

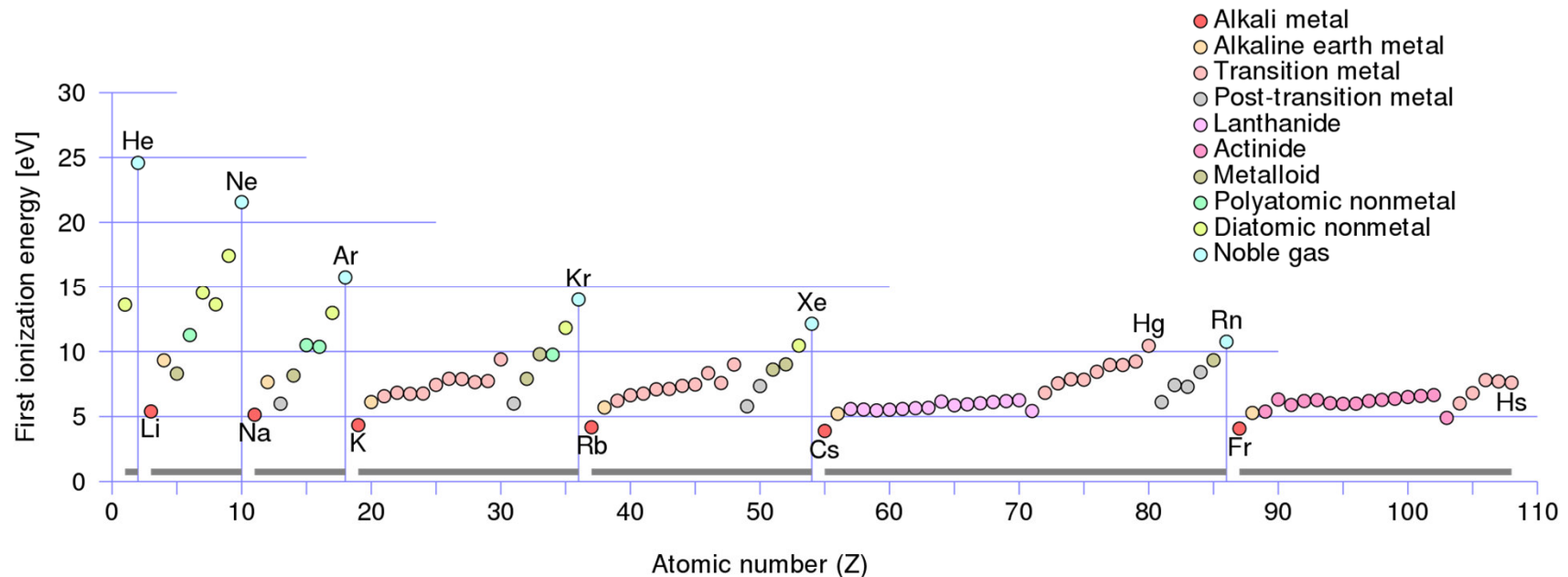
Anorganická chemie

2. část

Ionizační energie atomu

= energie, kterou je nutno vynaložit, aby byl z atomu v zákl. stavu odtržen nejslaběji poutaný elektron (1. ionizační energie)
(analogicky vyšší ionizační energie)

= energie nejvyššího obsazeného orbitalu ovlivněna atom. číslem a elektron. konfigurací valenční sféry → periodický průběh závislosti IE na atomovém čísle



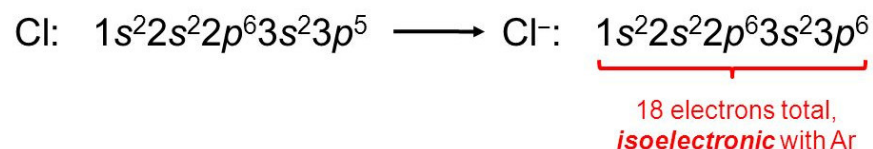
Ionizace

Pomocí Hundova pravidla lze zobrazit také elektronové konfigurace iontů - jak kladně nabitých iontů (kationty), tak záporně nabitých iontů (anionty).

1. kationt vzniká tak, že z elektroneutrálního atomu je odtržen jeden nebo více elektronů; v atomovém obalu má tedy kationt příslušného prvku o daný počet elektronů méně, než má elektroneutrální atom.

2. aniont vzniká tak, že elektroneutrální atom přijme jeden nebo více elektronů; v atomovém obalu má tedy aniont příslušného prvku o daný počet elektronů více, než má elektroneutrální atom.

Ionty nepřechodných prvků nabývají konfigurace nejbližšího vzácného plynu.



U přechodných kovů se při ionizaci odštěpují elektrony z ns orbitalů dříve než z (n-1)d orbitalů.



1. Konfigurace vzácného plynu ($ns^2 np^6$)

He: Be^{2+} , Li^+ , H^-

Ne: Al^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ , F^- , O^{2-} , N^{3-}

Ar: Sc^{3+} , Ca^{2+} , K^+ , Cl^- , S^{2-}

Kr: Y^{3+} , Sr^{2+} , Rb^+ , Br^- , Se^{2-}

Xe: Ce^{4+} , La^{3+} , Ba^{2+} , Cs^+ , I^- , Te^{2-}

2. Konfigurace pseudovzácného plynu (elektronová 18; $ns^2 np^6 nd^{10}$)

$n = 3$: Cu^+ , Zn^{2+} , Ga^{3+}

$n = 4$: Ag^+ , Cd^{2+} , In^{3+}

$n = 5$: Au^+ , Hg^{2+} , Tl^{3+}

3. Konfigurace pseudovzácného plynu (elektronová 20; $ns^2 np^6 nd^{10}(n+1)s^2$)

$n = 3$: Ga^+

$n = 4$: In^+ , Sn^{2+} , Sb^{3+}

$n = 5$: Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}

$[Hg-Hg]^{2+}$

4. Nepravidelná konfigurace s neúplně obsazenými $(n-1)d$ orbitaly

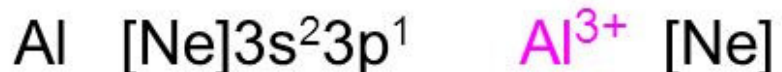
$n = 3$: Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , aj.

5. Nepravidelná konfigurace s obsazovanými 4f a 5f orbitaly

Ce^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{2+} , Am^{3+} , aj.

Electron Configurations of Cations and Anions

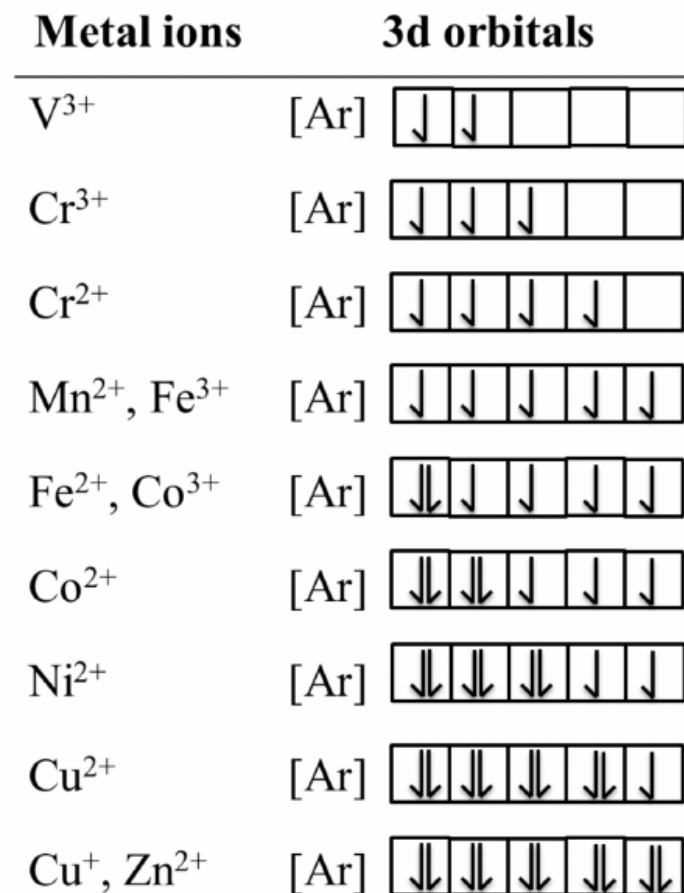
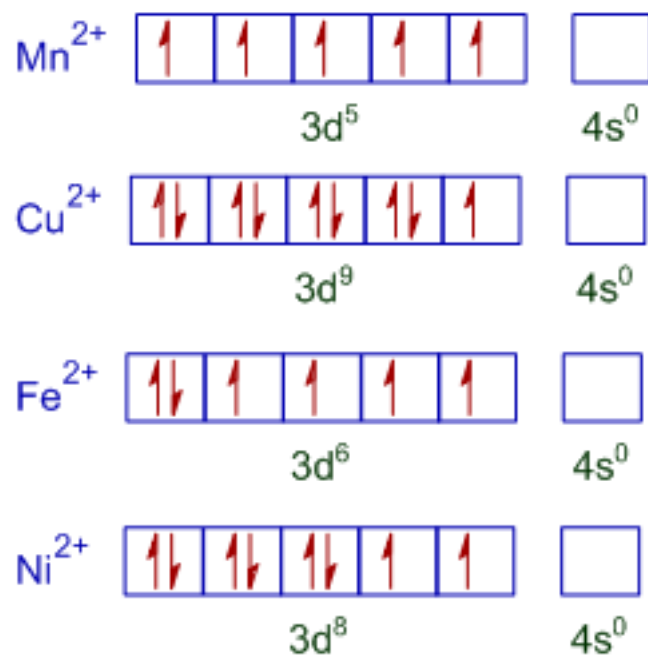
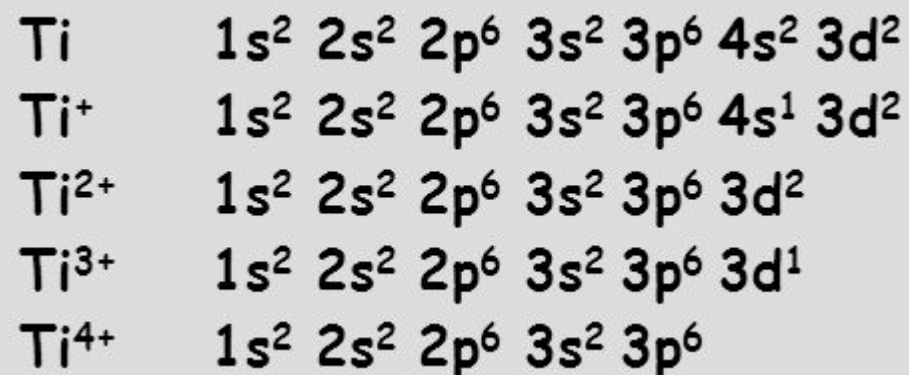
Representative Elements



Atoms lose electrons so that cation has a noble-gas outer electron configuration.

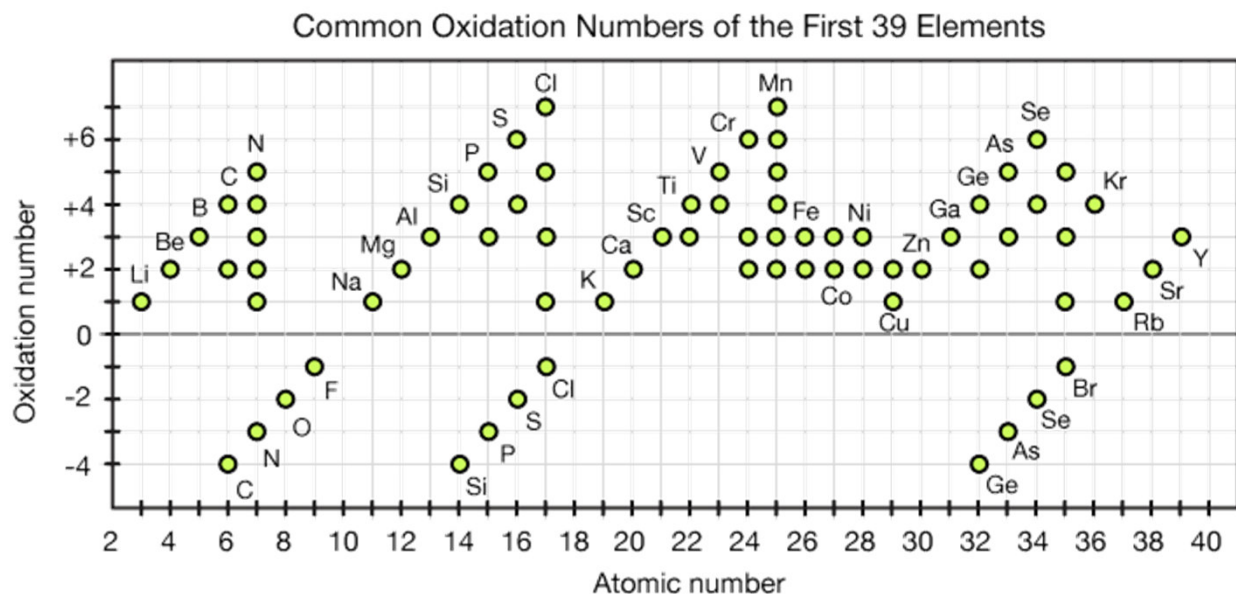
Atoms gain electrons so that anion has a noble-gas outer electron configuration.





Oxidační číslo

Oxidační číslo prvku ve sloučenině je výslednému náboji (skutečnému nebo myšlenému), který by daný atom získal při úplné polarizaci všech svých vazeb. Jde o formální pojem, často neodpovídá skutečné elektronové konfiguraci v molekule. píše se římskou číslicí, vpravo nahoře od značky prvku.



!! Součet oxidačních čísel všech atomů v elektroneutrální molekule je roven nule.

!! Součet oxidačních čísel všech atomů v iontu je roven jeho náboji.

Volný atom má oxidační číslo nula.

Oxidační číslo

Dáno shodnou el. konfigurací, prvky se snaží zaujmout elektronovou konfiguraci:

- a) vzácného plynu $ns^2 np^6$
- b) elektronové osmnáctky $ns^2 (n-1)d^{10} np^6$
- c) elektronové dvacítky $ns^2 (n-1)d^{10} np^6 (n+1)s^2$

Oxidoredukční chování

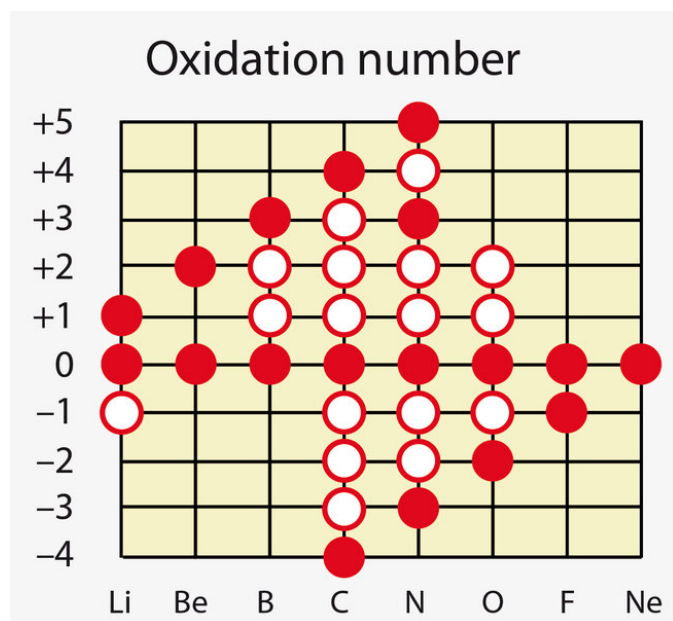
U prvků hlavních podskupin klesá stálost max. oxidačního čísla v podskupině směrem k těžším homologům a roste stálost nižšího oxidačního čísla.



nestálé nižší oxidační číslo = reduční účinky

nestálé vyšší oxidační číslo = oxidační účinky

Oxidační číslo nekovů



Proměnlivost negativních oxidačních čísel je známa u C, N a O.

Přehled oxidačních čísel vybraných prvků ve sloučeninách

Symbol prvku	Hodnota oxidačního čísla	
	záporná	kladná
H	-I	I
O	-I, -II	
Li, Na, K, Rb, Cs, Ag		I
Mg, Ca, Sr, Ba, Zn		II
Cu, Hg		I, II
Au		III
Fe, Co		II, III
Al		III
Cr		III, VI
C	-IV	II, IV
Si	-IV	IV
Sn, Pb		II, IV
N	-III	I, II, III, IV, V
S	-II	IV, VI
P, As, Sb	-III	III, V
Mn		II, III, IV, VI, VII
Cl, Br, I	-I	I, III, V, VII
Os, Ru		IV, VIII
F	-I	

Sekundární periodicitá

Sekundární periodicitá: prvky periody $n+2$ jsou obdobou prvků periody n .

Příklad:

1. běžně existují anionty $\text{Cl}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ a $\text{I}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$, naopak $\text{Br}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ je velmi nestálý.
2. běžně existují PCl_5 a SbCl_5 , AsCl_5 je nestabilní, NCl_5 a BiCl_5 neexistují.
3. N^{V} a As^{V} mají oxidační vlastnosti, to neplatí pro P^{V} .

Pravidlo osmi

Pravidlo osmi (Abegg 1904) platí pro prvky IV. A - VII. A skupiny:

Suma absolutních hodnot nejvyššího kladného mocenství a nejvyššího záporného mocenství je roven číslu 8.

Příklad:

$$\text{Cl: } |-1| + |7| = 8$$

$$\text{S: } |-2| + |6| = 8$$

$$\text{P: } |-3| + |5| = 8$$

$$\text{Si: } |-4| + |4| = 8$$

IA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H	C	N	O	F	
+1	+4	+5	-1	-1	
-1	to -4	to -3	-2		
		P-As	S-Se	Cl-I	Xe
		+5	+6	+7	+8
		+3	+4	+5	+6
		-3	-2	+3	+4
				+1	+2
				-1	

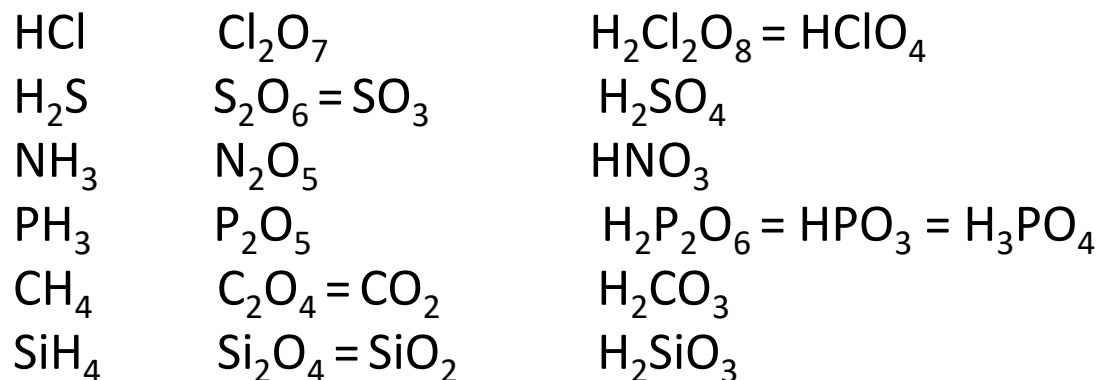
Maximální oxidační číslo je u nekovů rovno číslu skupiny.

Minimální oxidační číslo je u nekovů rovno číslu skupiny - 8.

Group 5A	Group 6A	Group 7A
		ClO ₄ ⁻ +7
	SO ₄ ²⁻ +6	Cl ₂ O ₆ +6
NO ₃ ⁻ +5	S ₂ O ₆ ²⁻ +5	ClO ₃ ⁻ +5
N ₂ O ₄ +4	SO ₃ ²⁻ +4	ClO ₂ +4
NO ₂ ⁻ +3	S ₂ O ₄ ²⁻ +3	ClO ₂ ⁻ +3
NO +2	S ₂ O ₃ ²⁻ +2	+2
N ₂ O +1	S ₂ Cl ₂ +1	ClO ⁻ +1
N ₂ 0	S ₈ 0	Cl ₂ 0
NH ₂ OH -1	H ₂ S ₂ -1	Cl ⁻ -1
N ₂ H ₄ -2	H ₂ S -2	
NH ₃ -3		

Tvoří-li prvek sloučeninu **RH_n**, potom oxid s nejvyšším oxidačním číslem odpovídá **R₂O_{8-n}**

Příklad:



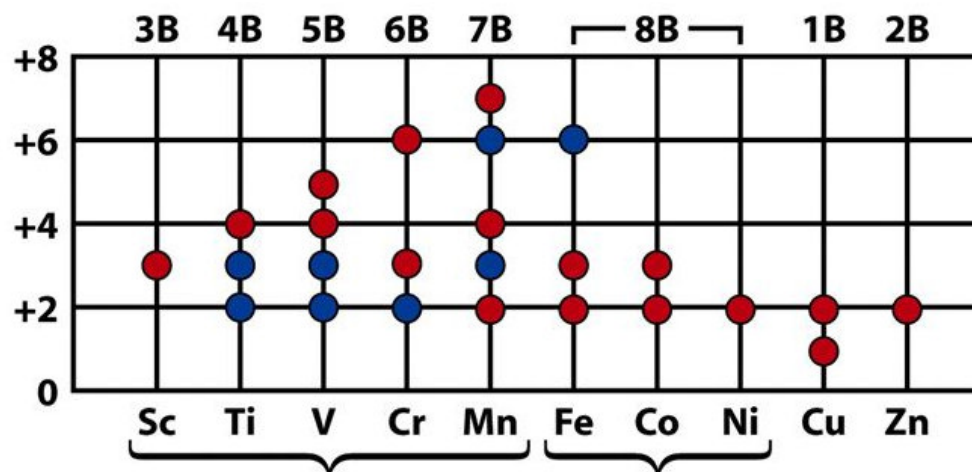
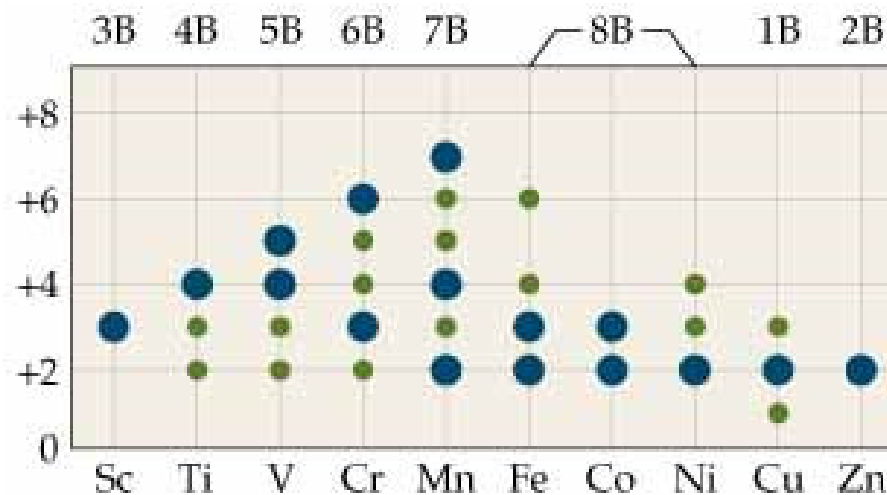
Periodic Table of the Elements with Oxidation Numbers

1 1.01 H +1, -1																	2 4.00 He 0						
3 6.94 Li +1	4 9.01 Be +2																	5 10.81 B +3	6 12.01 C +4, +2, -4	7 14.01 N +5, +4, +3, +2, +1 -1, -2, -3	8 15.99 O -2	9 19.00 F -1	10 20.18 Ne 0
11 22.99 Na +1	12 25.31 Mg +2																	13 26.98 Al +3	14 28.09 Si +4, +2, -4	15 30.97 P +5, +3, -3	16 32.07 S +6, +4, -2	17 35.45 Cl +7, +5, +1, -1	18 39.95 Ar 0
19 39.10 K +1	20 40.08 Ca +2	21 44.96 Sc +3	22 47.87 Ti +4, +3, +2	23 50.94 V +5, +4, +3, +2	24 52.00 Cr +6, +3, +2	25 54.94 Mn +7, +4, +3, +2	26 55.85 Fe +3, +2	27 58.93 Co +3, +2	28 58.69 Ni +3, +2	29 63.55 Cu +2, +1	30 65.41 Zn +2	31 69.72 Ga +3	32 72.64 Ge +4, +2	33 74.92 As +5, +3, -3	34 78.96 Se +6, +4, -2	35 79.90 Br +5, +1, -1	36 83.80 Kr 0						
37 85.47 Rb +1	38 87.62 Sr +2	39 88.91 Y +3	40 91.22 Zr +4	41 92.91 Nb +5, +3	42 95.94 Mo +6	43 (98) Tc +7, +6, +4	44 101.07 Ru +3	45 102.91 Rh +3	46 106.42 Pd +3, +2	47 107.87 Ag +1	48 112.41 Cd +2	49 114.82 In +3	50 118.71 Sn +4, +2	51 121.76 Sb +5, +3, -3	52 127.60 Te +6, +4, -2	53 126.90 I +7, +5, +1, -1	54 131.29 Xe 0						
55 132.91 Cs +1	56 137.33 Ba +2	57 138.91 La +3	72 178.49 Hf +4	73 180.95 Ta +5	74 183.84 W +6	75 186.21 Re +7, +6, +4	76 190.23 Os +4, +3	77 192.22 Ir +4, +3	78 195.08 Pt +4, +2	79 196.97 Au +3, +1	80 200.59 Hg +2, +1	81 204.38 Tl +3, +1	82 207.2 Pb +4, +2	83 208.98 Bi +5, +3	84 (209) Po +4, +2	85 (210) At —	86 (222) Rn 0						
87 (223) Fr +1	88 (226) Ra +2	89 (227) Ac +3	104 (261) Rf +4	105 (262) Db —	106 (266) Sg —	107 (264) Bh —	108 (270) Hs —	109 (268) Mt —	110 (281) Ds —	111 (272) Rg —													



58 140.12 Ce +4, +3	59 140.91 Pr +3	60 144.24 Nd +3	61 (145) Pm +3	62 150.36 Sm +3, +2	63 151.97 Eu +3, +2	64 157.25 Gd +3	65 158.93 Tb +3	66 162.50 Dy +3	67 164.93 Ho +3	68 167.26 Er +3	69 168.93 Tm +3	70 173.04 Yb +3, +2	71 174.97 Lu +3
90 232.04 Th +4	91 231.04 Pa +5, +4	92 238.03 U +6, +5, +4, +3	93 (237) Np +6, +5, +4, +3	94 (244) Pu +6, +5, +4, +3	95 (243) Am +6, +5, +4, +3	96 (247) Cm +3	97 (247) Bk +4, +3	98 (251) Cf +3	99 (252) Es +3	100 (257) Fm +3	101 (258) Md +3, +2	102 (259) No +3, +2	103 (262) Lr +3

Oxidační číslo přechodných kovů



The highest oxidation state for the group 3B–7B metals is their periodic group number...

...but the group 8B transition metals have a maximum oxidation state less than their group number.

			<u>+7</u>					
			<u>+6</u>	+6	+6			
		<u>+5</u>	+5	+5	+5	+5		
<u>+4</u>	+4	+4	+4	<u>+4</u>	+4	+4	+4	.
<u>+3</u>	<u>+3</u>	<u>+3</u>	+3	<u>+3</u>	<u>+3</u>	<u>+3</u>	+3	+3
+2	+2	+2	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>
								<u>+1</u>
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	
[Ar]	[Ar]	[Ar]	[Ar]	[Ar]	[Ar]	[Ar]	[Ar]	[Ar]
3d ² 4s ²	3d ³ 4s ²	3d ⁵ 4s ¹	3d ⁵ 4s ²	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ¹	

Oxidation State	3B (3) Sc	4B (4) Ti	5B (5) V	6B (6) Cr	7B (7) Mn	8B (8) Fe	8B (9) Co	8B (10) Ni	1B (11) Cu	2B (12) Zn
0	<i>d</i> ¹	<i>d</i> ²	<i>d</i> ³	<i>d</i> ⁵	<i>d</i> ⁵	<i>d</i> ⁶	<i>d</i> ⁷	<i>d</i> ⁸	<i>d</i> ¹⁰	<i>d</i> ¹⁰
+1			<i>d</i> ³	<i>d</i> ⁵	<i>d</i> ⁵	<i>d</i> ⁶	<i>d</i> ⁷	<i>d</i> ⁸	<i>d</i> ¹⁰	
+2		<i>d</i> ²	<i>d</i> ³	<i>d</i> ⁴	<i>d</i> ⁵	<i>d</i> ⁶	<i>d</i> ⁷	<i>d</i> ⁸	<i>d</i> ⁹	<i>d</i> ¹⁰
+3	<i>d</i> ⁰	<i>d</i> ¹	<i>d</i> ²	<i>d</i> ³	<i>d</i> ⁴	<i>d</i> ⁵	<i>d</i> ⁶	<i>d</i> ⁷	<i>d</i> ⁸	
+4		<i>d</i> ⁰	<i>d</i> ¹	<i>d</i> ²	<i>d</i> ³	<i>d</i> ⁴	<i>d</i> ⁵	<i>d</i> ⁶		
+5			<i>d</i> ⁰	<i>d</i> ¹	<i>d</i> ²		<i>d</i> ⁴			
+6				<i>d</i> ⁰	<i>d</i> ¹	<i>d</i> ⁴				
+7					<i>d</i> ⁰					

Oxidační číslo

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+3	+2	+1	+2	+2	+2	+2	+2	+1	+2
	+3	+2	+3	+3	+3	+3	+3	+2	
	+4	+3		+4	+4	+4	+4		
		+4	+6	+6	+6				
		+5		+7					
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
+3	+4	+3	+3	+4	+2	+3	+2	+1	+2
		+5	+4	+6	+3	+4	+3	+2	
			+5	+7	+4	+6	+4	+3	
			+6		+5				
					+6				
					+7				
					+8				
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
+3	+4	+4	+2	+3	+2	+2	+2	+1	+1
		+5	+3	+4	+3	+3	+3	+3	+2
			+4	+5	+4	+4	+4		
			+5	+6	+6	+6			
			+6	+7	+8				

Ve skupinách přechodných kovů vzrůstá stabilita vyšších oxidačních stavů shora dolů, u nižších oxidačních stavů je tomu naopak.



PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

showing oxidation number (ON) trends

Pre-transition metals (inc. Al)										Nonmetals																			
Group names*																													
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18												
1	H	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18											
2	Li	Be	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26											
3	Na	Mg	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54											
4	K	Ca	Sc	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52										
5	Rb	Sr	Y	55	56	57	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83										
6	Cs	Ba	La [^]	Lu	87	88	89	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114										
7	Fr	Ra	Ac [*]	Lr	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118										
Transition metals (ions with incomplete d-subshell)										Post-transition metals (excl. Al)																			
Lanthanides										Actinides																			
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
La	[^] Ce ⁺⁴	Pr ⁺⁵	Nd ⁺⁴	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb ⁺⁴	Dy ⁺⁴	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	[*] Th ⁺⁴	Pa ⁺⁵	U ⁺⁶	Np ⁺⁵	Pu ⁺⁴	Am ⁺³	Cm ⁺⁶	Bk ⁺⁵	Cf ⁺⁵	Es ⁺⁴	Fm ⁺³	Md ⁺³	No ⁺³	Lr
Inner transition metals																													

Highest, most stable ON is the group number; lower ON compounds are less stable

Compounds of higher ON become increasingly **more** stable in any group with increasing Z

Compounds of higher ON become increasingly **less** stable in any group with increasing Z

Most stable ON is +3

Most stable ON increases from +4 to +6

Most stable ON decreases from +5 to +3

Most stable ON is +2

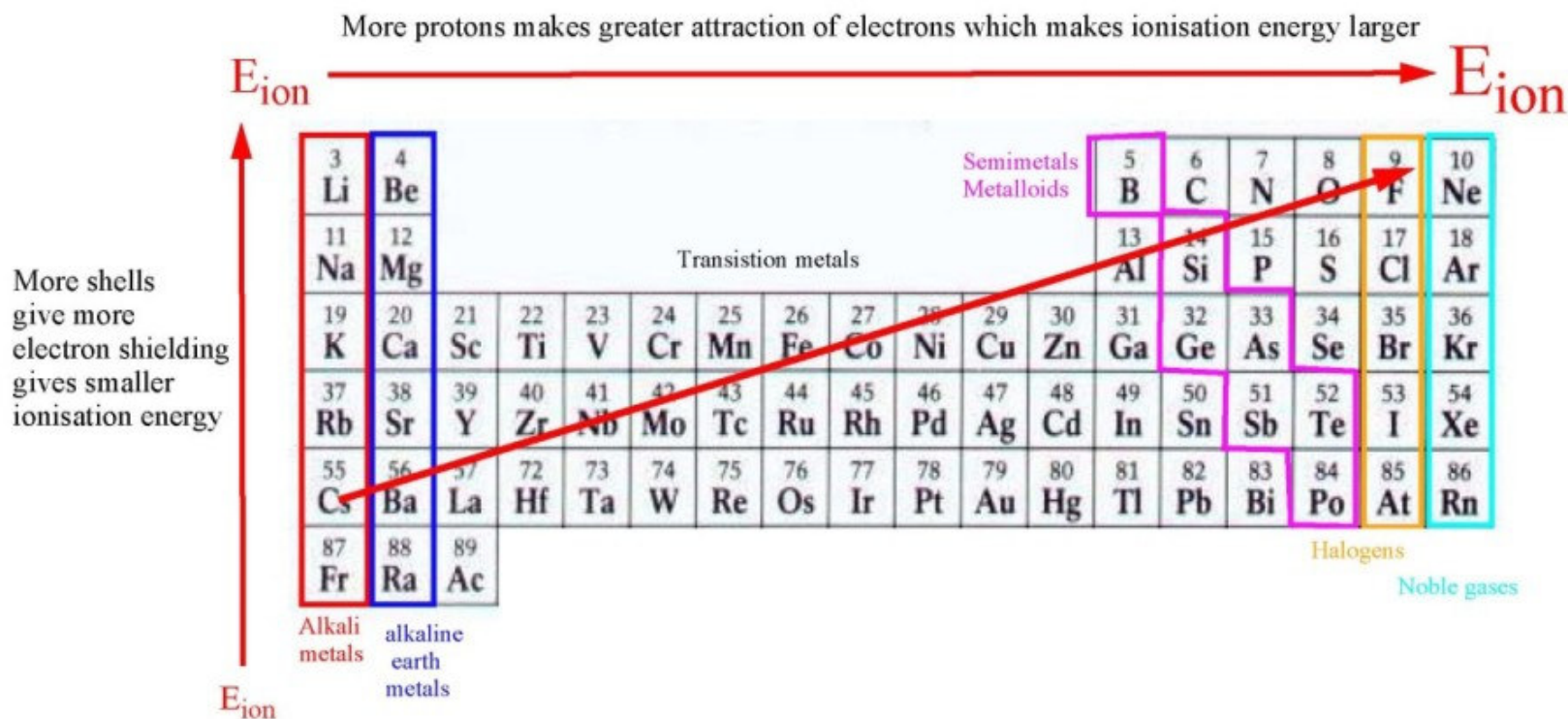
+n Highest ON

+n Most stable ON

T Bifurcation

- a) vzrůst IE v periodách (zvyšuje se náboj jádra)
- b) pokles IE ve skupinách (zvyšuje se vzdálenost valenčních elektronů od jádra)
- c) podružná maxima důsledkem úplného nebo polovičního zaplnění orbitalů

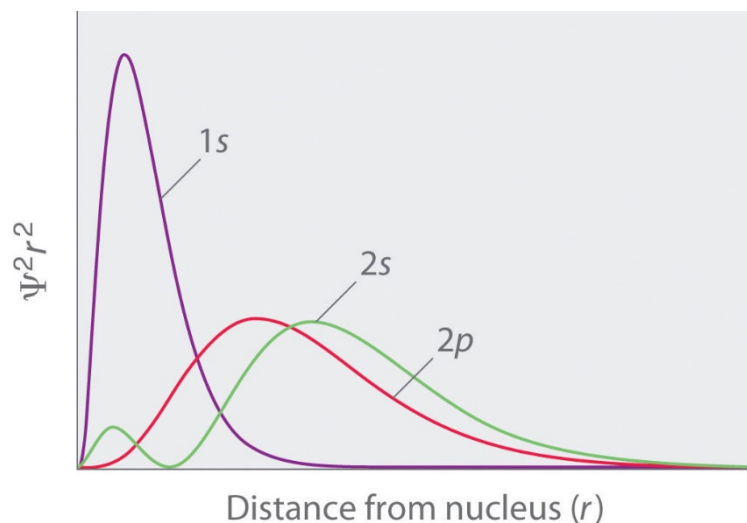
Ionisation energy *the energy necessary to remove an electron from the neutral atom.*



Příklad: První ionizační energie (IE) vodíku je $1310 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, zatímco první ionizační energie lithia je $520 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Proč?

The IE lithia je menší ze dvou důvodů:

- 1) Průměrná vzdálenost od jádra je pro 2s elektron větší než pro 1s elektron.
- 2) 2s¹ elektron v lithiu je stíněn elektrony vnitřní slupky 1s. Efektivní náboj jádra je ovšem ve skutečnosti větší než 1 protože radiální distribuce 2s orbitalu vykazuje určitou pravděpodobnost výskytu 2s elektronu v blízkosti jádra.



The ionization energies (kJ/mol)

Z	Element	First	Second
1	H	1312	
2	He	2373	
3	Li	520	
4	Be	899	
5	B	801	
6	C	1086	
7	N	1400	
8	O	1314	
9	F	1680	
10	Ne	2080	

$$E_n = -R \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2}$$

$$\text{I.E.} = -E_n$$

$$2373 = 1312 \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2}$$

$$Z_{\text{eff}} = 1.34$$



$$IP/eV = (13.6) \frac{(Z^*)^2}{n_H(n_H + 1/2)}$$

Slater's model
Experimental value

1 H 9.07 13.6																2 He 26.2 24.6	
3 Li 4.60 5.39	4 Be 10.3 9.32										5 B 18.4 8.30	6 C 28.7 11.2	7 N 41.4 14.5	8 O 56.3 13.6	9 F 73.6 17.4	10 Ne 93.0 21.6	
11 Na 6.27 5.14	12 Mg 10.5 7.65										13 Al 15.9 5.99	14 Si 22.3 8.15	15 P 29.8 10.5	16 S 38.5 10.4	17 Cl 48.2 13.0	18 Ar 59.0 15.8	
19 K 4.13 4.24	20 Ca 6.93 6.11	21 Sc 11.7 6.56	22 Ti 12.9 6.83	23 V 14.1 6.74	24 Cr 11.3 6.77	25 Mn 16.8 7.43	26 Fe 18.2 7.90	27 Co 19.7 7.88	28 Ni 21.2 7.64	29 Cu 17.7 7.73	30 Zn 24.5 9.39	31 Ga 21.3 6.00	32 Ge 27.2 7.90	33 As 33.9 9.79	34 Se 41.2 9.75	35 Br 49.3 11.8	36 Kr 58.1 14.0
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	73 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn

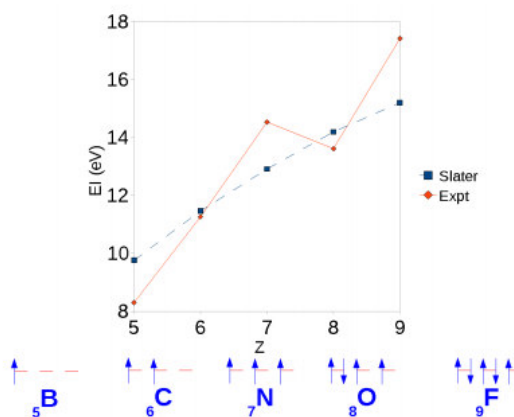
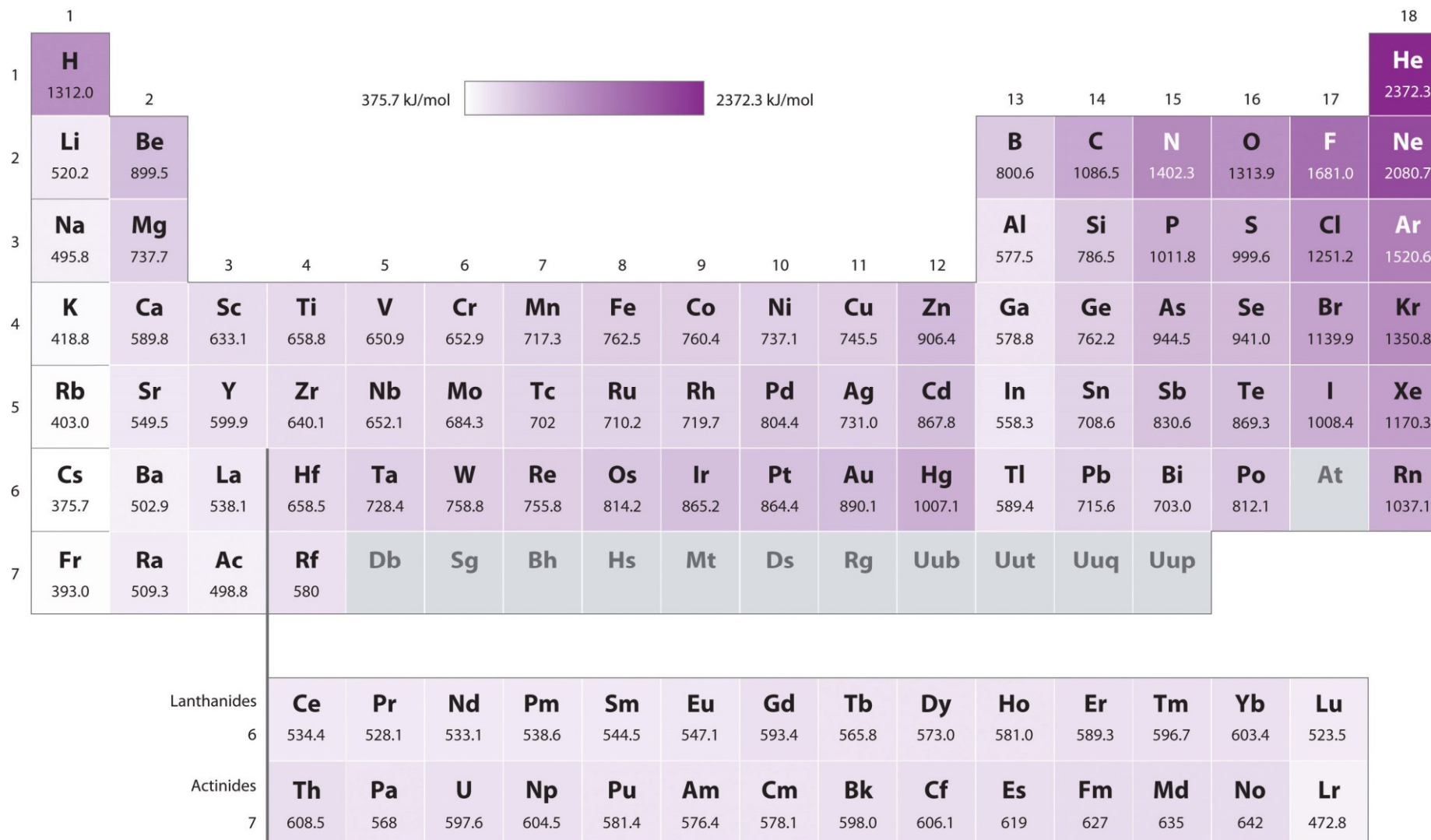


Figure 3.9: Ionization potentials for the elements boron to fluorine: Comparison of the experimental values with theoretical values calculated using Slater's rules.

