



Univerzita Palackého
v Olomouci

**Úvod do obecné a fyzikální chemie
KFC/UOFCH
Struktura atomů a molekul
KFC/SAM**

3. Molekuly

Karel Berka

Osnova kurzu

- Úvod – půjdeme „odspodu“
- Stavba
 - Elementární částice
 - Atomy
 - Molekuly
 - Makromolekuly
- Pohyby molekul
- Interakce
 - V rámci molekul
 - Mezi molekulami
 - Se světlem

Atomy – shrnutí z minula

- Atomy - Tvořeny jádrem (protony a neutrony) a elektronovým obalem s elektronovou konfigurací
- Rozdíly mezi prvky vyplývají ze stavby elektronového obalu
- Fyzikální a chemické vlastnosti prvků se pravidelně opakují
 - Atomový poloměr
 - Ionizační potenciál (IE)
 - Elektronová afinita (EA)
 - Elektronegativita
- Fotoelektrický jev + spektroskopie – čarové spektrum atomů
- Přeměny mezi atomy = jaderné reakce
 - Řízená jaderná reakce X Spontánní jaderná reakce
 - Transmutace
 - Štěpení jader
 - Syntéza (fúze) jader

Molekuly

Molekula – definice IUPAC

- elektricky neutrální entita sestávající z více nežli jednoho atomu. Přesně, molekula, v níž je počet atomů větší nežli jedna, musí odpovídat snížení na ploše potenciální energie, které je dostatečně hluboké, aby udrželo alespoň vibrační stav.
- nejmenší částice látky schopná samostatné existence a zachovávající základní chemické vlastnosti dané látky

Typy molekul

- homonukleární – H_2 , N_2
- heteronukleární – H_2O

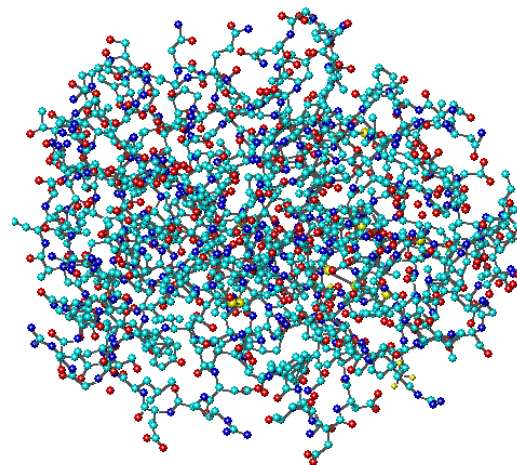
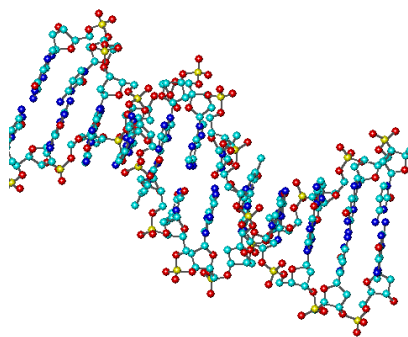
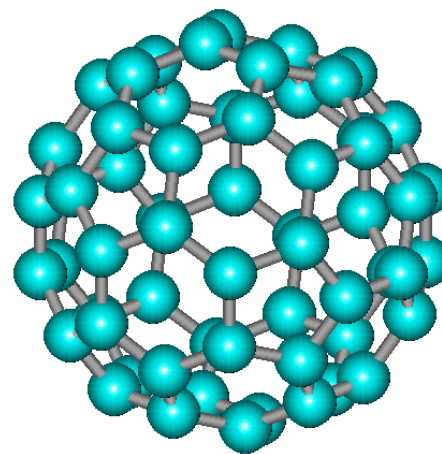
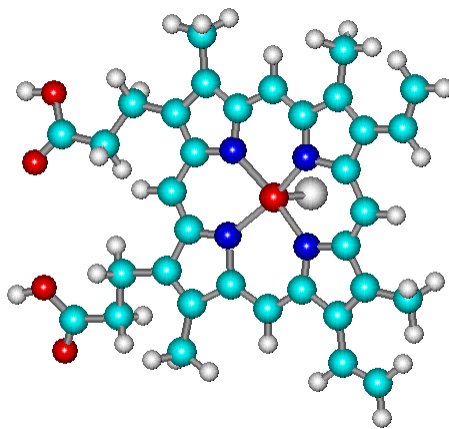
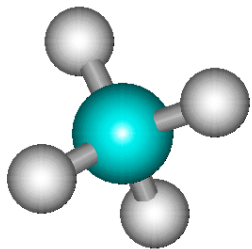
molekuly jsou podle definice neutrální existují i

- molekulové ionty NH_4^+ (stále ve vodě, kryst.)
- radikály $\text{NO}\cdot$ (nestálé, reaktivní)

Představy o molekulách

- 1812 Berzelius – na základě elektrostatiky
- 1904 Abegg – pravidlo osmi
- 1913 Moseley – atomové číslo
- 1915 Kossel – teorie elektrovalentní vazby
 - snaha získat konfiguraci vzácných plynů
- 1916 Lewis – teorie nepolární vazby
 - sdílení dvojic elektronů a vytvoření co nejvíce stabilních oktetů
- 1927 Heitler, London – kvantová teorie molekul H_2
 - MO-LCAO

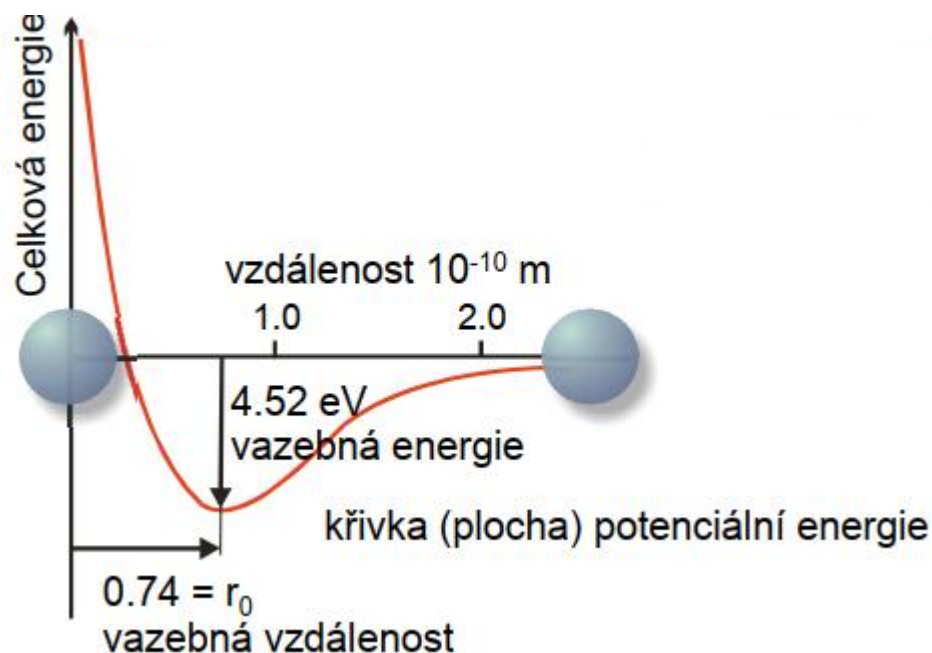
Běžné i méně běžné molekuly



Proč existují molekuly?

- celková energie atomů v molekule je nižší než celková energie izolovaných atomů =>

Vzniká **chemická vazba**



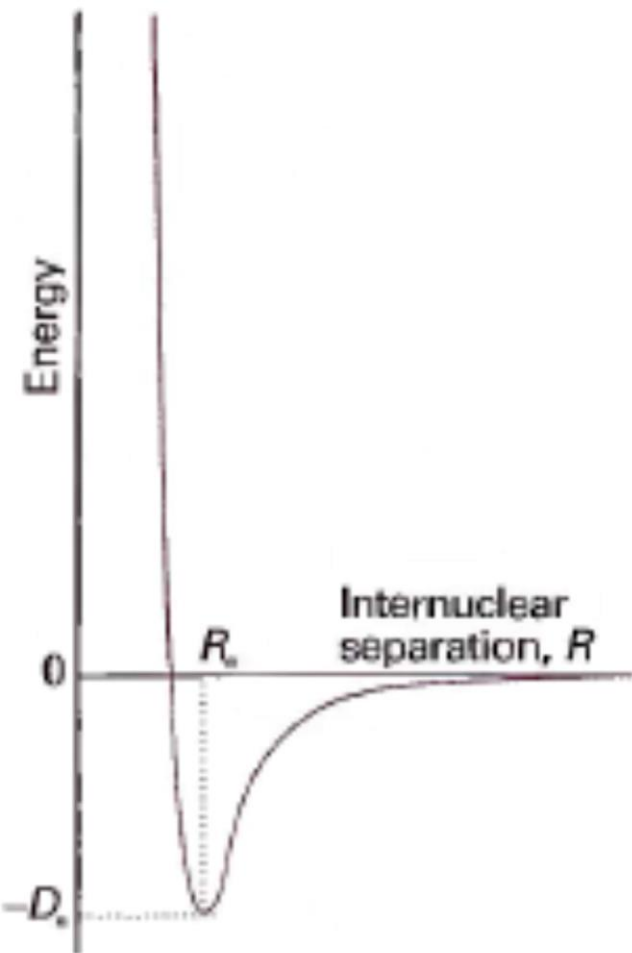
Chemická vazba

Co drží atomy u sebe?

Interakce v našem mikrosvětě

| | | | | |
|-----------|-----------|-------------|-------------|---------------------------------|
| Interakce | protony | at.jádra | atomy | molekuly |
| | + | + | + | + |
| | neutrony | elektrony | atomy | molekuly |
| Vzniká | at. jádra | atomy | molekuly | jiné molekuly a mol. klastry |
| T (K) | 10^8 | 10^3-10^4 | 10^2-10^3 | 10-400 |
| <hr/> | | | | |
| | Fyzika | | | |
| | | Chemie | | |
| | | | Biologie | |

Kovalentní a nekovalentní interakce



- **odlišný původ**

Kov I – překryv částečně obsazených orbitalů

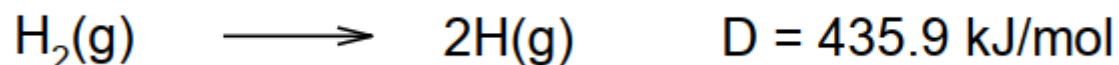
Nekov I – elektrické vlastnosti molekul

- **rozdílné vlastnosti ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)**

| ΔE (kcal/mol) | R (Å) | entropie |
|-----------------------|-----------|------------|
| KI - ~ 100 | 1.2 - 1.6 | nedůležitá |
| NI - ~ 1 - 5 | 2.0 - 5.0 | klíčová |

Vazebná/Disociační energie

- pro oddělení dvou atomů spojených vazbou je třeba dodat energii – **disociační energii vazby**

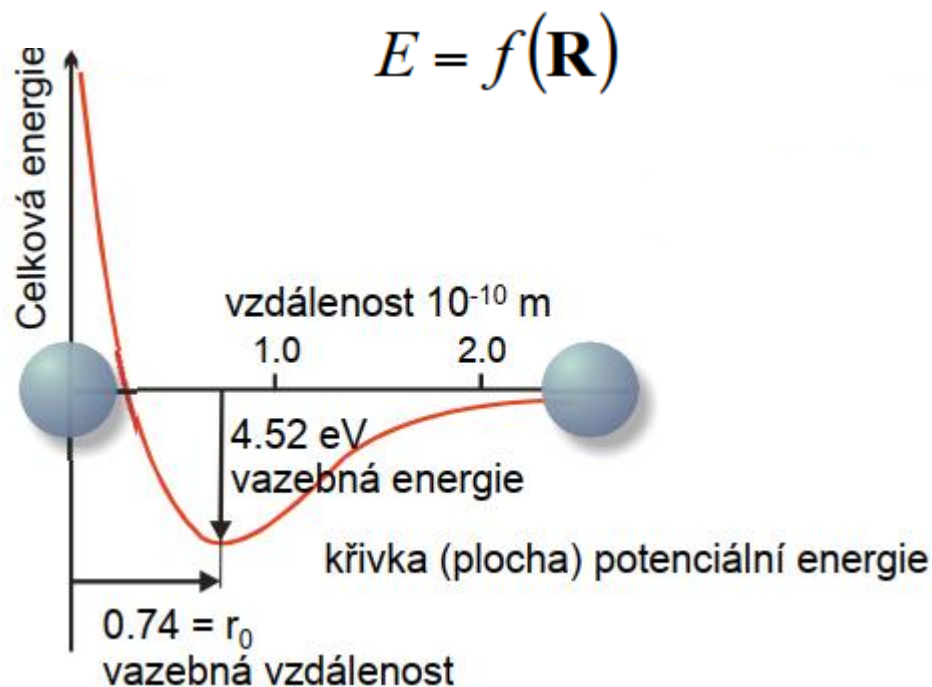


- disociační energie je rovna energii, která se uvolní při tvorbě vazby (má jen opačné znaménko, důsledek zákona zachování energie)

