

Anorganická chemie

3. část

Izomorfie

Izomorfie = schopnost látek vytvářet při krystalizaci ze společného roztoku nebo taveniny směsné krystaly (krystaly obsahující obě látky).

Podmínkou je příbuzná stechiometrie: mezi částicemi existují analogické síly, částice jsou přibližně stejně velké (viz. Goldschmidtova pravidla), nebo mají alespoň podobnou krystalovou strukturu.

Příklady:

1. Síran draselný a síran amonný jsou izomorfní. Oba krystalují v kosočtverečné soustavě.
2. K_2SO_4 , K_2SeO_4 , K_2CrO_4 a K_2MnO_4 jsou izomorfní. Mají stejný typ aniontu XO_4^{2-} .
3. LiCl a KCl nejsou izomorfní, netvoří směsné krystaly. Délka hrany elementární buňky je u KCl 0.626 nm, u LiCl 0.515 nm.
4. Olivín je kosočtverečný minerál s proměnlivým podílem železa (iontový poloměr 0,86 Å) a hořčíku (iontový poloměr 0,80 Å). Podobně existuje řada směsných krystalů také mezi fayalitem Fe_2SiO_4 a forsteritem Mg_2SiO_4 .

Izomorfní krystaly tvoří skalice, kamence, schoenity a spinely.

Atomové kovalentní (valenční) krystaly

Částice v krystalu jsou navzájem poutány kovalentními vazbami. Kovalentní vazby jsou velmi pevné, je obtížné je rozrušit. Krystal je proto tvrdý, netavitelný a netěkavý (body tání a varu jsou velmi vysoké).

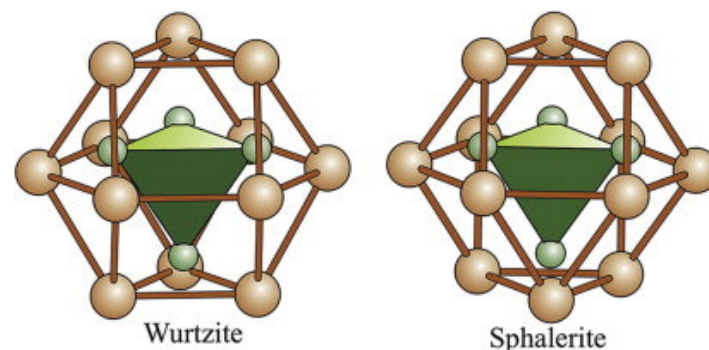
Diamant: b.t. > 3500 °C, b.v. = 4200 °C

Karbid křemíku, SiC: sublimuje za současného rozkladu při 2600 °C

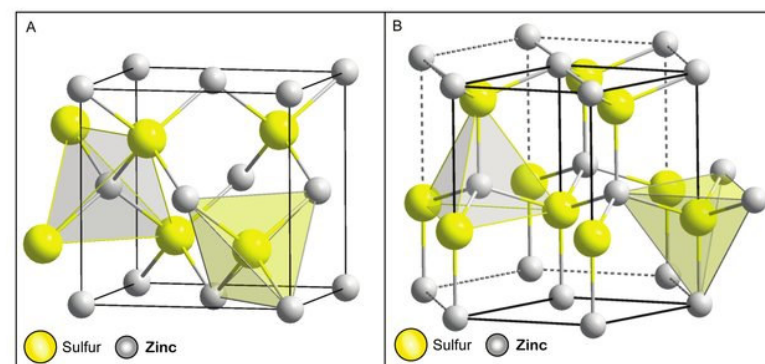
Nitrid hliníku, AlN: sublimuje kolem 2000 °C

Cristobalit, SiO₂: b.t. = 1710 °C, b.v. = 2230 °C

Wurtzit, ZnS: b.t. 1850 °C (pro tlak 152 bar)



Typickými krystalovými strukturami jsou struktury s koordinačním číslem 4: sfalerit (diamant) a wurtzit.



- A. kubická struktura sfaleritu.
- B. hexagonální struktura wurtzitu

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.

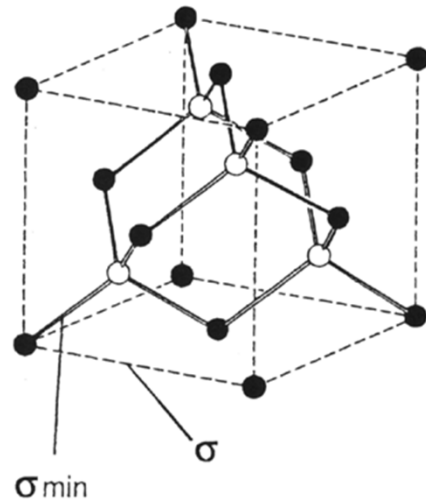
Vzácné plyny: existují pouze v atomární formě ($8 - N = 8 - 8 = 0$).

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 ($8 - N = 8 - 4 = 4$).

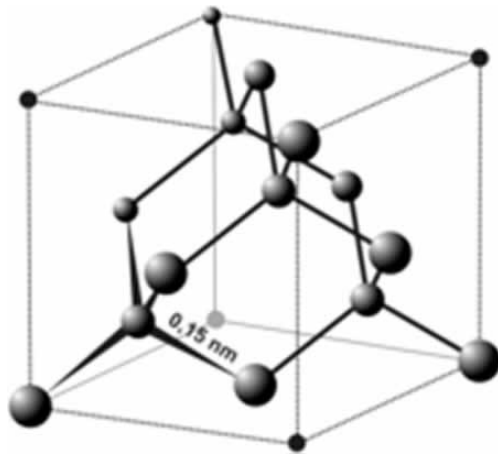


diamond lattice

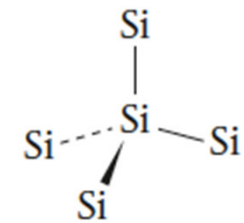
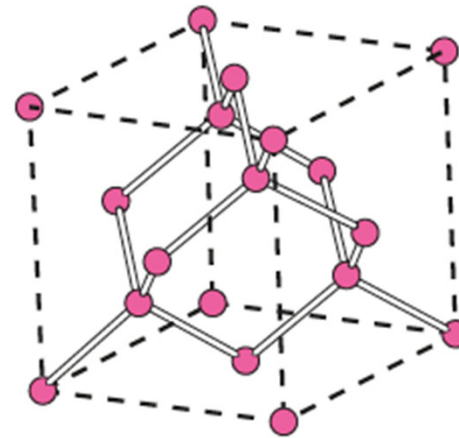
	σ [nm]	σ_{\min} [nm]
diamond	0.357	0.154
silicon	0.543	0.235
germanium	0.565	0.245
tin	0.646	0.281

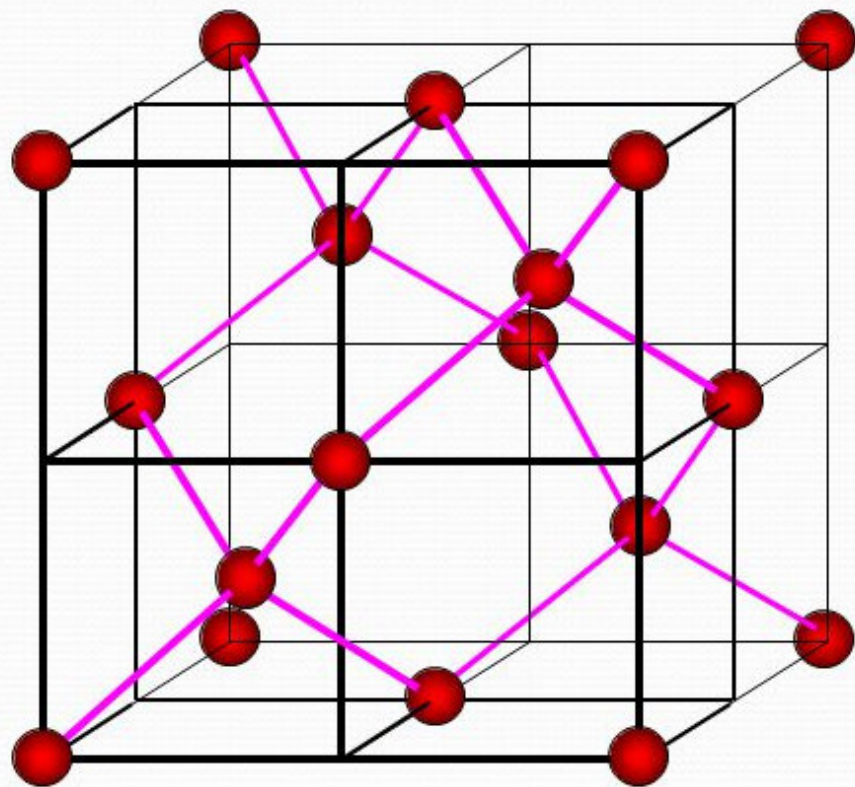
cubic zinc blende lattice

ZnS	0.541
β -SiC	0.435
GaAs	0.565

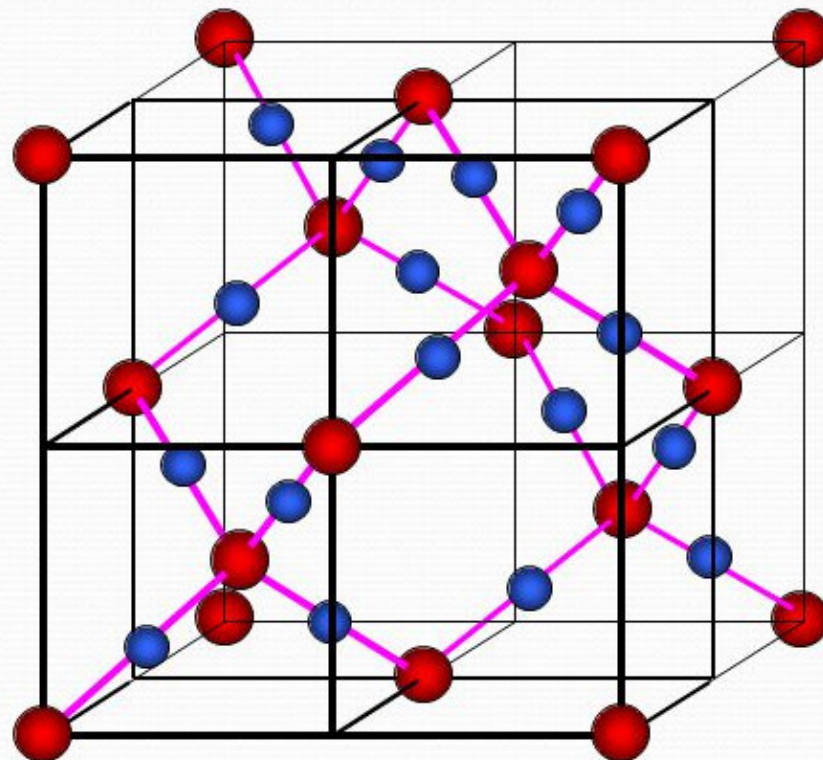


diamant





Křemík (Si)



Kristobalit (SiO₂)

Grimm–Sommerfeldovo pravidlo

Grimm–Sommerfeldovo pravidlo: Binární sloučeniny prvků N-k. a N+k. skupiny mají vlastnosti prvků N. skupiny. Binární kovalentní sloučeniny, mající v průměru 4 elektrony na 1 atom, budou mít strukturu s tetraedrickou koordinací atomů (t.j. wurtzitovou strukturu).

Příklady:

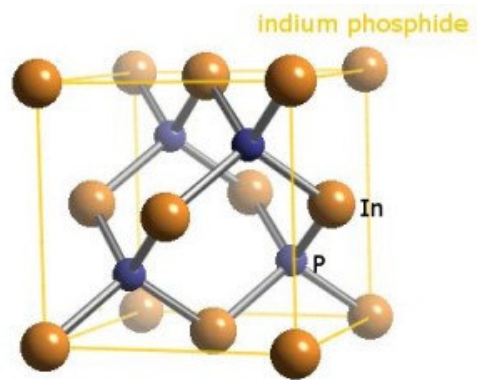
IV. skupina: SiC,
III.-V. skupina: InP, GaAs
II.-VI. skupina: CdS, CdSe

Pravidlo může být rozšířeno i na predikci délky vazeb predict v látkách splňujících Grimm–Sommerfeldovo pravidlo – když je stejná suma atomových čísel, je stejná i délka vazby:

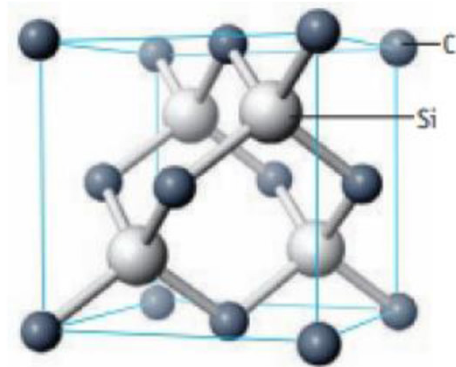
Např. vazba Ge–Ge v germaniu, vazba Ga–As v galium arsenidu, vazba Zn–Se v ZnSe a vazba Cu–Br v CuBr mají délky skoro stejné (v rozmezí 244.7 pm to 246 pm).

Pravidlo platí i **pro ternární sloučeniny**, jejichž průměrný počet valenčních elektronů na atom je 4.

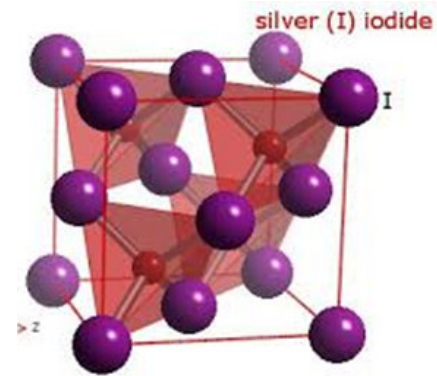
Např. CuGe_2P_3 má sfaleritovou strukturu.



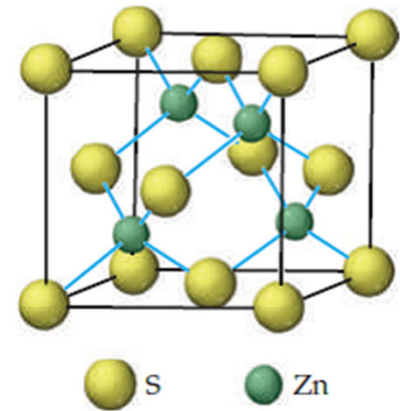
3:5



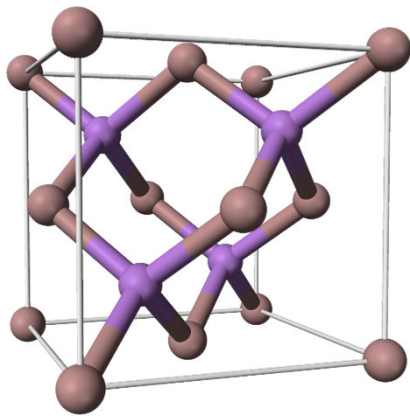
4:4



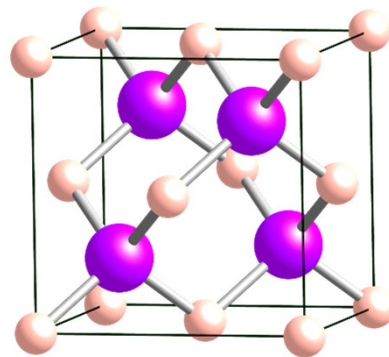
1:7



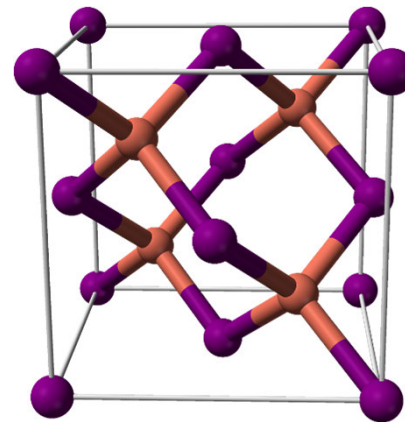
2:6



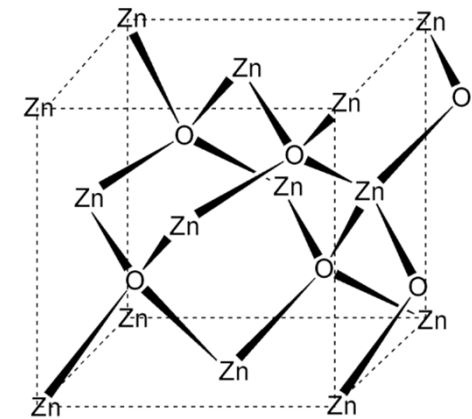
GaAs
3:5



BaAs
3:5



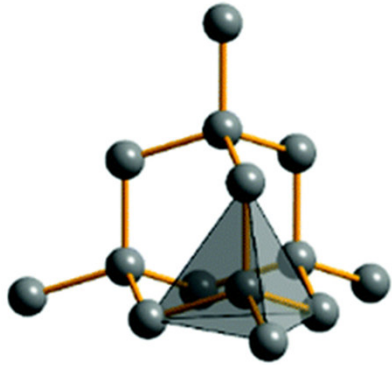
CuI
1:7



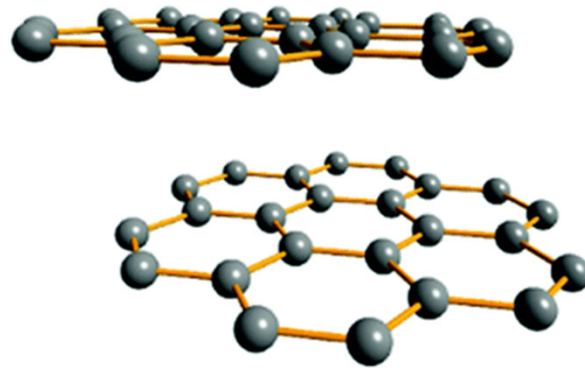
2:6

1 =

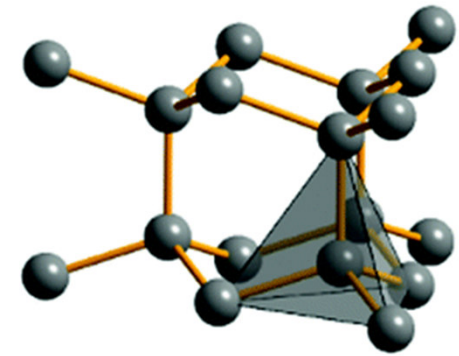
Carbon



Diamond
 $Fd\bar{3}m$



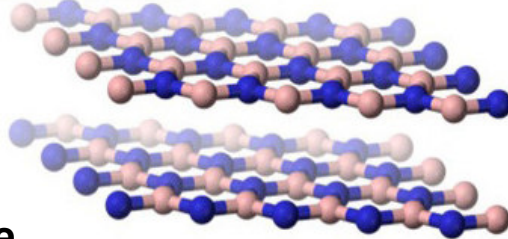
Graphite
 $P6_3/mmc$



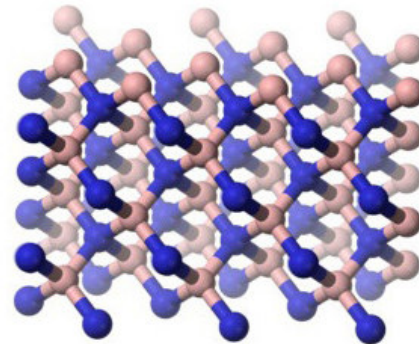
Lonsdaleite
 $P6_3/mmc$



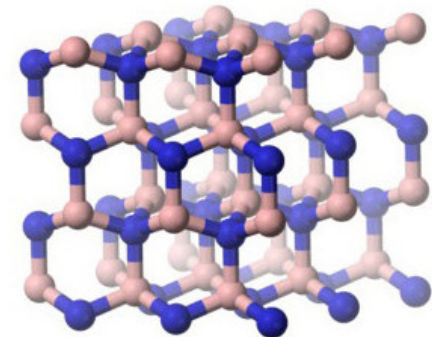
Boron nitride



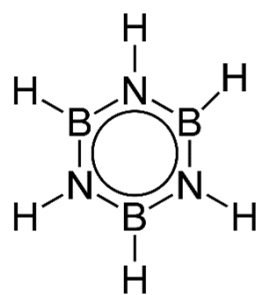
Hexagonal form (h-BN)
hexagonal
analogous to graphite



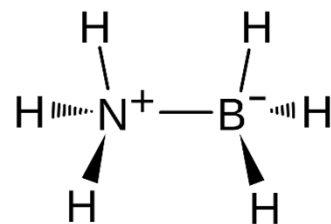
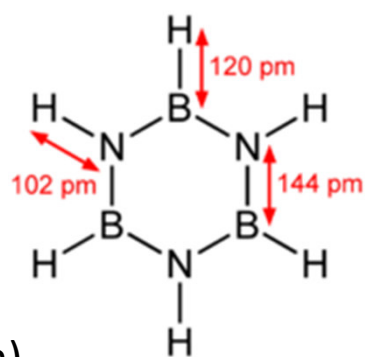
Cubic form (c-BN)
sphalerite structure
analogous to diamond



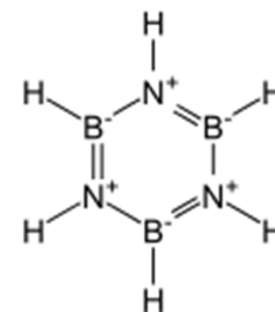
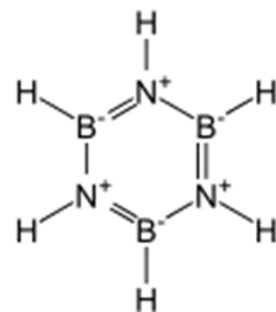
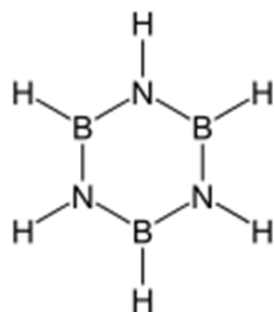
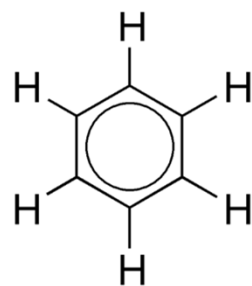
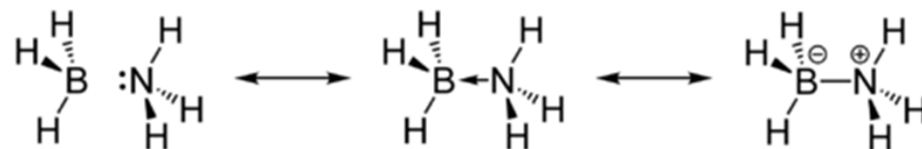
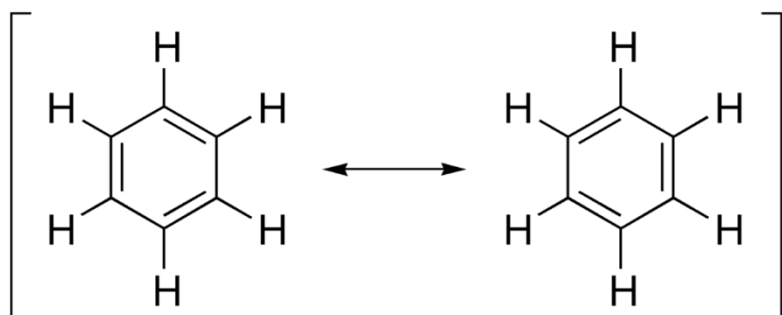
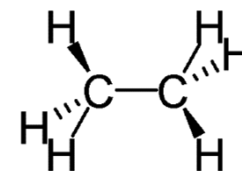
Wurtzite form (w-BN)
wurtzite structure
analogous to lonsdaleite



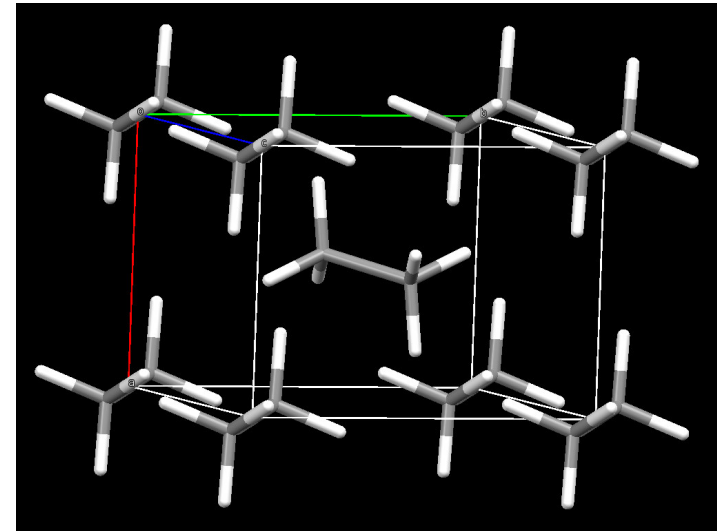
Borazol (borazin)



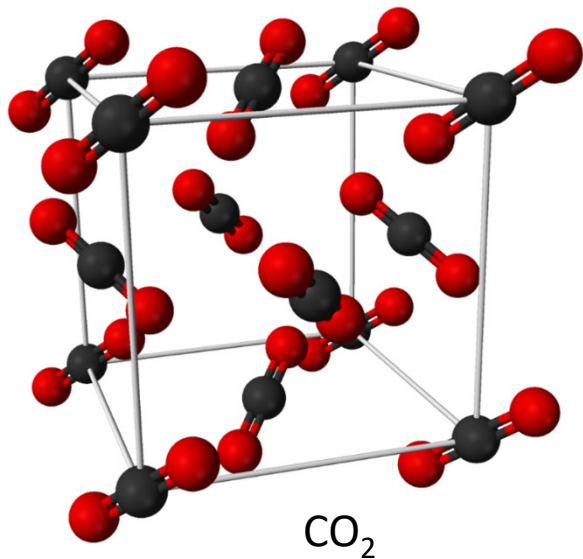
Borazan



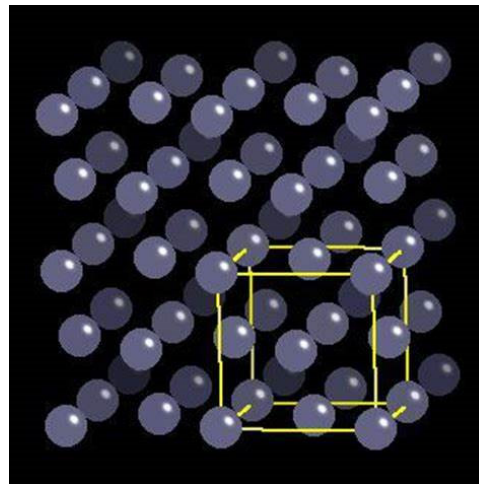
Krystaly s van der Waalovými silami



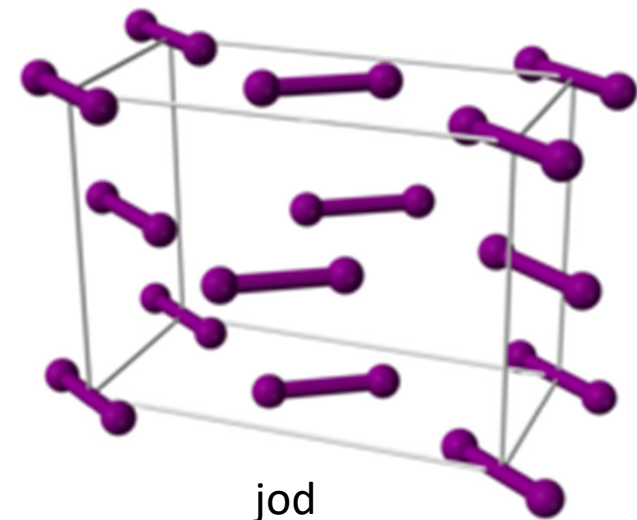
Ethan



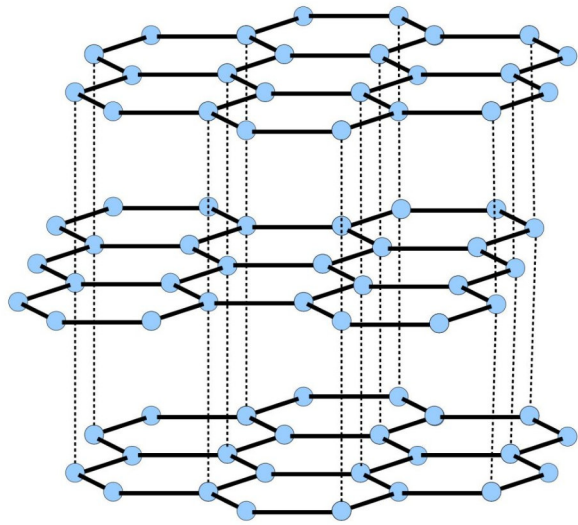
CO₂



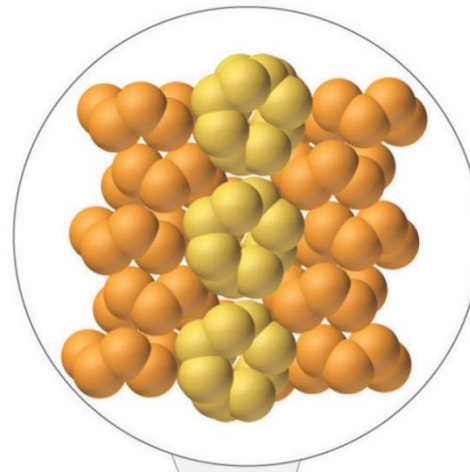
argon



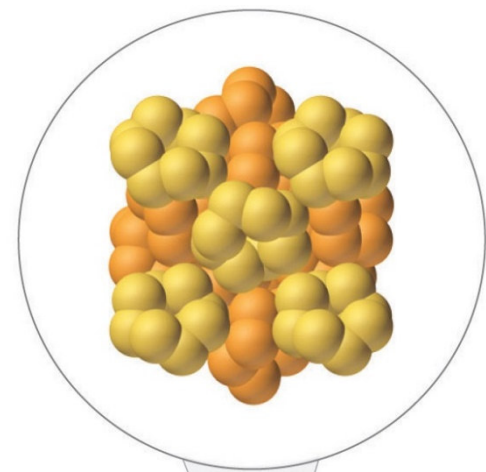
jod



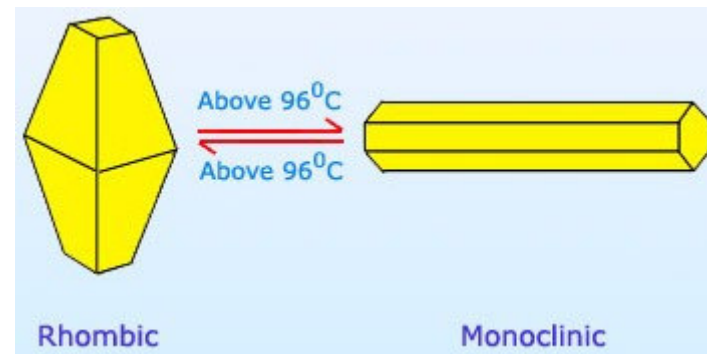
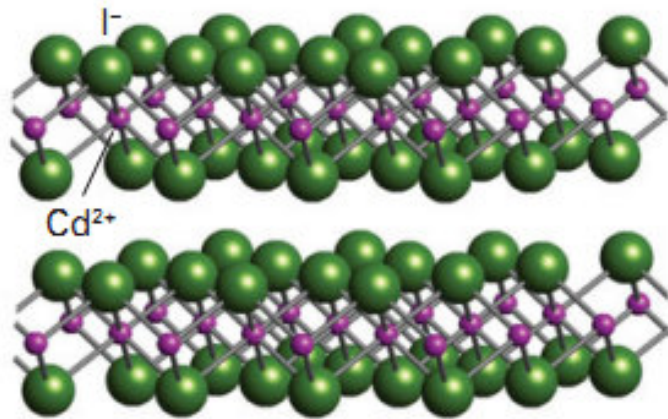
grafit



Orthorhombic sulfur (S_α)



Monoclinic sulfur (S_β)



Rhombic

Monoclinic

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	

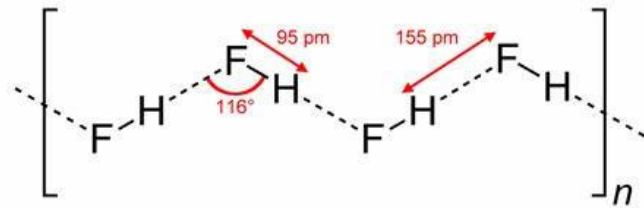
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr



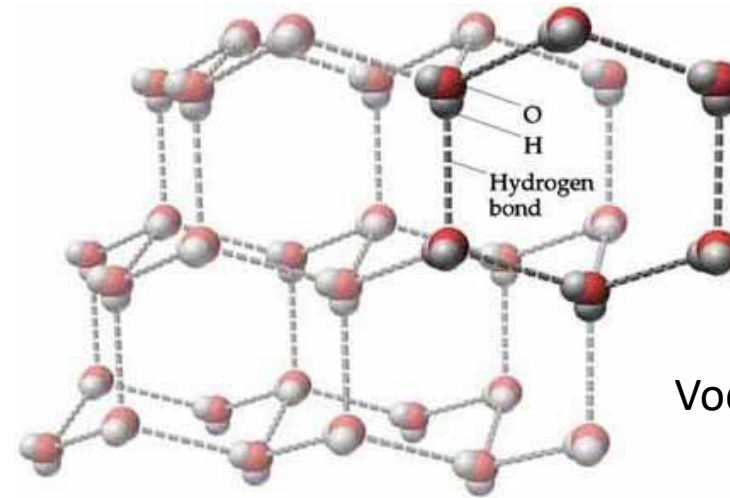
- base-centered monoclinic
- base orthorhombic
- body-centered cubic
- centered tetragonal
- face-centered cubic
- face-centered orthorhombic
- simple cubic
- simple hexagonal
- simple monoclinic
- simple orthorhombic
- simple triclinic
- simple trigonal
- tetrahedral packing

Crystal Structure

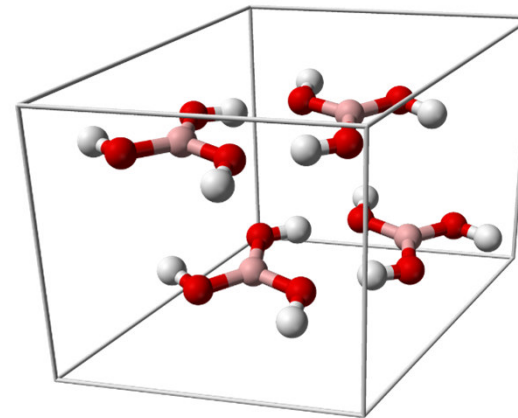
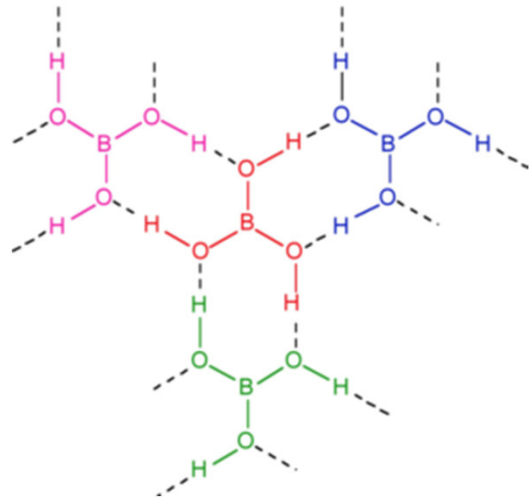
Molekulové krystaly s vodíkovou vazbou



Fluorovodík



Voda (led)



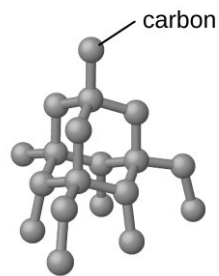
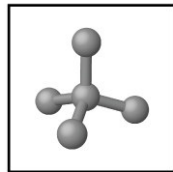
Kyselina boritá, vrstevnatá struktura, vrstvy spojeny van der Waalsovými silami

Kovalentní pevné látky

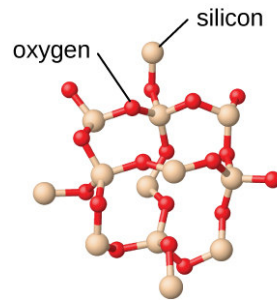
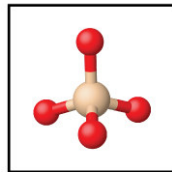
Amorfní: nemají velké oblasti pravidelného vnitřního uspořádání.

Krystalické: částice jsou pravidelně uspořádány v krystalické mřížce.

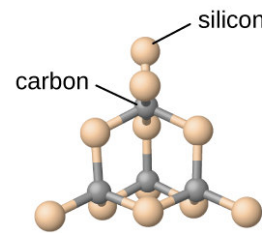
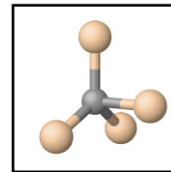
Kovalentní vazby často bývají v krystalické struktuře kombinovány s jiným typem vazeb (iontová, van der Waalsova, vodíková vazba)



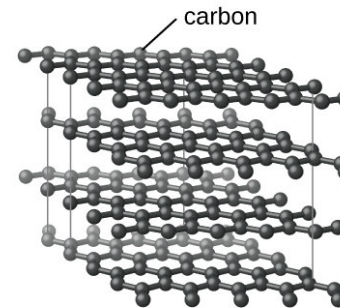
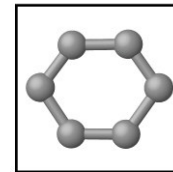
diamond



silicon dioxide



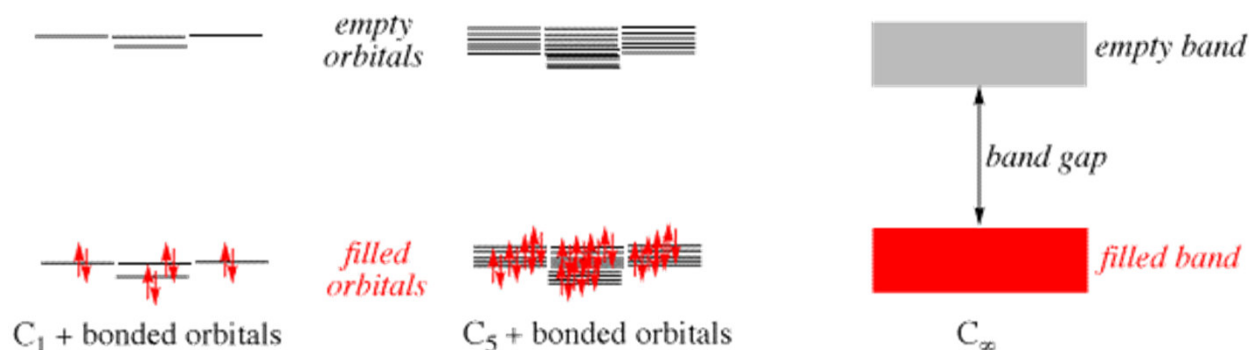
silicon carbide



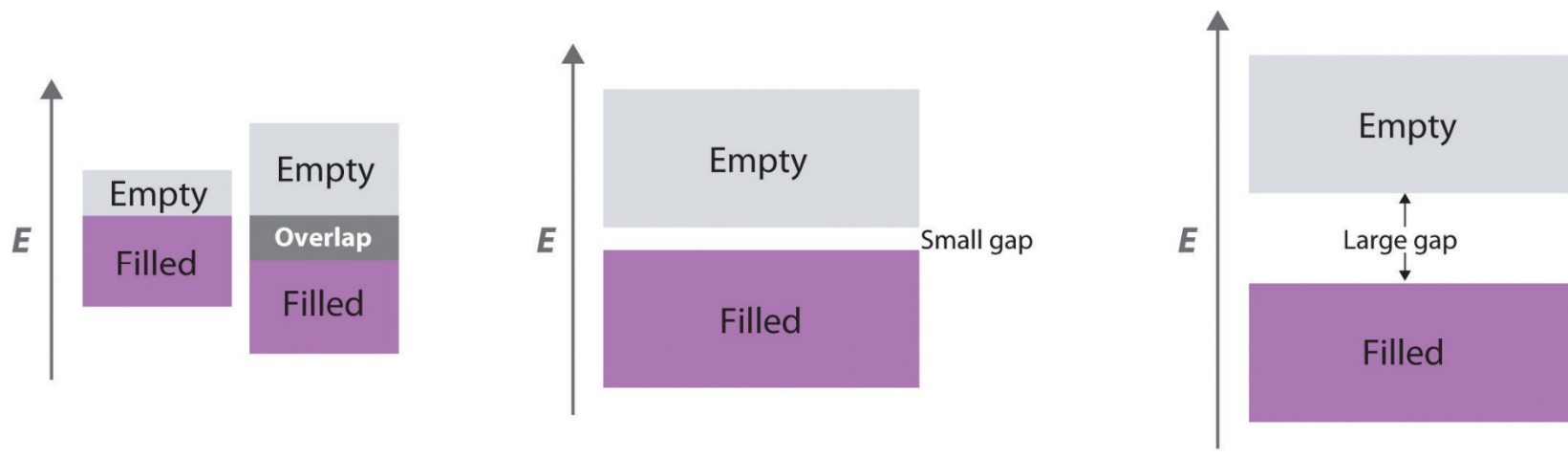
graphite

Pásový model (pásová struktura)

V pevné krystalické látce jsou atomy ve velké koncentraci složeny do pravidelného tvaru. Elektrony jsou zde 'delokalizované', vzájemně interagují a vytvářejí pásy povolených energií. S pásovou strukturou úzce souvisí i zbarvení a elektrická vodivost jednotlivých látek.

