
Obecná a anorganická chemie

**Prof. Dr. Ing. Jiří Klikorka, DrSc.
Prof. Ing. Bohumil Hájek, DrSc.
Doc. Ing. Jiří Votinský, CSc.**

2., nezměněné vydání

Praha 1989

SNTL – Nakladatelství technické literatury
Alfa, vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, Bratislava

Moderní výklad struktury atomů, teorie chemické vazby, struktury anorganických látek a podstaty jejich reakcí. V systematické části věnované chemickým vlastnostem prvků a jejich sloučenin jsou především zdůrazňovány obecné souvislosti a průmyslové aspekty. Kniha je určena jako učebnice pro studující vysokých škol chemickotechnologických a jako pomůcka všem, kteří chtějí získat ucelený pohled na moderní anorganickou chemii.

Lektorovali prof. Ing. Ján Gažo, DrSc., člen korespondent ČSAV a SAV, a prof. RNDr. Jiří Vacík, DrSc.

Redakce chemické literatury – hlavní redaktorka Ing. Eva Hugová,
odpovědná redaktorka Ing. Eva Dibuszová

© Prof. Dr. Ing. Jiří Klikorka, DrSc., prof. Ing. Bohumil Hájek, DrSc., doc. Ing. Jiří Votinský, CSc., 1985

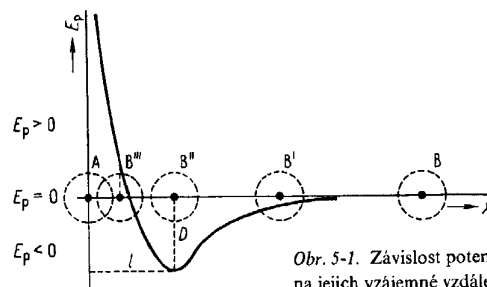
5 Chemická vazba

V našem reálném světě setrvávají atomy jen výjimečně v izolovaném stavu, tj. jen ve výjimečných případech na sebe navzájem nepůsobí (neinteragují spolu). Velkou schopnost setrvat v izolovaném stavu mají pouze atomy vzácných plynů. Atomy ostatních prvků se spolu nesdružují jen tehdy, když tepelný pohyb dosáhne takové intenzity, že všechna vznikající meziatomová spojení jsou soustavně rušena. Často také zůstávají izolovány např. atomy pohybující se v kosmickém prostoru, kde jejich počet v jednotce objemu je velmi malý a pravděpodobnost vzájemné srážky mizivá.

V naprosté většině situací i podmínek však dochází ke sdružování atomů. Jejich vzájemnou interakci se vytvářejí větší či menší shluky. Vznikají skupiny atomů téhož druhu (molekuly a krystalové mřížky prvků) i skupiny atomů různého druhu (molekuly a krystaly sloučenin).

Podstatu pojítka, které se přitom mezi atomy vytváří a brání jejich opětovnému oddálení od sebe, se pokusíme objasnit tak, že si podrobněji rozebereme vnější znaky jeho vzniku v nejjednodušší možné situaci – při vzájemném přiblížení dvou izolovaných atomů. Pokud jsou atomy schopny vytvořit mezi sebou pojítka, dochází nejprve k tomu, že při zmenšování vzdálenosti mezi atomy začnou zvolna působit nezanedbatelné přitažlivé síly, které donutí atomy k dalšímu přiblížování. V druhé fázi děje vzájemné přiblížování atomů ustane¹⁾. Atomy spolu setrvávají v kontaktu na určité vzdálenosti²⁾. Říkáme, že mezi atomy vznikla *chemická vazba*. Kdybychom chtěli nyní atomy od sebe opět oddálit tak, aby se znovu nesetkaly, museli bychom vynaložit určité konečné množství práce. Kdybychom naopak chtěli, aby se atomy dále k sobě přibližovaly a hluboce se pronikaly svými elektronovými obaly, museli bychom na stlačování dvojice atomů vynaložit opět práci. Její množství by bylo v tomto případě značné.

Místo slovního popisu situace při vzniku chemické vazby lze použít jednoduché grafické zobrazení (obr. 5-1). Souřadnicí x je vyjádřena vzdálenost mezi oběma atomy (tj. vzdálenost mezi



Obr. 5-1. Závislost potenciální energie soustavy dvou atomů A a B na jejich vzájemné vzdálenosti. Atomy vytvářejí při přiblížení chemickou vazbu

¹⁾ Předpokládáme, že atomy se k sobě přibližují rychlostí $v \rightarrow 0$ a nemají v důsledku toho žádnou kinetickou energii.

²⁾ Přesně řečeno, reálné atomy budou oscilovat (kmitat) kolem určité hodnoty této vzdálenosti. Kmitání bude projevem přítomnosti tepelné energie v daném systému.

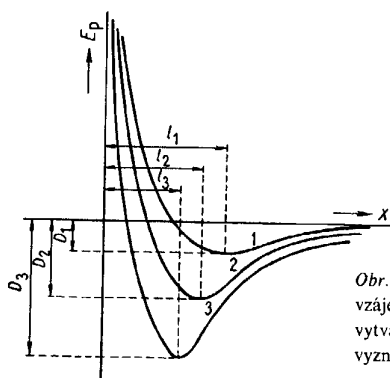
jejich jádry). Na svislé souřadné ose se vynáší potenciální energie soustavy, tvořené dvojicí atomů A a B. Energie, kterou má dvojice atomů ve vzdálenosti $x \rightarrow \infty$, je definitoricky považována za rovnou nule.

Je možné si představit, že atom A je umístěn v počátku souřadného systému (pozice A) a atom B se k němu blíží po souřadné ose x . Vidíme, že při přiblížení atomu B (např. do pozice B') klesá potenciální energie systému na hodnotu $E_p < 0$, atomy se přitahují a systém samovolně „sjezdí“ do energetického minima (potenciálové jámy).

Minima dosáhne energie systému při vzájemné vzdálenosti atomů $x = l$ (pozice B''). Mezi-jaderná vzdálenost l se označuje jako *délka chemické vazby*. Energie systému v tomto okamžiku je $E_p = -D$. Energie D se nazývá *disociační energie vazby* nebo prostě jen energie vazby. Rovná se práci, kterou je třeba vynaložit, má-li se rozštěpit vazba mezi dvěma atomy a mají-li atomy překonat přitažlivé síly a vzdálit se od sebe do nekonečna.

Z grafu je vidět, že další přiblížování atomů je spojeno s prudkým vzrůstem potenciální energie (např. v pozici B''') má již soustava potenciální energii $E_p > 0$).

Vazebné interakce atomů se případ od případu různí hodnotou délky vazby l a energie vazby D . Vyjadřuje to obr. 5-2.



Obr. 5-2. Závislost potenciální energie atomů na jejich vzájemné vzdálenosti pro tři různé systémy. Systém 1 vytváří vazbu dlouhou a nepevnou. Systém 3 se naopak vyznačuje vznikem krátké a pevné vazby

Někdy je hloubka potenciálové jámy, tj. energie vazby D , tak malá, že k oddálení atomů od sebe dochází již v důsledku jejich tepelného pohybu. Takovéto vazby zůstávají zachovány jen při nízkých teplotách.

Naopak hlubokými energetickými minimy, a tedy velkými energiemi, se vyznačují vazby mezi atomy v látkách, které jsou tepelně velmi odolné.

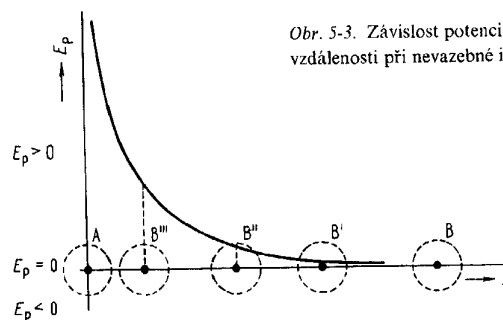
Naše dosavadní úvahy lze poněkud zobecnit a říci, že o vzniku jedné či více chemických vazeb (s elektrony v základním stavu) se hovoří vždy tehdy, když určitá soustava původně izolovaných atomů po jejich vzájemném přiblížení sníží svou potenciální energii a ocitne se v energetickém minimu. Atomy přitom zaujmou určité geometricky specifikované pozice¹⁾.

Je třeba zmínit se ještě o druhém typu interakce, která může nastat při kontaktu dvou (nebo více) atomů. Pro dvojici atomů je znázorněna na obr. 5-3. Tato tzv. *nevazebná interakce* se

¹⁾ Vyjadřování vzniku chemické vazby křivkou potenciální energie se může použít i pro složitější, více-atomové celky. Je pak ovšem nutné opustit názornou grafickou představu a přejít k vyjádření v trojrozměrném i vícerozměrném prostoru pomocí matematických vztahů. V moderní teoretické chemii je v některých speciálních oblastech tento způsob velmi běžný.

vyznačuje tím, že při ní potenciální energie soustavy se zmenšující se vzdáleností mezi atomy monotónně vzrůstá. Atomy se odpuzují, snaží se co nejvíce od sebe vzdálit. Interakce samozřejmě nevede ke vzniku vazby.

Až dosud jsme se zde zabývali jevovým (fenomenologickým) popisem interakce atomů. Samotné podstatě jevu porozumíme v další části této kapitoly.



Obr. 5-3. Závislost potenciální energie dvojice atomů na jejich vzájemné vzdálenosti při ne vazebné interakci

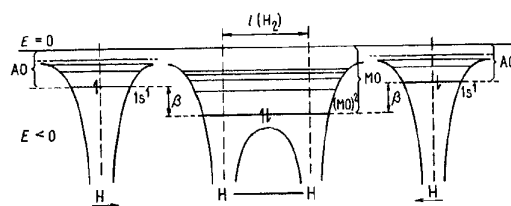
5.1 VAZBA V MOLEKULE VODÍKU

Je známo, že atomy vodíku se velmi rychle spojují za vytváření molekuly H_2 . Průběh závislosti potenciální energie E_p dvojice atomů vodíku na jejich vzájemné vzdálenosti tedy musí být vyjádřen křivkou téhož typu, jako je křivka na obr. 5-1.

Pokusme se objasnit, co je příčinou zmenšení energie atomů vodíku při jejich vzájemném přiblížení.

Možnost interakce jader obou atomů můžeme vyloučit. Jaderné síly mají krátký dosah a jejich vliv by se projevil až asi při 10^4 krát menší vzdálenosti mezi jádry, než jakou pozorujeme při vzniku molekuly H_2 (délka vazby $l(H_2) = 74$ pm). To ovšem znamená, že příčinou zmenšení energie jsou změny v elektronovém obalu obou atomů po jejich přiblížení na vazebnou vzdálenost.

Celou situaci si lze představit tak, jak je znázorněno na obr. 5-4. Dva izolované atomy vodíku blížící se k sobě jsou z energetického hlediska dvě přibližující se potenciálové jámy. Jejich částečným průnikem vzniká dvoustředová potenciálová jáma – molekula vodíku. Atomy vodíku měly v základním stavu uspořádání elektronového obalu $1s^1$. V molekule H_2 musí být oba přítomné elektrony umístěny energeticky hlouběji (tj. níže) než v původních izolovaných atomech. Jinak by při přiblížení atomů a vytvoření molekuly neklesla potenciální energie vzniklého útvaru. Experimentálně lze prokázat, že elektrony v molekule H_2 mají vykompenzovaný spin (tj. základním stavem molekuly je singletový stav). Znamená to, že dva elektrony v molekule H_2 jsou společně umístěny na nějakém nově vytvořeném orbitalu. Obrázek 5-4 znázorňuje energii tohoto nepojmenovaného molekulového orbitalu níže o vzdálenosti β , než je energie orbitalu $1s$ izolovaného atomu vodíku.



Obr. 5-4. Schematické vyjádření energetických změn při tvorbě molekuly H_2

Takovýto jednoduchý výklad uspořádání elektronů v molekule vodíku nás přímo dovádí k myšlenkám a základním představám dnes nejrozšířenější teorie chemické vazby -- *teorie molekulových orbitalů*.

