

Teoretická anorganická chemie

2. část

Elektronové slupky a podslupky

(energiové hladiny a podhladiny)

- jsou určeny kvantovými čísly. U velkých atomů se slupky mohou překrývat.

Elektrony se stejným n leží ve stejné elektronové slupce.

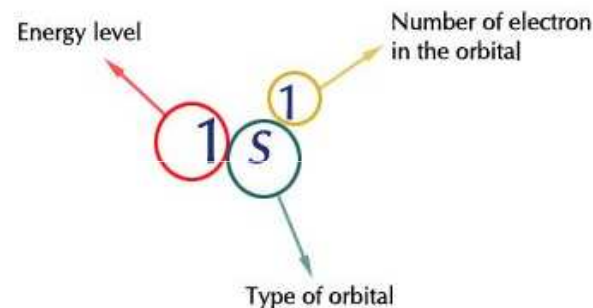
Elektrony se stejným n i l leží ve stejné elektronové podslupce.

Elektrony, které mají stejné n , l i m leží ve stejném orbitalu.

Degenerované orbitaly jsou orbitaly, které jsou popsány stejným hlavním kvantovým číslem a stejným vedlejším kvantovým číslem. Navzájem se tedy liší pouze magnetickým kvantovým číslem.

Protože existují pouze dvě hodnoty spinu elektronu, mohou být v každém orbitalu pouze **dva elektrony**.

Elektronová konfigurace = vrstva (n) + podslupka (l) + počet elektronů



Obsazení jednotlivých orbitalů se řídí pravidly:

Princip minima energie

atom nepodléhající vnějšímu působení přechází samovolnými procesy do stavu s nejnižší možnou energií.

Výstavbový princip

orbitaly s energií nižší se zaplňují dříve než orbitaly s energií vyšší, energie orbitalů se zvyšuje s rostoucí hodnotou součtu hlavního a vedlejšího kvantového čísla.

Pauliho princip výlučnosti

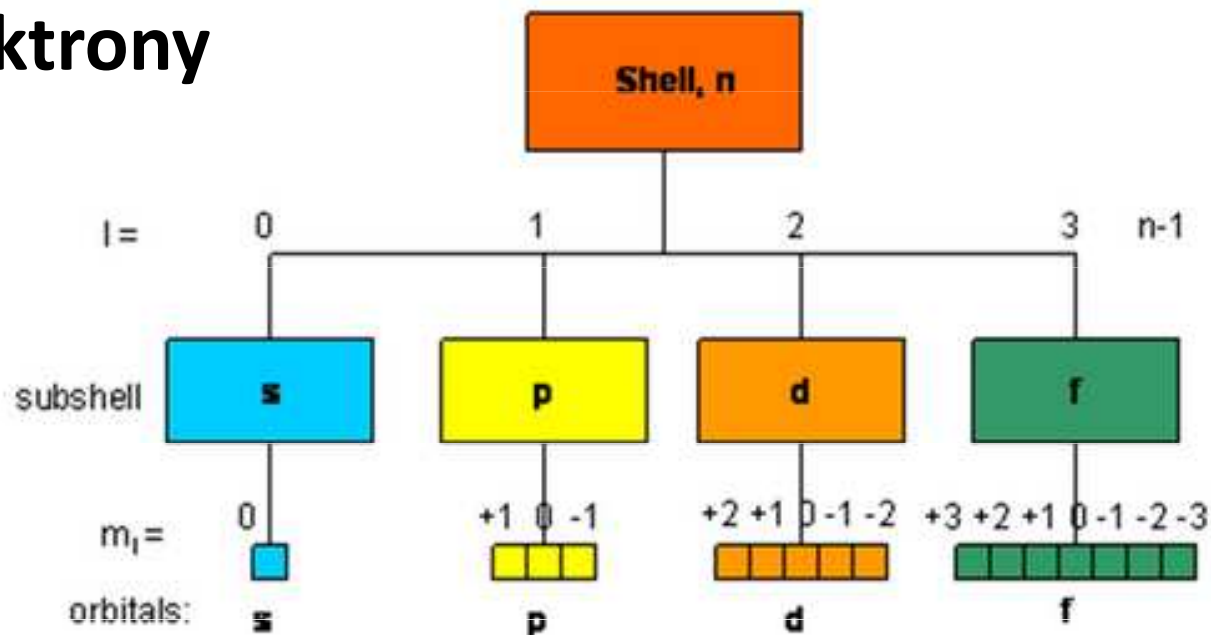
Dva elektrony se nemohou nacházet ve stejném stavu, jejich stavy se musí lišit alespoň v jednom kvantovém čísle. V elektronovém obalu nemohou být žádné dva elektrony se všemi čtyřmi kvantovými čísly stejnými, v jednom orbitalu mohou být maximálně dva elektrony s opačným spinem.

Hundovo pravidlo maximální multiplicity

V degenerovaných orbitalech vznikají elektronové páry teprve po obsazení každého orbitalu jedním elektronem, nespárované elektrony mají stejný spin.

Součet magnetických spinových čísel všech elektronů v podslupce, resp. tzv. multiplicita, musí být maximální.

Obsazení AO elektrony



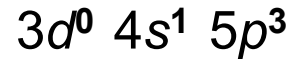
State	Principal quantum number n	Orbital quantum number	Magnetic quantum number	Spin quantum number	Maximum number of electrons
1s	1	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2
2s	2	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2 } 8
2p	2	1	-1, 0, +1	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	
3s	3	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2 } 18
3p	3	1	-1, 0, +1	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	
3d	3	2	-2, -1, 0, 1, 2	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	

Obsazení AO elektrony

Max. počet elektronů na degenerovaných orbitalech = 2-násobek počtu degenerovaných orbitalů

$$p - 6e, d - 10e, f - 14e$$

Obsazení orbitalů elektrony vyjadřuje exponent



$3d^0$ - tzv. vakantní (neobsazený) orbital - nemá fyzikální význam, = pomyslné vyjádření místa pro elektron.

Sdružování dle n (kvantové sféry):

$$n = 1: 2e$$

$$n = 2: 2e + 6e = 8e,$$

$$n = 3: 2e + 6e + 10e = 18e,$$

$$n = 4 : 2e + 6e + 10e + 14e = 32e$$

Maximální počet elektronů v každé slupce ($n = 1, 2, 3, \dots$) je $2n^2$, kde n je hlavní kvantové číslo (**Stonerovo pravidlo**).

Maximální počet elektronů v každé podslupce (s, p, d nebo f) je $2(2\ell+1)$, kde $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$

Principal Energy Level (n)	Number of Orbitals Present				Total Number of Orbitals (n^2)	Maximum Number of Electrons ($2n^2$)
	s	p	d	f		
1	1	-	-	-	1	2
2	1	3	-	-	4	8
3	1	3	5	-	9	18
4	1	3	5	7	16	32

Principal quantum number (n)	Type of subshells	Number of orbitals	Number of electrons	Maximum number of electrons
1	1s	1	2	2
2	2s	1	2	8
	2p	3	6	
3	3s	1	2	18
	3p	3	6	
	3d	5	10	
4	4s	1	2	32
	4p	3	6	
	4d	5	10	
	4f	7	14	

Table Summary of the Quantum Numbers, Their Interrelationships, and the Orbital Information Conveyed

Principal Quantum Number	Angular Momentum Quantum Number	Magnetic Quantum Number	Number and Type of Orbitals in the Subshell
Symbol = n Values = 1, 2, 3, ... n = number of subshells	Symbol = ℓ Values = 0 ... $n - 1$	Symbol = m_ℓ Values = $-\ell$... 0 ... $+\ell$	Number of orbitals in shell = n^2 and number of orbitals in subshell = $2\ell + 1$
1	0	0	one 1s orbital (one orbital of one type in the $n = 1$ shell)
2	0 1	0 + 1, 0, -1	one 2s orbital three 2p orbitals (four orbitals of two types in the $n = 2$ shell)
3	0 1 2	0 + 1, 0, -1 + 2, +1, 0, -1, -2	one 3s orbital three 3p orbitals five 3d orbitals (nine orbitals of three types in the $n = 3$ shell)
4	0 1 2 3	0 + 1, 0, -1 + 2, +1, 0, -1, -2 + 3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	one 4s orbital three 4p orbitals five 4d orbitals seven 4f orbitals (16 orbitals of four types in the $n = 4$ shell)

Rules for Which Orbitals Can Exist:

Each higher shell (higher n) allows one more subshell (another l, s, p, d, f, g, ...)

Each higher subshell (ℓ) allows two more orbitals (s = 1, p = 3, d = 5, f = 7)

In terms of Quantum Numbers: n goes from 1 to infinity

ℓ goes from 0 to $n-1$ m_ℓ goes from $-\ell$ to $+\ell$

Subshell Types and

$\ell = 0$ s
 $\ell = 1$ p
 $\ell = 2$ d
 $\ell = 3$ f

Určení atomového čísla: s-prvky

Atomová čísla

2. perioda:

$$Z = \text{č. skupiny} + 2$$

3. a vyšší perioda: $Z = Z$ prvku předchozí periody v téže skupině + počet prvků v předchozí periodě

Perioda	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
2	1 H																		2 He
8	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
8	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
18	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	
18	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	
32	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	
32	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	
Lanthanides				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	
Actinides				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	

Určení atomového čísla: p-prvky

Atomová čísla

2. perioda:

$$Z = \text{č. skupiny} - 8 \quad (\text{pro číslování řad dle IUPAC})$$

3. a vyšší perioda: $Z = Z \text{ prvku předchozí periody v téže skupině} + \text{počet prvků v periodě}$

Perioda →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	8
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	8
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	18
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	18
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	32
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	32
Lanthanides				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	
Actinides				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	

Určení atomového čísla: d-prvky

Atomová čísla

4. perioda:

$$Z = \text{č. skupiny} + 18 \quad (\text{pro číslování řad dle IUPAC})$$

5. a vyšší perioda: $Z = Z$ prvku předchozí periody v téže skupině + počet prvků v periodě

Počet prvků v periodách

Perioda	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
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	
18	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	
18	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	
32	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	
32	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	
Lanthanides			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		
Actinides			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		

Příklady

$${}_3\text{Li}: 1 + 2 = 3$$

$${}_{38}\text{Sr}: 20 (\text{pro } {}_{20}\text{Ca}) + 18 = 38$$

$${}_{87}\text{Fr}: 55 (\text{pro } {}_{55}\text{Cs}) + 32 = 87$$

$${}_6\text{C}: 14 - 8 = 6$$

$${}_9\text{F}: 17 - 8 = 9$$

$${}_{34}\text{Se}: 16 (\text{pro } {}_{16}\text{S}) + 18 = 34$$

$${}_{82}\text{Pb}: 50 (\text{pro } {}_{50}\text{Sn}) + 32 = 82$$

$${}_{24}\text{Cr}: 6 + 18 = 24$$

$${}_{32}\text{Ge}: 14 + 18 = 32$$

$${}_{19}\text{K}: 1 + 18 = 19$$

$${}_{78}\text{Pt}: 46 (\text{pro } {}_{16}\text{Pd}) + 32 = 78$$

$${}_{47}\text{Ag}: 29 (\text{pro } {}_{29}\text{Cu}) + 18 = 47$$

Příklad

Ion X^{3+} obsahuje 55 elektronů. Určete prvek X. Ve kterém bloku periodické tabulky se nachází?

