

Typy vazeb v molekulách a kondenzovaných systémech

Je dobré znát tyto pojmy:

Elektronová afinita

Značí se A, jednotkou je $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ nebo $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Je to energie uvolněná při vzniku aniontu (záporně nabitá částice). Je to záporná hodnota. Vznikající aniont má vyšší energii než původní atom a volný elektron.



elektronové afinity klesají v každé skupině periodické tabulky s rostoucím atomovým číslem a rostou v každé periodě s růstem atomového čísla. Velkou elektronovou afinitou (např. F, Cl, Br, I) snadno tvoří anionty.

Ionizační energie

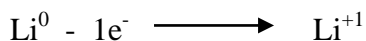
Značí se I, jednotka je stejná jako A, J nebo $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Je to dodaná energie nutná k odtržení valenčního elektronu při vzniku kationtu (kladně nabitá částice), protože to je práce vynaložená k odtržení valenčního elektronu od jádra (jak pevně je valenční elektron vázán v atomu). Opět je to hodnota tabelizovaná (MFCH tabulky), je vždy kladná, je to hodnota závislá na protonovém čísle (I klesá s rostoucím protonovým číslem).

Odtržení prvního valenčního elektronu od atomu ... 1. ionizační energie ... I_1

Odtržení druhého valenčního elektronu od atomu ... 2. ionizační energie ... I_2

atd



Elektronegativita

Je to bezrozměrná relativní veličina, značí se χ . Je to hodnota uváděná v periodické soustavě prvků u každého prvku tabulky.

Vyjadřuje *schopnost vázaného atomu přitahovat valenční elektrony chemické vazby* (chemická vazba je společné sdílení 2 elektronů, kdy každý vázaný atom poskytuje po jednom valenčním elektronu).

Základ stupnice elektronegativity byla zvolena elektronegativita vodíku: $X_{\text{H}} = 2,1$

Prvky v tabulce jsou rozděleny na prvky elektropozitivní a prvky elektronegativní.

Způsobů výpočtu elektronegativit je několik, jeden z nich

navržený Mullikenem (1934) počítá elektronegativitu X daného prvku z jeho ionizační energie I a elektronové afinity A pomocí vztahu: $X = \text{konstanta} \cdot (I + A)$.

Řád vazby

Důležitou charakteristikou vazby je její řád, který odpovídá polovině rozdílu počtu elektronů ve vazebných a protivazebných MO (může být i neceločíselný – u konjugované vazby 1,5).

Typy vazeb v molekulách - chemická vazba

Chemická vazba vzniká mezi atomy stejnými i jinými prvky. Molekuly jsou chemickou vazbou vázané soustavy atomů. Atomy se spojují do molekul, aby se snížila jejich celková energie. Základní úlohu ve vazbách hrají vazbové - valenční elektrony atomů z nejvyšší vrstvy (slupky). Elektronová teorie chemické vazby: nám říká, že se každý atom se snaží dosáhnout elektronové vzácného plynu (není to stoprocentní, hlavně první dvě řady prvků v periodické soustavě – oktetové pravidlo)

Rozdělujeme několik základních způsobů, jak se můžou atomy vázat:

Kovalentní vazba

Např. molekula H_2 . Za vazbu tu jsou zodpovědné KM efekty - elektrony jsou sdílené mezi atomy a mají menší energii, jak se pohybují ve větším prostoru než v pouze v případě jednoho atomu.

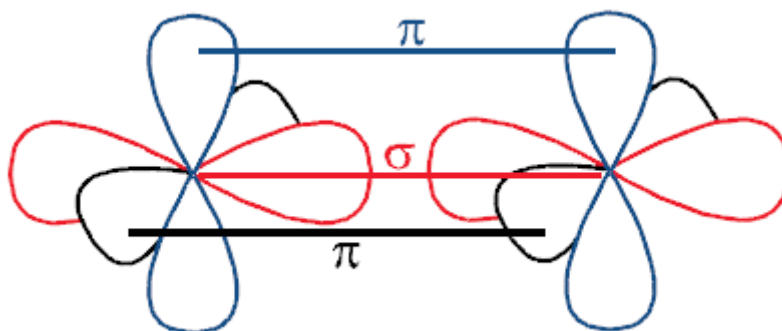
Dle elektronegativity tuto vazbu můžeme dělit na:

- a) nepolární (rozdíl elektronegativity je menší je 0,4)
- b) polární (rozdíl je 0,4 - 1,7)
- c) iontová = extrémně polární (1,7 a více) - diskutováno dále.