● **Teorie molekulových orbitalů**

Základy této teorie vybudovali v letech 1928 až 1932 Hund, Heizberg, Lennard-Jones a Mulliken. K jejímu intenzivnímu a soustavnému rozvíjení a propracování došlo teprve o dvě desetiletí později a trvá dosud.

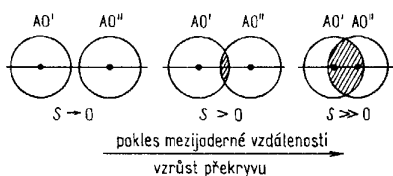
Základem uvedené teorie je představa, že každá molekula je vlastně polycentrický útvar tvořený souborem atomových jader, v němž jsou na určitých orbitalech umístěny elektrony patřící molekule. Těmto orbitalům se říká *molekulové orbitaly* (dále jen MO). Svými vlastnostmi, podstatou a pravidly svého obsazování elektrony jsou MO analogii AO.

Právě tak, jako lze vyhledat soubor AO atomu, je možné hledat i soubor MO určité molekuly řešením aplikované Schrödingerovy rovnice. Formulovat rovnici a vnést parametry vznikající molekuly do matematického popisu není obtížné. Prakticky nedostupné je však řešení rovnice, tj. určení energií jednotlivých MO a způsobu rozprostranění MO v molekule. I nejjednodušší systém -- dvě atomová jádra a jediný elektron -- lze řešit pouze přibližně a až po zavedení některých zjednodušení.

Teorie se proto -- až na výjimky -- touto cestou neubírá. Místo toho se snaží odvodit tvar i energii MO z tvarů a energií AO těch atomů, které molekulu vytvářejí.

Využívá přitom jednak představy průniku a překryvu některých původních AO při přiblížení atomů, jednak představy o vytváření vlnových funkcí MO lineárními kombinacemi vlnových funkcí AO. Tato pracovní metoda teorie MO se nazývá *metoda lineárních kombinací AO*. Vžilo se pro ni označení *MO-LCAO* (z angl. Molecular Orbital -- Linear Combination of Atomic Orbitals).

Postup MO-LCAO má velmi dobré teoretické zdůvodnění. Navíc jeho praktické použití k výkladu vazby v molekulách se plně osvědčuje. Seznámíme se proto s jeho principy.



Obr. 5-5. Překryv AO.
Oblast překryvu je šrafována

Prostorový průnik dvou AO patřících dvěma atomům, které se k sobě přiblížily na vazebnou vzdálenost, se nazývá *překryv*. Se zmenšující se vzdáleností mezi atomy se překryv zvětšuje (obr. 5-5). Velikost překryvu vyjadřujeme tzv. *integrálem překryvu* S . Hodnoty S jsou mírou relativního průniku AO a pohybují se v intervalu od $S = 0$ (pro vzdálené atomy) do $S = 1$ (pro pomyslnou situaci, kdy se dva atomy pronikly tak, že jejich mezijaderná vzdálenost je nulová).

Dva pronikající se orbitaly AO' a AO'' popsané vlnovými funkcemi $\Psi(AO')$ a $\Psi(AO'')$ se při růstu hodnoty S mění na dvojici orbitalů MO^b a MO^{*1} , jejichž vlnové funkce $\Psi(MO^b)$ a $\Psi(MO^{*1})$ jsou určeny podmínkami

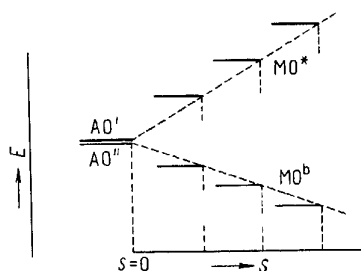
$$\begin{aligned} \Psi(MO^b) &= fce[\Psi(AO') + \Psi(AO'')] \\ \Psi(MO^{*1}) &= fce[\Psi(AO') - \Psi(AO'')] \end{aligned} \quad (5-1)$$

¹⁾ Význam a původ indexů b a $*$ uvedeme později.

tzn. jsou funkcemi *lineárních kombinací původních AO*. V rovnici (5-1) byl využit jeden ze základních postulátů kvantové mechaniky, platnost tzv. *principu superpozice stavů*. Princip superpozice stavů udává, že v řadě možných vlnových stavů systému, daných vlnovými funkcemi $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ lišících se navzájem hodnotou nějaké mechanické veličiny (hybnosti, energie atd.), musí existovat také vlnový stav ψ vyjádřený jejich lineární kombinací:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + \dots + c_n\psi_n \quad (5-2)$$

Získaná vlnová funkce ψ představuje další nezávislé řešení Schrödingerovy rovnice téže soustavy.



Obr. 5-6. Energetická diferenciace hladin MO^b a MO^* při vzrůstu hodnoty integrálu překryvu S

Hladiny energie MO^b a MO^* vzniklé lineárními kombinacemi původních AO jsou znázorněny na obr. 5-6. Při interakci dvou AO (např. AO' a AO'') jsou při velké vzdálenosti mezi atomy (tj. při $S = 0$) oba MO shodné s původními AO. Teprve přiblížení atomů a postupný vzrůst S na nenulovou hodnotu ($S > 0$) znamená podstatnou změnu situace, neboť se vytváří dvojice MO, které se s prohlubujícím se průnikem a zmenšováním mezijaderné vzdálenosti atomů od sebe energeticky výrazně diferencují.

Z obr. 5-6 je vidět, že energie orbitalu MO^b – označíme ji $E(MO^b)$ – je menší než energie orbitalu MO^* – značíme $E(MO^*)$. Poloha energetických hladin $E(MO^b)$ a $E(MO^*)$ v případě, že se pronikají tytéž AO dvou atomů téhož prvku (např. při vzniku molekul H_2 , O_2 atd.), je vyjádřena vztahy

$$E(MO^b) = \alpha + \frac{\beta - \alpha S}{1 + S} \quad (5-3)$$

$$E(MO^*) = \alpha - \frac{\beta - \alpha S}{1 - S}$$

Veličina α (tzv. *coulombický integrál*) vyjadřuje energii obou pronikajících se AO v době, kdy oba atomy byly od sebe vzdáleny a mohly být označeny jako izolované (viz též obr. 5-7). Veličina β (tzv. *rezonanční nebo výměnný integrál*) vyjadřuje interakční energii obou původních AO a je závislá na velikosti integrálu překryvu S .

Hodnota integrálu překryvu S je při vzniku většiny chemických vazeb nevelká ($S \rightarrow 0$), a proto můžeme v hrubé aproximaci malé členy ve zlomku zanedbat a psát

$$E(MO^b) \approx \alpha + \beta$$

$$E(MO^*) \approx \alpha - \beta \quad (5-4)$$

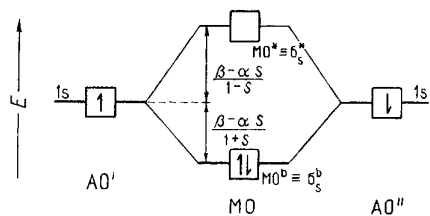
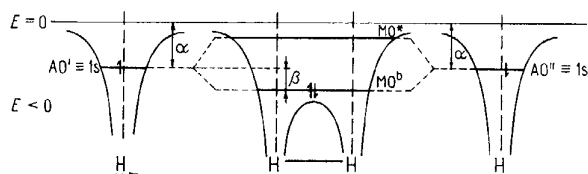
O představě překryvu AO a vzniku MO jejich lineární kombinací lze říci, že pro tento postup, vytvořený k vysvětlení vazebných jevů, platí tato pravidla:

1. překryv dvojice AO je účinný, tj. skutečně vede k vytvoření energeticky diferencovaných orbitalů MO^b a MO^* , jen tehdy, když původní AO' a AO'' nemají příliš rozdílnou energii,
2. počet MO, které se překryvem vytvářejí, je vždy (bez výjimky) roven počtu AO, které se překryvu účastní,
3. k účinnému překryvu dojde pouze tehdy, když AO' a AO'' mají stejnou symetrii k ose vznikající chemické vazby,
4. energetická diference mezi dvojicí vzniklých orbitalů MO^b a MO^* je tím větší, čím větší je integrál překryvu S původních AO' a AO'' .

Obsah a význam těchto pravidel pochopíme postupně při použití teorie MO a její pracovní metody LCAO k řešení vazebných poměrů v molekulách.

● Popis molekuly H_2 metodou MO-LCAO

Vrátíme se nyní k problému chemické vazby v molekule H_2 . Podle teorie MO-LCAO si lze vznik molekuly H_2 představit jako průnik a lineární kombinaci orbitalů $1s$ původních izolovaných atomů. Znázorníme si energetickou situaci při tvorbě vazby v molekule vodíku způsobem, který jsme již jednou použili u obr. 5-4. Nyní však již můžeme identifikovat dva z orbitalů vzniklé molekuly H_2 , a to orbitaly MO^b a MO^* . Toto schematické vyjádření je uvedeno v horní části obr. 5-7. Z obrázku je patrný fyzikální význam coulombického integrálu α i výměnného integrálu β v procesu vzniku molekuly H_2 . Je též vidět, že jak α , tak β mají zápornou hodnotu.



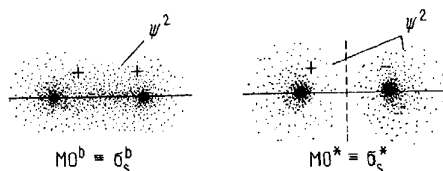
Obr. 5-7. Uspořádání diagramu MO molekuly H_2 (dolní část obrázku) zjednodušeně vyjadřuje energetickou situaci tohoto dvouatomového systému (horní část obrázku). (Značení MO symboly σ_s^b a σ_s^* je objasněno v odd. 5.2.)

Orbital MO^b má proti původním AO atomů vodíku menší energii, jak bylo požadováno při primárním popisu energetické situace znázorněné na obr. 5-4. Elektrony $1s$ obou atomů vodíku jsou v procesu tvorby molekuly přeneseny na orbital MO^b , čímž je podstatně snížena energie celého systému. Orbital MO^b je tedy „zodpovědný“ za pokles energie, a tím i za vznik vazby. Nazýváme jej *vazebný orbital*. Odtud pochází i jeho značení exponentem b (z angl. bonding – vazba).

Druhý z dvojice vzniklých orbitalů molekuly H_2 – orbital MO^* – je energeticky velmi vysoko a v případech, kdy dojde k jeho obsazení elektrony (u molekuly vodíku tomu tak není), působí proti vytvoření vazby. Označujeme jej názvem *protivazebný orbital*. Vžilo se jeho značení hvězdičkou, popř. též exponentem a (z angl. antibonding – protivazebný).

Diagram v dolní části obr. 5-7 je zjednodušeným obrazem situace z horní části téhož obrázku. Tento způsob znázorňování vzniku MO z AO se při tvorbě chemických vazeb v teorii MO velmi často používá pod názvem *diagram molekulových orbitalů (diagram MO)*. Nyní si ještě povšimneme toho, jak jsou orbitály molekuly H_2 vyvinuty prostorově.