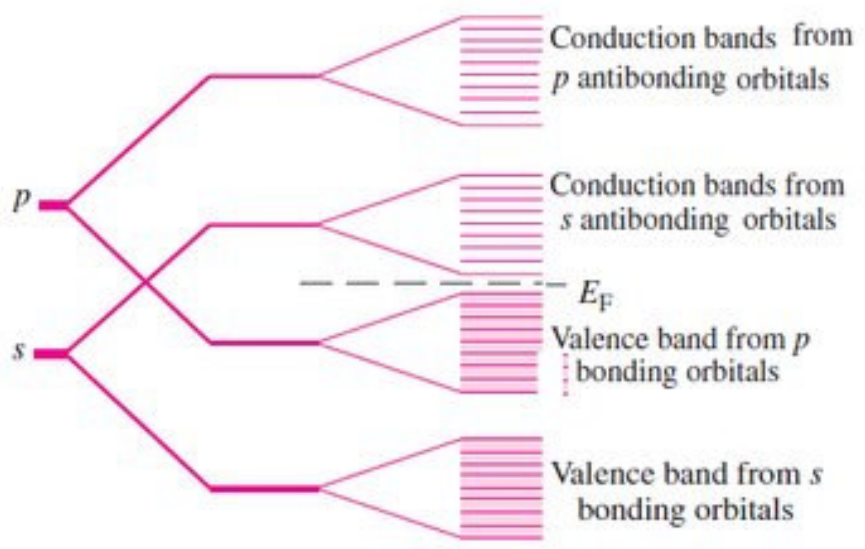


V pevné látce vzniká vždy mnoho elektronových pásů. Tyto pásy se mohou vzájemně překrývat nebo mezi nimi může být určitá mezera, kde se nevyskytuje žádný možný stav a tato mezera se nazývá **zakázaný pás**. Elektrony v látce pak zaplňují elektronové pásy od energeticky nejnižších (nejvýhodnějších) stavů. Poslední elektronový pás obsazený elektrony je nazýván **valenční pás** podle toho, že jej tvoří valenční elektrony z jednotlivých atomů krystalu. První neobsazený elektronový pás je nazýván **vodivostní pás**, protože elektrony v zaplněném valenčním pásu nemohou přispívat k elektrické vodivosti materiálu. Až poté, co se elektrony dostanou do vodivostního pásu, se látka stává vodivou. Zakázaný pás se u polovodičů rozděluje na přímý a nepřímý (například u křemíku).

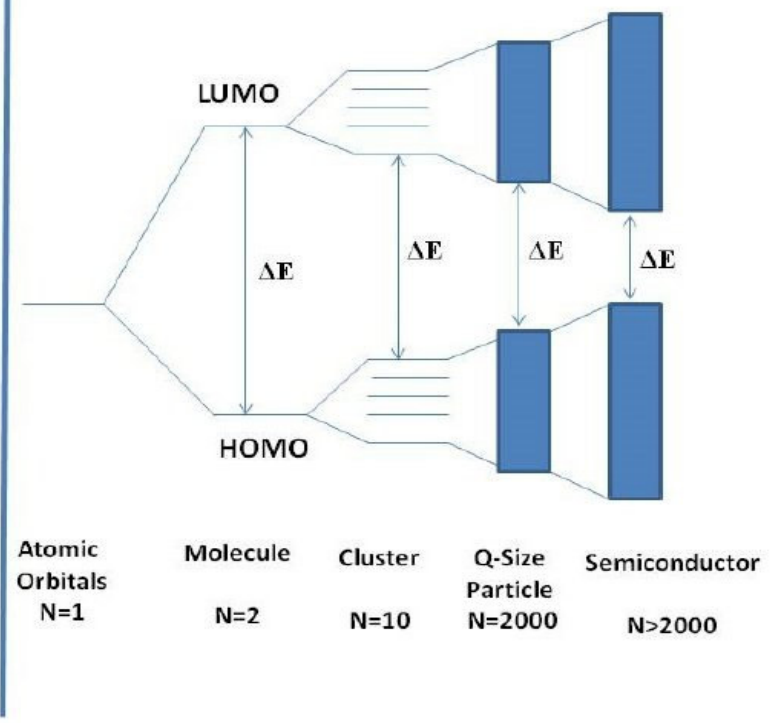


Metals

Semiconductors



Energy

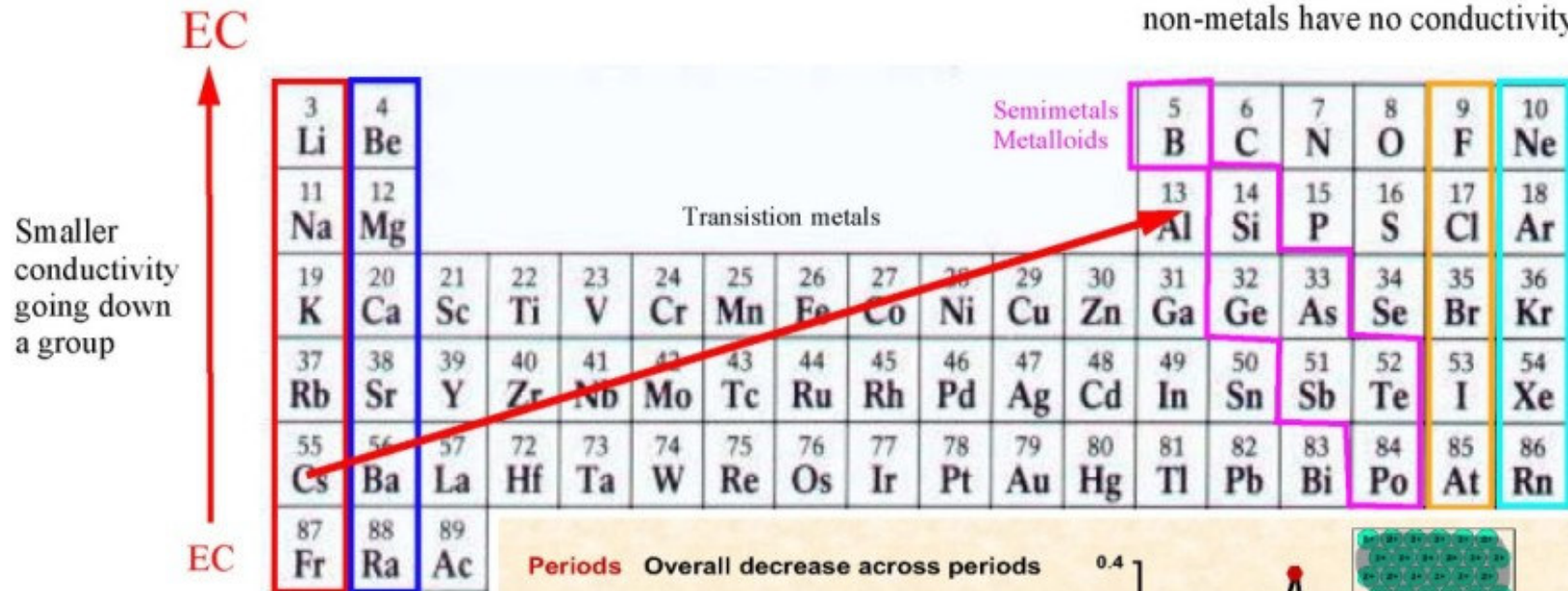


Atomic Orbitals	Molecule	Cluster	Q-Size Particle	Semiconductor
$N=1$	$N=2$	$N=10$	$N=2000$	$N > 2000$

Electrical conductivity how well a material can conduct electricity

EC = 0

non-metals have no conductivity



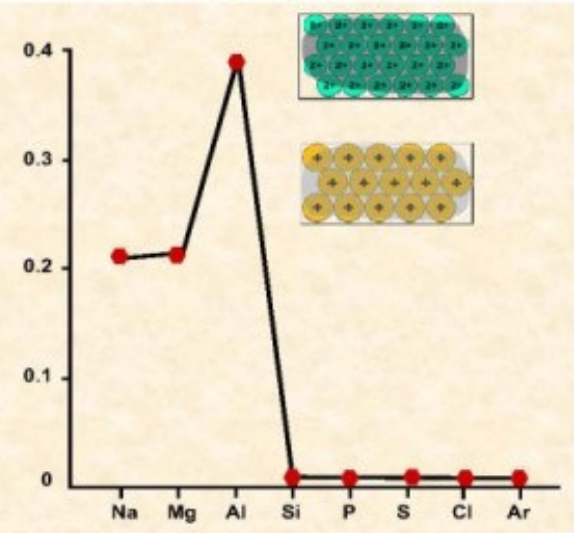
Smaller conductivity going down a group

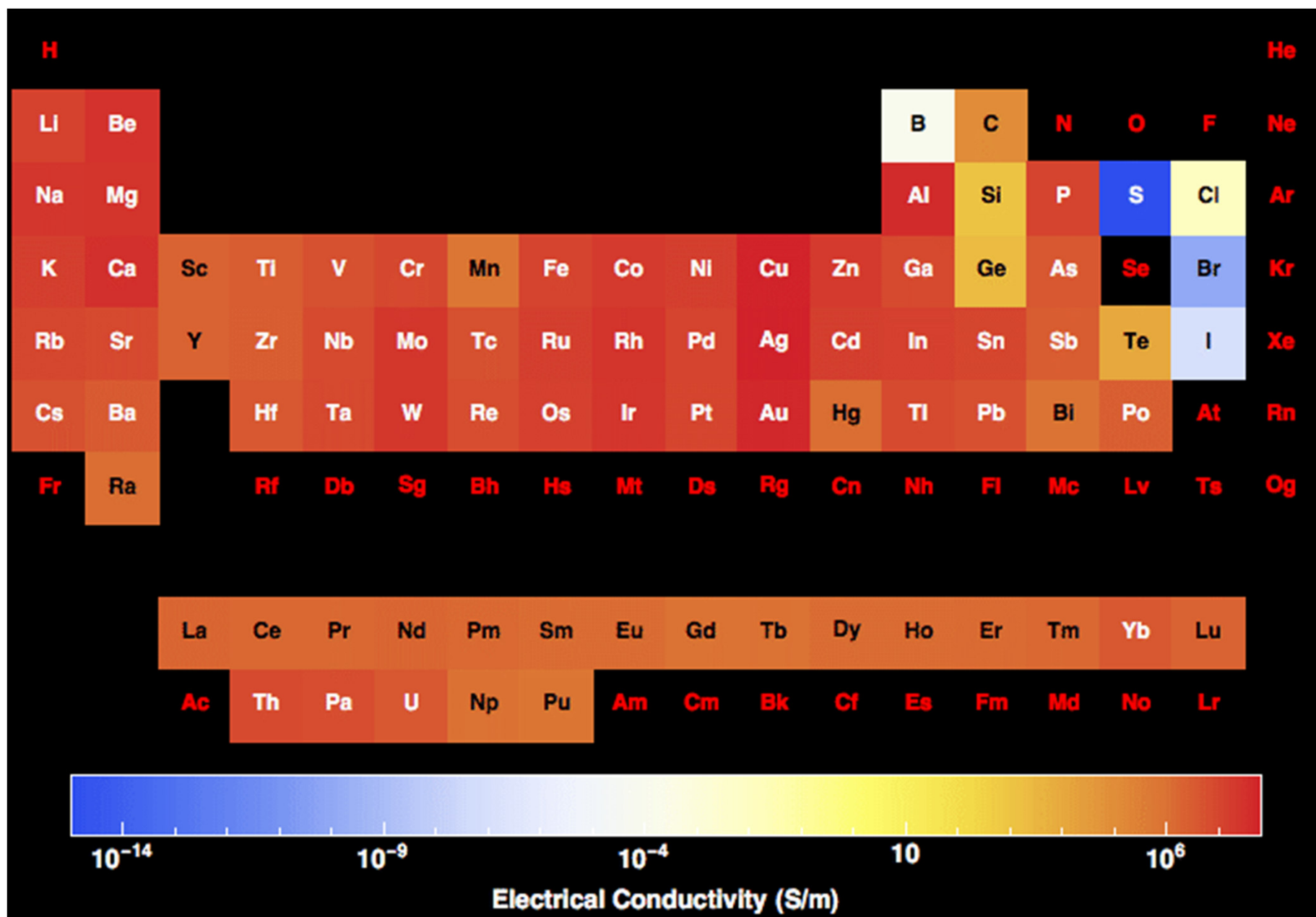
Alkali metals
alkaline earth metals

Periods Overall decrease across periods

- Na, Mg, Al** metallic bonding with delocalised electrons
- Si, P, S, Cl** covalently bonded - no electrons are free to move
- Ar** monatomic - electrons are held very tightly

Groups
Where there is any electrical conductivity, it decreases down a group.





Polovodiče

Čisté polovodiče jsou ve srovnání s kovy velmi špatné vodiče. Elektrony jsou totiž poutány v kovalentních vazbách mezi atomy a nemohou se volně pohybovat v krystalové mřížce. Mezi polovodiče patří prvky křemík, germanium, selen, sloučeniny arsenid galia GaAs, sulfid olovnatý PbS aj. Většina polovodičů jsou krystalické látky, existují však také polovodiče amorfnní (např. chalkogenidová skla).

<i>Group II</i>	<i>Group III</i>	<i>Group IV</i>	<i>Group V</i>	<i>Group VI</i>
	B Boron 5	C Carbon 6	N Nitrogen 7	O Oxygen 8
Mg Magnesium 12	Al Aluminium 13	Si Silicon 14	P Phosphorus 15	S Sulphur 16
Zn Zinc 30	Ga Gallium 31	Ge Germanium 32	As Arsenic 33	Se Selenium 34
Cd Cadmium 48	In Indium 49	Sn Tin 50	Sb Antimony 51	Te Tellurium 52
Hg Mercury 80	Tl Thallium 81			

III-V

II-VI

polovodiče typu N – majoritními nositeli náboje jsou volné elektrony (e^-)

polovodiče typu P – majoritními nositeli náboje jsou elektronové vakance, tzv. díry (h^+)

Elemental semiconductors
C(diamond), Si, Ge

B
P-type dopant for C

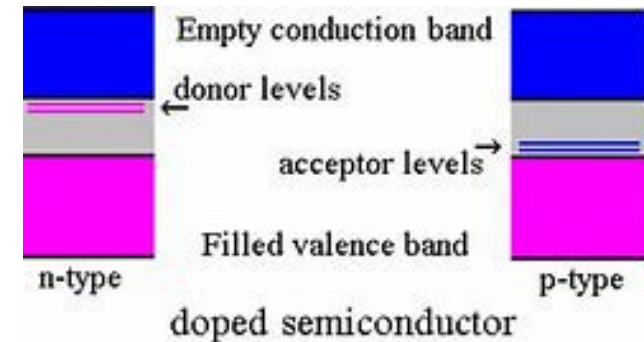
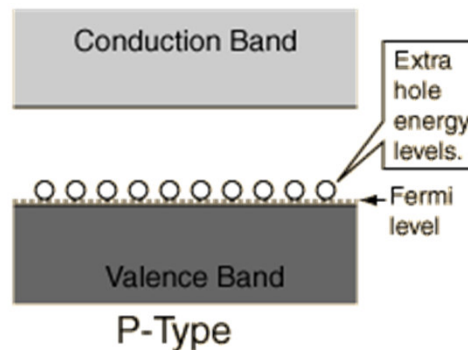
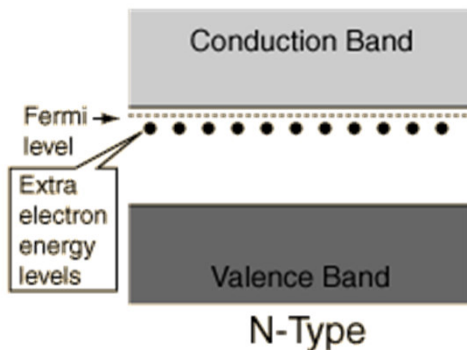
B, Al, Ga, In
P-type dopant for Si

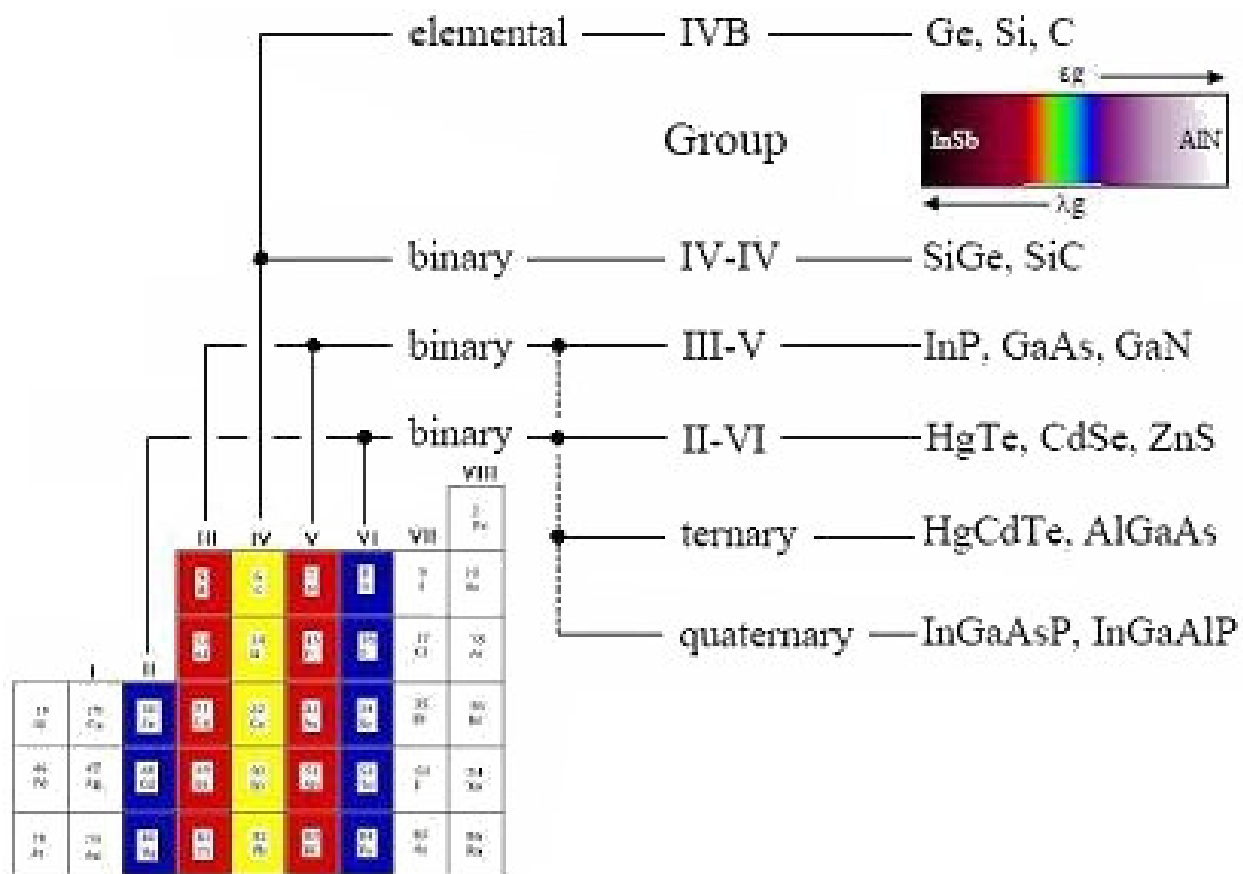
Al, Ga, In
P-type dopant for Ge

13	IIIA	14	IVA	15	VA
B Boron 10.81 $2p^1$		C Carbon 12.011 $2p^2$		N Nitrogen 14.0067 $2p^3$	
Al Aluminum 26.9815 $3p^1$		Si Silicon 28.0855 $3p^2$		P Phosphorus 30.9738 $3p^3$	
Ga Gallium 69.723 $4p^1$		Ge Germanium 72.61 $4p^2$		As Arsenic 74.92159 $4p^3$	
In Indium 114.82 $5p^1$				Sb Antimony 121.75 $5p^3$	

N, P
N-type dopant for C

P, As, Sb
N-type dopant for Si, Ge

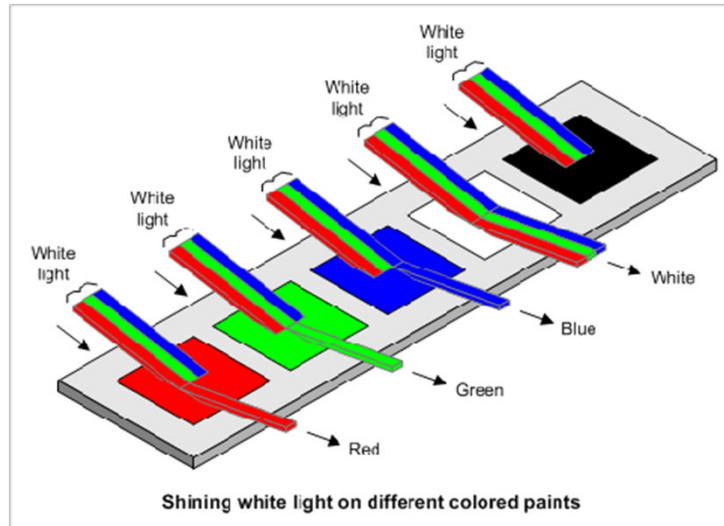
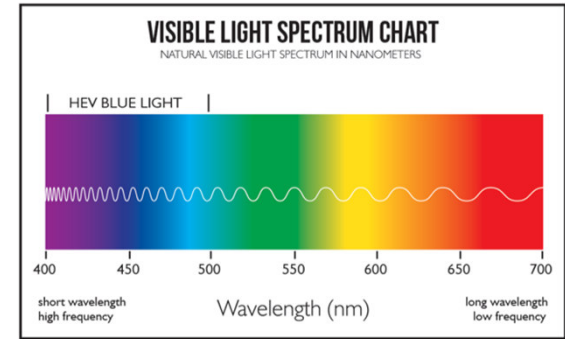




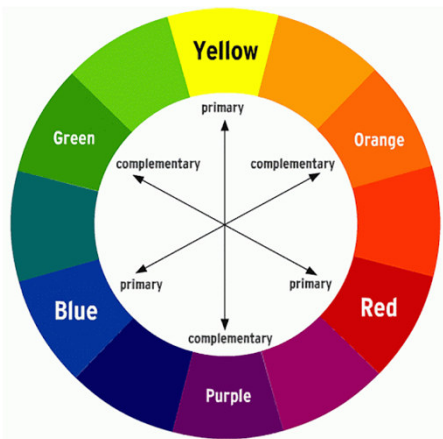
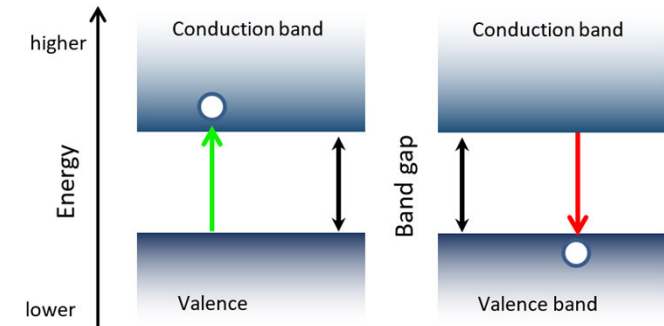
Semiconductor	Bandgap Energy E_G (eV)
Carbon (diamond)	5.47
Silicon	1.12
Germanium	0.66
Tin	0.082
Gallium arsenide	1.42
Gallium nitride	3.49
Indium phosphide	1.35
Boron nitride	7.50
Silicon carbide	3.26
Cadmium selenide	1.70

Material	Symbol	Band gap (eV) at 302K
Silicon	<i>Si</i>	1.11
Selenium	<i>Se</i>	1.74
Germanium	<i>Ge</i>	0.67
Silicon carbide	<i>SiC</i>	2.86
Aluminium phosphide	<i>AlP</i>	2.45
Aluminium arsenide	<i>AlAs</i>	2.16
Aluminium antimonide	<i>AlSb</i>	1.6
Aluminium nitride	<i>AlN</i>	6.3
Diamond	<i>C</i>	5.5
Gallium(III) phosphide	<i>GaP</i>	2.26
Gallium(III) arsenide	<i>GaAs</i>	1.43
Gallium(III) nitride	<i>GaN</i>	3.4
Gallium(II) sulfide	<i>GaS</i>	2.5
Indium antimonide	<i>InSb</i>	0.17
Indium(III) nitride	<i>InN</i>	0.7
Indium(III) phosphide	<i>InP</i>	1.35
Indium(III) arsenide	<i>InAs</i>	0.36
Zinc oxide	<i>ZnO</i>	3.37
Zinc sulfide	<i>ZnS</i>	3.6
Zinc selenide	<i>ZnSe</i>	2.7
Zinc telluride	<i>ZnTe</i>	2.25
Cadmium sulfide	<i>CdS</i>	2.42
Cadmium selenide	<i>CdSe</i>	1.73
Cadmium telluride	<i>CdTe</i>	1.49
Lead(II) sulfide	<i>PbS</i>	0.37
Lead(II) selenide	<i>PbSe</i>	0.27
Lead(II) telluride	<i>PbTe</i>	0.29
Copper(II) oxide	<i>CuO</i>	1.2
Copper(I) oxide	<i>Cu₂O</i>	2.1

Pásová struktura a barva



(a) Absorption of light - energy of electron increases
(b) Emission of light - energy of electron decreases



červenofialová	žlutozelená
červená	zelená
červenooranžová	modrozelená
oranžová	modrá
žlutooranžová	modrofialová
žlutá	fialová

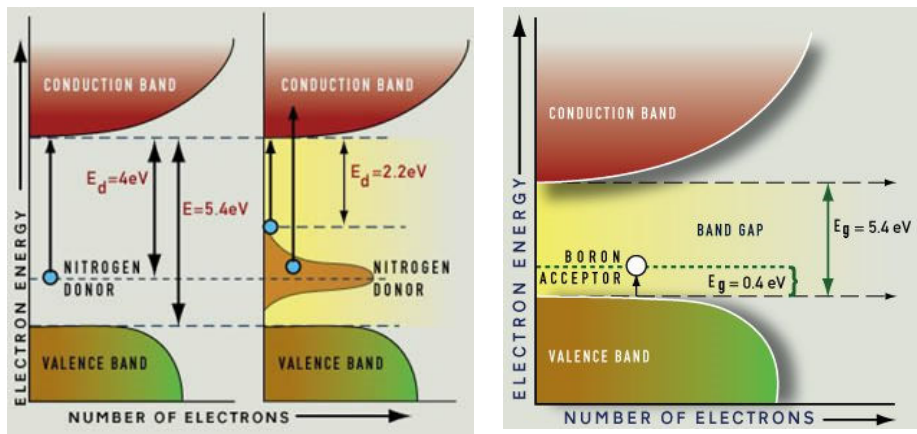
Semiconductor Material	Band Gap Energy, eV
Si	1.11
AlP	2.43
GaP	2.26
Ge	0.67
GaAs	1.43
ZnSe	2.58
CuBr	3.05
Sn (grey)	0.08
InSb	0.18
CdTe	1.5

Zbarvení diamantů

Diamant je bezbarvý minerál. Většinou se v něm ale vyskytují chemické příměsi, které způsobují jeho zbarvení. A tak se diamanty vyskytují v nejrůznějších barevných odstínech. V diamantu bez příměsí se elektrony mohou excitovat z do prázdného vodivostního pásu ze zaplněného valenčního pásu. Energie potřebná k excitaci elektronu z valenčního do vodivostního pásu se nachází v UV oblasti. Proto je diamant bezbarvý.



Dusík má o jeden valenční elektron více než uhlík. Několik atomů dusíku na 1 milion atomů uhlíku v diamantu vede ke vzniku donorové hladiny v zakázaném pásu. Díky je absorbováno záření v UV oblasti (modré a fialové světlo), což vede ke žlutému zbarvení diamantu.



Bor má o jeden valenční elektron méně než uhlík. Několik atomů boru na 1 milion atomů uhlíku v diamantu vede ke vzniku děr s energií zakázaného pásu, které mohou akceptovat elektron z valenčního pásu (akceptorová hladina).

Příklad:

Sulfid kademnatý (CdS) má šířku zakázaného pásu 2.4 eV. Odhadněte jeho barvu.

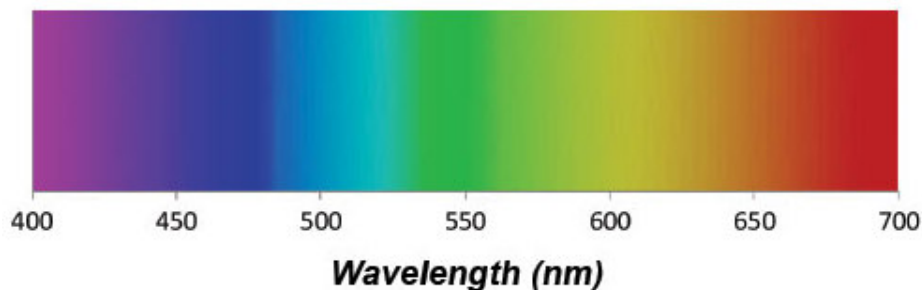
Řešení:

$$E_g = 2.4 \text{ eV} = 2.4 \times 1.602177 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 3.84 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (h = \text{Planckova konstanta})$$

$$\nu_{\min} = E_g/h = 3.84 \cdot 10^{-19} \text{ J} / 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 5.8 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad (c = \text{rychlost světla ve vakuu})$$

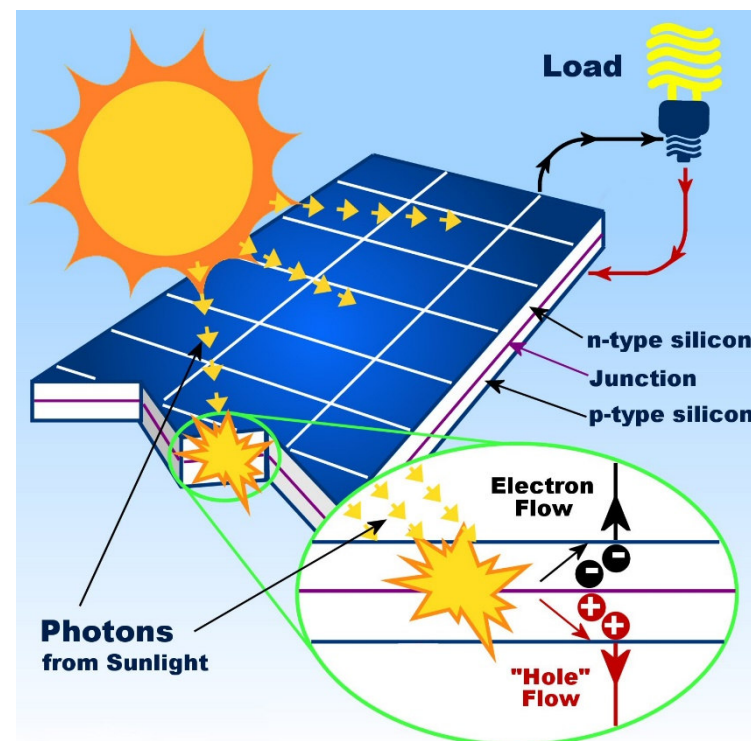
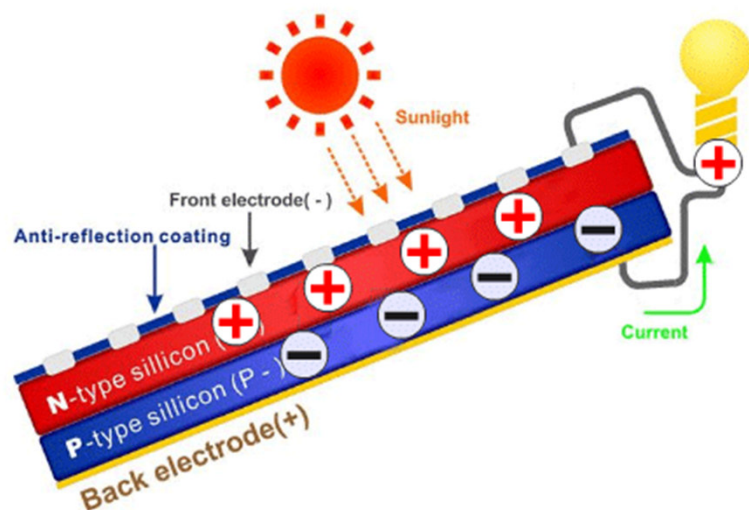
$$\lambda_{\max} = c/\nu_{\min} = 299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / 5.8 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 517 \text{ nm} \quad \Rightarrow \text{zelená barva}$$

Maximální absorbovaná vlnová délka odpovídá zelené barvě, vyšší vlnové délky odpovídající žluté, oranžové a červené barvě absorbovány nejsou. Proto je CdS žlutý až žlutooranžový.



Fotovoltaický jev

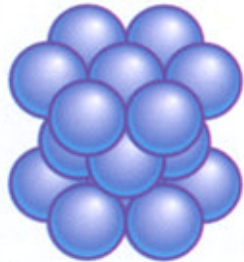
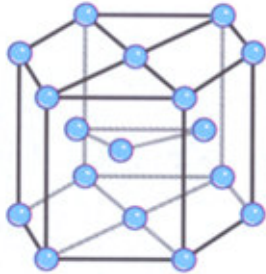
Foton s dostatečnou energií může v polovodičovém materiálu uvolnit elektron z valenčního do vodivostního pásu. Na jeho původním místě vznikne tzv. díra (elementární kladný náboj). Je-li v polovodičovém materiálu vytvořen PN přechod (dioda), pohybují se tyto náboje směrem k elektrodě se stejnou polaritou. Jsou-li elektrody propojeny vnějším obvodem, putují elektrony k opačné elektrodě, kde rekombinují s děrami a vnějším obvodem prochází elektrický proud.



Kovy a jejich struktura

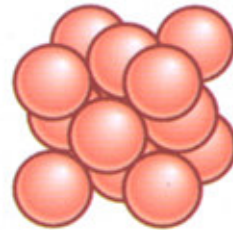
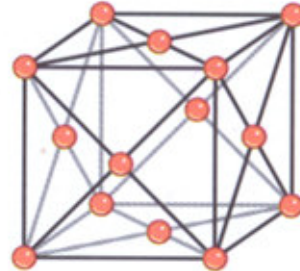
Kovová vazba nemá směrový charakter, struktura (uspořádání jader v mřížce) vychází z **nejtěsnějšího uspořádání koulí**.

*Close-packed hexagonal
structure CPH*



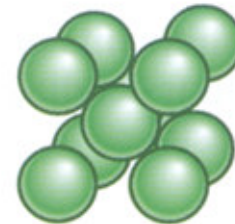
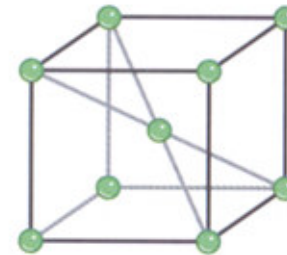
*Zinc, magnesium,
cadmium*

*Face-centred cubic
structure FCC*

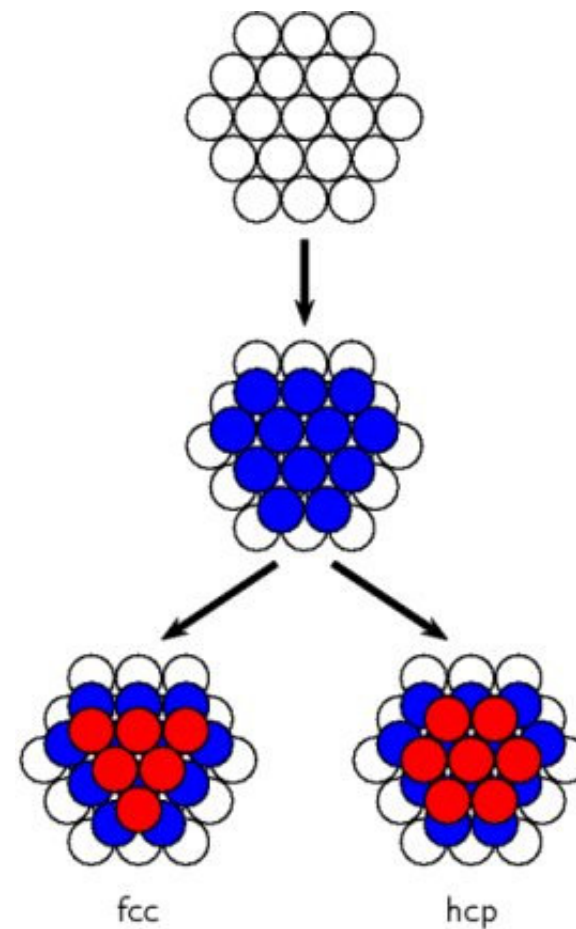
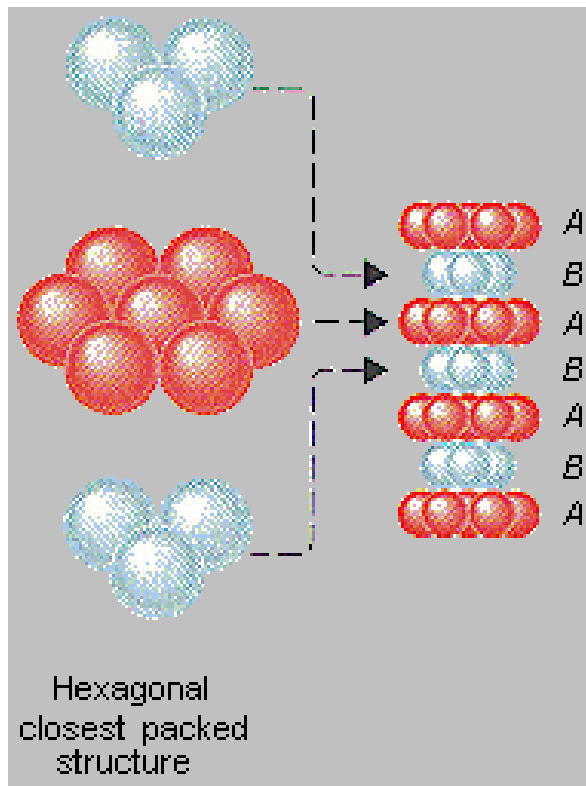
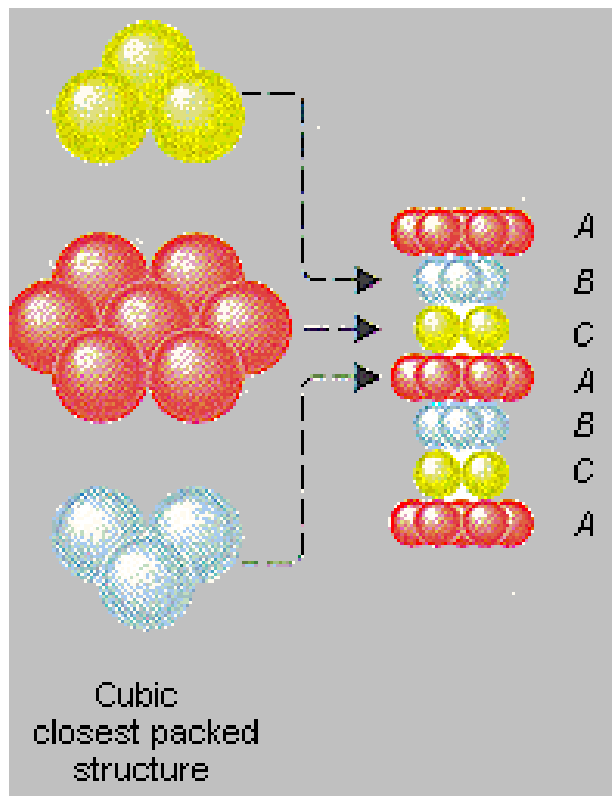
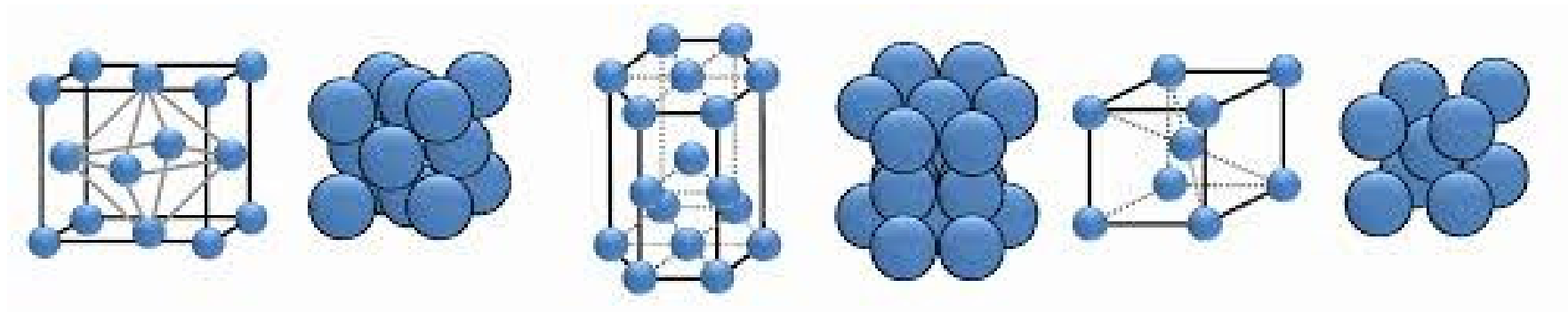


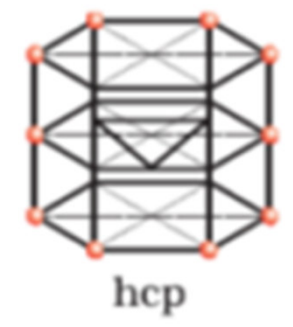
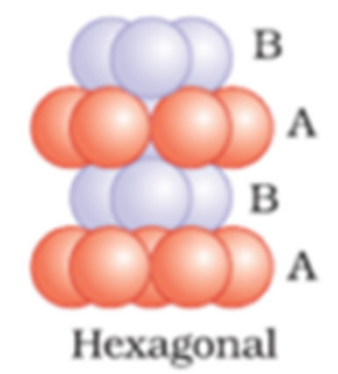
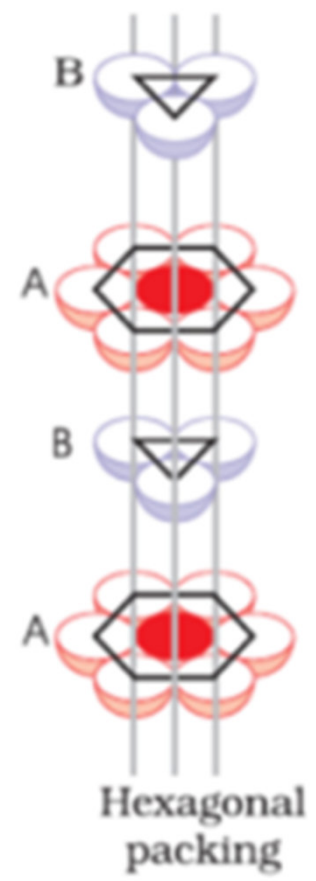
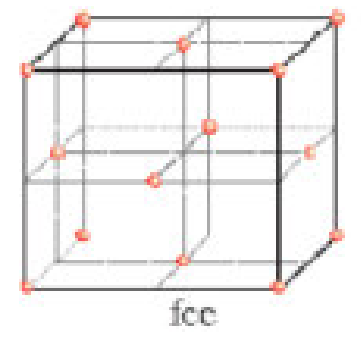
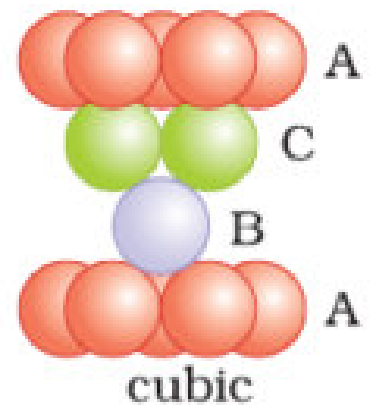
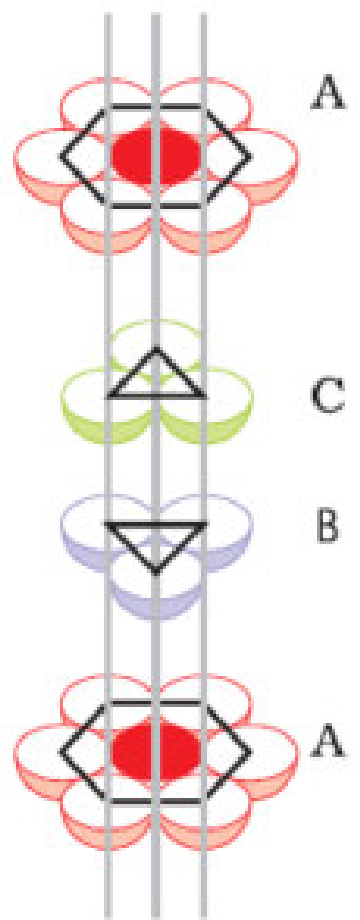
*Aluminium, copper,
silver*

