

Chemická väzba

- Interakcia dvoch alebo viacerých atómov, ktorá podmieňuje tvorbu chemicky stálych viacatómových sústav (molekuly, radikály, molekulového iónu, komplexu, kryštálu a pod.)
- Podstatou je redistribúcia (prestavba) elektrónových obalov viažúcich sa atómov
- Počas redistribúcia nastáva kolektivizácia (spoločné pútanie) valenčných elektrónov (vznik kovalentnej väzby) a prenos náboja (v prípade rozdielných atómov) (vznik iónovej väzby)
- Nevyhnutnou podmienkou vzniku chemickej väzby je zníženie energie novovznikajúcej sústavy vzhľadom na energiu voľných atómov

Teórie chemickej väzby

V súčasnosti známe teórie o chemických väzbách rozlišujú tieto základné typy:

Iónová

Kovalentná

Väzba v koordinačných zlúčeninách

kovová

Teórie chemickej väzby

iónová väzba

W. Kossel (1915) – elektrostatická príťažlivosť medzi opačne nabitými iónmi v plynnom aj v tuhom stave, prípadne v tavenine, prvá teória chemickej väzby

iónová zlúčenina – atómy slabo viažuce elektróny valenčnej vrstvy odovzdávajú tieto elektróny do vonkajšej vrstvy iných atómov, ktoré majú tendenciu elektróny priberať

Katióny (kladne nabité ióny) = atómy, ktoré strácajú elektróny

Anióny (záporne nabité ióny) = atómy, ktoré elektróny priberajú

Teórie chemickej väzby

iónová väzba

- Energia iónovej väzby
- Vznik väzby = uvoľnenie energie, pri $p=\text{konšt.}$, $\Delta H < 0$
- Dva opačne nabité ióny s nábojovými číslami z_1 a z_2 , ktoré podliehajú vzájomnej elektrostatickej príťažlivosti možno vyjadriť pre potenciálnu energiu vzťah vyplývajúci z Coulombovho zákona:

$$V = \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

e – elementárny náboj

ϵ_0 – permitivita vákua

r – medzijadrová vzdialenosť iónov

Teórie chemickej väzby

kovalentná väzba – Lewisova teoria

Dochádza k zdieľaniu jedného alebo viacerých elektrónových párov medzi viazanými atómami

G.W. Lewis (1916) – dva atómy v molekule majú spoločné elektrónové páry – *väzbové elektrónové páry*

Voľné elektrónové páry – valenčné elektrónové páry, ktoré sú iba pod vplyvom jedného jadra

Väzbovosť = počet väzbových elektrónových párov (CH_4 – štvorväzbový C, O_2 – dvojväzbový)

Väzbový poriadok – počet spoločných väzbových párov

Teórie chemickej väzby
kovalentná väzba – teória valenčných väzieb
(VBT=Valence Bond Theory)

Lewisova teória nepostačovala – nevysvetľuje tvary molekúl

W. Heitler a F. London (1927) použili prvé kvantovomechanické výpočty pre vysvetlenie vzniku kovalentnej väzby v molekule H_2

J.C.Slater a L.Pauling (1931) ju neskôr rozpracovali, polarita kovalentnej väzby, elektronegativita

Teórie chemickej väzby

kovalentná väzba – teória valenčných väzieb

- Z Heitler-Londonových výpočtov možno vyvodiť **základné princípy teórie valenčných väzieb**:
 1. Kovalentnú väzbu tvoria dva elektróny s antiparalélnym spinom
 2. Nastáva prekryv vlnových funkcií elektrónov \Rightarrow medzi jadrami nastáva zväčšenie elektrónovej hustoty \Rightarrow zmenšenie energie molekuly voči energii voľných atómov
 3. Kovalentná väzba má smerový charakter. Orientuje sa v smere maximálneho prekrytia atómových orbitálov (AO) reagujúcich atómov.
 4. Smerová povaha kovalentnej väzby súvisí s uhlovým rozložením AO a tým aj s tvarom molekúl

Silu kovalentnej väzby charakterizuje hodnota energie kovalentnej väzby = *väzbová energia*, čím je väčšia, tým je väzba pevnejšia

Teórie chemickej väzby

kovalentná väzba – teória valenčných väzieb

- Na základe symetrie väzbových atómových orbitálov rozlišujeme kovalentnú väzbu:
- **σ väzba** – vzniká prekryvom AO lokalizovaných okolo spojnice jadier. Vyznačuje rotačnou symetriou vzhľadom na os väzby. Rotáciou sa znamienko vlnovej funkcie nemení.
- **π väzba** – vzniká prekryvom AO lokalizovaných kolmo na spojnicu jadier. Nemá rotačnú symetriu vzhľadom na os väzby, pri rotácii dochádza k zmene znamienka vlnovej funkcie.
- **δ väzba** – vzniká prekryvom všetkých štyroch častí dvoch orbitálov d , ktoré sa nachádzajú v rovinách kolmých na spojnicu jadier