Rozprostranění hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu obou orbitalů MO^b a MO^* vyjadřuje obr. 5-8. Orbitály jsou znázorněny v řezu. Místa největších hodnot $\Psi^2(MO^b)$ a $\Psi^2(MO^*)$ jsou na obrázku nejtmaší. Oba útvary mají osu symetrie, kterou je spojnice jader atomů, a střed symetrie, ležící uprostřed spojnice. Na obrázku jsou znázorněna i znaménka vlnové funkce Ψ obou orbitalů. Není jisté třeba znovu zdůrazňovat, že v molekule H_2 není orbital MO^* obsazen



Obr. 5-8. Řez orbitály MO^b a MO^* . Místa s nejvyšší hustotou pravděpodobnosti výskytu elektronu jsou nejtmaší

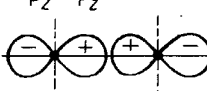
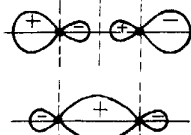
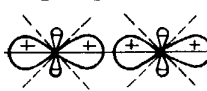
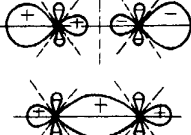
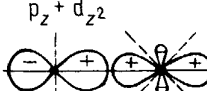
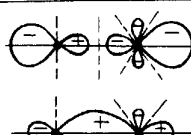
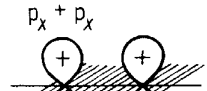
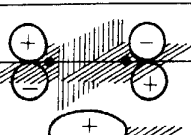
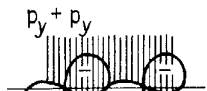
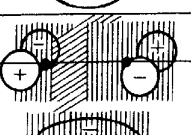
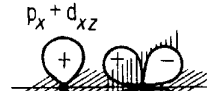
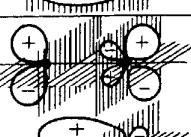
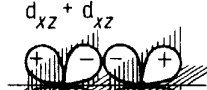
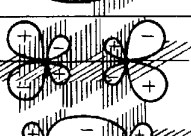
a že dislokace hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu orbitalu MO^* je proto třeba chápat podmíněně. Pokud by byl elektron nebo celý elektronový pár vynesena z jakýchkoli příčin na orbital MO^* , zaujal by prostorově pozici znázorněnou obrázkem. Takovýto útvar by byl zcela nestabilní a rychle by se rozpadl na dva izolované atomy.

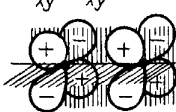
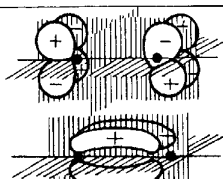
5.2 MOLEKULOVÉ ORBITÁLY

Na jednoduchém případě vazby v molekule H_2 jsme si objasnili část základních pojmů, se kterými operuje metoda MO-LCAO při výkladu vazeb mezi atomy. Nyní se obecně seznámíme s tím, které kombinace AO (tj. které překryvy) jsou z hlediska teorie přípustné a vedou ke vzniku vazebně významných MO. Současně poznáme další symboliku MO a zákonitosti v jejich obsazování elektrony.

Tabulka 5-1. Účinné překryvy v systému orbitalů s, p a některých orbitalů d

Kombinace AO	Energie	Tvar MO	Typ MO
$s + s$ 	$\frac{\psi(s) - \psi(s)}{\psi(s) + \psi(s)}$		σ
$s + p_z$ 	$\frac{\psi(s) - \psi(p_z)}{\psi(s) + \psi(p_z)}$		σ
$s + d_{z^2}$ 	$\frac{\psi(s) - \psi(d_{z^2})}{\psi(s) + \psi(d_{z^2})}$		σ

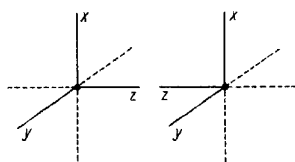
Kombinace A0	Energie	Tvar M0	Typ M0
$p_z + p_z$ 	$\frac{\psi(p_z) - \psi(p_z)}{\psi(p_z) + \psi(p_z)}$		σ
$d_{z^2} + d_{z^2}$ 	$\frac{\psi(d_{z^2}) - \psi(d_{z^2})}{\psi(d_{z^2}) + \psi(d_{z^2})}$		σ
$p_z + d_{z^2}$ 	$\frac{\psi(p_z) - \psi(d_{z^2})}{\psi(p_z) + \psi(d_{z^2})}$		σ
$p_x + p_x$ 	$\frac{\psi(p_x) - \psi(p_x)}{\psi(p_x) + \psi(p_x)}$		π
$p_y + p_y$ 	$\frac{\psi(p_y) - \psi(p_y)}{\psi(p_y) + \psi(p_y)}$		π
$p_x + d_{xz}$ 	$\frac{\psi(p_x) - \psi(d_{xz})}{\psi(p_x) + \psi(d_{xz})}$		π
$d_{xz} + d_{xz}$ 	$\frac{\psi(d_{xz}) - \psi(d_{xz})}{\psi(d_{xz}) + \psi(d_{xz})}$		π

Kombinace AO	Energie	Tvar MO	Typ MO
$d_{xy} + d_{xy}$ 	$\frac{\psi(d_{xy}) + \psi(d_{xy})}{2}$ $\frac{\psi(d_{xy}) - \psi(d_{xy})}{2}$		δ

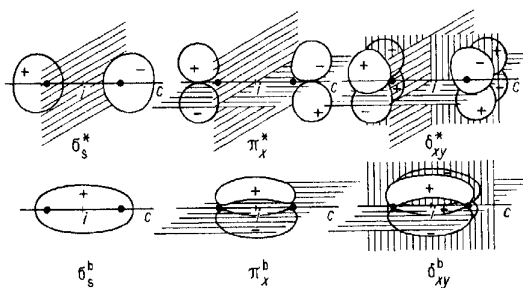
• MO typu σ , π , δ

MO nemohou vznikat libovolnou kombinací AO. Překryv je efektivní, tj. vede ke vzniku dvojice MO^b a MO^* , jenom v případě, že se jim v místech geometrického průniku AO neanulují vlnové funkce.

Účinné překryvy dvojic AO v systému orbitalů s, p a některých orbitalů d, tvary vzniklých vazebných i protivazebných MO a jejich symboliku uvádí tab. 5.1. Tvary všech orbitalů jsou schematicky vyjádřeny obrysovou plochou, která vymezuje místa s velkou hustotou pravděpodobnosti výskytu elektronu. Aby zůstala zachována jednoznačnost, srozumitelnost a věcná správnost značení orbitalů, bylo proto pro dvouatomové molekuly smlouveno používání souřadného systému podle obr. 5-9. Na spojnici jader atomů leží obě osy z svými kladnými směry. V tab. 5-1 lze najít tři typy MO lišících se principiálně svým prostorovým uspořádáním a symetrií. Tyto tři typy orbitalů označujeme písmeny σ , π a δ . Zjednodušeně nám je ukazuje obr. 5-10. Za všechny orbitály σ je uveden orbital σ_s^b , za orbitály π orbital π_x^b a za orbitály δ orbital δ_{xy}^b (viz str. 84).



Obr. 5-9. Smluvený souřadný systém dvouatomové molekuly



Obr. 5-10. Vazebné i protivazebné MO typu σ , π a δ . Šrafováním jsou vyznačeny nodální plochy, černé kroužky jsou jádra atomů

Orbitály σ^b se od orbitalů π^b a δ^b liší ve způsobu, jakým je u nich umístěna oblast maximální pravděpodobnosti výskytu elektronu ve vztahu ke spojnici obou jader. U orbitalů σ^b spojnice touto oblastí prochází. U orbitalů π^b a δ^b naopak leží tyto oblasti mimo spojnici jader a pravděpodobnost výskytu elektronu na spojnici je nulová. Tuto skutečnost je nezbytné si zapamatovat pro další výklad.

Protivazebné orbitály σ^* , π^* a δ^* mají vždy o jednu nodální plochu více než příslušné vazebné orbitály. To se projevuje tím, že počet jejich „laloků“ je proti vazebným orbitalům dvojnásobný. Protivazebné orbitály jsou též znázorněny na obr. 5-10.

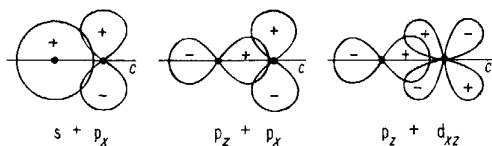
V tab. 5-1 si lze při jejím bedlivém rozboru povšimnout, že MO vzniká jen kombinací takových AO, které mají (bez zřetele na znaménko) totéž magnetické kvantové číslo m_l (resp. jsou odvozeny transformací z dvojice AO tohoto kvantového čísla).

Tak např. MO typu σ tedy vznikají pouze kombinací orbitalů s , p_z a d_{z^2} , které mají hodnotu $m_l = 0$. Vznikají tak možnosti překryvu $s-s$, $s-p_z$, $s-d_{z^2}$, p_z-p_z , $p_z-d_{z^2}$ a $d_{z^2}-d_{z^2}$. Tyto i další možné kombinace orbitalů s kvantovým číslem $m_l = \pm 1$ a $m_l = \pm 2$ ukazuje tab. 5-2. Účinné kombinace jsou vyjádřeny dvoustrannými šipkami¹⁾.

Tabulka 5-2. Přehled účinných překryvů v systému AO s, p a d

AO			
m_l	0	± 1	± 2
Typ MO	σ	π	δ

Abychom dokreslili výklad představ o způsobu překryvů AO, uvedeme ještě příklady jejich neúčinných překryvů, které nevedou k vytváření dvojic vazebných a protivazebných orbitalů, a které proto vylučujeme z našich úvah. Tři nejběžnější případy ukazuje obr. 5-11. Při těchto překryvech jsou vlnové funkce AO v oblasti jejich průniku anulovány a integrál překryvu je $S = 0$.



Obr. 5-11. Neúčinný překryv AO ($S = 0$)

● Označování MO

Značení MO jsme z valné části poznali průběžně ve výkladu minulého odstavce. Můžeme si zopakovat:

1. MO se vyjadřují základním symbolem (σ , π nebo δ) značícím jejich tvar (viz tab. 5-1).
2. Exponenty b a * (resp. a) vpravo nahoře u hlavního symbolu vyjadřují vazebnost a protivazebnost MO. Pokud MO má větší energii než původní nepřekryté AO, nazývá se *protivazebný*. V opačném případě se hovoří o orbitalu *vazebném*.

V systému orbitalů molekuly se mohou vyskytnout i takové, které jsou energeticky (a většínou i geometricky) téměř shodné s původními AO. Mnohdy to bývají skutečné AO valenční sféry některého z atomů, které vlivem své prostorové orientace nepodlehly překryvu. Říkáme jim *nevazebné orbitály*.

3. Nevazebné orbitály se označují tak, že se u symbolu orbitalu vynechává exponent vpravo nahoře²⁾.

¹⁾ Je třeba znovu zdůraznit, že všechna tato tvrzení a uspořádání tabulek 5-1 a 5-2 jsou formálně správná pouze pro souřadný systém podle obr. 5-9. Změna souřadného systému by sice neovlivnila objektivní skutečnost způsobu překryvu AO a charakter vzniklých MO, ale výrazně by pozměnila jejich symboliku.

²⁾ Někdy se též nevazebnému orbitalu dává exponent n.

Při aplikaci představ MO-LCAO na konkrétní systém je mnohem důležitější vědět, ze kterých AO jednotlivé MO vznikají, než znát jejich přesnou prostorovou konfiguraci¹⁾. Při značení MO se proto používá ještě další indexování.

4. Index vpravo dole vedle hlavního symbolu vyjadřuje genezi MO.

Význam indexů je uveden v tab. 5-3.

Tabulka 5-3. Indexy geneze MO a jejich význam

σ	Kombinace AO	$s + s$	$p_z + p_z$	$d_{z^2} + d_{z^2}$	$s + p_z$	$s + d_{z^2}$	$p_z + d_{z^2}$
	Index	s	z	z^2	s, z	s, z^2	z, z^2
π	Kombinace AO	$p_x + p_x$	$p_y + p_y$	$d_{xz} + d_{xz}$	$d_{yz} + d_{yz}$	$p_x + d_{xz}$	$p_y + d_{yz}$
	Index	x	y	xz	yz	x, xz	y, yz
δ	Kombinace AO	$d_{xy} + d_{xy}$	$d_{x^2-y^2} + d_{x^2-y^2}$				
	Index	xy	$x^2 - y^2$				

Příklady značení MO:

$\sigma_{s,z}^b$ je vazebný MO typu σ vzniklý kombinací AO typu s a AO p_z

$\pi_{p,yz}^*$ je protivazebný MO typu π vzniklý kombinací AO p_y a d_{yz}

$\delta_{d_{x^2-y^2}}^b$ je vazebný MO typu δ vzniklý kombinací dvou AO $d_{x^2-y^2}$

π_x je nevazebný MO představovaný v podstatě nezměněným AO p_x

● Výstavbový princip v systému MO

Elektrony jsou ve vzniklé molekule umístěny tak, aby systém jako celek měl co nejmenší energii. Proto ty AO, které nepodlehly procesu překryvu s jiným AO (jsou to orbitály vnitřní, s malými hodnotami hlavního kvantového čísla), jsou plně obsazeny elektrony, stejně jako tomu bylo u izolovaných atomů. Elektrony z valenčních sfér atomů se rozmístí do systému MO způsobem vyplývajícím z obecných pravidel, jež jsou shodné s pravidly pro zaplňování AO.

