

6. Přednáška

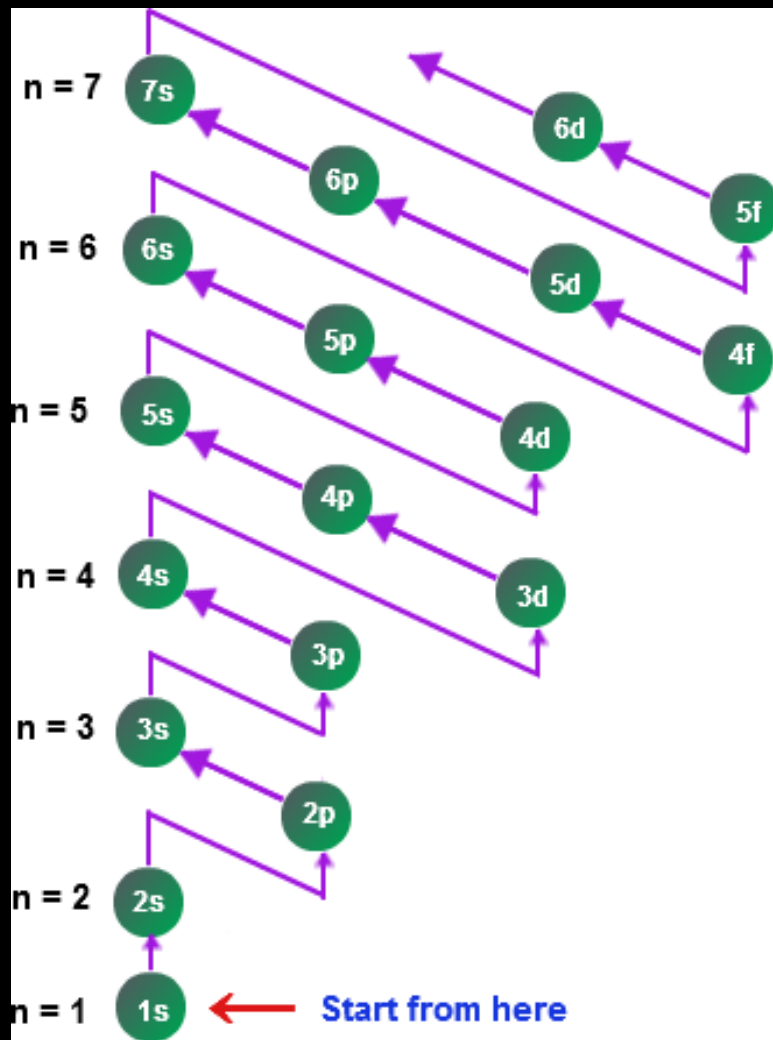
Symetrie molekul – pokračování

Atkins, de Paula (AdP) : Fyzikální chemie

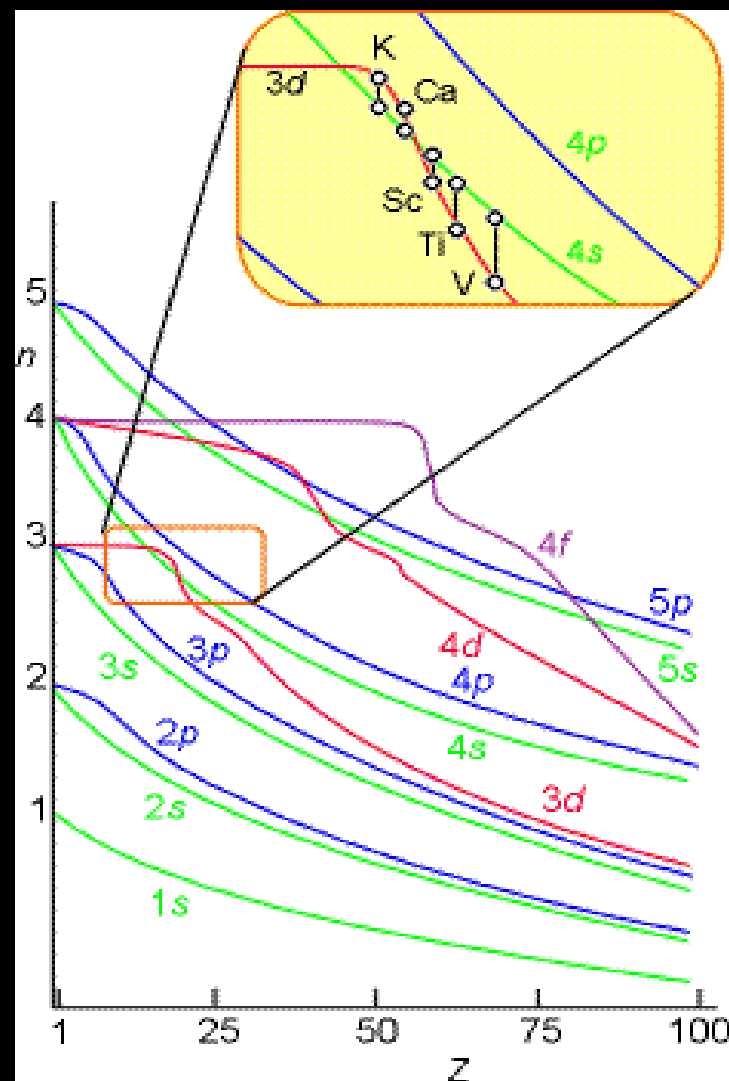
Ad minule: Zaplňování atomových orbitalů 3d a 4s
(Atkins-CZ, 9.2.1.4 Výstavbový princip)

Jak zvolit obsazení hladin, aby odpovídalo experimentu = nejnižší možné celkové energii?