Speciální vazba podle vzniku je **koordinálně kovalentní vazba** – koordinálně kovalentní vazba je kovalentní vazba, která vznikla mezi částicí se zcela zaplněnými orbitaly, přičemž alespoň jeden orbital má volný elektronový pár schopný tvořit vazbu (takovou částici nazýváme dárce či donor elektronu), a druhou, která má některý ze svých valenčních orbitalů prázdný (takovou částici nazýváme příjemce či akceptor elektronů). Schopnost tvořit větší počet koordinálně kovalentních vazeb a vytvářet tak komplexní sloučeniny (molekuly či ionty) mají zejména atomy a ionty přechodných prvků, které mají neúplně obsazené d orbitály.

Dělení výskytu hustoty elektronového páru (neboli prostorového uspořádání):

- a) vazba σ (sigma) – největší elektronová hustota je na spojnici jader obou vázaných atomů, je z uvedených typů vazeb nejpevnější. (překrytím s-s, s-p, p-p orbitalů)
- b) vazba π (pí) - největší elektronová hustota je mimo spojnici jader obou vázaných atomů, setkáváme se s ní u tzv. násobných kovalentních vazeb. (překrytí p-p orbitály)
- c) vazba δ (delta) - vzniká překrytím dvou orbitalů d , největší elektronová hustota leží opět je mimo spojnici jader obou vázaných atomů, tato vazba je slabší než vazba typu π a vyskytuje se např. v kovových krystalech



Dělení podle počtu sdílením elektronů (odpovídá řádu vazby:1,2,3..):

- a, jednoho elektronového páru - Cl₂, H₂
- b, dvou elektronových párů (dvojná vazba v O₂)
- c, tří elektronových párů (trojná vazba v N₂)
- d, čtyř elektronových párů. Protože obsahuje vazbu δ , mohou tento typ vazby vytvářet pouze přechodné kovy. Je poměrně vzácná, popsána byla např. ve sloučeninách molybdenu a ruthenia. (existují i více 5 nebo 6 ale raději bych se o tom nezmiňoval)

Společné sdílení elektronových párů může být i mezi různými atomy (HCl), nebo jeden atom sdílí elektronové páry s více atomy (H₂O, NH₃).

Pevnost vazby - roste s narůstajícím vazebným řádem (násobností).

vazba: C-C délka vazby: 154 nm disociační energie: 347 kJ/mol

vazba: C=C délka vazby: 134 nm disociační energie: 598 kJ/mol

vazba: C≡C délka vazby: 120 nm disociační energie: 820 kJ/mol

Možná za zmínku stojí i konjugovaná vazba a podmínky aromatického charakteru:

1) (4n+2) dokonale konjugovaných elektronů p - Hückelovo pravidlo - kde n je celé číslo, takže se jedná o 2,6,10,14 atd. p elektronů (pozn. Hückelovo pravidlo bylo odvozeno pro sloučeniny monocyklické, u polycyklických uhlovodíků může vést v některých případech k chybným závěrům).

2) Planarita systému [vyplývá z podmínky konjugace u deformovaných molekul nejsou p elektrony v rovině (kříží se) a konjugovat nemohou].

Hybridizace atomů

Hybridizace orbitalů je proces energetického sjednocení původně nerovnocenných atomových orbitalů. Hybridizují se ty orbitály atomu, které poskytují své elektrony k vytvoření kovalentní σ -vazeb. Dojde k energetickému sjednocení orbitalů, přičemž se zachovává energetické těžiště, tzn. celková energetická hladina orbitalů po hybridizaci je rovna té před hybridizací. Přednostně vstupují do hybridizace ty orbitály, které jsou na nižší energetické hladině.

a, Hybridizace se účastní orbital 2s a tři orbitaly 2p za vzniku čtyř hybridních orbitalů sp³ (sp³ hybridizace).

b) Hybridizace se účastní orbital 2s a dva orbitaly 2p za vzniku tří hybridních orbitalů sp² (sp² hybridizace). Jeden 2p-AO zůstane v atomu beze změny.

c) Hybridizace se účastní orbital 2s a jen jeden orbital 2p za vzniku dvou hybridních orbitalů sp (sp hybridizace). V atomu zůstanou beze změny dva 2p-AO.

