

Chemická väzba

doc. Ing. Ján Pavlik, PhD.

CHEMAT, 26.9.2022



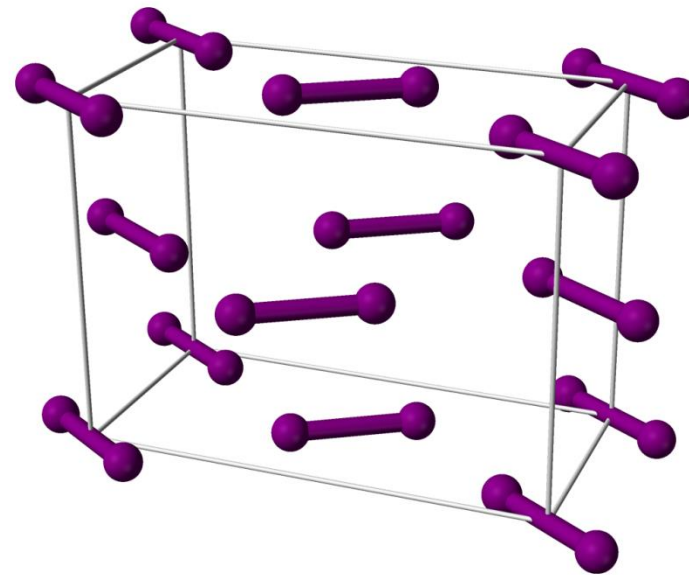
SLOVENSKÁ TECHNICKÁ
UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKEJ
A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLOGIE

1. část: Podstata chemické vazby

Podstata chemickej väzby

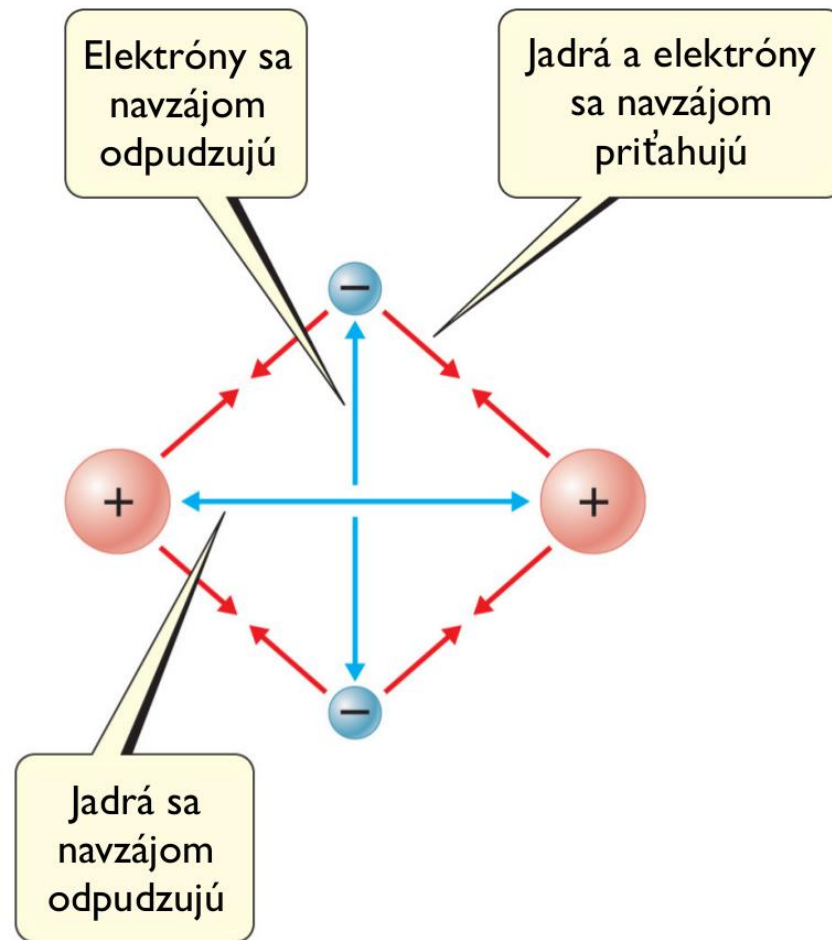
- Chemická väzba je interakcia dvoch alebo viacerých atómov, ktorá spôsobuje vznik stálych viacatómových sústav (molekuly, molekulové radikály, kryštály atď.). Vlastnosti takýchto sústav sú výrazne iné ako vlastnosti atómov, z ktorých sú zložené.

Atómy jódu sú v molekule I_2 viazané chemickou väzbou, ale molekuly I_2 medzi sebou v kryštáli jódu neviaže chemická väzba.



Podstata chemickej väzby

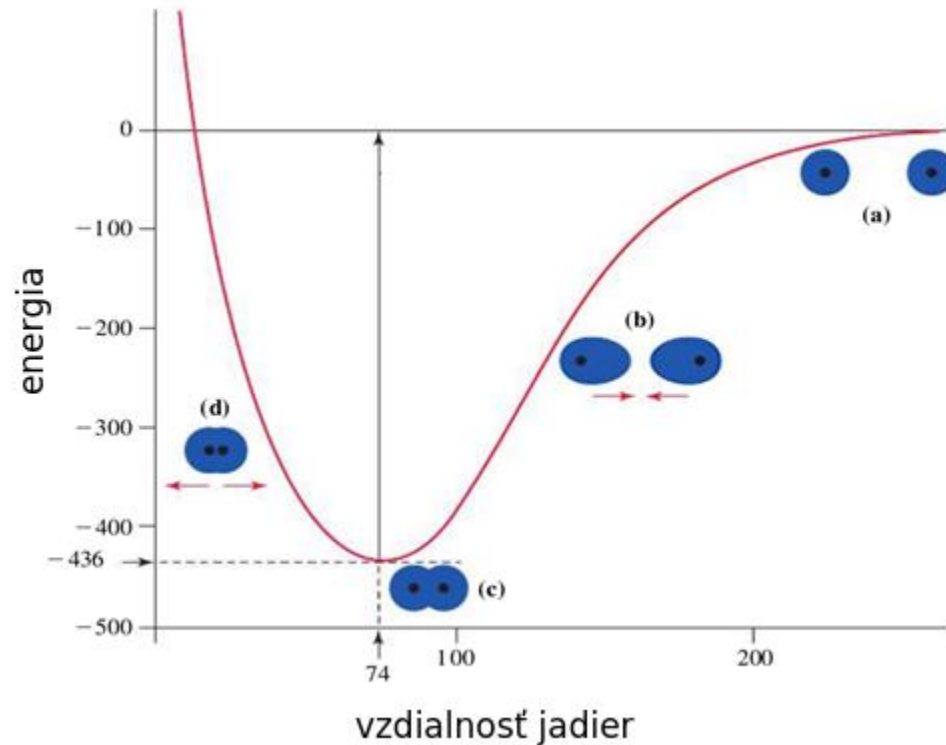
Sily, ktoré sa uplatňujú pri vzniku chemickej väzby sú predovšetkým elektrostatičného charakteru. Keď sa dva atómy (alebo zložené častice) dostanú do blízkosti, nastáva vzájomné odpudzovanie medzi jadrami ako aj medzi elektrónmi a zároveň vzájomné priťahovanie medzi jadrami a elektrónmi.



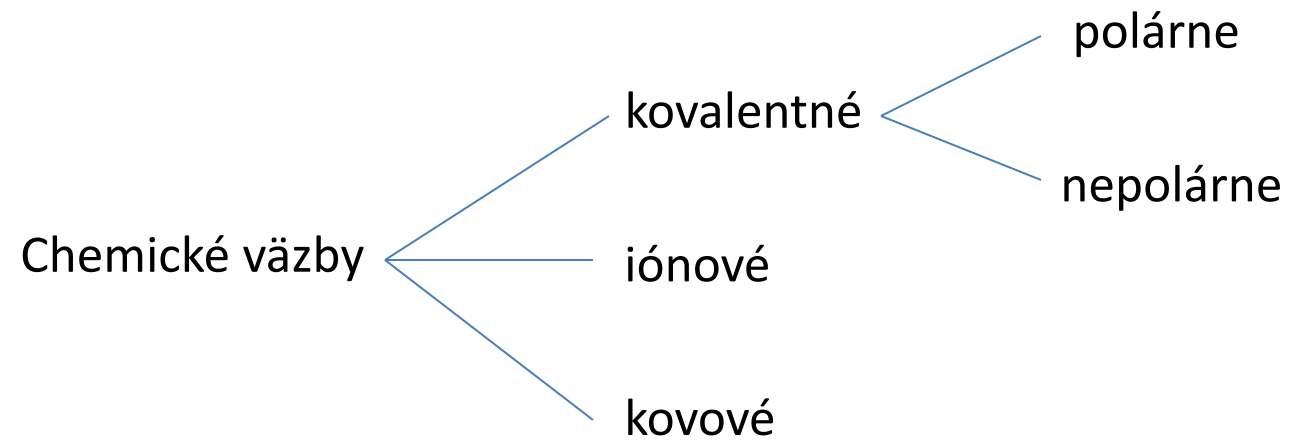
Podstata chemickej väzby

Elektrostatické príťažlivé a odpudivé sily závisia výrazne na vzdialenosti. Ak existuje oblasť minima na závislosti celkovej energie sústavy od vzdialenosti atómov, môže molekula (ión, radikál, ...) existovať.

