

3. CHEMICKÁ VAZBA

3.1. Výstavba elektronového obalu

Základní pojmy:

Atomový orbital

Atomový orbital je funkce, která popisuje prostorové rozložení elektronu v poli jednoho atomového jádra. Může být chápán jako prostor, který je s určitou pravděpodobností obsazen elektronem nebo párem elektronů s opačným spinem. Plochy s nulovou pravděpodobností výskytu elektronu daného orbitalu nazýváme nodálními plochami.

Kvantová čísla (n, l, m_l)

Řešení Schrödingerovy rovnice pro atom vodíku je možné pouze pro specifické hodnoty kvantových čísel n, l a m_l . Tato kvantová čísla určují energii, tvar a prostorovou orientaci atomových orbitalů (s, p, d a f orbitaly). Vzájemné vztahy mezi kvantovými čísly určují počty orbitalů v jednotlivých vrstvách elektronového obalu atomu.

Elektronový spin (m_s)

Další kvantové číslo, které může nabývat hodnot pouze $+1/2$ nebo $-1/2$ a určuje spinový stav elektronu v orbitalu.

Efektivní náboj jádra (Z_{ef})

V důsledku odstínění ostatními elektrony nepůsobí na elektron atomu jádro svým celkovým nábojem Z . Výsledný snížený náboj Z_{ef} nabývá odlišných hodnot pro různé skupiny elektronů (TAB.IV.).

Elektronová konfigurace

Rozdělení elektronů atomu nebo iontu v příslušných atomových orbitalech.

Základní stav atomu

V základním stavu atomu jsou všechny elektrony na energeticky nejnižší možné hladině.

Excitovaný stav

V excitovaném stavu má atom minimálně jeden elektron na vyšší energetické hladině než v základním stavu.

Výstavbový princip atomových orbitalů

Pořadí atomových orbitalů podle rostoucí energie ve víceelektronových atomech určuje výstavbový princip. V uvedeném pořadí pak v atomu elektrony jednotlivé orbitaly zaplňují. Při určování energetického pořadí orbitalů, jehož znalost je nezbytná pro zápis elektronových konfigurací, využíváme jednoduchých pravidel (pravidlo $n + l$, výstavbový trojúhelník). Způsob obsazování atomových orbitalů je dán Pauliho principem vylučnosti a Hundovým pravidlem.

Pauliho princip vylučnosti

Každý orbital může obsahovat maximálně dva elektrony s opačnými spiny; elektrony se stejnými spiny musí obsazovat různé orbitaly.

Hundovo pravidlo

Elektrony se na degenerovaném souboru orbitalů (orbitaly se stejnou energií) rozmisťují tak, aby byl obsazen co největší počet orbitalů jediným elektronem (snaha po nejvyšším možném počtu nevykompenzovaných spinů, tj. nepárových elektronů).

Ionizační energie (I_n)

Energii, kterou musíme vynaložit, abychom z atomu v základním stavu odtrhli elektron za vytvoření kationtu, nazýváme ionizační energií. Odtržení nejslaběji poutaného elektronu odpovídá 1. ionizační energii I_1 (TAB.V.), vytvoření iontů s vyšším nábojem odpovídají energiím vyšších stupňů I_n .

Elektronová afinita (A_e)

Energie, uvolněná při zachycení elektronu neutrálním atomem za vytvoření aniontu, odpovídá elektronové afinitě A_e (TAB.VI.). Periodické změny hodnot I_n a A_e vycházejí se změn atomových poloměrů a Z_{ef} atomů.

Atomový poloměr

V případě kovů je za atomový poloměr považována poloviční mezijaderná vzdálenost nejbližších atomů v kovových krystalech. Vzhledem k tomu, že tyto poloměry jsou závislé na koordinačních číslech atomů, byly odvozeny průměrné relativní poloměry kovů (TAB.VII.). U nekovů je za atomový poloměr považován poloměr kovalentní, tj. polovina mezijaderné vzdálenosti dvou stejných atomů, vázaných jednoduchou vazbou (TAB.VIII.).

Hraniční atomové orbitaly

Hraničními orbitaly atomu jsou nejvyšší obsazený atomový orbital a nejnižší neobsazený nebo zpoloviny obsazený atomový orbital. Tyto orbitaly rozhodujícím způsobem ovlivňují distribuci elektronů při tvorbě vazeb.

Příklad 3.1.1. Určete energetické pořadí následujících atomových orbitalů : a) $4s$ a $3d$; b) $4f$ a $5p$; c) $4s$ a $3p$.

Řešení: K řešení problému využijeme empirického pravidla, podle kterého vzrůstají energie orbitalů s rostoucí hodnotou součtu jejich kvantových čísel n a l . Při stejném součtu $n + l$ má menší energii orbital s menší hodnotou n .

a) Pro orbitaly $4s$ a $3d$ platí součty $4 + 0 = 4$ a $3 + 2 = 5$. Menší energii bude mít orbital $4s$.

b) Pro orbitaly $4f$ a $5p$ platí součty $4 + 3 = 7$ a $5 + 1 = 6$. Menší energii bude mít orbital $5p$.

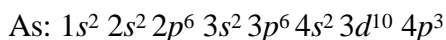
c) Pro orbitaly $4s$ a $3p$ platí součty $4 + 0 = 4$ a $3 + 1 = 4$. Zde rozhoduje velikost hlavního kvantového čísla, menší energii bude mít orbital $3p$.

Příklad 3.1.2. Vysvětlete, proč zvýšení efektivního náboje jádra Z_{eff} (TAB.IV.) pro elektron na orbitalu $2p$ je menší mezi atomem N a O než mezi atomem C a N.

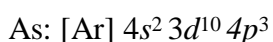
Řešení: Při přechodu od C k N další elektron obsazuje prázdný $2p$ orbital. Jdeme-li od N k O, další elektron musí obsadit $2p$ orbital, který je již jedním elektronem obsazen. Zde se projevují silnější repulsní síly a tím i nižší rozdíl mezi hodnotami Z_{eff} .

Příklad 3.1.3. Napište elektronovou konfiguraci atomu arsenu ($Z = 33$).

Řešení: Nejdříve si sestavíme dostatečně rozsáhlou řadu atomových orbitalů podle vzrůstajících energií. Na jednotlivé orbitály pak postupně formou „exponentů“ doplňujeme elektrony. Respektujeme přitom maximální počty elektronů, jež na skupiny orbitalů mohou být umístěny. V případě arsenu tímto způsobem doplníme 33 elektronů a elektronovou konfiguraci zapíšeme:

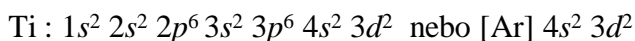


Zápis lze zjednodušit použitím symbolu nejbližší nižšího vzácného plynu, ke kterému doplníme přebývající valenční elektrony:



Příklad 3.1.4. Napište elektronovou konfiguraci atomu Ti.

Řešení: Na základě pravidel výstavby elektronového obalu odpovídá 22 elektronům atomu Ti následující elektronové konfiguraci



s dvěma 3d elektrony v různých orbitalech s paralelním spinem. Vzhledem k tomu, že od atomu Ca je energie elektronů v orbitalech 3d vyšší než v orbitalech 4s, orbitály je nutno napsat ve výše uvedeném pořadí.

Příklad 3.1.5. Odvoďte elektronovou konfiguraci atomu chromu.

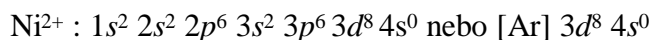
Řešení: Atomu chromu s 24 elektrony by odpovídala elektronová konfigurace $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$. Snaha po dosažení minima celkové energie se u některých prvků však projevuje porušením výstavbového principu a u chromu byla experimentálně prokázána konfigurace $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$. V důsledku platnosti Hundova pravidla zde konfigurace $ns^1 (n-1)d^5$ s maximálním počtem nespárovaných elektronů vykazuje menší energii než konfigurace $ns^2 (n-1)d^4$. Obdobně se u některých prvků přednostně uplatňuje konfigurace $ns^1 (n-1)d^{10}$.

Příklad 3.1.6. Napište elektronovou konfiguraci atomu wolframu v základním stavu.

Řešení: Prvek má o 20 elektronů více než xenon, z toho 14 elektronů v orbitalech *f*. Z analogie s chromem lze očekávat elektronovou konfiguraci $[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^1 5d^5$. Skutečná konfigurace však je $[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2 5d^4$. Elektronové konfigurace některých těžších prvků bloku *d* a *f* vykazují odlišnosti od očekávaných trendů.

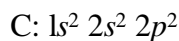
Příklad 3.1.7. Napište elektronovou konfiguraci iontu Ni^{2+} .

Řešení: Atomu niklu s 28 elektrony by podle pravidel výstavby elektronového obalu odpovídala elektronová konfigurace $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^0$. Mezielektronové repulzní síly deseti elektronů na orbitalech $3d$ však vedou ke zvýšení jejich energie a výsledná elektronová konfigurace je $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$. V iontu Ni^{2+} , který má o dva valenční elektrony méně než atom Ni, však význam repulzních sil klesá a elektronová konfigurace odpovídá odtržení elektronů z orbitalu $4s$ a je:

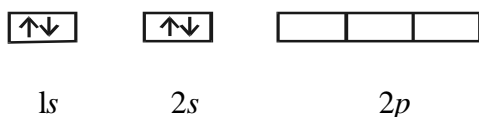


Příklad 3.1.8. Namalujte diagramy atomových orbitalů atomu uhlíku v základním a nejnižším excitovaném stavu.

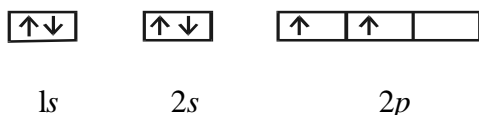
Řešení: Nejprve si napíšeme elektronovou konfiguraci atomu:



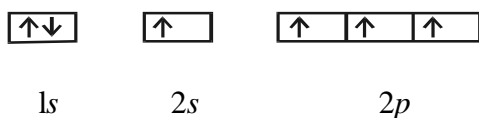
Dále namalujeme volné „rámečky“ pro jednotlivé orbitály a doplníme do $1s$ a $2s$ po dvou elektronech s opačným spinem:



Pak umístíme v souladu s Hundovým pravidlen po jednom elektronu se stejným spinem do dvou orbitalů $2p$:



Atom C v tomto stavu je schopen vytvářet dvě kovalentní vazby. Chceme-li vytvořit nejnižší excitovaný stav tohoto atomu, převedeme jeden elektron z orbitalu $2s$ do volného orbitalu $2p$:



S tímto uspořádáním elektronů může atom C vytvářet čtyři kovalentní vazby.