Teórie chemickej väzby

kovalentná väzba – teória valenčných väzieb

Molekuly majú rôzne tvary \Rightarrow na ich vysvetlenie nestačí predstava s , p a d orbitálov

Hybridizácia – lineárna kombinácia atómových (AO) orbitálov, pričom vznikajú tzv. *hybridné orbitály* (HO)

Pri tvorbe HO platia pravidlá:

1. počet utvorených HO je rovný počtu pôvodných AO
2. použité AO musia mať blízke energie
3. hybridizácia je sprevádzaná zmenou tvaru AO.

HO sú nesymetricky rozložené okolo jadra.

Všetky HO sú ekvivalentné okrem orientácie lalokov.

Teórie chemickej väzby
kovalentná väzba – teória valenčných väzieb

- Typy hybridných orbitálov sp, sp^2, sp^3

sp^3d^2

Teórie chemickej väzby

kovalentná väzba – teória valenčných väzieb

Polarita kovalentnej väzby

- Nepochárna kovalentná väzba: Cl_2 , H_2 , O_2 , N_2 ,...
- Polárna kovalentná väzba: dva rôzne atómy \Rightarrow posun elektrónového páru \Rightarrow vznik zlomkových (čiastkových) nábojov

Teórie chemickej väzby

kovalentná väzba – teória valenčných väzieb

Elektronegativita – schopnosť kovalentne viazaného atómu priťahovať k sebe elektróny

Pauling 1932 – analyzoval disociačné energie dvojatómových homonukleárnych a heteronukleárnych molekúl a zistil, že stabilitu heteronukleárnej molekuly zväčšuje elektrostatické priťahovanie čiastkových nábojov na atómoch.

Za základ sa zvolil najelektronegatívnejší prvok fluóru a určila sa hodnota $x = 4$. Paulingove elektronegativity sa pohybujú v rozsahu 0-4.

Teórie chemickej väzby

kovalentná väzba – teória valenčných väzieb

Elektronegativitu nie je možné stanoviť experimentálne, ale má veľký význam pri posudzovaní iónovosti kovalentnej väzby

Ak je rozdiel $x_A - x_B$

- $> 1,7$ väzba je prevažne iónová
- $0,4 - 1,7$ väzba je polárna kovalentná
- $< 0,4$ väzba je nepolárna

Teórie chemickej väzby

kovalentná väzba – teória molekulových orbitálov (MOT=Molecular orbital Theory)

- Lewisova teória a VBT – väzbové elektróny sú lokalizované medzi dvojicu atómov, nevysvetľujú existenciu elektróndeficitných väzieb, paramagnetizmus kyslíka
- J. Lenard-Jones, F. Hungd, H. Herzberg, R.S. Mullikan (1928-1932) – predstavili Teóriu molekulových orbitálov (MOT)
- Metódou lineárnych kombinácií atomových orbitálov (AO) vznikajú molekulové orbitály (MO)
- V MOT sú MO viacentrové – elektróny sú delokalizované cez celú molekulu
- Z n počtu AO vzniká vždy n počet MO, pričom MO môžu byť: väzbové MO
protiväzbové MO
neväzbové MO

Teórie chemickej väzby
kovalentná väzba – väzba v koordinačných zlúčeninách

Komplex: výraz používaný chemikmi pre látky zložené z viacerých iných látok schopných samostatnej existencie

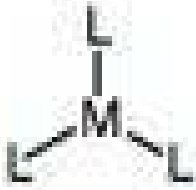
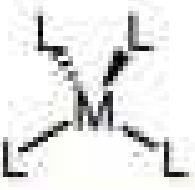
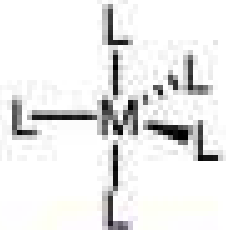
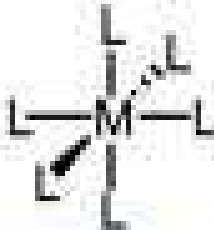

