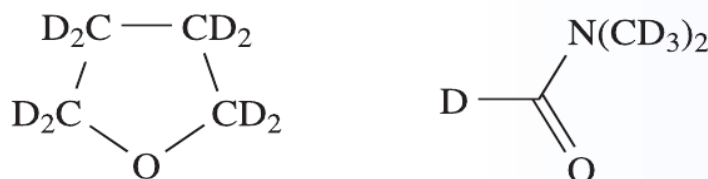


## Anorganická chemie – Odpovědi k úlohám na konci kapitol (10-18)

### KAPITOLA 10

10.2 (b)



10.3 tříčárový

signál 1:1:1.

10.4 Vzorek obsahuje malá množství CD<sub>2</sub>HCN; spin–spinová interakce <sup>1</sup>H–<sup>2</sup>H poskytne signál 1:2:3:2:1; CDH<sub>2</sub>CN a CH<sub>3</sub>CN jsou přítomny v zanedbatelném množství.

10.5 Nejdříve nechejte zreagovat D<sub>2</sub>O + AlCl<sub>3</sub>, tím vznikne DCl, pak bude následovat reakce Li[AlH<sub>4</sub>] + DCl; přesné měření M<sub>r</sub> nebo hustoty vody která vznikla hořením.

10.6 Ve zředěných roztocích je *t*BuOH ≈ monomerní, pás u 3610 cm<sup>-1</sup> přísluší ν(OH); v koncentrovanějších roztocích je kovalentní vazba O–H zeslabena tvorbou H–vazebných asociátů; široký pás je posunut k nižší frekvenci.

10.7 Rovnováha MCl + HCl ↔ M(HCl<sub>2</sub>) se je určena relativními kohezními energiemi MCl a M(HCl<sub>2</sub>).

10.10 (a) KH + NH<sub>2</sub> → KNH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>; KH + EtOH → KOEt + H<sub>2</sub>.

10.11 (a) 2H<sub>2</sub>O → 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>; (b) 2LiH → 2Li + H<sub>2</sub>; (c) CaH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → Ca(OH)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>; (d) Mg + 2 HCl → MgCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>; (e) 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → 2H<sub>2</sub>O; (f) CuO + H<sub>2</sub> (+Δ) → Cu + H<sub>2</sub>O.

10.12 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> je kineticky stabilní.

10.13 (b) Mg má koordinační číslo 6; oktaedr; H má koordinační číslo 3, planární (trojúhelník).

10.14 Poměr koordinačních čísel Al:H je 6:2; stechiometrický poměr 1:3.

10.19 (b) – 3557 kJ mol<sup>-1</sup>.

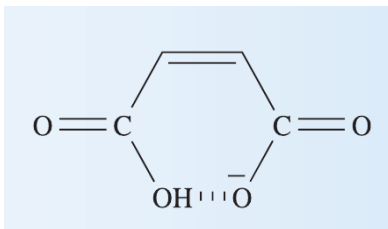
10.20 (b) Symetrická vazba O···H···O v jednotce H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, čtyři další H<sub>2</sub>O vázané vodíkovou vazbou (pravděpodobně nesymetrickou) ke středovému H–atomu v H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, (c) symetrická valenční vibrace molekuly XY<sub>3</sub> je inaktivní v IR spektru pro symetrii D<sub>3h</sub>, naopak je aktivní pro C<sub>3v</sub> symetrie.

10.21 (a) –401 kJ mol<sup>-1</sup>.

10.22 (b) SiH<sub>4</sub> + Li[AlCl<sub>4</sub>]; H<sub>2</sub> + K(PPh<sub>2</sub>); Li[AlH<sub>4</sub>]<sub>4</sub> + 3LiCl.

10.23 BeH<sub>2</sub>, polymerní řetězec; [PtH<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, čtvercově–planární; NaH, hydrid sodný (iontová sloučenina); [NiH<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, M<sup>0</sup>; [PtH<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, M(IV); [TcH<sub>9</sub>]<sup>2-</sup>, trigonální prizma s 3 přidanými vrcholy nad obdélníkovými stěnami; HfH<sub>2,1</sub>, nestechiometrický; AlH<sub>3</sub>, trojrozměrná struktura s oktaedricky koordinovanými atomy kovů.

10.24 (a) struktura obou odpovídá strukturnímu typu wurtzitu; (b) se snižujícím se počtem vodíkových vazeb v molekule se viskozita snižuje; (c) je-li vodíková vazba v dimeru silnější v plynné fázi než v kapalně fázi snižuje se  $\Delta_{\text{vap}}S$ ; (d) hodnota  $pK_a(2)$  kyseliny maleinové je vyšší protože, disociaci  $H^+$  brání H-vazebné interakce.



10.26 (a) 7,47 %; (b) 5,60 %.

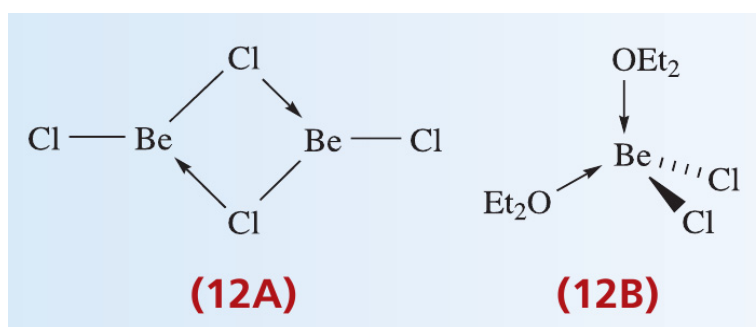
10.28 (e) Elektrodepozice (elektrolýza a usazování produktu na katodě).

## KAPITOLA 11

- 11.1 (b)  $ns^1$ .
- 11.6 (a)  ${}^{40}_{19}\text{K} + e^- \rightarrow {}^{40}_{18}\text{Ar}$ ; (b)  $0,57 \text{ dm}^3$ ; předpokládaný rozklad probíhá podle schématu v (a), ale viz rovn. 11.2.
- 11.8 Vzniká LiF a NaI.
- 11.9 Mezi  $[\text{PtCl}_4]^{2+}$  a KBr nebo KI dochází k výměně halogenu.
- 11.12 (a)  $\text{N}^{3-}$  je kompletně uvnitř jednotky, počet  $\text{Li}^+$  na jednotku =  $6 \cdot 1/3 = 2$ ; (b) musí se vzít do úvahy obě vrstvy, 1 a 2, abychom dostali  $\text{Li}_3\text{N}$ .
- 11.14 Disproporcionace
- 11.15 (a)  $\text{O}_2^-$ ; (b)  $\text{O}_2^{2-}$ ; (c)  $\text{O}_3^-$ ; (d)  $\text{N}_3^-$ ; (e)  $\text{N}^{3-}$ ; (f)  $\text{Na}^-$ .
- 11.17 (a)  $\text{C}\equiv\text{N}^-$  je izoelektronový s CO; vazba jako v CO (odd. 2.7); (b) stejně jako KOH (odd. 11.6)
- 11.19 (a)  $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2$ ; (b)  $\text{KOH} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ ;  
(c)  $2 \text{NaN}_3 \rightarrow 2\text{Na} + 3\text{N}_2$ ; (d)  $\text{K}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ;  
(e)  $\text{NaF} + \text{BrF}_3 \rightarrow \text{Na}[\text{BF}_4]$ ; (f) Katoda:  $\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$ ;  
anoda:  $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + e^-$ ;  
(g) Katoda:  $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2 \text{OH}^- + \text{H}_2$ ; anoda:  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$ .
- 11.22 (a)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; (b)  $\text{Na}_2\text{O}$ ; (c)  $0,0588 \text{ mol dm}^{-3}$ .
- 11.23 (a)  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; (b)  $\text{NaHSO}_3$  nebo  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ; (c)  $\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$ ;  
(d)  $\text{Na}(\{\text{CH}_3\}_2\text{HCO}) + \text{H}_2$ ; (e)  $\text{NaHCO}_3$  nebo  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ; (f)  $\text{HCO}_2\text{Na}$ ;  
(g)  $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; (h)  $\text{Na}[\text{BH}_4] + \text{NaCl}$ .
- 11.24 (a)  $-18 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; (b) NaCl.
- 11.25 (a)  $\text{Li}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{LiOH} + \text{NH}_3$ ; (b)  $M = \text{Li}$ ;  $\mathbf{A} = \text{Li}_2\text{O}$ ;  $\mathbf{B} = \text{H}_2$ .
- 11.26 (a) Pro ion v plynné fázi se řád vazby = 0.
- 11.27 (b) Rozpustné jsou:  $\text{NaNO}_3$ ;  $\text{RbNO}_3$ ;  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , LiCl.
- 11.28  $\text{Li}_3\text{N}$ : přímým sloučením prvků, vrstevnatá struktura; NaOH. neutralizuje  $\text{HNO}_3$ , nevzniká žádný plyn; Cs: reaguje explozivně s vodou,  $\text{Cs}_7\text{O}$ , suboxid;  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , velmi málo rozpustný;  $\text{NaBH}_4$ : redukční činidlo;  $\text{Rb}_2\text{O}$ : zásaditý, anti fluoritová struktura; Li: nejvyšší hodnota první ionizační energie ze všech alkalických kovů (1. skupina).

