



Investice do rozvoje vzdělávání

# Inovace studia molekulární a buněčné biologie

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*



Investice do rozvoje vzdělávání

# Předmět: LRR/CHPBI/Chemie pro biology I

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*



Investice do rozvoje vzdělávání

# Chemická vazba

Mgr. Karel Doležal Dr.

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*



Investice do rozvoje vzdělávání

Cíl přednášky: seznámit posluchače s principem a druhy chemických vazeb

**Klíčová slova: klasifikace chemických látek, klasifikace prvků, periodická soustava prvků, charakter prvků, elektronegativita, iontová vazba**

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Klasifikace chemických látek

Chemické látky – formy hmoty vystavěné z atomů (ne např. paprsek neutronů nebo proud elektronů) – prvky, sloučeniny a jejich směsi

Chemický prvek – první definice 1661 Boyle – látka kterou nelze dále chemicky rozložit na látku jednodušší

Dnes přesnější definice, přihlíží k atomové struktuře hmoty – chemický prvek je látka, jejíž všechny atomy mají stejné atomové číslo ( $O_2$  i  $O_3$  i jejich směs, strukturní modifikace)

Chemické individuum (jedinec) – každý chemický prvek nebo sloučenina

Čistá látka – urč. strukturní modifikace – stejné druhy částic stejným způsobem uspořádané – v přírodě a praxi jen zřídka, pracujeme s látkami které se tomuto stavu blíží

Praxe – čistá látka – jejím další čistěním se již nemění její charakteristické vlastnosti

Míra čistoty – vyjadřuje se číselným určením relativního množství nečistot v ní obsažených nebo zařazením látky do určité uzanční třídy čistoty (puriss, purum, p. a....)

Dělení látek – využití fyzikálních (filtrace, sedimentace, destilace, sublimace) nebo chemických vlastností komponent (srážení, chromatografie). Postup čištění sledujeme stanovením některých fyzikálních konstant nebo chemickou analýzou (elementární analýza, chromatografie, NMR...).

Kvalita chemické látky – charakteristika, odlišení od všech ostatních chemických látek, zároveň identifikace jiného vzorku téže látky – podmíněna chemickým složením a způsobem uspořádání stavebních jednotek – strukturou. Stejně složení, jiná struktura – izomery.

Vlastnosti čistých látek – nespecifické (hmotnost, zrnitost, pórovitost) a **specifické** – nezávislé na velikosti, množství a tvaru, důležité pro určování kvality – fyzikální (barva, hustota, tvrdost, bod tání, magnetická susceptibilita) a chemické (způsob reakce s vodou, kyselinami, stálost, acidobazické vlastnosti atd.)

Soustava – ohraničená část prostoru

Izolovaná – látka ani energie nepřechází v žádném směru

Uzavřená – může přecházet energie, ne látkové formy

Otevřená – systém, jehož hranicemi volně prochází jak látky tak energie

Homogenní – specifické vlastnosti ve všech bodech stejné nebo se mění spojitě (může být i směs)

Heterogenní – více druhů homogenních fází, odděleny ostrým rozhraním, vlastnosti se mění skokem – nemísitelné kapaliny, směs skupenských stavů... koloidní – velmi jemné částice

# Klasifikace prvků



(angličan **John Newlands** 1864 zákon oktáv)

**Dmitrij Ivanovič Mendělejev** 1869

periodický zákon prvků – „**Chemické a mnohé fyzikální vlastnosti prvků jsou periodickou funkcí jejich atomových čísel. Periodicitu vlastností nacházíme i v řadách homologických sloučenin.**“ 62 tehdy známých prvků rozdělil podle vzrůstající atomové hmotnosti a umístil paralelně tak aby se analogické prvky dostaly do přímého sousedství – **periodická soustava prvků**. Příbuznost – srovnávání mocenství. Předpověděl s velkou přesností vlastnosti dosud neznámých prvků.