Příklad 3.1.9. Vysvětlete snížení hodnoty první ionizační energie I_1 atomu boru v porovnání s atomem beryllia (TAB.V.).

Řešení: Z atomu B je během ionizace jako první uvolněn elektron z orbitalu $2p$, který je vázán k jádru slaběji než dva spárované elektrony na orbitalu $2s$ v atomu Be.

Příklad 3.1.10. Vysvětlete, proč 2. ionizační energie I_2 atomu chromu je vyšší než I_2 atomu manganu.

Řešení: Porovnáme-li elektronové konfigurace obou prvků (Cr: [Ar] $3d^5 4s^1$; Mn: [Ar] $3d^5 4s^2$) zjistíme, že odtržení druhého elektronu u chromu představuje odtržení elektronu z orbitalů d , které jsou zpoloviny zaplněny (stabilní elektronová konfigurace). Tato ionizace vyžaduje vyšší energii než ionizace z orbitalů s .

Příklad 3.1.11. Při přechodu od atomu Li k Be výrazně klesá elektronová afinita A_e (TAB.VI.). Vysvětlete důvody poklesu.

Řešení: Elektronové konfigurace atomů jsou [He] $2s^1$ a [He] $2s^2$. Další elektron bude v případě Li umístěn do $2s$ orbitalu, v případě Be se obsazuje volný $2p$ orbital, který je podstatně více odstíněn od jádra a jeho zaplnění je energeticky nevýhodné (endotermický proces).

Příklad 3.1.12. Vysvětlete odchylky od obecných trendů změn hodnot 1. ionizačních energií a elektronových afinit u prvků 3. periody.

Řešení: Hodnoty I_1 a A_e ve 3. periodě vzrůstají se zvyšujícím se atomovým číslem prvku. Výjimky nacházíme:

a) v případě I_1 (Mg) $>$ I_1 (Al) a A_e (Na) $>$ A_e (Al); zde se projevuje větší stabilita $3s$ elektronů oproti $3p$ elektronům

b) v případě A_e (Mg) a A_e (Ar) $<$ 0; zcela zaplněné vrstvy nebo podvrstvy atomů nebo iontů vykazují mimořádnou stabilitu a neochotu k přijetí dalších elektronů

c) v případě I_1 (P) $>$ I_1 (S) a A_e (Si) $>$ A_e (P); opět se projevuje vyšší stabilita z poloviny zaplněné podvrstvy u atomu P.

Příklad 3.1.13. Seřadte uvedené atomy podle rostoucích atomových poloměrů:

a) Ca, Ba a Be; b) F, B a N.

Řešení: a) v podskupině každý následující atom obsazuje další vnější slupku atomu a atomový poloměr vzrůstá; pořadí atomů proto je Be, Ca a Ba.

b) v periodě každý následující atom sice obsahuje o jeden elektron více, ale rostoucí kladný náboj jádra způsobuje kontrakci poloměrů; pořadí atomů je F, N a B.

Příklad 3.1.14. Určete hraniční orbitály u atomu Be v základním stavu.

Řešení: Vzhledem k elektronové konfiguraci atomu Be ($1s^2 2s^2 2p^0$) jsou hraničními orbitaly orbitaly $2s$ (nejvyšší obsazené - HOMO) a $2p$ (nejnižší neobsazené - LUMO).

Příklad 3.1.15. Určete celkový počet atomových orbitalů pro hlavní kvantové číslo $n = 2, 3$ a 4 .

(4; 9; 16)

Příklad 3.1.16. Jaký je nejvyšší možný počet elektronů na orbitalech $4f, 5d, 5f, 6s, 6p$?

(14; 10; 14; 2; 6)

Příklad 3.1.17. Seřadte orbitaly v uvedených trojicích podle rostoucí energie a) $3p, 3d, 4s$; b) $4s, 3d, 4p$; c) $6s, 4f, 3d$.

Příklad 3.1.18. Které z orbitalů s uvedenými kvantovými čísly mohou existovat a) $n = 5, l = 2, m_l = 3$; b) $n = 3, l = 3, m_l = 2$; c) $n = 4, l = 0, m_l = 0$.

(c)

Příklad 3.1.19. Znázorněte tvary atomových orbitalů $1s, 2s, 2p_x, 3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2}$ a $3d_{z^2}$. Kolik nodálních ploch uvedeným orbitalům náleží?

(0; 1; 1; 2; 2; 2)

Příklad 3.1.20. Proč se zvyšuje Z_{ef} pro $2p$ elektrony při přechodu od B k C více než v případě $2s$ elektronů při přechodu od Li k Be?

Příklad 3.1.21. Které z níže uvedených elektronových konfigurací nejsou povoleny Pauliho principem výlučnosti:

a) $1s^2 2s^2 2p^4$ b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^3$ c) $1s^2 3p^1$ d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{14}$

(b; d)

Příklad 3.1.22. Napište elektronové konfigurace níže uvedených atomů a iontů v základním stavu:

C, F, Ca, Ga, Bi, Pb^{2+} , Sc, V^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Co^{3+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Gd^{3+} , Rh^{3+} , Eu^{3+} , Eu^{2+} , V^{5+} , Mo^{4+} .

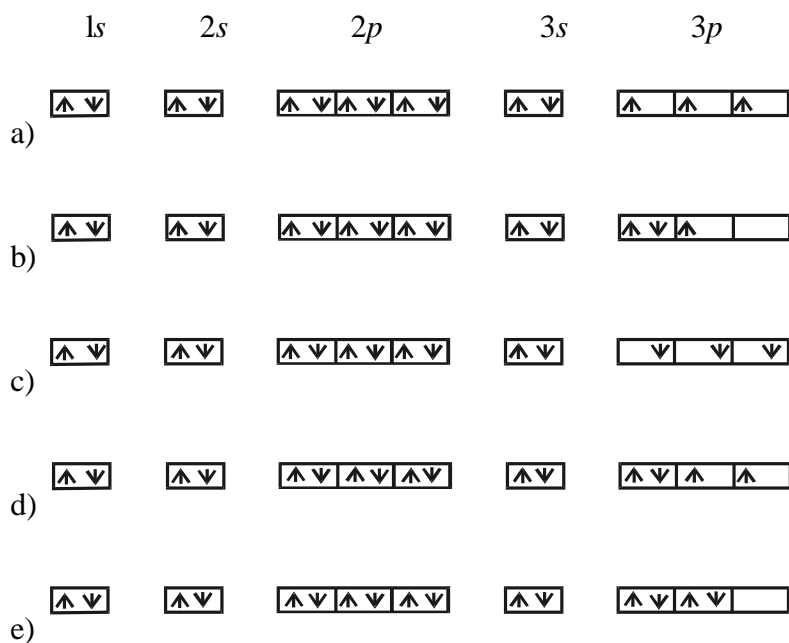
Příklad 3.1.23. Napište elektronové konfigurace základních stavů iontů: a) In^+ a In^{3+} ; b) Fe^{2+} a Fe^{3+} ; c) Au^+ a Au^{3+} . Které ionty z těchto dvojic mají vyšší hodnoty Z_{ef} ?

Příklad 3.1.24. Který prvek má v základním stavu stejnou elektronovou konfiguraci jako ion Na^+ , Cl^- , N^{3+} , N^{3-} , O^{1-} ?

Příklad 3.1.25. Určete prvky, jimž přísluší následující elektronové konfigurace:

a) $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^3$ b) $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$ c) $[\text{Xe}] 6s^1 5d^{10}$ d) $[\text{Xe}] 6s^2 4f^7$ e) $[\text{Rn}] 7s^2 5f^{10}$

Příklad 3.1.26. Za pomoci Hundova pravidla určete, která z následujících elektronových konfigurací neodpovídá základnímu stavu. Nalezněte atomy, jejichž základnímu nebo excitovanému stavu uvedené konfigurace odpovídají.



(b; e)

Příklad 3.1.27. Nalezněte v řadě prvků od vodíku k argonu ty, které:

- mají dva nespárované elektrony (jsou paramagnetické)
- nemají žádný nespárovaný elektron (jsou diamagnetické)

Příklad 3.1.28. Vysvětlete:

- snížení 1. ionizační energie při přechodu od fosforu k síře
- zvýšení 1. ionizační energie při přechodu od fluoru ke chloru

Příklad 3.1.29. Porovnejte 1. ionizační energii atomů Sr, Ba a Ra (TAB.IV.). K vysvětlení použijte představu o lanthanoidové kontrakci.

Příklad 3.1.30. Druhé ionizační energie některých prvků 4. periody jsou

Ca	Se	Te	V	Cr	Mn
11,87	12,80	13,58	14,15	16,50	15,64 eV

Určete orbitály, ze kterých jsou elektrony odtrhávány a vysvětlete trend v uvedených hodnotách.

Příklad 3.1.31. Který z dvojice uvedených prvků bude mít vyšší hodnotu 1. ionizační energie? a) Li, Na; b) Na, Mg; c) N, F; d) O, S

Příklad 3.1.32. Seřadte podle rostoucích hodnot 1. ionizační energie prvky:

- a) F, Ne a Na
- b) Ba, Cs, F, S a As
- c) Fe, Co, Ni a Cu

Příklad 3.1.33. Proč je ionizační energie atomu O menší než atomu N, přestože je jeho elektronegativita vyšší?

Příklad 3.1.34. Vysvětlete, proč má atom He vyšší hodnotu ionizační energie než ostatní atomy.

Příklad 3.1.35. Určete, který z prvků v uvedených dvojicích (uvedena at. čísla) by měl vyšší hodnotu 1. ionizační energie a) 56 a 88; b) 6 a 7; c) 8 a 16.

Příklad 3.1.36. Vysvětlete pokles elektronové afinity při přechodu od atomu C k N.

Příklad 3.1.37. Vysvětlete, proč fluor tvoří ochotněji anion než ostatní halogeny.