## KAPITOLA 12

- 12.2  $\text{Ca(OH)}_2 = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $\text{Mg(OH)}_2 = 1,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ; poměr rozpustností = 94 : 1.
- 12.3 (a)  $3\text{Mg} + \text{N}_2 (+\Delta) \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2$ ; (b)  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + 3\text{Mg(OH)}_2$ .
- 12.4 (a) Ve struktuře typu NaCl nahrazuje  $\text{Mg}^{2+}$  ionty  $\text{Na}^+$  a  $\text{C}\equiv\text{C}^{2-}$  nahrazuje  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}^{2-}$  není sféricky symetrický, což je příčinou prodloužení podél jedné osy; (b) volná rotace  $\text{CN}^-$  v NaCN znamená že ion  $\text{CN}^-$  je pseudosférický (má téměř sférickou symetrii).
- 12.5 (a)  $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4] (+\Delta) \rightarrow \text{BeF}_2 + 2\text{NH}_4\text{F}$ ; (b)  $2\text{NaCl} + \text{BeCl}_2 \rightarrow \text{Na}[\text{BeCl}_4]$ ; (c)  $\text{BeF}_2 \rightarrow [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{F}^-$ .
- 12.6 (a) viz **12A**;  $\text{sp}^2$ ; (b) viz **12B**.

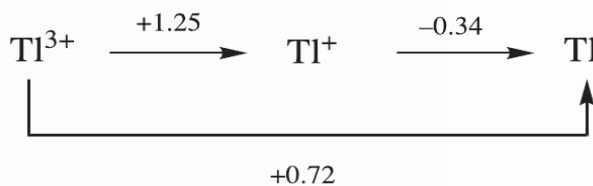


- 12.7 (a) viz **Obr. 6.22**; (b) v elementární buňce jsou dva  $\text{Mg}^{2+}$  a čtyři  $\text{F}^-$ , tj., poměr  $\text{Mg}^{2+} : \text{F}^- = 1 : 2$ .
- 12.9 (a) tvoří se hydrát  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2$ .
- 12.10 (a) Viz diskuse o disproportionaci CaF v **odd. 6.16**; (b) rozpustíte každý z nich ve zředěné HCl, změřte  $\Delta_f H^0$  a použijte Hessův cyklus.
- 12.11 (a)  $\text{SrO}_2$  je konjugovaná báze a  $\text{H}_2\text{O}_2$  je konjugovaná kyselina; HCl je konjugovaná kyselina a  $\text{SrCl}_2$  je konjugovaná báze; (b) báze + slabá kyselina;  $\text{BaO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ .
- 12.12 (a)  $\text{MO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M(OH)}_2$ ; Sr:  $\Delta_f H^0 = -81,5$ ; Ba:  $\Delta_f H^0 = -105,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 12.13 (a) Zavádění  $\text{CO}_2$  do vápenného mléka; (b)  $\text{Ca(OH)}_2(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ; (c) bílá sraženina, mléčný zákal.
- 12.16 V  $\text{MgCl}_2(\text{aq})$  se tvoří komplexní kation přibližného složení  $[\text{MgOMg}]^{2+}$ , případně jeho hydrát.
- 12.19 (b) Thermodynamicky výhodná tvorba  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ; (c) fázová přeměna hcp  $\rightarrow$  bcc.
- 12.20 (a) Antifluoritová struktura  $\text{Na}_2\text{S}$ ; (b)  $\text{C}^{2-}$ ,  $\text{N}^-$  a O jsou izoelektronové; (c) tvorba  $[\text{Be(OH)}_4]^{2-}$ ; (d) vysoká hodnota bodu tání, stálost při vysoké teplotě.
- 12.21 (a)  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2$ ;  $2\text{BeH}_2 + \text{LiCl} + \text{AlCl}_3$ ; (c)  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$ ; (d)  $\text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ; (e)  $2\text{HF} + \text{Ca(HSO}_4)_2$ ; (f)  $\text{MgO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; (g)  $\text{MgO} + \text{CO}_2$ ; (h)  $\text{MgO} + \text{Mg}_3\text{N}_2$ .
- 12.22 (a) **M** = Sr, **A** =  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_6]$ ; **B** =  $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$ ; **C** =  $\text{H}_2$ ; **X** = Ca; **D** =  $\text{Ca(OH)}_2$ .

12.23 (a)  $[\text{CaI}_2(\text{THF})_4]$ ;  $[\text{BaI}_2(\text{THF})_5]$ ;  $r(\text{Ba}^{2+}) > r(\text{Ca}^{2+})$ ; (b) velmi málo rozpustné:  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ; rozpustné bez reakce:  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; reagují s vodou:  $\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SrH}_2 \rightarrow \text{Sr}(\text{OH})_2$ .