Neutrální atomy :
 pravidlo *rostoucího n+l*,
 potom dle rostoucího n

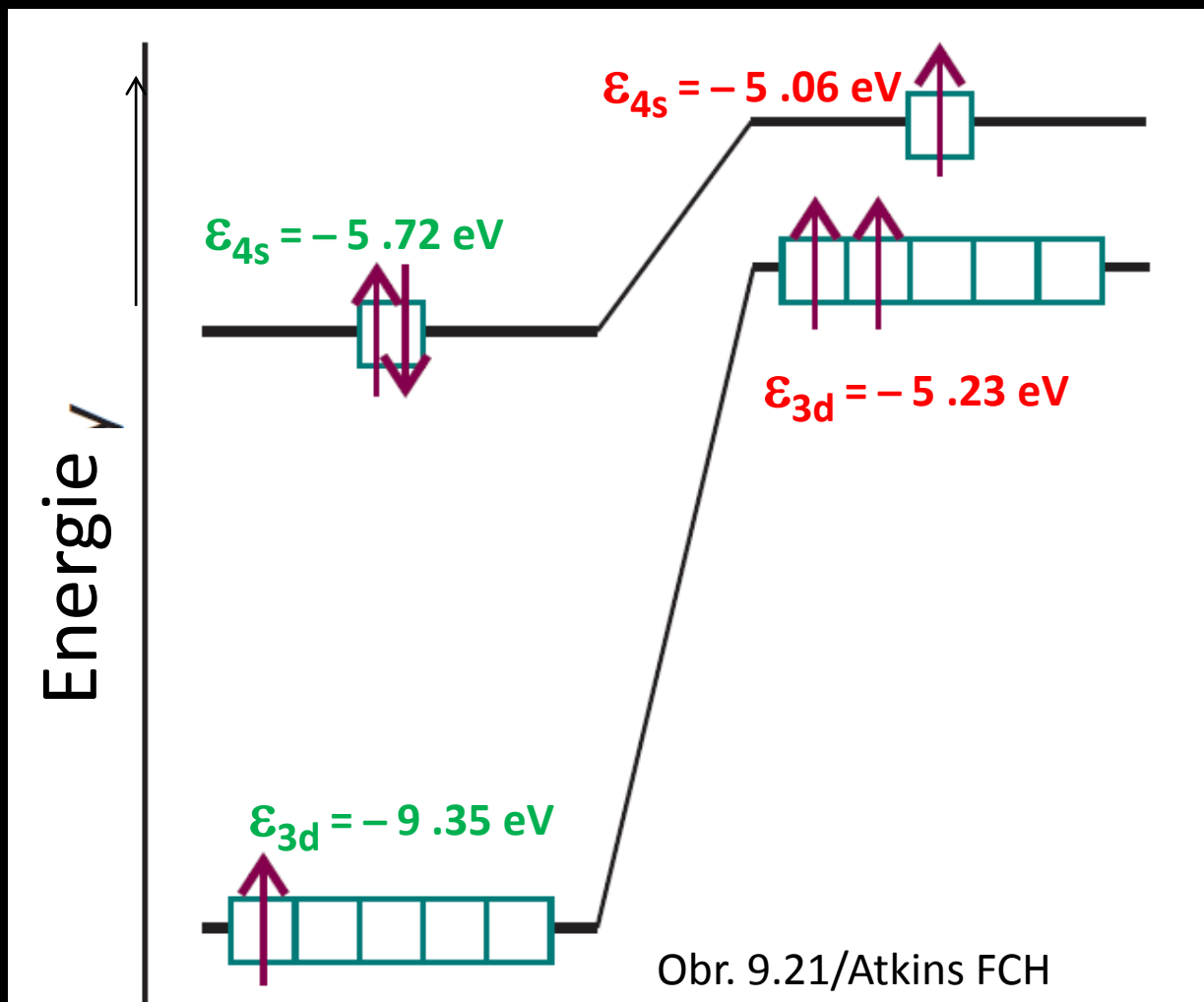


Kationty:
 pravidlo *rostoucího n*,
 potom dle rostoucího l



- *Proč se konfigurace neutrálních atomů neřídí pořadím AO v energii, daným hlavním kvantovým číslem n ?*
- *Protože vysoké repulze mezi d elektrony vytlačují orbitaly typu d (a také s) nahoru, je-li v d orbitalech elektronů více, než je nutné.*

Energie AO pro $_{21}\text{Sc}$ v závislosti na jejich obsazení: Doplnění literárního odkazu (pro zájemce)



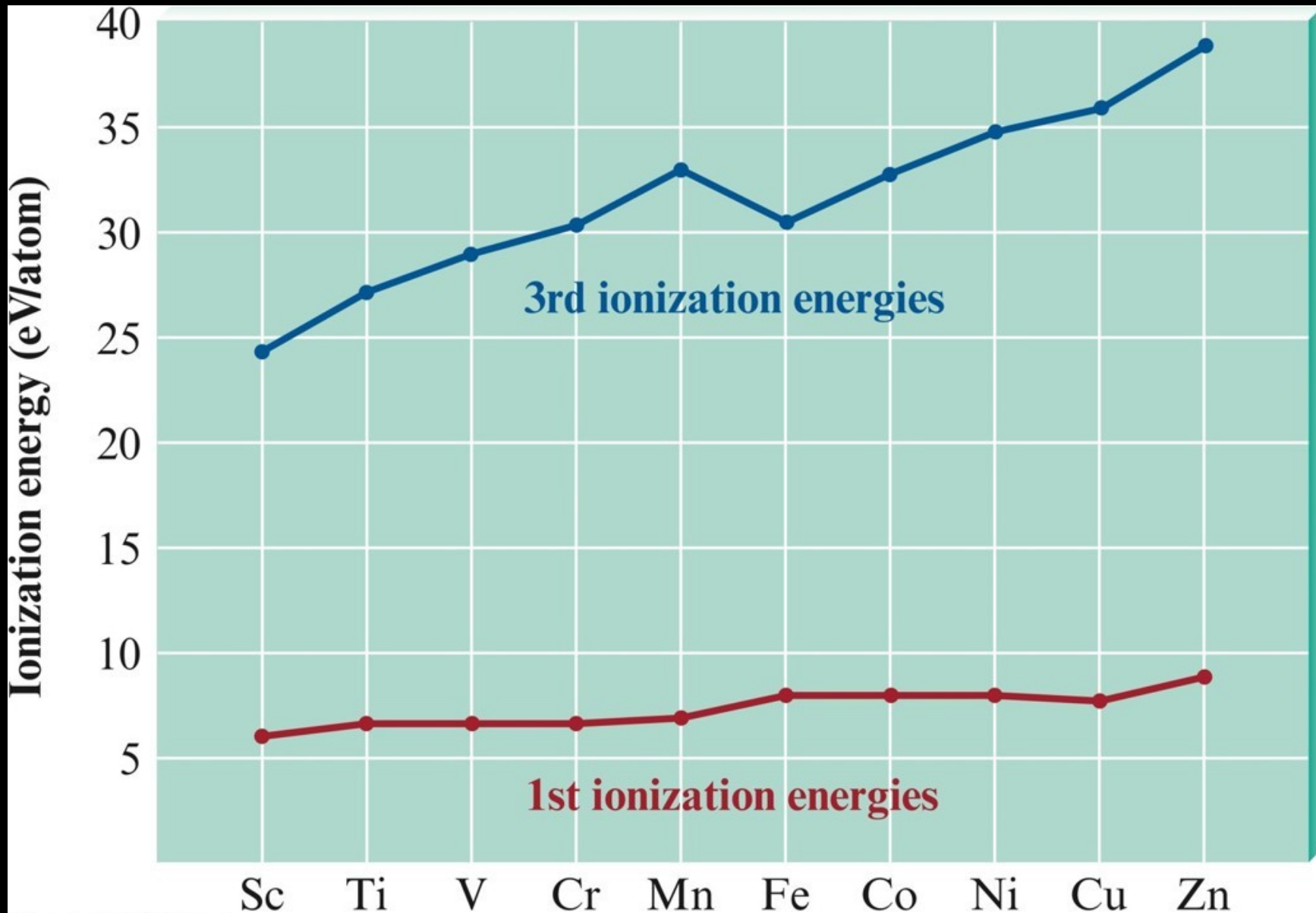
Konfigurace $_{24}\text{Cr}$ vs. $_{29}\text{Cu}$