Příklad 3.1.38. Seřadte podle rostoucích atomových poloměrů prvky: a) Ga, Se a K; b) N, As a Bi; c) Ni, Mn a Sc; d) Ce, Nd a Gd.

Příklad 3.1.39. Určete hraniční orbitály atomů a iontů: Mg, As, Fe, Xe, Al^{3+} , Co^{2+} , Sc^{3+} a Sm^{3+} .

3.2. Kovalentní a iontová vazba

Základní pojmy:

Kovalentní vazba

Silná přitažlivá síla, která udržuje pohromadě atomy v molekule nebo komplexním iontu a vzniká sdílením elektronového páru dvěma atomy. Každý atom přispívá ke sdílenému elektronovému páru jedním elektronem; podle počtu sdílených elektronových párů mezi dvěma atomy rozeznáváme vazbu jednoduchou, dvojnou nebo trojnou. Kovalentní vazba má výrazně směrový charakter.

Polární kovalentní vazba

Kovalentní vazba, ve které elektronová hustota není rozdělena rovnoměrně vzhledem k rozdílné elektronegativitě atomů. Elektronová hustota je posunuta k elektronegativnějšímu atomu, který nese záporný parciální náboj; druhý atom má parciální náboj kladný.

Lewisovy strukturní elektronové vzorce

Lewisovy strukturní elektronové vzorce poskytují obraz o vazebných poměrech ve sloučeninách s kovalentními vazbami. Schematicky znázorňují rozdělení sdílených elektronových párů a vyznačují i elektrony, které se na vazbách nepodílejí (nevazebné elektrony). Při konstrukci vzorců se využívá oktetového pravidla, tj. snahy atomů po dosažení osmi elektronů ve valenční vrstvě.

Rezonanční strukturní vzorce

Molekuly (ionty) s delokalizovanými elektrony je nutno znázornit několika rezonančními strukturními vzorci, které představují mezní stavy rozložení elektronové hustoty. Skutečné rozložení elektronů je „kombinací“ rezonančních struktur. Nejnižší energii mají rezonanční struktury s nejmenšími formálními náboji atomů.

Formální náboj a oxidační číslo

Formální náboj umožňuje přibližně charakterizovat rozmístění valenčních elektronů po atomovém skeletu molekuly. Je dán rozdílem mezi počtem valenčních elektronů atomu v nesoúčeném stavu a počtem valenčních elektronů, které mu formálně přísluší v dané sloučenině.

ně. Oxidační číslo představuje efektivní náboj, který má prvek ve sloučenině, jestliže všechny sdílené elektronové páry přiřadíme atomu elektronegativnějšímu (viz kap. 1.2.).

Vaznost

Vazností rozumíme počet sdílených elektronových párů, které daný atom poutají k ostatním atomům.

Elektronegativita (χ)

Elektronegativita je empiricky nalezené číslo, které vyjadřuje schopnost atomu prvku přitahovat elektrony, jestliže je součástí sloučeniny. Z rozdílu elektronegativit dvojice vázaných prvků lze částečně usuzovat o charakteru (polaritě) vazby.

Iontová vazba

Je-li kovalentní vazba silně polarizována, získává elektrostatický charakter. Vazebná interakce je pak výrazně založena na elektrostatických přitažlivých silách mezi kationtem a aniontem. Vazba nemá směrový charakter.

Iontové poloměry

Délka vazby v iontových sloučeninách je rovna součtu poloměrů nejbližšího kationtu a aniontu ve struktuře. Iontové poloměry, tj. podíl jednotlivých iontů na celkové délce vazby, jsou určovány především z experimentálních dat rentgenostrukturního studia iontových sloučenin. Takto získané hodnoty, které jsou závislé na koordinačních číslech iontů, jsou vedeny v TAB.IX.

Parametry chemické vazby

Měřitelné vlastnosti chemické vazby lze numericky vyjadřovat pomocí parametrů, mezi které patří především délka a energie vazby a dipólový moment. Délka a energie vazby korelují s řádem vazby a mezi sebou. Pevnost vazby stoupá s její rostoucí energií a klesající délkou.

Délka vazby

Délku vazby představuje rovnovážná mezijaderná vzdálenost dvou vázaných atomů. Podle charakteru vazby odpovídá součtu kovalentních, kovových nebo iontových poloměrů atomů, které jsou však závislé na řádu a polaritě vazby, koordinačním čísle apod.

Energie vazby

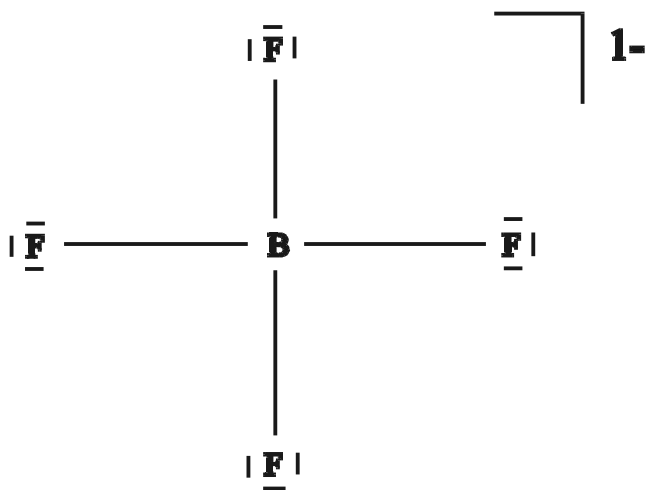
Energie vazby u dvouatomové molekuly představuje práci, kterou musíme vynaložit k disociaci na atomy. U polyatomických molekul AB_n určíme střední (průměrnou) energii vazby, které odpovídá n -tý díl energie potřebné k úplnému rozpadu celé molekuly na atomy.

Dipólový moment (d)

Polaritu vazby ve dvouatomové molekule charakterizuje dipolový moment, který je závislý na parciálních náboji atomů a délce vazby. U polyatomických molekul je dipolový moment molekuly dán vektorovým součtem dipolových momentů všech vazeb.

Příklad 3.2.1. Napište Lewisův strukturní elektronový vzorec iontu $[BF_4]^-$ a určete vaznost jednotlivých prvků.

Řešení: Atomy aniontu vykazují dohromady $3 + (4 \cdot 7) = 31$ valenčních elektronů; záporný náboj iontu představuje další elektron. Proto musíme ve vzorci uspořádat 32 elektronů v 16 párech kolem 5 atomů:

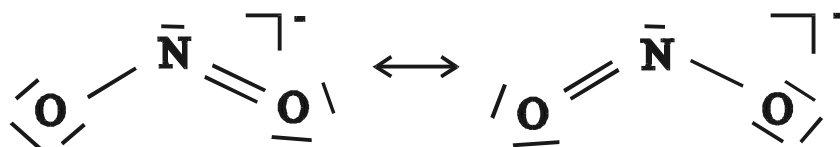


Záporný náboj je vyznačen u iontu jako celku, nepatří žádnému individuálnímu atomu. Bor je v aniontu čtyřvazný a fluor jednovazný.

Příklad 3.2.2. Napište rezonanční strukturní vzorce iontu NO_2^- .

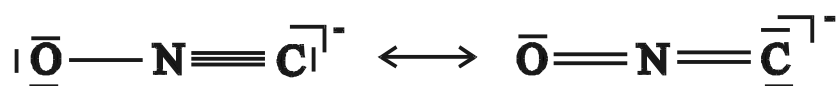
Řešení: Nejdříve se pokusíme sestavit strukturně elektronový vzorec za předpokladu zachování oktetového pravidla. Úlohu lze řešit pouze za vytvoření jedné násobné vazby mezi atomy obdobného chemického charakteru, dusíkem a kyslíkem. Druhá vazba bude již jedno-

duchá. Pro vystižení skutečnosti, že vazebné délky i energie obou vazeb dusík-kyslík jsou stejné, je nutné uvést dva rezonanční strukturní vzorce:



Příklad 3.2.3. Napište rezonanční strukturní elektronové vzorce částice ONC^- . Na základě výpočtu formálních nábojů rozhodněte, který z uvedených vzorců je dominantní.

Řešení: S jedním atomem O, N a C a celkovým nábojem 1^- má částice 16 elektronů. Můžeme proto napsat dva rezonanční vzorce:



Formální náboj (F.N.) jednotlivých atomů vypočítáme podle vzorce:

F.N. = počet valenčních elektronů nesloučeného atomu - počet elektronů nevazebných elektronových párů - $1/2$ počtu vazebných elektronů

Pro první rezonanční vzorec zjistíme následující formální náboje atomů: kyslík 1^- , dusík $1+$ a uhlík 1^- . Ve druhém vzorci jsou formální náboje atomu následující: kyslík 0 , dusík $1+$ a uhlík 2^- . Z porovnání formálních nábojů je zřejmé, že první vzorec odpovídá dominantnímu uspořádání atomů (nalezené formální náboje jsou menší). Ve druhém vzorci by navíc příslušel nejvyšší negativní formální náboj nejméně elektronegativnímu atomu - uhlíku.

Příklad 3.2.4. Charakterizujte vazby v následujících sloučeninách: Cl_2 , PCl_3 , K_2O , AsF_3 , NaCl .

Řešení: Rozdíly v elektronegativitách lze do určité míry využít k charakterizaci vazby. V případě, že rozdíl elektronegativit je roven 0 , tj. v molekule Cl_2 , jedná se o vazbu čistě kovalentní - nepolární. U sloučenin, ve kterých je rozdíl elektronegativit menší než $1,0$, předpokládáme polární kovalentní vazbu, např. ve sloučenině PCl_3 (rozdíl $0,7$). Iontovou vazbu předpokládáme při rozdílu větším než $2,0$, např. ve sloučenině K_2O (rozdíl $2,6$). Při rozdílu elektronegativit v rozmezí $1,0 - 2,0$ je odhad obtížnější. Uplatňují se zde další faktory, např. způsob uspořádání iontů ve struktuře a jejich vzájemná koordinace. Pak AsF_3 (rozdíl $1,9$) vytváří molekuly s polární kovalentní vazbou, zatímco krystalický NaCl (rozdíl $1,8$) je sloučenina s výrazně iontovou vazbou.