Ion X^{3+}

55 elektronů

Prvek X

$55 + 3 = 58$ elektronů

Nejblíže nižší vzácný plyn 54 elektronů (${}_{54}\text{Xe}$, 5. perioda)

6. perioda = zahrnuje f-prvky $58 - 54 = 4$

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	* 71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	* 103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
			* 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		
			* 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		

8
8
18
18
32
32

s – orbitaly ($l = 0$)

$$m_l = 0$$

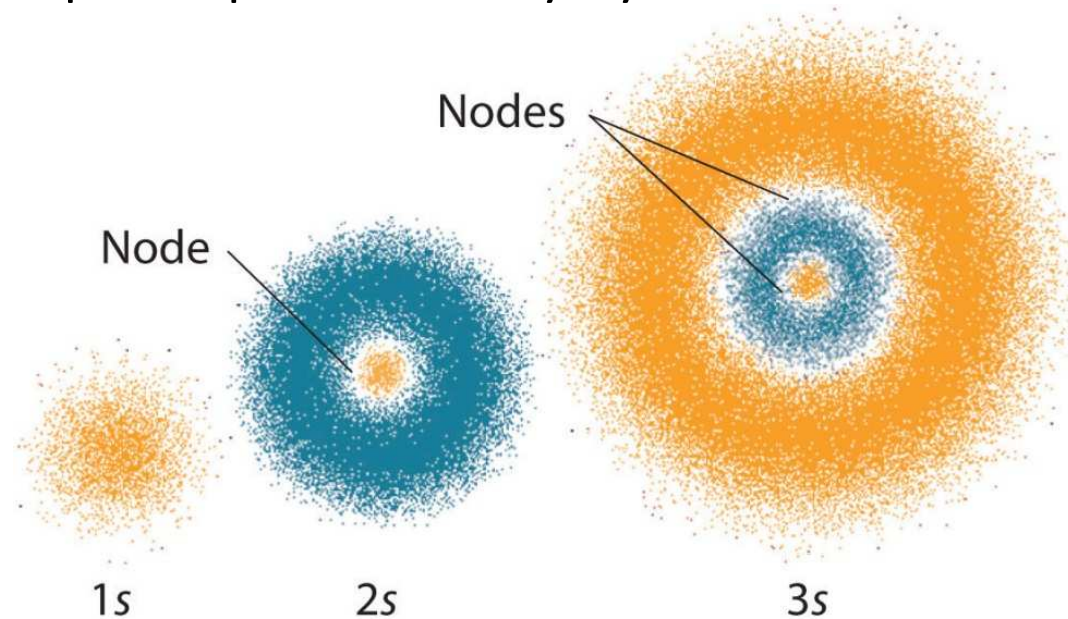
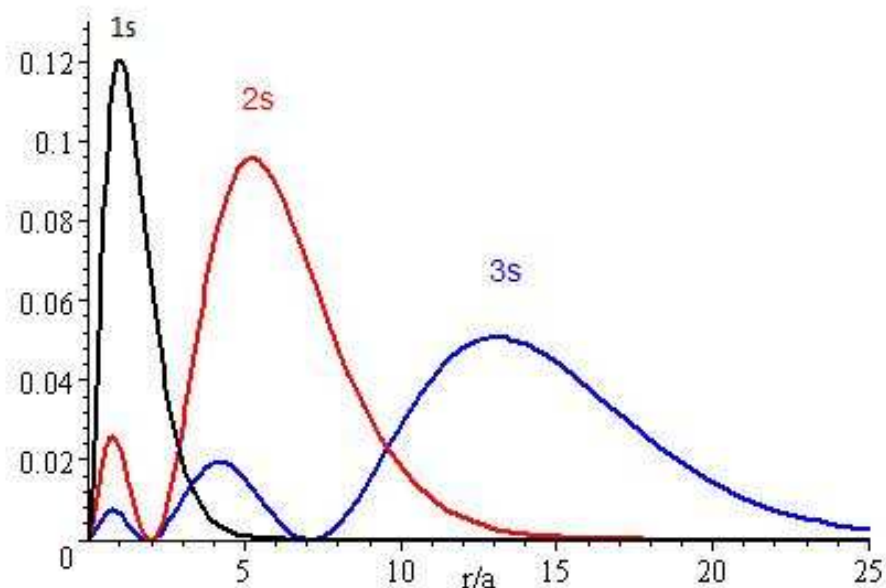
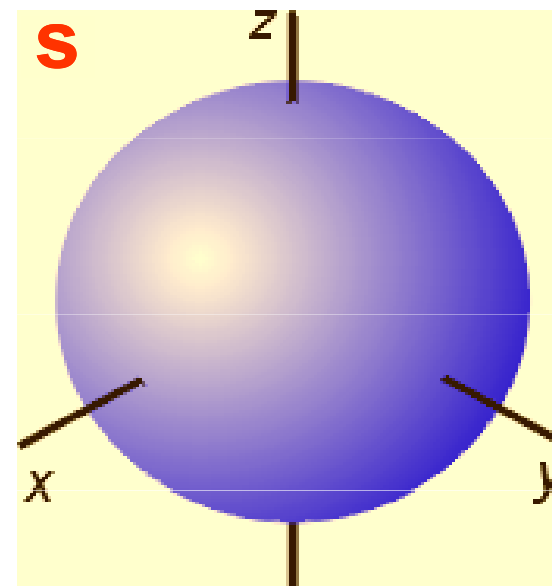
kulovitý tvar

1s - bez nodálních ploch

2s - 1 nodální plocha

3s - 2 nodální plochy

plocha ohraničuje objem zahrnující 90% pravděpodobnosti výskytu elektronu



p – orbitaly ($l = 1$)

$m_l = -1, 0, +1 \rightarrow$ funkce ψ 3x degenerována

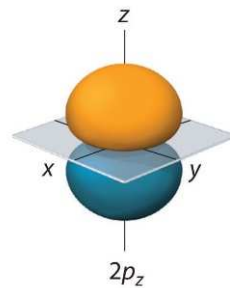
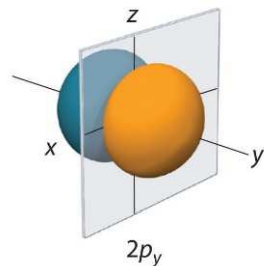
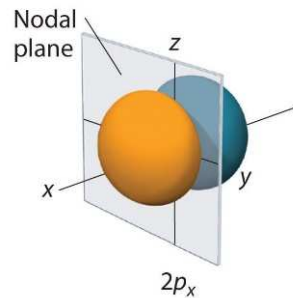
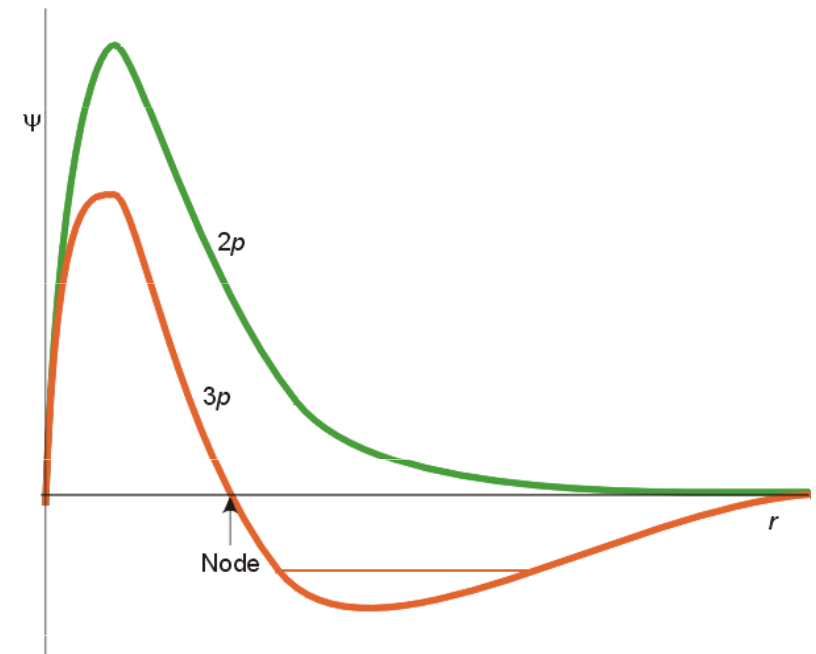
tvár dvojitě

$n - 1$ nodálních ploch (z toho 1 rovina)

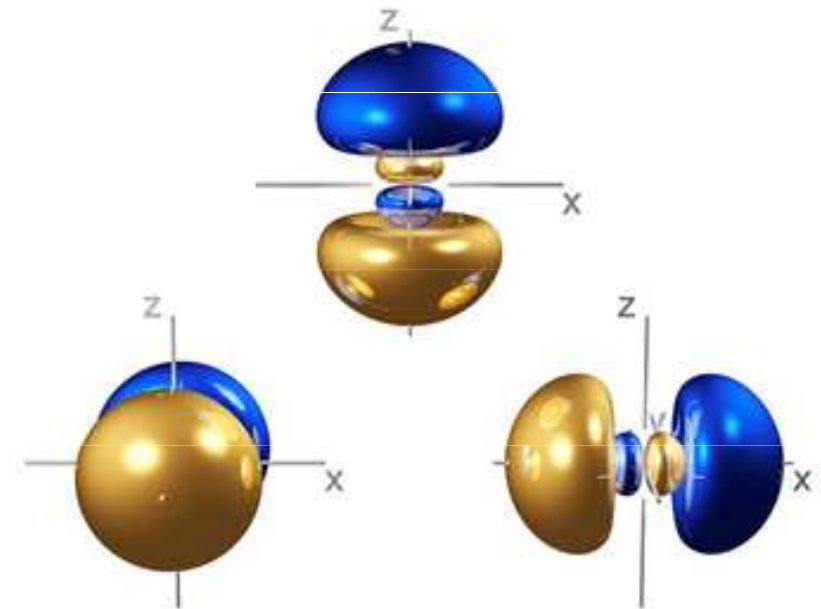
orientace ve směru os x, y, z

zanedbání složité vnitřní struktury pro $n > 2$

vyznačování znaménka vlnové funkce



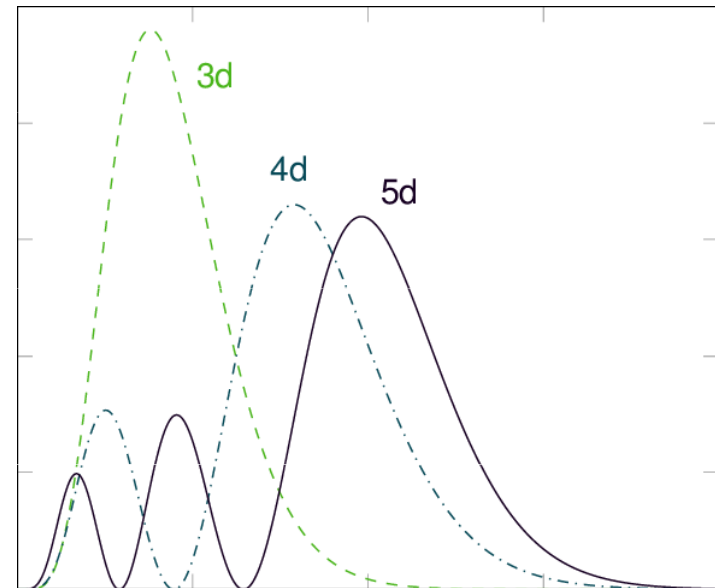
2p orbitaly



3p orbitaly

d – orbitaly ($l = 2$)