Iontová vazba

např. NaCl. Vzniká zpravidla úplným přesunem elektronového páru na stranu atomu elektronegativnějšího prvku, ale ionty mohou vznikat i jinými fyzikálními mechanismy a teprve potom vstoupit do vazby. Hlavní přitažlivou silou je potom elektrostatické přitahování nábojů.

Fajansova pravidla pro iontovou vazbu:

1. mají-li vzniklé ionty stabilní elektronovou strukturu s plně obsazenou kulově symetrickou vrstvou

2. mají-li malý náboj,

3. mají-li atomy, z kterých vznikají anionty, malý atomový objem a atomy, z kterých vznikají kationty, velký atomový objem.

Nejsou-li tyto podmínky splněny, vzniká místo vazby iontové polarizovaná vazba kovalentní.

Podíl iontovosti vazby je úměrný rozdílu elektronegativit atomů tvořících vazbu. Např. pro vazbu v molekule AB lze **podíl iontovosti** i určit ze vztahu:

$$i = 1 - e^{-0.21(X_A - X_B)^2}$$

Vodíková vazba (vodíkové můstky)

Vodíková vazba je druh slabé vazebné interakce mezi molekulami. Může se uplatnit i v rámci dvou částí jedné molekuly. Je podstatně slabší než iontová nebo kovalentní vazba, ale silnější než většina ostatních mezimolekulárních sil. Vodíkovou vazbu tvoří na jedné straně skupina vodík + silně elektronegativní prvek (kyslík, dusík, flór) a na druhé straně atom s volným elektronovým párem (např. opět kyslík nebo uhlík). Vznik vodíkové vazby je možný pouze u molekul, kde je vodík vázán k některému z výrazně elektronegativních prvků, jako jsou fluor, kyslík a dusík. Jedině tyto tři prvky jsou schopné v dostatečné míře odčerpávat elektronovou hustotu od atomu vodíku. Nejslabší vodíkové vazby mají vazební energii 1–2 kJ.mol⁻¹, nejsilnější dosahují energií okolo 40 kJ.mol⁻¹ (u aniontu HF₂⁻), voda asi 19 kJ.mol⁻¹. Jsou tedy řádově 10× slabší než iontové nebo kovalentní vazby. Typická délka vodíkové vazby ve vodě je 1,97 Å. Vodíkové můstky mají velký význam v přírodě, neboť stabilizují prostorovou strukturu řady látek. Navíc jsou zodpovědné za vysoký bod tání a varu vody (zvyšují o cca 100K) a její povrchové napětí.

Rozlišují se tyto druhy vodíkových vazeb:

- Intermolekulární s trojrozměrnou sítí. Příkladem je vodíková vazba mezi molekulami vody
- Intermolekulární, kterou jsou spolu vázány jen dvě molekuly. Příkladem může být vazba mezi jednoduchými monokarboxylovými kyselinami:
- Intramolekulární, již je vodík vázán k dvěma atomům téže molekuly (k jednomu vazbou kovalentní, k druhému vazbou vodíkovou). Příkladem může být molekula orthonitrofenolu. Vodíkový můstek vede k vytvoření bočního šestičlenného (chelátového) kruhu. Intramolekulární vazba tohoto typu není z prostorových důvodů možná u metanitrofenolu ani u para-nitrofenolu
- Intraiontová, již je vodík vázán k dvěma atomům téhož iontu

Van der Waalsony vazby

Van der Waalsony síly jsou přitažlivé nebo odpuzivé interakce (síly) mezi molekulami. Jsou slabší než kovalentní, koordinačně kovalentní síly a vodíkové můstky. Vznikají převážně v nepolárních molekulách, které neobsahují stálé dipóly, jejich vazby nejsou polarizované.

