

5. Struktura elektronového obalu a její odraz v periodické soustavě prvků

Zabýváme-li se podstatou chemické vazby (viz kapitola 6.) a změn, ke kterým v chemických vazbách dochází při chemických dějích – reakcích (kapitola 7.), vyplyne jednoznačně závažná role, kterou zde hraje elektronový obal atomů. Je proto nezbytné získat o struktuře elektronového obalu atomů alespoň základní přehlednou představu.

Povaha elektronů jako mikročástic a volba aparátu k jejich popisu

Krátce po objevu elektronu jako elementární částice (Thomson, 1897) byl navržen planetární model atomu. Již tím se dostala do rozporu pozorovaná stabilita atomu s představou klasické elektrodynamiky s tím, že pohyb nabitého elektronu v elektrickém poli kladně nabitého jádra by měl vést k vyzařování energie a postupnému pádu elektronu do jádra. S přibývajícím poznatky (rozbor čárových emisních spekter atomů, řešení spektrálního složení záření absolutně černého tělesa, výklad fotoelektrického jevu) bylo zřejmé, že **mikročástice se řídí odlišnými zákony**, než jaké stačily klasické fyzice k popisu **makroobjektů**. Tyto zvláštnosti je nutno respektovat při volbě matematického aparátu k popisu pohybu elektronu okolo jádra a při jeho interpretaci tak, aby adekvátně popisoval objektivní realitu:

- I. **Energie mikročástic** nenabývá libovolných hodnot, nýbrž je kvantována. Pro energii kvanta elektromagnetického záření byl odvozen vztah

$$E = h \cdot \nu ,$$

kde Planckova konstanta $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s. Důkazem toho, že energetické stavy v mikroobjektech nabývají diskretních hodnot, je právě existence emisních nebo absorpčních spekter, jejich podstata spočívá ve vyzáření nebo pohlcení kvanta záření $h \cdot \nu$ při spektrálním přechodu mezi dvěma energetickými hladinami E_2 a E_1 :

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu$$

- II. Mikročástice mají **korpuskulárně – vlnovou povahu**

Experimentálně bylo prokázáno, že elektron má kromě částicové povahy též povahu vlnovou, a sice podle interferenčních obrazců vznikajících po ohybu svazku elektronů průchodem tenkou kovovou folií. Ohyb a interference jsou typickými vlastnostmi objektů vlnové povahy. L. de Broglie postulovat (r. 1924), že pohyb mikročástic v hmotnosti m a rychlosti v je spojen s tzv. **hmotovými vlnami** o vlnové délce

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

Spojením vlnové rovnice popisující klasické vlnění s představou hmotových vln byla navozena „Schrödingerova rovnice“ (celý posléze používaný matematický aparát se nazývá vlnová příp. kvantová mechanika), která matematicky představuje parciální diferenciální rovnici 2. řádu a jejímž řešením pro systém 1 elektron – kladně nabitě jádro se získávají vlnové funkce ψ . Z povahy řešení, které se provádí ve sférických souřadnicích r (průvodič), θ a φ (úhly) namísto x, y, z , plyne rozdělení funkce na radiální část R , v níž jako nezávisle proměnná vystupuje r a jako parametry modifikující konkrétní funkční tvar kvantová čísla n, l (hlavní a vedlejší), a na angulární část Y – nezávisle proměnné θ, φ a parametry kvantová čísla l a m_l (vedlejší a magnetické):

$$\psi = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$$

Konkrétní funkční tvary funkcí ψ obsahují konstanty, polynomy různých stupňů, exponenciální a goniometrické funkce v reálném i komplexním oboru čísel.

III. Mikročástice jsou podřízeny platnosti tzv. **Heisenbergových vztahů neurčitosti**. Podle těchto vztahů **součin neurčitostí každé dvojice veličin**, který má rozměry Planckovy konstanty, **není menší než Planckova konstanta**, např.

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq h$$

což s sebou nese nemožnost současně s neomezenou přesností určit souřadnici x a x -složku vektoru rychlosti v (impuls $p = m v$). Obě tyto veličiny bychom potřebovali k popisu dráhy pohybu elektronu jako klasické uzavřené křivky. Platnost Heisenbergových vztahů neurčitosti s sebou při popisu chování mikročástic přináší **nutnost nahrazení zákonů jistoty zákony pravděpodobnosti**. To je třeba vzít v úvahu při určování role vlnové funkce ψ při popisu elektronu. Správná **interpretace** spočívá v tom, že **součin $\psi \cdot \psi^*$** (ψ^* je komplexně sdružená k ψ), zkráceně $|\psi|^2$, **je přímo úměrný pravděpodobnosti výskytu elektronu P v bodě o souřadnicích (r, θ, φ) nebo (x, y, z)** (P nabývá hodnot $0 \leq P \leq 1$). Rozborem průběhu funkcí ψ a jejich čtverců $|\psi|^2$ získáme tedy představu o prostorovém rozložení pravděpodobnosti výskytu elektronu v okolí jádra atomu.

Pojem atomový orbital. Energetické pořadí atomových orbitalů – výstavbový princip

S ohledem na výše uvedené skutečnosti lze **atomový orbital** vymezit jako **prostor, v němž integrální hodnota pravděpodobnosti P nabývá dohodnuté míry blízké 1 (obvykle 0,9 – 0,99)**.

Atomové orbitály v systémech jádro + elektron jsou popsány vlnovými funkcemi ψ , z nichž každá je charakterizována trojicí kvantových čísel n, l, m_l , která nejsou jen parametry modifikující konkrétní funkční tvary ψ , ale mají fyzikální smysl, protože kvantují konkrétní fyzikální veličiny.

Hlavní kvantové číslo n nabývá celočíselných hodnot 1, 2, 3 ... a kvantuje energii E , která je nepřímo úměrná čtverci n :

$$E = -\text{konst.} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Schrödingerova rovnice je řešitelná pouze pro tyto kvantové, tzv. vlastní hodnoty energie.

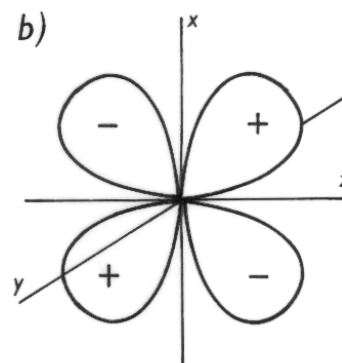
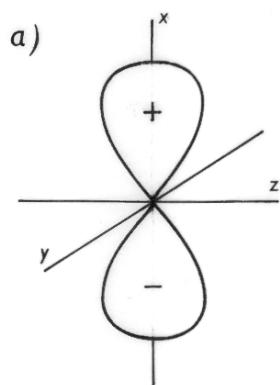
Vedlejší kvantové číslo l nabývá celočíselných hodnot od 0 do $n-1$ a prostřednictvím veličin, které kvantuje, ale které zde nebudou rozebírány, určuje tvar atomových orbitalů:

- $l = 0$ orbitály typu s – kulově symetrické,
(žádná rovinná nodální plocha)
- $l = 1$ orbitály typu p – jedna rovinná plocha oddělující dvě symetrické části AO s kladnými a zápornými hodnotami ψ (obr. 5/Ia)
- $l = 2$ orbitály typu d – 2 rovinné nodální plochy, obvykle čtyři části AO (obr. 5/Ib) (s výjimkou d_{z^2})
- $l = 3$ orbitály typu f atd.