Ionizační energie

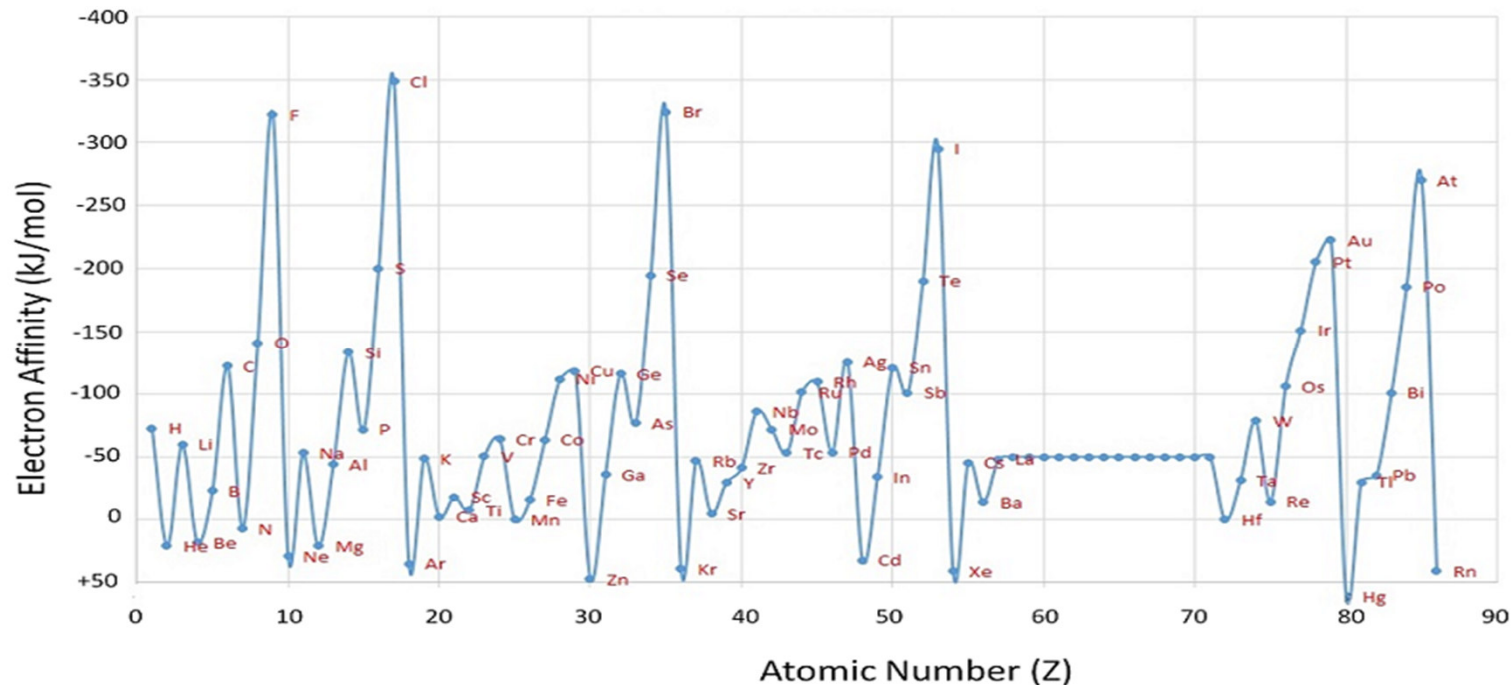


Elektronová afinita

= energie, která se uvolní (nebo kterou musíme dodat) při přidání jednoho elektronu k atomu. Je to energetická bilance děje, při kterém vzniká z prvku v základním stavu anion.


Elektrony jsou snadněji vázány takovými atomy, jejichž elektronová valenční vrstva je zaplněna podobně jako valenční vrstva vzácného plynu.

Prvky s velkou elektronovou afinitou (např. F, Cl, Br, I) snadno tvoří anionty.




Elektronová afinita

Elektronové afinity klesají v každé skupině periodické tabulky s rostoucím atomovým číslem a rostou v každé periodě s růstem atomového čísla.

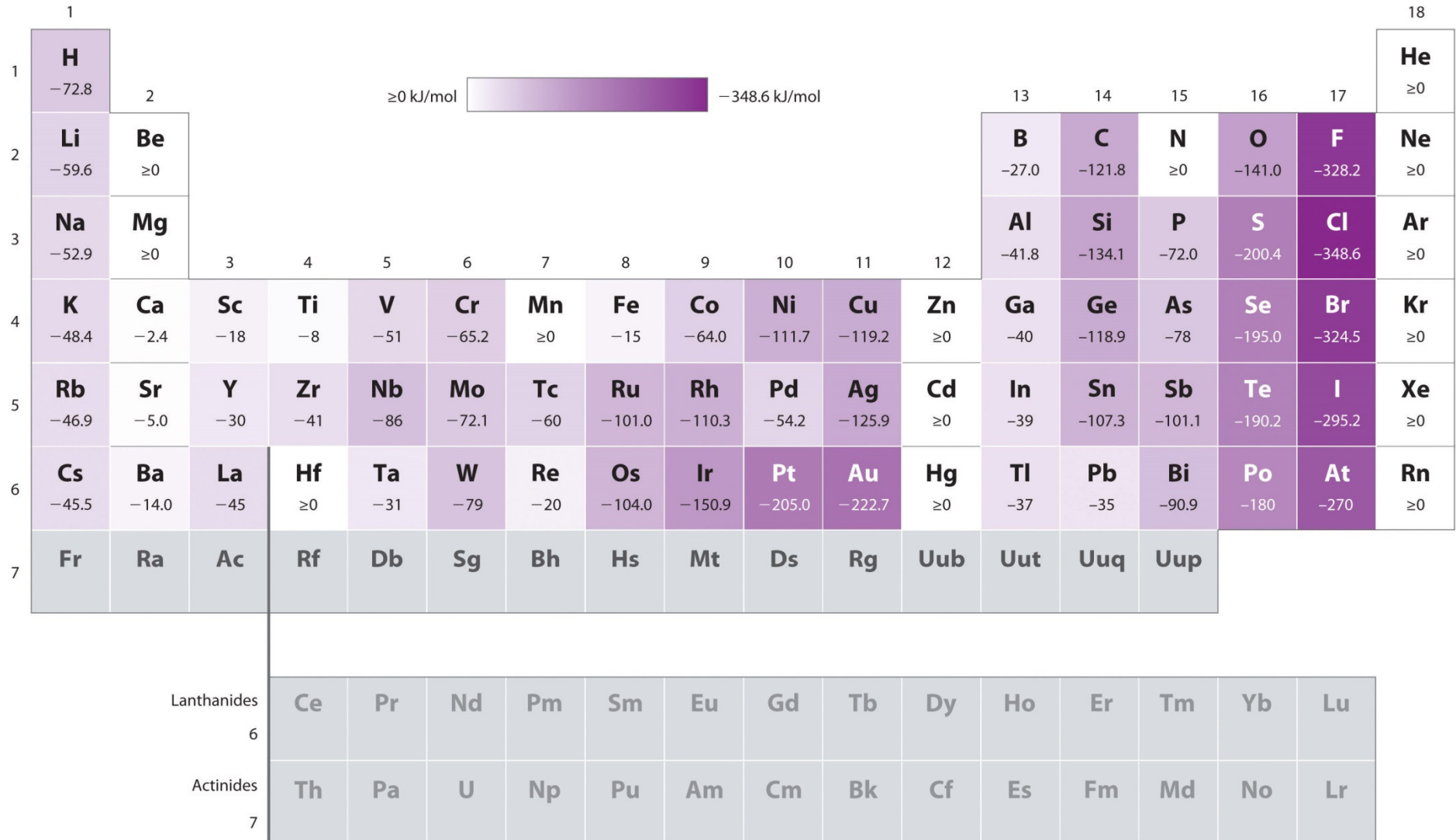
Increases 

Electron Affinity

Increases 

1	2											13	14	15	16	17	18
H												B	C	N	O	F	He
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Elektronová afinita



Elektronegativita

Elektronegativita χ = schopnost přitahovat vazebné elektrony.

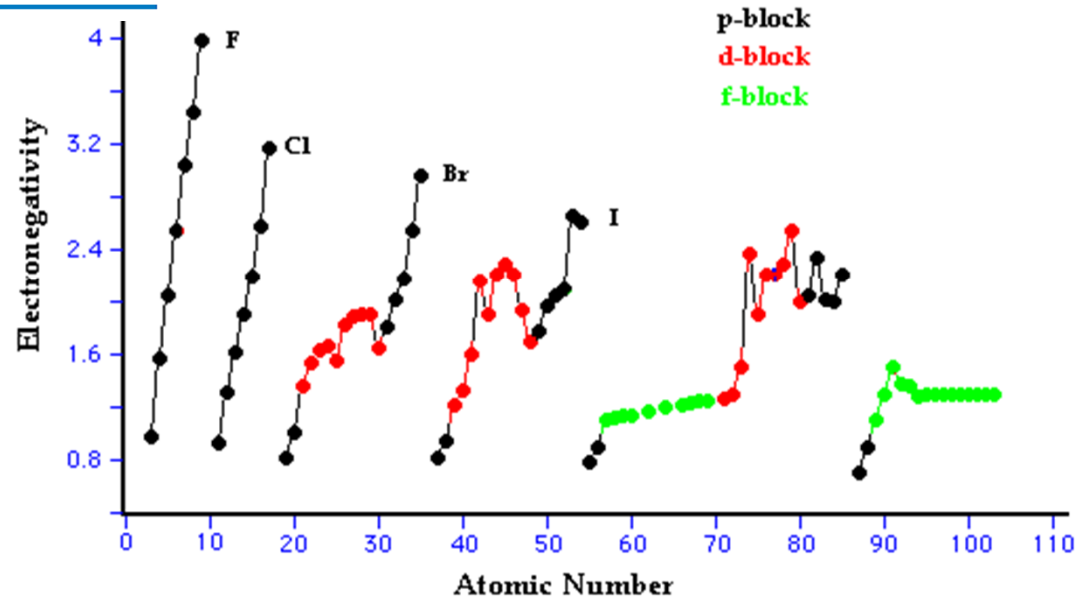
Electronegativity Scale	Defining Equation
Pauling ^a	$EN_A - EN_B = \sqrt{\frac{D_{A-B} - \frac{1}{2}(D_{A-A} + D_{B-B})}{1 \text{ eV}}}$
Mulliken ^{b, c}	$EN = 0.336 \times \left(\frac{E_i + E_{ea}}{2 \text{ eV}} \right) - 0.165$
Allred-Rochow ^c	$EN = \frac{3590 Z_{\text{eff}}}{(r_{\text{cov}}/1 \text{ pm})^2} + 0.744$

Pauling: disociační energie vazeb (D).

Mulliken: ionizační energie (E_i) a elektronová afinita (E_{ea})

Allred a Rochow: efektivní náboj jádra (Z_{eff}) a kovalentní poloměr (r_{cov}).

$$EN_M = 3.15 \times EN_P$$

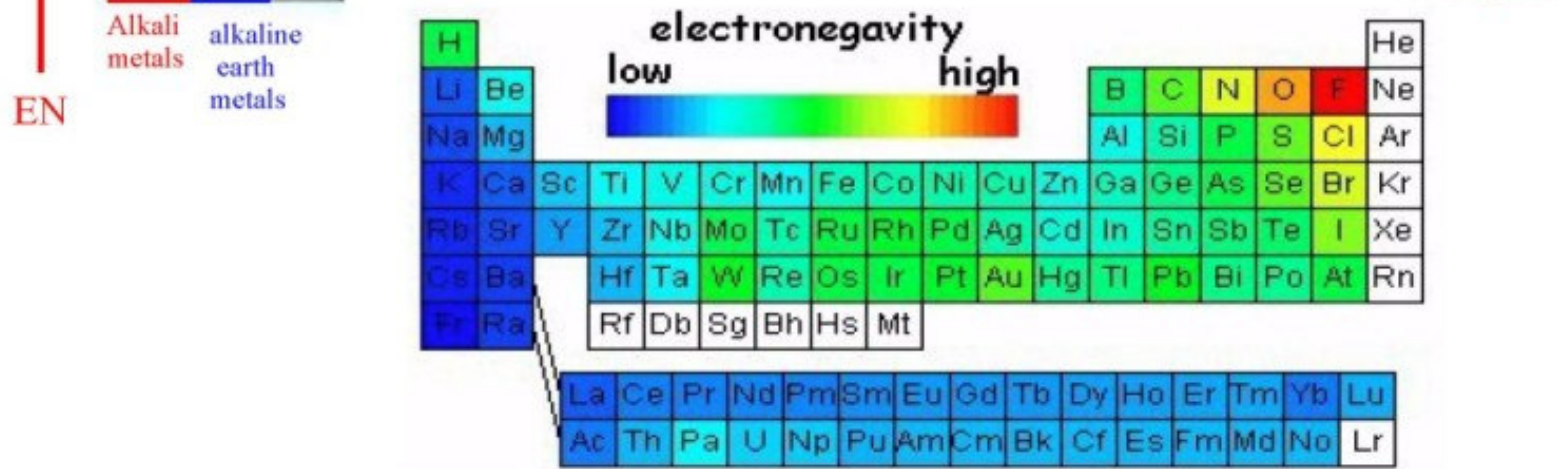
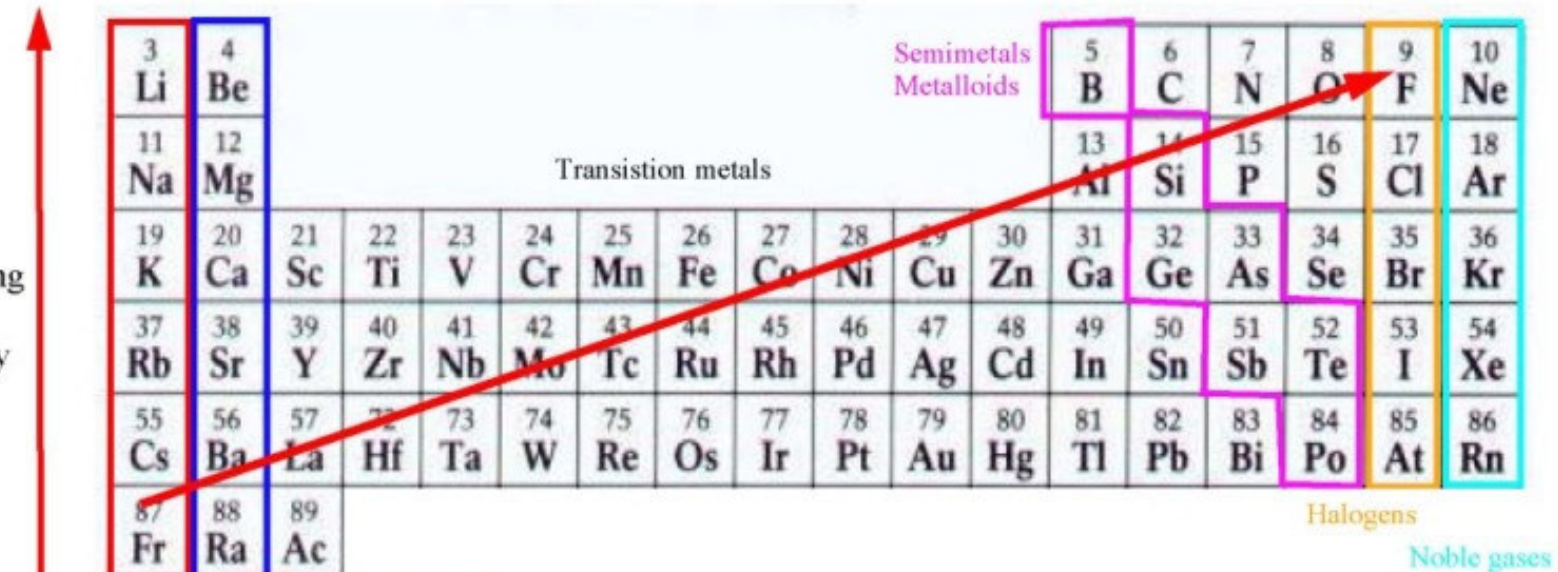


Electronegativity the measure of the tendency of an atom to attract (a bonding pair of) electrons.

More unshielded protons makes greater attraction of electrons which makes electronegativity larger

EN → EN

More shells
give more
electron shielding
gives smaller
electronegativity



Elektronegativita

Odhad hodnot elektronegativit (Pauling):

$$2. \text{ perioda: } E = (Z - 1)/2$$

$$3. \text{ perioda: } E = (Z - 8)/2$$

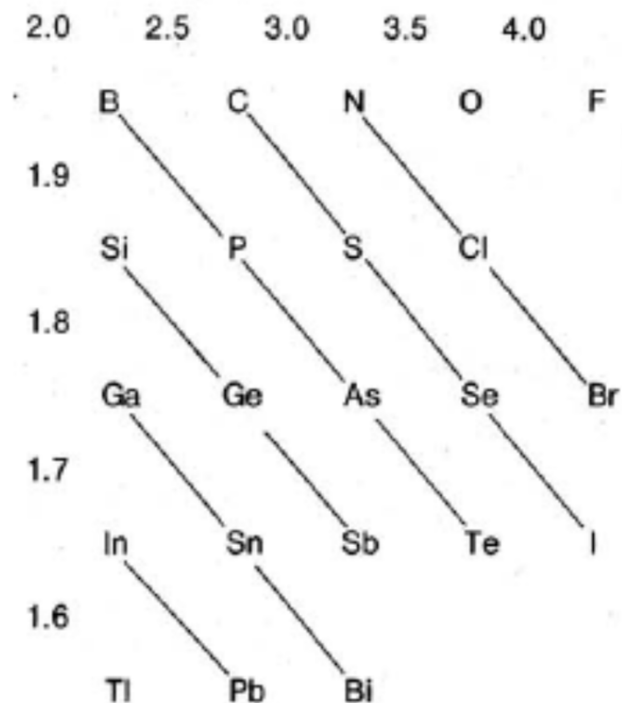
Kapellos S., Mavrides A.. *Journal of Chemical Education* 64, 1987, 941.

Odhad hodnot elektronegativit pro p-prvky:

Prvky podél diagonály mají zhruba stejnou hodnotu elektronegativity. Rozdíl mezi paralelními diagonálami je 0.5 ve směru zleva doprava (elektronegativita C je 2.5, fluoru 4.0), a 0.1 ve směru shora dolů (elektronegativita Si je 1.9, In 1.7).

Výpočet vychází z rohové diagonály pro elektronegativitu 2 (B, P, As, Te), hodnoty elektronegativit prvků se pak jednoduše odhadují přičítáním hodnot 0.5 resp. odečítáním hodnot 0.1. Např. pro Bi se odečtou 2 diagonály shora dolů: $2 - 2 \times 0.1 = 1.8$; pro O se přičtou 3 diagonály zleva doprava: $2 + 3 \times 0.5 = 3.5$.

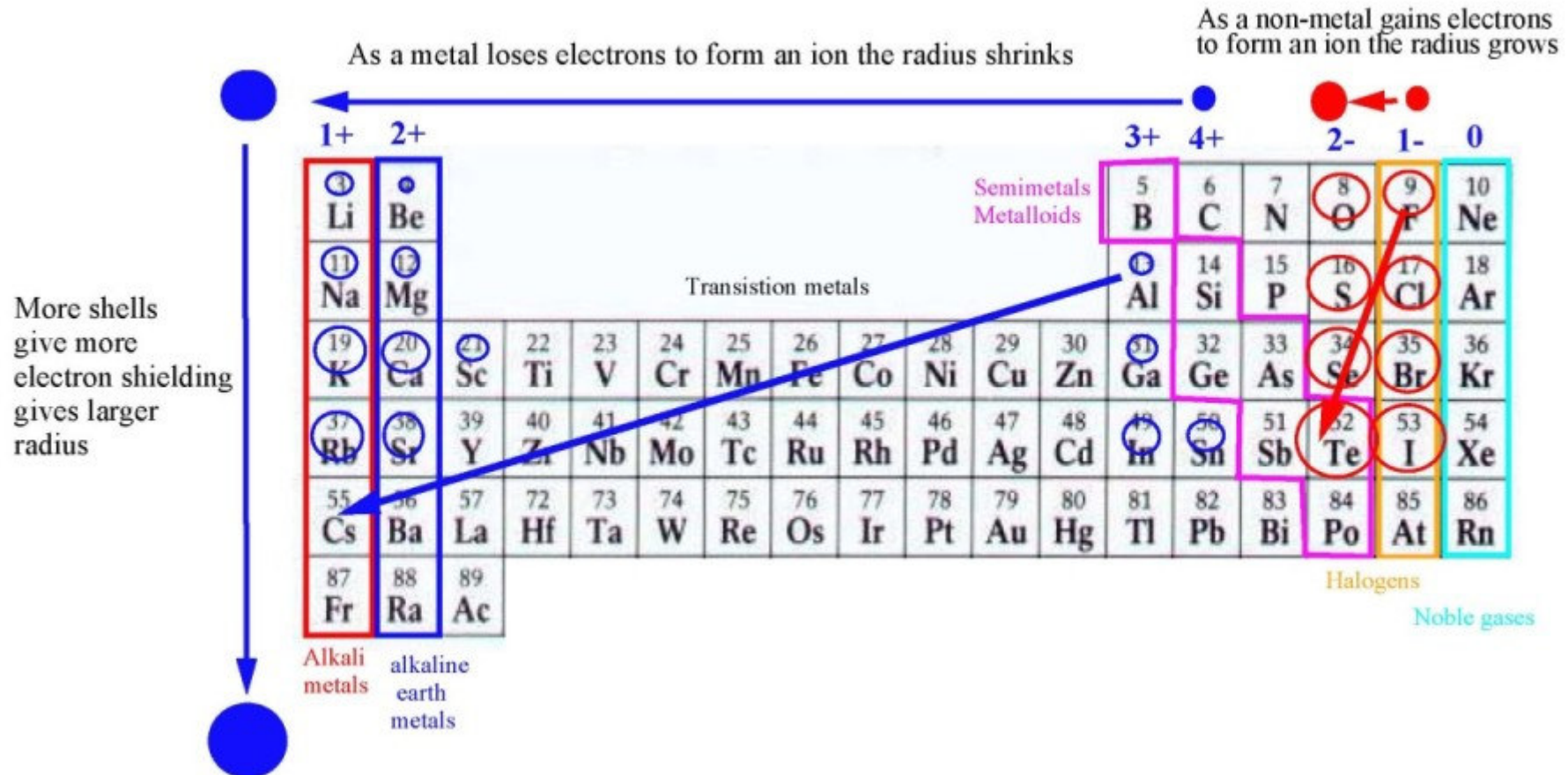
Pro další prvky lze použít přibližné hodnoty. H: 2.0; Skupina I a II: 1.0; Sc - Mn: 1.6; Fe - Cu: 1.8.



Cole G. M. *Journal of Chemical Education* 63, 1985, 230.

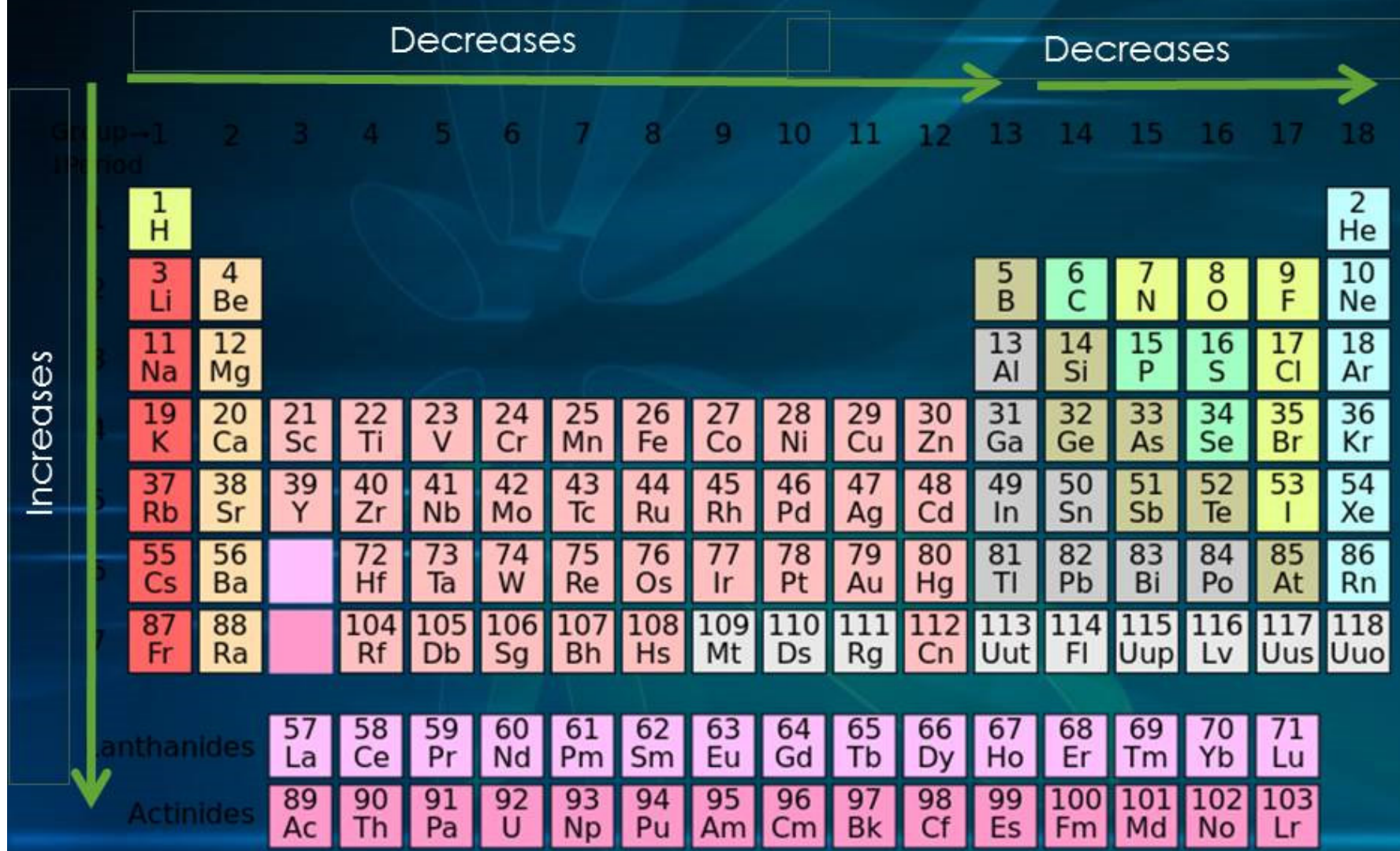
Iontový poloměr

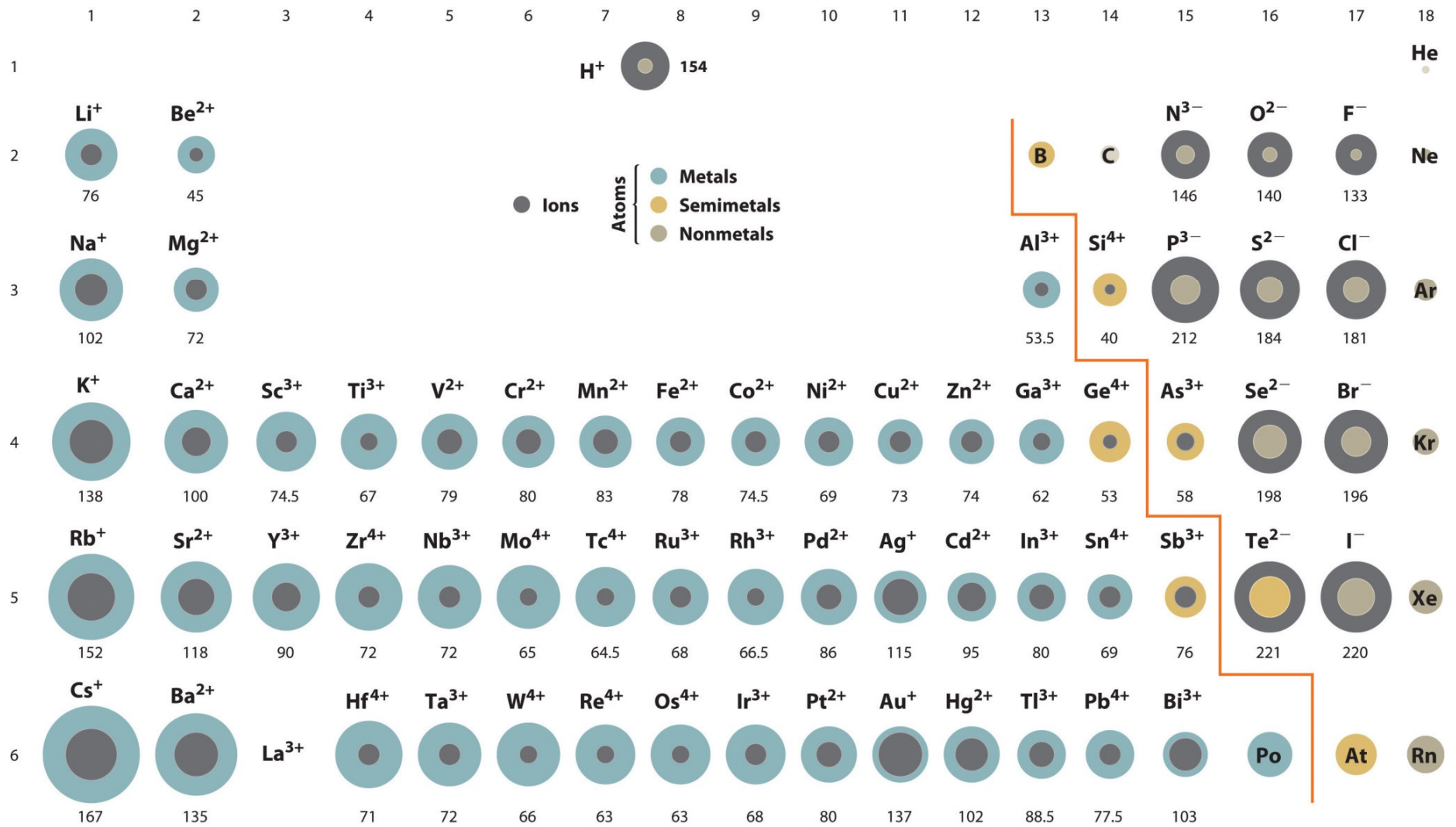
Ionic radius



<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/>

Ionic Radius





Magnetické vlastnosti

Diamagnetické látky: jsou složeny z částic (atomů), jejichž výsledný magnetický moment je nulový. Ve vnějším magnetickém poli vzniknou magnetické dipóly, jejichž magnetické pole působí proti vnějšímu magnetickému poli. V látce tak dochází k mírnému zeslabení vnějšího magnetického pole.

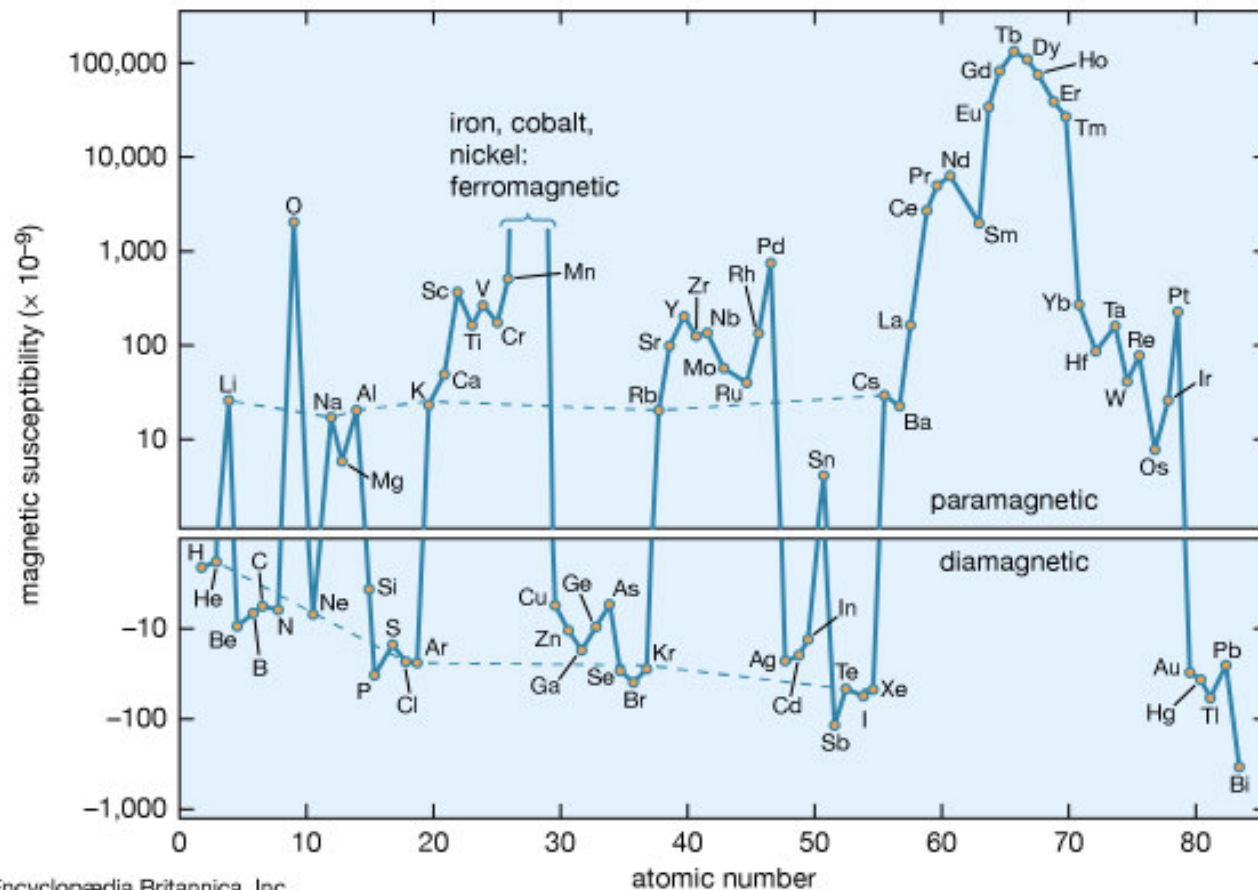
Paramagnetické látky: díky přítomnosti nepárových elektronů v atomovém orbitalu má atom trvalý magnetický moment. Magnetické momenty atomů jsou náhodně orientované kvůli tepelným kmitům mřížky a celkový magnetický moment je proto nulový. V přítomnosti vnějšího magnetického pole dojde k natočení dipólů ve směru vnějšího pole a celkový magnetický moment je orientovaný ve směru vnějšího pole. Paramagnetické látky vnější magnetické pole mírně zesilují.

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

n = počet nepárových elektronů

	Dielektrická konstanta (ϵ)	Magnetická susceptibilita (χ)
diamagnetická	$\epsilon < 1$	$\chi < 0$
paramagnetická	$\epsilon > 1$	$\chi > 0$

Feromagnetické látky: jejich vnitřní magnetické momenty, které mají tendenci spolu silně interagovat. Všechny feromagnetické látky obsahují mikroskopické oblasti, tzv. domény. Uvnitř domén jsou magnetické momenty jednotlivých částic orientovány souhlasně. V nezmagnetovaných vzorcích jsou jednotlivé domény orientovány nahodile, výsledná magnetizace materiálu je nulová. V přítomnosti vnějšího magnetického pole dochází k orientaci domén. Zesílení magnetického pole a orientace domén ve feromagnetické látce je tedy závislé na intenzitě vnějšího pole .



Magnetic Properties of d-block Elements

Magnetic Substances

Paramagnetic

Incompletely Filled d-orbitals

	3d					4s
Cr	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Cr ³⁺	↑	↑	↑			
Co	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓
Co ³⁺	↑↓	↑	↑	↑	↑	

Diamagnetic

Completely Filled d-orbitals

	3d					4s
Zn	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Cu ⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	
Zn ⁺²	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	

1
H

2
He

■ Ferromagnetic

■ Antiferromagnetic

□ Paramagnetic

■ Diamagnetic

3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac															
			98 Ce	99 Pr	100 Nd	101 Pm	102 Sm	103 Eu	104 Gd	105 Tb	106 Dy	107 Ho	108 Er	109 Tm	110 Yb	111 Lu	

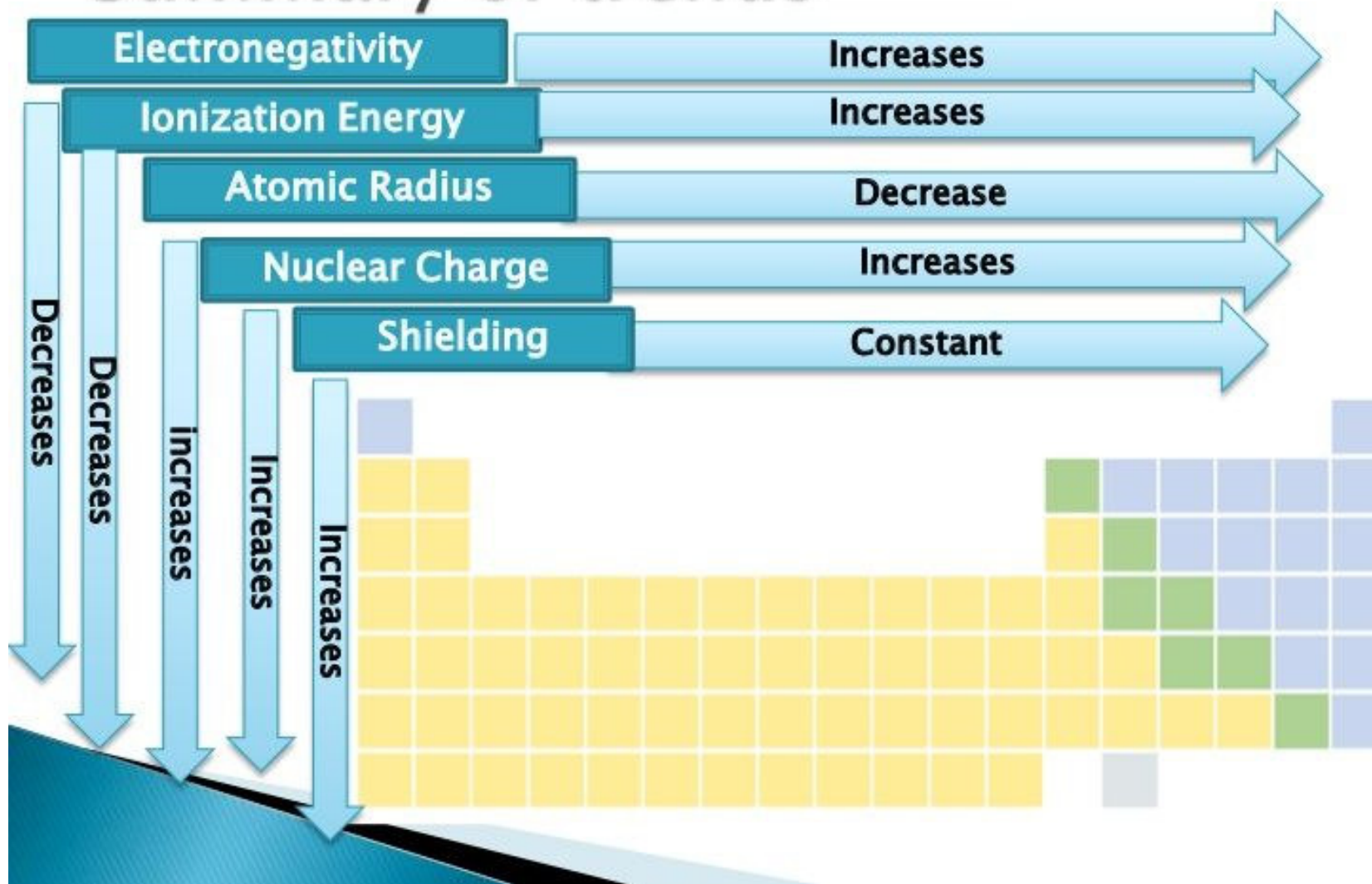
Magnetic Periodic Table

¹ H 1.00																	² He 4.00						
³ Li 6.94 1 + 2s ²	⁴ Be 9.01 2 + 2s ²																	⁵ B 10.81	⁶ C 12.01	⁷ N 14.01	⁸ O 16.00 35	⁹ F 19.00	¹⁰ Ne 20.18
¹¹ Na 22.99 1 + 3s ²	¹² Mg 24.21 2 + 3s ²																	¹³ Al 26.98 3 + 3s ²	¹⁴ Si 28.09	¹⁵ P 30.97	¹⁶ S 32.07	¹⁷ Cl 35.45	¹⁸ Ar 39.95
¹⁹ K 39.21 1 + 4s ²	²⁰ Ca 40.08 2 + 4s ²	²¹ Sc 44.96 3 + 3d ²	²² Ti 47.88 4 + 3d ²	²³ V 50.94 3 + 3d ²	²⁴ Cr 52.00 3 + 3d ⁵ 312	²⁵ Mn 55.85 2 + 3d ⁵ 95	²⁶ Fe 55.85 3 + 3d ⁶ 1043	²⁷ Co 58.93 2 + 3d ⁷ 1390	²⁸ Ni 58.69 2 + 3d ⁸ 629	²⁹ Cu 63.55 2 + 3d ⁹	³⁰ Zn 65.39 2 + 3d ¹⁰	³¹ Ga 69.72 3 + 3d ¹⁰	³² Ge 72.61	³³ As 74.92	³⁴ Se 78.96	³⁵ Br 79.90	³⁶ Kr 83.80						
³⁷ Rb 85.47 1 + 5s ²	³⁸ Sr 87.62 2 + 5s ²	³⁹ Y 88.91 2 + 4d ²	⁴⁰ Zr 91.22 4 + 4d ²	⁴¹ Nb 92.91 5 + 4d ²	⁴² Mo 95.94 5 + 4d ⁵	⁴³ Tc 97.9	⁴⁴ Ru 101.1 3 + 4d ⁶	⁴⁵ Rh 102.4 3 + 4d ⁶	⁴⁶ Pd 106.4 2 + 4d ⁸	⁴⁷ Ag 107.9 1 + 4d ¹⁰	⁴⁸ Cd 112.4 2 + 4d ¹⁰	⁴⁹ In 114.8 3 + 4d ¹⁰	⁵⁰ Sn 118.7 4 + 4d ¹⁰	⁵¹ Sb 121.8	⁵² Te 127.6	⁵³ I 126.9	⁵⁴ Xe 83.80						
⁵⁵ Cs 132.9 1 + 6s ²	⁵⁶ Ba 137.3 2 + 6s ²	⁵⁷ La 138.9 3 + 4f ⁰	⁷² Hf 178.5 4 + 5d ²	⁷³ Ta 180.9 5 + 5d ²	⁷⁴ W 183.8 6 + 5d ²	⁷⁵ Re 186.2 4 + 5d ⁵	⁷⁶ Os 190.2 3 + 5d ⁶	⁷⁷ Ir 192.2 4 + 5d ⁶	⁷⁸ Pt 195.1 2 + 5d ⁸	⁷⁹ Au 197.0 1 + 5d ¹⁰	⁸⁰ Hg 200.6 2 + 5d ¹⁰	⁸¹ Tl 204.4 3 + 5d ¹⁰	⁸² Pb 207.2 4 + 5d ¹⁰	⁸³ Bi 209.0	⁸⁴ Po 209	⁸⁵ At 210	⁸⁶ Rn 222						
⁸⁷ Fr 223	⁸⁸ Ra 226.0 2 + 7s ²	⁸⁹ Ac 227.0 3 + 5f ⁰																					
			⁵⁸ Ce 140.1 4 + 4f ¹ 13	⁵⁹ Pr 140.9 3 + 4f ²	⁶⁰ Nd 144.2 3 + 4f ³ 19	⁶¹ Pm 145	⁶² Sm 150.4 3 + 4f ⁵ 105	⁶³ Eu 152.0 2 + 4f ⁶ 90	⁶⁴ Gd 157.3 3 + 4f ⁷ 292	⁶⁵ Tb 158.9 3 + 4f ⁸ 229 221	⁶⁶ Dy 162.5 3 + 4f ⁹ 179 85	⁶⁷ Ho 164.9 3 + 4f ¹⁰ 132 20	⁶⁸ Er 167.3 3 + 4f ¹¹ 85 20	⁶⁹ Tm 168.9 3 + 4f ¹² 55	⁷⁰ Yb 173.0 3 + 4f ¹³	⁷¹ Lu 175.0 3 + 4f ¹⁴							
			⁹⁰ Th 232.0 4 + 5f ⁰	⁹¹ Pa 231.0 5 + 5f ¹	⁹² U 238.0 4 + 5f ³	⁹³ Np 238.0 5 + 5f ⁴	⁹⁴ Pu 244	⁹⁵ Am 243	⁹⁶ Cm 247	⁹⁷ Bk 247	⁹⁸ Cf 251	⁹⁹ Es 252	¹⁰⁰ Fm 257	¹⁰¹ Md 258	¹⁰² No 259	¹⁰³ Lr 260							

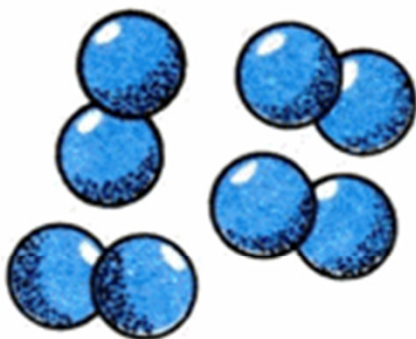
Atomic Number → **66** Dy
 Atomic symbol
 Atomic weight → 162.5
 Typical ionic charge → 3 + 4f⁹
 Antiferromagnetic T_N(K) → 179
 Ferromagnetic T_C(K) → 85

- Nonmetal
- Metal
- Radioactive
- Diamagnet
- Paramagnet
- BOLD Magnetic atom
- Ferromagnet T_C > 290K
- Antiferromagnet with T_N > 290K
- Antiferromagnet/Ferromagnet with T_N/T_C < 290 K

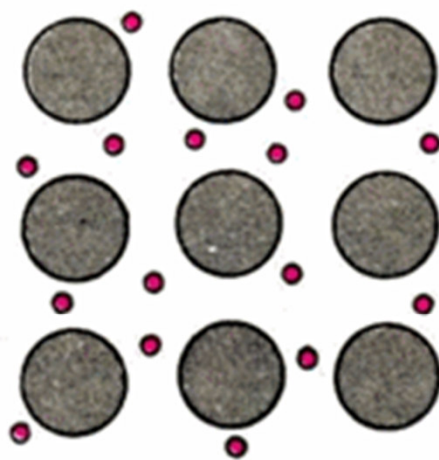
Summary of trends



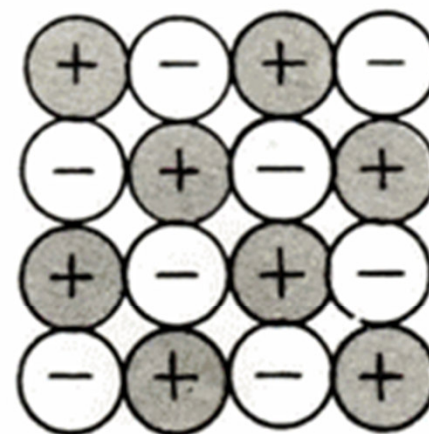
Chemická vazba



molekuly



kovy



ionty

Částice chemických látek

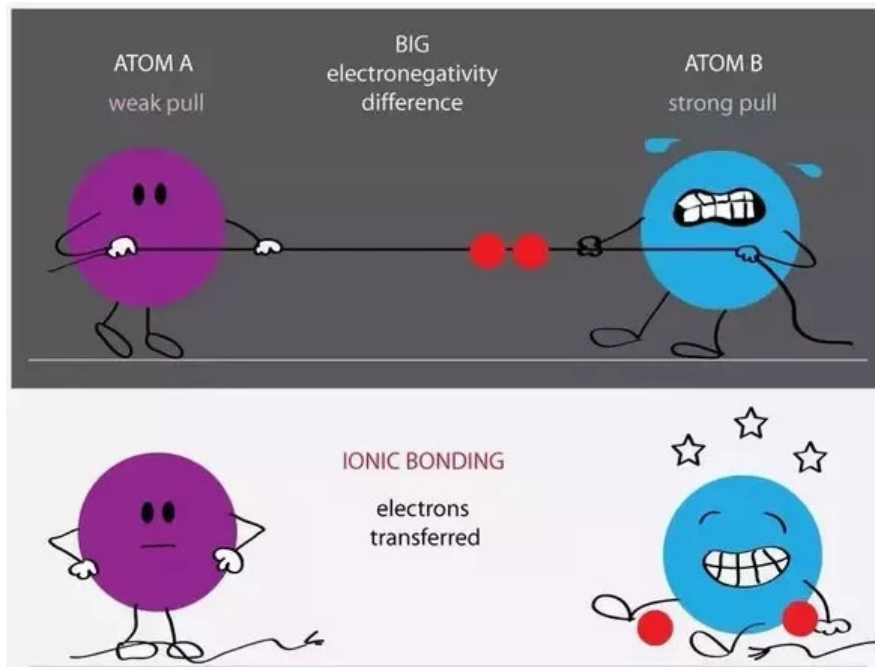
Chemická vazba

Iontová vazba (elektrovalentní)

Anionty i kationty nabývají konfigurace inertního plynu odtržením/přijetím elektronu (Kossel 1916).