Plocha potenciální energie (PES)

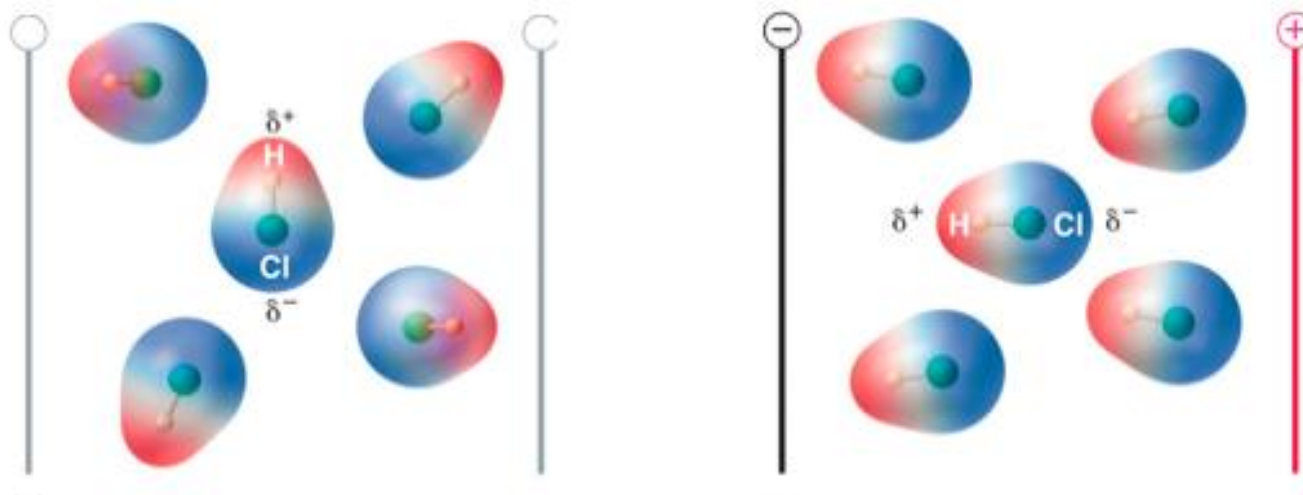
- energie tvoří plochu nad souřadnicemi jader – energetická (hyper)plocha - PES

- Ion H_2^+



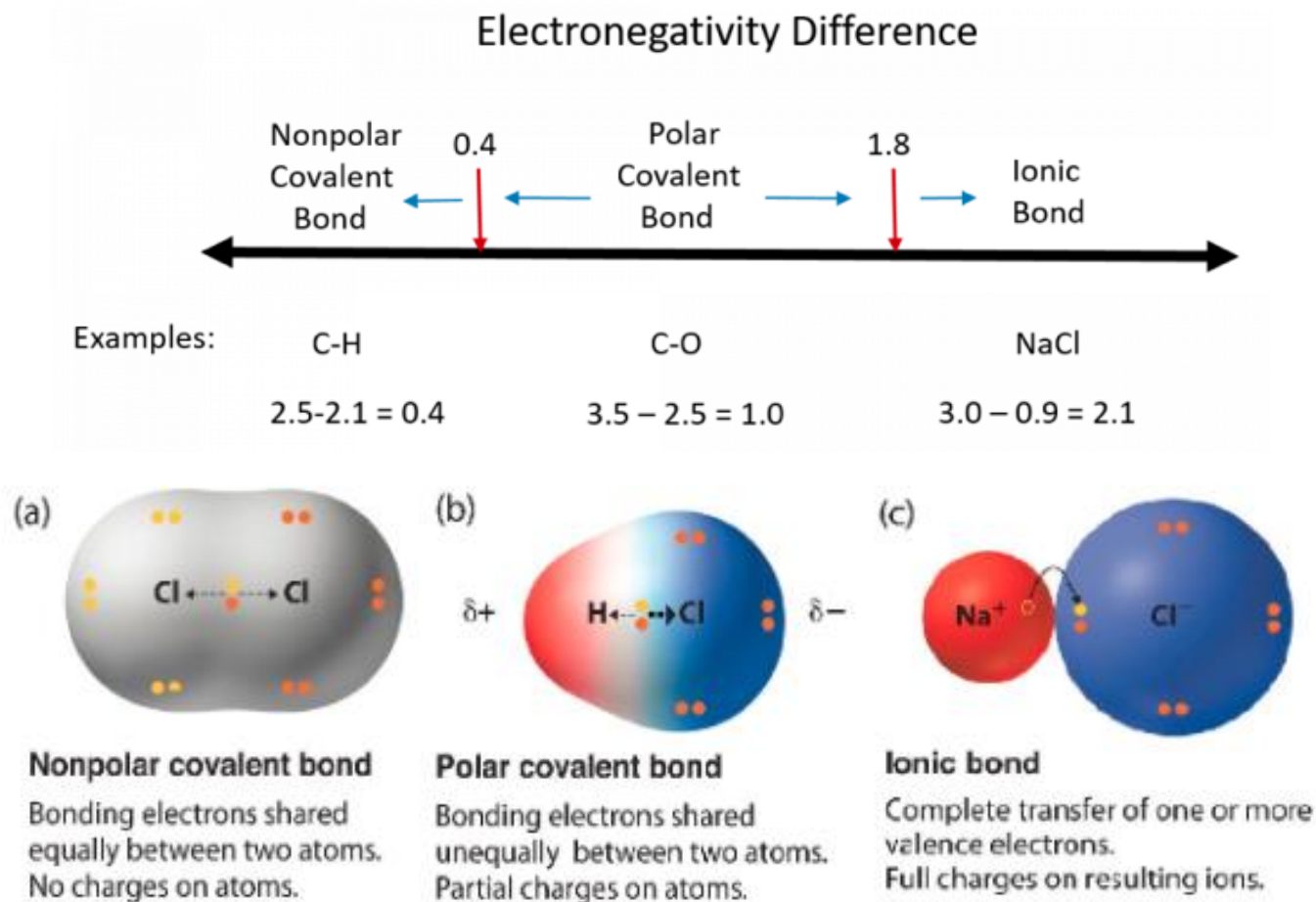
Polarita vazby

- různé prvky mají různou **elektronegativitu** (míru schopnosti poutat valenční elektrony)
- polarita hovoří o a odpovídá rozložení elektronové hustoty v molekule



Polarita vazby

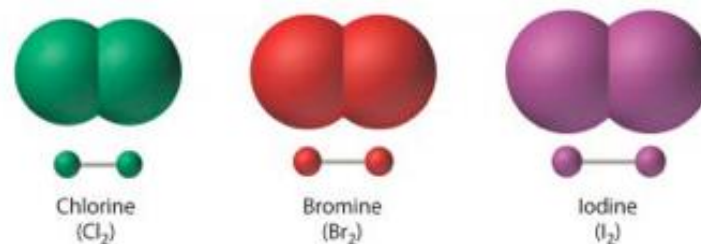
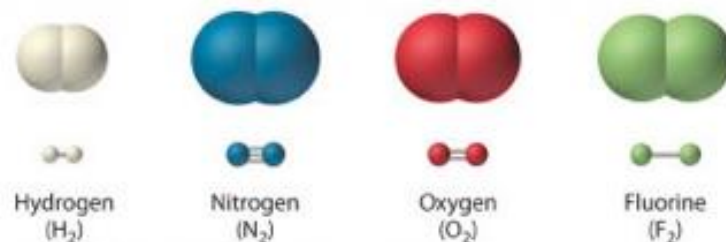
- různé prvky mají různou **elektronegativitu** (míru schopnosti poutat valenční elektrony)



Kovalentní vazba

Kovalentní vazba ($\Delta X = 0.0 - 1.8$)

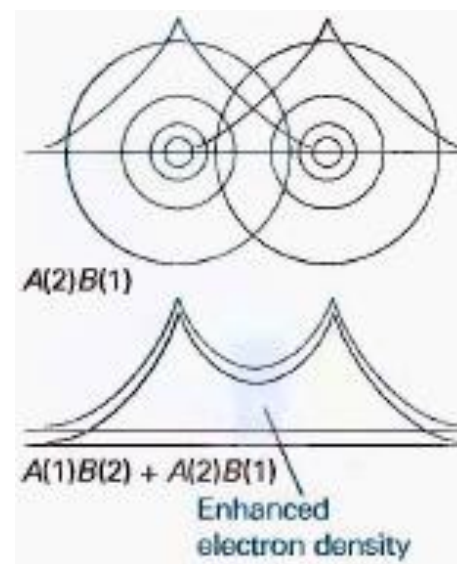
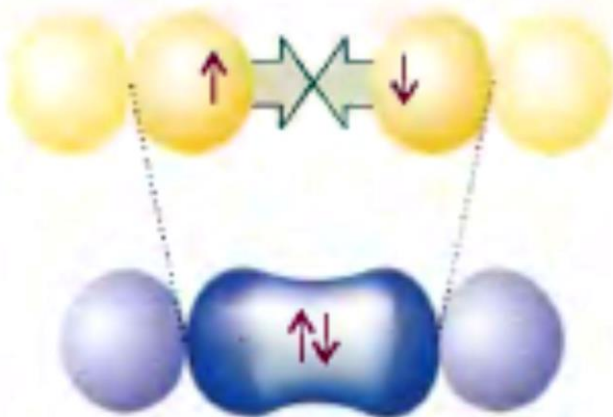
- pevné spojení dvou a více atomů
- vazby se účastní pouze valenční elektrony (oktet)
- nepolární ($\Delta X = 0.0 - 0.4$)
- polární ($\Delta X = 0.4 - 1.8$)
- koordinačně kovalentní
- látky většinou nerozpustné ve vodě
- nevedou el. proud
- dobře se mísí s nepolárními rozpouštědly



Kovalentní vazba

slučování atomů spočívá v přechodu el. z jednoho na druhý atom.
(J.J. Thomson)

– uspořádání vnějších elektronů s větší stabilitou než v izolovaných atomech

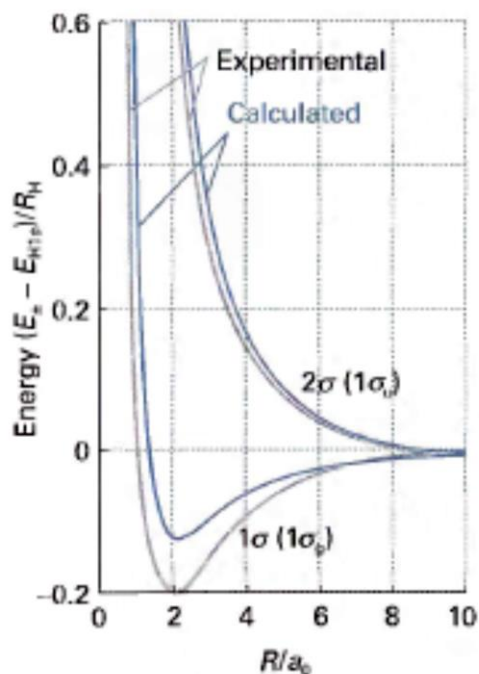
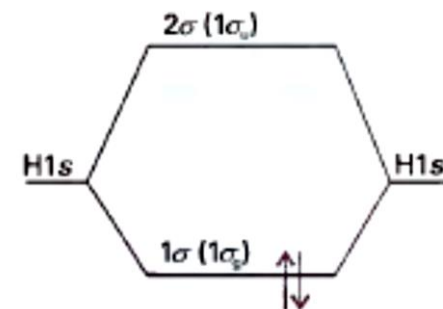


vnitřní elektrony jsou tvorbou KV nedotčeny

Kovalentní vazba

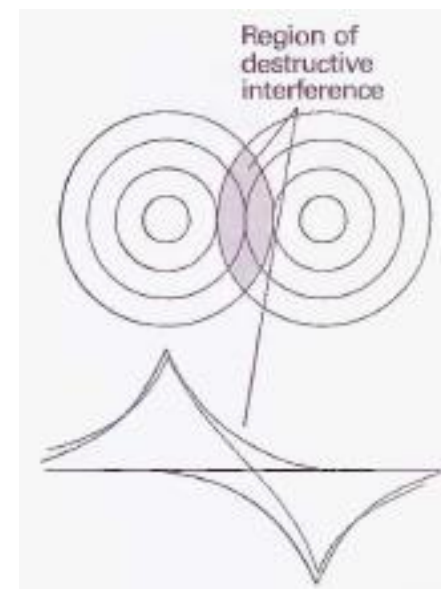
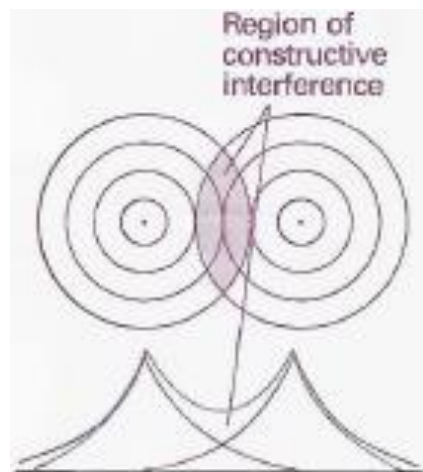
- účinný a neúčinný překryv valenčních AO