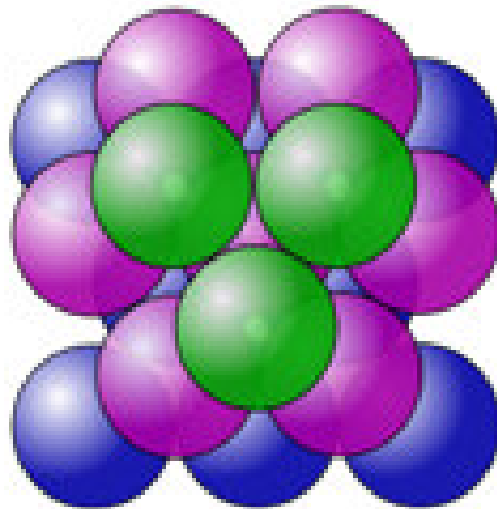
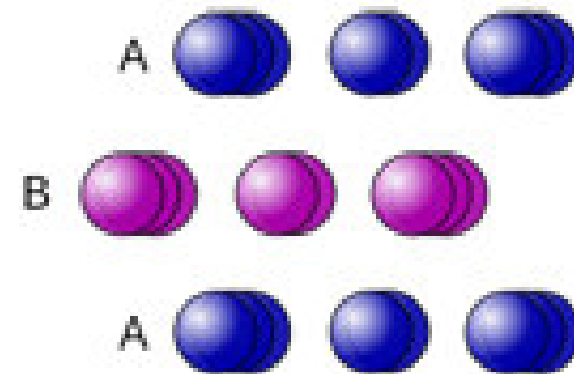
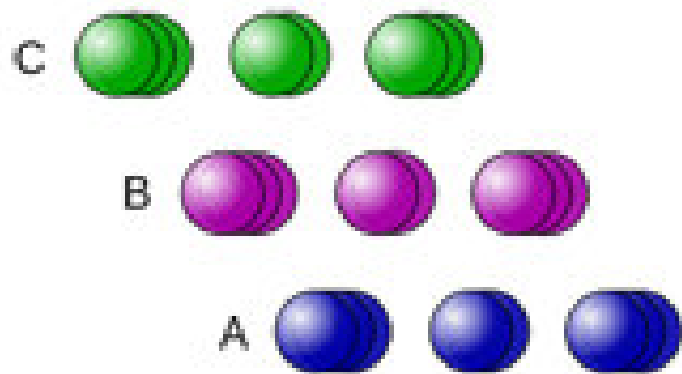
*Body-centred cubic
structure BCC*



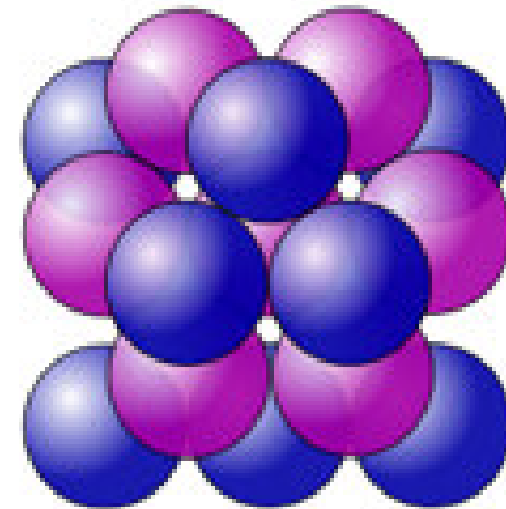
*Chromium, tungsten,
iron*





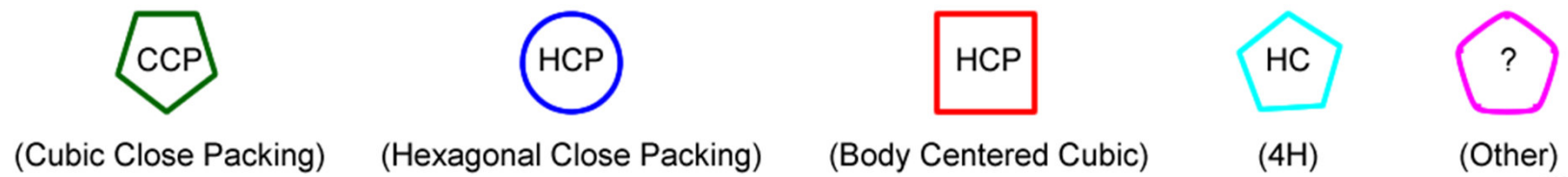
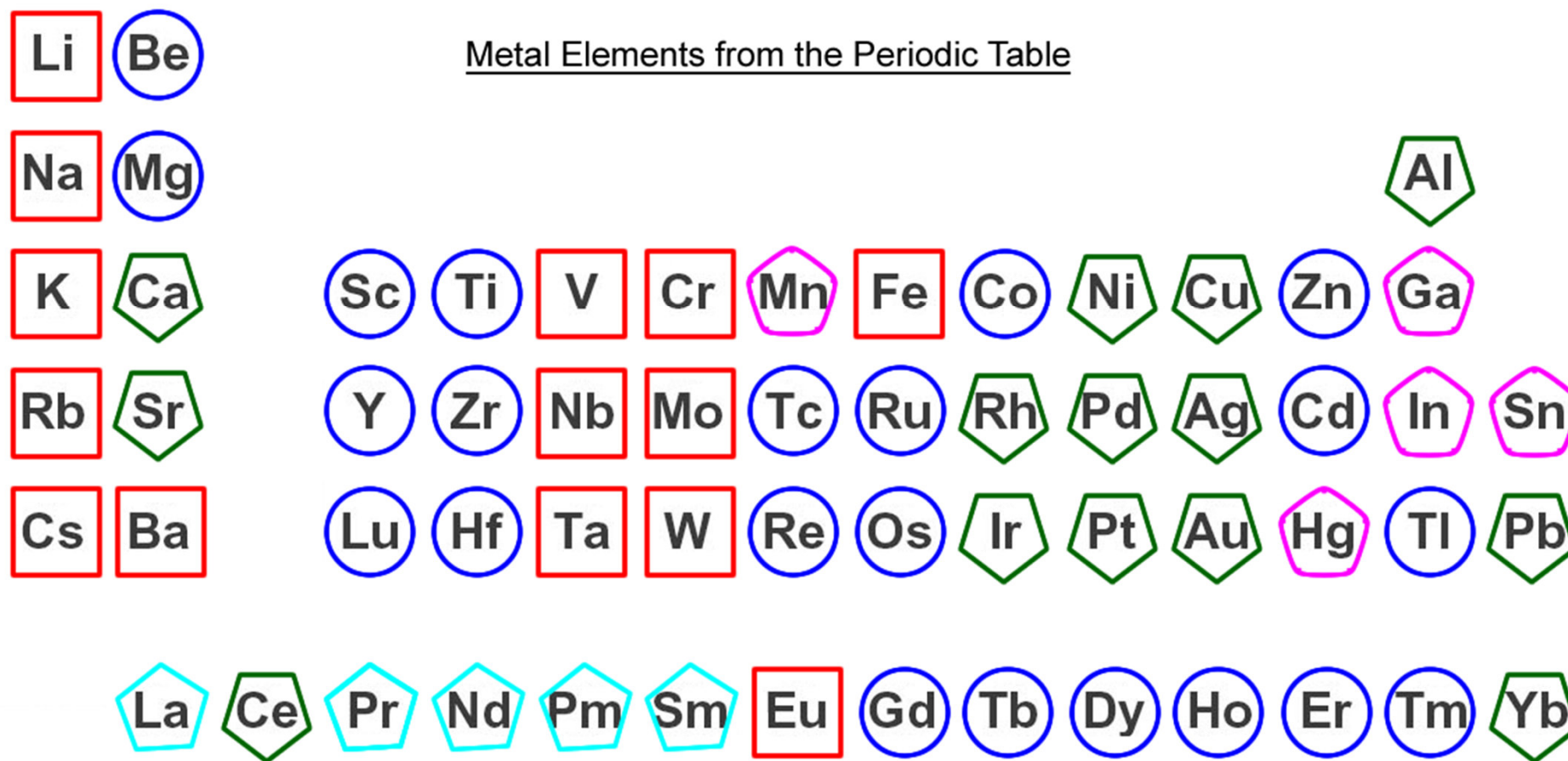


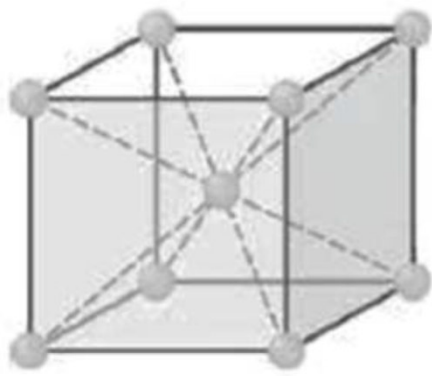
face-centered cubic (fcc)
 (also called cubic close packed (ccp))
 three repeating layers ABCABC....



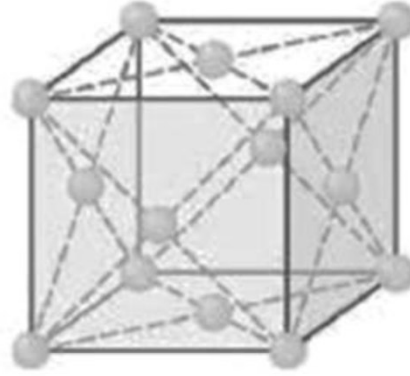
hexagonal close-packed (hcp)
 two repeating layers ABABAB...

Metal Elements from the Periodic Table

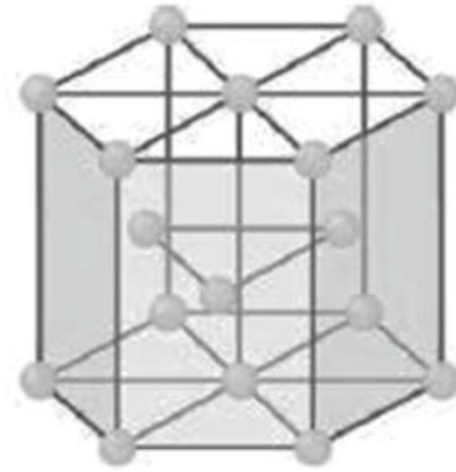




BCC



FCC



HCP

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



Primitive Cubic



Cubic close packing
(Face centered cubic)



Body Centered Cubic



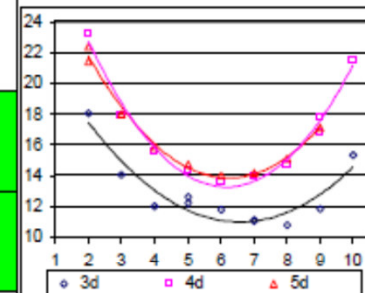
Hexagonal close packing

Engel – Brewerův model

U přechodných kovů závisí strukturní typ především na počtu d-elektronů (Engel-Brewer theory) Výjimky: Mn, Fe, Hg

	I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII		I	II
2	Li	Be	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
3	Na	Mg					<i>(n-1)d</i>					
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Objem buňky pro přechodné kovy 3d, 4d a 5d:
 $V(3d) < V(4d) \sim V(5d)$
 (Lanthanoidová kontrakce mezi 4d a 5d kovy)



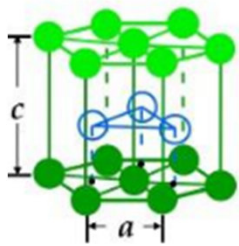
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

bcc

hcp

ccp (fcc)

APF for HCP



A sites

$$c = 1.633a$$

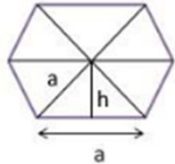
B sites

Number of atoms in HCP unit cell = $(12 \times 1/6) + (2 \times 1/2) + 3 = 6$ atoms

A sites

Vol. of HCP unit cell = area of the hexagonal face \times height of the hexagonal
Area of the hexagonal face = area of each triangle $\times 6$

$$a = 2r$$



$$\text{Area of triangle} = \frac{bh}{2} = \frac{ah}{2} = \frac{1}{2} a \cdot \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

$$\text{Area of hexagon} = 6 \cdot \frac{a^2\sqrt{3}}{4}$$

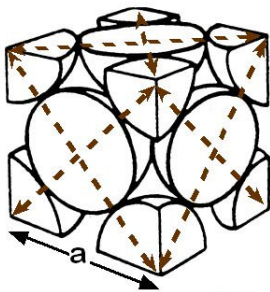
$$\text{Volume of HCP} = 6 \cdot \frac{a^2\sqrt{3}}{4} \cdot c = 6 \cdot \frac{a^2\sqrt{3}}{4} \cdot 1.633a$$

$$\text{APF} = 6 \cdot \frac{4\pi r^3}{3} / \left(\frac{\sqrt{3}}{4} \cdot 6 \cdot 1.633 \cdot a^3 \right)$$

$$\text{APF} = 0.74$$

ATOMIC PACKING FACTOR: FCC

- APF for a body-centered cubic structure = 0.74



Close-packed directions:
length = $4R$
 $= \sqrt{2} a$

Unit cell contains:
 $6 \times 1/2 + 8 \times 1/8$
 $= 4$ atoms/unit cell

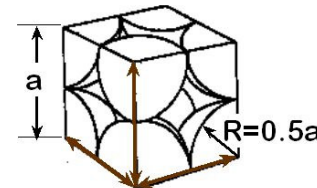
$$\text{APF} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{2}a}{4} \right)^3}{a^3}$$

ATOMIC PACKING FACTOR

$$\text{APF} = \frac{\text{Volume of atoms in unit cell}^*}{\text{Volume of unit cell}}$$

*assume hard spheres

- APF for a simple cubic structure = 0.52



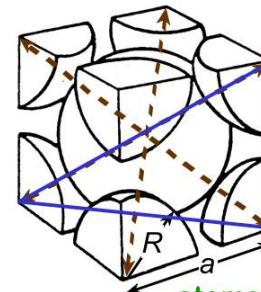
$$\text{APF} = \frac{1 \cdot \frac{4}{3} \pi (0.5a)^3}{a^3}$$

close-packed directions
contains $8 \times 1/8 = 1$ atom/unit cell

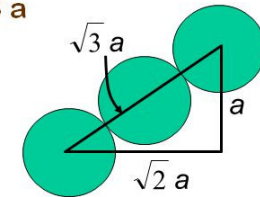
Adapted from Fig. 3.19,
Callister 6e.

ATOMIC PACKING FACTOR: BCC

- APF for a body-centered cubic structure = 0.68



Close-packed directions:
length = $4R$
 $= \sqrt{3} a$



$$\text{APF} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{3}a}{4} \right)^3}{a^3}$$

Tepelná a elektrická vodivost

Je ovlivněna elektronovým plynem který se nachází mezi uzlovými body mřížky. Například u hořčíku je počet valenčních elektronů 3s v tomto případě , dochází k překryvu vrstev 3s a 3p , takže ze všech molekulových orbitalů z valenční vrstvy vzniklého z vrstvy 3s a 3p o dané energii je jich zaplněna jen čtvrtina. Elektrony mohou v kovech snadno přecházet do volných molekulových orbitalů ve valenční vrstvě a způsobují tak dobrou elektrickou vodivost. Čím jsou uzlové body blíže u sebe tím elektrony hůře prochází. (vodivost je tak slabší)

Electrical Conductivity of Various Metals

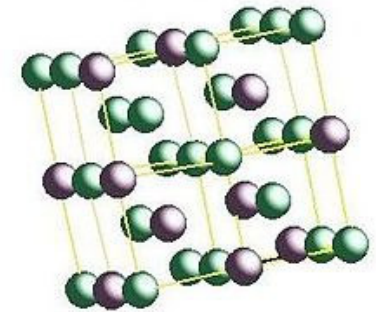
Silver	108	Iron	17
Copper	100	Steel	17
Aluminum	56	Nickel	15
Magnesium	38	Tin	15
Zinc	29	Lead	9

Tuhé roztoky a slitiny

Tuhý roztok má atomovou mřížku základní složky, kterou může být čistý kov nebo chemická sloučenina. Atomy příměsových prvků jsou uloženy v atomové mřížce základního kovu. Podle toho kde tyto atomy jsou umístěny rozlišujeme dva základní typy tuhých roztoků.

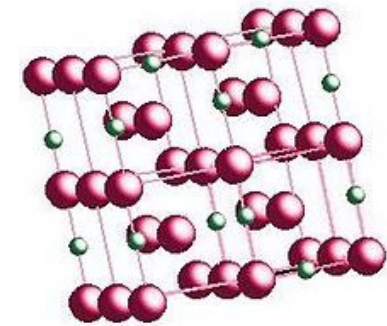
Tuhý roztok substituční

- velikosti a vlastnosti atomů legujících prvků a základního kovu jsou podobné. Atomy základního kovu a přídavného prvku se v atomové mřížce mohou vzájemně zastupovat. Substituční tuhé roztoky tvoří kupříkladu nikl, mangan, chrom, křemík se železem, nebo zlato se stříbrem, měď s niklem ap.



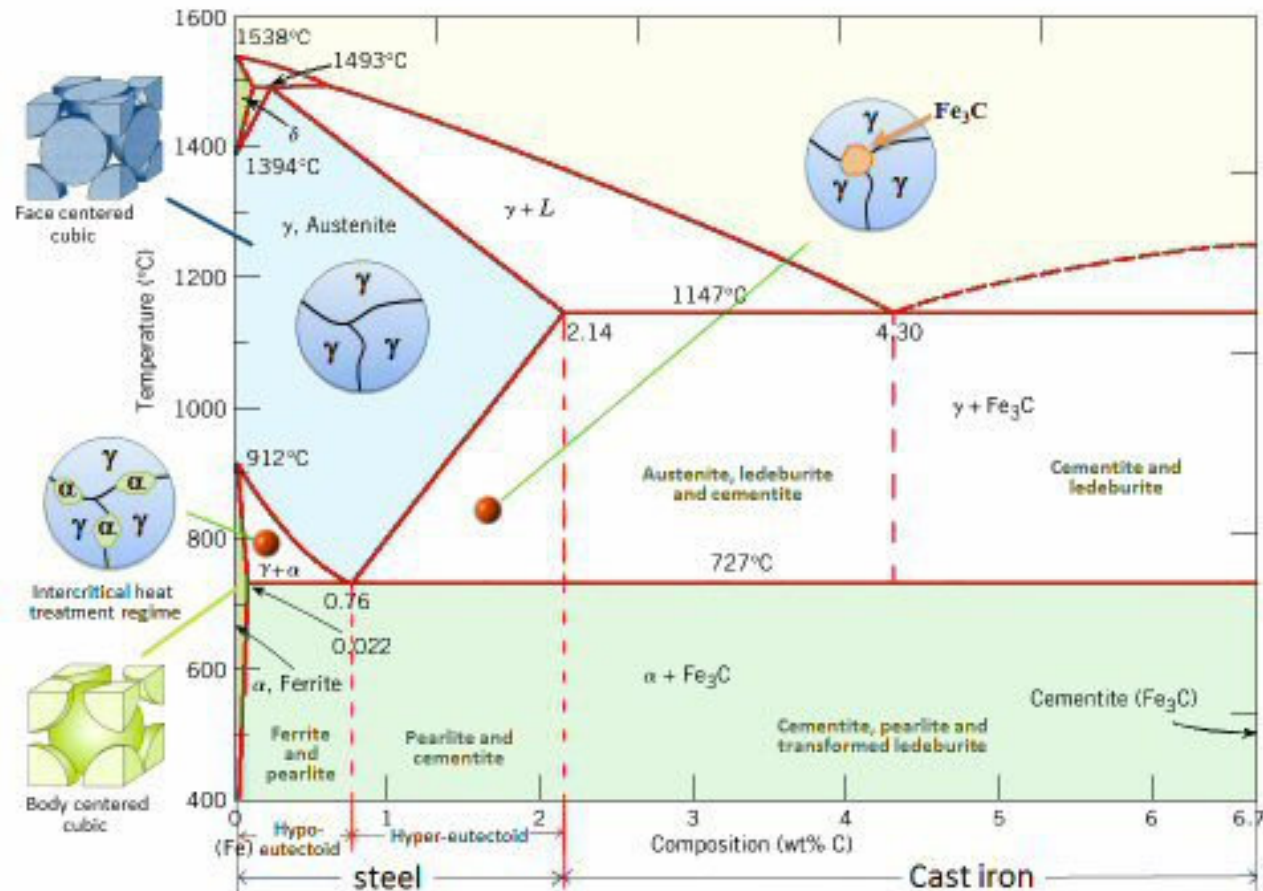
Tuhý roztok intersticiální

Intersticiální (mezerový) tuhý roztok se vytváří když se atomy přídavného prvku umísťují do prostoru krystalografické mřížky mezi atomy základního kovu. Toto je jen tehdy možné, když jsou atomy přídavného prvku výrazně menšího poloměru v poměru k atomům kovu základního. Se železem tvoří intersticiální tuhé roztoky uhlík, dusík, vodík a bor.



Slitiny

= tavením vzniklé směsi kovu s dalšími kovy nebo jinými prvky či sloučeninami, obvykle ve formě pevného roztoku



- A_1 : Eutectoid temperature, minimum temperature of austenite
- A_3 : Lower-temperature border of austenite region at low carbon contents; i.e. gamma / gamma + ferrite border
- Ac_1 : Temperature at which austenite begins to form during heating
- Ac_3 : Temperature at which transformation of ferrite to austenite is completed during heating
- Ar_1 : Temperature at which transformation of austenite to ferrite or to ferrite plus cementite is completed during cooling
- Ar_3 : Temperature at which austenite begins to transform to ferrite during cooling

Hume-Rotheryho pravidla

- popisují podmínky za kterých se prvek rozpouští v kovu za vzniku tuhého roztoku, existuje řada výjimek.

Pravidla pro substituční tuhé roztoky

1. Atomové poloměry atomů základního a přídatného prvku se nesmí lišit o více než 15 %:

$$\% \text{ difference} = \left(\frac{r_{\text{solute}} - r_{\text{solvent}}}{r_{\text{solvent}}} \right) \times 100\% \leq 15\%.$$

2. Krystalová struktura základního a přídatného prvku musí být podobná.

3. Úplná rozpustnost nastává když základní a přídatný prvek mají stejnou valenci. Přídatný prvek s nižší valencí se rozpustí spíše v základním prvku s vyšší valencí než naopak.

4. Základní a přídatný prvek by měly mít podobnou hodnotu elektronegativity. Pokud je rozdíl elektronegativit příliš velký, je tendence tvořit *intermetalické fáze* namísto tuhých roztoků.

Pravidla pro intersticiální tuhé roztoky

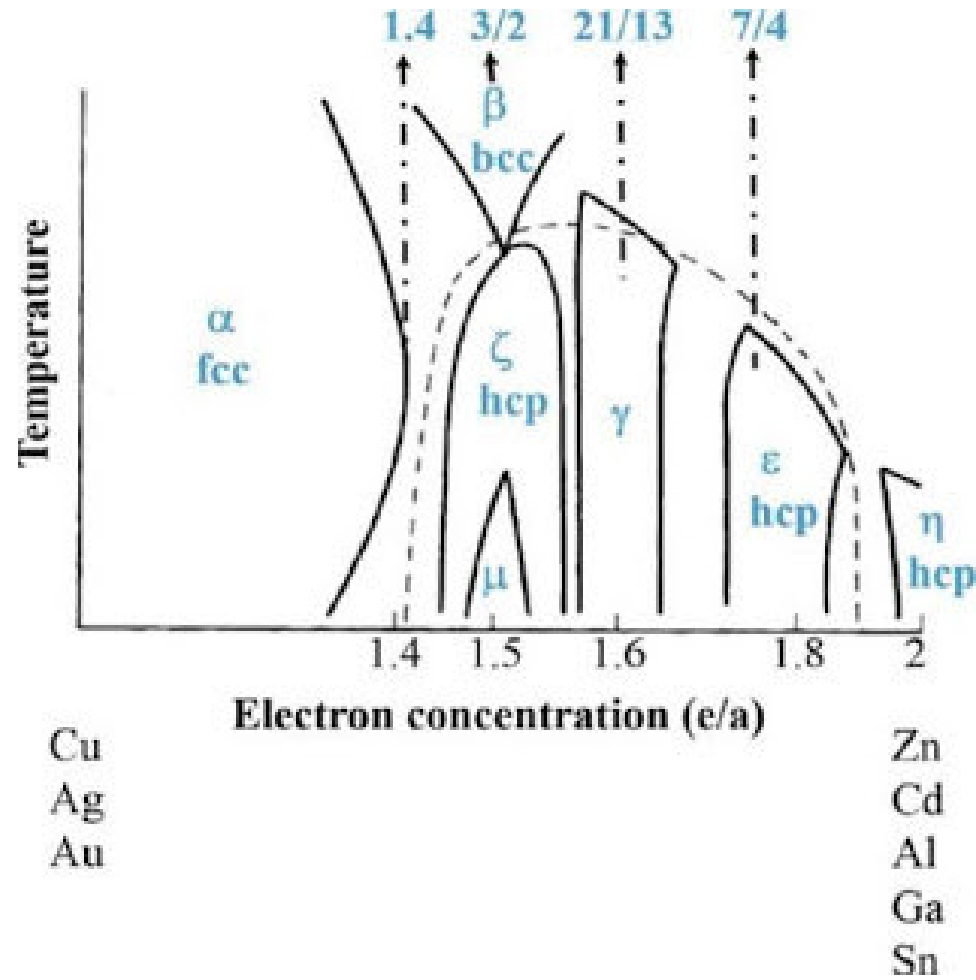
1. Atomy přídatného prvku by neměly mít poloměr větší než 15% poloměru základního atomu.

2. Základní a přídatný prvek by měly mít podobnou hodnotu elektronegativity.

3. Intersticiální tuhé roztoky vykazují široké rozpětí pokud jde o složení.

4. Základní a přídatný prvek by měly mít stejnou valenci. Velký rozdíl v jejich valencích snižuje rozpustnost.

Pro danou krystalovou strukturu je poměr celkového počtu valenčních elektronů k počtu atomů prakticky konstantní.

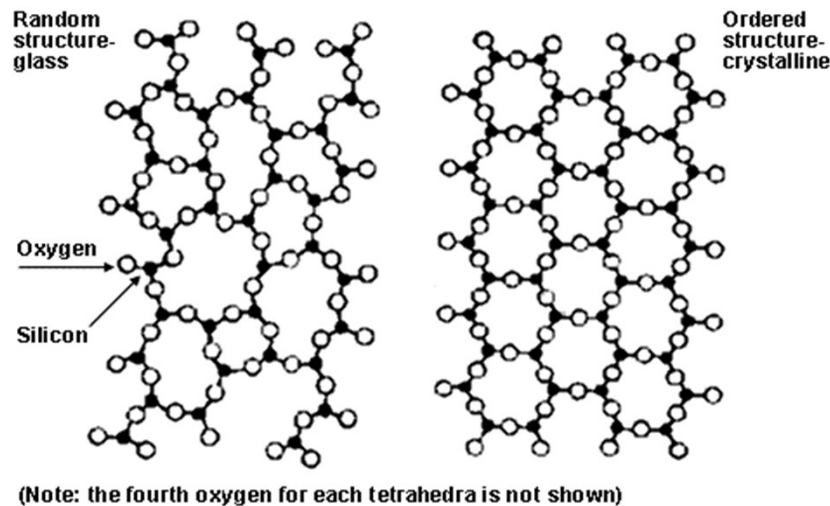


Sklo

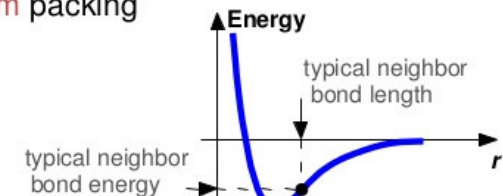
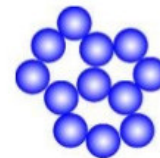
Podchlazená, extrémně viskozní kapalina, s malou ochotou krystalizovat (= metastabilní agregátní stav).

1. Při nižší teplotě (většinou již pokojové) tvoří souvislou, mechanicky pevnou látku.
2. Jsou izotropní (na rozdíl od krystalických látek).
3. Netají ostře při určité teplotě, zahříváním nejprve měknou.
4. Vnitřní struktura skla odpovídá chaotickému uspořádání kapaliny.

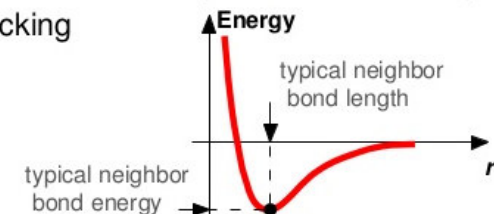
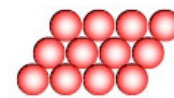
Technicky nejvýznamnější skla tvoří oxidy (SiO_2 , B_2O_3 , v menší míře i oxidy prvků z 3., 4. a 5. skupiny) a některé oxo- soli (křemičitany, boritany a fosforečnany alkalických kovů, kovů alkalických zemin, olova a často též hliníku). V polovodičové technice se uplatňují skla ze sloučenin chalkogenů, arsenu, antimonu, germania, aj.



• Non dense, **random** packing



• Dense, **ordered** packing



Dense, ordered packed structures tend to have lower energies.

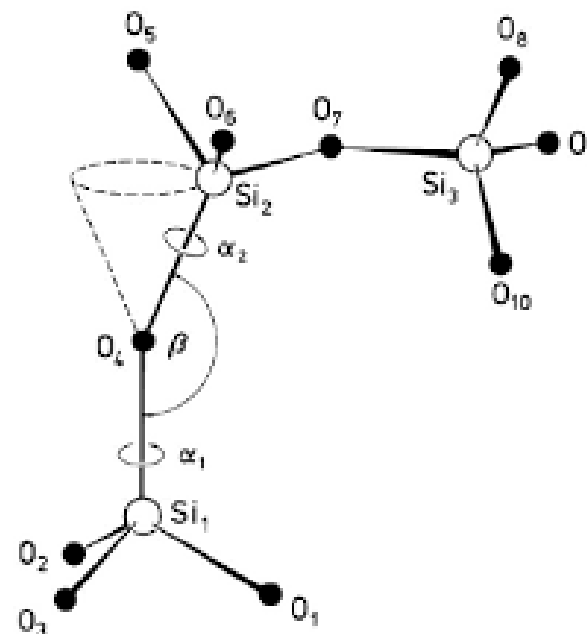
Zachariasenova pravidla

Zachariasenova pravidla tvorby skel (na základě empirických pozorování oxidů):

1. Žádný atom kyslíku není spojen s více než dvěma kationty.
2. Koordinační čísla kationtu jsou velmi malá: 3 nebo 4.
3. Koordinační polyedry tvořené atomy kyslíku se navzájem spojují pouze vrcholy, nikoli hranami nebo plochami.
4. V trojrozměrné struktuře se navzájem spojují nejméně tři vrcholy.

Sun a Silverman našli vztah mezi poměrem poloměrů kationtu a aniontu a schopností materiálu tvořit sklo:

$$r_k/r_a = 0.255 - 0.414$$



Příklad

1. Consider Silica:

- covalent Si-O bond: sp^3 hybrid
- tetrahedral bonding
- Pauling's packing rule:

$$\frac{r(\text{Si}^{4+})}{r(\text{O}^{2-})} = \frac{0.40}{1.40} = 0.29 \quad \text{prefers tetrahedral bonding}$$

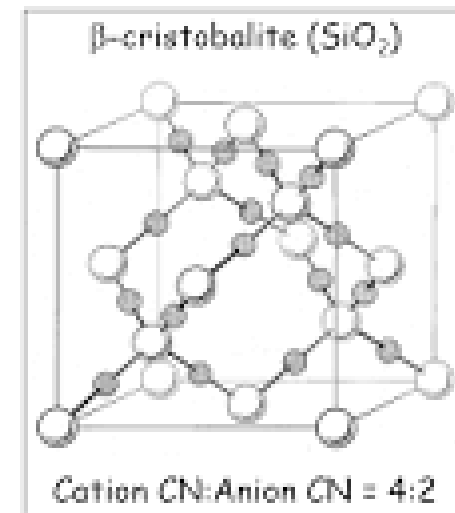
- satisfies Zachariasen's rule #2.

$$\frac{\text{charge}(\text{Si}^{4+})}{\text{CN}(\text{Si}^{4+})} = \frac{4}{4} = \frac{\text{charge}(\text{O}^{2-})}{\text{CN}(\text{O}^{2-})} = \frac{2}{2} \quad \text{CN}(\text{O}^{2-}) \text{ is } 2.$$

- satisfies Zachariasen's rule #1.

Crystal structure: sharing four corners:

All Rules are Satisfied: SiO_2 forms a glass.



2. Consider Magnesia (MgO):

- ionic Mg-O bond
- Pauling's packing rule:

$$\frac{r(\text{Mg}^{2+})}{r(\text{O}^{2-})} = \frac{0.72}{1.40} = 0.51 \quad \text{prefers octahedral bonding}$$

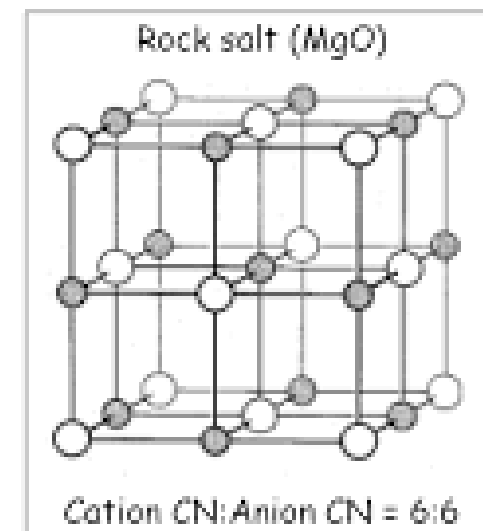
- violates Zachariasen's rule #2.

$$\frac{\text{charge}(\text{Mg}^{2+})}{\text{CN}(\text{Mg}^{2+})} = \frac{2}{6} \neq \frac{\text{charge}(\text{O}^{2-})}{\text{CN}(\text{O}^{2-})} = \frac{2}{6} \quad \text{CN}(\text{O}^{2-}) \text{ is } 6.$$

- violates Zachariasen's rule #1.

Crystal structure: edge-sharing polyhedra;

Rules are Not Satisfied: MgO does not form a glass.



Fázová přeměna



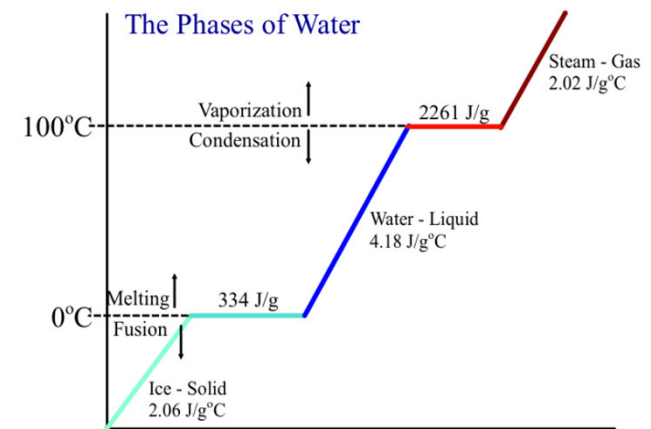
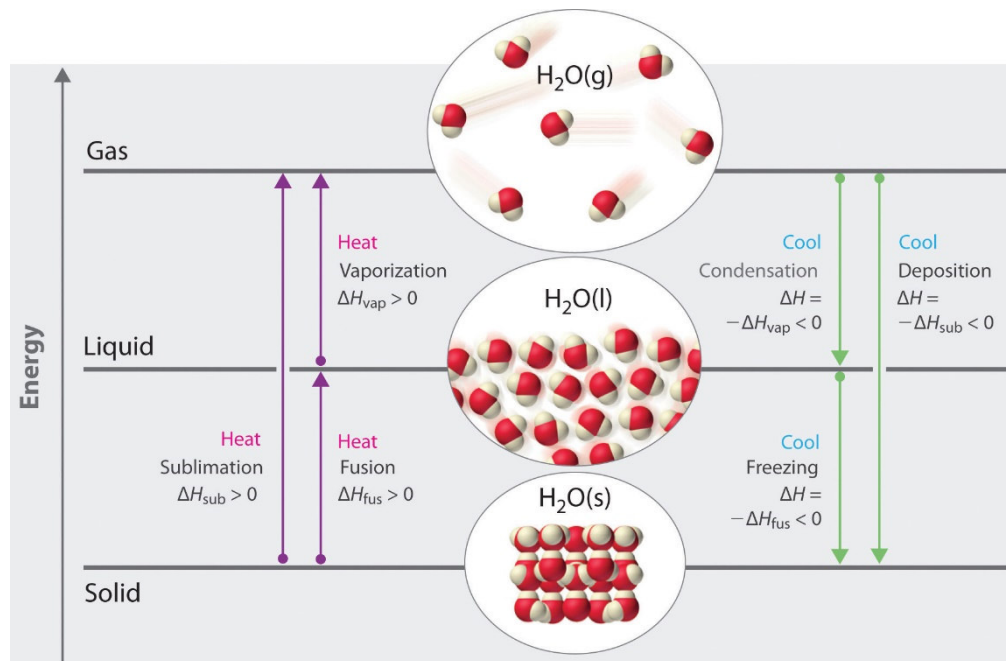
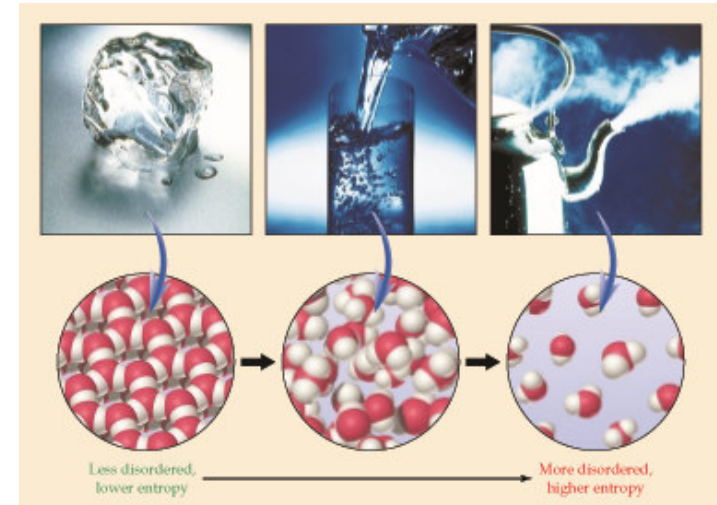
Solid water

$\Delta S^\circ = +22.0 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ (Entropy increases)
 $\Delta H^\circ = +6.01 \text{ kJ}/\text{mol}$ (Endothermic)
 Spontaneous above 0°C

Spontaneous below 0°C
 $\Delta S^\circ = -22.0 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ (Entropy decreases)
 $\Delta H^\circ = -6.01 \text{ kJ}/\text{mol}$ (Exothermic)

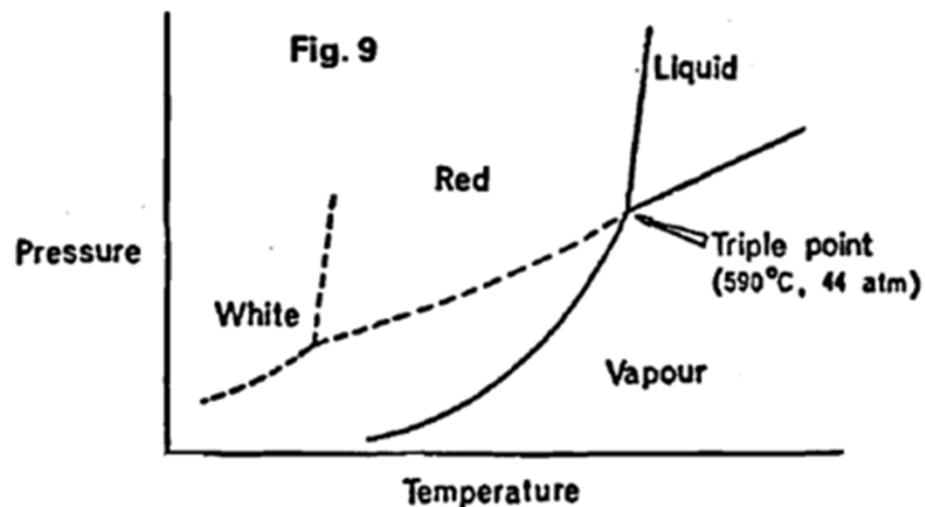
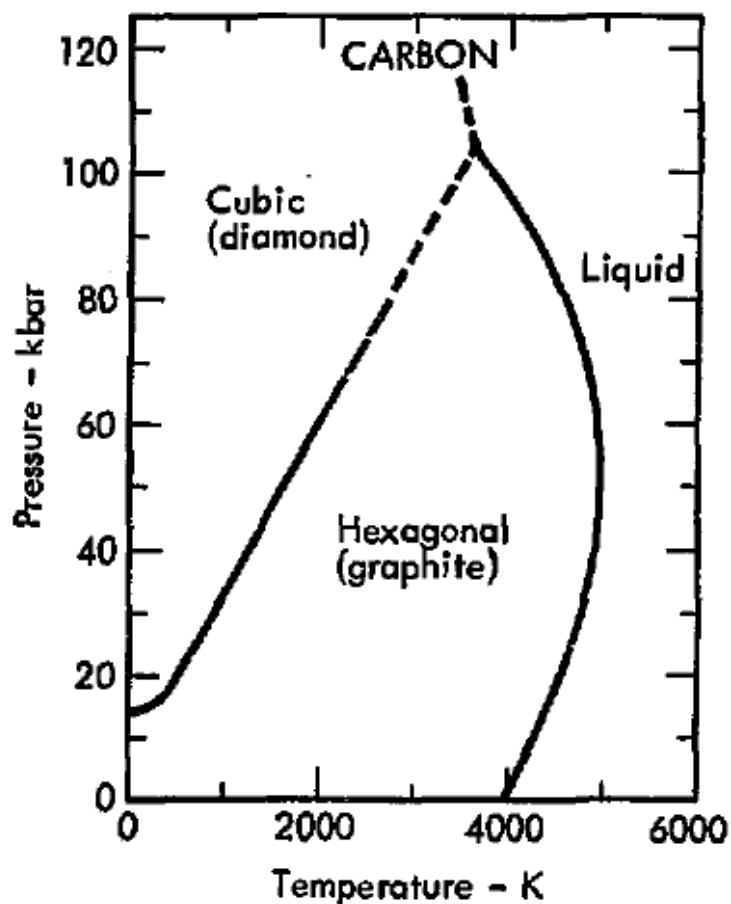