	1																18	
1	H 1																He 2	
2	Li 3	Be 4																
3	Na 11	Mg 12																
			3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	Ac 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	Rg 111	Uub 112	Uut 113	Uuq 114	Uup 115	Uuh 116	Uus 117	Uuo 118

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

Vodorovné řady – periody. Číslo periody = hlavní kvantové číslo

Počet prvků v periodě = počet elektronů o který se liší konfigurace dvou vzácných plynů periodu ohraničujících

1. perioda	$1s^1, 1s^2$	2 prvky
2. perioda	$2s^1 2p^0 - 2s^2 2p^6$	8 prvků
3. perioda	$3s^1 3p^0 - 3s^2 3p^6$	8 prvků
4. perioda	$4s^1 3d^0 4p^0 - 4s^2 3d^{10} 4p^6$	18 prvků
5. perioda	$5s^1 4d^0 5p^0 - 5s^2 4d^{10} 5p^6$	18 prvků
6. perioda	$6s^1 4f^0 5d^0 6p^0 - 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^8$	32 prvků

Prvky analogických vlastností – pod sebou – **skupiny**. Hlavní a vedlejší, některé označovány triviálními názvy. Přechodné prvky (vedlejší skupiny) – zaplněny orbitaly d a f.

Určit umístění prvku v tabulce z jeho atomového čísla je snadné.

Postačí si zapamatovat čísla vzácných plynů a čísla period:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7. perioda
${}^2\text{He}$	${}^{10}\text{Ne}$	${}^{18}\text{Ar}$	${}^{36}\text{Kr}$	${}^{54}\text{Xe}$	${}^{86}\text{Ra}$	

Příklad: Prvek  $Z=12$  Patří do 3. periody vymezené zleva  ${}^{10}\text{Ne}$  a zprava  ${}^{18}\text{Ar}$ . Ve srovnání s elektronovou konfigurací neonu více o dva elektrony, patří do skupiny 2A, hořčík

Oxidační stavy prvků a stechiometrické složení jejich sloučenin –  
významná periodicitu

Stabilní ta oxidační čísla vyjadřující vazebné poměry, za nichž bude u  
atomů prvků dosaženo stálé elektronové konfigurace

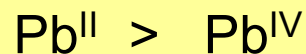
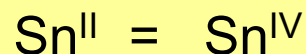
Nejstálejší konfigurace  $ns^2 np^6$ ,  $ns^2 np^6 nd^{10}$ ,  $ns^2 np^6 nd^{10} (n+1) s^2$

Prvky nikdy nepřijímají ani neuvolňují větší počet elektronů než je třeba  
k dosažení této konfigurace

Maximální pozitivní oxidační číslo = číslo skupiny ve které prvek leží

Také možnost dosažení konfigurace s tzv. inertním elektronovým párem  
– např. prvky skupiny 4B dosáhnou oxidačního čísla II

(přechodné kovy – větší proměnlivost oxidačních stavů,  
stabilita vyšších oxidačních stavů stoupá směrem dolů



Maximální negativní oxidační číslo = 8 - číslo skupiny

# Kovový a nekovový charakter prvků

Charakter prvků dán poměrem hodnot ionizační energie a elektronové afinity (nízká ionizační energie – kovy)

Empirické pravidlo: prvek je kovem, jestliže počet elektronů jeho nejvyšších zaplňovaných orbitalů (téhož hlavního a vedlejšího kvantového čísla) je menší nebo roven číslu periody, do níž prvek patří

Klasifikace látek (sloučenin) pak odrazem struktury a uspořádání chemických vazeb

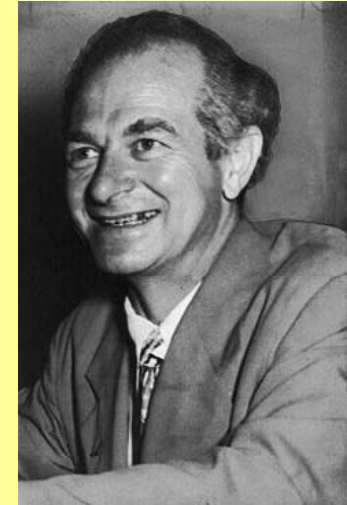
# Chemická vazba

Atomy jen vyjímečně setrvávají v izolovaném stavu (pouze atomy vzácných plynů)

Vznik vazby – při zmenšování vzdálenosti mezi atomy, začnou mezi nimi působit nezanedbatelné přitažlivé síly, které nutí atomy k dalšímu přibližování. Druhá fáze – přibližování ustane, atomy setrvávají v kontaktu (oscilují) na urč. vzdálenost – vznikla chem. vazba. **Soustava původně izolovaných atomů se po vzájemné přiblížení ocitne v energetickém minimu.** Pro další přibližování (hlubší pronikání elektronových obalů) by bylo potřeba značné množství práce (systém setrvává ve stavu, který je pro něj energeticky nejvýhodnější)

# elektronegativita

Empiricky nalezené číslo vyjadřující schopnost atomu prvku přitahovat vazebné elektrony kovalentní vazba (američan Linus Carl Pauling 1932 (1954 Nobelova cena) – z experimentálně naměřených disociačních energií vazeb)