Tvary ostatních p - a d -orbitalů lze nalézt v běžně dostupné literatuře.

Magnetické kvantové číslo m_l nabývá hodnot $-l, -l+1, \dots, -2, -1, 0, +1, +2, \dots, l-1, l$, pro dané l tedy celkem **$2l+1$ hodnot**, a určuje orientaci AO v prostoru. Protože AO se shodným n a l a odlišným m_l se v nepřítomnosti magnetického pole neliší energií, označujeme je s výjimkou s -orbitalů jako energeticky degenerované:

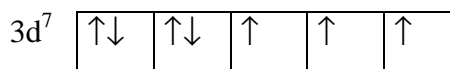
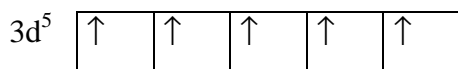
- p – orbitály : $2 \cdot l + 1 = 3x$ degenerované
- d – orbitály : $2 \cdot l + 1 = 5x$ degenerované
- f – orbitály : $2 \cdot l + 1 = 7x$ degenerované



Obr. 5/I
Ukázka tvaru p- a d-orbitalů:
 a) p_x b) d_{xz}

Spinové kvantové číslo m_s neplyne z řešení Schrödingerovy rovnice, nicméně kvantuje další veličinu a vlastnost elektronu – spin – a nabývá hodnot $+\frac{1}{2}$ a $-\frac{1}{2}$.

Energie AO v jednoelektronových systémech je určena pouze hodnotou hlavního kvantového čísla n , mají tedy např. 3s, 3p a 3d orbitály shodnou energetickou úroveň. Ve víceelektronových systémech, kterými jsou i všechny běžné atomy za atomem vodíku následující, rozhoduje o energii AO rovněž hodnota vedlejšího kvantového čísla l . **Atomové orbitály jsou pak obsazovány v pořadí podle rostoucí energie.** Degenerované orbitály jsou podle **Hundova pravidla** obsazovány postupně nejprve po jednom elektronu se souhlasným spinem (aby se prostorově dostaly dále od sebe s ohledem na elektronovou repulzi), pak dochází ke spárování spinů:



Podle **Pauliho principu** nemohou existovat v jednom atomu dva elektrony s touž kombinací všech čtyř kvantových čísel. Musí se tedy lišit alespoň spinem, a proto je každý AO zaplňován nejvýše 2 elektrony s opačným spinem.

Atomové orbitály mají následující pořadí podle rostoucí energie:

1. perioda:	$1s^2$			obsahuje 2 prvky	
2. perioda:	$2s^2$		$2p^6$	8 prvků	
3. perioda:	$3s^2$		$3p^6$	8 prvků	
4. perioda:	$4s^2$	$3d^{10}$	$4p^6$	18 prvků	
5. perioda:	$5s^2$	$4d^{10}$	$5p^6$	18 prvků	
6. perioda:	$6s^2$	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6p^6$	32 prvků
7. perioda:	$7s^2$	$5f^{14}$	6d	7p	dosud známo asi 19 prvků

Úkol: Napište elektronové konfigurace následujících prvků: N, F, Ca, V, Mn, Ni, Zn, As, Br.

Tabulka 5/I
Periodická soustava prvků

		Podskupiny																	
		hlavní		vedlejší										hlavní					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	12	14	15	16	17	18
		IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA			IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB
		ns^1	ns^2	$ns^2(n-1)d^1$	$ns^2(n-1)d^2$	$ns^2(n-1)d^3$	$ns^2(n-1)d^4$	$ns^2(n-1)d^5$	$ns^2(n-1)d^6$	$ns^2(n-1)d^7$	$ns^2(n-1)d^8$	$ns^2(n-1)d^9$	$ns^2(n-1)d^{10}$	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6
Periody	1.	${}_1\text{H}$																${}_2\text{He}(1s^2)$	
	2.	${}_3\text{Li}$	${}_4\text{Be}$											${}_5\text{B}$	${}_6\text{C}$	${}_7\text{N}$	${}_8\text{O}$	${}_9\text{F}$	${}_{10}\text{Ne}$
	3.	${}_{11}\text{Na}$	${}_{12}\text{Mg}$											${}_{13}\text{Al}$	${}_{14}\text{Si}$	${}_{15}\text{P}$	${}_{16}\text{S}$	${}_{17}\text{Cl}$	${}_{18}\text{Ar}$
	4.	${}_{19}\text{K}$	${}_{20}\text{Ca}$	${}_{21}\text{Sc}$	${}_{22}\text{Ti}$	${}_{23}\text{V}$	${}_{24}\text{Cr}$	${}_{25}\text{Mn}$	${}_{26}\text{Fe}$	${}_{27}\text{Co}$	${}_{28}\text{Ni}$	${}_{29}\text{Cu}$	${}_{30}\text{Zn}$	${}_{31}\text{Ga}$	${}_{32}\text{Ge}$	${}_{33}\text{As}$	${}_{34}\text{Se}$	${}_{35}\text{Br}$	${}_{36}\text{Kr}$
	5.	${}_{37}\text{Rb}$	${}_{38}\text{Sr}$	${}_{39}\text{Y}$	${}_{40}\text{Zr}$	${}_{41}\text{Nb}$	${}_{42}\text{Mo}$	${}_{43}\text{Tc}$	${}_{44}\text{Ru}$	${}_{45}\text{Rh}$	${}_{46}\text{Pd}$	${}_{47}\text{Ag}$	${}_{48}\text{Cd}$	${}_{49}\text{In}$	${}_{50}\text{Sn}$	${}_{51}\text{Sb}$	${}_{52}\text{Te}$	${}_{53}\text{I}$	${}_{54}\text{Xe}$
	6.	${}_{55}\text{Cs}$	${}_{56}\text{Ba}$	${}_{57}\text{La}$	${}_{72}\text{Hf}$	${}_{73}\text{Ta}$	${}_{74}\text{W}$	${}_{75}\text{Re}$	${}_{76}\text{Os}$	${}_{77}\text{Ir}$	${}_{78}\text{Pt}$	${}_{79}\text{Au}$	${}_{80}\text{Hg}$	${}_{81}\text{Tl}$	${}_{82}\text{Pb}$	${}_{83}\text{Bi}$	${}_{84}\text{Po}$	${}_{85}\text{At}$	${}_{86}\text{Rn}$
	7.	${}_{87}\text{Fr}$	${}_{88}\text{Ra}$	${}_{89}\text{Ac}$	${}_{104}\text{Rf}$	${}_{105}\text{Db}$	${}_{106}\text{Sg}$	${}_{107}\text{Bh}$	${}_{108}\text{Hs}$	${}_{109}\text{Mt}$	Uun	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

Lanthanoidy ($Z = 58$ až 71) mají elektronové konfigurace $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^1$ až $4f^{14}$:

Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

Aktinoidy ($Z = 90$ až 103) mají elektronové konfigurace $[\text{Rn}] 7s^2 6d^1 5f^1$ až $5f^{14}$:

Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

Rozbor periodického systému

Prvky jsou v periodickém systému řazeny **podle rostoucího atomového čísla**. Projevující se **periodicitou** jejich chemických vlastností **má původ v periodicitě výstavby elektronového obalu**, jak bylo naznačeno v závěru předcházejícího odstavce. Obecné elektronové konfigurace jednotlivých skupin periodické soustavy prvků jsou uvedeny v připojené tabulce 5/I. a představují současně přehled **valenčních** elektronů jednotlivých skupin prvků.

