

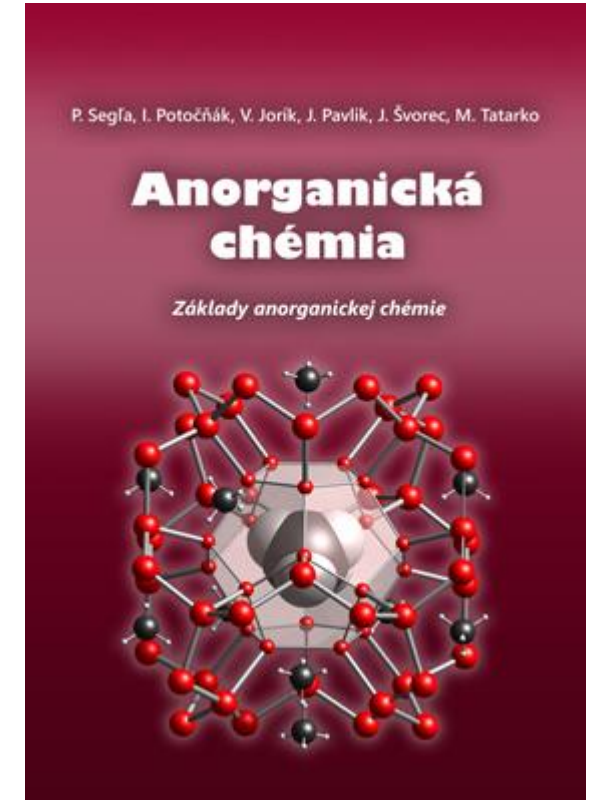
Prednáška č. 3

Elektrónový štruktúrny vzorec

Doc. Ing. Jozef Švorec, PhD
CHEMAT, 03. 10. 2022



SLOVENSKÁ TECHNICKÁ
UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKÉJ
A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLOGIE



Kapitola 6
str. 216

Elektrónový štruktúrny vzorec

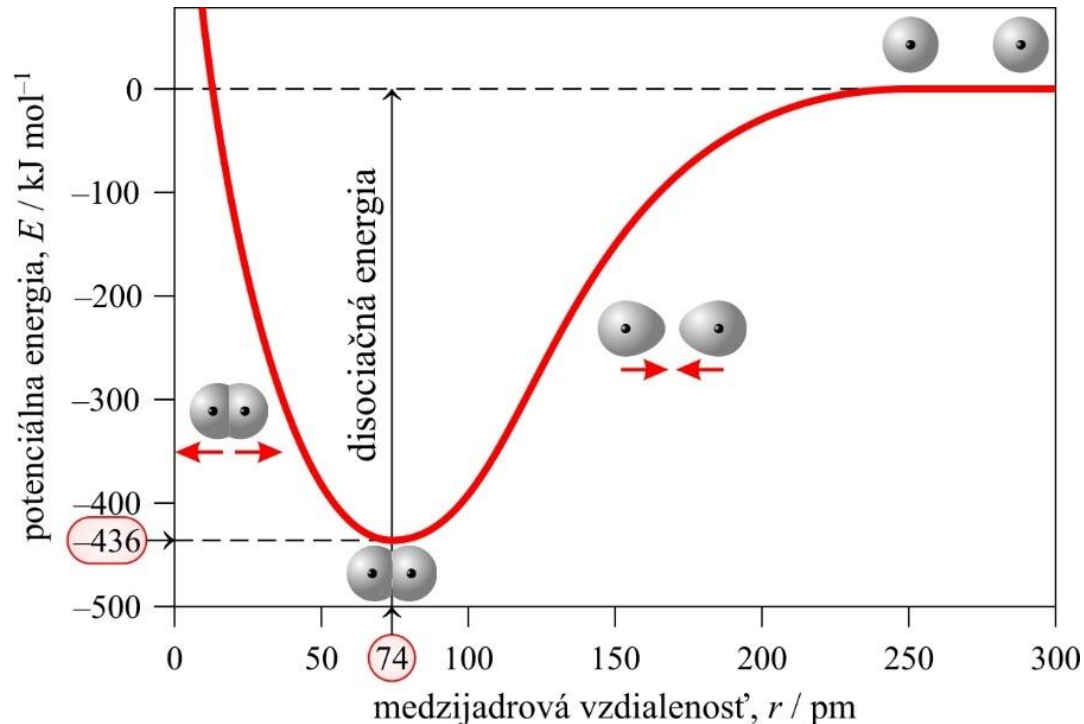
obsah prednášky

- 1) Chemická väzba – opakovanie**
- 2) Lewisov väzbový model**
- 3) Elektrónové štruktúrne vzorce**
- 4) Rezonančné elektrónové štruktúrne vzorce**
- 5) Formálny náboj**
- 6) Výnimky z oktetového pravidla**

1. Chemická väzba : opakovanie

„A bond does not really exist at all: it is a most convenient fiction“
Charles Coulson

Chemická väzba je interakcia dvoch alebo viacerých atómov, ktorá spôsobuje vznik stálych viacatómových sústav. Vlastnosti takýchto sústav sú výrazne iné ako vlastnosti atómov, z ktorých sú zložené.



Prečo sa atómy viažu?

Molekula H₂

$$r(\text{H}_2) = 74 \text{ pm}$$

$$E(\text{H}_2) = D(\text{H}_2) = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

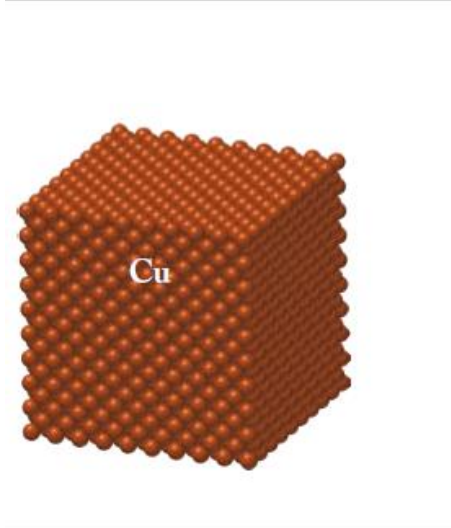
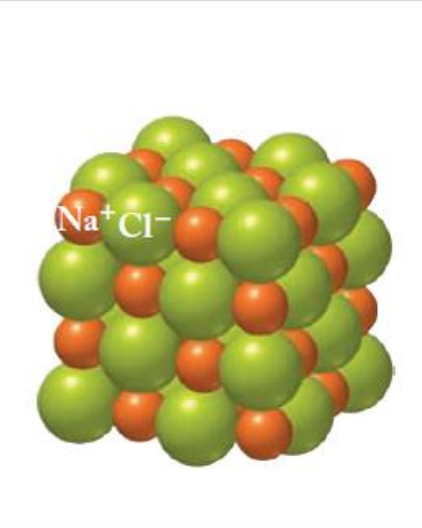
1. Typy chemických väzieb : Pohľad na väzbu skrz atómy

3 modely chemickej väzby

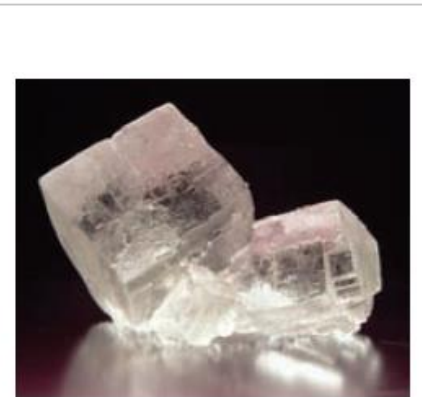
Kovalentné väzby
Nekov a nekov

iónové väzby
kov a nekov

kovové väzby
kov a kov



1											13	14	15	16	17					
H 2,20	kov										polokov					nekov				
Li 0,98	Be 1,57											B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98				
Na 0,93	Mg 1,31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16				
K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,90	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96				
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,60	Mo 2,16	Tc 2,10	Ru 2,20	Rh 2,28	Pd 2,20	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,10	I 2,66				
Cs 0,79	Ba 0,89	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2				