Kovalentní vazba

Atomy mohou nabýt konfigurace inertního plynu sdílením elektronů (Lewis 1916).

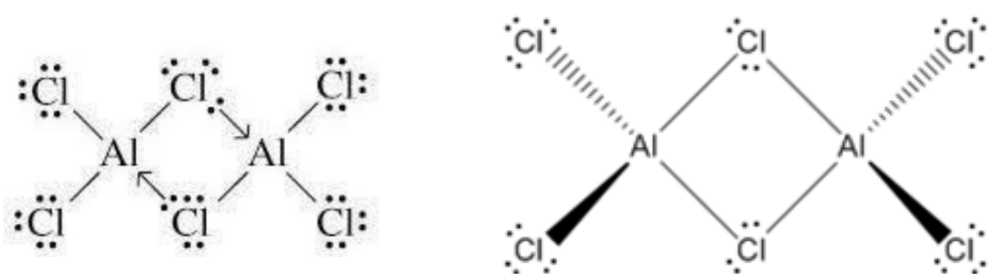


Koordinačně kovalentní (dativní vazba, donor-akceptorová)

Jediný atom poskytne celý elektronový pár (tj. volný elektronový pár)

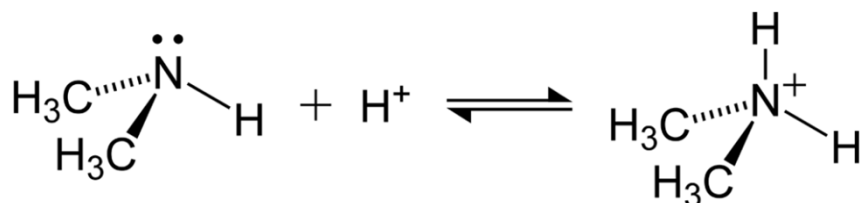
Akceptor = prvky (kationty) 3. skupiny, d-prvky, H^+

Donor = prvky (anionty) 5.-7. skupiny, H^-



Chlorid hlinitý existuje v plynném stavu jako Al_2Cl_6

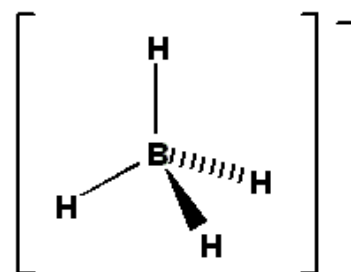
Al = akceptor, Cl = donor



NH_4^+ v amonných solích

H^+ = akceptor

NH_3 = donor



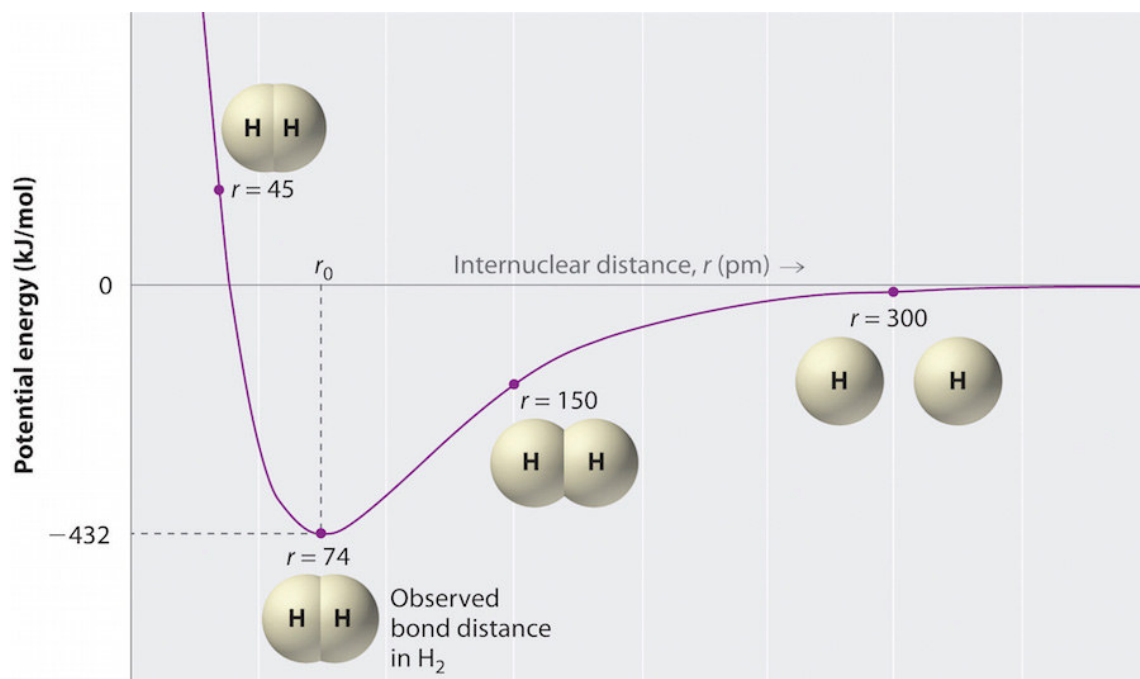
BH_4^- v tetrahydridoboritanech

H^- = donor

BH_3 = akceptor

Kovalentní vazba

= vzniká sdílením jednoho nebo **více** valenčních elektronů oběma prvky vazebného páru. Kovalentní vazba je tvořena překrytím atomových orbitalů a dle principu nerozlišitelnosti částic nelze určit, který elektron patří kterému atomu. Pravděpodobnost výskytu elektronů v prostoru zaujímaném molekulou lze popsat vlnovou funkcí, které určuje molekulové orbitály. Pokud atomy tvořící vazbu nemají k dispozici dostatek elektronů, může vzniknout násobná vazba ($O=O$, $-N\equiv N$)



Porušení vazby zvýší celkovou energii systému, k tomuto účelu tedy musí být energie dodána zvenčí.

VALENCE BOND THEORY
VERSUS
MOLECULAR ORBITAL THEORY

Lewisova teorie
Teorie valenční vazby
Teorie molekulových orbitalů

Valence bond theory is a basic theory that is used to explain the chemical bonding of atoms in a molecule

Molecular orbital theory explains the chemical bonding of a molecule using hypothetical molecular orbitals

Does not give details about molecular orbitals

Based on the molecular orbitals

Explains hybrid orbitals

Explains bonding molecular orbitals and antibonding molecular orbitals

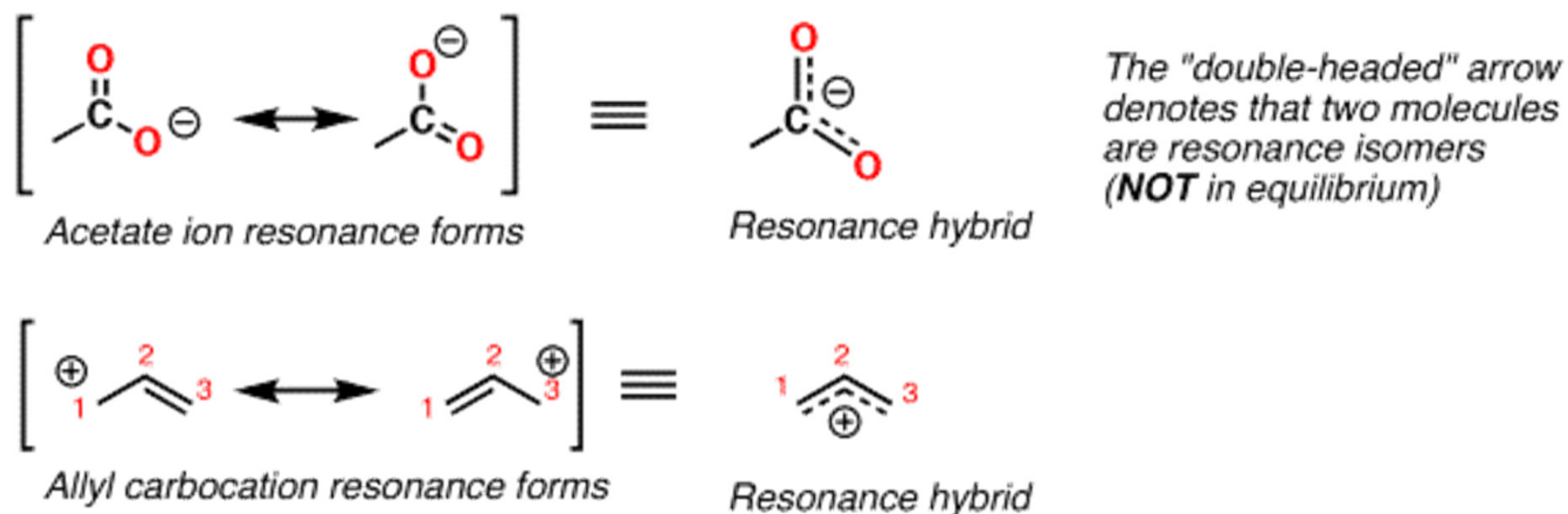
Explains the hybridization of molecular orbitals

Does not explain the hybridization of orbitals

Visit www.pediaa.com

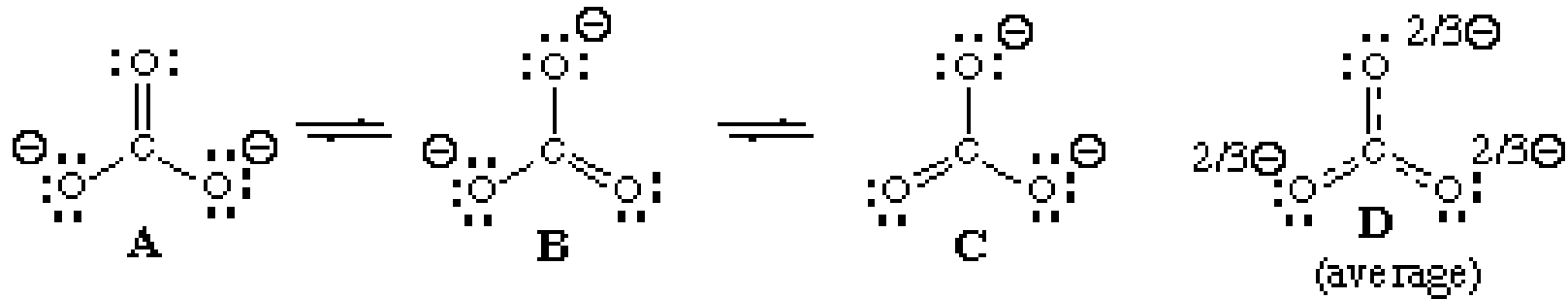
Rezonance

V některých případech lze nakreslit více vyhovujících (ekvivalentních) struktur. Všechny struktury jsou stejně pravděpodobné. Skutečná struktura molekuly je **rezonančním hybridem** těchto ekvivalentních struktur.

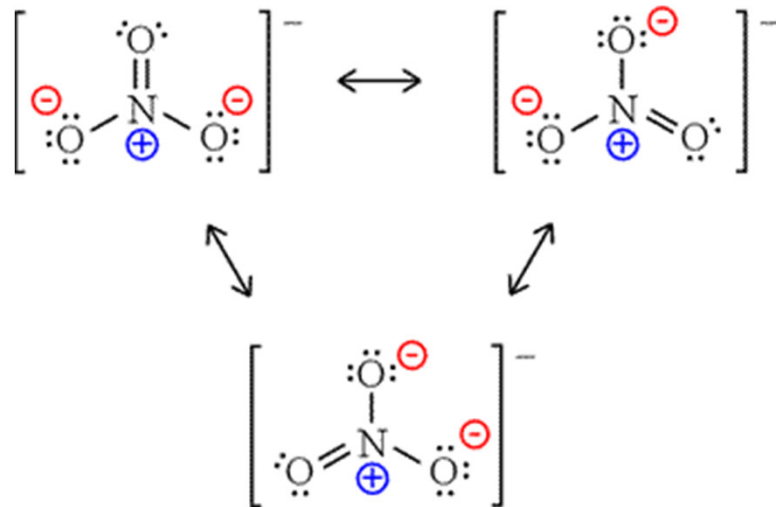


Rezonanční energie = energie o kterou je „skutečná“ struktura stabilnější než nejstabilnější z možných struktur. Rezonance vysvětluje proč může kovalentní vazba poutat 2 atomy a ukazuje, že mohou existovat i částečně iontové /kovalentní vazby a že iontová a kovalentní vazba nejsou 2 vyhraněné typy. Energie kovalentní vazby vyplývá hlavně z rezonanční energie.

Experimenty ukazují že v karbonátovém iontu jsou ve skutečnosti všechny vazby C-O stejné a mají hybridní charakter, odpovídající struktuře D:

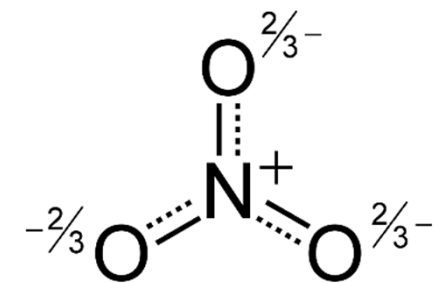


Podobně pro vazbu N-O v nitrátech:



Delokalizace

Řád vazby X-O není celé číslo.



Vaznost (covalence)

Vaznost je číslo, které udává, kolik vazeb je atom daného prvku schopen vytvořit. Souvisí s počtem valenčních elektronů.

Maximální vaznost (Sigdwick 1928) je definováno jako maximální počet kovalentních vazeb které může atom tvořit s okolními atomy. Maximální vaznost je číselně rovna číslu skupiny v periodické tabulce.

Maximální kovalence prvku závisí na jeho poloze v periodické tabulce:

Vodík:	1
2. Perioda (Li - F):	4
3. a 4. perioda (Na – Br):	6
Ostatní periody (Rb – U):	8

Prvky 3. a vyšší periody, s prázdnými d-orbitaly mohou rozšířit jejich oktet přenosem elektronů z volného páru do prázdného d-orbitalu.

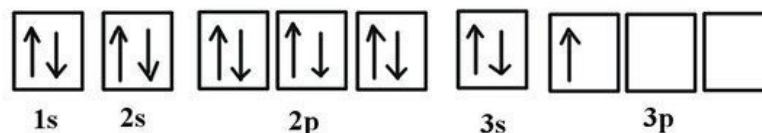


V excitovaném stavu má síra 6 nepárových elektronů a má vaznost 6, e.g. in SF₆.

Hliník s elektronovou konfigurací $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ má prázdné 3 d orbitaly.

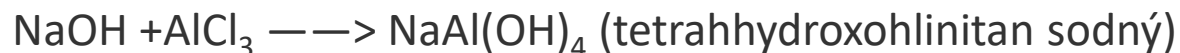
Maximální vaznost = 1 (polozaplněný p-orbital) + 2 (prázdný p-orbital) + 5 (prázdný d-orbital) = 8.

Aluminum



Malý kation jako hliník nemůže kolem sebe rozmístit celkem 8 atomů což by způsobilo sterický problém způsobující nestabilitu sloučeniny. Maximální vaznost pozorovaná u hliníku je 6.

S některými skupinami vykazuje vaznost 4 - s využitím 3s (1orbital) a 3p (3 orbitaly).



Protože Al má prázdné 3d orbitaly, ty se také mohou zapojit do vazby:



2. perioda- výjimečné postavení

Prvky 2. periody (Li - F) nemají ve valenční vrstvě d-orbitaly, což má řadu důsledků:

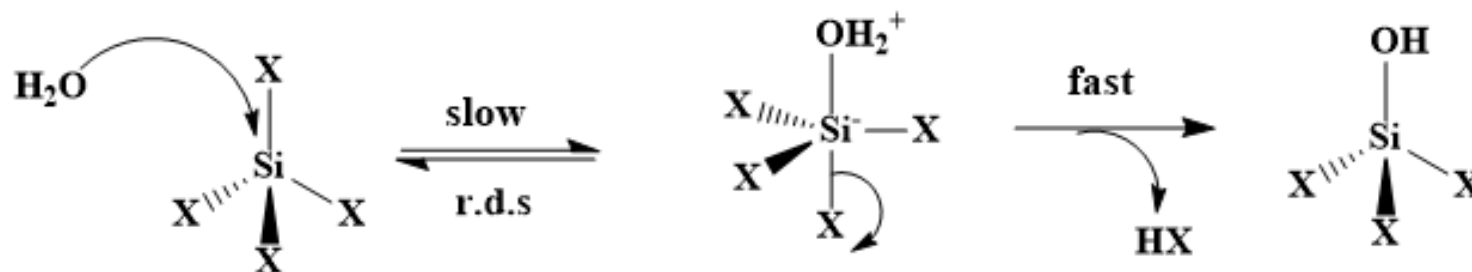
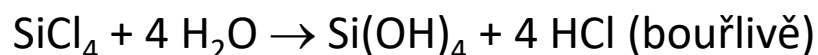
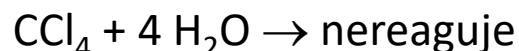
- nejmenší velikost atomů a nejvyšší IE.

- menší vazebné možnosti (pouze 4 orbitaly). Maximální vaznost prvků 2. periody je **4** na rozdíl od **6** prvků 3. periody ($[\text{SiF}_6]^{2-}$, PCl_6^- , SF_6). Např. neexistuje NCl_5 , na rozdíl od PCl_5 , AsCl_5 a SbCl_5 . BiCl_5 je nestabilní v důsledku relativistického efektu.

- nejvyšší elektronegativitu, uplatnění H-vazby u elektronegativnějších členů periody. Fluor má ze všech prvků nejvyšší elektronegativitu, vyskytuje se ve sloučeninách pouze jako F^- .

- u prvků vyšších period se uplatňují d-orbitaly, které zvyšují reaktivnost

Např. :



Lewisovy vzorce

Elektronová konfigurace mnoha iontů odpovídá konfiguraci vzácného plynu.

Oktetové pravidlo: Prvky hlavní skupiny (*s* a *p*) přijímají, ztrácejí nebo sdílí elektrony tak, aby dosáhly valenčního oktetu (osm elektronů ve zcela zaplněné valenční slupce).

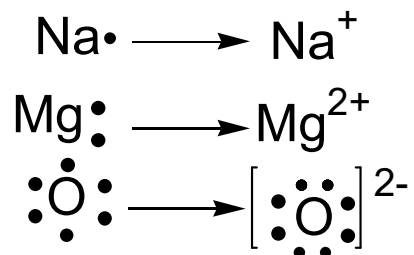
Např. elektronová konfigurace obou částic v KCl je:

K^+ má konfiguraci [Ar]

Cl^- má konfiguraci [Ar]

Další elektrony v atomu se obvykle chemické vazby neúčastní.

Týká se pouze prvků 2. a 3. periody.



Počet sigma vazeb

Počet sigma vazeb vycházejících z daného atomu je číselně roven počtu atomů navázaných na tento atom.

Počet valenčních elektronů

Počet valenčních elektronů je číselně pořadí skupiny

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
Period 2	•Li	•Be•	•B• •	•C• •	•N• •	•O• •	•F• •	•Ne• •
Period 3	•Na	•Mg•	•Al• •	•Si• •	•P• •	•S• •	•Cl• •	•Ar• •

Počet volných elektronových párů

$$\text{number of lone pairs} = \frac{v - b - c}{2}$$

v = počet valenčních elektronů daného atomu v základním stavu (t.j. před tvorbou vazby).

b = počet vazeb (včetně σ a π vazeb) tvořeného daným atomem.

c = náboj atomu (pozor: nemusí souhlasit s nábojem celé molekuly/iontu).

Formální náboj

= hypotetický náboj za předpokladu rovnoměrného sdílení elektronů v chemické vazbě. Volné elektronové páry patří k příslušnému atomu.

Formální náboje by měly být co nejbližší nule.

Případné záporné formální náboje by měly být u atomů s nejvyšší a kladné u atomů s nejnižší elektronegativitou.

$$FC = (\text{č. skupiny}) - [(\text{počet vazeb}) + (\text{počet nevazebných elektronů})]$$



$$\text{For Cl, FC} = 7 - (2 + 4) = +1$$

$$\text{For N, FC} = 5 - (3 + 2) = 0$$

$$\text{For O, FC} = 6 - (1 + 6) = -1$$



$$\text{For Cl, FC} = 7 - (1 + 6) = 0$$

$$\text{For N, FC} = 5 - (3 + 2) = 0$$

$$\text{For O, FC} = 6 - (2 + 4) = 0$$

Počet cyklů a násobných vazeb

Ekvivalent dvojných vazby (DBE, RDBE) udává počet cyklů a dvojných vazeb v molekule (trojná vazba se počítá jako 2 dvojných vazby).

Pro prvky 2. a 3. periody (platí oktetové pravidlo):

$$\text{RDBE} = \text{C} + \text{Si} - 1/2(\text{H} + \text{F} + \text{Cl} + \text{Br} + \text{I}) + 1/2(\text{N} + \text{P}) + 1$$

(atomy O a S přítomné v molekule se do výpočtu nezahrnují)

$$\text{RDBE} = (6\text{N} + 2 - \text{V})/2$$

N = počet atomů kromě H a halogenů, V = Σ číslo skupiny atomu – náboj

Obecný vzorec

$$\text{RDBE} = 1 + 1/2(\Sigma n_i(v_i - 2))$$

kde n_i je počet atomů daného prvku i a v_i je formální vaznost daného prvku i .

$$\text{RDBE} = 1 + 1/2(-q + \Sigma n_i(b_i - 2))$$

Kde n_i je počet atomů daného prvku i a b_i je počet vazebných elektronů daného prvku i .

Počet cyklů a násobných vazeb

(pouze pro N, S, P v minimálním oxidačním stavu N (-III), S(-II), P(-III))

Ekvivalent dvojných vazeb (DBE, RDBE) udává počet cyklů a dvojných vazeb v molekule (trojná vazba se počítá jako 2 dvojných vazby).

Pro prvky 2. a 3. periody (platí oktetové pravidlo):

$$\text{DBE} = \text{C} + \text{Si} - \frac{1}{2}(\text{H} + \text{F} + \text{Cl} + \text{Br} + \text{I}) + \frac{1}{2}(\text{N} + \text{P}) + 1$$

(atomy O a S přítomné v molekule se do výpočtu nezahrnují)

$$\text{DBE} = \frac{6N + 2 - V}{2}$$

N = počet atomů kromě H a halogenů, V = Σ číslo skupiny atomu – náboj (V = suma valencí atomů – náboj)

Lever A. B. P. : *J. Chem. Educ.* 49, 1972, 819-821

Pellegrin V. : *J. Chem. Educ.* 60, 1983, 626-633

Cykly a násobné vazby

Obecný vzorec i pro molekuly s hypervalentními atomy.

$$\text{DBE} = 1 + 1/2(\sum n_i(v_i - 2))$$

kde n_i je počet atomů daného prvku i a v_i je formální vaznost daného prvku i .

$$\text{DBE} = 1 + 1/2(-q + \sum n_i(b_i - 2))$$

kde n_i je počet atomů daného prvku i a b_i je počet vazebných elektronů daného prvku i .

$$\text{DBE} = -a/2 + c/2 + d + 3e/2 + 2f + 1$$

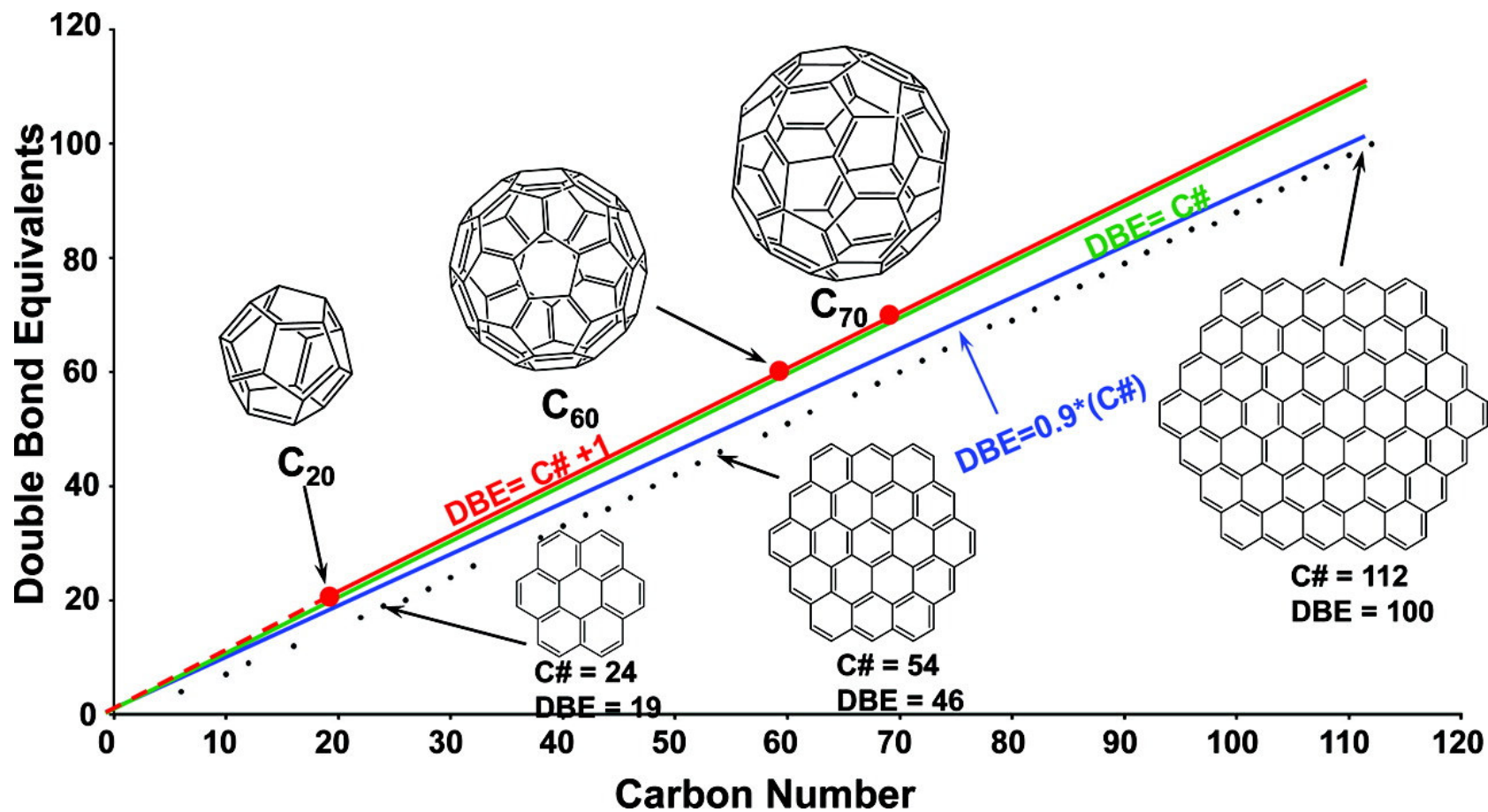
kde a, c, d, e, f = počet 1, 3, 4, 5 a 6 valentních atomů

Badertscher M. et al. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 41, 2001, 889-893

Lever A. B. P. : *J. Chem. Educ.* 49, 1972, 819-821

Pellegrin V. : *J. Chem. Educ.* 60, 1983, 626-633

Ekvivalent dvojné vazby (DBE, RDBE) může být užitečnou pomůckou při odhadu struktury látek na základě sumárního vzorce, zejména u organických látek.



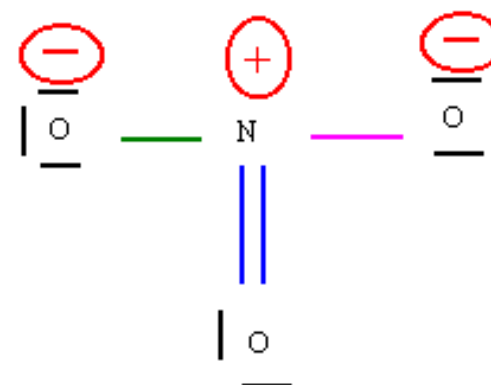
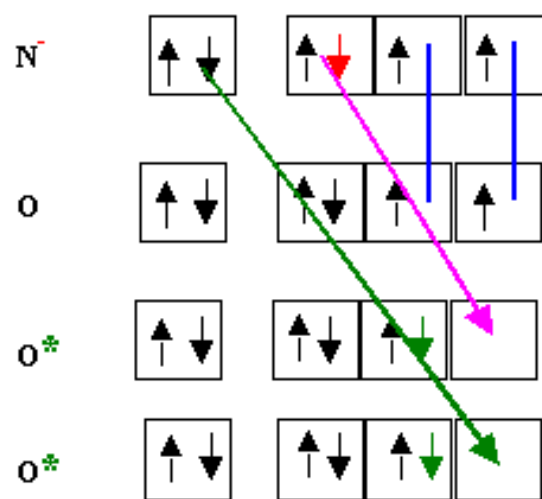
Počet valenčních elektronů

TABLE 7-1		<i>Lewis Dot Formulas for Representative Elements</i>						
Group	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
<i>Number of electrons in valence shell</i>	1	2	3	4	5	6	7	8 (except He)
Period 1	H ·							He :
Period 2	Li ·	Be :	·B·	·C·	·N·	·O·	·F·	:Ne:
Period 3	Na ·	Mg :	·Al·	·Si·	·P·	·S·	·Cl·	:Ar:
Period 4	K ·	Ca :	·Ga·	·Ge·	·As·	·Se·	·Br·	:Kr:
Period 5	Rb ·	Sr :	·In·	·Sn·	·Sb·	·Te·	·I·	:Xe:
Period 6	Cs ·	Ba :	·Tl·	·Pb·	·Bi·	·Po·	·At·	:Rn:
Period 7	Fr ·	Ra :						

Určování Lewisových struktur

1. Určit celkový počet valenčních elektronů každého atomu.
2. Shromáždit atomy kolem centrálního atomu (tj. atomu s nejnižší elektronegativitou).
3. Naplnit oktet u atomů vázaných na centrální atom.
4. Naplnit oktet u centrálního atomu přiřazením zbylých elektronů do nevazebných elektronových párů, případně doplnit násobné vazby.

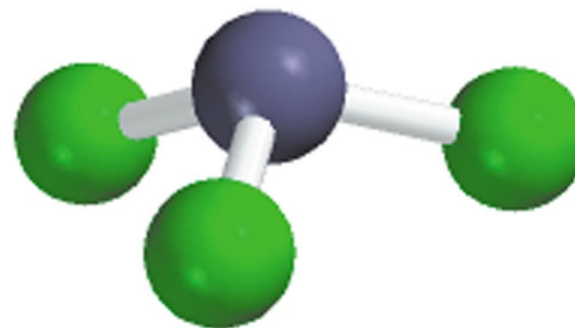
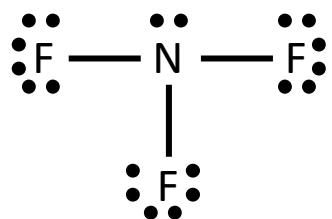
Element	Electron Configuration	Electron-Dot Symbol
Li	[He]2s ¹	Li •
Be	[He]2s ²	•Be•
B	[He]2s ² 2p ¹	•B•
C	[He]2s ² 2p ²	•C•
N	[He]2s ² 2p ³	•N•
O	[He]2s ² 2p ⁴	:Ö:
F	[He]2s ² 2p ⁵	•F•
Ne	[He]2s ² 2p ⁶	:Ne:



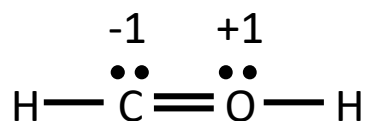
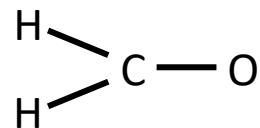
Příklad: Lewisova struktura NF_3

1. N je méně elektronegativní než F, tedy N bude centrální atom
2. Spočítat valenční elektrony: N - 5 ($2s^2 2p^3$) a F - 7 ($2s^2 2p^5$)
 $5 + (3 \times 7) = 26$ valenčních elektronů
3. Nakreslit jednoduchou vazbu mezi atomy N a F a doplnit na nich oktet
4. Kontrola, zda je počet e^- v této struktuře roven počtu valenčních e^- :

$$3 \text{ jednoduché vazby } (3 \times 2) + 10 \text{ volných párů } (10 \times 2) = 26 \text{ elektronů}$$



Příklad: Ze dvou možných struktur formaldehydu (CH₂O) vyberte pravděpodobnější z nich. Rozlišení proveďte pomocí formálního náboje jednotlivých atomů.

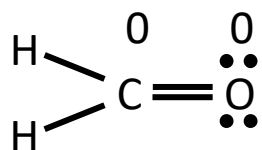


$$\begin{array}{l} \text{C} - 4 e^- \\ \text{O} - 6 e^- \\ \hline 2\text{H} - 2 \times 1 e^- \\ \hline 12 e^- \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 2 \text{ jednoduché v. } (2 \times 2) = 4 \\ 1 \text{ dvojná v. } = 4 \\ \hline 2 \text{ volné páry } (2 \times 2) = 4 \\ \hline \text{celkem} = 12 \end{array}$$

$$\text{formální náboj na C} = 4 - 2 - \frac{1}{2} \times 6 = -1$$

$$\text{formální náboj na O} = 6 - 2 - \frac{1}{2} \times 6 = +1$$



$$\begin{array}{l} \text{C} - 4 e^- \\ \text{O} - 6 e^- \\ \hline 2\text{H} - 2 \times 1 e^- \\ \hline 12 e^- \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 2 \text{ jednoduché v. } (2 \times 2) = 4 \\ 1 \text{ dvojná v. } = 4 \\ \hline 2 \text{ volné páry } (2 \times 2) = 4 \\ \hline \text{celkem} = 12 \end{array}$$

$$\text{formální náboj na C} = 4 - 0 - \frac{1}{2} \times 8 = 0$$

$$\text{formální náboj na O} = 6 - 4 - \frac{1}{2} \times 4 = 0$$

Z hlediska formálního náboje je pravděpodobnější druhá varianta.

Výjimky z oktetového pravidla

= centrální atom má jiný počet elektronů než 8. Je-li centrální atom nekov ze třetí nebo vyšší periody, může být kolem shromážděno až 12 elektronů. Tyto prvky mají nezaplňenou podslupku "d", kterou mohou využít k vazbě (**hypervalence**).

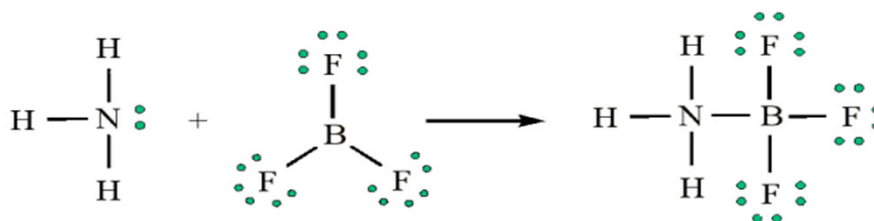
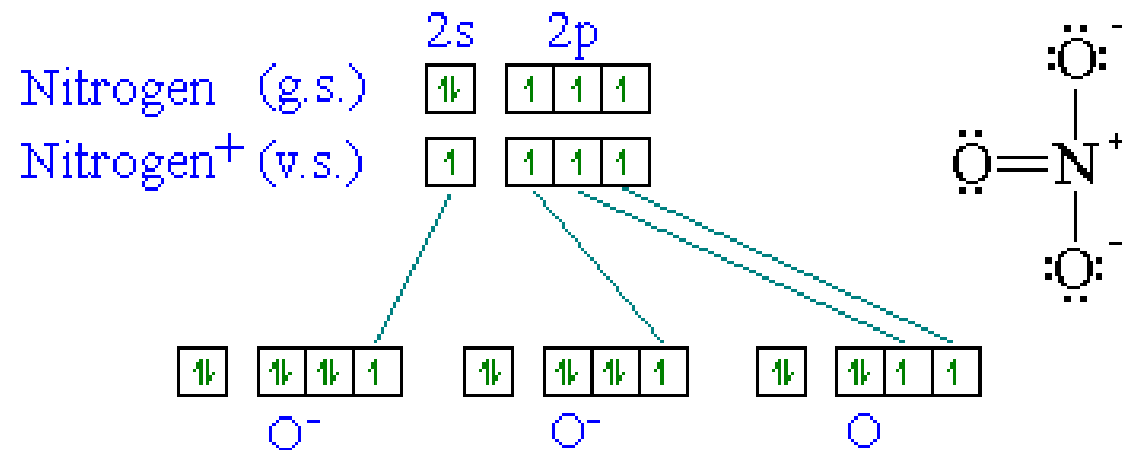


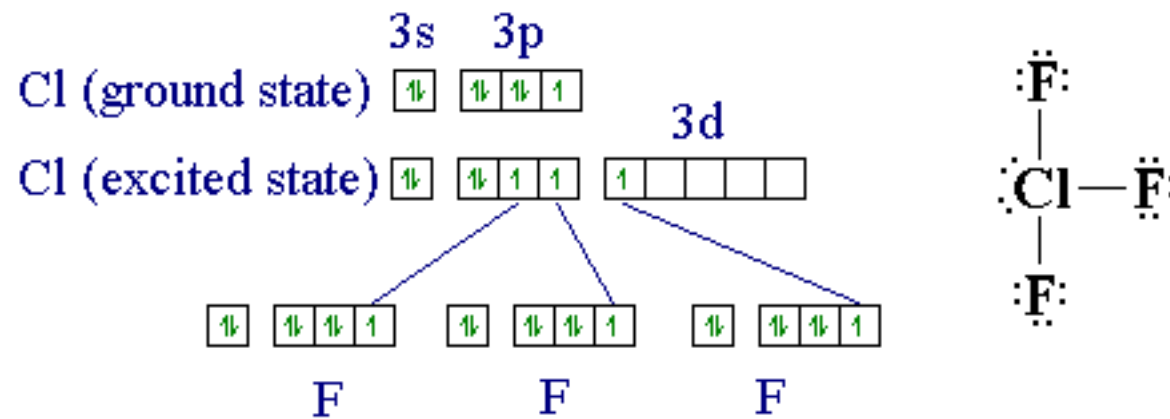
Table 9.7 Lewis Structures in Which the Central Atom Exceeds an Octet

Group 4A	Group 5A	Group 6A	Group 7A	Group 8
SiF_5^- 	PF_5 	SF_4 	ClF_3 	XeF_2
SiF_6^{2-} 	PF_6^- 	SF_6 	BrF_5 	XeF_4

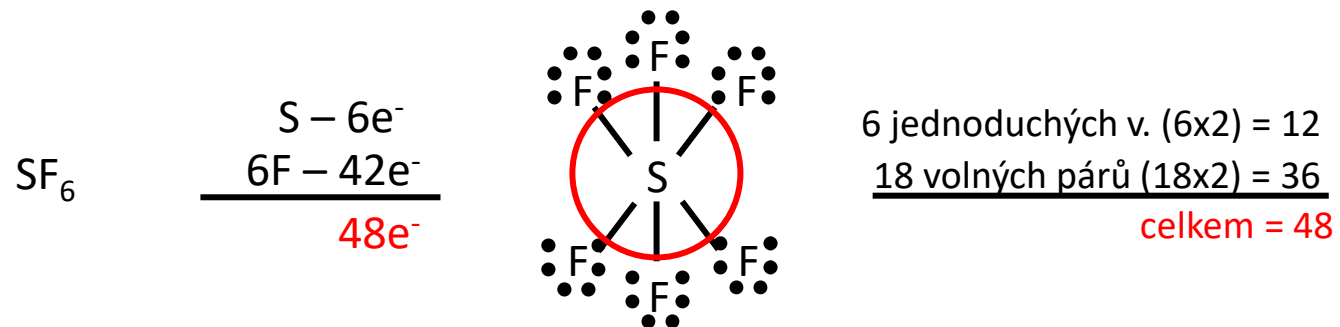
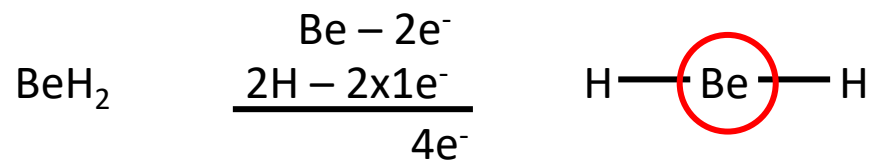
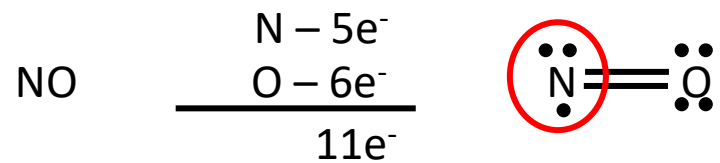
Splňuje oktetové pravidlo



Nesplňuje oktetové pravidlo



Příklad: Výjimky z oktetového pravidla



Počet vazebných elektronů

Family	→	# Covalent Bonds*
Halogens F, Br, Cl, I	$\cdot\ddot{X}\cdot$ →	1 bond often
Chalcogens O, S	$\cdot\ddot{O}\cdot$ →	2 bond often
Nitrogen N, P	$\cdot\ddot{N}\cdot$ →	3 bond often
Carbon C, Si	$\cdot\dot{C}\cdot$ →	4 bond always

Pravidlo 8 – N

Pravidlo 8-N (Hume Rothery 1931): V krystalech, resp. v molekulách, prvků V. – VII. skupiny je počet nejbližších sousedních atomů $8 - N$, kde N je číslo skupiny daného prvku v periodické soustavě (atomy si tak doplňují oktet). Rozdíl $8 - N$ reprezentuje počet nepárových valenčních elektronů a tudíž udává počet možných kovalentních vazeb.