Úkol: Zvládnout obsah připojené „dlouhé“ periodické tabulky do té míry, že dokážete vyjmenovat prvky patřící do jednotlivých podskupin a z paměti sestavit celou tabulku. Od anomálií v elektronových konfiguracích, které jsou způsobeny blízkostí energií některých atomových orbitalů (např. 4s a 3d, 5d a 4f, 6d a 5f) je v tabulce odhlédnuto.

Některé podskupiny prvků mají charakteristické označení:

I. A – ns^1 : alkalické kovy

II.A – ns^2 : kovy alkalických zemin

III.A – I.B – $(n-1)d^1 - d^9$ – **přechodné prvky**, jejich atomy nebo ionty od nich odvozené mají neúplně zaplněnou d – sféru.

Prvky Fe, Co, Ni – triáda železných kovů,

Ru, Rh, Pd – lehké platinové kovy,

Os, Ir, Pt – těžké platinové kovy.

Elektronová konfigurace Ni, Pd, Pt obecně označená $ns^2(n-1)d^8$ je energeticky velmi blízká $(n-1)d^{10}$. Spolu se zaplněnými orbitaly $(n-1)s$ a $(n-1)p$ představují **elektronové konfigurace $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$** jednu ze stabilních elektronových konfigurací, označovanou jako „**elektronová osmnáctka**“ nebo „**konfigurace pseudovzácného plynu**“. Této konfiguraci nabývá řada iontů odvozených od prvků ležících v podskupinách B, např. Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ga^{3+} , Sn^{4+} apod.

II. B – $(n-1)d^{10} ns^2$ – prvky Zn, Cd, Hg patří do II. vedlejší podskupiny, nejsou to však již prvky přechodné, protože i ionty Me^{2+} odvozené od těchto prvků mají $(n-1)d$ orbital zaplněn 10 elektrony.

Stabilní konfigurace $(n-1)s^2p^6d^{10} ns^2$ je označována jako „**elektronová dvacítká**“ nebo „**konfigurace s inertním párem**“ a dosahuje jí rovněž řada iontů odvozených od prvků B – podskupin, např. As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , a zejména stabilní je u prvků v 6. periodě: Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} .

VI. B – $ns^2 np^4$: chalkogeny

VII.B – $ns^2 np^5$: halogeny

VIII.B – $ns^2 np^6$: vzácné plyny (helium: $1s^2$)

Stabilní elektronová konfigurace vzácných plynů ($ns^2 np^6$) je dosahována řadou prvků v podskupinách A, a sice v konfiguracích kationtů (Na^+ , Ba^{2+} , Y^{3+} apod.) nebo formálně v kladných oxidačních stavech

($Ti^{IV}Cl_4$), $Nb^VO_3^-$, $Cr^{VI}O_4^{2-}$, $Mn^{VII}O_4^-$), nebo též prvky ležící v pravé horní části tabulky

v podskupinách B – v konfiguracích aniontů nebo v záporných oxidačních stavech (F^- , Cl^- , I^- , O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , N^{-III} , P^{-III} , C^{-IV} apod.).

Povšimneme si nyní, které z chemických vlastností prvků jeví periodický charakter:

a) **oxidační stavy a konfigurace iontů:**

Nejvyšší oxidační číslo souhlasí s číslem podskupiny, a tedy s počtem valenčních elektronů.

Výjimky:

VIII.A podskupina: oxidačního čísla VIII dosahuje pouze Ru a Os

I.B podskupina: jsou dosahována i vyšší oxidační čísla než I, např. $\text{Cu}^{2+}([\text{Ar}] 3d^9)$, Au^{III}

kyslík: nejvýše II, a jen vůči fluoru

fluor: pouze -I.

VIII.B: VIII dosaženo pouze u Xe.

Nejnižší záporné oxidační číslo (jen v podskupinách B) se získává odečtením čísla podskupiny od čísla 8:

VII.B ... -I, VI.B ... -II, V.B. ... -III.

Ostatní kladné oxidační stavy u prvků B – podskupin souvisí s konfigurací „elektronové dvacítky“ a „osmnáctky“ (viz výše), u přechodných prvků, pro které je pestrost oxidačních stavů charakteristická, je dána nepravidelnými elektronovými konfiguracemi obsahujícími určitý počet d–elektronů (např. $\text{Cr}^{3+} [\text{Ar}] 3d^3$, $\text{Fe}^{2+} [\text{Ar}] 3d^6$ apod.).

b) **ionizační energie:**

Je to energie potřebná k odtržení nejvolněji poutaného **valenčního elektronu** a jeho vzdálení mimo dosah přitažlivých sil jádra. V periodách obecně zleva doprava (od alkalických kovů k halogenům a vzácným plynům) roste, v hlavních podskupinách shora dolů klesá (ve vedlejších podskupinách existují anomálie).

c) **elektronegativita:**

Je to **empiricky nalezené číslo charakterizující schopnost atomu určitého prvku přitahovat vazebné elektrony kovalentní vazby**. Je to tedy vlastnost vázaného atomu a v různých vazebných uspořádáních a oxidačních stavech může být její hodnota rozdílná. podle Paulingovy metody se získává srovnáváním disociační energie molekuly AB s geometrickým průměrem disociačních energií molekul AA a BB:

$$\Delta D = D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}}$$

Rozdíl elektronegativit vázaných prvků A, B je pak dán empirickým vztahem

$$X_A - X_B = 0,21 \sqrt{\Delta D}$$

Stupnice elektronegativit vznikne volbou určité hodnoty elektronegativity pro vybraný prvek (původně $X_F = 4$), ostatní hodnoty se stanoví z rozdílů.

Obecný **trend závislosti hodnoty elektronegativity na postavení prvku v tabulce** je analogicky jako u ionizačních energií: elektronegativity rostou zleva doprava z hodnot $X < 1$ u alkalických kovů po nejvyšší hodnoty u halogenů ($X_F = 3,9$; $X_{Cl} = 3,1$; $X_{Br} = 2,9$), klesají v hlavních podskupinách shora dolů (ve vedlejších podskupinách jsou obecně málo proměnné).