Příklad 3.2.5. Napište, které stabilní ionty budou vytvářet následující prvky: H, Be, Al, Se, La, Po, Cu, Tl, Au, Ga a Bi.

Řešení: Stabilní elektronové konfigurace iontů jsou nejčastěji izoelektronové s konfigurací některého vzácného plynu nebo konfigurací tzv. osmnáctky a dvacítky. Proto budou konfiguraci $1s^2$ odpovídat ionty Be^{2+} a H^- , konfiguraci $ns^2 np^6$ ionty Al^{3+} , Se^{2-} a La^{3+} , konfiguraci $ns^2 np^6 nd^{10}$ ionty Cu^+ a Tl^{3+} a konfiguraci $ns^2 np^6 nd^{10} (n+1)s^2$ ionty Ga^+ a Tl^+ .

Příklad 3.2.6. Které ionty z následujících dvojic budou mít větší iontový poloměr:

a) Na^+ , F^- a b) Na^+ , K^+ .

Řešení: a) Ionty Na^+ a F^- jsou izoelektronové (mají stejnou elektronovou konfiguraci). Ion Na^+ má však větší náboj jádra ($Z = 11$) oproti F^- ($Z = 9$). Jeho elektrony jsou proto podstatně silněji přitahovány elektrostatickými silami k jádru a poloměr Na^+ je menší.

b) Kation K^+ má náboj jádra +19, Na^+ má náboj +11. Náboj jádra draslíku je však odstíněn další vrstvou osmi elektronů a jeho elektrostatické působení je stejné jako v případě sodíku. O velikosti iontů proto rozhoduje počet elektronových vrstev; ion K^+ je větší.

Příklad 3.2.7. Odhadněte délku vazby ve sloučeninách: CCl_4 , SiCl_4 a CO_2 .

Řešení: V kovalentních sloučeninách lze délku vazby odhadnout jako součet kovalentních poloměrů atomů (TAB. VIII.). Na základě této představy vypočteme pro CCl_4 vazebnou délku 176 pm (77 pm + 99 pm) a pro SiCl_4 délku 216 pm (117 + 99 pm). V případě molekuly CO_2 je nutné uvažovat kovalentní poměry odpovídající dvojně vazbě, tj. 66 pm + 57 pm = 123 pm.

Příklad 3.2.8. Na základě hodnot energií vazby (TAB.X.) rozhodněte, zda ve sloučeninách s vazbou mezi křemíkem a kyslíkem bude jednoduchá nebo dvojná vazba.

Řešení: Úlohu vyřešíme porovnáním energií molu $\text{Si} = \text{O}$ dvojných vazeb a dvou molů $\text{Si} - \text{O}$ jednoduchých vazeb. Rozdíl činí

$$2(\text{Si} - \text{O}) - (\text{Si} = \text{O}) = 2 \cdot (466 \text{ kJ}) - 640 \text{ kJ} = 292 \text{ kJ}.$$

Vazebná energie odpovídající dvěma jednoduchým vazbám $\text{Si} - \text{O}$ je výhodnější (vyšší) než jedné dvojně vazby. Ve sloučeninách křemíku s kyslíkem jsou proto vždy přítomny čtyři jednoduché vazby, které směřují od atomu Si k vrcholům tetraedru atomů O.

Příklad 3.2.9. Které z uvedených molekul budou vykazovat dipólový moment: Cl_2 , KI , CO_2 , CH_4 , CH_3Cl , P_4 a NH_3 .

Řešení: Nulový dipólový moment vykazují dvouatomové molekuly prvků (Cl_2) a souměrné stejnojaderné a různojaderné polyatomické molekuly (CO_2 , CH_4 , P_4). Nenulový dipólový moment mají vždy různojaderné dvouatomové molekuly (KI) a různojaderné nesouměrné polyatomické molekuly (CH_3Cl a NH_3).

Příklad 3.2.10. Zjistěte podíl iontové vazby v molekule HF , která má dipólový moment $6,08 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$ a délku vazby $91,7 \text{ pm}$.

Řešení: Nejdříve vypočítáme parciální náboj na atomu fluoru Q z hodnot dipólového momentu m a délky vazby l .

$$Q = d / l = 6,08 \cdot 10^{-30} \text{ C.m} / 9,17 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 6,63 \cdot 10^{-20} \text{ C}$$

Za předpokladu čistě iontové vazby by náboj na atomu fluoru odpovídal elementárnímu náboji $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. Podíl iontové vazby získáme porovnáním parciálního a elementárního náboje

$$6,63 \cdot 10^{-20} \text{ C} / 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 0,414 \text{ (.100)} = 41,4\%.$$

Příklad 3.2.11. Napište Lewisův strukturní elektronový vzorec následujících molekul a iontů: H_2 , N_2 , CO , CO_2 , SO_2 , NH_3 , PCl_3 , XeF_4 , PF_5 , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , ICl_2^- a AlCl_4^- .

Příklad 3.2.12. Napište rezonanční strukturní elektronové vzorce molekul a iontů: O_3 , BF_3 , NO_3^- , NO_2^- a CO_3^{2-} .

Příklad 3.2.13. Napište rezonanční strukturní vzorce částic NCO^- a NO_2F a podle formálních nábojů atomů určete dominantní strukturu.

Příklad 3.2.14. Diskutujte trend v elektronegativitách prvků druhé periody od Li k F . Nepravidelný nárůst hodnot mezi sousedními prvky posuďte ve vztahu k hodnotám ionizačních energií.

Příklad 3.2.15. Určete, jaký typ vazby lze předpokládat u následujících dvojic atomů: LiH , LiF , CH , NH , OH , NN , RbBr , SiH a AlO .

Příklad 3.2.16. Napište, které stabilní ionty budou vytvářet prvky: Th, Ac, At, In, Hg, Sn, Ce, Bi, Po, Cr, Co a Ni.

Příklad 3.2.17. Odhadněte vazebnou délku v molekulách a iontech: HF, O₃, NH₃, SO₃²⁻, PO₄³⁻, SO₄³⁻, ClO₄⁻ a BCl₄⁻.

Příklad 3.2.18. Na základě hodnot molárních vazebných energií (TAB.X.) vysvětlete, proč elementární dusík vytváří molekuly N₂ na rozdíl od fosforu, který tvoří molekuly P₄, ve kterých je přítomno šest jednoduchých vazeb P-P.

Příklad 3.2.19. Určete z uvedených molekul ty, které budou vykazovat dipólový moment: H₂O, H₂S, CS₂, H₂O₂, N₂H₄, HCN, CHCl₃, KI, ICl, O₂, SF₆, PCl₅, CO, S₈, B₁₂.

Příklad 3.2.20. Vysvětlete, proč v řadě molekul HF, HCl, HBr a HI klesá dipólový moment.

Příklad 3.2.21. Seřadte uvedené molekuly podle rostoucích hodnot dipolových momentů: HF, KI, CO a F₂.

Příklad 3.2.22. Molekula N₂O je lineární a má dipólový moment. Napište elektronový strukturní vzorec této látky.

Příklad 3.2.23. Délka vazby v molekule HBr je 141 pm. Vazba je polární s příspěvkem iontové vazby 11,7%. Vypočítejte dipólový moment sloučeniny.

(2,64 · 10⁻³⁰ Cm)

3.3. Molekulové orbitály

Základní pojmy:

Molekulový orbital

Molekulový orbital představuje funkci, získanou kombinací příslušných atomových orbi-

talů (LCAO), která popisuje prostorovou distribuci elektronů v poli několika atomových jader. Atomové orbitály, které mohou být kombinovány, musí mít shodnou symetrii vzhledem k ose vznikající vazby a malý rozdíl energií. Počet vznikajících molekulových orbitalů v molekule se rovná počtu kombinovaných atomových orbitalů. Molekulové orbitály rozdělujeme podle jejich symetrie vzhledem k rotaci kolem spojnice jader na vazebné (s^b , p^b), protivazebné (s^* , p^*) a nevazebné (s , p). Dolní indexy při označování molekulových orbitalů označují výchozí atomové orbitály.

Vazebný molekulový orbital

Překryvem vhodných atomových orbitalů vzniká orbital molekulový. Jeho elektronová hustota je koncentrována buď na spojnici atomů (s -orbitály) nebo mimo tuto spojnici (p -orbitály). Z hlediska energie je umístěn níže než výchozí atomové orbitály a jeho elektrony přispívají k tvorbě vazby.

Protivazebný molekulový orbital

Obdobně jako vazebný molekulový orbital vzniká interakcí atomových orbitalů. Protivazebné orbitály jsou z hlediska energie umístěny nad výchozími atomovými orbitály a elektrony na nich umístěné působí zeslabování vazby.

Nevazebný molekulový orbital

Orbital, který se z důvodů symetrických nebo energetických nepodílí na vazbě v molekule. Bývá lokalizován na některém z atomů a svou energií se výrazně neliší od výchozích atomových orbitalů.

Výstavbový princip molekulových orbitalů

Elektronová konfigurace základního stavu molekuly odpovídá postupnému zaplňování molekulových orbitalů elektrony v pořadí jejich rostoucí energie. Jako v případě atomových orbitalů je zachován Pauliho princip a uplatněno Hundovo pravidlo. U atomů s malým energetickým rozdílem mezi orbitály $2s$ a $2p$ se často projevuje $s - p$ interakce, která vede ke změně energetického pořadí vzniklých molekulových orbitalů.

Řád vazby

Řád vazby vyjadřujeme jako polovinu rozdílu počtu elektronů ve vazebných a protivazebných molekulových orbitalech. Může být i neceločíselný a výrazně koreluje s vazebnou energií a vazebnou délkou.

Delokalizace elektronů

V polyatomických molekulách jsou molekulové orbitály delokalizovány a jejich vazebné a protivazebné příspěvky spojují všechny atomy molekuly. Elektronový vazebný pár pak váže dohromady více než dva atomy molekuly.

Distribuce elektronů

V heteroatomických molekulách přispívají vazebným molekulovým orbitalům především elektronegativnější atomy; atomy s menší elektronegativitou výrazněji ovlivňují protivazebné molekulové orbitály.

Hraniční molekulové orbitály (HOMO, LUMO)

Hraničním molekulovým orbitalem je nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO) a nejnižší neobsazený orbital (LUMO). Jejich symetrie a energie mají rozhodující vliv na mechanismy reakcí molekul.