Existují tři typy:

Coulombické nebo orientační

Typ interakce mezi dvěma molekulami a jejich elektrostatickými poli - interakce *dipól-dipól* (nebo *obecně multipol*), *případně dipól – iont*. Jejím podstatou je silné elektrostatické přitahování opačně nabitých pólů polárních molekul. Maximální interakce dvou dipólů bude dosaženo, pokud budou orientovány souhlasně a budou ležet v jedné ose. Jelikož tedy budou mít minimum energie, budou se dipóly samovolně orientovat souhlasně. V opačném případě dojde k jejich maximálnímu odpuzování. Lze jí vysvětlit skutečnost, že polární pevné látky se rozpouštějí v polárních rozpouštědlech. Do této skupiny se dají zahrnout již zmíněné vodíkové

můstky. Interakce iont -dipol. se uplatní zejména ve vodných roztocích, které obsahují ionty; pak mluvíme o hydrataci iontů.

Indukční někdy nazývaná polarizační nebo debeyovská interakce. Jde o interakci *Dipól-indukovaný dipól* a je vždy přitažlivá. Permanentní dipól jedné molekuly je schopen druhou molekulu a tak v ní indukovat dipólový moment. Pokud permanentní dipól přestane působit, zmizí také indukovaný dipól druhé molekuly. Její energie závisí na vzdálenosti, velikosti permanentního dipólu a schopnosti druhé molekuly se polarizovat.

Londonova disperze či Londonovy síly. Patří mezi nejslabší mezimolekulové interakce působící mezi nepolárními molekulami a jsou vždy přitažlivé. Jejich původ pramení z předpokladu, že rozložení elektronů v molekulových orbitalech nepolárních molekul není neměnné, ale neustále se velmi rychle mění, čímž nastává polarizace dvou elektronových hustot. Takže se krátkodobě stane, že na jedné straně molekuly je více elektronů než na druhé straně a vzniká proměnný nebo oscilující dipól. Jenomže v dlouhodobém průměru se dipólové momenty vzájemně vyruší a proto se molekuly jeví jako nepolární. Vzájemná interakce těchto krátkodobých dipólů vede k synchronizaci jejich oscilaci, a to je podstatou přitažlivých disperzních sil.

Z experimentu je známo, že zatímco odpuzivé síly klesají zhruba s dvanáctou mocninou vzdáleností, tak přitažlivé klesají pouze se 6 mocninou vzdáleností. Potenciální energii systému bez permanentních dipólů lze přibližně popsat Lennardová Jonesovým potenciálem

$$V(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

ϵ , σ jsou empirické konstanty. Přitažlivé síly se na rozdíl od odpuzivých uplatňují i na vzdálenosti cca 0,4nm i více. Jde tedy o síly dlouhého dosahu. Síla interakce je v obecném případě daná Hellmanovým Feynmanovým teorémem, s něhož pomocí lze vypočítat derivaci celkové energie podle vzdálenosti a tím zjistit, zda tato energie má minimum pro nějaké uspořádání jader. Tento teorém vlastně tvrdí, že prostorová distribuce elektronu může být určena na základě řešení schr. rce, kde všechny síly v systému byly určeny podle klasické elektrostatiky.

van der Waalsova síla (He, jen disperzní síly)	0,01 kJ mol ⁻¹
van der Waalsova síla (CO ₂)	8 kJ mol ⁻¹

27.1 Odvození teorému

Uvažujme systém ve stacionárním stavu popsaném Schrödingerovou rovnicí

$$H\psi = E\psi. \quad (27.1)$$

Předpokládejme, že hamiltonián H závisí na nějakém parametru α , např. na souřadnicích jader při řešení Schrödingerovy rovnice pro elektrony v Bornově-Oppenheimerově aproximaci. Pro derivaci celkové energie podle parametru α pak vzhledem k (27.1) dostáváme

$$\begin{aligned} \frac{dE}{d\alpha} &= \frac{d}{d\alpha} \int \psi^* H \psi d\tau = \\ &= \int \frac{\partial \psi^*}{\partial \alpha} H \psi d\tau + \int \psi^* \frac{\partial H}{\partial \alpha} \psi d\tau + \int \psi^* H \frac{\partial \psi}{\partial \alpha} d\tau = \\ &= \int \psi^* \frac{\partial H}{\partial \alpha} \psi d\tau + E \frac{\partial}{\partial \alpha} \int \psi^* \psi d\tau = \int \psi^* \frac{\partial H}{\partial \alpha} \psi d\tau. \end{aligned}$$

Výraz $\frac{\partial}{\partial \alpha} \int \psi^* \psi d\tau$ je zde z důvodu normování vlnové funkce roven nule. Vidíme tedy, že derivace energie podle parametru se přenáší za integrační znamení na hamiltonián. To je tzv. *Hellmanův-Feynmanův teorém*.

