

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
K	1 H																	2 He
L	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
M	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
N	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
O	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
P	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
Q	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Alkalické kovy

Lanthanoidy

Přechodné kovy

Polokovy

Halogeny

Kovy alkalických zemin

Aktinoidy

Kovy

Nekovy

Vzácné plyny



PŘÍRODOVĚDECKÁ
FAKULTA
Univerzita Karlova

Anorganická chemie I (a)

Chemická vazba a molekulové orbitály

Jan Kotek

Chemická vazba

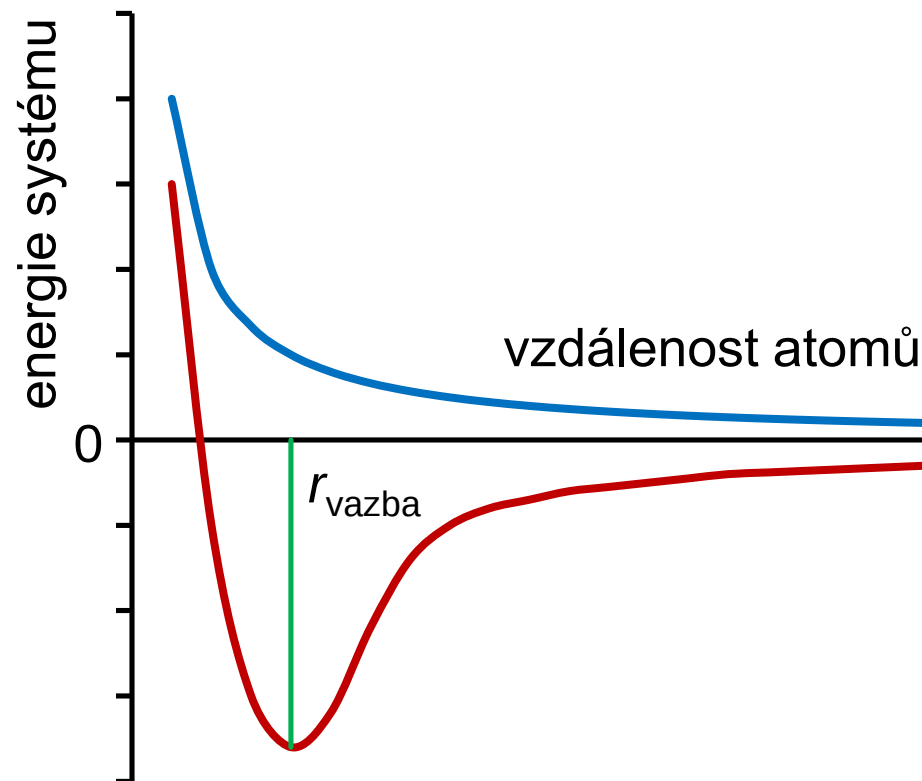
Při přibližování dvou atomů může dojít ke dvěma situacím:

- Přibližující se atomy se „vidí“ nejprve díky elektrostatické interakci svých elektronových obalů, posléze i díky interakci mezi přibližujícími se jádry, čímž dochází k coulombické repulzi – díky tomu se zkracující se vzdáleností mezi atomy roste energie systému.
- Pokud orbitaly přibližujících se atomů nejsou zcela zaplněny, může docházet k tomu, že si atomy vzájemně „půjčí“ elektrony a elektrony jsou stabilizovány díky interakci s „cizím“ jádrem. Energie systému se tedy zprvu snižuje. Při dalším přiblížení začne nabývat význam mezijaderná repulze, a energie systému začne růst. Důsledkem těchto interakcí je energetické minimum při optimální vzdálenosti mezi atomy – vzniká molekula držená pohromadě chemickou vazbou.



Chemická vazba

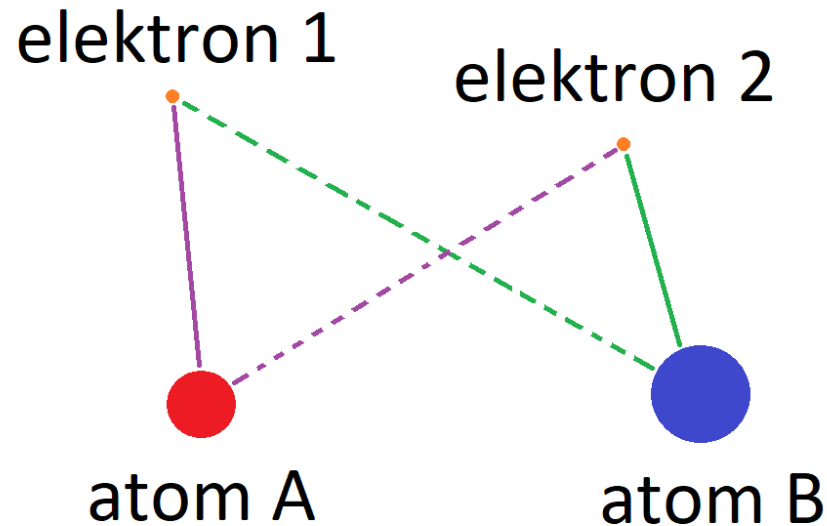
Případy zmíněné výše ukazuje potenciálová křivka.



Chemická vazba

Vlnová funkce, kterou lze popsat chování elektronů 1 a 2 v prostoru molekuly, je dána překryvem vlnových funkcí od jednotlivých atomů A a B. Takovýto popis vede matematicky k lineární kombinaci atomových orbitalů, a vzniku orbitalů molekulových – MO LCAO.

$$\Psi = \phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_A(2)\phi_B(1)$$



Chemická vazba

Lineární kombinace atomových orbitalů vede ke vzniku stejného počtu molekulových orbitalů, jako byl celkový počet vstupujících atomových orbitalů.

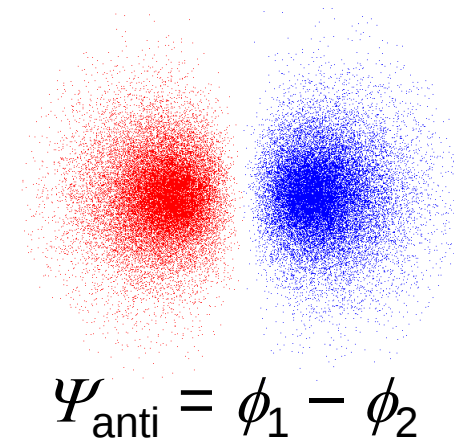
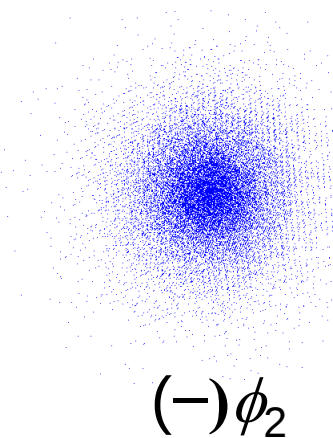
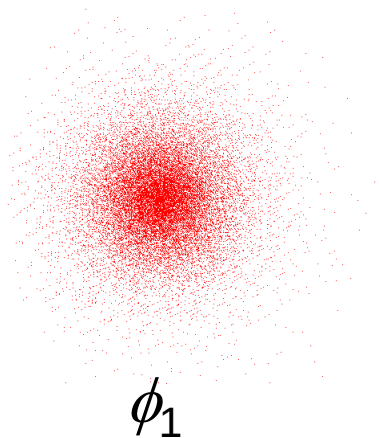
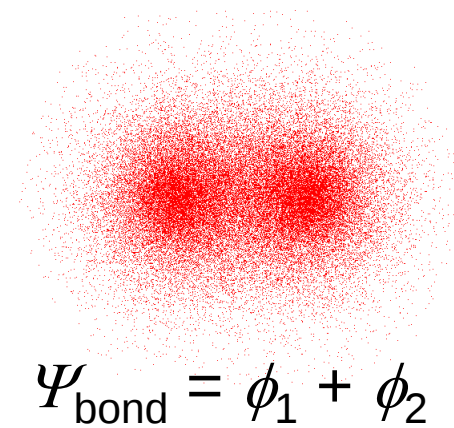
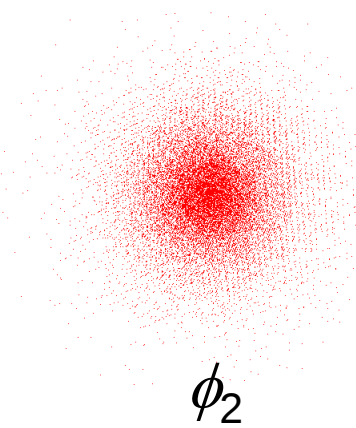
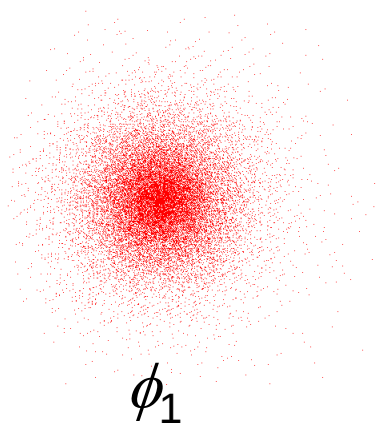
Z interakce dvou atomových orbitalů vzniknou dva orbitály molekulové; jeden z nich má nižší energii, druhý vyšší energii, než vstupující atomové orbitály (je respektován zákon zachování energie).

Molekulový orbital s nižší energií: vazebný

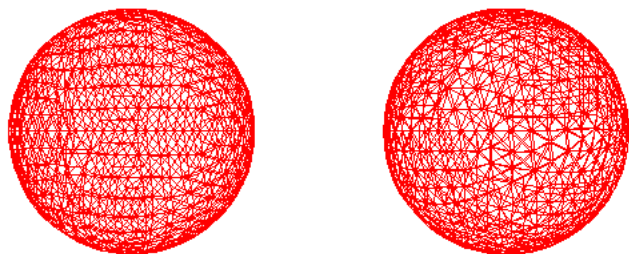
Molekulový orbital s vyšší energií: protivazebný (antivazebný), *



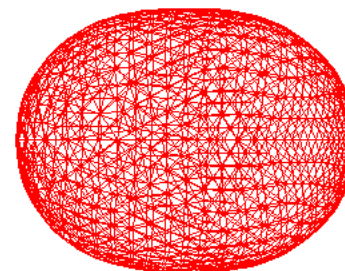
Kombinace orbitalů s + s



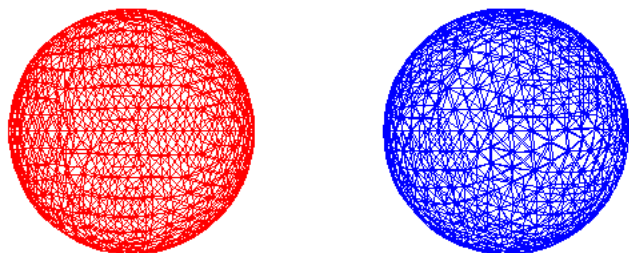
Kombinace orbitalů s + s



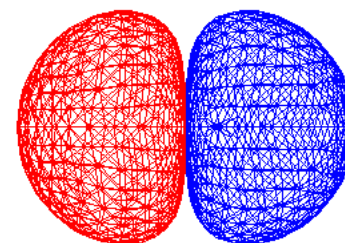
$$s + s'$$



$$\sigma_s$$

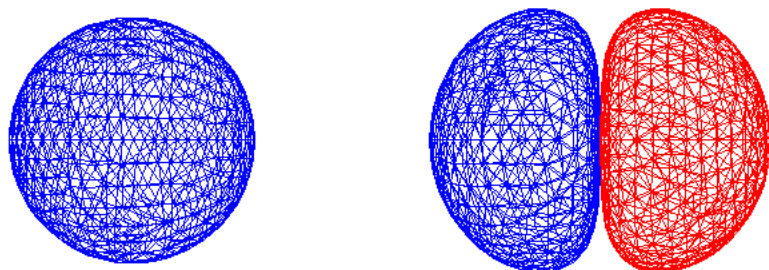
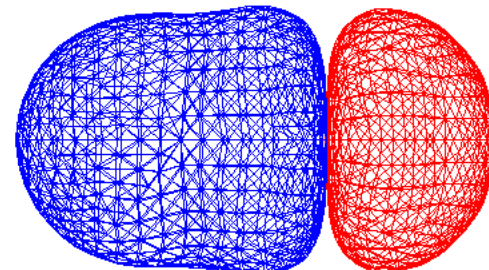
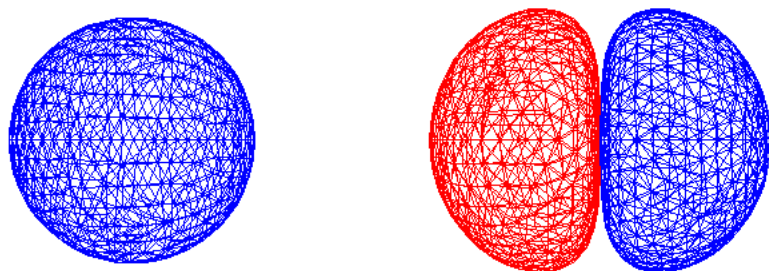
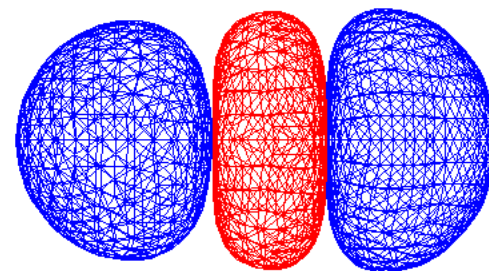


$$s - s'$$

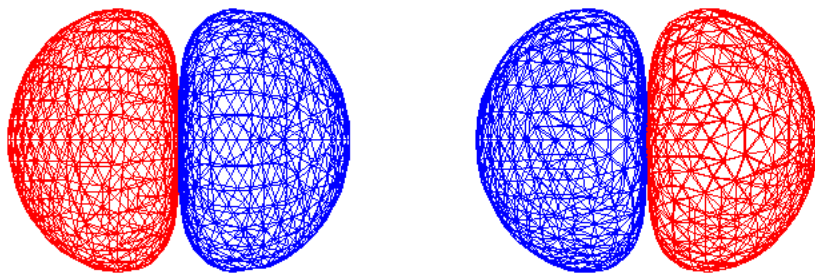
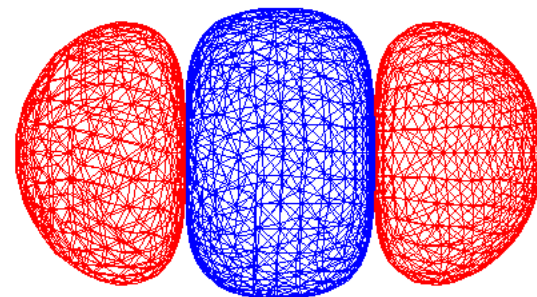
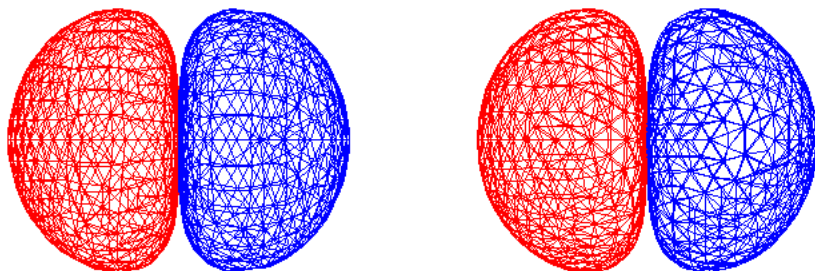
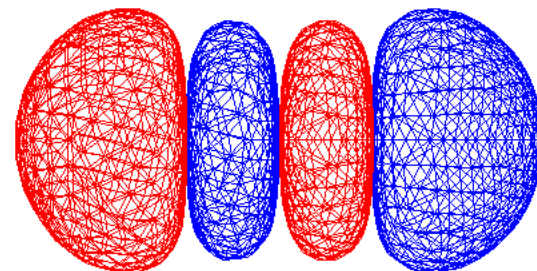


$$\sigma_s^*$$

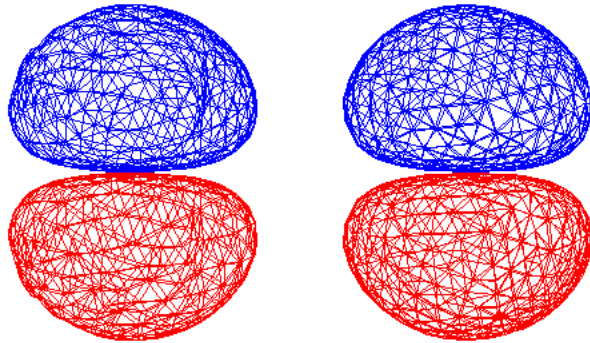
Kombinace orbitalů $s + p$


 $s + p_z'$

 σ

 $s - p_z'$

 σ^*

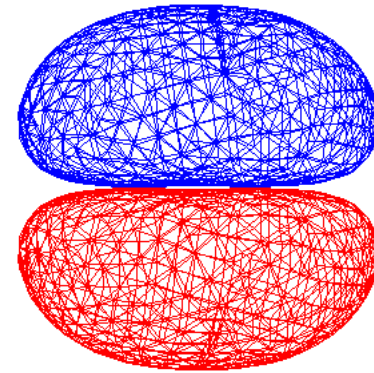
Kombinace orbitalů $p + p$


 $p + p'$

 σ_p

 $p - p'$

 σ_p^*

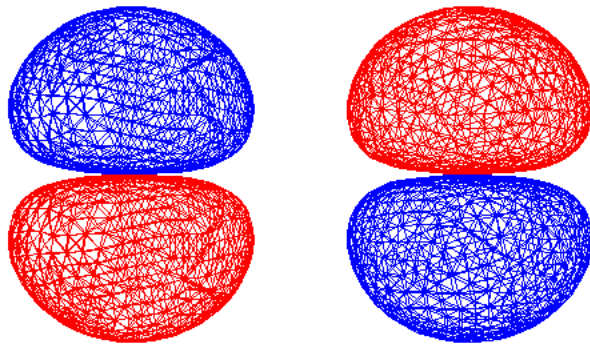
Kombinace orbitalů $p + p$



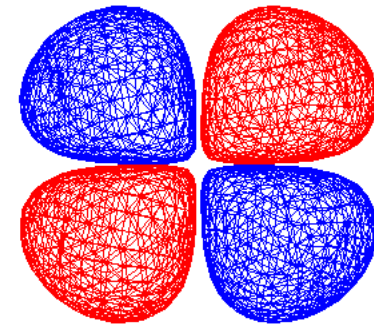
$p_x + p_x'$ nebo $p_y + p_y'$



π_x
nebo
 π_y

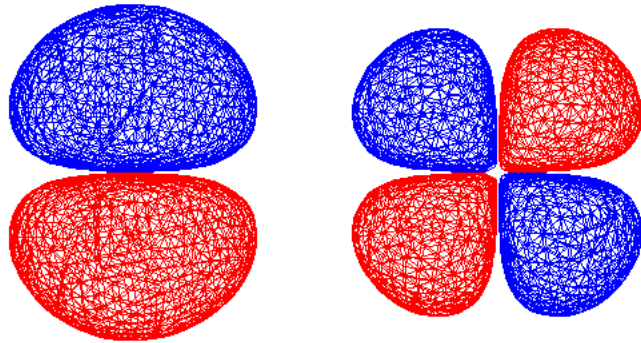


$p_x - p_x'$ nebo $p_y - p_y'$

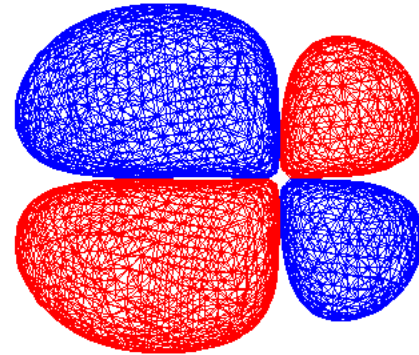
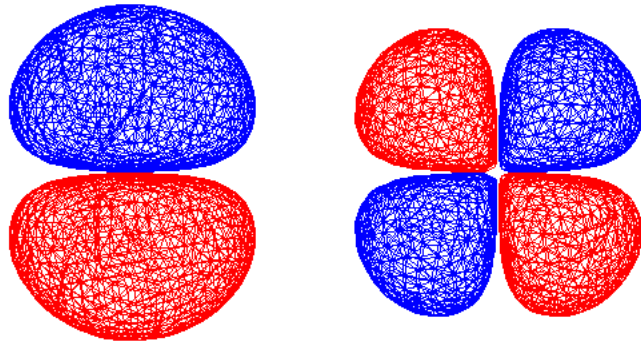