H_2



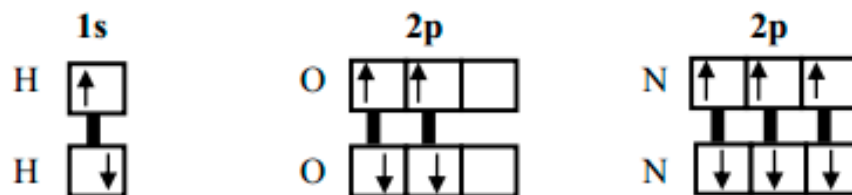
vazebný

antivazebny



Délka chemické vazby

- na typu vázaných jader
- na násobnosti vazby (záleží na počtu nespárovaných elektronů)



<http://e-chembook.eu/chemicka-vazba>

| Typ vazby | Délka vazby | Vazebná energie |
|-----------|-------------|-----------------|
| C-C | 153 pm | 346 kJ/mol |
| C=C | 134 pm | 610 kJ/mol |
| C≡C | 121 pm | 837 kJ/mol |
| H-C | 109 pm | 413 kJ/mol |

Teorie molekulových orbitalů

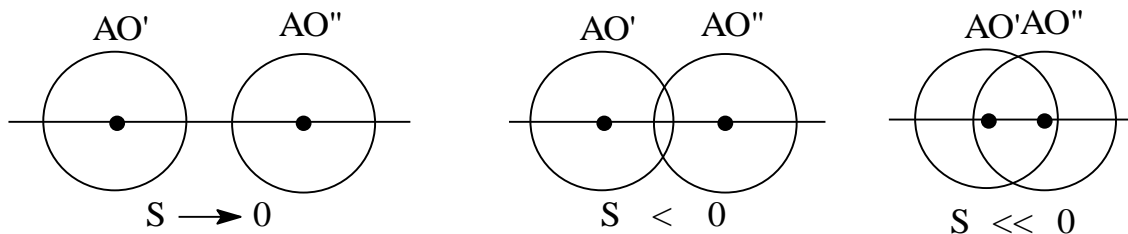
Teorie molekulových orbitalů

- kombinací všech atomových orbitalů v molekule
- vhodná symetrie
- podobná energie
- kombinací n AO vznikne n MO

- MO-LCAO (**M**olekulové **O**rbitaly – **L**ineární **K(C)**ombinace **A**tomových **O**rbitalů)

MO-LCAO

- Dva pronikající se orbitaly AO' a AO'' se při růstu hodnoty S mění na dvojici orbitalů MO^b a MO^* .



- **MO^b - vazebný orbital** (symetrický orbital). má menší energii než původní AO' a AO'' . V tomto orbitalu se po vzniku vazby budou nacházet oba elektrony, účastníci se vazby (Vzniklý systém bude mít menší energii než původní systém).
- **MO^* - antivazebný orbital** (antisymetrický orbital). má vyšší energii než původní AO' a AO'' . Není většinou obsazován elektrony. Když k tomuto obsazení přece jenom dojde, tak působí proti vzniku vazby.

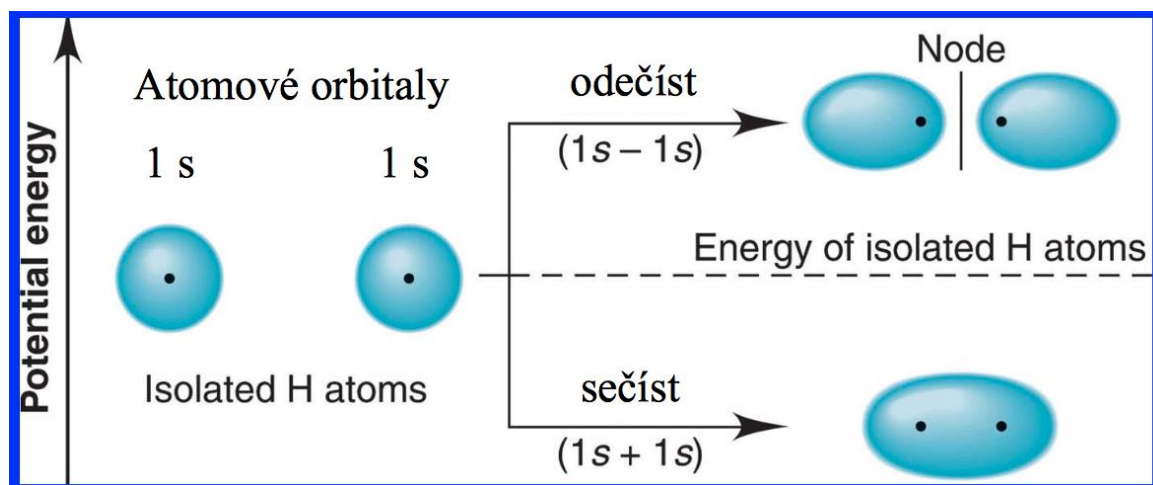
MO-LCAO: lineární kombinace AO

- Pro vlnové funkce $\psi(\text{MO}^b)$ a $\psi(\text{MO}^*)$ molekulových orbitalů MO^b a MO^* , vzniklých průnikem atomových orbitalů AO' a AO'' , platí:

$$\psi(\text{MO}^b) = c' \psi(\text{AO}') + c'' \psi(\text{AO}'')$$

$$\psi(\text{MO}^*) = c' \psi(\text{AO}') - c'' \psi(\text{AO}'')$$

c' a c'' jsou váhové konstanty (jakým podílem přispívají AO do MO)

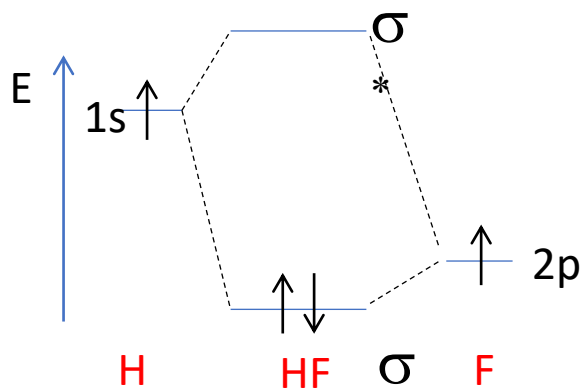


Analogie MO s AO

- kvantové číslo l – orbitální úhlový moment
- $l \dots 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \dots$
 - $\sigma \ \pi \ \delta \ \phi \ \gamma \dots$ molekuly
 - $s \ p \ d \ f \ g \dots$ atomy

MO-LCAO - Řád vazby

Řád vazby = $\frac{1}{2}(\Sigma \text{ vazebných el.} - \Sigma \text{ antivazebných el.})$
 charakterizuje násobnost a pevnost vazby

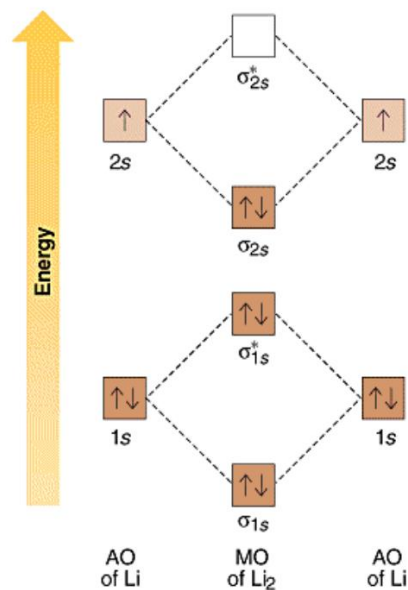


vazebný řád

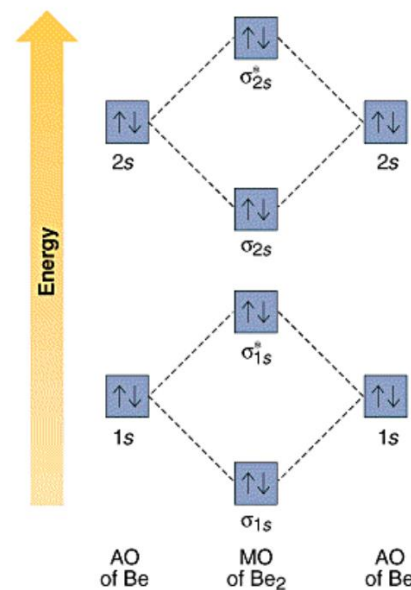
v H_2^+ je roven $\frac{1}{2}$,

N_2 je roven 3,

O_2 je roven 2 atp.



A Li_2 bond order = 1

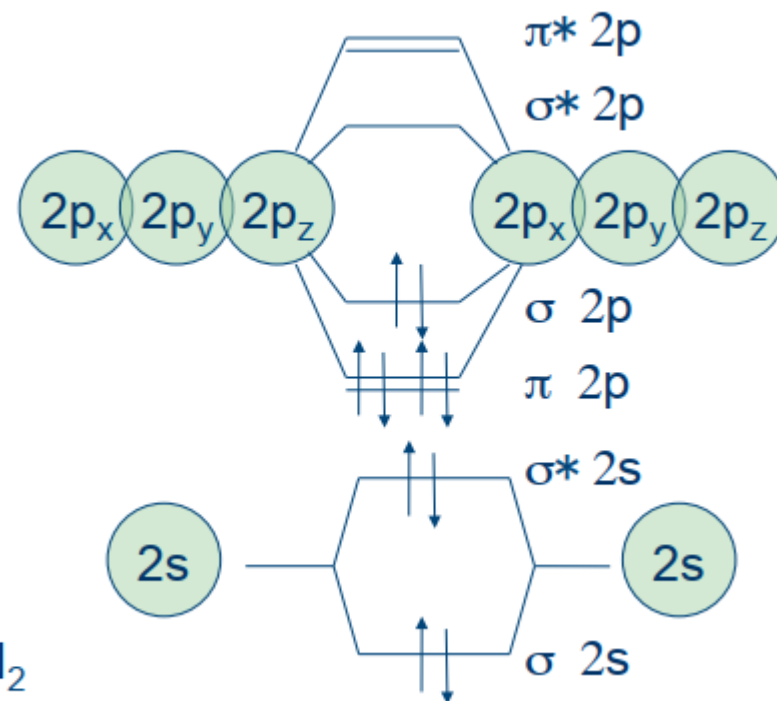


B Be_2 bond order = 0

Degenerované orbitaly

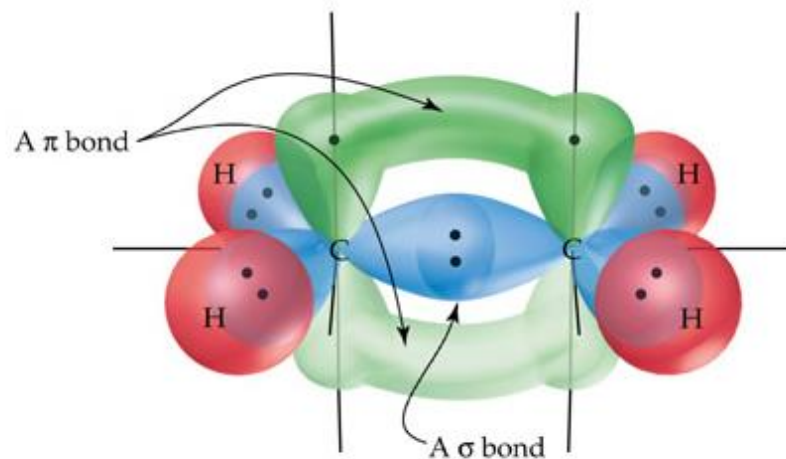
- někdy je-li spojnice jader totožná s osou $x \Rightarrow$ současný překryv p_y a p_z AO za vzniku MO π_y a π_z se stejnou energií \Rightarrow
- degenerované MO

příklad N_2



Násobnost vazby


- jednoduchá vazba je **typu σ**
 - zvýšená elektronová hustota na spojnici vázaných atomů
- násobná vazba obsahují navíc vazby **typu π**
 - zvýšená elektronová hustota mimo spojnici jader