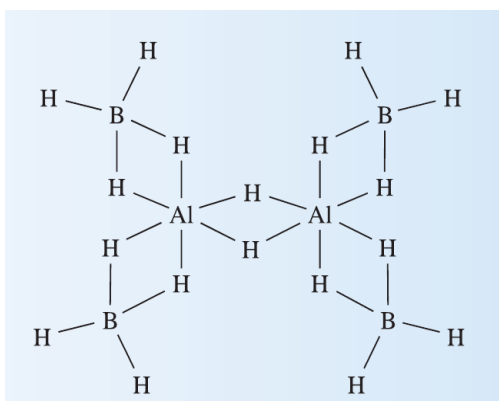
## KAPITOLA 13

13.2



- 13.4 (a)  $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Mg}(\text{s}) (+\Delta) \rightarrow 2\text{B}(\text{s}) + 3\text{MgO}(\text{s})$ ; (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je amfoterní,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  je zásaditý; reaguje pouze  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a zbyde pevný  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4](\text{aq})$ ; (c)  $2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4](\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .
- 13.5 (a) Viz **Obr. 4.21**; (b) multiplet 1:1:1:1; (c) dublet  $[J(^{11}\text{B}-^{31}\text{P})]$  kvartetů  $[J(^{11}\text{B}-^1\text{H})]$ ; (d) singlet.
- 13.6  $\Delta_f H^\circ = -851,5$  kJ na 1 mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (nebo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); uvolní se dostatečné množství energie na roztavení železa.
- 13.9 (a) Vzniká  $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ ; v  $^{11}\text{B}$  NMR spektru  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$  a  $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$  jsou tři kvartety 1:3:3:1 s rozdílným chemickým posunem; (b) ne, žádná změna v  $^{11}\text{B}$  nebo  $^{31}\text{P}$  NMR spektrech; (c) ano, dojde ke změně v  $^{11}\text{B}$  NMR spektrech roztoku; (d) vzniká komplex vazbou přes jednu nebo dvě vazby  $\text{P} \rightarrow \text{B}$ , je vhodné použít  $^{31}\text{P}$  nebo  $^{11}\text{B}$  NMR spektroskopii.
- 13.11 Interakce s 12 ekvivalentními  $^{19}\text{F}$ , poměr = 924 : 1.
- 13.12 (a)  $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{B}(\text{CF}_3)_3\text{CO}] + 3 \text{HF}$ .
- 13.13 (a) Může dojít k reakci  $\text{H}_2\text{O}$  s větším Al (ale ne B); (c) postupné reakční kroky jsou: (i)  $\text{B}_2\text{H}_6 \leftrightarrow 2 \text{BH}_3$  (rychle), (ii)  $\text{BH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  produkty (pomalou); (c)  $\text{B}(\text{OH})_3 + 2 \text{HF}_2^- \rightarrow [\text{BF}_4]^- + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ .
- 13.14 (a)  $\text{B}(\text{OEt})_3 + 3\text{HCl}$ ; (b)  $\text{EtOH} \cdot \text{BF}_3$ ; (c)  $\text{B}(\text{NHPH})_3 + 3\text{HCl}$ ; (d)  $\text{K}[\text{BF}_4]$  (iontová sloučenina).
- 13.15 (a)  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ; (b)  $\text{CaTiO}_3$ ; (c) přepište  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  jako  $\text{Na}_2[\text{NaAlF}_6] \equiv \text{NaXF}_3$ ; kryolit má perovskitovou strukturu s  $2/3$  Na v polohách Ca, a Al +  $1/3$  Na v polohách Ti.
- 13.6 (a)  $[\text{MBr}_6]^{3-}$ , oktaedr;  $[\text{MCl}_5]^{2-}$ , trigonální bipyramida;  $[\text{MBr}_4]^-$ , tetraedr; (b) krystalové stětnání; (c)  $\text{TiCl}_3 + \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2 + 2\text{HCl}$ ;  $2\text{TiCl}_3 + 3\text{CsCl}$ ; (d) monomerní  $\text{GaCl}_2$  by byl paramagnetický;  $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$  obsahuje diamagnetické ionty  $\text{Ga}^+$  a  $[\text{GaCl}_4]^-$ .
- 13.17 (a)  $\text{AlF}_3 + 3\text{F}^- \rightarrow [\text{AlF}_6]^{3-}$ ; po přidání  $\text{BF}_3$  vzniká  $[\text{BF}_4]^-$  a sráží se  $\text{AlF}_3$ . (b) data svědčí pro současnou přítomnost  $\text{GaCl}_2$  a  $\text{GaCl}_3/\text{HCl}$ , tj.  $[\text{GaCl}_4]^-$ ; (c) Pevný  $\text{TlI}_3$  je  $\text{Tl}^+(\text{I}_3)^-$ ; hydratovaný  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  je nerozpustný a oxidace  $\text{Tl}^+(\text{aq})$  na pevný  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  je mnohem snazší než na  $\text{Tl}^{3+}(\text{aq})$ ;  $\text{I}_2$  je oxidační činidlo.

- 13.18 (a) Při teplotě 298 K se koncové a můstkové H účastní dynamického procesu; tento proces pokračuje i při 203 K; (b) všechna  $^{11}\text{B}$  jádra jsou ekvivalentní, kvintet vzniká interakcí  $^{11}\text{B}$  se čtyřmi ekvivalentními  $^1\text{H}$  jádry (výměna koncových a můstkových H); (c) IR časová stupnice se liší od NMR časové stupnice.
- 13.19  $C_{2h}$ .
- 13.22 (a) Cyklický  $\text{Et}_3\text{B}_3\text{O}_3$ ;  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ ;  $\text{K}[\text{SbF}_6] + (\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{BF}$ .
- 13.24 Použijte lokalisované  $2c-2e$  vazby; koordinační vazby  $\text{N} \rightarrow \text{Al}$ .
- 13.25 Cyklický  $[\text{Cl}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_2$ .
- 13.26  $\text{B}_5\text{H}_9$ : *nido*-klastr, tetragonální pyramida se čtyřmi můstkovými H;  $\text{B}_8\text{H}_8^{2-}$ : *closo*-dodekaedr;  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ : *closo*-ikosaedr; *nido*- $\text{B}_6\text{H}_9^-$ : pentagonální pyramida se třemi můstkovými atomy H;  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  bude mít dva sousedící atomy C (1,2-izomer), nebo, budou oddělené (1,7- a 1,12-izomery).
- 13.27 (a) Přidání dvou elektronů znamená změnu původního deltahedronu z  $n = 6$  (pro  $\text{B}_5\text{H}_9$ ) na  $n = 7$  (pro  $\text{B}_5\text{H}_{11}$ ); předpověď je změna z *nido* na *arachno*; (b) anion je v roztoku dynamický, všech osm atomů H je ekvivalentních a mohou “vidět” každý B.
- 13.28 (a) 1- $\text{BrB}_5\text{H}_8$  izomeruje na 2- $\text{BrB}_5\text{H}_8$ ; (b)  $\text{B}_4\text{H}_8(\text{PF}_3) + \text{H}_2$ ; (c)  $\text{K}[1-\text{BrB}_5\text{H}_7] + \text{H}_2$ ; (d)  $4\text{B}(\text{OR})_3 + \text{BMe}(\text{OR})_2 + 11\text{H}_2$  (vazba B-C nepodléhá hydrolýze).
- 13.30 (a)  $\text{Ga}^+ + \text{I}_3^- \rightarrow \text{Ga}^{3+} + 3\text{I}^-$ ;  $\text{Ga}^+ + \text{Br}_2 \rightarrow \text{Ga}^{3+} + 2\text{Br}^-$ ;  $\text{Ga}^+ + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{Ga}^{3+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ;  $\text{Ga}^+ + 2[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{3+} + 2[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ; (b)  $[\text{Tl}(\text{CN})_4]^-$ ,  $\text{Tl}(\text{CN})_3$ .
- 13.31 Al,  $\approx 82\,000$  ppm; Mg,  $\approx 24\,000$  ppm; (b) oxidace: H:  $8 \cdot (-1 \text{ na } 0)$ , redukce: Ga:  $2 \cdot (+\text{III na } 0)$ ,  $1 \cdot (+\text{III na } +\text{I})$ .
- 13.32 (a)



(b)  $\text{A} = [\text{B}(\text{BCl}_2)_3\text{CO}]$ .