Viazaný systém má nižšiu energiu ako izolované atómy.

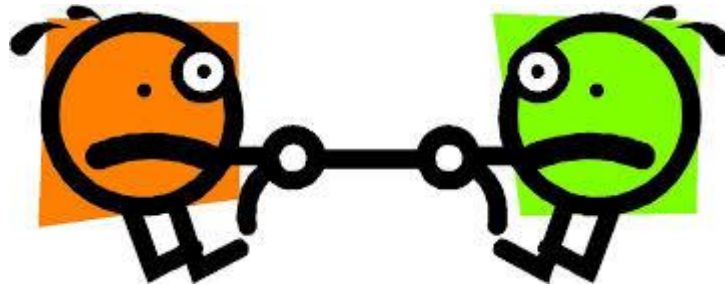


Typy chemických väzieb



Typy chemických väzieb (kovalentná)

- Kovalentná väzba je taká chemická väzba, pri ktorej elektróny podieľajúce sa na jej vytváraní, sú k viazaným atómom pútané približne rovnako pevne.*



*nemusí ísť nutne o dvojicu elektrónov

Charakteristika kovalentných chemických väzieb (poriadok väzby)

- **Poriadok (násobnosť) danej kovalentnej chemickej väzby je polovica počtu elektrónov, vďaka ktorým táto väzba pôsobí medzi atómami príťažlivo.**
- Ak kovalentná väzba existuje vďaka práve **dvom** elektrónom, jej poriadok je rovný **1,0** a väzba sa nazýva **jednoduchá**. (napr. F_2)
- Ak kovalentná väzba existuje vďaka práve **štyrom** elektrónom, jej poriadok je rovný **2,0** a väzba sa nazýva **dvojitá**. (napr. O_2)
- Ak kovalentná väzba existuje vďaka práve **šiestim** elektrónom, jej poriadok je rovný **3,0** a väzba sa nazýva **trojitá**. (napr. N_2)

Charakteristika kovalentných chemických väzieb (dĺžka väzby)

- **Dĺžka kovalentnej chemickej väzby je vzdialenosť medzi jadrami dvoch atómov viazaných kovalentnou chemickou väzbou.**

molekula	H ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
dĺžka väzby, l/pm	74,1	141,2	198,8	228,1	266,6

molekula	HF	HCl	HBr	HI
dĺžka väzby, l/pm	91,7	127,5	141,4	160,9

molekula	N ₂	O ₂	NO	CO
dĺžka väzby, l/pm	109,8	120,7	115,1	112,8

Charakteristika kovalentných chemických väzieb (dĺžka väzby)

Pri zachovaní približne rovnakého poriadku väzby sa dĺžka väzby medzi danou dvojicou atómov v rôznych molekulách mení len veľmi nepatrne.

molekula	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₆ H ₆
dĺžka väzby C-H, /pm	108,7	109,1	108,6	108,4

Charakteristika kovalentných chemických väzieb (energia väzby)

- **Energia kovalentnej chemickej väzby predstavuje energiu, ktorú je potrebné tejto väzbe dodať na úplné oddelenie viazaných atómov (disociáciu).**

Vo všeobecnosti disociačná energia väzby rastie (väzba je pevnejšia):

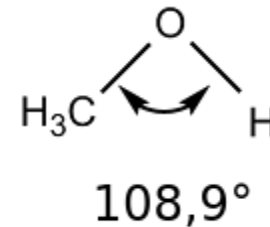
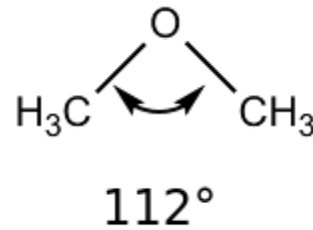
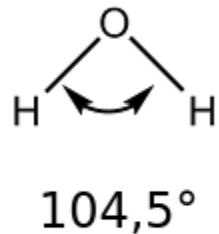
- pri dvojjadrových homonukleárných časticiach s poklesom atómového čísla prvku (atómového polomeru), napr. $I_2 < Br_2 < Cl_2$
- s rastom rozdielu elektronegativity medzi viazanými atómami, napr. $CH_4 < NH_3 < H_2O < HF$
- s rastom väzbového poriadku, napr. $Cl_2 < O_2 < N_2$

Charakteristika kovalentných chemických väzieb (porovnanie)

Väzba	poriadok väzby	priemerná dĺžka väzby, <i>l</i> /pm	priemerná mólová väzbová energia, <i>E</i> /kJ mol ⁻¹
C–H	1	109	413
N–H	1	101	391
O–H	1	96	467
C–N	1	147	305
C–N	3	115	891
C–O	1	143	358
C–O	2	123	745
C–O	3	113	1072
N–N	1	147	160
N–N	2	122	418
N–N	3	110	945
N–O	1	144	201
N–O	2	120	607

Charakteristika kovalentných chemických väzieb (smerovosť väzby)

Ak nejaký atóm tvorí viacero kovalentných chemických väzieb, jednotlivé väzby zvierajú medzi sebou uhly, ktoré sú v istých medziach špecifické pre daný prvok, jeho väzbovosť a poriadky väzieb.



Charakteristika kovalentných chemických väzieb (väzbovosť atómu)

- **Väzbovosť atómu v molekule je úhrnný počet kovalentných chemických väzieb, ktoré atóm spájajú s inými atómami, pričom každá je vynásobená svojim poradkom (násobnosťou).**

V prípade, že sa väzbovosť atómu rovná 2, zvykne sa takýto atóm v danej molekule označovať ako **dvojväzbový**, ak je väzbovosť rovná 3, atóm sa označuje ako **trojväzbový** a pod.

- atóm kyslíka v H_2O je dvojväzbový (dve jednoduché väzby),
- atóm dusíka v NH_3 je trojväzbový (tri jednoduché väzby),
- atóm dusíka v N_2 je trojväzbový (jedna trojitá väzba),
- atóm uhlíka v CH_4 je štvorväzbový (štyri jednoduché väzby)
- atóm uhlíka v CO_2 je štvorväzbový (dve dvojité väzby)

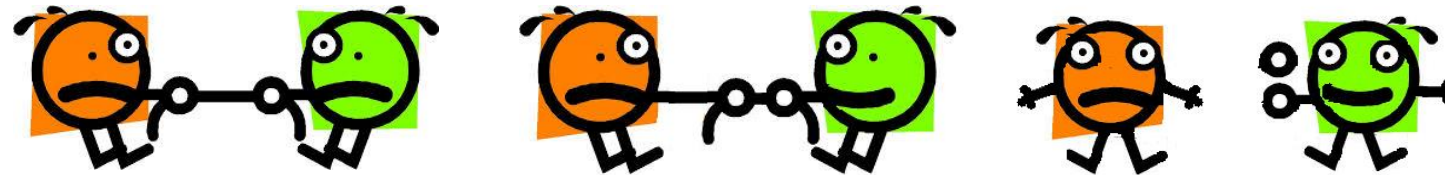
Charakteristika kovalentných chemických väzieb (väzbovosť atómu)

Číslo periódy	maximálna väzbovosť
1	1
2	4
3	6
4-7	9

- V molekule CO_2 je atóm uhlíka štvorväzbový (dve dvojité väzby)
- V častici CO_3^{2-} je atóm uhlíka tiež štvorväzbový (tri väzby s poriadkom 1,33)

Typy chemických väzieb

Za mieru pútania si elektrónov sa pre dvojatómové častice zvykne považovať **polarita (iónovosť) väzby***, teda percentuálne udávaná miera nerovnomernosti rozdelenia elektrického náboja.

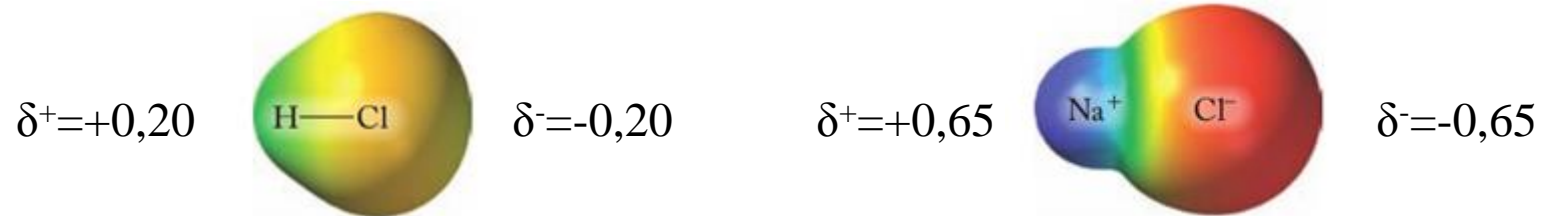


Polarita väzby	4%	15%	30%	50%	63%	82%	92%
$\Delta\chi^P$	0,4	0,8	1,2	1,7	2,0	2,6	3,2

*Polarita väzby je ťažko merateľná.