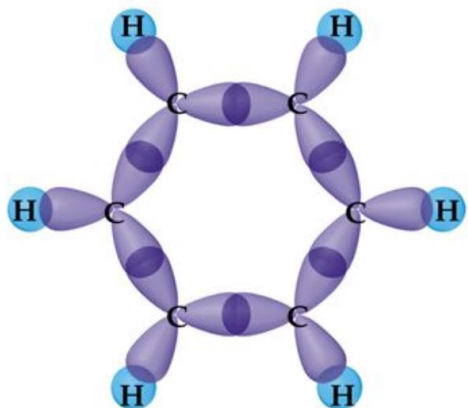


Lokalizace vazby

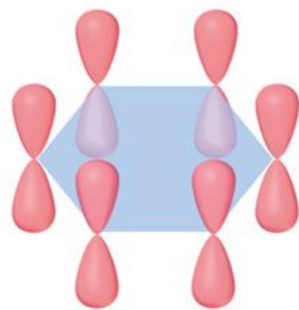


- chem. vazba jako spojnice jader tzv. lokalizované (sdílené elektrony jsou pouze v okolí vázaných atomů)
- delokalizované – o elektronový pár se dělí tři a více atomů (vazba je rozprostřena po celé molekule nebo její části)

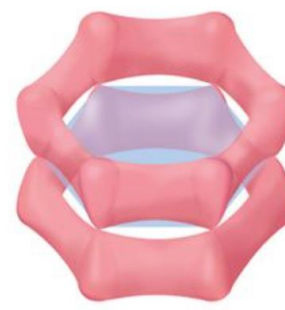
Example: Benzene (C_6H_6) 