Rozhodující je počet párů elektronů se stejným spinem
v orbitalech typu d !

Konfigurace	Počet párů elektronů se stejným spinem
d^2	1
d^3	3
d^4	6
d^5	10
d^6	10
d^7	11
d^8	13
d^9	16
d^{10}	20

Viz Charles S McCaw, **Orbitals: With Applications in Atomic Spectra**, odstavec 3.8 (stejný odkaz platí i pro následující snímek).

Náhled knihy dostupný na books.google.cz



© Cengage Learning. All Rights Reserved.

0 1 3 6 10 10 11 13 16 20

Počet d elektronů se stejným spinem před 3. ionizací

Symetrie molekul: Pokračování

Atkins 11.1.1.1 Notace

Rovina symetrie: vertikální (σ_v) vs. horizontální (σ_h)

= rovina symetrie
obsahující hlavní osu

[pozn.

Dle Atkinovy učebnice musí být vertikální rovina s hlavní osou pouze rovnoběžná.

Z toho ale plyne, že vertikální rovina musí hlavní osu přímo obsahovat, jinak by se hlavní osa dle roviny zrcadlila do jiné hlavní osy a nebyla by tedy prvkem symetrie]

= rovina symetrie
kolmá na hlavní osu

Původ názvu:

Hlavní osa symetrie se obvykle znázorňuje ve vertikálním směru, říká se jí proto též vertikální osa. Z analogického důvodu se rovina symetrie na ni kolmá nazývá horizontální.



Viz F. Albert Cotton, Chemical Applications of Group Theory

(Is->Literatura a sylabus->Nepovinná doplňková literatura)

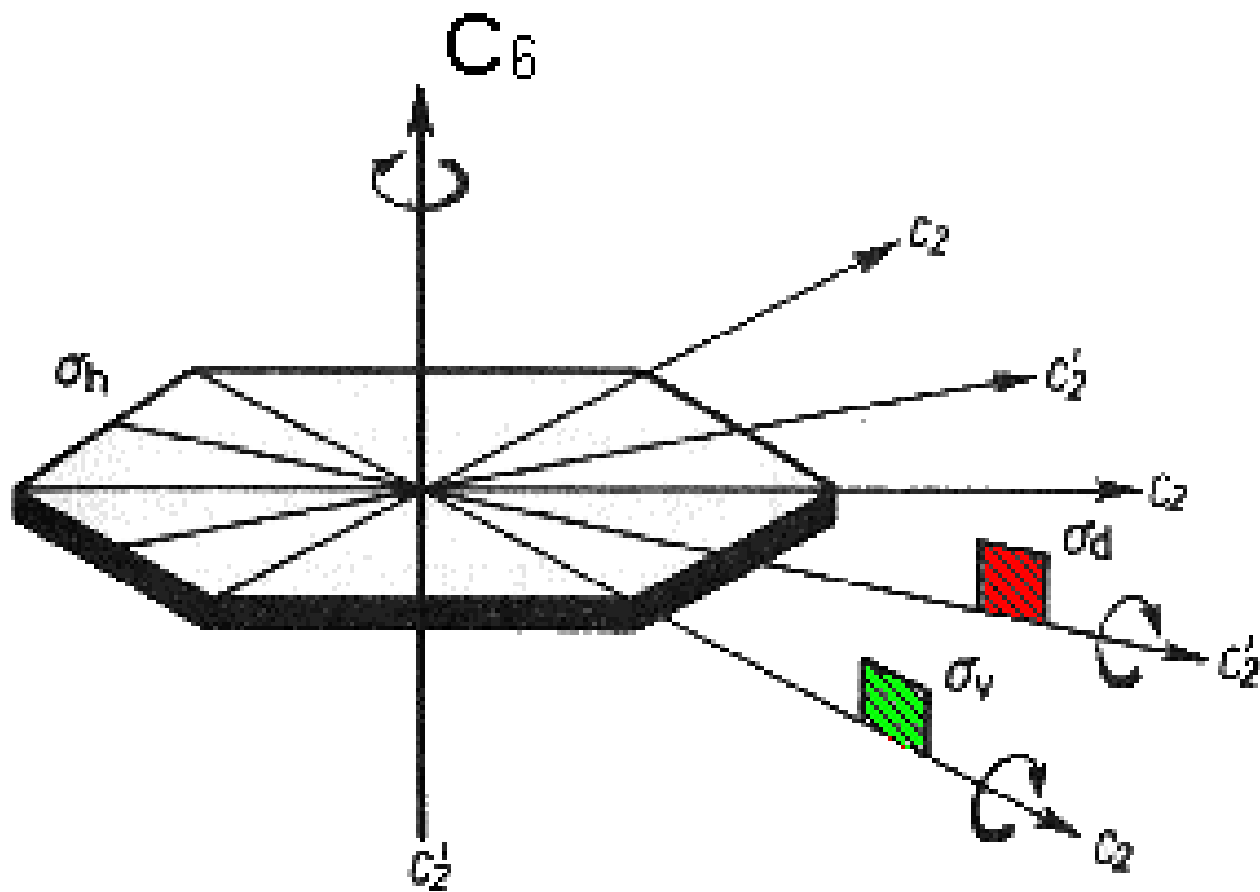
Rovina symetrie:

vertikální vs. diagonální (=diedrická, dihedrální, σ_d)

Atkins: Půlí úhel mezi dvěma osami C_2 (text) kolmými na hlavní osu (Obr. 11.4).

