



1) Teorie kovalentní vazby

Základní dvě teorie popisující kovalentní vazbu jsou: **Teorie valenční vazby** (Valence Bond Theory - VB) a **Teorie molekulových orbitalů** (Molecular Orbital Theory - MO). Pokud necháme stranou podrobný popis obou konceptů, můžeme hlavní rozdíl vyjádřit následovně:

- v teorii VB předpokládáme přiblížení dvou atomů na takovou vzdálenost, že dojde k minimalizaci energie, překryvu atomových orbitalů a valenční elektrony se mohou stejně pravděpodobně vyskytovat v silovém poli jader obou atomů (již nerozliším původ elektronu); atomové orbitály si ovšem zachovávají svůj původní charakter (jsou lokalizovány u příslušných jader atomů)

- teorie MO využívá kvantové mechaniky k popisu tzv. molekulových orbitalů - to jsou nové orbitály s novým tvarem, symetrií a energií (oproti původním orbitalům atomovým). Valenční elektrony původních atomů obsazují MO nehledě na původní elektronové konfigurace v atomu (nerozlišitelnost elektronů); původní atomové orbitály po vzniku MO již neexistují, ovlivnily ovšem tvar, energii a počet nově vzniklých orbitalů molekulových

V následující tabulce jsou naznačeny základní koncepty a zároveň omezení obou základních teorií.

Teorie valenční vazby – základní a odvozené myšlenky

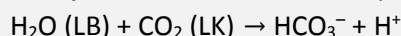
(W. Heitler, F. London, L. Pauling, G.N. Lewis - 1923-1930)

základní a odvozené myšlenky	omezení, alternativy
koncept elektronegativity tzv. Paulingova elektronegativita prvků A a B vztažena k disociačním entalpiím sloučenin AA, BB, AB; nejucelenější sada, univerzálně použitelná	jiné stupnice: Mulliken (vztaženo k IE a EA izolovaného atomu) nebo Alred-Rochow (zohledňuje efektivní náboj jádra); všechny tři stupnice mají stejné trendy v hodnotách elektronegativity
polarita vazby, dipólový moment měřitelná veličina; pro odhad dipólového momentu je nutné znát tvar molekuly	
hybridizace atomových orbitalů atomové orbitály lokalizované na jednom atomu se smísí tak, aby došlo k minimalizaci odpuzování elektronů v lokalizovaných σ -vazbách	účast orbitalů s a p v hybridizaci je potvrzená výpočtem; účast d -orbitalů u molekul s větším počtem σ -vazeb je zanedbatelná – viz samostatná kapitola „Hypervalentní sloučeniny“
elektronové vzorce, rezonance zobrazení rozložení valenčních elektronů atomů v molekule; formální náboje; rezonanční struktury	je třeba myslet na reálné schopnosti prvků přitahovat elektrony, tzn. nekreslit dvojně vazby, pokud to nevyžaduje oktet (viz dále - dvojně vazby v síranu)
geometrie molekul - VSEPR minimalizací odpuzování dojde k přeuspořádání vazebných i nevazebných elektronů, které určí tvar molekuly	VSEPR aplikovatelný pouze pro kovalentní sloučeniny p -prvků; selhává pro objemné substituenty a/nebo koordinaci ≥ 6 ; pokud molekula obsahuje substituenty různé elektronegativity, je nutné uvažovat deformaci vazebných úhlů a délek - tzv. sekundární hybridizace nebo dehybridizace



Lewisova teorie kyselin a bází

rozšiřuje Brønstedovu acidobazickou teorii založenou na interakci s protonem (H^+) o interakci s elektronem; Lewisova kyselina je akceptorem elektronů, Lewisova báze je donorem elektronů; např.:



Teorie molekulových orbitalů

(F. Hund, R. Mulliken - 1920-1938)

základní a odvozené myšlenky

omezení, alternativy

MO vazebné, nevazebné, antivazebné

MO přispívají různou měrou k celkové energii molekuly

někdy záleží na „vstupu“ výpočtu, zda daný MO bude nakonec vazebný nebo nevazebný (celková energie molekuly je stejná, mění se jen energetické úrovně MO získaných výpočtem); pro řešení MO musím dopředu znát tvar molekuly