π_x^*
nebo
 π_y^*

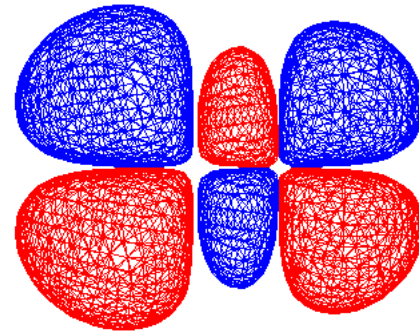
Kombinace orbitalů $p + d$



$$p_x + d_{xy}'$$


 π


$$p_x - d_{xy}'$$

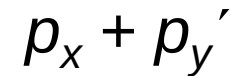
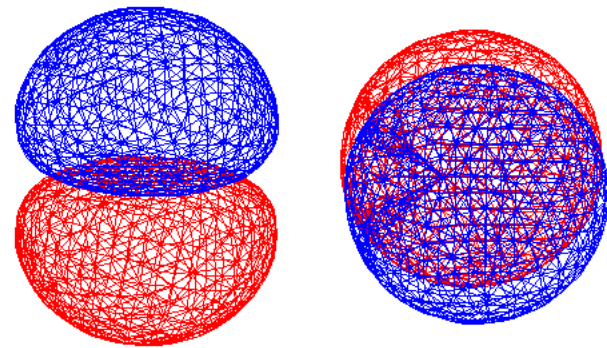
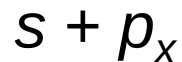
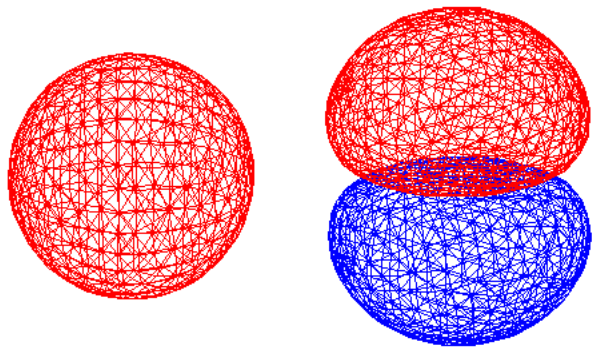

 π^*

Efektivita překryvu orbitalů

Kladný překryv – vazebný

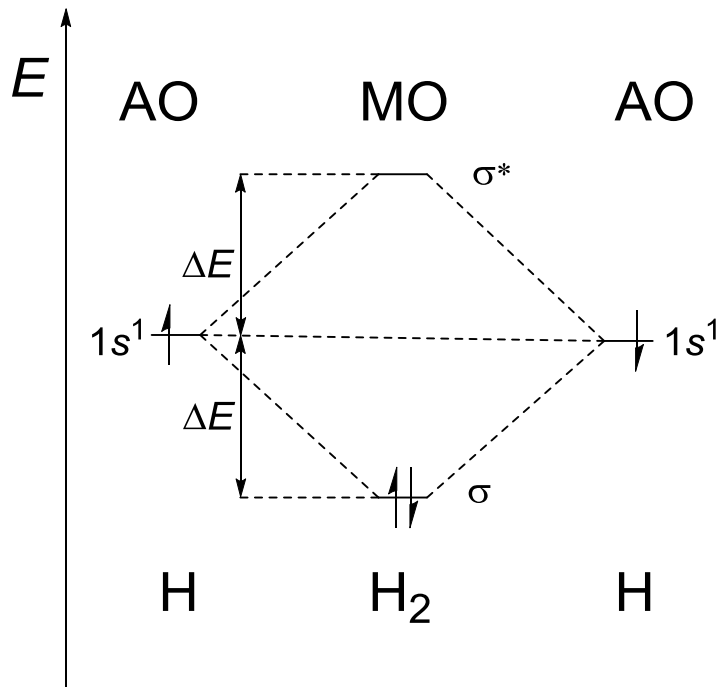
Záporný překryv – protivazebný

Nulový překryv – neúčinný, symetricky nepovolená interakce

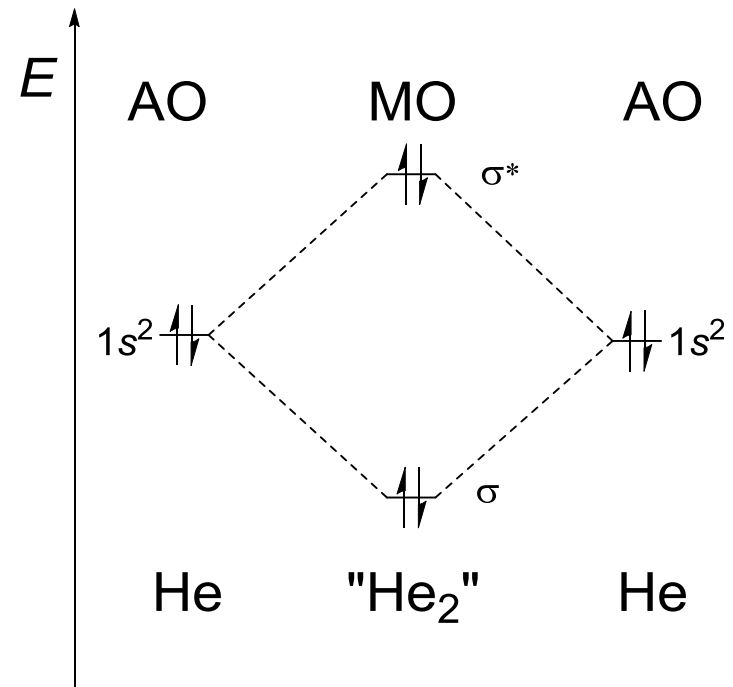


Molekulové orbitály H_2 a „ He_2 “

Řád vazby = „nadbytek“ elektronových párů ve vazebných orbitalech oproti protivazebným orbitalům.