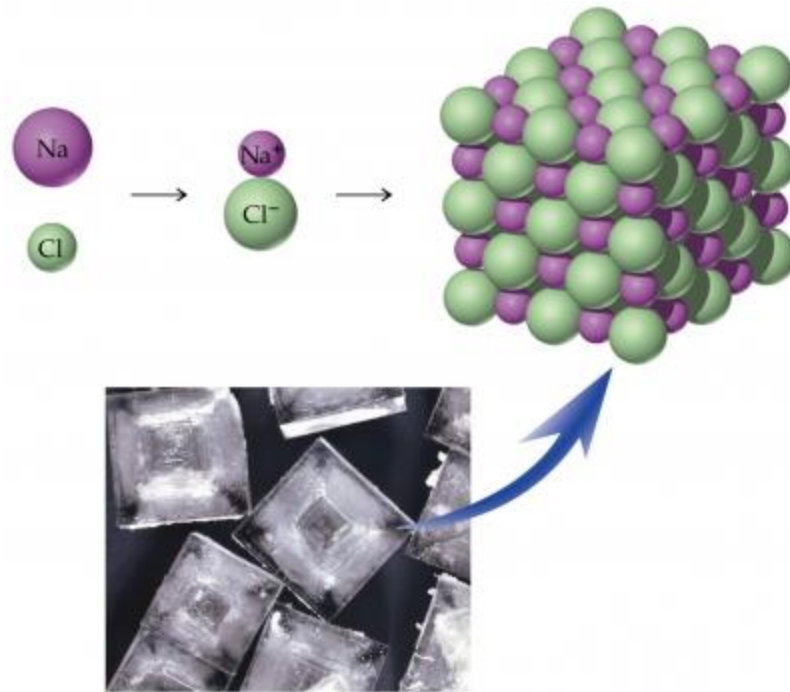
Typy chemických väzieb (iónová)

- Iónová väzba je taká chemická väzba, pri ktorej parciálny (elektrický) náboj na viazaných atóмоch nadobúda aspoň polovičnú hodnotu ich oxidačného čísla.

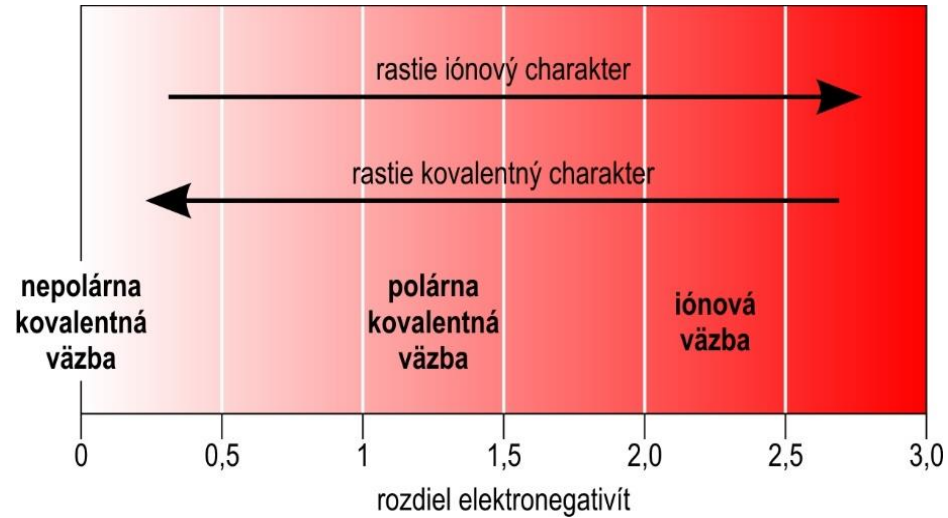


Typy chemických väzieb (iónová)

Hoci k úplnej ionizácii nikdy nedochádza, mnohé z vlastností zlúčenín s výrazne polárnou väzbou sa dajú elegantne vysvetliť pomocou predstavy iónov priťahovaných k sebe v dôsledku rozdielnosti svojich elektrických nábojov.



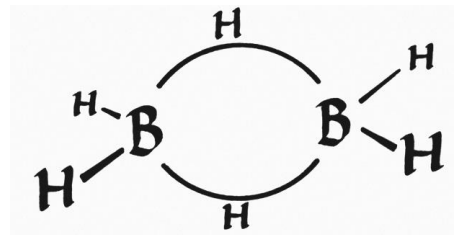
Typy chemických väzieb (iónová)



Oxidačný stav	Prevažujúci typ väzby, ak je súčasne splnené aj $\Delta\chi^P > 1,7$	
I	iónová	(napr. NaCl)
II	iónová	(napr. CaF ₂)
III	iónová	(iónová napr. LaF ₃)
	(kovalentná)	(kovalentná napr. AlCl ₃)
IV, V, VI	kovalentná	(napr. V ₂ O ₅)
VII	kovalentná	(napr. Mn ₂ O ₇)
VIII	kovalentná	(napr. OsO ₄)

Typy chemických väzieb (viacentrová kovalentná)

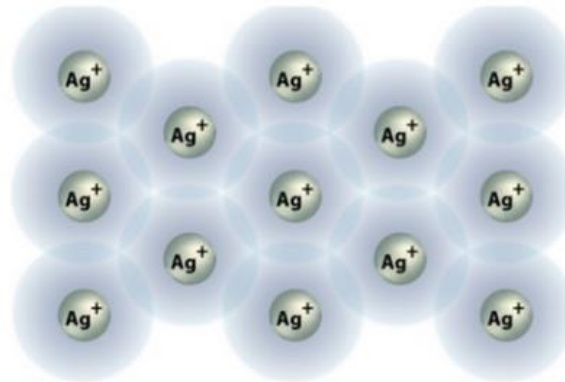
- **Viacentrová (elektrónovo-deficitná) kovalentná väzba je taká chemická väzba, pri ktorej aspoň jeden jej väzbový orbitál pokrýva aspoň tri viazané atómy za použitia akejkoľvek zvolenej metodiky opisu chemickej väzby.**



- mostíkové väzby v diboráne sú typu sú typu 3c-2e (viacentrové väzby)
- koncové väzby v diboráne sú typu 2c-2e




Typy chemických väzieb (kovová)

- Za kovovú väzbu sa označuje taká elektrónovo-deficitná kovalentná chemická väzba, ktorá je extrémne delokalizovaná.



- dôsledkom súčasnej „viaccentrovosti“ a delokalizovanosti je objavenie sa vlastností typických pre kovy: elektrická vodivosť, lesk, kujnosť, ...

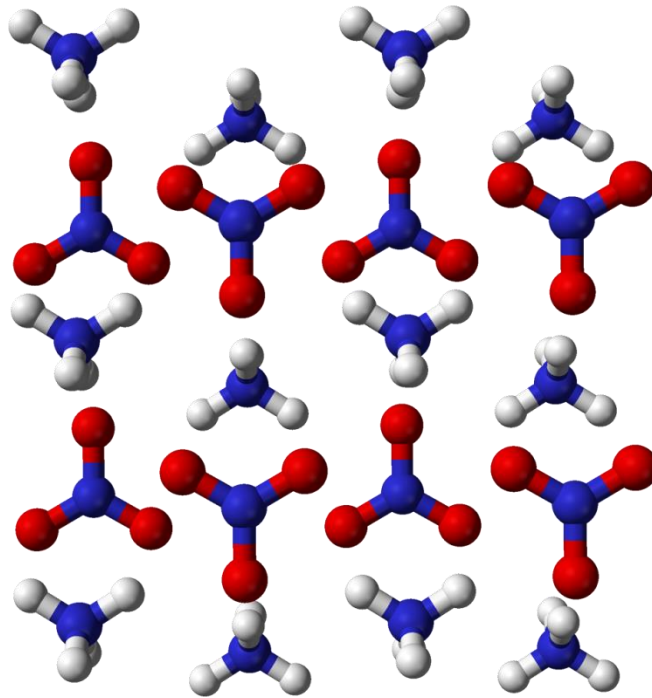
Typy chemických väzieb

Typ chemickej väzby	Znázornenie	Energia (kJ mol ⁻¹)
Kovalentná		150 – 1100
Iónová		400 – 4000
Kovová		100 – 1000

- Čím viac má nejaká väzba iónový alebo kovový charakter, tým viac strácajú opodstatnenie pojmy násobnosť, maximálna väzbovosť a smerovosť väzby, ako aj väzbovosť atómu.
- Pre kryštály zlúčenín s iónovou alebo kovovou väzbou stráca zmysel aj pojem molekula.