řád vazby

řád vazby může nabývat i neceločíselných hodnot; elektrony ve vazebných MO řád vazby zvyšují, elektrony v antivazebných MO řád vazby snižují, elektrony v nevazebných MO k řádu vazby nepřispívají

v důsledku výše popsané nejednoznačnosti je řád vazby závislý na způsobu výpočtu sady MO

jevy vysvětlitelné na základě teorie MO (a nevysvětlitelné VB teorií):

- neceločíselný řád vazby

vazba nemusí být tvořena párem elektronů (MO mohou obsahovat nepárové elektrony); i jeden elektron může zajistit vazebnou interakci mezi atomy

- delokalizace vazeb přes více atomů

v molekule benzenu jsou π -vazby delokalizovány přes celý kruh C_6 ; to lze vysvětlit uspořádáním MO v molekule benzenu

- dvoustředová jednoelektronová vazba, třístředová dvouelektronová vazba apod.

například v molekule B_2H_6 bychom mohli uvažovat o uspořádání jako v molekule C_2H_6 (sedm σ -vazeb tvořících skelet molekuly); pokud ale sečteme valenční elektrony v diboranu, zjistíme, že máme k dispozici pouze 12 valenčních elektronů – tzn. více atomů musí sdílet menší počet elektronů než odpovídá počtu elektronových párů (řád vazby menší než 1)

- magnetické chování molekul

VB teorie předpokládá párování elektronů; to by znamenalo, že všechny molekuly se sudým počtem elektronů by byly diamagnetické; například ale molekula O_2 s 12 valenčními elektrony obsahuje dva nespárované elektrony a je paramagnetická



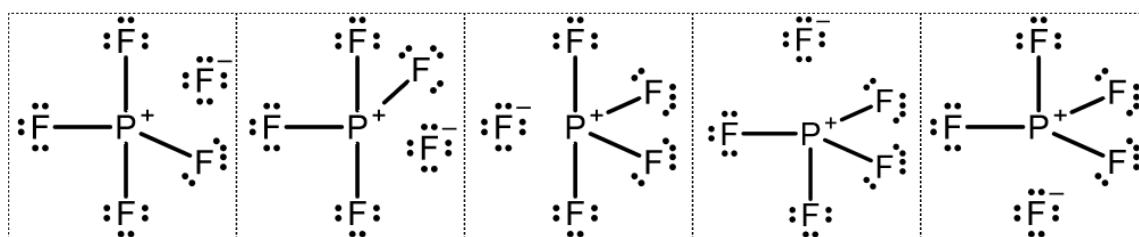
- více pásů na fotoelektronovém spektru molekul

např. voda podle teorie VB obsahuje dva typy elektronů – vazebné elektrony a volné elektronové páry; pokud ovšem podrobíme molekuly vody fotoelektronové spektroskopii (dostaneme závislost četnosti elektronů na jejich energii), dostáváme 4 pásy ve spektru; to znamená, že v molekule vody jsou 4 druhy valenčních elektronů, neboli že molekula je tvořena 4 MO o 4 energetických úrovních

Je třeba poznamenat, že limity Teorie valenčních vazeb z ní nedělají teorii zcela neplatnou a nepoužitelnou. Některé koncepty jsou stále využitelné a hodí se do výuky jak na středních tak na vysokých školách (hybridizace sp , sp^2 , sp^3 ; elektronové vzorce, VSEPR atd.).

2) Hypervalentní sloučeniny

Teoretické výpočty ukazují, že zapojení d -orbitalů do hybridních atomových orbitalů (HAO) je velice slabé. Pokud tuto myšlenku přijmeme, pak můžeme popsat HAO jako lineární kombinaci pouze s - a p -orbitalů. Vazbu například v PF_5 nebo SF_6 můžeme chápat jako dvoustředovou dvouelektronovou vazbu, kde je elektronová hustota přesunuta více k periferním atomům, a tudíž řád vazby není roven 1 (viz obrázek). Také charakter jednotlivých hybridních orbitalů odpovídá $4/5 sp^3$ pro PF_5 a $2/3 sp^3$ pro SF_6 . Výsledná celková molekula je tak váhována (lineární kombinace) z několika rezonančních podob tvořených jedním s - a třemi p -orbitaly.