Platí pouze tehdy, je-li splněno oktetové pravidlo.

Vzácné plyny: existují pouze v atomární formě ($8 - N = 8 - 8 = 0$).

Halogeny: tvoří jednu jednoduchou vazbu ($8 - N = 8 - 7 = 1$), existují tedy ve formě molekul X_2 .

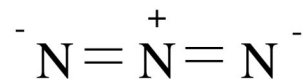
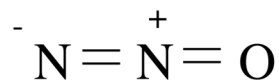
Chalkogeny: v molekule kyslíku O_2 je jedna dvojná vazba, zatímco atom síry je v molekule S_8 , resp. v řetězcích $-S-S-S-S-$, vázána dvěma jednoduchými vazbami ($8 - N = 8 - 6 = 2$).

Pentely: v molekule dusíku N_2 je jedna trojná vazba, fosfor je v molekule P_4 vázán třemi jednoduchými vazbami ($8 - N = 8 - 5 = 3$).

Tetrelly: atomy těchto prvků (např. C, Si) jsou vázány čtyřmi vazbami ($8 - N = 8 - 4 = 4$).

Izoelektronové částice

Izoelektronové částice mají stejnou elektronovou strukturu a stejný počet valenčních elektronů.



Příklad:

1) Na^+ má 10 elektronů, Ca^{2+} má také 10 elektronů. Jsou tedy izoelektronové.

2) CO (oxid uhelnatý) má $6 + 8 = 14$ elektronů, N_2 (dusík) has $2 \times 7 = 14$ elektronů. jsou tedy izoelektronové.

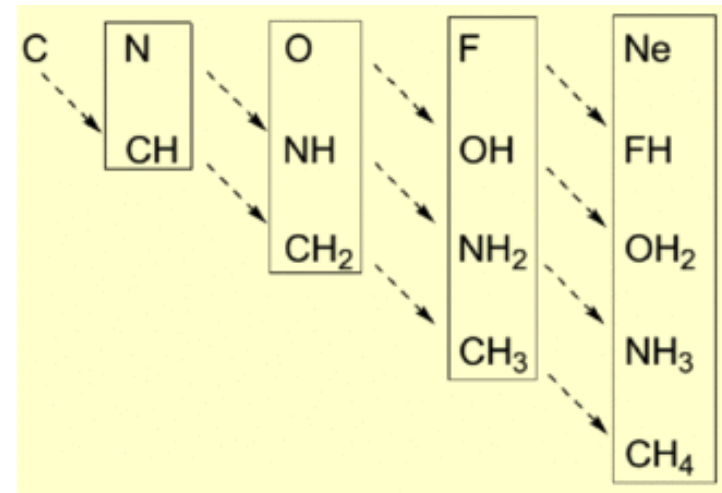
3) CH_3COCH_3 a $\text{H}_3\text{CN}=\text{NCH}_3$ mají tentýž počet elektronů, ale různou elektronovou strukturu. Tudíž nejsou izoelektronové.

Grimmovo pravidlo posuvu

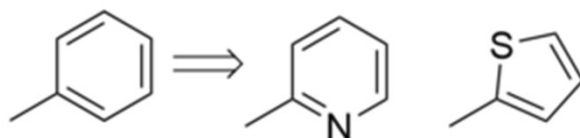
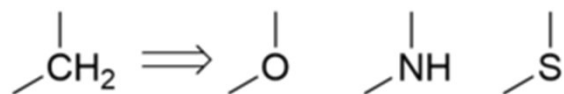
H. G. Grimm (1925): Atom prvku, který stojí před vzácným plynem o 1-4 místa (skupiny IV.A – VII.A), mění své vlastnosti sloučením s atomy vodíku v počtu $n \leq 4$ tak, že vzniklý komplex se chová jako pseudoatom, analogický prvku, jenž stojí v periodické soustavě o n míst napravo.

	Group 4A	Group 5A	Group 6A	Group 7A	Group 8A	
N° of e ⁻	6	7	8	9	10	11
	C	N	O	F	Ne	Na ⁺
	H·L→	CH	NH	OH	FH	
		H·L→	CH ₂	NH ₂	OH ₂	FH ₂ ⁺
			H·L→	CH ₃	NH ₃	OH ₃ ⁺
				H·L→	CH ₄	NH ₄ ⁺

C	N	O	F	Ne	Na
	CH	NH	OH	FH	-
		CH ₂	NH ₂	OH ₂	FH ₂ ⁺
			CH ₃	NH ₃	OH ₃ ⁺
				CH ₄	NH ₄ ⁺



Bioisostery: různé atomy se stejnou strukturou valenčních elektronů structure mají podobné biologické vlastnosti.



Monovalent bioisosteres

F, H

OH, NH

F, OH, NH, or CH₃ for H

SH, OH

Cl, Br, CF₃

Divalent bioisosteres

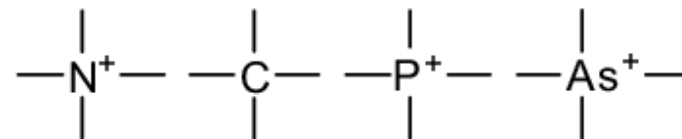
—C=S, —C=O, —C=NH, —C=C—

Trivalent atoms or groups

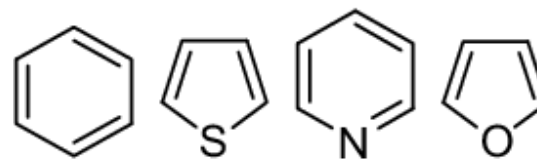
—CH=, —N=

—P=, —As=

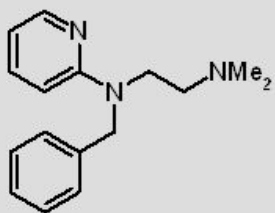
Tetrasubstituted atoms



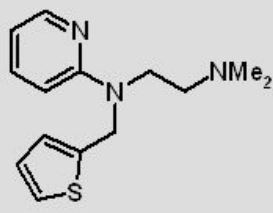
Ring equivalents



Hinsberg's Ring Equivalents



Tripelennamine



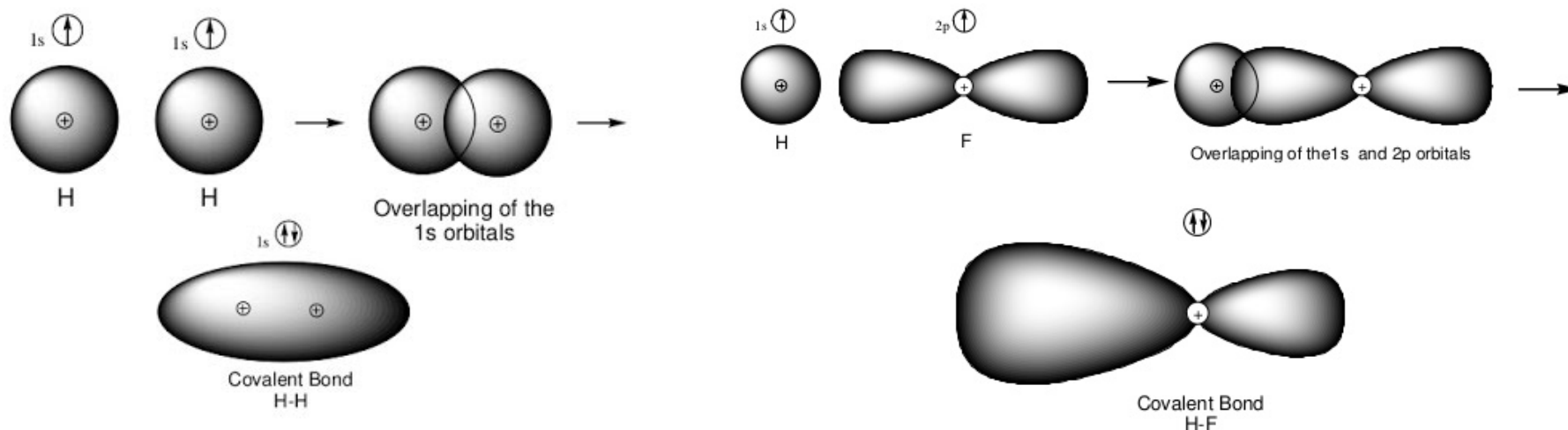
Methaphenilene

Benzene, thiophene and pyridine are equivalent. e.g., H₁-receptor antagonists ... tripelennamine and methaphenilene

Teorie valenční vazby (Valence Bond Theory)

(W. Heitler, F. London, L. Pauling, G.N. Lewis 1923-1930)

Vychází z Levisovy teorie chemické vazby. Předpokládá se přiblížení dvou atomů na takovou vzdálenost, že dojde k minimalizaci energie, překryvu atomových orbitalů a valenční elektrony se mohou stejně pravděpodobně vyskytovat vsilovém poli jader obou atomů (již nerozliším původ elektronu); atomové orbitaly si ovšem zachovávají svůj původní charakter (jsou lokalizovány u příslušných jader atomů).



Valence Bond Theory

Sigma bond

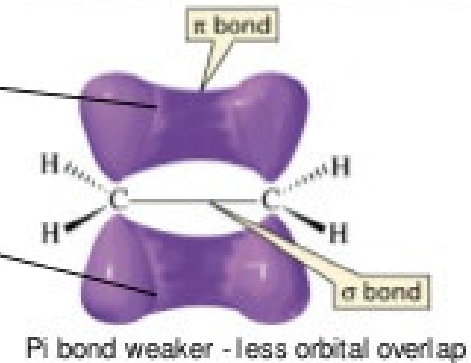
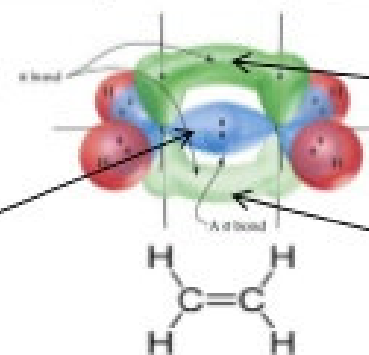
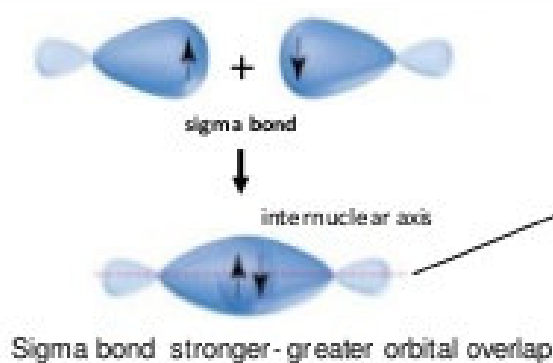
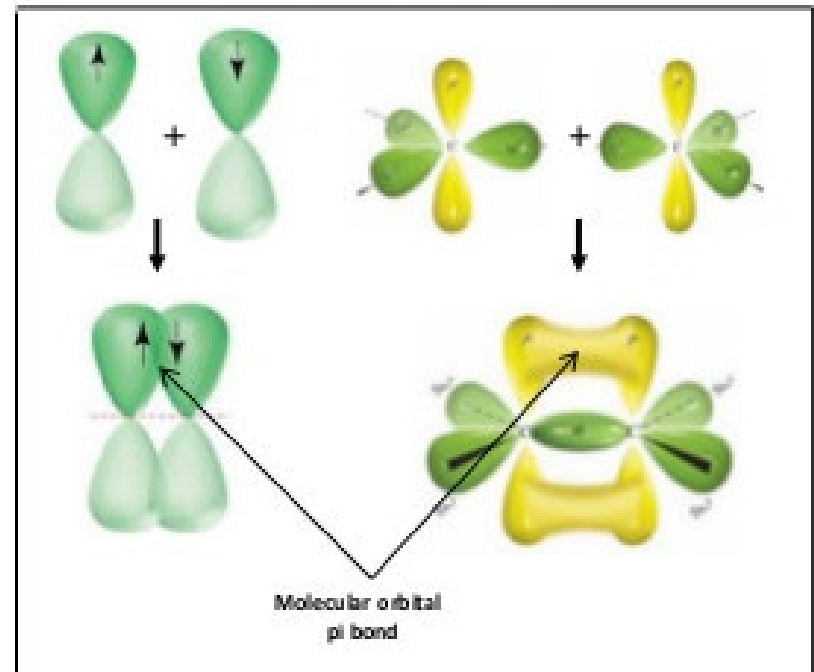
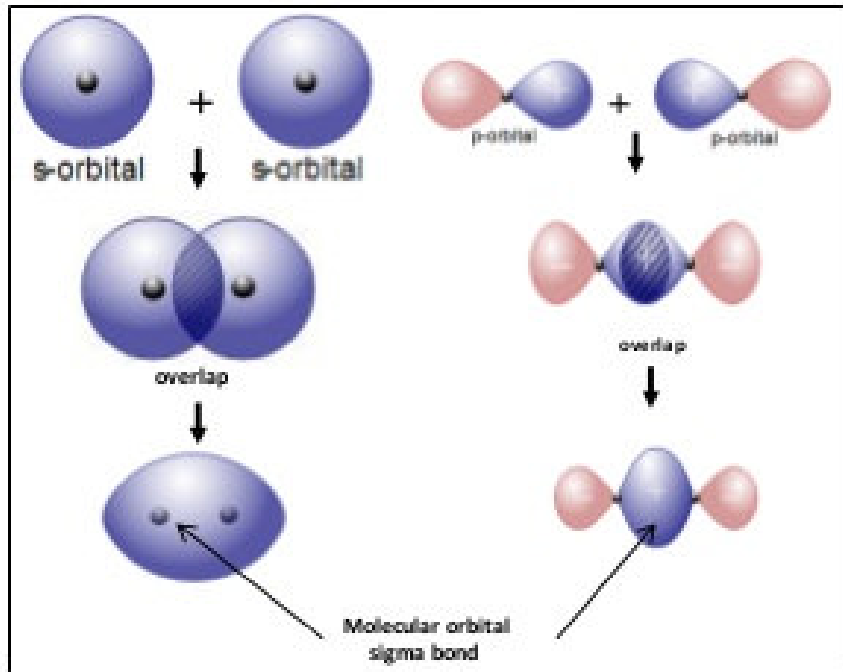
- 2 atomic orbital overlap
- End to end overlap along internuclear axis
- Overlap of orbitals between nuclei
- Constructive interference

Atomic orbital overlap

Pi bond

- 2 p orbital overlap sideways
- Overlap of unhybridized/parallel p orbital
- Parallel p orbital overlaps
- Sideway interaction of 2 p orbitals

Atomic orbital overlap



Teorie hybridizace

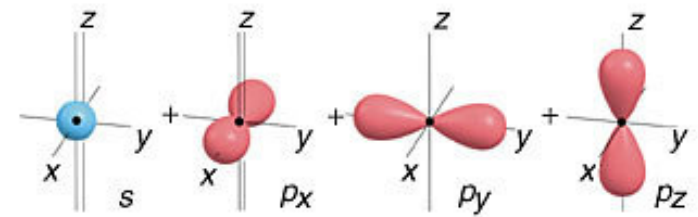
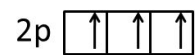
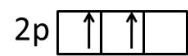
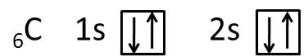
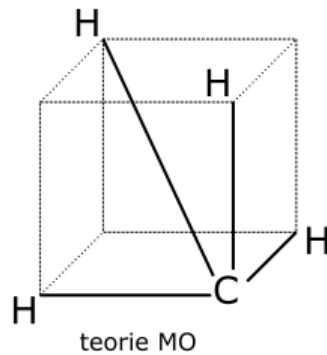
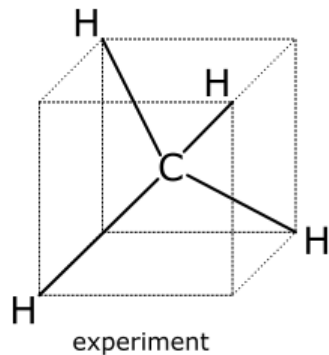
= založena na představě hybridizace (směšování AO) - opět vychází z teorie superpozice stavů \Rightarrow lineární kombinace AO nalezených řešením Schrödingerovy rovnice jsou pro umístění elektronů právě tak vhodnými orbitaly jako původní AO. Umožňuje vysvětlit i případy, geometrie AO atomů jež vytvářejí molekulu nedovoluje vysvětlit vznik těchto vazeb jednoduchým překryvem AO

např. ze 2 energeticky a geometricky rozdílných AO vznikají 2 energeticky degenerované orbitaly, mající stejný tvar, liší se pouze orientací v prostoru

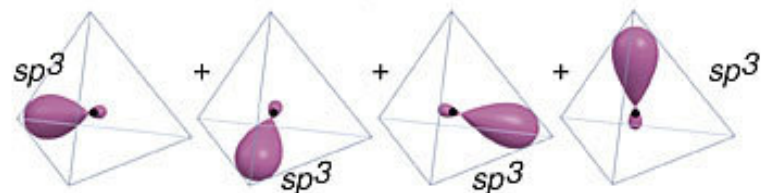
Podmínky:

- energie hybridizujících se AO nesmí být příliš rozdílná
- vhodná symetrie
- vzniká tolik HAO, kolik se AO hybridizace účastní
- odvození tvaru jednoduché molekuly vychází z předpokladu, že tvar molekuly je určován tvarem HAO na středovém atomu. Vazby středového atomu s ostatními vazeb. partnery jsou realizovány překryvem HAO s AO vazebných partnerů.

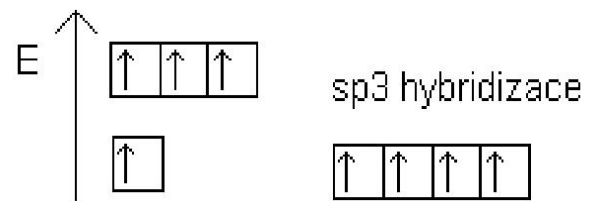
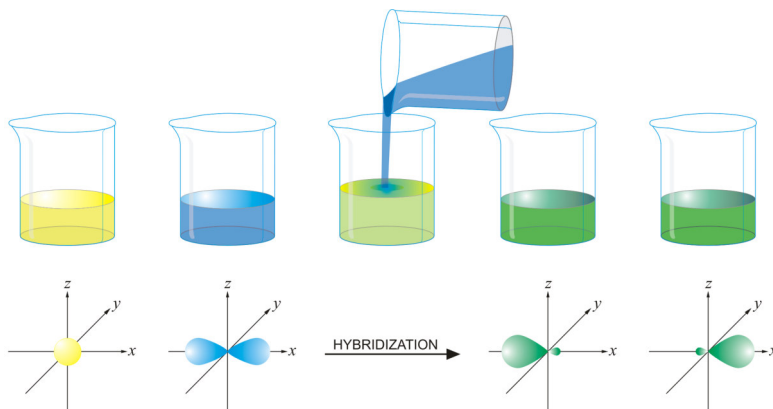
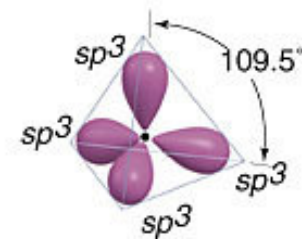
Hybridizace



Hybridize to form four sp^3 hybrid orbitals



Shown together (large lobes only)



Hybridizace s účastí orbitalů d

Hybridizace	Užité AO	Energetické schéma	Směry vývinu HAO, název geometrického tvaru	Počet HAO
sd^3	$n(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ ns			4
d^3s	ns $(n-1)(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$		čtyřstěn (tetraedr)	
sp^2d	$n d_{x^2-y^2}$ $n(p_x, p_y)$ ns			4
dsp^2	$n(p_x, p_y)$ ns $(n-1) d_{x^2-y^2}$		čtverec (tetragon)	
$sp^3d_{z^2}$	$n d_{z^2}$ $n(p_x, p_y, p_z)$ ns			5
$d_{z^2}sp^3$	$n(p_x, p_y, p_z)$ ns $(n-1) d_{z^2}$		trojboký dvojjehlan (trigonální bipyramida)	
$sp^3d_{x^2-y^2}$	$n d_{x^2-y^2}$ $n(p_x, p_y, p_z)$ ns			5
$d_{x^2-y^2}sp^3$	$n(p_x, p_y, p_z)$ ns $(n-1) d_{x^2-y^2}$		čtyřboký jehlan (tetragonální pyramida)	
sp^3d^2	$n(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ $n(p_x, p_y, p_z)$ ns			6
d^2sp^3	$n(p_x, p_y, p_z)$ ns $(n-1)(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$		osmistěn (oktaedr)	

Pure Atomic Orbitals of the Central Atom	Hybridization of the Central Atom	Number of Hybrid Orbitals	Shape of Hybrid Orbitals	Examples
s, p	sp	2	<p>180° Linear</p>	<chem>BeCl2</chem>
s, p, p	sp^2	3	<p>120° Trigonal planar</p>	<chem>BF3</chem>
s, p, p, p	sp^3	4	<p>109.5° Tetrahedral</p>	<chem>CH4</chem> , <chem>NH4+</chem>
s, p, p, p, d	sp^3d	5	<p>90° 120° Trigonal bipyramidal</p>	<chem>PCl5</chem>
s, p, p, p, d, d	sp^3d^2	6	<p>90° 90° Octahedral</p>	<chem>SF6</chem>

Počet orbitalů zahrnutých do hybridizace

Počet orbitalů zahrnutých do hybridizace (H):

$$H = (V + M - C + A)/2$$

kde V = počet elektronů ve valenční vrstvě centrálního atomu, M = počet jednovazných atomů, C = náboj kationtu, A = náboj aniontu.

$$H = 2 \rightarrow sp \quad (1s + 1p = 2)$$

$$H = 3 \rightarrow sp^2 \quad (1s + 2p = 3)$$

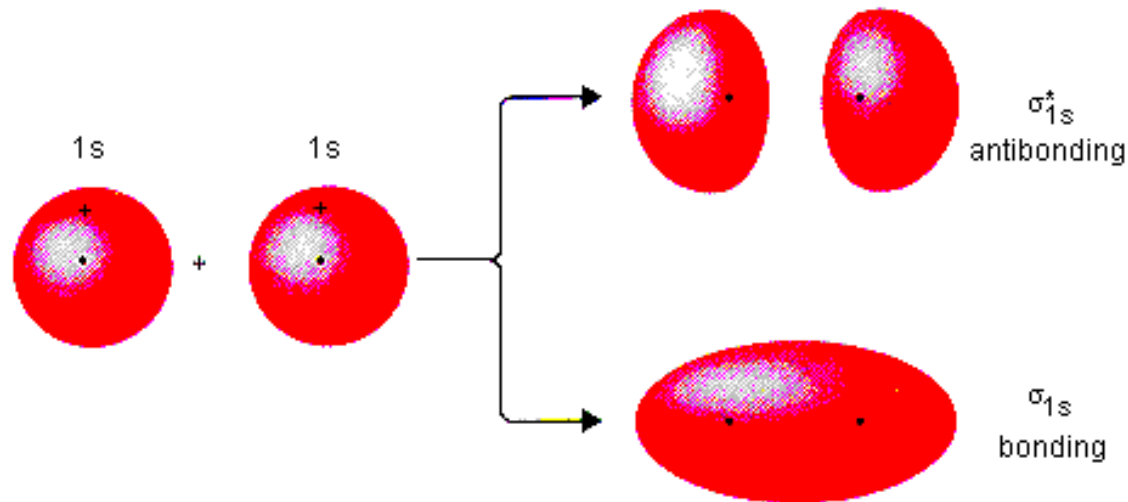
$$H = 4 \rightarrow sp^3 \quad (1s + 3p = 4)$$

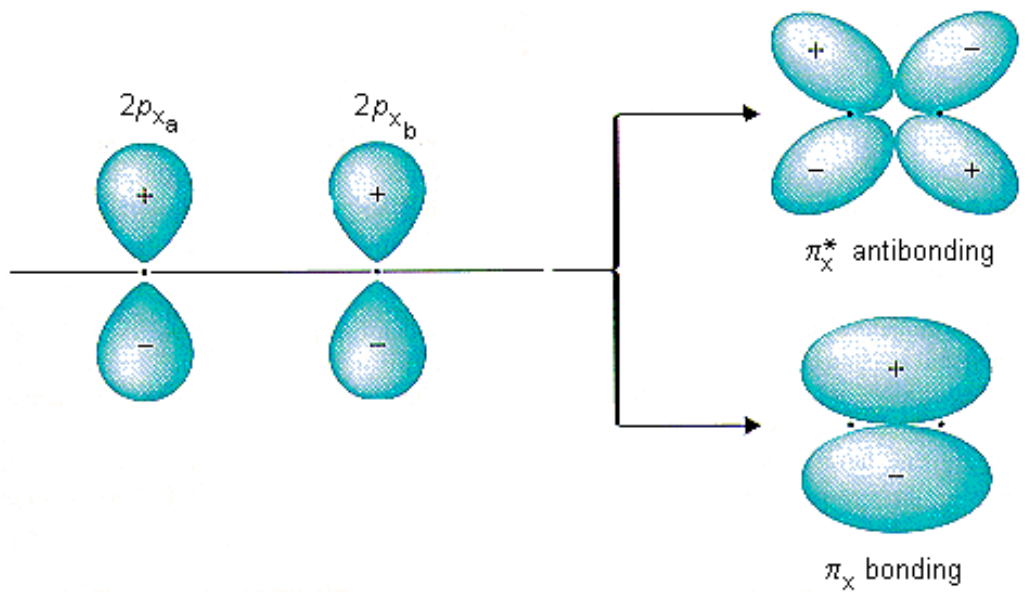
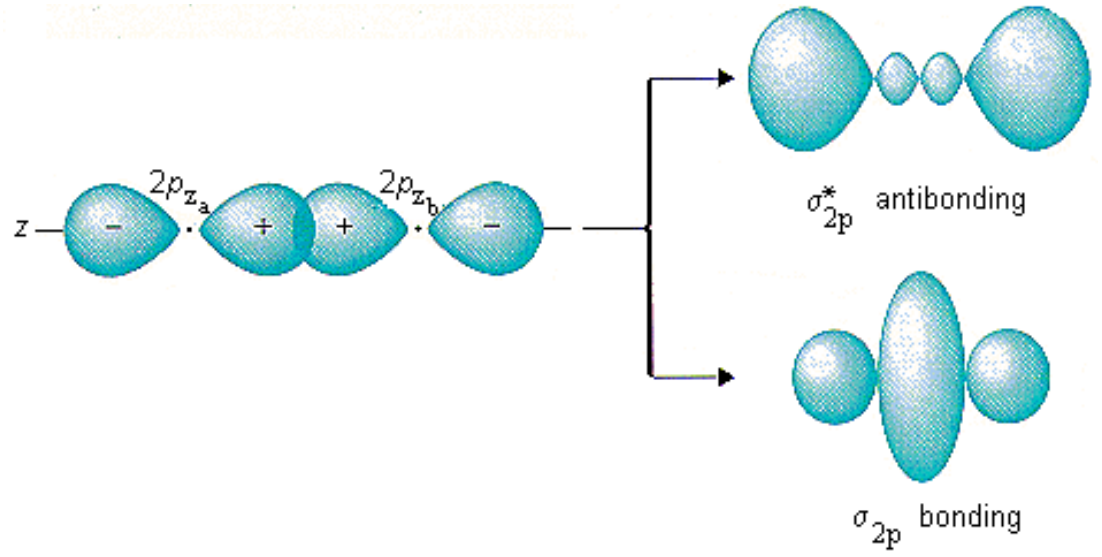
Hodnota H je číselně rovna Sterickému číslu (steric number, SN)

Regions of Electron Density	Arrangement		Hybridization	
2		linear	sp	
3		trigonal planar	sp ²	
4		tetrahedral	sp ³	
5		trigonal bipyramidal	sp ³ d	
6		octahedral	sp ³ d ²	

Teorie molekulových orbitalů (MO-LCAO)

Teorie MO využívá kvantové mechaniky k popisu tzv. molekulových orbitalů -to jsou nové orbitaly s novým tvarem, symetrií a energií (oproti původním orbitalům atomovým). Valenční elektrony původních atomů obsazují MO nehledě na původní elektronové konfigurace v atomu (nerozlišitelnost elektronů); původní atomové orbitaly po vzniku MO již neexistují, ovlivnily ovšem tvar, energii a počet nově vzniklých orbitalů molekulových.



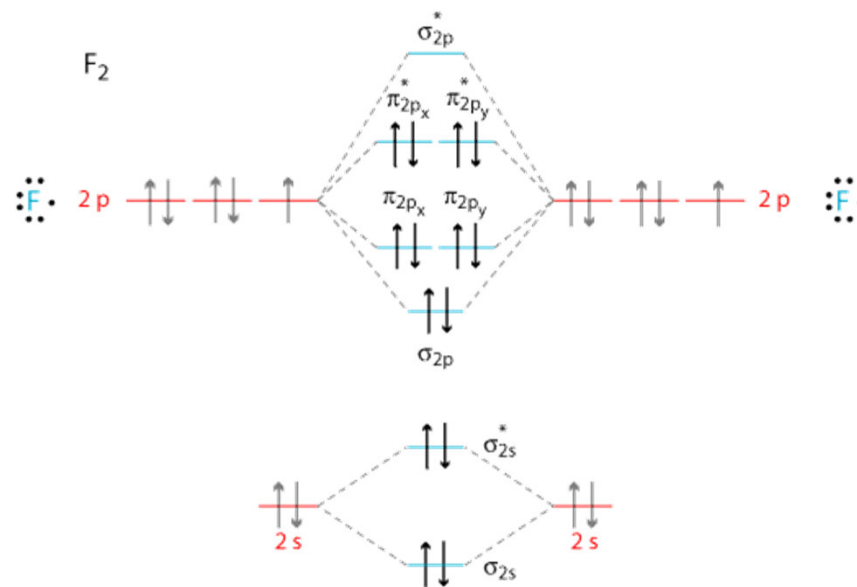


Výstavbový systém MO

Nejdříve se zaplňují MO s nejnižší energií

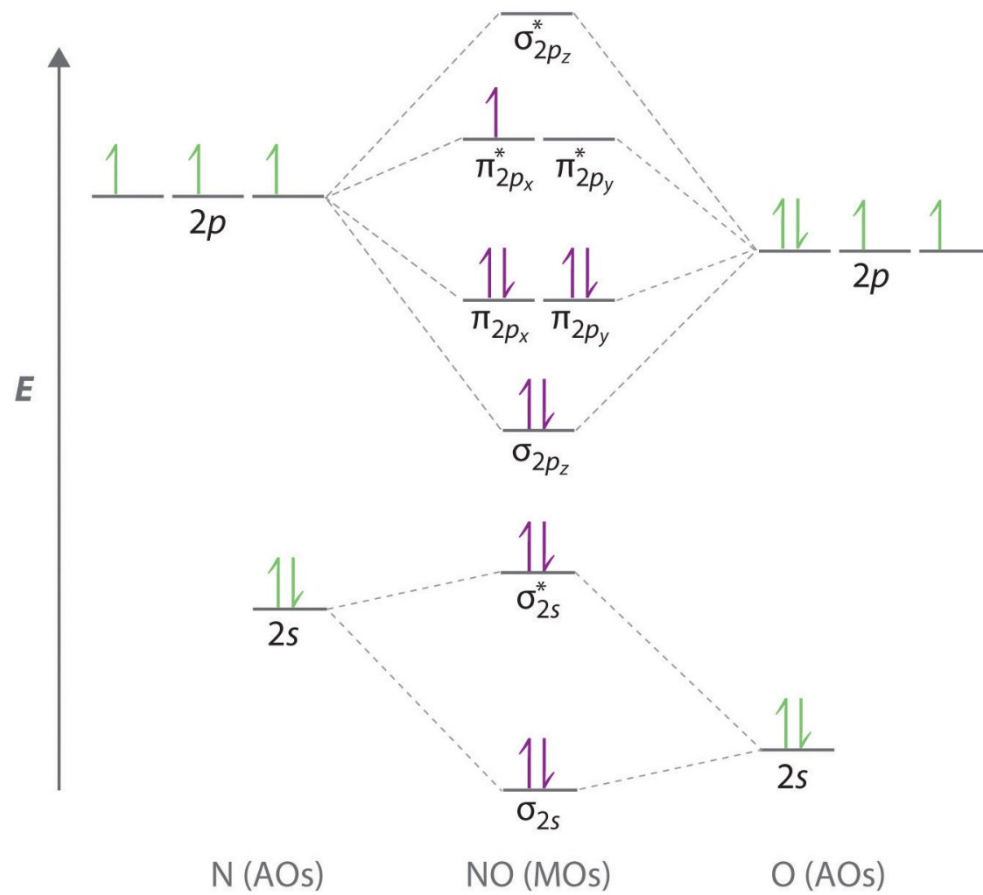
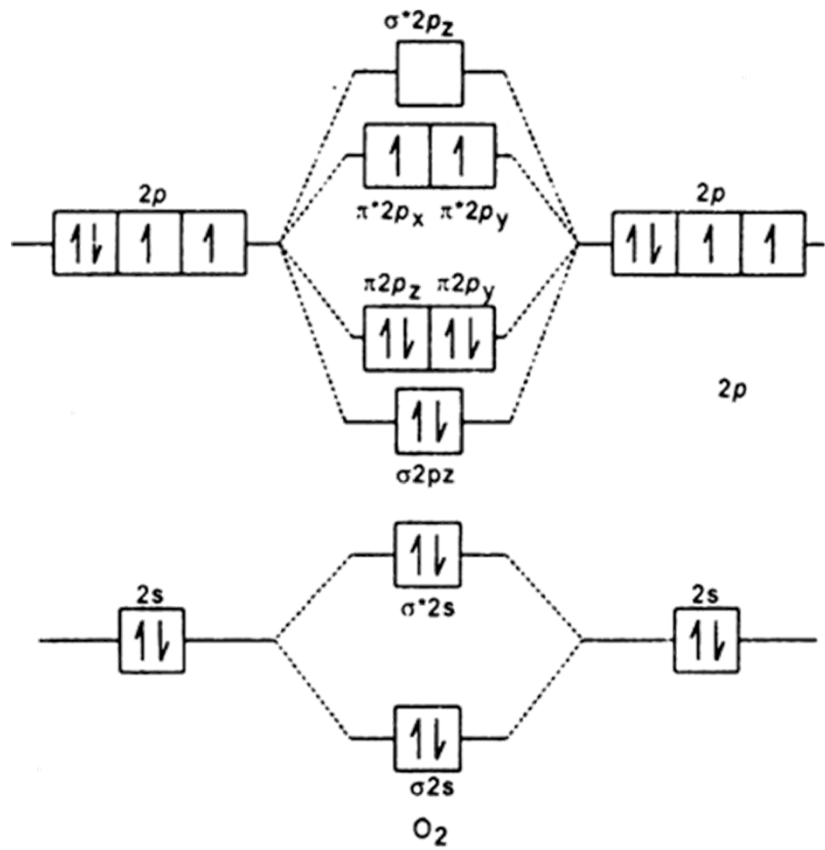
- Pauliho princip
- Obsazování degenerovaných MO se řídí Hundovým pravidlem
- Posloupnost MO se vyjadřuje graficky pomocí **diagramů molekulových orbitalů**

Diagram MO umožňuje vysvětlit energii, řád, délku vazby, magnetické vlastnosti (paramagnetismus, diamagnetismus), optické vlastnosti atd.



Electron Configuration: $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^4$

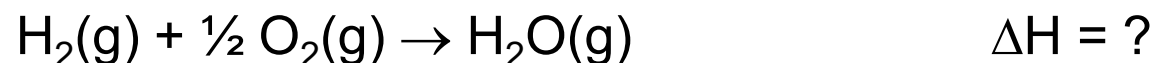
Bond Order = $\frac{1}{2} (2 - 2 + 2 + 4 - 4) = 1$ Single Bond



Disociační energie vazby

= energie potřebná k rozrušení jednoho molu příslušných vazeb v izolovaných molekulách v plynné fázi. Její hodnota je vždy kladná (k rozrušení vazby je nutné energii dodat).

Z vazebných energií lze odhadnout energetické změny neznámých reakcí vhodnou kombinací dílčích dějů a jim odpovídajících energetických změn (Hessův zákon).



Hodnoty vazebných energií z tabulek:

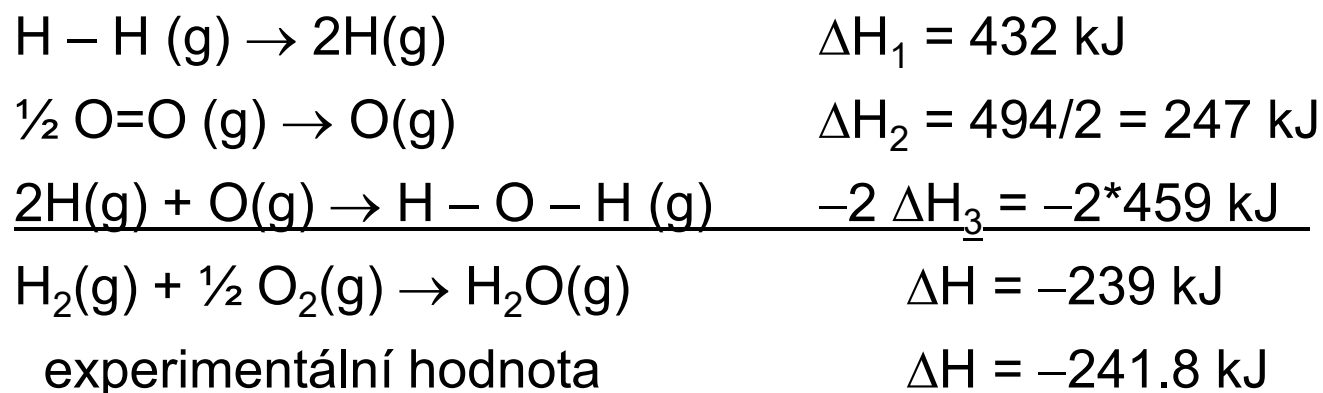


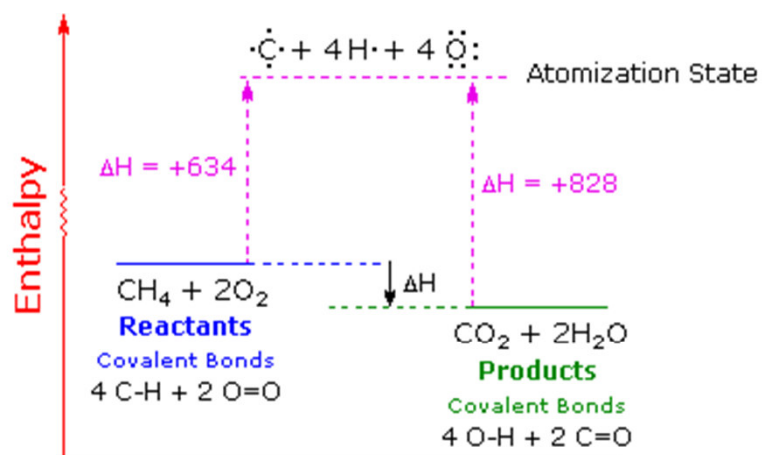
Table 9.2 Average Bond Energies (kJ/mol) and Bond Lengths (pm)

Bond	Energy	Length	Bond	Energy	Length	Bond	Energy	Length	Bond	Energy	Length
Single Bonds											
H—H	432	74	N—H	391	101	Si—H	323	148	S—H	347	134
H—F	565	92	N—N	160	146	Si—Si	226	234	S—S	266	204
H—Cl	427	127	N—P	209	177	Si—O	368	161	S—F	327	158
H—Br	363	141	N—O	201	144	Si—S	226	210	S—Cl	271	201
H—I	295	161	N—F	272	139	Si—F	565	156	S—Br	218	225
			N—Cl	200	191	Si—Cl	381	204	S—I	~170	234
C—H	413	109	N—Br	243	214	Si—Br	310	216			
C—C	347	154	N—I	159	222	Si—I	234	240	F—F	159	143
C—Si	301	186							F—Cl	193	166
C—N	305	147	O—H	467	96	P—H	320	142	F—Br	212	178
C—O	358	143	O—P	351	160	P—Si	213	227	F—I	263	187
C—P	264	187	O—O	204	148	P—P	200	221	Cl—Cl	243	199
C—S	259	181	O—S	265	151	P—F	490	156	Cl—Br	215	214
C—F	453	133	O—F	190	142	P—Cl	331	204	Cl—I	208	243
C—Cl	339	177	O—Cl	203	164	P—Br	272	222	Br—Br	193	228
C—Br	276	194	O—Br	234	172	P—I	184	246	Br—I	175	248
C—I	216	213	O—I	234	194				I—I	151	266
Multiple Bonds											
C=C	614	134	N=N	418	122	C≡C	839	121	N≡N	945	110
C=N	615	127	N=O	607	120	C≡N	891	115	N≡O	631	106
C=O	745	123	O ₂	498	121	C≡O	1070	113			
	(799 in CO ₂)										

Výpočet reakčních enthalpií z vazebných energií

Při vzniku chemické vazby se energie uvolňuje (vazebná energie) a při štěpení chemických vazeb se musí energie dodávat. (disociační energie).

