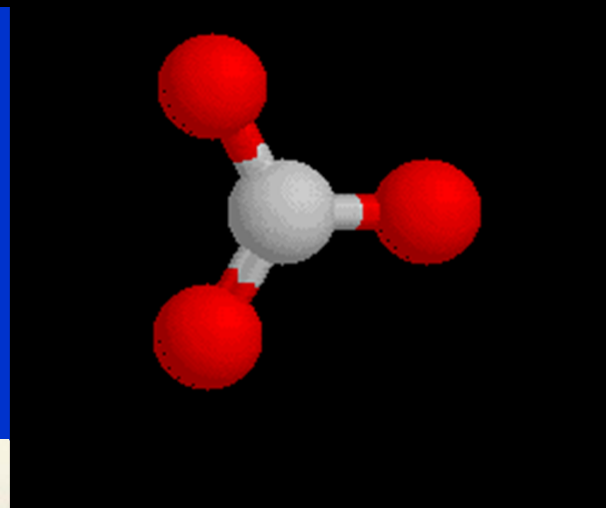
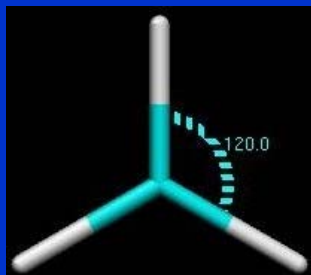
**Lineární**



AX<sub>2</sub>

Vazebný úhel = 180°

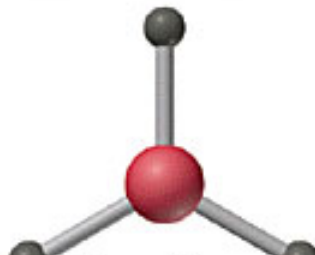
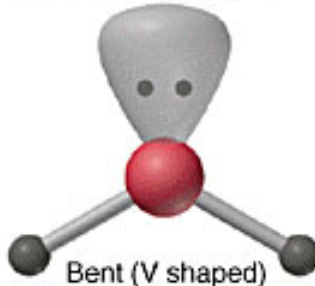
# Trigonálně planární



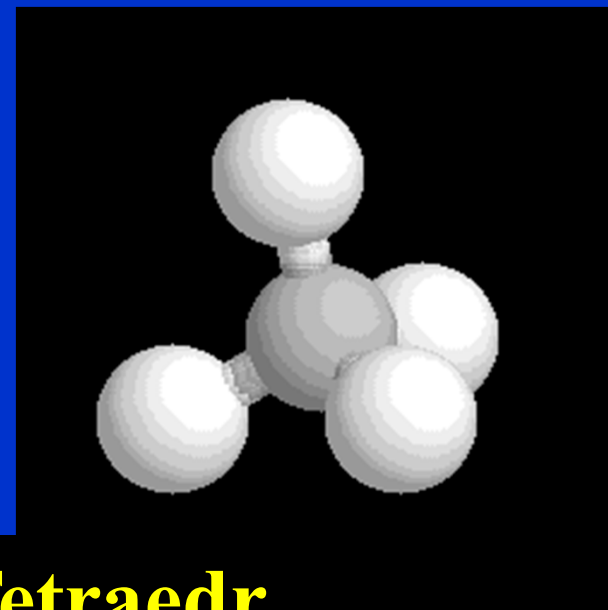
$AX_3$  : Vazebný úhel =  $120^\circ$

$AEX_2$  : 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: $SO_2$ , $O_3$ , $PbCl_2$ , $SnBr_2$	