Pokud by se zdálo, že tento koncept (vyřazení sp^3d a vyšších hybridizací) naboří systém metody VSEPR, může se v určování tvaru molekul metodou VSEPR používat tzv. **sterické koordinační číslo** (součet σ -vazeb a nevazebných elektronových párů na daném atomu) a tvar molekuly nedávat do souvislosti s hybridizací.

Při výuce chemické vazby a následných diskusích o rozložení elektronů v molekulách (nebo obecně anorganických sloučeninách) se nejčastěji zaměňují a chybně propojují pojmy oxidační číslo – náboj – vaznost – řád vazby. Jejich význam a rozdíl mezi nimi je stručně vysvětlen v následujícím textu.

3) Oxidační číslo vs náboj

Oxidační číslo je formální číslo (tzv. číslo Stockovo), které se získá tak, že formálně všechny elektrony z vazeb přisoudím elektronegativnějšímu partnerovi. Z této definice je vidět „formálnost“ oxidačního čísla, protože například u iontových látek žádné přímé kovalentní vazby mezi ionty nejsou, ionty jsou koordinovány větším počtem opačně nabitých iontů, než odpovídá oxidačním číslům - např. v $NaCl$ určíme oxidační čísla $+1$ a -1 , přestože každý Na^+ ion je obklopen 6 ionty Cl^- . Pro oxidační číslo používáme **římské číslice**.

Můžeme tedy odvodit, že **maximální dosažitelné oxidační číslo** prvku nemůže být větší než je počet **valenčních elektronů** (a zde je nutné si uvědomit, že ne všechny elektrony z valenční sféry se chovají jako valenční elektrony, tzn. elektrony využitelné pro vazbu - např. brom nemá 17 valenčních elektronů ($4s^2 3d^{10} 4p^5$), ale jen 7 ($4s^2 4p^5$)).

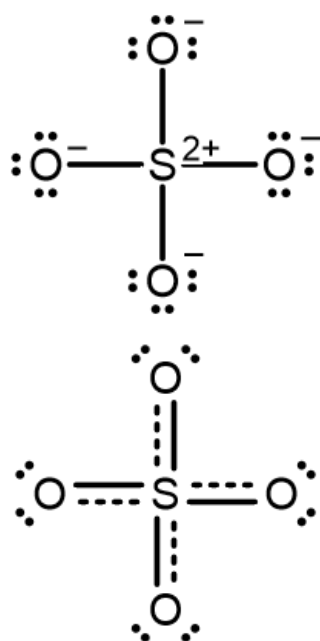


Maximální formální oxidační číslo je:

- pro *p*-prvky odpovídá součtu *s* a *p* elektronů ve valenční sféře (d-elektrony se u *p*-prvků nechovají jako valenční); výjimkou jsou kyslík a fluor, které jako dva nejelektronegativnější prvky preferují mít elektronovou hustotu na své straně - tzn. fluor nabývá oxidačního čísla pouze 0 a -I; kyslík 0, -I, -II a formálně +I a +II pouze ve sloučeninách s fluorem (O₂F₂ resp. OF₂)
- pro *s*-prvky odpovídá počtu *s* elektronů
- pro *d*-prvky je situace složitější a záleží na typu vazby; v iontových a kovalentních vazbách odpovídá max. dosažitelné ox. číslo součtu *s* a *d* elektronů až do zcela obsazeného d-orbitalu (tzn. Mn má maximálně +VII); potom je situace složitější: pro triády skupin 8-10 je teoretické maximální oxidační číslo +VIII, ale ne všechny prvky této skupiny ho dosahují; u skupiny 11 se pro každý prvek max. oxidační číslo liší; u skupiny 12 je maximální oxidační číslo +II; v koordinačních sloučeninách je oxidační číslo *d*-prvků více než formální (a může nabývat i záporných hodnot - např. v Na₂[Fe(CO)₄] má železo oxidační číslo -II).