## Druhy vazeb:

Elektropozitivní prvek + elektronegativní prvek = iontová vazba

Elektronegativní prvek + elektronegativní prvek = kovalentní vazba

(polymery (prostorové, rovinné, lineární) – kovalentní vazby + slabé vazebné interakce)

Elektropozitivní prvek + elektropozitivní prvek = kovová vazba

# Formální vyjadřování a klasifikace chemických vazeb

Základní popis stálého uskupení atomů v prostoru – atomová konfigurace – vzájemná poloha atomů v prostoru – lze studovat experimentálně

Elektronová konfigurace – uspořádání zúčastněných elektronů – rozložení elektronových hustot nebo (lépe) rozmístění elektronů na MO a jejich elektronovou posloupnost. Určité atomové konfiguraci může příslušet více elektronových konfigurací. Chemické vazby v molekule (iontu) navzájem závislé – přesný popis vazby znamená vždy popis elektronové konfigurace celé částice.

(symbolika, typy vzorců – seminář, samostudium)

# Základní vazebné situace

oxidační stav atomu – charakterizován oxidačním číslem atomu – relativní elektrický náboj (náboj vyjádřený počtem elementárních nábojů) který by byl na atomu přítomen, kdybychom elektrony v každé vazbě z atomu vycházející přidělili elektronegativnějšímu z vazebných partnerů (homonukleární  $\text{Na}_2\text{S}_2$ )

Pravidla: - izolované atomy a atomy v molekulách prvků 0

- vázaný atom vodíku I, pouze v hydridech –I
- ox. číslo jednoatomových iontů = jejich náboj
- kyslík –II, kromě peroxidů a látek s vazbou O-F
- neutrální molekuly – algebraický součet ox. čísel = 0

Vaznost – počet sdílených elektronových párů, které daný atom poutají k ostatním atomům



Formální náboj – je dán rozdílem mezi počtem valenčních elektronů daného atomu v nesloučeném stavu a počtem valenčních elektronů, které mu formálně přísluší v dané sloučenině

### Základní chemické pojmy a zákonitosti

Molekula je nejmenší část látky, která má chemické vlastnosti této látky a vyznačuje se přesně definovanou atomovou a elektronovou konfigurací

hmotnost molekuly – relativní molekulová hmotnost (lze vypočítat prostým sečtením relativních atomových hmotností všech atomů, které molekulu tvoří)

látkové množství – 1 mol

Mol je takové látkové množství, které obsahuje právě tolik elementárních jednotek (entit), kolik je uhlíkových atomů v 0,012 kg uhlíku  $^{12}\text{C}$  ( $6,022045 \pm 0,000031 \cdot 10^{23}$  atomů)

molární hmotnost – hmotnost takového množství látky, které obsahuje 1 mol elementárních jednotek ( $\text{g mol}^{-1}$ )

# Zákon stálých poměrů slučovacích

Francouzský chemik **Joseph Louis Proust** 1799, nezávisle John Dalton (1803)

Složení chemické sloučeniny je neměnné a nezávislé na cestě, již bylo použito k její přípravě

(Tuhé látky – ve struktuře časté poruchy, např. v krystalové mřížce, experimentálně prokazatelné)

# Zákon násobných poměrů slučovacích

Pokud spolu dva prvky tvoří více sloučenin, pak hmotnosti jednoho prvku, který se slučuje se stejným množstvím druhého prvku, jsou vzájemně v poměrech, které je možné vyjádřit malými celými čísly

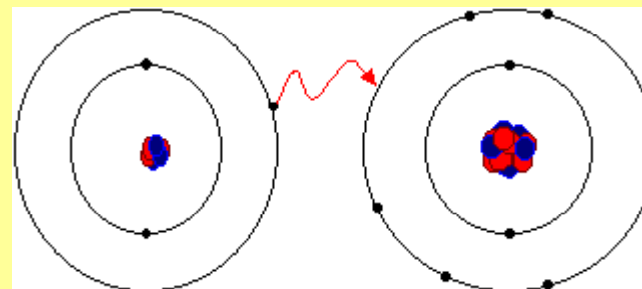
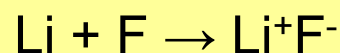
# Iontová vazba

rozdíl elektronegativit atomů přesahuje 1,7

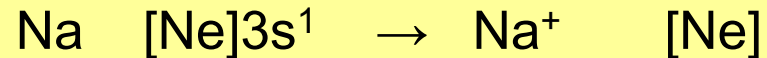
Asymetrické rozmístění vazebných elektronů, jeden atom k sobě přitáhne celý elektronový pár. Na atomech se vytvoří náboje, mění se v ionty. Vazba – elektrostatický charakter. Atom, který získává elektrony (elektronegativní, nabývá záporný náboj, aniont. Atom, který ztrácí elektrony (elektropozitivní – malá hodnota ionizační energie i elektronegativity, kovy) – kationt.