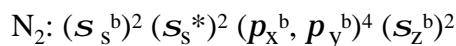
Příklad 3.3.1. Určete dvojice atomových orbitalů, které mají stejnou symetrii k ose vznikající vazby (osa z) a jejichž překryv může vést ke vzniku molekulových orbitalů : $s - p_z$, $p_x - d_{xz}$, $p_x - p_z$.

Řešení: Molekulové orbitály vznikají jen kombinací takových atomových orbitalů, které mají (bez zřetele na znaménko) totéž magnetické kvantové číslo. Této podmínce vyhovují dvojice orbitalů $s - p_z$ ($m_l = 0$) a $p_x - d_{xz}$ ($m_l = 1$). Překryv orbitalů p_x ($m_l = 0$) a p_z ($m_l = 1$) ke vzniku molekulového orbitalu nevede.

Příklad 3.3.2. Napište elektronovou konfiguraci základního stavu molekuly N_2 . Vypočítejte řád vazby.

Řešení: Atom dusíku leží ve 2. periodě a má k dispozici 4 atomové orbitály. V molekule N_2 musíme proto uvažovat 8 molekulových orbitalů, jejichž energetické pořadí bude vzhledem k uplatnění $s - p$ interakce $s_s^b < s_s^* < p_x^b \equiv p_y^b < s_z^b < p_x^* \equiv p_y^* < s_z^*$

Molekula N_2 obsahuje 10 elektronů, kterými postupně zaplníme molekulové orbitály podle jejich stoupající energie. Výsledná elektronová konfigurace je

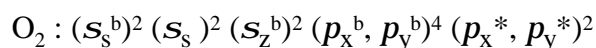


Řád vazby X vypočítáme podle vztahu

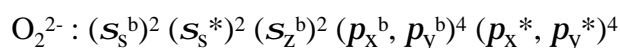
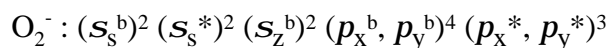
$X = \text{počet elektronů ve vazebných molekulových orbitalech} - \text{počet elektronů v protivazebných molekulových orbitalech} / 2 = (2 + 4 + 2 - 2) / 2 = 3$

Příklad 3.3.3. Napište elektronovou konfiguraci základního stavu molekuly O_2 , superoxidového iontu O_2^- a peroxidového iontu O_2^{2-} .

Řešení: Molekula kyslíku má 12 valenčních elektronů. Prvních deset z nich zaplní molekulové orbitály obdobně jako v molekule N_2 (viz příklad 3.3.2.), dochází pouze k záměně p_x^b a p_y^b orbitalů s orbitalem s_z^b (neuplatňuje se $s - p$ interakce). Zbývající dva elektrony odděleně obsadí degenerované orbitály p_x^* a p_y^* a mají souhlasný spin. Konfigurace molekuly je

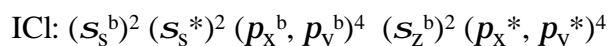


a řád vazby $X = (2 + 2 + 4 - 2 - 2)/2 = 2$. V případě superoxidového a peroxidového iontu další elektrony postupně zaplňují orbitály za vzniku konfigurací



Příklad 3.3.4. Napište elektronovou konfiguraci základního stavu interhalogenové sloučeniny ICl .

Řešení: Nejdříve zjistíme atomové orbitály, které budou použity ke konstrukci molekulových orbitalů. Půjde o $3s$ a $3p$ valenční orbitály atomu Cl a $5s$ a $5p$ valenční orbitály atomu I . Pro konstrukci můžeme uvažovat pořadí molekulových orbitalů obdobně pro molekulu N_2 (příklad 3.3.2.). Vazebné orbitály však budou mít převážně charakter (blízkou energii) orbitalů elektronegativnějšího atomu Cl , protivazebné molekulové orbitály převážně charakter orbitalů atomu I . Molekula má 14 valenčních elektronů, které odpovídají elektronové konfiguraci:



Příklad 3.3.5. Kolik nepárových elektronů je přítomno v aniontu O_2^- .

Řešení: Napíšeme elektronovou konfiguraci (systém molekulových orbitalů) odpovídající molekule O_2 a za využití Pauliho principu určíme uspořádání elektronů na neúplně zaplněných degenerovaných orbitalech p_x^* a p_y^* . V případě uvažovaného iontu je výsledná elektronová konfigurace O_2^- :

$$(s_s^b)^2 (s_s^*)^2 (s_z^b)^2 (p_x^b, p_y^b)^4 (p_x^*, p_y^*)^3$$

se třemi elektrony na dvou degenerovaných molekulových orbitalech p_x^* a p_y^* . Jeden elektron musí být nepárový a částice má paramagnetické vlastnosti.

Příklad 3.3.6. Molekula BN je diamagnetická. Určete pořadí energií molekulových orbitalů.

Řešení: V případě uvedené molekuly s 8 valenčními elektrony přichází v úvahu elektronová konfigurace $(s_s^b)^2 (s_s^*)^2 (s_z^b)^2 (p_x^b, p_y^b)^2$, nebo za uplatnění s - p interakce konfigurace $(s_s^b)^2 (s_s^*)^2 (p_x^b, p_y^b)^4$. Diamagnetické molekule, tj. stavu se všemi spárovanými elektrony, odpovídá konfigurace uvedená v pořadí jako druhá.

Příklad 3.3.7. Vysvětlete, proč je ionizační energie molekuly O_2 (12,06 eV) nižší než atomárního kyslíku (13,62 eV).

Řešení: Při ionizaci O_2 se odtrhává elektron z protivazebného molekulového orbitalu p_x^* nebo p_y^* , tedy z orbitalu s vyšší energií (méně stálého) oproti výchozím atomovým orbitalům $2p$ kyslíku.

Příklad 3.3.8. Určete hraniční molekulové orbitály molekuly N_2 .

Řešení: Z elektronové konfigurace molekuly N_2 (viz př. 3.3.2.) vyplývá, že hraničním orbitalem HOMO (nejvyšší obsazený molekulový orbital) bude s_z^b . Hraniční orbitály LUMO (nejnižší neobsazený molekulový orbital) představují orbitály p_x^* a p_y^* .

Příklad 3.3.9. Určete dvojice atomových orbitalů, které mohou na základě vhodné symetrie vytvořit orbitály molekulové. Namalujte tvary výsledných molekulových orbitalů, určete jejich typ a vyznačte nodální plochy (osa vznikající vazby z): $s - s$, $s - d_{z^2}$, $p_y - p_z$, $p_z - d_{xz}$, $p_x - p_y$, $d_{xz} - d_{xz}$, $p_z - d_{z^2}$, $p_x - d_{x^2-y^2}$.

Příklad 3.3.10. Napište elektronovu konfiguraci základního stavu molekul nebo iontů: Be_2 , B_2 , CO , CN , H_2^+ , He_2 , O_2^+ , C_2^- , ClO^- , F_2^- , CN^- . Na základě elektronové konfigurace rozhodněte, které částice nemohou existovat.

Příklad 3.3.11. U které částice musíme na základě teorie molekulových orbitalů předpokládat zaplňování p -vazebných orbitalů, aniž by byla vytvořena s -vazba ?

(B₂)

Příklad 3.3.12. Určete počet nepárových elektronů v aniontu NO^- za předpokladu

- a) uplatnění $s - p$ interakce
- b) stavu, kdy při kombinaci atomových orbitalů se interakce $s - p$ neuplatňuje.

(2; 2)

Příklad 3.3.13. Využijte diagramu molekulových orbitalů CN , CN^+ a CN^- k určení řádu vazby a ke stanovení počtu nepárových elektronů těchto částic. Porovnejte délku a energii vazby.

Příklad 3.3.14. Přiřaďte uvedené délky vazeb (126 pm; 112 pm; 121 pm) částicím O_2 , O_2^+ a O_2^- .

Příklad 3.3.15. Určete hraniční molekulové orbitály molekul a iontů H_2 , C_2 , F_2 , CO , H_2^- , O_2^+ , CN^- , NO^- a CO^+ .

Příklad 3.3.16. Na základě teorie molekulových orbitalů vysvětlete

- a) proč je ionizační energie molekuly N_2 (15,56 eV) vyšší než ionizační energie atomárního dusíku (14,53 eV)
- b) proč dochází snadno k ionizaci molekuly NO za vzniku částice NO^+ , která se vyskytuje v řadě sloučenin, např. NOHSO_4 .

3.4. Tvary a symetrie molekul nepřechodných prvků

Základní pojmy:

Hybridizace

Hybridizaci využíváme proto, abychom uvedli do souladu výslednou geometrii molekuly a její vazebné poměry. Při popisu vazby za využití teorie molekulových orbitalů pak uvažujeme namísto kombinace atomových orbitalů kombinaci hybridních orbitalů.

Hybridní orbital

Hybridní orbitály odvozujeme kombinací dvou nebo více orbitalů vhodné symetrie a podobné energie na stejném atomu.

Model VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)

Představa, která vysvětluje tvary molekul na základě elektrostatického odpuzování párů valenčních elektronů. Takto odvozené základní tvary molekul (TAB.XI.) jsou deformovány vlivem větší repulze volných elektronových párů a v důsledku rozdílných elektronegativit atomů.

Nevazebný (volný, nesdílený) elektronový pár

Pár elektronů, většinou valenčních, který se nepodílí na chemické vazbě. Přesto nepřímo výrazně ovlivňuje stereochemii molekuly, např. obsazením orbitalu použitelného pro vazbu nebo odpuzováním vazebných elektronových párů.

Délka vazby

Vzdálenost mezi jádry dvou atomů, které jsou vázány chemickou vazbou (viz kap. 3.2.).

Vazebný úhel

Spojnice atomů vázaných chemickou vazbou svírají vazebný úhel.

Operace symetrie molekuly

Operace symetrie představuje takovou změnu orientace molekuly vzhledem k pevnému souřadnému systému, při níž dojde k záměně ekvivalentních atomů (směrů), a to pro všechny

druhy ekvivalentních atomů v molekule. Výsledné uspořádání atomů je po provedení operace symetrie nerozlišitelné od uspořádání původního.