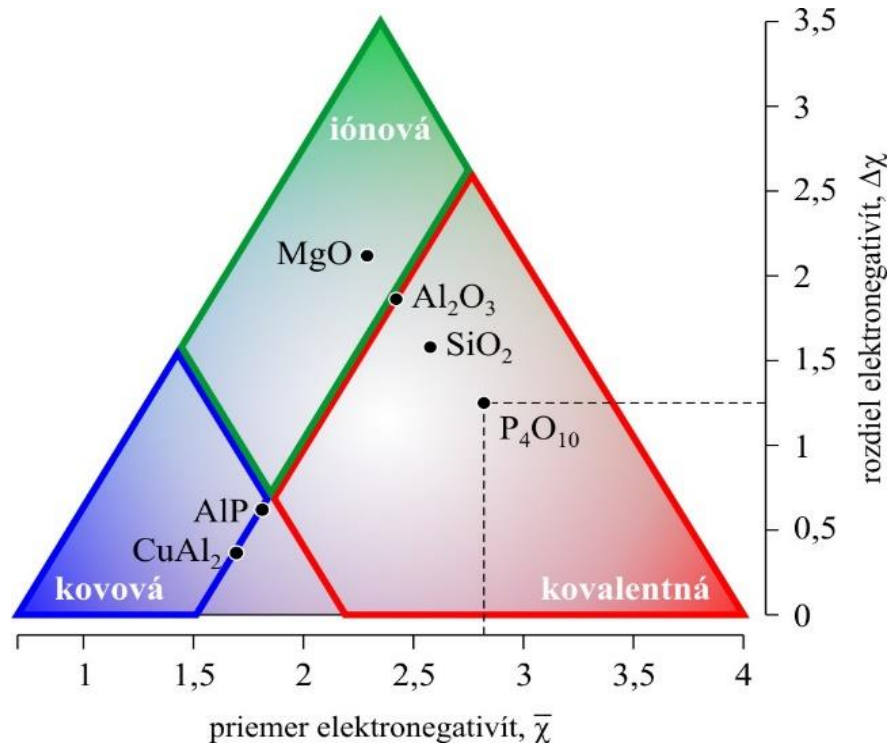
Typy chemických väzieb

- V látke môžu byť prítomné viaceré typy chemických väzieb súčasne, napr. v NH_4NO_3 je iónová zlúčenina, ale katióny aj anióny obsahujú kovalentné väzby



Typy chemických väzieb

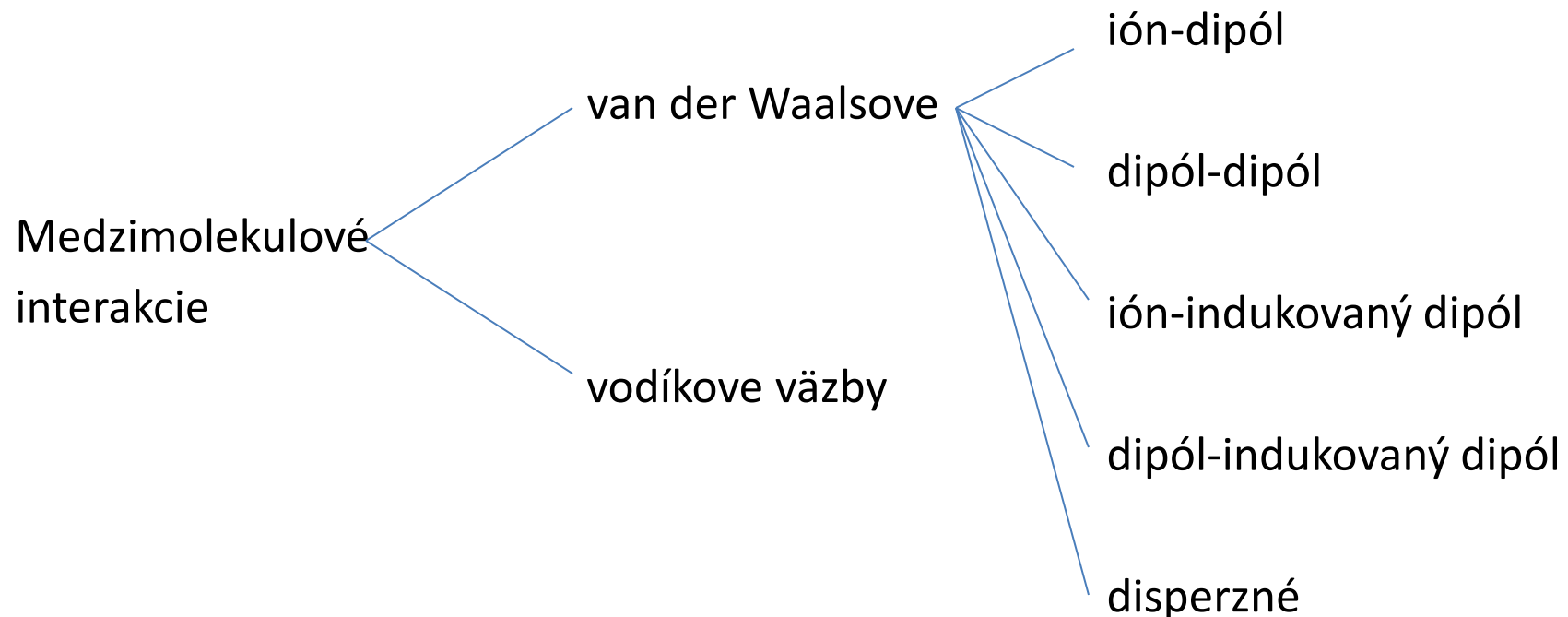
van Arkelov-Ketelaarov
trojuholník



- Prechod medzi typmi chemických väzieb je plynulý → mnohé väzby môžu vykazovať znaky viacerých typov.
- nemusí byť vždy jednoduché danú väzbu klasifikovať do niektorej zo spomenutých tried.

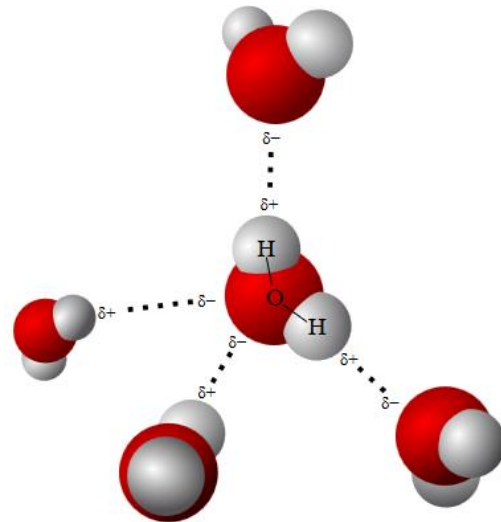
Medzimolekulové interakcie

- Medzimolekulové interakcie sú fyzikálne väzby pôsobiace medzi molekulami. Chemická individualita viazaných častíc zostáva pri nich nezmenená.


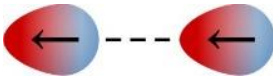

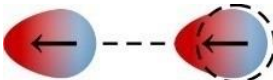



Medzimolekulové interakcie (vodíková väzba)

- **Vodíková väzba je interakcia medzi atómom vodíka, ktorý je kovalentne viazaný na atóm dusíka, kyslíka alebo fluóru, a iným atómom dusíka, kyslíka alebo fluóru.**



Medzimolekulové interakcie (van der Waalsove)

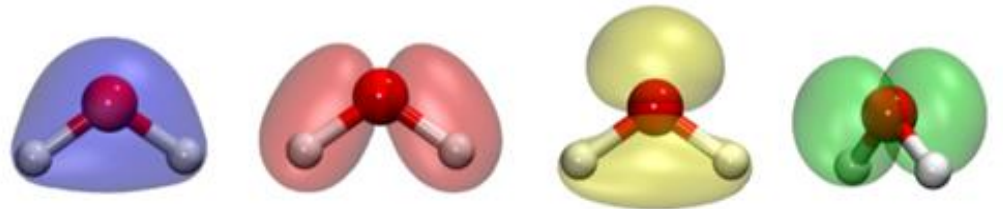
Príťažlivé sily	Model	Energia (kJ mol ⁻¹)	Príklad
ión–dipól		40 – 600	Na ⁺ ···OH ₂
dipól–dipól		5 – 25	I–Cl···I–Cl
ión–indukovaný dipól		3 – 15	Fe ²⁺ ···O ₂
dipól–indukovaný dipól		2 – 10	H–Cl···Cl–Cl
disperzné (Londonove)		0,05 – 40	F–F···F–F

2. část: Metódy opisu chem. väzby

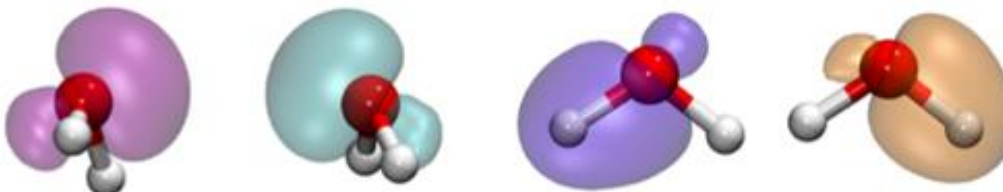
Metódy opisu chemickej väzby

- Najbežnejšími sú Metóda molekulových orbitálov (angl. Molecule Orbitals, MO) a Metóda valenčných väzieb (angl. Valence Bonding, VB)