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reaction}} = \sum \Delta H_{\text{bonds broken (reactants)}} - \sum \Delta H_{\text{bonds formed (products)}}$$



Average Bond Energies

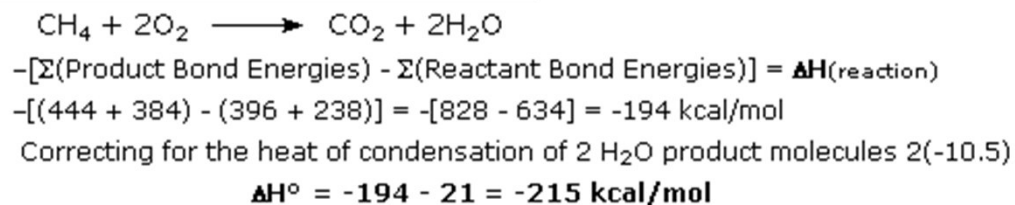
O=O	119 kcal/mol
C-H	99
O-H	111
C=O (in CO ₂)	192

Single Bond Energies (kJ/mol of bonds)

	H	C	N	O	S	F	Cl	Br	I
H	436								
C	413	346							
N	391	305	163						
O	463	358	201	146					
S	347	272	—	—	226				
F	565	485	283	190	284	155			
Cl	432	339	192	218	255	253	242		
Br	366	285	—	201	217	249	216	193	
I	299	213	—	201	—	278	208	175	151

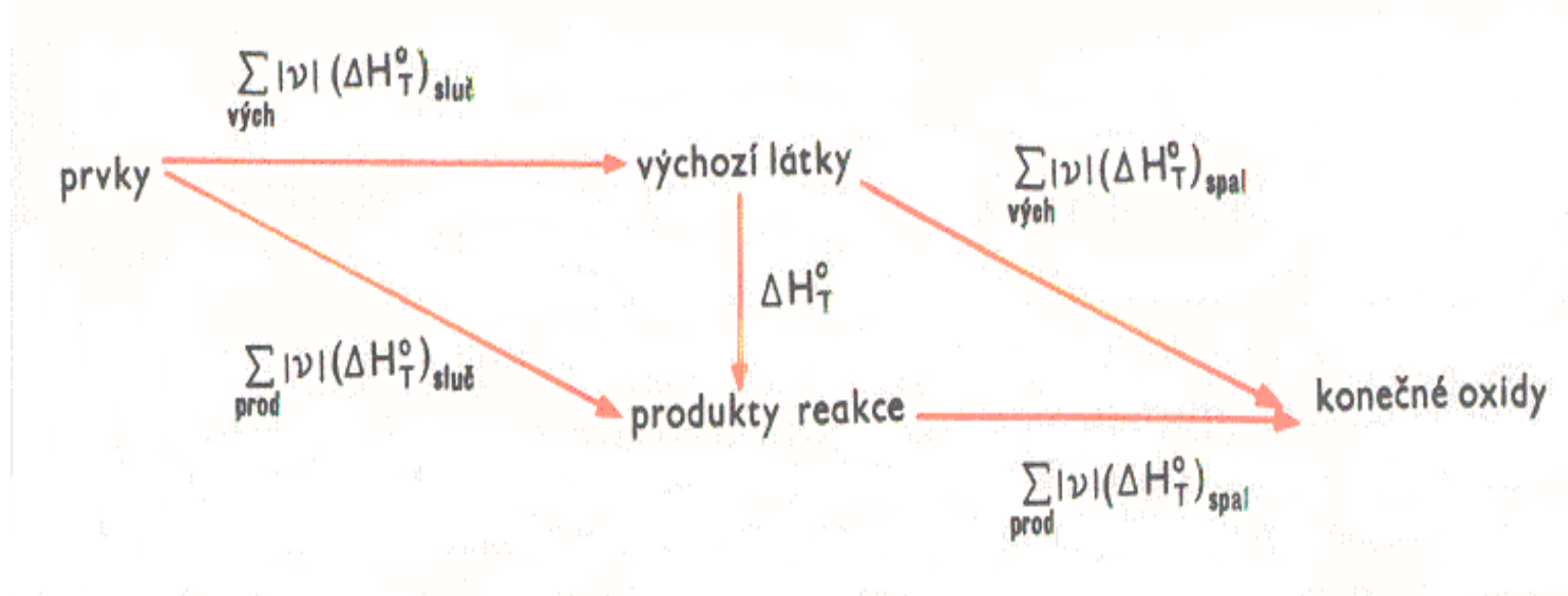
Multiple Bond Energies (kJ/mol of bonds)

C=C	602	C=N	615	C=O	799
C≡C	835	C≡N	887	C≡O	1072
N=N	418	N=O	607		
N≡N	945	O=O	498		



Slučovací enthalpie, Hessův zákon

Celkové reakční teplo reakce (enthalpie), kterou vzniká určitý produkt, nezávisí na způsobu, jak tento produkt z výchozích látek vzniká.



Slučovací:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (\Delta H_{sl}^0)_{prod.} - \sum (\Delta H_{sl}^0)_{reakt.}$$

Spalné:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (\Delta H_{sp}^0)_{reakt.} - \sum (\Delta H_{sp}^0)_{prod.}$$

Stabilita sloučenin

Velká záporná hodnota slučovacího tepla (slučovací entalpie) = velká odolnost proti rozkladu na prvky.



slučovací teplo Al_2O_3 : $\Delta H_{298} / 2 = - 1675.7 \text{ kJ/mol}$

Stabilní:

Al_2O_3 : - 1675.7 kJ/mol

NaCl : - 411 kJ/mol

HF : - 271.1 kJ/mol

Nestabilní:

Cl_2O_7 : +75.73 kJ/mol

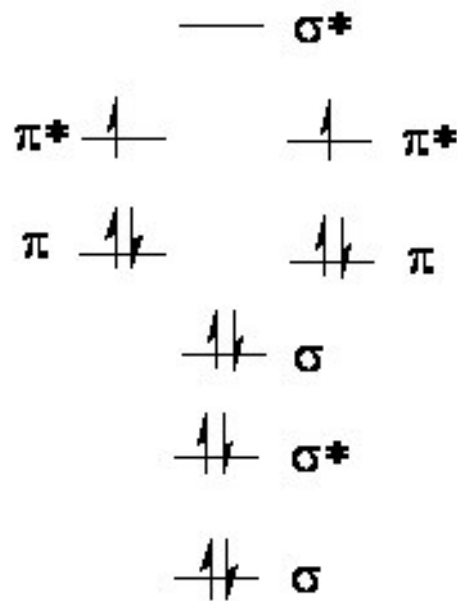
NCl_3 : + 230 kJ/mol

SnH_4 : +162.8 kJ/mol

Stálé sloučeniny lze rozložit elektrolyticky, nestálé se rozkládají při mírném zahřátí nebo za chladu, někdy explozivně.

Řád vazby

- charakterizuje počet elektronových párů sdílených mezi atomy (nemusí být nutně celočíselný). Vazebný řád je parametrem stability molekul.



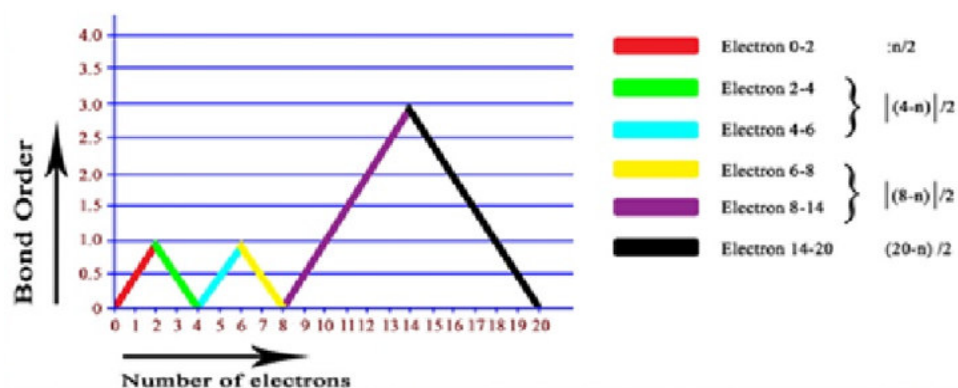
$$\text{BO} = \frac{\# \text{ bonding electrons} - \# \text{ antibonding electrons}}{2}$$

2

Bond	Symbol	Bond Order	Example
Single	—	1	F ₂ $\text{:}\ddot{\text{F}}\text{—}\ddot{\text{F}}\text{:}$
Double	=	2	O ₂ $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{=}\ddot{\text{O}}\text{:}$
Triple	≡	3	N ₂ $\text{:}\ddot{\text{N}}\text{≡}\ddot{\text{N}}\text{:}$

Řád vazby

Pro dvojatomové molekuly (ionty) lze provést výpočet z celkového počtu elektronů (n):



n = celkový počet elektronů v molekule (iontu)
 |x| = absolutní hodnota x

Molekuly a ionty s n = 1-2:

$$\text{B.O.} = n/2$$

Např.. H₂ (n = 2), tudíž B.O. = n/2 = 2/2 = 1

Molekuly a ionty s n = 2-6:

$$\text{B.O.} = |4 - n| / 2$$

Např. Li₂⁺ (n = 5), tudíž B.O. = |4-5| / 2 = 1/2 = 0.5

Molekuly a ionty s n = 6-14:

$$\text{B.O.} = |8 - n| / 2$$

Např.: CO (n = 6 + 8 = 14), tudíž B.O. = |8 - 14| / 2 = 3

Molekuly a ionty s n = 14-20:

$$\text{B.O.} = (20 - n) / 2$$

Např. NO (ne = 15), tudíž B.O. = (20 - 15)/2 = 2.5

Délka vazby

souvisí s řádem vazby: čím více elektronů se vazby účastní, tím je vazba kratší. Je také nepřímo úměrná síle vazby a disociační energii vazby.

Bond length and bond energies

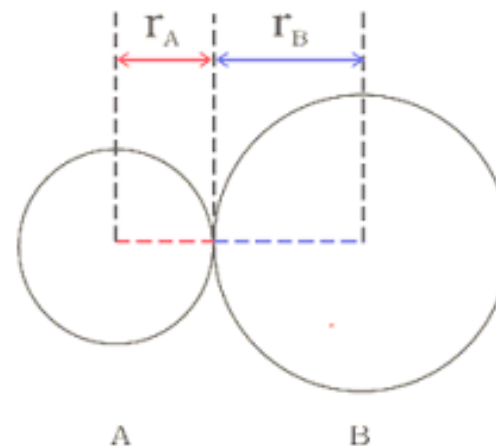
Bond	Bond Order	Bond Length (pm)	Bond Energy (kJ mol ⁻¹)
C—C	1	154	347
C=C	2	134	612
C≡C	3	120	820
N—N	1	145	159
N=N	2	123	418
N≡N	3	110	914
C—O	1	143	351
C=O	2	120	715

$$r_{AB} = r_A + r_B$$

$$r_{AB} = r_A + r_B - 0.09(X_A - X_B)$$

TABLE 9.4 Bond Lengths, Electronegativity Differences, and Dipole Moments of the Hydrogen Halides

Compound	Bond Length (Å)	Electronegativity Difference	Dipole Moment (D)
HF	0.92	1.9	1.82
HCl	1.27	0.9	1.08
HBr	1.41	0.7	0.82
HI	1.61	0.4	0.44

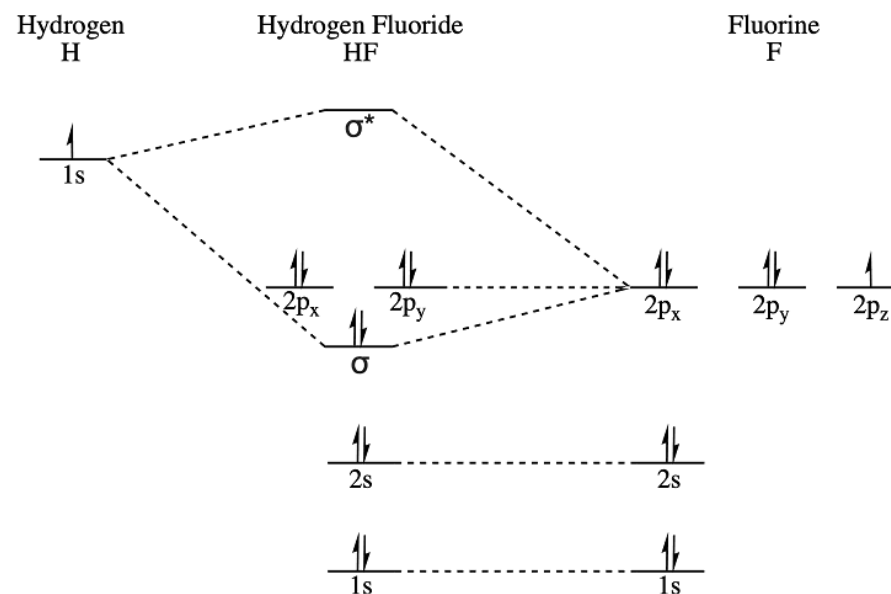
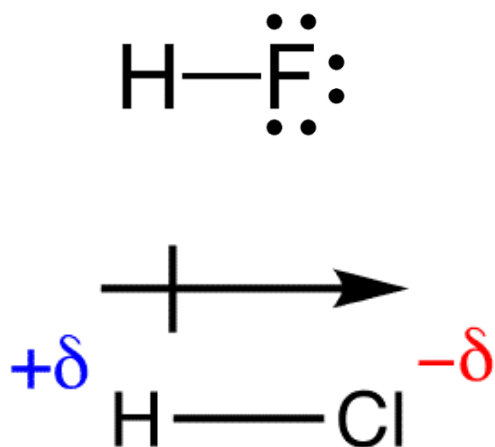


Polarita vazby

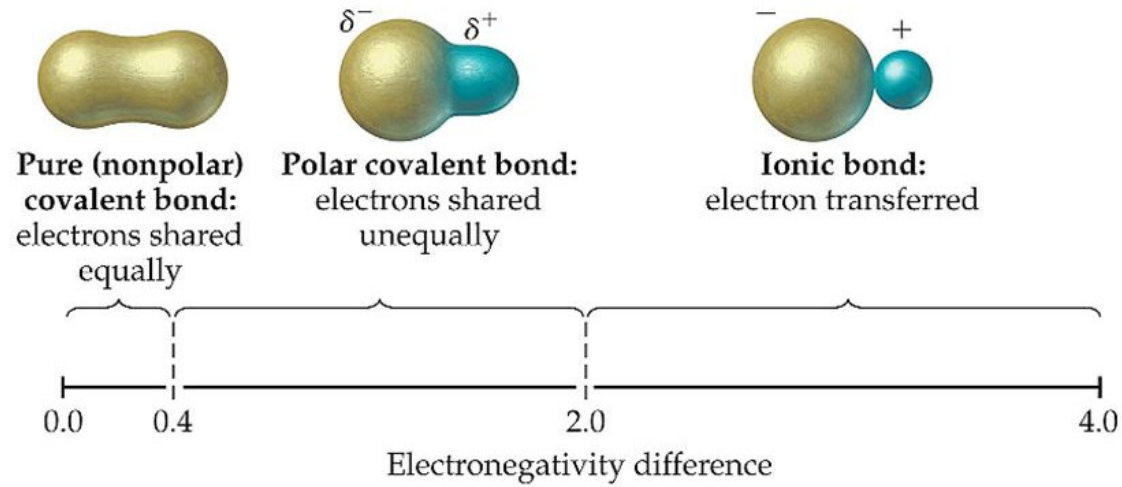
Distribuce elektronů bývá v heteronukleárních biatomických molekulách nerovnoměrně rozdělena mezi oba atomy. To vede ke vzniku polární vazby (nerovnoměrné sdílení elektronového páru dvěma atomy).

Příklad:

Vazba v molekule HF je polární, s elektronovým párem lokalizovaným blíže atomu F. Atom fluoru nese parciální záporný a atom vodíku parciální kladný náboj.



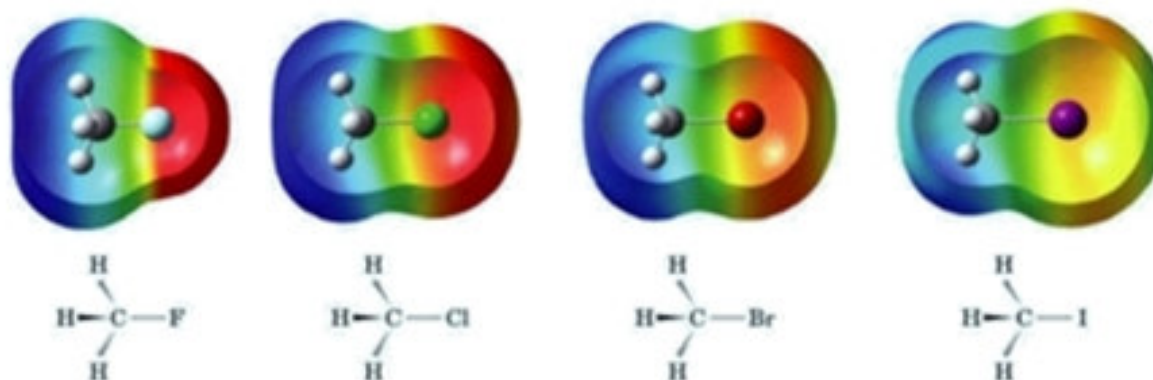
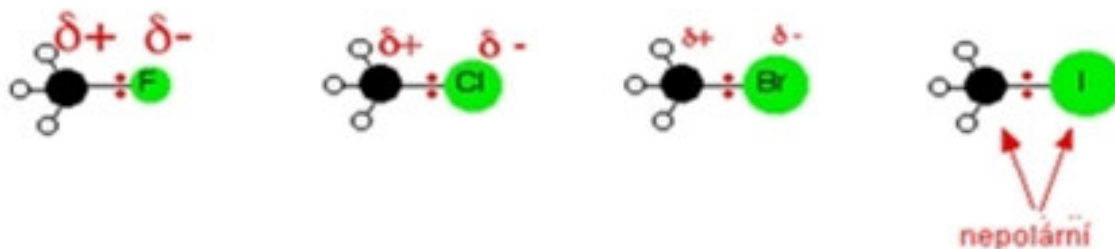
Polarita vazby



Electronegativity Difference Between the Bonding Atoms	Bond Type	Covalent Character	Ionic Character
Zero	Covalent	Increases	Increases
↓	↓		
Intermediate	Polar covalent		
↓	↓		
Large	Ionic		

Polarizovatelnost vazby

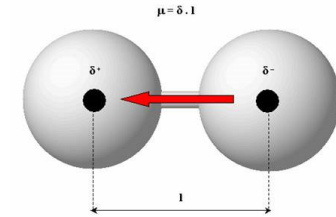
= vlastnost vazby změnit pravděpodobnost výskytu elektronů v důsledku působení vnějších elektrických nábojů, např. vlivem iontu v těsném okolí molekuly nebo působením polárních molekul rozpouštědla. Obecně polarizovatelnost vazeb roste s poloměrem vazebných partnerů (tj. vzdáleností valenčních elektronů od jádra).



Kovalentní/iontový charakter vazby

= z rozdílu elektronegativit

Elektronegativita χ = schopnost přitahovat vaz. elektrony (Pauling)



$$|\chi_A - \chi_B| = 0,102 \sqrt{D(A-B) - \frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)]}$$

Iontovost vazby NaCl:

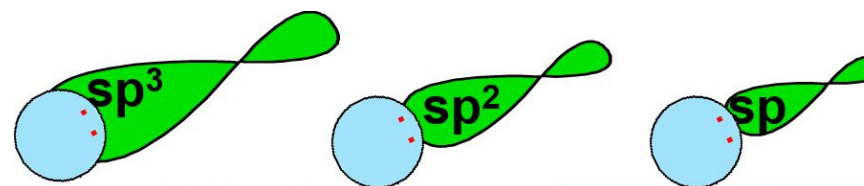
$$X_{\text{Na}} = 0.9, X_{\text{Cl}} = 3.1, I = 0.64 > 0.5$$

Iontovost vazby HCl:

$$X_{\text{H}} = 2.15, X_{\text{Cl}} = 3.1, I = 0.18 < 0.5$$

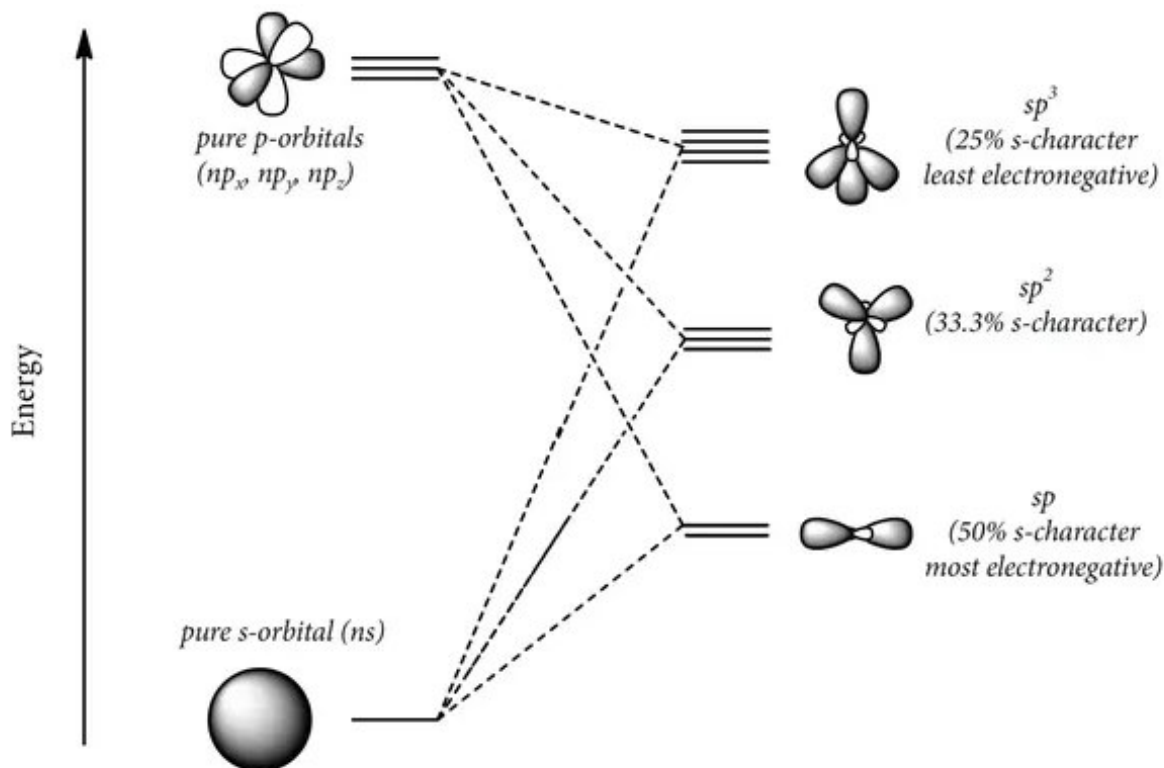
Elektronegativita a hybridizace

s-orbital je nejbliže atomovému jádru, vazebný elektronový pár tvořený s-orbitalem (má větší s-charakter) je více přitahován k jádru - atom vykazuje vyšší elektronegativitu. Čím je vyšší s-charakter, hybridního orbitalu, tím pevnější je vazba.



Orbital Size order :
 $sp^3 > sp^2 > sp$
Electronegativity order:
 $sp > sp^2 > sp^3$

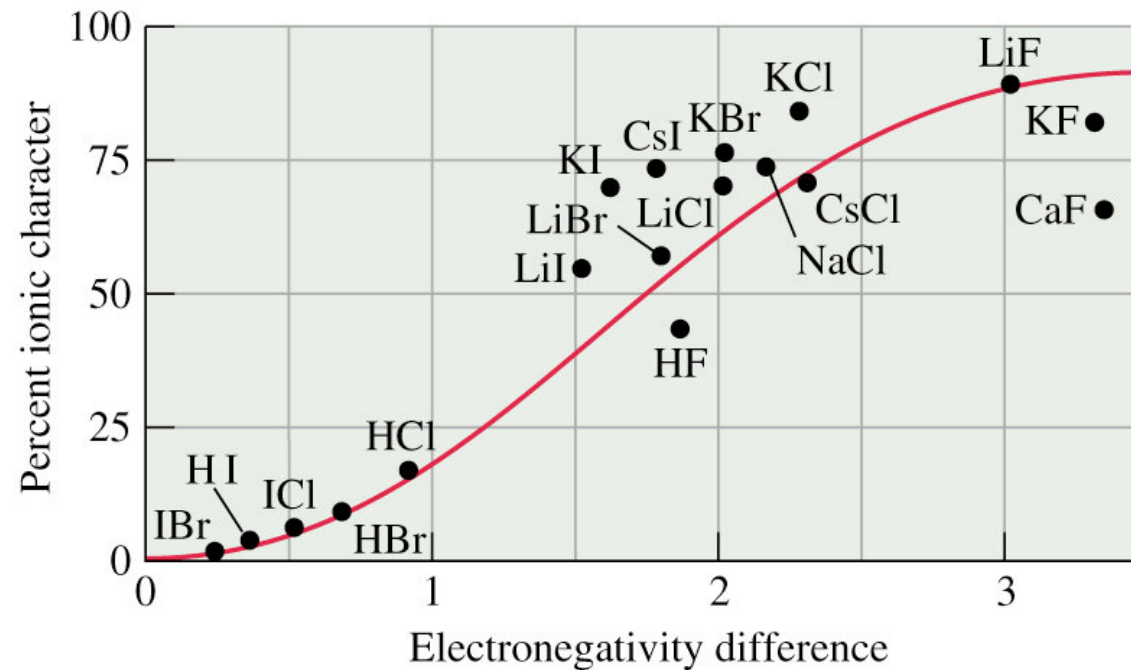
Hybridization	χ (Pauling)
C(sp^3)	2.3
C(sp^2)	2.6
C(sp)	3.1
'generic' C	2.5



Iontovost vazby

Mezi iontovým a kovalentním charakterem vazby je plynulý přechod (Pauling):

$$i = \exp[-0.21(X_A - X_B)^2]$$

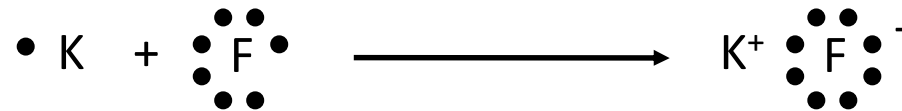
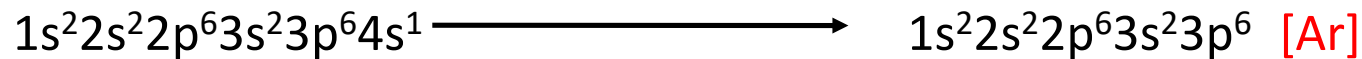


S rostoucím iontovým charakterem vazby se zpravidla mění fyzikální vlastnosti: roste teplota tání a varu, roste rozpustnost ve vodě, klesá rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech.

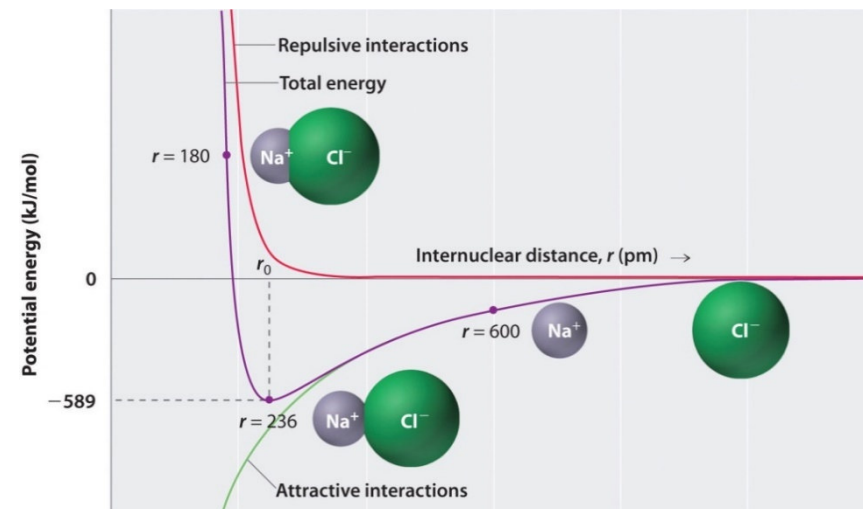
Iontová vazba

= založená na elektrostatickém přitahování opačně nabitých iontů.

Ve sloučenině s iontovou vazbou existují kladně a záporně nabité ionty (kationty a anionty), které si navzájem kompenzují náboj – sloučenina musí být elektroneutrální. Iontovou vazbu lze chápat jako kombinaci neutrálních atomů, při které dojde k transferu jednoho nebo více elektronů od jednoho atomu k druhému (popř. k několika).



Sloučeniny s iontovou vazbou jsou typicky soli, tvořící za běžných podmínek krystaly s vysokou teplotou tání.



Fajansova pravidla pro iontovou vazbu

Iontová vazba vzniká

1. mají-li vzniklé ionty stabilní elektronovou strukturu s plně obsazenou kulově symetrickou vrstvou.

2. mají-li malý náboj,

3. mají-li atomy, z kterých vznikají anionty, malý atomový objem a atomy, z kterých vznikají kationty, velký atomový objem.

Nejsou-li tyto podmínky splněny, vzniká místo vazby iontové polarizovaná vazba kovalentní.

Stabilita iontu – schopnost zachovat si svou elektronovou konfiguraci, nepodlehnout další oxidačně-redukční změně. Ion je tím indiferentnější,

1. čím stabilnější je jeho elektronová konfigurace (vzácný plyn > pseudovzácný plyn > nepravidelná konfigurace)

2. čím menší má náboj $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Si}^{4+}$

3. čím větší je atomové číslo atomu, z něhož vzniká kation $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+$

4. čím menší je atomové číslo atomu, z něhož vzniká anion $\text{F}^- > \text{I}^-$

Polarizace iontů

Dispozice ke kovalentním interakcím roste se vzrůstající **polarizační silou kationtu** a/nebo **polarizovatelností aniontu**.

Polarizační síla kationtů (nestabilní kation má velkou polarizační sílu, deformuje elektronový obal aniontu)

- roste s klesajícím poloměrem ($\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$)
- roste se vzrůstajícím nábojem ($\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Si}^{4+}$, $\text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$)
- roste s nestabilitou konfigurace ($\text{Ca}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$)

Polarizační síla kationtu souvisí s **hustotou náboje** (náboj iontu/objem iontu).

Polarizovatelnost aniontů (nestabilní anion je snadno polarizovatelný, deformovatelný)

- roste s rostoucím poloměrem ($\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$)
- roste se vzrůstajícím nábojem ($\text{Cl}^- < \text{S}^{2-} < \text{P}^{3-} < \text{Si}^{4-}$)

S klesající stabilitou iontů, tj. se vzrůstající polarizační silou kationtu a polarizovatelností aniontu se zvyšuje kovalentní charakter (prvky s vysokým oxidačním číslem neexistují jako ionty, ale jsou součástí kovalentních molekul), roste míra hydratace a hydrolýzy, resp. tvorby komplexů (= snaha rozprostřít svůj náboj na větší povrch).

Vliv polarizace na zbarvení

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Ag ⁺	-	bílá	nažloutlá	žlutá
Tl ⁺	-	bílá	nažloutlá	žlutá
Hg ₂ ²⁺	-	bílá	bílá	žlutá
Hg ²⁺	bílá	bílá	bílá	oranžovo- červená
Pb ²⁺	bílá	bílá	bílá	žlutá

	O ²⁻	S ²⁻	Se ²⁺	Te ²⁺
Zn ²⁺	bílá	bílá	žlutá	červená
Ga ³⁺	bílá	žlutá	červená	černá
As ³⁺	bílá	oranžová	hnědočerná	černá

Diagonální analogie

mezi prvky 2. a 3. periody je obdoba v chemickém chování po diagonále

Li - Mg
Be - Al
B - Si
C - P
N - S
O - Cl

	main group				
	1	2	13	14	15
period 2	Li	Be	B	C	N
period 3	Na	Mg	Al	Si	P

podobné elektronegativity, obdobná hustota náboje

Li - Mg: tvoří organokovové sloučeniny; chloridy jsou hygroskopické a rozpustné v pyridinu a alkoholu.

Be - Al: tepelná nestálost uhličitánů a hydroxidů

B - Si: tvoří monomerní těkavé, reaktivní, samozápalné hydridy, polovodiče, kyselinotvorné oxidy atd.

Goldschmidtova pravidla

Goldschmidtova pravidla (Goldschmidt 1937)

1. Ionty jednoho prvku mohou v iontových krystalech extenzívně nahrazovat jiné prvky, pokud jejich se jejich poloměry liší méně, než o zhruba 15 %.
2. Ionty jejichž náboje se liší o jednotku se snadno nahrazují mezi sebou, pokud je zajištěna elektroneutralita krystalu. Pokud se náboje liší o víc než jednotku, je substituce nevýznamná.

Příklad: náhrada Ca^{2+} místo Na^+ v nerostu plagioklasu je vyrovnána substitucí Al^{3+} místo Si^{4+}).

3. Pokud dva různé ionty mohou obsadit určitou pozici v krystalové mřížce, je preferován ion s vyšší ionizační energií, tvořící silnější vazbu s okolními anionty.

Ringwoodovo doplnění Goldschmidtových pravidel (Ringwood 1955)

4. Substituce je omezená v případě pokud jsou sice splněna první dvě pravidla (velikost, náboj), ale ionty mají rozdílnou elektronegativitu.

Příklad: Na^+ a Cu^+ mají obdobný poloměr i náboj, ale díky rozdílným elektronegativitám ke vzájemné substituci nedochází.

Živcovitý minerál **plagioklas** se vyskytuje ve variantách s různými chemickými vzorci, od $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anorthit) až po $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albit), tyto dvě formy se vyskytují ve společných tuhých roztocích.

Živcovitý minerál **ortoklas** se normálně vyskytuje jako KAlSi_3O_8 , zpravidla neobsahuje žádný Na nebo Ca. Živce obsahující Ba jsou poměrně vzácné, nicméně mohou tvořit tuhé roztoky s ortoklasem. Na^+ ion má tutéž velikost jako ion Ca^{2+} , v důsledku odlišného náboje je však nezbytná dvojitá substituce. To řeší další dvojitá substituce: Si^{4+} má také podobnou velikost jako Al^{3+} .

Stopový prvek rubidium v minerálech bohatých na draslík jako jsou draselný živec a slída může nahrazovat draslík.

Chrom a nikl v minerálech bohatých na hořčík, jako jsou olivín a pyroxeny, mohou substituovat hořčík v krystalové mřížce.

Substituce Fe^{2+} a Mg^{2+} , se objevuje u minerálů jako jsou olivín, orthopyroxen, klinopyroxen, granát a inosilikátech (hornblende). Všechny tyto minerály tvoří celou řadu směsných krystalů od těch bohatých na hořčík až po ty bohaté na železo. Protože právě Fe^{2+} a Mg^{2+} mají podobné chemické vlastnosti. Fe^{2+} und Mg^{2+} mohou být substituovány také ionty Mn^{2+} , k čemuž dochází pouze do určité míry, kvůli vzácnějšímu výskytu manganu.

Stopové prvky v horninách

Prvky tvořící zemský plášť (Mantle Rock Forming Elements, MRFE). Zemský plášť je složen z minerálů, jako olivín, pyroxen, anorthit, spinel a granát, tvořených především prvky jako Si, Al, Fe, Mg a Ca. Stopové prvky netvoří vlastní minerály a inkorporují se do krystalových mřížek běžných minerálů. To je velmi snadné u prvků, které jsou nábojem a poloměrem blízké hlavním prvkům, které snadno zapadnou do krystalové mřížky (např. Ni v olivínu nebo Cr v klinopyroxenu).

Většina prvků je považována inkompatibilní prvky. Během tavení hmoty zemského pláště (magmatické procesy) se tyto prvky přednostně hromadí v magmatu a případně migrují, když se magma změní v horniny (např. bazalty).

Prvky tvořící zemskou kůru (Crustal Rock Forming Elements, CRFE). V horninách zemské kůry se hlavními elementy mohou, kromě MRFE prvků, stávat také K, Na a Ti.

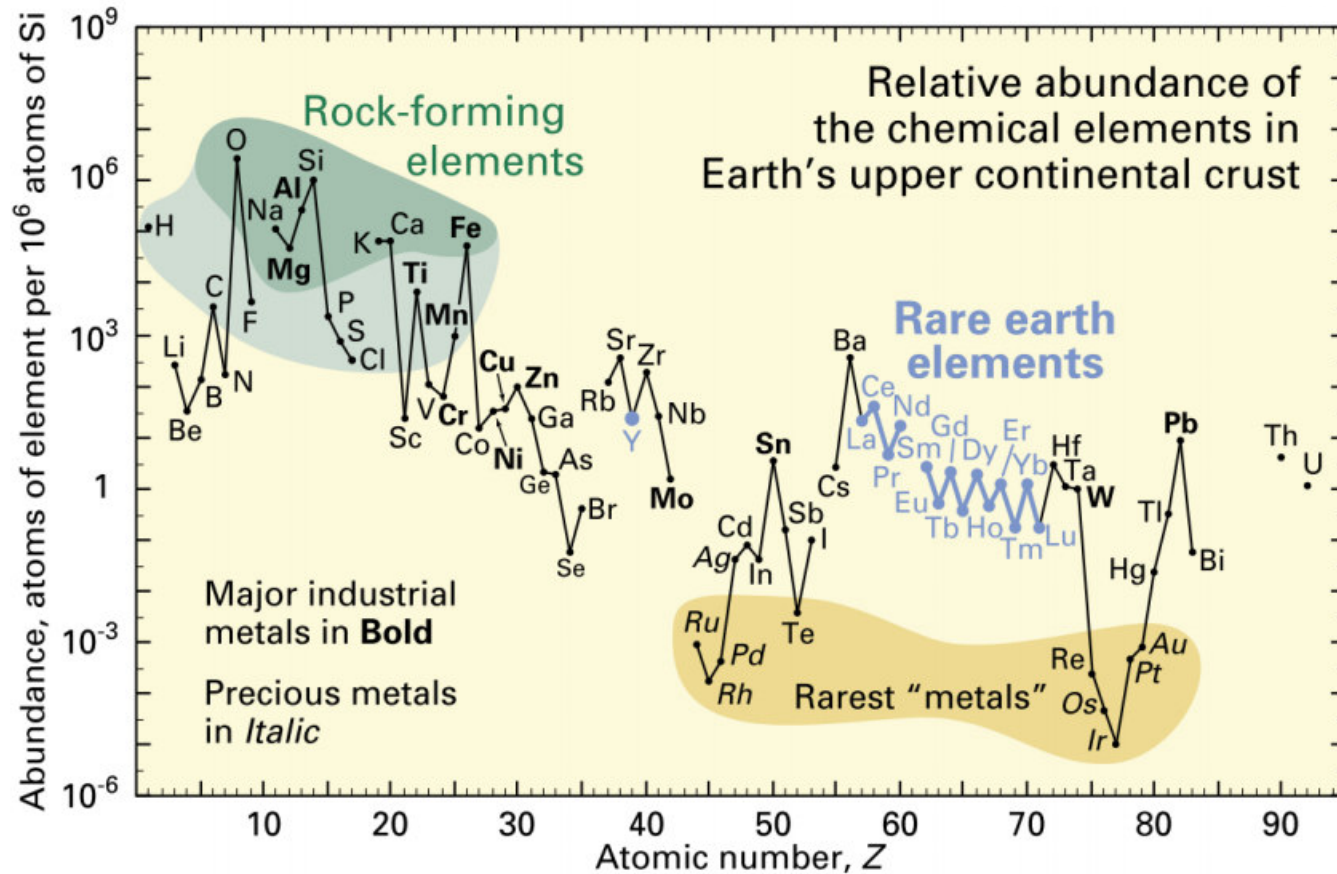
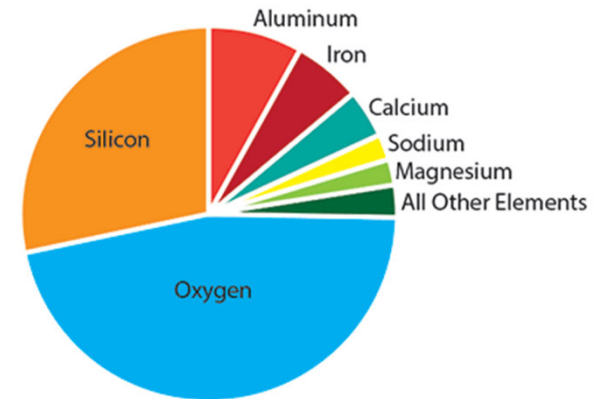
Inkompatibilní (hygromagmatofilní) prvky. Vzhledem ke své velikosti, náboji a valenci nemohou substituovat prvky tvořící zemskou kůru/plášť (viz. Goldschmidtova pravidla). Inkompatibilní prvky se dělí na 2 skupiny: prvky se silným polem (HFSE nebo HFS) a lithofilní prvky s velkými ionty (LILE, LIL nebo LFSE).

Jako hraniční hodnota pro odlišení obou skupin je stanoven poměr $z/r = 2,0$.

LILE i HFSE se během magmatických procesů (tavení hmoty zemského pláště) chovají jako inkompatibilní, v post-magmatických procesech se jejich chování liší.

Chemické složení zemské kůry

Abundance of Elements in the Earth's Crust



Periodic Table of the Chemical Elements

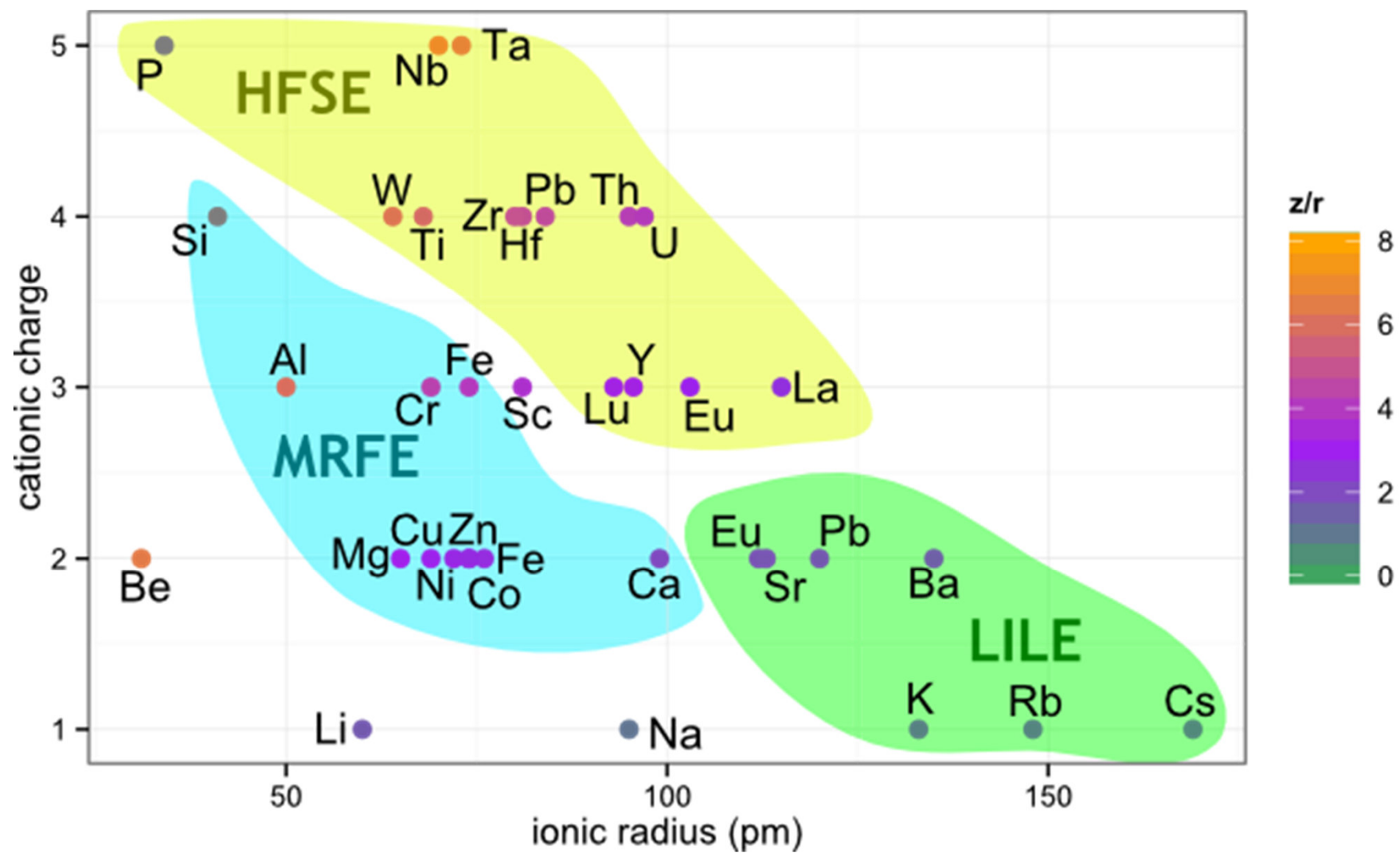
1 H	<p>The first two columns contain elements filling the s-subshell (2 electrons). Helium might be put in this column, but because its electrons are in the n=1 shell, 2 electrons fill the shell. Therefore, helium is traditionally put in the last column, with the other inert or noble gases.</p>																2 He																												
3 Li	4 Be											← p-subshell filling: 6 electrons →																																	
11 Na	12 Mg	← d-subshell filling: 10 electrons →										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																												
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																												
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																												
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																												
87 Fr	88 Ra	89 Ac	<p>Lanthanide Rare Earths; 4f-subshell filling: 14 electrons</p> <table border="1"> <tr> <td>58 Ce</td> <td>59 Pr</td> <td>60 Nd</td> <td>61 Pm</td> <td>62 Sm</td> <td>63 Eu</td> <td>64 Gd</td> <td>65 Tb</td> <td>66 Dy</td> <td>67 Ho</td> <td>68 Er</td> <td>69 Tm</td> <td>70 Yb</td> <td>71 Lu</td> </tr> </table> <p>Actinide Rare Earths; 5f-subshell filling: 14 electrons</p> <table border="1"> <tr> <td>90 Th</td> <td>91 Pa</td> <td>92 U</td> <td>93 Np</td> <td>94 Pu</td> <td>95 Am</td> <td>96 Cm</td> <td>97 Bk</td> <td>98 Cf</td> <td>99 Es</td> <td>100 Fm</td> <td>101 Md</td> <td>102 No</td> <td>103 Lr</td> </tr> </table>															58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																																

Chemical elements shown in red are contained in major minerals of the earth's mantle and crust. Those shown in blue are surely, or likely to remain in the gas phase while solid minerals or rocky materials are forming, early in the history of the solar system.