1. Nejdříve se zaplňují MO o nejnižší energii.

2. Při zaplňování MO je respektován Pauliho princip. Stejně jako u AO mohou se i u MO vyskytnout příbuzné orbitály o shodné energii. Také pro ně používáme název energeticky degenerované orbitály.

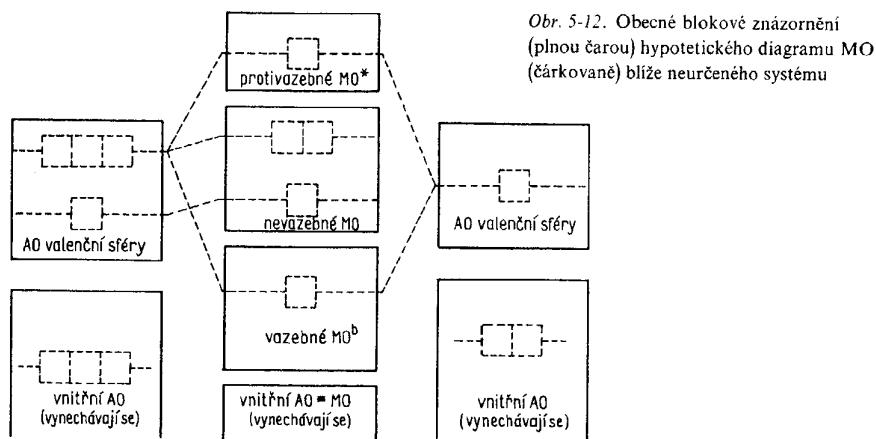
3. Obsazování degenerovaných MO se řídí Hundovým pravidlem.

Energetické pořadí MO lze zjistit buď obtížnými a náročnými teoretickými a teoreticko-empirickými kvantově mechanickými výpočty, nebo se mohou zjišťovat experimentálně, hlubším rozbořením některých druhů spekter molekul, popř. jiných jejich fyzikálních a fyzikálně chemických vlastností.

Početně i experimentálně nalezené posloupnosti MO se obvykle vyjadřují graficky pomocí diagramů MO. Na levém i pravém kraji diagramu jsou znázorněny původní AO atomů. Uprostřed

¹⁾ Z tab. 5-1 je proto výhodnější si pamatovat kombinace AO v levém sloupci tabulky než tvary vzniklých MO uvedené vpravo.

jsou znázorněny vznikající vazebné, protivazebné a nevazebné MO. Vertikální souřadnice diagramu má význam energie. Energetické hladiny orbitalů se vyznačují krátkou horizontální úsečkou, na níž mohou být čtverečkem (nebo kroužkem) znázorněna místa, která obsazují elektrony. Počtem blízko sebe umístěných horizontálních úseček nebo počtem čtverečků na jedné úsečce se vyjadřuje energetická degenerace orbitalů. Diagram MO má obvykle konfiguraci odpovídající obecnému blokovému uspořádání na obr. 5-12.



Obr. 5-12. Obecné blokové znázornění (plnou čarou) hypotetického diagramu MO (čárkovaně) blíže neurčeného systému

S řadou diagramů MO se seznámíme v odd. 5.3 při výkladu vazebných poměrů v některých molekulách. Teprve na konkrétních případech přesněji porozumíme způsobu a významu uspořádání diagramů MO.

● Řád vazby

Ze všeho, co jsme dosud uvedli, vyplývá, že přítomnost MO neobsazených elektrony ve v celkové energii útvaru neprojevuje. Neobsazené orbitály jsou fyzikálně nereálné. Stejně, jako tomu bylo v případě AO, každý z nich pouze představuje pomyslné vyjádření možnosti, jak by se mohl v prostoru molekuly začít pohybovat elektron nebo dvojice elektronů s opačnými spiny (elektronový pár).

Naproti tomu obsazené orbitály mají fyzikální smysl, ovlivňují celkovou energii systému. Zaplnění vazebných orbitalů energii snižuje a je příčinou vazby. Dojde-li k zaplnění protivazebných orbitalů, energie naopak vzroste a jejich obsazení působí protivazebně. Obsazení nevazebných orbitalů ke změně celkové energie systému nepřispívá nebo přispívá jen nepatrně.

Zda vznikne v daném útvaru vazba a jak bude pevná, o tom rozhoduje výsledná energetická bilance. Převáží-li děj snížení energie, vazba se tvoří, v opačném případě nikoliv.

Velmi dobrou charakteristikou vzniklé vazby je veličina, které se říká *řád vazby*. Je to číslo určující rozdíl mezi počtem elektronů ve vazebných a počtem elektronů v protivazebných orbitalech molekuly, dělený dvěma:

$$X = \frac{n(\text{MO}^b) - n(\text{MO}^*)}{2} \quad (5-5)$$

kde X je řád vazby, $n(\text{MO}^b)$ – počet elektronů ve vazebných MO a $n(\text{MO}^*)$ – počet elektronů v protivazebných MO. Později poznáme, že řád vazby nemusí vždy nabývat celistvých hodnot.

5.3 VAZBA VE STEJNOJADERNÝCH DVOUATOMOVÝCH MOLEKULÁCH A MOLEKULOVÝCH IONTECH

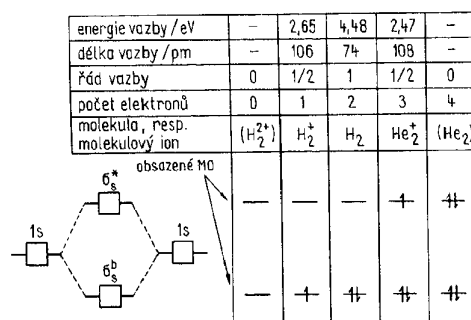
Elementárních poznatků z teorie MO-LCAO nyní využijeme k výkladu vazeb v molekulách a molekulových iontech, tvořených dvojicí atomů téhož prvku. Molekulám tohoto typu říkáme *stejnojaderné (homonukleární)*.

- Stejnojaderné molekuly s překryvem orbitalů 1s a 1s

Překryv dvou orbitalů 1s jsme již poznali při výkladu vazby v molekule vodíku.

Na obr. 5-13 je uveden diagram MO tohoto překryvu i možnosti obsazení takto vzniklých MO elektrony. Podle počtu elektronů, které do diagramu umístíme, vzniká obraz vazby v několika nejjednodušších dvouatomových molekulách a molekulových iontech.

Povšimneme si postupně jednotlivých částic.



Obr. 5-13. Diagram MO překryvu AO 1s a 1s. Objasňuje vazbu v částicích H₂⁺, H₂, He₂⁺.

Molekulový ion H₂²⁺ s elektronovou konfigurací (σ_s^b)⁰ (σ_s^a)⁰

Nemá žádný elektron a byl by představován dvojicí protonů. Řád vazby určený výpočtem podle vzorce (5-5) je 0. Je zřejmé, že v systému nedojde po vzájemném přiblížení dvou protonů ke zmenšení energie, a naopak oba kladné náboje se budou elektrostaticky odpuzovat. Molekulový ion H₂²⁺ není schopen existence.

Molekulový ion H₂⁺ (σ_s^b)¹ (σ_s^a)⁰

Obsahuje jediný elektron, který je umístěn na orbitalu σ_s^b, a jeho energetický sestup z orbitalu 1s atomu vodíku působí vazebně. Řád vazby je 1/2. Částice je reálná, byla experimentálně prokázána, má však málo pevnou vazbu mezi atomy. Délka vazby je poměrně značná.

Molekula vodíku H₂ (σ_s^b)² (σ_s^a)⁰

Stabilní útvar, v němž vazbu mezi atomy zprostředkovává elektronový pár na orbitalu σ_s^b. Řád vazby je 1. Délka vazby je nejmenší a energie vazby největší ze všech dosud uvedených částic.

Molekulový ion He₂⁺ nebo H₂⁻ (σ_s^b)² (σ_s^a)¹

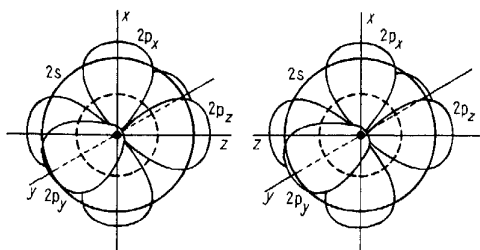
Mají v orbitalu σ_s^b stejně jako molekula H₂ dva vazebně elektrony, ale navíc v orbitalu σ_s^a jeden elektron působící protivazebně. Řád vazby je proto opět pouze 1/2. Útvary se strukturními parametry podobají iontu H₂⁺.

Molekula He_2 $(\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^*)^2$

V diagramu MO je plně obsazen jak orbital σ_s^b , tak i orbital σ_s^* . Řád vazby je tedy 0. Při přiblížení obou atomů He nedochází k poklesu energie v tomto systému a vazba se netvoří. Molekuly helia zůstávají jednoatomové.

● Stejnojaderné molekuly s překryvem skupin orbitalů $2s$ $2p$ a $2s$ $2p$

Pro popis vazby v dvouatomových molekulách prvků od $Z = 3$ až do $Z = 10$ je třeba vytvořit schéma MO tím, že se překrývají dva soubory orbitalů patřících do druhé kvantové sféry obou atomů. Incidují spolu tedy dva dosti složité systémy AO způsobem znázorněným na obr. 5-14.



Obr. 5-14. Dva interagující soubory orbitalů $2s$ $2p$ (orbitály $1s$ jsou uloženy hluboko uvnitř elektronového obalu atomů a interakci nepodléhají)

Za pomoci tab. 5-1 není nesnadné vyhledat kombinace AO, které jsou schopny účinného překryvu. Jsou to především tyto dvojice:

$$2s + 2s \rightarrow \sigma_s^b + \sigma_s^{*1)}$$

$$2p_z + 2p_z \rightarrow \sigma_z^b + \sigma_z^*$$

$$2p_x + 2p_x \rightarrow \pi_x^b + \pi_x^*$$

$$2p_y + 2p_y \rightarrow \pi_y^b + \pi_y^*$$

Energetická posloupnost všech vzniklých MO je dána řadou

$$\sigma_s^b < \sigma_s^* < \sigma_z^b < \pi_x^b \equiv \pi_y^b < \pi_x^* \equiv \pi_y^* < \sigma_z^* \quad (\text{bez interakce s-p}).$$

Jednoduchá geometrická představa umožňuje pochopit, že velikost překryvu obou orbitalů $2p_x$ a obou orbitalů $2p_y$ při vzájemném přibližování atomů po ose z (viz obr. 5-14) je stejná. Poněvadž jde o AO stejného typu (kvantová čísla $n = 2$, $l = 1$), jsou výsledkem překryvu dvě dvojice energeticky rovnocenných, tedy degenerovaných orbitalů π_x^b , π_y^b a π_x^* , π_y^* .