Náboj může mít formální i skutečnou podobu. Jako formální náboj určujeme náboje v elektronových vzorcích kovalentních molekul a ve skutečnosti jsou sníženy/zvýšeny polarizací vazeb. Skutečné náboje jsou měřitelné veličiny a může se jednat buď o parciální náboje v polárních kovalentních vazbách, nebo o náboje iontů v iontových strukturách. Náboj vyjadřujeme **arabskou číslicí**.

Příklady:

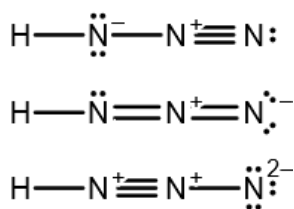


Síranový anion má sumární vzorec SO₄²⁻, kde oxidační číslo síry určíme jako +VI. Protože se jedná o kovalentní molekulu, neznamená to, že například po rozpuštění ve vodě nalezneme v roztoku ion „S⁺⁶“ (důležitost rozlišovat mezi římskou a arabskou číslicí).

Pokud znázorníme strukturu síranového iontu elektronovým vzorcem, dostáváme formální náboj na síře +2, který v kontextu molekuly znamená, že vazby s kyslíkem jsou polární. Sousední náboje + a - na síře a kyslíku také predikují zvýšenou elektronovou hustotu (dvojná vazba), ale síra nemá takovou elektronegativitu, aby v molekule byly 4 dvojná vazby. Korektní představa je taková, že všechny 4 jednoduché σ-vazby jsou posíleny dodatečnou π-interakcí, která je rovnoměrně rozložena přes všechny 4 vazby (druhý obrázek) a ty jsou stejně dlouhé a mají stejnou energii.

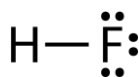
Nesprávná (avšak v učebnicích často zobrazovaná) je představa lokalizace násobných vazeb na dvě konkrétní vazby S-O, tedy že dvě vazby jsou dvojná a dvě jednoduchá. Tak se dají zapsat rezonanční struktury, kterých je ovšem větší počet (všechny kombinace 2+2) a tudíž, zohledněním všech rezonančních podob, se opět dostáváme na čtyři ekvivalentní vazby.

Na molekule azoimidu HN₃ můžeme demonstrovat, že oxidační číslo je číslem skutečně formálním a můžeme s ním (v rámci určitých mantinelů) nakládat, jak chceme. Oxidační číslo vodíku je +I, u dusíku ho můžeme vyřešit několika způsoby. Můžeme ho určit jako -1/3, nebo můžeme dva dusíky určit jako 0 a jeden jako -I, nebo jeden jako 0 a dva -1/2. Molekula má tři rezonanční podoby, ve kterých je různé rozložení elektronové hustoty a různé formální náboje. Skutečné parciální náboje budou pak odrážet všechny tři rezonance dohromady.

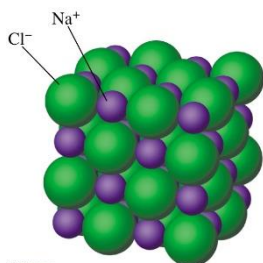




δ^+ δ^- V molekule HF je vazba kovalentní s polárním charakterem. Oxidační čísla vodíku a fluoru jsou +I, resp. -I. Formální náboje v elektronovém vzorci jsou nula pro oba atomy. Skutečné náboje odpovídají polaritě vazby a vyjadřují se jako parciální náboje pomocí δ^+ a δ^- , jejichž hodnota bude ležet v intervalu od nuly do jedné.



Chlorid sodný je iontová látka s pravidelnou krystalovou strukturou. Oxidační čísla sodíku a chloru jsou +I, resp. -I. Protože ve struktuře NaCl není vazba iontová ze 100 %, jsou skutečné náboje o málo menší než jedna (tzv. polarizace iontů - sodný ion lehce přitahuje elektrony chloridového iontu a tím snižuje svůj kladný náboj a zároveň snižuje záporný náboj chloru).