(a) σ bonds

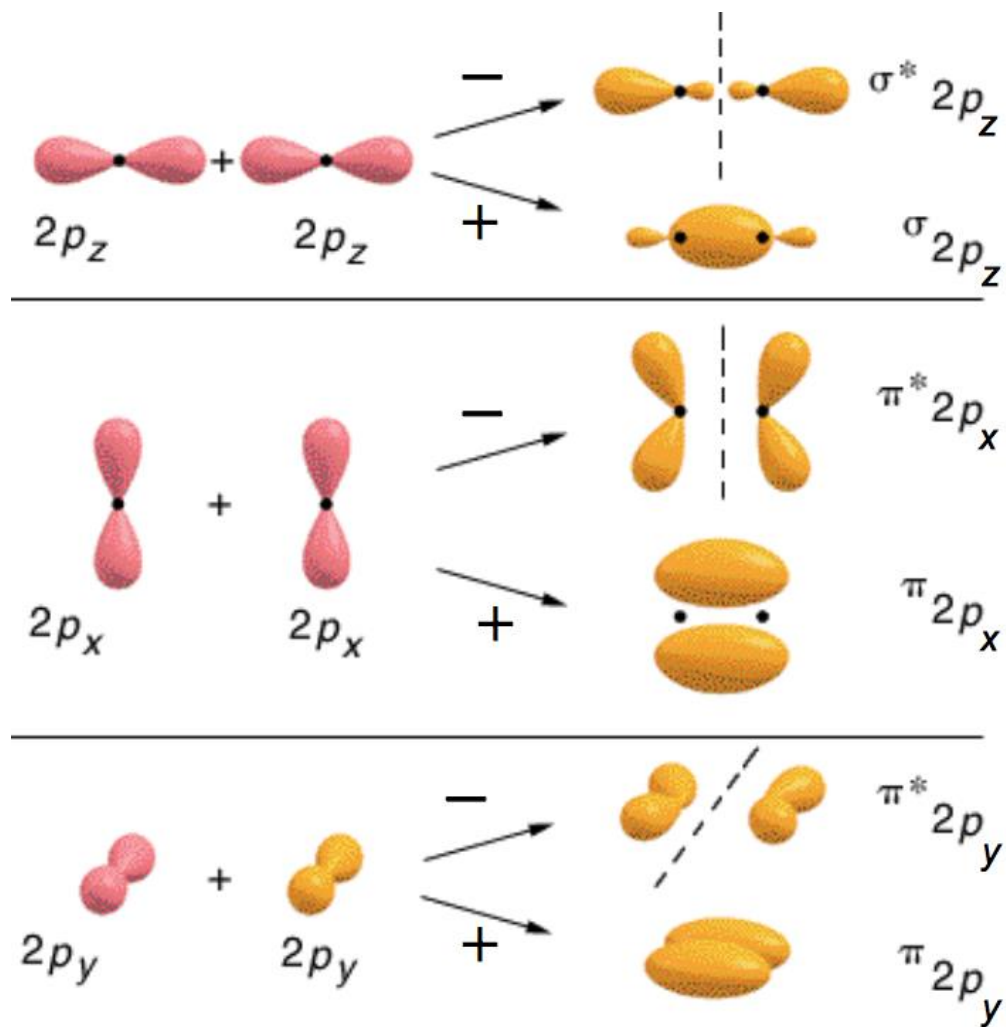


(b) $2p$ atomic orbitals



(c) Delocalized π bonds

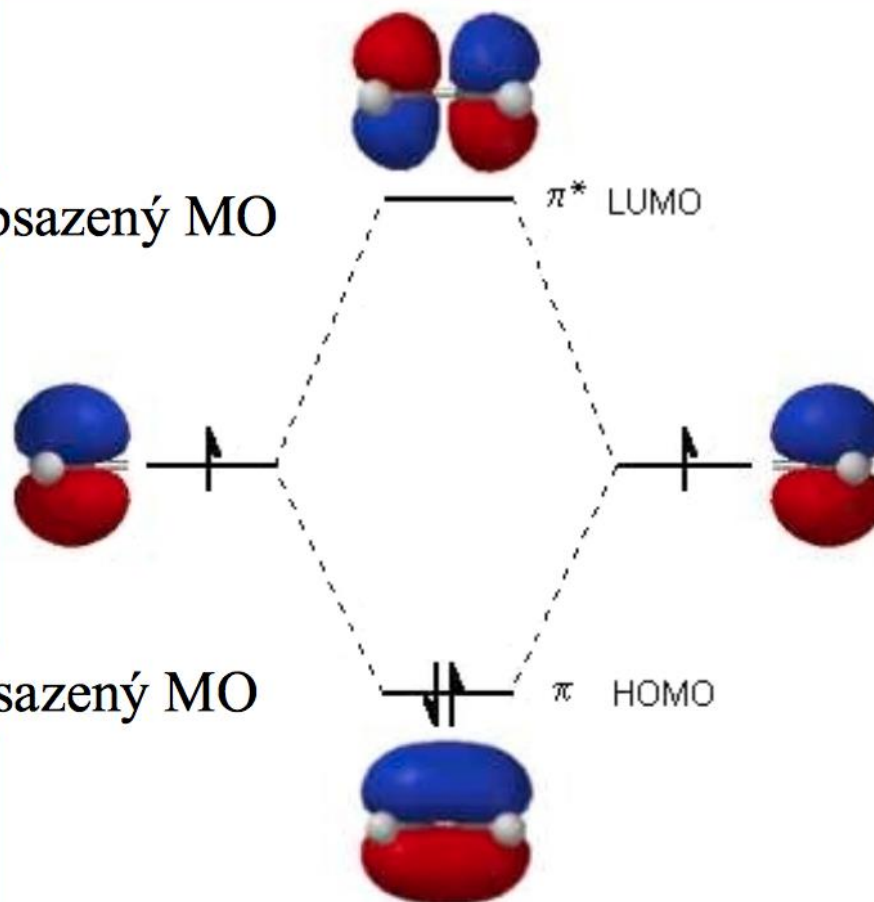
MO-LCAO – kombinace p orbitalů



MO-LCAO – HOMO a LUMO

LUMO = nejnižší neobsazený MO

HOMO = nejvyšší obsazený MO



MO

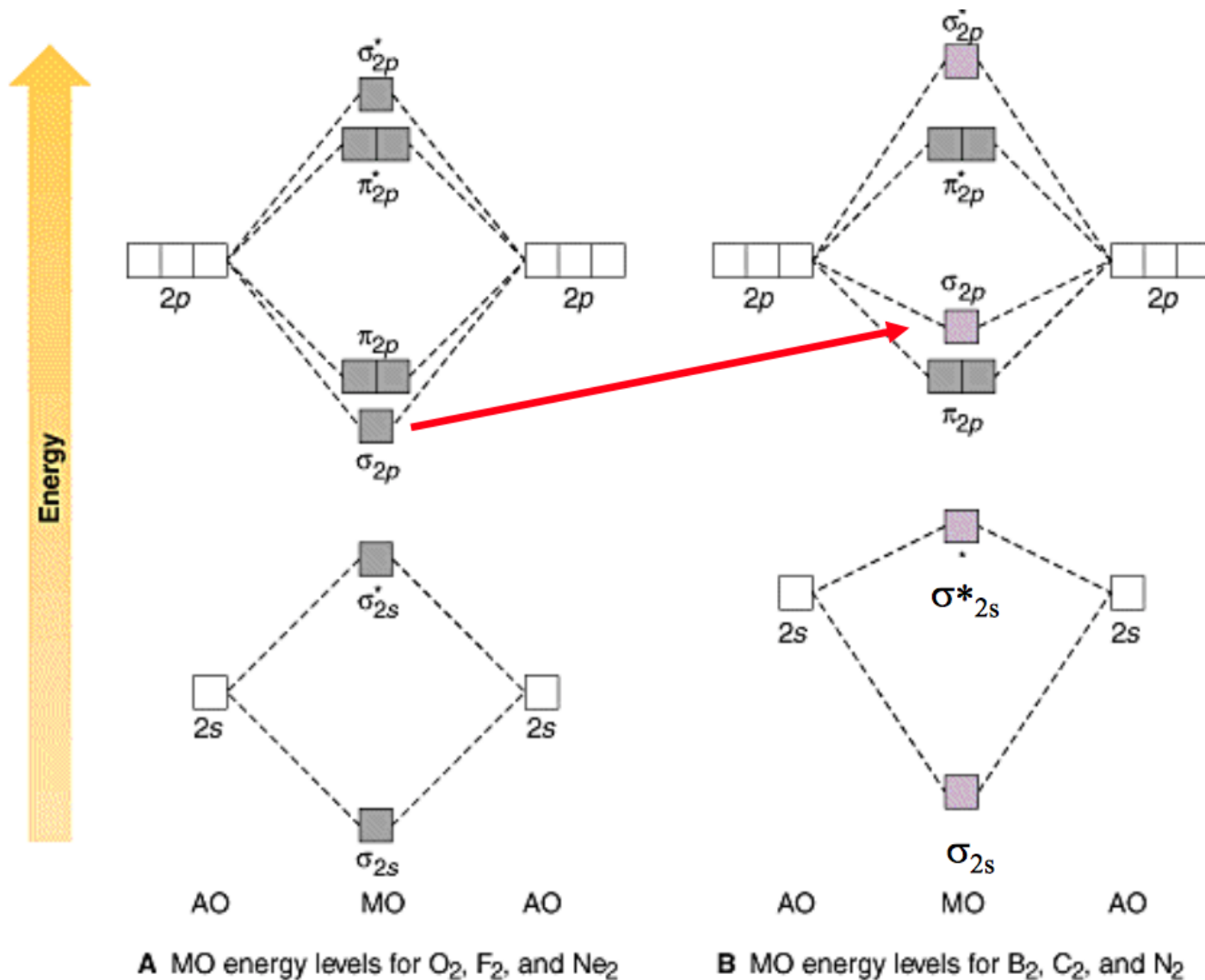
Gaussian03

Výpočet MO pro CH4

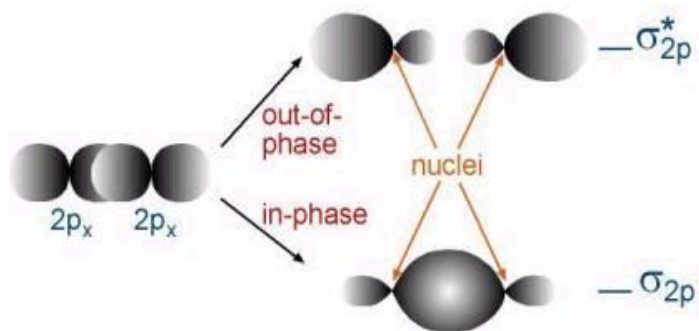
| | | | | Molecular Orbital Coefficients | | | | |
|----------------|---|---|-----|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | | | | (A)--O | (A)--O | (A)--O | (A)--O | (A)--O |
| EIGENVALUES -- | | | | -11.14751 | -0.94411 | -0.56257 | -0.54330 | -0.52231 |
| 1 | 1 | C | 1S | 0.98709 | -0.20843 | 0.00573 | -0.00023 | 0.00511 |
| 2 | | | 2S | 0.09914 | 0.20199 | -0.00671 | 0.00003 | -0.00625 |
| 3 | | | 2PX | 0.00032 | 0.00925 | 0.37325 | -0.00044 | 0.00129 |
| 4 | | | 2PY | 0.00000 | -0.00029 | 0.00088 | 0.37349 | -0.00498 |
| 5 | | | 2PZ | 0.00031 | 0.00842 | -0.00179 | 0.00490 | 0.37353 |
| 6 | | | 3S | -0.07142 | 0.61246 | -0.01588 | 0.00159 | -0.01356 |
| 7 | | | 3PX | -0.00166 | 0.01224 | 0.30719 | 0.00147 | 0.00100 |
| 8 | | | 3PY | -0.00009 | 0.00028 | 0.00238 | 0.31088 | -0.00305 |
| 9 | | | 3PZ | -0.00159 | 0.01098 | -0.00154 | 0.00514 | 0.31716 |
| 10 | 2 | H | 1S | -0.00047 | 0.12306 | 0.19169 | -0.00340 | -0.19600 |
| 11 | | | 2S | 0.01382 | 0.02304 | 0.16812 | -0.00341 | -0.20040 |
| 12 | 3 | H | 1S | -0.00052 | 0.12183 | -0.06955 | 0.25994 | 0.05672 |
| 13 | | | 2S | 0.01395 | 0.02231 | -0.06438 | 0.24515 | 0.05431 |
| 14 | 4 | H | 1S | -0.00028 | 0.12483 | 0.09940 | -0.11973 | 0.22549 |
| 15 | | | 2S | 0.01444 | 0.02058 | 0.08748 | -0.11526 | 0.22819 |
| 16 | 5 | H | 1S | -0.00075 | 0.12014 | -0.22248 | -0.13730 | -0.08615 |
| 17 | | | 2S | -0.01323 | 0.02560 | -0.19681 | -0.12760 | -0.08804 |
| EIGENVALUES -- | | | | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| | | | | (A)--V | (A)--V | (A)--V | (A)--V | (A)--V |
| 1 | 1 | C | 1S | 0.29402 | 0.34084 | 0.35074 | 0.35818 | 0.91363 |
| 2 | | | 2S | -0.17915 | 0.00675 | 0.00066 | -0.00005 | -0.00075 |
| 3 | | | 2PX | 0.00229 | -0.01462 | -0.01384 | 0.27473 | -0.02425 |
| 4 | | | 2PY | -0.00278 | -0.04489 | -0.26541 | -0.01839 | -0.04624 |
| 5 | | | 2PZ | -0.00625 | -0.25962 | 0.04839 | -0.01233 | -0.74588 |
| 6 | | | 3S | 2.49436 | -0.14223 | -0.00588 | 0.04072 | 0.02540 |
| 7 | | | 3PX | 0.03982 | -0.08401 | -0.08816 | 1.51321 | 0.03843 |
| 8 | | | 3PY | -0.01162 | -0.24603 | -1.39797 | -0.08627 | 0.07119 |
| 9 | | | 3PZ | -0.00005 | -1.30501 | 0.23512 | -0.06245 | 1.09261 |
| 10 | 2 | H | 1S | -0.00064 | -0.07666 | 0.01489 | -0.04160 | 0.47265 |
| 11 | | | 2S | -0.97935 | -1.08385 | 0.30069 | -1.38097 | -0.16315 |
| 12 | 3 | H | 1S | 0.00445 | 0.02975 | 0.07297 | 0.02659 | -0.15492 |
| 13 | | | 2S | -0.91992 | 0.69625 | 1.56936 | 0.57040 | 0.01697 |
| 14 | 4 | H | 1S | 0.01219 | 0.07178 | -0.04923 | -0.01807 | -0.50366 |
| 15 | | | 2S | -0.89675 | 1.33843 | -0.99730 | -0.68372 | 0.12436 |
| 16 | 5 | H | 1S | -0.00536 | -0.05030 | -0.03741 | 0.05158 | 0.26090 |
| 17 | | | 2S | -0.97606 | -0.70522 | -0.86554 | 1.41052 | -0.09513 |

HOMO**LUMO**

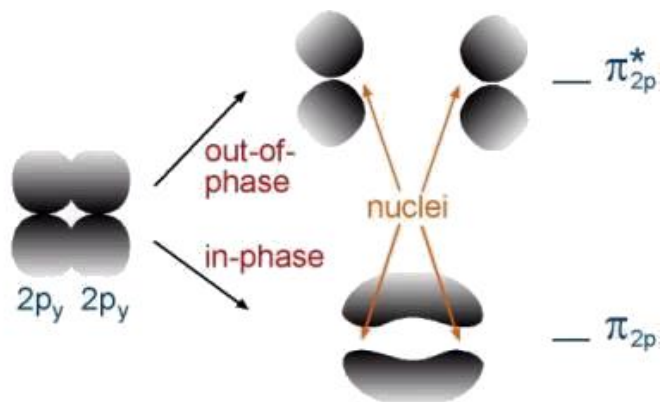
MO-LCAO pro B_2 , C_2 a N_2



MO-LCAO



Jednoduchá vazba



Dvojná vazba

Multiplicita

- multiplicita spinu – odráží celkový elektronový spin souboru elektronů
- udává stupeň degenerace systému v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole
- Ukazuje na magnetické chování

Multiplicita

$$M = 2S + 1$$

kde S je součet nepárových spinů ($1/2$) v atomu nebo molekule

| Multiplicita | název | S | |
|--------------|---------|-------|-----------|
| 1 | singlet | 0 | ↑↓ |
| 2 | dublet | 1/2 | - |
| 3 | triplet | 1 | - - |
| 4 | kvartet | 1 1/2 | - - - |
| 5 | kvintet | 2 | - - - - |
| 6 | sextet | 2 1/2 | - - - - - |

Multiplicita – dimer kyslíku

Paramagnetický triplet

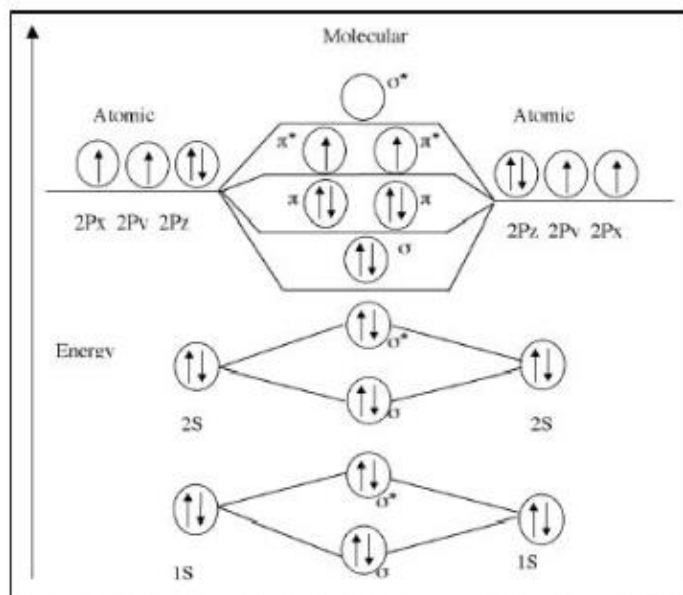


Figure 1-Molecular orbital of triplet oxygen (Min and Lee 1999)