Rozdíl elektronegativit vázaných prvků je mírou polarity, případně až iontovosti chemické vazby. Je-li tento rozdíl nulový nebo malý, má vazba čistě kovalentní charakter. Při růstu rozdílu elektronegativit se kovalentní vazba stává postupně polárnější a při rozdílu $X_A - X_B > 1,7$ přesáhne podíl iontovosti (ve srovnání s kovalentním příspěvkem k vazbě) 50%; takové sloučeniny lze pokládat za iontové. Např. po HCl je $\Delta X = 1$, je to sloučenina s polární kovalentní vazbou, pro KBr je $\Delta X = 2,1$ a jedná se o iontovou sloučeninu.

d) **kovovost a nekovovost prvků:**

V periodické soustavě prvků jednoznačně převládají **kovy**. **Vyznačují se typickými vlastnostmi mechanickými** (kujnost, tažnost), **optickými** (neprůhlednost již v tenké vrstvě, vysoká odrazivost světla způsobující lesk), **elektrickými** (elektronová vodivost klesající s růstem teploty) a **chemickými**:

– nízké ionizační energie, nízká elektronegativita,

– alespoň v nízkých oxidačních stavech zásadité (nebo alespoň amfoterní) vlastnosti oxidů.

Z hlediska chemických vlastností jsou nejtypičtějšími kovy I. a II.A podskupiny (kromě H), zejména v dolní části tabulky.

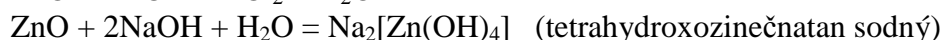
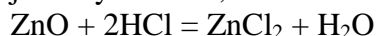
Nekovy se nacházejí v pravé horní části podskupin B periodického systému (patří k nim též H), vyznačují se vysokými hodnotami ionizačních energií a elektronegativit. Pro oxidy nekovů je charakteristický kyselinotvorný charakter.

Úhlopříčné rozhraní mezi kovy a nekovy představují v tabulce prvky, které lze označit za „polokovy“: (B) – Si, Ge – As – Te – At.

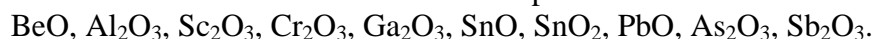
Acidobázický charakter oxidů:

Jak již bylo naznačeno v předchozím odstavci, oxidy prvků mohou vykazovat zásaditý, kyselý nebo amfoterní charakter. To je **určeno jednak postavením prvku v tabulce, jednak oxidačním číslem prvku v příslušném oxidu.**

Amfoterním charakterem oxidu máme na mysli takovou vlastnost, že reaguje za vzniku solí jak s kyselinami, tak se zásadami, např.:



Z dalších amfoterních oxidů lze uvést např.:



V závislosti na postavení prvku v tabulce je zřejmé, že nejzásaditější charakter budou mít oxidy prvků v levé dolní části tabulky. Od nich jsou pak odvozeny nejsilnější zásady, jako NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ba(OH)₂ apod.

Od oxidů nekovů jsou odvozeny typické silné kyslíkaté kyseliny, jako např. HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, středně silné kyseliny H₃PO₄, H₃AsO₄, H₂SO₃, případně slabé kyseliny H₃BO₃, H₂CO₃, H₂SiO₄, HClO apod.

U přechodných prvků s proměnnými oxidačními stavy má oxid v nejnižším oxidačním stupni nejzásaditější charakter (např. MnO je zásadité povahy), v nejvyšším oxidačním stupni pak charakter nejkyselejší (od Mn₂O₇ se odvozuje HMnO₄, která patří k nejsilnějším kyselinám); Cr₂O₃ je amfoterní, CrO₃ je kyselinotvorný (H₂CrO₄ a její soli chromany). V podskupinách B je situace obdobná: As₂O₃ je amfoterní, od As₂O₅ je odvozena jen kyselina – H₃AsO₄; SnO je zásaditější než SnO₂ apod.

6. Základní poznatky z oblasti chemické vazby

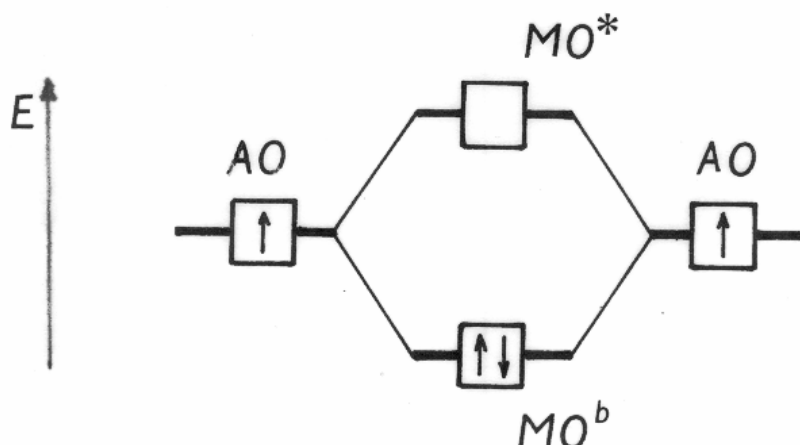
Na vzniku pojítka mezi atomy, chemické vazbě, se podílejí valenční elektrony atomů. Přestože podle mechanismu vzniku a typu sil uplatňujících se ve vazbě rozlišujeme základní typy vazby (kovalentní, iontovou, kovovou), často se ve sloučeninách jejich příspěvky vzájemně doplňují.

Kovalentní vazba:

Vzniká překryvem atomových orbitalů za vzniku orbitalů molekulových. Překryv atomových orbitalů je účinný, tj. vede ke vzniku vazby s významnou energií potřebnou k jejímu eventuálnímu roztržení, jsou-li splněny dva základní předpoklady:

- a) překrývající se orbitály mají vzájemnou vhodnou prostorovou orientaci,
- b) překrývající se orbitály mají blízkou hodnotu energie.