- 13.33 (b)  $\text{N}, \text{N}', \text{N}'', \text{S}, \text{S}', \text{S}''$  – a  $\text{N}, \text{N}', \text{N}'', \text{N}'''$ ,  $\text{O}, \text{O}', \text{O}''$  – donory.
- 13.34 (a) Při 223 K, stacionární struktura, šest  $\text{BH}_{\text{term}}$  a jeden  $\mu_3\text{-H}$  přes stěnu  $\text{B}_3$ ; při 297 K vzniká přídavný vrchol fluxionálního H přes  $\text{B}_6$  – skelet ale nedochází ke změně v  $\text{H}_{\text{term}}$ ;  $J(\text{BH}_{\text{term}}) \gg J(\text{BH}_{\text{cap}})$ ; (b)  $\text{X} = \text{NH}_4[\text{GaF}_4]$ .

## KAPITOLA 14

- 14.4  $C_{60}^{n-} : (8 \cdot 1/8) + (6 \cdot 1/2) = 4$ ;  $K^+ : 9 + (12 \cdot 1/4) = 12$ ;  $C_{60}^{n-} : K^+ = 1 : 3$ .
- 14.6 (a)  $Mg_2C_3$  obsahuje ion  $C=C=C^{4-}$ , a  $CaC_2$  obsahuje ion  $C\equiv C^{2-}$ ;  $ThC_2$  obsahuje  $C_2^{4-}$ ;  $TiC$  je intersticiální karbid; (b)  $NH_4Br$  reaguje v kapalném amoniaku jako kyselina; (c)  $Si-H$  (nebo  $Si-D$ ) se v kroku určujícím rychlost reakce nerozpadá,  $OH^-$  pravděpodobně atakuje  $Si$ .
- 14.8 (a) Lineární; (b) lineární; (c) trigonální pyramida; (d) trigonální bipyramida; (e) tetraedrické uspořádání okolo  $Si$ , lomené na  $O$ ; (f) oktaedr; (g) oktaedr; (h) tetraedr.
- 14.9 (a)  $[Sn_9Ti]^{3-}$  má pro vazbu v klastru 11 elektronových párů; *clos*o-skelet; (b) Dva izomery, protože  $Ti$  může obsazovat dvě různé polohy.
- 14.11 (a)  $GeCl_4 + 2H_2O \rightarrow GeO_2 + 4HCl$ ;  $GeO_2$  je dimorfní – může mít strukturu typu rutil a/nebo křemen. (b)  $SiCl_4 + 4NaOH \rightarrow Na_4SiO_4 + 4HCl$ ; diskrétní jednotky  $SiO_4^{4-}$  se nevyskytují, jde o polymerní ion; (c)  $CsF + GeF_2 \rightarrow Cs[GeF_3]$ ; uspořádání iontů  $[GeF_3]^-$  odpovídá trigonální pyramidě; (d)  $2SiH_3Cl + H_2O \rightarrow (SiH_3)_2O + 2HCl$ ; (e)  $2SiF_4 + 4H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_3O^+ + [SiF_6]^{2-} + 2HF$ ; oktaedrický  $[SiF_6]^{2-}$ ; (f)  $2(PBu_4)Cl + SnCl_4 \rightarrow (PBu_4)_2[SiCl_6]$ ; oktaedrický  $[SiCl_6]^{2-}$ .
- 14.12 Štěpení je způsobeno interakcí  $^{119}Sn - ^{19}F$ ; každá částice je oktaedrická; (a) jediný  $F$ ; (b) v obou izomerech, *cis* i *trans*, jsou dvě ekvivalentní polohy  $F$  (1:2); **B** = *fac*-izomer se třemi ekvivalentními  $F$ ; (c) **A** = *mer*-izomer se dvěma typy  $F$  (1 : 2), **B** = *fac*-izomer se třemi ekvivalentními  $F$ ; (d) **A** = *trans*- $Cl$  se čtyřmi ekvivalentními  $F$ ; **B** = *cis*- $Cl$  se dvěma typy okolí  $F$  (2:2); (e) dvě různá okolí  $F$  (1:4); (f) šest ekvivalentních  $F$ .
- 14.13  $[Sn(OH)_6]^{2-} + H_2$ ; (b)  $PbSO_4$ ; (c)  $Na_2CS_3$ ; (d) polymery  $-SiH_2O-$ ; (e)  $ClCH_2SiH_3$ .
- 14.14 (a) Rozpusťte každou ze sloučenin v konc.  $HF(aq)$ , změřte  $\Delta_r H^0$  a použijte Hessův zákon; (b) energie vazeb  $Si-Si$  a  $Si-H$  z hodnot  $\Delta_c H^0$  pro  $Si_2H_6$  a  $SiH_4$ , použijte Paulingův princip; (c)  $Pb^{IV}$  stanovíte tak, že jím oxidujete  $I^-$  a vzniklý  $I_2$  titrujete thiosíranem (nebo zahřejete s  $HCl$  a vzniklý  $Cl_2$  pohltíte v  $KI(aq)$ , takto vzniklý  $I_2$  titrujete thiosíranem).
- 14.15 Při teplotě 1000 K je  $CO$  thermodynamicky stářejší než  $SnO_2$ ; uhlík tedy redukuje  $SnO_2$  při 1000 K, ale nikoliv při 500 nebo 750 K.
- 14.16 (a)  $Fe^{2+}$  nahrazuje  $Mg^{2+}$  aniž by se změnila struktura (hodnoty  $r_{ion}$  viz Dodatek 6); (b) z **Obr. 14.22** je patrné že  $Al^{3+}$  může substituovat  $Si^{4+}$ , přičemž elektroneutralita je zachována substitucí  $Ca^{2+}$  za  $Na^+$ ; (c) ve struktuře oxidu křemičitého  $Al^{3+}$  může nahradit  $Si^{4+}$  a intersticiální  $Li^+$  pak zajišťuje elektroneutralitu.
- 14.17 I =  $(CN)_2$ ; II =  $CS_2$ ; III =  $CO_2$ ; všechny mají symetrii  $D_{Oh}$ .
- 14.18  $KCN(aq)$  je silně alkalický protože dochází k hydrolyze;  $CN^-$  neúspěšně soutěží s  $OH^-$  pro vytvoření vazby s  $Al^{3+}$ .



- 14.19 (a)  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$ , pak vzniká  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ ; (b) stejně jako v úloze (a); (c)  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{CO}_2\text{S}$ , pak vzniká  $\text{COS} + \text{H}_2\text{O}$ .
- 14.20 (a) Trigonálně planární ( $D_{3h}$ ); (c) IR aktivní  $A_2''$ ,  $E'$ .
- 14.21 (a)  $T_d$ ; (b)  $D_{3h}$ ; (c)  $D_{\infty h}$ ; (d)  $C_{2v}$ .
- 14.23 (b) Lineární; (c) kruh  $\text{Sn}_4\text{F}_4$ , každý Sn má volný pár; lokalizované jednoduché vazby Sn–F.
- 14.24  $\text{SiF}_4$ : plyn, tetraedrická molekula; Si: polovodič;  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$ : supravodič při 40 K;  $\text{SnO}$ : amfoterní;  $\text{Ge}_9^{4+}$ : Zintlův ion;  $\text{GeF}_2$ : analog karbenu;  $\text{SiO}_4^{4-}$ : vápenatá sůl je součástí cementu;  $\text{PbO}_2$ : kyselý oxid;  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ : ve vodě se rozpouští bez rozkladu;  $\text{SnF}_4$ : vrstevnatá struktura, oktaedricky koordinovaný Sn.
- 14.25 (b)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ; (c)  $230\text{ cm}^{-1}$ , deformační vibrace;  $1917\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CN})$ ;  $1060\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CCl})$ .
- 14.26 (a)  $\text{NaCl} + \text{H}_3\text{GeOCH}_3$ ; (b)  $\text{CaCN}_2 + \text{C}$ ; (c)  $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{SiH}_4$  + vyšší silany; (d)  $\text{KF} + \text{Si}$ ; (e)  $[\text{Ge}(1,2\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{2-}$ ; (f)  $2\text{SiH}_3\text{I} + \text{O}_2$ ; (g) viz rovn. 14.13; (h)  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + \text{H}_2$ .
- 14.27 (c)  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $D_{2h}$ ;  $\text{C}_2\text{S}_4^{2-}$ ,  $D_{2d}$ .
- 14.28 (a) Tvorba  $[\text{K}(\text{crypt-222})]^+$ ; (c) interakce s 12 atomy  $^{207}\text{Pb}(22,1\%, I = 1/2)$ ; 1720 Hz.