singlet

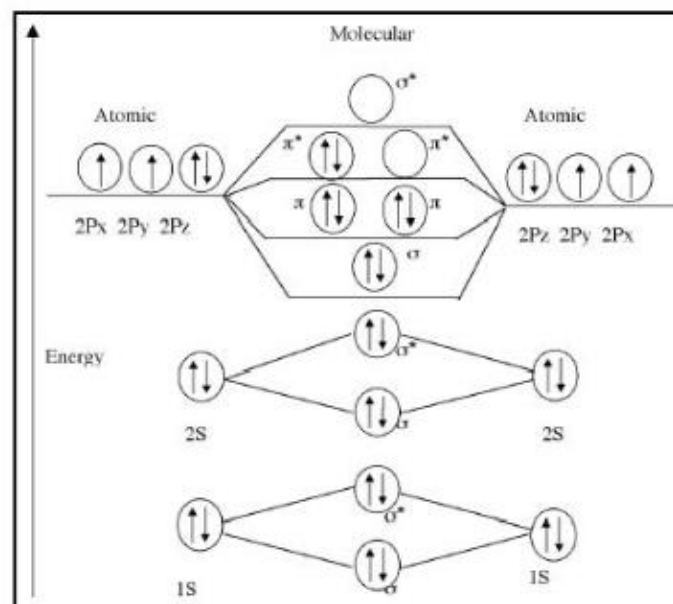
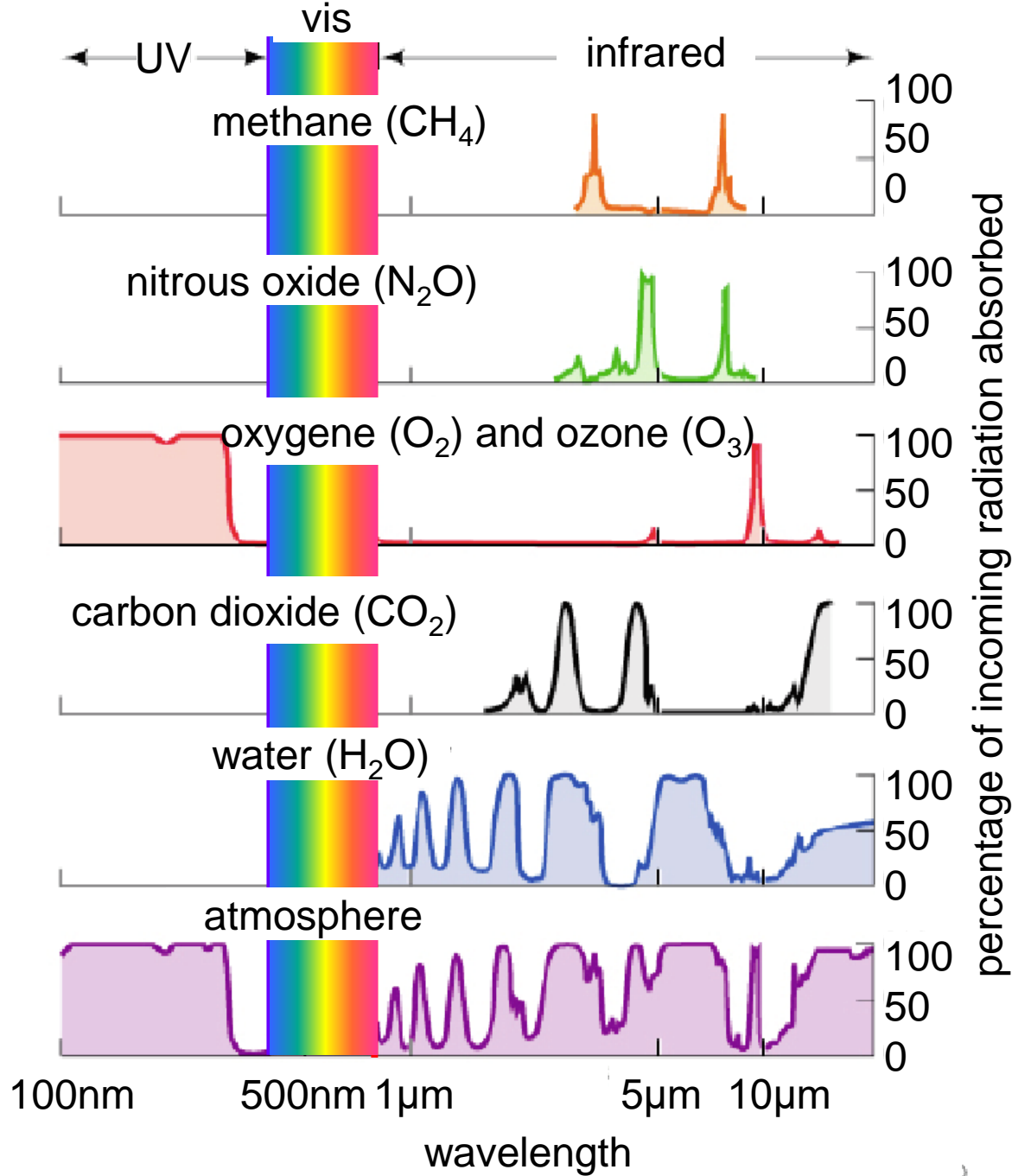
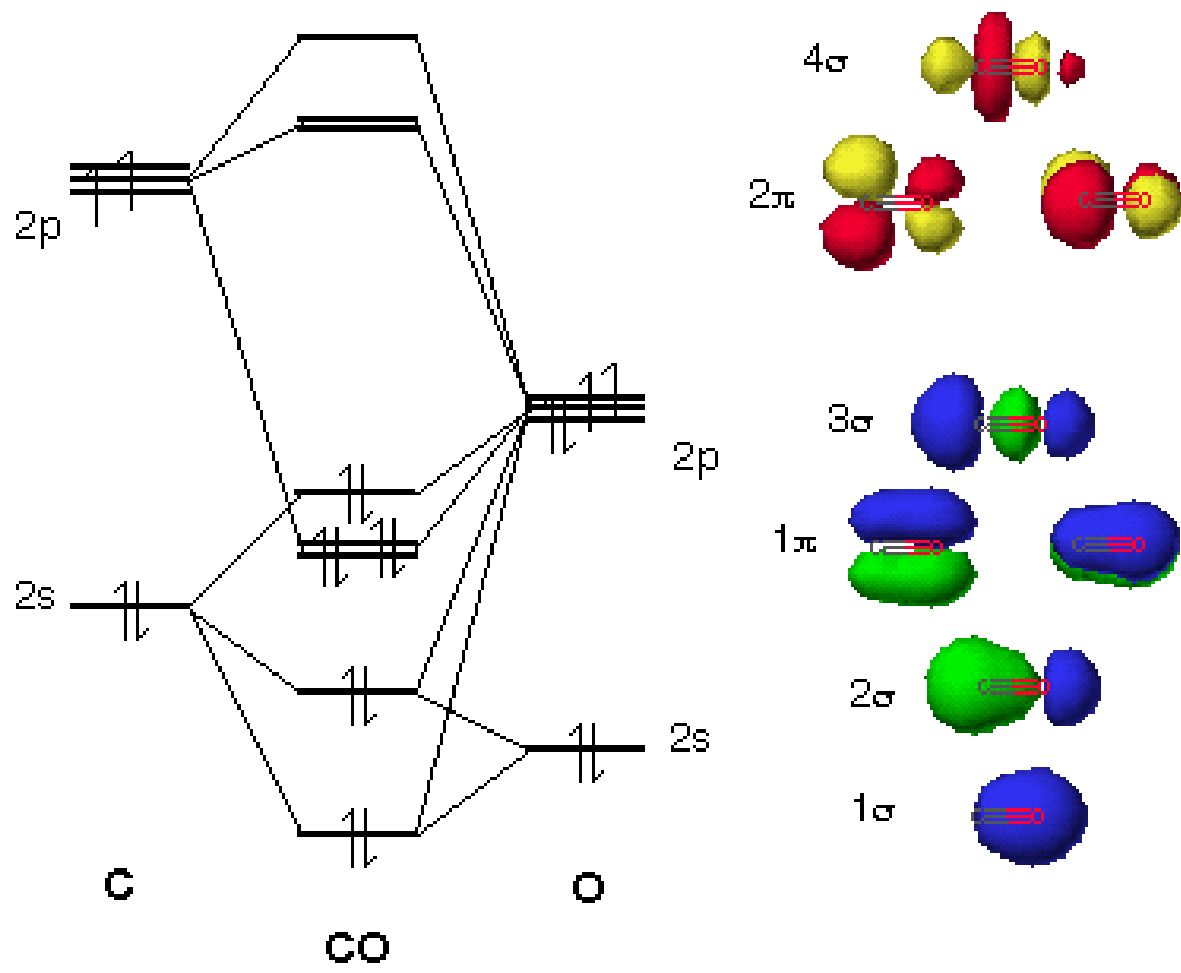


Figure 2-Molecular orbital of singlet oxygen (Min and Lee 1999)

spektrum



Oxid uhelnatý

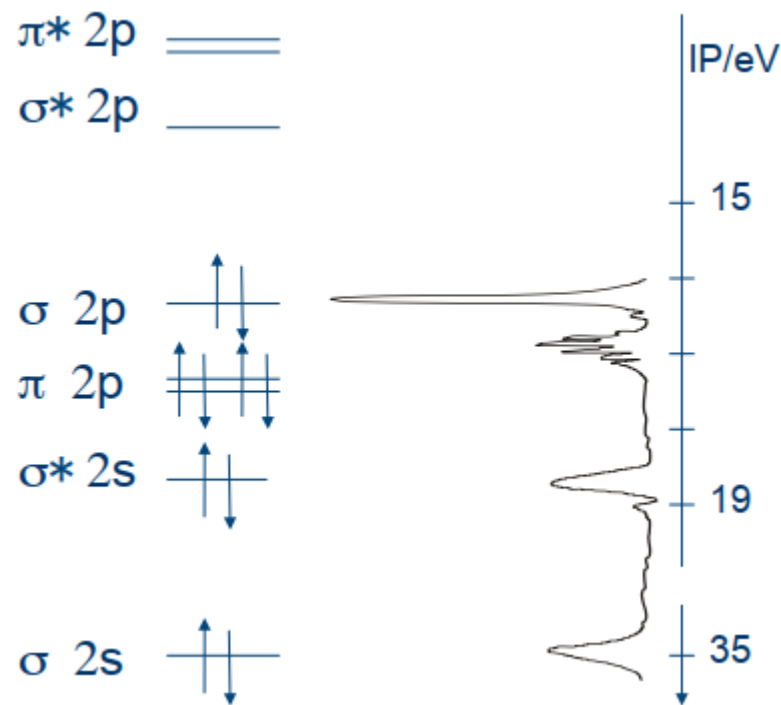


Fotoelektronová spektroskopie

- slouží ke studiu rozložení orbitalů
- Koopmansův teorém

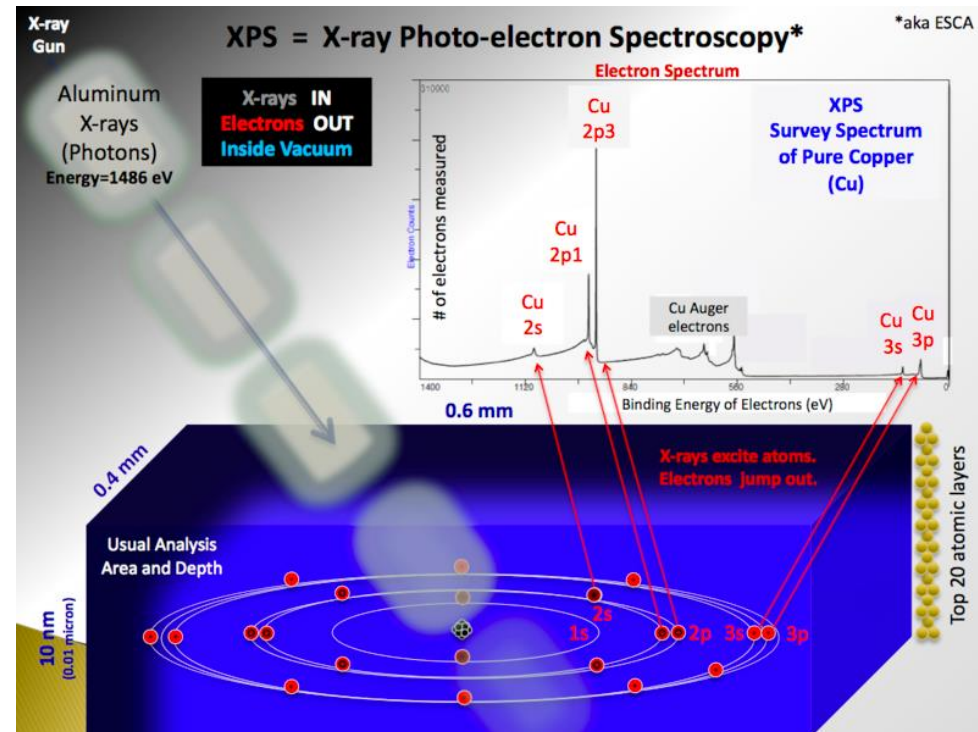
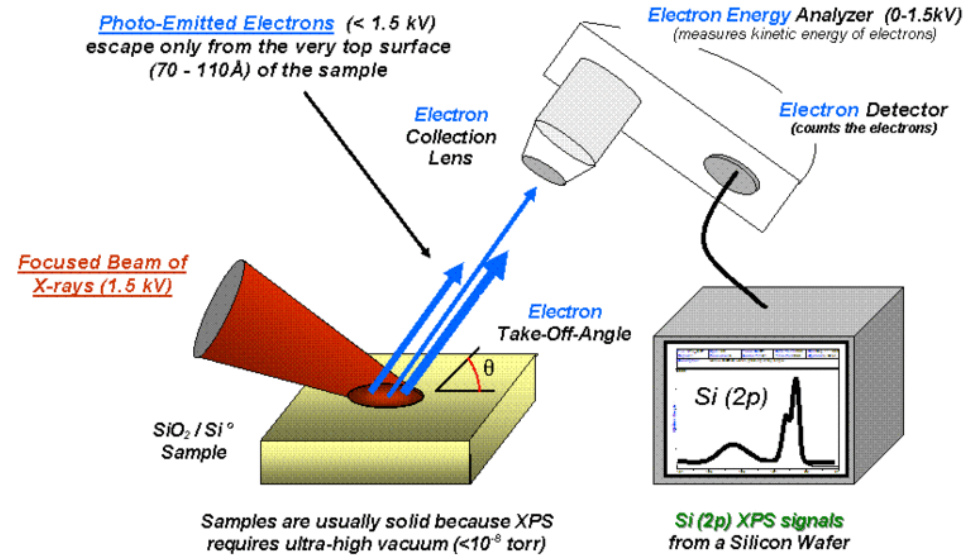
$$IP_n = -\epsilon_n$$

- zařuje se UV světlem (UPS) nebo RTG zář. (XPS) a sledují se vyražené elektrony



XPS

- měří prvkové složení, empirický vzorec, chemický a elektronický stav prvků v materiálu (měření vyžaduje velmi vysoké vakuum – UHV)