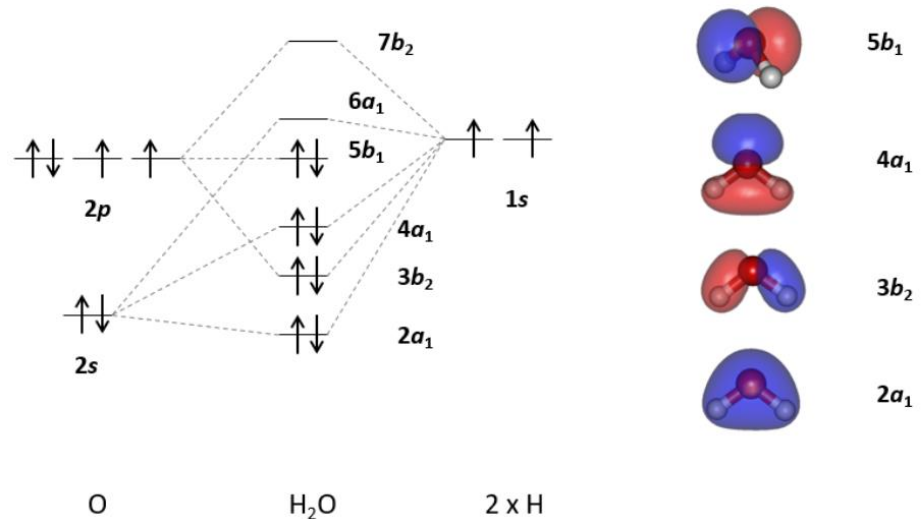
elektronegativita rastie →

1																	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

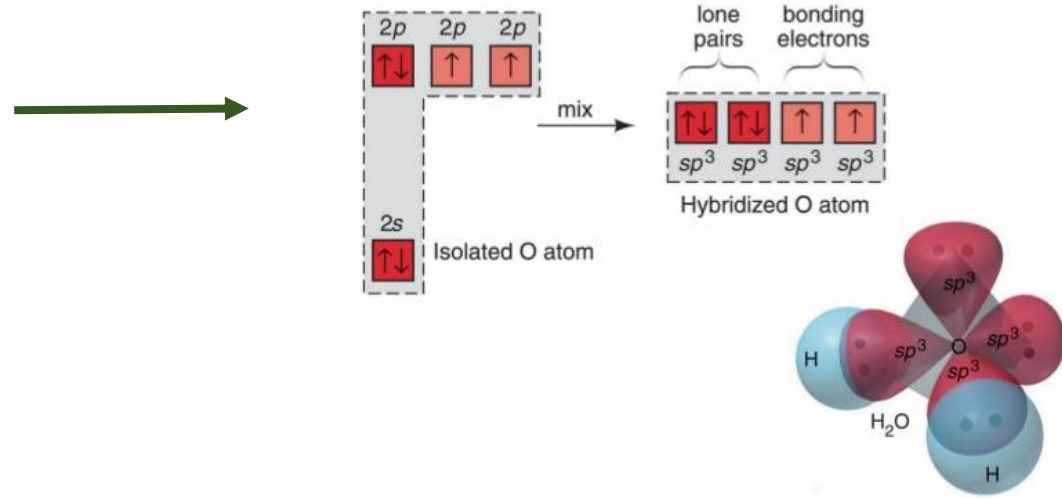
↑ elektronegativita rastie

1. Spôsoby opisu chemickej (kovalentnej) väzby : H₂O

a) MO metóda
(molekulové orbitály)

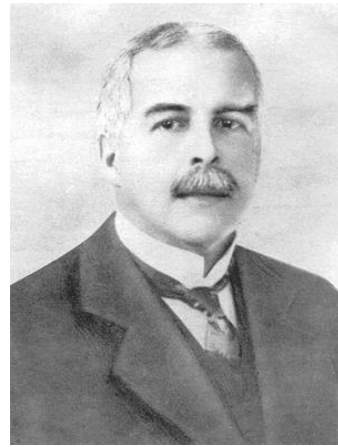


b) VB metóda (hybridizácia)
(metóda valenčných väzieb)



c) Lewisov väzbový model → H-O-H

2. Lewisov väzbový model



- ❑ vytvorený (G. N. Lewis, 1916) pred objavom kvantovej mechaniky (E. Schrodinger, 1926) a rozvojom metód MO a VB.
- ❑ založený na predstave o spoločnom využívaní (zdieľaní) valenčných elektrónov medzi atómami v molekulách
- ❑ vedie k tvorbe elektrónových štruktúrnych vzorcov
- ❑ elektróny v molekulách sú stabilnejšie, ak sa vyskytujú v dvojiciach – v elektrónových pároch („rule of two“).
- ❑ atómy v molekulách chcú dosiahnuť najstabilnejšiu elektrónovú konfiguráciu - valenčnú konfiguráciu vzácneho plynu („rule of eight“).

2. Lewisov väzbový model

Spôsob, akým atómy v molekulách dosahujú najstabilnejšiu elektrónovú konfiguráciu je založený buď :

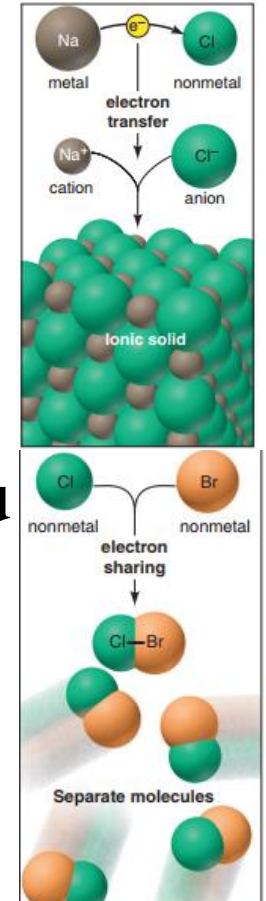
☐ na presune elektrónov za tvorby iónov – vedie k **iónovej väzbe**

☐ na spoločnom využívaní (zdieľaní) elektrónových párov – vedie ku **kovalentnej väzbe**

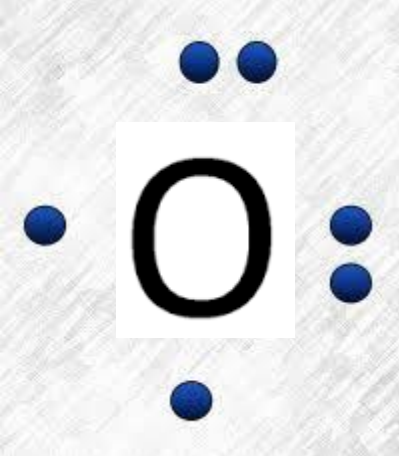


Oktetové pravidlo

Vyjadruje tendenciu atómov v molekulách alebo iónoch získavať, strácať alebo spoločne využívať svoje valenčné elektróny tak, aby sa okolo nich nachádzalo osem valenčných elektrónov.

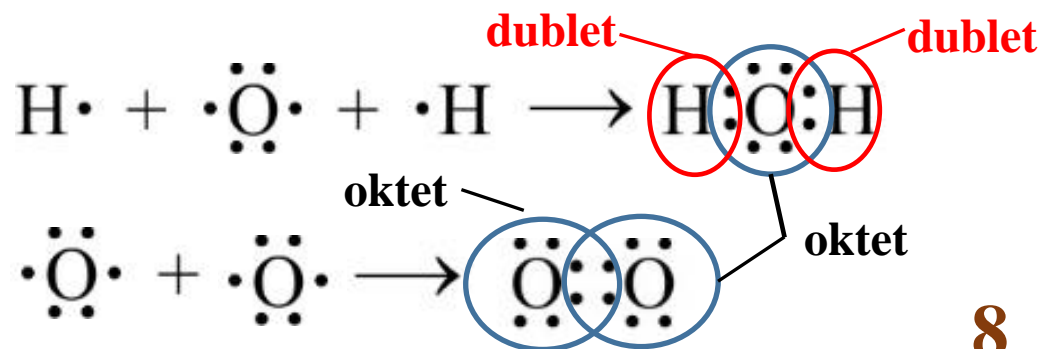


2. Lewisov symbol pre prvok



- sa skladá zo symbolu prvku a z valenčných elektrónov prvku v podobe bodiek
- Značka chemického prvku reprezentuje jadro prvku spolu s vnútornými elektrónmi.
- poskytuje informáciu o väzbovom správaní prvku:
počet nespárených elektrónov okolo prvku = počet chemických väzieb, ktoré môže atóm vytvárať

1	2	13	14	15	16	17	18
•H							•He
•Li	•Be•	•B•	•C•	•N•	•O•	•F•	•Ne•
•Na	•Mg•	•Al•	•Si•	•P•	•S•	•Cl•	•Ar•
•K	•Ca•	•Ga•	•Ge•	•As•	•Se•	•Br•	•Kr•
•Rb	•Sr•	•In•	•Sn•	•Sb•	•Te•	•I•	•Xe•
•Cs	•Ba•	•Tl•	•Pb•	•Bi•	•Po•	•At•	•Rn•
•Fr	•Ra•	•Nh•	•Fl•	•Mc•	•Lv•	•Ts•	•Og•



Príklad: Lewisov zápis pre molekuly H_2O a O_2

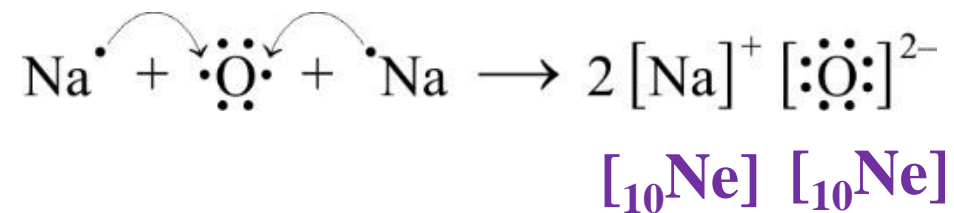
2. Lewisova predstava iónovej väzby

Je založená na predstave presunu valenčných elektrónov medzi kovom (elektropozitívnym prvkom) a nekovom (elektronegatívnym prvkom) za tvorby iónov, ktoré sú usporiadané do tuhých kryštálových štruktúr vďaka prevládajúcim prít'azlivým elektrostatickým silám.