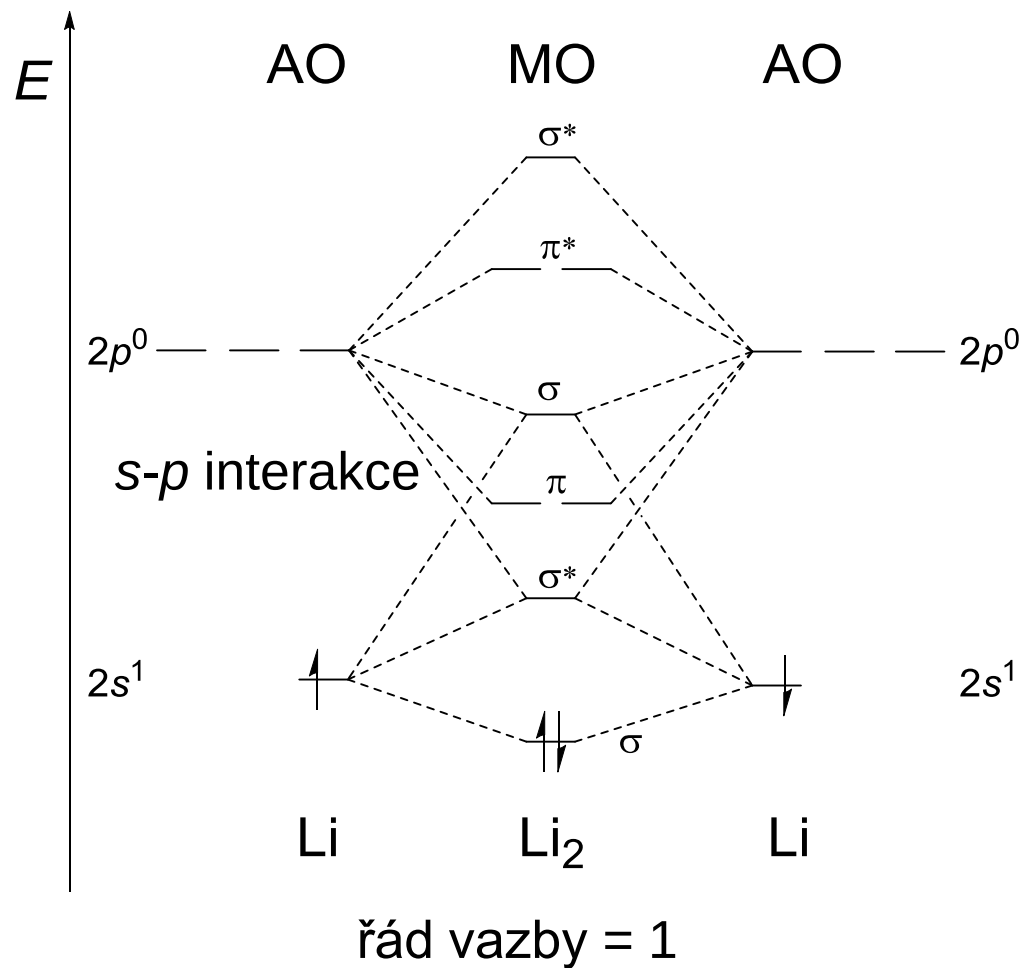


řád vazby = 1

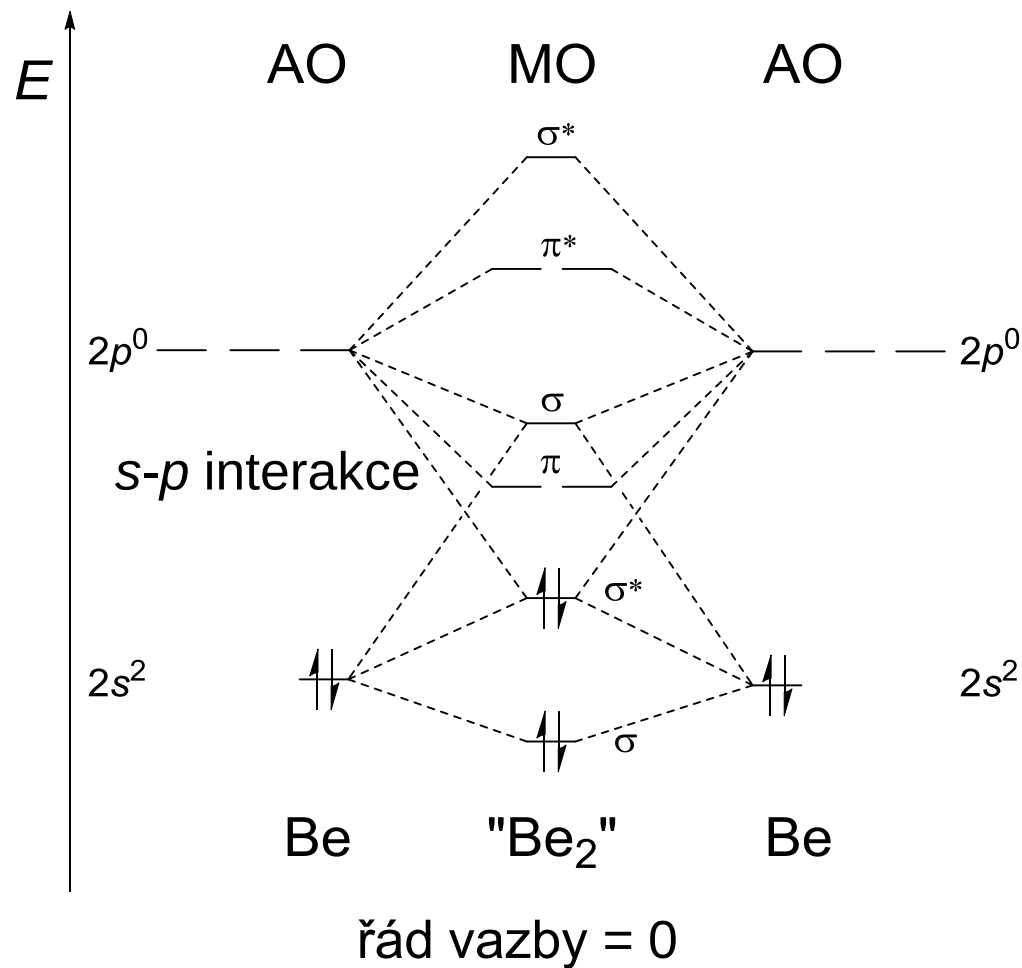


řád vazby = 0

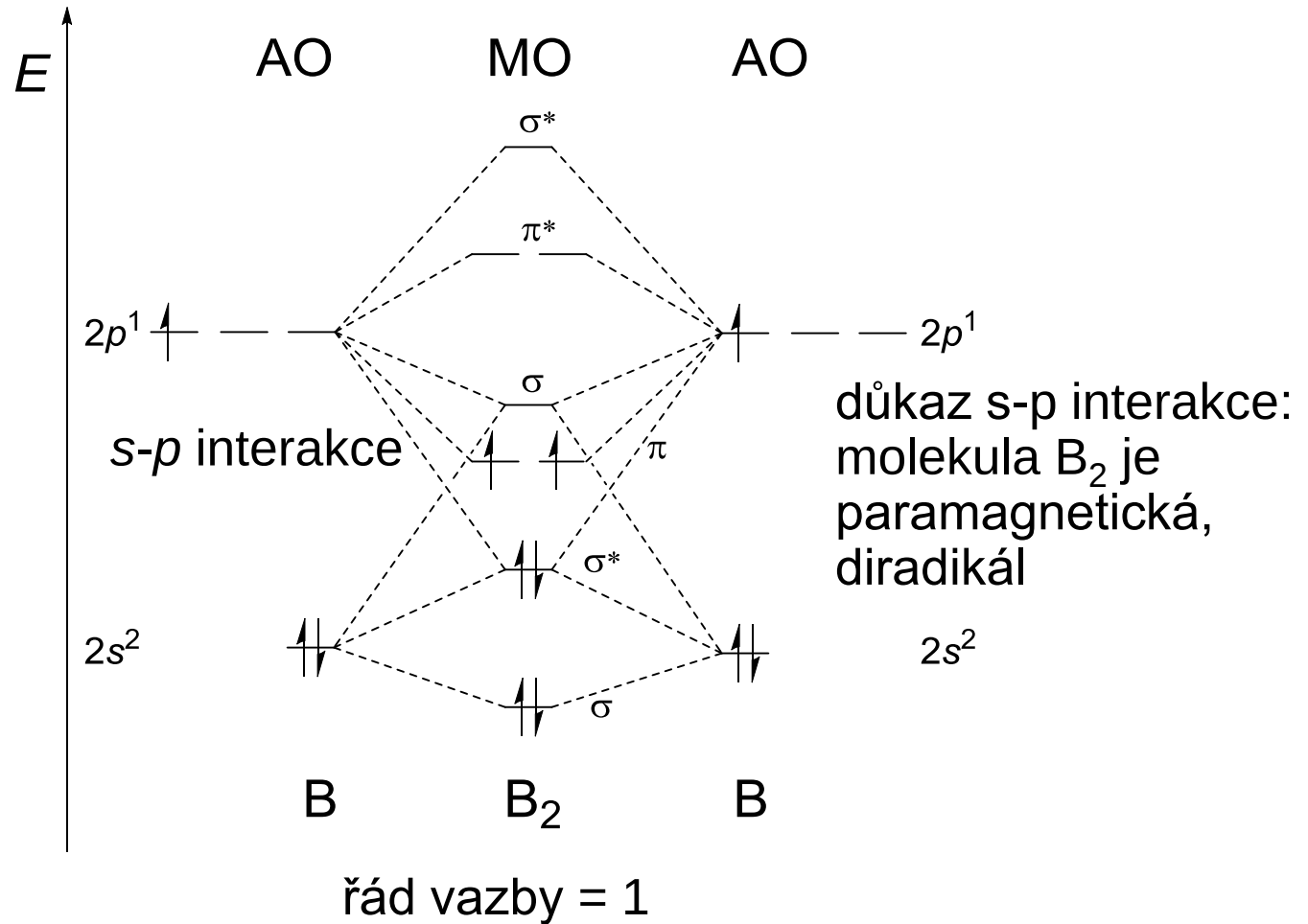
Molekulové orbitály Li_2



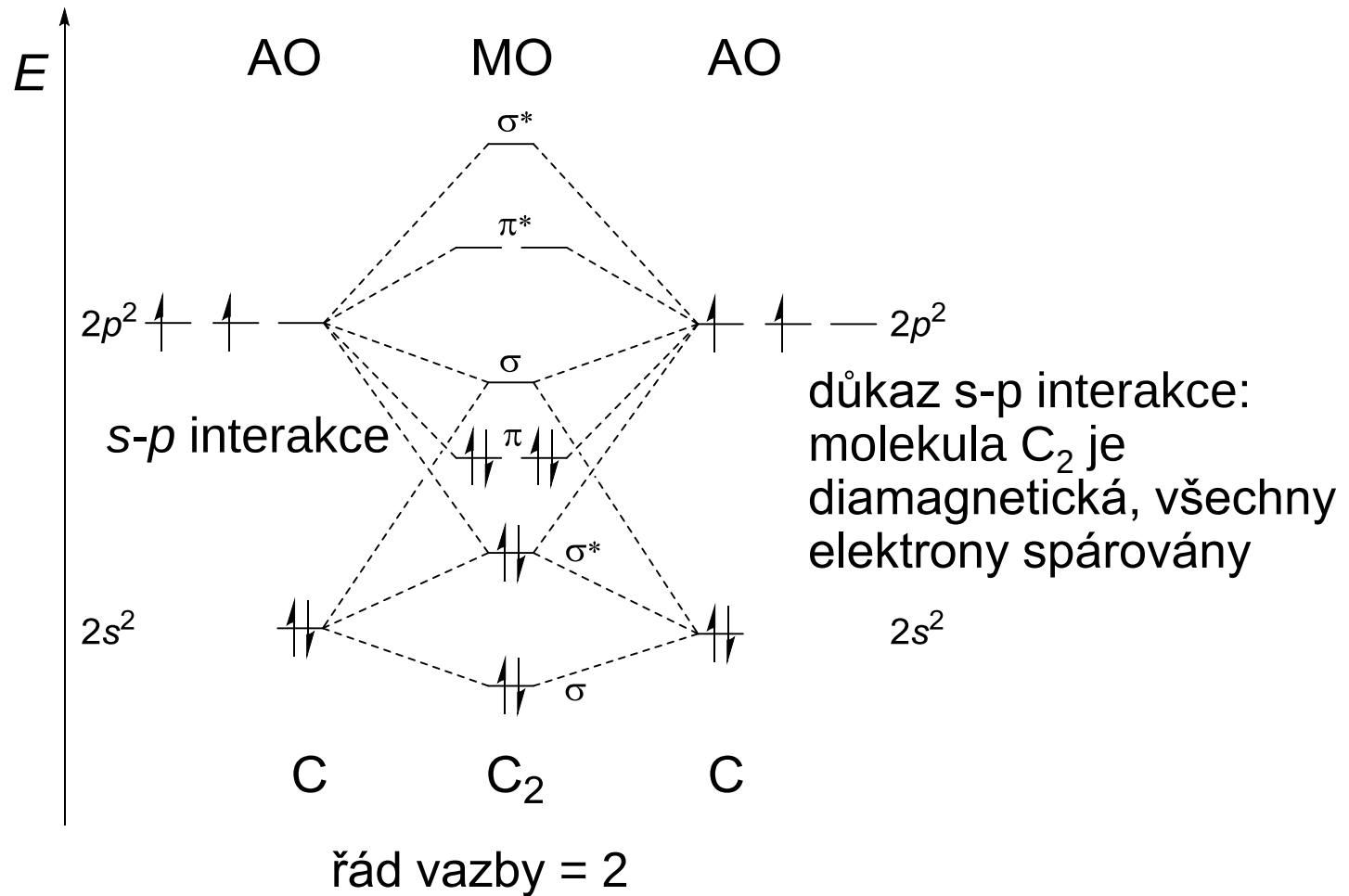
Molekulové orbitaly „Be₂“



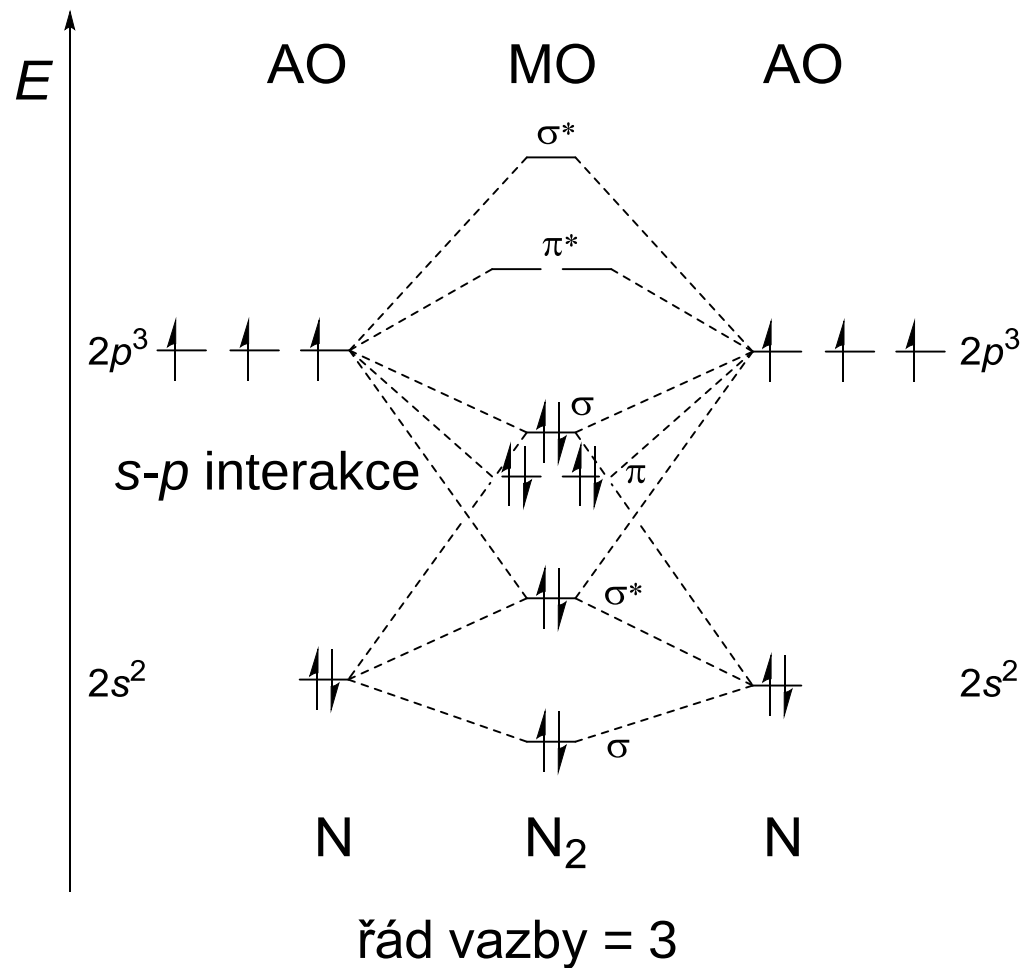
Molekulové orbitály B₂



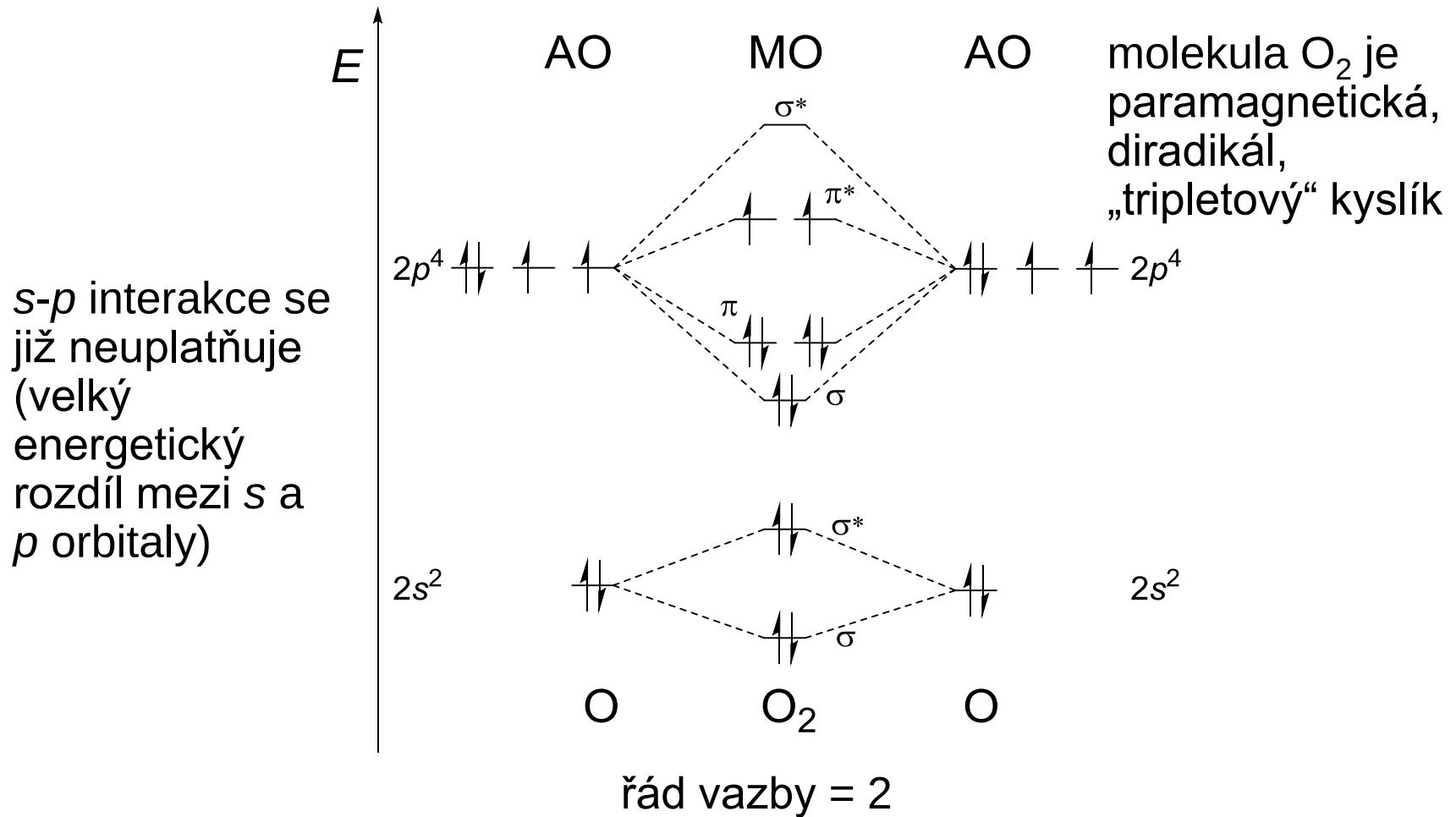
Molekulové orbitaly C_2



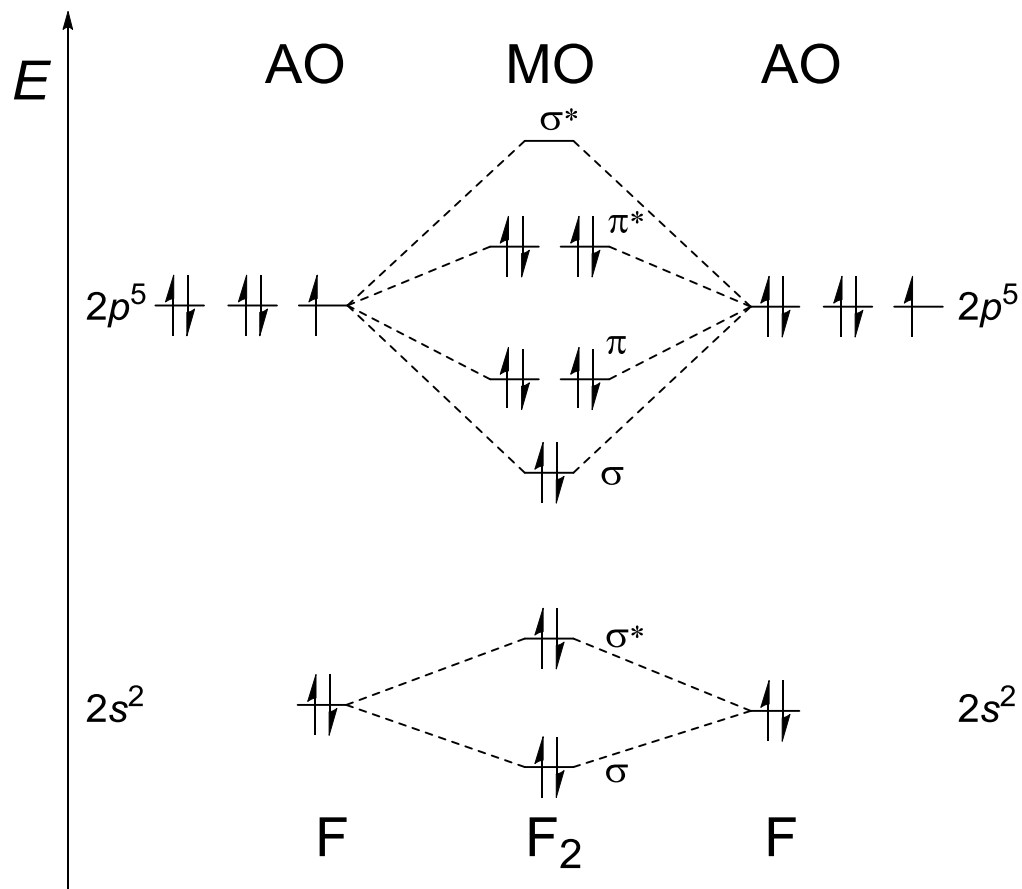
Molekulové orbitály N₂



Molekulové orbitály O₂

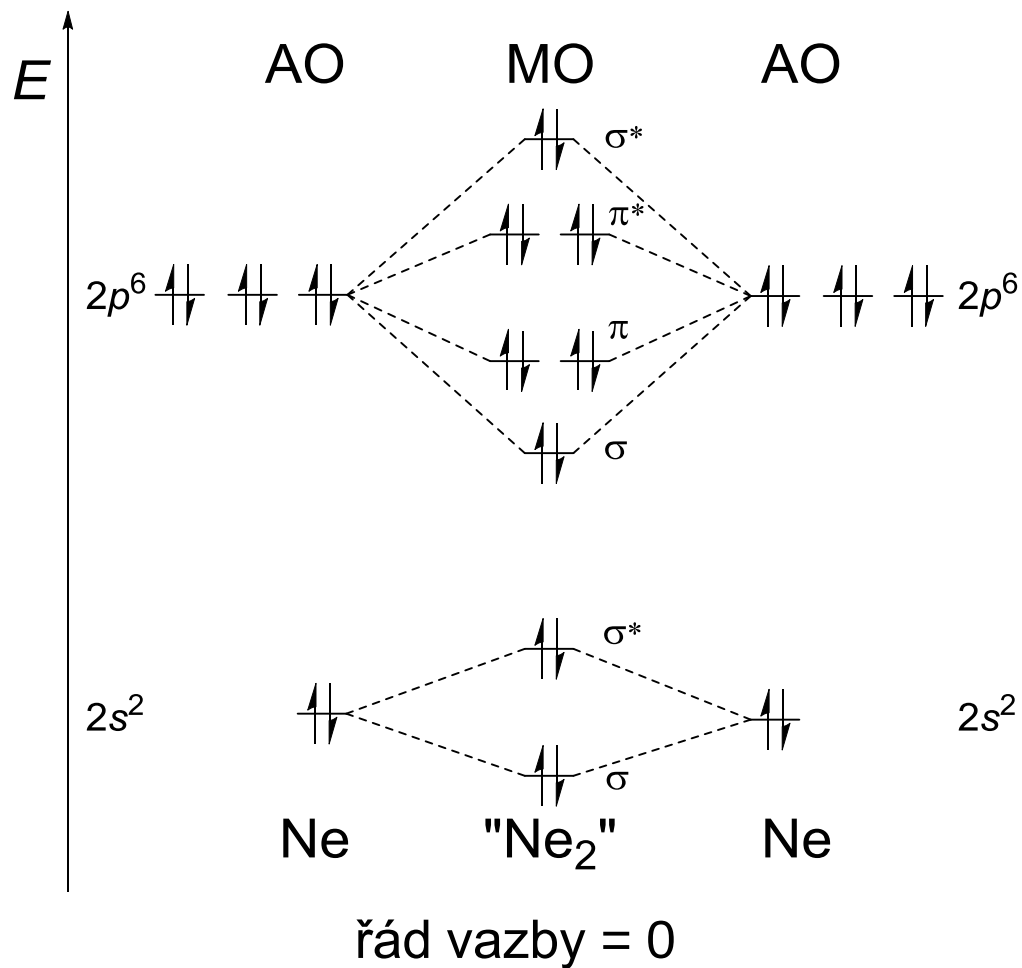


Molekulové orbitaly F_2

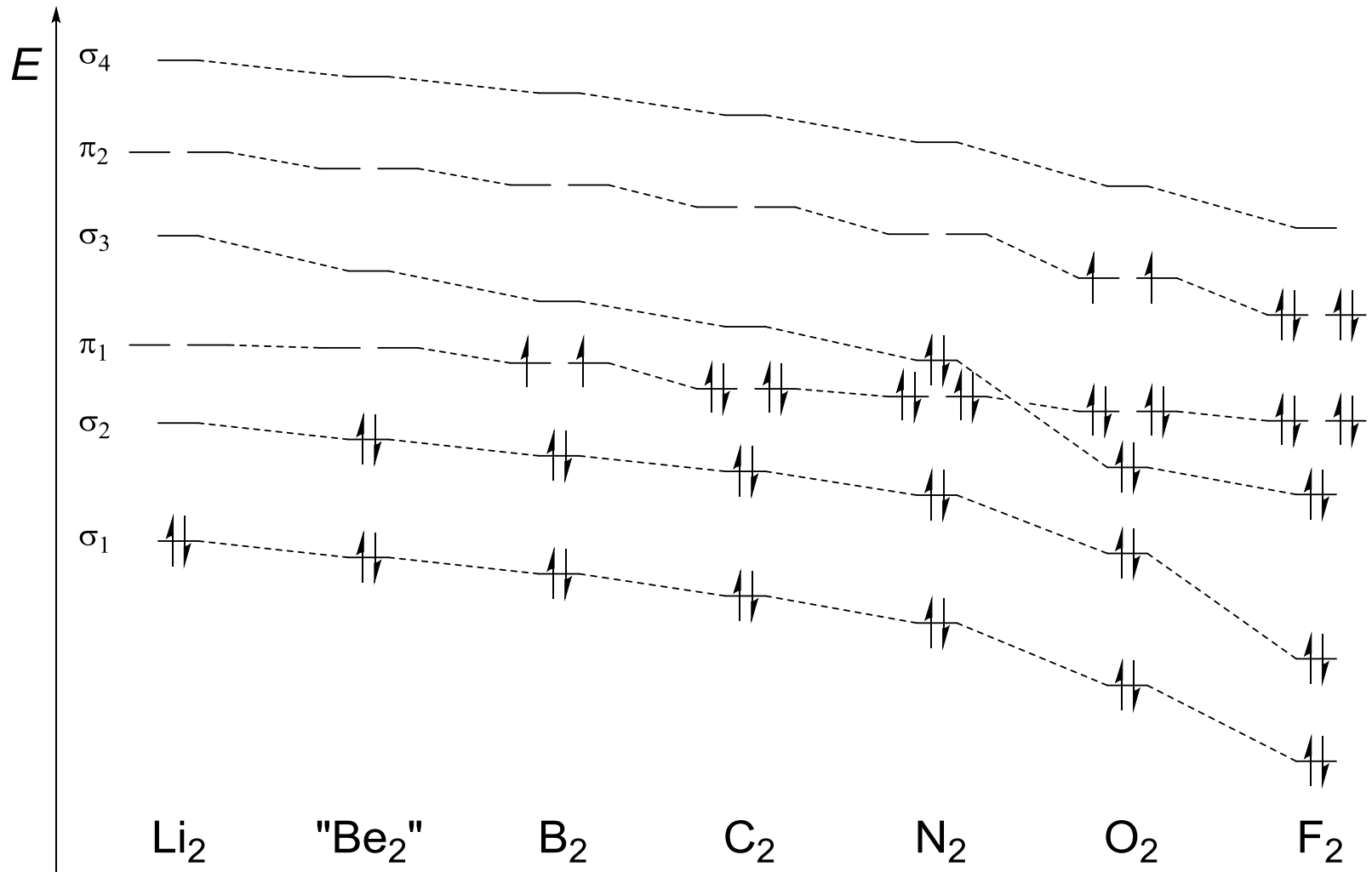


řád vazby = 1

Molekulové orbitály „Ne₂“

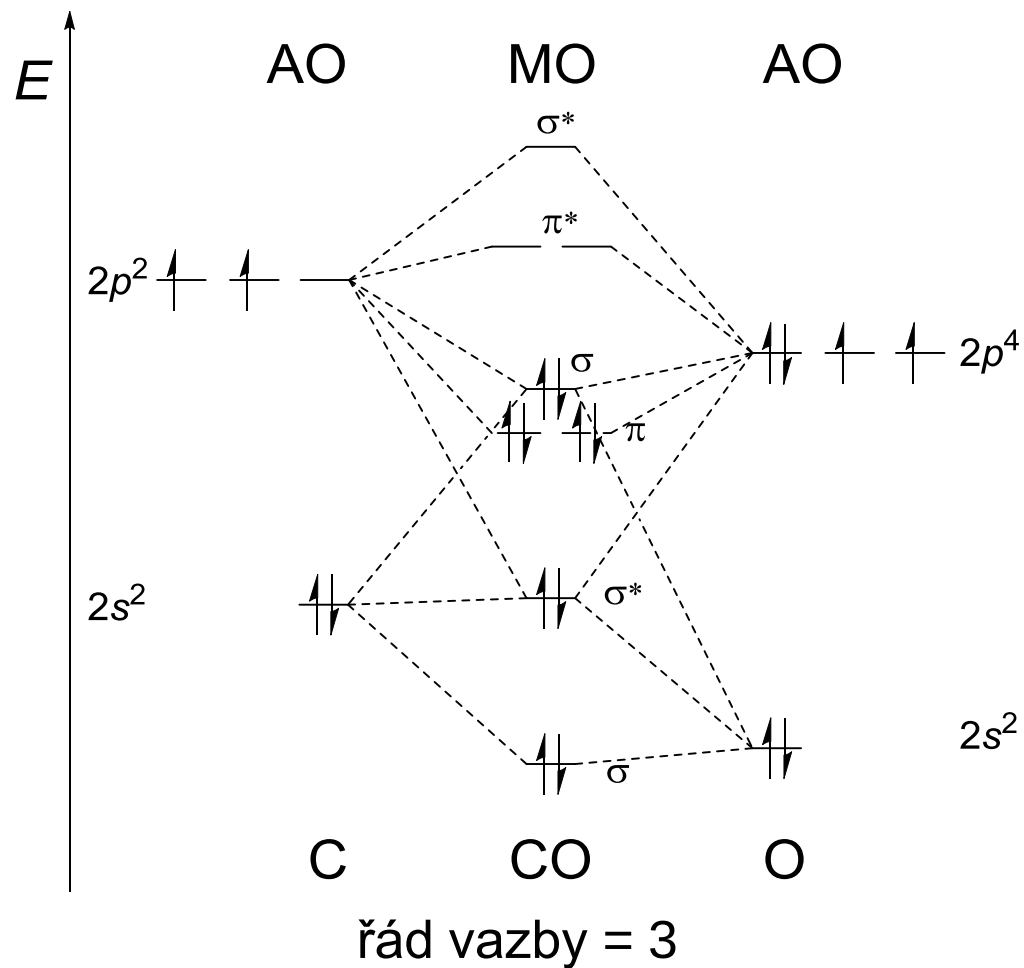


Přehled homodiatomických molekul

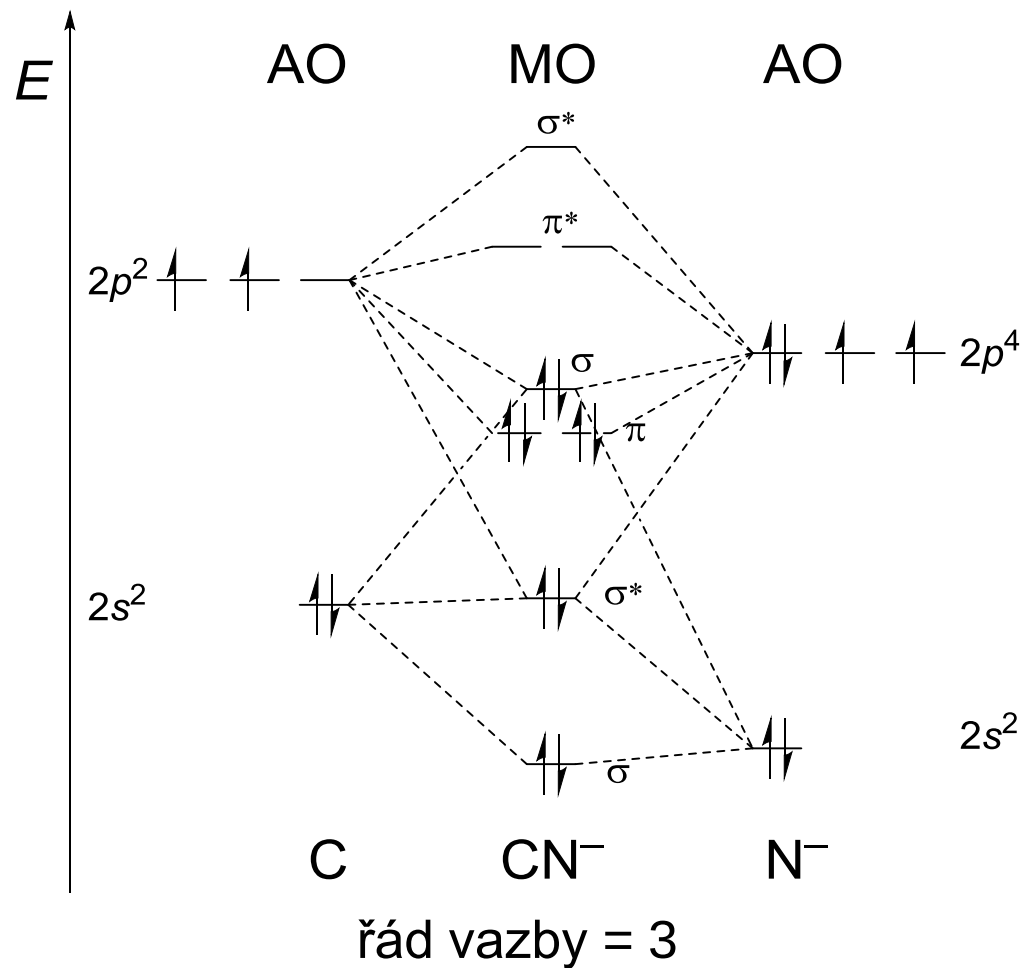


	Li_2	" Be_2 "	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
Délka vazby (Å)	2,67	–	1,59	1,24	1,10	1,21	1,42
Vazebná energie (kJ·mol ⁻¹)	110	–	272	614	945	495	158