Metoda valenční vazby

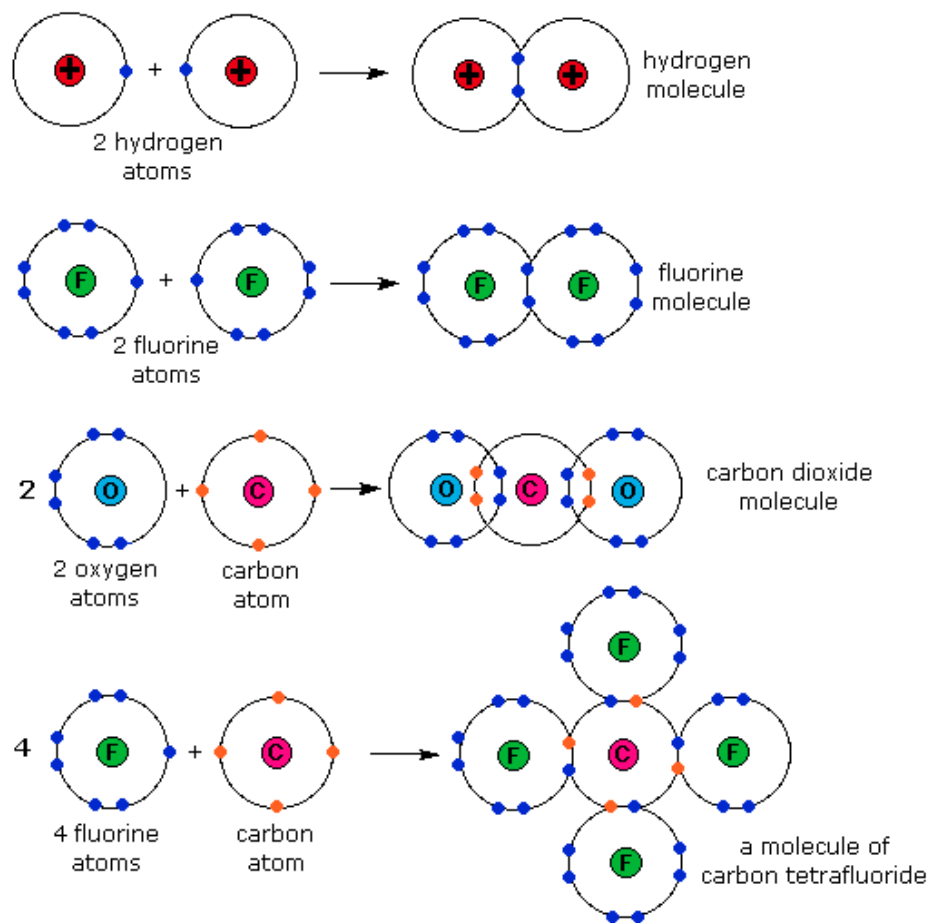
Metoda valenční vazby

1927 - Heitler, London

1930 – Slater, Pauling

- založená na Lewisově konceptu KV
- sdílený el. pár ze dvou AO tvoří chem. vazbu
- je nejpravděpodobnější, že elektrony jsou vazebném regionu
- resonance (struktur může být mnoho)
- struktury se spárovanými e^- přispívají dominantně k vln. fci

Kovalentní vazba

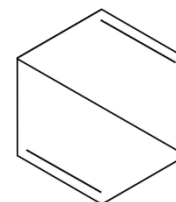
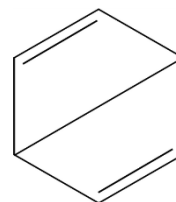
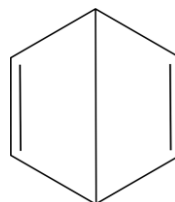
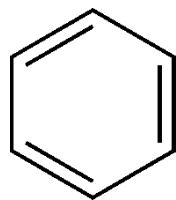
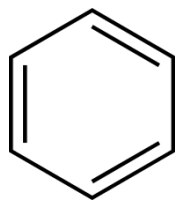


MO a VB

benzen

MO: 6 π el. \rightarrow 6 MO, 3 obsazené a 3 virtuální
(všech 6 el. ve vazebnosti)

VB: 2 Kekulé a 3 Dewarovy struktury
(80% 20%)



Další typy vazeb

Koordinálně kovalentní

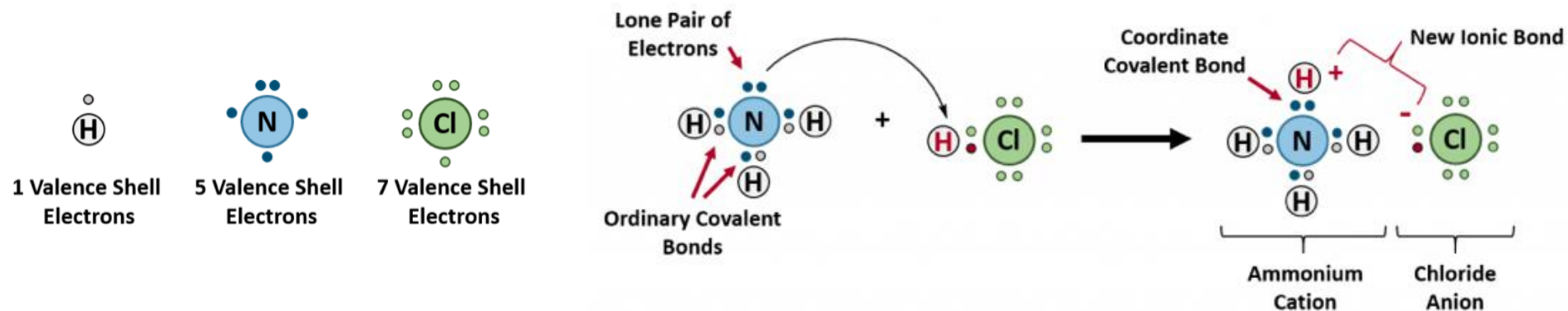
Iontová

Koordinální

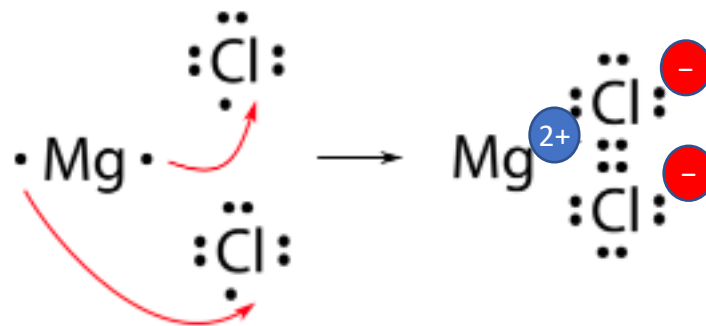
Koordinačně kovaletní vazba

(komplexní, donor-akceptorová)

- liší se jen způsobem vzniku
- elektrony sdíleného páru dodává pouze jeden atom (donor)
- atom přijímající el. pár je akceptor
- po vytvoření vazby ji nelze dle vlastností sloučenin odlišit od ostatních vazeb



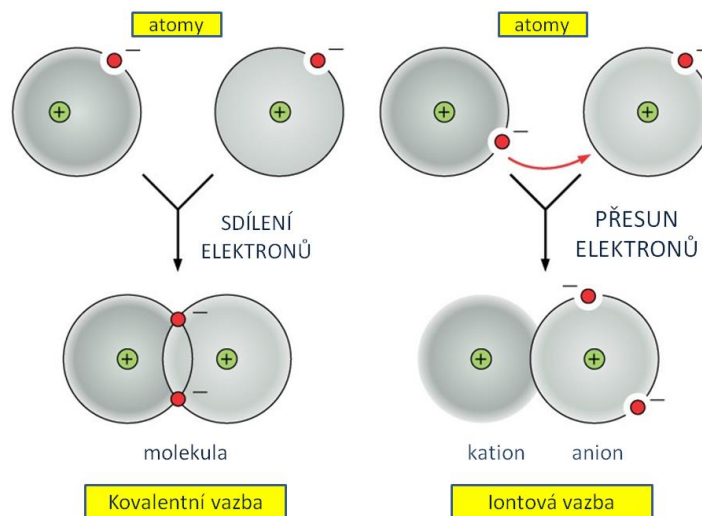
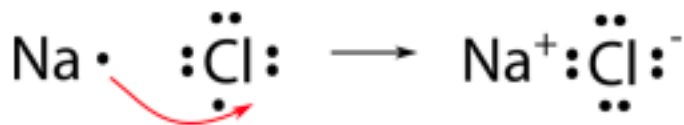
Iontová vazba



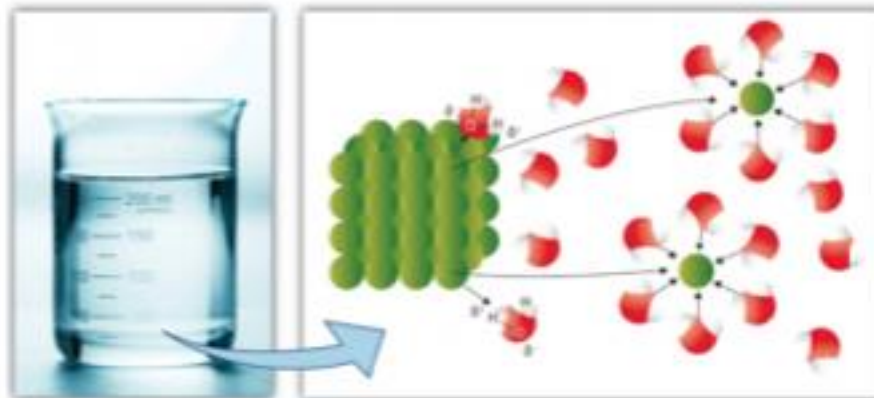
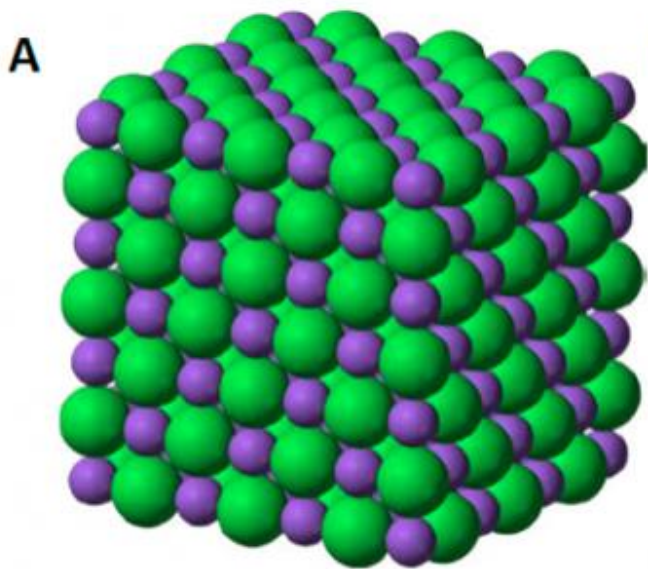
- založena předáváním elektronů a působení elektrostatických sil
- při rozpouštění nebo v tavenině se ionty uvolňují – volný pohyb => Roztok či tavenina vede el. proud.