Inkompatibilní (hygromagmatofilní) prvky

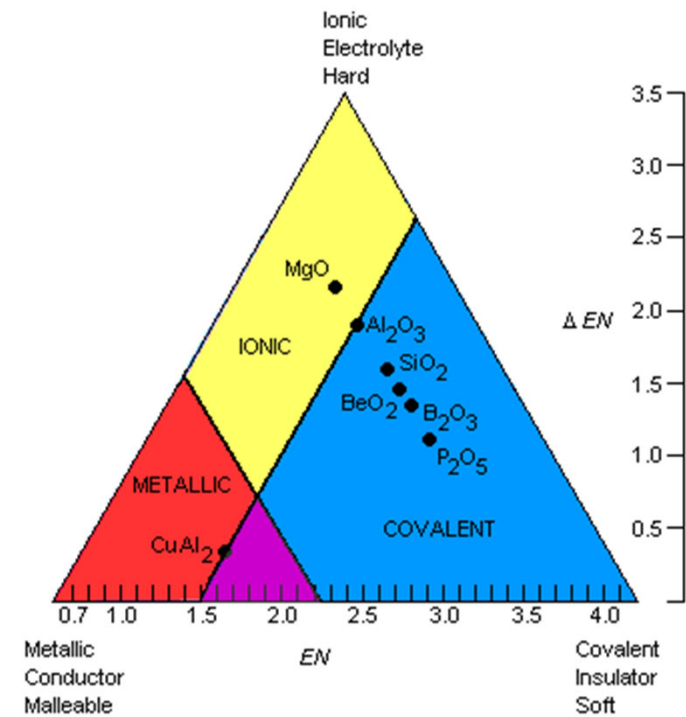
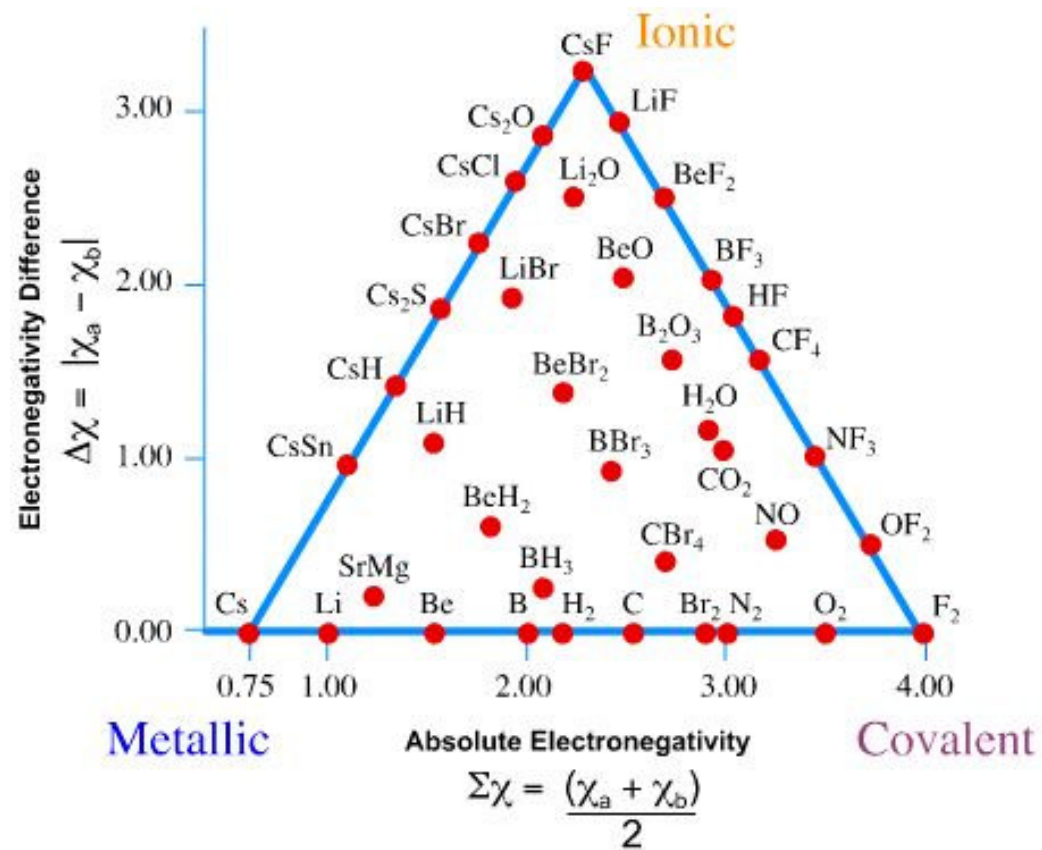
HFSE prvky mají malý poloměr, velký kladný náboj (vaznost je 3 a vyšší) a tudíž i velkou sílu elektrického pole (tj. vysoký poměr z/r). Vazba k aniontu je proto velmi silná. Během krystalizace vyvřelých hornin jsou obecně HFSE prvky inkorporovány do akcesorních fází, např. zirkon a monazit, nebo postupně koncentrovány do reziduálních pegmatitických nebo hydrotermálních kapalin. HFSE prvky jsou obvykle imobilní a resistantní k metamorfickým a hydrotermálním změnám. Jejich obsahy v transformovaných horninách odrážejí jejich zastoupení v původní hornině (tak je možné sledovat původ hornin s pozměněným složením a odlišným zastoupením hlavních prvků). Patří sem REE, platinové kovy, uran a thorium, tetravalentní Hf, Ti, Zr, Sn, a pentavalentní Nb, Ta. Hexavalentní prvky Mo, Cr, V a U obvykle tvoří anionické komplexy a nechovají se jako kationty.

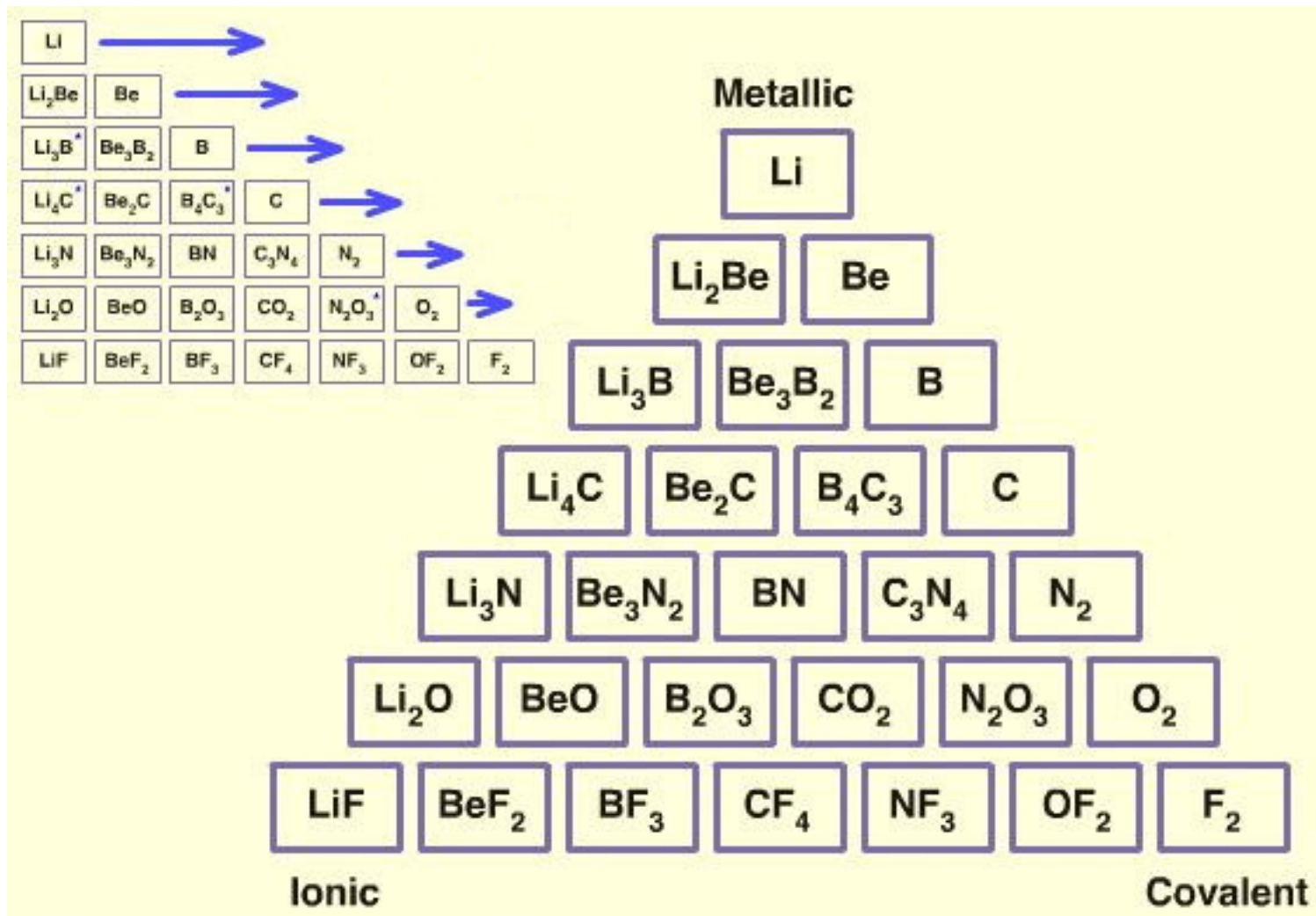
LILE prvky mají velký atomový poloměr (větší než ostatní kationty) a valenci maximálně 2. Jsou lithofilní inkompatibilní a obvykle se kumulují v zemské kůře. Během frakční krystalizace magmatu se LILE prvky koncentrují především v křemičitých taveninách, ze kterých se pak inkorporují hlavně do draselných silikátů (alkalické živce a slídy). LILE prvky jsou mobilní v kapalně fázi a jejich obsah se proto může měnit během hydrotermálních procesů. Tyto prvky tedy mohou poskytovat informaci o procesech přeměn (např. o hydrotermálních procesech) v zemském plášti. Patří sem prvky s velkým iontovým poloměrem, jako K, Rb, Cs, Sr Ba a Pb.

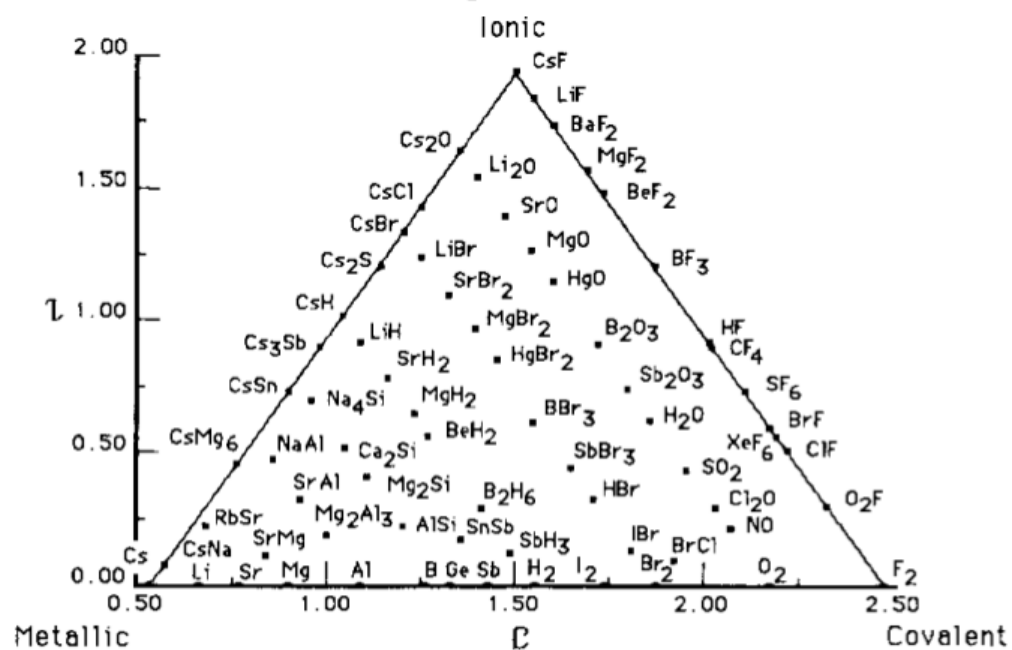
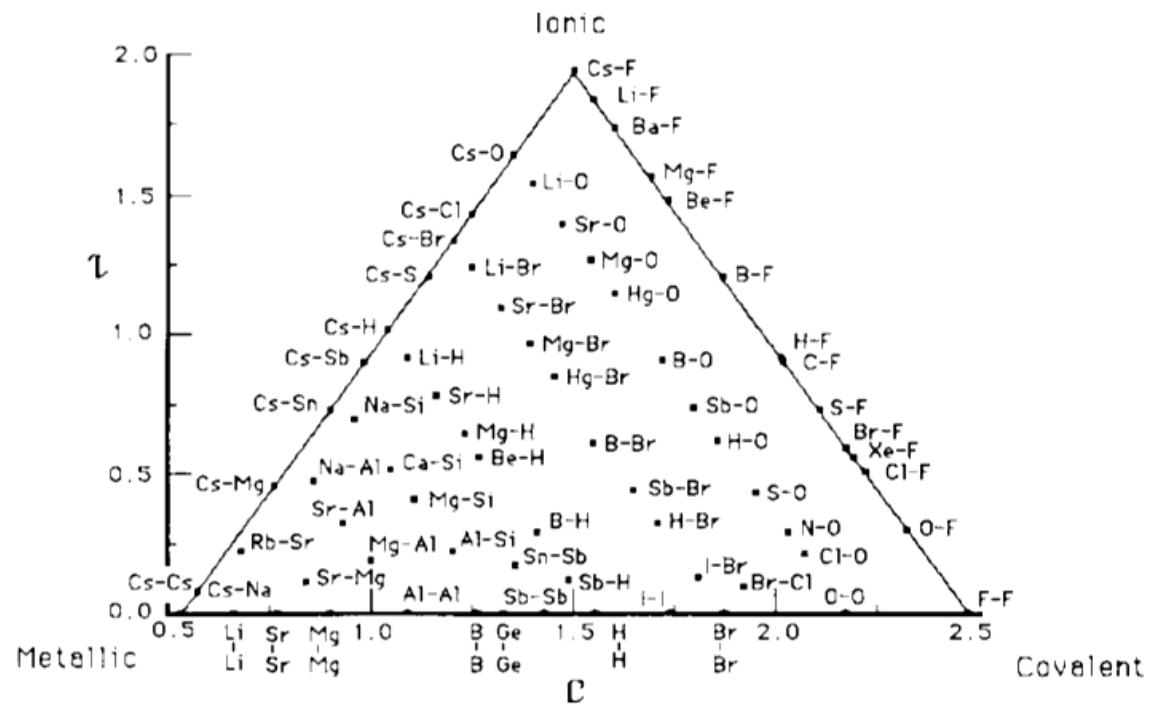


van Arkel – Ketelaarův trojúhelník

Vztah mezi elektronegativitou a typem vazby. Pouze pro s- a p-prvky.







Model VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)

- model odpuzování elektronových párů valenční sféry. Model VSEPR lze aplikovat pouze u molekul se středovým atomem **nepřechodného** prvku. Založen na 4 postulátech:

1) Každý z daného počtu el. párů (σ a n) se snaží zaujmout takovou polohu, aby jeho vzdálenost od ostatních byla co největší. Elektronové páry středového atomu molekuly vazebné (označené např. jako s) i nevazebné (označené jako n) se rozmísťují tak, aby byly co nejdál od sebe a měly tedy minimální energii v důsledku slabé repulze.

Vzájemná poloha σ a n elektronových párů určuje samotný tvar molekuly. Přítomnost π elektronových párů je pro určení tvaru molekuly bezvýznamná.

2) Vazebný elektronový pár soustředěný u více elektronegativního vazebného partnera zaujímá menší prostor než u méně elektronegativního.

- 3) Nevazebný el. pár zaujímá větší prostor než vazebný, protože odpuzuje ostatní el. páry více než vazebný pár - jde o extrémní případ bodu 2)
- 4) Elektronové páry v násobných vazbách zaujímají dohromady větší prostor než elektronový pár v jednoduché vazbě. U dvojně a trojně vazby jsou elektronové páry typu s doprovázeny elektronovými páry typu p. Vzniklé dvojice (s+p) nebo trojice (s+p+p) odpuzují el. páry více než samotný pár s.

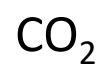
Sterické číslo

Stanoví se z Lewisova vzorce nebo výpočtem

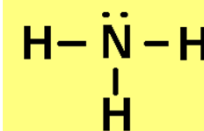
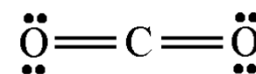
Steric number = no. of σ -bonds + no. of lone pairs

Steric number	hybridization	Structure
2	sp	linear
3	sp ²	trigonal planar
4	sp ³	tetrahedral
5	sp ³ d	trigonal bipyramidal
6	sp ³ d ²	octahedral
7	sp ³ d ³	pentagonal bipyramidal

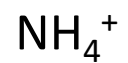
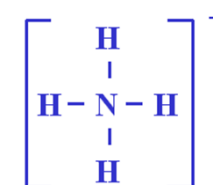
Odhad sterického čísla molekul z Lewisova vzorce



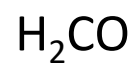
sterické číslo = 2



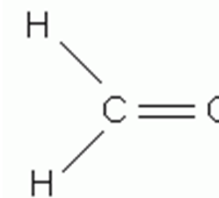
sterické číslo = 4



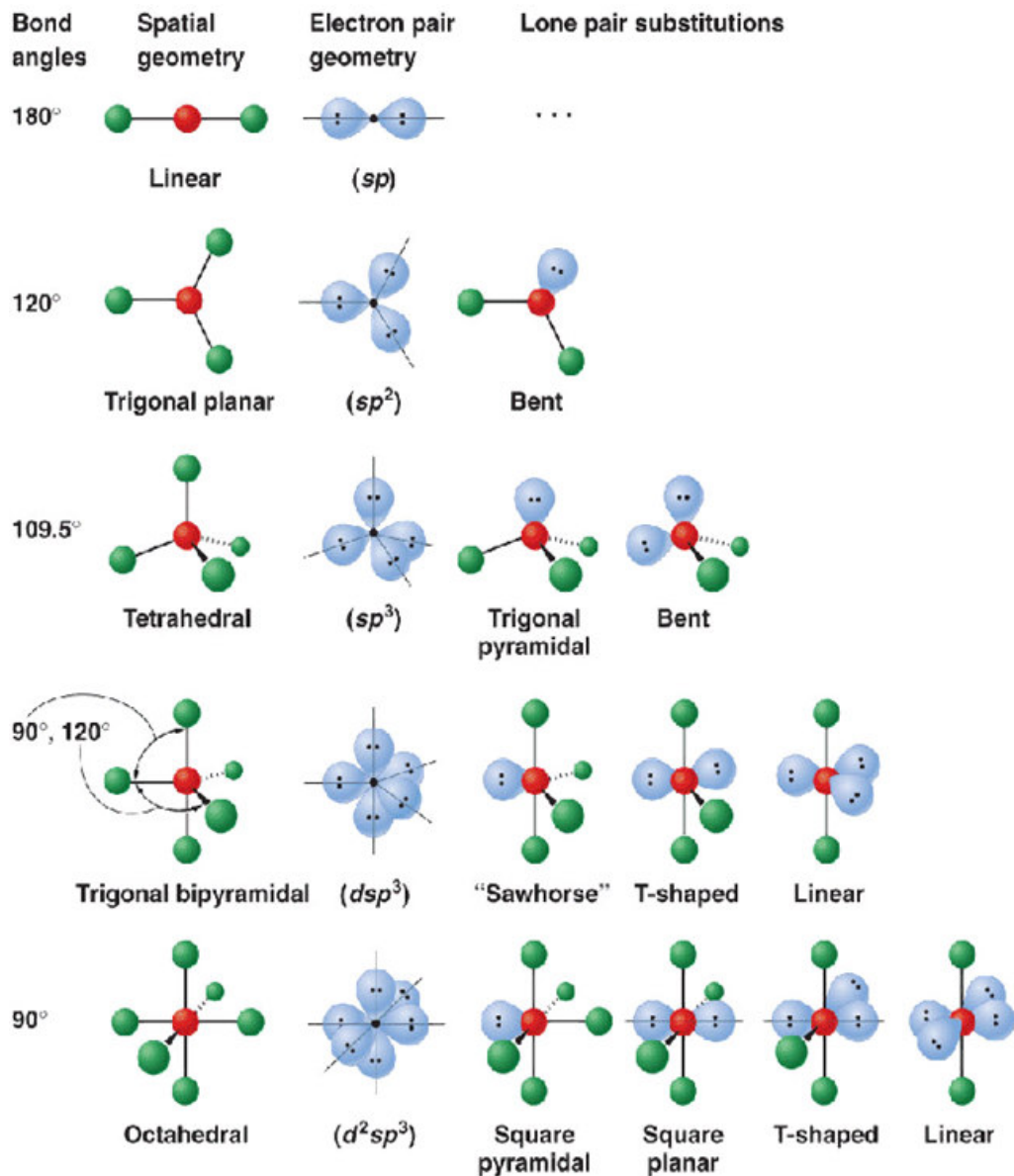
sterické číslo = 4



sterické číslo = 3



VSEPR



Tvary molekul odvozené z modelu VSEPR

Prostorová orientace elektronových párů	Název tvaru		Znázornění tvaru molekuly		Počet elektronových párů 6
	Počet elektronových párů 6 + n	Symbol molekuly			Počet elektronových párů n
lineární 2 elektro-nové páry	lineární ABE	1	lineární A—B	lineární B—A—B	2 0
rovnostanný trojúhelník 3 elektro-nové páry	lineární ABE ₂	1	lomený B—A—B	trojúhelník B—A—B	2 1 3 0
tetraedr 4 elektro-nové páry	lineární ABE ₃	1	lomený B—A—B	lomený B—A—B	2 3 2 4 0
trigonální bipyramida 5 elektro-nových párů	lineární ABE ₄	1	lineární B—A—B	trigonální bipyramida B—A—B	2 3 4 5 0
oktaedr 6 elektro-nových párů	lineární ABE ₅	1	lineární B—A—B	trigonální bipyramida B—A—B	2 3 4 5 6 0

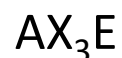
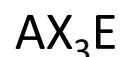
VSEPR: odhad tvaru molekuly bez Lewisova vzorce

Pro skupinu resp. molekulu $(AX_n)^{m-}$ platí

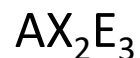
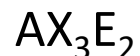
$$CN = (v/2) - 3n$$

kde v = počet valenčních elektronů ve sloučenině, n = počet atomů X (kromě vodíku).

CN = koordinační číslo (odpovídá sterickému číslu SN a hybridizaci H).

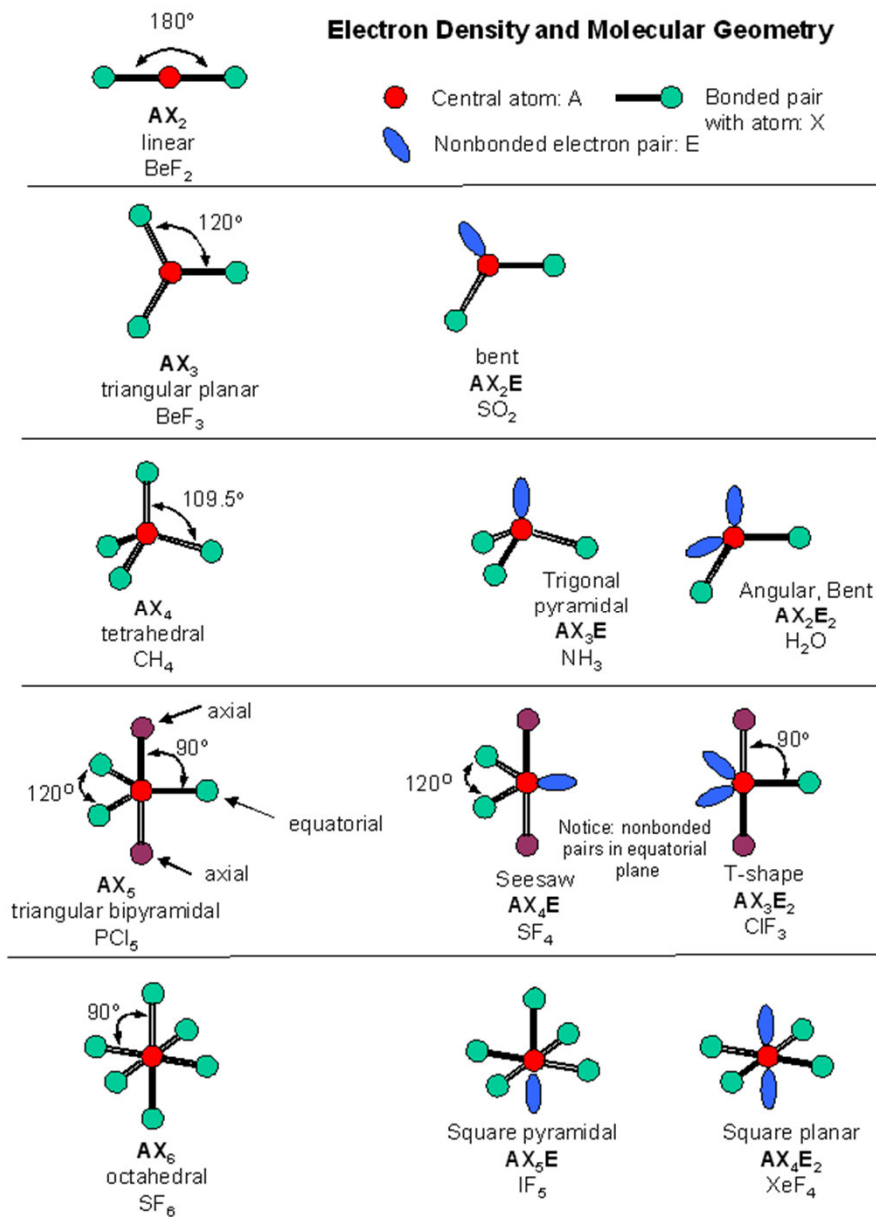


CN = 4 (čtvercově planární tvar u komplexních sloučenin)



CN = 6 AX_6
 AX_5E
 AX_4E_2
 AX_3E_3
 AX_2E_4
 CN = 7 AX_7 (např. IF_7)

Electron Density and Molecular Geometry



Polarita molekuly, dipólový moment

Dipolový moment molekuly = vektorový součet všech vazebných dipolů. Může být nulový, i v případě nenulových vazebných dipolů které se navzájem kompenzují (např. SF_6 , SiF_4 , CF_4 , ...)

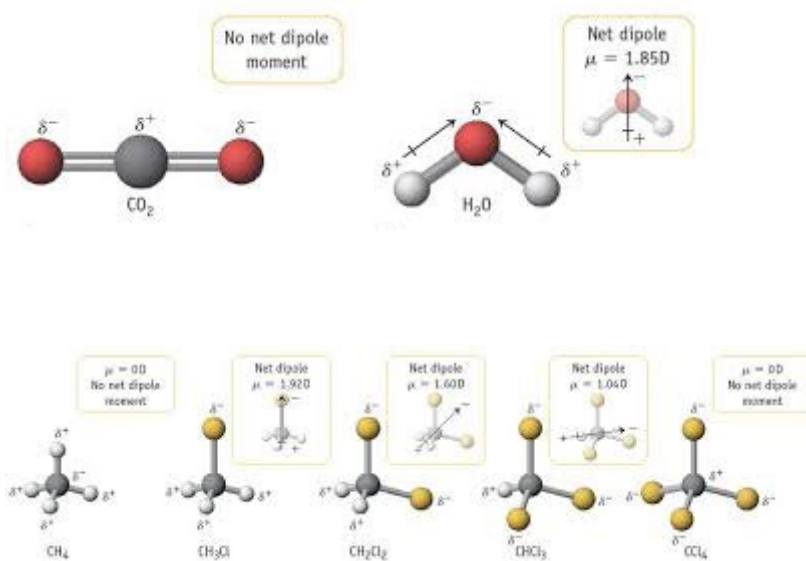
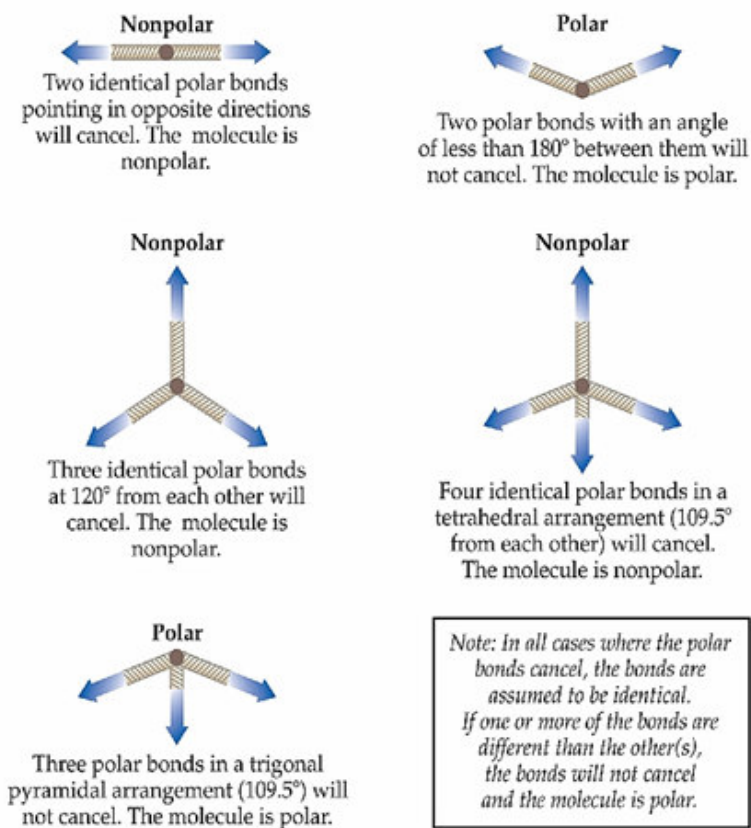


TABLE 10.3 Common Cases of Adding Dipole Moments to Determine Whether a Molecule Is Polar



Zachariasenovo pravidlo

1. Pro skupinu resp. molekulu $(XY_2)^{m-}$ platí

$2p = v$ lineární molekula typu AX_2
 $2p < v$ lomená (angulární) molekula typu AX_2

2. Pro skupinu resp. molekulu $(XY_3)^{m-}$ platí

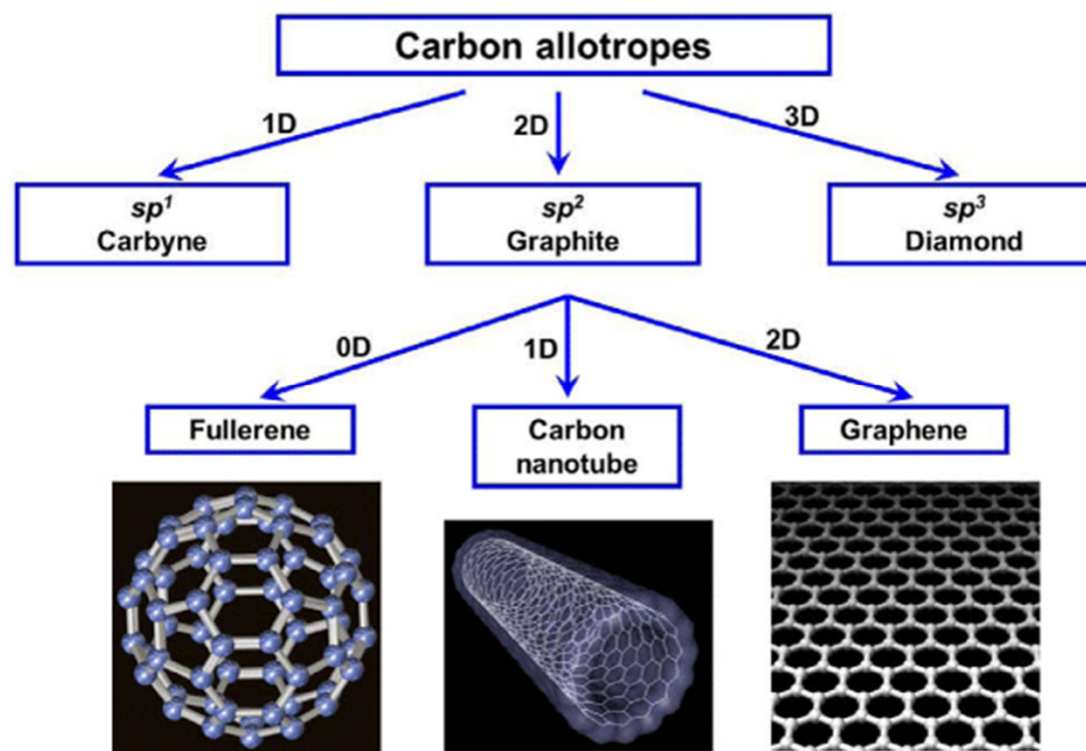
$3p = v$ planární molekula typu AX_3
 $3p < v$ prostorová (pyramidální) molekula typu AX_3

kde v = celkový počet valenčních elektronů v molekule (skupině), p = počet valenčních elektronů nejbližšího vzácného plynu následujícího za atomem Y (pro H je $p = 2$, pro ostatní prvky je $p = 8$).

O_3	$v = 6 + 6 + 6 = 18, p = 8$	$2 \cdot 8 < 18 \Rightarrow$ lomená molekula
ClO_3^-	$v = 7 + 6 + 6 + 6 + 1 = 26, p = 8$	$3 \cdot 8 < 26 \Rightarrow$ pyramidální molekula
N_2O	$v = 5 + 5 + 6 = 16, p = 8$	$2 \cdot 8 = 16 \Rightarrow$ lineární molekula
CO_3^{2-}	$v = 4 + 6 + 6 + 6 + 2 = 24, p = 8$	$3 \cdot 8 = 24 \Rightarrow$ planární molekula
H_3O^+	$v = 1 + 1 + 1 + 6 - 1 = 9, p = 2$	$3 \cdot 2 < 8 \Rightarrow$ pyramidální molekula
BF_3	$v = 7 + 7 + 7 + 3 = 24, p = 3$	$3 \cdot 8 = 24 \Rightarrow$ planární molekula
BH_3	$v = 1 + 1 + 1 + 3 = 6, p = 3$	$3 \cdot 2 = 6 \Rightarrow$ planární molekula

Alotropické modifikace

Alotropie (polymorfie) je vlastnost chemického prvku označující jeho schopnost vyskytovat se v několika různých strukturních formách, které mají výrazně odlišné fyzikální vlastnosti. Jednotlivé alotropické modifikace se liší typem krystalové soustavy, fyzikálními a mechanickými vlastnostmi.



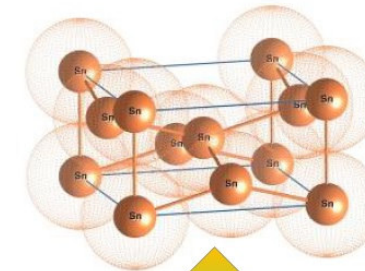
Allotropy cínu

Za běžných teplot se vyskytují 2 alotropické modifikace cínu:

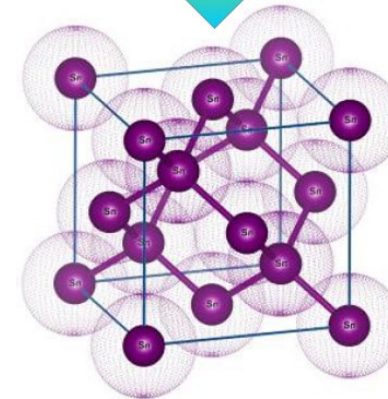
Šedý cín (α -cín, diamantová) je stabilní při teplotách pod 13.2 °C. Při teplotách nad 13.2 °C se šedý cín (koordinační číslo 4) pomalu mění na **bílý cín** (β -cín, tetragonální, koordinační číslo 8).

Při teplotě 161 °C se bílý cín mění na γ -cín (koordinační číslo 12) s nejtěsnějším hexagonálním uspořádáním.

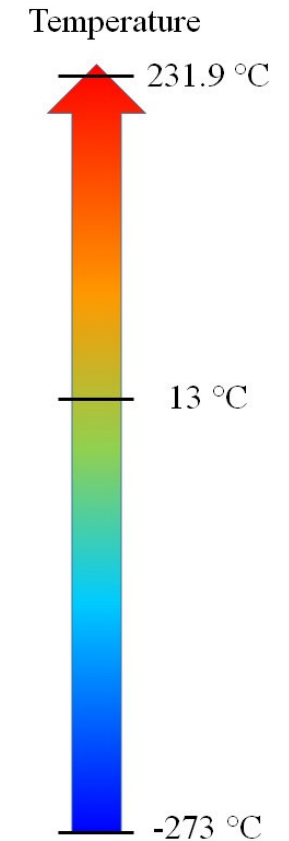
Color: White
 β -tin
(Body Centered Tetragonal)
 $a = 5.831 \text{ \AA}$, $c = 3.181 \text{ \AA}$
Density: 7.29 g/cm^3
at 15 °C

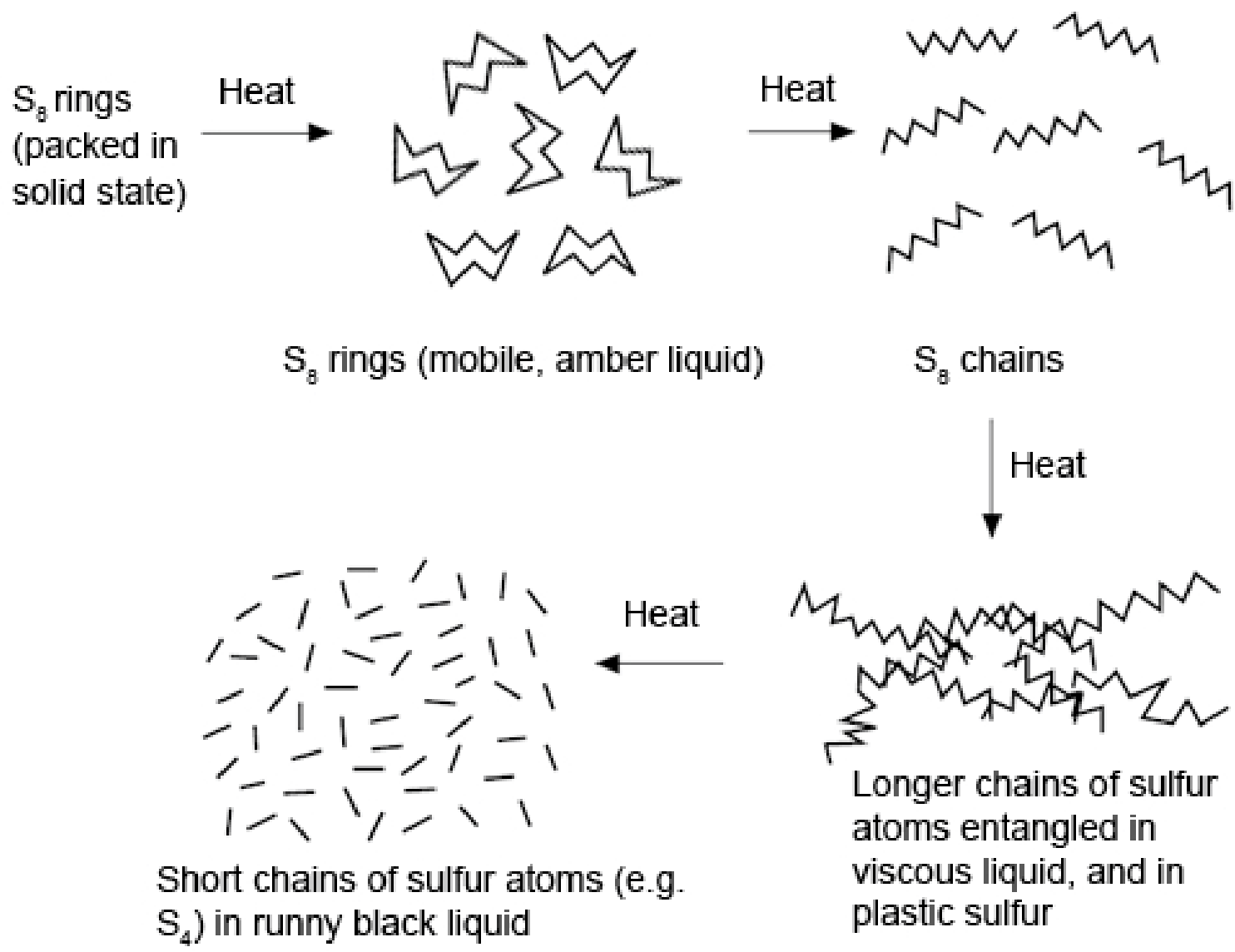


Allotropic transformation
(27% volume change)



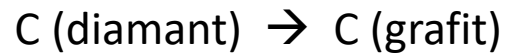
Color: Grey
 α -tin (Diamond cube)
 $a = 6.489 \text{ \AA}$
Density: 5.77 g/cm^3
at 13 °C





Příklad: Stabilita alotropických modifikací

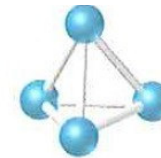
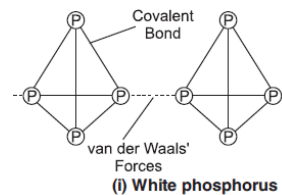
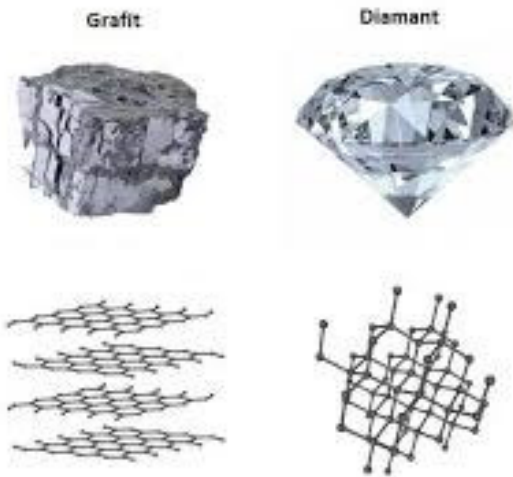
Stálé modifikaci je za standardních podmínek přiřazena nulová entalpie.