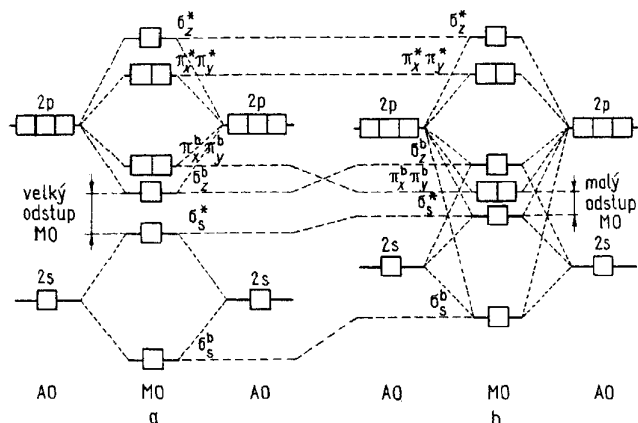
V seznamu přípustných kombinací AO jsme ještě vynechali dvojice $2s + 2p_z$ a $2p_z + 2s$ (pořadím vyjadřujeme orbitály levého a pravého atomu – obr. 5-14). Tato interakce orbitalů se u atomů s malou energetickou diferencí mezi orbitály $2s$ a $2p_z$ často projevuje změnou energetického pořadí vzniklých MO. Energetická posloupnost MO je v tomto případě dána řadou

$$\sigma_s^b < \sigma_s^* < \pi_x^b \equiv \pi_y^b < \sigma_z^b < \pi_x^* \equiv \pi_y^* < \sigma_z^* \quad (\text{s interakcí s-p})$$

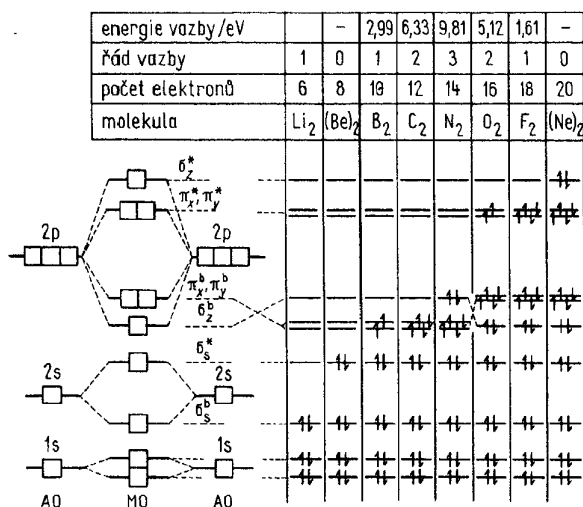
Vyjádřením obou možných situací je dvojice diagramů MO na obr. 5-15. Je platná pro dvouatomové orbitály molekuly prvků od $Z = 3$ až do $Z = 10$. Použijeme ji k výkladu vazby v mole-

¹⁾ Hlavní kvantové číslo n se u MO obvykle nevyjadřuje.

kulách těchto prvků. Umístováním potřebných počtů elektronů do diagramu MO dostáváme obrazy vazebných poměrů v jednotlivých molekulách. Způsob rozmištění elektronů do systému vnitřních AO i na MO molekul znázorňuje obr. 5-16.



Obr. 5-15. Diagramy MO dvouatomových homonukleárních molekul: a) bez interakce s-p, b) s interakcí s-p



Obr. 5-16. Diagram MO překryvu AO 2s 2p a 2s 2p. Objasňuje vazbu v molekulách Li₂, B₂, C₂, N₂, O₂, F₂

Z obr. 5-16 vyplývá, že molekuly Be₂ a Ne₂ neexistují, neboť v nich byly vazebné a protivazebné příspěvky elektronových párů na jednotlivých MO vykompenzovány.

Naproti tomu molekula dusíku má řád vazby 3, neboť čtveřice vazebných orbitalů, plně obsazená osmi elektrony, je kompenzována jediným elektronovým párem na orbitalu protivazebném.

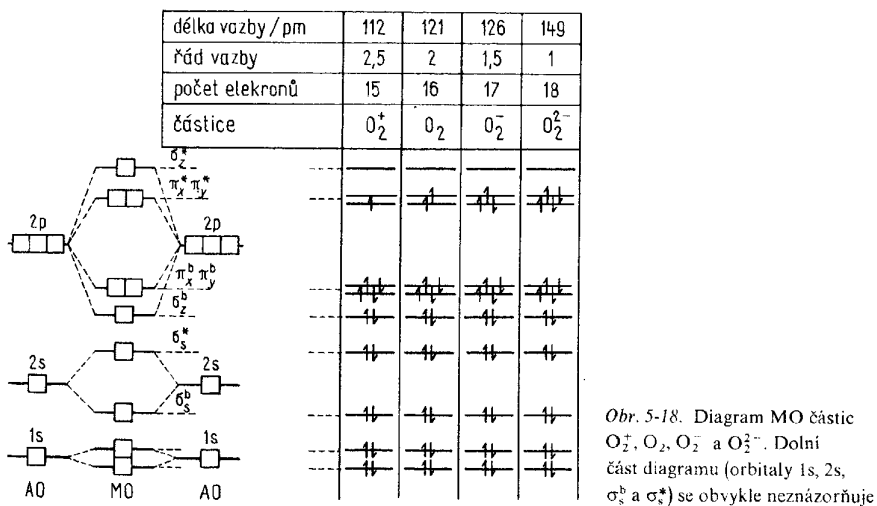
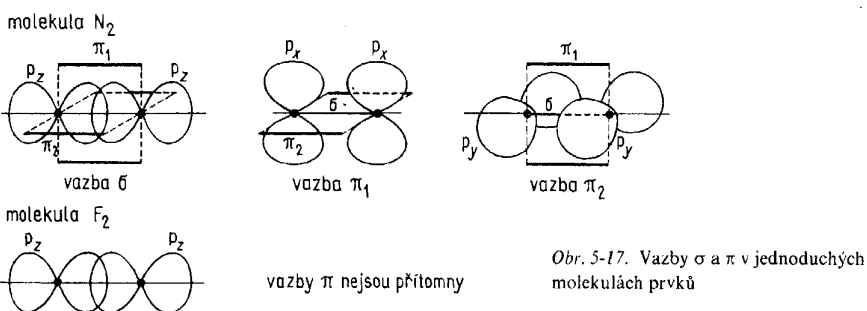
U molekul B₂ a O₂ vidíme, že obsahují po dvou nepárových elektronech. Elektrony s nevykompenzovaným spinem jsou schopny silové interakce s vnějším nehomogenním magnetickým

polem. Látky, které na všech svých atomech nebo jen na některých (na tzv. paramagnetických centrech) mají nepárové elektrony, jsou vtahovány do nehomogenních magnetických polí měřitelnou silou. Říkáme o těchto látkách, že jsou *paramagnetické*.¹⁾

Silný paramagnetismus svědčí prakticky vždy o přítomnosti nepárových elektronů. Důkladem oprávněnosti teorie MO-LCAO je zjištění, že právě páry boru a plynný kyslík vykazují na rozdíl od zbylých šesti zde uvedených prvků zřetelný paramagnetismus. Vysvětlení paramagnetismu kyslíku bylo také jedním z prvních úspěchů teorie MO (1929).

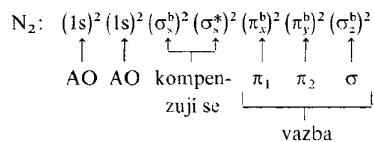
Z obr. 5-16 můžeme též postřehnout, že systém MO u molekul prvků od Li až k N se vyznačuje interakcí s-p, která způsobuje záměnu energetického pořadí orbitalů σ^b a π_x^b, π_y^b . U O_2 a F_2 již tomu tak není.

Každou z molekul na obr. 5-16 charakterizujeme ještě počtem vazeb σ , resp. π . Za vazbu σ , resp. π považujeme každé obsazení vazebního orbitalu σ^b , resp. π^b , které není kompenzováno



¹⁾ Látky, jejichž všechny atomy obsahují pouze elektronové dvojice s vykompenzovaným spinem, jsou tzv. *diamagnetické* a jsou slabě vypuzovány z nehomogenního magnetického pole.

umístěním elektronového páru na korespondujícím protivazebném orbitalu σ^* , resp. π^* . Například u molekuly N_2 s řádem vazby 3 je možno hovořit o přítomnosti jedné vazby σ a dvou vazeb π .



K popisu vazebných poměrů v molekulách lze použít zobrazení obsazených vazebných orbitalů. U molekuly dusíku a fluoru tak získáváme představy uvedené na obr. 5-17.

Bez rozsáhlejšího rozboru si uvedeme jako příklad k procvičení čtení diagramů MO systém molekulových částic, které mohou vytvářet dva atomy kyslíku. Do diagramů zakreslíme 15 (O_2^+), 16 (O_2), 17 (O_2^-) a 18 (O_2^{2-}) elektronů. Získáme tak uspořádání uvedená na obr. 5-18.

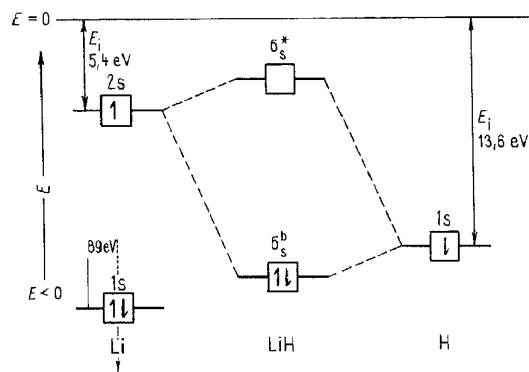
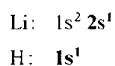
Snadno z obrázku vyčteme, že čím více valenčních elektronů daný kyslíkový molekulový systém obsahuje (čím větší má negativní náboj), tím nižší je jeho řád vazby a větší délka vazby.

5.4 VAZBA V RŮZNOJADERNÝCH DVOUATOMOVÝCH MOLEKULÁCH

Poněkud obtížnější je určit vazebné poměry u dvouatomových *různojaderných* (*heteronukleárních*) molekul. Ne vždy je na první pohled zřejmé, které AO se na tvorbě souboru MO podílejí. Zvláště obtížně se to zjišťuje tehdy, když dané dva prvky nemají valenční elektrony v téže n -kvantové hladině. Pro sestavení diagramu MO je třeba znát (alespoň přibližně) energetické umístění původních AO. Nebudeme se proto učit konstruovat diagramy MO takovýchto molekul, ale pokusíme se porozumět jejich smyslu a uspořádání v jednoduchých případech.

● Vazba v hydridu lithném LiH

Atomy Li a H mají v izolovaném stavu tuto elektronovou konfiguraci (valenční sféry obou atomů jsou vytištěny tučně):

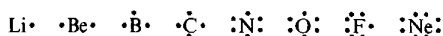


Obr. 5-19. Diagram MO molekuly LiH. Poloha hladin 2s (Li) a 1s (H) je vyjádřena hodnotami ionizačních energií

Z uvedeného příkladu dvojice částic CH_4 a CH_4^+ poznáváme, že chemické vazby v molekule nebo iontu jsou navzájem na sobě závislé. Přesný popis vazby znamená vždy popis elektronové konfigurace celé částice. To ovšem velmi komplikuje popis vazebních poměrů molekul, zvláště jsou-li složitější (polyatomické). Představa, že elektronová konfigurace určité vazby v molekule je nezávislá na elektronové konfiguraci zbytku molekuly, je zkreslujícím zjednodušením v popisu vazebních poměrů molekuly. Přesto se této představy často používá. Vazby v částicích chápeme jako izolované vazby lokalizované mezi dvěma atomy a umožňujeme si tak názorný popis situace, užívání strukturálních vzorců a odhad prostorového uspořádání molekul.

6.2 SYMBOLIKA CHEMICKÉ VAZBY

Valenční elektrony atomů kreslíme jako tečky:



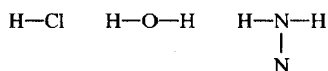
Dvojice elektronů však nejčastěji znázorňujeme čárkou:



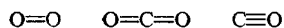
Jen výjimečně označujeme nepárový elektron u symbolu atomu šipkou:



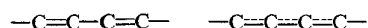
(V diagramech MO a při rozpisu elektronových konfigurací atomů je naopak užití šipky běžné.) Elektronový pár, který zprostředkovává vazbu mezi dvěma atomy A a B, kreslíme jako jejich spojnici A—B, např.