Prvky symetrie

Prvky symetrie jsou geometrické entity (bod, přímka, rovina), vůči kterým se operace symetrie provádějí. K úplnému popisu symetrie molekuly postačí pět prvků symetrie (identita, rotační osa, rovina a střed symetrie, rotačně reflexní osa), které jsou s příslušnými operacemi symetrie a používanými symboly uvedeny v části TAB. XIV.

Bodové grupy symetrie molekul

Úplný soubor všech symetrických operací pro danou molekulu splňuje určité podmínky a tvoří grupu molekuly. Vzhledem k tomu, že při provedení všech operací symetrie molekuly zůstává její jeden bod nezměněn, t.j. zobrazuje se sám v sebe, charakterizuje symetrii molekuly její bodová grupa. Přehled některých bodových grup je uveden v TAB. XV.

Příklad 3.4.1. Jaký tvar by měla molekula metanu za předpokladu, že k vazbě budou použity nehybridizované atomové orbitály?

Řešení: Z elektronové konfigurace excitovaných valenčních elektronů na nehybridizovaných orbitálech atomů uhlíku ($[\text{He}] 2s^1 2p^3$) vyplývá, že k vytvoření čtyř s -vazeb musí být využity orbitály s , p_x , p_y a p_z . Z tvaru a symetrie těchto orbitalů je zřejmé, že tři vazby C - H (pro které bylo užito orbitalů p_x , p_y a p_z) budou na sebe kolmé. Symetrie orbitalu s umožňuje vazbu čtvrtého atomu vodíku v libovolném směru. Tento atom se proto umístí co možná nejdále od ostatních vodíkových atomů a výsledný tvar molekuly by odpovídal trigonální pyramidě s jedním atomem vodíku v neekvivalentní poloze, což je v rozporu s experimentálními výsledky (tvar tetraedru).

Příklad 3.4.2. Ve které sloučenině prvků 2. periody můžeme nalézt symetrii D_{4h} ?

Řešení: Symetrie D_{4h} odpovídá čtvercovému uspořádání molekuly. Prvky 2. periody mohou mít ve valenční sféře pouze čtyři elektronové páry (volné nebo vazebné). Tyto elektronové páry musejí být umístěny v souboru hybridních orbitalů, které vznikly z atomových orbitalů s , p_x , p_y , p_z . Do roviny xy (obdobně xz , yz) nemůže přispívat vždy jeden z orbitalů p (např. p_z do

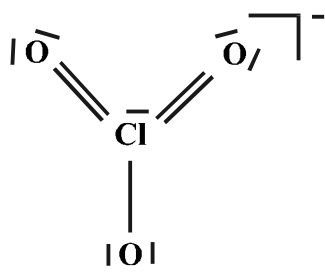
roviny xy). V rovině se mohou uplatnit pouze tři orbitály a prostorové uspořádání nemůže odpovídat čtverci.

Příklad 3.4.3. Za využití hybridních orbitalů popište vazbu v molekulách a iontech: a) PCl_3 , b) XeF_4 , c) ClO_3^- a d) ClO_4^- .

Řešení: a) Ze strukturního elektronového vzorce PCl_3 a teorie VSEPR lze odvodit, že atom fosforu musí být obklopen čtyřmi elektronovými páry (tři páry vazebné a jeden pár ne vazebný). Čtyři elektronové páry odpovídají tetraedrickému uspořádání, které vyžaduje na atomu P hybridizaci SP^3 . Jeden hybridní orbital atomu fosforu je přitom obsazen volným elektronovým párem a každá kovalentní vazba P-Cl je tvořena překryvem z poloviny zaplněného $3p$ orbitalu chloru s obdobně zaplněným hybridním orbitalem sp^3 na atomu fosforu.

b) Molekula XeF_4 je na základě strukturního elektronového vzorce a představy VSEPR odvozena od tvaru pravidelného oktaedru (okolí atomu Xe je tvořeno čtyřmi vazebnými elektronovými páry a dvěma páry volnými). Tomu odpovídá hybridizace SP^3D^2 na atomu xenonu a molekula má tvar čtverce.

c) V případě aniontu ClO_3^- je nutné při odvozování hybridizace na středovém atomu nejdříve určit nejvýhodnější strukturní elektronový vzorec. Například při uspořádání elektronů,



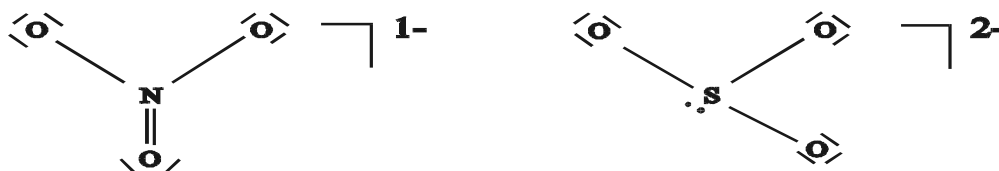
znázorněném na obrázku, je zřejmé, že na atomu chloru s hybridizací SP^3 je jeden hybridní orbital obsazen volným elektronovým párem a zbývající tři jsou využity pro vytvoření jednoduchých vazeb k atomu kyslíku. Překryvem dvou z poloviny obsazených d orbitalů atomu chloru (neúčastní se hybridizace) a jednou obsazených p orbitalů dvou kyslíkových atomů vznikají dvojné vazby. Třetí atom kyslíku s hybridizací SP^3 má tři hybridní orbitály obsazené volnými elektronovými páry, elektron na posledním hybridním orbitalu zprostředkovává jednoduchou vazbu s atomem chloru. Molekula má v důsledku volného elektronového páru na atomu chloru tvar trigonální pyramidy.

d) V aniontu ClO_4^- a všech obdobných částicích typu XO_4^{n-} lze z různých rezonančních struktur odvodit, že všechny vazby X-O budou rovnocenné. Kolem středového atomu chloru lze předpokládat pravidelné rozmístění čtyř atomů ve vrcholech tetraedru a tím i hybridizaci SP^3 bez volných elektronových párů. Jedním elektronem obsazené d orbitály středového atomu se pak podílejí na vytvoření příslušného počtu dvojných vazeb s jednou obsazenými p orbitály tří atomů kyslíku. Čtvrtý atom kyslíku nesoucí záporný náboj vykazuje hybridizaci SP^3 a vytvá-

ří s atomem chloru jednoduchou vazbu.

Příklad 3.4.4. Ionty NO_3^- a SO_3^{2-} mají stejné stechiometrické složení, ale liší se nábojem. Rozhodněte, zda oba ionty mají stejné prostorové uspořádání (tvar).

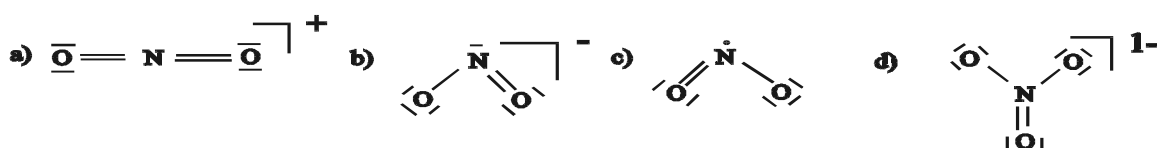
Řešení: Nejprve napíšeme Lewisovy elektronové strukturní vzorce obou sloučenin:



Dále vypočítáme pro každý středový atom číslo (n), které charakterizuje tvar molekuly na základě představy VSEPR a rovná se součtu σ -vazeb z atomu vycházejících a jeho ne vazebných elektronových párů. V případě atomu N v aniontu NO_3^- získáme $n = 3$, v případě atomu S v SO_3^{2-} je $n = 4$. Z tabulky XI. zjistíme, že aniontu NO_3^- odpovídá tvar rovnostranného trojúhelníka, zatímco anion SO_3^{2-} bude mít tvar odvozený od tetraedru, tj. tři z jeho vrcholů budou obsazeny atomy kyslíku, čtvrtý volným elektronovým párem. Výsledná struktura SO_3^{2-} bude odpovídat tvaru trigonální pyramidy.

Příklad 3.4.5. Seřadte následující částice podle vzrůstající hodnoty vazebného úhlu: NO_2^+ , NO_2^- , NO_2 a NO_3^- .

Řešení: Při řešení úlohy je nutné vycházet z Lewisových strukturních vzorců.



Pomocí metody VSEPR zjistíme, že v případě NO_2^+ bude mít kation bez ne vazebných elektronových párů ($n = 2$) lineární tvar. V ostatních případech bude geometrie částice odvozena od rovnostranného trojúhelníka ($n = 3$), ale pouze v případě NO_3^- budou všechny tři vrcholy obsazeny rovnocennými atomy O (vazebné úhly 120°). V molekule NO_2 bude jeden z vrcholů trojúhelníka obsazen ne vazebným nepárovým (lichým) elektronem. Sterické působení tohoto elektronu bude menší než vazebných elektronových párů ve vazbách dusíku s kyslíkem a vazebný úhel bude větší než 120° . V případě NO_2^- je jeden vrchol obsazen volným elektronovým párem, jehož sterické působení je silnější než působení vazebných párů; vazebný úhel bu-

de menší než 120° . (Experimentálně nalezené hodnoty vazebných úhlů: NO_2^- : 115° ; NO_3^- : 120° ; NO_2 : 132° ; NO_2^+ : 180°).

Příklad 3.4.6. Vysvětlete, jak se budou měnit vazebné úhly v molekulách NH_3 , PH_3 , AsH_3 a SbH_3 .

Řešení: Nejprve určíme tvar molekul. Podle modelu VSEPR odpovídá tvar všech molekul s obecným vzorcem AH_3 a jedním volným elektronovým párem trigonální pyramidě, odvozené od tetraedru ($n = 4$, viz TAB.XI.). Vzhledem k většímu stérickému působení (odpuzování) nevazebného elektronového páru umístěného na středovém atomu, lze očekávat úhly menší než v pravidelném tetraedru ($109,5^\circ$). Se stoupajícím poloměrem centrálního atomu se zvětšuje vazebná vzdálenost A - H a tím klesá odpuzování mezi vazebnými elektronovými páry. Proto se bude úhel H - A - H se stoupajícím poloměrem atomu A zmenšovat. (Experimentálně byly nalezeny vazebné úhly: NH_3 : 107° ; PH_3 : 94° ; AsH_3 : 92° ; SbH_3 : 91°).