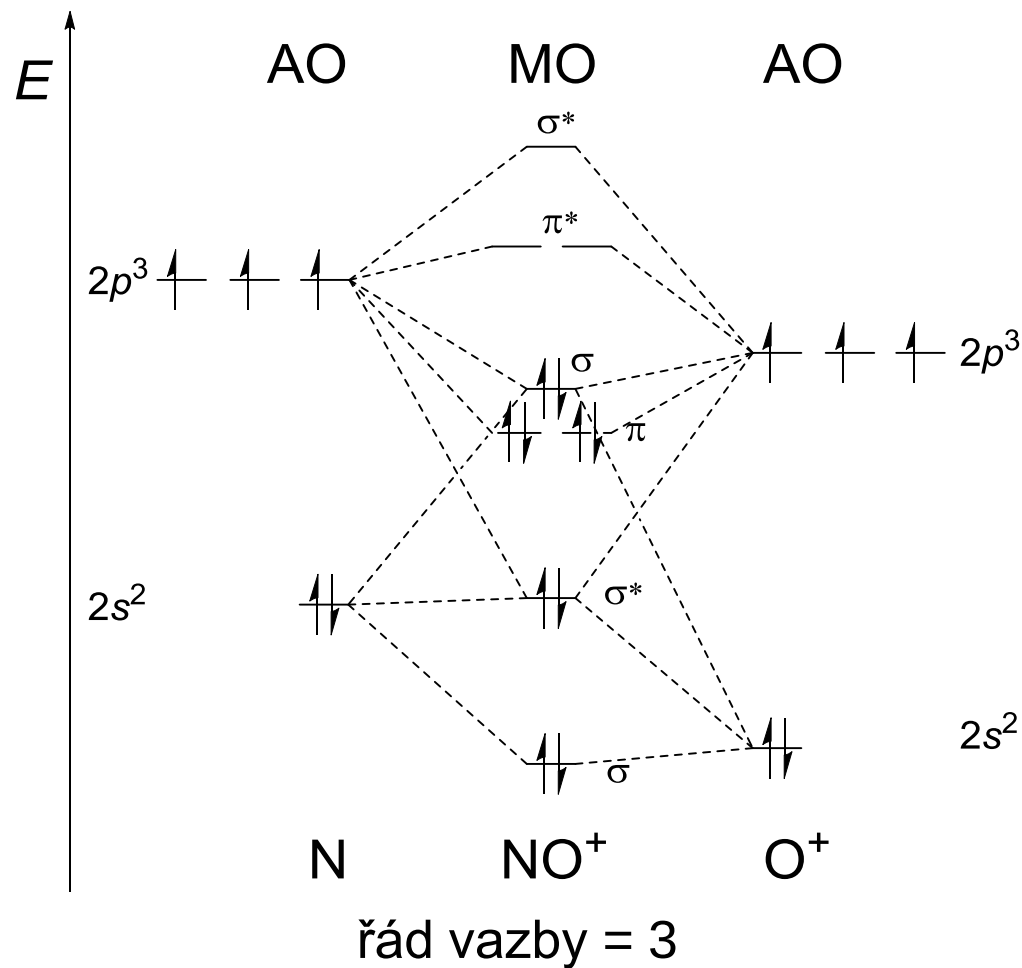
Molekulové orbitály CO



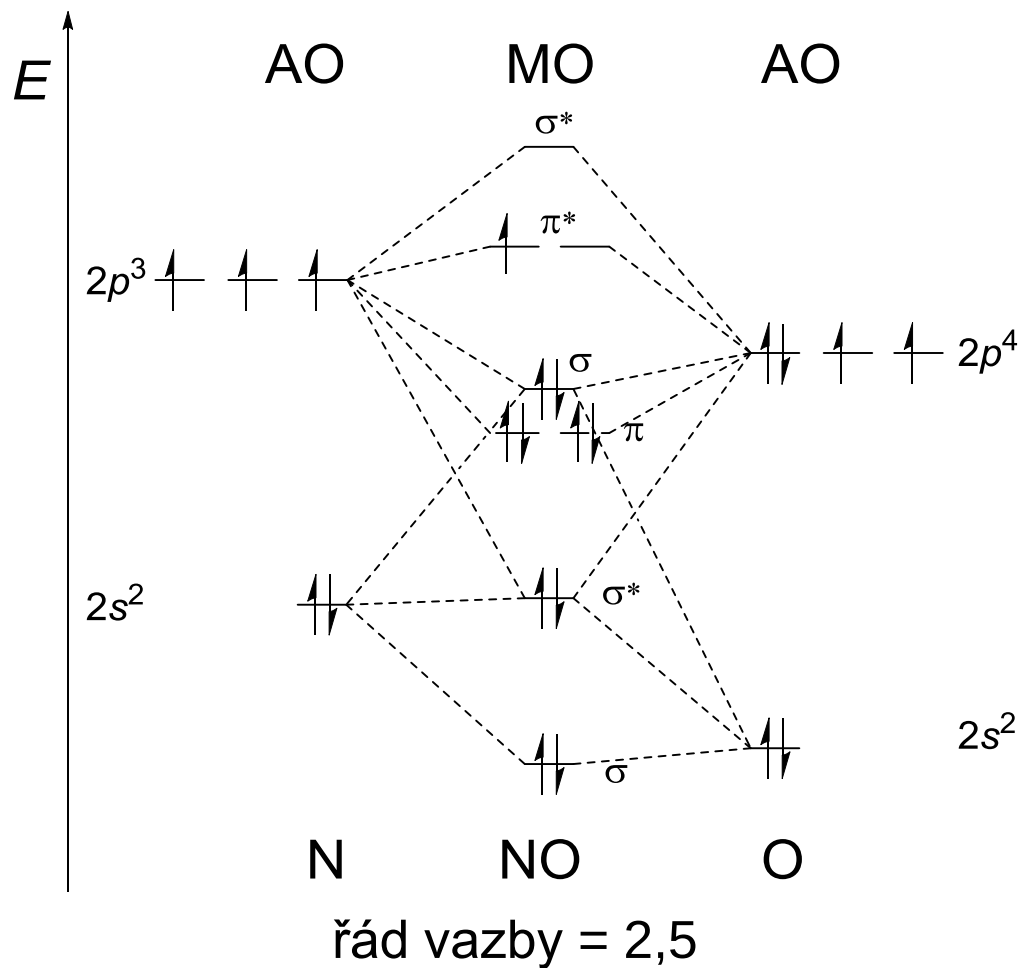
Molekulové orbitály CN⁻



Molekulové orbitály NO^+

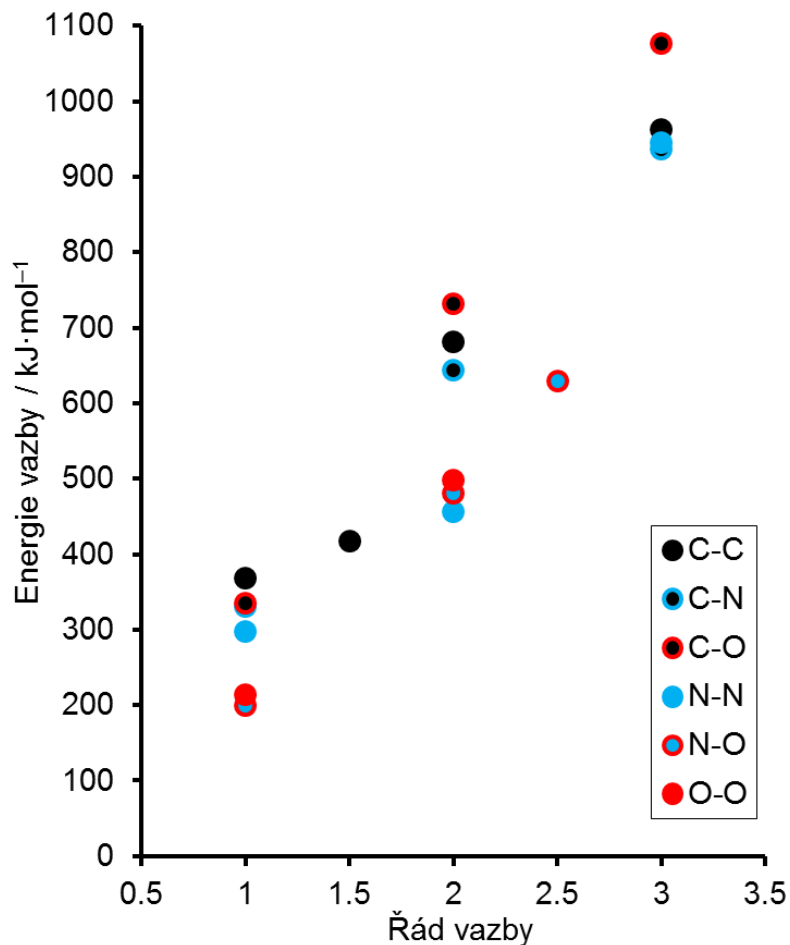


Molekulové orbitály NO

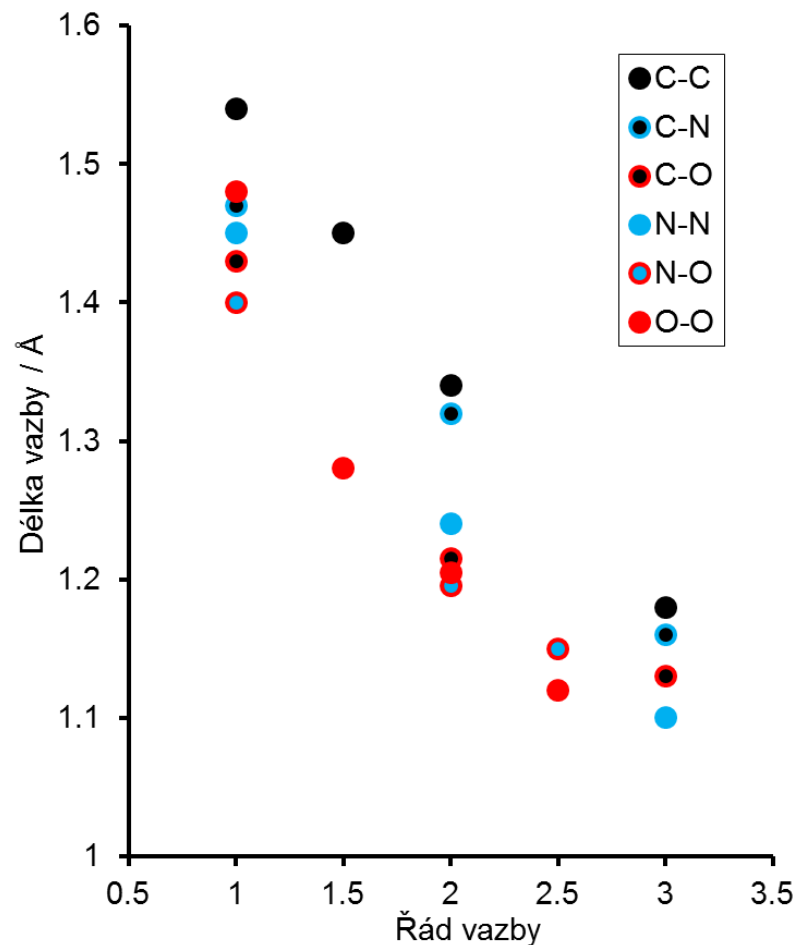


Korelace řádu vazby

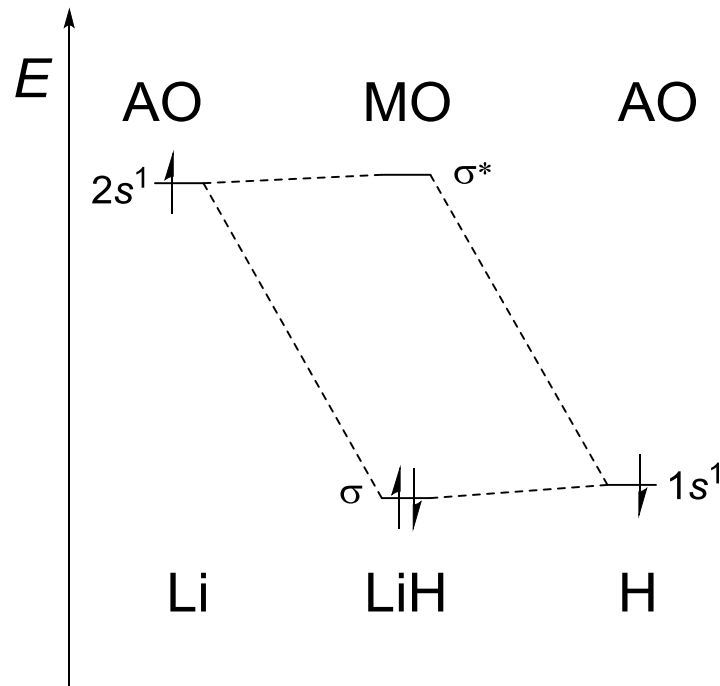
Korelace energie a řádu vazby



Korelace délky a řádu vazby

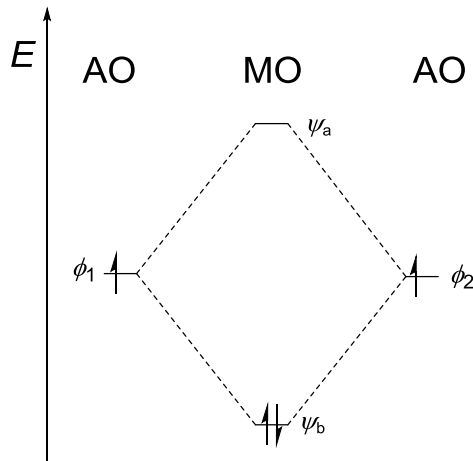


Molekulové orbitály LiH

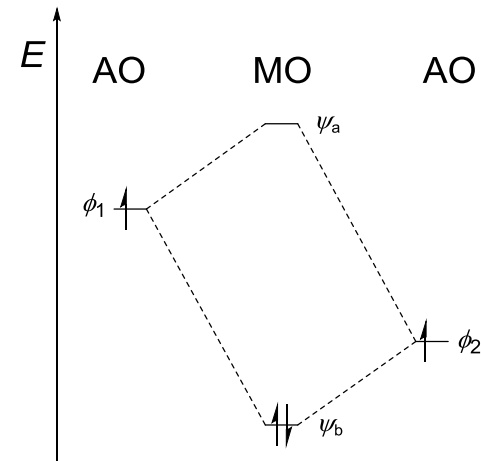


Iontová vazba – AO elektronegativnějšího partnera vstupuje v LCAO do vzniklého vazebného MO ve větší míře než AO elektropozitivnějšího partnera; v protivazebném MO je naopak zastoupen více AO elektropozitivnějšího partnera.