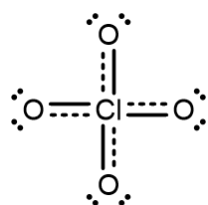
Výše popsaná polarizace iontů je výraznější u malých kationtů s velkým nábojem. Například u jodidu hlinitého jsou oxidační čísla hliníku a jodu +III, resp. -I. To ovšem neodpovídá změřeným nábojům iontů ve struktuře AlI_3 . Tyto experimentálně zjištěné náboje jsou +0,45 pro hliník a -0,15 pro jod. Z těchto příkladů je jasné, že oxidační číslo je číslo formální a náboj je buď také formální číslo (elektronový vzorec) nebo číslo skutečné, které více naznačuje rozložení elektronů v molekule/struktuře.

4) Vaznost vs řád vazby

Vaznost ani řád vazby nemají přímou souvislost s oxidačním číslem ani nábojem (to, že v manganistanovém aniontu má mangan oxidační číslo +VII neznamená, že je mangan v této sloučenině sedmivazný).

Pojem **vaznost/maximální vaznost** se pojí ke kovalentním sloučeninám a chápeme ji jako počet vazebných partnerů, případně počet kovalentních vazeb daného atomu. Pokud uvažujeme **dvoustředovou dvuelektronovou vazbu**, pak maximální vaznost je rovna počtu valenčních elektronů atomu - tzn. kolik elektronů přinese atom do kovalentního vztahu, tolik vazeb vznikne (za předpokladu stejného chování vazebných partnerů). Například chlor má 7 valenčních elektronů, může tudíž vytvořit sedm vazebných dvojic (zde je třeba se odpoutat od představy Teorie valenční vazby, která předpokládá párování nepárových valenčních elektronů, a proto pro sedmivazný chlor potřebuje „rozpárovat“ elektrony excitací - **tato představa je zcela chybná!!!** Touto hypotézou byla vysvětlena např. vazba v molekule BeH_2 v začátku této teorie, ale není obecně aplikovatelná).

Do vaznosti/maximální vaznosti se započítávají i π -vazby – např. uhlík je v acetylenu čtyřvazný (jeho oxidační číslo je -I, formální náboj v elektronovém vzorci je 0 a skutečný parciální náboj bude velmi slabě záporný).



Maximální vaznost je teoretický koncept. Otázka je, jestli taková sloučenina existuje. V případě chloru (a jeho 7 valenčních elektronů) by nás mohla napadnout kyselina chloristá nebo chloristanový anion. Ačkoli je zde oxidační číslo chloru +VII, tak chlor v těchto sloučeninách není sedmivazný! Realita odpovídá výše popsanému případu síranového aniontu (viz obrázek). Další možností by mohla být interhalogenová sloučenina ClF_7 . Ta ale ze sterických důvodů neexistuje (z této řady sloučenin existuje pouze IF_7). Chlor se tedy ve sloučeninách jako sedmivazný reálně nevyskytuje.

V této souvislosti je dobré také připomenout *p*-prvky druhé periody, které díky malé velikosti atomů a tím i valenčních orbitalů nemohou být více než čtyřvazné. Ty nejelektronegativnější z nich - C, N, O, F - se vždy snaží obklopit 4 páry elektronů, tzv. **oktet**; tyto páry nemusí být vždy vazebné (ale do oktetu započítáváme i nevazebné elektronové páry). Tyto čtyři prvky (kromě F) díky své elektronegativitě rovněž ochotně tvoří násobné vazby, pokud tím dosáhnou oktetu.



Výše popsaná fakta jsou shrnuta v následující tabulce:

		oxidační číslo	formální náboj v el. vzorci	parciální (skutečný) náboj	řád vazby	vaznost středového atomu
SO ₄ ²⁻	S	+VI	+2	δ+	∈(1;2)	∈(4;6)
	O	-II	-1	δ-		
C ₂ H ₂	C	-I	0	slabě δ-	C-H ~ 1	4
	H	+I	0	slabě δ+	C-C ~ 3	
HF	H	+I	0	δ+	1	1
	F	-I	0	δ-		
<i>NaCl je iontová sloučenina, kde nelze aplikovat principy kovalentní vazby, ale je zde ukázán smysl některých pojmů:</i>						
NaCl	Na	+I	není molekula → nemá elektronový vzorec	δ+	zde nahrazujeme koordinačním číslem, které je 6 pro oba ionty	
	Cl	-I		δ-		