Iontové krystalické látky

- vysoké body tání a varu
- poměrně křehké

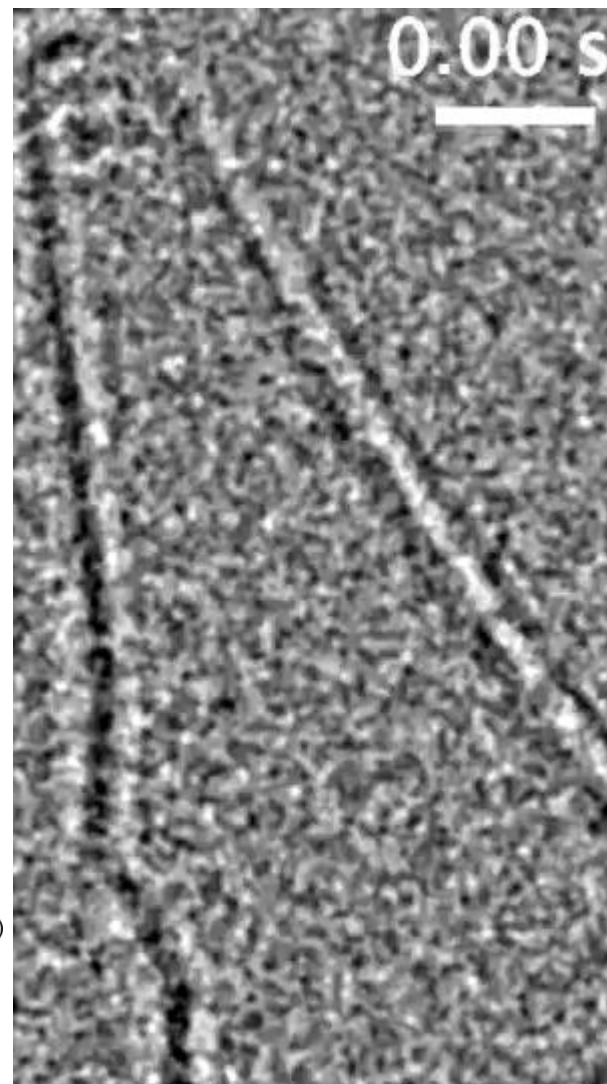
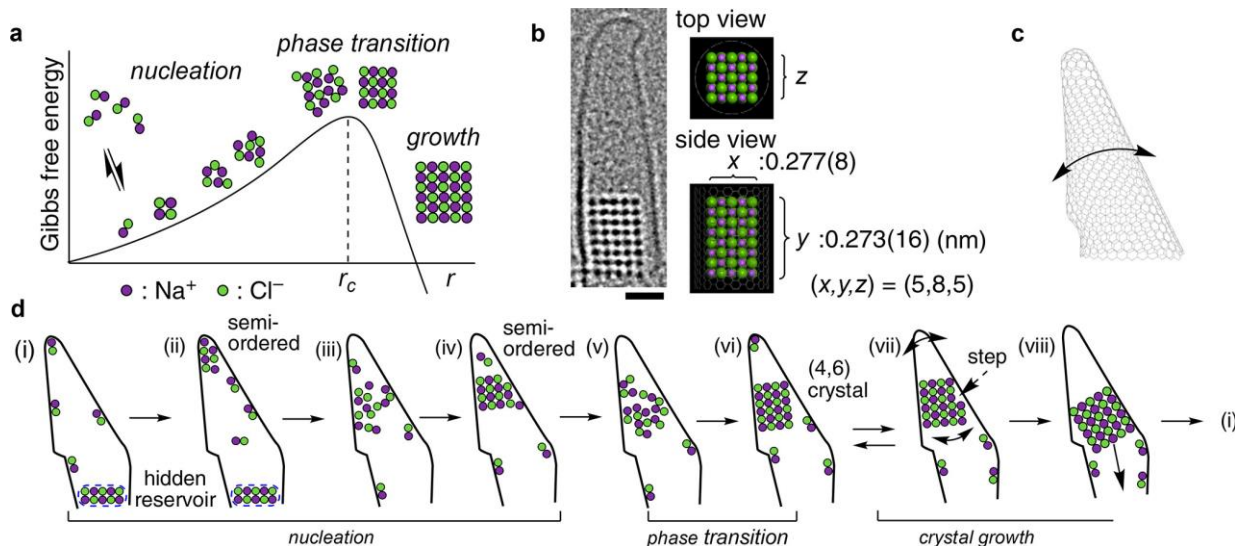


Iontová vazba



Vznik iontové vazby

Nukleace a růst



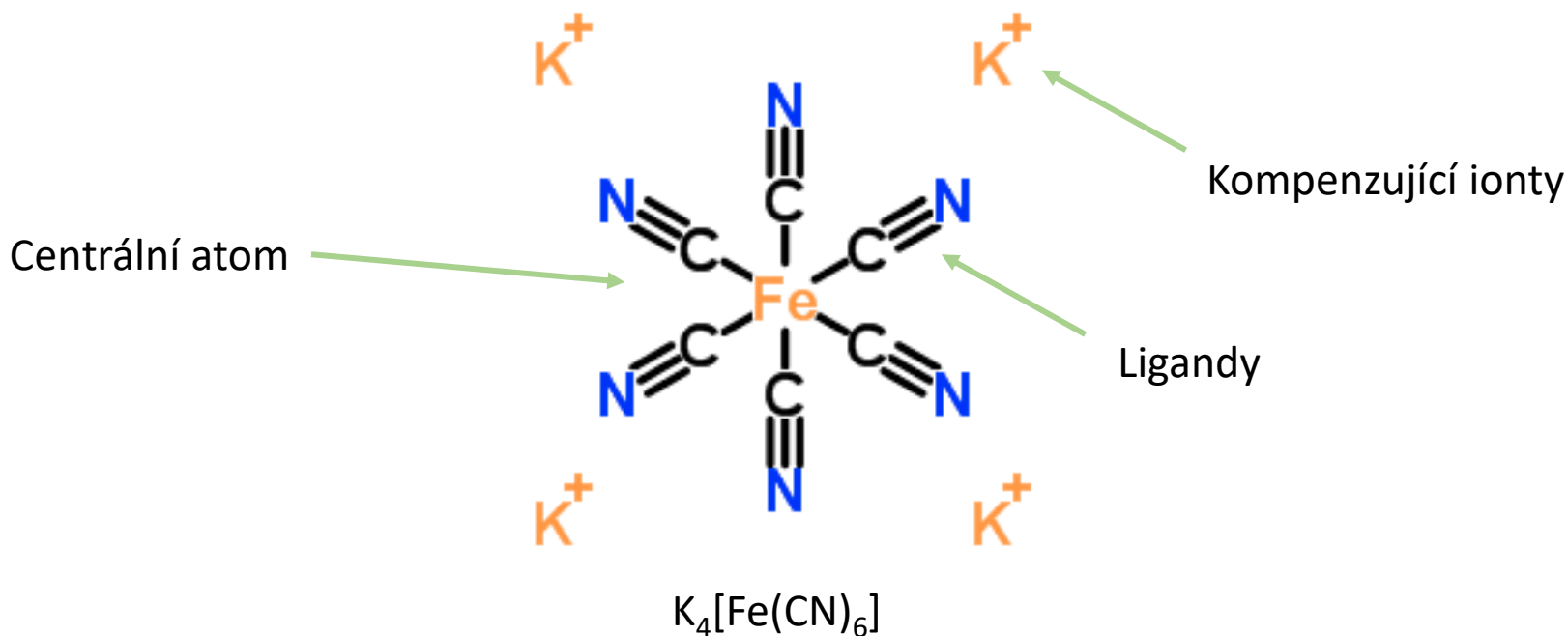
Takayuki Nakamuro, Masaya Sakakibara, Hiroki Nada, Koji Harano, and Eiichi Nakamura: Capturing the Moment of Emergence of Crystal Nucleus from Disorder. *Journal of the American Chemical Society* 2021 143 (4), 1763-1767

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.0c12100>

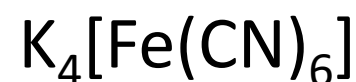
Koordináční sloučeniny

Koordinační sloučeniny

- Molekula či ion, v němž jsou k atomu M vázány další atomy či skupiny tak, že počet vazeb mezi ligandy a centrálním atomem převyšuje oxidační číslo atomu M
- Vazby mají vlastnosti vazby kovalentní jen vznikají **koordinací** (vazba koordinačně-kovalentní)

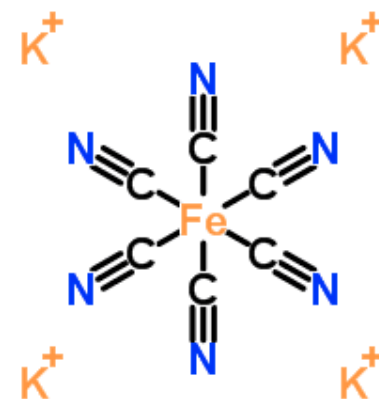


Koordinační sloučeniny



Centrální atom

- Přechodný (případně i nepřechodný) prvek (prázdné valenční orbitály – akceptorem el. páru)
- V hranaté závorce úplně vlevo
- Většinou ve formě kationtu



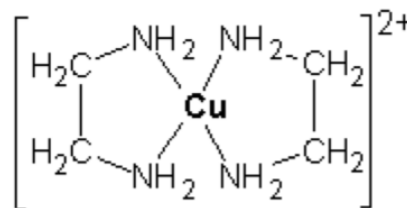
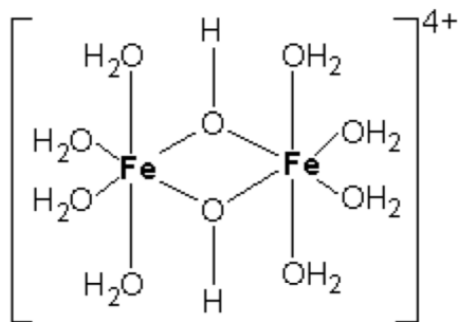
Ligandy

- Částice s nadbytkem elektronů (s volnými el. páry) – obsahují donorový atom
- V hranaté závorce vpravo od centrálního atomu

Koordinační sloučeniny

Klasifikace ligandů

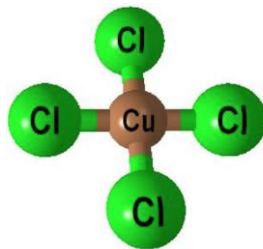
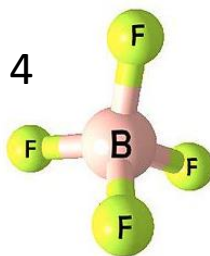
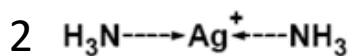
- Podle počtu donorových atomů
 - **jednovazný** (monodonorový) či **vícevazný** (polydentátní)
- Podle způsobu vazby u vícevazných ligandů
 - **můstkový** (váže se k více než jednomu centrálnímu atomu)
 - **chelátový** (polydonorový ligand vazaný k jednomu a témuž centrálnímu atomu dvěma či více donorovými atomy)



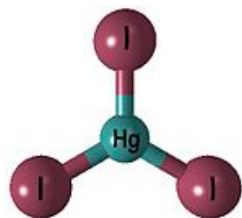
Koordinační sloučeniny

Koordinační číslo centrálního atomu

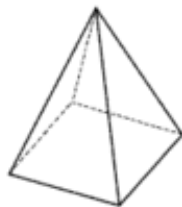
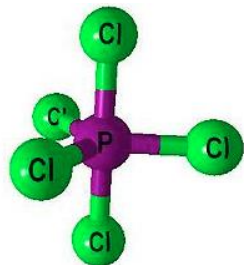
- Rovno počtu donorových atomů vázaných na centrální atom
- Nabývá hodnot 2- 9



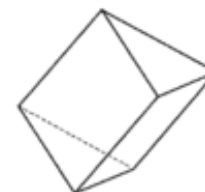
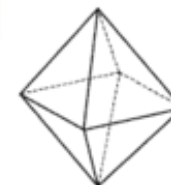
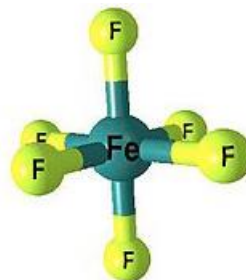
3



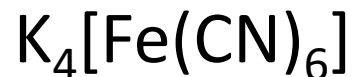
5



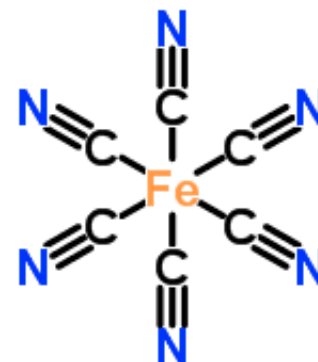
6



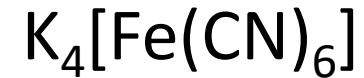
Koordinační částice



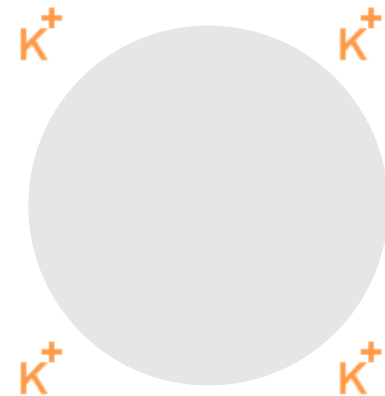
- Stabilní útvar tvořený centrálním atomem a ligandy (vzniklý koordinací)
- Mezi centrálním atomem a ligandy je více donor-akceptorových vazeb, než je hodnota ox. čísla centrálního atomu
- Uzavřené v hranatých závorkách
- Podle počtu centrálních atomů
 - mononukleární (jeden centrální atom)
 - polynukleární s vazbou kov-kov či můstkovým ligandem



Kompenzující ionty



- Ionty nekoordinační povahy vázané na koordinační částici
- Koordinační částice může a nemusí být nabitá (kompenzace další koordinační částicí s opačným nábojem nebo anorg. ionty)
- Malé anorganické ionty (Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- ...)



Shrnutí

- Molekuly vznikají tvorbou chemické vazby a uvolněním energie
- Podle typu vazby
 - Kovalentní
 - Polární
 - Koordinačně kovalentní
 - Iontová

Poděkování

- Vytvořeno na základě podkladů
 - Prof. Otyepka
 - Dr. Kührová

Nekovalentní interakce