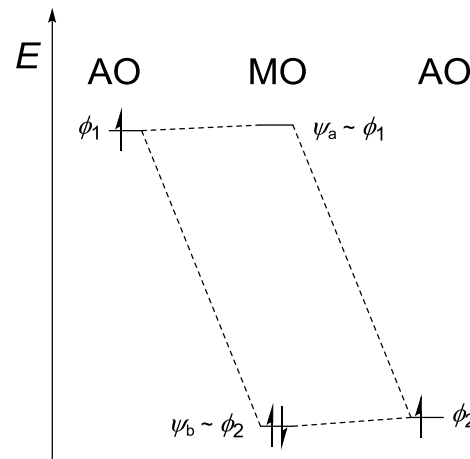
Polarita vazeb



nepolární kovalentní
vazba

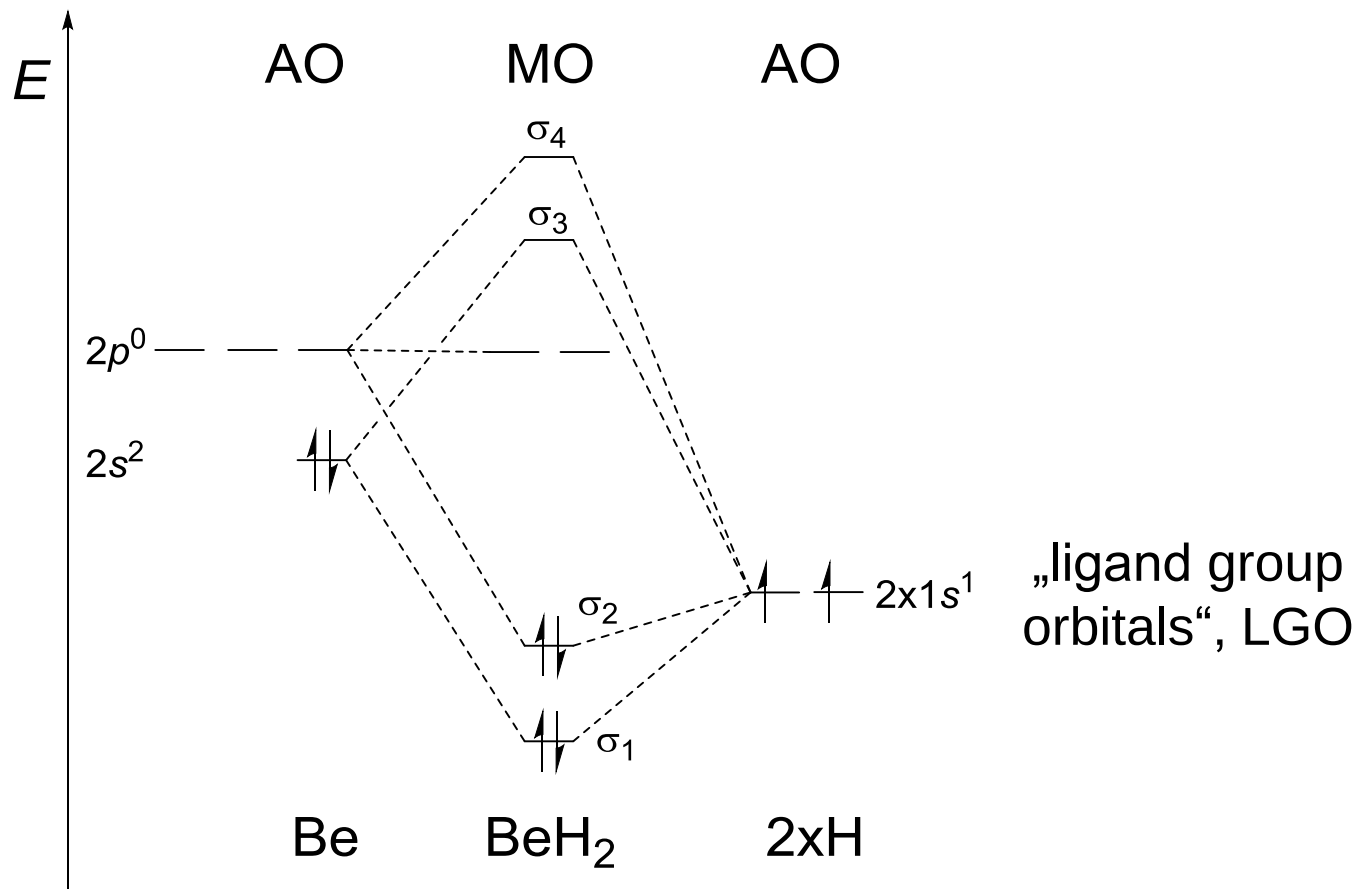


polární kovalentní
vazba

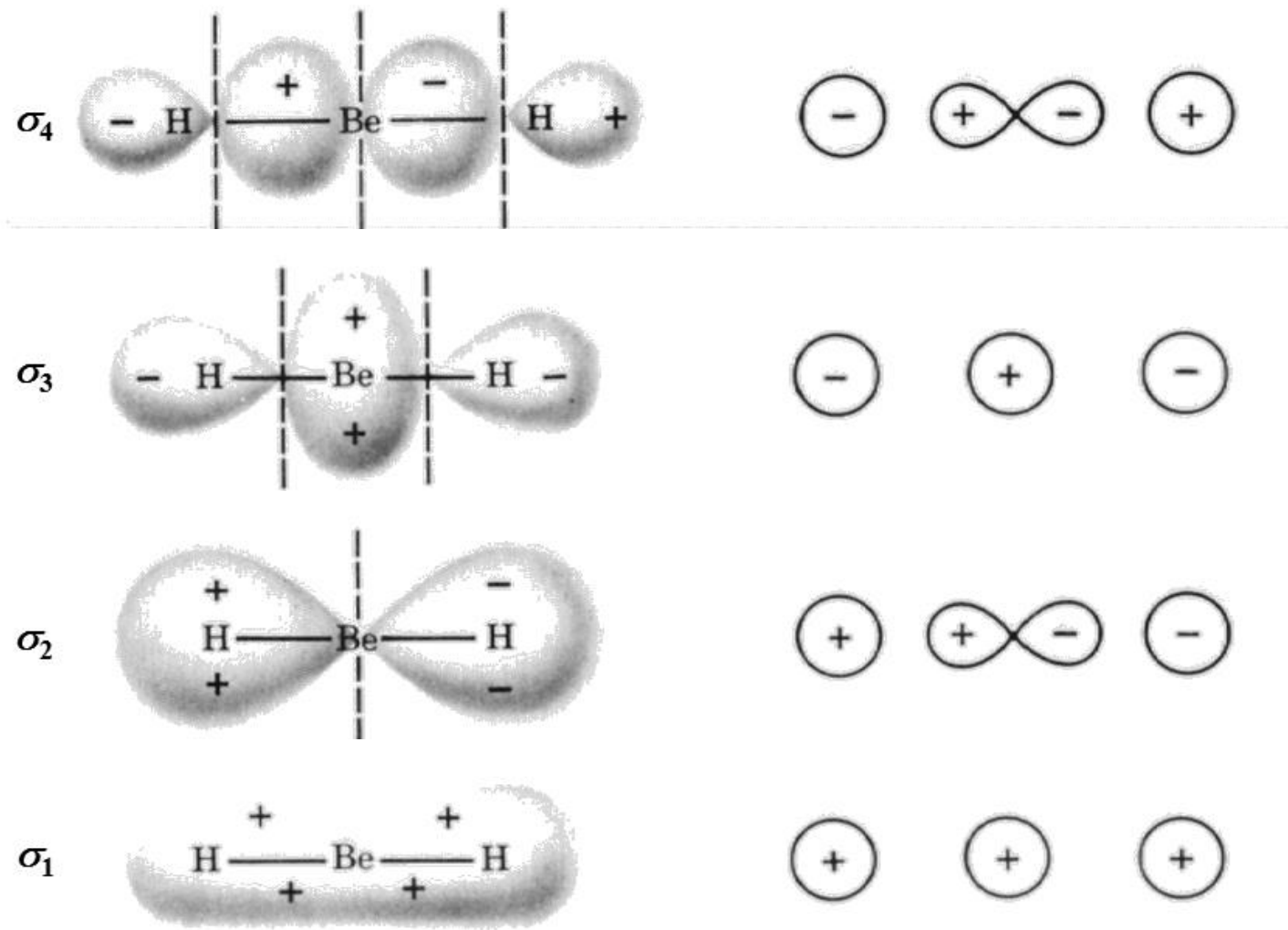


iontová vazba

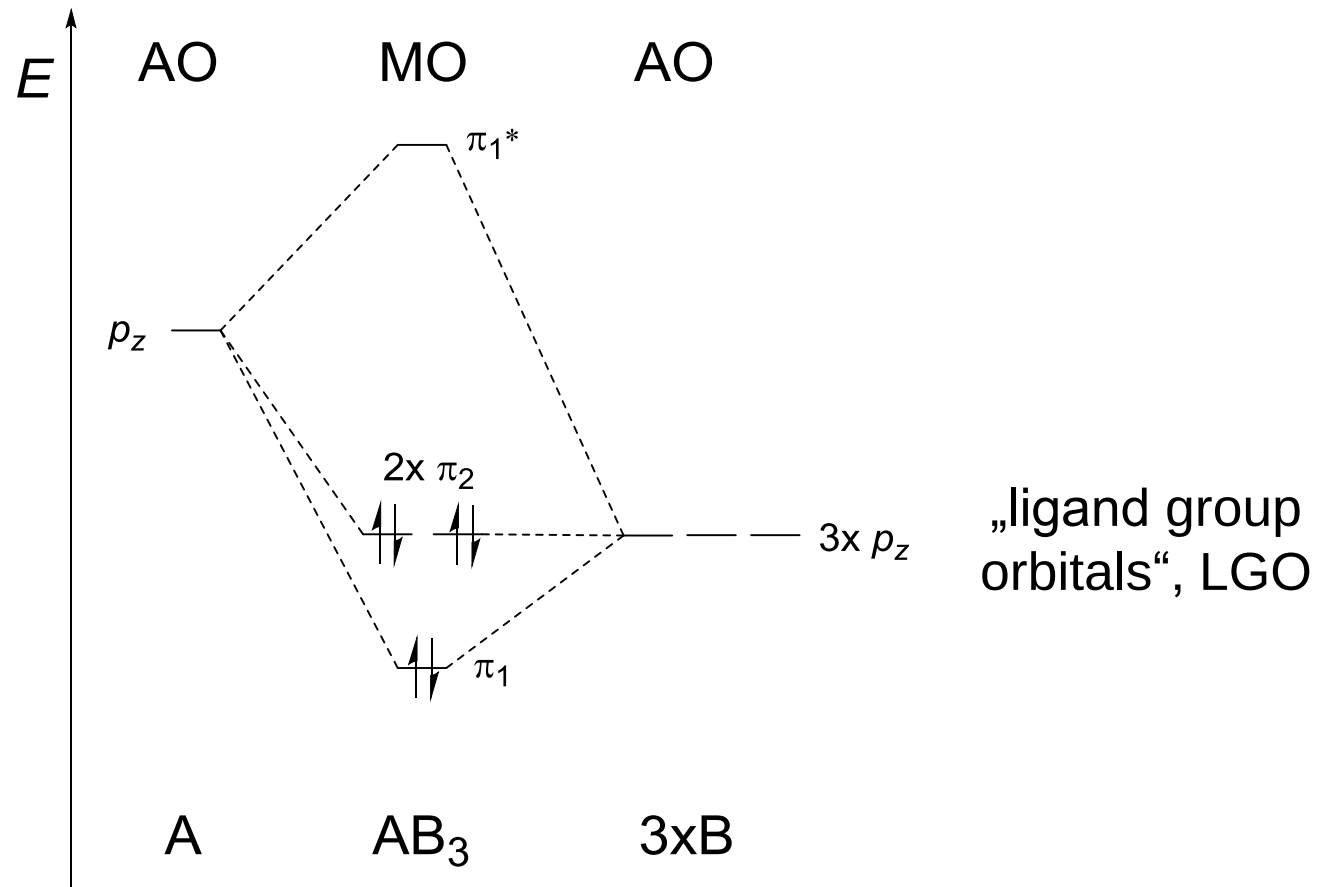
Víceatomové molekuly – BeH₂



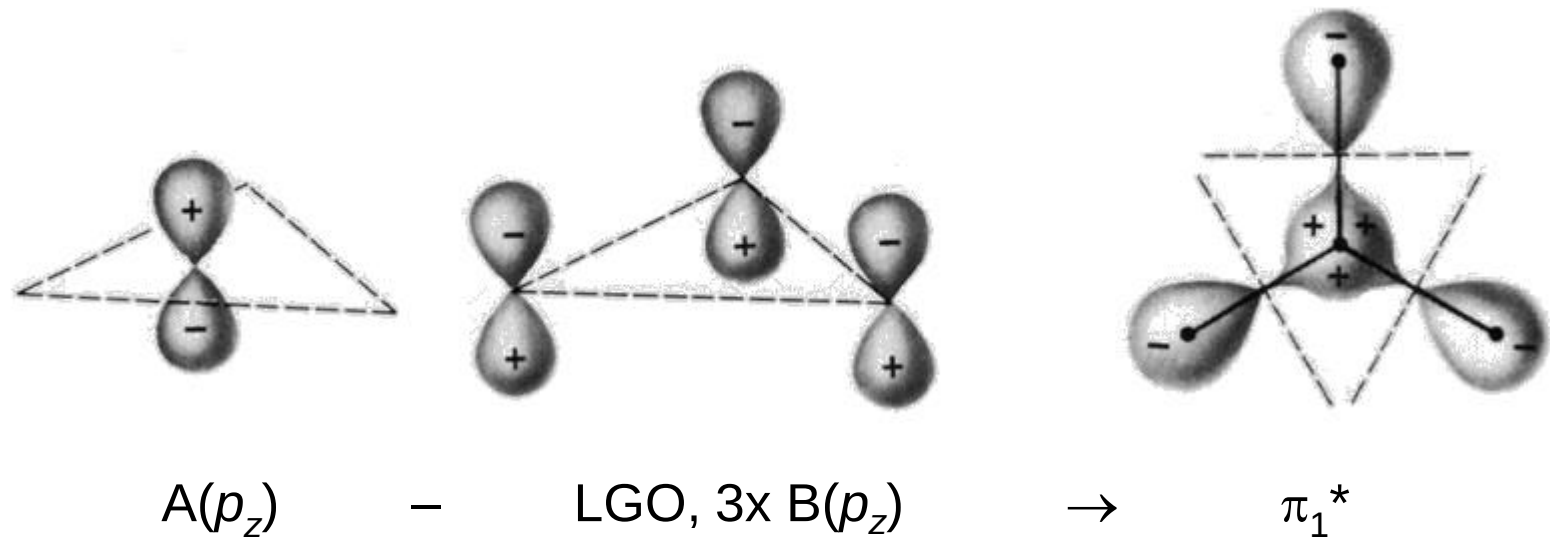
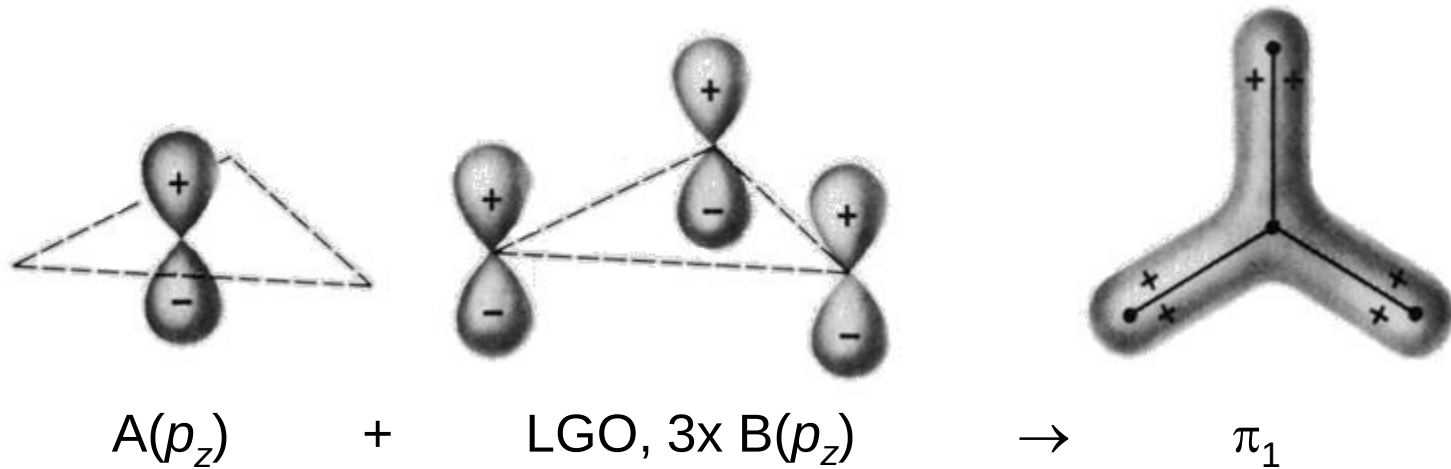
Víceatomové molekuly – BeH₂



Víceatomové molekuly – AB_3 (BX_3 , NO_3^- , CO_3^{2-})

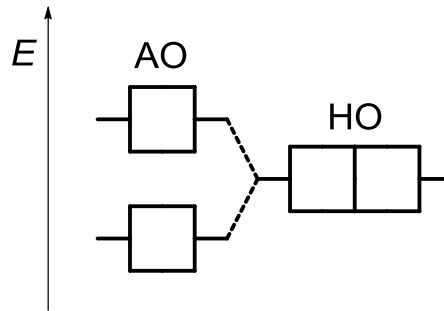


Víceatomové molekuly – AB_3 (BX_3 , NO_3^- , CO_3^{2-})



Hybridizace

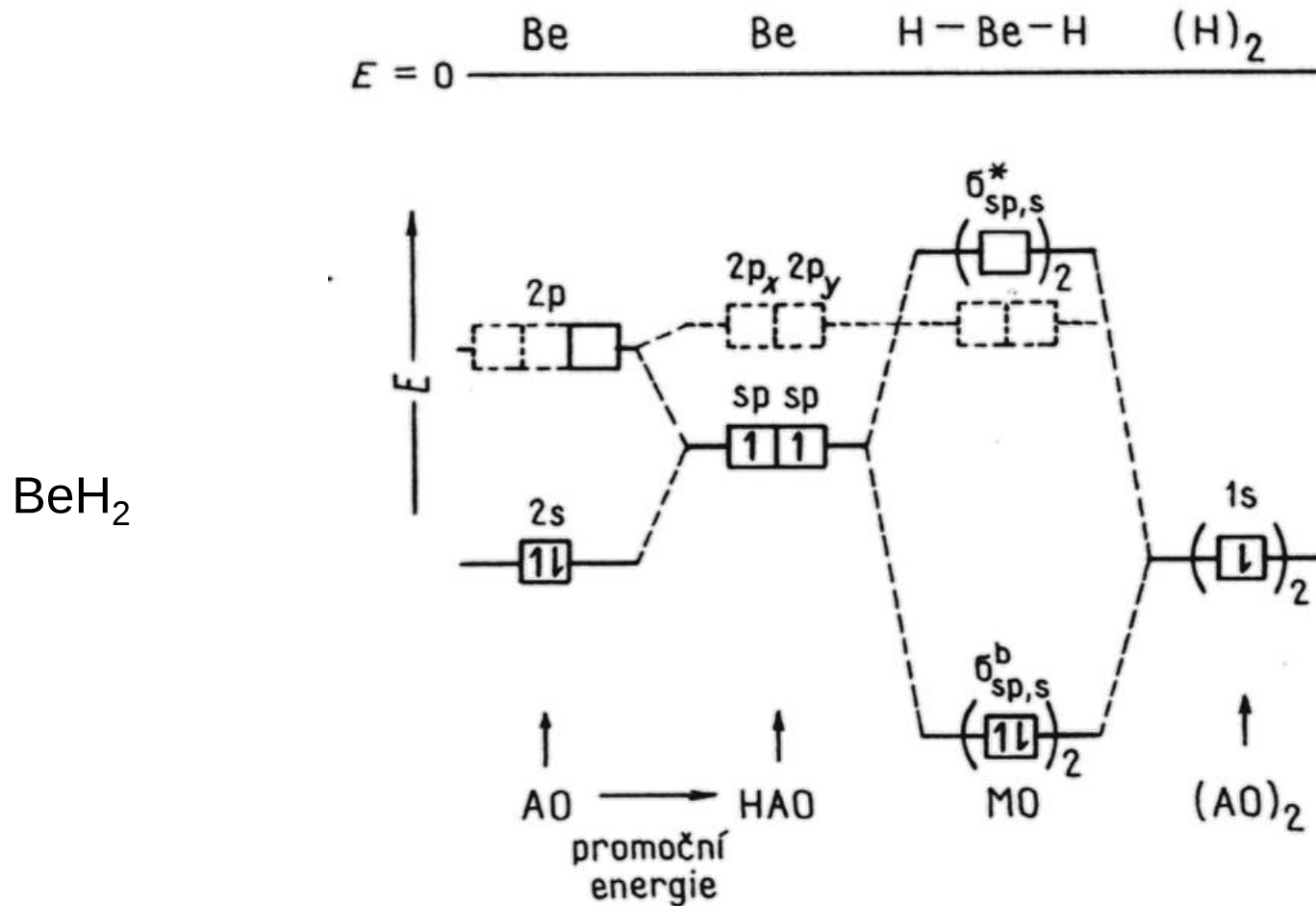
Energetické (a tedy i velikostní a tvarové) sjednocení atomových orbitalů. S atomovým orbitalem vazebného partnera pak za vzniku molekulového orbitalu interaguje „hybridní“ orbital.



V podstatě stejné jako metoda MO-LCAO. V případě hybridizace jsou lineárně kombinovány orbitály na tomtéž atomu.

Teoretický přístup, **hybridní orbitály neexistují!** Jsou jen matematickou konstrukcí.

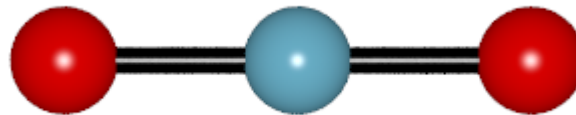
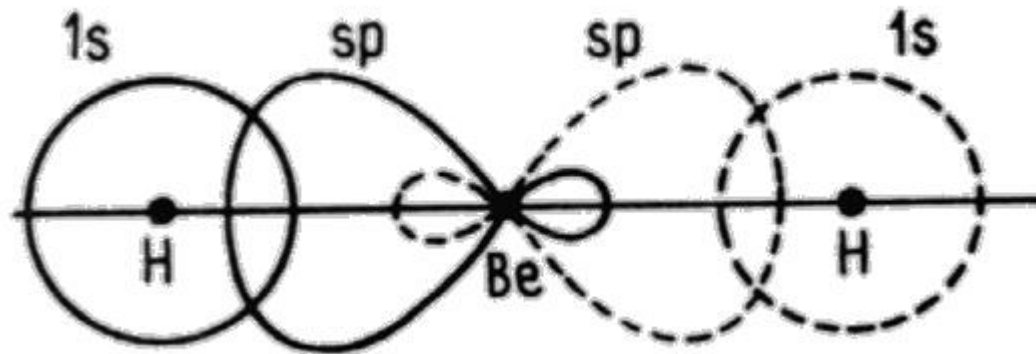
Hybridizace sp – lineární



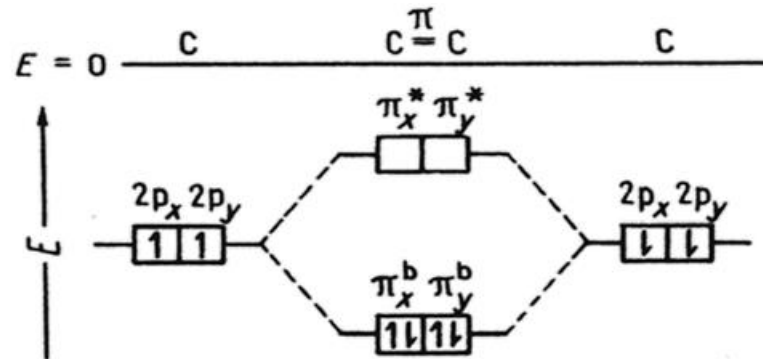
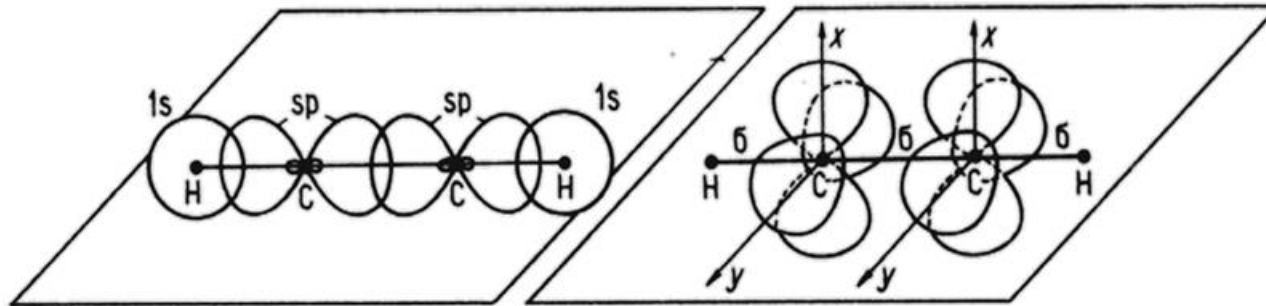
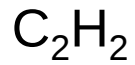
Hybridizace sp – lineární

$$\left. \begin{array}{l} \bullet s + p_z \\ \bullet s - p_z \end{array} \right\} sp, sp$$