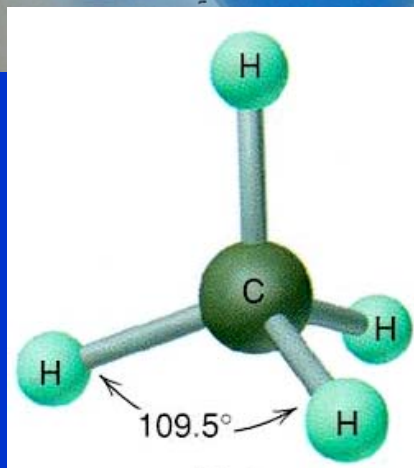
## Tetraedrický vazebný úhel



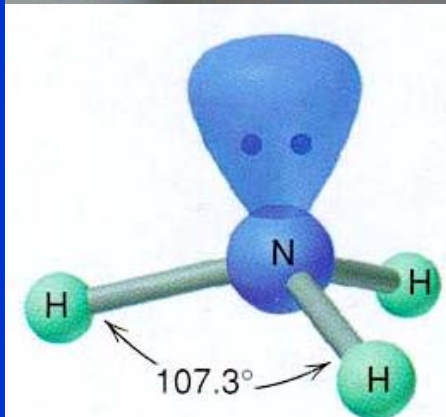
**Tetraedr**

Tetraedrický vazebný úhel =  $109.5^\circ$

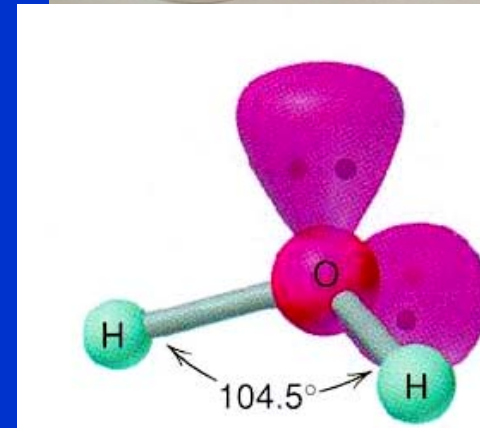
## Deformace vazebných úhlů



**Tetraedr**



**Trojboká pyramida**



**Lomená**

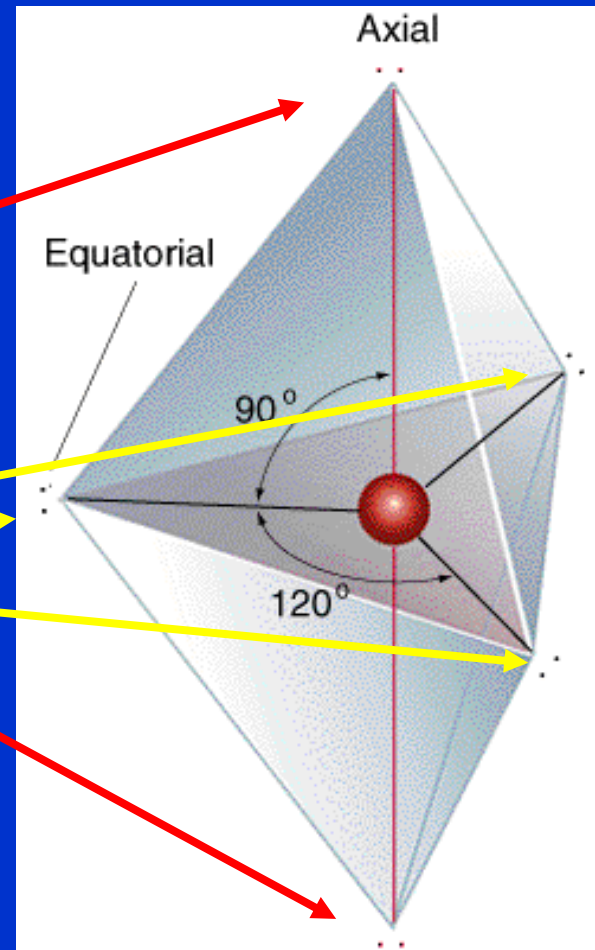