Ztráta elektronů = oxidace, přijetí elektronů = redukce

**Počet poskytovaných elektronů se musí vždy rovnat počtu elektronů přijímaných, vzniklá sloučenina navenek elektroneutální**



Primární příčina – vznik stabilní elektronové konfigurace



(+ vzniklé ionty se sdružují do pravidelných prostorových mříží – iontových krystalů = další snížení celkové energie systému)

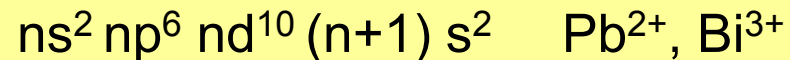
Stabilní konfigurace – konfigurace vzácného plynu:



- konfigurace tzv. pseudovzácného plynu



- konfigurace inertního elektronového páru



- nepravidelná elektronová konfigurace  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$

Vždy představuje optimální rozmístění valenčních elektronů, s minimálním obsahem energie

# Stabilita iontů (Fajansova pravidla)

1924 **Kazimierz Fajans** , americký chemik polského původu

Stabilita iontu – schopnost zachovat si svou elektronovou konfiguraci, nepodlehnout další oxidačně-redukční změně

1. Ion je tím indiferentnější, čím stabilnější je jeho elektronová konfigurace (vzácný plyn > pseudovzácný plyn > nepravidelná konfigurace)
  2. čím menší má náboj  $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Si}^{4+}$
3. čím větší je atomové číslo atomu, z něhož vzniká kation  $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+$   
čím menší je atomové číslo atomu, z něhož vzniká anion  $\text{F}^- > \text{I}^-$

# Poloměry iontů

Elektronový obal difúzní, pojem poloměr iontu nemá přesný fyzikální smysl  
Mezijaderné vzdálenosti snadno zjistitelné – součet poloměru kationtu a aniontu →  
tabelované iontové poloměry (délky kovalentních vazeb ← tabulky kovalentních  
poloměrů)

1. velmi výrazný vliv náboje (mnohem větší než např. vliv atomového čísla) ( $\text{H}^-$  154 pm,  $\text{H}$  29 pm)
2. kationty vždy menší než odpovídající atomy (přebytek pozitivního náboje jádra stahuje orbitály blíže k jádru)
3. Anionty vždy větší (zvýšená repulze elektronů)
4. u obdobné elektronové konfigurace poloměr vzrůstá s rostoucím hlavním kvantovým číslem  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$   
 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$
5. Tvoří-li atom více kationtů, je ion s největším nábojem nejmenší ( $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ )
6. Poloměry kationtů přechodných prvků (obsahují d orbitály) s rostoucím Z se zvyšují jen nevýrazně
7. lanthanoidová kontrakce – se zvyšujícím se Z se poloměry mírně zmenšují – f orbitály vnitřní, ale rozte kladný náboj jader

# Náboj iontů

Reálné sloučeniny – téměř vždy určitý podíl kovalentnosti

Efektivní náboj iontu – skutečný náboj, obtížně se měří, někdy se liší i výrazně

Ověřeno experimentálně, že je přesto účelné připisovat iontům jejich formální náboj a jim odpovídající elektronové konfigurace a poloměry, v jednodušších úvahách nemají vliv na správnost závěrů

# Kovalentní vazba – teorie molekulových orbitalů

Teorie MO–LCAO (*Molecular Orbital – Linear Combination of Atomic Orbitals*) (molekulové orbitály Friedrich Hund, Robert S. Mulliken 1927 – 1928, lineární kombinace atomových orbitalů - John Lennard-Jones 1929)

popisuje vznik MO pomocí lineární kombinace atomových orbitalů (AO)

Také soubory MO je možné hledat pomocí Schrödingerovy rovnice, ale řešení velmi obtížné, většinou se tvar a energie MO odvozuje z tvarů a energií AO těch atomů, které molekulu vytvářejí – představy o průniku AO – metoda lineárních kombinací AO – MO–LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*)