Liquid water

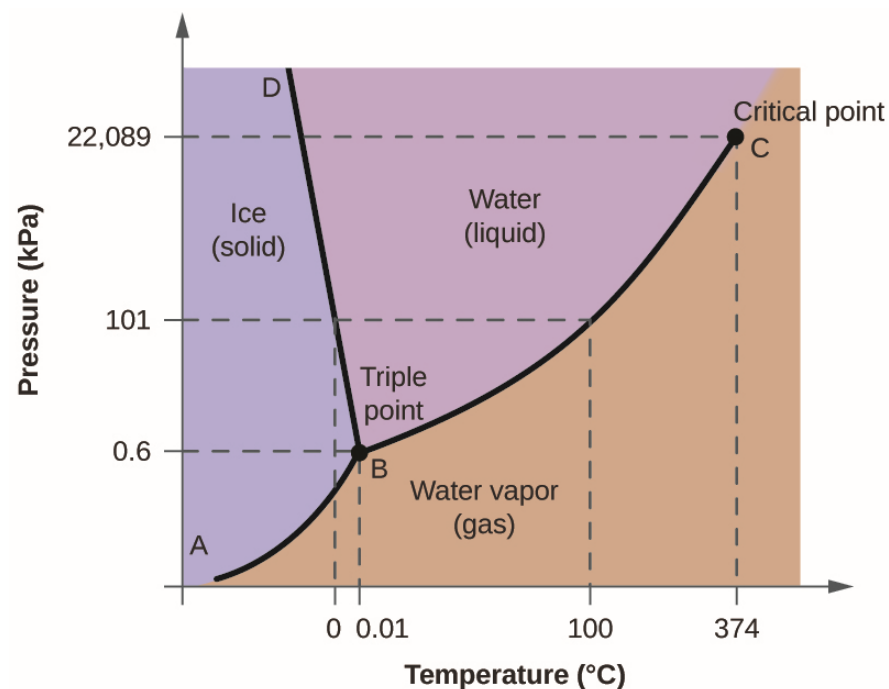


Fázový diagram

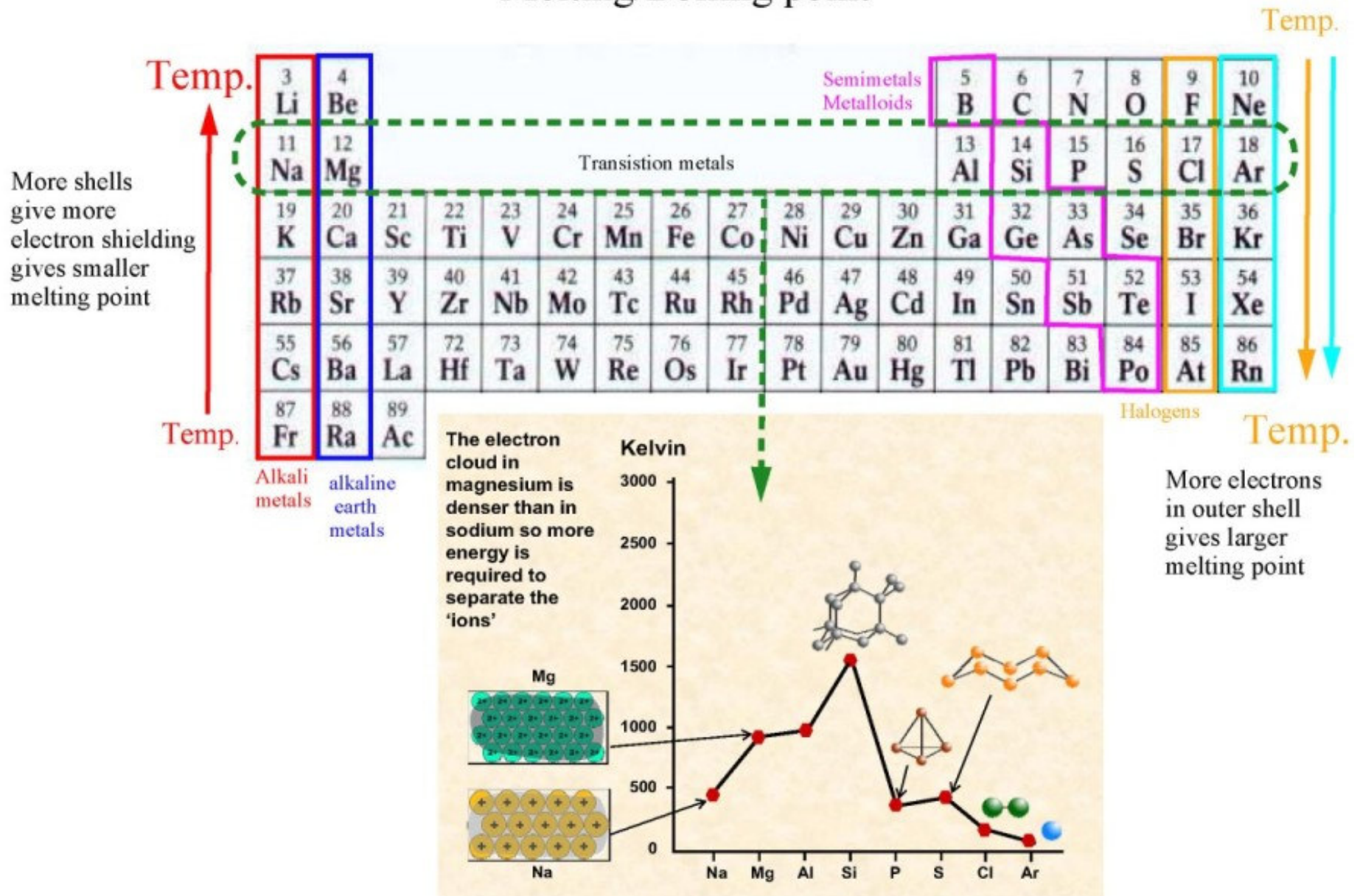
Rovnovážné stavy dané látky mezi různými skupenstvími a modifikacemi lze znázornit v tzv. fázovém diagramu.

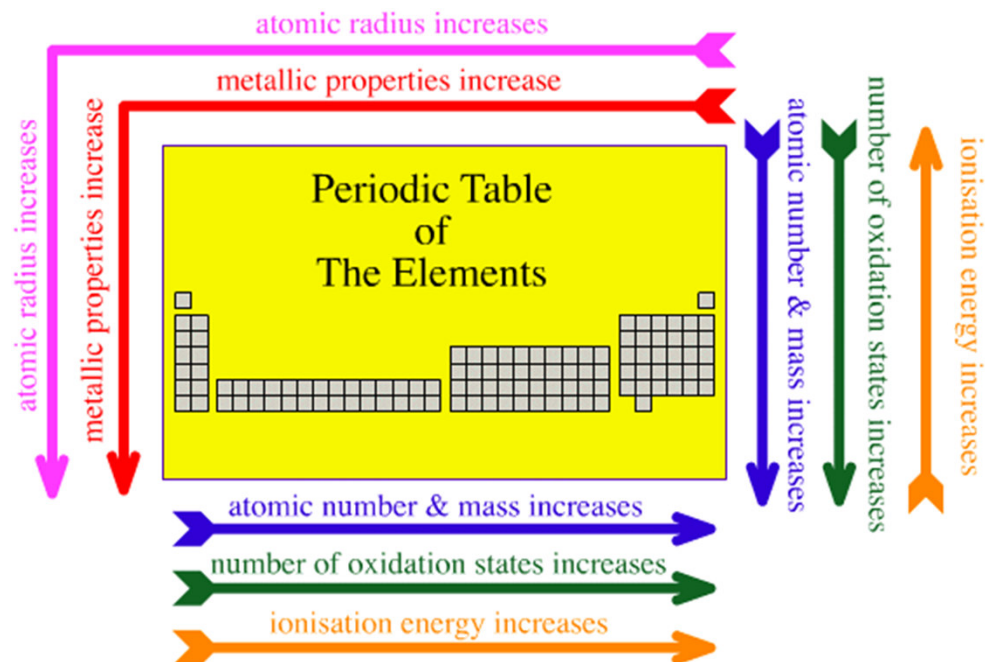


Pressure-temperature diagram for phosphorus



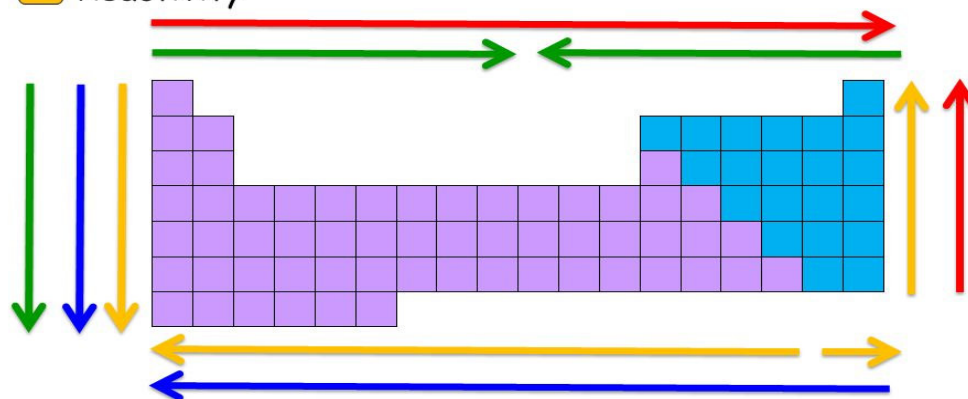
Melting/Boiling point





Periodic Trends: All Arrows point to increases

- Electronegativity, Ionization Energy, Electron Affinity
- Atomic Radius, Ionic Radius, Metallic Character
- Melting & Boiling Point
- Reactivity



Změna Gibbsovy energie

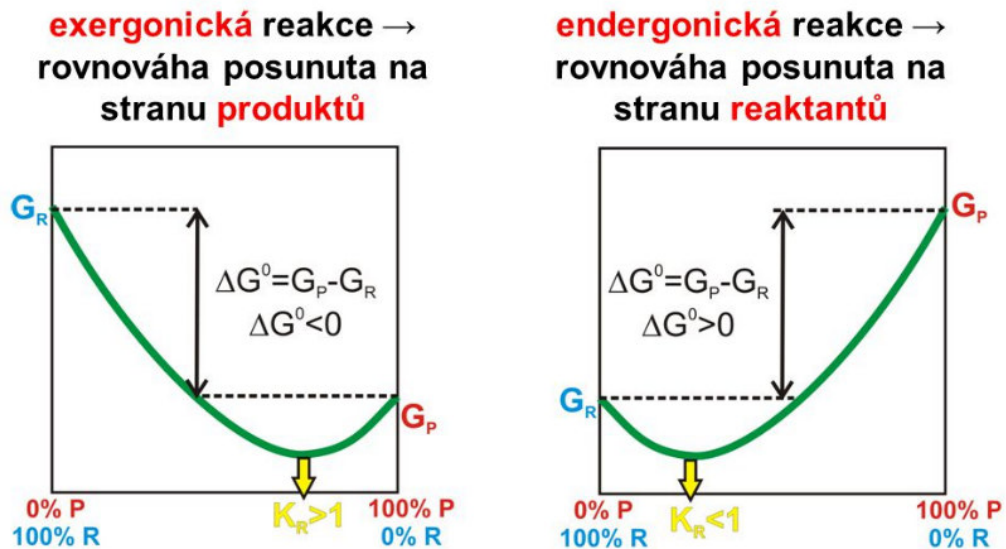
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

H = enthalpie

T = termodynamická teplota

S = entropie

Úbytek Gibbsovy energie ΔG systému za konstantního tlaku a teploty, je roven maximální práci, kterou může systém vykonat (odevzdat do okolí).



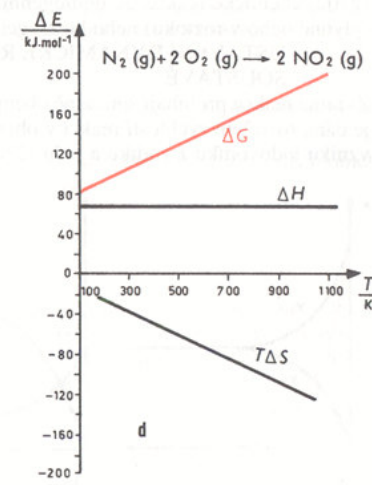
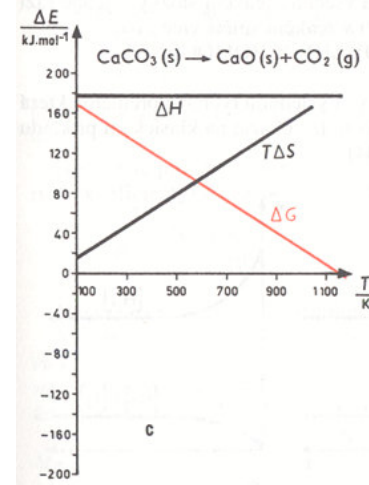
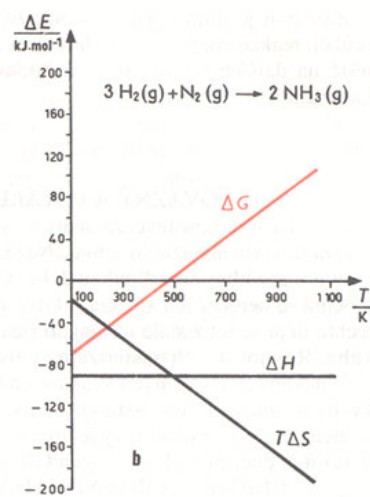
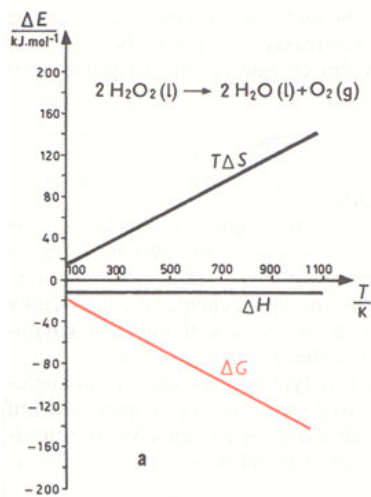
Změna Gibbsovy energie je mírou vychýlení se od rovnovážného stavu.

Chemická reakce může být poháněna (tzn. dosáhnout negativní ΔG) buď vhodnou (tedy negativní) změnou entalpie nebo dostatečným nárůstem entropie či oběma současně.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

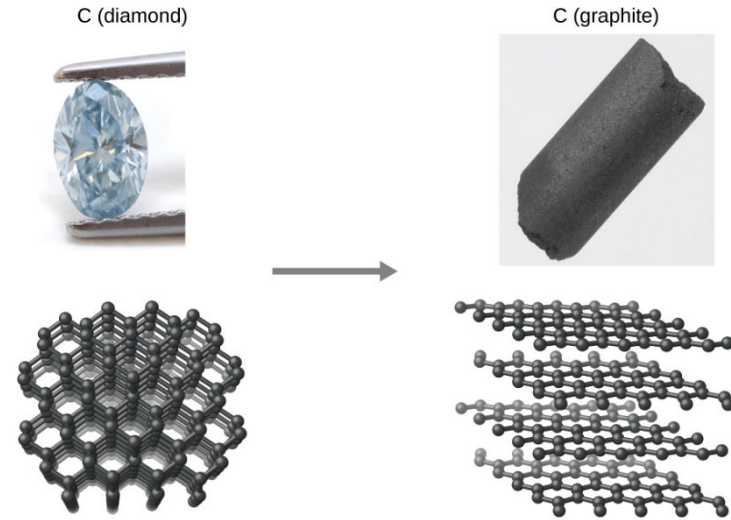
ΔH	ΔS	ΔG	průběh reakce / děje
+	-	+	vždy nesamovolný
-	+	-	samovolný
+	+	+ nebo -	samovolný pouze za podmínky: $\Delta H < T\Delta S$
-	-	+ nebo -	samovolný pouze za podmínky: $\Delta H > T\Delta S$
$\Delta H = T\Delta S$		$\Delta G = 0$	systém je v rovnováze

ΔH	ΔS	Thermodynamic Favorability
-	+	spontaneous at all temperatures
+	-	non-spontaneous at all temperatures
-	-	spontaneous at low temperatures non-spontaneous at high temperatures
+	+	spontaneous at high temperatures non-spontaneous at low temperatures

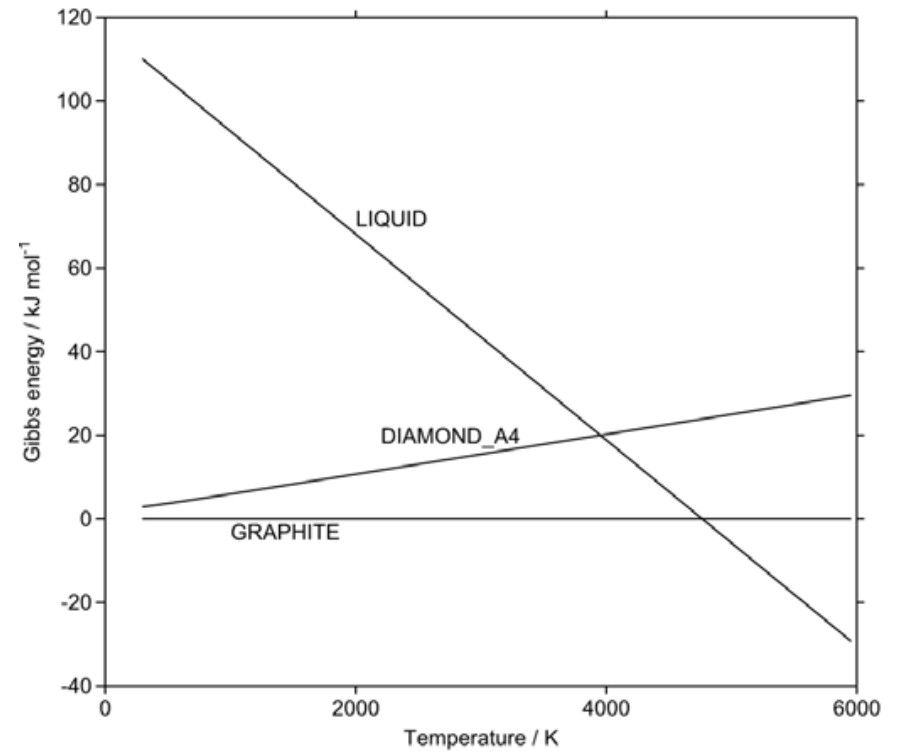
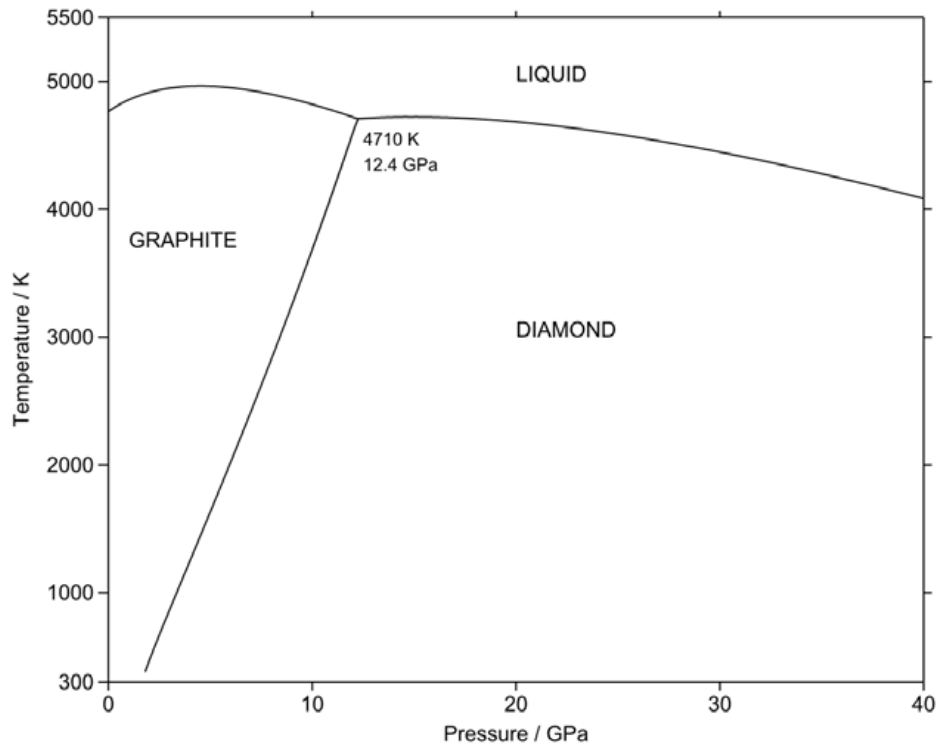


a) Exotermický rozklad, b) Exotermické slučování, c) Endotermický rozklad, d) Endotermické slučování

Allotropy uhlíku



	Graphite	Diamond
$\Delta tG_o / (\text{kJ mol}^{-1})$	0	+2.8678
$V_c / (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	0.444	0.284
KT / kPa	3.04×10^{-4}	0.187×10^{-4}



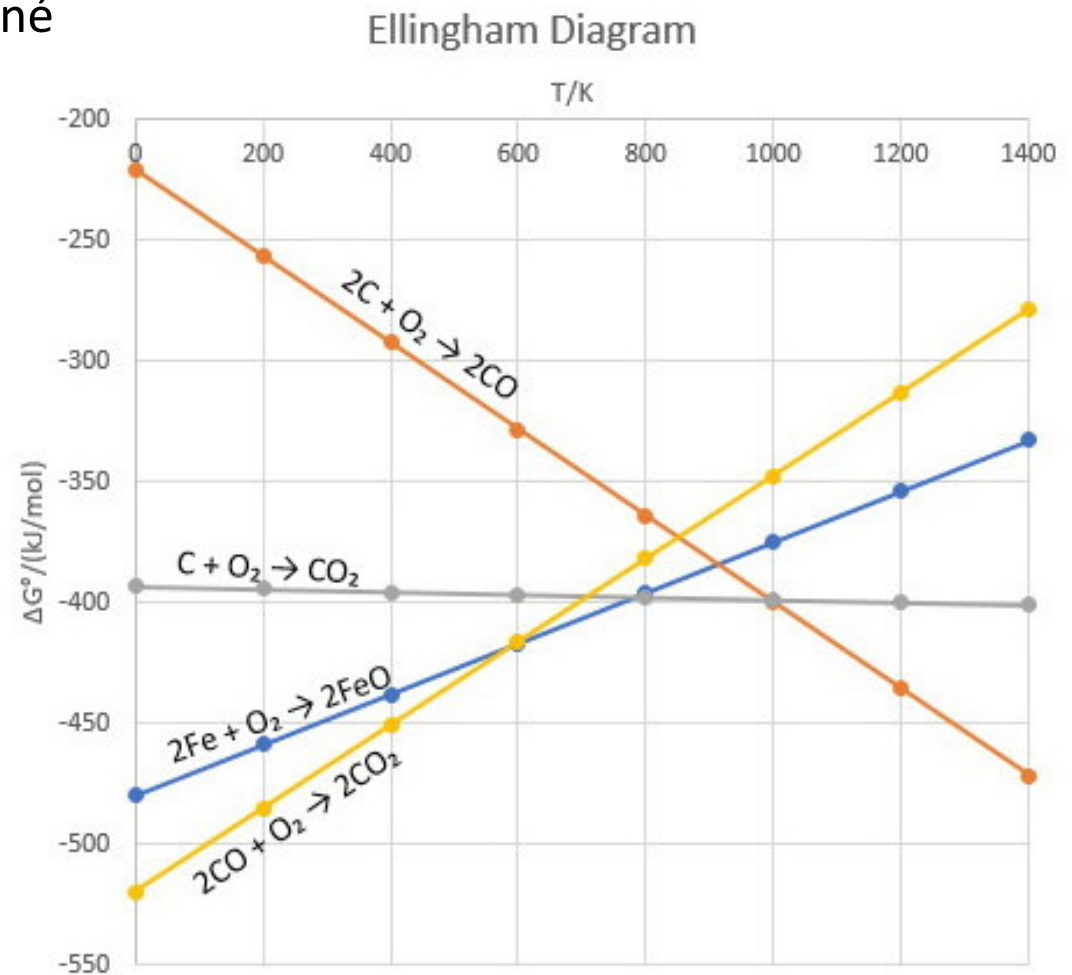
Ellinghamovy diagramy

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

V průsečíku přímek mají příslušné reakce stejné ΔG .

Reakce reprezentovaná dolní přímkou (s nižší hodnotou ΔG) bude v daném směru samovolná, zatímco reakce reprezentovaná horní přímkou bude samovolná v opačném směru.

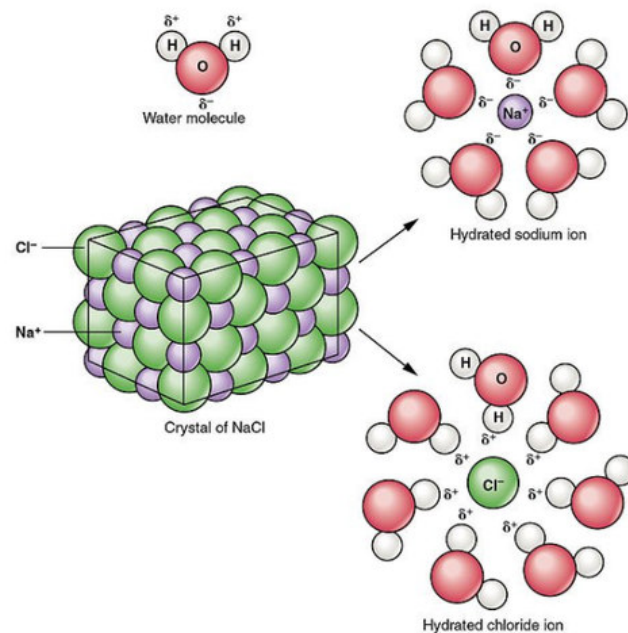
Pro redukci FeO, je po $T < 600$ K lepším redukovadlem CO, C je lepším redukovadlem pro $T > 800$ K.



Rozpouštění a hydratace iontů

Rozpouštění solutu (rozpouštěná látka) :

1. Částice solutu se navzájem oddělí.
2. Částice rozpouštědla se navzájem oddělí, aby umožnily částicím solutu proniknout mezi ně.
3. Částice solutu a rozpouštědla spolu navzájem interagují (dipól – dipólová interakce) a vytvářejí roztok. Pokud je rozpouštědlem voda, mluvíme o hydrataci



Hydratační enthalpie iontu

Hydratační enthalpie iontu: energie uvolněná rozpuštěním 1 molu iontů v plynném stavu ve velkém množství vody.

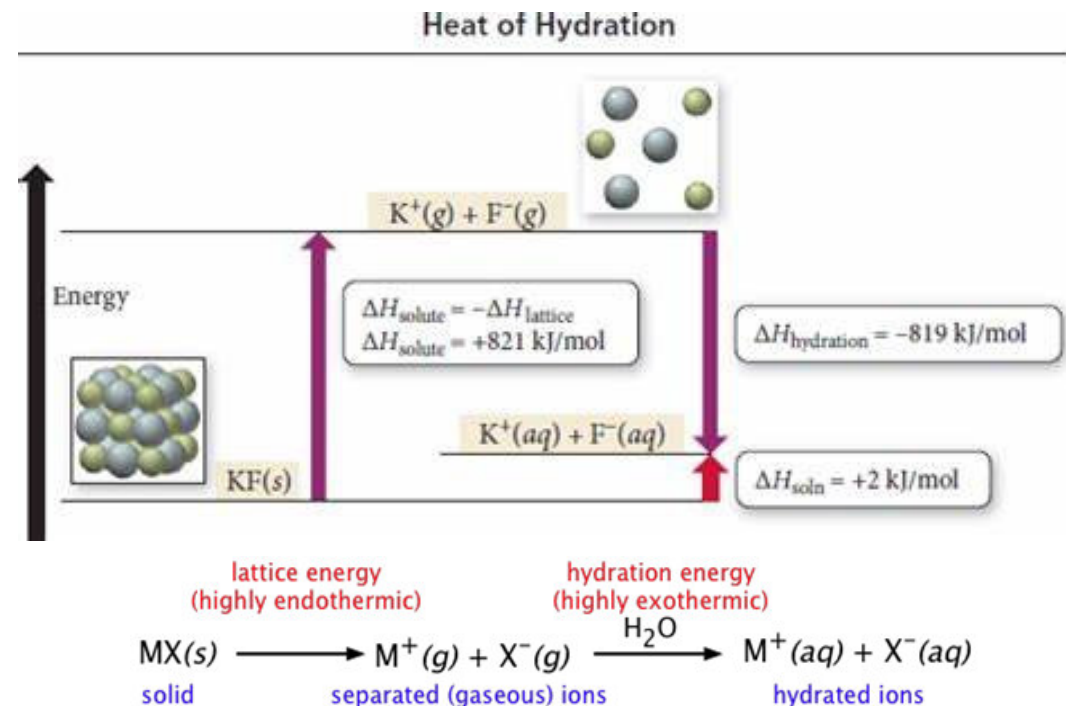


where $M^{x+}_{(aq)}$ reprezentuje ionty obklopené molekulami vody a rozptýlené v roztoku.

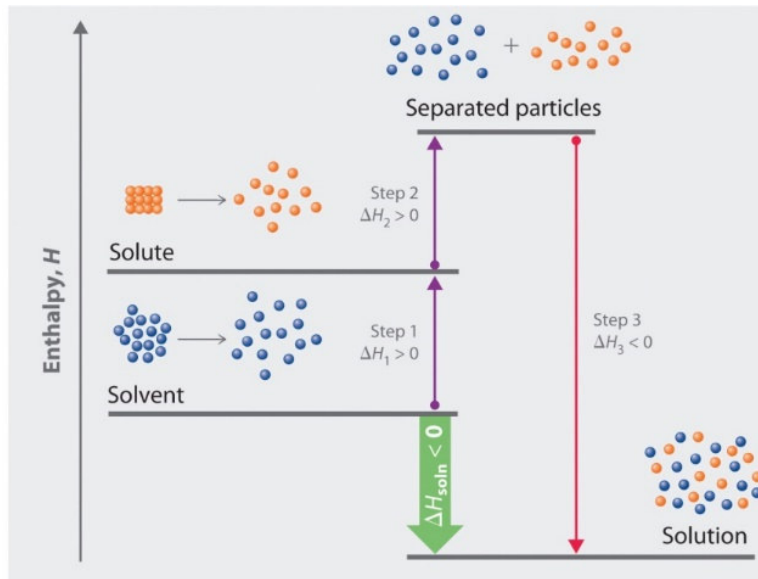
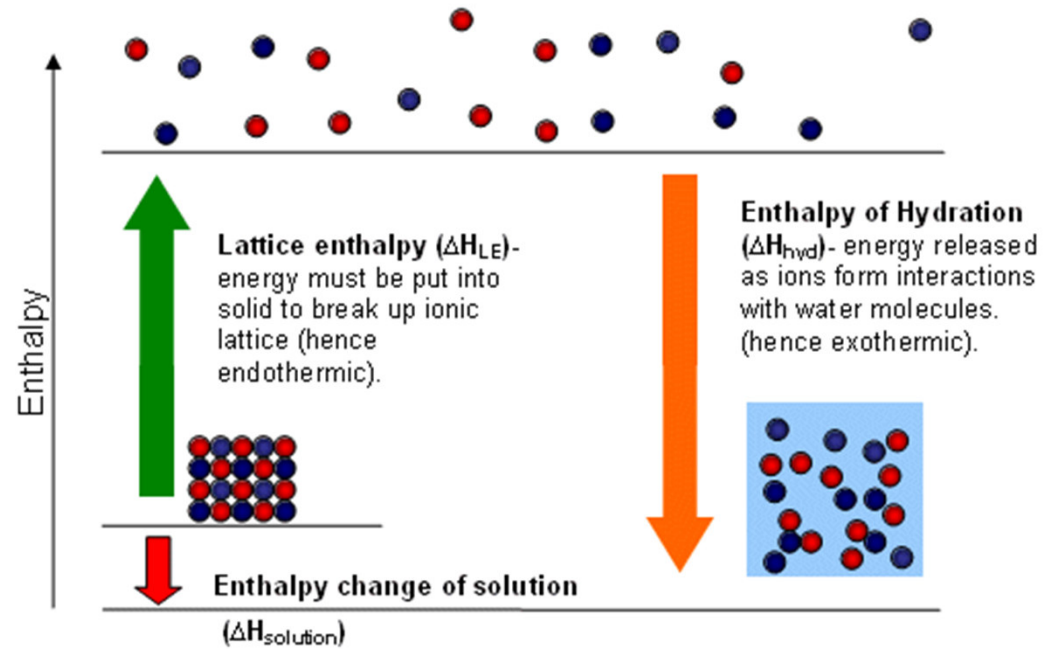
S klesajícím atomovým poloměrem kationtu hydratační enthalpie roste, protože interakce mezi iontem a vodou je silnější a při hydrataci se proto uvolňuje více energie.

S rostoucím nábojem kationtu hydratační enthalpie roste, protože s rostoucím nábojem iontu klesá jeho atomový poloměr.

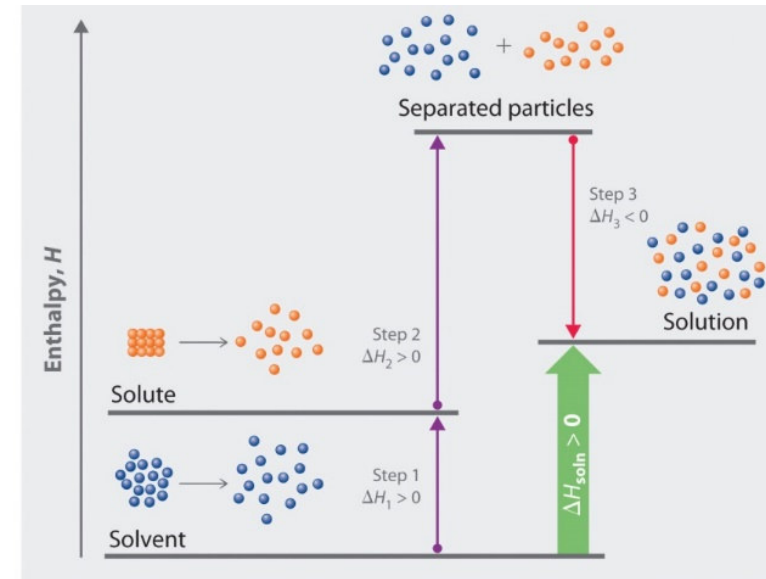
Podle Coloumbova zákona je $E \approx 1/r$



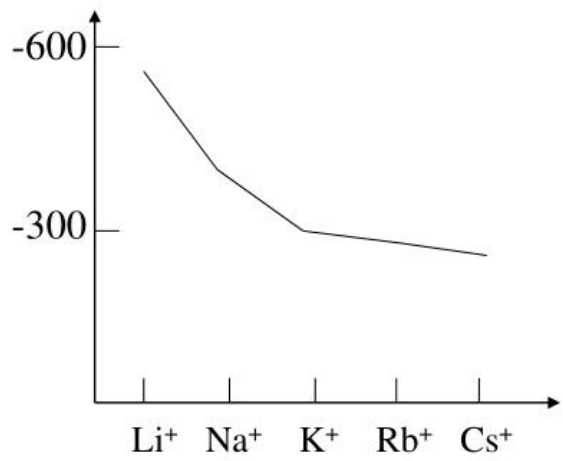
Hydratační enthalpie iontu



(a) Exothermic solution formation



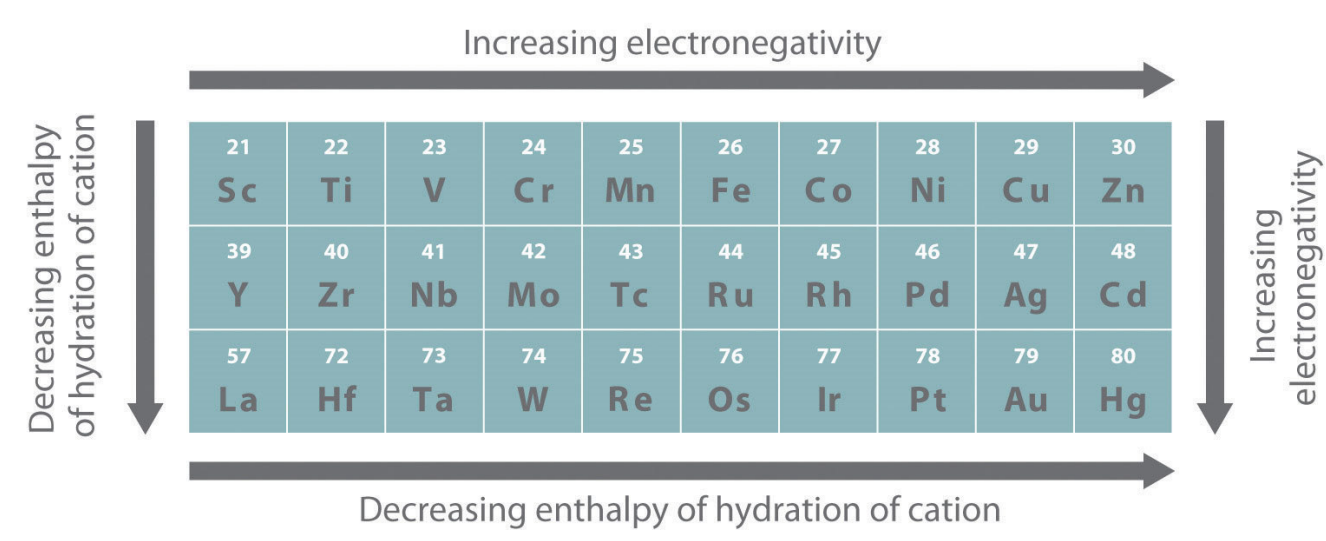
(b) Endothermic solution formation



Group 1 cations	
Li ⁺	-519
Na ⁺	-404
K ⁺	-321
Rb ⁺	-296
Cs ⁺	-271

Group 2 cations	
Mg ²⁺	-1931
Ca ²⁺	-1586
Sr ²⁺	-1456
Ba ²⁺	-1316

Halide anions	
F ⁻	-504
Cl ⁻	-361
Br ⁻	-330
I ⁻	-285



Příklad: Určete tepelnou změnu při rozpuštění 4.00 g KCl ve 100 g vody. Tepelná kapacita roztoku je 4.18 J/K.g, rozpouštěcí enthalpie jsou uvedeny v tabulce.

$$\Delta H_{\text{soln}} / M_{\text{KCl}} = (C \cdot (m_{\text{KCl}} + m_{\text{W}})) \cdot \Delta T$$

$$\Delta T = \Delta H_{\text{soln}} / (M_{\text{KCl}} \cdot C \cdot (m_{\text{KCl}} + m_{\text{W}})) = 17200 / (74.56 \cdot 4.18 \cdot (4 + 100)) = 0.54 \text{ K}$$

TABLE 5D.3 Limiting Enthalpies of Solution, $\Delta H_{\text{sol}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$, at 25 °C*

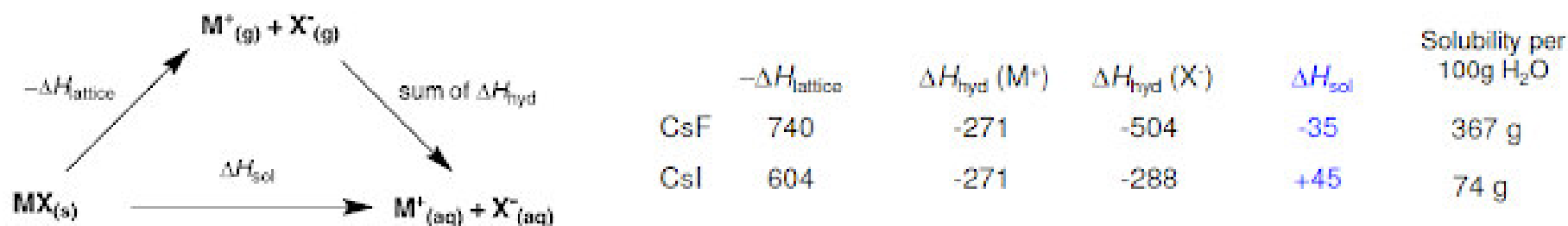
Cation	Anion							
	fluoride	chloride	bromide	iodide	hydroxide	carbonate	sulfate	nitrate
lithium	+4.9	-37.0	-48.8	-63.3	-23.6	-18.2	-2.7	-29.8
sodium	+1.9	+3.9	-0.6	-7.5	-44.5	-26.7	+20.4	-2.4
potassium	-17.7	+17.2	+19.9	+20.3	-57.1	-30.9	+34.9	-23.8
ammonium	-1.2	+14.8	+16.0	+13.7	—	—	+25.7	+6.6
silver	-22.5	+65.5	+84.4	+112.2	—	+41.8	+22.6	+17.8
magnesium	-12.6	-160.0	-185.6	-213.2	+2.3	-25.3	-90.9	-91.2
calcium	+11.5	-81.3	-103.1	-119.7	-16.7	-13.1	-19.2	-18.0
aluminum	-27	-329	-368	-385	—	—	—	-350

Rozpustnost iontových látek

Rozpustnost iontových sloučenin může být odhadnuta pomocí Hessova zákona z mřížkové energie (enthalpie, $\Delta H_{\text{lattice}}$) a hydratačních enthalpií kationtu a aniontu (ΔH_{hyd}).