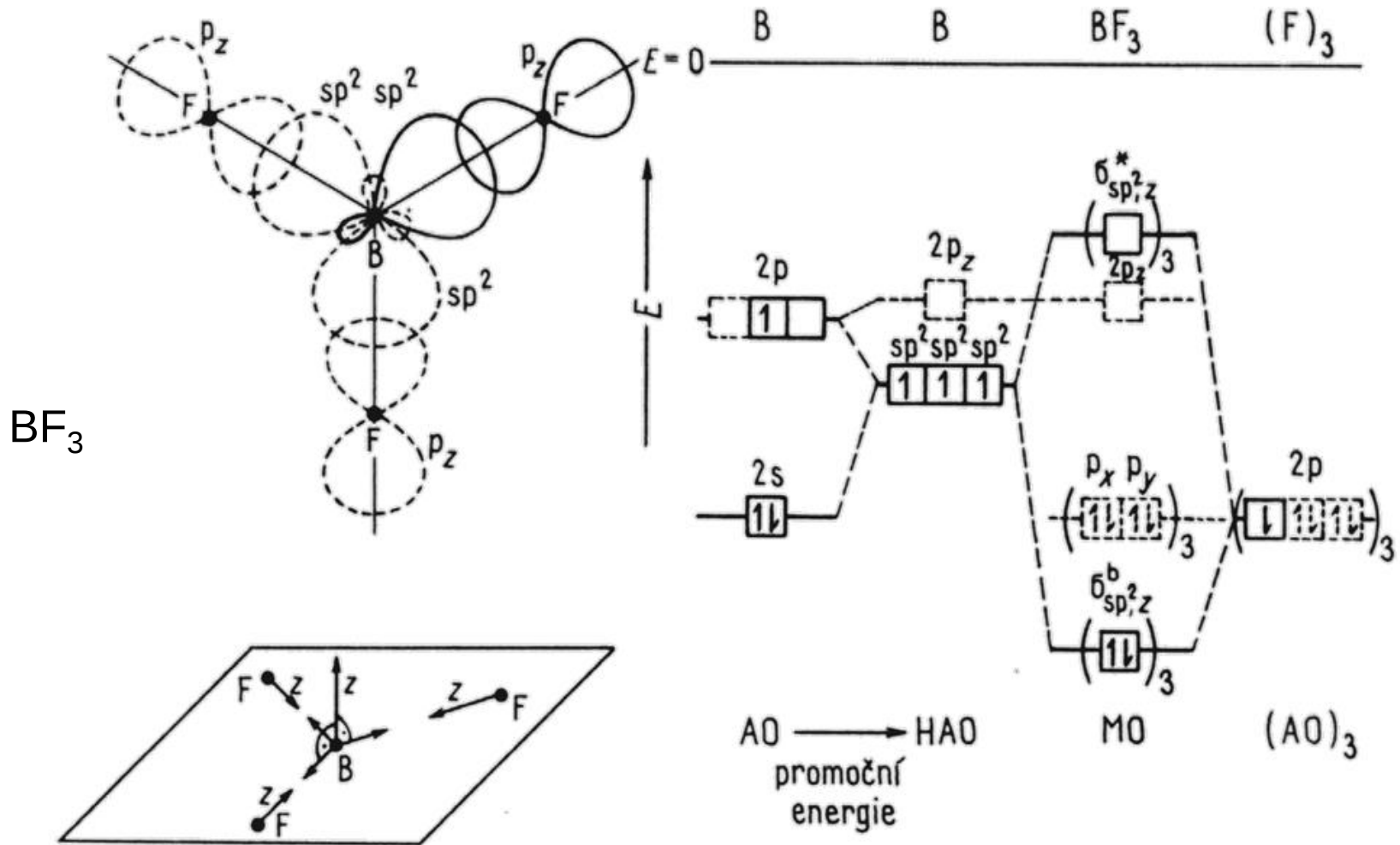
BeH_2



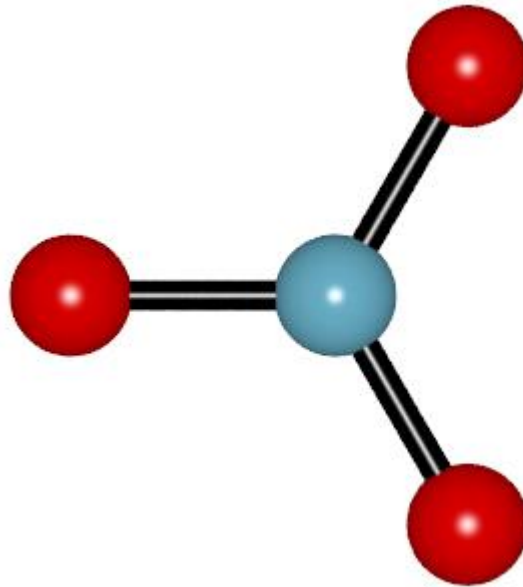
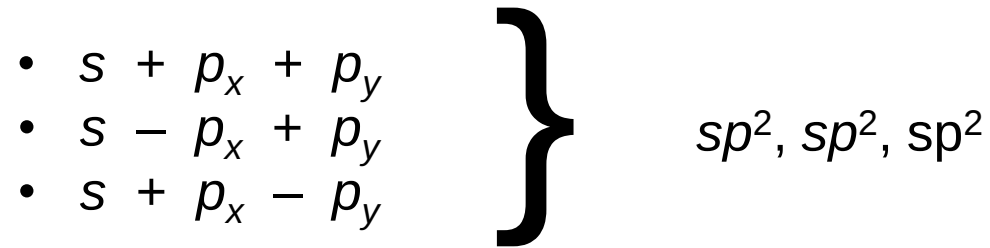
Hybridizace sp – lineární



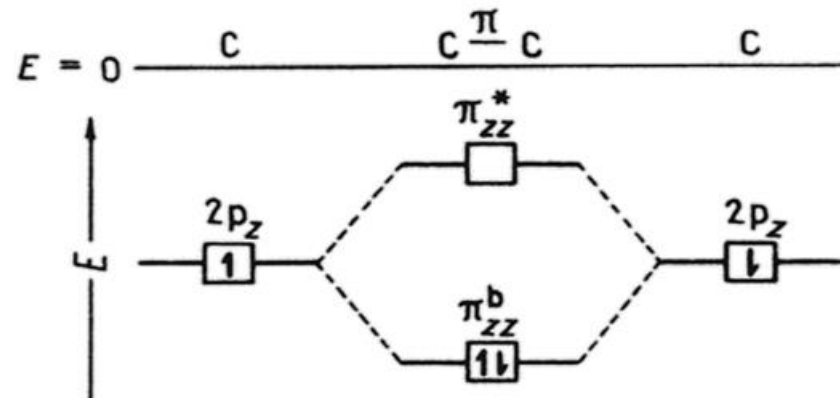
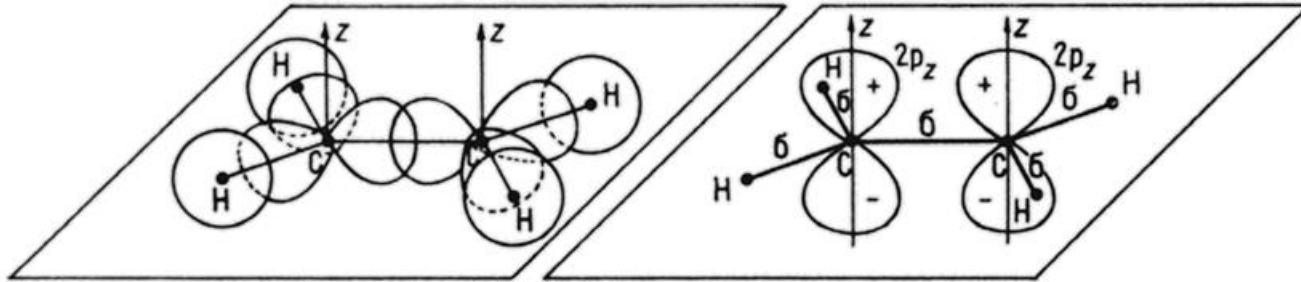
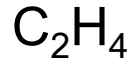
Hybridizace sp^2 – trojúhelník



Hybridizace sp^2 – trojúhelník

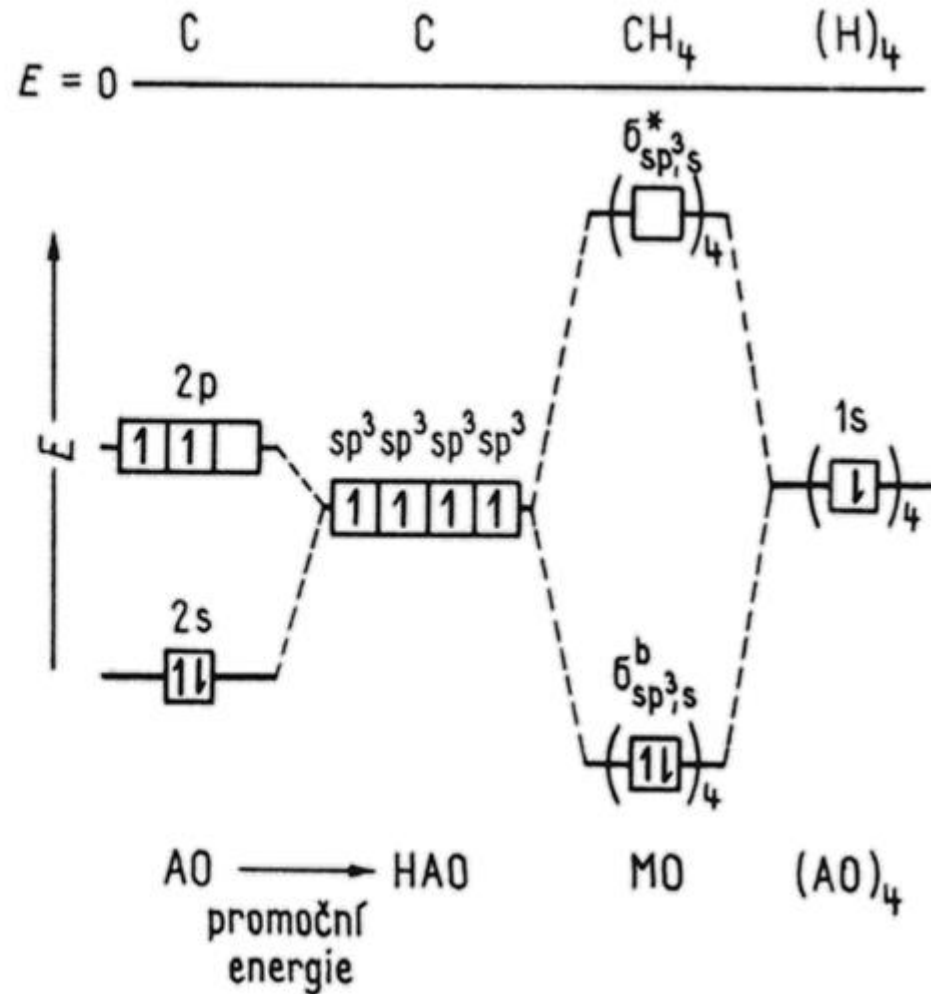
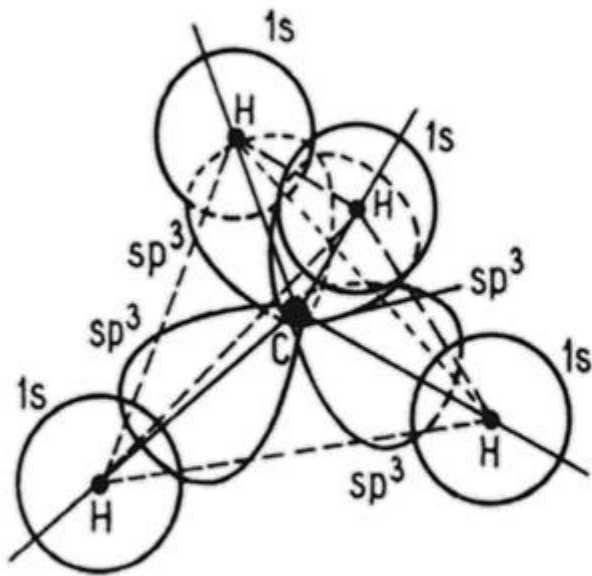


Hybridizace sp^2 – trojúhelník



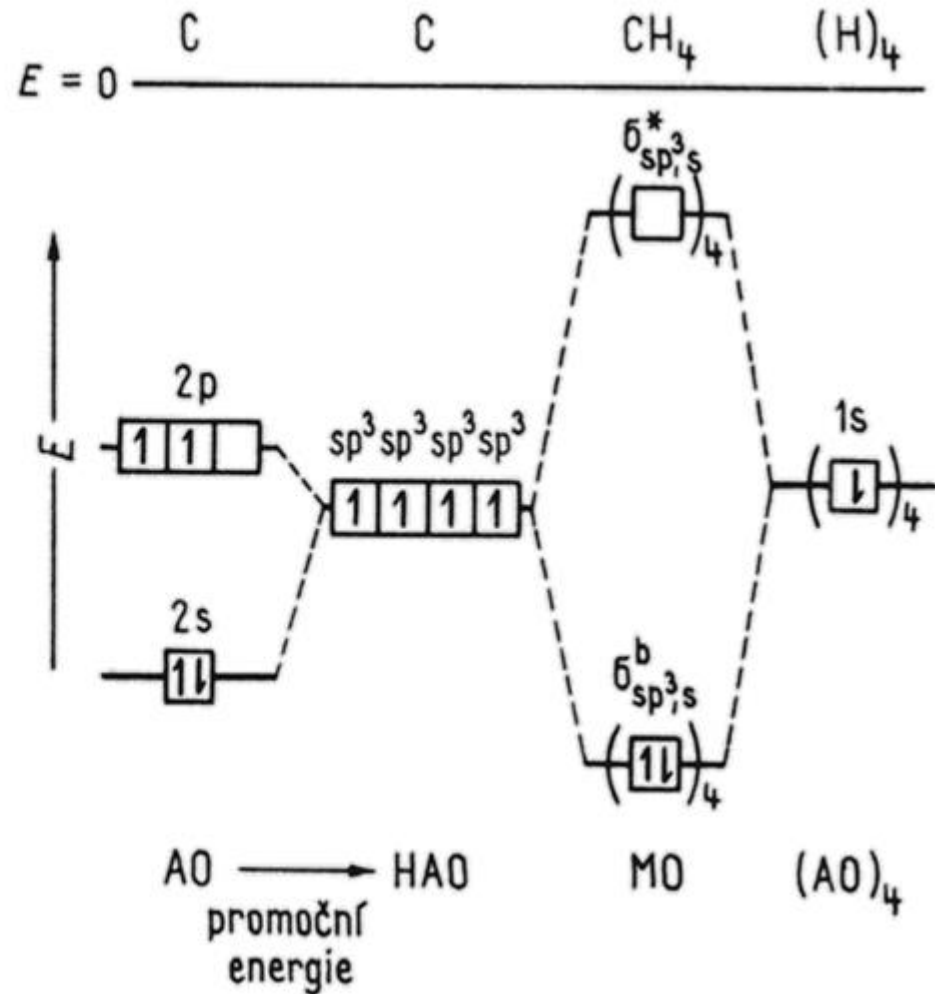
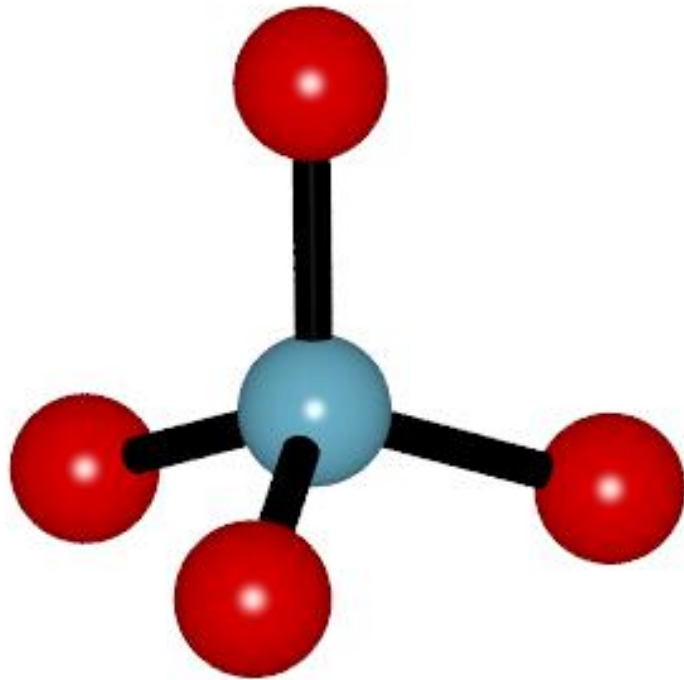
Hybridizace sp^3 – tetraedr

CH_4



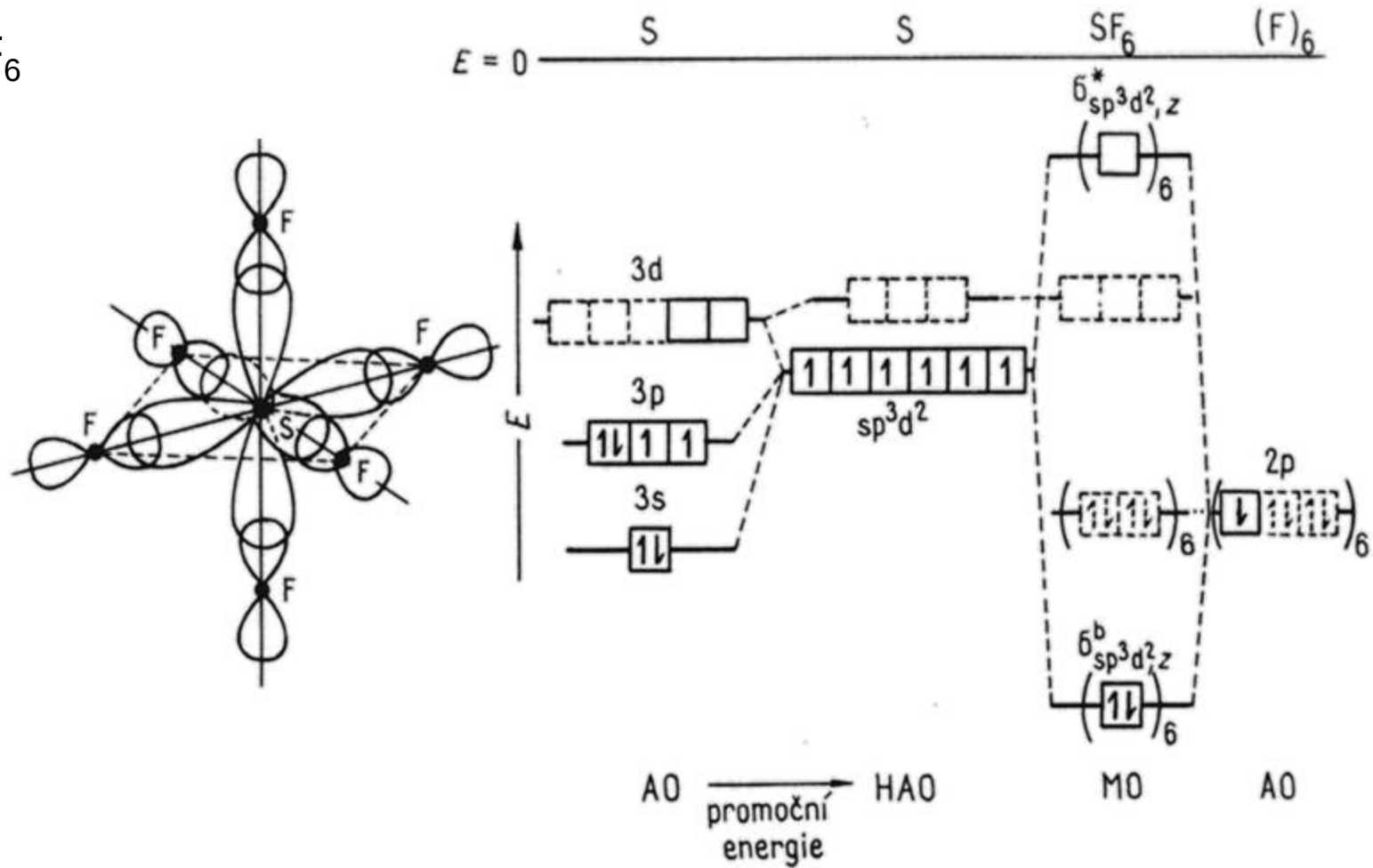
Hybridizace sp^3 – tetraedr

CH_4



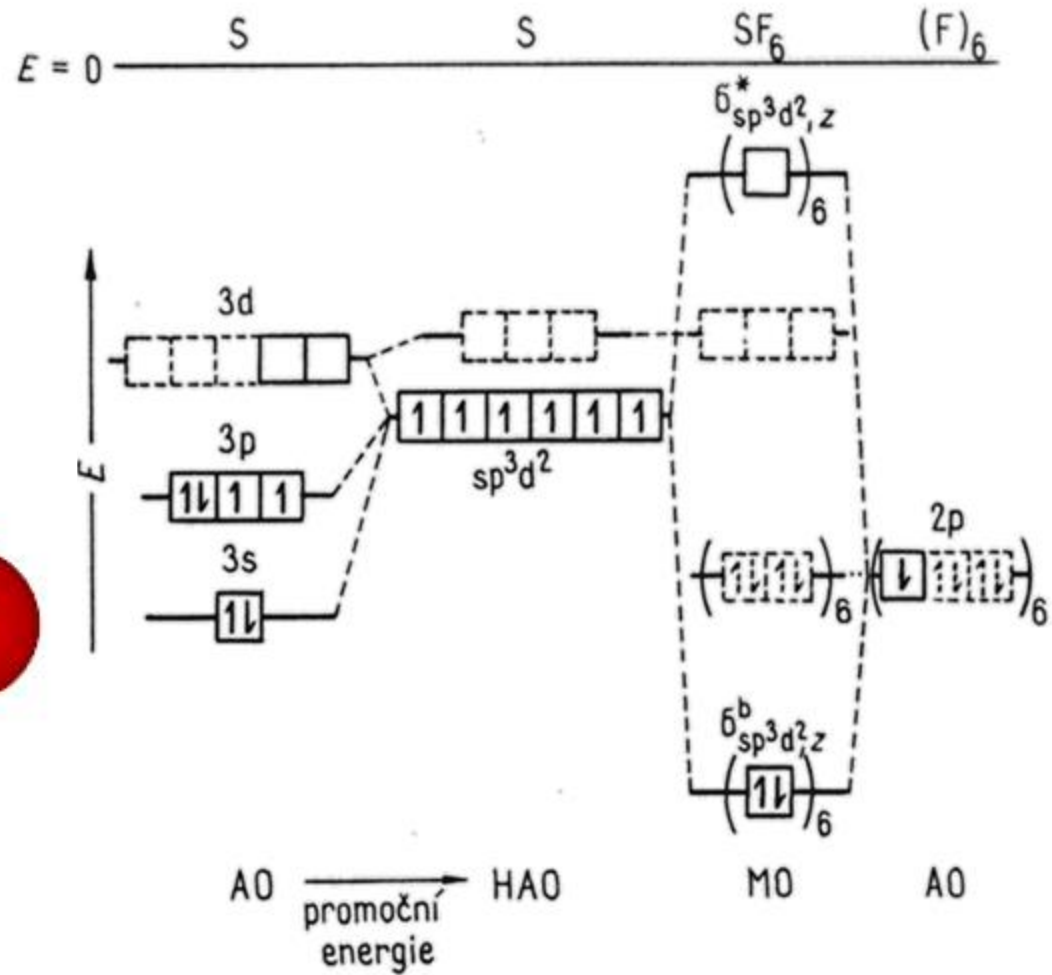
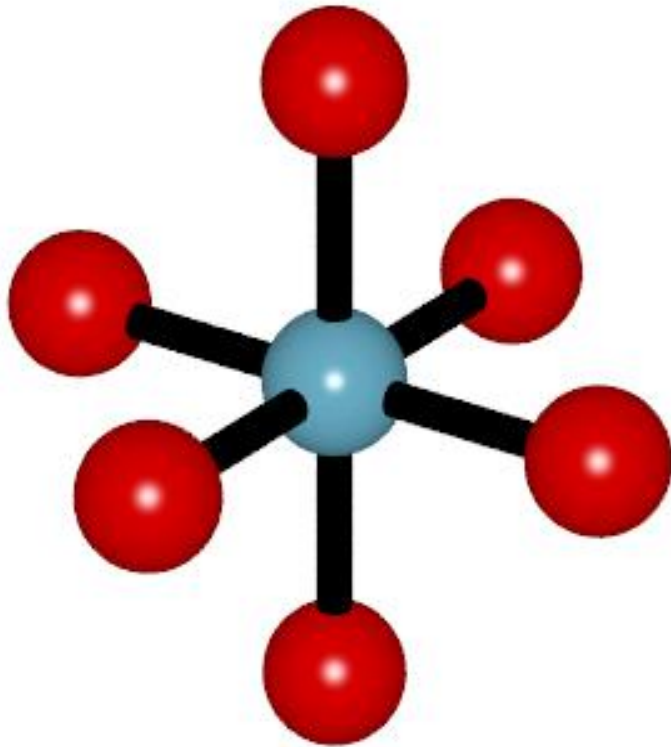
Hybridizace sp^3d^2 – oktaedr