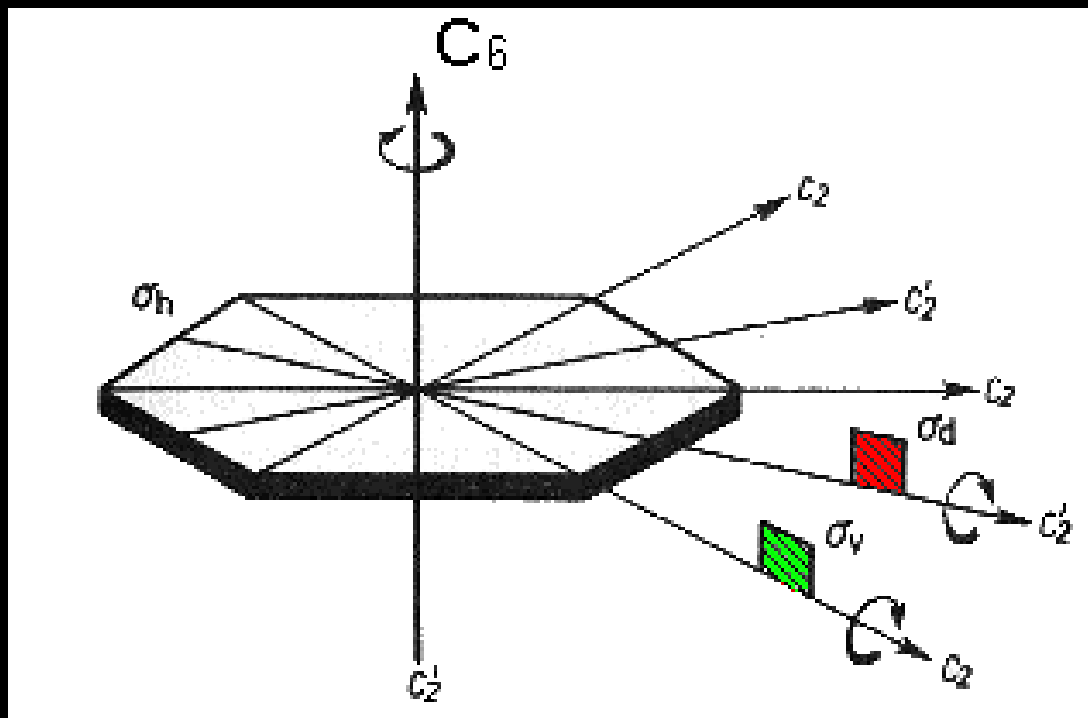
Cotton: Horizontální rovina, která půlí úhel mezi dvěma osami C_2 kolmými na hlavní osu; v případě četnosti hlavní osy sudé a větší než 2 vznikají dvě sady takových os, z nichž jednu sadu značíme σ_v a druhou σ_d .

Shrnutí pro obvyklou (=naši) praxi: Dihedrální roviny jsou speciální podmnožinou vertikálních rovin. Pokud existuje pouze jedna jejich sada (taková, že rotací kolem hlavní osy získáváme z jedné roviny postupně následující roviny v sadě), nazýváme všechny tyto roviny dihedrální (např. allen). Pokud je však existují dvě v sebe symetricky nepřevoditelné sady, označujeme jednu sadu dihedrální a druhou vertikální – viz obrázek na dalším snímku.



c. Inverze vůči středu symetrie (středu inverze)