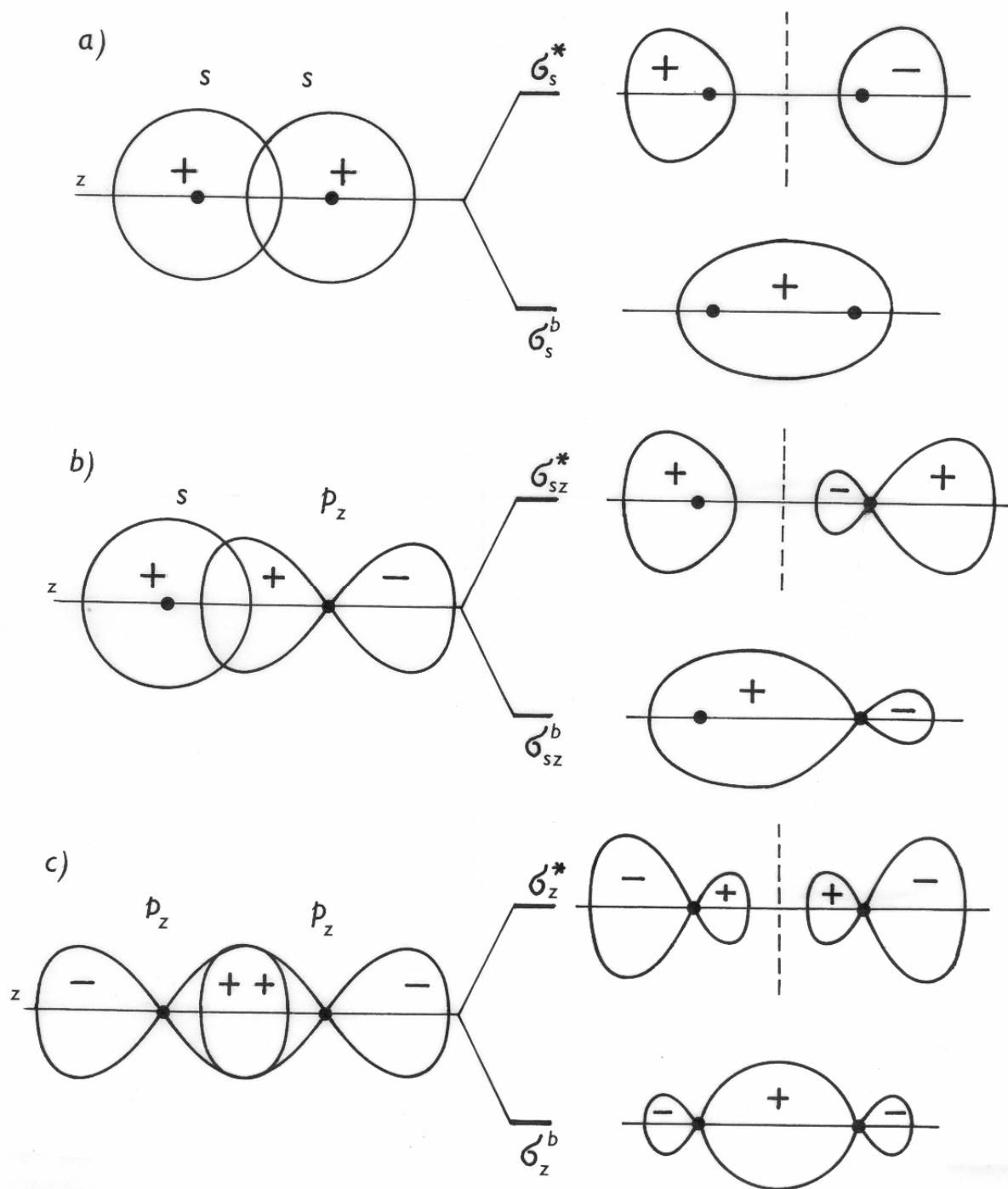
Jsou-li výchozí AO popsány vlnovými funkcemi ψ_1 , ψ_2 , je možno hrubý popis vzniklých molekulových orbitalů (MO) v prvním přiblížení provést lineární kombinací těchto funkcí. nezávislé kombinace jsou možné dvě, a sice součtová $\psi_1 + \psi_2$, která popisuje vazebný MO^b, a rozdílová, $\psi_1 - \psi_2$, která popisuje protivazebný MO*. Vazebný MO má nižší energii v důsledku **výměnné interakce** AO a umístěním vazebných elektronů do tohoto MO vznikne systém s nižším obsahem energie, a tedy stabilnější (obr. 6/I).



Obr. 6/I: Vzájemný vztah energií dvojice výchozích atomových orbitalů (AO) a dvojice vzniklých molekulových orbitalů (vazebného – MO^b a protivazebného – MO*).

Je zřejmé, že vazebný orbital vystihuje situaci, kdy v prostoru mezi jádry poutaných atomů došlo ke **zvýšení pravděpodobnosti výskytu elektronu** (jedná se o úměrnost součtu ($\psi_1 + \psi_2$), což má vazebný efekt. Naproti tomu v protivazebném orbitalu klesá pravděpodobnost výskytu elektronu na určité rovině mezi jádry atomů na nulovou hodnotu (nodální plocha), což má účinek protivazebný (MO* je popsán jako úměrný rozdílu ($\psi_1 - \psi_2$)).

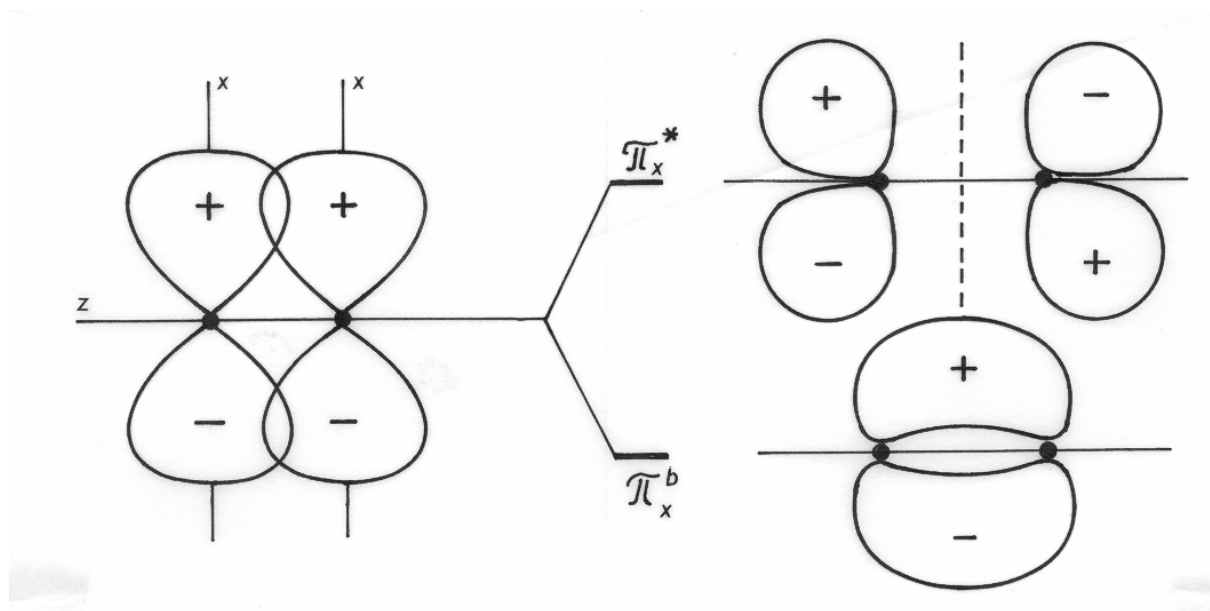
Při posuzování vhodnosti vzájemné orientace AO se volí často osa Z za osu molekuly vazby. Překryv atomových orbitalů typu s a p_z vede ke vzniku MO^b, které jsou válcově symetrické okolo osy z a v nichž maximum pravděpodobnosti výskytu elektronu leží **na ose z** (viz obr. 6/I). Takové MO označujeme σ .