Molekulové orbitály v molekule vody;
majú definovanú energiu
(metóda MO)



Hybridizované orbitály na atóme
kyslíka molekuly vody; majú tvar
vhodnejší na opis väzieb
(metóda VB)



Metóda MO

- **Molekulové orbitály sú jednoelektrónové vlnové funkcie, ktoré charakterizujú energetický stav elektrónu v molekule.**

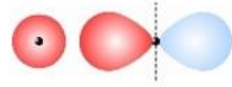

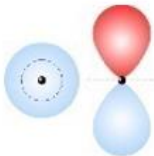
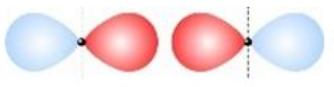
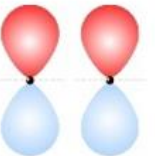
Molekulové orbitály vznikajú z atómových orbitálov vtedy, keď sú splnené nasledujúce podmienky:

1. jadrá atómov sú dostatočne blízko na to, aby sa atómové orbitály mohli prekryť
2. atómové orbitály majú vhodný tvar a orientáciu,
3. atómové orbitály majú podobnú energiu (rozdiel do 10 eV)

Metóda MO

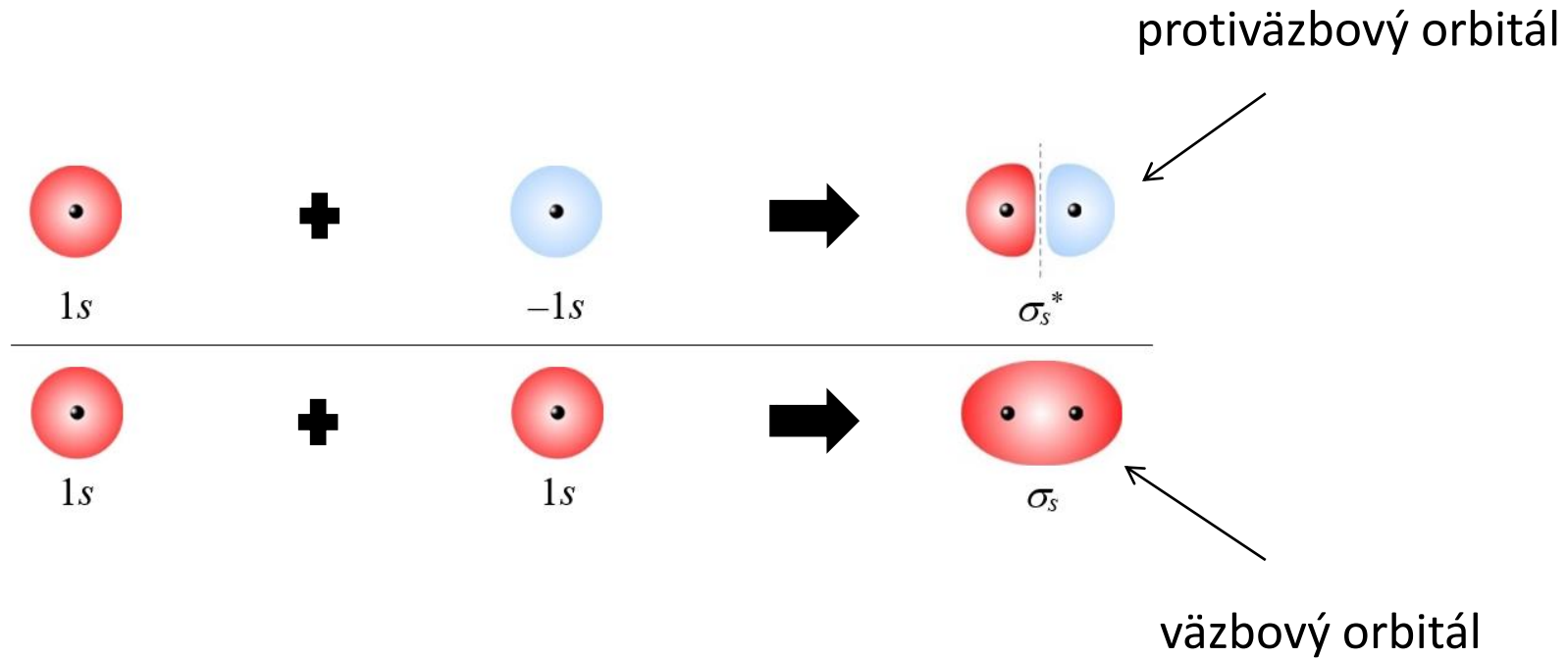
Molekulové orbitály vznikajú z atómových orbitálov vtedy, keď sú splnené nasledujúce podmienky:

1. jadrá atómov sú dostatočne blízko na to, aby sa atómové orbitály mohli prekryť
2. atómové orbitály majú vhodný tvar a orientáciu,
3. atómové orbitály majú podobnú energiu (do 10 eV)

Prekryv AO					
	$1s + 2p_z$	$2s + 2p_z$	$2s + 2p_x$	$2p_z + 2p_z$	$2p_x + 2p_x$
S	$\neq 0$	$\neq 0$	$= 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
$\Delta E / \text{eV}$	524,4	15,1	15,1	0	0
Tvorba MO	nie	nie	nie	áno	áno

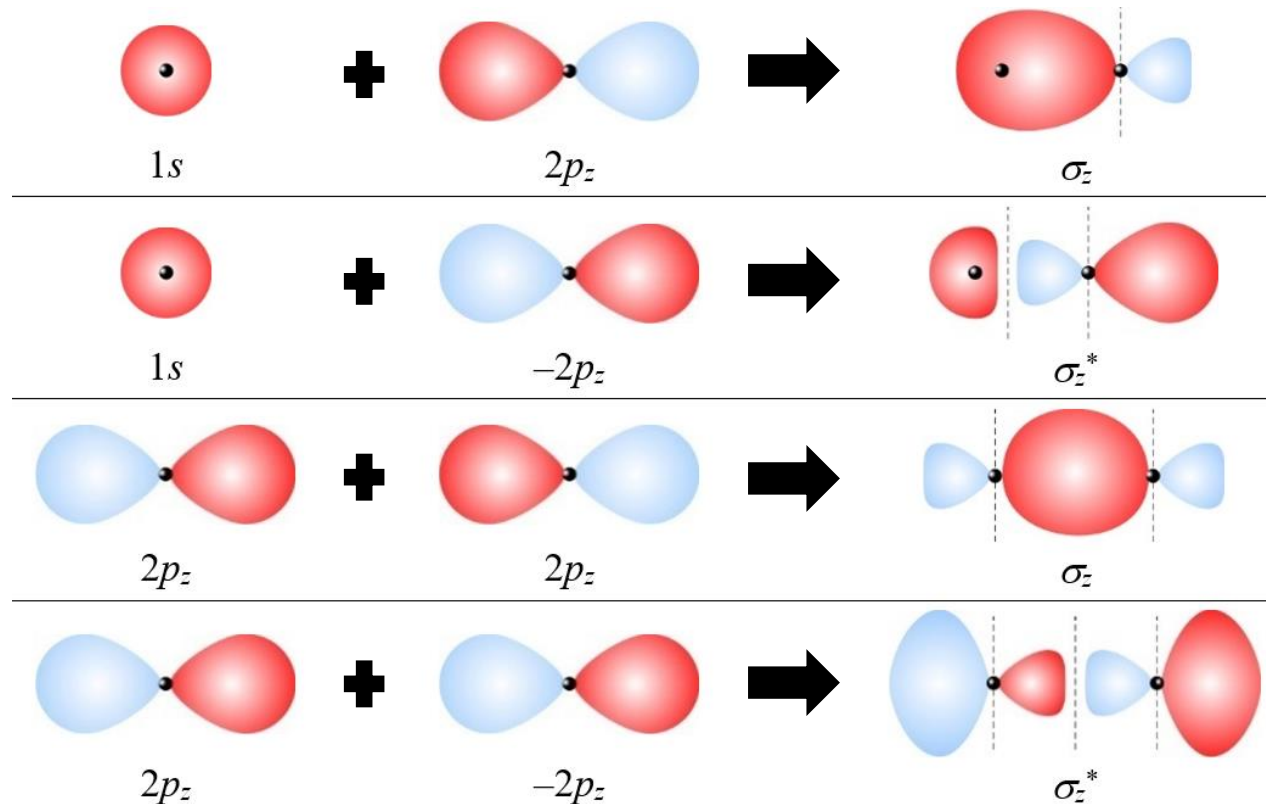
Metóda MO

- Prekryvom dvoch atómových orbitálov môžu vzniknúť dva molekulové orbitály: väzbový a protiväzbový.