SF_6

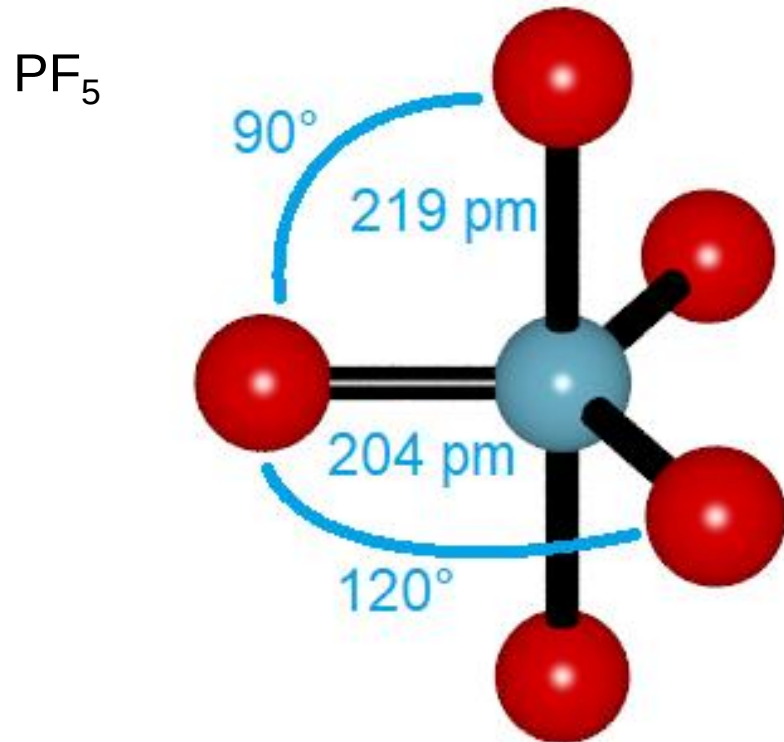


Hybridizace sp^3d^2 – oktaedr

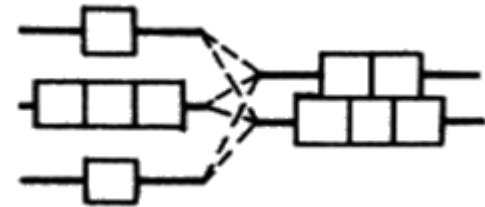
SF_6



Hybridizace sp^3d – trigonální bipyramida

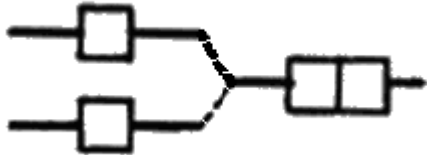
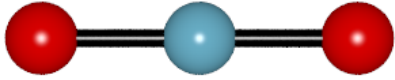
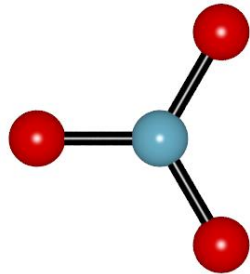
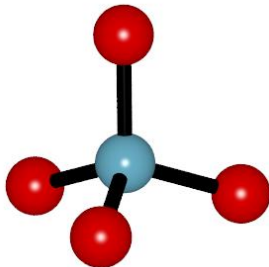


neekvivalentní pozice
(axiální a ekvatoriální polohy)

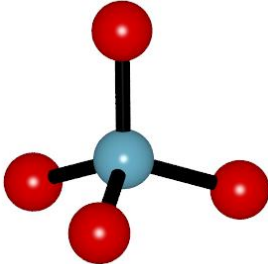
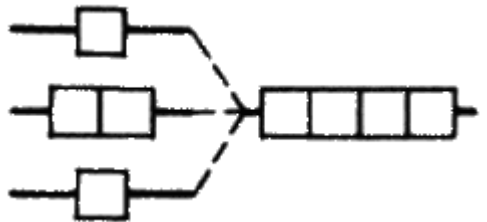
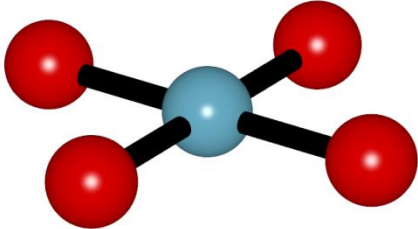
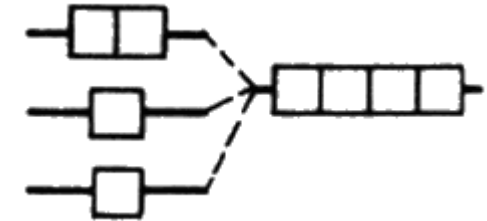


$$sp^3d = sp^2 + dp$$

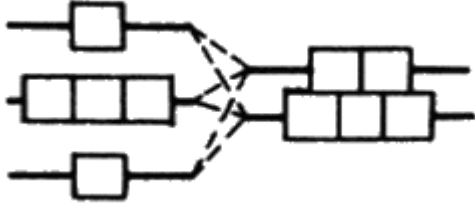
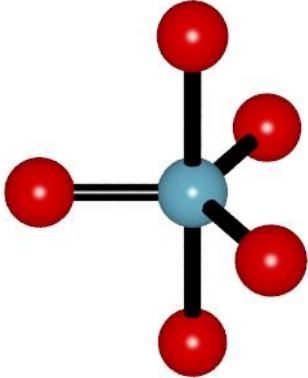
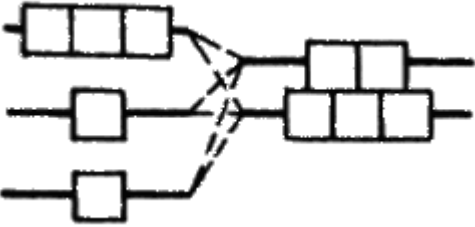
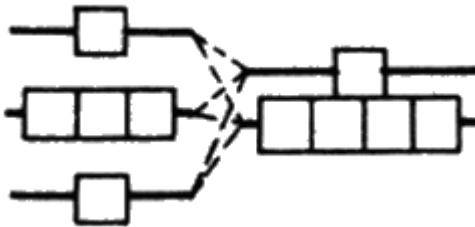
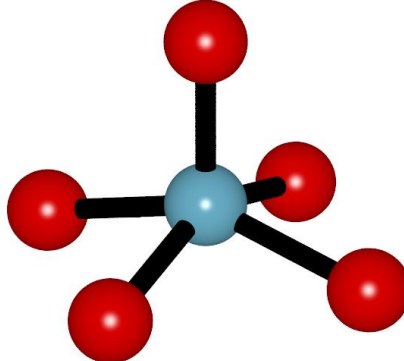
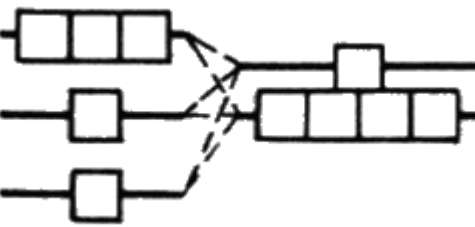
Přehled hybridizací

typ	použité AO	energetické schéma	tvar molekuly	příklady
sp (2)	$n p_z$ $n s$		 lineární	$\text{BeH}_2, \text{BeCl}_2$ $\text{HgCl}_2, \text{CdI}_2$ $\text{CO}_2, \text{alkiny}$
sp^2 (3)	$n (p_x, p_y)$ $n s$		 trojúhelník	$\text{BF}_3, \text{BCl}_3$ $\text{SO}_3, \text{NO}_3^-$ CO_3^{2-} alkeny
sp^3 (4)	$n (p_x, p_y, p_z)$ $n s$		 tetraedr (čtyřstěn)	$\text{CH}_4, \text{CCl}_4$ $\text{SiH}_4, \text{NH}_4^+$ $\text{PH}_4^+, \text{BF}_4^-$ alkany

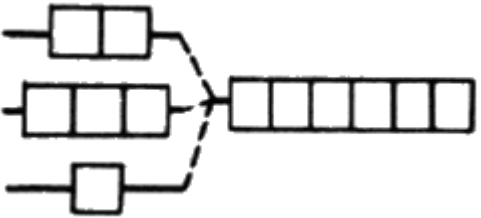
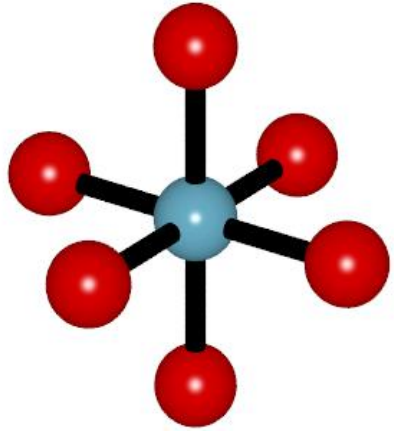
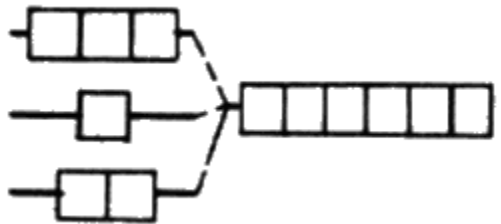
Přehled hybridizací

typ	použité AO	energetické schéma	tvar molekuly	příklady
sd^3 (4)	$n (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ $n s$			
d^3s (4)	$n s$ $(n-1) (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$		tetraedr (čtyřstěn)	
sp^2d (4)	$n d_{x^2-y^2}$ $n (p_x, p_y)$ $n s$			
dsp^2 (4)	$n (p_x, p_y)$ $n s$ $(n-1) d_{x^2-y^2}$		čtverec (planární)	$[PtCl_4]^{2-}$

Přehled hybridizací

typ	použité AO	energetické schéma	tvar molekuly	příklady
sp^3d (5)	$n d_{z^2}$ $n (p_x, p_y, p_z)$ $n s$			PCl ₅
dsp^3 (5)	$n (p_x, p_y, p_z)$ $n s$ $(n-1) d_{z^2}$		trigonální bipyramida	
sp^3d (5)	$n d_{x^2-y^2}$ $n (p_x, p_y, p_z)$ $n s$			
dsp^3 (5)	$n (p_x, p_y, p_z)$ $n s$ $(n-1) d_{x^2-y^2}$		tetragonální pyramida	

Přehled hybridizací

typ	použité AO	energetické schéma	tvar molekuly	příklady
sp^3d^2 (6)	$n d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ $n (p_x, p_y, p_z)$ $n s$		 oktaedr (osmistěn)	SF ₆
d^2sp^3 (6)	$n (p_x, p_y, p_z)$ $n s$ $(n-1) d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$			

Výhody a nedostatky teorie hybridizace

Výhody:

Zjednodušení výpočtu. Významné v počátcích výpočetní chemie.

Přímočará souvislost s odhadem geometrie. Dosud používaná terminologie v organické chemii (sp , sp^2 , sp^3).

Nevýhody:

Platí v podstatě jen pro prvky druhé periody. Pro těžší prvky je větší rozdíl mezi s a p orbitaly, což znesnadňuje zapojení s orbitalů do vazeb.

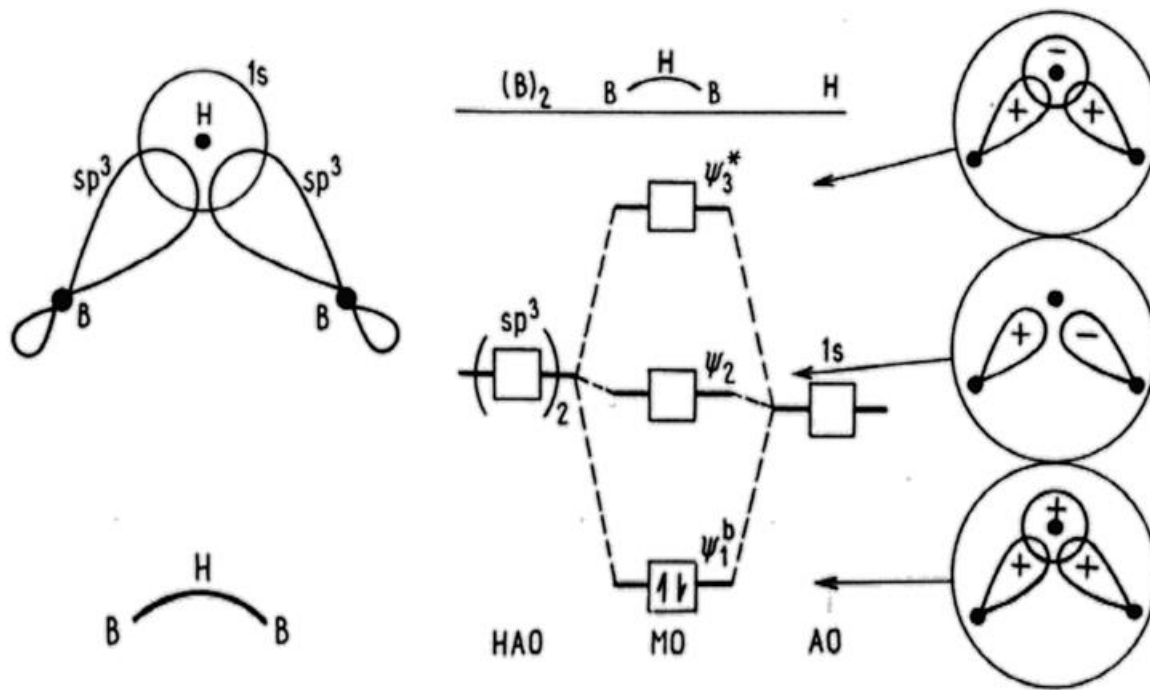
Tzv. „odhybridizování“, patrné např. na vazebném úhlu $H-Y-H$ v molekulách:

NH_3 107°	PH_3 94°	AsH_3 92°	SbH_3 91°	BiH_3 90°
H_2O 104°	H_2S 92°	H_2Se 91°	H_2Te 90°	

Hybridní orbitaly jsou stejné, nevysvětlí odchylky od idealizované geometrie, dané např. násobnými vazbami, volnými elektronovými páry a radikály, nebo stérickými nároky (velikostí atomů) vazebných partnerů.

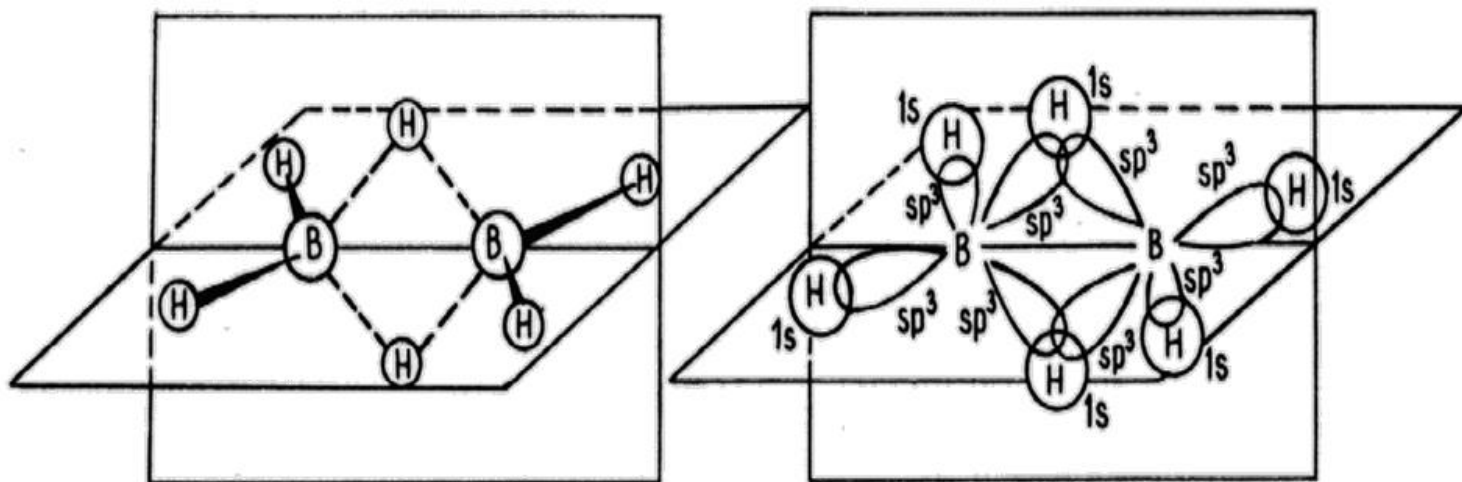


Třístředová dvouelektronová vazba v boranech



Třístředová dvouelektronová vazba v boranech

diboran
 B_2H_6



Vazebné interakce – druhy vazeb

Vazba podle polarity

Popis metodou MO LCAO

- kovalentní
- polární
- iontová

Vazba v kovech

Vodíková vazba

Van der Waalsovy síly

- repulze elektronových obalů přibližujících se molekul
- coulombické interakce mezi molekulami s permanentními dipóly
- indukce dipólu v nepolární molekule molekulou s permanentním dipólem (polarizace molekul)
- disperzní (Londonovy) síly



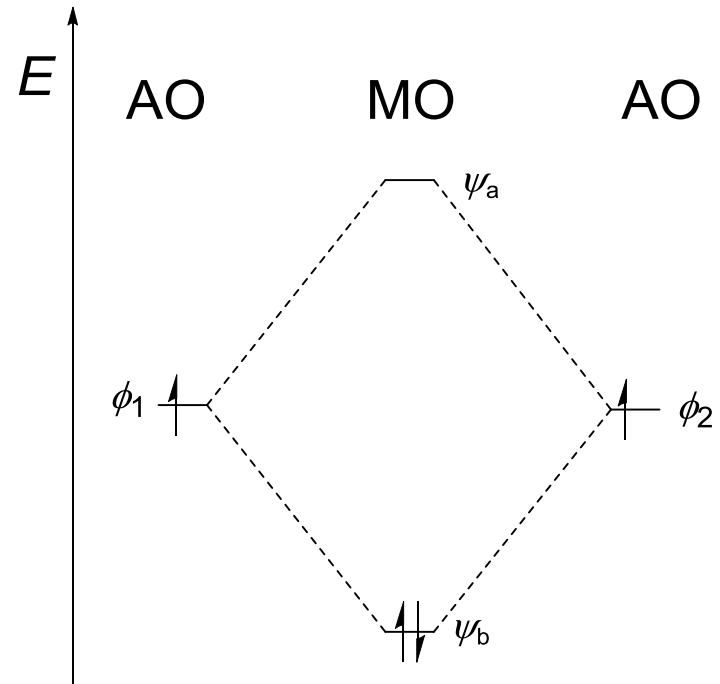
Kovalentní vazba

Příklad: H_2 , CH_4

- žádný/malý rozdíl elektronegativit
- směrová vazba

Vlastnosti kovalentních sloučenin:

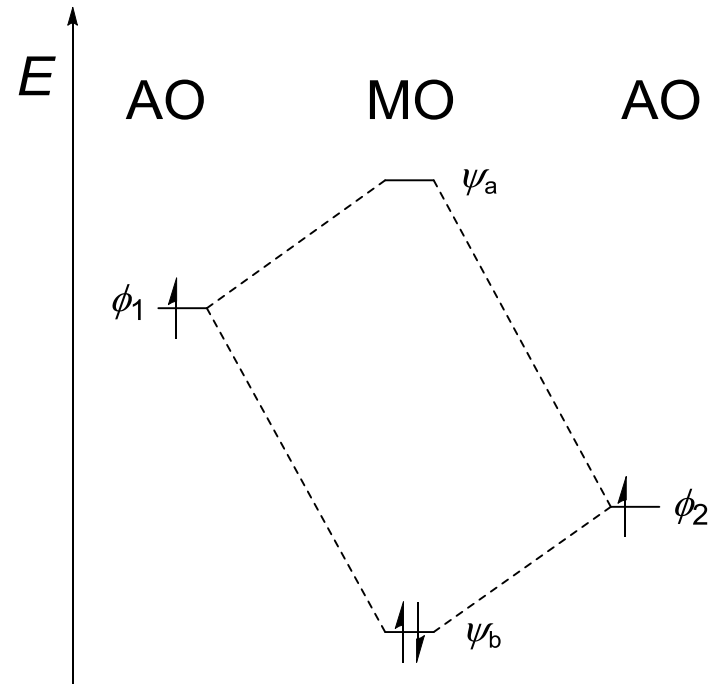
- rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech
- molekuly nedisociují
- roztoky nevodivé
- molekulární povahy i v pevném stavu – slabé mezimolekulové interakce
- možnost vzniku kovalentních polymerů – řetězcové (1D), vrstevnaté (2D) i prostorové (3D) polymerní struktury



Polární vazba

Příklad: HCl

- větší rozdíl elektronegativit
– vznik dipólu
- směrová vazba



Vlastnosti polárních sloučenin:

- rozpustnost v polárních rozpouštědlech
- mohou, ale nemusí disociovat
- v pevném stavu silné coulombické mezimolekulární interakce

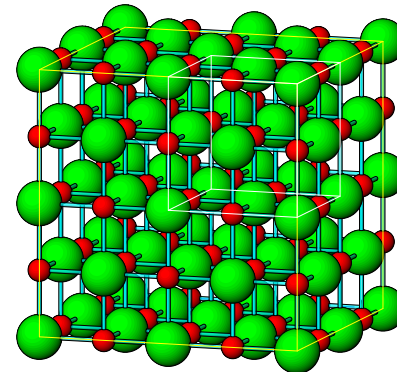
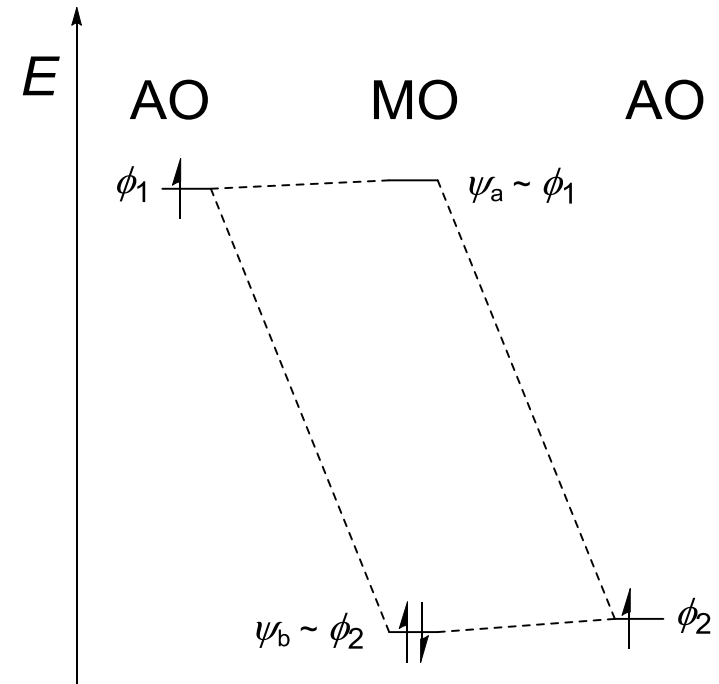
Iontová vazba

Příklad: LiF

- velký rozdíl elektronegativit
- nesměrová vazba
- elektrostatické síly mezi ionty
- pevné krystalické látky
(typy uspořádání viz později)

Vlastnosti iontových sloučenin:

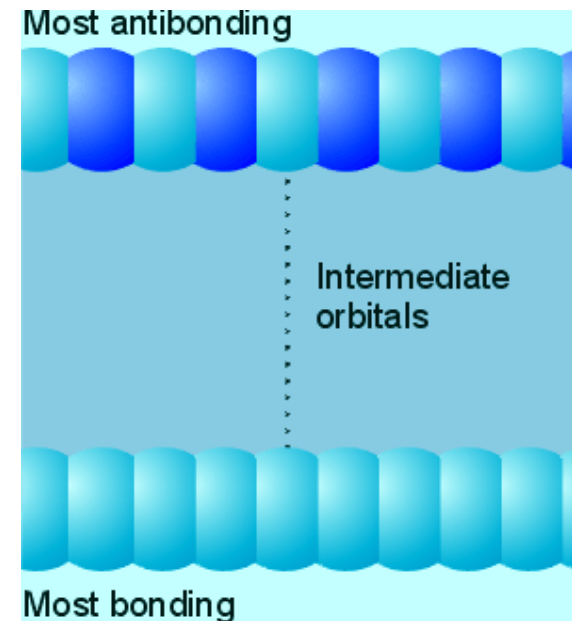
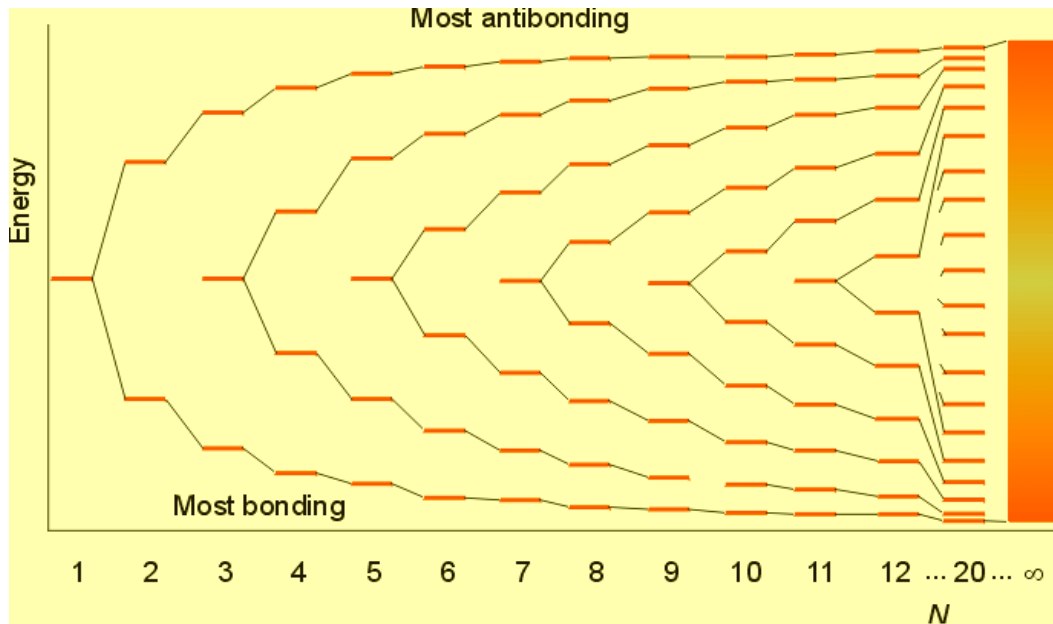
- rozpustnost v polárních rozpouštědlech
- při rozpuštění nastává disociace
- vodivé roztoky
- vysoké body tání
- vodivost elektrického proudu v tavenině



Kovová vazba

Analogické kovalentním vazbám v 3D polymerech

- molekulové orbitály delokalizované přes celou strukturu
- díky malému počtu valenčních elektronů jsou prázdné nízkoenergetické molekulové orbitály, do kterých mohou elektrony volně prostupovat
- elektronový plyn vyplňuje mezery mezi kationty
- usměrnění pohybu vnějším elektrickým polem – elektrická vodivost
- dobrá tepelná vodivost, nízká elektronegativita, neprůhlednost...



Vodíková vazba

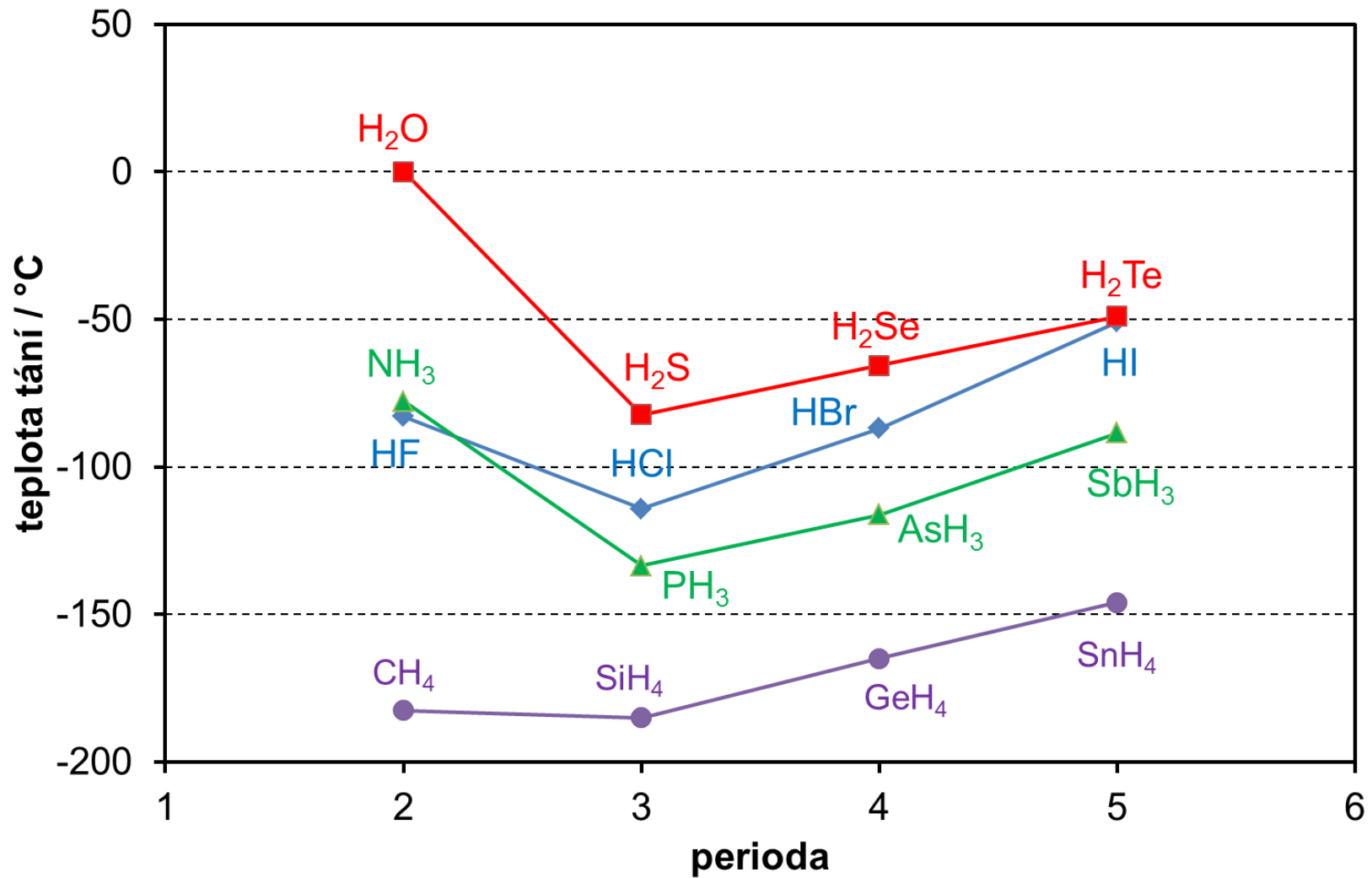
Interakce mezi silně elektronegativními atomy prostřednictvím atomu vodíku (protonu)

Donor–H⋯Akceptor

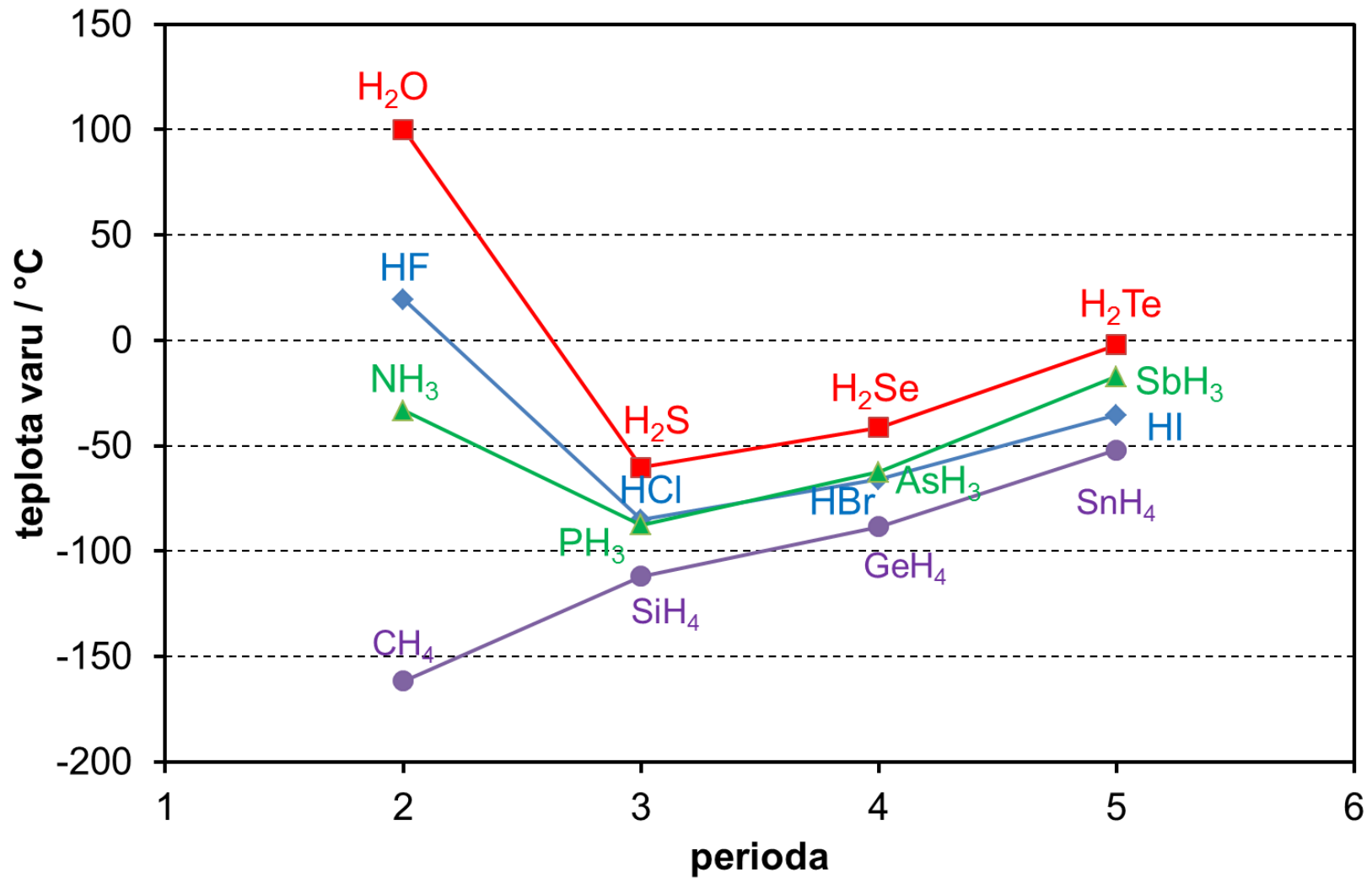
Vodíková vazba	Energie kJ/mol	Kovalentní vazba	Energie kJ/mol
HS–H⋯SH ₂	7	S–H	363
H ₂ N–H⋯NH ₃	17	N–H	386
HO–H⋯OH ₂	22	O–H	464
F–H⋯F–H	29	F–H	565
HO–H⋯Cl [–]	55	Cl–H	428
F⋯H⋯F [–]	165		



Vodíková vazba

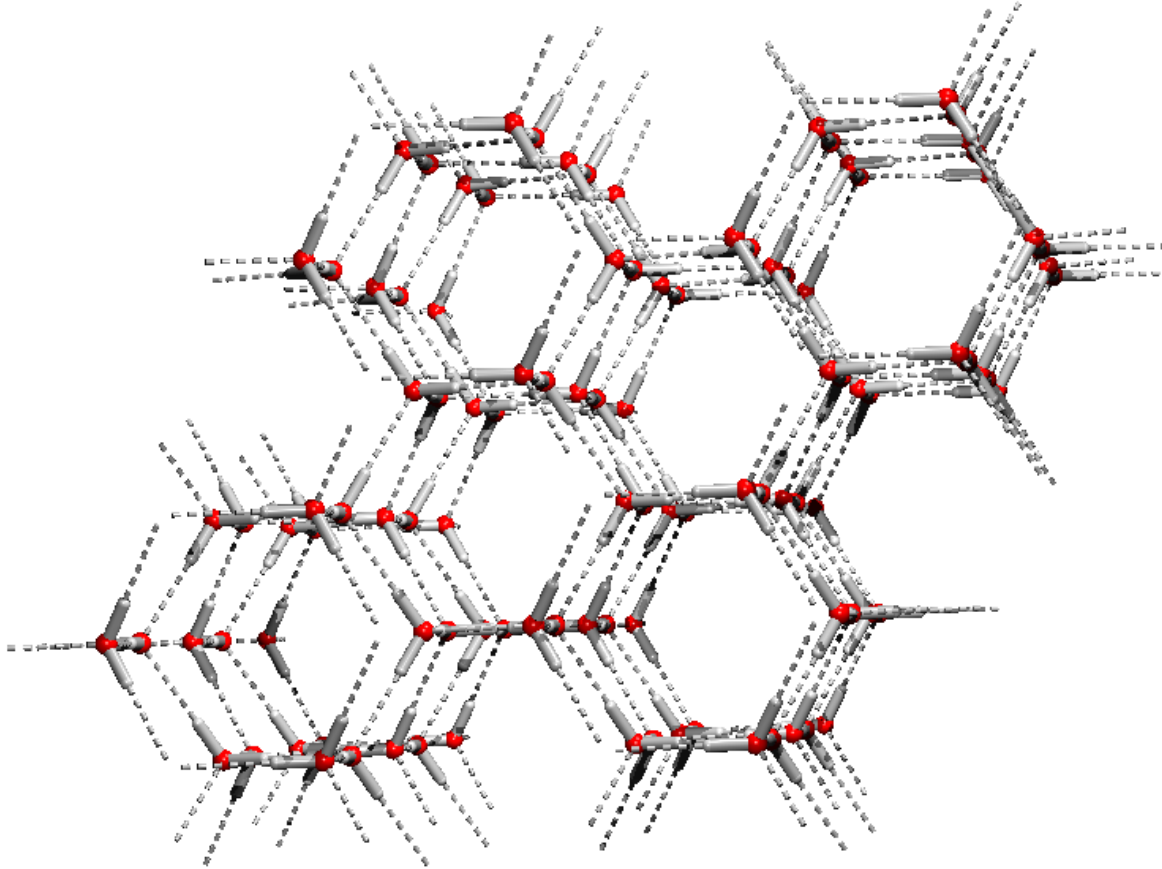


Vodíková vazba



Vodíková vazba

Anomální chování vody – zhroucení struktury ledu (4 interakce z každé molekuly vody) při roztátí (průměrně cca 3,5 interakce na molekulu)



Van der Waalsovy síly

- repulze elektronových obalů
- coulombické interakce mezi permanentními dipóly
- indukce dipólu v nepolární molekule (polarizace molekul díky sousední molekule s permanentním dipólem)
- disperzní (Londonovy) síly

Interakce mezi trvalými dipóly – přednostní vzájemná orientace molekul



Dipólový moment

Trvalý dipólový moment

- kvantitativní vyjádření polaridy molekuly/vazby
- měřitelná veličina (byť komplikovaně)



$$p = q \cdot e \cdot r \text{ (} e \text{ je elementární náboj, } e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C)}$$

$$\text{Jednotky: } 1 \text{ Debye} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

Příklad: LiH

$$\text{změřeno } p = 5,88 \text{ Debye} = 1,96 \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}, r = 1,595 \text{ Å} = 1,595 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

tedy míra iontovosti vazby je:

$$q = p / e \cdot r = 0,768$$

Dipólový moment

Dipólové momenty některých molekul/iontových párů

molekula	p [Debye]	molekula	p [Debye]
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



Dispersní síly = Londonovy interakce

Časově proměnný dipólový moment, který je schopen indukovat dipól na blízké molekule (záleží na polarizovatelnosti).

Ke vzniku dipólmomentu dojde tím, že se díky pohybu elektronů nekryje těžiště záporného náboje s jádrem.

Lze vysvětlit i zkapalňování inertních plynů (18. skupina).