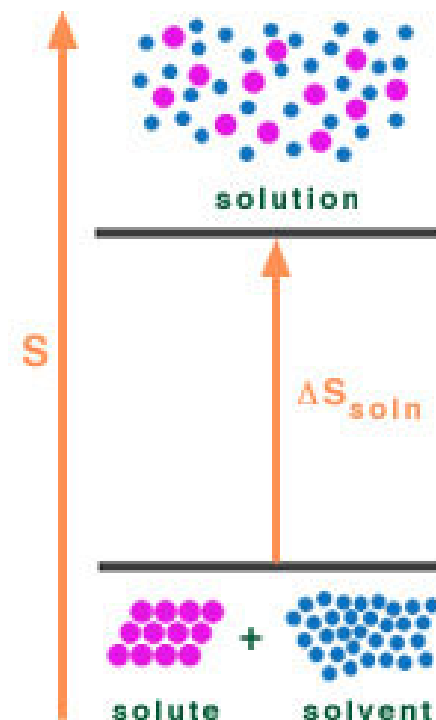
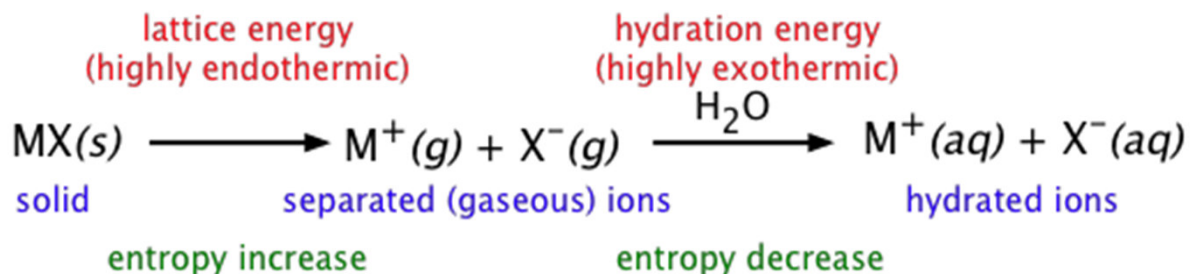
Soli tvořené ionty velmi rozdílné velikosti mají sklon být maximálně rozpustné, zatímco soli s ionty podobné velikosti budou mít tendenci k mnohem menší rozpustnosti.

Příklad: Rozpustnost CsF a CsI. Větší hydratační enthalpie CsF (F^- je anion s menším poloměrem) indikuje, že CsF je rozpustnější než CsI, přestože CsF má větší mřížkovou enthalpii.



Gibbsova energie a rozpouštění iontových solí

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



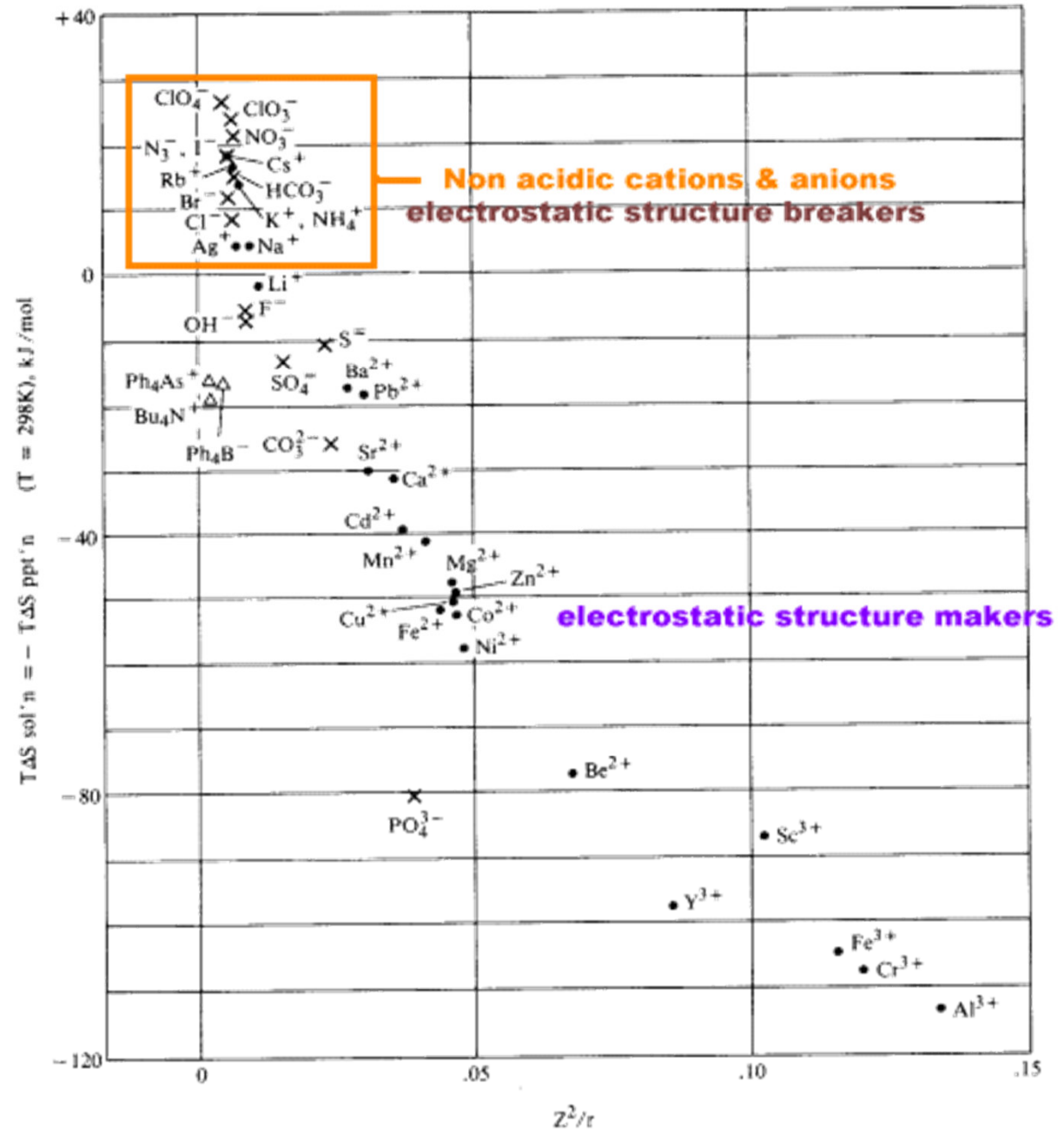
Vznik sraženin

Kombinace nestabilního kationtu a aniontu. Dochází ke spontánnímu vzniku sraženin, v důsledku nerozpustnosti výsledných sloučenin. ΔH může být kladná i záporná (exotermní i endotermní), reakce je řízena dominantním entropickým členem $-T\Delta S$.

Kombinace nestabilního kationtu a stabilního aniontu, resp. stabilního kationtu a nestabilního aniontu. Obvykle nedochází ke srážení, reakce je endotermní s neutrálním nebo mírně negativním entropickým členem $-T\Delta S$.

Kombinace stabilního kationtu a aniontu. Obvykle nedochází ke srážení, ΔH je záporné (jsou obvykle exotermní), ale bývá kompenzováno entropickým členem $-T\Delta S$ k téměř nulové ΔG . Ke srážení dochází pouze v případě výrazně záporných hodnot ΔG .

Entropický člen v rovnici pro
Gibbsovu energii krystalizace
závisí na poměru Z^2/r

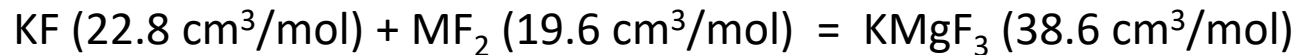


<i>Salt</i>	ΔG°	ΔH°	$-T\Delta S^\circ, 298\text{ K}$	Solubility (mol/kg H ₂ O)
Be(OH) ₂	-121	-31	-90	0.000008
Mg(OH) ₂	-63	-3	-61	0.0002
Ca(OH) ₂	-28	16	-44	0.025
Li ₂ CO ₃	-17	18	-34	0.18
MgCO ₃	-45	28	-74	0.0093
CaCO ₃	-48	10	-57	0.0002
SrCO ₃	-52	3	-56	0.00007
BaCO ₃	-47	-4	-43	0.00011
FePO ₄	-102	78	-180	slight

Reakce iontových sloučenin

1. Největší stabilita je dána nejtěsnějším uspořádáním iontů => molární objemy (Mr/hustota) produktů budou celkově menší než molární objemy výchozích látek.

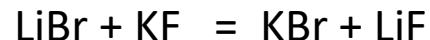
Příklad:



KMgF_3 krystaluje v perovskitové struktuře (prostorově úsporná).

2. Při podvojném rozkladu alkalických halogenidů ve vodných roztocích musí vzniknout dvojice látek, v nichž jsou navzájem vázány největší a nejmenší ionty.

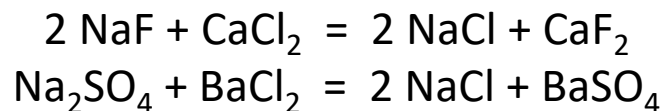
Příklad:



(souvislost s hodnotami mřížkových energií)

3. Ze dvou iontových párů se sloučí na iontový krystal oba ionty s nejvyšším a oba s nejnižším nábojem (mezi ionty bude největší elektrostatická přitažlivost).

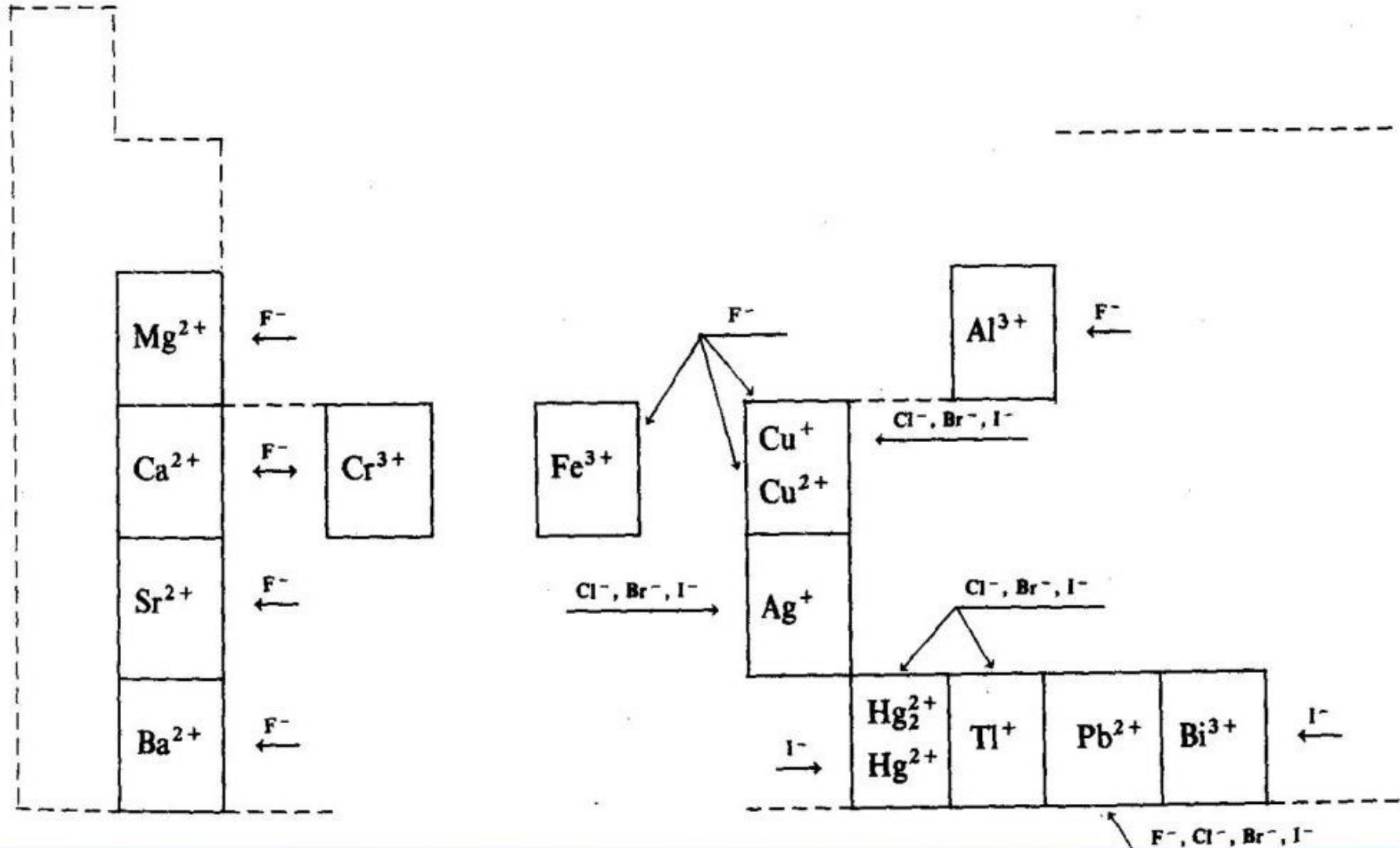
Příklad:



U kationtů s *vysoce obsazenými d-slupkami* (Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+}) klesá rozpustnost s *polarizovatelností koordinačního partnera* ($\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$), patrně v důsledku výrazného podílu polarizačních a disperzních sil na mřížkovou, resp. vazebnou energii.

Malou rozpustnost halogenidů a sulfidů kationtů s *vysoce obsazenými d-slupkami* působí disperzní síly velké u snadno polarizovatelných aniontů (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}), ale relativně malé u molekul vody odolných vůči polarizaci (viz. sirovodíkový způsob dělení kationtů v kvalitativní analýze).

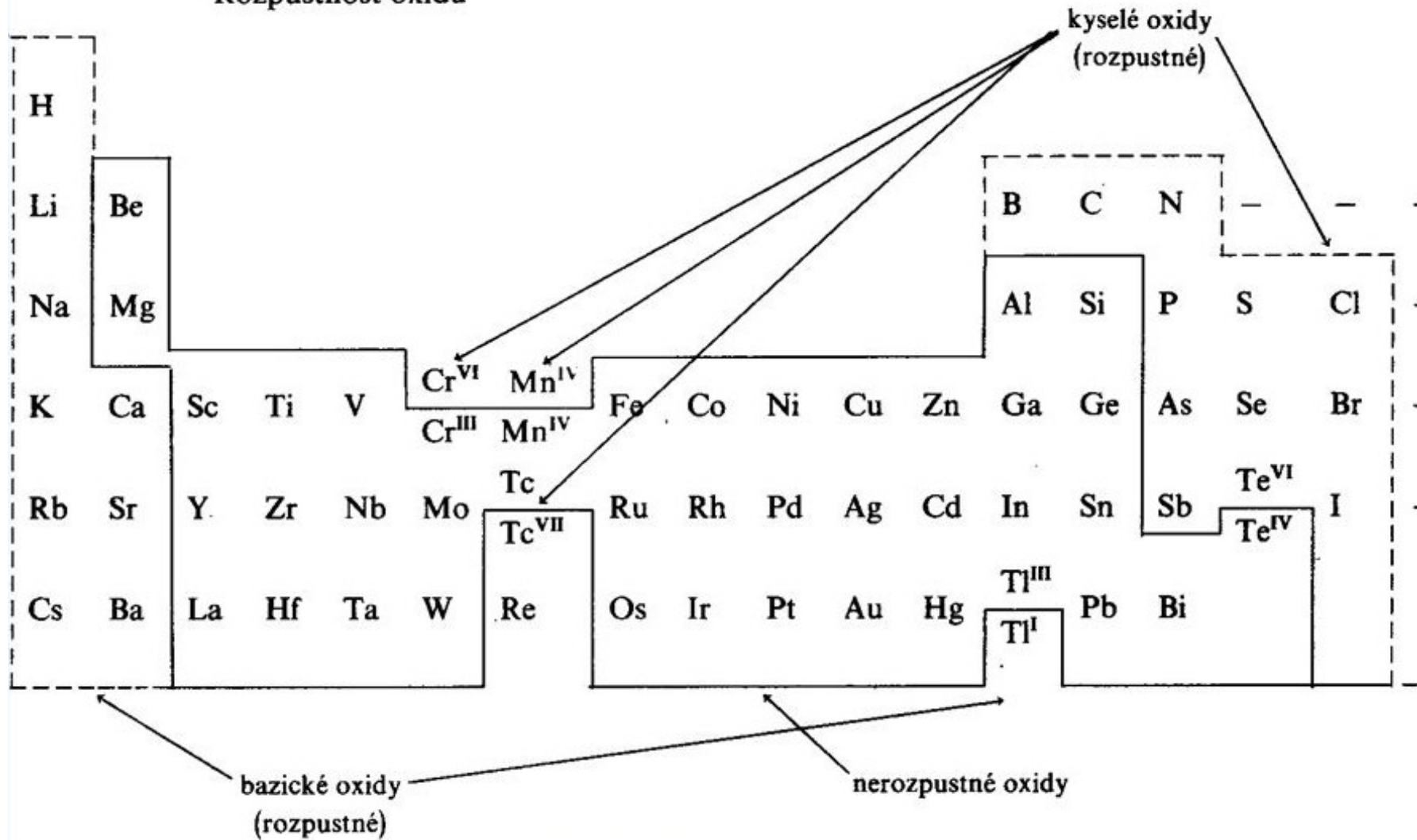
Rozpustnost halogenidů



Rozpustnost sulfidů

H														
Li	Be													(NH ₄ ⁺)
Na	Mg											Al		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
rozpustné		nerozpustné												

Rozpustnost oxidů



Rozpustnost hydroxidů

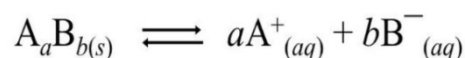
H														
Li	Be													
Na	Mg											Al		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

rozpustné
kyslíkaté
kyseliny

rozpustné
hydroxidy

nerozpustné
hydroxidy

Součin rozpustnosti



$$K_c = \frac{[A^+]^a [B^-]^b}{[A_a B_b]}$$

$$K_{sp} = [A^+]^a [B^-]^b$$



Table 5-7

Solubility-Product Constants, K_{sp} , at 25 °C

Fluorides		Chromates (cont.)		Hydroxides (cont.)	
BaF ₂	2.4×10^{-6}	Ag ₂ CrO ₄	1.9×10^{-12}	Ni(OH) ₂	1.6×10^{-16}
MgF ₂	8×10^{-8}	PbCrO ₄	2×10^{-16}	Zn(OH) ₂	4.5×10^{-17}
PbF ₂	4×10^{-8}			Cu(OH) ₂	1.6×10^{-19}
SrF ₂	7.9×10^{-10}	Carbonates		Hg(OH) ₂	3×10^{-26}
CaF ₂	3.9×10^{-11}	NiCO ₃	1.4×10^{-7}	Sn(OH) ₂	3×10^{-27}
Chlorides		CaCO ₃	4.7×10^{-9}	Cr(OH) ₃	6.7×10^{-31}
PbCl ₂	1.6×10^{-5}	BaCO ₃	1.6×10^{-9}	Al(OH) ₃	5×10^{-33}
AgCl	1.7×10^{-10}	SrCO ₃	7×10^{-10}	Fe(OH) ₃	6×10^{-38}
Hg ₂ Cl ₂ ^a	1.1×10^{-18}	CuCO ₃	2.5×10^{-10}	Co(OH) ₃	2.5×10^{-43}
Bromides		ZnCO ₃	2×10^{-10}	Sulfides	
PbBr ₂	4.6×10^{-6}	MnCO ₃	8.8×10^{-11}	MnS	7×10^{-16}
AgBr	5.0×10^{-13}	FeCO ₃	2.1×10^{-11}	FeS	4×10^{-19}
Hg ₂ Br ₂ ^a	1.3×10^{-22}	Ag ₂ CO ₃	8.2×10^{-12}	NiS	3×10^{-21}
Iodides		CdCO ₃	5.2×10^{-12}	CoS	5×10^{-22}
PbI ₂	8.3×10^{-9}	PbCO ₃	1.5×10^{-15}	ZnS	2.5×10^{-22}
AgI	8.5×10^{-17}	MgCO ₃	1×10^{-15}	SnS	1×10^{-26}
Hg ₂ I ₂ ^a	4.5×10^{-29}	Hg ₂ CO ₃ ^a	9.0×10^{-15}	CdS	1.0×10^{-28}
Sulfates		Hydroxides		PbS	7×10^{-29}
CaSO ₄	2.4×10^{-5}	Ba(OH) ₂	5.0×10^{-3}	CuS	8×10^{-37}
Ag ₂ SO ₄	1.2×10^{-5}	Sr(OH) ₂	3.2×10^{-4}	Ag ₂ S	5.5×10^{-51}
SrSO ₄	7.6×10^{-7}	Ca(OH) ₂	1.3×10^{-6}	HgS	1.6×10^{-54}
PbSO ₄	1.3×10^{-8}	AgOH	2.0×10^{-8}	Bi ₂ S ₃	1.6×10^{-72}
BaSO ₄	1.5×10^{-9}	Mg(OH) ₂	8.9×10^{-12}	Phosphates	
Chromates		Mn(OH) ₂	2×10^{-13}	Ag ₃ PO ₄	1.8×10^{-18}
SrCrO ₄	3.6×10^{-6}	Cd(OH) ₂	2.0×10^{-14}	Sr ₃ (PO ₄) ₂	1×10^{-31}
Hg ₂ CrO ₄ ^a	2×10^{-9}	Pb(OH) ₂	4.2×10^{-15}	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1.3×10^{-32}
BaCrO ₄	8.5×10^{-11}	Fe(OH) ₂	1.8×10^{-15}	Ba ₃ (PO ₄) ₂	6×10^{-39}
		Co(OH) ₂	2.5×10^{-16}	Pb ₃ (PO ₄) ₂	1×10^{-54}

^aAs Hg₂²⁺ ion. $K_{sp} = [Hg_2^{2+}][X^-]^2$

Vliv polarizace na rozpustnost

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Ag ⁺	rozpustný	1.7×10^{-10}	4.1×10^{-13}	1.5×10^{-16}
Tl ⁺	rozpustný	1.86×10^{-4}	3.71×10^{-6}	5.54×10^{-8}
Hg ₂ ²⁺	3.10×10^{-6}	1.43×10^{-18}	6.40×10^{-23}	5.2×10^{-29}
Hg ²⁺	-	rozpustný	6.2×10^{-20}	2.9×10^{-29}
Pb ²⁺	3.3×10^{-8}	6.60×10^{-6}	8.9×10^{-6}	9.8×10^{-9}
Mg ²⁺	5.16×10^{-11}	rozpustný	rozpustný	rozpustný
Ca ²⁺	3.45×10^{-11}	rozpustný	rozpustný	rozpustný

	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
OH ⁻	6.92×10^{-22}	5.61×10^{-12}	5.02×10^{-6}	rozpustný	rozpustný
F ⁻	rozpustný	5.16×10^{-11}	3.45×10^{-11}	4.33×10^{-9}	1.84×10^{-7}
CO ₃ ²⁻		6.82×10^{-6}	3.36×10^{-9}	5.60×10^{-10}	2.58×10^{-9}
SO ₄ ²⁻		rozpustný	4.93×10^{-5}	3.44×10^{-7}	1.08×10^{-10}

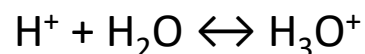
Acidobazické chování

Arrheniova teorie



kyseliny = látky schopné odštěpit proton
teorie nebrala v úvahu funkci rozpouštědla.

Brønstedova–Lowryho teorie



Látky se chovají jako kyseliny jen v přítomnosti zásady a naopak.

solvataci uvolněných protonů molekulami
rozpouštědla, teorie se týkala pouze protických
rozpouštědel.

kyseliny = donory protonu
zásady = akceptory protonu

Stronger Brønsted base

H_3C^-	H_2N^-	HO^-	F^-
H_3Si^-	H_2P^-	HS^-	Cl^-
H_3Ge^-	H_2As^-	HSe^-	Br^-
H_3Sn^-	H_2Sb^-	HTe^-	I^-

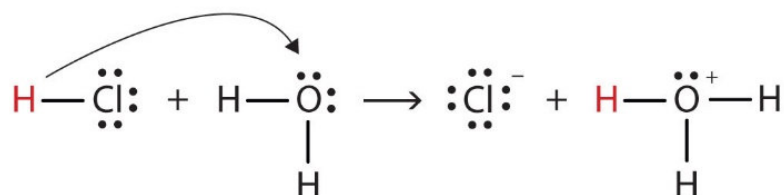
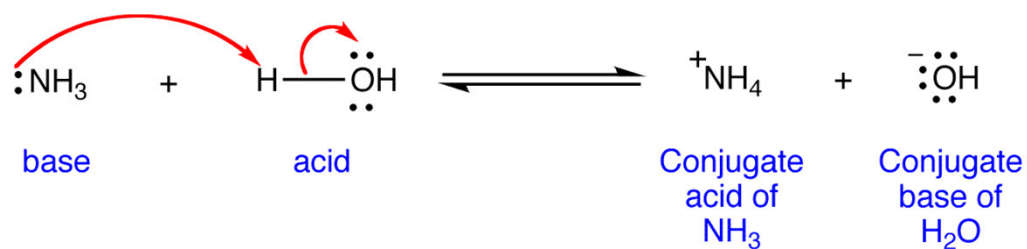
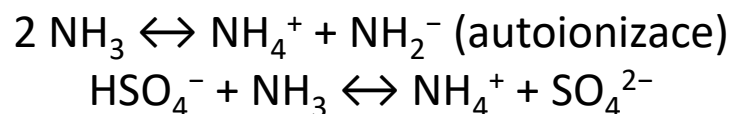


Solvoteorie

rozšíření Brønstedovy teorie pro aprotická rozpouštědla, požadavkem této teorie je autoionizace rozpouštědla.

kyseliny = látky, které při interakci s rozpouštědlem zvyšují koncentraci kationtů produkovaných autoionizací rozpouštědla.

roztok hydrogensíranu v kapalném amoniaku se chová jako kyselina:



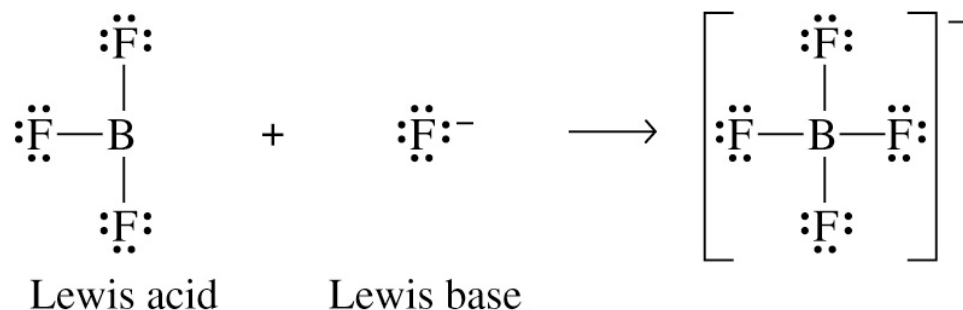
Lewisova teorie

Ize ji aplikovat i na sloučeniny, které neobsahují kyselý proton.

Kyselina = každá částice, která je akceptorem elektronových párů.

Např. kationty, molekuly s násobnými vazbami na centrálním atomu, molekuly s volnými d-orbitaly na centrálním atomu nebo elektronově deficitní molekuly.

Tyto částice jsou schopny přijmout volný elektronový pár jiné částice (báze), tím se vytvoří donor-akceptorní vazba.



Jako Lewisovy kyseliny lze chápat také kationty, včetně protonu.

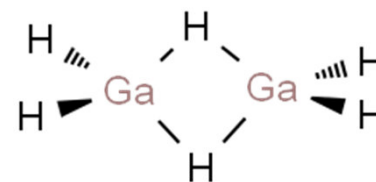
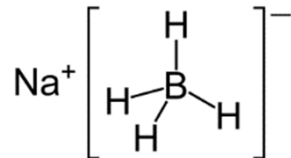
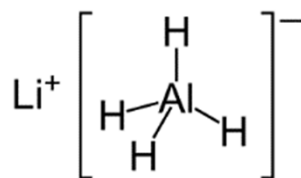
Jako Lewisovy báze lze chápat také anionty a neutrální ligandy.

Lewisova teorie

			H ₂					He
LiH	BeH ₂	BH ₃	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	Ne	
NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	Ar	
KH	CaH ₂	GaH ₃	GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr	Kr	
RbH	SrH ₂	InH ₃	SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Te	HI	Xe	
CsH	BaH ₂							

Lewis acid
 Lewis base

Lewis acid/base complex



Teorie tvrdých a měkkých, kyselin a zásad ("hard and soft (Lewis) acids and bases", HSAB)

„**Tvrký**“ = daná částice je malá, má vysoký náboj (kritérium náboje se vztahuje zejména ke kyselinám, k zásadám jen v menší míře), a je slabě polarizovatelná.

"**Měkký**" naopak znamená velký poloměr, malý náboj a velkou polarizaci.

vlastnost	HA	SA	HB	SB
elektronegativita	0,7-1,6	1,9-2,5	2,1-3,0	3,4-4,0
iontový poloměr [pm]	< 90	> 90	> 170	~ 120
náboj	≥ +3	≤ +2		

Tvrké Lewisovy kyseliny (HA) mají vysoko položený nejnižší neobsazený molekulový orbital (LUMO).

Měkké Lewisovy kyseliny (SA) mají nízko položený nejnižší neobsazený molekulový orbital (LUMO).

Tvrké Lewisovy zásady (HB) mají nízko položený nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO).

Měkké Lewisovy zásady (SB) vysoko nízko položený nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO).

Energetický rozdíl mezi HOMO/LUMO orbitalem je u komplexu složeného z SA a SB nižší, než u "tvrdých" analogů.

Tvrdé kyseliny (HA)

H⁺, kationty alkalických kovů (Li⁺, Na⁺, K⁺ ad.), Cr³⁺, Cr⁶⁺, Ti⁴⁺, BF₃, karbokation R₃C⁺

Měkké kyseliny (SA)

Rtuťné a rtuťnaté ionty Hg²⁺, Hg₂²⁺, Pt⁴⁺, Pd²⁺, Ag⁺, BH₃, *p*-chloranil, ryzí kovy (v oxidačním stavu 0)

Tvrdé zásady (HB)

OH⁻, alkoxidový anion RO⁻, malé halogenidové anionty (F⁻, Cl⁻), azan, karboxylátový anion, uhličitanový anion, hydrazin

Měkké zásady (SB)

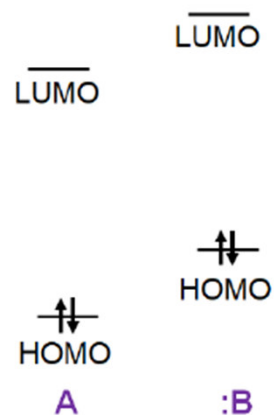
hydridový anion, thiolátový anion, jodidový anion, fosfin, thiokyanátový anion, benzen

HARD-SOFT ACIDS & BASES DIFFERENCES

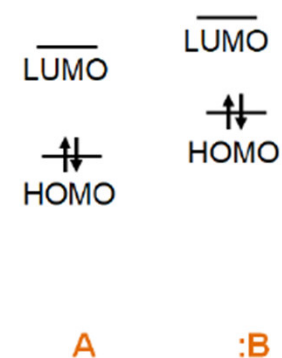
HARD ACID	SOFT ACID
Small ionic radius	Large ionic radius
High positive charge	Low positive charge
High energy LUMO	Low energy LUMO

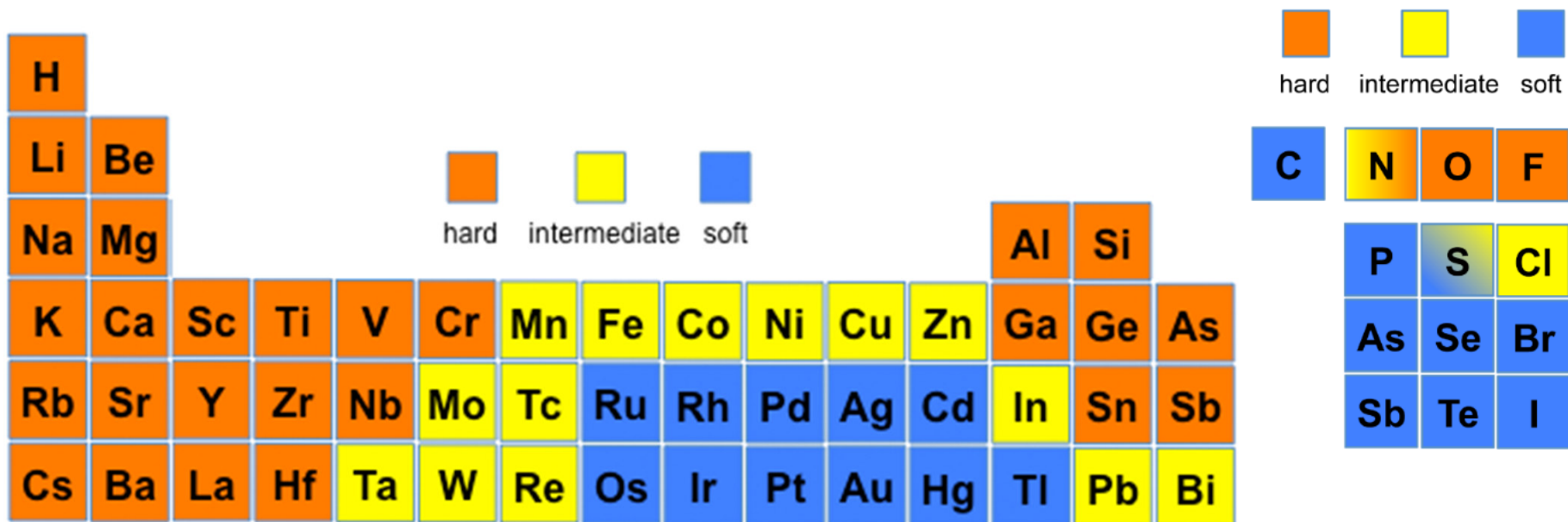
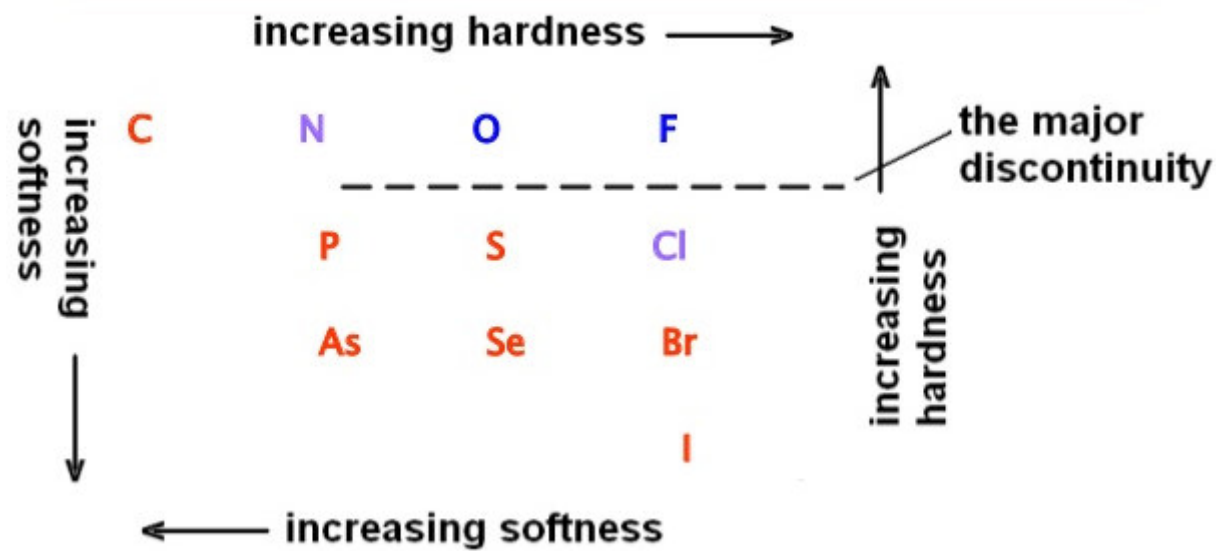
HARD BASE	SOFT BASE
Small radius	Large radius
Weak polarizability	High polarizability
High energy HOMO	Low energy HOMO

Typical Frontier Orbitals for Hard Acids and Bases



Typical Frontier Orbitals for Soft Acids and Bases





Sirovodíková srážecí metoda kvalitativní analýzy

= tradiční kvalitativní metoda analýzy kationtů je založena na rozpustnosti, resp. nerozpustnosti chloridů a sulfidů kovů a jejich následných reakcích.

1. vysrážení kationtů I. třídy roztokem kyseliny chlorovodíkové

Chloridový anion je tvrdší zásadou, než sulfidový anion (má menší poloměr) a vysráží proto tvrdší Lewisovy kyseliny (které by se srážely i se sulfanem; v prvním kroku je ale chceme oddělit, aby "nestínily" kationty II. třídy). Mezi tyto tvrdší kyseliny počítáme **Ag⁺**, **Pb²⁺** a **Hg₂²⁺**.

2. vysrážení kationtů II-IV. třídy sulfanovou vodou

Sulfidový anion je měkkou zásadou (SB) a sráží proto kationty měkčí, než kationty I. třídy. Jde o kationty **Bi³⁺**, **Cd²⁺**, **Cu²⁺**, **Hg²⁺**, **As³⁺**, **As⁵⁺**, **Sb³⁺**, **Sb⁵⁺**, **Sn²⁺**, **Sn⁴⁺**. Je zřejmé, že vyšší náboj znamená nižší tvrdost.

3. Od II. třídy tvrdost Lewisových kyselin stoupá, a to až k V. třídě kationtů, která zahrnuje **Mg²⁺**, **Li⁺**, **Na⁺**, **K⁺** a **NH₄⁺**. Zvláště kationty alkalických kovů platí za tvrdé kyseliny (HA), které jsou velmi dobře solvatovány vodou (hydratovány) a jejich soli jsou proto dobře rozpustné. Tyto ionty se rozlišují plamennými zkouškami.

Qualitative Analysis Separation

	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5
HSAB acids	Soft	Borderline and soft	Borderline	Hard	Hard
Reagent	HCl	H ₂ S (acidic)	H ₂ S (basic)	(NH ₄) ₂ CO ₃	Soluble
Precipitates	AgCl	HgS	MnS	CaCO ₃	Na ⁺
	PbCl ₂	CdS	FeS	SrCO ₃	K ⁺
	Hg ₂ Cl ₂	CuS	CoS	BaCO ₃	NH ₄ ⁺
		SnS	NiS		
		As ₂ S ₃	ZnS		
		Sb ₂ S ₃	Al(OH) ₃		
		Bi ₂ S ₃	Cr(OH) ₃		

SOLUTION OF CATIONS, GROUPS 1-5

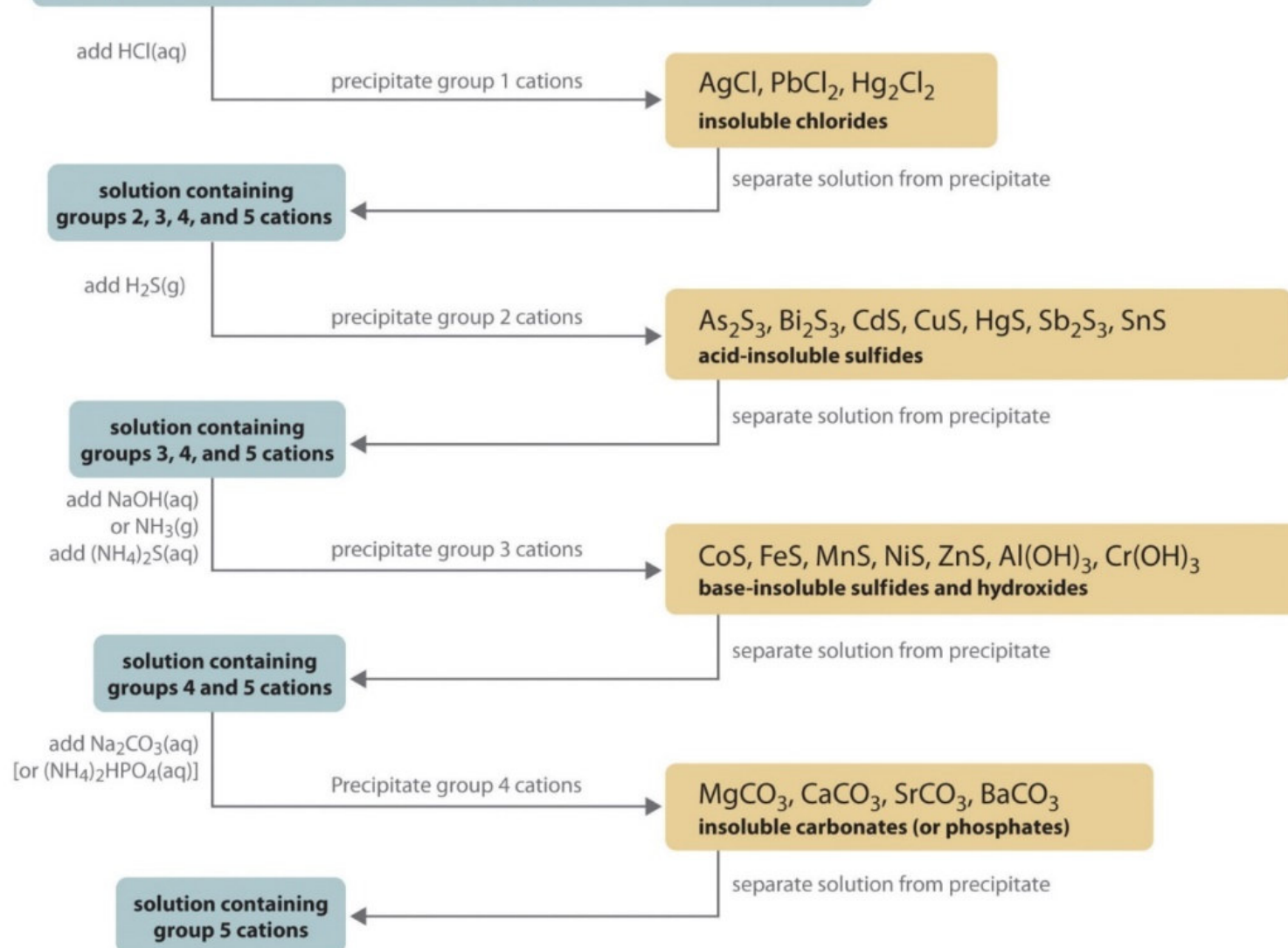
group 1 cations: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}

group 2 cations: As^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+}

group 3 cations: Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}

group 4 cations: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

group 5 cations: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+



Barevnost solí

Absorpce záření je u komplexů způsobena vnitřními elektronovými přechody o konkrétní energetické hodnotě. Pokud absorbovaná energie odpovídá vlnové délce v oblasti viditelné části spektra (380 až 770 nm), jsou komplexy barevné. Sůl tvořená SA-SB je tmavší než její "tvrdý" analog. Příkladem může být oxid olovnatý PbO (SA-HB), respektive sulfid olovnatý. (SA-SB). Zatímco PbO je žluto-oranžová látka, PbS je černý.