□ Tvorba iónov sa riadi **oktetovým pravidlom** (W. Kossel, 1916)

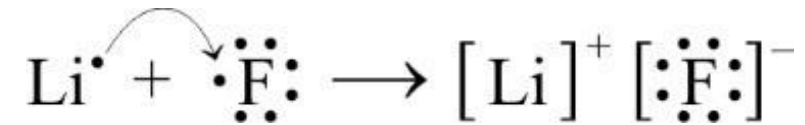
□ Vzniknuté ióny majú elektrónovú konfiguráciu vzácnych plynov

Napr. Oxid sodný, Na₂O vyjadrený pomocou Lewisových symbolov:

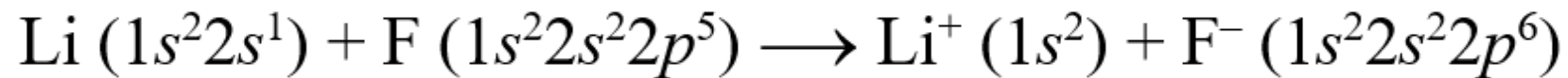


Príklad 1: Pomocou Lewisových symbolov alebo elektrónových konfigurácií prvkov a iónov vyjadrite vznik iónového fluoridu lítneho, LiF.

a) Pomocou Lewisových symbolov



b) Pomocou elektrónovej konfigurácii prvkov a iónov:

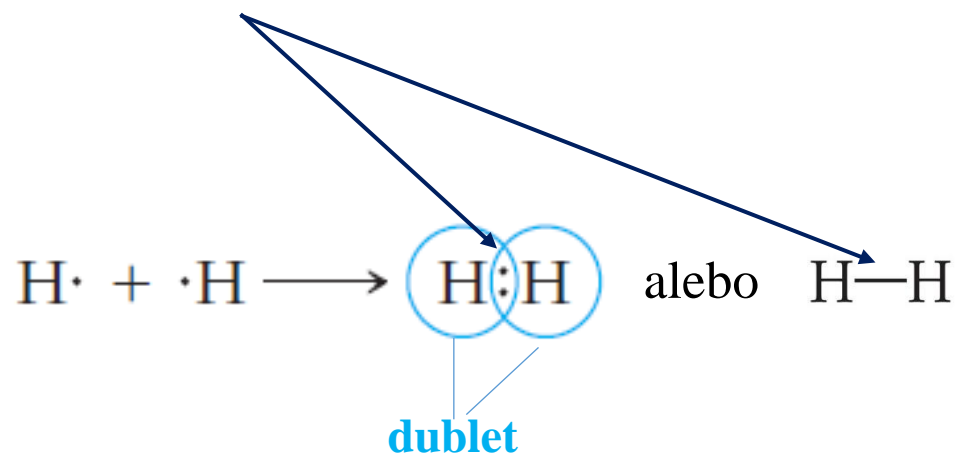


2. Lewisova predstava kovalentnej väzby

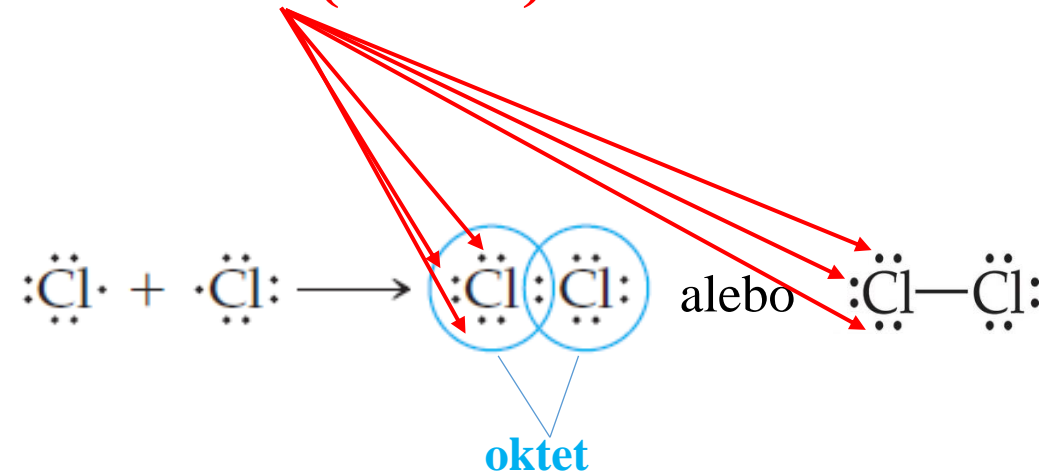
Atómy v molekulách sa snažia dosiahnuť spoločným využívaním väzbových elektrónových párov stabilnú elektrónovú konfiguráciu vzácneho plynu, najčastejšie oktetovú (v prípade vodíka dubletovú) elektrónovú konfiguráciu

□ Elektrónové páry v molekule:

Väzbový pár – spájajúci dva atómy



Neväzbové (voľné) - netvoriace väzbu



2. Obmedzená platnosť oktetového pravidla

- Stredové neprechodné atómy z tretej a vyššej periódy často nedodržia oktetové pravidlo ale na stabilizáciu ich valenčnej vrstvy treba často šesť elektrónových dvojíc (**dvanásťelektrónové pravidlo**)

Napr.: SF_6 , ClF_5

- V prípade niektorých zlúčenín prechodných kovov a organokovov (karbonylov) sa stretávame so stabilnou osemnásťelektrónovou konfiguráciou - **osemnásťelektrónové pravidlo** (I. Langmuir, 1921).

Napr.: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

2. Obmedzená platnosť oktetového pravidla

Číslo periódy prvku	maximálna väzbovosť prvku	Počet valenčných elektrónov	14. skupina	15. skupina	16. skupina	17. skupina	18. skupina
		8	CF ₄ SiF ₄	NF ₃ PF ₃	OF ₂ SF ₂	F ₂ ClF	
1	1	10	[SiF ₅] ⁻	PF ₅ AsF ₅	SF ₄	ClF ₃ BrF ₃	XeF ₂
2	4	12	[SiF ₆] ²⁻	[PF ₆] ⁻	SF ₆ TeF ₆	ClF ₅ IF ₅	XeF ₄
3	6	14				IF ₇	XeF ₆
4-7	9	16			[TeF ₈] ²⁻		
		18					[XeF ₈] ²⁻

Väzbovosť atómu v molekule je číslo, udávajúce úhrnný počet kovalentných chemických väzieb, ktoré atóm spájajú s inými atómami, pričom každá z nich je vynásobená svojim poriadkom (násobnosťou).