1. Jaká dvojice
(operace symetrie,
element symetrie)
ještě molekule C_6H_6
přísluší?

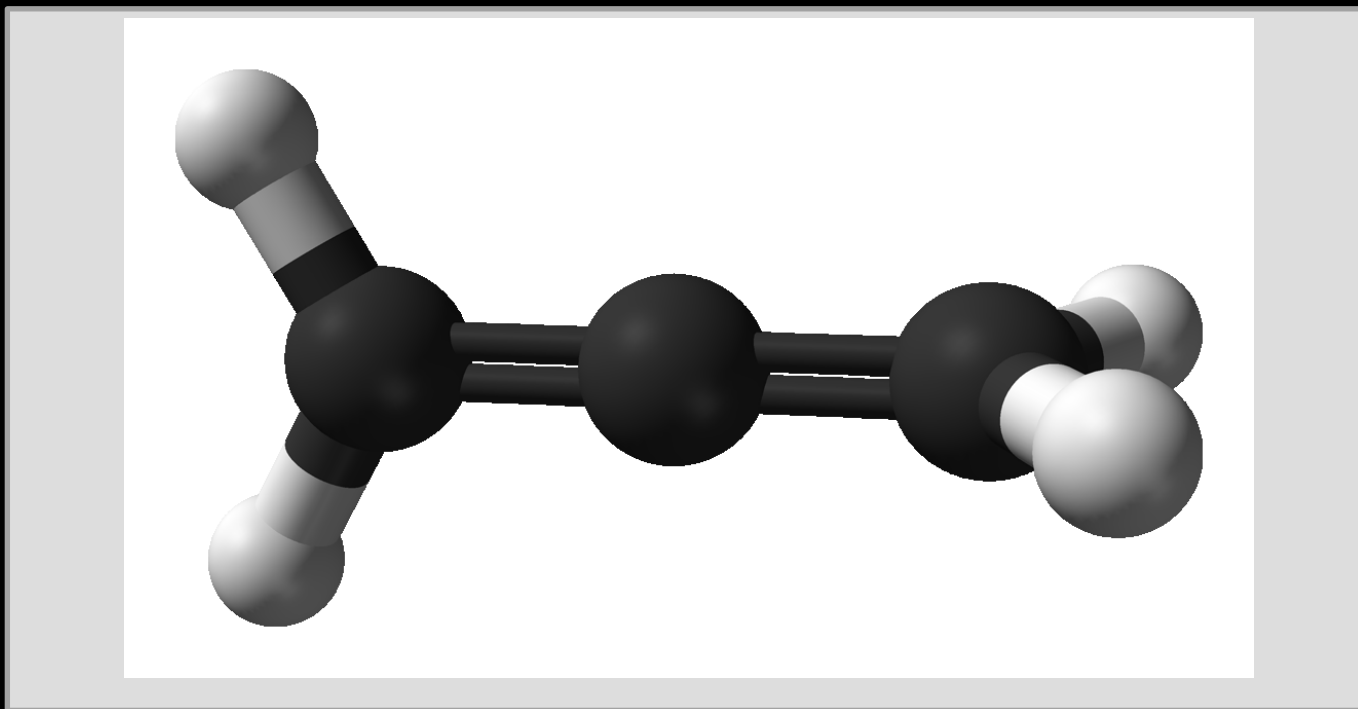


2. Co se děje s **body**, ležícími na **elementu symetrie**,
během příslušné operace symetrie?

3. Co má **střed inverze** společného
s **ostatními elementy** symetrie?

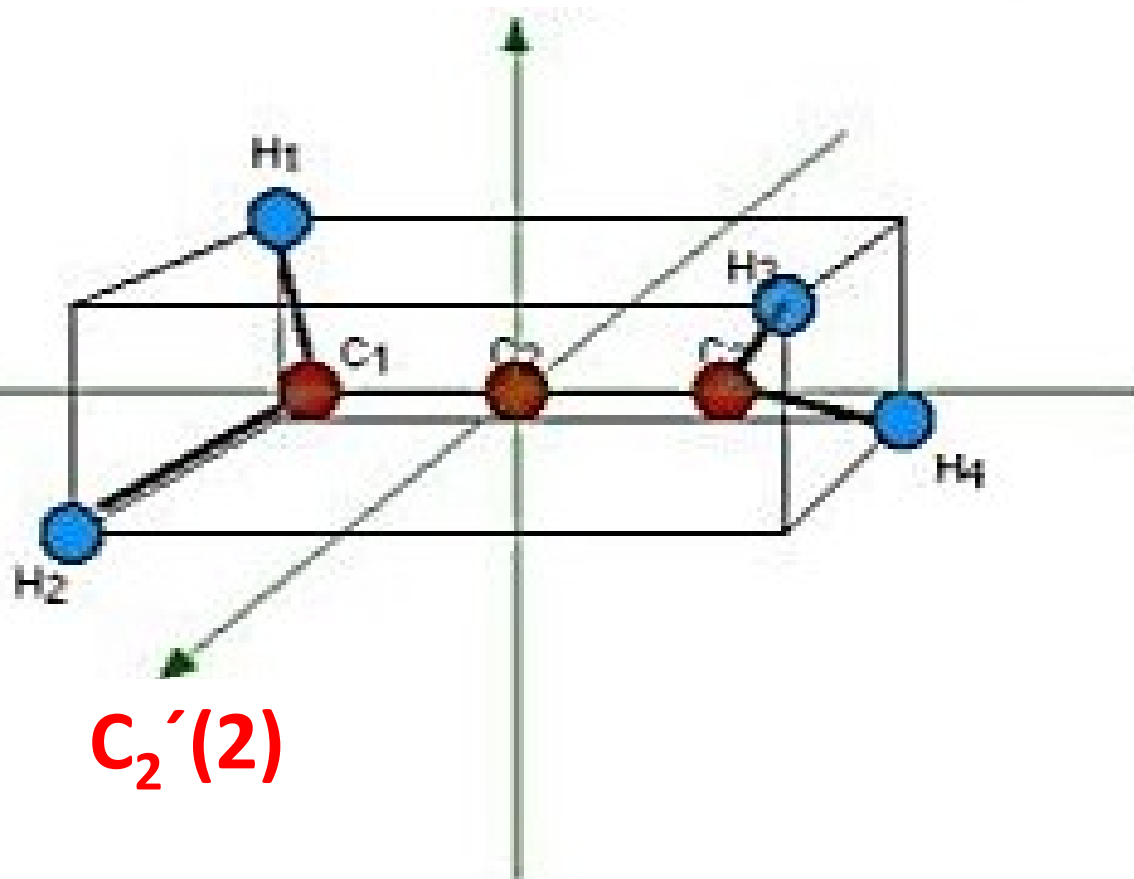
Kontrolně-probuzecí-navazovací otázka:

Jaké operace a prvky symetrie přísluší molekule allenu?