Hydrofobní interakce

Za zvláštní typ slabých vazebných interakcí se považují tzv. hydrofobní interakce. Týkají se interakce nepolárních částí molekul ve vodném prostředí, které mají tendenci se navzájem spojovat, a tím zmenšit kontakt s polárními molekulami vody. Výzkum ukázal, že hydrofobní interakce nejsou jen výsledkem působení van der Waalsových sil mezi hydrofobními částmi molekul (tyto síly tvoří jen malou část celkové vazebné energie), ale zejména toho, že molekuly vody, které původně byly v hydratovaném obalu příslušných molekul, se uvolní, a tím sníží celkovou uspořádanost systému. Hydrofobní interakce mají velký význam zejména při stabilizaci uspořádaných struktur biopolymerů ve vodných roztocích.

kovová vazba a kondenzované systémy

např. krystal železa.

V případě jednotlivých atomů mohou elektrony mít pouze určité energie dané řešením Schrödingerovy rovnice. Při seskupení atomů do molekul spolu začínají interagovat elektrony z různých atomů a již se nejedná o izolované elektrony. Tato interakce vede k hybridizaci atomových orbitalů a rozštěpení energetických hladin. V pevné krystalické látce jsou atomy

ve velké koncentraci složeny do pravidelného tvaru (v kovu nejčastěji krychlová nebo sesterečná). Elektrony jsou zde již velmi 'delokalizované', tj. nelze určit, ke kterému konkrétnímu atomu patří jeden určitý elektron. Tyto elektrony vzájemně interagují a vytvářejí celý pás povolených energií. *Vytváření pásové struktury již nelze popsat exaktně Schrödingerovou rovnicí kvůli velkému počtu započítávaných elektronů. Používají se tedy modely, z nichž nejznámější jsou: model těsné vazby, Kronig-Penneyův model, řešení pomocí Greenovy funkce, teorie funkcionalů hustoty (zkr. DFT z angl. density functional theory) a další.*

V pevné látce vzniká vždy mnoho elektronových páso. Tyto pásy se mohou vzájemně překrývat nebo mezi nimi může být určitá mezera, kde se nevyskytuje žádný možný stav a tato mezera se nazývá zakázaný pás. Elektrony v látce pak zaplňují elektronové pásy od energeticky nejnižších (nejvýhodnějších) stavů. Poslední elektronový pás obsazený elektrony je nazýván valenční pás podle toho, že jej tvoří valenční elektrony z jednotlivých atomů krystalu. První neobsazený elektronový pás je nazýván vodivostní pás, protože elektrony v zaplněném valenčním páso nemohou přispívat k elektrické vodivosti materiálu. Až poté, co se elektrony dostanou do vodivostního páso, se látka stává vodivou.

Nejjednodušší model kovové vazby předpokládá, že se krystal kovů skládá z kationtů rozmístěných v pravidelné prostorové mřížce. Valenční elektrony jsou volně pohyblivé, označují se často jako elektronový plyn. Překrýváním energeticky stejných valenčních elektronových orbitalů v krystalu kovů vznikají společné energetické pásy. V těchto pásech se mohou elektrony volně pohybovat a dodávat tak látce specifické vlastnosti kovů - lesk, velkou elektrickou a tepelnou vodivost, kujnost a tažnost i jejich chemické vlastnosti.

Kovová vazba do jisté míry připomíná konjugované a nenasycené vazby. Jeden elektron je sdílen mezi několika atomy (proto kovy nejsou tak pevné (to není chyba)). Ke kovové vazbě dochází tehdy, když přitahování mezi kladnými kovovými ionty a elektronovým plynem převýší vzájemné odpuzování kovů elektronů v tomto plynu, tj. když snížení potenciální energie elektronů do co do velikosti převýší původní zvýšení kinetické energie elektronů. Čím je větší počet valenčních elektronů na jeden atom, tím bude v kovovém krystalu větší střední kinetická energie elektronů, avšak bez přiměřeného poklesu potenciální energie (proto se kovy vyskytují v prvních třech periodách periodické tabulky).