$m_l = -2, -1, 0, +1, +2 \rightarrow$ funkce ψ
5x degenerována



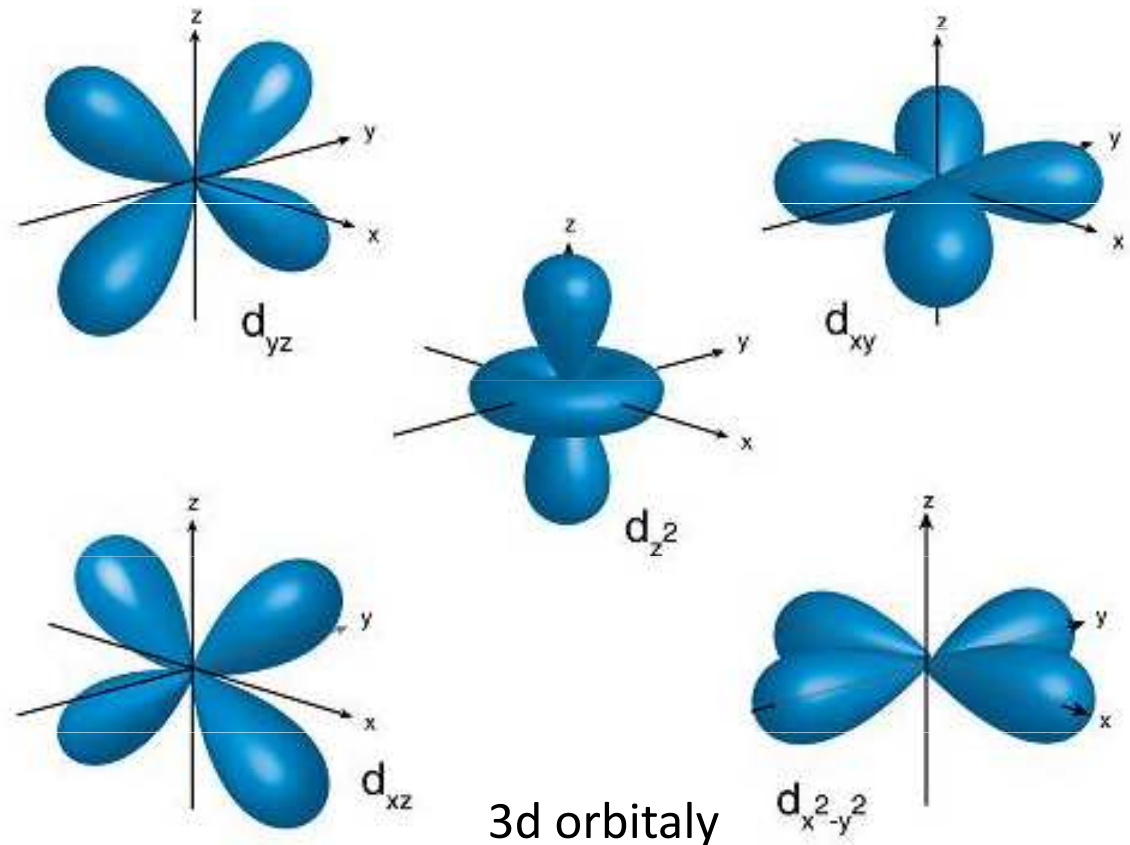
4 orbitaly prostorově shodné
(odlišnost v orientaci)

d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} směřují
mezi dvojice os

$d_{x^2-y^2}$ orientace podél
os x a y

d_{z^2} - odlišný tvar a
orientace podél osy z

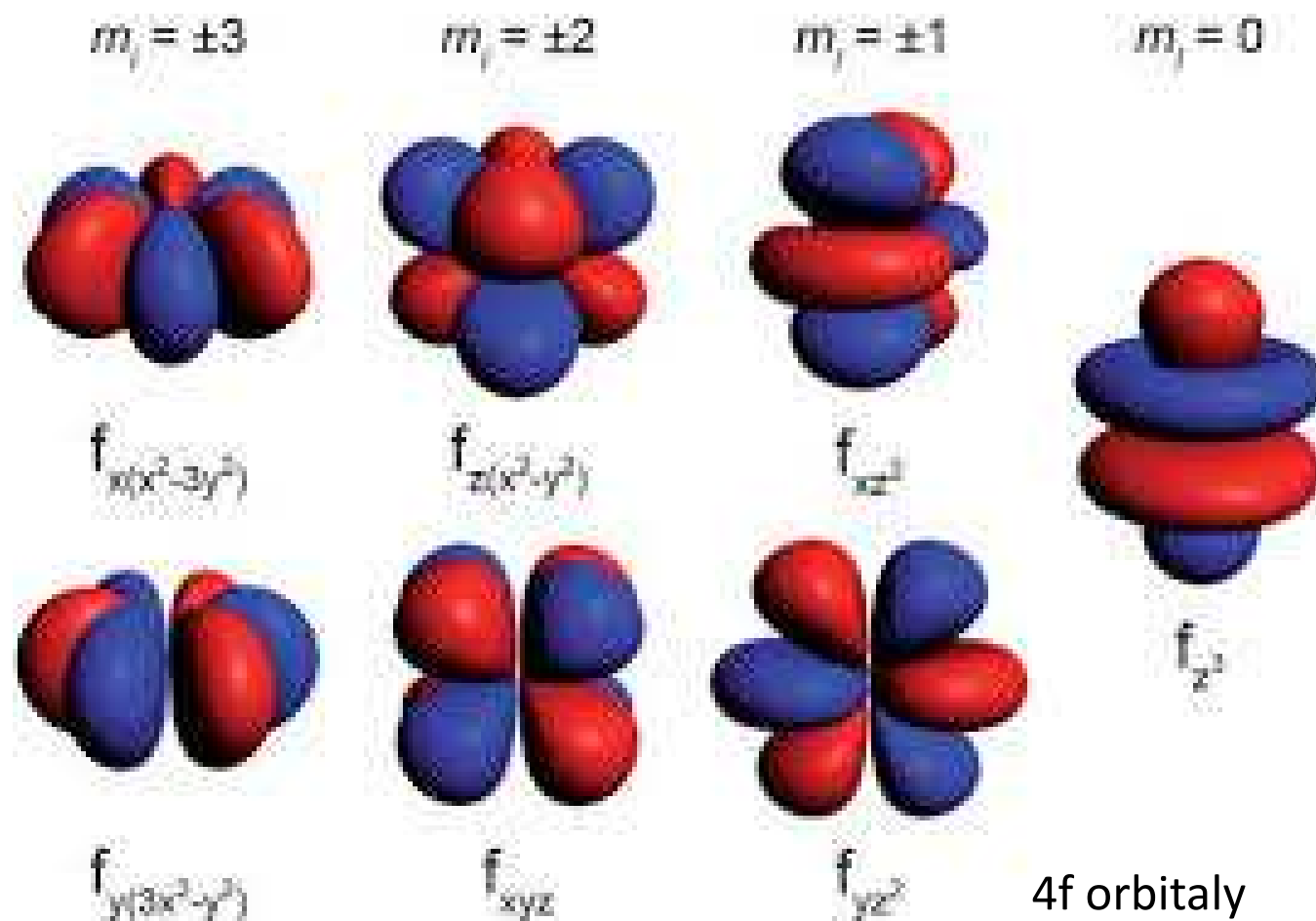
zjednodušené tvary mají 2
nodální plochy
vyznačování znaménka vlnové
funkce



f – orbitaly ($l = 3$)

$m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3 \rightarrow$ funkce ψ 7x degenerována

větší počet „laloků“ a 3 nodální plochy



4f orbitaly

	$s (\ell = 0)$	$p (\ell = 1)$			$d (\ell = 2)$					$f (\ell = 3)$						
	$m = 0$	$m = 0$	$m = \pm 1$		$m = 0$	$m = \pm 1$		$m = \pm 2$		$m = 0$	$m = \pm 1$		$m = \pm 2$		$m = \pm 3$	
	s	p_z	p_x	p_y	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$	f_{z^3}	f_{xz^2}	f_{yz^2}	f_{xyz}	$f_{z(x^2-y^2)}$	$f_{x(x^2-3y^2)}$	$f_{y(3x^2-y^2)}$
$n = 1$																
$n = 2$																
$n = 3$																
$n = 4$																
$n = 5$									
$n = 6$				
$n = 7$	

<https://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/index.html>

Stínění elektronů a efektivní náboj jádra

Elektrony jsou přitahovány k jádru ale také se navzájem odpuzují.

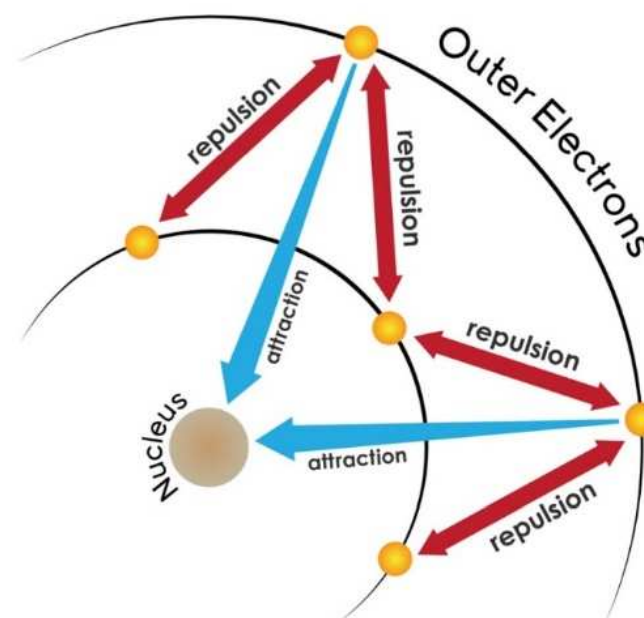
Repulzní síly způsobené dalšími elektrony stíní přitažlivý účinek atomového jádra. Jádro nepůsobí na daný elektron celým svým nábojem (Z), ale tzv. **efektivním nábojem jádra** (Z_{eff}). Též elektron nepůsobí na jádro atomu celým nábojem (opět důsledek odstínění ostatními elektrony)

Stínění (shielding effect) popisuje rovnováhu mezi přitažlivým působením protonů v jádře na valenční elektrony a odpuzivých sil mezi elektrony. Elektrony ve vnitřních slupkách atomu stíní vnější elektrony od přitažlivých sil jádra. Jádro tak méně přitahuje vnější elektrony.