Katalytické jedy

Jako katalyzátory se často užívají elementární kovy (platina, nikl ad.), tedy velmi měkké Lewisovy kyseliny (mají nulový náboj). Jako katalytické jedy proto fungují měkké Lewisovy zásady, např. sulfidy. Kovy s nimi zreagují.

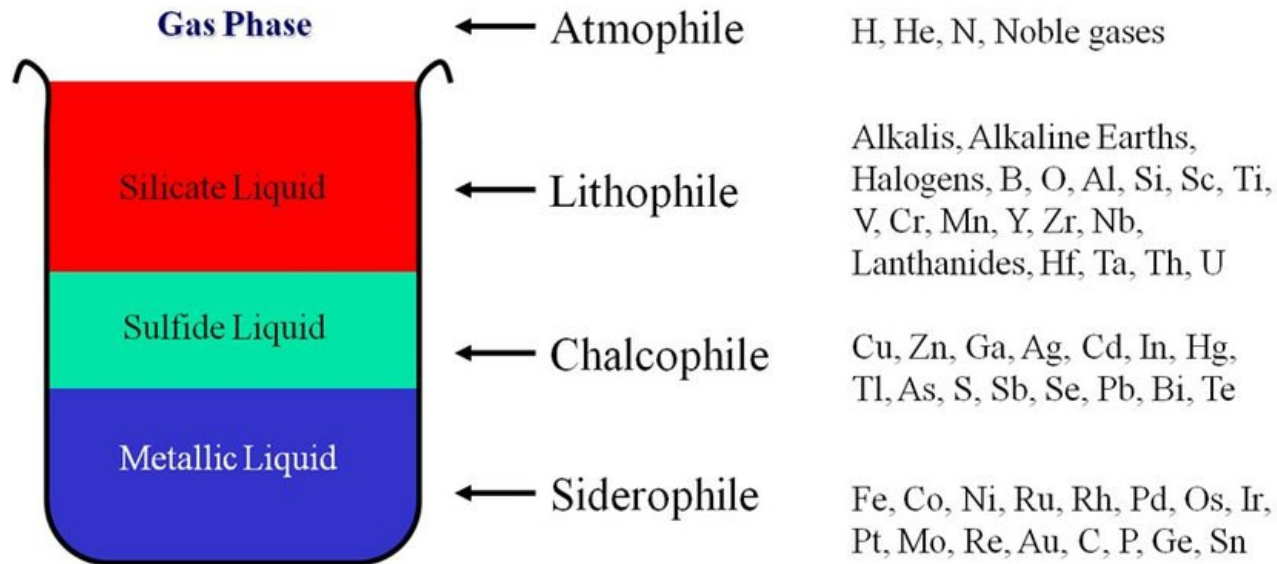
Fajansova pravidla

Fajansova pravidla korespondují s Paulingovým výpočtem iontovosti vazby pomocí elektronegativit a také s HSAB, predikující vlastnosti vazby na základě polarizovatelnosti (založená na velikosti a náboji atomu). Binární sloučeniny **soft acid** a/nebo **soft base** jsou obvykle kovalentní.

compound	Fajans	Pauling	HSAB
NaCl	low + charge, larger cation, smaller anion, ionic	$3.16 - 0.93 = 2.19$ ionic	hard acid, borderline base; ionic
AlI ₃	high + charge, smaller cation, larger anion, covalent	$2.66 - 1.61 = 1.05$ covalent	hard acid, soft base covalent

Např. vazba v jodovodíku (HI) je téměř nepolární (rozdíl elektronegativit 0,3), jodovodík je však nejsilnější z halogenvodíkových kyselin v důsledku snadné polarizovatelnosti velkého atomu jodu, zvýšení polarizability vazby H-I a následně její elektrolytické disociace

Goldschmidtova klasifikace prvků



Litofilní prvky vykazují silnou afinitu ke kyslíku, vyskytují se v silikátových minerálech, případně jako halogenidy. Litofilní prvky tedy tvoří kationty, které považujeme za tvrdé Lewisovy kyseliny (HA). Ty se vážou s kyslíkem jakožto π -donorem.

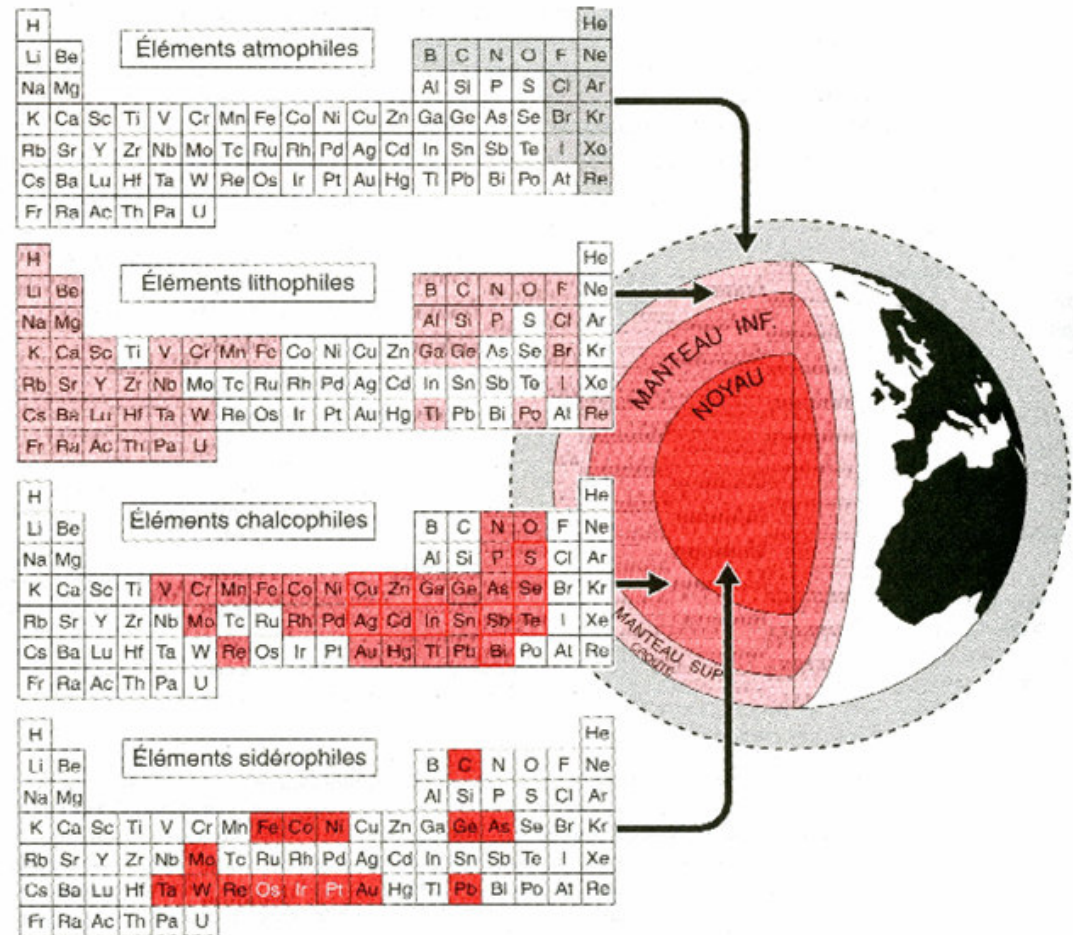
Chalkofilní prvky mají silnou afinitu k síře; tvoří s ní sulfidy. Oproti litofilním prvkům jsou jejich kationty měkčími kyselinami.

Goldschmidtova klasifikace prvků

Pomocí konceptu HSAB můžeme vysvětlit, proč se vápník vyskytuje v litosféře jako síran nebo uhličitán (HA-HB, neboť anionty kyslíkatých solí obsahují atomy kyslíku sloužící jako donoři π -elektronů), olovo jako sulfid a zlato jako tellurid anebo ryzí (elementární zlato je nejměkčí kyselinou, což je dáno velikostí, elektronovou strukturou i nulovým nábojem).

Group →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Period																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	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
5	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
6	55 Cs	56 Ba	*	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
7	87 Fr	88 Ra	**	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

Goldschmidt classification:	Lithophile	Siderophile	Chalcophile	Atmophile	Synthetic
------------------------------------	------------	-------------	-------------	-----------	-----------



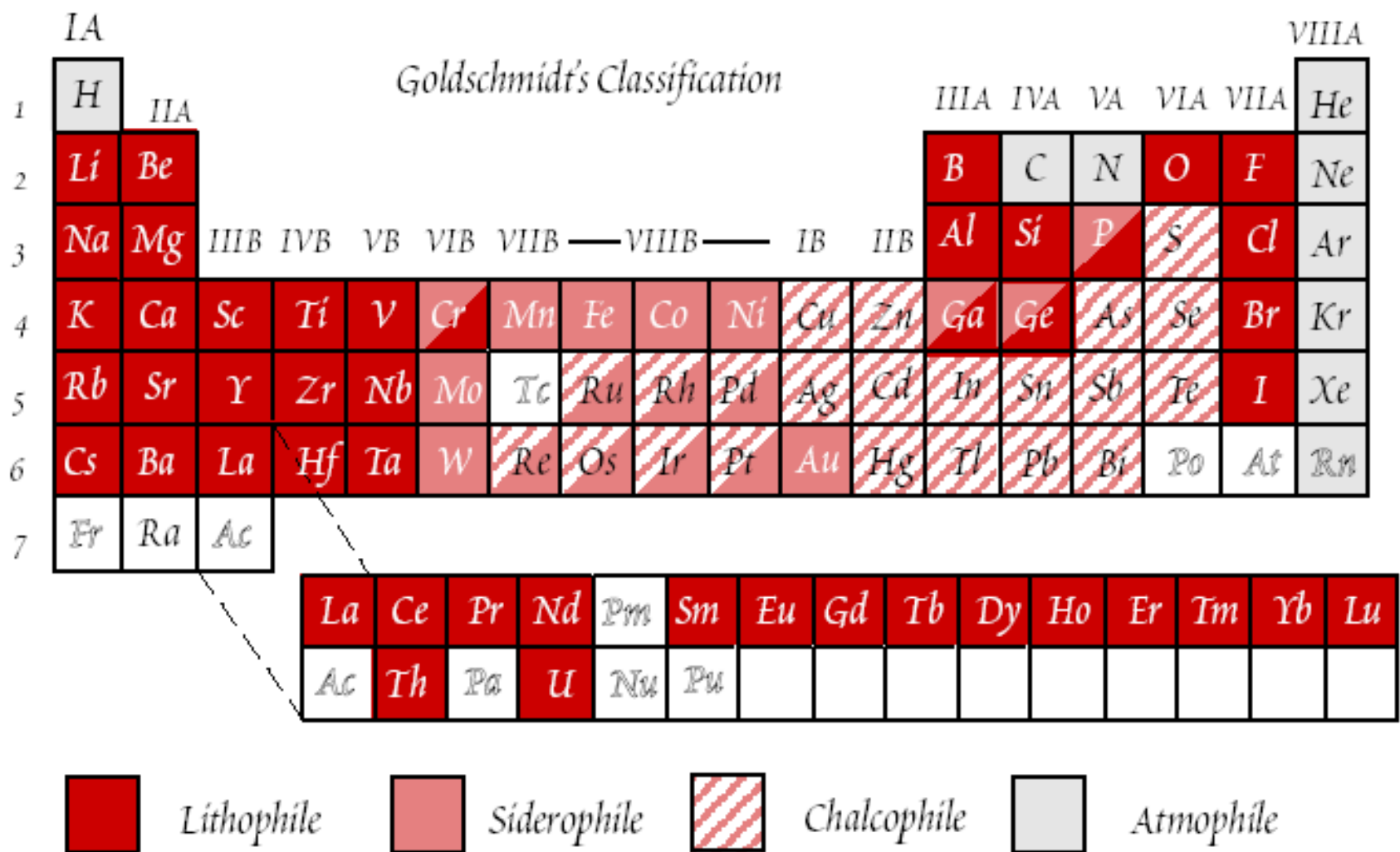


Figure 7.2. Goldschmidt's classification of the elements.

Rozpustnost a HSAB

Rozpustnost ve vodě

Voda rozpouští látky, které disponují alespoň jednou "tvrdou" částí. Sloučenina vznikající kombinací soft acid-soft base je málo rozpustná v polárních rozpouštědlech jako voda.

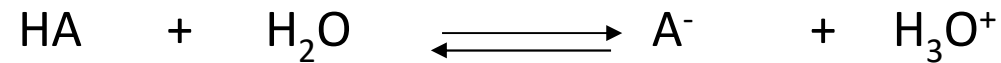
Sulfid olovnatý není rozpustný ve vodě (sulfidový anion je měkčí zásadou než oxidový anion; olovnatý kation je měkkou Lewisovou kyselinou).

Sulfid sodný ale rozpustný ve vodě je, protože sodný kation je tvrdou Lewisovou kyselinou, kterou voda dobře solvatuje.

Jodid stříbrný je nerozpustný ve vodě díky kombinaci soft acid, Ag^+ and soft base, I^- .

Jodid lithný je výsledek kombinace Li^+ (hard acid) a I^- (soft base) a tedy rozpustný ve vodě.

Disociace kyselin ve vodě a pKa



Rovnovážná konstanta : $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] [\text{H}_2\text{O}]}$

Pokud roztok není příliš koncentrovaný, je voda v nadbytku, její koncentraci můžeme považovat za konstantní a zahrnout ji do konstanty, dostáváme tzv. **disociační konstantu K_A** :

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \qquad K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Disociace vícesytných kyselin probíhá jako postupné odštěpování protonů z molekuly kyseliny, o rovnovážných koncentracích rozhoduje disociace kyseliny do 1. stupně, platí:

$$K_{A1} \gg K_{A2} \gg K_{A3}$$

$$\text{pKa} = -\log(K_A)$$

silné kyseliny: $K_A > 10^{-2}$

ve vodě jsou úplně disociovány na oxoniové ionty a příslušné anionty

příklady: HClO_4 , HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HI , HBr

středně silné kyseliny: $K_A = 10^{-4} - 10^{-2}$

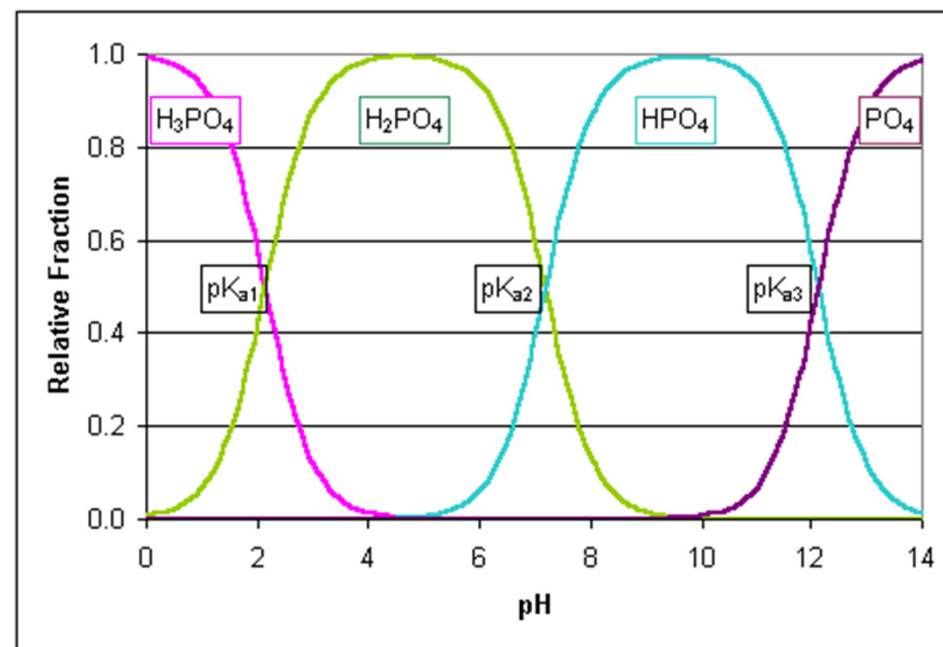
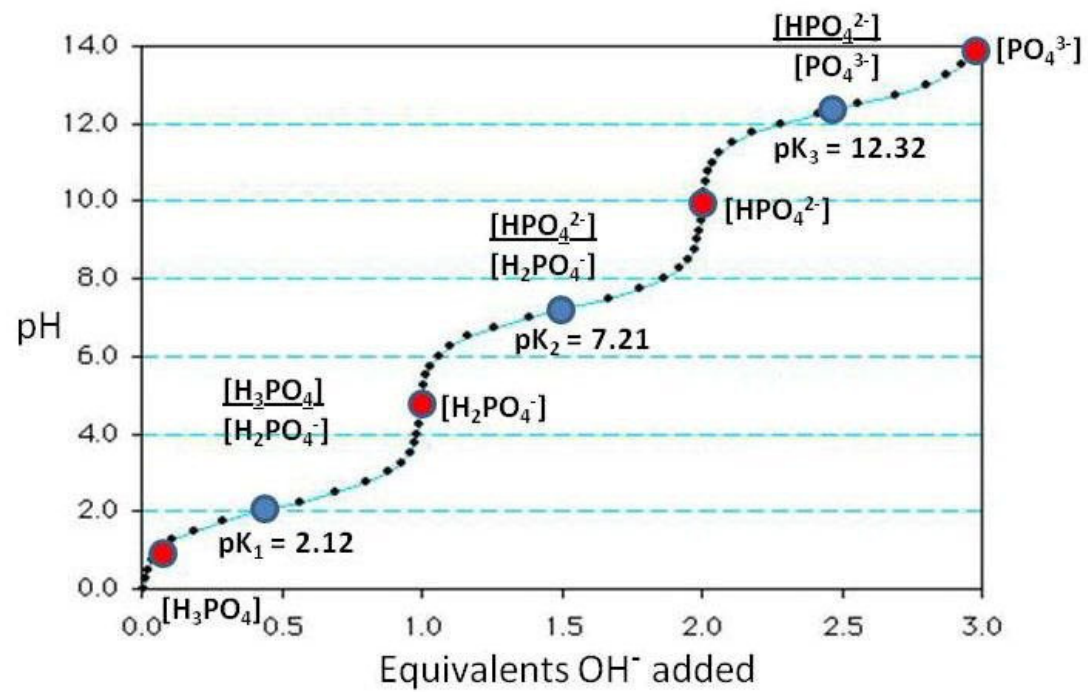
ve vodných roztocích jsou koncentrace nedisociovaných molekul a disociací vzniklých iontů srovnatelné

příklady: HF , H_3PO_4 , HNO_2

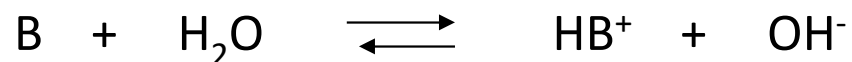
slabé kyseliny: $K_A < 10^{-4}$

ve vodě jsou disociovány velmi málo, převažují nedisociované molekuly

příklady: H_2CO_3 , H_2S , HCN , HOCl , H_3BO_3



Disociace zásad ve vodě





Disociační konstanta K_B : obdobně jako pro kyseliny

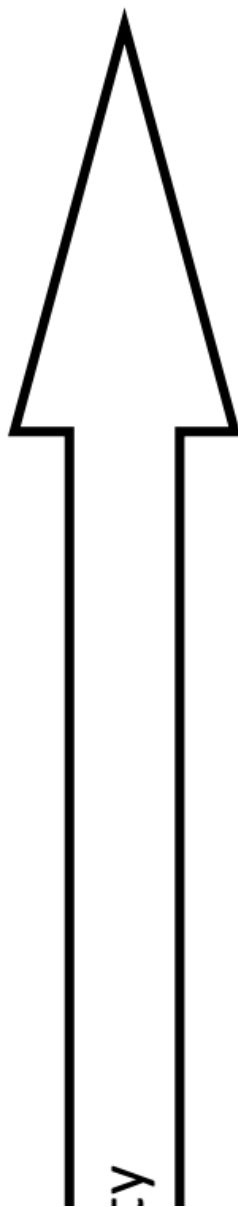
$$K_B = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

silné zásady $K_B > 10^{-2}$ **ve vodě jsou úplně disociovány** příklady: hydroxidy, oxidy, sulfidy a hydridy alkalických kovů a kovů alkalických zemin

středně silné zásady $K_B = 10^{-4} - 10^{-2}$ **ve vodě jsou částečně disociovány** příklady: fosforečnany a uhličitany alkalických kovů

slabé zásady $K_B < 10^{-4}$ **ve vodě jsou nepatrně disociovány** příklady: NH_3 , siřičitany, hydrogenuhličitany, hydrogensulfidy

Acid			Base				
	perchloric acid	HClO_4	}	Do not undergo base ionization in water	ClO_4^-	perchlorate ion	
	sulfuric acid	H_2SO_4			HSO_4^-	hydrogen sulfate ion	
	hydrogen iodide	HI			I^-	iodide ion	
	hydrogen bromide	HBr			Br^-	bromide ion	
	hydrogen chloride	HCl			Cl^-	chloride ion	
	nitric acid	HNO_3			NO_3^-	nitrate ion	
	hydronium ion	H_3O^+		H_2O	water		
	hydrogen sulfate ion	HSO_4^-		SO_4^{2-}	sulfate ion		
	phosphoric acid	H_3PO_4		H_2PO_4^-	dihydrogen phosphate ion		
	hydrogen fluoride	HF		F^-	fluoride ion		
	nitrous acid	HNO_2		NO_2^-	nitrite ion		
	acetic acid	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$		CH_3CO_2^-	acetate ion		
	carbonic acid	H_2CO_3		HCO_3^-	hydrogen carbonate ion		
	hydrogen sulfide	H_2S		HS^-	hydrogen sulfide ion		
	ammonium ion	NH_4^+		NH_3	ammonia		
	hydrogen cyanide	HCN		CN^-	cyanide ion		
	hydrogen carbonate ion	HCO_3^-		CO_3^{2-}	carbonate ion		
	water	H_2O		OH^-	hydroxide ion		
	hydrogen sulfide ion	HS^-	}	Undergo complete base ionization in water	S^{2-}	sulfide ion	
	ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$			$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	ethoxide ion	
ammonia	NH_3	NH_2^-			amide ion		
hydrogen	H_2	H^-			hydride ion		
methane	CH_4	CH_3^-			methide ion		



pKa	Chemical Formula	Name
-10	HClO ₄	Perchloric acid
-7	HCl	Hydrochloric acid
-3.0	H ₂ SO ₄	Sulfuric acid
-1.74	H ₃ O ⁺	Hydronium
-1.37	HNO ₃	Nitric acid
+1.96	HSO ₄ ⁻	Bisulfate ion
+1.90	H ₂ SO ₃	Sulfurous acid
+2.16	H ₃ PO ₄	Phosphoric acid
+2.46	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	-
+3.18	HF	Hydrofluoric acid
+4.75	CH ₃ COOH	Acetic acid
+4.97	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	-
+6.35	H ₂ CO ₃	Carbonic acid
+6.74	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	-
+6.99	H ₂ S	Dihydrogen sulfide
+7.20	HSO ₃ ⁻	Sulfurous acid
+7.21	H ₂ PO ₄ ⁻	Dihydrogen phosphate
+8.96	[Zn(H ₂ O) ₆] ²⁺	-
+9.21	HCN	Hydrogen cyanide
+9.25	NH ₄ ⁺	Ammonium
+10.33	HCO ₃ ⁻	Bicarbonate

Superkyseliny

Superkyseliny jsou látky, které jsou kyselější než 98% kyselina sírová. Mají nižší hodnotu Hammettovy kyselostní funkce než -12. Patří mezi ně:

Kyselina fluoroantimoničná (nejsilnější) ($H_0 = -31,3$)

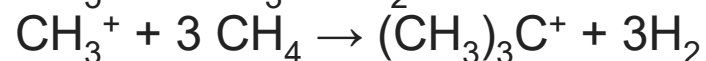
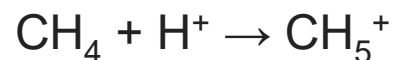
Magická kyselina (směs fluorsírové a fluoridu antimoničného) ($H_0 = -19,2$)

Kyselina fluorosírová ($H_0 = -15,1$)

Kyselina trifluormethansulfonová ($H_0 = -14,9$)

Kyselina chloristá ($H_0 = -13,0$)

Tyto kyseliny jsou schopny esterifikace a jsou schopny reagovat s methanem podle rovnice:



Acidobazické chování hydridů

s atomovým číslem vzrůstá ve skupinách i periodách kyselý charakter hydridů

Electronegativity increases, acidity increases

Bond strength decreases, acidity increases

	6A(16)	7A(17)
	H ₂ O	HF
	H ₂ S	HCl
	H ₂ Se	HBr
	H ₂ Te	HI

14	15	16	17
6 CH₄ Neither acid nor base	7 NH₃ Weak base $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$	8 H₂O Neutral	9 HF Weak acid $K_a = 6.8 \times 10^{-4}$
14 SiH₄ Neither acid nor base	15 PH₃ Very weak base $K_b = 4 \times 10^{-28}$	16 H₂S Weak acid $K_a = 9.5 \times 10^{-8}$	17 HCl Strong acid

Increasing acid strength (downward arrow)

Increasing base strength (upward arrow)

Increasing acid strength (rightward arrow)

Increasing base strength (leftward arrow)

Weakest Brønsted Acid				Weakest Brønsted Acid			
H ₄ C	H ₃ N	H ₂ O	HF	[H ₄ N] ⁺	[H ₃ O] ⁺	[H ₂ F] ⁺	[HNe] ⁺
H ₄ Si	H ₃ P	H ₂ S	HCl	[H ₄ P] ⁺	[H ₃ S] ⁺	[H ₂ Cl] ⁺	[HAr] ⁺
H ₄ Ge	H ₃ As	H ₂ Se	HBr	[H ₄ As] ⁺	[H ₃ Se] ⁺	[H ₂ Br] ⁺	[HKr] ⁺
H ₄ Sn	H ₃ Sb	H ₂ Te	HI	[H ₄ Sb] ⁺	[H ₃ Te] ⁺	[H ₂ I] ⁺	[HXe] ⁺
Strongest Brønsted Acid				Strongest Brønsted Acid			

Acidity increases within a given row
(electronegativity effect)

	C	N	O	F
Hydride	(H ₃ C-H)	(H ₂ N-H)	(HO-H)	(F-H)
pK _a	48	38	15.7	3.2
			S	Cl
			(HS-H)	(Cl-H)
			7.0	-7
			Se	Br
			(HSe-H)	(Br-H)
			3.9	-9
				I
				(I-H)
				-10

Acidity increases within a
given column
(bond strength effect)

Ch. 3 - 46

Short pKa table

Functional group	Example	pKa
Alkane	CH ₄	~50
Amine	:NH ₃	~35
Alkyne	R-C≡C-H	25
Water	HO-H	16
Protonated amines	NH ₄ ⁺ Cl ⁻	10
Carboxylic acids	H ₃ C-COOH	5
Hydrochloric acid	HCl	-8

Weaker acid

Stronger acid

	Ka
H ₂ O	1 x 10 ⁻¹⁴
H ₂ S	1 x 10 ⁻⁷
H ₂ Se	2 x 10 ⁻⁴
H ₂ Te	2 x 10 ⁻³

	Ka	pKa
HF	6.3 x 10 ⁻⁴	3.1
HCl	1.3 x 10 ⁶	-7
HBr	1.0 x 10 ⁹	-9
HI	3.2 x 10 ⁹	-10

Acidobazické chování oxidů

S atomovým číslem vzrůstá ve skupinách zásadotvorný/zásaditý charakter oxidů, hydroxidů, oxokyselin a klesá v periodách.

↓ basicity increases

Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅		F ₂ O
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀	SO ₃	Cl ₂ O ₇
K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅	SeO ₃	Br ₂ O
Rb ₂ O	SrO	In ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	TeO ₃	I ₂ O ₅
Cs ₂ O	BaO	Tl ₂ O ₃	PbO ₂	Bi ₂ O ₅		

→ acidity increases

	1A (1)	2A (2)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
1								
2	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅ N ₂ O ₃			
3	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀ P ₄ O ₆	SO ₃ SO ₂	Cl ₂ O ₇ Cl ₂ O	
4	K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅ As ₄ O ₆	SeO ₃ SeO ₂	Br ₂ O	
5	Rb ₂ O	SrO	In ₂ O ₃ In ₂ O	SnO ₂ SnO	Sb ₂ O ₅ Sb ₄ O ₆	TeO ₃ TeO ₂	I ₂ O ₅	
6	Cs ₂ O	BaO	Tl ₂ O	PbO ₂ PbO	Bi ₂ O ₃	PoO ₂ PoO		
7	Fr ₂ O	RaO						

Strongly basic

Weakly basic

Amphoteric

Strongly acidic

Moderately acidic

Weakly acidic

Acidobazické chování oxokyselin

Čím slabší je O-H bond tím silnější je kyselina. O-H bond je oslabována v důsledku rostoucí elektronegativity centrálního atomu.

Zvýšení počtu atomu kyslíku zvyšuje oxidační číslo centrálního atomu. Vyšší oxidační číslo na centrálním atomu reprezentuje pozitivní náboj na atomu.

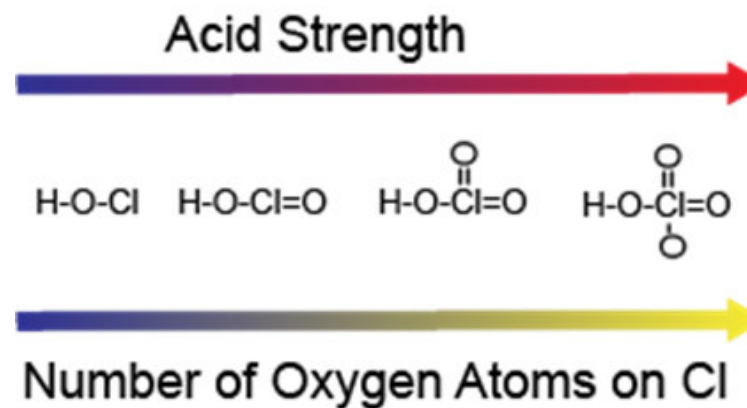
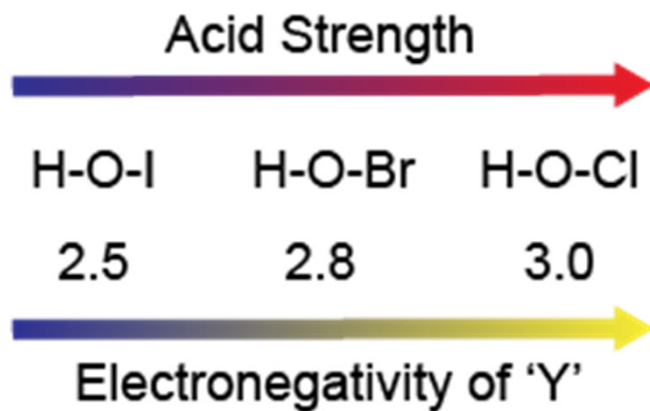
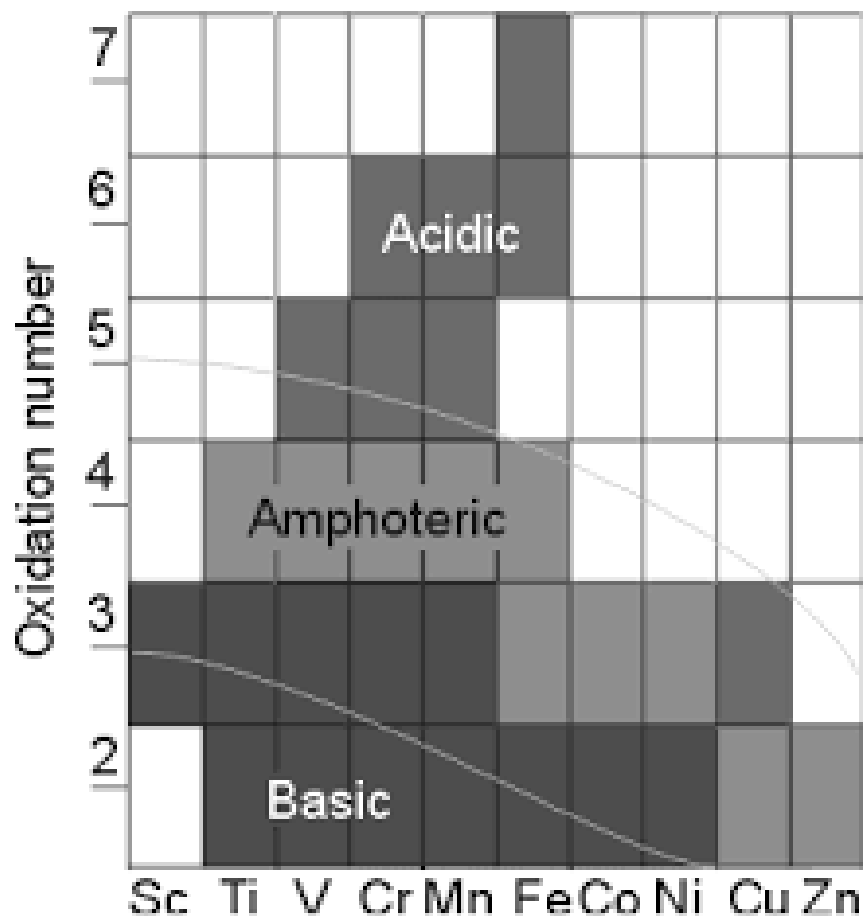


TABLE 16.6 Electronegativity Values (EN) of Y and Acid-Dissociation Constants (K_a) of the Hypohalous Acids, H—O—Y

Acid	EN of Y	K_a
HClO	3.0	3.0×10^{-8}
HBrO	2.8	2.5×10^{-9}
HIO	2.5	2.3×10^{-11}

Acid	Formula	Chlorine oxidation state	pK_a
<u>Hypochlorous acid</u>	HClO	+1	+7.5
<u>Chlorous acid</u>	HClO ₂	+3	+2.0
<u>Chloric acid</u>	HClO ₃	+5	-1.0
<u>Perchloric acid</u>	HClO ₄	+7	-10



Pravidla pro predikci síly oxokyselin

Oxo skupiny zvyšují aciditu v důsledku delokalizace náboje na aniontu rezonancí.

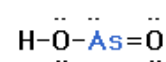
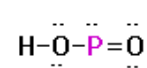
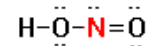
Síla kyseliny roste s vyšším poměrem kyslíků vzhledem k vodíkům:

- HClO nejslabší
- HNO₂
- H₂CO₃
- H₂SO₄
- HNO₃
- HMnO₄ nejsilnější



Oxoacids that have different central atoms which are from the same Group of the periodic table have increasing acid strength with **increasing electronegativity** of the central atom.

IV	V	VI	VII	VIII
C	N	O	F	Ne
Si	P	S		
Ge	As	Se		
Sn	Sb	Te		
Pb	Bi	Po		



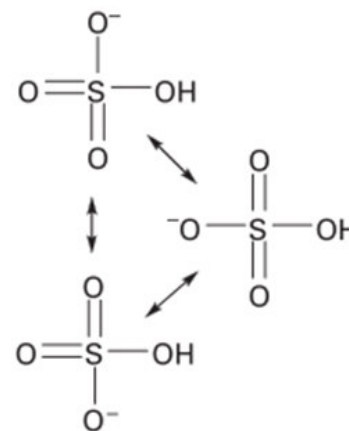
↑ increasing
electro-
negativity

↑ stronger
acid

Paulingova pravidla

1. Pro oxokyseliny $O_pE(OH)_q$ hodnota $pK_a \approx 8 - 5p$
2. Pro každý následující stupeň disociace polyprotických kyselin (pro $q > 1$) se hodnota pK_a zvýší o 5 jednotek.

To dovoluje vysvětlit pokles acidity oxokyselin chloru v řadě: $HOCl_4 > HClO_3 > HClO_2 > HClO$
Obdobně platí: $H_2SO_4 > H_2SO_3$ a $HNO_3 > HNO_2$.



Příklad

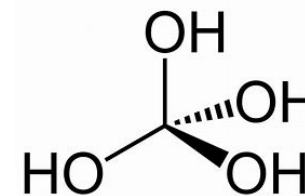
H_2SeO_4

1. vzorec kyseliny: $O_2Se(OH)_2$
2. pK_a do prvního stupně (disociován jeden proton) podle Paulingových pravidel:
 $pK_a = 8 - 5 \cdot 2 = -2$ (experimentální hodnota: -3)
3. pK_a do druhého stupně (disociovány oba protony) is thus $-2 + 5 = 3$ (experimentální hodnota: 1.9).

Mnoho oxidů nekovů a některé oxidy kovů po rozpuštění ve vodě nepřecházejí kompletně na kyselinu. Odchytky od Paulingových pravidel umožňují tyto skutečnosti detekovat.

Příklad

Rozpuštěním CO_2 ve vodě vzniká kyselina uhličitá, jejíž experimentální hodnota $\text{pK}_a = 6.4$, zatímco pravidla predikují hodnotu $\text{pK}_a = 3$. Chyba je v předpokladu, že veškerý CO_2 rozpuštěný ve vodě existuje jako kyselina uhličitá, ve skutečnosti je to pouze 1 - 2 %.



Ricciho pravidla



$$\text{pK}_a = 8 - 9m - 4n$$

$$n = a - b$$

kde m je formální náboj (oxidační číslo) centrálního atomu, n je počet ne-hydroxylových kyslíků ve vzorci kyseliny.



$$\text{pK}_a = 2.1 + 4.9(n - 1), \text{ with } n = 1, 2, 3 \text{ pro } K_1, K_2, K_3$$

Vazebný řád vazeb v oxokyselinách

$$\text{B.O.} = Vx + \text{Ch}_A/n_A$$

Vx = valence vybraného periferního atomu

Ch_A = náboj aniontu

n_A = celkový počet periferních atomů



$$\text{SO}_4^{2-} \quad V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -2, n_A = 4, \text{B.O.} = 2 + (-2/4) = 1.5$$

$$\text{SO}_3^{2-} \quad V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -2, n_A = 3, \text{B.O.} = 2 + (-2/3) = 1.33$$

$$\text{PO}_4^{3-} \quad V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -3, n_A = 4, \text{B.O.} = 2 + (-3/4) = 1.5$$

$$\text{NO}_3^- \quad V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -1, n_A = 3, \text{B.O.} = 2 + (-1/3) = 1.5$$

$$\text{NO}_2^- \quad V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -1, n_A = 2, \text{B.O.} = 2 + (-1/2) = 1.5$$

$$\text{BO}_3^{3-} \quad V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -3, n_A = 3, \text{B.O.} = 2 + (-3/3) = 1.0$$

$$\text{CO}_3^{2-} \quad V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -2, n_A = 3, \text{B.O.} = 2 + (-2/3) = 1.33$$

$$\text{ClO}_4^- \quad V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -1, n_A = 4, \text{B.O.} = 2 + (-1/4) = 1.75$$

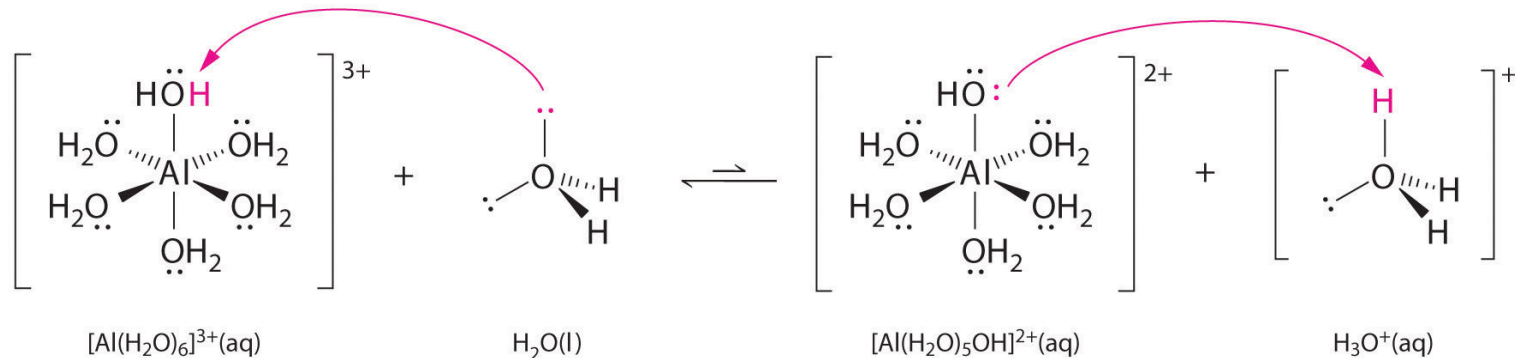
$$\text{ClO}_3^- \quad V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -1, n_A = 3, \text{B.O.} = 2 + (-1/3) = 1.66$$

$$\text{SiO}_4^{4-} \quad V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -4, n_A = 4, \text{B.O.} = 2 + (-4/4) = 1$$

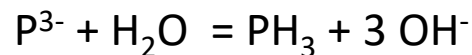
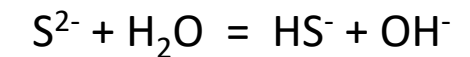
Polarizace iontů a acidobazické vlastnosti

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).

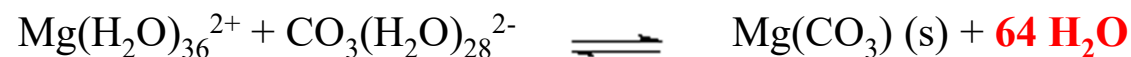
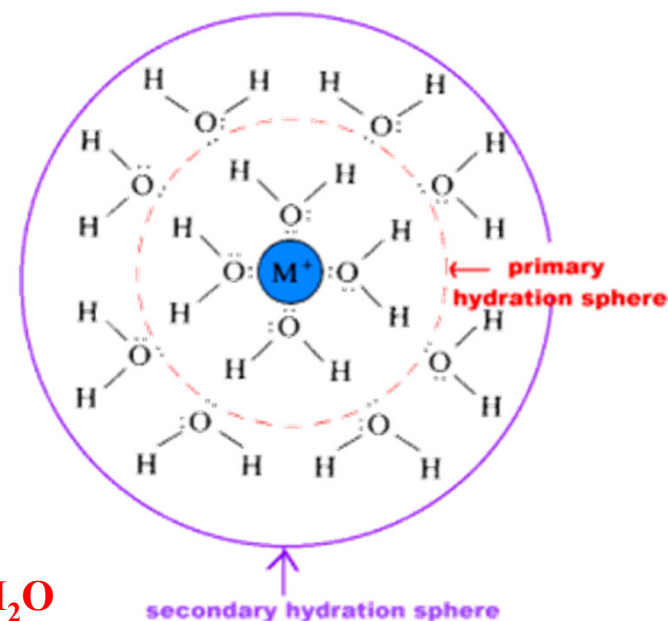
1) Nestabilní kationty vytvářejí ve vodném prostředí aquakationty, které reagují jako bronstedovské kyseliny



2) Nestabilní anionty budou vázat protony z molekul vody, vodné roztoky těchto aniontů proto budou reagovat zásaditě.