# Trigonální bipyramida

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

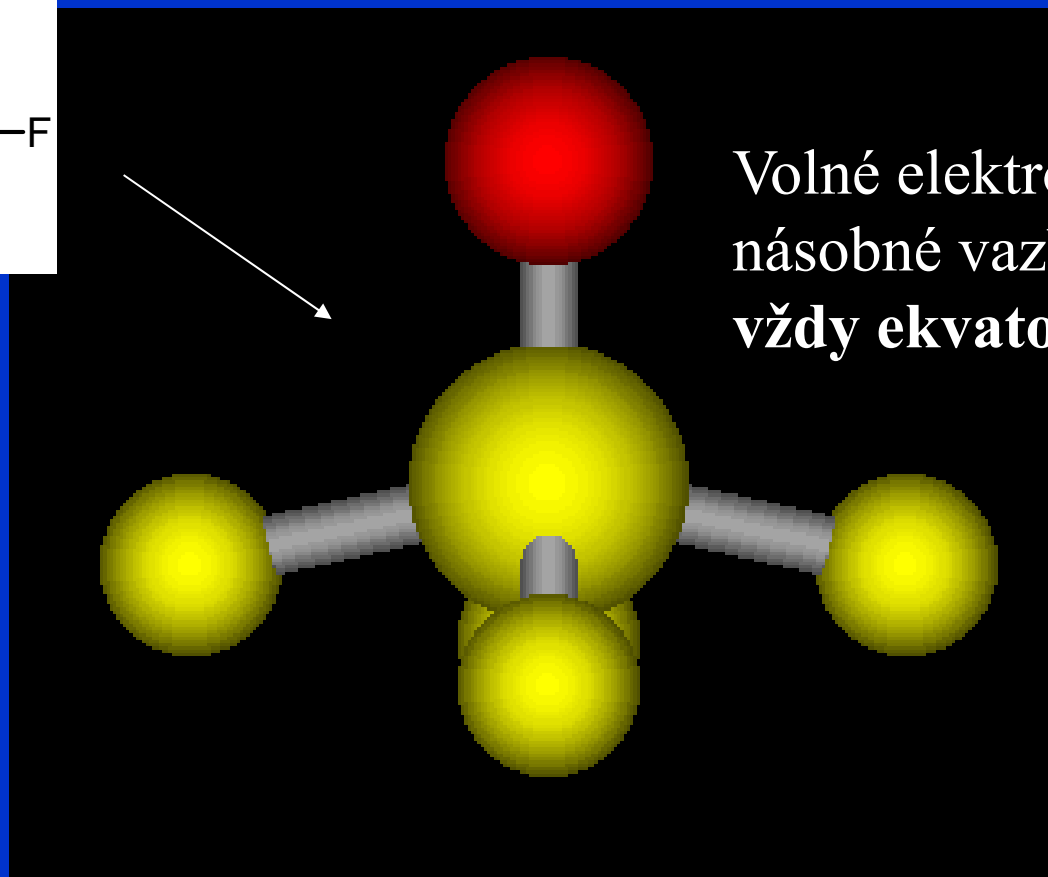
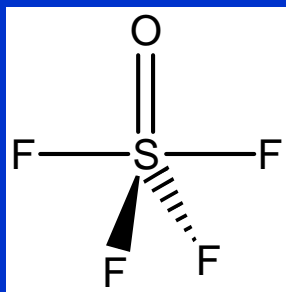
Dvě axiální

Tři ekvatoriální

Volné elektronové páry a násobné  
vazby obsazují vždy ekvatoriální  
polohy

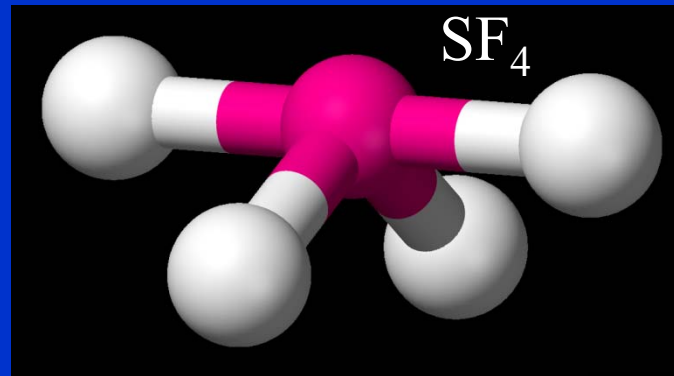
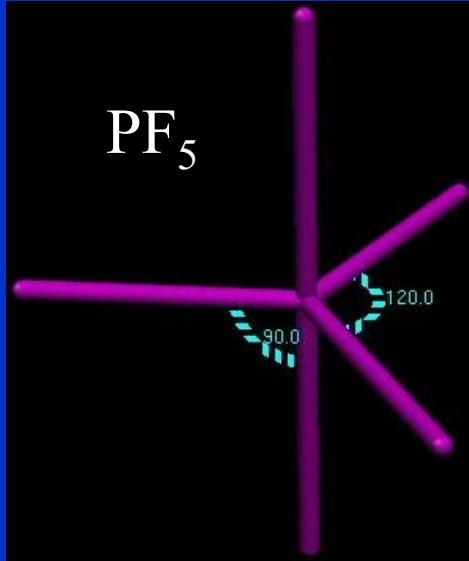