Efektivní náboj jádra:

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma \quad 0 < \sigma < 1$$

Z – počet protonů (atomové číslo)
 σ – počet elektronů mezi jádrem a příslušným elektronem (nevalenční elektrony)



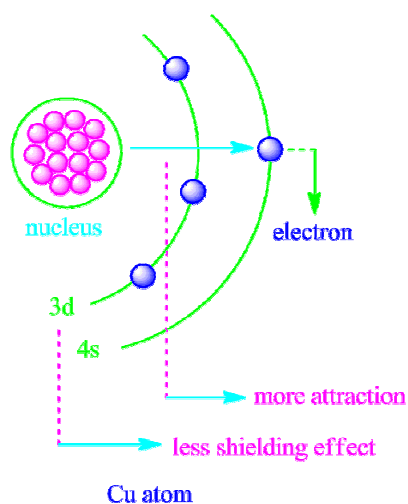
Penetrace

Elektron v s orbitalu má konečnou, třebaže velmi malou, pravděpodobnost že se bude vyskytovat v těsné blízkosti jádra. V případě orbitalů téže slupky lze říci, že s orbital je více **penetrující** než příslušné p nebo d orbitaly, což znamená, že elektron v s orbitalu má větší pravděpodobnost že se bude vyskytovat v blízkosti jádra než elektrony p nebo d orbitalů.

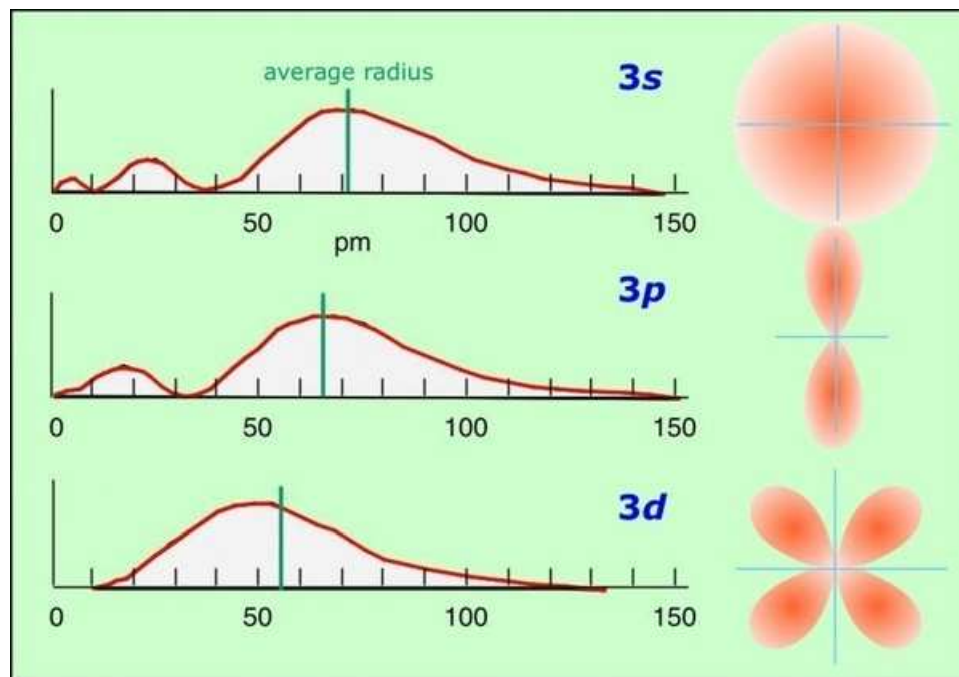
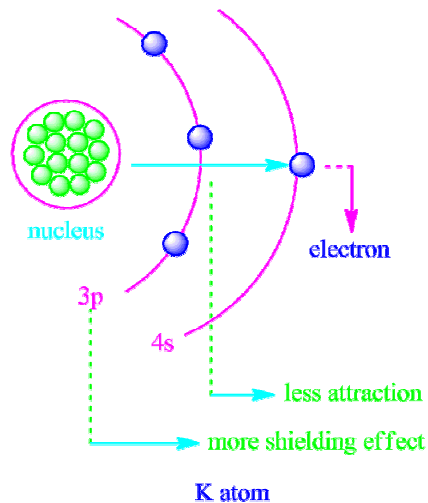
Tudíž elektrony s orbitalu mají větší stínící efekt než elektrony v p nebo d orbitalu téže slupky. Protože jsou vysoce penetrující, elektrony v s orbitalech jsou méně efektivně stíněny elektrony z ostatních orbitalů.

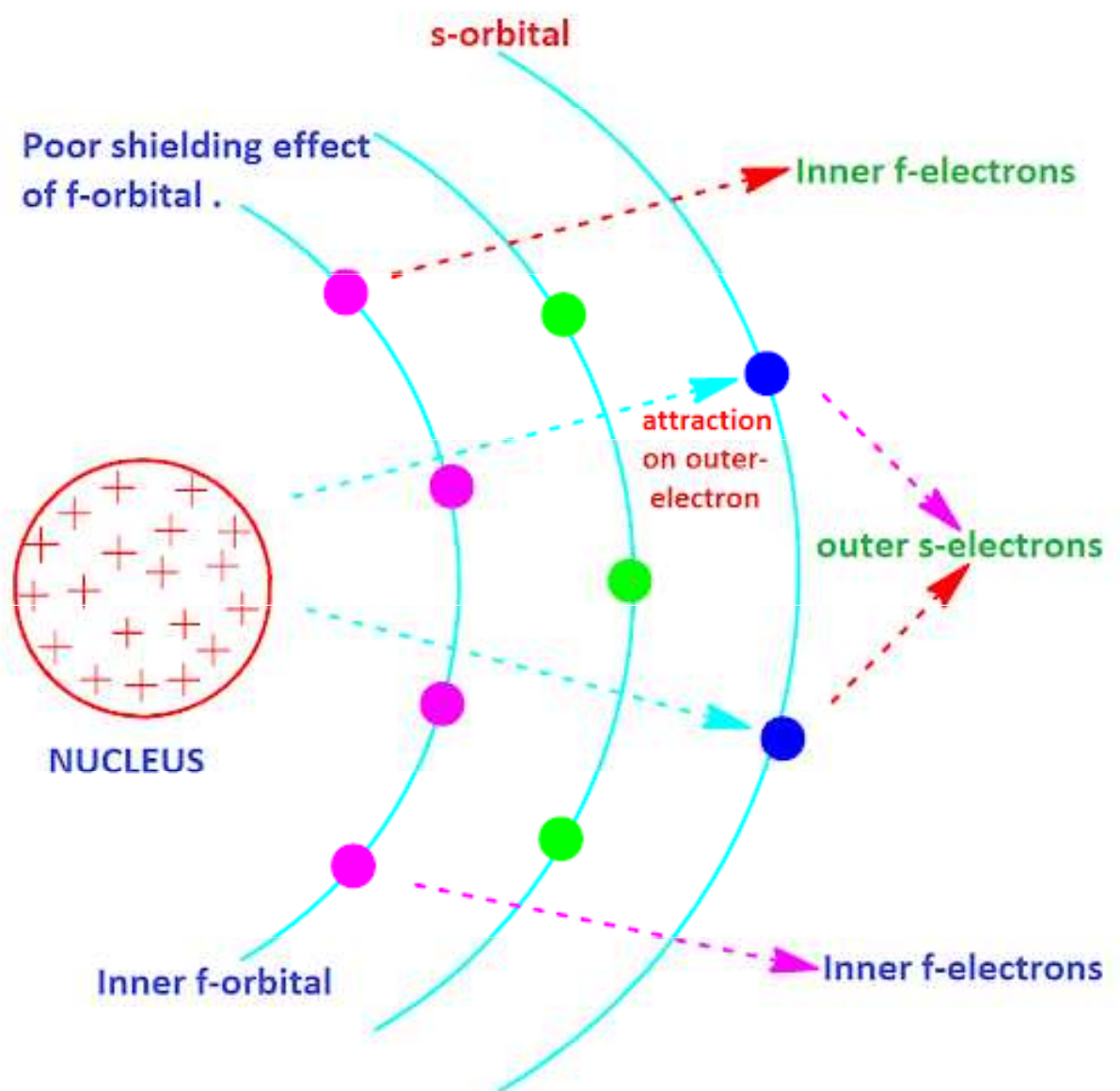
To znamená, že pro elektrony v určité slupce bude Z_{eff} větší pro s elektrony než pro p elektrony. Podobně je Z_{eff} větší pro p elektrony než pro d elektrony. V důsledku toho pro danou slupku (n) má s podslupka nižší energii než p podslupka a ta zase nižší než d podslupka => **výstavbový princip.**

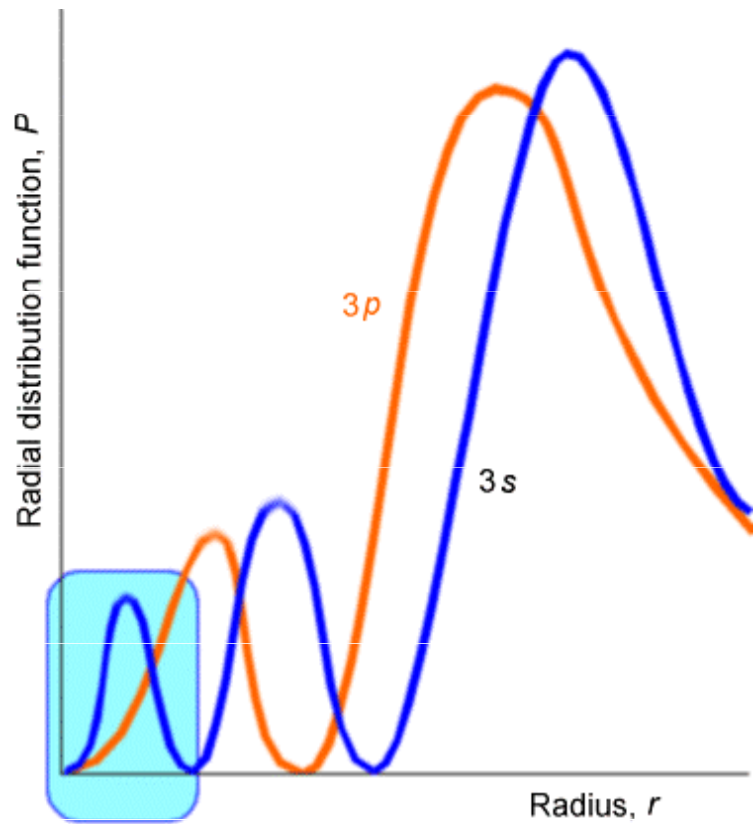
The outer electronic configuration of Cu atom, $3d^{10}4s^1$