Příklad 3.4.7. Určete, zda je anion CO_3^{2-} polární částice.

Řešení: Polární molekuly jsou charakterizovány přítomností dipólového momentu, jehož směr a velikost se nesmí měnit při provedení libovolné operace symetrie. Lze proto odvodit, že částice nemůže být polární, jestliže a) její symetrie vykazuje střed souměrnosti; b) přísluší k bodové grupě D_n , D_{nh} , D_{nd} , T, O a I. Prvky symetrie (E , C_3 , $3C_2$, S_3 , S_6 a $3S_2$) řadí anion CO_3^{2-} k bodové grupě D_{3h} a částice proto nevykazuje polární vlastnosti.

Příklad 3.4.8. Určete, zda molekula NH_2Cl je chirální.

Řešení: Z hlediska symetrie chirální molekuly nemohou mít nevlastní rotační osu S_n , t.j. ani rovinu a střed symetrie. Molekula NH_2Cl má rovinu symetrie a proto nevykazuje chiralitu.

Příklad 3.4.9. Zjistěte, zda anionty stejného stechiometrického složení SO_4^{2-} a ClO_4^- mají stejné prostorové uspořádání.

(ano)

Příklad 3.4.10. Pomocí teorie VSEPR určete tvar následujících molekul a iontů:

HgCl₂, SnCl₂, CO₂, OF₂, H₂S, NH₃, BF₃, PCl₃, CO₃²⁻, BrO₃⁻, SiCl₄, SeO₄²⁻, SF₄, XeF₄ a
ClO₄⁻.

Příklad 3.4.11. Jaký typ hybridizace lze očekávat v částicích uvedených v příkladu 3.4.10.

Příklad 3.4.12. V každé z uvedených dvojic vyhledejte molekulu z větším vazebným úhlem: a) H_2O , H_2S , b) PH_3 , PF_3 .

Příklad 3.4.13. Určete typ hybridizace a tvar následujících molekul a iontů: SO_2 , SeO_2 , SO_3^{2-} , HCN , ClO_3^- , ClF_5 , AsH_3 , SF_6 , PO_4^{3-} , IF_6^- , C_6H_6 , I_3^- , O_3 , H_3O^+ a XeF_6 . Pokud jsou možné rezonanční struktury, napište je.

Příklad 3.4.14. Určete vazebné poměry částic z příkladu 3.4.13 pomocí modelu VSEPR. Které případy jsou obtížně řešitelné?

Příklad 3.4.15. Které z následujících částic mají rotační osu C_∞ : H_2O , HCl , CO_2 , O_3 , KrF_2 , ICl_2^- , H_2S , SeO_2 , SeO_3 , ClBr^- , I_3^- , NH_2^- a NO_2 .

Příklad 3.4.16. Které z následujících částic jsou planární: SeO_3^{2-} , ICl_4^- , CO_3^{2-} , BrO_3^- , XeF_6 , NO_3^- , SO_3 , SO_2F_2 , BrF_5 , BrF_4^- , BrF_3 , SF_4 , IO_2F_2^- , I_2Cl_6 , TeCl_6 , ClO_4^- a SOF_4 .

Příklad 3.4.17. Uveďte známé částice, které obsahují jod a liší se navzájem tvarem (geometrií). Vysvětlete jejich tvar pomocí modelu VSEPR a uveďte hybridizaci na atomu jodu.

Příklad 3.4.18. Diskutujte hodnoty vazebných úhlů v molekulách: BrF_5 , SF_4 , a ClF_3 .

Příklad 3.4.19. Pomocí hybridizace vysvětlete, proč je na rozdíl od cyklohexanu skelet C_6 benzenu planární.

Příklad 3.4.20. Pomocí modelu VSEPR vysvětlete, proč anion SnCl_3^- může vystupovat jako ligand v komplexních sloučeninách s těžšími přechodnými kovy.

Příklad 3.4.21. Vysvětlete změny vazebných úhlů XCX v molekulách: H_2CO , F_2CO , Cl_2CO . (Experimentálně byly zjištěny hodnoty 116° ; 108° a 111°).

Příklad 3.4.22. Vysvětlete rozdíly ve vazebných úhlech v následujících dvojicích molekul a určete, zda budou úhly větší nebo menší než 109.5° : a) NCl_3 , NF_3 ; b) PCl_3 , PF_3 ; c) NH_3 , NF_3 . (Experimentálně nalezené hodnoty NH_3 : 107° ; NF_3 : 102° ; NCl_3 : 107° ; PF_3 : 98° ; PCl_3 : 100°).

Příklad 3.4.23. Vysvětlete, proč se mění vazebný úhel v řadě molekul AH_2 od atomu kyslíku k telluru. Určete hybridizaci v těchto sloučeninách. (Experimentálně nalezené hodnoty H_2O : 104° ; H_2S : 92° ; H_2Se : 91° ; H_2Te : 90°).

Příklad 3.4.24. Odvodte tvar, který předpovídá model VSEPR pro molekulu SiFCIBrI . Jaký bude mít tato molekula skutečný tvar? Odvodte hybridizaci na středovém atomu.

Příklad 3.4.25. Nalezněte rotační osu C_3 v kationtu NH_4^+ .

Příklad 3.4.26. Za pomoci obrázku vyznačte rotační osy C_n a roviny symetrie σ u molekul a iontů: NH_3 , $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, CH_4 , PCl_5 a SF_6 .

Příklad 3.4.27. Uvedte, ve kterých molekulách a iontech je přítomna rotačně reflexní osa S_n a ve kterých částicích střed souměrnosti i : CO_2 , C_2H_2 , BF_3 a SO_4^{2-} .

Příklad 3.4.28. Za pomoci tabulek určete bodové grupy následujících atomů a iontů: NH_2Cl , CO_3^{2-} , SiF_4 , HCN , SiFCIBrI a BrF_4^- .

(C_s , D_{3h} , T_d , $C_{\infty v}$, C_1 , D_{4h})

Příklad 3.4.29. Určete prvky symetrie orbitalů s , p , d_{xy} a d_{z^2} .

Příklad 3.4.30. Určete na základě symetrie, která z uvedených částic vykazuje dipólový moment: NH_2Cl , SiF_4 , HCN , SiFCIBrI a BrF_4^- .

Příklad 3.4.31. Které z následujících molekul a iontů jsou chirální: CO_3^{2-} , SiF_4 , HCN , SiFCIBrI a BrF_4^- .

3.5. Vazba v koordinačních sloučeninách

Základní pojmy:

Koordinační sloučeniny, komplexní sloučeniny

Za komplexní nebo-li koordinační je považována taková molekula nebo ion, v nichž je atom A spojen s jinými atomy B nebo jejich skupinami C, jejichž počet převyšuje náboj nebo oxidační číslo atomu A. Atom A se pak označuje jako centrální atom a B a C jsou ligandy.

Donor-akceptorová vazba, koordinačně-kovalentní vazba

Oba pojmy popisují kovalentní vazbu, ve které oba vazebné elektrony pocházejí od jednoho z vazebných partnerů. Donorem elektronové hustoty může být donorový atom, násobná vazba nebo delokalizovaný *p*-systém. Akceptorem elektronové hustoty bývá nejčastěji prázdný *d*-orbital, ale může jím být i prázdný molekulový orbital.

***s*-donory**

Za *s*-donory lze považovat všechny ligandy, jejichž donor-akceptorová vazba má čistý charakter *s* a maximum elektronové hustoty elektronového oblaku leží na spojnici donorového a centrálního atomu.

***p*-donory**

Za *p*-donorové ligandy lze považovat všechny částice, jejichž donor-akceptorová vazba má vedle *s*-charakteru ještě charakter *p*. Tyto vazby se většinou plně nevyvíjejí a přesun elektronové hustoty nebývá vzhledem k náboji centrálního atomu zcela dokončen.

Zpětná donace

Vzniká vedle vazby *s* přesunem části elektronové hustoty z *d*-orbitalů centrálního atomu do protivazebných *p*-orbitalů ligandu.

Krystalové pole, síla krystalového pole (*D*)

Krystalové pole je elektrostatické pole, které je tvořeno zápornými náboji. Tyto náboje představují ligandy, které jsou určitým způsobem uspořádány okolo atomu kovu. Krystalové pole štěpí podle své geometrie, tj. podle uspořádání ligandů, původně degenerované *d*-orbitály

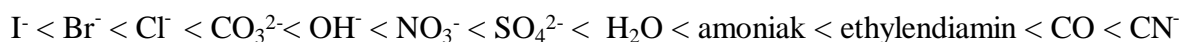
centrálního atomu. Čím je krystalové pole silnější, tím je i rozštěp energetických hladin větší. Energetický rozštěp d -orbitalů označujeme D a měříme v cm^{-1} . Hodnoty D jsou dostupné z elektronových spekter.

Vysokospinové a nízkospinové komplexy

Oktaedrické komplexy, jejichž centrální atomy obsahují 4, 5, 6 nebo 7 elektronů v d -orbitalech mají buď vysokospinovou nebo nízkospinovou konfiguraci elektronů. Jako vysokospinové se označují komplexy s ligandy, jejichž pole je slabé a tudíž i rozštěp d -orbitalů je malý. Elektrony zaplňují podle Hundova pravidla postupně všechny energetické hladiny d -orbitalů. Jako nízkospinové jsou označovány komplexy s ligandy, které vytváří silné pole a tudíž i rozštěp d -orbitalů je značný. Energie potřebná ke spárování elektronů je menší než D a tak dojde nejprve k plnému obsazení a vzniku elektronových párů na nižší hladině.

Ligandové pole a spektrochemická řada

Teorie ligandového pole je rozšířená teorie krystalového pole. Ligandy nejsou chápány pouze jako záporné náboje, ale jako částice, které s přechodnými kovy vytváří různě stabilní koordinační sloučeniny. Podle schopnosti štěpit d -orbitaly jsou ligandy seřazeny do tzv. spektrochemické řady. Její uspořádání je následující:



Umístění ligandů v řadě je závislé na tom, který z atomů je donorový a na tom, zda ligand vystupuje jako jednodonorový nebo vícedonorový.