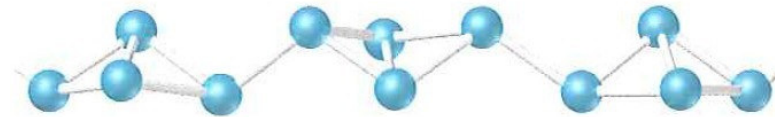
$$\Delta H_{298} = - 1883 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{298} = - 17,57 \text{ kJ/mol}$$



White phosphorus



Red phosphorus

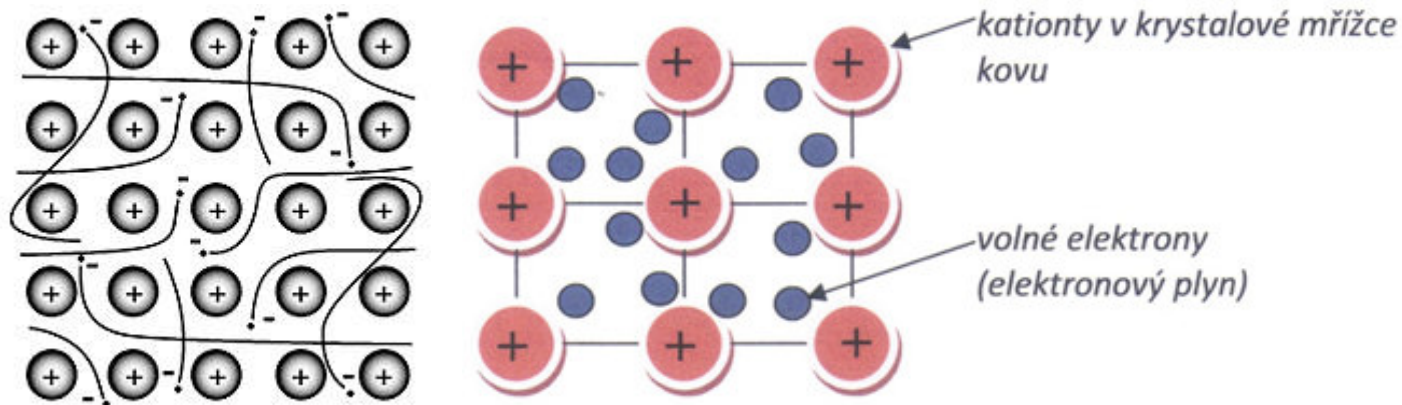


Přeměna diamantu na grafit může probíhat (termodynamická nestálost) , je však neměřitelně pomalá (kinetická stálost).

Kovová vazba

= valenční elektrony sdíleny více atomy v krystalické mřížce kovu (kovové ionty jsou obklopeny „elektronovým plynem“). Přítomnost takových volných elektronů velmi dobře vysvětluje vysokou tepelnou a elektrickou vodivost, kovový lesk, pravidelnou krystalickou mřížku, nízkou elektronegativitu, tvorbu kationtů, neprůhlednost a další vlastnosti kovů.

Elektrony jsou rozděleny do několika energetických pásů a pouze některé z nich mají energii, která umožňuje volný pohyb elektronů po struktuře. V závislosti na množství elektronů ve vodivostních pásích se odvíjí schopnost celé struktury přenášet teplo nebo elektrický náboj.



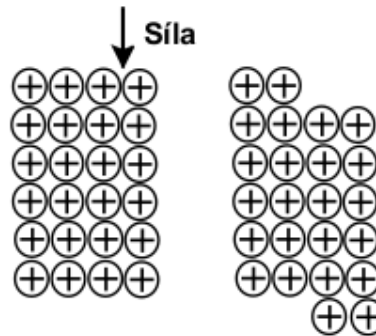
Kovový charakter

1 H																	18 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

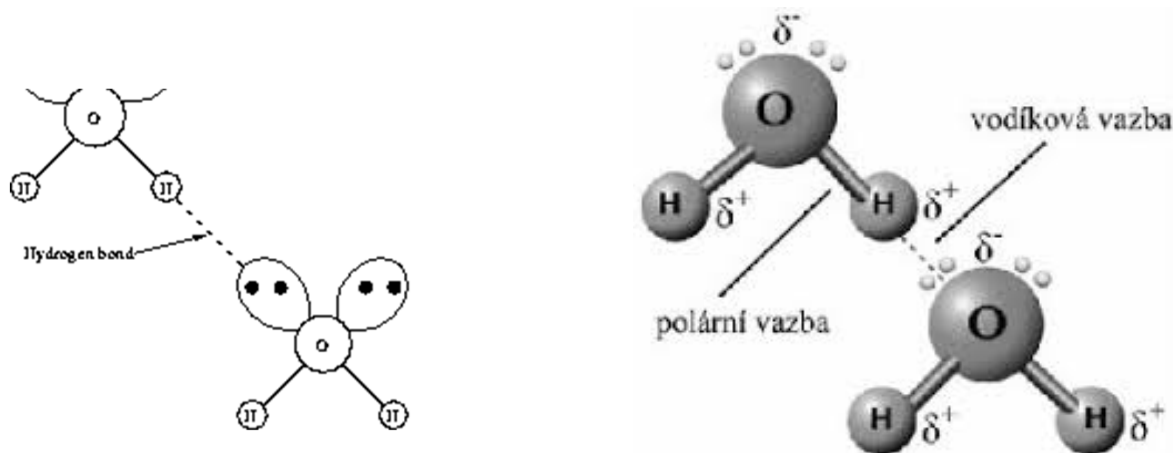
Kujnost

Při kování nebo tváření se díky delokalizaci vazebných elektronů jednotlivé vrstvy krystalové mřížky po sobě volně posouvají. Kujnost je ovlivněna vzdáleností uzlových bodů. Čím jsou uzlové body více u sebe tím je kov tvrdší, ale křehčí. V opačném případě je kov měkčí a snadno se upravuje. Podle Frenkelovy teorie lze tažnost a kujnost kovů vysvětlit pohybem dislokací v krystalové mřížce kovu.



Vodíkové můstky

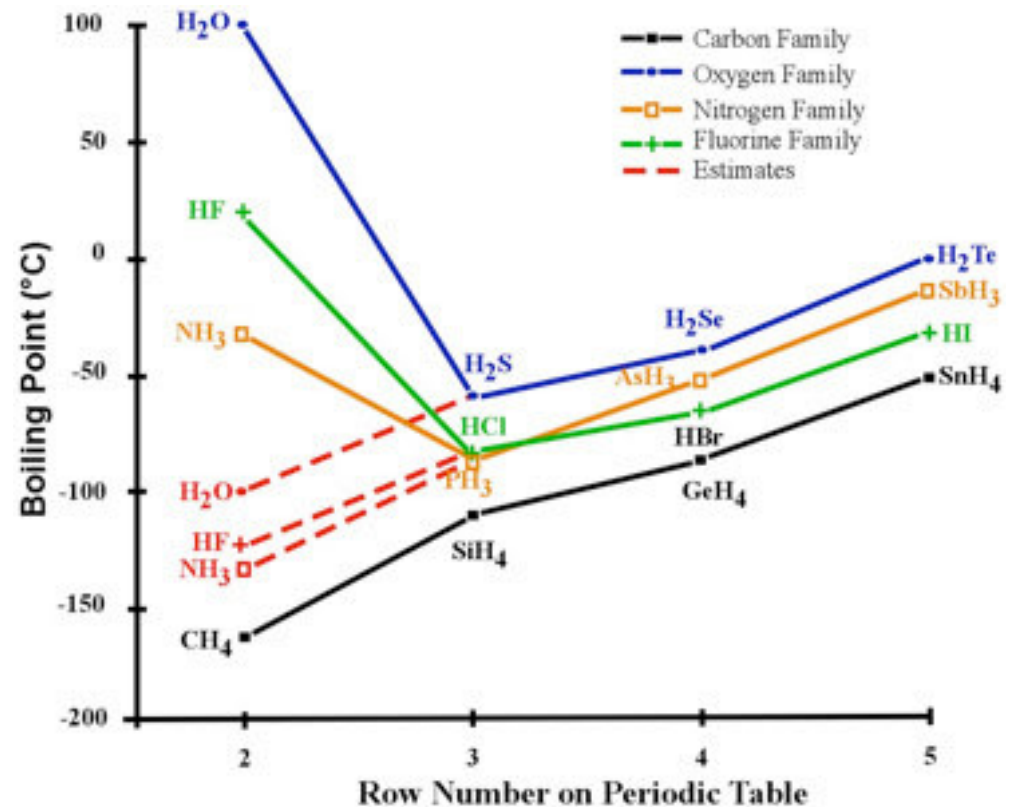
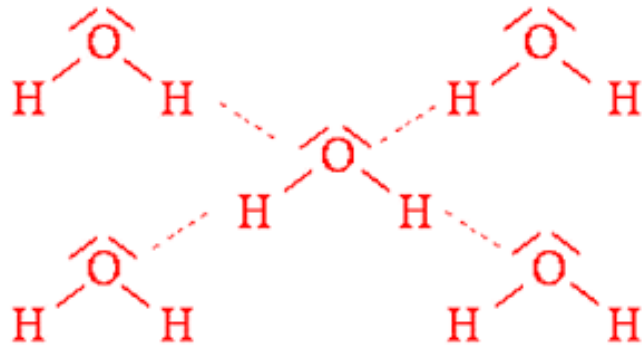
Vodíková vazba (často také vodíkový můstek) je nejsilnější z nevazebných interakcí. Je podstatně slabší než iontová nebo kovalentní vazba, ale silnější než většina ostatních mezimolekulárních sil. Vodíkovou vazbu tvoří na jedné straně skupina vodík + silně elektronegativní prvek (kyslík nebo dusík) a na druhé straně atom s volným elektronovým párem (kyslík, fluor nebo dusík).

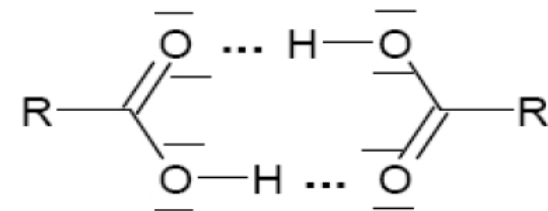
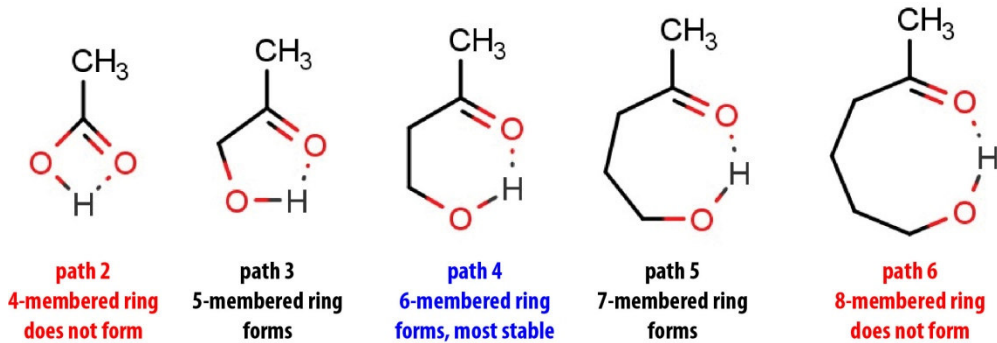
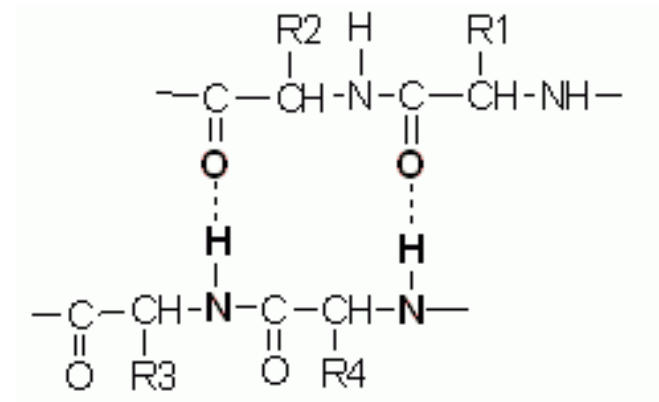
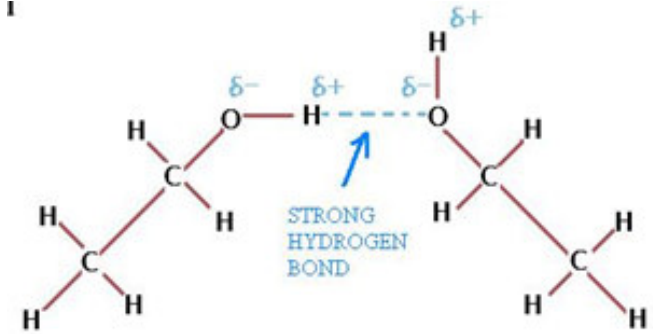
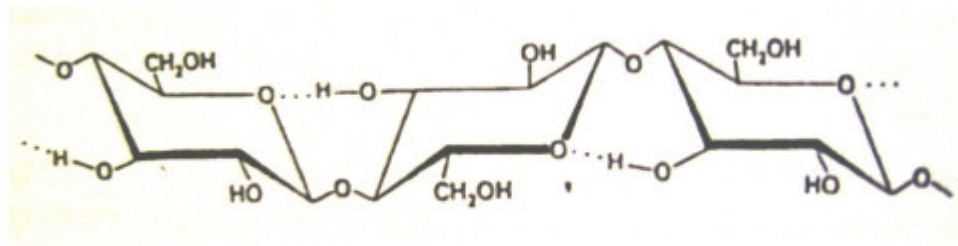
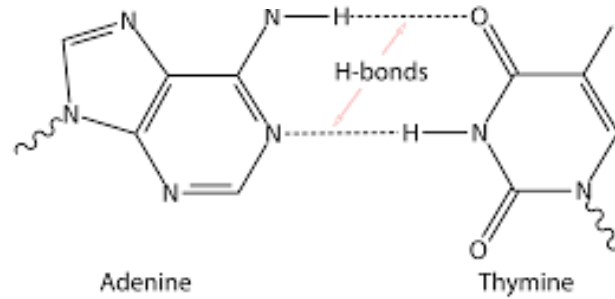
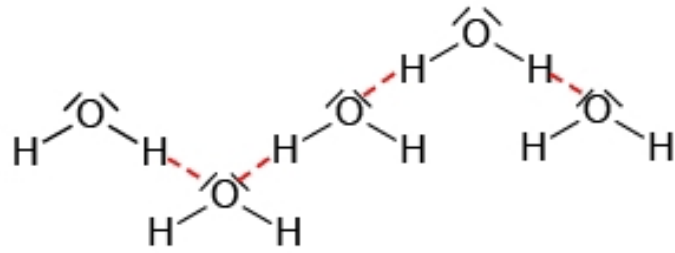


Protože má atom vodíku pouze jeden elektron, dojde při vytvoření vazby k výrazně elektronegativnímu prvku ke značnému odhalení jeho atomového jádra, tedy kladně nabitého protonu. Vzniklý parciální kladný náboj na atomu vodíku může poutat nevazebné elektronové páry okolních molekul (v případě intramolekulární vazby jde o elektronové páry stejné molekuly).

Vodíkové můstky

Vodíková vazba způsobuje zvětšení mezimolekulárních přitažlivých sil, což silně ovlivní fyzikálně-chemické vlastnosti systému (teplotu varu a tání, hustotu, viskozitu, (všechny se zvyšují) atd.). Díky vodíkové vazbě má voda H_2O teplotu varu $100\text{ }^\circ\text{C}$, zatímco sulfan H_2S , který vodíkové vazby nevytváří, vře při $-60,75\text{ }^\circ\text{C}$.





Mezimolekulové interakce

Elektrostatická interakce (Keesomův efekt): elektrostatické přitahování opačně nabitých pólů polárních molekul. Aby bylo dosaženo minima energie, budou se dipóly samovolně orientovat souhlasně. Lze jí vysvětlit skutečnost, že polární pevné látky se rozpouštějí v polárních rozpouštědlech. Je přitažlivá i odpuzivá.

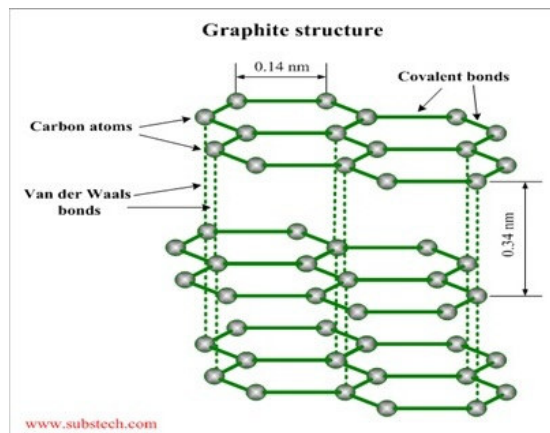
Indukční interakce (polarizační interakce, Debyeho efekt): interakce typu dipól-indukovaný dipól. Permanentní dipól jedné molekuly je schopen indukovat dipólový moment v druhé molekule. Pokud permanentní dipól přestane působit, zmizí také indukovaný dipól druhé molekuly. Energie interakce závisí na vzdálenosti, velikosti permanentního dipólu a schopnosti druhé molekuly se polarizovat. Je pouze přitažlivá.

Disperzní interakce (Londonův efekt): rozložení elektronů v molekulových orbitalech nepolárních molekul není neměnné, ale neustále se velmi rychle mění, čímž nastává polarizace dvou elektronových hustot, takže vzniká proměnný nebo oscilující dipól. Vzájemná interakce těchto krátkodobých dipólů vede k synchronizaci jejich oscilaci, což je podstatou přitažlivých disperzních sil. Tato interakce například umožňuje zkapalňování vzácných plynů nebo působí mezi vrstvami v grafitu či při stabilizaci dvojšroubovice DNA. Je pouze přitažlivá.

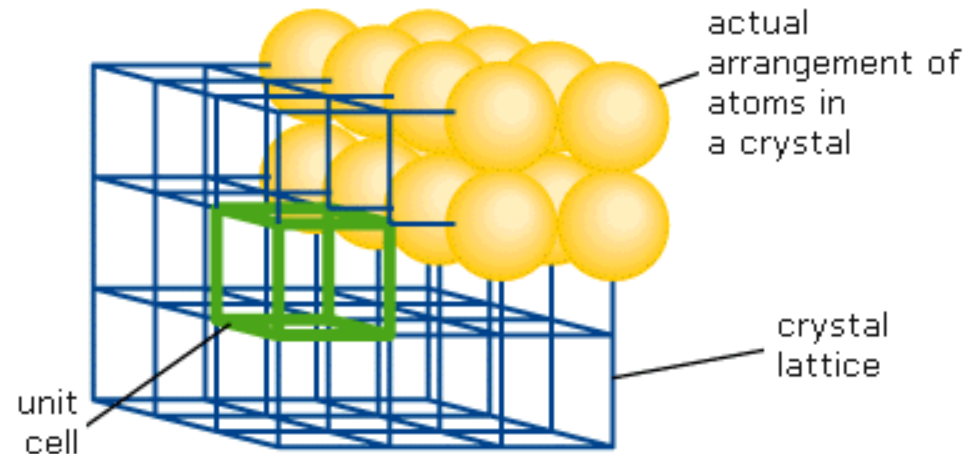
Repulzní interakce (Pauliho repulze): je způsobena repulzí vzájemně se překrývajících elektronových hustot a její podstatou je Pauliho princip vylučnosti dvou elektronů se stejným spinem ve stejném elektronovém obalu. Je vždy odpudivá a její velikost roste s klesající vzdáleností.

Závislost síly a energie mezimolekulových interakcí na vzdálenosti r a typické hodnoty interakční energie E_p

interakce	síla	energie	$E_p / \text{kJ mol}^{-1}$
<i>ion - ion</i>	r^{-2}	r^{-1}	-700
<i>ion - dipól</i>	r^{-3}	r^{-2}	-70
<i>ion - (indukovaný dipól)</i>	r^{-5}	r^{-4}	-70
<i>dipól - dipól</i>	r^{-7}	r^{-6}	-15
<i>dipól - (indukovaný dipól)</i>	r^{-7}	r^{-6}	-1
<i>disperze</i>	r^{-7}	r^{-6}	-50
<i>repulze</i>	r^{-13}	r^{-12}	



Základní (elementární) buňka (krystalu krychlové soustavy)



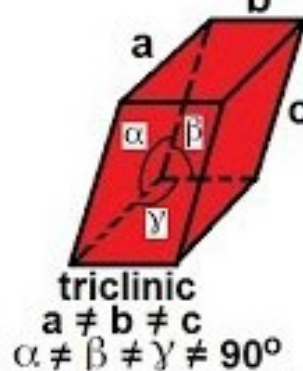
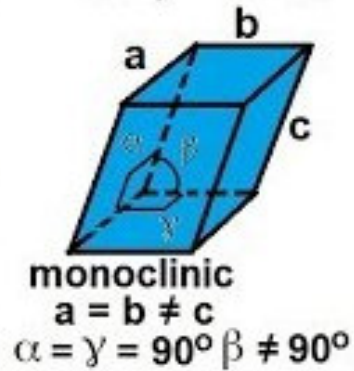
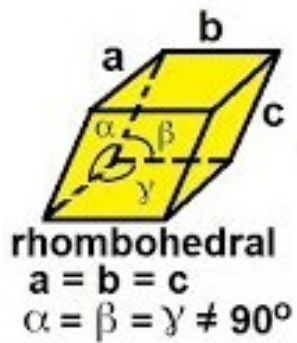
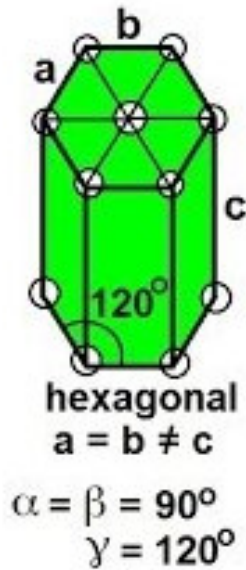
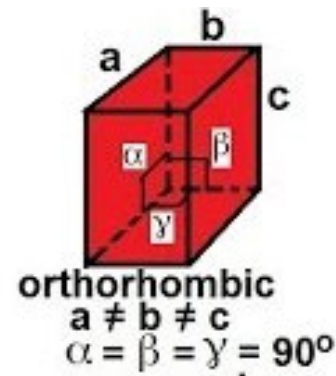
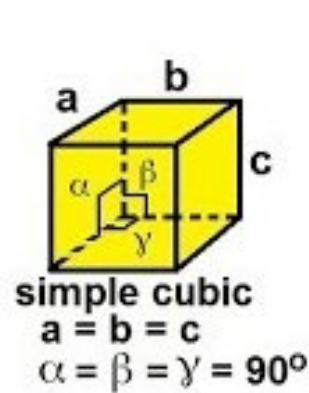
Prostorová mřížka – vychází z určitého bodu, jeho počátku a postupuje ve třech směrech po krocích o velikostech a , b , c ., - Tím se vytyčí určité body zvané uzlové body, – prostorová mřížka je souborem uzlových bodů v prostoru (v rámci krystalu)

Elementární buňka - nejmenší část prostorové mřížky, která se periodicky opakuje (uzly při 1 kroku).

Mřížkové parametry a , b , c – délky hran elementární buňky v směre souřadných os. Podle velikosti uhlů α , β , γ mezi nimi a vzájemném poměru délky mřížkových parametrů rozdělujeme krystalické látky do krystalografických soustav.

Krystalografické soustavy

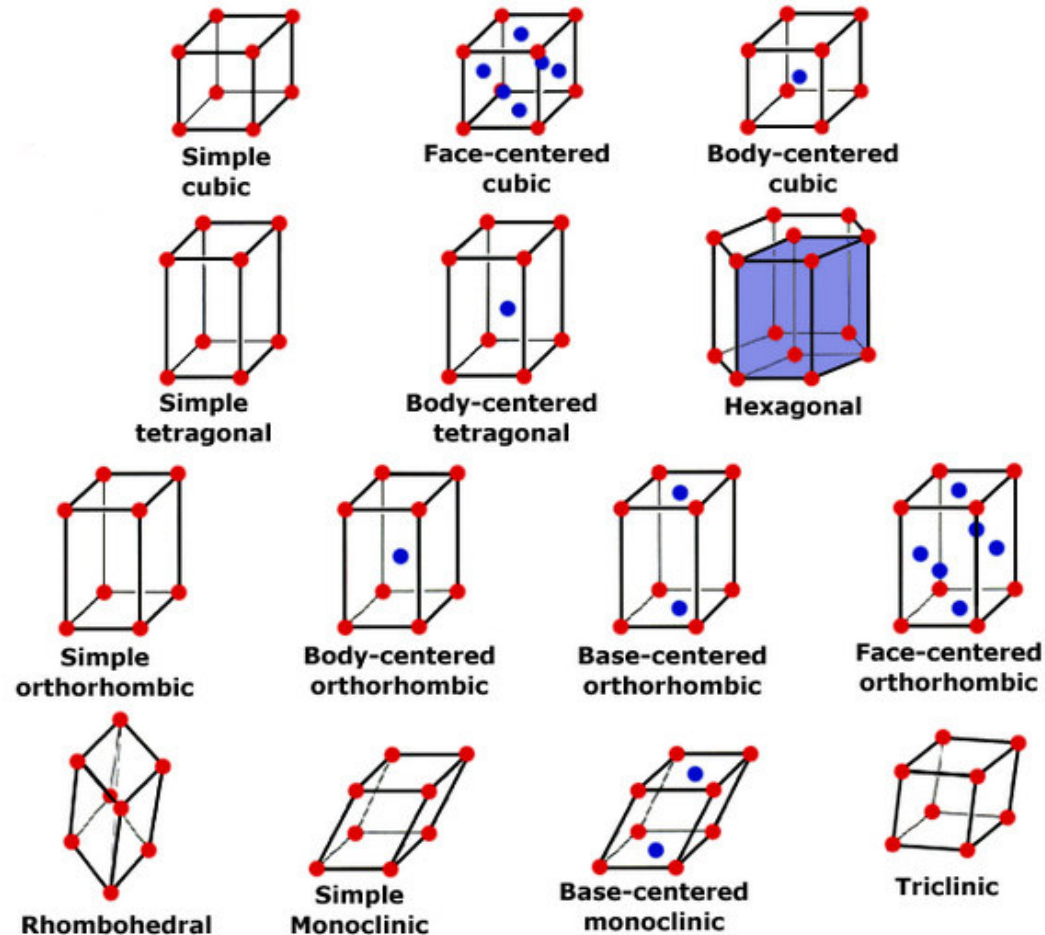
Krystalografické soustavy – 7 rovnoběžnostěnů, lišících se velikostí hran a úhlů.

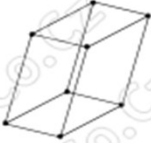
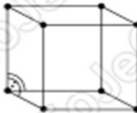
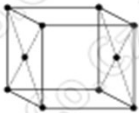













Bravaisovy buňky

Elementární (základní) buňka je nejmenší část krystalické struktury. Je to rovnoběžnostěn, který je jednoznačně určen třemi translačními vektory a , b , c a úhly, jimi sevřenými. Mnohonásobným opakováním této buňky se beze zbytku vyplní prostor krystalu.

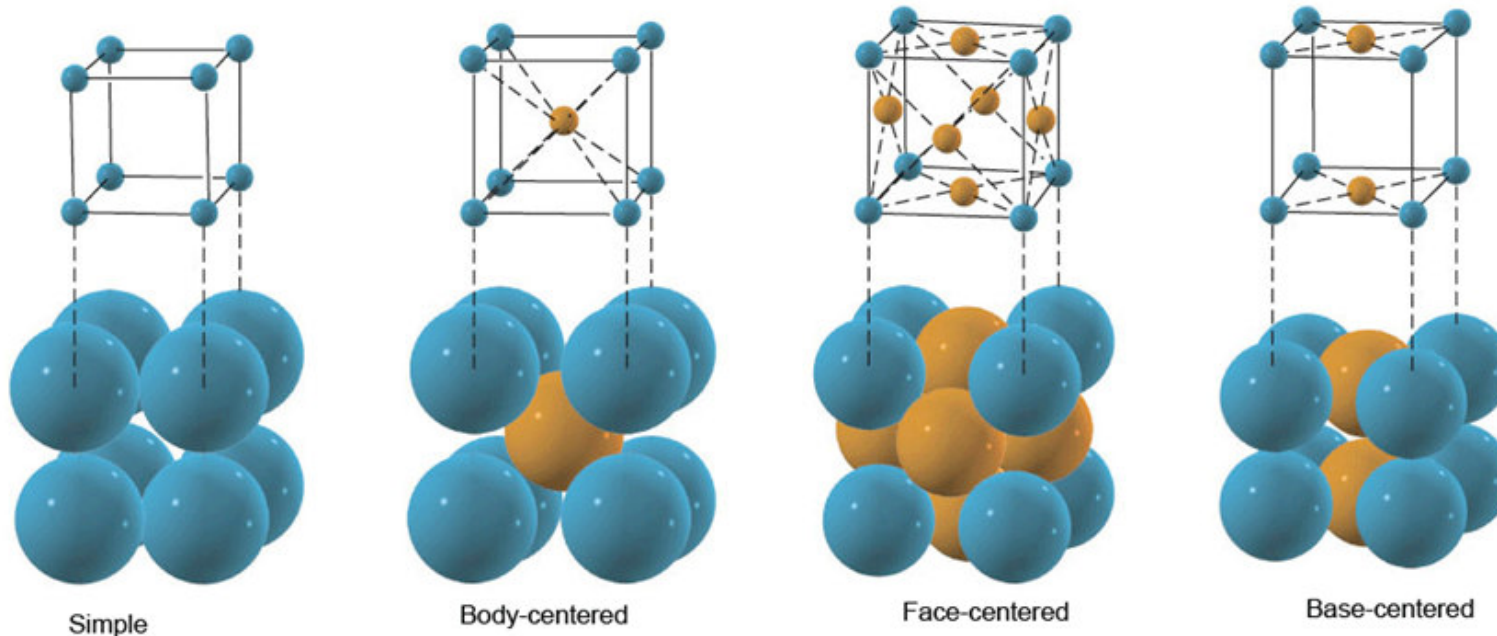
Bravais definoval 14 možných typů základních buněk.



Krystalografická soustava	Parametry	Primitivní (prostá)	Bazálně centrovaná	Plošně centrovaná	Objemově centrovaná
Trojklonná (Triklinická)	$a \neq b \neq c$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$		_____	_____	_____
Jednoklonná (Monoklinická)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$			_____	_____
Kosočtverečná (Rombická)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Klencová (Romboedrická, trigonální)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		_____	_____	_____
Šesterečná (Hexagonální)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$		_____	_____	_____
Čtverečná (Tetragonální)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		_____	_____	
Krychlová (Kubická)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		_____		

Počet atomů patřících elementární buňce

1. Atom v tělesném středu elementární buňky patří pouze této buňce.
2. Atom ve středu plochy elementární buňky je sdílen dvěma buňkami, každé z nich patří jeho jedna polovina.
3. Atom na hraně elementární buňky je sdílen čtyřmi buňkami, každé z nich patří jeho jedna čtvrtina.
4. Atom ve vrcholu elementární buňky je sdílen osmi buňkami, každé z nich patří jeho jedna osmina.



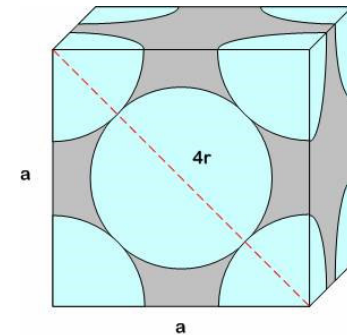
Iontový poloměr v krychlové soustavě

Jednoduchá krychlová struktura: $r = a/2$, atomy se dotýkají podél hran.

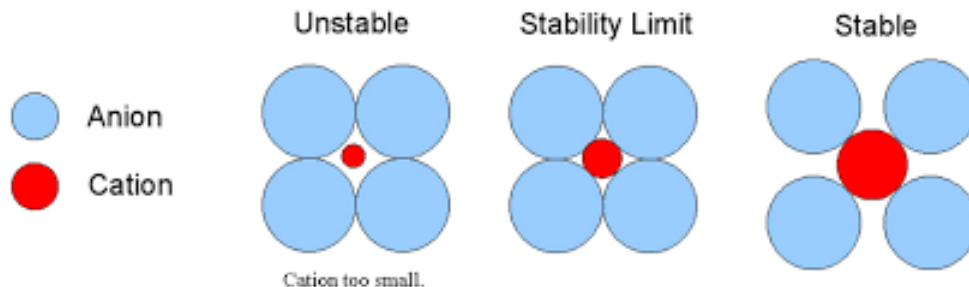
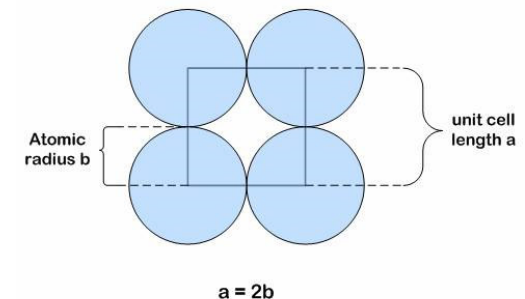
Plošně-centrovaná krychlová struktura: $r = a/(2\sqrt{2})$, atomy se dotýkají podél diagonály na ploše krychle.

Prostorově-centrovaná krychlová struktura: $r = \sqrt{3}a/4$, atomy se dotýkají podél příčné diagonály krychle.

Pokud je kation příliš malý (pomě $r_c/r_a = 0.155$), struktura bude nestabilní v důsledku repulze mezi anionty.



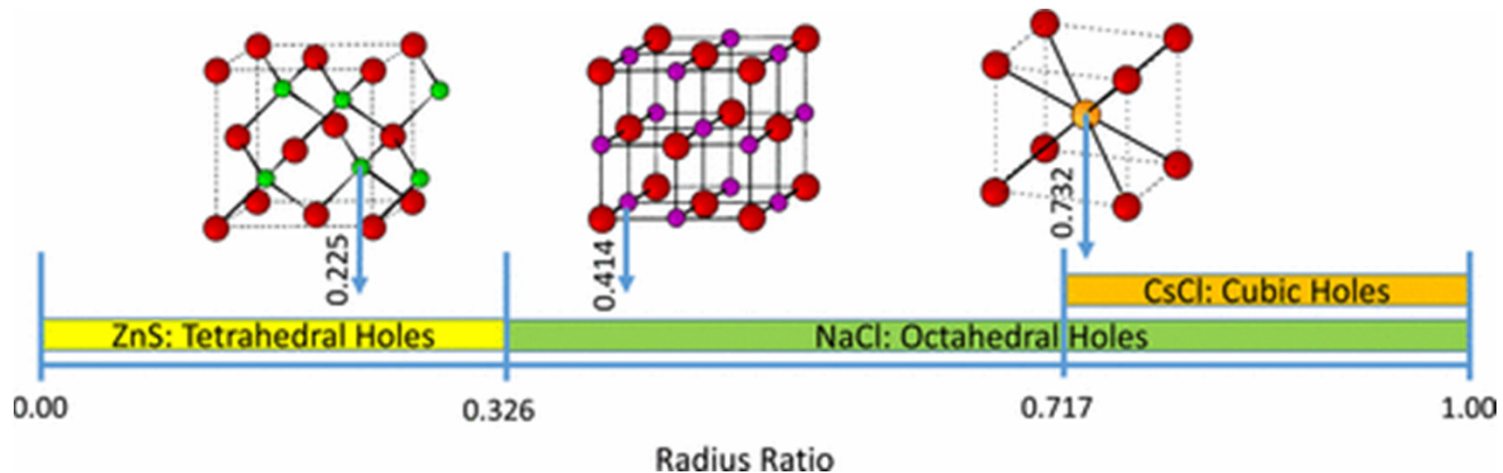
Two Dimensional Representation of a Simple Cubic Unit Cell

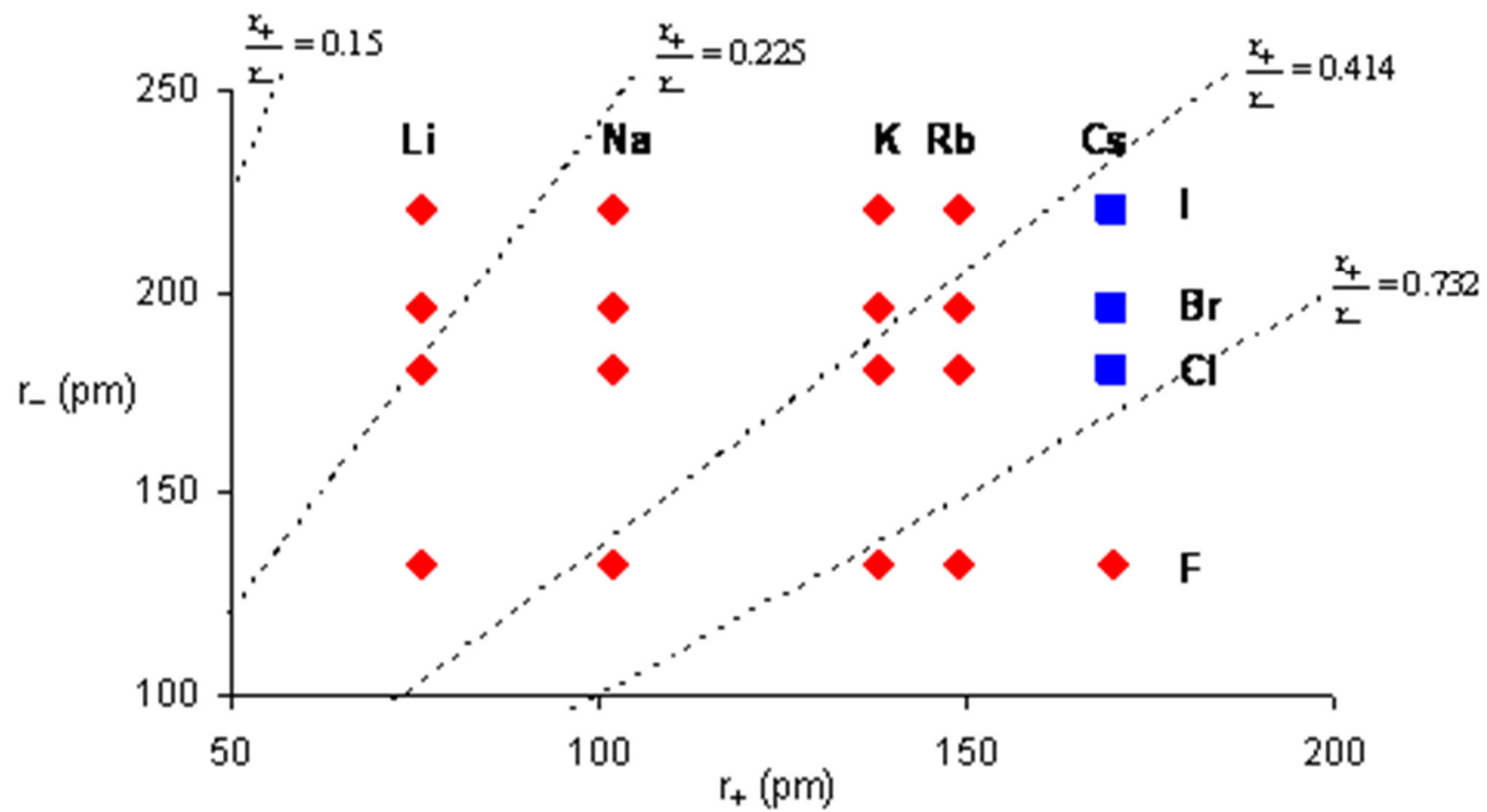


„Cation-anion radius ratio“

Huttig 1920
 Magnus 1922
 Goldschmidt 1927
 Pauling 1931

Radius Ratio	Coordination number	Type of void	Example
< 0.155	2	Linear	
0.155 - 0.225	3	Triangular Plana	B ₂ O ₃
0.225 - 0.414	4	Tetrahedral	ZnS, CuCl
0.414 - 0.732	6	Octahedral	NaCl, MgO
0.732 - 1.000	8	Cubic	CsCl, NH ₄ Br





Poměr iontových poloměrů a koordinační číslo

$$r_c/r_a = [12/(12 - \text{CN})]^{1/2} - 1$$

CN je koordinační číslo

Toofan, J.: *Journal of Chemical Education* 71, 1994, 147 a 749.