# Trigonální bipyramida



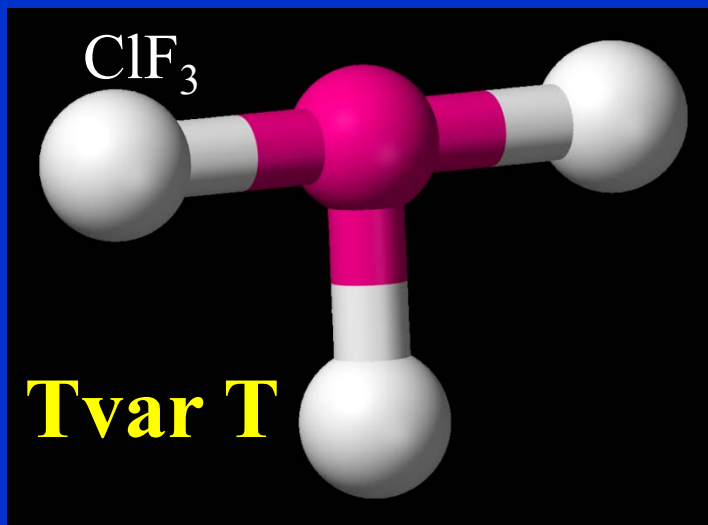
Volné elektronové páry a násobné vazby obsazují vždy ekvatoriální polohy

## Trigonální bipyramida



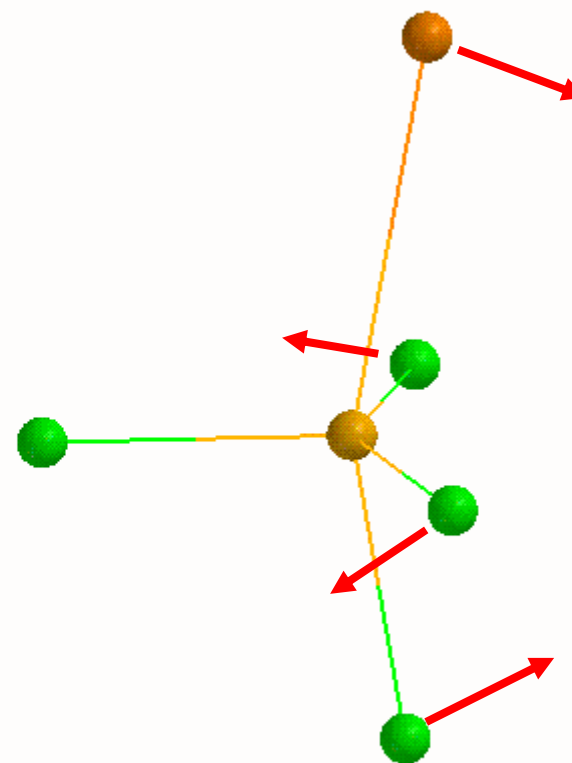
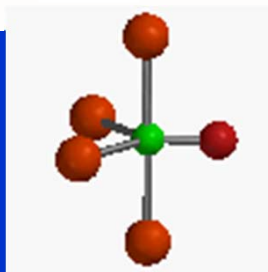
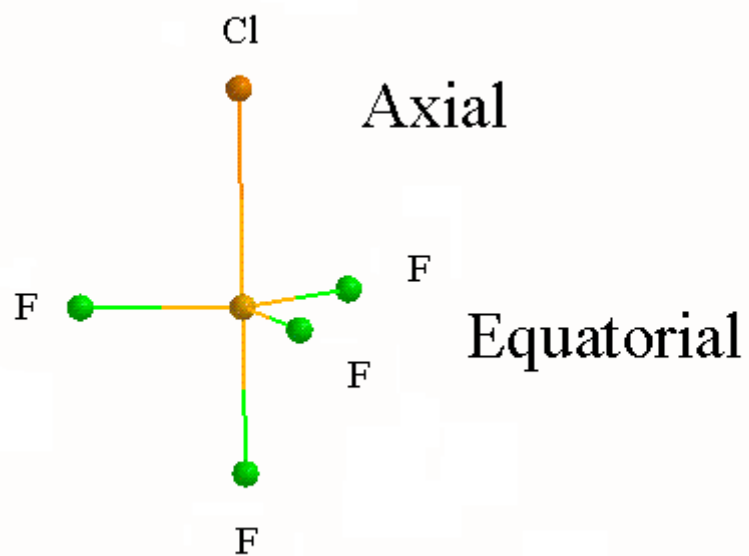
Výsledný název tvaru molekuly určuje poloha jader, neuvažujeme volné elektronové páry