Kyselé a zásadité ionty přitahují silně molekuly vody v primární hydratační sféře, což vede k silnějšímu poutání molekul i vně této sféry a tvorbu sekundární, případně dalších hydratačních sfér.



Vznik sraženiny je provázen uvolněním velkého množství molekul vody

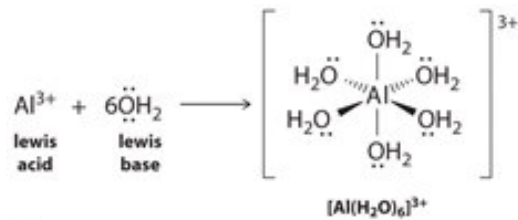
Hydration Numbers and Hydrated Radii of Some Hydrated Ions

Ion	Z^2/r	Hydration Number	Hydrated Radius (pm)
Cs ⁺	0.0055	6	228
K ⁺	0.0066	7	232
Na ⁺	0.0088	13	276
Li ⁺	0.0111	22	340
Ba ²⁺	0.0268	28	
Str ²⁺	0.0303	29	
Ca ²⁺	0.0351	29	
Mg ²⁺	0.0465	36	
Cd ²⁺	0.0549	39	
Zn ²⁺	0.0599	44	

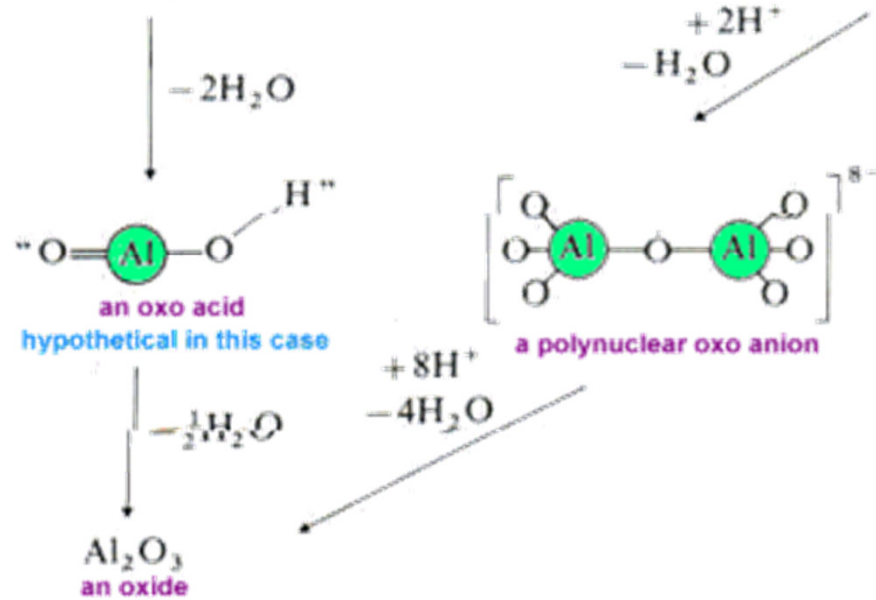
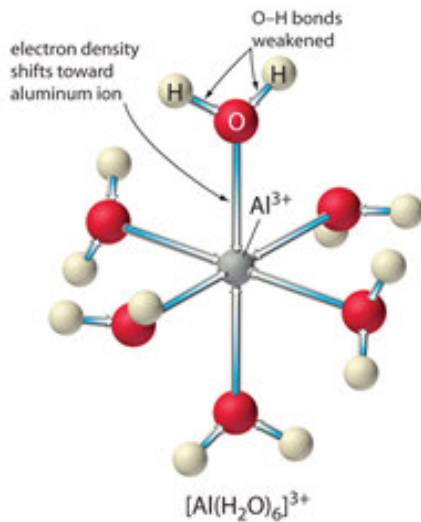
SOURCES: Hydration numbers from A. T. Rutgers and Y. Hendrikx, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 2184 (1962). Hydrated radii from R. P. Hanzlik, *Inorganic Aspects of Biological and Organic Chemistry*, Academic Press, New York, 1976, p. 31.

NOTE: Z^2/r ratios corrected for electronegativity using equation (2.11).

Higher pH (more basic solutions)
 or, more acidic cations (at a given pH)

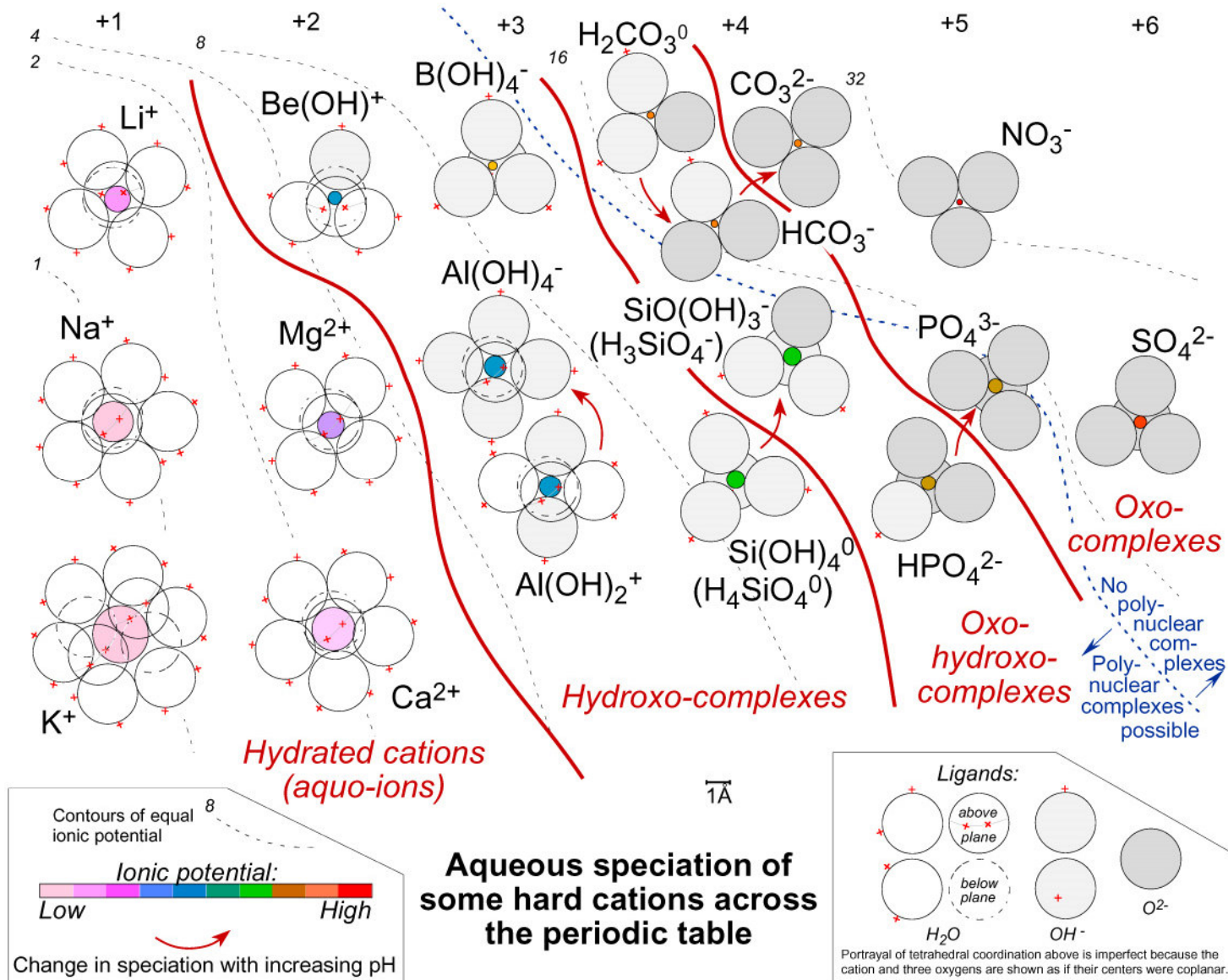


(a)



pH při kterém se sráží hydroxid:

$$pH = pK_a - \left(\frac{1}{z}\right) \log [M^{z+}] - \frac{5.6}{z}$$



No	Type of salt is involved in hydrolysis	Mechanism of hydrolysis	Cations types	Anions types
1	A salt formed between a strong acid and a strong base is a neutral salt	No hydrolysis (pH=7)	Strong base cations Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	Strong acid anions Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻
2	A salt formed between a strong acid and a weak base is an acid salt	Cationic hydrolysis (pH<7)	Weak base cations Insoluble in water base cations: NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ and others	Strong acid anions Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻
3	A salt formed between a weak acid and a strong base is a basic salt	Anionic hydrolysis (pH>7)	Strong base cations Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	Weak acid anions F ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , S ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , SiO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻
4	A salt formed between a weak acid and a weak base can be neutral, acidic, or basic depending on the relative strengths of the acid and base.	Cationic-anionic hydrolysis (pH≈7)	Weak base cations Insoluble in water base cations: NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ and others	Weak acid anions F ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , S ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , SiO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻

The effect of the charge on the metal ion on acidity:

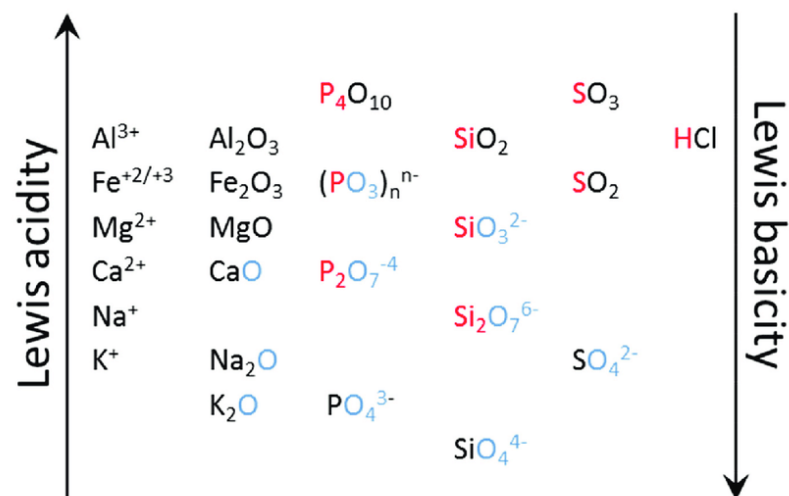
The higher the charge on metal ions of about the same size, the more acidic will the metal ion be:

	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">increasing metal ion charge</div>			
Metal ion:	Na ⁺	Ca ²⁺	La ³⁺	Th ⁴⁺
Ionic radius (Å):	1.02	1.00	1.03	0.94
pK _a :	14.1	12.7	8.5	3.2
Log K ₁ (OH ⁻):	-0.1	1.3	5.5	10.6

increasing metal ion acidity

Metal ion	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Cd ²⁺	Ba ²⁺	Ce ³⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺
<i>r</i> / Å	0.69	0.72	0.74	1.26	0.97	1.34	1.034	1.10	1.32	0.96
ρ	1.45	1.28	1.18	0.12	0.52	0.20	0.65	0.36	0.21	0.81

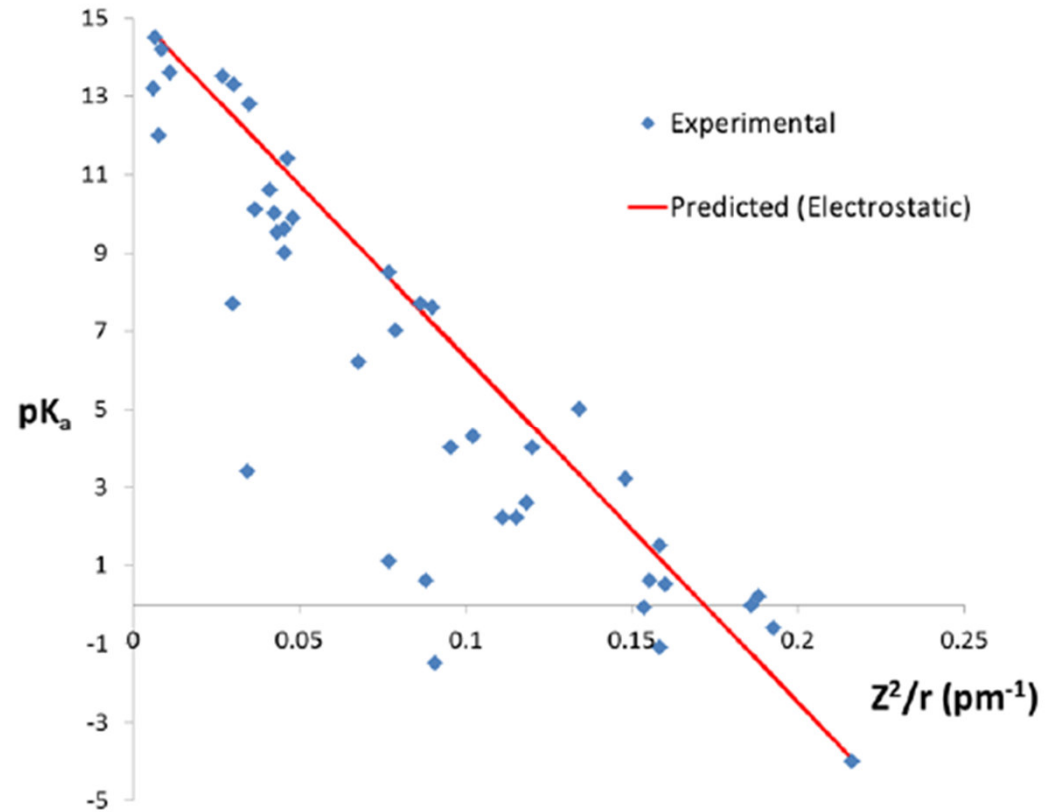
Metal ion	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺
<i>r</i> / Å	0.97	0.66	0.535	1.33	0.99	0.69	0.80	0.55	0.74	0.72
ρ	0.26	1.66	4.68	0.10	0.49	2.18	0.93	4.30	1.18	1.28



pK_a kovových iontů ve vodných roztocích

Wulfsbergův vzorec:

$$\text{pK}_a = 15.14 - 88.16(Z^2/r)$$



Vliv elektronegativity

Kationty prvků s elektronegativitami většími než 1.5 mají menší hodnoty pK_a (jsou více kyselé) než ionty ostatních prvků obdobného náboje a velikosti.

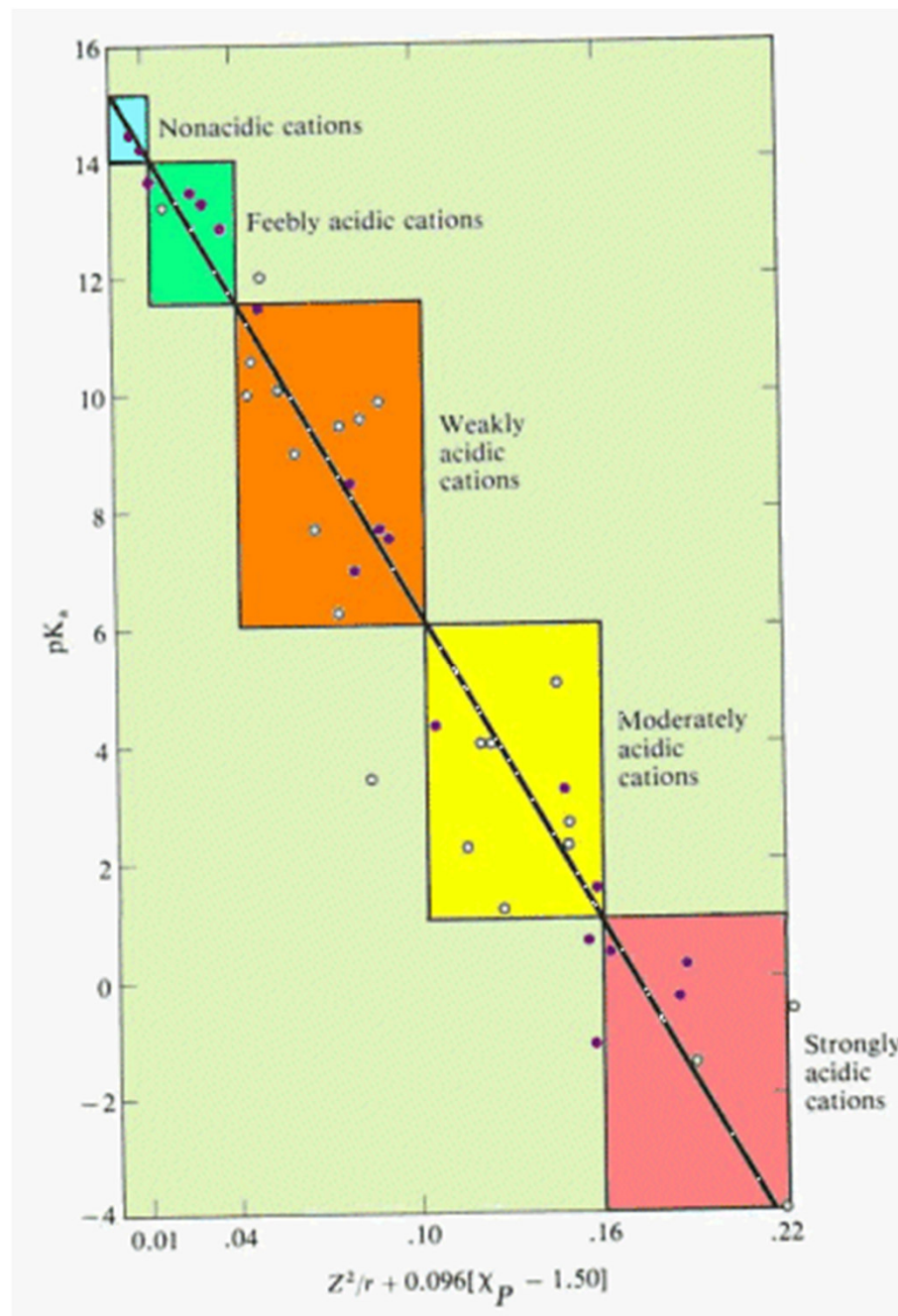
Wulfsbergův vzorec:

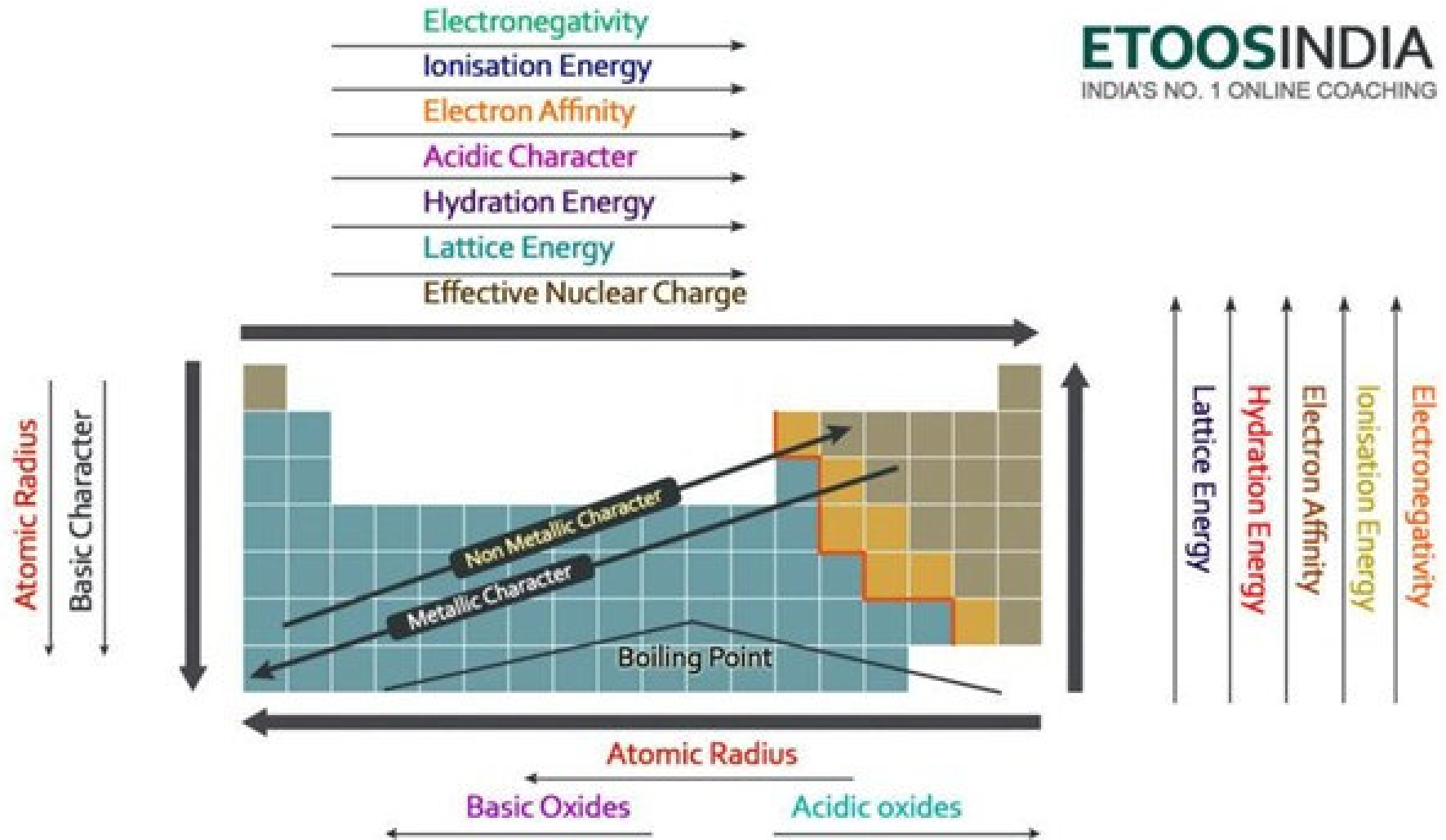
$$pK_a = 15.14 - 88.16[(Z^2/r) + 0.096(EN-1.50)]$$

Platí jen pro prvky jejichž Paulingova elektronegativita je větší než 1,5)

Relationship between Z^2/r Ratios and Acidity of Metal Ions				
Z^2/r Ratio	Z_p	Category	pK_a Range	Examples
0.00-0.01	< 1.8	Nonacidic cations	14-15	Most +1 ions of the s-block
0.00-0.01	> 1.8	Feebly acidic cations	11.5-14	Tl ⁺
0.01-0.04	< 1.8	Feebly acidic cations	11.5-14	Most +2 ions of the s- and f-block
0.01-0.04	> 1.8	Weakly acidic cations	8-11.5	Most +2 ions of the d-block
0.04-0.10	< 1.8	Weakly acidic cations	6-11.5	All +3 ions of the f-block
0.04-0.10	> 1.8	Moderately acidic cations	1-6	Most +3 ions of the d-block
0.10-0.16	< 1.8	Moderately acidic cations	1-6	Most +4 ions of the f-block
0.10-0.16	> 1.8	Strongly acidic cations	1-4	Most +4 ions of the d-block
0.16-0.22	< 1.8	Strongly acidic cations	1-4	1
0.16 and up	> 1.8	Very strongly acidic cations	< 1-4	
0.22 and up	< 1.8	Very strongly acidic cations	< 1-4	

Note: The electronegativities of the p-block elements vary too greatly to allow their inclusion in one category of "cation."





Hydratace iontů a standardní elektrodový potenciál

Ionizační energie a **elektronová afinita** se týkají vzniku iontů z izolovaných atomů v plynném stavu.

Vznik iontů v roztoku zahrnuje:

1. Atomizace: standardní stav \rightarrow volný atom (g)
2. Ionizace: volný atom (g) \rightarrow volný ion (g)
3. Hydratace: volný ion (g) \rightarrow hydratovaný ion(aq)

Pokud je tento proces sledován

za standardních podmínek (25 °C, 101,325 kPa),

předpokládá se, že je prvek ve styku s roztokem svých iontů o koncentraci 1 mol/l

měří se srovnáním vůči vodíkovému systému

nazývá se sledovaná veličina **standardním elektrodovým potenciálem** (E), nebo také redoxpotenciálem.

Vztah mezi standardním elektrodovým potenciálem a Gibbsovou energií:

$$\Delta G = -|z|.F.E$$

z je počet elektronů zúčastněných v oxidačně-redukčním procesu



F je Faradayova konstanta (96487 C/mol)

Redoxní potenciál (oxidačně-redukční potenciál, redox potenciál) = míra schopnosti redoxního systému převést jednoho z reakčních partnerů do oxidovaného stavu. Vyjadřuje redukční stav systému v milivoltech (napětí mezi standardní vodíkovou elektrodou a příslušným oxidačně-redukčním přechodem)

Čím více má činidlo $E > 0$, tím větším je oxidačním činidlem, čím má $E < 0$, tím je silnějším redukčním činidlem.

Čím má kov zápornější hodnotu redoxního potenciálu, tím má větší schopnost uvolňovat elektrony.

TABLE 17.1 Standard Reduction Potentials at 25 °C

	Reduction Half-Reaction	E° (V)		
Stronger oxidizing agent 	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	2.87	Weaker reducing agent 	
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78		
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51		
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36		
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33		
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23		
	$Br_2(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09		
	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80		
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77		
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70		
	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54		
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40		
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34		
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15		
	<hr/>			
		$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$		0
	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	- 0.13		
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	- 0.26		
	$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	- 0.40		
	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	- 0.45		
	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	- 0.76		
	$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	- 0.83		
	$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	- 1.66		
	$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	- 2.37		
	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	- 2.71		
	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	- 3.04		
Weaker oxidizing agent			Stronger reducing agent	

Periodic Table of the Elements

Groups →

Periods ↓

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
2 3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4 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
5 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
6 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
7 87 Fr	88 Ra	89 +Ac	104 Rf	105 Ha	106	107	108	109	110								

Alkali Metals

Alkali Earth Metals

Transition Metals

Rare Earth Metals

Other Metals

Non Metals

Halogens

Noble Gases

Electron Surplus ← **Reducing Elements** → **Oxidizing Elements** → Electron Deficit

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	Lanthanides
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	Actinides

A periodic table of redox behavior

H																	He	
He	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Ne	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ar	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Xe	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

Atoms with **positive** charge (i.e. those with more electrons than protons) are chemically **oxidized** relative to their elemental condition.

Atoms with **negative** charge (i.e. those with more electrons than protons) are chemically **reduced** relative to their elemental condition.



Elements that exist in nature in just one **positively** charged state

For example, K^+ and Ca^{2+} .

Elements that exist in nature in more than one **positively** charged state

For example, Mo^{6+} , Mo^{4+} , & Mo^{2+} .

Elements that exist in nature in elemental (uncharged) form and in at least one **positively** charged state

For example, Fe^{3+} , Fe^{2+} , & Fe .

Elements that exist in nature in states ranging from **positively** charged to **negatively** charged

For example, S^{6+} to S^{2-} .

Elements that exist in nature in elemental (uncharged) form and in at least one **negatively** charged state

For example, O_2 to O^{2-} .

Elements that exist in nature in just one **negatively** charged state

For example, F^- and Cl^- .

Elements that exist in nature in no charged state at all (the noble gases)

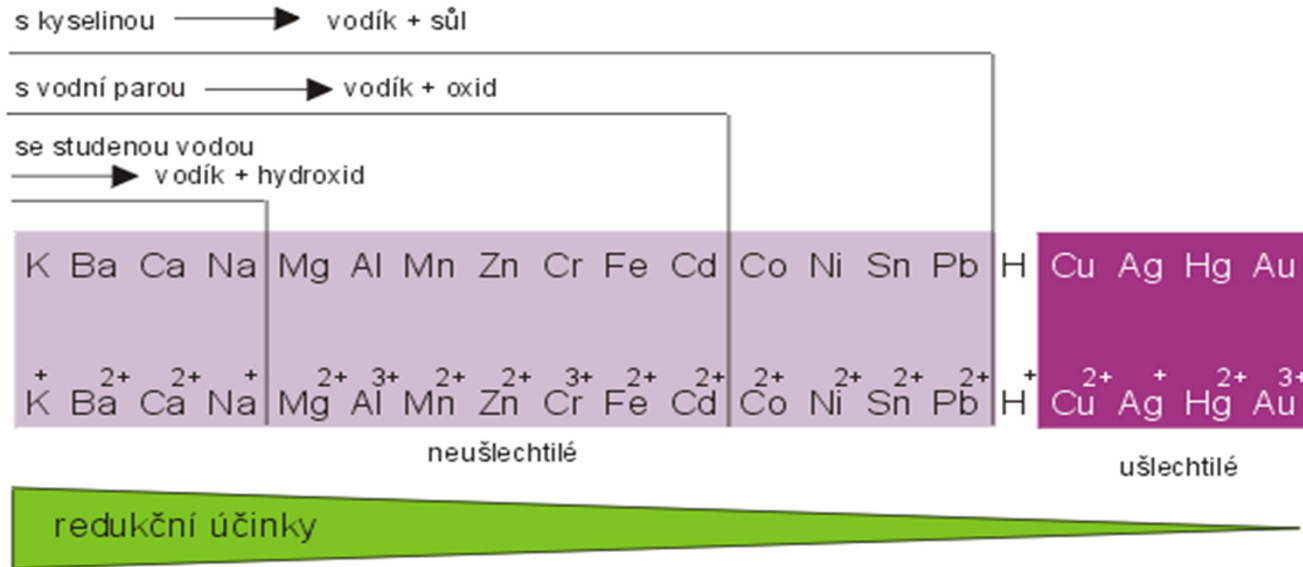
Elements with no redox chemistry in nature

Elements with at least some redox chemistry in nature

(and thus with multiple forms that can't be shown on a one-cell-per-element table like this one, but shown in their multiple forms on the Earth Scientist's Periodic Table of the Elements and Their Ions)

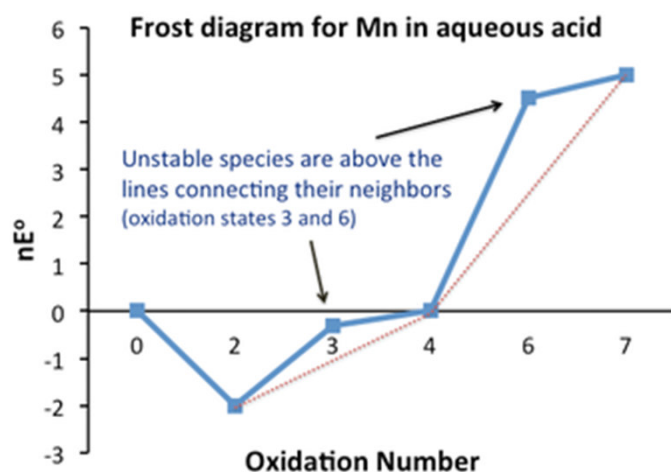
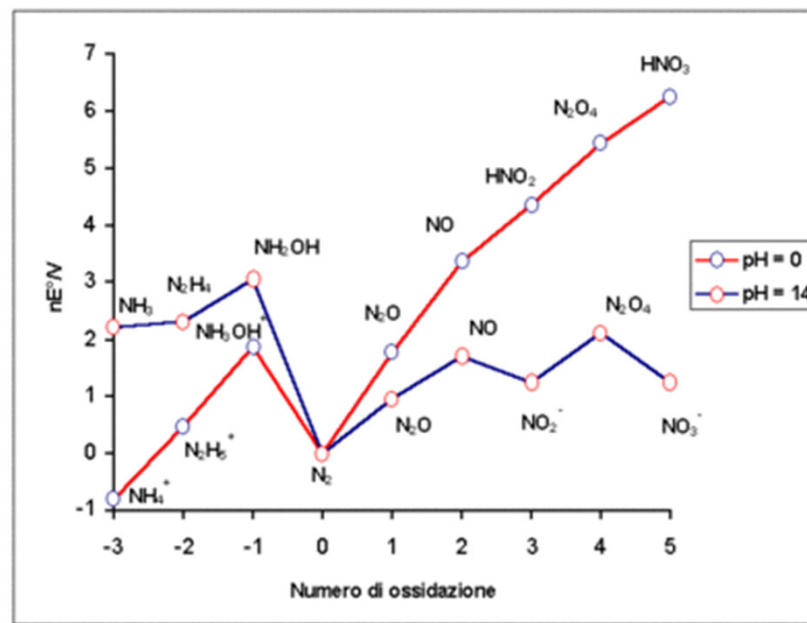
Elements with no redox chemistry in nature

Elektrochemická řada napětí

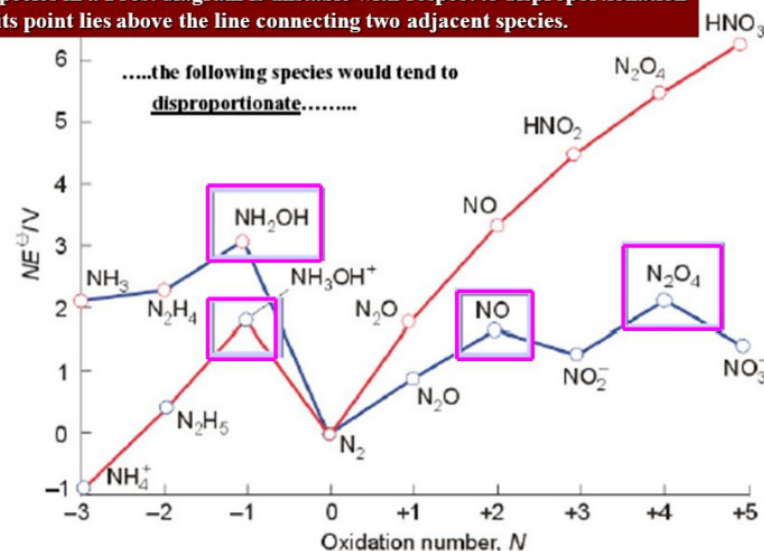


Frostův diagram

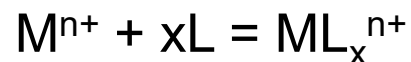
Tendence dvou látek k **synproporcionaci** či **disproporcionaci** lze vyjádřit Frostovým diagramem oxidačních čísel; pokud je u látek hodnota $\Delta G/F$ níže než čára spojující příslušná oxidační čísla na obou stranách, pak tyto látky, jsou-li společně přítomny v roztoku, podléhají synproporcionaci.



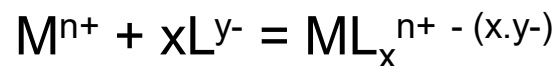
A species in a Frost diagram is unstable with respect to disproportionation if its point lies above the line connecting two adjacent species.



KOORDINAČNÍ SLOUČENINY

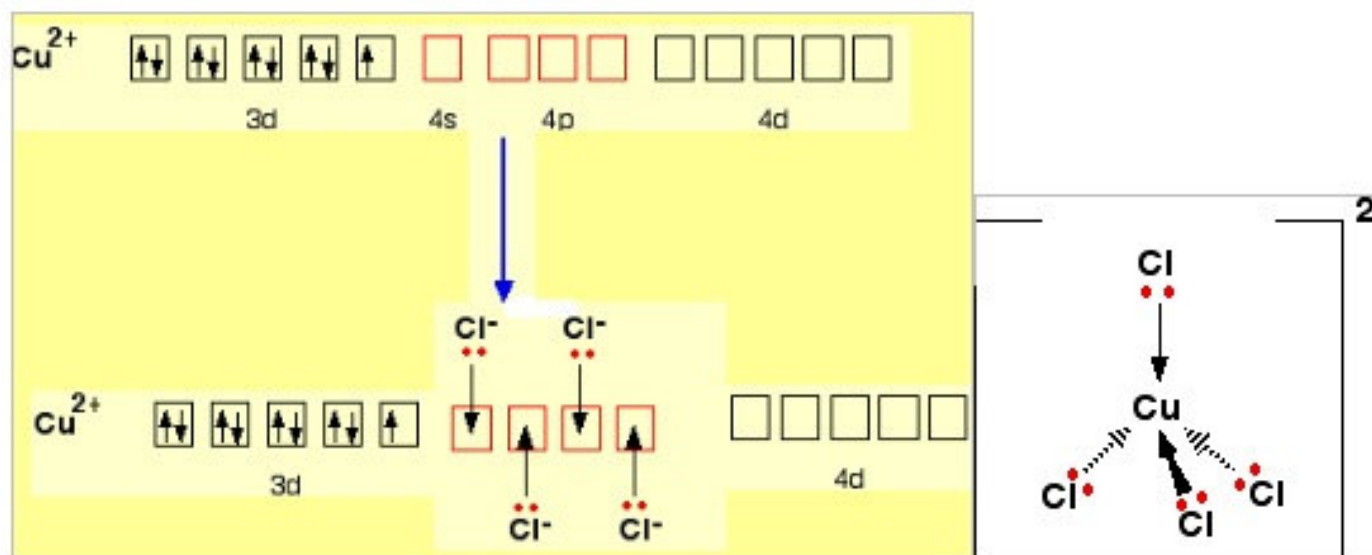


(M = centrální atom, L= neutrální ligand)



(L= aniontový ligand)

Koordinační číslo - počet atomů ligandů přímo vázaných na centrální atom v jeho koordinační sféře prostřednictvím tzv. **donorového atomu** (většinou C, P, N, O, S nebo halogen)

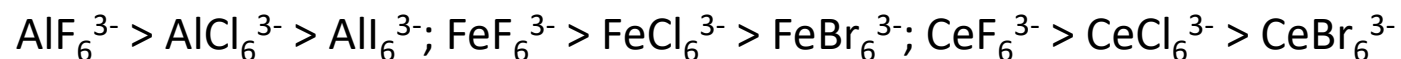


Stabilita komplexů

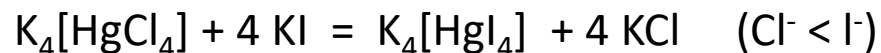
1. Nejvýše nabité kationty vážou přednostně nejmenší anionty. Např.:



2. Při vzniku iontových komplexů mohou hrát významnou roli elektrostatické síly, což vysvětluje z **řady stability**: s rostoucí velikostí iontů (a tím pádem i vzdáleností iontů) vznikají méně stabilní komplexní ionty. To platí zejména tehdy, má-li centrální kation konfiguraci vzácného plynu nebo vysoký náboj.



3. Četné výjimky z tohoto pravidla indikují zapojení také jiných než čistě elektrostatických interakcí. Např.



4. Stabilita komplexů se zvyšuje u ligandů obsazujících několik koordinačních míst najednou (tzv. cheláty)

Chelátové komplexy:

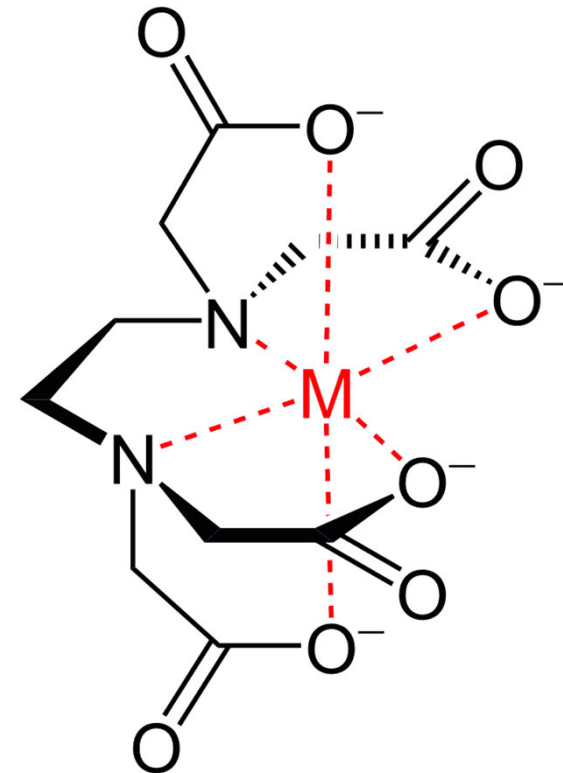
- cheláty, vznikají při koordinaci tzv. vícevazebných ligandů (tj. ligandů obsahujících více donorových atomů) za vzniku cyklů, nejčastěji čtyř-, pěti- či šestičlenných

Např.: koordinace $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (ethyldiaminu = en)



na Cu^{2+} za vzniku komplexu $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ = bis(ethyldiamin) měďnatý komplex

- typické ligandy tvořící chelátové
- komplexy- chelatační činidla –
- sloučeniny mající v uhlíkovém
- řetězci zabudovány dva či
- více dusíkových atomů
- (popřípadě atomů kyslíku či
- síry- obvyklých donorových atomů)



5. Komplexy některých iontů (Cr^{3+} , Co^{3+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Ni^{2+}) velmi neochotně mění ligandy. Tyto ionty mají nezaplňené d-slupky.

d^3 : Cr^{3+} ,

d^6 : Co^{3+} , Pt^{4+}

d^8 : Ni^{2+} , Pt^{2+}

U nezaplňené d-slupky vzniká nepříznivé rozložení náboje pro přisun dalšího ligandu, který má nahradit jeden z původních.