Obr. 6/II: Ukázky tvarů σ – vazebných a protivazebných molekulových orbitalů vznikajících překryv atomových orbitalů s a p :

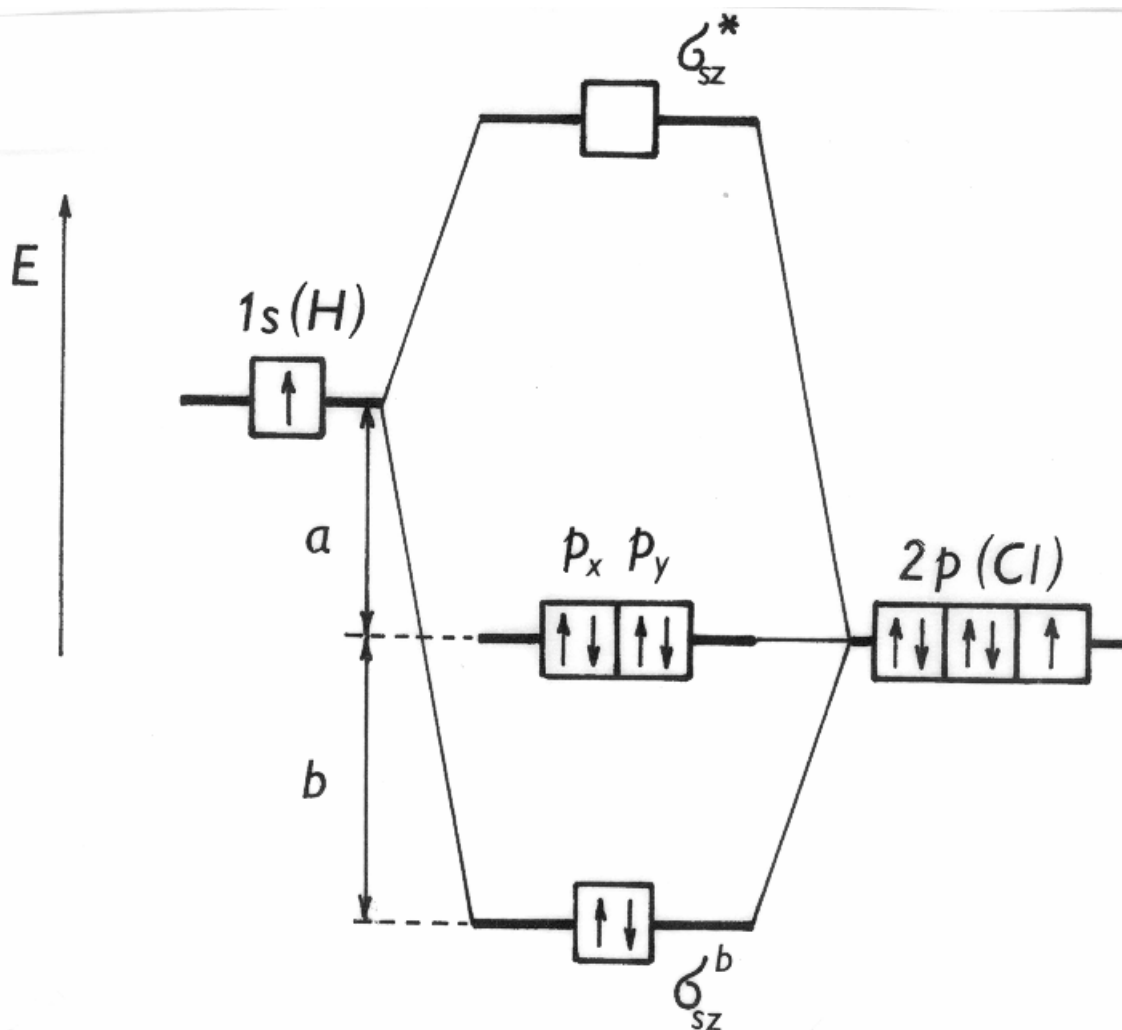
a) překryv AO s + s poskytuje MO σ_s (vazebný a protivazebný),
 b) překryv AO s + p_z poskytuje MO σ_{sz} (vazebný a protivazebný),
 c) překryv AO $p_z + p_z$ poskytuje MO σ_z (vazebný a protivazebný).

Překryvem $p_x - p_x$ a $p_y - p_y$ orbitalů vznikají MO odlišné symetrie (obr. 6/III): Zvýšení pravděpodobnosti výskytu nalzáme ve dvou oblastech ležících mimo osu z oddělených nodální plochou. Takové molekulové orbitály označujeme π . Jak již bylo uvedeno v části 5., **nodální plocha** odděluje oblasti prostoru, v nichž má vlnová funkce ψ opačné znaménko a pravděpodobnost výskytu elektronu je na nodální ploše nulová.



Obr. 6/III: Ukázka tvaru π – vazebných a protivazebných orbitalů vzniklých překryvem výchozích p_x a p_x atomových orbitalů.
(Molekulové orbitály π_y^b a π_y^* jsou tvarově shodné; jejich obrázek by vznikl pootočením MO- π_x okolo osy z o 90°).

Mají-li překrývající se atomové orbitály odlišnou energii, znamená to, že mají oba atomy rozdílné ionizační energie a rovněž elektronegativity. Vznikající kovalentní vazba je pak podle míry rozdílu energií buď **kovalentní polární vazbou** (obr. 6/IV), nebo posléze iontový podíl na vazbě převáží podíl kovalentní a vazba se stává **vazbou iontovou**. Znamená to, že typicky kovalentní sloučeniny vznikají slučováním prvků s nepříliš rozdílnými hodnotami elektronegativity, tedy např. nekovů event. polokovů navzájem.



Obr. 6/IV: Zjednodušený MO – diagram molekuly HCl:

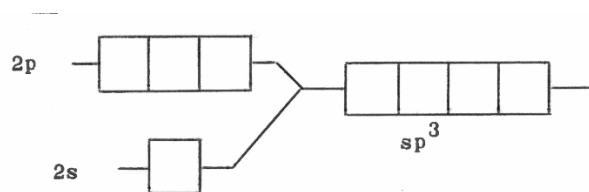
- díl úměrný iontovému podílu vazby,
- díl úměrný kovalentnímu podílu vazby (p_x , p_y jsou ne vazebnými orbitály).

Běžná **kovalentní vazba vzniká koligací**, což je označení mechanismu vzniku vazby, při němž každý z obou atomů přináší v překrývajících se atomových orbitalech po jednom valenčním elektronu, které se v MO uspořádají s opačným spinem. Pokud jeden z atomů přináší pro vazbu celý elektronový pár a druhý poskytuje prázdný, vakantní orbital, označujeme takový mechanismus vzniku jako **koordinaci** a vzniklou vazbu jako **vazbu koordinační**. Částice nesoucí atom, který je donorem elektronového páru, se označuje též jako ligand, zatímco v roli akceptoru elektronového páru vystupuje centrální atom. Vazbou ligandů na centrální atomy vznikají **koordinační sloučeniny**.

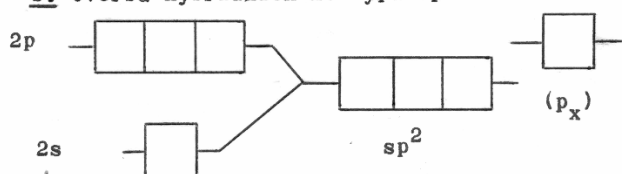
Podle počtu vzniklých vazeb mezi dvěma atomy rozlišujeme vazby **jednoduché**, obvykle o symetrii σ , a **násobné**, tedy dvojně a trojně, které jsou kombinací vazby σ a jedné nebo dvou vazeb typu π .