## KAPITOLA 15

- 15.1 (a) 0; (b) V; (c) III; (d) IV; (e) II; (f) –III; (g) –I; (h) 0; (i) V; (j) III; (k) V.
- 15.2 (a) +932; (b) –274; (c) –450 kJ na mol reakce.
- 15.4 (a)  $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{PH}_3$ ;  
(b)  $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;  
(c)  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ ;  
(d)  $\text{AsH}_3 + 4\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + 8\text{HI}$ ;  
(e)  $\text{PH}_3 + \text{KNH}_2 \rightarrow \text{KPH}_2 + \text{NH}_3$  (kapalný  $\text{NH}_3$ );
- 15.5 (a)  $\text{HCl}(\text{aq})$  je plně disociován, roztok  $\text{NH}_3$  obsahuje rozpuštěný  $\text{NH}_3$ ; (b)  $\text{NH}_4(\text{CO}_2\text{NH}_2)$  je sůl velmi slabé kyseliny.
- 15.7  $\text{HNO}_3(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{NH}_2\text{OH}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $[\text{BrO}_3]^- (\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{Br}^- (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}(\text{aq}) + \text{BrO}_3^- (\text{aq}) \rightarrow \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{Br}^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .
- 15.8 (a)  $3\text{NaNH}_2 + \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaN}_3 + 3\text{NaOH} + \text{NH}_3$ ; (b) Na s kapalným  $\text{NH}_3$ ; (c)  $2\text{NaN}_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{N}_3)_2 + 2\text{NaNO}_3$ .
- 15.9 (a)  $\text{CN}_2^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NCO}^-$ ; (b) vazebné uspořádání podobné jako v  $\text{CO}_2$ .
- 15.10 (b) Elementární buňka obsahuje dva celé As a  $(4 \cdot \frac{1}{4}) + (8 \cdot \frac{1}{8})\text{Ni} = 2\text{Ni}$ , tj. 1 : 1.
- 15.11 Elektronovou difrakcí nebo vibrační spektroskopií; (b) Ramanovou (nikoliv IČ) spektroskopií.
- 15.12  $\text{F}_5\text{S}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ON}^-$ .
- 15.13 (b) Předpokládejte kulovou symetrii iontů  $\text{PCl}_4^+$  a  $[\text{PCl}_6]^-$ .
- 15.14 V každém iontu je šest ekvivalentních center F: (a) dublet (interakce s  $^{31}\text{P}$ ); (b) signál 1:1:1:1:1:1 (interakce s  $^{121}\text{Sb}$ ) překrývající signál 1:1:1:1:1:1:1 (interakce s  $^{123}\text{Sb}$ ), relativní zastoupení  $^{121}\text{Sb} : ^{123}\text{Sb} \approx 1 : 1$ .
- 15.15 Rovn. 15.64 (Cu se oxiduje, N se redukuje); 15,73 (N se oxiduje, Co se redukuje); 15.111 (N se v jedné  $\text{HNO}_2$  oxiduje a ve dvou dalších redukuje); 15.123 (Au se oxiduje, N v  $\text{HNO}_3$  se redukuje).
- 15.16 Předpokládejme statické struktury: (a) *cis*- $[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^-$ , triplet tripletů; *trans*- $[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^-$ , kvintet; *mer*- $[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^-$ , dublet tripletů; *fac*- $[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^-$ , kvartet.
- 15.17 Tři isomery, v každém izomeru dvě okolí F (2 : 1).
- 15.18 (a)  $(\text{PCl}_4)^+[\text{SbCl}_6]^-$ ; (b)  $\text{K}^+[\text{AsF}_6]^-$ ; (c)  $(\text{NO})^+[\text{SbF}_6]^-$ ; (d)  $(\text{H}_2\text{F})^+[\text{SbF}_6]^-$ ; vzhledem k tendenci k tvorbě můstku Sb–F–Sb může vzniknout  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  nebo vyšší asociáty.
- 15.19 (a) Viz Obr. 15.13b a (V15.41);  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ , žádný volný pár, 12 elektronů ve valenční sféře každého středového  $\text{Sb}^{\text{V}}$ ;  $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ , jeden volný pár a čtyři vazebné páry na každém  $\text{Sb}^{\text{III}}$  poskytnou uspořádání trigonální bipyramidy s volnými páry v ekvatoriální poloze. (b) Řetězec s oktaedricky koordinovaným  $\text{Bi}^{\text{III}}$ .