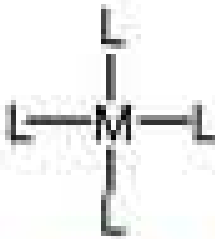
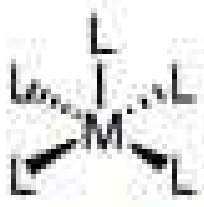
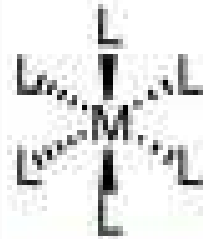
Teórie chemickej väzby

kovalentná väzba – väzba v koordinačných zlúčeninách

- komplex – zložená častica, v ktorej možno vymedziť centrálny atóm a ligandy.
- centrálny atóm – atóm s voľnými orbitálmi, ktorý môže slúžiť ako akceptor elektrónových párov (Lewisova kyselina).
- ligand – atóm molekula alebo ión obsahujúca voľný elektrónový pár, ktorý môže poskytnúť na tvorbu väzby (donor elektrónového páru, Lewisova zásada).
- donorový atóm – atóm obsahujúci voľný elektrónový pár, ktorým je ligand viazaný na centrálny atóm.
- denticita – počet donorových atómov na ligande
- chromofor – súbor centrálného atómu a donorových atómov
- koordinačná sféra – je tvorená ligandami okolo centrálného atómu.
- koordinačné číslo – počet donorových atómov v koordinačnej sfére centrálného atómu
- koordinačný polyéder – geometrický útvar, ktorý vznikne mysleným pospájaním donorových atómov v priestore okolo centrálného atómu.

Teórie chemickej väzby

kovalentná väzba – väzba v koordinačných zlúčeninách

Coordination Number			
3	4	5	6
 <i>trigonal planar</i>	 <i>tetrahedral</i>	 <i>trigonal bipyramidal</i>	 <i>octahedral</i>
 <i>pyramidal</i>	 <i>square planar</i>	 <i>square pyramidal</i>	 <i>trigonal prismatic</i>

Teórie chemickej väzby

kovalentná väzba – väzba v koordinačných zlúčeninách

- **Teória valenčných väzieb (VBT)**

L. Pauling (1931) – väzba medzi CA a ligandami: prekryv orbitálov ligandov s voľnými elektrónovými párami a prázdnych hybridných orbitálov na CA

Jednoduchšie –

koordinačná väzba = donorno-akceptorný typ kovalentnej väzby,
= CA ako akceptor elektrónového páru prijme voľný elektrónový pár od ligandu

Teórie chemickej väzby

kovalentná väzba – väzba v koordinačných zlúčeninách

- **Teória valenčných väzieb (VBT)**

Princípy VBT:

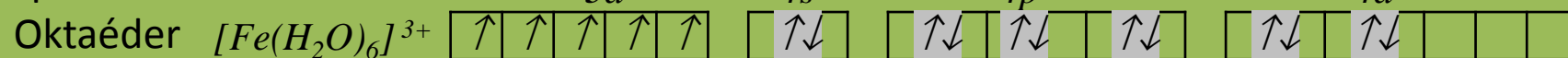
- Orbitály CA, ktoré sa podieľajú na tvorbe väzieb sú hybridné.
- Typ HO závisí od počtu a vlastností ligandov
- Typ hybridizácie orbitálov CA určuje geometriu komplexu
- Väzba σ medzi CA a ligandom môže byť zosilnená väzbou π
- Magnetické vlastnosti komplexov sa vysvetľujú prítomnosťou nespárených elektrónov (paramagnetiká) alebo ich neprítomnosťou (diamagnetiká)

Teórie chemickej väzby

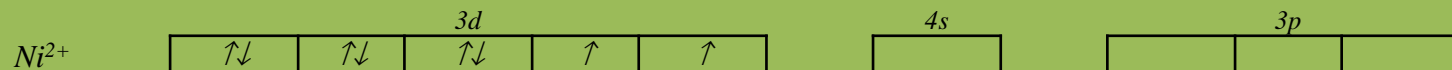
kovalentná väzba – väzba v koordinačných zlúčeninách



sp^3d^2



d^2sp^3



dsp^2



sp^3



Teórie chemickej väzby

kovalentná väzba – väzba v koordinačných zlúčeninách

- Teória kryštálového poľa
(CFT = crystal field theory)
- VBT dostatočne nevysvetľuje magnetické vlastnosti a farebnosť koordinačných zlúčenín
- H. Bethe (1929) - CFT – väzba medzi CA a ligandami = elektrostatická príťažlivosť medzi CA (kation) a ligandmi (anióny alebo polárne molekuly)

Teórie chemickej väzby

kovalentná väzba – väzba v koordinačných zlúčeninách

- Ligandy sú bodové náboje prípadne dipóly
- Ak sa ión CA (pôvodne voľný ión s rovnakou energiou všetkých d orbitálov) umiestni do stredu elektrického poľa, ktoré je tvorené šiestimi rovnakými zápornými ligandmi, ktoré sú umiestnené vo vrchoch oktaedra (alebo iného útvaru), dôjde k odstráneniu energetickej rovnocennosti d orbitálov a energeticky sa rozštiepia.
- Hovoríme, že pôvodne päťkrát degenerované orbitály $3d$ sa v oktaedrickom poli ligandov rozštiepili na dve skupiny :

na trikrát degenerované orbitály s označením t_{2g}

$$t_{2g} \text{ orbitály} = d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$$

na dvakrát degenerované orbitály s označením e_g

$$e_g \text{ orbitály} = d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$$