2. Datívna alebo donorovo-akceptorová väzba

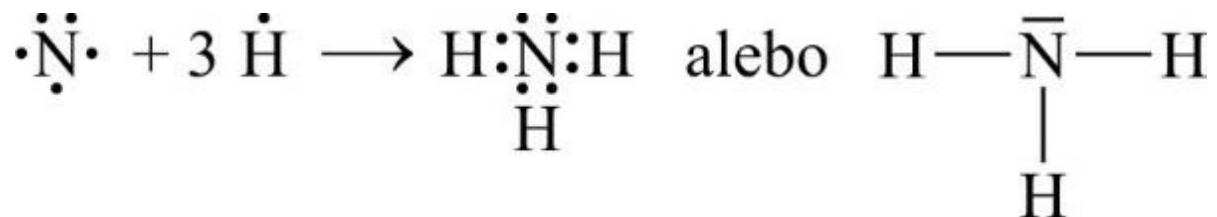
„vznik“ kovalentnej väzby



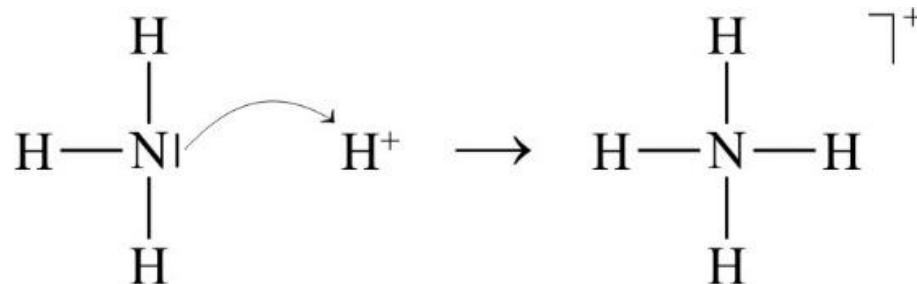
Kovalentná väzba

Donorovo-akceptorová väzba

„tvorba“ NH_3



„tvorba“ NH_4^+



3. Elektrónový štruktúrny vzorec

forma zápisu molekúl vychádzajúca z Lewisových symbolov

Elektrónový štruktúrny vzorec reprezentuje dvojrozmerné zobrazenie väzbových a neväzbových elektrónových párov valenčných elektrónov v molekule alebo viacatómovom ióne.

- Ak sa zdieľa jeden elektrónový pár: jednoduchá kovalentná väzba $A-B$ či $A:B$

Napr. F_2



- Ak sa zdieľajú dva elektrónové páry: dvojité kovalentné väzba $A=B$ či $A::B$

Napr. O_2



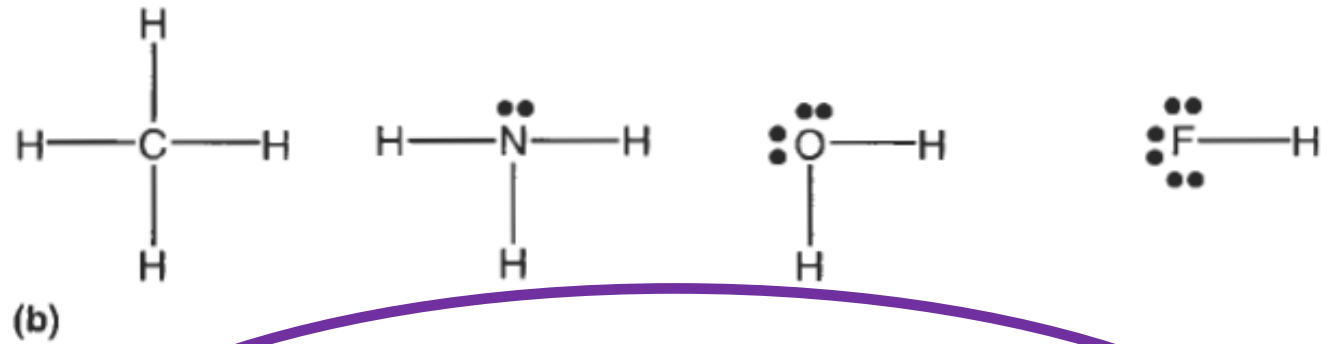
- Ak sa zdieľajú tri elektrónové páry vzniká trojitá väzba $A \equiv B$ či $A:::B$

Napr. N_2

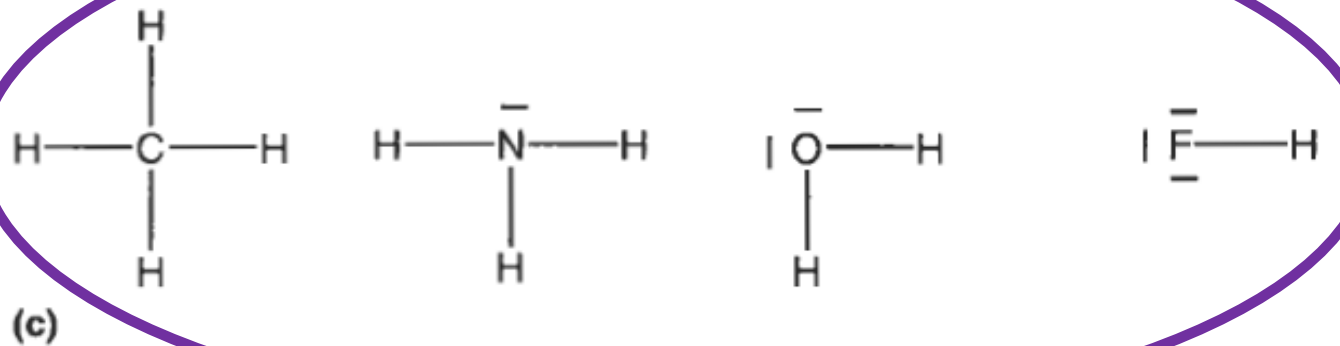


3. Rôzny zápis elektrónových štruktúrnych vzorcov

3 spôsoby zápisu elektrónových štruktúrnych vzorcov molekúl CH_4 , NH_3 , H_2O alebo HF



Preferovaný spôsob zápisu: →



3. Pravidlá pre písanie elektrónových štruktúrnych vzorcov

☐ Krok 1. Určenie celkového počtu elektrónov

Spočítame celkový počet valenčných elektrónov v molekule alebo ióne. Ak ide o anión, tak pripočítame náboj častice, ak o kation, tak odčítame náboj častice.

☐ Krok 2. Správne určenie skeletu

Určíme stredový a koncové atómy a spojíme ich jednoduchou väzbou. Stredovým atómom nie je atóm vodíka; obvykle má stredový atóm najmenšiu početnosť a je najmenej elektronegatívny.

☐ Krok 3. Určenie voľných elektrónových párov na stredovom atóme

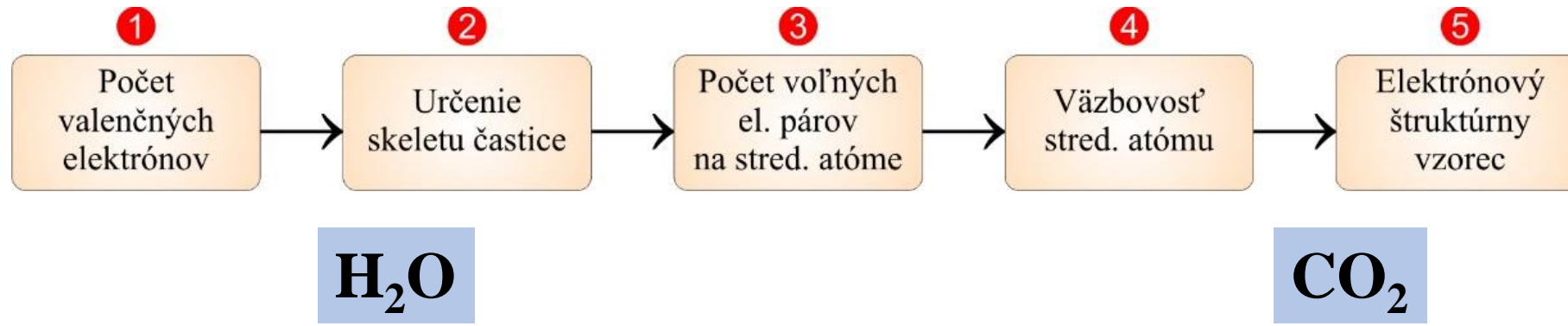
Koncovým atómom udelíme oktet a porovnáme počet elektrónov vo vzorci s celkovým počtom. Zostávajúce elektróny umiestnime v podobe voľných el. párov na stredový atóm

☐ Krok 4. Väzbovosť stredového atómu

Umožníme stredovému atómu dosiahnuť maximálnu väzbovosť (prvok 2. periódy – štvorväzbový; prvok 3. periódy – šesťväzbový, prvok 4. až 7. – až deväťväzbový) presunom voľných párov z koncových atómov a tvorbou násobných väzieb

☐ Krok 5. Kontrola výsledneho vzorca

Príklad 2: Napíšte elektrónový štruktúrny vzorec H₂O a CO₂



Krok 1:

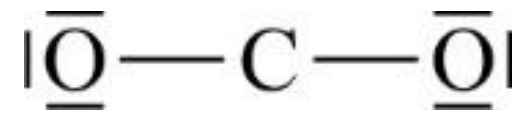
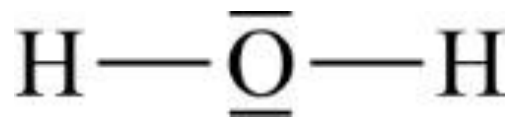
$$6 + 2 \times 1 = 8 \text{ elektrónov}$$

$$4 + 2 \times 6 = 16 \text{ elektrónov}$$

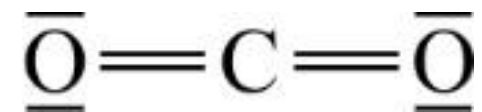
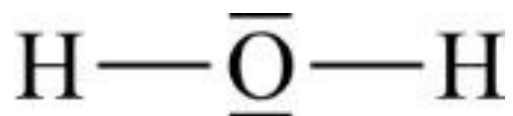
Krok 2:



Krok 3:



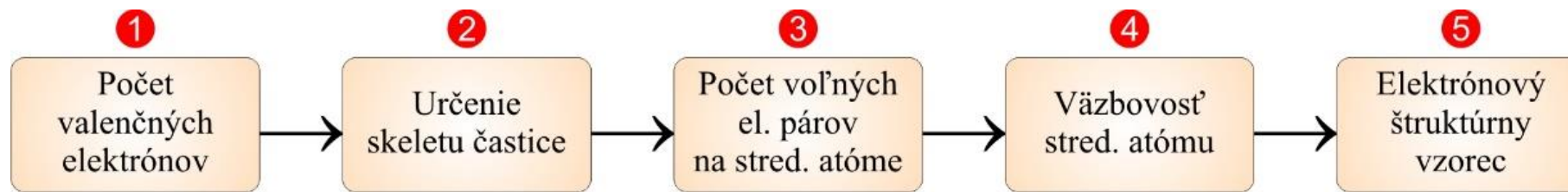
Krok 4:



Krok 5:



Príklad 3: Napíšte elektrónový štruktúrny vzorec I_3^- a NH_4^+

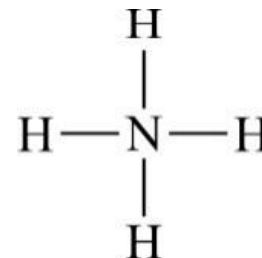


Krok 1:

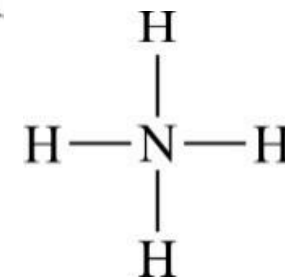
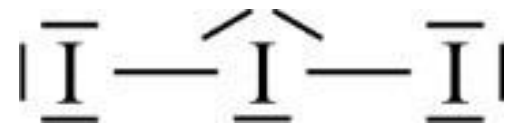
$$3 \times 7 + 1 = 22 \text{ elektrónov}$$

$$5 + 4 \times 1 - 1 = 8 \text{ elektrónov}$$

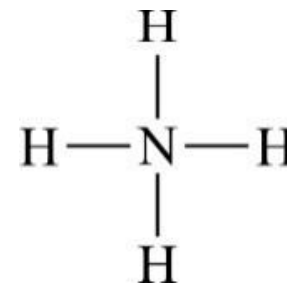
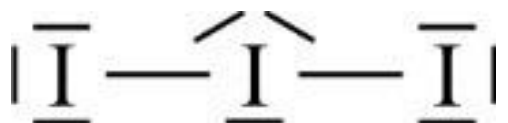
Krok 2:



Krok 3:



Krok 4:



Krok 5:



3. Spresnenie elektrónových štruktúrnych vzorcov

Dva novšie prístupy umožnili, aby boli elektrónové štruktúrne vzorce v lepšom súhlase s experimentálnymi štruktúrnymi údajmi (väzbové dĺžky a uhly)

- tvorba rezonančných (mezoméryných) elektrónových štruktúrnych vzorcov
- teória formálneho náboja.

4. Rezonančné elektrónové štruktúrne vzorce

- Ak existuje viac ekvivalentných elektrónových štruktúr, v ktorých je rovnaké rozmiestnenie atómov, avšak rozdielne rozdelenie elektrónových párov, potom žiadna z nich adekvátne nepopisuje skutočnú molekulovú štruktúru a jednotlivé vzorce reprezentujú **rezonančné (kanonické) štruktúrne vzorce**.

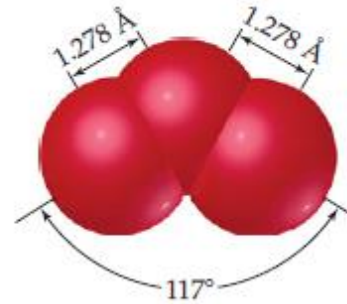
predstavujú súbor hypotetických elektrónových štruktúrnych vzorcov, pomocou ktorých sú väzbové vlastnosti molekúl a iónov popísané superpozíciou (spriemernením) niekoľkých limitných (nejestvujúcich) štruktúr.

Súhrnné vyjadrenie rezonančných (kanonických) štruktúr do jedného vzorca tvorí **rezonančný hybridný štruktúrny vzorec (rezonančný hybrid)**

4. Rezonančné vzorce molekuly ozónu



Kanonické štruktúry ozónu



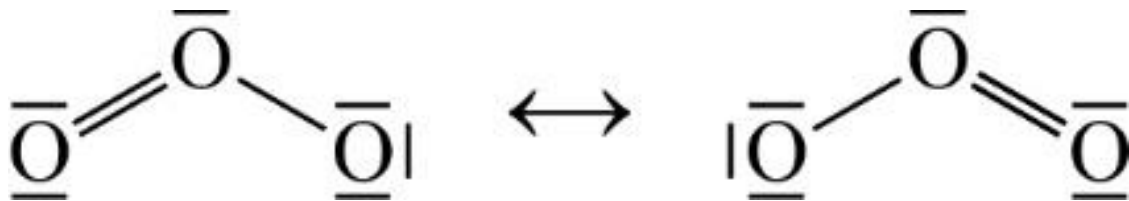
$r(\text{O}-\text{O}) = 147,5 \text{ pm}$ v H_2O_2

$r(\text{O}=\text{O}) = 120,7 \text{ pm}$ v O_2

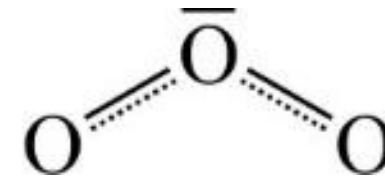
$r(\text{O}-\text{O}) = 127,8 \text{ pm}$ v O_3

Reálna molekula je hybridom rovnako prispievajúcich elektrónových štruktúr

Rezonančný štruktúrny vzorec ozónu

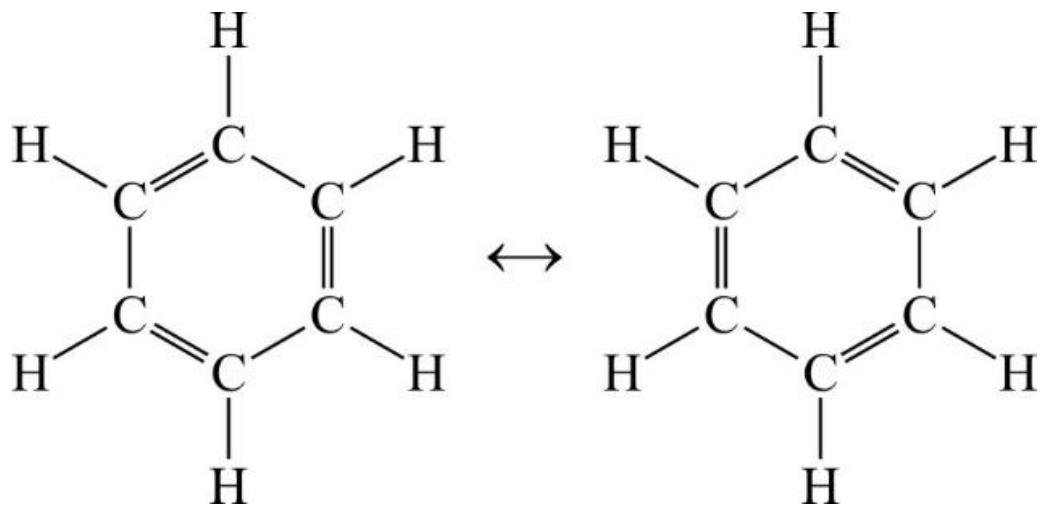


Rezonančný hybrid ozónu



Priemerný väzbový poriadok pripadajúci na jednu dvojicu viazaných atómov sa vypočíta ako podiel celkového počtu väzieb vo vzorci a počtu dvojíc viazaných atómov
priemerný väzbový poriadok väzby O–O v ozóne je = 1,5