**Houpačka**



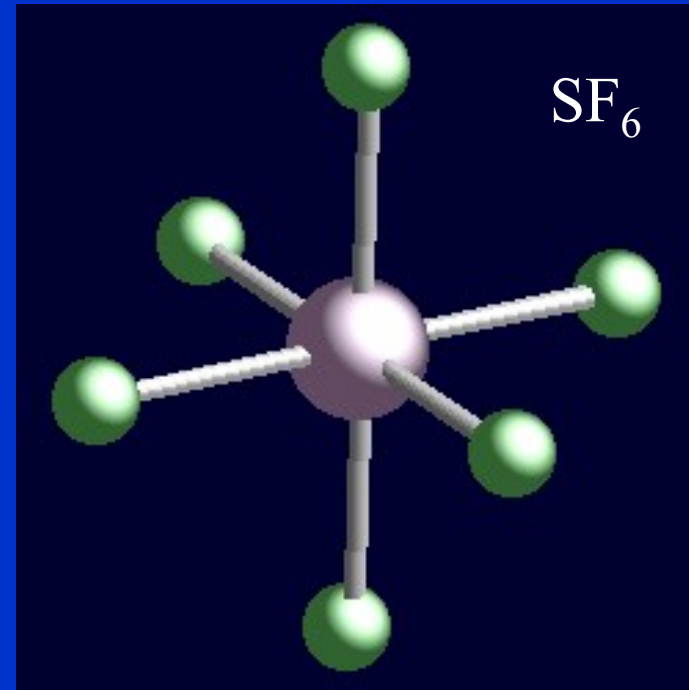
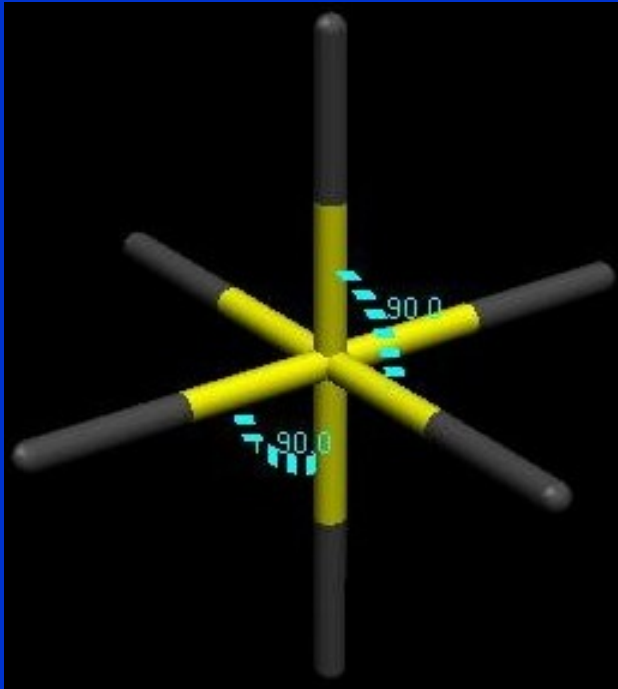
**Lineární**