Teórie chemickej väzby

kovalentná väzba – väzba v koordinačných zlúčeninách

Hodnota Δ – predstavuje silu ligandového poľa

Na základe spektrálnych dát boli ligandy zoradené do tzv. spektrochemického radu podľa rastúcej intenzity elektrického poľa



Teórie chemickej väzby

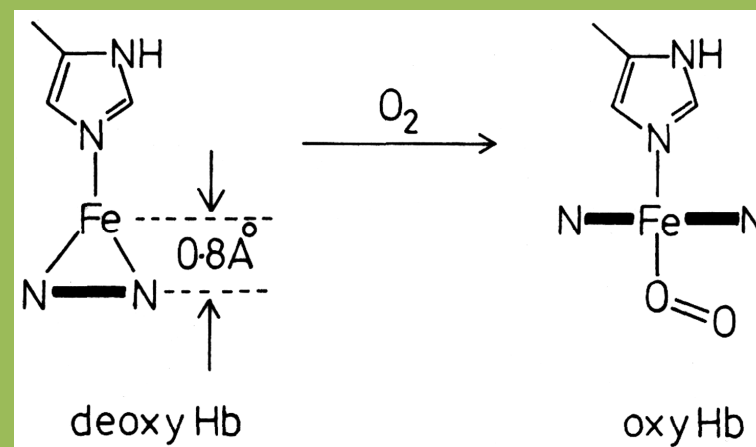
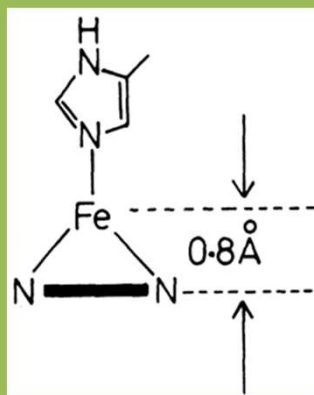
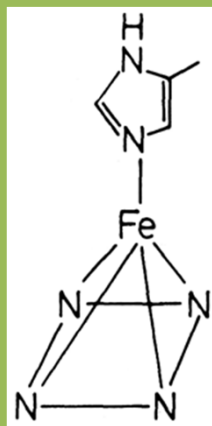
kovalentná väzba – väzba v koordinačných zlúčeninách

V hemoglobíne (Hb) je železo prítomné vo forme vysokospinového Fe^{II} s elektrónovou konfiguráciou $t_{2g}^4 e_g^2$ (Fe^{2+} má koordinačné číslo 5)

Železo je v hème umiestnené tak, že je nepatrne vysunuté z roviny porfyrínového kruhu v dôsledku jeho veľkých rozmerov, ktoré mu prekážajú vstúpiť do vnútra porfyrínového kruhu.

Naviazanie kyslíka, teda tvorba oxyhemoglobínu (HbO_2) vedie k tvorbe nízko-spinového komplexu, (Fe^{II} má koordinačné číslo 6) s elektrónovou konfiguráciou $t_{2g}^6 e_g^0$.

deoxy Hb



Teórie chemickej väzby

kovalentná väzba – kovová väzba

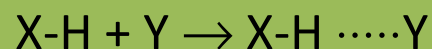
- Hraničný prípad delokalizovanej kovalentnej väzby
- **Podstata** = vznik polycentrových molekulových orbitálov, ktoré vzniknú prekrytím valenčných orbitálov každého atómu s podobnými orbitálmi všetkých atómov, ktoré ho v kryštálovej štruktúre obklopujú. Elektróny týchto valenčných orbitálov patria všetkým atómom.
- Pásová teória = Teória MO aplikovaná na systémy s veľkým počtom atómov

Teórie chemickej väzby

medzimolekulové interakcie

- Vodíková interakcia (väzba)

Anomálne T_v pre HF, H₂O, NH₃ \Rightarrow interakcia medzi molekulami = vodíková väzba



X,Y = elektronegatívne atómy

Príčina vzniku vodíkových väzieb – elektrostatické priťahovanie medzi dipólmi

Voľné elektrónové páry na atóme Y (akceptor H) majú smerový charakter \Rightarrow vodíková väzba má čiastočne kovalentný charakter

Intermolekulové vodíkové väzby

intramolekulové vodíkové väzby