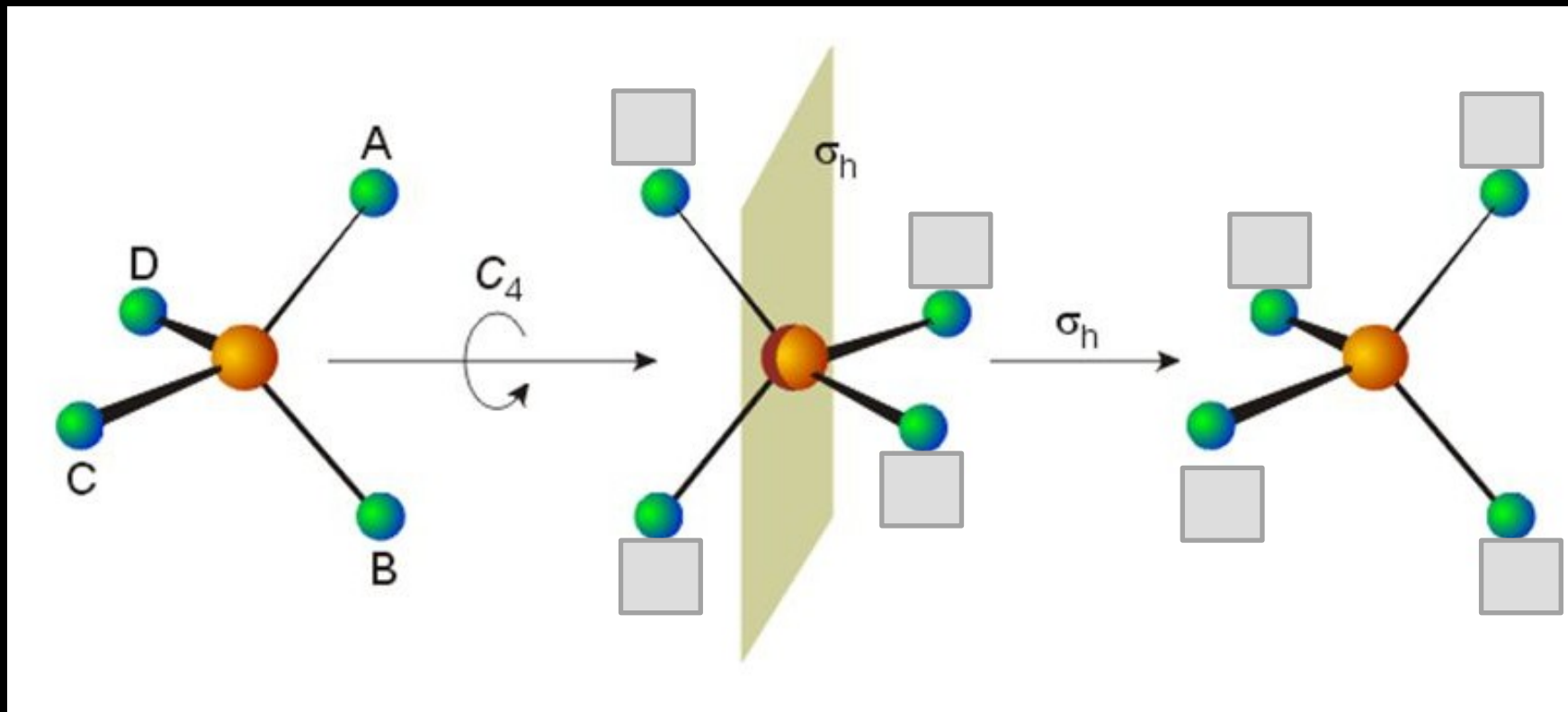
$C_2'(1)$

C_2



$C_2'(2)$

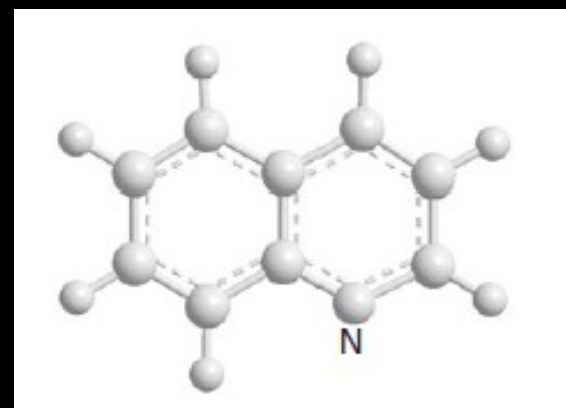
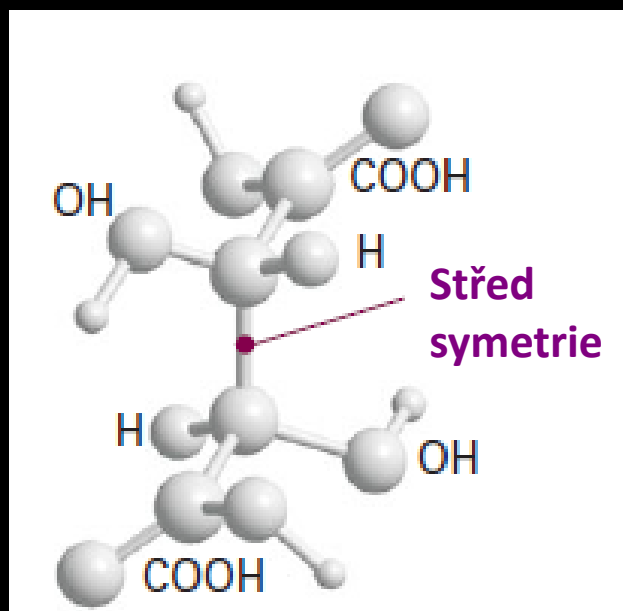
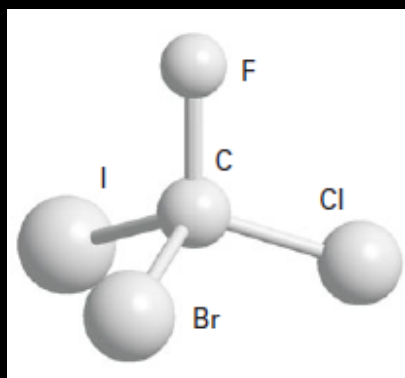
d. Nevlastní rotace kolem n -četné rotačně-reflexní osy



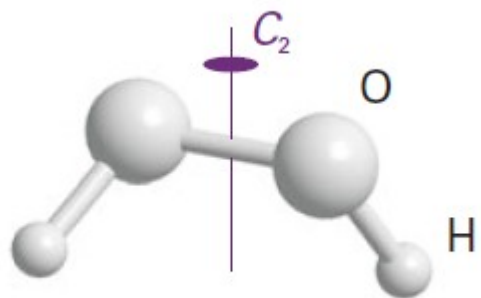
Obr. 11.6 / Atkins v detailnější reprezentaci

11.1.2 Klasifikace molekul podle symetrie

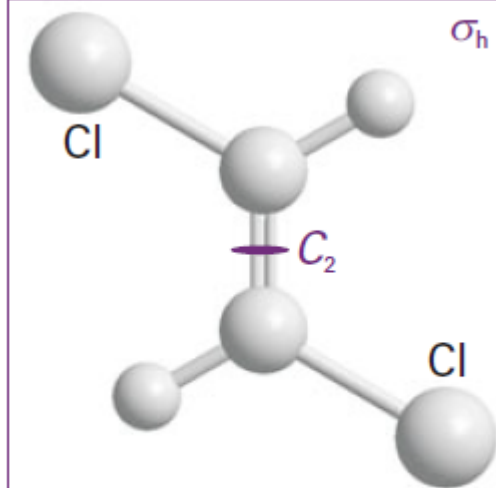
11.1.2.1 Bodové grupy C_1 , C_i a C_s



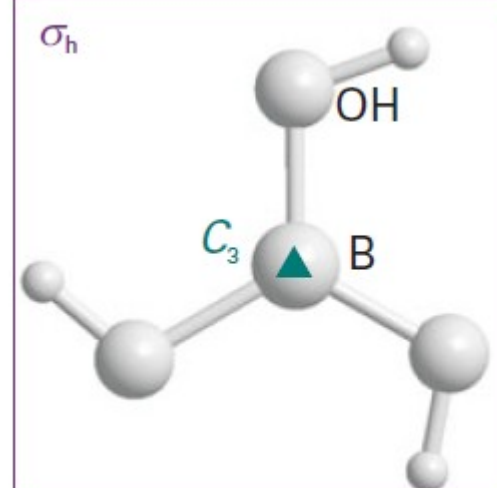
11.1.2.2 Bodové grupy C_n , C_{nv} a C_{nh}