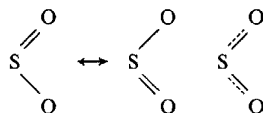
V uvedených případech mají všechny vazby charakter σ . Jestliže je vazba mezi dvěma atomy zprostředkována větším počtem elektronů (např. čtyřmi nebo šesti), tj. je-li vedle vazby σ přítomna ještě vazba π nebo dokonce dvojice vazeb π , kreslíme mezi atomy příslušný počet čárek:



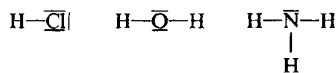
Systém konjugovaných dvojných vazeb lze znázornit dvojím způsobem:

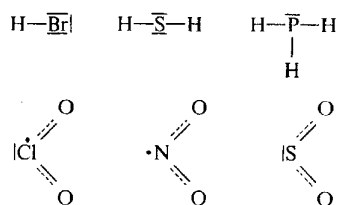


Obdobně se delokalizace vazby π po skeletu molekuly vyjádří buď skupinou vzorců s putující dvojnou vazbou, nebo čárkami provázejícími lokalizované vazby σ :



Elektronové páry, popř. jednotlivé elektrony valenční sféry atomů, které se neúčastní vazby (nevazebné elektrony) zobrazujeme čárkou (pár) nebo tečkou (jednotlivý elektron) u symbolu prvku:





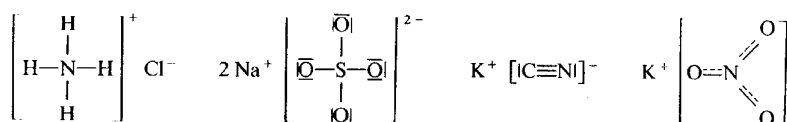
Chceme-li znázornit, že určitá vazba má polární charakter, vyznačíme vzniklé částečné (parciální) náboje $\delta+$ a $\delta-$ na obou zúčastněných atomech nad symbolem prvku:



Vazbu, která je tak polární, že v ní již převládá iontová interakce nad interakcí kovalentní, nikdy neznázorňujeme spojovací čárkou, nýbrž pouze specifickým způsobem sloužícím k vyjádření iontové vazby – prostým uvedením iontů, které vazbu vytvářejí:



Pokud je některý z iontů víceatomový a jeho vnitřní vazby jsou kovalentní, znázorníme uspořádání iontu stejným způsobem jako strukturu molekuly:



6.3 CHEMICKÉ VZORCE

Chemické vzorce jsou sestavení symbolů atomů prvků, z nichž se skládá chemická látka. Pomocí vzorců se vyjadřuje chemické složení látek, zjednodušená elektronová struktura i geometrie molekul a víceatomových iontů, popř. krystalových mřížek. Využívají se ke znázornění některých stránek průběhu chemických reakcí. Pro všechny tyto účely samozřejmě nevystačíme s jediným druhem vzorců.

S jednotlivými typy vzorců, s informacemi, které nám o molekulách poskytují, i s pravidly, jimiž se řídíme při jejich sestavování, se nyní postupně seznámíme.

● Vzorce stechiometrické

Jsou nejjednoduššími chemickými vzorci. Vyjadřují pouze stechiometrické poměry chemických látek, tj. atomové a hmotnostní složení sloučeniny. Říká se jim proto také vzorce *empirické* nebo *sumární*. Píšeme je tak, aby na prvním místě byla vždy elektropozitivní složka sloučeniny. Nejjednodušší poměr počtů sloučených atomů se vyznačuje číslicemi v indexu vpravo dole za symboly prvků. Chceme-li zvláště zdůraznit, že jde o stechiometrický vzorec, napíšeme jej do složené závorky.

● Vzorce molekulové

Molekulové vzorce vyjadřují druh a počet atomů obsažených v molekulách nebo vzorcových jednotkách (str. 141). Tím současně určují i relativní molekulové hmotnosti. Uspořádání mole-

kulových vzorců je stejně jako u vzorců stechiometrických. Pokud chceme zdůraznit, že jde o molekulový vzorec, dáváme jej do kulatých závorek. V některých případech je užitečné označit určitý známý počet atomů nebo atomových skupin obecným indexem n a uvést hodnoty, jichž n nabývá. U makromolekul s neznámým počtem stavebních jednotek (merů) se užívá index x .

V tab. 6-1 je uvedeno několik příkladů dvojic stechiometrických a molekulových vzorců. Vzájemné srovnání obou druhů vzorců umožňuje vytvořit si názornou představu o jejich uspořádání a významu.

Tabulka 6-1. Příklady molekulových a stechiometrických vzorců sloučenin

Stechiometrický vzorec	Molekulový vzorec
HO	H ₂ O ₂
Cl	Cl ₂
P ₂ O ₅	P ₄ O ₁₀
As ₂ S ₃	As ₄ S ₆
HPO ₃	(HPO ₃) _n ; $n = 3, 4$
SiO ₂	(SiO ₂) _x
PNCl ₂	(PNCl ₂) _x
H ₂ S	} H ₂ S _n ; $n = 1, 2, \dots$
HS	
H ₂ S ₃	
HS ₂	

● Funkční vzorce

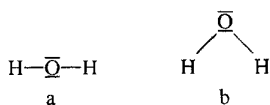
Říkáme jim též vzorce *racionální*. Vyjadřují ve zjednodušené formě základní strukturu molekuly – její atomovou konfiguraci. Zdůrazňují v látce přítomnost a posloupnost funkčních skupin, tj. charakteristických atomových uskupení. Funkční skupiny se pro přehlednost vkládají do kulatých závorek, zejména je-li třeba vyjádřit jejich počet číslicí v indexu. Jindy se pouze oddělují tečkou. Tvoří-li funkční skupina (u anorganických sloučenin) velmi stabilní celek, tzv. komplex, uvádí se v hranatých závorkách. Typickými příklady funkčních vzorců jsou: Ca(OH)₂, (NH₄)₂SO₄, SO₂(OH)₂, Bi(OH)(NO₃)₂, CH₃.CH₃, NH₂NH₂, CuSO₄.5H₂O, SiO₂.xH₂O, K₂[PtCl₆], [Cr(H₂O)₆]Cl₃, [PtBr₄(NH₃)₂].

● Elektronové strukturní vzorce

Základní porozumění těmto vzorcům jsme předpokládali na několika místech předchozího výkladu. Pro úplnost a pro mimořádnou důležitost této symboliky se jí nyní budeme podrobněji zabývat.

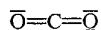
Těmito vzorci vyjadřujeme ve dvourozměrném prostoru topologii (místopis) atomové konfigurace molekuly nebo iontu (popř. krystalu) i jejich zjednodušenou elektronovou konfiguraci.

Při konstrukci elektronových strukturních vzorců se používá symbolika chemických vazeb, kterou jsme uvedli na začátku této kapitoly. Například vzorec molekuly vody

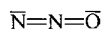


vyjadřují, že vodíkové atomy nejsou spojeny navzájem, ale oba jsou poutány na středový atom kyslíku. Obě vazby H—O mají řád 1 a jsou to vazby σ . Na kyslíku jsou dva ne vazebné elektronové páry. Vzorec b je vzorcí a ekvivalentní, navíc však ukazuje, že molekula H_2O má lomený tvar. I toto vyjádření geometrického tvaru lze používat při konstrukci elektronových strukturálních vzorců.

Obdobně vzorec oxidu uhličitého vyjadřuje, že v jeho molekule nejsou atomy kyslíku spojeny přímo, nýbrž prostřednictvím atomu uhlíku:

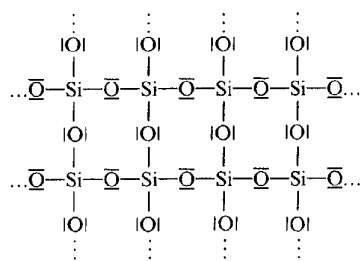


Naopak v oxidu dusném, který vytváří lineární molekulu stejně jako oxid uhličité, jsou oba atomy dusíku vzájemně vázány:



Z uvedených příkladů je zřejmé, že k tomu, abychom mohli napsat elektronový strukturální vzorec, potřebujeme být informováni o rozložení atomů v molekule.

Vzorce H_2O , N_2O a CO_2 svědčí jednoznačně o nízkomolekulárním charakteru těchto látek (molekuly jsou tvořeny jen několika atomy). Protikladem sloučenin tohoto typu jsou sloučeniny vysokomolekulární. Například struktura oxidu křemičitého SiO_2 je tvořena prostorovou mříží atomů, jejíž dvourozměrný obraz je vyjádřen neohraničeným vzorcem:



Krystal SiO_2 je celý jedinou velkou makromolekulou.

Elektronové strukturální vzorce vyjadřují nejen topologii molekuly, ale i způsob rozmístění valenčních elektronů po jejím skeletu a jejich vazebnou funkci. Znázorňují elektronové páry zprostředkovávající vazbu mezi atomy, ukazují ne vazebné elektrony a elektronové páry lokalizované na jednotlivých atomech a vyjadřují i event. přítomnost delokalizovaných vazeb.

Při formulaci elektronových strukturálních vzorců bychom vždy měli vycházet z rozboru uspořádání vazeb v molekule a usilovat o to, aby obraz podaný vzorcem byl co nejpravdivější. Začátečník však jen zřídka může konstruovat elektronové strukturální vzorce konkrétních molekul na základě hlubšího pochopení jejich uspořádání. Běžně se proto dává přednost aplikaci jednoduchých pravidel. Velmi vhodné je respektovat při konstrukci vzorce tzv. *Lewisovo oktetové pravidlo*. Vyplývá z nyní již dávno opuštěné teorie elektronových oktetů (Lewis 1916) a odráží skutečnost, že nejčastěji stabilní elektronovou konfigurací je konfigurace vzácných plynů $ns^2 np^6$, vyznačující se přítomností osmi elektronů.

Při sestavování elektronového strukturálního vzorce volíme nejčastěji tento formální postup:

a) Uvážíme, zda sloučenina je iontová, nebo kovalentní. U složitějších sloučenin rozhodneme, které z vazeb jsou kovalentní a které iontové.

b) Napišeme skelet molekuly (iontu), který vyjadřuje její topologii (atomovou konfiguraci). Uspořádání atomů v molekule přitom odhadujeme na základě chemické zkušenosti nebo analogie.

Někdy náš odhad selhává a musíme být informováni o atomové konfiguraci z experimentálních údajů.

c) Zjistíme celkový počet valenčních elektronů atomů tvořících molekulu (ion). Získáme jej jako součet počtů valenčních elektronů dodaných do molekuly všemi jejími atomy. U kationtů tento počet zmenšíme o náboj kationtu, u aniontů jej naopak o náboj aniontu zvětšíme.

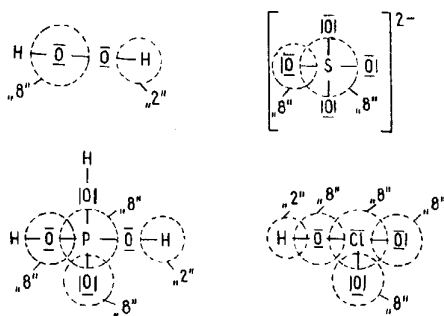
d) Získaný počet elektronů se snažíme umístit ve formě elektronových párů do skeletu molekuly tak, abychom respektovali oktetové pravidlo.

e) Podle Lewisova oktetového pravidla je součet počtu elektronů, zprostředkovaných vazbu určitého atomu s atomy jej obklopujícími, a počtu nevázaných elektronů tohoto atomu roven osmi (u vodíku dvěma).

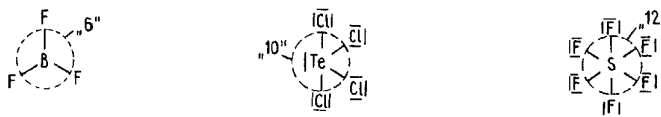
f) Při konstrukci vzorce přihlížíme k fyzikálním vlastnostem látky (str. 163). Umožňují nám rozhodnout zejména o tom, zda sloučenina má nízkomolekulární, nebo vysokomolekulární charakter.

g) U některých sloučenin je oktetové pravidlo porušeno (většinou pouze na jediném atomu). Jsou to obvykle sloučeniny s deficitem elektronů nebo sloučeniny, u nichž se alespoň na jednom z atomů účastní vazby orbitaly d.