- 15.20  $\text{NO}^+$  je izoelektronový s CO a jeho diagram MO je podobný; NO má o jeden elektron víc než  $\text{NO}^+$  a tento elektron obsazuje  $\pi^*$ -MO, což vede ke snížení řádu vazby; frekvence vibrace závisí na silové konstantě, jejíž hodnota se zvyšuje se zvětšující se pevností vazby.
- 15.21 **B** =  $\text{N}_2\text{O}$ .
- 15.23 (a) Typ rutilu s trojnásobnou superbuňkou; (b) k jednoznačnému popisu struktury je zapotřebí tří elementárních buněk stukturálního typu rutilu; (c) O: koordinační číslo 3, Fe: koordinační číslo 6 a Sb: koordinační číslo 6; (d) Fe: jeden atom uvnitř buňky a 8 atomů v rozích = 2 Fe; Sb: dva atomy ve středu a osm na hranách = 4 Sb; O: deset uvnitř buňky středu a čtyři na stěnách = 12 O; stechiometrický poměr 2 : 4 : 12 = 1 : 2 : 6.
- 15.24 (a)  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  poskytne dva signály v spektru NMR  $^{31}\text{P}$  (poměr intenzit 2 : 1);  $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$  poskytne dva signály se stejnými intenzitami; (b)  $\text{AsF}_5$  je izostrukturální s  $\text{PF}_5$ , (**V15.32**); pokud při vyšší teplotě dojde k rychlé změně pak dva pásy  $^{19}\text{F}$  s poměrem intenzit 3 : 2 (ekv. : ax.) budou splývat; (c) podívejte se na Obr. 15.23a: náhradou tří Cl za  $\text{NMe}_2$  bude možnost vzniku tří izomerů, které ve spektru NMR  $^1\text{H}$  poskytnou jeden, dva nebo tři signály; případně použijte  $^{31}\text{P}$ .
- 15.25 (a) Jestliže  $2\text{Ti}^{\text{III}} \rightarrow 2\text{Ti}^{\text{IV}}$ , pak se oxidační stav dusíku změní z -I na -III a vznikne  $\text{NH}_3$ ; (b) jestliže  $2\text{Ag}^{\text{I}} \rightarrow 2\text{Ag}^0$ , pak se oxidační stav fosforu změní z III na V a produktem bude  $\text{HPO}_4^{2-}$ ; (c) jestliže  $2\text{I}^0 \rightarrow 2\text{I}^{-1}$ , pak změna oxidačního stavu P bude z I na III a pak na V, tj.  $\text{H}_3\text{PO}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$ .
- 15.26 (a) Tetraedr; (b) planární; (c) okolo N je trigonální pyramida, uspořádání na O je lomené; (d) tetraedr; (e) trigonální bipyramida s F v axiálních polohách.
- 15.27 (a)  $\text{K}^{15}\text{NO}_3 + \text{Al}, \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow ^{15}\text{NH}_3$ , reakce s Na; (b) oxidací  $^{15}\text{NH}_3$  [viz část (a)] pomocí CuO nebo NaOCl; (c)  $\text{K}^{15}\text{NO}_3 + \text{Hg}, \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow ^{15}\text{NO}$ ; nechte reagovat s  $\text{Cl}_2$  a  $\text{AlCl}_3$ .
- 15.28 (a) Zredukujte na  $^{32}\text{P}_4$  který necháte reagovat s  $\text{NaOH}(\text{aq})$ ;  $^{32}\text{P}_4$  [viz část (a)] + malé množství  $\text{Cl}_2$  a následná hydrolyza produktu; (c)  $^{32}\text{P}_4$  [viz část (a)] + přebytek S, vznikne  $^{32}\text{P}_4\text{S}_{10}$  a následná reakce s  $\text{Na}_2\text{S}$ .
- 15.29 **D** =  $\text{N}_2$ .
- 15.30 Kombinace Al + O je izoelektronová s Si + Si.
- 15.32 (a)  $J(^{11}\text{B} - ^{31}\text{P})$ ;  $^{31}\text{P}$ ,  $I = 1/2$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $I = 3/2$ .
- 15.33 (a)  $(\text{PI}_4)^+[\text{GaBr}_4]^-$ ; (b)  $[\text{P}(\text{OH})\text{Br}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$ ; (c)  $2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ ; (d)  $\text{KPH}_2 + \text{H}_2$ ; (e)  $\text{NH}_3 + 3\text{LiOH}$ ; (f)  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; (g)  $\text{BiOCl} + 2\text{HCl}$ ; (h)  $\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$ .
- 15.34 (b) Bi se chová jako typický kov; (c)  $[\text{X}]^- = [\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^-$ .
- 15.35 (a) Dublet (939 Hz) dubletů (731 Hz) kvintetů (817 Hz); (b)  $[\text{BiF}_7]^{3-}$  jak lze očekávat podle VSEPR; (c)  $[\text{SbF}_6]^{3-}$  musí mít stereochemicky inaktivní volný pár.
- 15.36 (b) **A** =  $\text{AsOCl}_3$ ,  $C_{3v}$  odpovídá monomeru;  $C_{2h}$  odpovídá dimeru (struktura (**V15.37**)).

- 15.37 (a) Rozklad na  $\text{NO}_2$ .
- 15.38 (b)  $-1332 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 15.39 (b)  $\text{PO}(\text{NMe}_2)_3$ ;  $6\text{NHMe}_2 + \text{POCl}_3 \rightarrow \text{PO}(\text{NMe}_2)_3 + 3\text{NH}_2\text{Me}_2\text{Cl}$ .
- 15.40  $\text{PCl}_3\text{F}_2$  je nepolární,  $\text{PCl}_2\text{F}_3$  je polární,  $\text{PClF}_4$  je polární.
- 15.41 (a)  $\text{Co}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{HNO}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ;  
(b)  $\text{NO}_2^- + \text{HSO}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ .
- 15.42 (a)  $12\text{P} + 10\text{KClO}_3 \rightarrow 3\text{P}_4\text{O}_{10} + 10\text{KCl}$ ;  
(b)  $\text{P}_4\text{S}_3 + 5\text{KClO}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10} + 3\text{SO}_2 + 5\text{KCl}$ .
- 15.43 (b) **A** =  $\{\text{N}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2\}_n$ ; **B** =  $\{\text{N}=\text{P}(\text{NHMe})_2\}_n$ ; **C** =  $\{\text{N}=\text{P}(\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2\}_n$ .

## KAPITOLA 16

- 16.1 (b)  $ns^2np^4$ .
- 16.2  $^{209}_{83}\text{Bi}(n, \gamma)^{210}_{83}\text{Bi} (+ \beta^-) \rightarrow ^{210}_{84}\text{Po}$ .
- 16.3 Anoda:  $4 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^-$ ; katoda:  $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ .
- 16.4  $8\text{E} \rightarrow 4\text{E}_2$ , pro  $\text{E} = \text{O}$  se  $\Delta_f H^0 = -1992 \text{ kJ mol}^{-1}$ , pro  $\text{E} = \text{S}$  se  $\Delta_f H^0 = -1708 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $8\text{E} = \text{E}_8$ ; pro  $\text{E} = \text{O}$  se  $\Delta_f H^0 = -1992 \text{ kJ mol}^{-1}$  a pro  $\text{E} = \text{S}$  se  $\Delta_f H^0 = -2128 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 16.6 (a)  $E^0_{\text{cel}} = 1,08 \text{ V}$ , takže hodnota  $\Delta_f G^0$  je záporná; (b)  $59,9 \text{ g cm}^{-3}$ .
- 16.7  $2\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + 2\text{H}^+$ ; (b)  $2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
- 16.8 (a)  $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; (b)  $\text{MnO}_2$  bude katalyzovat rozklad  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ .
- 16.9 Šroubovitě řetězce jsou chirální.
- 16.7 (a) Lomená; (b) trigonální bipyramida; (c) lomená; (d) „houpačka“ (e) oktaedr; (f) lomená na každém S (dva izomery).
- 16.12 (a)  $\text{SF}_4$  je donor i akceptor  $\text{F}^-$ ;  $\text{BF}_3$  je akceptor  $\text{F}^-$ ;  $\text{CsF}$  je zdroj  $\text{F}^-$ ; (b) vzniká  $\text{RCF}_3$ .
- 16.16  $[\text{TeF}_7]^-$  je pentagonální bipyramida; binomický oktet ve spektru NMR  $^{125}\text{Te}$  znamená že je v NMR časové stupnici fluxionální; ve spektru NMR  $^{19}\text{F}$  je singlet atomů F vázaných se spinově neaktivním Te; 0,9 %  $^{123}\text{Te}$  a 7,0 %  $^{125}\text{Te}$  interagují a vznikají dva dublety, tj. satelity.
- 16.17 (a) všechny jsou izoelektronové a izostrukturní; (b) izoelektronové:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  a  $\text{NO}_2^+$ ; izostrukturní:  $\text{CO}_2$  a  $\text{NO}_2^+$ ; izoelektronové ale ne izostrukturní:  $\text{SO}_2$  a  $\text{TeO}_2$ ; (c) všechny jsou izoelektronové ale pouze  $\text{SO}_3$  a  $\text{PO}_3^-$  jsou izostrukturní; (d) všechny jsou izoelektronové a izostrukturní.
- 16.18 (a)  $\text{SO}_3$  je trigonální (trojúhelník),  $\text{SO}_3^{2-}$  je trigonální pyramida.
- 16.20 Probíhá reakce  $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \leftrightarrow \text{S}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; tato reakce je podpořena vysokou koncentrací  $\text{H}^+$  a velmi malou rozpustností  $\text{CuS}$ . (b) Odpovídá VSEPRu; (c) bílá sraženina je  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , rozpouští se za vzniku  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ ; disproportionace  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ :  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$  je podpořena odstraňováním  $\text{S}^{2-}$  za vzniku nerozpustného  $\text{As}_2\text{S}$ .
- 16.21 (a)  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_5^{2-} + 2\text{Ag} + 2\text{H}^+$ ; (b)  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 3\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 6\text{I}^- + 8\text{H}^+$ .
- 16.22  $[\text{SO}_2(\text{OH})(\text{NH}_2)]$ ,  $\text{HSO}_3\text{NH}_2$ .
- 16.24  $\text{S}_2\text{O}$ , **16.42**;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , **16.59**;  $\text{NSF}$ , **16.65**;  $\text{NSF}_3$ , **16.66**;  $\text{NS}_2^+$ , **16.73**;  $\text{S}_2\text{N}_2$ , **16.71**.
- 16.25 Planární,  $6\pi$ -elektronový,  $(4n + 2)$  Hückelův systém.
- 16.26  $S_\infty$ , chirální polymer;  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , silné oxidační činidlo;  $\text{S}_2^{2-}$ , modrý, paramagnetický;  $\text{S}_2\text{F}_2$ , dva monomerní izotopy;  $\text{Na}_2\text{O}$ , anti fluoritová struktura;  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ , obsahuje slabé vazby S-S;  $\text{PbS}$ , černá nerozpustná pevná látka;  $\text{H}_2\text{O}_2$ , v přítomnosti  $\text{Mn}^{2+}$