5 Peroxid vodíku, H_2O_2

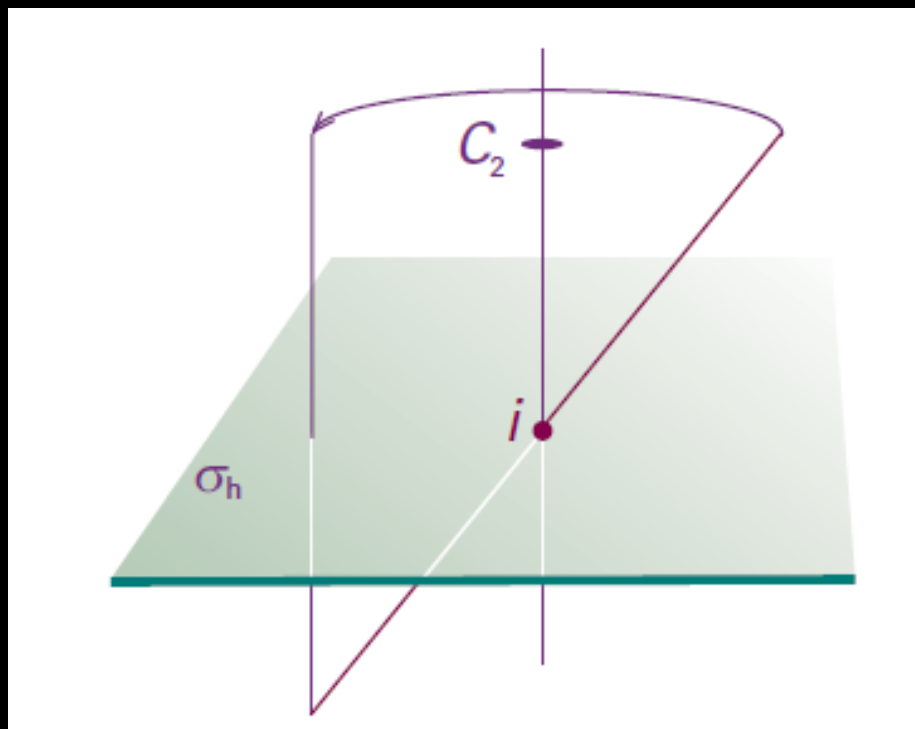


6 *trans*- $CHCl=CHCl$



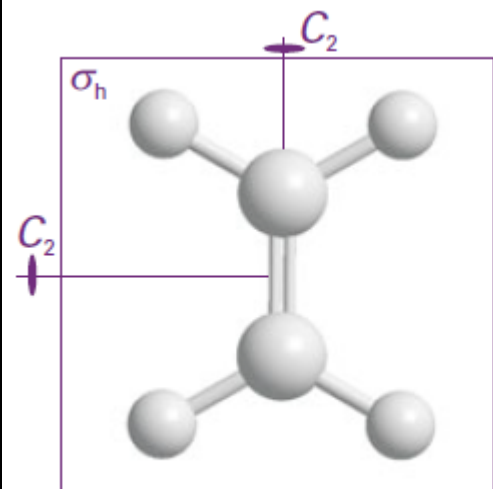
7 $B(OH)_3$

Přítomnost C_2 a σ_h má vždy za důsledek...

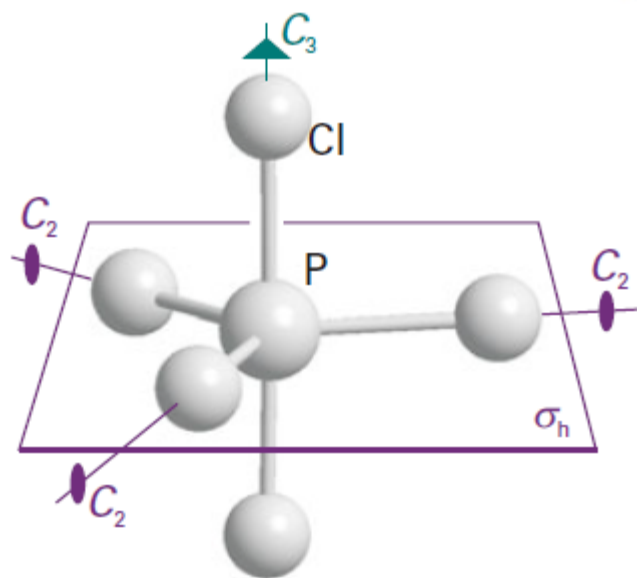


přítomnost *středu symetrie*...

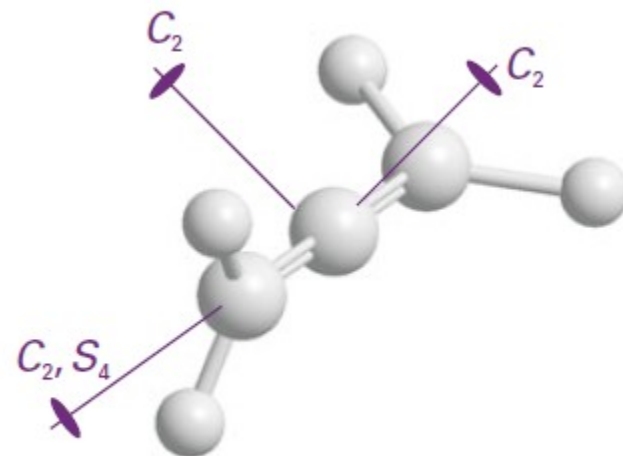
11.1.2.3 Bodové grupy D_n , D_{nh} a D_{nd}