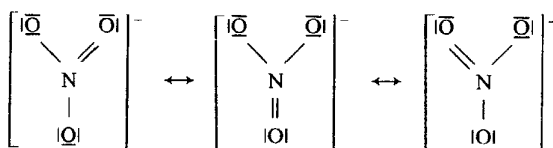
Příklady vzorců sloučenin respektujících oktetové pravidlo:



Příklady sloučenin s atomem porušujícím oktetové pravidlo:



V některých případech při sestavování elektronových strukturálních vzorců zjistíme, že molekulu nebo ion lze popsat dvěma i více zcela ekvivalentními vzorci plně respektujícími oktetové pravidlo. Například dusičnanový anion lze vyjádřit třemi vzorci:

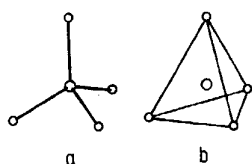


Takovýto jev svědčí nejčastěji o přítomnosti delokalizované vazby π .

O tom, jak přibližný a zkrácený obraz vazby mohou v některých případech elektronové strukturní vzorce dávat, a o tom, že výrazové prostředky použité při jejich formulaci jsou někdy nedostatečné, se můžeme přesvědčit, pokusíme-li se formulovat např. vzorce O_2^+ , O_2 , O_2^- a O_2^{2-} . Přesnou vazebnou charakteristiku těchto částic jsme již uvedli dříve (str. 93).

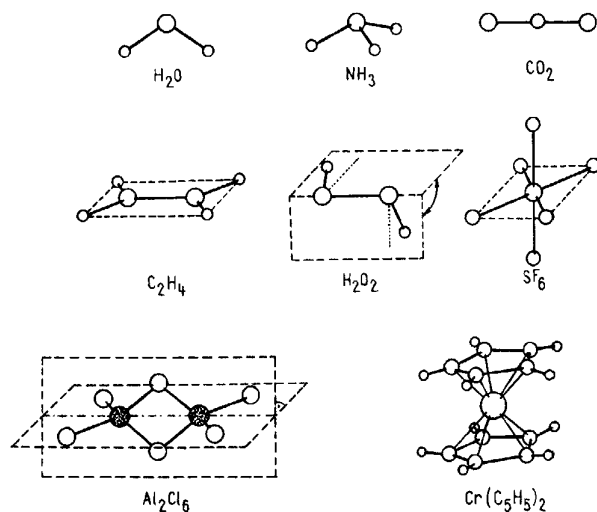
● Geometrické vzorce

K vystižení skutečného geometrického uspořádání (atomové konfigurace) molekul a iontů slouží geometrické vzorce. Atomy v nich kreslíme jako kroužky, jejichž poloměr je úměrný velikosti



Obr. 6-1. Dva způsoby vyjádření tvaru molekuly CH_4

atomů. Spojnicemi kroužků vyznačíme charakteristické geometrické uspořádání. Spojnice zakresluje buď v místě vazeb (obr. 6-1a), nebo tak, aby vyjádřily celkový tvar molekuly bez přihlídnutí k uspořádání vazeb mezi atomy (obr. 6-1b). Někdy se oba tyto způsoby kombinují, popř. se používá dalších grafických prostředků ke zlepšení názornosti vzorce. Příklady geometrických vzorců některých molekul jsou uvedeny na obr. 6-2.



Obr. 6-2. Příklady geometrických vzorců

● Krystalochemické vzorce

Tyto vzorce, nazývané též někdy vzorce *koordinace*, vyjadřují způsob, jímž je každý atom, ion či molekula v krystalové mřížce bezprostředně obklopen ostatními stavebními jednotkami.

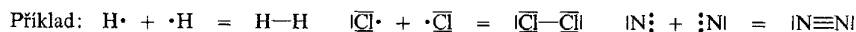
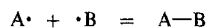
Jsou to vlastně stechiometrické vzorce, k nimž se přidávají ve tvaru zlomku krystalochemická koordinační čísla. Způsob vytváření krystalochemických vzorců je zřejmý z těchto příkladů:

Vzorec	Složení	Bezprostřední koordinace atomů
$\left\{ \text{NaCl} \frac{6}{6} \right\}$	Na : Cl = 1 : 1	atom Na je obklopen šesti atomy Cl atom Cl je obklopen šesti atomy Na
$\left\{ \text{SiO}_2 \frac{4}{2} \right\}$	Si : O = 1 : 2	atom Si je obklopen čtyřmi atomy O atom O je obklopen dvěma atomy Si
$\left\{ \text{C} \frac{3}{3} \right\}$	C (grafit)	každý atom C je obklopen třemi jinými atomy C
$\left\{ \text{C} \frac{4}{4} \right\}$	C (diamant)	každý atom C je obklopen čtyřmi jinými atomy C
$\left\{ \text{PNCl}_2 \frac{2}{2} \right\}$	P : N : Cl = 1 : 1 : 2	atom P je obklopen dvěma atomy Cl a dvěma atomy N atom N je obklopen dvěma atomy P

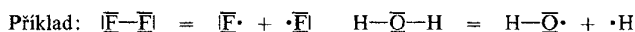
6.4 KLASIFIKACE TVORBY A ZÁNIKU KOVALENTNÍCH VAZEB

Účelné, i když někdy poněkud formální, je třídění procesů, kterými se vytvářejí a zanikají kovalentní vazby.

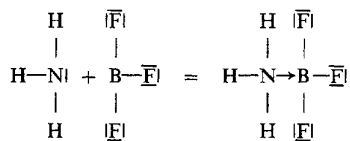
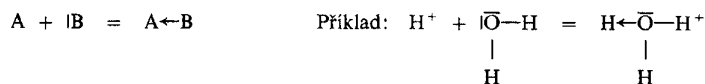
1. Můžeme-li si představit, že ke vzniku vazby mezi dvěma atomy došlo tak, že se na něm – pokud jde o počet elektronů poskytnutých na vytvoření vazebných elektronových párů – podílely oba atomy stejnou měrou, používáme pro tento děj název *koligace*:



2. Opačný děj je tzv. *homolýza*, tedy štěpení existující vazby mezi atomy, při němž si atomy vazebné elektrony rozdělí stejným dílem:



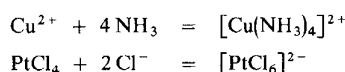
3. Kovalentní vazba se může vytvořit i tzv. *koordinací*. K tomuto ději dochází tehdy, když se vazebný MO vytváří z výchozích orbitalů, z nichž jeden je prázdný a druhý (patřící druhé zúčastněné částici) je obsazen elektronovým pásem nevazebného charakteru:



Atomy, molekuly a ionty, které obsahují nevázané elektronové páry a mohou jimi obsazovat vakantní orbitály jiných molekul, nazýváme *dárci* čili *donory elektronových párů*. Tuto jejich schopnost považujeme za nejvýraznější projev jejich tzv. *nukleofilních vlastností*¹⁾.

Atomy, molekuly a ionty, které naopak mají prázdné (vakantní) orbitály, umístěné energeticky dostatečně nízko, aby pro ně bylo výhodné přijmout elektronový pár od donoru, označujeme za *příjemce* neboli *akceptory*. Schopnost částice být akceptorem elektronového páru považujeme za projev tzv. *elektrofilních vlastností*.

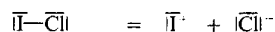
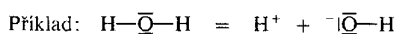
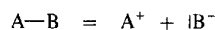
Chceme-li zdůraznit, že kovalentní vazba vznikla koordinací, nazveme ji *koordinační* nebo též *donor-akceptorová*. Děj koordinace je zvlášť charakteristický pro vznik koordinačních sloučenin (komplexů):



Této třídě sloučenin budeme věnovat pozornost v kap. 25.

Donor-akceptorová vazba se ve strukturních elektronových vzorcích vyznačuje šípkou (místo spojovací čárky). Směr šipky souhlasí se směrem přesunu elektronového páru při vzniku vazby.

4. Opakem koordinace je takové štěpení vazby, při němž vazebný elektronový pár případně pouze jednomu z atomů. Proces se nazývá *heterolýza*:



Vznik a zánik kovalentních vazeb při průběhu chemických reakcí má obvykle mechanismus neméně složitý, než je sama podstata chemické vazby. Přesto v tomto mechanismu při zjednodušeném přístupu můžeme velmi často najít a rozeznat jako dílčí reakční kroky některé ze čtyř uvedených procesů.

6.5 JEDNODUCHÁ CHARAKTERISTIKA VAZEBNÝCH SITUACÍ

● Oxidační číslo atomu

Jednou z nejběžnějších číselných veličin, jejichž pomocí se snažíme charakterizovat oxidační stav, v němž se určitý atom v molekule nebo iontu vyskytuje, je tzv. *oxidační číslo*, resp. *oxidační stupeň*. Tento pojem nahradil předchozí pojmy *valence*²⁾ a *mocenství*, které byly do chemie zavedeny přibližně v 60. letech minulého století. Tehdy byly rozvíjeny základy tzv. *valenční nauky*, primitivní představy o možnostech vazby prvků ve sloučeninách. *Valence* čili *mocenství* vodíku bylo položeno za rovno jedné a mocenství ostatních prvků bylo pak definováno jako počet atomů vodíku, s nimiž se atom prvku může vázat nebo je v jiných sloučeninách nahrazovat. Dnes se již tyto pojmy a představy neuvžívají.

Oxidační číslo atomu se nejčastěji definuje jako *relativní elektrický náboj* (tj. *náboj vyjádřený počtem elementárních nábojů*), který by byl na atomu přítomen, kdybychom elektrony v každé vazbě z atomu vycházející přidělili *elektro negativnějšímu z vazebných partnerů*. Pokud je vazba homonukleární, tj. spojuje-li atomy téhož prvku, rozdělíme počet elektronů zprostředkávajících vazbu

¹⁾ Z lat. nukleus – jádro a řec. filéo – miluji.

²⁾ Z lat. valentia – síla, kapacita.

souměrně mezi atomy. Oxidační číslo většinou nabývá pouze celistvých kladných nebo záporných hodnot. Označujeme je římskou číslicí v exponentu vpravo nahoře u symbolu prvku. Jeho zápornou hodnotu vyznačíme znaménkem minus před číslicí, kladná hodnota se znaménkem nevyznačuje. Oxidační číslo nula se vyjádří číslicí 0.

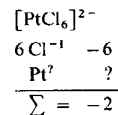
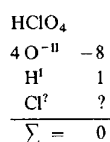
Jen výjimečně se při určování oxidačního čísla atomu ve sloučenině (iontu) postupuje podle definice tak, že se zjistí elektronegativity atomů a pak se ruší vazby za přesouvání elektronových vazebných párů k elektronegativnějšímu z partnerů. Nejčastěji zjišťujeme oxidační číslo tak, že sloučeninu považujeme za formálně složenou z iontů. Náboj takovýchto iontů je shodný s oxidačními čísly atomů. Nedovedeme-li rozhodnout o velikosti nábojů hypotetických iontů a nejsou-li ani dostatečné rozdíly v hodnotách elektronegativit, využijeme při určování oxidačního čísla znalosti chemických vlastností sloučeniny.

Pro rychlé určování oxidačních čísel atomů je užitečné zapamatovat si tato pravidla:

1. Izolované atomy a atomy v molekulách prvků mají oxidační číslo rovné nule.
2. Každý vázaný atom vodíku má oxidační číslo 1 (čti plus jedna). Pouze v hydridech vysoce elektro pozitivních kovů je jeho oxidační číslo -1 .
3. Oxidační číslo jednoatomových iontů se rovná jejich elektrickému náboji.
4. Kyslík má ve všech svých sloučeninách kromě peroxidů a sloučenin s vazbou O—F oxidační číslo $-II$.
5. Algebraický součet oxidačních čísel všech atomů elektroneutralní molekuly musí být roven nule. V kterémkoli iontu musí být roven náboji iontu.