Klasifikace koordinačních sloučenin:

podle koordinačního čísla centrálního atomu:

koord. č. 2 (zřídka) - lineární $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

koord. č. 3 (zřídka) - trojúhelník $[\text{HgI}_3]^-$

koord. č. 4 (často) - tetraedr $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$

- čtverec $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

koord. č. 5 (zřídka) - trojboká pyramida nebo

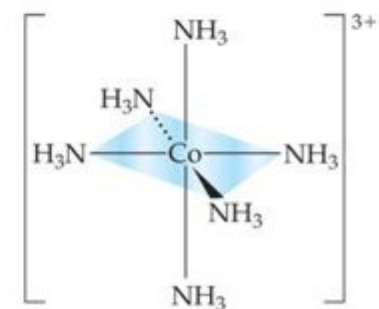
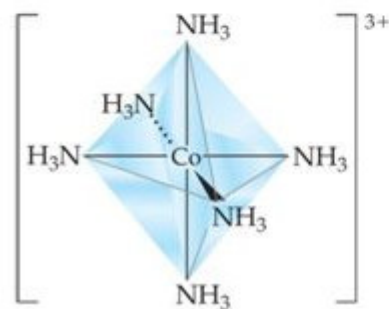
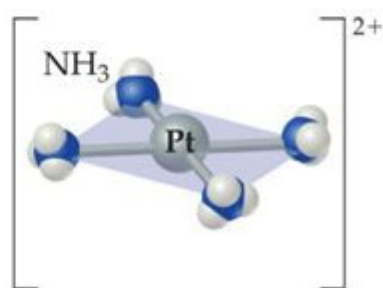
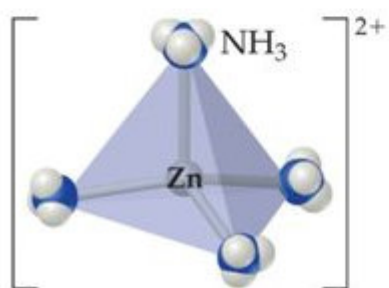
čtvercová pyramida $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

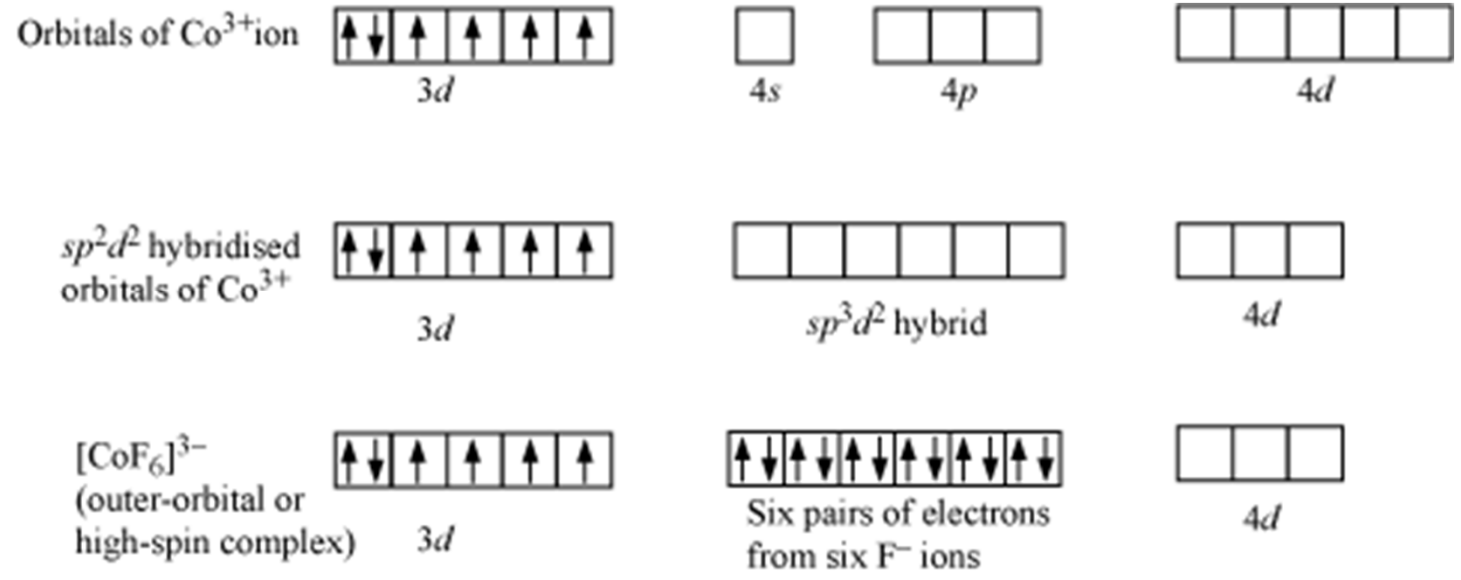
koord. č. 6 (nejčastější) - oktaedr $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

koord. č. 7 (zřídka) - pentagonál. bipyramida $[\text{ZrF}_7]^{2-}$

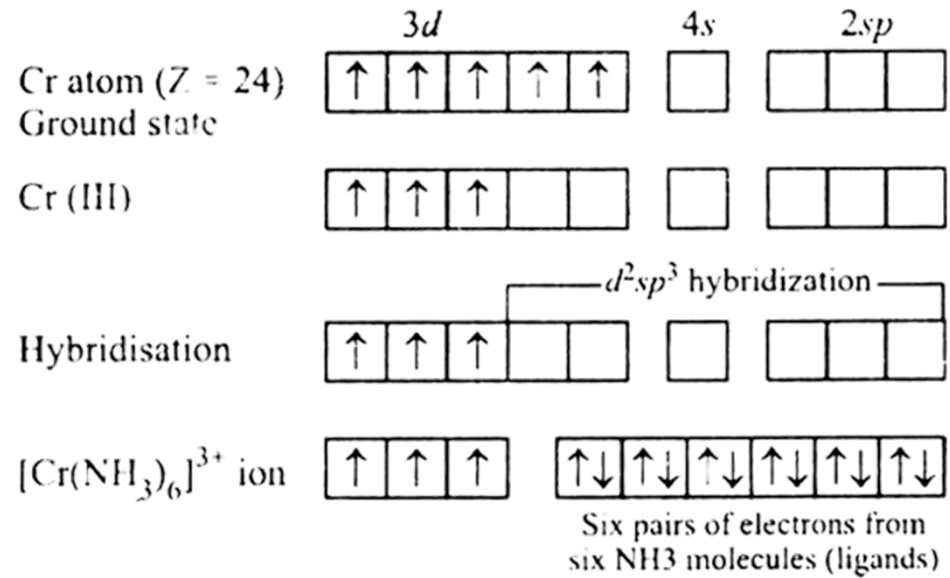
Teorie hybridizace

Coordination number	Shape	Hybridization	Examples
2	Linear	sp	$[\text{CuCl}_2]^-$
4	Tetrahedral	sp^3	$[\text{CuCl}_4]^-$
4	Square planar	dsp^2	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
6	Octahedral	sp^3d^2	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

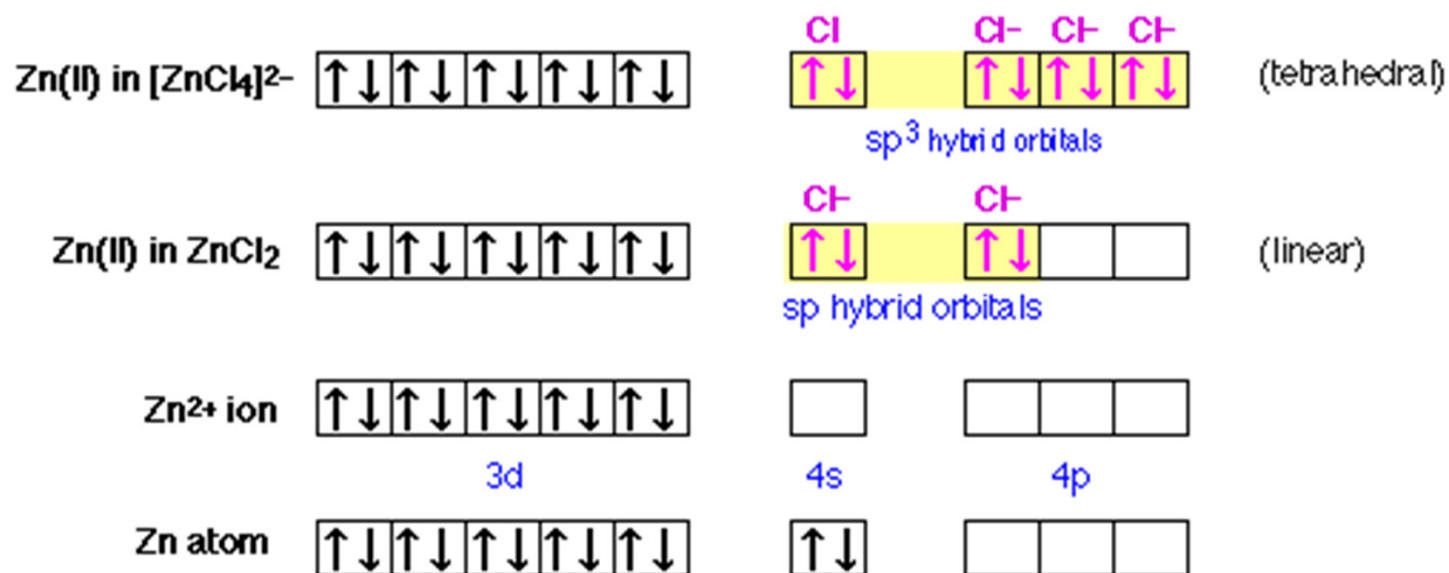




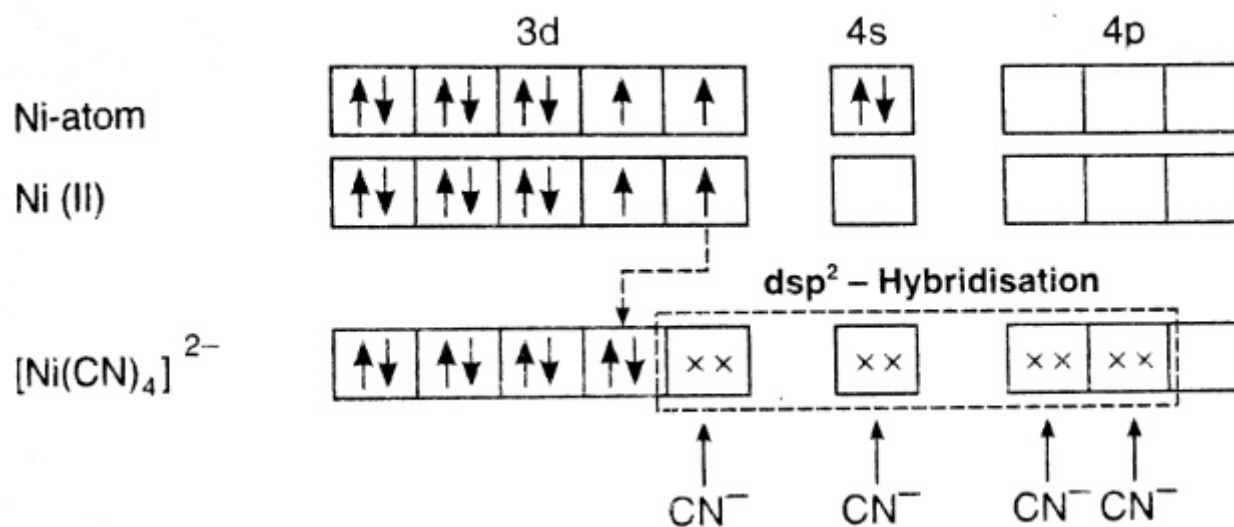
d^2sp^3



sp³



dsp²



Teorie krystalového a teorie ligandového pole

Teorie krystalového pole uvažuje pouze elektrostatické interakce, teorie ligandového pole je zobecněním předchozí teorie, zahrnuje i jiné typy interakcí.

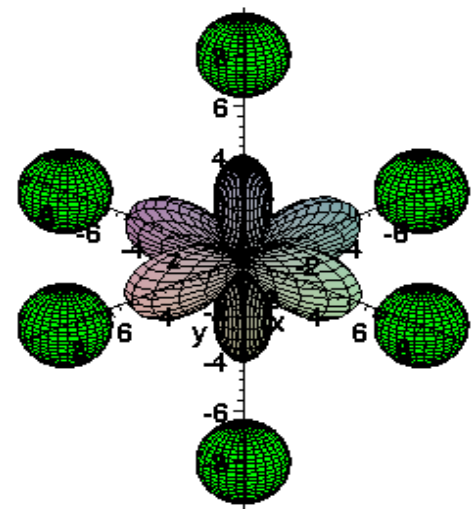
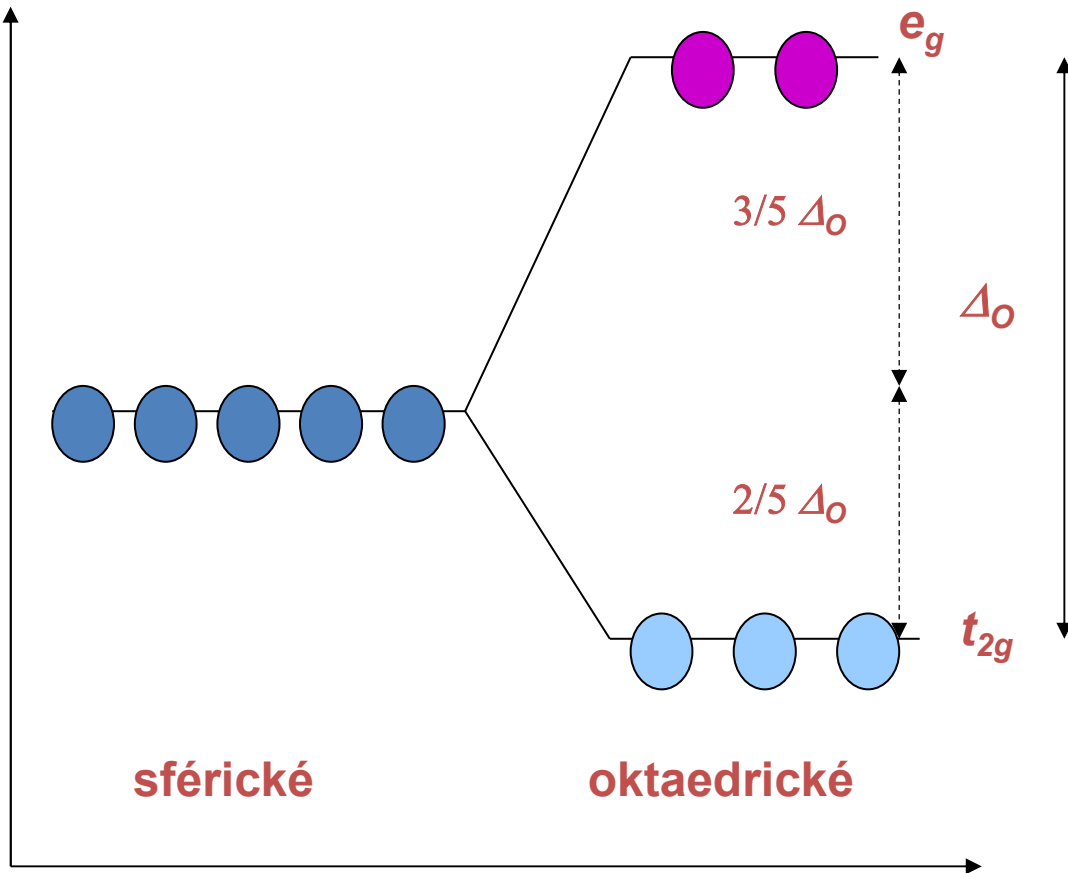
- vysvětlují elektronovou konfiguraci (a s tím související vlastnosti komplexu) centrálního atomu o dané symetrii obklopujících ligandů

Nejčastější je **oktaedrická symetrie** \Rightarrow

centrální atom je obklopen 6 ligandy, elektrony na orbitech $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} jsou lokalizovány v bezprostřední blízkosti záporných nábojů ligandů, zatímco elektrony na zbývajících d-orbitalech jsou ovlivněny ligandy méně. Soubor 5 původně degenerovaných d-orbitalů se elektronovou repulzí energeticky štěpí na 2 podhladiny:

$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ a d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}

Energetický rozdíl mezi těmito podhladinami se nazývá **síla ligandového pole**, označuje se **D** a udává se v cm^{-1} .



Velikost D závisí:

I) na centrálním atomu

- a) s oxidačním číslem stoupá D
- b) s hlavním kvantovým číslem stoupá D

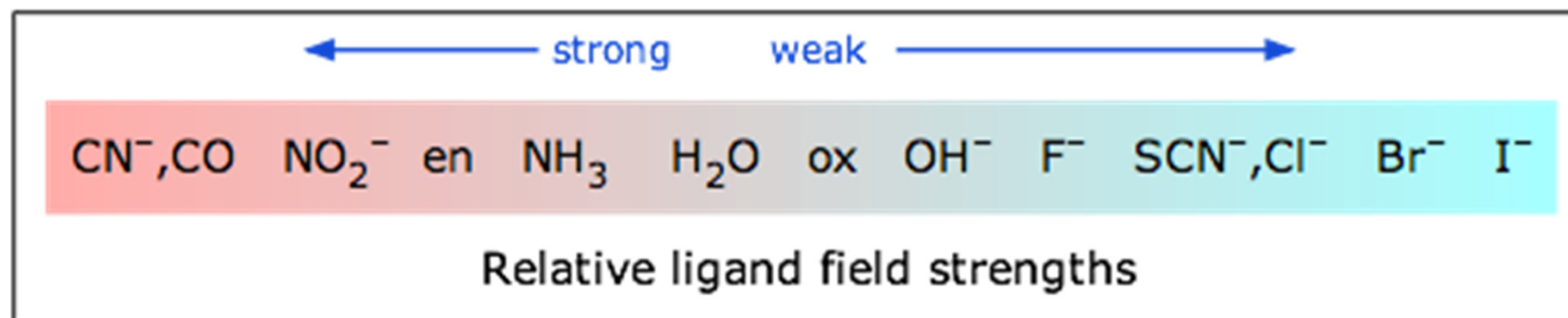
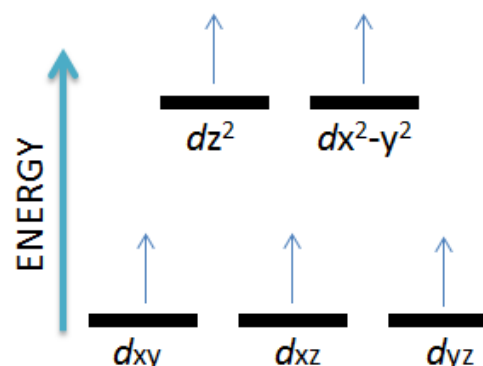
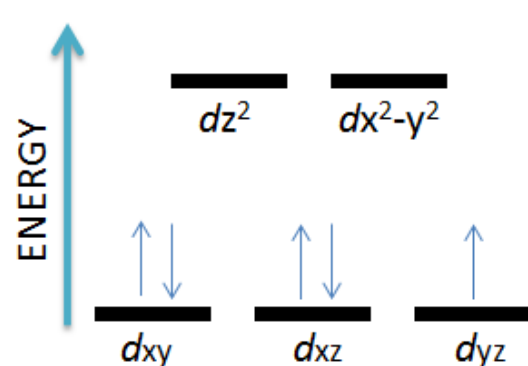
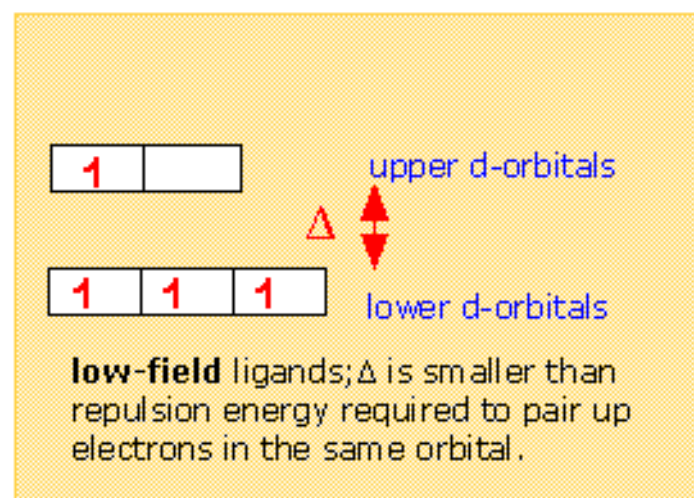
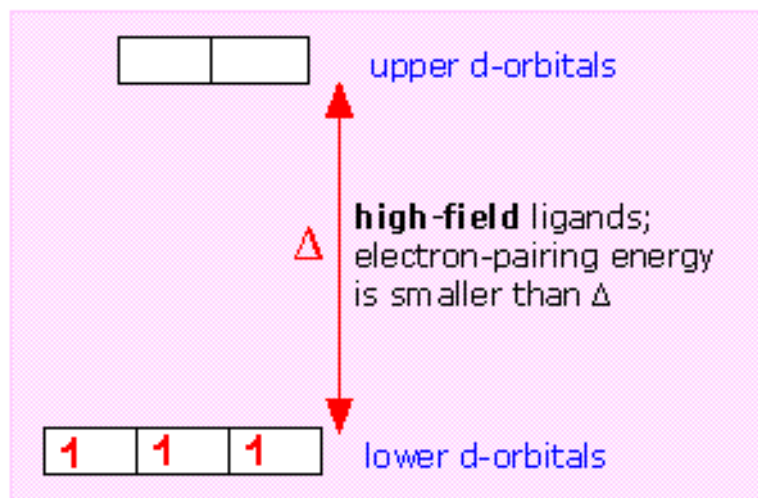
II) na povaze ligandu

ligandy lze sestavit podle schopnosti štěpit d-orbitaly centrálního kovu do tzv. **spektrochemické řady ligandů**:

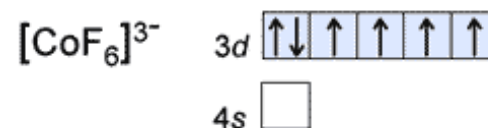
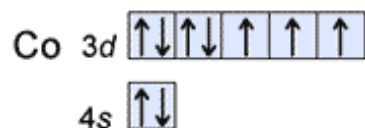
I^- , Br^- , Cl^- , SCN^- , F^- , $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , H_2O , $C_2O_4^{2-}$, NO_2^- , NH_3 , C_5H_5N , en , H^- , $C_5H_5^-$, CO , CN^-

- zhruba platí pořadí:

Halogenkomplexy < aquakomplexy < amminkomplexy < kyanokomplexy



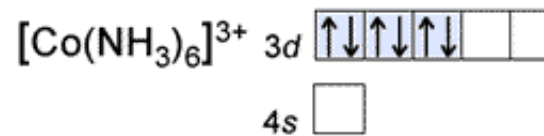
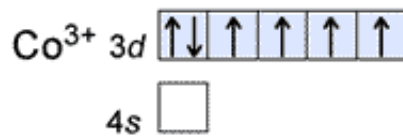
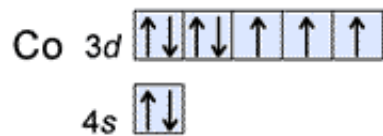
$[\text{CoF}_6]^{3-}$ Octahedral complex sp^3d^2



Outer orbital complex
High spin complex
4 unpaired electrons

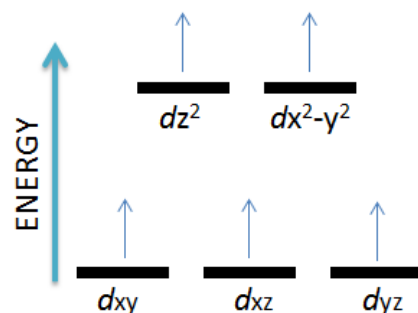
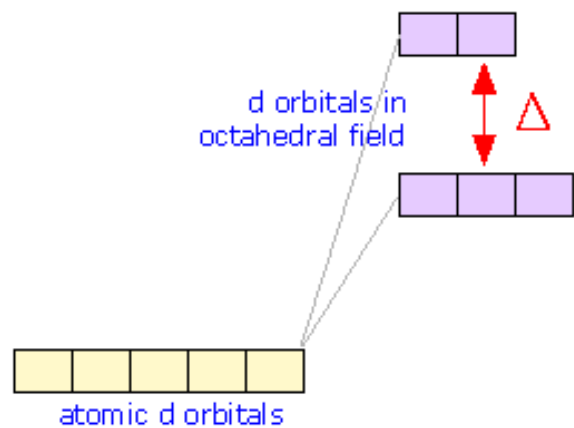
©NCSSM 2003

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ Octahedral complex sp^3d^2

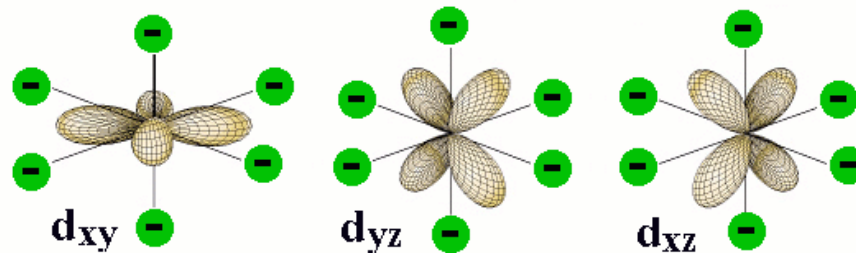


Inner orbital complex
Low spin complex
No unpaired electrons

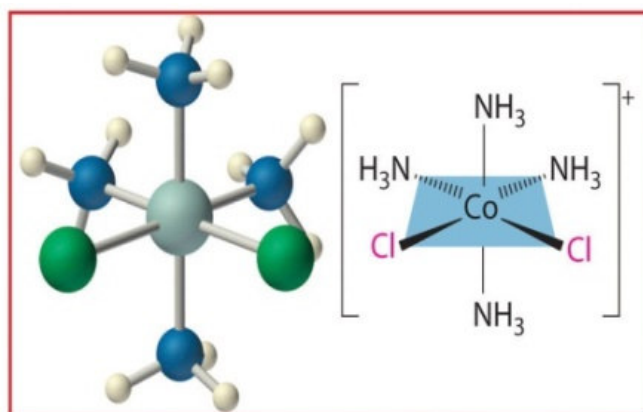
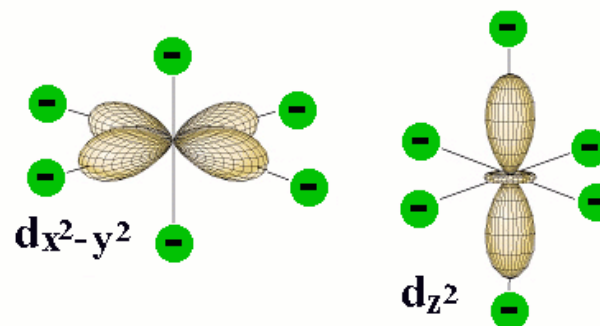
©NCSSM 2003



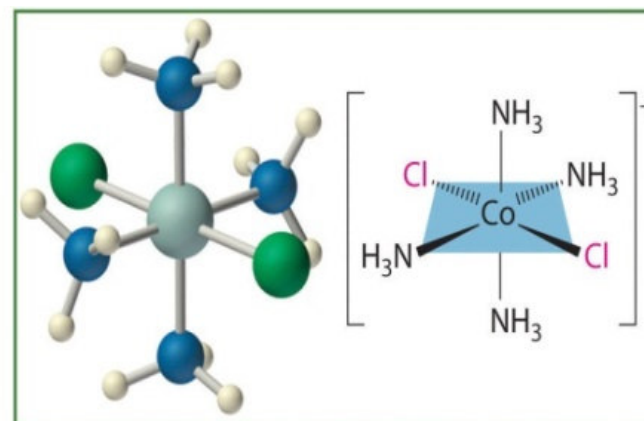
Lower Energy Levels



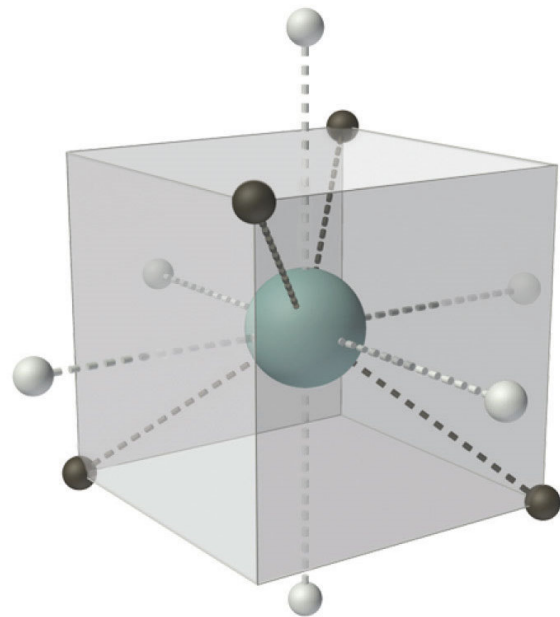
Higher Energy Levels



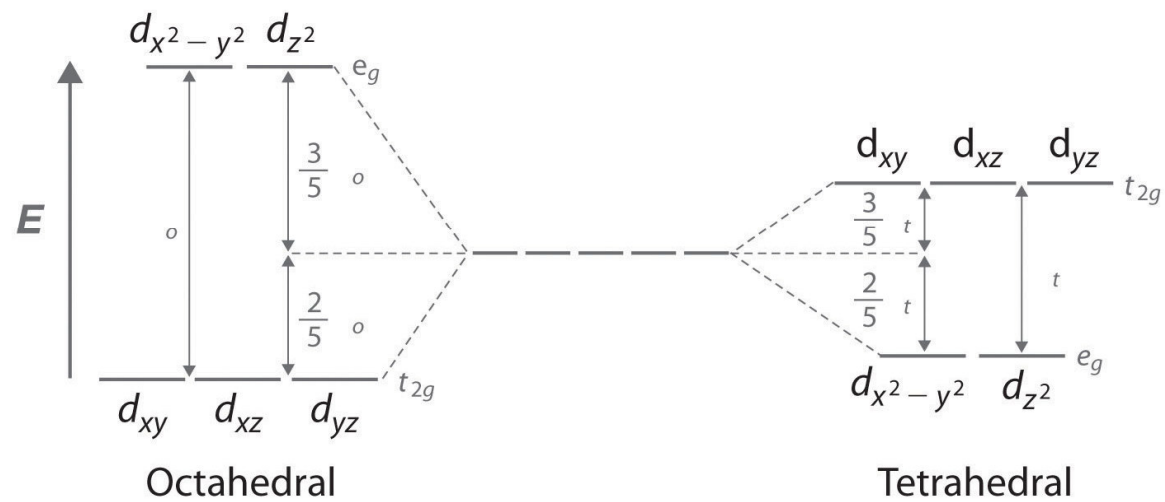
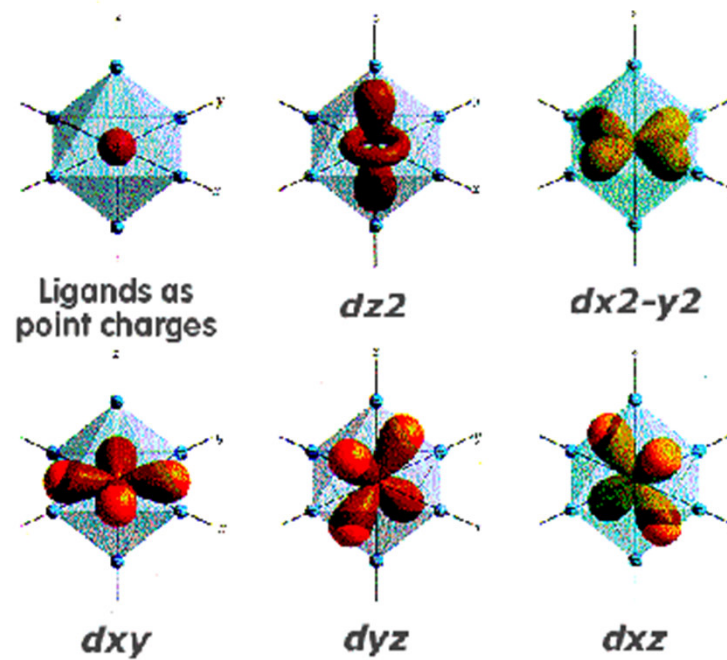
(a) Red form



(b) Green form



(a)



(b)

Aplikace teorie ligandového pole

Magnetické vlastnosti

- přibližně určeny počtem nepárových elektronů
- podle multiplicity dělíme komplexy na nízkospinové a vysokospinové (diamagnetické a paramagnetické)

Např. pro oktaedrické komplexy Fe^{2+} (d^6) platí:

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ = vysokospinový komplex ($D < p$ = energie párování)

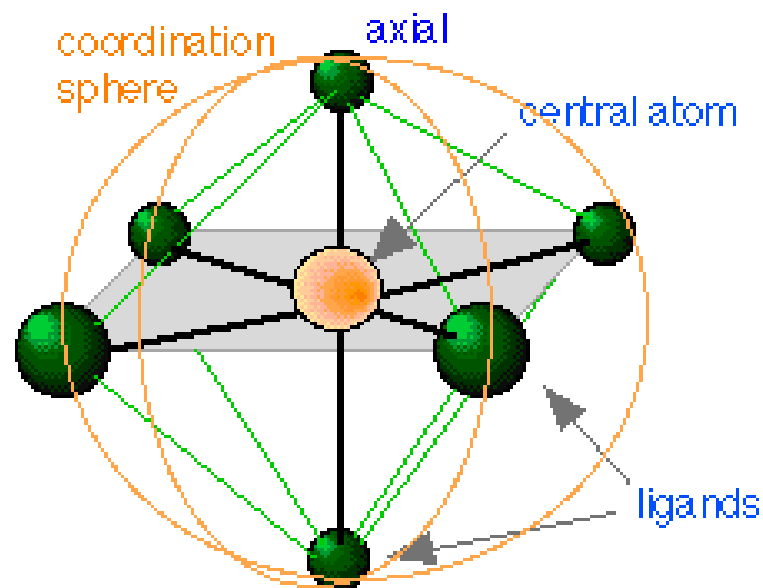
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ = nízkospinový komplex ($D > p$)

(vliv ligandu, postavení ve spektr. řadě)

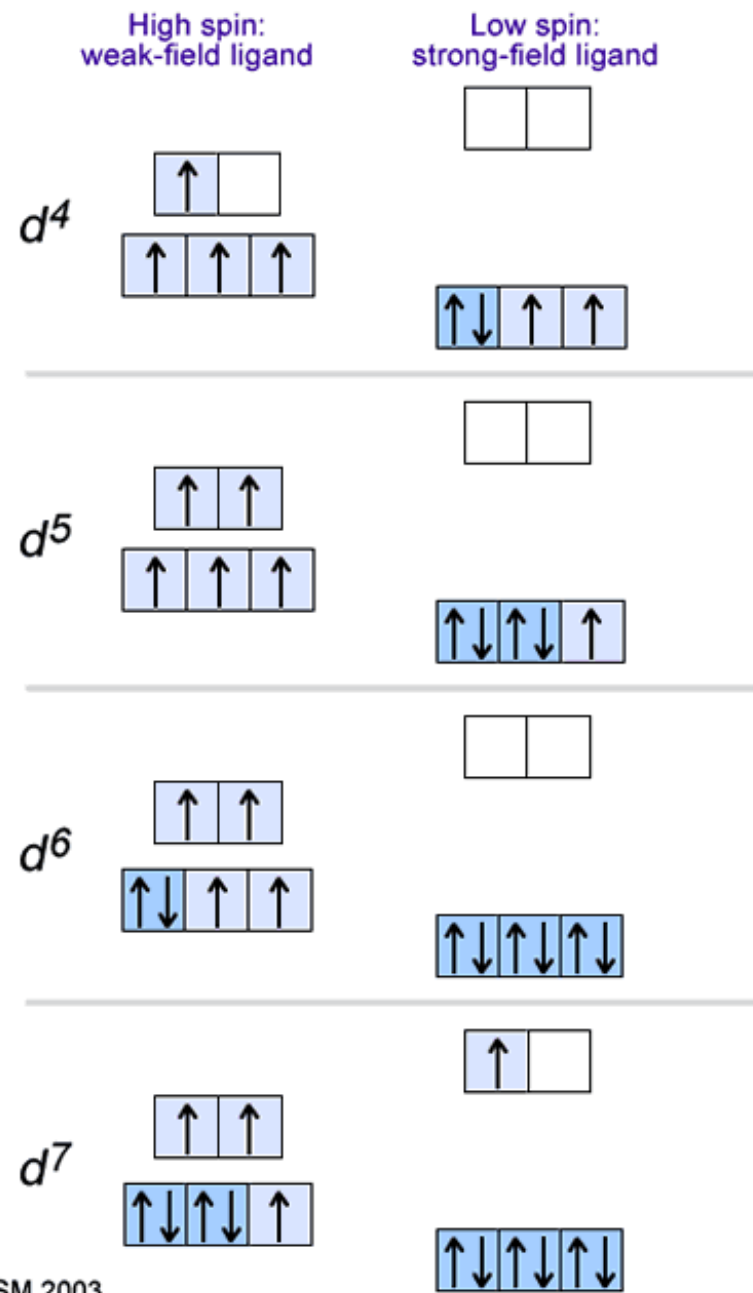
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ = vysokospinový komplex

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ = nízkospinový komplex

(vliv ox.čísla centrálního atomu)

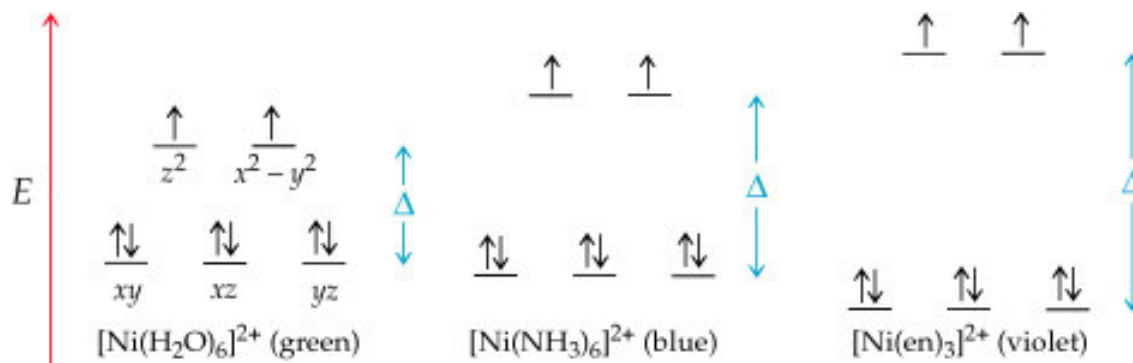
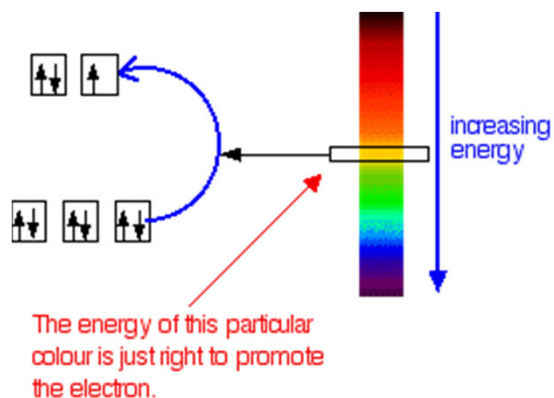


	d1	d2	d3	d4	d5	d6	d7	d8	d9	d10
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12



Elektronová spektra a zbarvení komplexů

- síla ligandového pole často odpovídá energii viditelného záření 13000 - 25000 cm⁻¹ což vede k barevnosti většiny sloučenin přechodných kovů (v absorpčních spektrech absorpční pásy tzv. d-d přechodů)



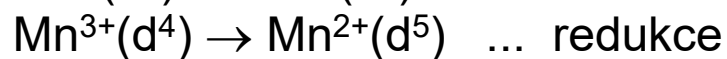
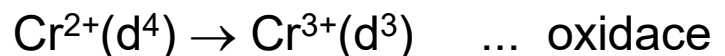
Např. zbarvení derivátů kationtu $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, ve kterých je molekula NH_3 substituována ligandem, který stojí ve spektrochemické řadě vlevo od NH_3 . S klesající silou průměrného ligandového pole se mění zbarvení:

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	žlutý
$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	červený
$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$	fialový
$[Co(NH_3)_3Cl_3]$	modrý

Oxidoredukční stálost komplexů

Z možných el. konfigurací má univerzální stabilizační vliv konfigurace d^0 a d^{10} . Ostatní závisí na symetrii a síle ligandového pole.

Např. pro oktaedr. komplexy se slabým ligand. polem je velmi stálá konfigurace d^5 s vysokospinovým uspořádáním (Mn^{2+} , Fe^{3+}), nebo d^3 (Cr^{3+}). Při silném ligandovém poli je stálá konfigurace d^6 , která odpovídá obsazení všech orbitalů t_{2g} . V případě, že el. konfigurace leží mezi uvedenými, je nestálá např.:



Popis vazby mezi ligandy a centrální částicí v koordinační chemii pomocí HSAB

Teorie HSAB dobře popisuje výběr ligandů k centrálním částicím v komplexních (koordinačních) sloučeninách. Obecně platí, že centrální částice (atom přechodného kovu, případně jeho kation) je Lewisovou kyselinou a ligandy pak zásadami. Stabilní jsou takové komplexy, v nichž se váže tvrdá Lewisovou kyselina s tvrdou Lewisovou zásadou (a měkká s měkkou).

HARD	BORDERLINE	SOFT
Acids H^+ $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ $Be^{+2} > Mg^{+2} > Ca^{+2} > Sr^{+2} > Ba^{+2}$ $Al^{+3} > Ga^{+3}$ $Sc^{+3} > Y^{+3}; REE^{+3} (Lu^{+3} > La^{+3})$ $Ce^{+4} > Sn^{+4}$ $Ti^{+4} > Ti^{+3} > Zr^{+4} \sim Hf^{+4}$ $Cr^{+6} > Cr^{+3}; Mo^{+6} > Mo^{+5} > Mo^{+4};$ $W^{+6} > W^{+4}; Nb^{+5}, Ta^{+5}, Re^{+4};$ $Re^{+6} > Re^{+4}; V^{+6} > V^{+5} > V^{+4};$ $Mn^{+4}; Fe^{+3}; Co^{+3}; As^{+5} \sim Sb^{+5}$ $Th^{+4}; U^{+6}; U^{+4}$ $PGE^{+5} > PGE^{+4}$	Acids $Fe^{+2} > Mn^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2} >$ $Cu^{+2}, Zn^{+2}, Pb^{+2}, Sn^{+2},$ $As^{+3}, Sb^{+3}, Bi^{+3}$	Acids $Au^+ > Ag^+ > Cu^+ >$ $Hg^{+2} > Cd^{+2}$ $Pt^{+2} > Pd^{+2} > other PGE^{+2}, Tl^{+3} > Tl^+$
Bases $F^- > H_2O, OH^-, O^{2-}; NH_3 > NO_3^-;$ $CO_3^{2-} > HCO_3^- > SO_4^{2-} > HSO_4^{-1};$ $PO_4^{3-} > HPO_4^{2-} > H_2PO_4^-;$ Carboxylates (acetate, oxalate, etc) $MoO_4^{2-} > WO_4^{2-}$	Bases Cl^-	Bases $I^- > Br^-, CN^-, CO;$ $S^{2-} > HS^{-1} > H_2S;$ Organic phosphines (R_3P), organic thiols (RP); polysulphide, thiosulphate, sulphite $HSe^-, Se^{2-}, HTe^-, Te^{2-};$ $AsS_2^-; SbS_2^-$