9 Ethene, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (D_{2h})

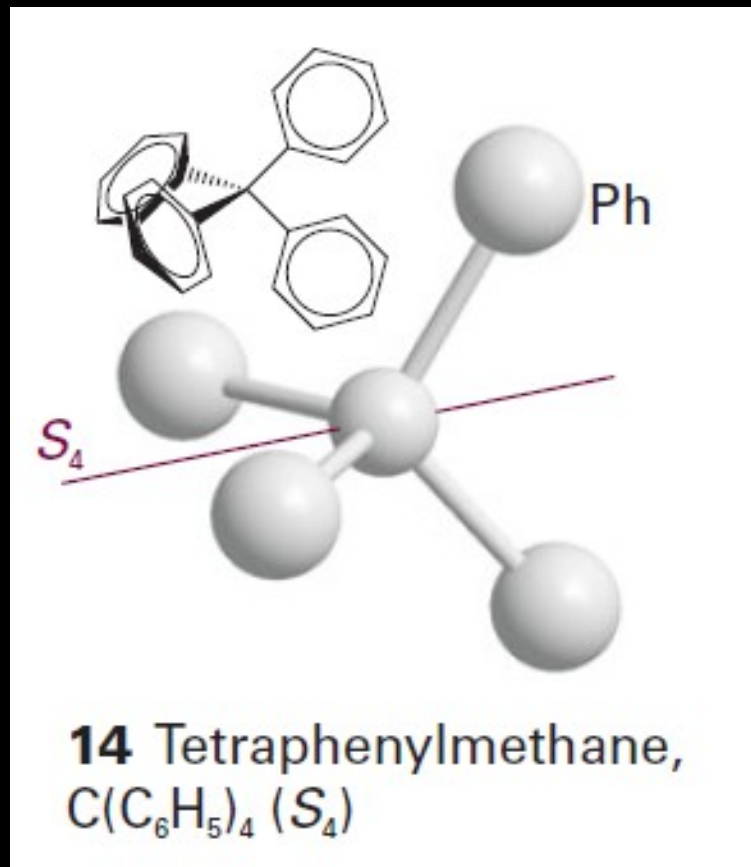


10 Phosphorus pentachloride,
 PCl_5 (D_{3h})



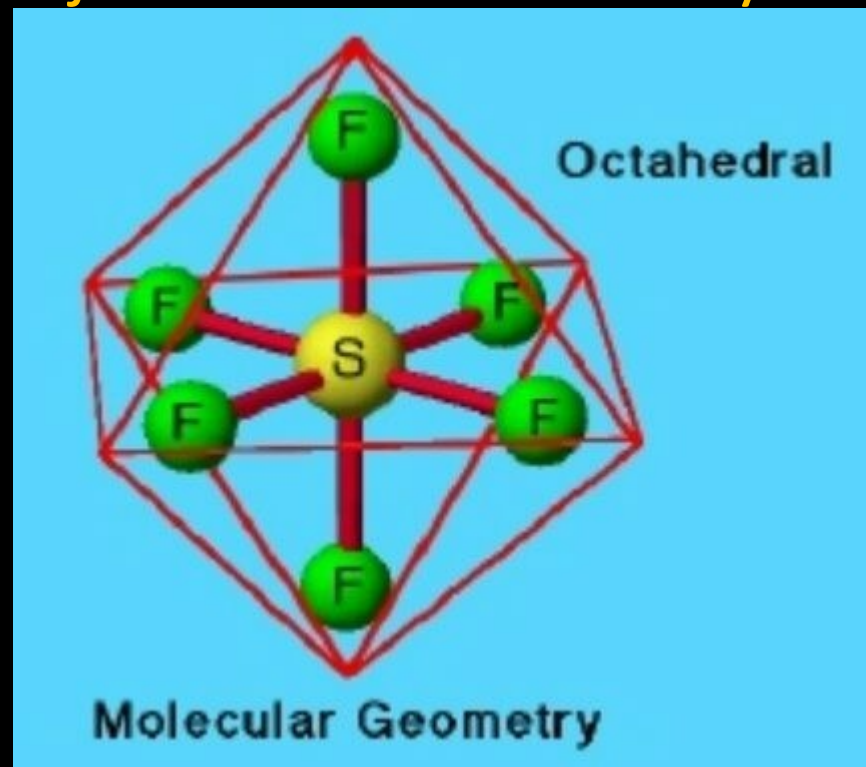
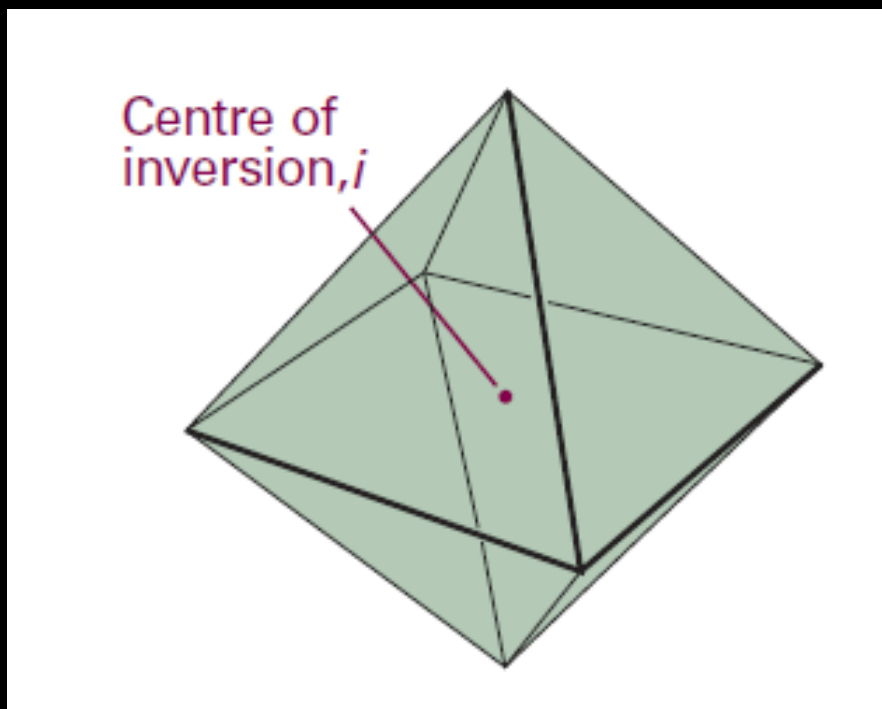
12 Allene, C_3H_4 (D_{2d})

11.1.2.4 Bodové grupy S_n



11.1.2.5 Kubické grupy

Kolika-četné osy symetrie mají oktaedrické molekuly?



11.1.3 Některé přímé důsledky symetrie

- (Chiralita a polarita: Samostudium dle Atkinse,
1 Atkins-strana)

11.2 Aplikace symetrie v teorii molekulových orbitalů

11.2.1 Tabulky charakterů a označení podle symetrie

11.2.1.1 Reprezentace a charaktery

Samostudium

Atkins str. 398/vztah (11.2) – str. 399 /vztah (11.5)

scany stran:

https://is.muni.cz/auth/el/sci/podzim2019/C4020/um/literatura_sylabus/

Pro účel zkoušky umět zapsat matice (11.1)
(probráno v přednášce) až (11.4).