4. Rezonančné vzorce molekuly benzénu



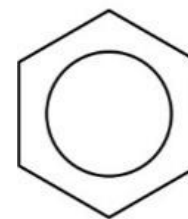
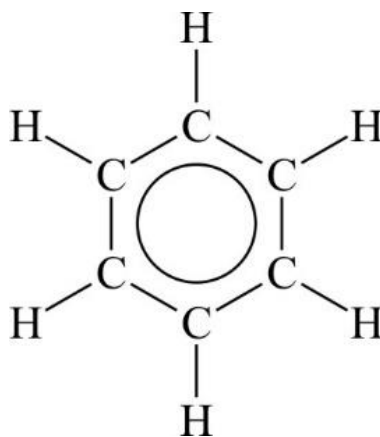
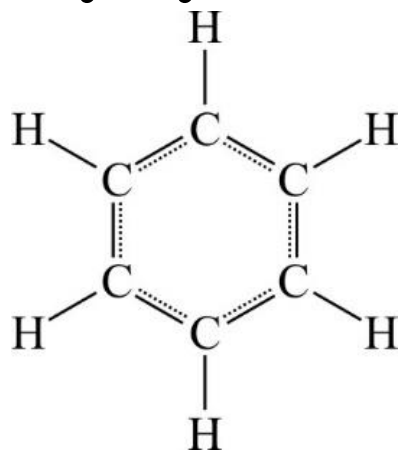
$$r(\text{C}-\text{C})_{\text{ave}} = 154 \text{ pm}$$

$$r(\text{C}=\text{C})_{\text{ave}} = 134 \text{ pm}$$

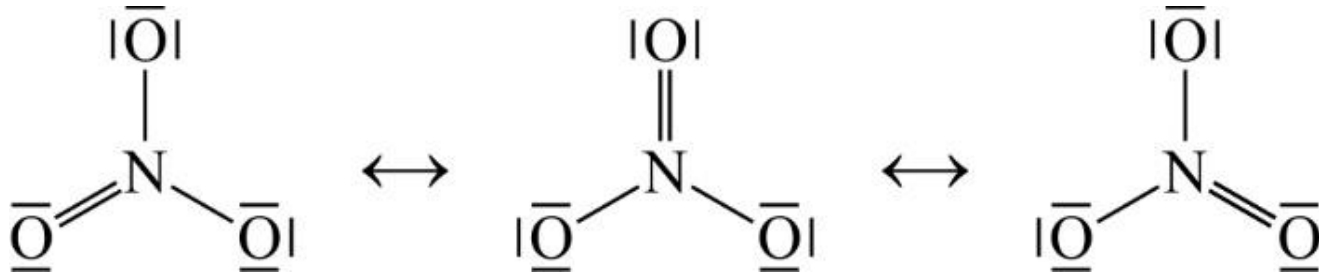
$$r(\text{C}-\text{C})_{\text{exp}} = 140 \text{ pm}$$

priemerný väzbový poriadok väzby C–C
v benzéne je = 1,5

Formy hybridného rezonančného vzorca pre molekulu benzénu



4. Rezonančné vzorce dusičnanového aniónu



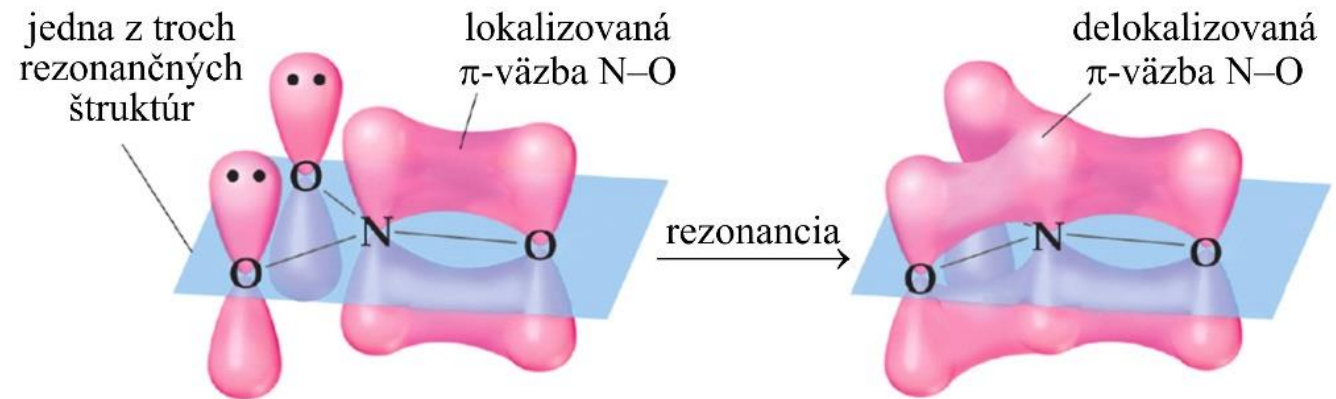
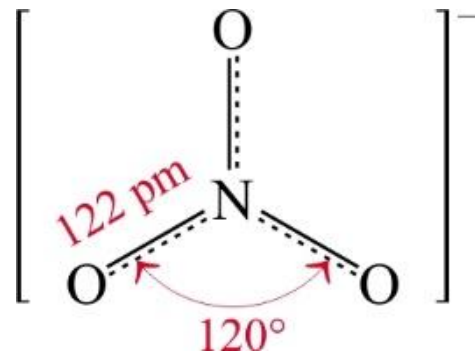
$$r(\text{N-O})_{\text{exp}} = 122 \text{ pm}$$

$$r(\text{N=O})_{\text{ave}} = 120 \text{ pm}$$

$$r(\text{N-O})_{\text{ave}} = 144 \text{ pm}$$

Priemerný väzbový poriadok väzby N–O v dusičnanovom anióne je 1,33

rezonančný hybrid



Zavedenie rezonancie = spriemernenie väzbových charakteristík na celú molekulu
= energia rezonančného hybridu je nižšia než energia ktorejkoľvek prispievajúcej kanonickej štruktúry

5. Formálny náboj

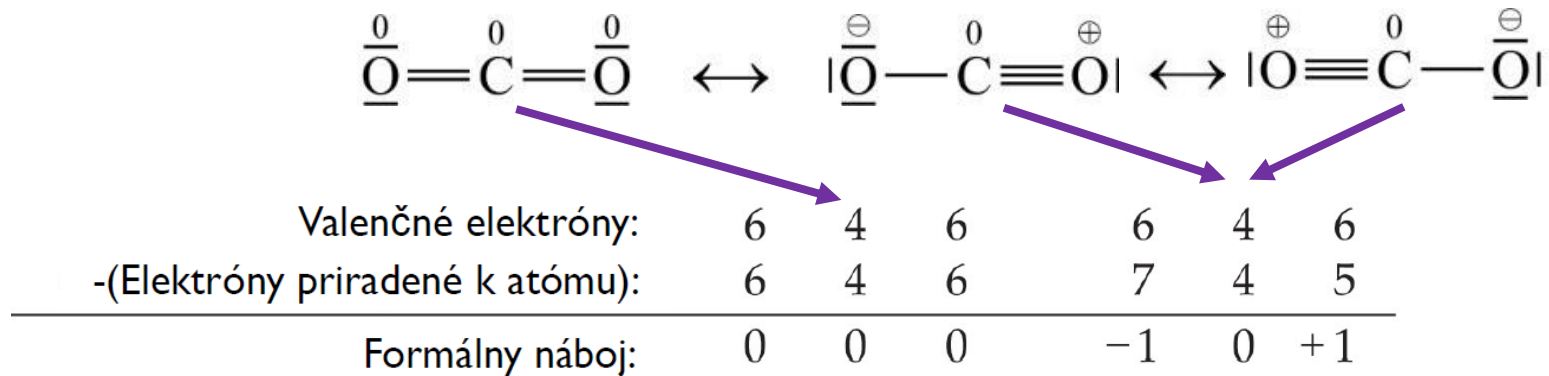
Ak existuje pre molekulu či ión viac elektrónových štruktúr, potom je možné vybrať najpravdepodobnejšiu (dominantnú) elektrónovú štruktúru určením formálneho náboja každého atómu v častici

Formálny náboj (FN) je číslo, ktoré vyjadruje hypotetický náboj na konkrétnom atóme v molekule alebo viacatómovom ióne, aký by atóm mal, ak sa väzbové elektróny dvoch vzájomne viazaných atómov rozdelia rovnocenne

5. Výpočet formálního náboja

FN = valenčné e⁻ atómu – e⁻ v neväzb. el. pároch – 1/2 (počet väzb. el. pároch)