Při studiu vazebných poměrů na víceatomových molekulách přestává být představa kombinace AO na molekulové orbitály vizuálně názorná a k její aplikaci by bylo nutné použít složitější matematický aparát. Navíc reálně existující víceatomové molekuly mívají takové geometrické, objektivně prokázané uspořádání s takovými vazebnými úhly, které nelze

zdůvodnit použitím původních atomových orbitalů. Např. úhly svírané vazbami v tetraedrických molekulách představují $109,5^\circ$, zatímco výchozí s – orbitály jsou kulově symetrické (nemají směrový charakter) a p – orbitály svírají vzájemně úhly 90° . Pro větší názornost a vysvětlení **geometrického uspořádání molekul** a pro vysvětlení **energetické ekvivalence použitých orbitalů** využíváme **představu hybridizace atomových orbitalů**, která je **popsána lineární kombinací AO na témž atomu**. Při použití např. 2s– a 2p– orbitalů získáme následující možnosti:



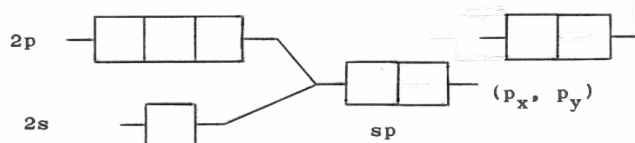
b. tvorba hybridních AO typu sp^2 :



a) tvorba hybridních AO typu sp^3 : tetraedrické uspořádání σ - vazeb, vazebné úhly $109,5^\circ$, např. CH_4 , CCl_4 , uhlíkové atomy v C_2H_6 , NH_4^+ , atomy C v diamantu apod.

b) tvorba hybridních AO typu sp^2 : orientace tří hybridních orbitalů sp^2 do vrcholů rovnostranného trojúhelníka, použití na σ –vazby, valenční úhly 120° ;

nehybridizovaný p_x –orbital se překryje s p_x –orbitalem na sousedním atomu (nebo atomech) za vzniku π –vazby, např. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, benzen a další aromatické uhlovodíky, C v grafitu, C ve skupině $\text{C}=\text{O}$ apod.



c) tvorba hybridních AO typu sp : dva hybridní sp –orbitály jsou spořádány a použity pro σ –vazby pod úhlem 180° , nehybridizované p_x , p_y –orbitály se překrývají s orbitály odpovídající symetrie na sousedních atomech za

vzniku jedné vazby trojné nebo dvou dvojných vazeb, např. $\text{HC}\equiv\text{CH}$, uhlíkový atom v CO_2 a CS_2 , středový atom dusíku v azidovém aniontu $(\text{N}=\text{N}=\text{N})^-$ a v N_2O , atomy uhlíku v $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, OCN^- , SCN^- apod.

Látky s převažující kovalentní vazbou lze podle velikosti molekul, příp. podle prostorového uspořádání vazeb rozdělit následujícím způsobem:

- a) látky nízkomolekulové,
- b) látky vysokomolekulové:
 - I. prostorové polymery,
 - II. rovinné polymery,
 - III. lineární polymery.

Látky nízkomolekulové jsou tvořeny molekulami, jejichž molární hmotnost obvykle nepřesahuje $500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Protože mezi jednotlivými molekulami se uplatňují jen slabé van der Waalsovy interakce (interakce bez účasti valenčních elektronů, řádově 100x slabší než jednoduchá kovalentní vazba), patří k typickým vlastnostem nízkomolekulových látek jejich **nízké** body tání a body varu, tvorba měkkých krystalů, rozpustnost v nepolárních (organických) rozpouštědlech. Ani v tuhém skupenství, ani v roztocích a taveninách nevedou elektrický proud.

Příklady: Ar, O_2 , Cl_2 , bílý fosfor P_4 , voda, CO_2 , CH_4 , většina organických látek.

Prostorové polymery jsou vystavěny z atomů propojených kovalentními vazbami do trojrozměrné makromolekuly. Celý krystal tak představuje obrovskou makromolekulu. S ohledem na pevnost vazeb jsou typické znaky těchto látek následující: mimořádně vysoké body tání, **vysoká tvrdost**, nevedou elektrický proud, jsou nerozpustné v jakýchkoliv rozpouštědlech.

Příklady: diamant, křemík, karbid křemičitý, SiO_2 (křemen), Al_2O_3 (korund).

V rovinných polymerech jsou atomy spojeny kovalentními vazbami do dvourozměrné mříže, rovnoběžně orientované rovinné molekuly na sebe vzájemně působí jen slabými van der Waalsovými silami. Krystaly rovinných polymerů jsou proto velmi měkké a dobře štěpné, mají typický šupinkovitý vzhled a mají mimořádně vysoké body tání. Jsou nerozpustné.

Příklady: grafit, nitrid boritý (BN), některé křemičitanové minerály – mastek, kaolinit.

Makromolekuly **lineárních polymerů** mají tvar řetězců, mezi nimiž se uplatňují slabé van der Waalsovy síly. V jejich řetězcích se opakuje určitý strukturní motiv, označovaný jako monomer. Prakticky významné jsou jejich mechanické vlastnosti: jsou buď plastické (tvárné) nebo elastické (pružné), často mají vláknitý charakter. Jsou měkké, v rozpouštědlech bobtnají nebo se i rozpouštějí.

Příklady: kaučuk, organické syntetické polymery: polyethylen, polyvinylchlorid, polystyren, polyester, polyamidy apod.

Iontová vazba:

Vzniká mezi atomy výrazně se lišící elektronegativitou a v prvním přiblížení se předpokládá předání valenčních elektronů atomu tvořícího kationt elektronegativnějšímu atomu tvořícímu aniont.

Úkol: Z kapitoly 5. zopakujte pojmy:

- ionty s konfigurací vzácného plynu,
 - kationty s konfigurací „pseudovzácného plynu“
 - kationty s konfigurací „elektronové dvacítky“
 - kationty s nepravidelnou konfigurací
- a uveďte jejich příklady

Opačně nabitě ionty navzájem působí elektrostatickými silami, popisovanými Coulombovým zákonem, které představují hlavní energetický příspěvek k vazbě. Jak již bylo výše uvedeno, určitý kovalentní příspěvek k vazbě existuje i v iontových sloučeninách. Mezi iontovými a polárními sloučeninami tak existuje poměrně plynulý přechod.

Dále je nezbytné uvést, že iontové sloučeniny nebývají vystavěny pouze z jednoduchých iontů, jejichž elektronové konfigurace byly popsány, ale též z iontů složených (např. NO_3^- v KNO_3 , NH_4^+ a SO_4^{2-} v $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) nebo komplexních (např. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ apod.). Složené a komplexní ionty jsou tvořeny atomy poutanými kovalentními příp. koordinačními vazbami.