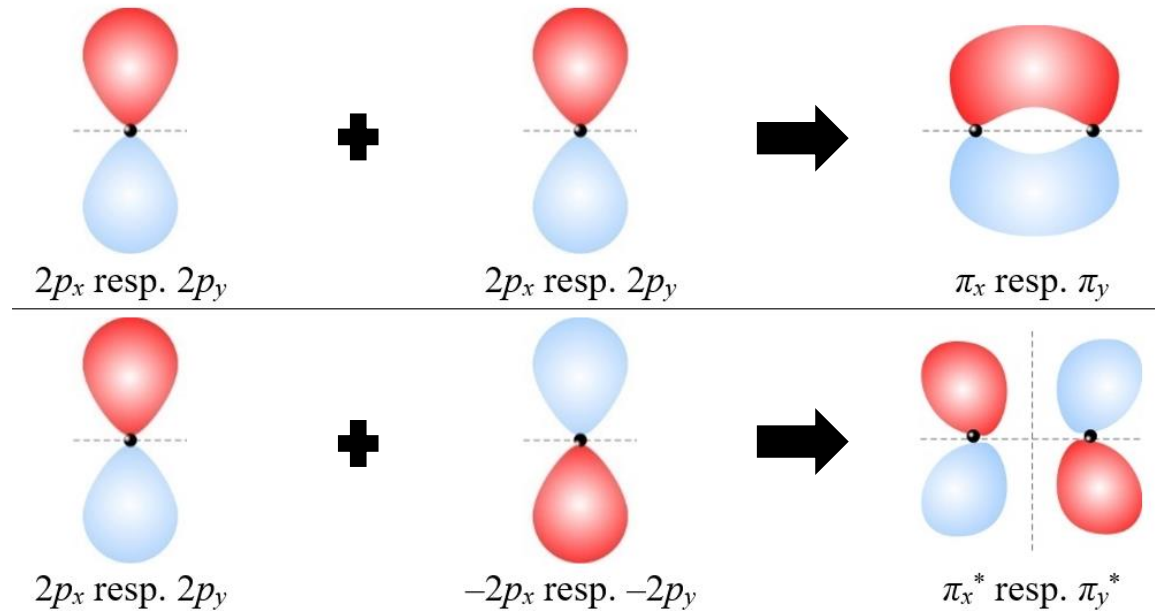
Metóda MO

- Prekryvom dvoch atómových orbitálov môžu vzniknúť dva molekulové orbitály: väzbový a protiväzbový.



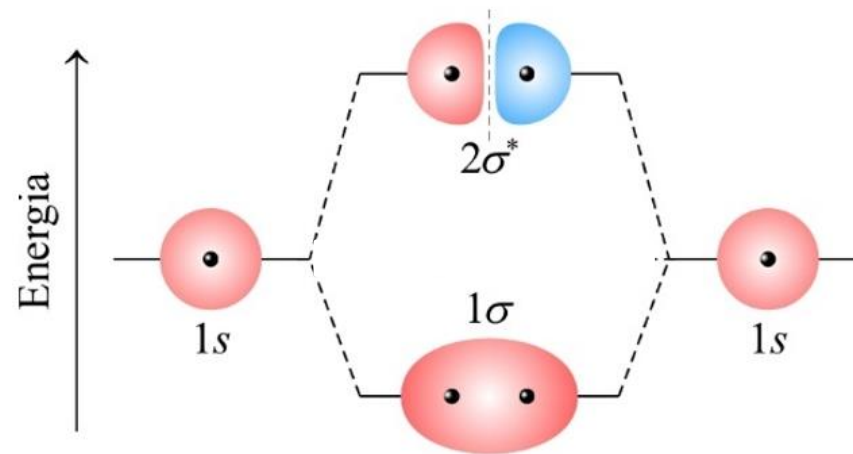
Metóda MO

- Prekryvom dvoch atómových orbitálov môžu vzniknúť dva molekulové orbitály: väzbový a protiväzbový.



MO diagramy

- V MO diagrame sa zobrazujú relatívne energie atómových orbitálov pred vznikom molekuly (na okrajoch) a molekulových orbitálov po vzniku molekuly (uprostred)
- Väzbové MO majú nižšiu energiu ako protiväzbové

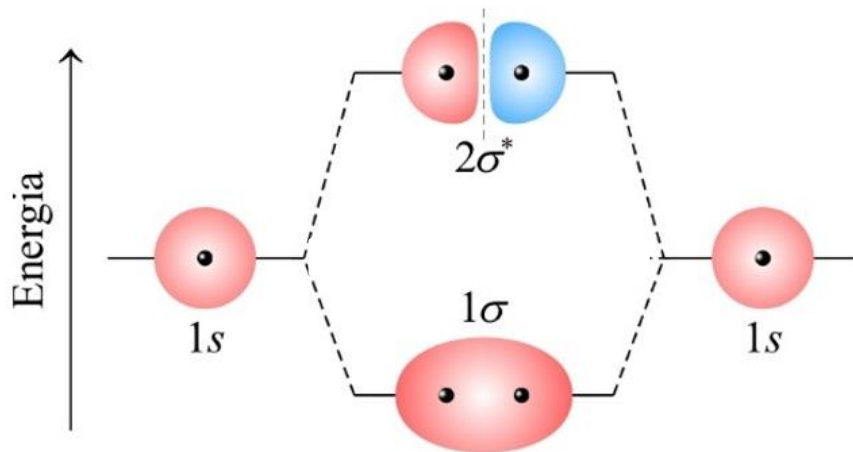


Elektrónová konfigurácia molekuly H_2

$H_2: (1\sigma)^2$

MO diagramy

- Pomocou MO diagramov sa dá pre dvojjadrové častice jednoducho vypočítať **formálny poriadok väzby**
- Formálny poriadok väzby sa bežne stotožňuje s poriadkom väzby

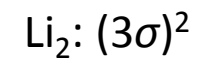
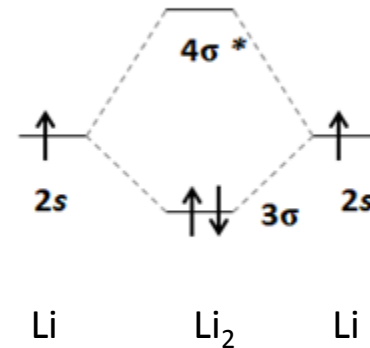
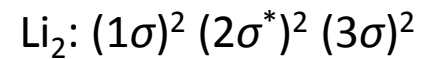
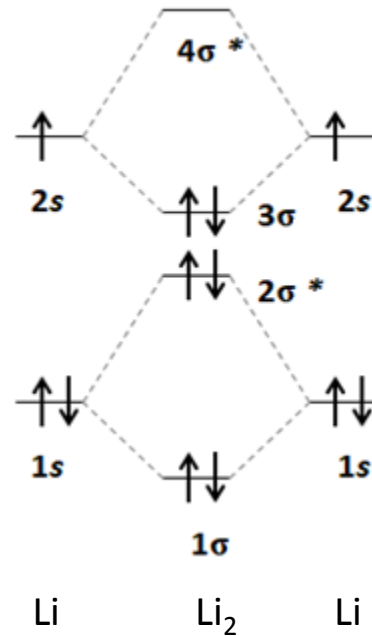


$$N = \frac{n_v - n_p}{2}$$

$$N(\text{H}_2) = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

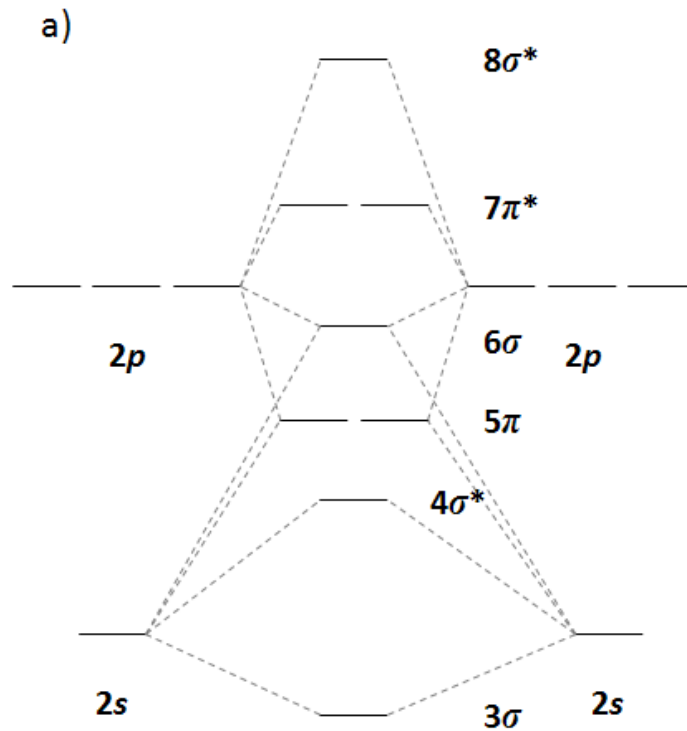
MO diagramy

- Väčšinou sa zobrazujú **čiasťčné** MO diagramy a **skrátené** zápisy elektrónovej konfigurácie molekuly