# Trigonální bipyramida (TBP) a čtvercová pyramida (SP)



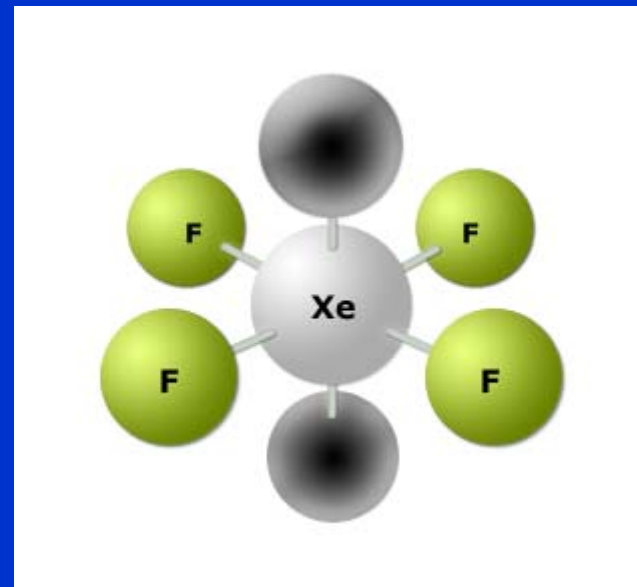
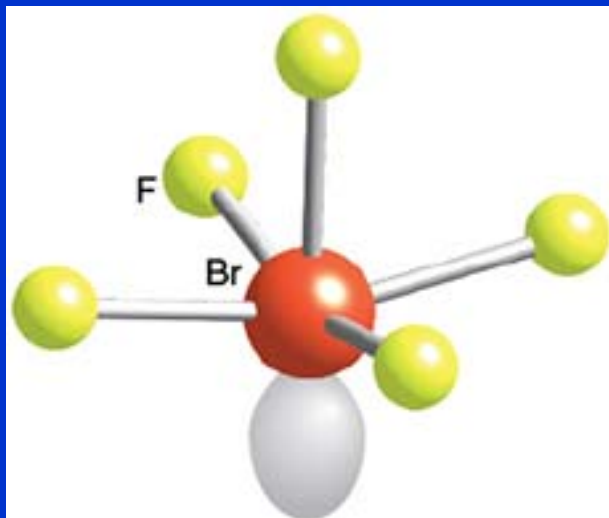


# Oktaedr

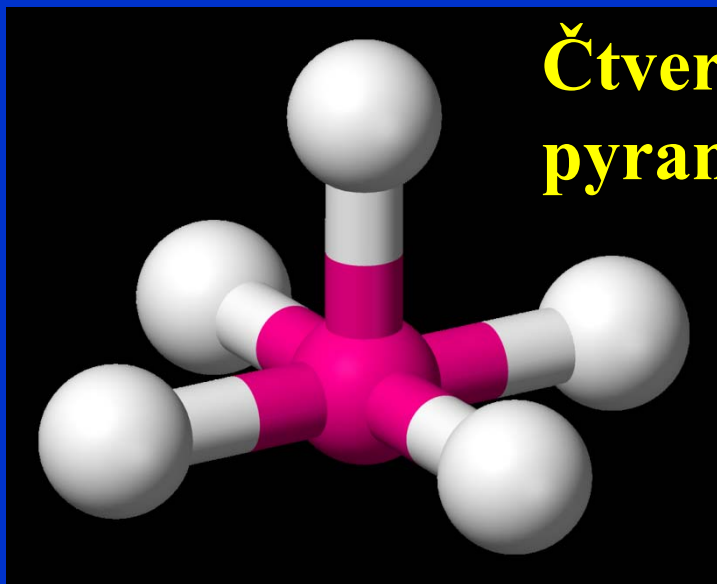


Oktaedrický vazebný úhel = 90°

# Oktaedr



**Čtvercová  
pyramida**



**Čtverec**