Typické vlastnosti iontových sloučenin:

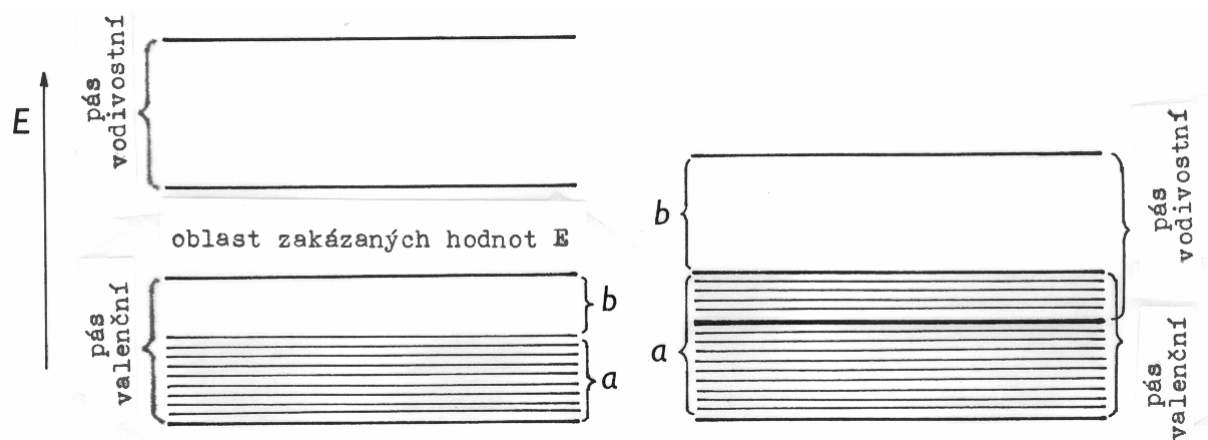
střední až vyšší body tání, velmi vysoké body varu, nižší až střední tvrdost krystalů, většinou rozpustné v polárních rozpouštědlech, zejména ve vodě; **roztoky a taveniny vedou elektrický proud** – přenos náboje zprostředkovává pohyb iontů.

Kovová vazba:

Atomy v kovech představují většinou nejtěsnější uspořádání stejně velkých koulí. Z tohoto uspořádání vyplývají výše citované (kapitola 5.) mechanické a optické vlastnosti (kujnost, tažnost, neprůhlednost, lesk). Vazebné uspořádání je v kovech řešeno specifickým způsobem z následujících důvodů:

- shodnost atomů v kovech nebo jejich podobnost ve slitinách a intermetalických sloučeninách vylučuje možnost řešení obdobné iontové vazbě, mezi vazebnými protony není ani zdaleka potřebný rozdíl v elektronegativitách,
- kovy mají obecně nízký počet valenčních elektronů a vysoký počet nejbližších vazebných partnerů (v nejtěsnějším uspořádání stejně velkých koulí je to 8 nebo 12 sousedních atomů), což může vést ke vzniku kovalentních vazeb, jak byly popsány (dvojice vazebných elektronů spojující dva atomy).

Vzájemná interakce atomových orbitalů velkého počtu atomů kovu v periodicky uspořádané mřížce vede k tomu, že na rozdíl od vzniku molekulových orbitalů v kovalentních sloučeninách o diskrétních hodnotách energie, oddělených od sebe navzájem rozsáhlými oblastmi energií zakázaných, vznikají v kovech **pásky dovolených energií**, v nichž jsou jednotlivé energetické úrovně (odpovídající MO) tak blízko u sebe, že se jeví téměř jako spojitý. Přechod elektronů mezi jednotlivými energetickými stavy uvnitř pásu je energeticky nenáročný a k excitaci stačí energie tepelného pohybu, a to zejména za situace, kdy tzv. valenční pás má tolik energetických hladin, že není elektrony úplně zaplněn (I.), nebo kdy se tzv. vodivostní pás s valenčním pásem energetických stavů překrývá (II.) (obr. 6/V). Tímto tzv. **pásovým modelem** se vysvětluje typická **elektronová vodivost kovů**.



Obr. 6/V: Uspořádání energetických pásů v kovech:

- oblast hladin energie obsazených elektrony,
- oblast neobsazených hladin energie, do nichž lze elektrony velmi snadno excitovat

Svémi vlastnostmi představují kovy nesmírně širokou škálu materiálů. Alkalické kovy reagují bouřlivě s vodou za vývoje vodíku, Au a Pt se rozpouštějí teprve v „lučavce královské“. Lithium plave na petroleji, osmium má specifickou hmotnost $22,6 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Alkalické kovy lze krájet nožem, chrom má v Mohsově stupnici tvrdost 9. Některé kovy mají velmi nízké body tání (Hg -38°C , Cs $+30^\circ\text{C}$, Ga $+30^\circ\text{C}$), naproti tomu wolfram má bod tání přes 3400°C . Výrazně se projevuje případná účast d-elektronů na vazbě.

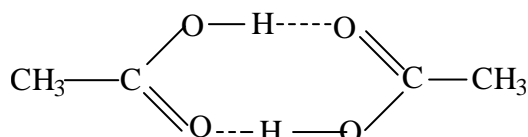
Vazba vodíkovým můstkem:

Tento typ interakce se vyskytuje ve sloučeninách, obsahujících atom vodíku, který je vázán na silně elektronegativní prvek, a to zejména **kyslík** a **fluor**. Přibližně lze tuto interakci, která je co do energie řádově 10x slabší než jednoduchá kovalentní vazba, vysvětlit jako elektrostatické ovlivnění opačně nabitých dipólů výrazně polárních vazeb:



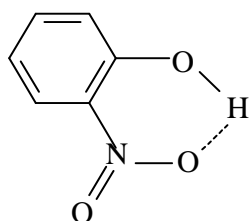
v daném uspořádání však existuje i určitý kovalentní příspěvek. Vazba vodíkovým můstkem se uplatňuje ve sloučeninách, jako je voda, HF, kyslíkaté anorganické kyseliny, alkoholy a fenoly, karboxylové a sulfonové kyseliny, a má mimořádně výrazný vliv na jejich vlastnosti.

Např. voda má v důsledku uplatnění vazby vodíkovým můstkem výrazně vyšší bod tání a bod varu než ostatní chalkogenovodíky. Fluorovodík je na rozdíl od ostatních halogenovodíkových kyselin jen středně silnou kyselinou. Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) je kapalina o bodu varu 78°C , zatímco isomerní dimethylether (CH_3OCH_3) neobsahující skupinu $-\text{OH}$ je již za laboratorních podmínek plyn. V kyselině octové je interakce vodíkovým můstkem natolik pevná, že ještě v parách existují dimerní molekuly:

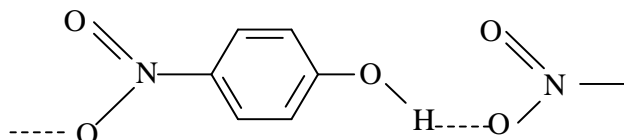


Koncentrovaná kyselina sírová vře při teplotě okolo 340°C , zatímco sloučenina SO_2Cl_2 (chlorid sulfurylu), přestože namísto skupin $-\text{OH}$ obsahuje těžší atomy Cl, má bod varu pouhých 69°C .

V uvedených příkladech se jedná vesměs o případ **intermolekulárního vodíkového můstku**, uplatňujícího se mezi různými molekulami. **Intramolekulární můstek** uplatňující se uvnitř molekuly může naopak těkavost látky zvýšit: v molekule o-nitrofenolu se uplatňuje intramolekulární můstek a látku (bod tání 45°C) lze destilovat (přehánět) s vodní parou; naproti tomu p-nitrofenol (bod tání 114°C) v důsledku uplatnění intermolekulárního vodíkového můstku s vodní parou netěká.



o-nitrofenol



p-nitrofenol