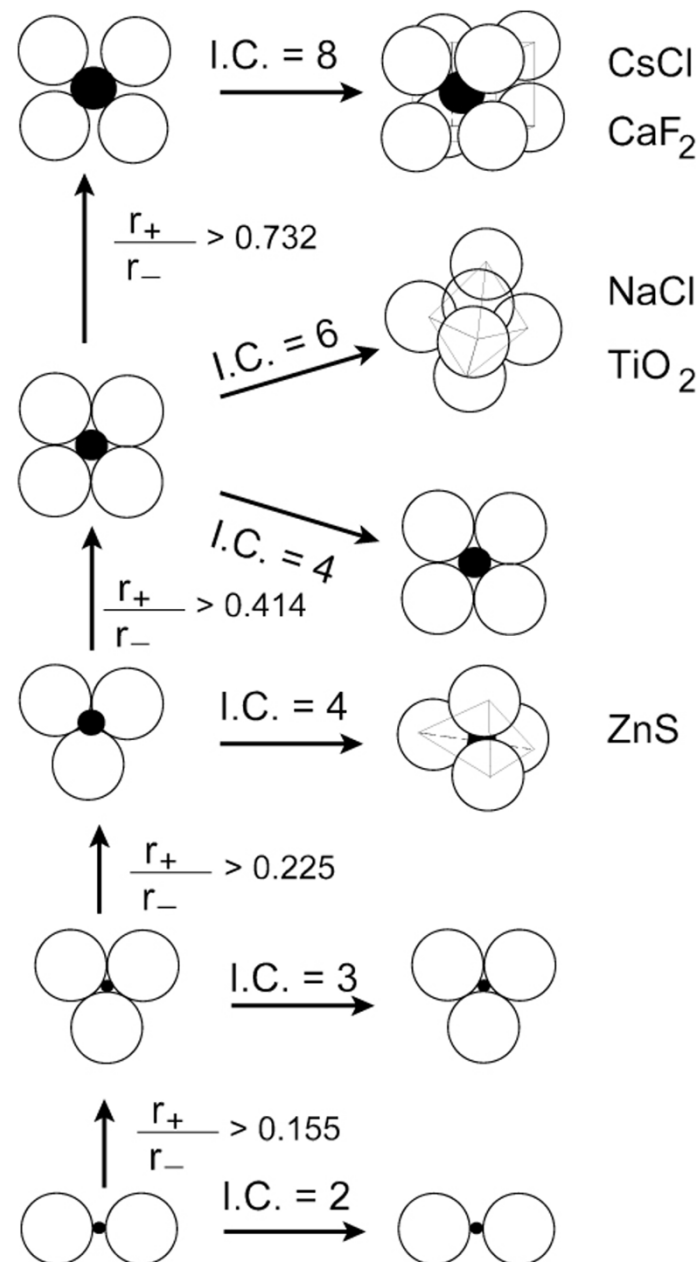
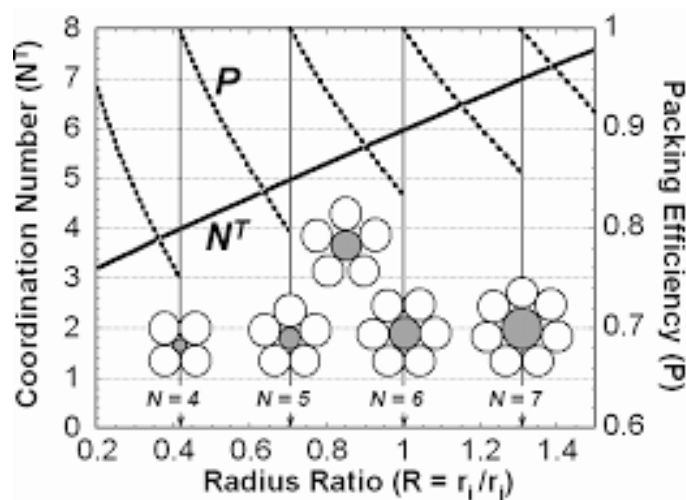
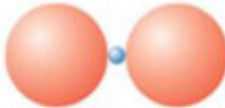

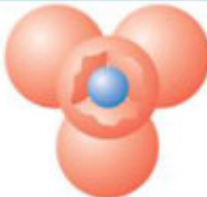
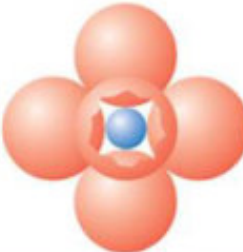
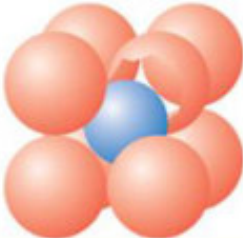
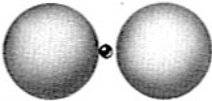

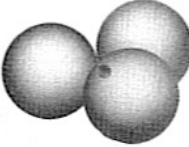
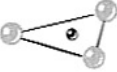
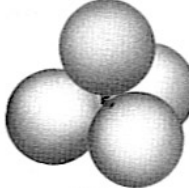
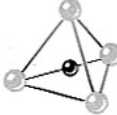
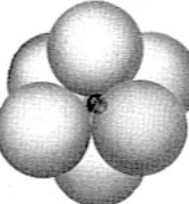
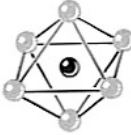
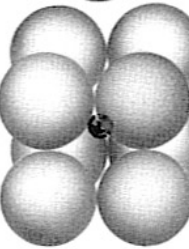
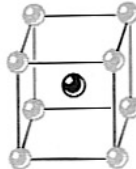
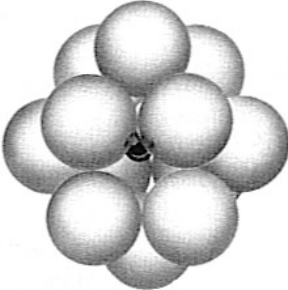
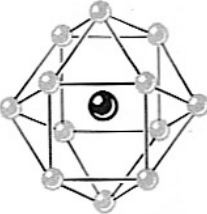
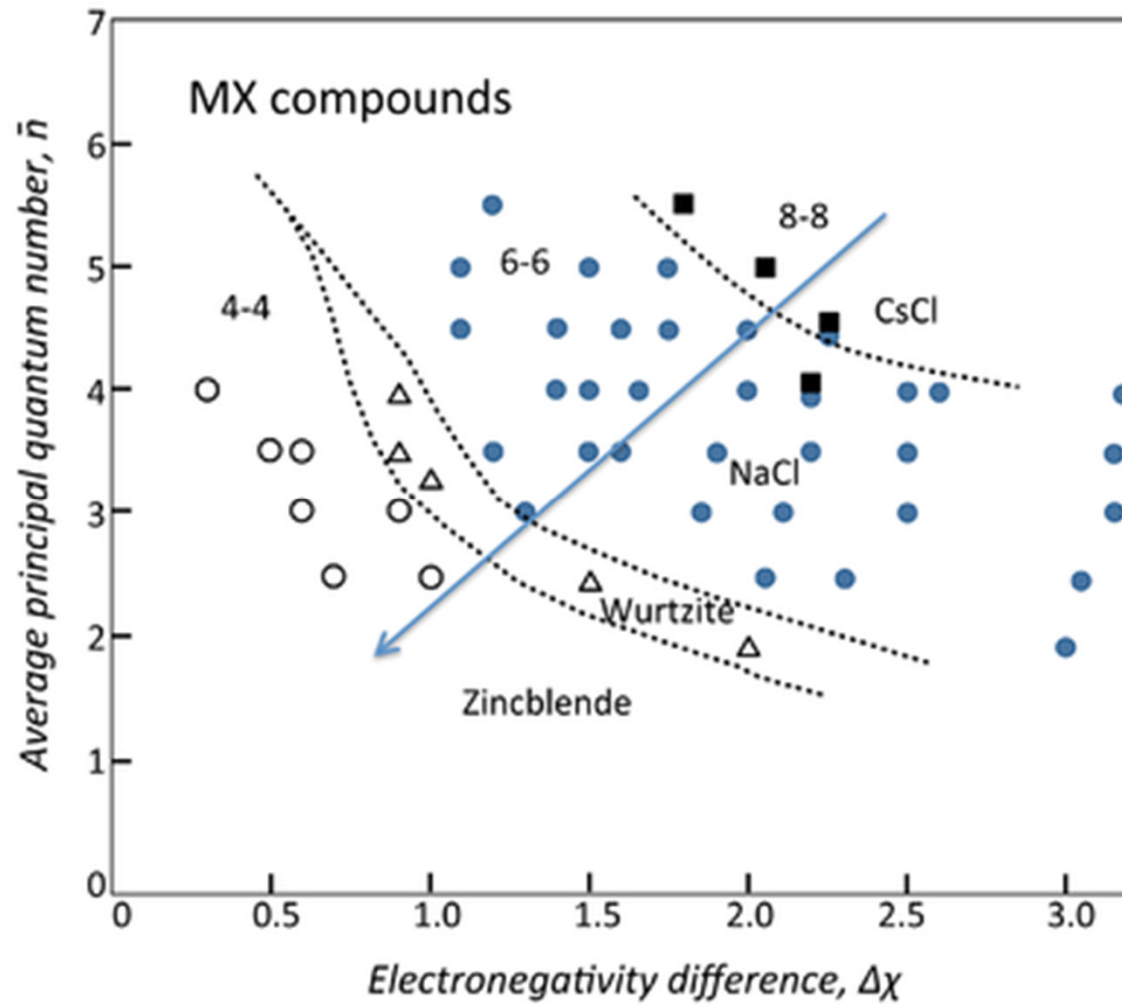


Table 12.2 Coordination Numbers and Geometries for Various Cation-Anion Radius Ratios (r_C/r_A)

CN	r_C/r_A	Geometry	Crystal structure/Namesake
2	<0.155		
3	0.155-0.225		
4	0.225-0.414		"Zinc blend" (ZnS) "Diamond cubic" (Diamond)
6	0.414-0.732		"Rock salt" (NaCl)
8	0.732-1.0		For AX: "Cesium chloride" (CsCl) For AX ₂ : "Fluorite" (CaF ₂) For A ₂ X: "Anti-fluorite"

Minimum Radius Ratio R_c / R_a	Coordination Number C. N.		Packing Geometry	
< 0.155	2	Linear		
0.155	3	Corners of an equilateral triangle (triangular coordination)		
0.225	4	Corners of a tetrahedron (tetrahedral coordination)		
0.414	6	Corners of an octahedron (octahedral coordination)		
0.732	8	Corners of a cube (cubic coordination)		
1.0	12	Corners of a cuboctahedron (close packing)		

Moore – Pearsonův graf



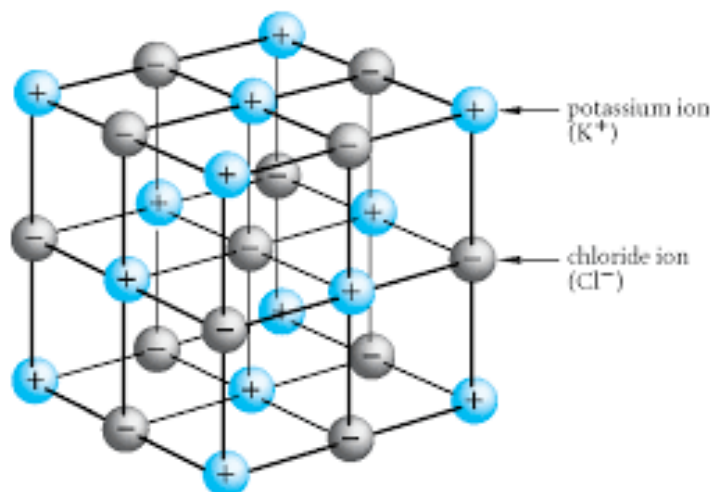
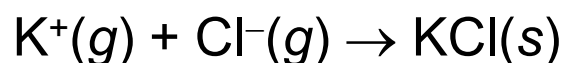
Energie iontové vazby

Když se přiblíží draslíkový a chlorový atom, dojde k výměně elektronu:



Pozitivní energie $\Delta E \Rightarrow$ reakce není energeticky přípustná (neproběhne samovolně).

Hybnou silou procesu tudíž musí být tvorba krystalické tuhé fáze:



Mřížková energie

= energie potřebná k rozrušení iontové vazby a sublimaci iontů (je vždy kladná). Energie systému tvořeného kulovitými ionty dosahuje minima, pokud je každý z nich obklopen maximálním počtem iontů s opačným nábojem. Počet nejbližších sousedů = koordinační číslo.

Mřížkovou energii lze určit z rovnic:

$$E = -\frac{N_A M z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad \text{Born – Landého rovnice}$$

N_A = Avogadrova konstanta; M = Madelungova konstanta (souvisí s geometrií krystalu); z^+ = náboj kationtu, z^- = náboj aniontu; e = elementární náboj; ϵ_0 = permitivita vakua; r_0 = vzdálenost k nejbližšímu iontu; n = Bornův exponent (číslo mezi 5 a 12, odvozeno experimentálně z kompresibility krystalu nebo experimentálně).

$$E = -\frac{N_A M z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right) \quad \text{Born – Mayerova rovnice (zahrnuje i repulzní člen)}$$

ρ = konstanta závislá na kompresibilitě krystalu; pro alkalické halogenidy je 30 pm)

$$U_L = K \cdot \frac{\nu \cdot |z^+| \cdot |z^-|}{r^+ + r^-} \cdot \left(1 - \frac{d}{r^+ + r^-} \right) \quad \text{Kapustinského rovnice}$$

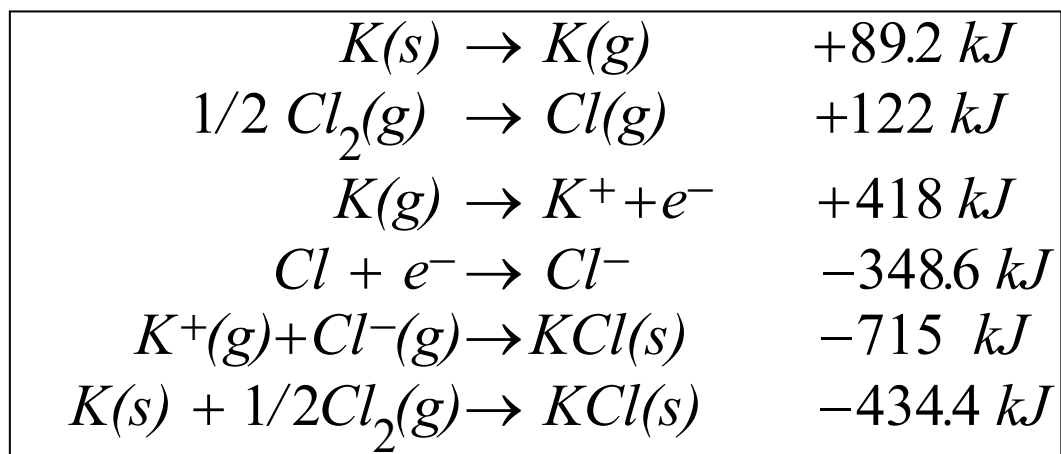
$K = 1.20200 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1}$; $d = 3.45 \times 10^{-11} \text{ m}$; ν = počet iontů v empirickém vzorci; z^+ a z^- = elementární náboje kationtu a aniontu; r^+ a r^- = poloměry kationtu a aniontu (v m).

Kromě výpočtu z rovnic lze mřížkovou energii určit na základě **Haber – Bornova cyklu**.

Bornův-Haberův cyklus a mřížková energie

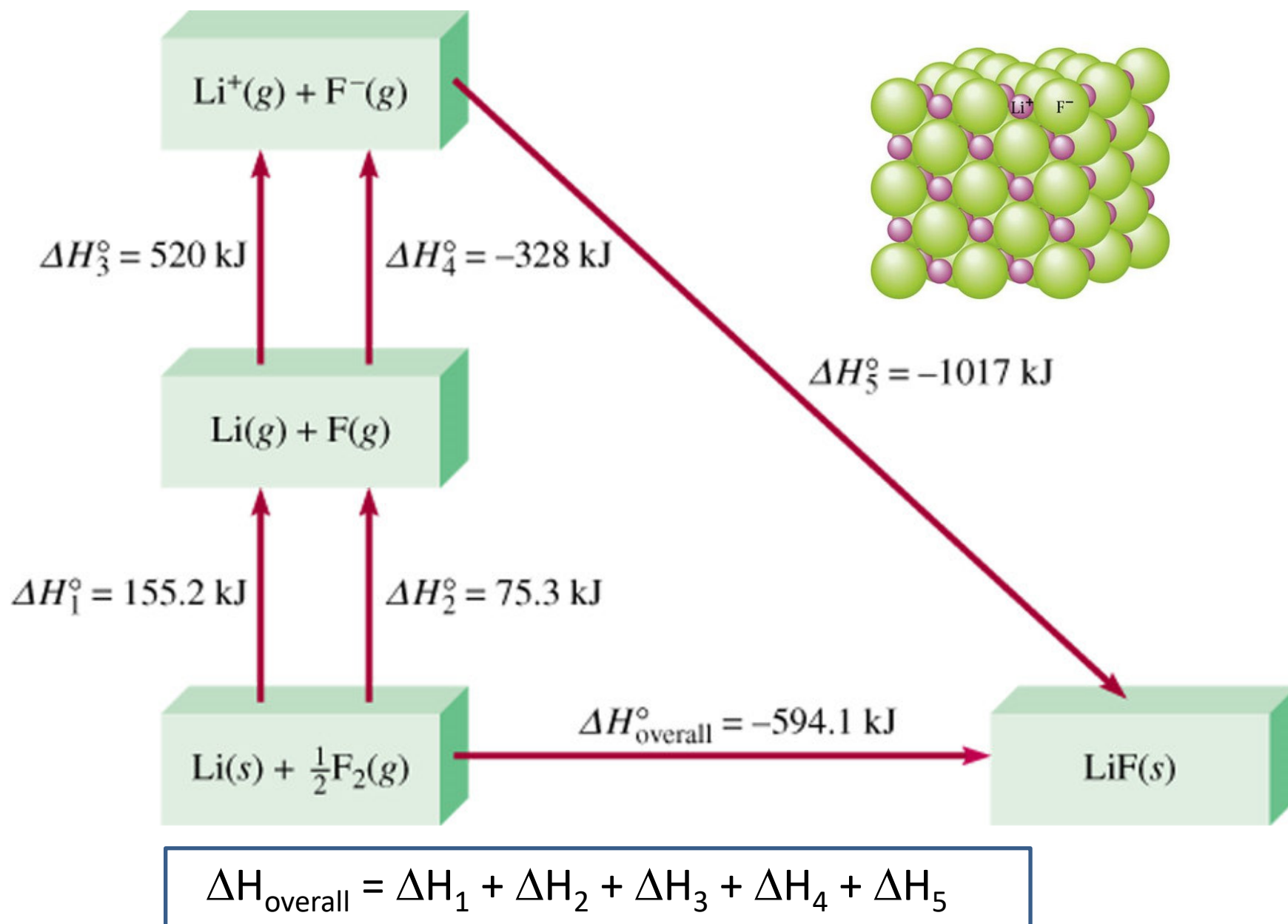
Celková energetická změna při vzniku krystalické fáze může být určena z Bornova-Haberova cyklu, který zahrnuje všechny postupné kroky při vzniku krystalu z prvků. Např. pro krystalický KCl najdeme:

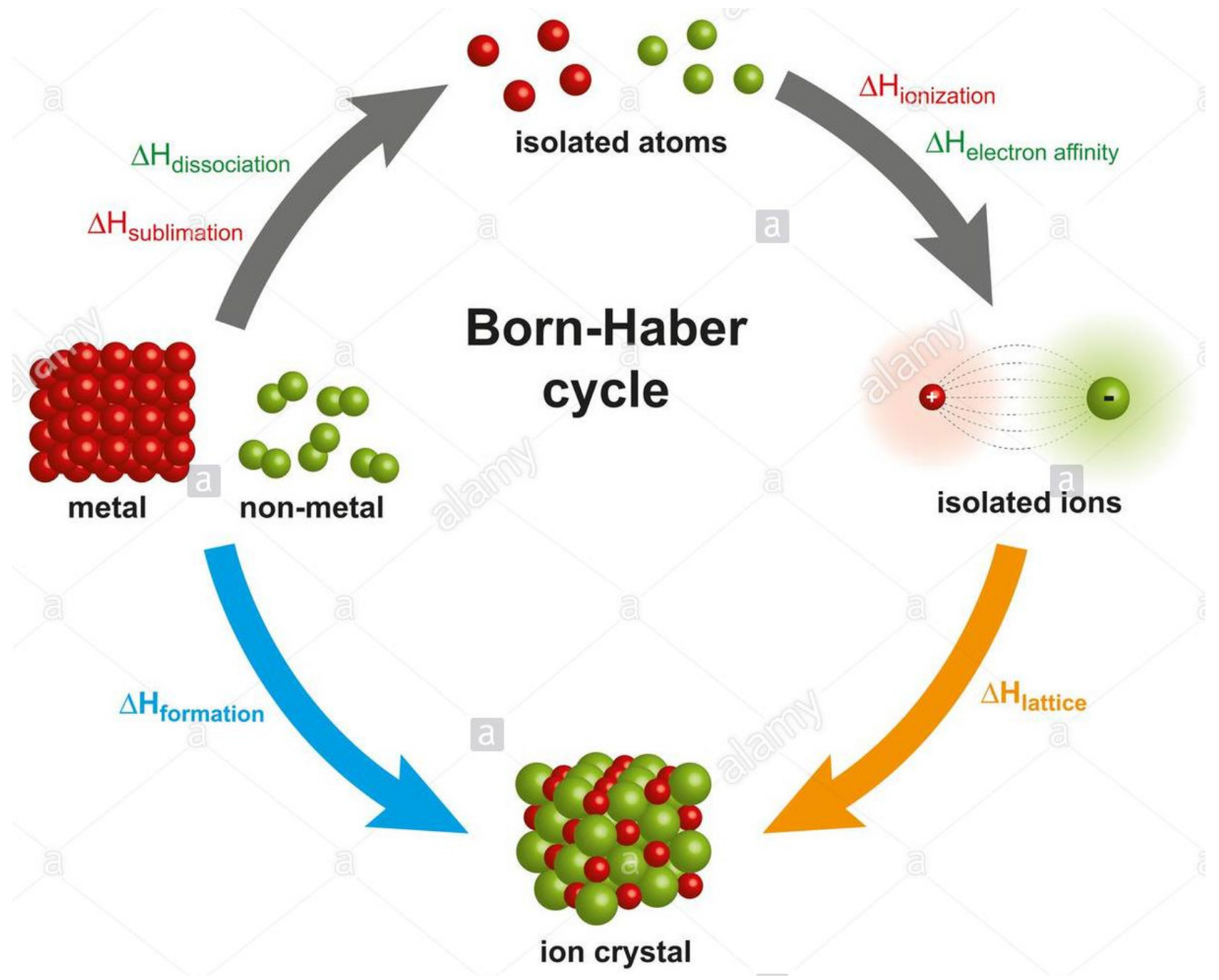
1. Sublimace draslíku
 2. Disociace chloru
 3. Ionizace draslíku (E_i)
 4. Vznik Cl^- aniontu (E_{ea})
 5. Vznik tuhého KCl
- Suma reakcí a energií



Celková energie -434 kJ/mol potvrzuje že jde o energeticky výhodný proces. Energie 5. kroku je (záporná) mřížková energie.

Bornův-Haberův cyklus pro určení mřížkové energie

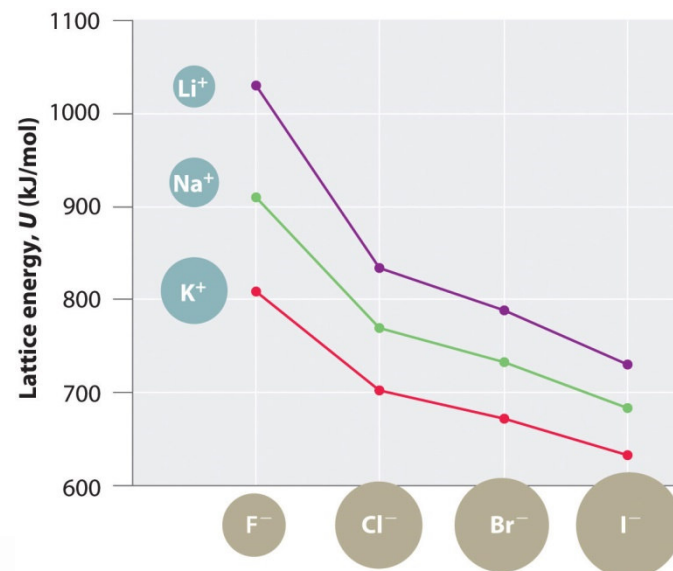




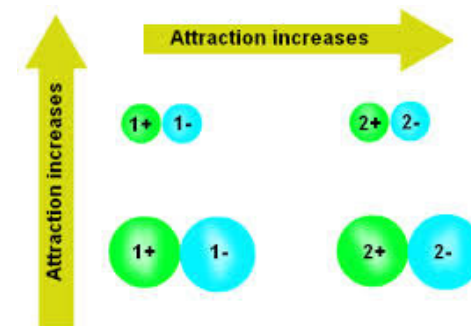
Mřížková energie

6. Explain the lattice energy and melting point trends:

Compound	Interionic Distance (Angstroms)	Melting Point (Centigrade)	Lattice Energy (kcal/mol)
NaF	2.31	988	-201
NaCl	2.79	801	-182
NaBr	2.94	790	-173
NaI	3.18	660	-159

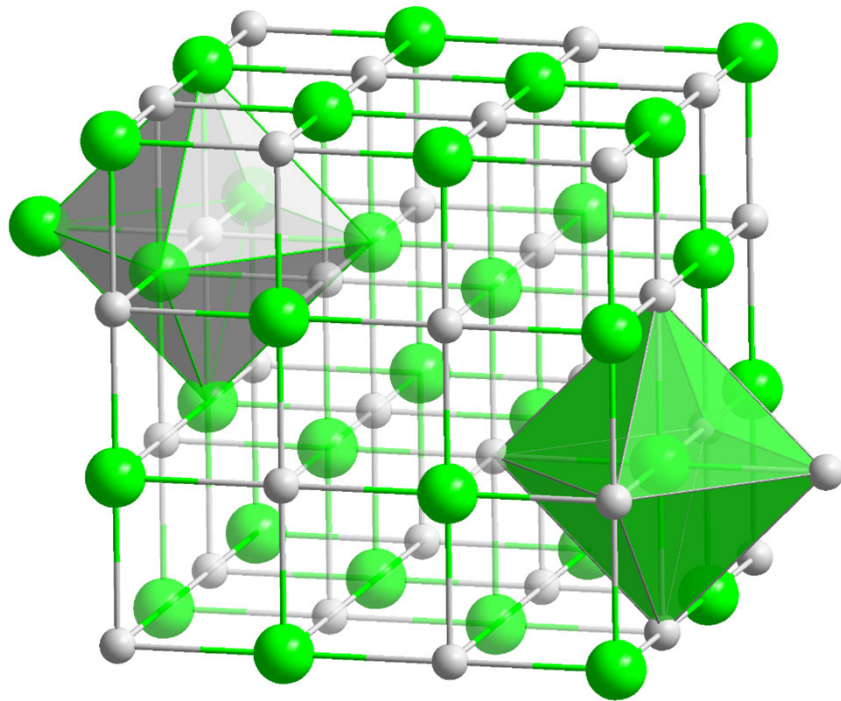


1A										18									
1	2A											3A	4A	5A	6A	7A	2		
H	He											B	C	N	O	F	Ne		
1.008	4.00											10.81	12.01	14.01	16.00	19.00	20.18		
3	4	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	13	14	15	16	17	18		
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar				
6.94	9.01	10.81	12.01	14.01	16.00	19.00	20.18	22.99	24.31	26.98	28.09	30.97	32.07	35.45	39.95				
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
39.10	40.08	44.96	47.88	50.94	52.00	54.94	55.85	58.93	58.69	63.55	65.39	69.72	72.61	74.92	78.96	79.90	83.80		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	(97.9)	101.07	102.91	106.42	107.87	112.41	114.82	118.71	121.76	127.60	126.90	131.29		
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
132.91	137.33	138.91	178.49	180.95	183.85	186.21	190.2	192.22	195.08	197.97	200.59	204.38	207.2	208.98	(209)	(210)	(222)		
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112								
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn								
223.02	226.03	227.03	(261)	(262)	(263)	(262)	(265)	(266)	(281)	(281)	(285)								

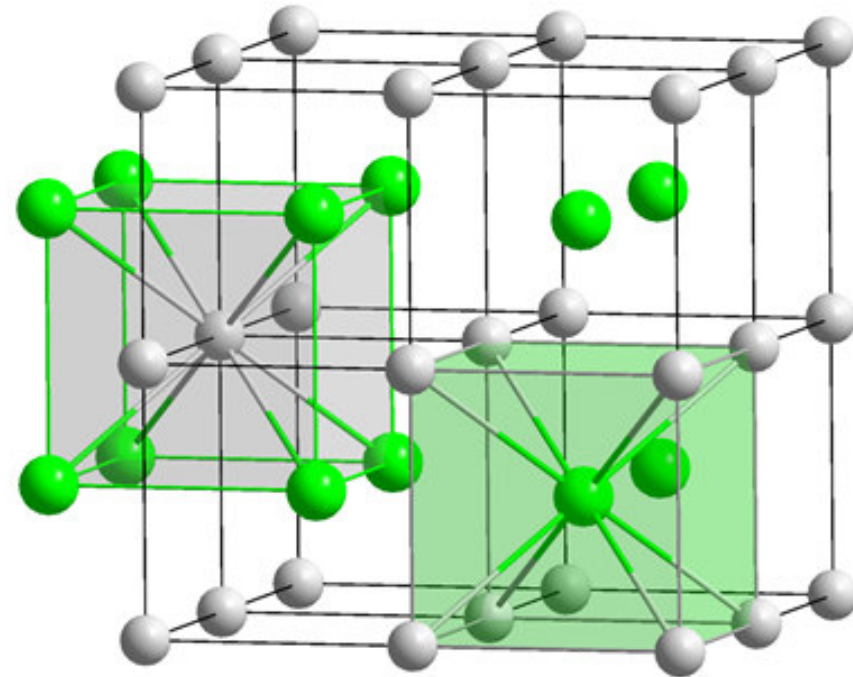


58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
140.12	140.91	144.24	(145)	150.36	152.97	157.25	158.93	162.5	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
232.04	231.04	238.03	237.05	(240)	243.06	(247)	(248)	(251)	252.08	257.10	(257)	249.10	262.11

Struktura iontových krystalů typu AX

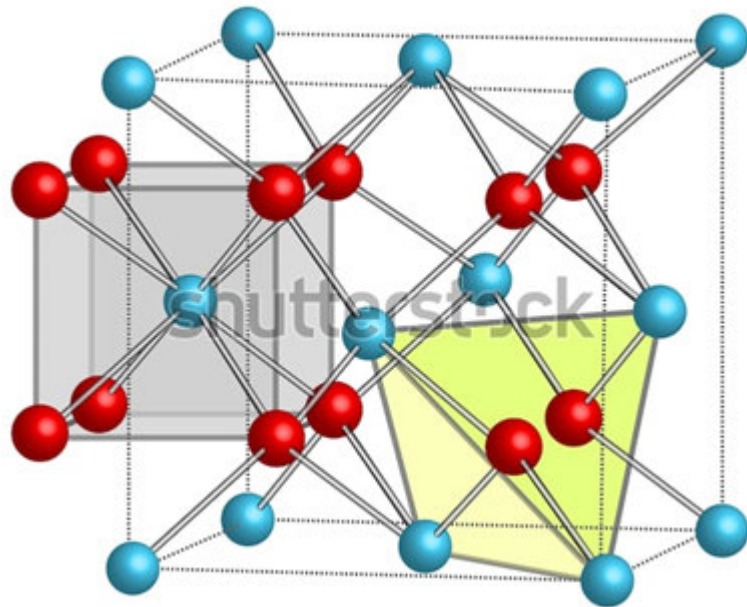


Struktura NaCl
(fcc)

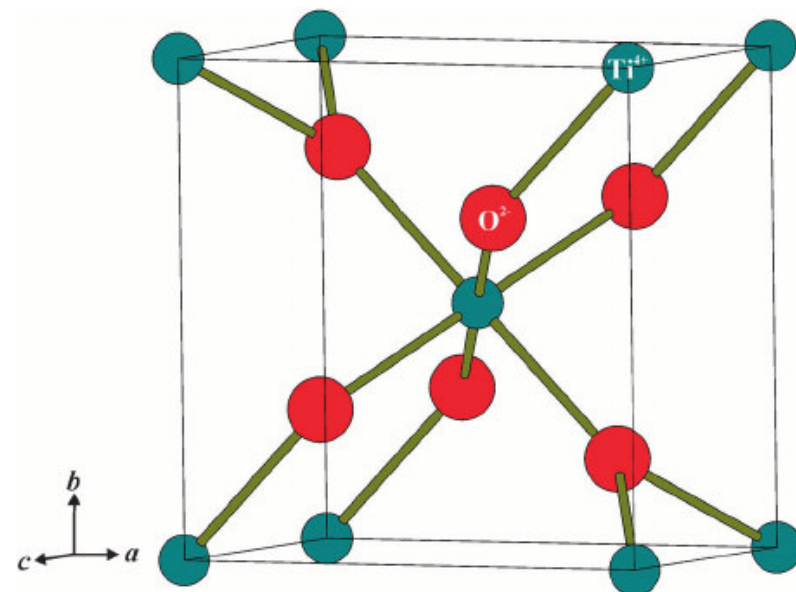


Struktura CsCl
(bcc)

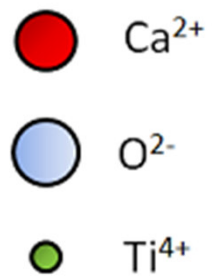
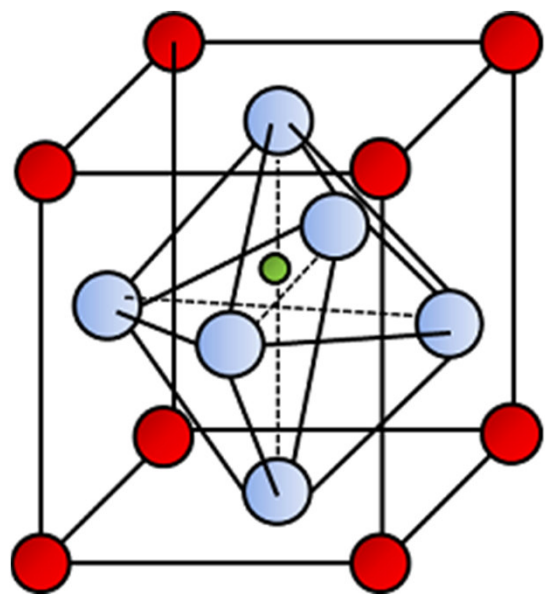
Struktura iontových krystalů typu AX₂



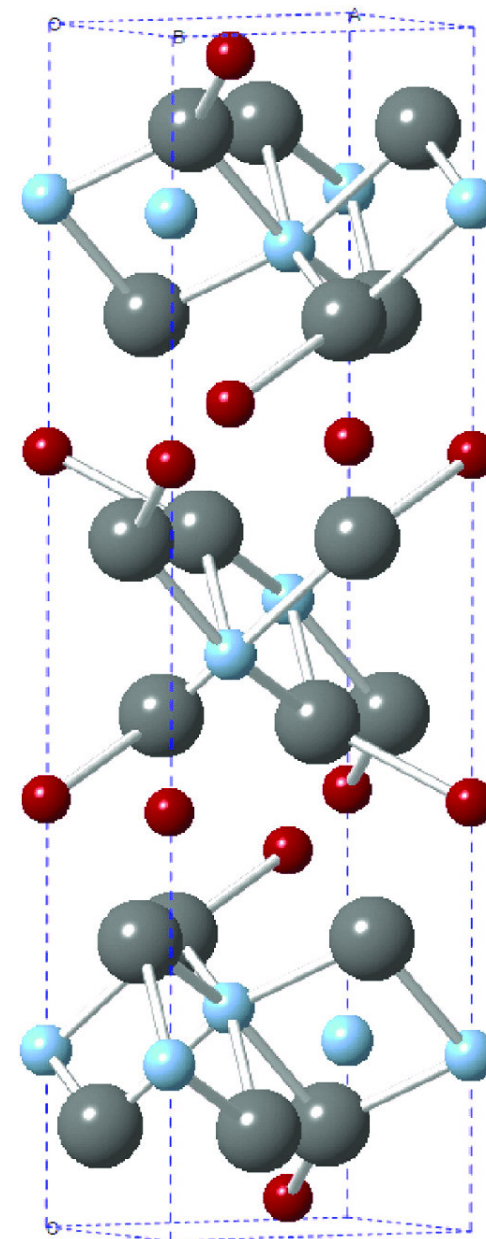
Struktura fluoritu CaF₂
(fcc)



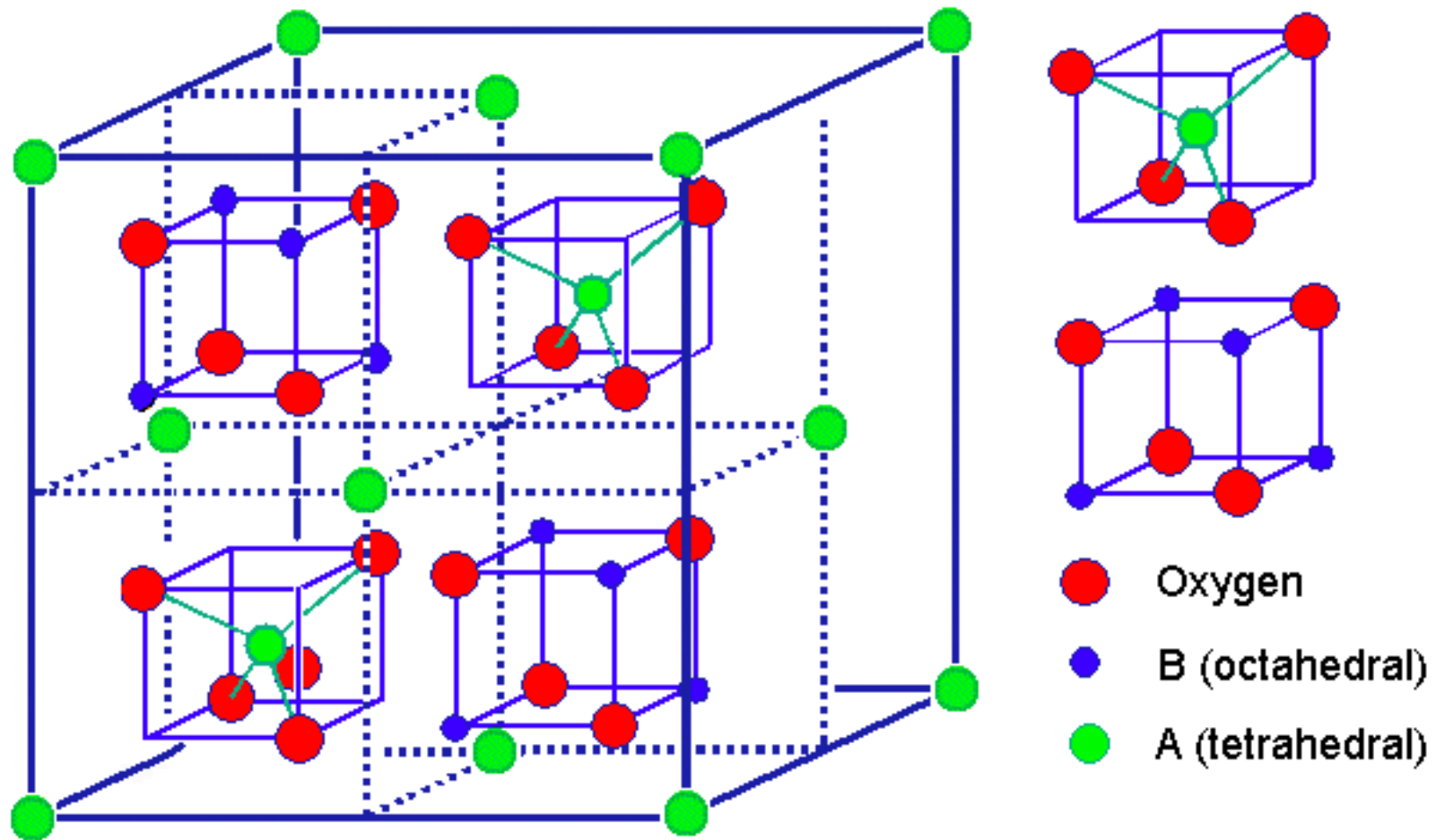
Struktura rutilu TiO₂
(bcc)



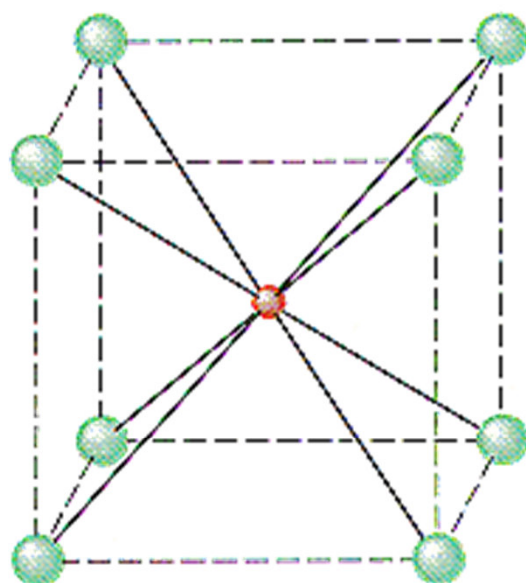
Perovskit (BaTiO_3 nebo CaTiO_3)



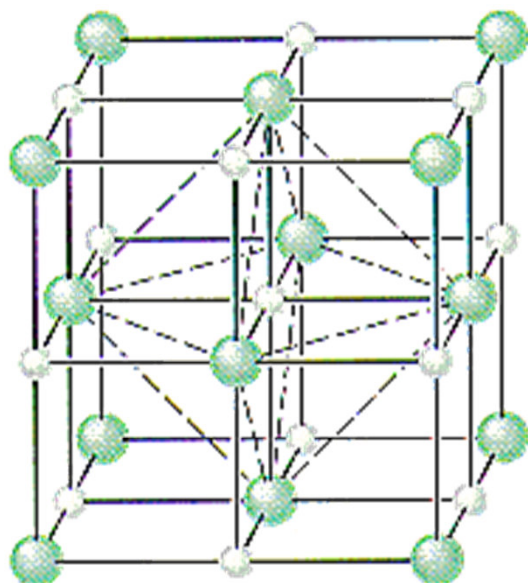
Ilmenit (FeTiO_3)



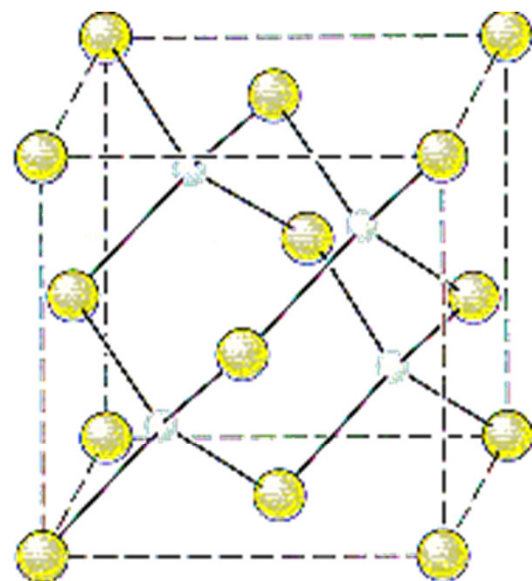
spinel (MgAl₂O₄)



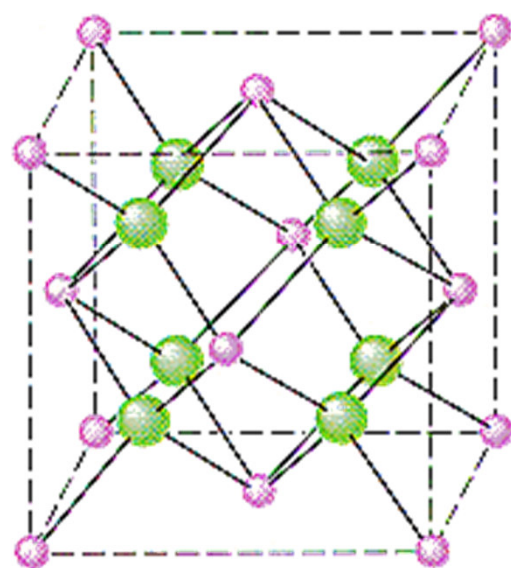
CsCl



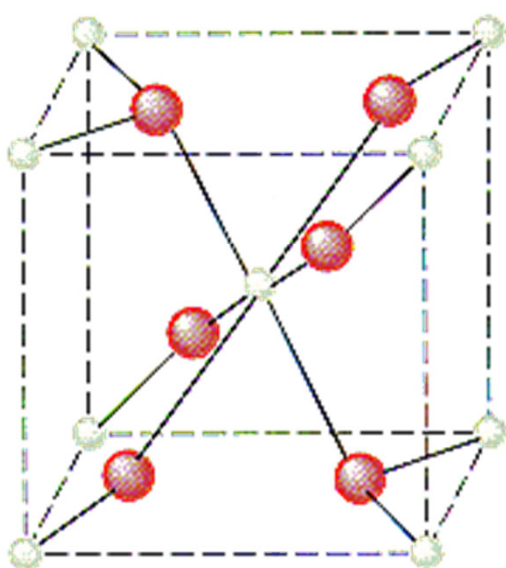
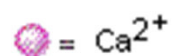
NaCl



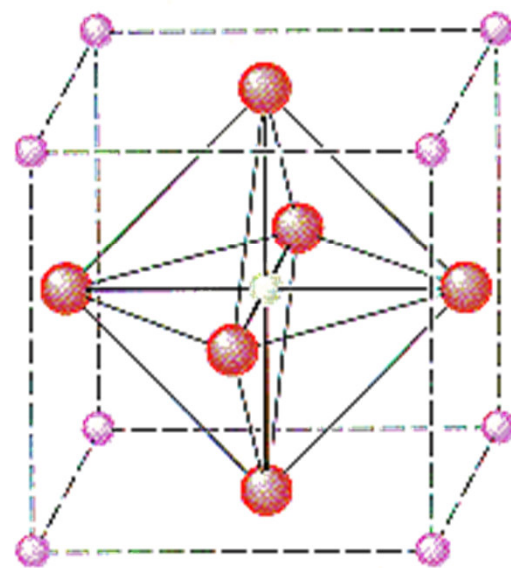
Zinc blende (cubic ZnS)



Fluorite (CaF_2)



Rutile (TiO_2)



Perovskite (CaTiO_3)