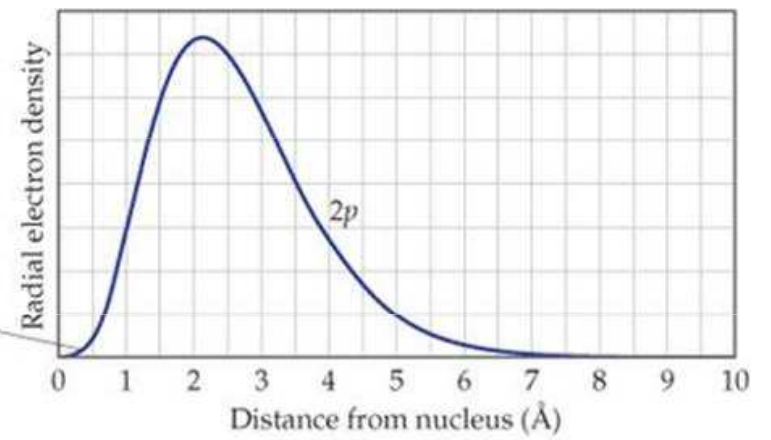
The outer electronic configuration of K atom, $3p^64s^1$



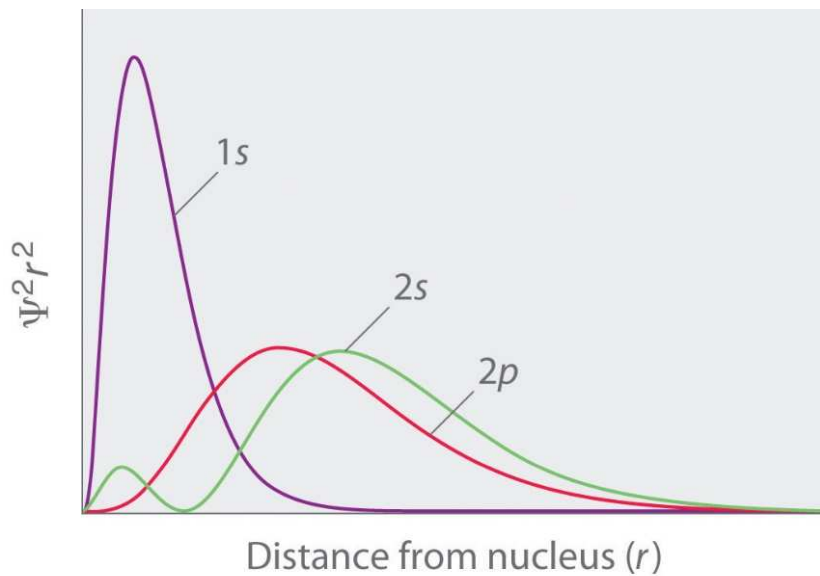
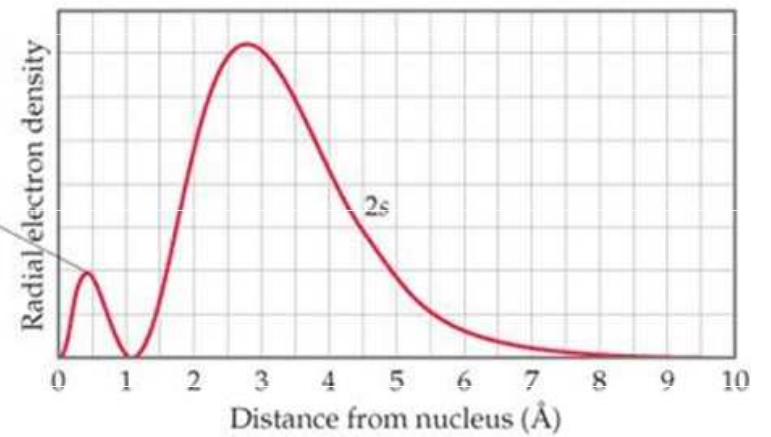




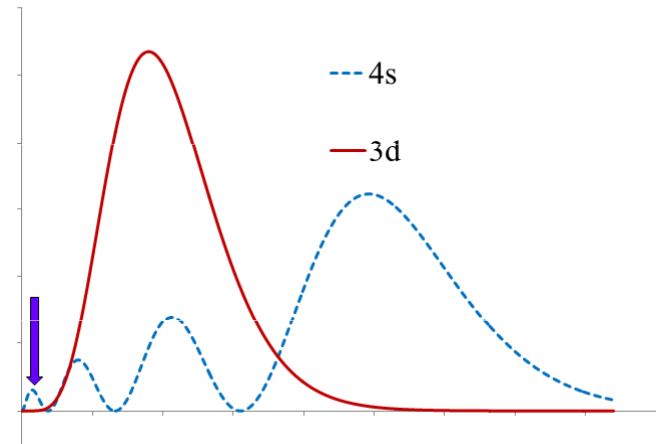
No peak here tells you $2p$ electron stays far from the nucleus



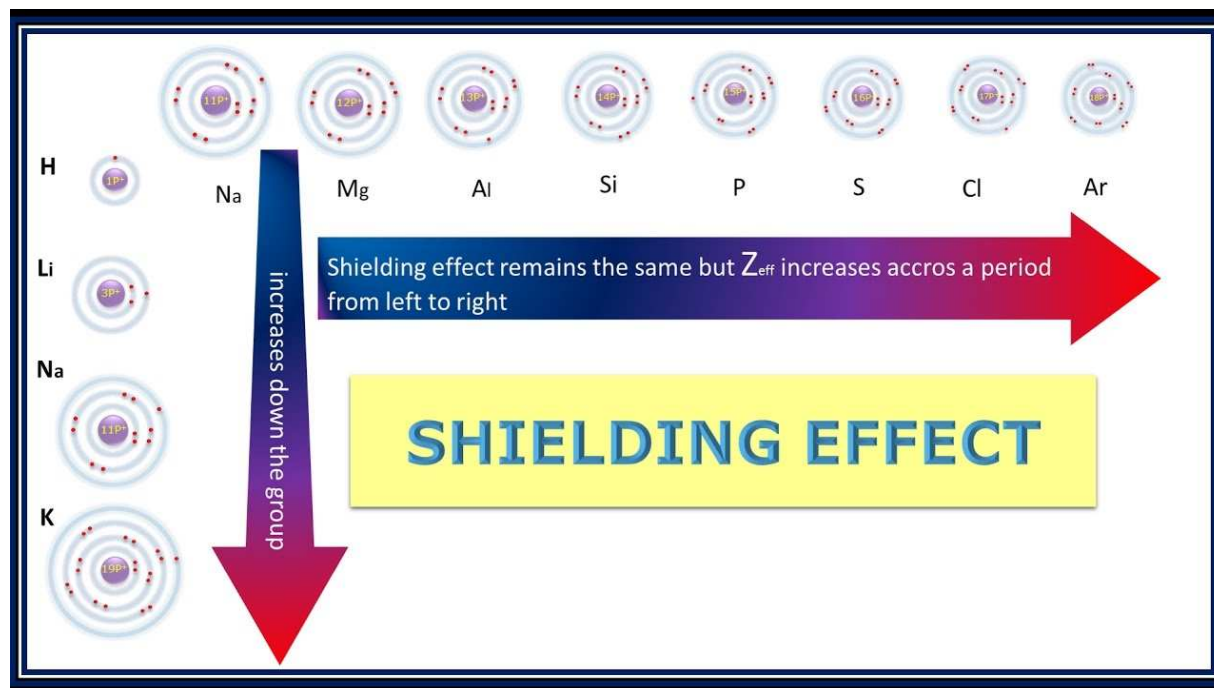
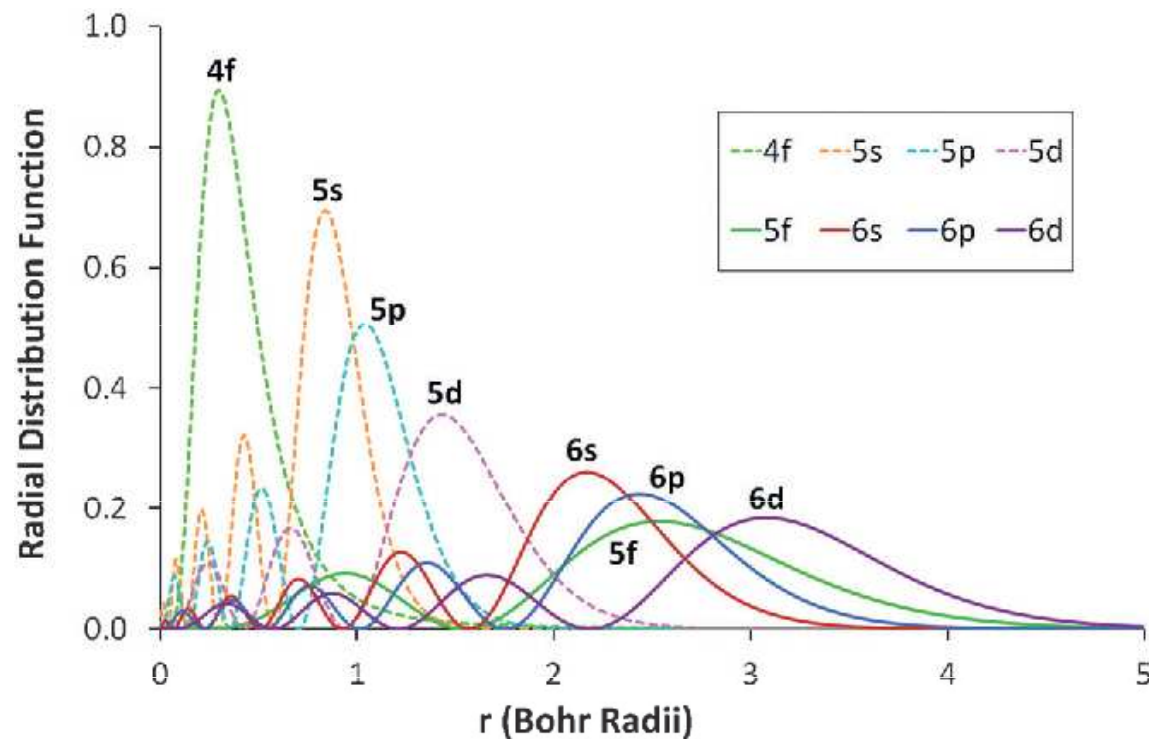
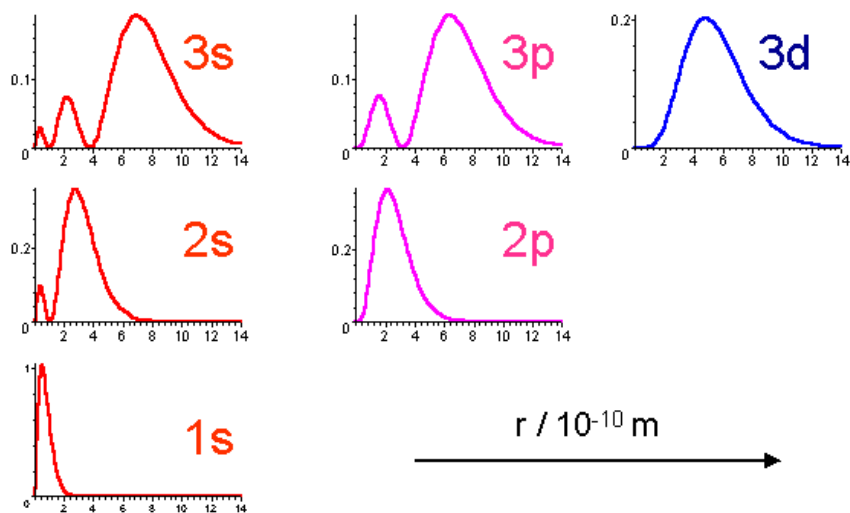
This peak tells you the $2s$ electron spends some time close to nucleus