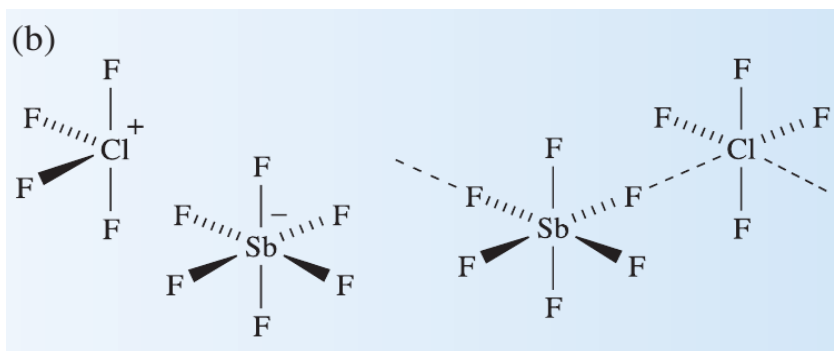
disproporcionuje;  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , reaguje explozivně s vodou;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , silné redukční činidlo;  $\text{H}_2\text{S}$ , jedovatý plyn;  $\text{SeO}_3$ , v pevném stavu je tetramerem.

- 16.27 (a) černá sraženina  $\text{CuS}$ ; vzniká rozpustný  $\text{Na}_2\text{CuS}_2$ ; (b)  $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$ ;  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{CsN}_3 \rightarrow \text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_5 + 2\text{NH}_3$ .
- 16.28 (a)  $(\text{SF}_3)^+[\text{SbF}_6]^-$ ; (b)  $\text{HSO}_3\text{F}$ ; (c)  $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}_4$ ; (d)  $\text{HSO}_4^- + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$ ; (e)  $\text{NSF} + \text{Cs}[\text{AsF}_6]$ ; (f)  $\text{H}_2\text{SO}_5 + \text{HCl}$ ; (g)  $\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ .
- 16.29 (b) Viz **Obr. 10.8** a příslušnou diskuzi; (c)  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SeO}_2$ ; kineticky stabilní je  $\text{SF}_6$ .
- 16.30 (a) Planární; (b)  $d(\text{Se}-\text{Se}) < 2r_{\text{kov}}$ ; napovídá přítomnost částečného  $\pi$ -charakteru ve vazbě.
- 16.31 (b) Vznikají tři produkty  $\text{TeF}_{4-n}(\text{CN})_n$  s  $n = 3, 2$  a  $0$ .
- 16.33 (a) Lomená; (c) 3; (d)  $2335 \text{ cm}^{-1}$ .
- 16.34 (a)  $\text{CaCO}_3$  (nebo  $\text{MgCO}_3$ ) +  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4$  (nebo  $\text{MgSO}_4$ ) +  $\text{CO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$ .

## KAPITOLA 17

- 17.2 (a)  $2X^- + Cl_2 \rightarrow X_2 + Cl^-$  (X = Br nebo I); (b) viz schéma Downsova procesu v odd. 10.2; k zabránění rekombinace Na a  $Cl_2$ ; (c)  $F_2 + H_2 \rightarrow 2HF$ ; explosivní řetězová reakce.
- 17.3 Odpuzování volných párů O a F zeslabuje vazbu mezi těmito prvky.
- 17.6 ClF, 170; BrF, 185; BrCl, 213; ICl, 232; IBr, 247 pm; dobrý souhlas s Tab. 17.3 pokud je rozdíl  $[\chi^p(Y) - \chi^p(X)]$  malý.
- 17.7 (a)  $2AgCl + 2ClF_3 \rightarrow 2AgF_2 + Cl_2 + 2ClF$  ( $AgF_2$ , nikoliv  $AgF$ , protože  $ClF_3$  je velmi silné oxidační činidlo);  
(b)  $2ClF + BrF_3 \rightarrow (Cl_2F)^+[BrF_4]^-$ ;  
(c)  $CsF + IF_5 \rightarrow Cs^+[IF_6]^-$ ;  
(d)  $SbF_5 + ClF_5 \rightarrow (ClF_4)^+[SbF_6]^-$  nebo  $2SbF_5 + ClF_5 \rightarrow (ClF_4)^+[Sb_2F_{11}]^-$ ;  
(e)  $NMe_4F + IF_7 \rightarrow (NMe_4)^+[IF_8]^-$ ; (f)  $K[BrF_4] (+ \Delta) \rightarrow KF + BrF_3$ .
- 17.9 (a) Čtvercově planární; (b) lomená; (c) "houpačka"; (d) pentagonální bipyramida; (e) planární (viz 17.8); (f) oktaedr; (g) pyramida se čtvercovou základnou.
- 17.10 (a)  $BrF_5$ : dublet a kvintet ( $J_{FF}$ ), poměr intenzit 4:1;  $[IF_6]^+$ : singlet; (b)  $BrF_5$  je pravděpodobně fluxionální, v limitě vysokých teplot je spektrum singletem;  $[IF_6]^+$ : při každé teplotě singlet.
- 17.12 368 nm (UV oblast), pás přenosu náboje; 515 nm (viditelná oblast),  $\sigma^* \leftarrow \pi^*(I_2)$ .
- 17.13 (a) Komplex s přenosem náboje s interakcí S---I-I; (b) (1 : 1), Lambertův-Beerův zákon a Jobova metoda; (c) přenos náboje zeslabuje vazbu I-I.
- 17.14 (a) "houpačka"; (b) viz 17.28; (c) lomená; (d) pyramida se čtvercovou základnou.
- 17.15 (a) v alkalickém roztoku za studena:  $Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$ ; v horkém alkalickém roztoku:  $3Cl_2 + 6NaOH \rightarrow NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O$ ;  
(b)  $IO_4^- + 2I^- + H_2O \rightarrow IO_3^- + I_2 + 2OH^-$ ;  $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$ ;  
(c)  $IO_4^-$ .
- 17.17 (a)  $ClO_3^- + 6Fe^{2+} + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 6Fe^{3+} + 3H_2O$ ; (b)  $IO_3^- + 3SO_3^{2-} \rightarrow I^- + 3SO_4^{2-}$  (je možná i částečná redukce); (c)  $IO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 2Br_2 + IBr + 3H_2O$ .
- 17.18 (a) Stanovte celkový obsah chloru přidáním přebytku  $I^-$  a následnou titrací thiosíranem; pouze HCl je silnou kyselinou, takže její koncentraci je možné zjistit měřením pH. Hodnota  $\Delta_r H^0$  byla zjištěna měřením  $K$  při různých teplotách. (b) Roztok odváženého množství oxidu neutralizujte  $NaHCO_3$  a  $I_2$  titrujte thiosíranem, pak přidejte přebytek zředěné HCl a opět titrujte. (c) Ramanovou spektroskopií zjistíte frekvence valenčních vibrací,  $Cl_2^- < Cl_2$ .