Výpočet FN v rezonančných vzorcoch molekuly CO₂

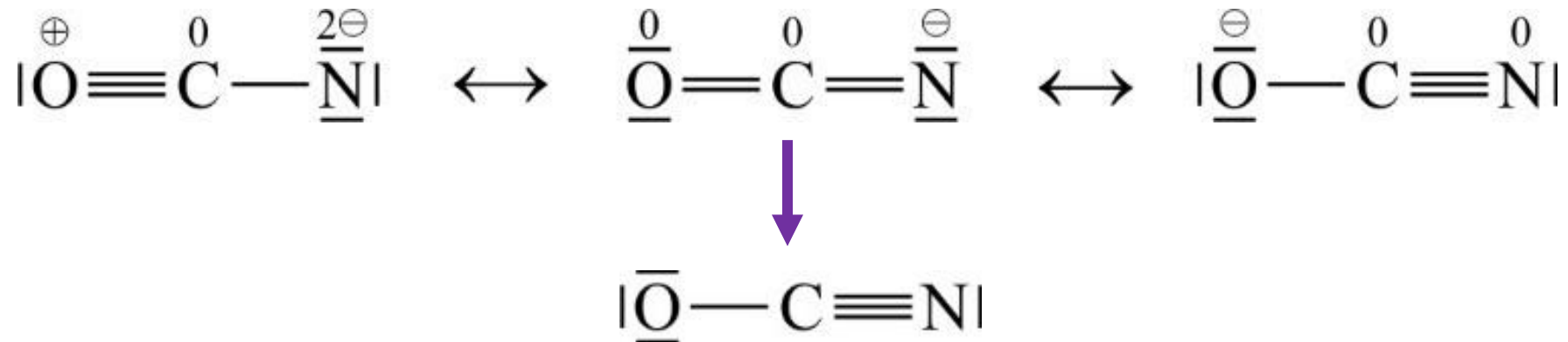


5. Formálny náboj

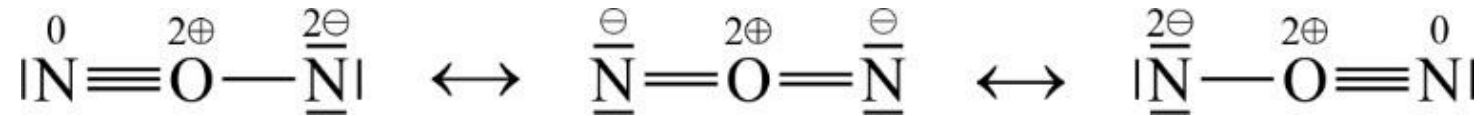
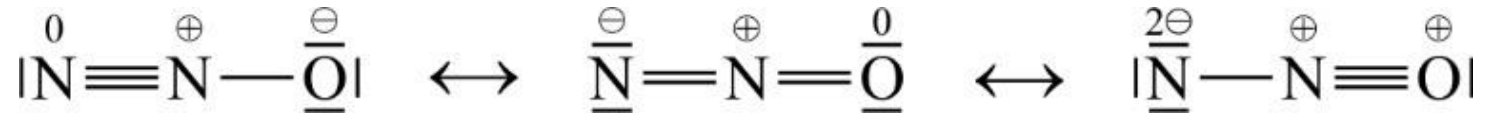
Kritériá na určenie dominantného elektrónového štruktúrneho vzorca:

1. Súčet FN v elektrónovom štruktúrnom vzorci sa v prípade molekuly rovná nule.
V ióne sa súčet FN rovná náboju iónu.
2. FN na atómoch má byť čo najmenší.
3. Záporné hodnoty FN sú na najelektronegatívnejších a kladné na najmenej elektronegatívnych atómoch.
4. Ak sú na susedných atómoch FN s rovnakým znamienkom, sú málo pravdepodobné.

Určenie dominantného vzorca u kyanatanového aniónu OCN^- :



Príklad 4: Zistite formálne náboje na oxide dusnom N₂O a určite skelet molekuly ako aj dominantný elektrónový štruktúrny vzorec



Dominantný elektrónový štruktúrny vzorec N₂O je:

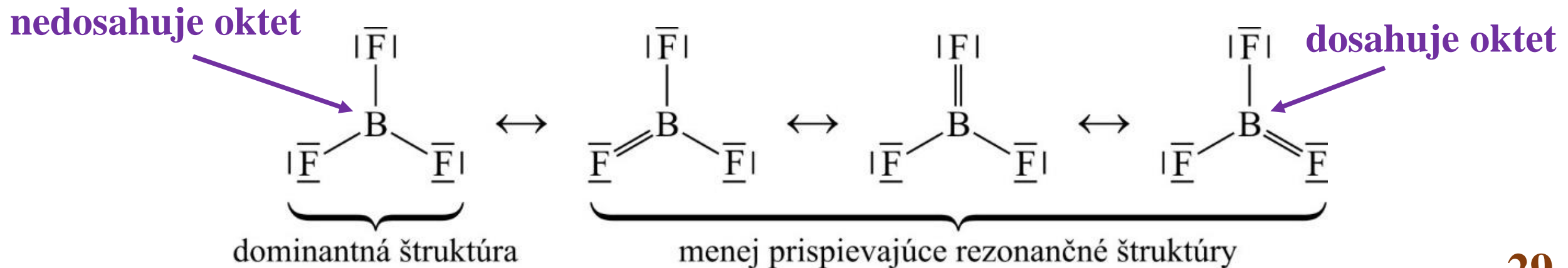


6. Výnimky z oktetového pravidla

- Molekuly a ióny, ktoré obsahujú nespárené elektróny (**radikály**). Napr. NO či O₂.

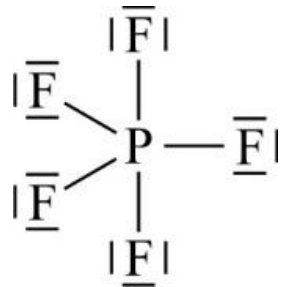


- **Elektrónovodeficitné molekuly a ióny**, v ktorých má stredový atóm menší počet valenčných elektrónov ako osem . Napríklad molekula BF₃.

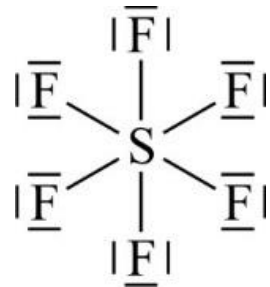


6. Výnimky z oktetového pravidla

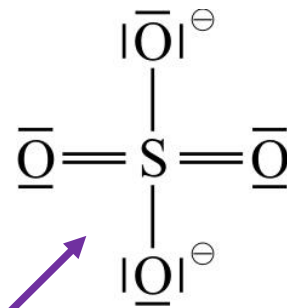
□ Molekuly a ióny, v ktorých stredový atóm má väčší počet valenčných elektrónov ako osem sú **molekuly a ióny s rozšírenou valenčnou vrstvou**.