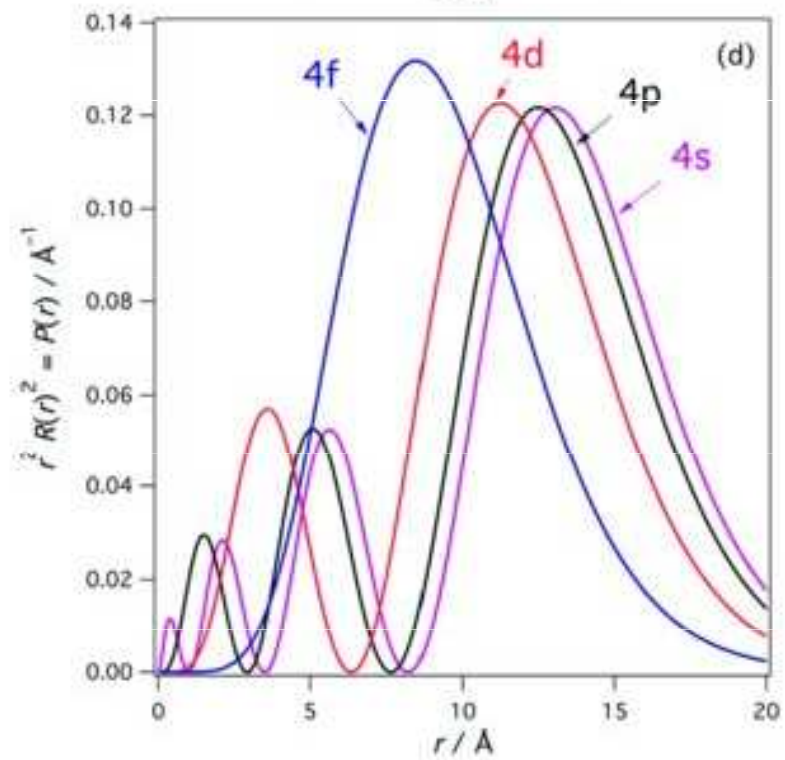
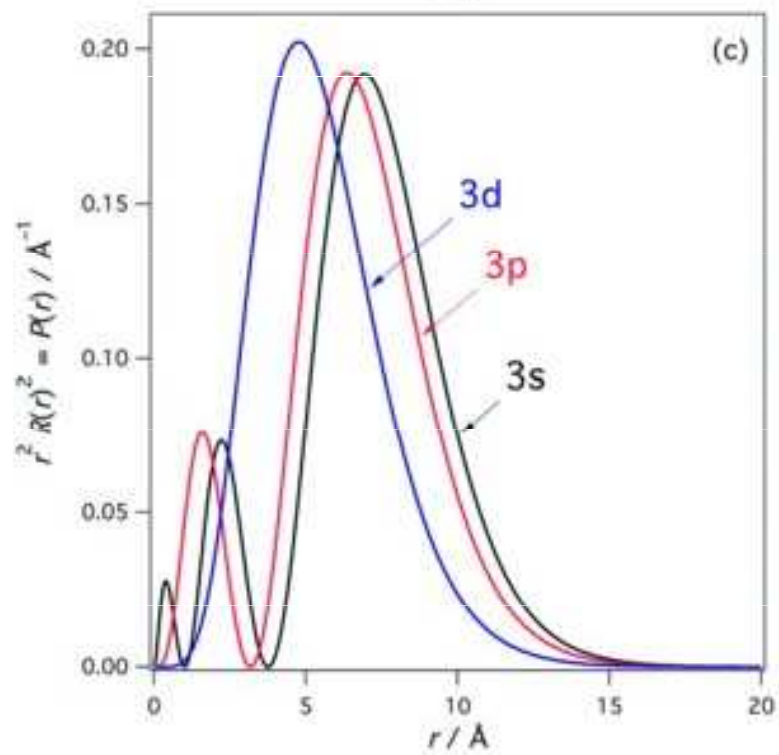
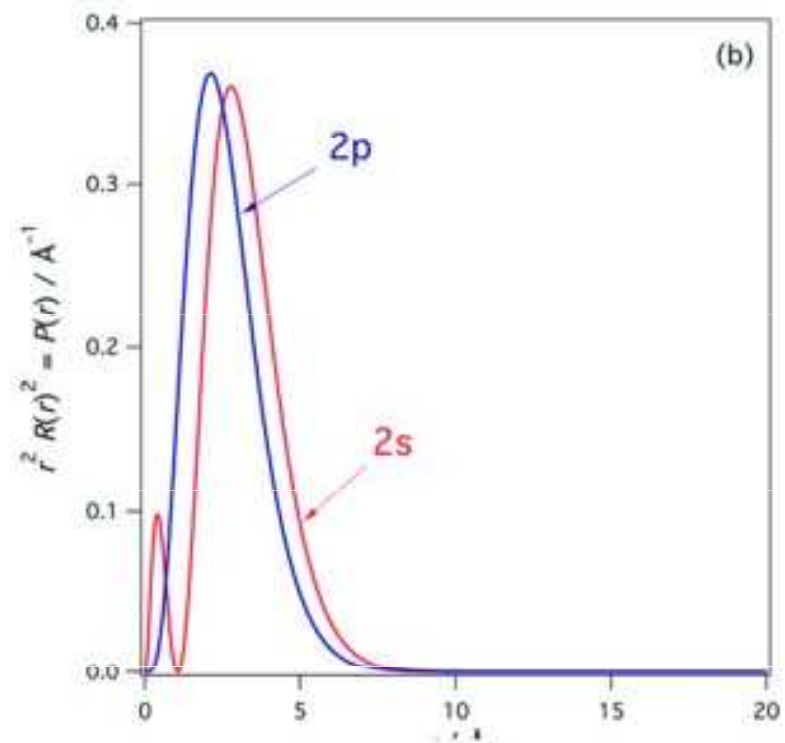
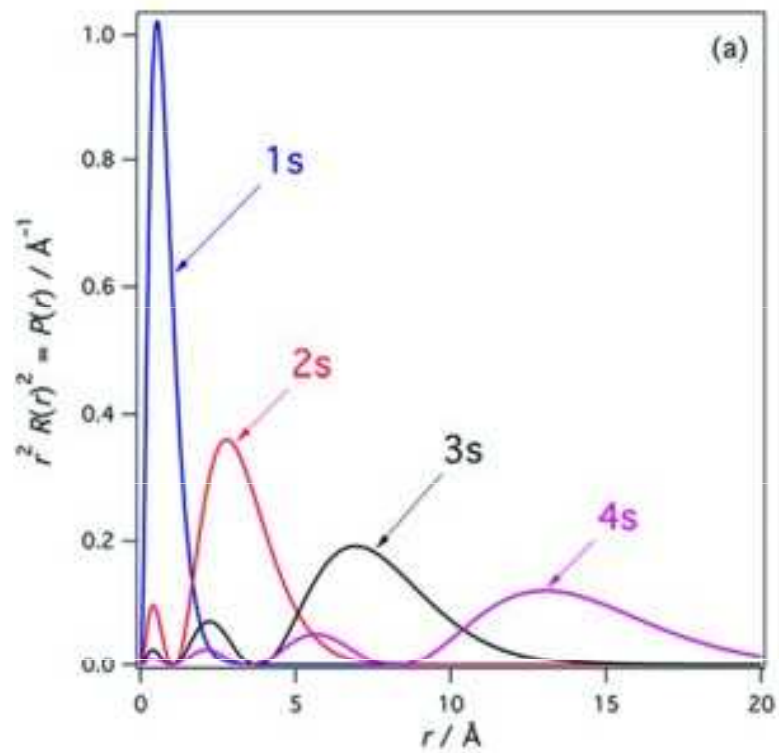