- 17.19 (a) HF je v parách polymerní, vodíkové vazby se při vypařování neštěpí, zatímco vodíkové vazby ve vodě ano; (b)  $\text{Ag}^+$  komplex s jodidem musí být stářejší než s chloridem.
- 17.20 (a) Vznik vodíkové vazby  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ , struktura podobná ledu; (b) produkt HF, vazba v HI je slabší.
- 17.21 (b)  $\text{Cl}^-$ , (c)  $\text{ClO}_4^-$ ; (d) jestliže se poloreakce účastní  $\text{H}^+$  pak podle Nernstovy rovnice  $E$  závisí na  $[\text{H}^+]$  (koncentraci  $\text{H}^+$ ).
- 17.22 (a)  $10\text{CsF} + \text{I}_2\text{O}_5 + 5\text{IF}_5 \rightarrow 5\text{Cs}_2\text{IOF}_5$ ;  $5\text{CsF} + \text{I}_2\text{O}_5 + 3\text{IF}_5 \rightarrow 5\text{CsIOF}_4$ , není to oxidačně-redukční reakce; (b)  $-150 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 17.23 Interakce se zúčastní:  $\pi_g^*(2p_x)^1 \pi_g^*(2p_y)^1 \text{O}_2$  a  $\pi_g^*(3p_x)^2 \pi_g^*(3p_y)^1 \text{Cl}_2^+$  a vznikne  $\sigma$ -vazebná interakce v rovině a mimo-rovinná  $\pi$ -vazebná interakce.
- 17.24



- 17.25  $\text{HClO}_4$ , silná kyselina;  $\text{CaF}_2$ , strukturní typ;  $\text{I}_2\text{O}_5$ , anhydrid  $\text{HIO}_3$ ;  $\text{ClO}_2$ , radikál;  $[\text{BrF}_6]^+$ , vyžaduje použití velmi silného oxidačního činidla;  $[\text{IF}_6]^-$ , deformovaný oktaedr;  $\text{HOCl}$ , slabá kyselina;  $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{Br}_2$ , komplex s přenosem náboje;  $\text{ClF}_3$ , používá se k fluoraci uranu;  $\text{RbCl}$ , pevná látka s oktaedrickým uspořádáním atomů chloru;  $\text{I}_2\text{Cl}_6$ , halogen má čtvercové okolí.



## KAPITOLA 18

- 18.2  $\text{He}_2$ ,  $\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^2$ ;  $\text{He}_2^+$ ,  $\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^1$ .
- 18.3 Lineární  $\text{XeF}_2$ ; čtverec  $\text{XeF}_4$ ; deformovaný oktaedr  $\text{XeF}_6$ .
- 18.4 Osm vazebných párů a jeden volný pár; stereochemicky inaktivní volný pár.
- 18.5 (a) Hodnota  $\Delta_f H^0$  je známa z hydrolyzy  $\text{XeF}_2$ ; (b) Použijte termochemický cyklus kterého se zúčastní  $\text{XeF}_2(\text{s})$ ,  $\text{XeF}_2(\text{g})$ ,  $\text{Xe}(\text{g}) + 2\text{F}(\text{g})$  a  $\text{Xe}(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g})$ .
- 18.6 Porovnejte  $\text{Xe} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{XeCl}_2$  a analogickou reakci s  $\text{F}_2$ . Vazba  $\text{Xe}-\text{Cl}$  je slabší než  $\text{Xe}-\text{F}$ , vazba  $\text{Cl}-\text{Cl}$  je silnější než vazba  $\text{F}-\text{F}$ .
- 18.7 Z Bornova–Haberova cyklu za použití předpokladu že mřížkové energie  $\text{XeF}$  a  $\text{XeCl}$  jsou přibližně stejné.
- 18.8  $\text{XeO}_6^{4-}$ , oktaedr;  $\text{XeOF}_2$ , T-tvar;  $\text{XeOF}_4$ , tetragonální pyramida s atomem O ve vrcholu;  $\text{XeO}_2\text{F}_2$ , houpačka;  $\text{XeO}_2\text{F}_4$ , oktaedr;  $\text{XeO}_3\text{F}_2$ , trigonální bipyramida s atomy F v axiálních polohách.
- 18.9 (a)  $\text{CsF} + \text{XeF}_4 \rightarrow \text{Cs}[\text{XeF}_5]$ ; (b)  $\text{SiO}_2 + 2\text{XeOF}_4 \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{XeO}_2\text{F}_2$  nebo  $\text{SiO}_2 + \text{XeOF}_4 \rightarrow \text{SiF}_4 + \text{XeO}_3$ ; (c)  $\text{XeF}_2 + \text{SbF}_5 \rightarrow (\text{XeF})[\text{SbF}_6]$  nebo  $2\text{XeF}_2 + \text{SbF}_5 \rightarrow [\text{Xe}_2\text{F}_3][\text{SbF}_6]$  nebo  $\text{XeF}_2 + 2\text{SbF}_5 \rightarrow (\text{XeF})[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ ; (d)  $2\text{XeF}_6 + 16\text{OH}^- \rightarrow \text{XeO}_6^{4-} + \text{Xe} + \text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 12\text{F}^-$ ; (e)  $2\text{KrF}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Kr} + \text{O}_2 + 4\text{HF}$ .
- 18.11 Produktem je  $(\text{XeF})^+[\text{RuF}_6]^-$ ; pás při  $600\text{ cm}^{-1}$  patří  $\nu(\text{Xe}-\text{F})$ ; (b)  $[\text{XeF}_5][\text{RuF}_6]$  s interakcí  $\text{Xe}\cdots\text{F}-\text{Ru}$ .
- 18.12  $\mathbf{A} = (\text{F}_2\text{C}=\text{CXeCl})^+[\text{BF}_4]^-$ .
- 18.14 Dublet patří dvěma  $F_{\text{term}}$ ; triplet  $F_{\text{můstek}}$ ;  $J(F_{\text{term}} - F_{\text{můstek}})$ .
- 18.15 (a)  $(\text{KrF})[\text{AuF}_6] + \text{Kr}$ ; (b)  $\text{RbHXeO}_4$ ; (c)  $\text{Xe} + \text{Cl}_2 + (\text{XeF})[\text{Sb}_2\text{F}_{11}] + \text{SbF}_5$ ; (d)  $\text{Kr}(\text{TeOF}_5)_2 + \text{BF}_3$ ; (e)  $(\text{XeC}_6\text{F}_5)^+(\text{SO}_3\text{CF}_3)^- + \text{SiMe}_3\text{F}$ ; (f)  $\text{XeC}_6\text{F}_5^+ + \text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ .
- 18.17  $\text{KrF}_2$  má symetrii  $D_{\infty h}$ ; symetrická valenční vibrace není IR aktivní.
- 18.18  $\text{XeF}_2$ , interakce typu  $3c-2e$ , řád vazby  $\text{Xe}-\text{F} = 1/2$ ;  $\text{XeF}^+$ ,  $\sigma$ -vazebný MO, řád vazby  $\text{Xe}-\text{F} = 1$ .