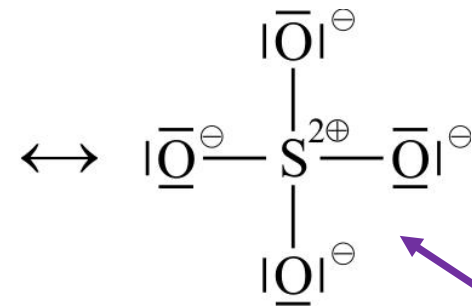
PF₅



SF₆



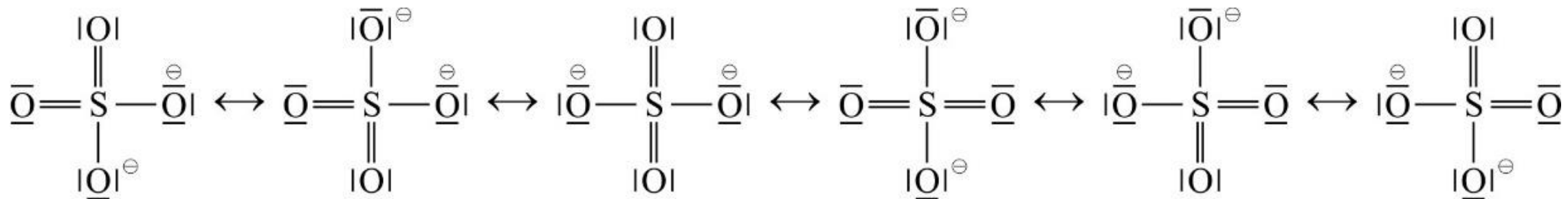
presahuje oktet



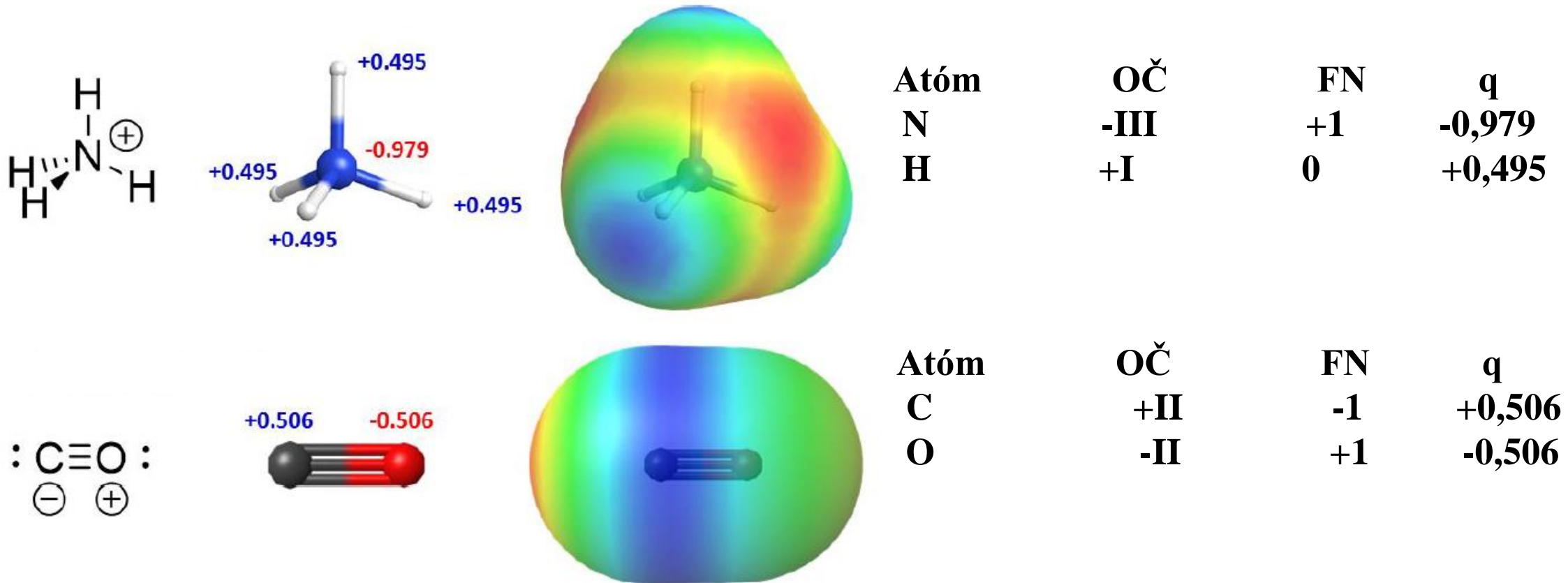
SO₄²⁻

dodržiava oktet

Rezonančné vzorce dominantnej štruktúry SO₄²⁻



Formálny náboj (FN), Parciálny náboj (q), Oxidačné číslo (OČ) pre NH_4^+ a molekulu CO

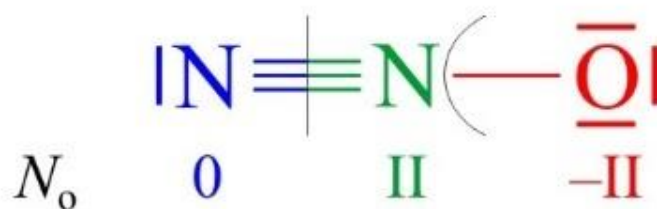


Koncept OČ má tendenciu zveličovať **iónový charakter väzby** medzi atómami.

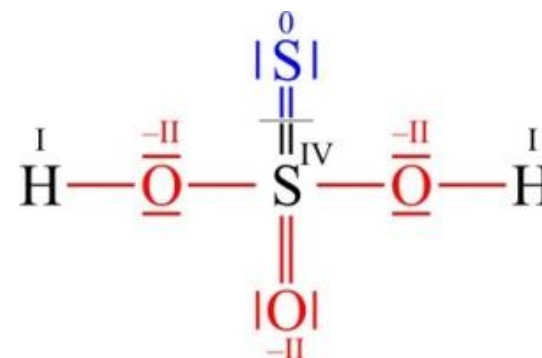
Koncept FN má tendenciu zveličovať **kovalentný charakter väzieb** medzi atómami.

Určovanie oxidačného čísla z elektrónového štruktúrneho vzorca pre skupinu kovalentne viazaných rovnakých atómov

Oxid dusný, N_2O



Kyselina tiosírová, $H_2S_2O_3$



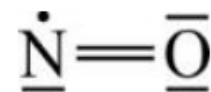
Izoelektrónové série častíc

Molekuly a ióny sa nazývajú izoelektrónové, ak majú rovnaký počet všetkých elektrónov. Molekuly alebo ióny sú valenčne izoelektrónové, ak majú rovnaký počet valenčných elektrónov, ale rozdielny počet všetkých elektrónov.

Izoelektrónové ióny: SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} a ClO_4^-

Valenčne izoelektrónové molekuly: H_2O , H_2S , H_2Se a H_2Te

Izoelektrónové častice: C_2^{2-} , CN^- , CO , N_2 , a NO^+ **Nájdite chybu!!!!**

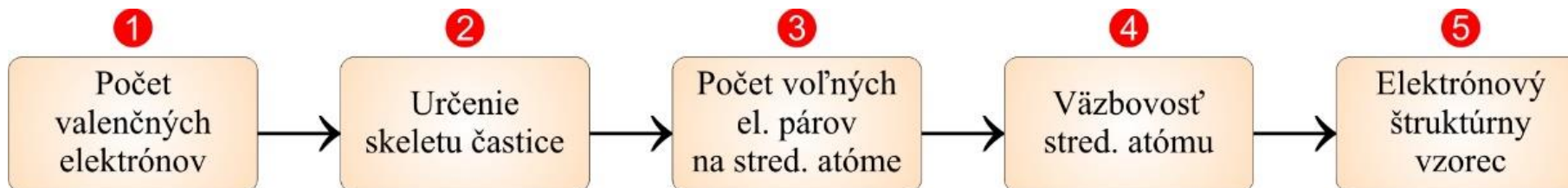


Príklad 5:

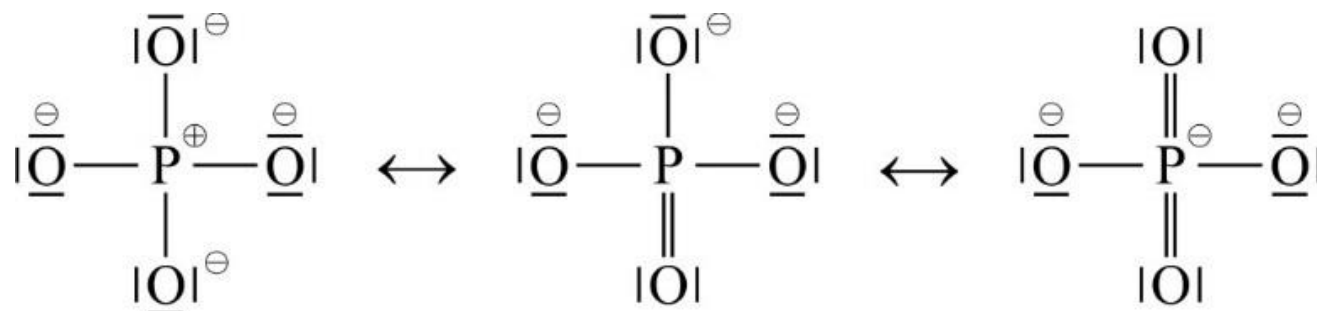
a) Napíšte elektrónový štruktúrny vzorec pre PO_4^{3-} anión.

b) Na základe formálnych nábojov navrhnete dominantný elektrónový štruktúrny vzorec.

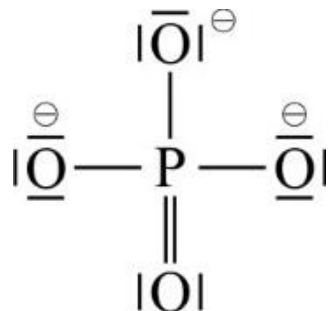
c) Pre tento vzorec určite počet σ -väzieb, π -väzieb, počet voľných elektrónových párov na stredovom atóme, ako aj priemerný poriadok väzby P–O.



a)



b)



c) 4 σ -väzby, 1 π -väzba, 0 voľných el. párov, poriadok väzby = $5 / 4 = 1,25$.