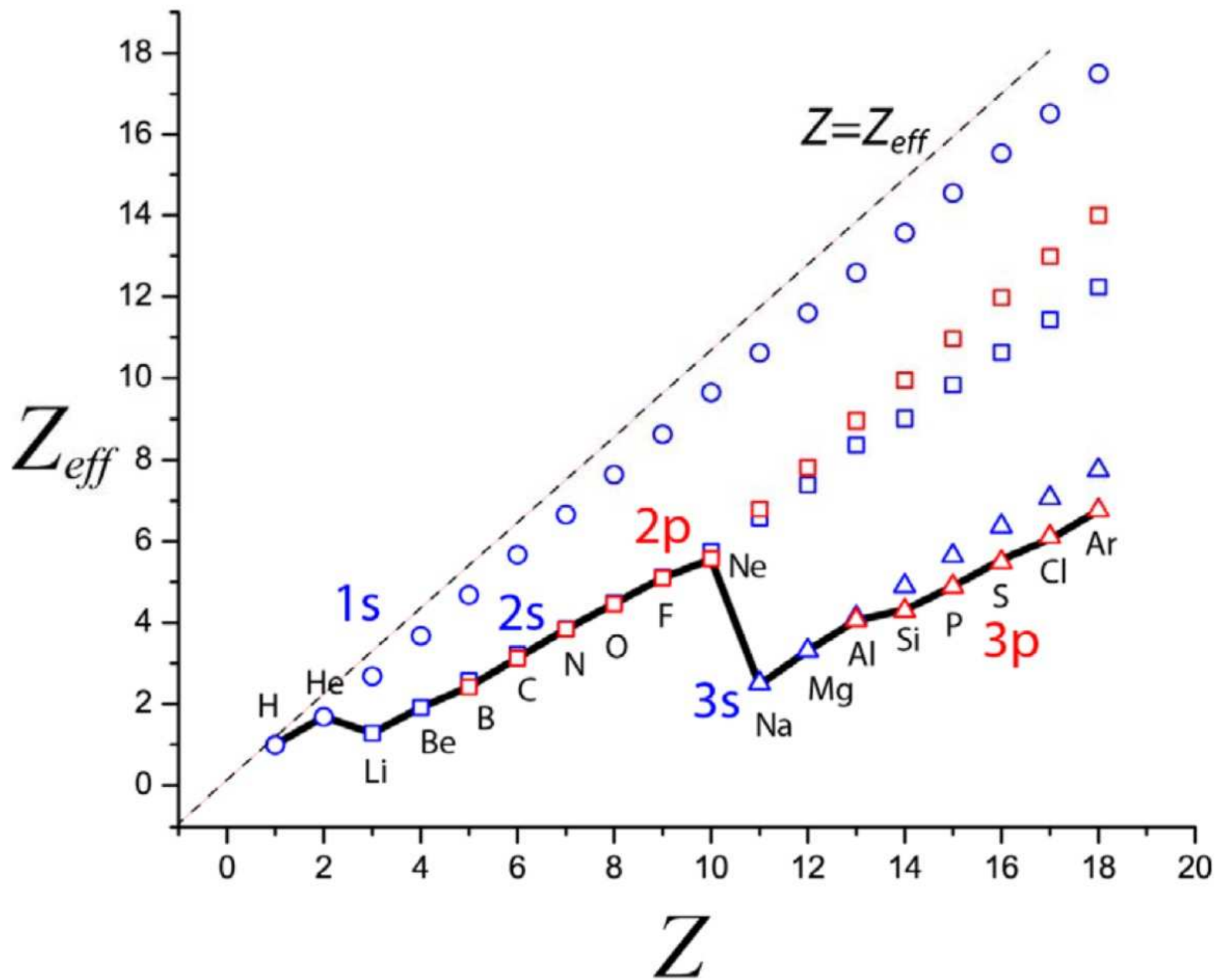
$P(r)$ **3d vs 4s**

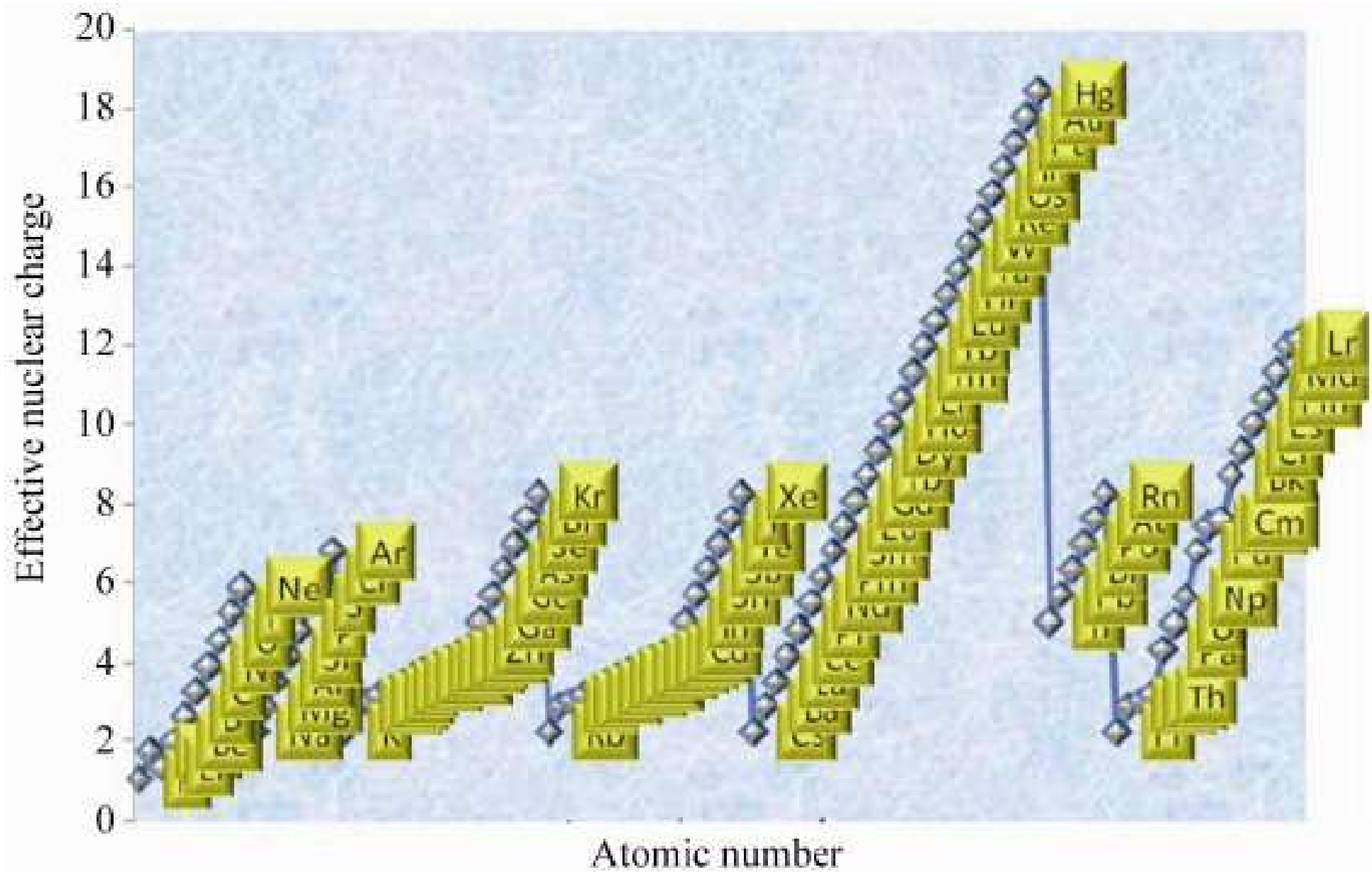


Electron density in atomic hydrogen $w(r) = r^2 [R_{nl}(r)]^2$



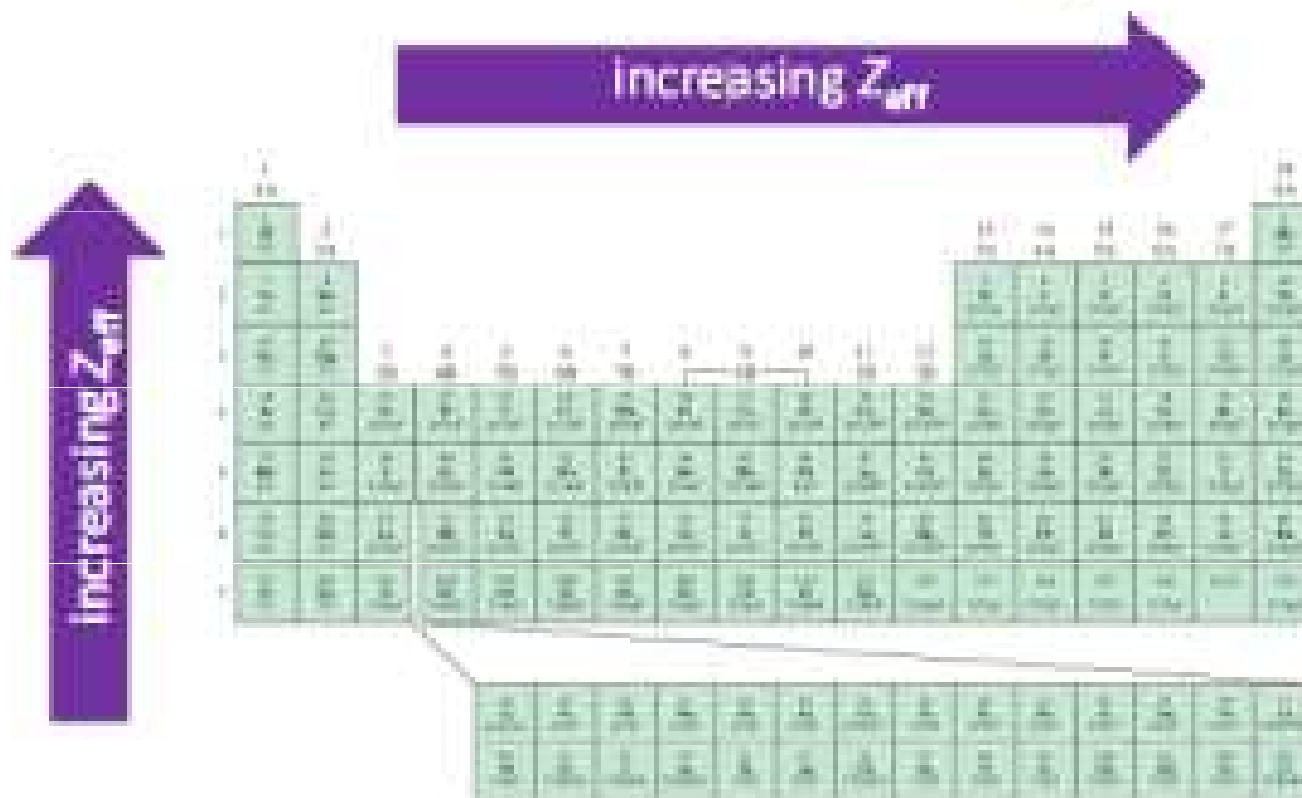






		H		He															
		1	2	1	2														
		1.0	1.95	1.0	1.7														
		1.28	1.91	1.0	1.69														
		Symbol				Atomic Number													
		Z_{eff} (Slater)				Z_{eff} (Clementi)													
1	2	13	14	15	16	17	18												
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne												
3	4	5	6	7	8	9	10												
1.30	1.95	2.60	3.25	3.90	4.55	5.20	5.85												
1.28	1.91	2.42	3.14	3.83	4.45	5.10	5.76												
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar												
11	12	13	14	15	16	17	18												
2.20	2.85	3.50	4.15	4.80	5.45	6.10	6.75												
2.51	3.31	4.07	4.29	4.89	5.48	6.12	6.76												
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
2.20	2.85	3.00	3.15	3.30	2.95	3.60	3.75	3.90	4.05	3.70	4.35	5.00	5.65	6.30	6.95	7.60	8.25		
3.50	4.40	4.63	4.82	4.98	5.13	5.23	5.43	5.58	5.71	5.84	5.97	6.22	6.78	7.45	8.29	9.03	9.77		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
2.20	2.85	3.00	3.15	2.80	2.95	3.60	3.25	3.40	6.85	3.70	4.35	5.00	5.65	6.30	6.95	7.60	8.25		
4.98	6.07	6.26	6.45	6.70	6.98	7.23	7.45	7.64	7.84	8.03	8.19	8.47	9.10	9.99	10.81	11.61	12.42		
Ce	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
55	56	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
2.20	2.85	3.00	3.15	3.30	3.45	3.60	3.75	3.90	3.55	3.70	4.35	5.00	5.65	6.30	6.95	7.60	8.25		
6.36	7.58	8.80	9.16	9.53	9.85	10.12	10.32	10.57	10.75	10.94	11.15	12.25	12.39	13.34	14.22	15.16	16.08		

Effective Nuclear Charge (Z_{eff})



Na < Mg < Al < Si
186 pm 160 143 132

Příklad: Jaké jsou efektivní náboje jádra atomu neonu (Ne), sodného kationtu (Na^+) a fluoridového aniontu (F^-) ?