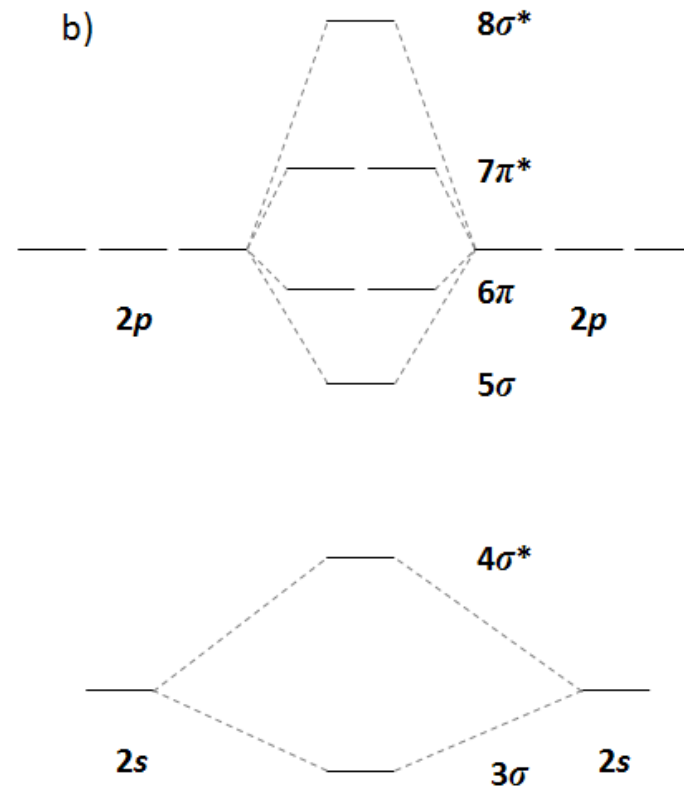


MO diagramy

- Pre homonukleárne dvojjadrové molekuly prvkov druhej periódy sa uplatňujú len dve poradia energie MO



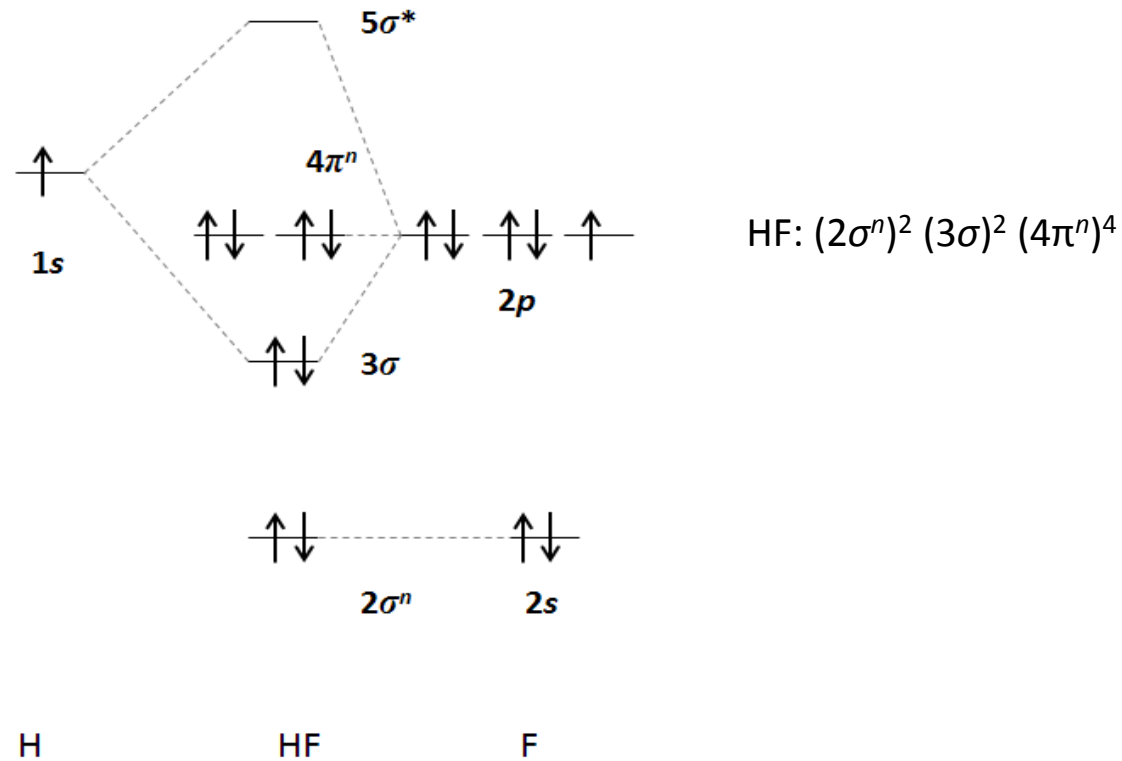
poradie pre B₂ až N₂



poradie pre O₂ až Ne₂

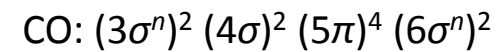
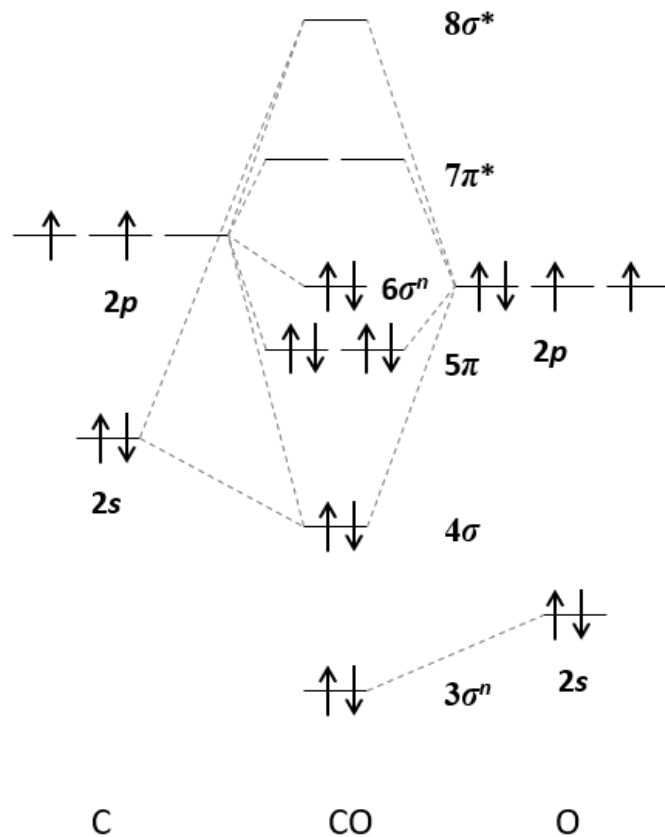
MO diagramy

- Pri MO diagramoch heteronukleárných dvojjadrových častíc sú dôležité relatívne energie atómových orbitálov



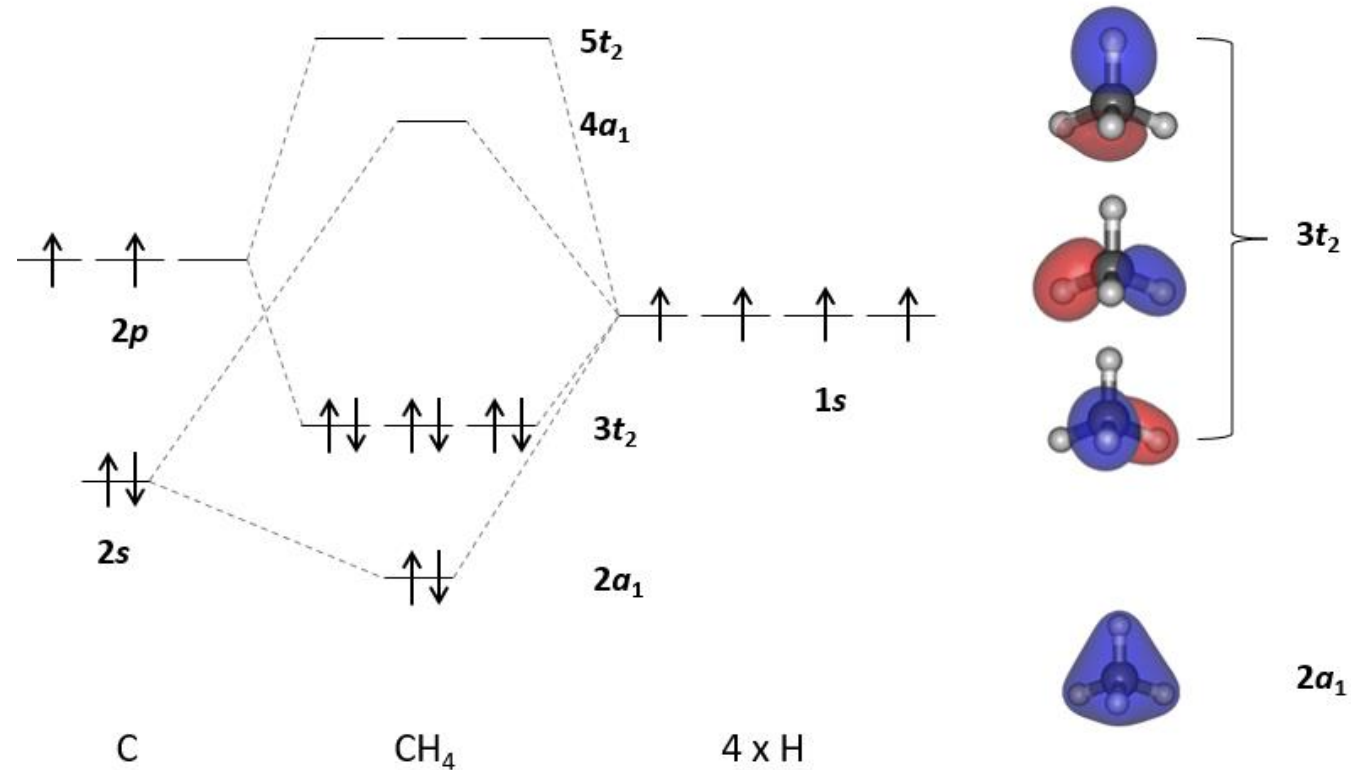
MO diagramy

- Pri MO diagramoch heteronukleárných dvojjadrových častíc sú dôležité relatívne energie atómových orbitálov