V kap. 8, věnované klasifikaci prvků, se dozvíme, jak souvisí největší a nejmenší hodnota oxidačního čísla atomu s postavením prvku v periodické tabulce.

Způsob jednoduchého určování oxidačních čísel prvků si ukážeme na dvou příkladech:



Oxidační číslo atomu Cl v kyselině chloristé je VII.

Oxidační číslo atomu Pt v hexachloroplatičitanovém aniontu je IV.

Uvedeme ještě několik sloučenin s vyznačenými oxidačními čísly jejich atomů:

H_2O^{-II}	voda
$\text{H}_2\text{S}^{VI}\text{O}_4^{-II}$	kyselina sírová
Na^IH^{-I}	hydrid sodný
$\text{K}^IMn^{VII}\text{O}_4^{-II}$	manganistan draselný
$\text{N}^{-III}\text{H}_4\text{N}^{V}\text{O}_3^{-II}$	dusičnan amonný
$\text{H}_2\text{O}_2^{-I}$	peroxid vodíku
$\text{N}^{III}\text{F}_3^{-I}$	fluorid dusitý
$\text{O}^{II}\text{F}_2^{-I}$	fluorid kyslíku
$[\text{C}^{IV}\text{O}_3^{-II}]^{2-}$	anion uhličitanový
$[\text{S}^{VI}\text{O}_3^{-II}]^{2-}$	anion thiosíranový
$\text{K}_3^I[\text{Mn}^I(\text{CN})_6]$	hexakyanomangannan pentadraselný
$\text{K}_2^ICr_2^{VI}\text{O}_7^{-II}$	dichroman didraselný
$\text{K}_4^I[\text{Ni}^0(\text{CN})_4]$	tetrakyanonikl tetradraselný
$\text{Na}_2^I[\text{Fe}^{-II}(\text{CO})_4]$	tetrakarbonylferrid disodný
$\text{Na}^IC^II\text{N}^{-III}$	kyanid sodný

Oxidační čísla můžeme vyznačit buď u všech atomů sloučeniny nebo jen u některých z nich. Určení oxidačních čísel prvků v některých sloučeninách vyžaduje jistou chemickou zkušenost

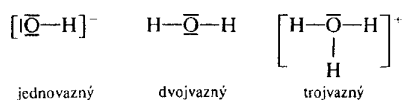
a ojedinele i hlubší znalost skutečného vazebného uspořádání. Někdy (např. u organických sloučenin) se dokonce přiřazení oxidačního čísla určitému prvku pro naprostou formálnost jeho hodnoty vyhýbáme, zejména dospíváme-li výpočtem k zlomkové hodnotě oxidačního čísla. Ve většině případů však oxidační číslo do jisté míry, z hlediska rozmístění valenčních elektronů, odráží vazebné poměry v daném uskupení atomů.

Pro primitivní objasnění stechiometrie sloučeniny je oxidační číslo užitečným pojmem. Stejně závažné je jeho použití při pojmenovávání anorganických sloučenin a při formálním vyčíslování chemických rovnic.

● Vaznost

K jednoduché charakteristice vazebné situace atomu v určité sloučenině může posloužit určení jeho tzv. *vaznosti* (vazebnosti, kovalence). Pod tímto pojmem rozumíme *počet sdílených elektronových pářů, které daný atom poutají k ostatním atomům*.

Podle této definice je uhlík methanu čtyřvazný. Naproti tomu vaznost atomů Na a Cl v iontové molekule $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ je rovna nule. Příkladem postupně vzrůstající vaznosti atomu kyslíku jsou částice



V tab. 6-2 jsou uvedeny vaznosti i oxidační čísla atomů v některých sloučeninách, tabulka umožňuje pochopit význam obou těchto pojmů.

Tabulka 6-2. Oxidační čísla a vaznost prvků v některých sloučeninách

Molekula	Elektronový strukturální vzorec	Oxidační čísla atomů	Vaznost atomů
H_2	$\text{H}-\text{H}$	H^0	H(1)
N_2	$\text{N}\equiv\text{N}$	N^0	N(3)
CO	$\text{C}\equiv\text{O}$	$\text{C}^{\text{II}}, \text{O}^{-\text{II}}$	C(3), O(3)
NH_4^+	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]^+$	$\text{H}^{\text{I}}, \text{N}^{-\text{III}}$	H(1), N(4)
NH_3	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H}^{\text{I}}, \text{N}^{-\text{III}}$	H(1), N(3)
HClO_4	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{O}} \\ \\ \text{H}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{Cl}-\overset{\ominus}{\text{O}} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} \end{array}$	$\text{H}^{\text{I}}, \text{O}^{-\text{II}}, \text{Cl}^{\text{VII}}$	H(1), O(2), O(1), Cl(4)
SF_6	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{F}} \quad \overset{\ominus}{\text{F}} \quad \overset{\ominus}{\text{F}} \\ \diagdown \quad \quad / \\ \text{S} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \overset{\ominus}{\text{F}} \quad \overset{\ominus}{\text{F}} \quad \overset{\ominus}{\text{F}} \end{array}$	$\text{S}^{\text{VI}}, \text{F}^{-\text{I}}$	S(6), F(1)
CaO	$\text{Ca}^{2+} \text{O}^{2-}$	$\text{Ca}^{\text{II}}, \text{O}^{-\text{II}}$	Ca(0), O(0)
Na_2O_2	$2 \text{Na}^+ [\overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{O}}]^{2-}$	$\text{Na}^{\text{I}}, \text{O}^{-\text{I}}$	Na(0), O(1)

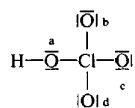
● Formální náboj

Dalším užitečným pojmem používaným při zjednodušeném popisu chemické vazby je představa *formálního náboje* atomu. Umožňuje přibližně charakterizovat rozmístění valenčních elektronů po atomovém skeletu molekuly a zjednodušeně i některé fyzikální a chemické vlastnosti molekul.

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

Počet valenčních elektronů atomu v nesloučeném stavu odpovídá číslu jeho skupiny v periodickém systému prvků (str. 73). Formální příslušnost valenčních elektronů u sloučených atomů zjišťujeme z počtu jejich vazebných a nevazebných elektronových párů. Každý vazebný elektronový pár přísluší atomu z poloviny, tj. jedním elektronem. Nevazebný elektronový pár přísluší atomu celý a přispívá k celkové bilanci dvěma elektrony.

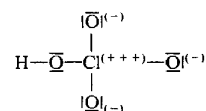
Výpočet formálního náboje si ukážeme na příkladu kyseliny chloristé:



Vydíme z elektronového strukturního vzorce její molekuly. Abychom v ní mohli rozlišit jednotlivé atomy kyslíku, označíme je symboly a, b, c, d. Vidíme, že atomy kyslíku označené b, c, d jsou vazebně rovnocenné (jsou jednovazné), kdežto atom a je odlišný (dvojvazný). Formální náboje vypočítáme podle schématu

atom	$\left(\begin{array}{c} \text{počet} \\ \text{valenčních} \\ \text{elektronů} \\ \text{nesloučeného} \\ \text{atomu} \end{array} \right)$	-	$\left[\left(\begin{array}{c} \text{vaznost} \\ \text{atomu} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{počet} \\ \text{nevazebných} \\ \text{elektronů} \\ \text{atomu} \end{array} \right) \right]$	=	$\left(\begin{array}{c} \text{formální} \\ \text{náboj} \\ \text{atomu} \end{array} \right)$
H	1	-	(1 + 0)	=	0
O _a	6	-	(2 + 4)	=	0
O _{b,c,d}	6	-	(1 + 6)	=	-1
Cl	7	-	(4 + 0)	=	+3

Elektronový strukturní vzorec s formálními náboji uvedenými v závorkách (nebo kroužcích) napíšeme takto:



Správnost výpočtu formálních nábojů lze prověřit sečtením jejich hodnot u všech atomů. Celkový součet formálních nábojů atomů v molekule musí být roven nule. U iontu se rovná jeho náboji.

● Izoelektronové a izosterní molekuly a ionty

Obsahují-li dvě molekuly nebo dva ionty shodný počet atomů (*x*) i valenčních elektronů (*y*), říkáme, že jsou *izoelektronové*. V naprosté většině případů mají takovéto částice analogickou atomovou i elektronovou konfiguraci. Jejich vazebné uspořádání je obdobné a je popsáno diagramy MO téhož typu (str. 95).

Dva izoelektronové útvary, které mají stejný celkový náboj, se nazývají *izosterní*.

Izosterní molekuly vytvářejí látky, které si jsou velmi podobné svými chemickými i fyzikálními vlastnostmi. Nejběžnější izoelektronové a izosterní částice jsou uvedeny v tab. 6-3.

Tabulka 6-3. Příklady izoelektronových a izosterních částic

Skupiny izoelektronových částic	H ₂ , HD, D ₂
	HF, HCl, HS ⁻
	NH ₄ ⁺ , PH ₄ ⁺ , CH ₄ , SiH ₄ , [BH ₄] ⁻ , [AlH ₄] ⁻
	NO ⁺ , N ₂ , CO, CN ⁻
	NO ₂ ⁺ , CO ₂ , CS ₂ , N ₂ O, CN ₂ ²⁻ , NCO ⁻
	TiCl ₄ , MnO ₄ ⁻
	SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻
Skupiny izosterních částic	HF, HCl
	NH ₄ ⁺ , PH ₄ ⁺
	N ₂ , CO
	N ₂ O, CO ₂ , CS ₂

6.6 NĚKTERÉ ZÁKLADNÍ CHEMICKÉ POJMY A ZÁKONITOSTI

Budeme se zabývat pojmy, představami a elementárními zákonitostmi, které souvisejí s existencí chemické vazby, popř. jsou důsledkem atomární skladby látkových forem hmoty. Jejich znalost se předpokládá u každého středoškoláka. Proto jsme tyto pojmy běžně užívali v celém dosavadním výkladu. Nyní uvedeme jejich přesné definice a výklad.

● Molekula

Jestliže se atomy spojí chemickými vazbami, vytvoří vyšší relativně stabilní celek, který se nazývá *molekula*. Často říkáme, že molekula je samostatné seskupení atomů, které je při převedení látky do plynného stavu volně pohyblivé. Některé látky se však nedaří převést do plynného stavu bez pozměnění struktury molekul, které je tvoří. Právě tak některé molekuly obsažené v tuhé fázi nemohou existovat v plynném skupenství. Širší a univerzálnější platnost lze přisoudit této definici:

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

Velmi často jsou molekuly stavebními jednotkami látek. Někdy ovšem jednotlivé (několika-atomové) molekuly ve struktuře látky nelze identifikovat. Celý krystal je např. jedinou makromolekulou tvořenou atomy propojenými kovalentními vazbami (diamant, oxid křemičitý apod.) nebo je iontový a je vystavěn ze vzájemně koordinovaných iontů (fluorid sodný, síran draselný). V těchto případech formálně určujeme nejmenší část látky, která svým složením ještě odpovídá složení látky, a nazýváme ji *vzorcovou jednotkou* (atom C v diamantu, atom Si a dva atomy O v oxidu křemičitém, dvojice iontů Na⁺ a F⁻ ve fluoridu sodném a dva ionty K⁺ a jeden SO₄²⁻ v síranu draselném).

Název molekula se dosti často užívá i k označení jakéhokoliv relativně stálého uskupení atomů, a tedy také k označení nabitých částic, které vznikají z molekul odtržením nebo připojením elektronů (NO⁺, O₂⁺, H₂⁻ apod.). Přesnější je užívat pro tyto částice název *molekulový ion*.

● Hmotnost molekuly

Pod pojmem hmotnost molekuly se rozumí součet klidových hmotností atomů, které ji vytvářejí. Hmotnost molekuly lze uvádět v obvyklých jednotkách hmotnosti (kg, g). To však v chemii není běžné ani výhodné. Nejčastěji se hmotnost molekul vyjadřuje pomocí veličiny nazývané *relativní molekulová hmotnost* (dříve molekulová váha). Je definována jako poměr hmotnosti