18-ti elektronové pravidlo

Uvedené pravidlo vysvětluje stabilitu koordinačních sloučenin s plně zaplněnými valenčními orbitaly s , p a d . Platí pouze v případě silných, nízkospinových komplexů. Proto je důležité pro organometalické sloučeniny, tzn. pro sloučeniny s vazbou kov-uhlík.

Koordinační číslo a tvary koordinačních částic

Koordinační číslo udává počet donorových atomů, které obklopují centrální atom. Z koordinačního čísla vyplývají možné tvary koordinačních částic (TAB.XI.).

Koordinační číslo vyplývá i z elektronového uspořádání centrálního atomu, obdobně jako u jednoduchých molekul a částic.

Izomerie koordinačních sloučenin

Možnost různého uspořádání ligandů kolem centrálního atomu v koordinačních sloučeninách stejného sumárního vzorce vede ke geometrické a optické izomerii. Příklady geometrické izomerie jsou uvedeny v kap. 1.13.4.

Izomerie optická je izomerie koordinačních částic, které nemají střed symetrie. Jeden izomer je pak zrcadlovým obrazem izomeru druhého. Jednotlivé izomery se nazývají enantiomery nebo také optické antipody.

Konstanty stability (komplexity, nestálosti)

Termodynamické stability komplexů jsou vyjádřeny konsektivními (dílčími) konstantami a celkovou konstantou stability b . Konsektivní konstanty K_n obvykle klesají s rostoucí hodnotou n .

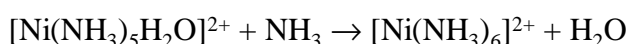
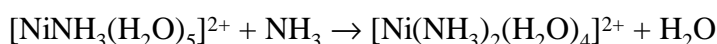
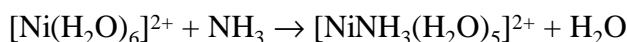
Příklad 3.5.1. Jaké je obsazení jednotlivých hladin d -orbitalů v iontu $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$?

Řešení: d -orbitaly se budou v oktaedrickém poli štěpit na hladiny t_{2g} a e_g . Ion Fe^{3+} bude mít ve valenční sféře 5 elektronů. Jelikož molekuly vody jsou slabé ligandy, vytváří pouze slabé ligandové pole a z toho vyplývá i vysokospinové uspořádání. Proto bude uplatněno Hundovo pravidlo a 3 elektrony obsadí hladinu t_{2g} (orbitaly d_{xy} , d_{xz} a d_{yz}) a 2 elektrony hladinu e_g (orbitaly $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2}).

Příklad 3.5.2. Určete počet CO ligandů v komplexu $\text{Fe}(\text{CO})_n$.

Řešení: Elektronová konfigurace Fe je $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$, tj. 8 elektronů ve valenční sféře. Podle 18-ti elektronového pravidla musí platit, že počet všech elektronů musí být 18 a molekula CO přispívá dvěma elektrony. Proto $18 = 8 + 2n$ a $n = 5$.

Příklad 3.5.3. Tvorba komplexních sloučenin iontu Ni ve vodném roztoku je spojena s postupným vytěšňováním molekul vody z hydrátové sféry kovového iontu a navázáním jiného ligandu (např. NH_3), jak uvádějí následující rovnice:



Napište vztahy pro konsekutivní konstanty K_1 až K_6 a výraz pro celkovou konstantu komplexu b .

Řešení: Vztah pro konsekutivní (postupnou nebo dílčí) konstantu první rovnice K_1 lze napsat: $K_1 = [\text{NiNH}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} / [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot [\text{NH}_3]$.

Obdobně lze odvodit ostatní konsekutivní konstanty, např. pro K_6 platí:

$$K_6 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} / [\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+} \cdot [\text{NH}_3]$$

Celková konstanta komplexu b se pak rovná součinu dílčích konstant:

$$b = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6$$

Příklad 3.5.4. Jaké ionty a v jakých koncentracích se budou převážně vyskytovat v roztoku, rozpustíme-li 0,1 molu kyanidu stříbrného v 1000 ml 1M roztoku KCN. Rovnovážné konstanty charakterizující rovnovážné koncentrace komplexních iontů jsou:

$$K_1 = [\text{Ag}^+] [\text{CN}^-]^2 / [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 1 \cdot 10^{21}$$

$$K_2 = [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] [\text{CN}^-] / [\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}] = 0,1$$

Hydrolyzu nadbytečného kyanidu draselného neuvažujeme.

Řešení: Z velmi nízké hodnoty konstanty nestálosti K_1 lze usoudit, že koncentrace Ag^+ je zanedbatelně malá, takže tyto kationty není třeba v roztoku uvažovat. V roztoku budou tyto ionty: K^+ , CN^- , $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ a $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$. Všechno stříbro se prakticky vyskytuje v podobě uvedených dvou komplexních iontů a jeho celková (analytická) koncentrace je tedy 0,1 M. Koncentrace kationtů draselných je rovna celkové koncentraci kyanidu draselného $[\text{K}^+] = 1\text{M}$. Koncentrace všech tří aniontů můžeme vypočítat ze tří rovnic o třech neznámých. První rovnice vyplývá z rovnovážné konstanty K_2

$$K_2 = [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] [\text{CN}^-] / [\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}] = 0,1$$

Druhá rovnice vyjadřuje již uvedenou podmínku, že součet koncentrací komplexních aniontů je roven celkové koncentraci stříbra:

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] + [\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}] = 0,1$$

Třetí podmínku lze vyjádřit dvěma různými rovnicemi. Buď vyjdeme z úvahy, že celková koncentrace kyanidových skupin je dána součtem celkové koncentrace kyanidu draselného a stříbrného:

$$[\text{CN}^-] + 2 [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] + 3 [\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}] = 1,1$$

nebo z předpokladu, že celková koncentrace aniontů musí být ekvivalentní celkové koncentraci iontů draselných:

$$[\text{CN}^-] + [\text{Ag}(\text{CN})_2^+] + 2 [\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}] = 1,0$$

Řešením těchto tří rovnic o třech neznámých dostaneme:

$$[\text{CN}^-] = 0,811 \text{ M}; [\text{Ag}(\text{CN})_2^+] = 0,011 \text{ M}; [\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}] = 0,089 \text{ M}$$

Příklad 3.5.5. Jaké je obsazení jednotlivých hladin d -orbitalů u iontů $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ přechodných kovů v řadě od vanadu k zinku? Určete, které částice budou barevné.

Příklad 3.5.6. Napište, jakou elektronovou konfiguraci mají centrální atomy v uvedených komplexních iontech. Udejte typ hybridizace orbitalů centrálního atomu:

- a) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; c) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; d) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; e) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;
f) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Příklad 3.5.7. Anion $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ je paramagnetický, anion $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ je diamagnetický. Jaká je geometrie těchto aniontů?

Příklad 3.5.8. Pomocí elektrostatické teorie ligandového pole znázorněte zaplnění d -orbitalů centrálních atomů elektrony v těchto komplexech:

- a) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; b) $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$; c) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (vysokospinový komplex);
d) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (nizkospinový komplex); e) *trans*- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ (vysokospinový komplex); f) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

Příklad 3.5.9. Komplexní kation $[\text{TiL}_6]^{3+}$ je zelený, komplexní kation $[\text{TiR}_6]^{3+}$ je žlutý. Který z obou iontů má vyšší hodnotu síly ligandového pole?

Příklad 3.5.10 U kterých přechodných kovů od Cr po Ni s oxidačním číslem nula mohou vzniknout jednoduché karbonyly? Navrhněte jejich vzorce a tvar molekul.

Příklad 3.5.11. Určete koncentraci stříbrných iontů v 0,2 M roztoku $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$. Kolik litrů plynného amoniaku je třeba zavést do 250 ml tohoto roztoku, aby koncentrace stříbrných iontů byla $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

(konstanta stability $b_2 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / [\text{Ag}^+ [\text{NH}_3]^2 = 1,39 \cdot 10^7$).

$$([\text{Ag}^+] = 1,53 \cdot 10^{-3} \text{ M}; 1,5 \text{ l})$$

Příklad 3.5.12. Měď v oxidačním čísle jedna je přítomna v roztoku v podobě komplexních aniontů $[\text{CuCl}_2]^-$ a $[\text{CuI}_2]^-$, jejichž koncentrace si jsou rovny. Jaký musí být poměr koncentrací elementárních chloridových a jodidových iontů, jsou-li konstanty stability příslušných komplexů

$$[\text{CuCl}_2^-] / [\text{Cu}^+] [\text{Cl}^-]^2 = 2,9 \cdot 10^6 \quad [\text{CuI}_2^-] / [\text{Cu}^+] [\text{I}^-]^2 = 1,4 \cdot 10^9$$

(45,5)

Příklad 3.5.13. Jaká je konstanta stability b komplexu $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$ jestliže v 1000 ml roztoku, který obsahuje 0,1 molu dusitanu stříbrného a 1,5 molu dusitanu draselného, je koncentrace kationtů stříbrných rovna $7,65 \cdot 10^{-5} \text{ M}$?

(1,5 · 10³)

LITERATURA:

1. Mička Z., Lukeš I.: Anorganická chemie I (Teoretická část). Skriptum PČF UK, Praha 1998.
2. Liptrot G. F.: Modern Inorganic Chemistry. CollinsEducation, London 1992.
3. Greenwood N. N., Eernshaw A.: Chemie prvků I. a II. Informatorium, Praha 1993.
4. Gillespie R. J., Humphreys D. A., Baird N. C., Robinson E. A.: Chemistry. Allyn and Bacon, INC, Boston 1986.
5. Cotton F. A., Wilkinson G., Gaus P. L.: Basic Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, New York 1987.
6. Shriver D. F., Atkins P. W., Langford C. H.: Inorganic Chemistry. Oxford University Press, Oxford 1994.
7. Strauss S. H.: Guide to Solutions for Inorganic Chemistry. Oxford University Press, Oxford 1994.
8. Klikorka J., Hájek B., Votiský J.: Obecná a anorganická chemie. SNTL, Praha 1985.
9. Heslop R. B., Jones K.: Anorganická chemie. SNTL, Praha 1982.
10. Fišer J.: Úvod do molekulové symetrie. SNTL, Praha 1980.
11. Růžička A., Mezník L.: Příklady a problémy z obecné chemie. Skriptum UJEP, Brno 1987.