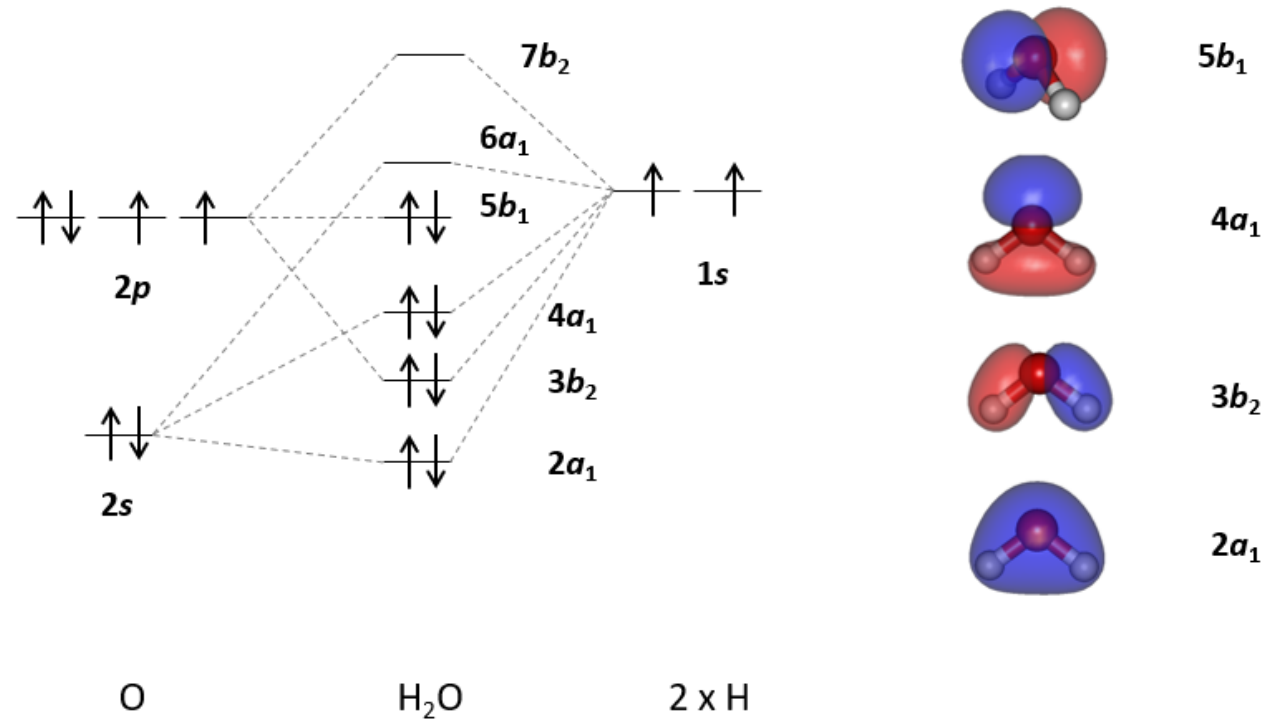
MO diagrams

- MO diagrams viacatómových častíc sa už dajú získať iba komplikovaným výpočtom



MO diagrams

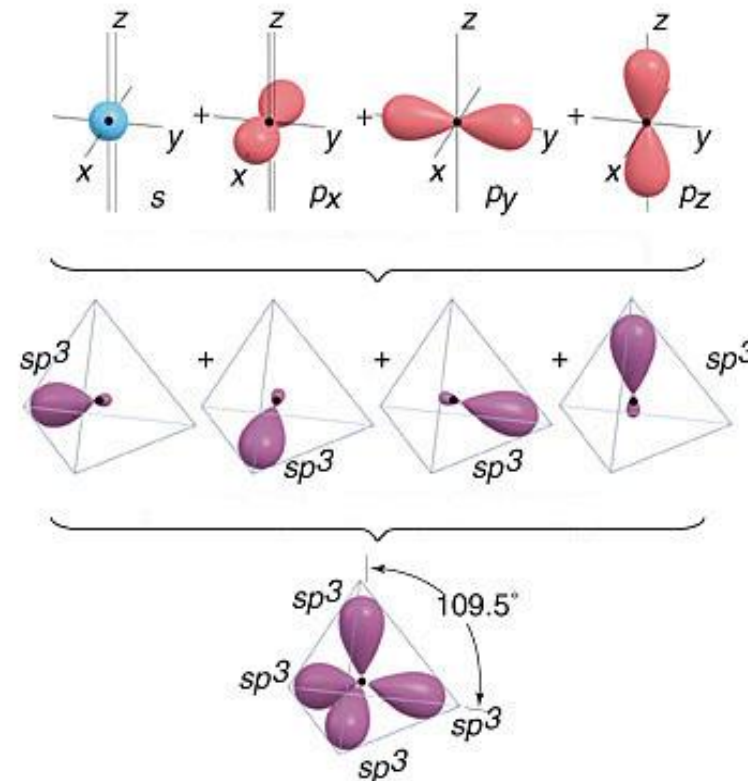
- MO diagrams viacatómových častíc sa už dajú získať iba komplikovaným výpočtom



Metóda VB

- Hybridizované (lokalizované) orbitály sú jednoelektrónové vlnové funkcie, ktoré charakterizujú smerovú preferenciu (polohu) elektrónu na danom atóme molekuly.

V metóde VB sa orbitály na atóme konštruujú z atómových orbitálov alebo molekulových orbitálov tak, aby mali tvar zodpovedajúci známemu tvaru molekuly.



Metóda VB

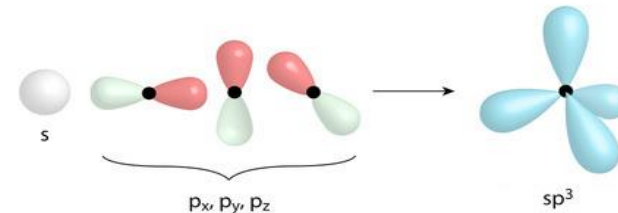
počet väzieb atómu	geometria	vhodná hybridizácia
2	lineárna	sp, pd, sd
	lomená	sd
3	trigonálne planárna	sp^2, p^2d
	asymetrická planárna	spd
	trigonálne pyramidálna	pd^2
4	tetraedrická	sp^3, sd^3
	asymetrická tetraedrická	spd^2, p^3d, pd^3
	štvorcovo planárna	p^2d^2, sp^2d
5	trigonálna bipiramída	sp^3d, spd^3
	tetragonálna pyramída	$sp^2d^2, sd^4, pd^4, p^3d^2$
	pentagonálne planárna	p^2d^3
6	oktaedrická	sp^3d^2
	trigonálne prizmatická	spd^4, pd^5
	trigonálne antiprizmatická	p^3d^3

Metóda VB

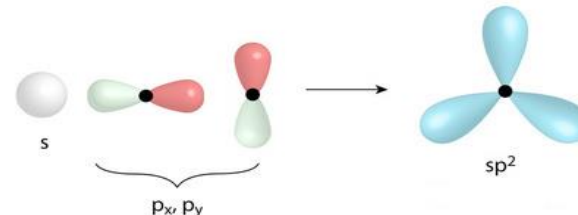
Ak je centrálny atóm prvkom druhej periódy, potom

- ak tvorí iba jednoduché väzby, je vhodné hybridizovať všetky jeho valenčné atómové orbitály,
- ak tvorí aspoň jednu násobnú väzbu, je vyhovujúce hybridizovať iba toľko valenčných orbitálov, s koľkými atómami je centrálny atóm viazaný

pre atóm N v NH_3 je najvhodnejšia hybridizácia sp^3



pre atóm N v NO_3^- je najvhodnejšou hybridizácia sp^2



Ďakujem za pozornosť