Řešení:

Neon: protonové číslo neonu je 10, elektronová konfigurace je $1s^2 2s^2 2p^6$. Odtud:

$$Z_{\text{eff}}(\text{Ne}) = 10 - 2 = 8+$$

Fluoridový anion: protonové číslo fluoru je 9, F má 9 elektronů, F^- má o 1 elektron navíc, tedy 10. Elektronová konfigurace je stejná jako u neonu. Odtud:

$$Z_{\text{eff}}(\text{F}^-) = 9 - 2 = 7+$$

Sodný kation: protonové číslo sodíku je 11, Na má 11 elektronů, Na^+ má o 1 elektron méně, tedy 10. Elektronová konfigurace je stejná jako u neonu. Odtud:

$$Z_{\text{eff}}(\text{Na}^+) = 11 - 2 = 9+$$

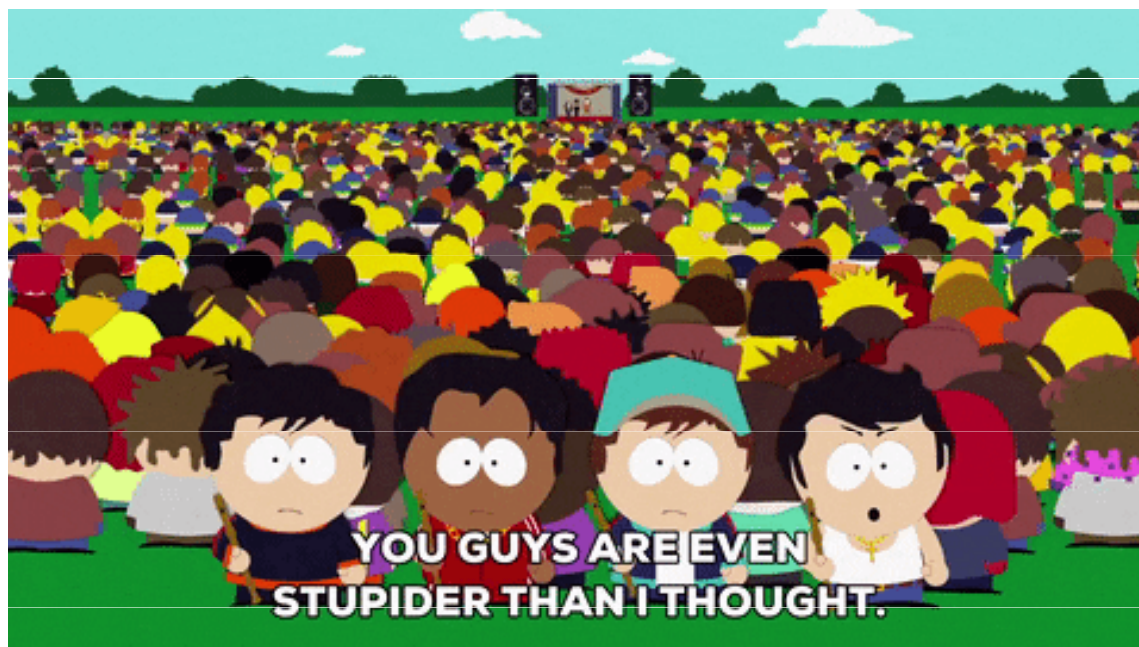
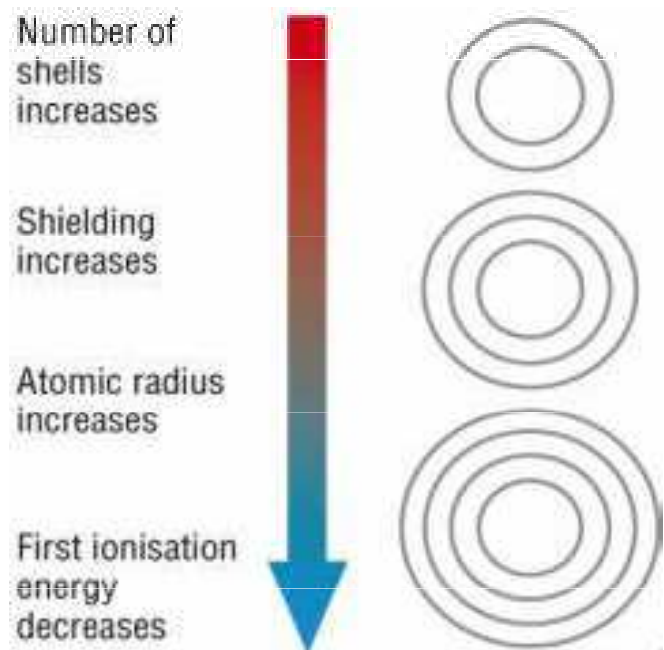
Ve všech případech (Ne, F^- , Na^+) mají atomy stejný počet 10 elektronů, ale efektivní náboj jádra se liší v důsledku různé hodnoty protonového čísla. Sodný kation má největší efektivní náboj jádra, elektrony jsou přitahovány silněji a proto má Na^+ nejmenší atomový poloměr.

<http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/atomdata/shield/shield.htm>

Důsledky stínění elektronů

Efekt **stínění** vysvětluje

1. proč jsou valeční elektrony snadněji uvolňovány z atomu (ionizace).
2. velikost atomu: čím větší je stínění, tím více se valenční sféra může rozšiřovat a tím větší atom je.

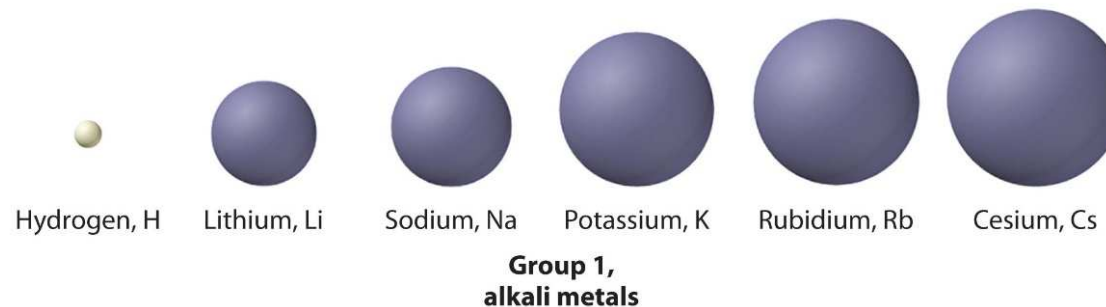


Příklad: Proč je atom cesia větší než atom sodíku?

Řešení:

Elektronová konfigurace **sodíku** je $1s^22s^22p^63s^1$. Vnější energetická slupka je $n = 3$ a v ní je 1 valenční elektron. Přitažlivé síly mezi tímto valenčním elektronem a jádrem s 11 protony jsou stíněny ostatními 10 elektrony.

Elektronová konfigurace **cesia** je $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^1$. Jádro atomu cesia obsahuje více protonů a také více elektronů stínících vnější elektron. Vnější elektron, $6s^1$, je tudíž vázán velmi volně. V důsledku stínění tedy jádro méně ovlivňuje $6s^1$ elektron než $3s^1$ elektron, atom cesia bude proto větší než atom sodíku.



Alkali Metal	Atomic Radius	Ionic Radius
<i>Lithium</i>	152	68
<i>Sodium</i>	186	98
<i>Potassium</i>	227	133
<i>Rubidium</i>	248	148
<i>Cesium</i>	265	167

Relativistické efekty

V atomech s větším množstvím protonů v jádře, existují mnohem větší přitažlivé síly a tudíž i rychlosti elektronů ($v \approx Z/n$). V těchto případech již nelze zanedbat **relativistické efekty**. Elektrony s nižšími hlavními kvantovými čísly (n) mají vyšší pravděpodobnost výskytu v blízkosti jádra a také vysokou rychlost elektronu v důsledku velkého kladného náboje jádra (vysoké Z). Vysoká rychlost elektronu se projevuje zvýšenou relativistickou hmotností elektronu (díky přítomnosti Lorenzova faktoru), díky čemuž elektrony stráví v blízkosti jádra více času. To pro malá n vede ke kontrakci atomového poloměru.

$$m_{\text{rel}} = \frac{m_e}{\sqrt{1 - (v_e/c)^2}}$$

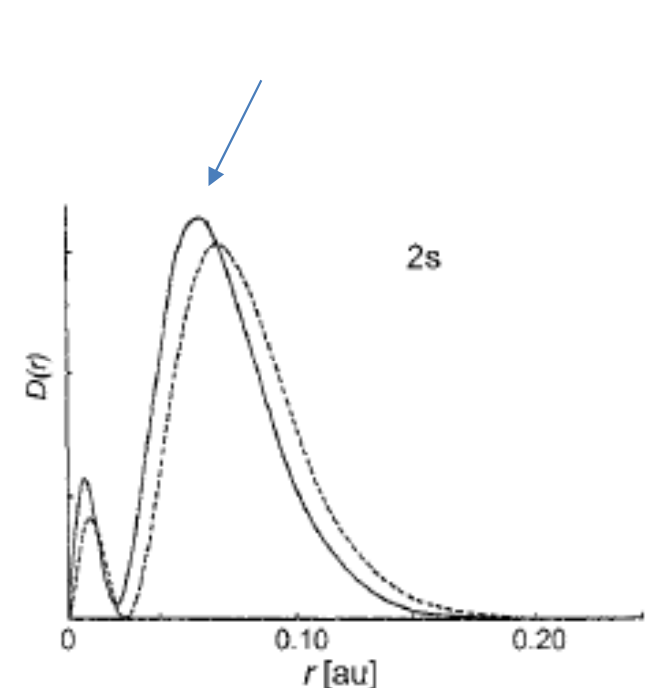
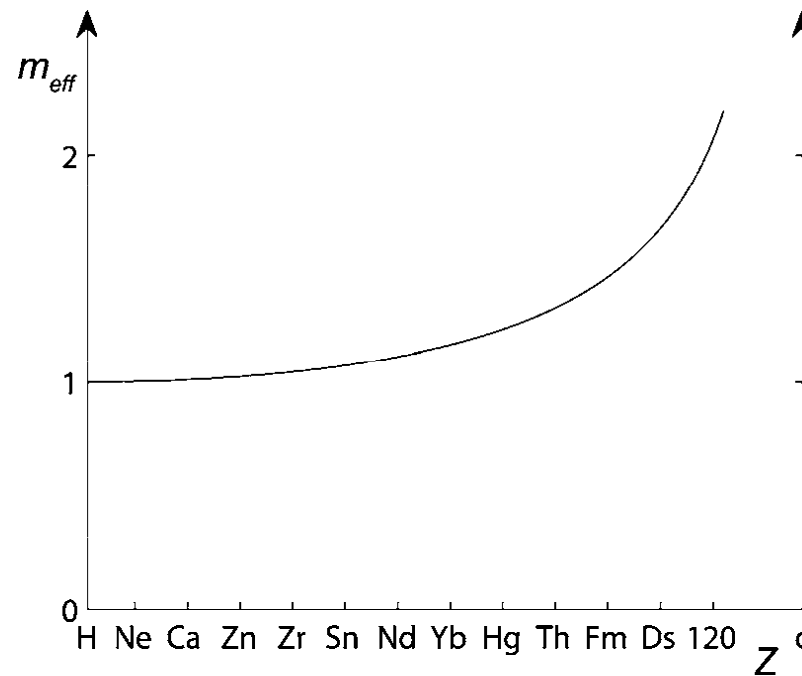
$$\frac{a_{\text{rel}}}{a_0} = \sqrt{1 - (v_e/c)^2}$$

a_0 = Bohr radius

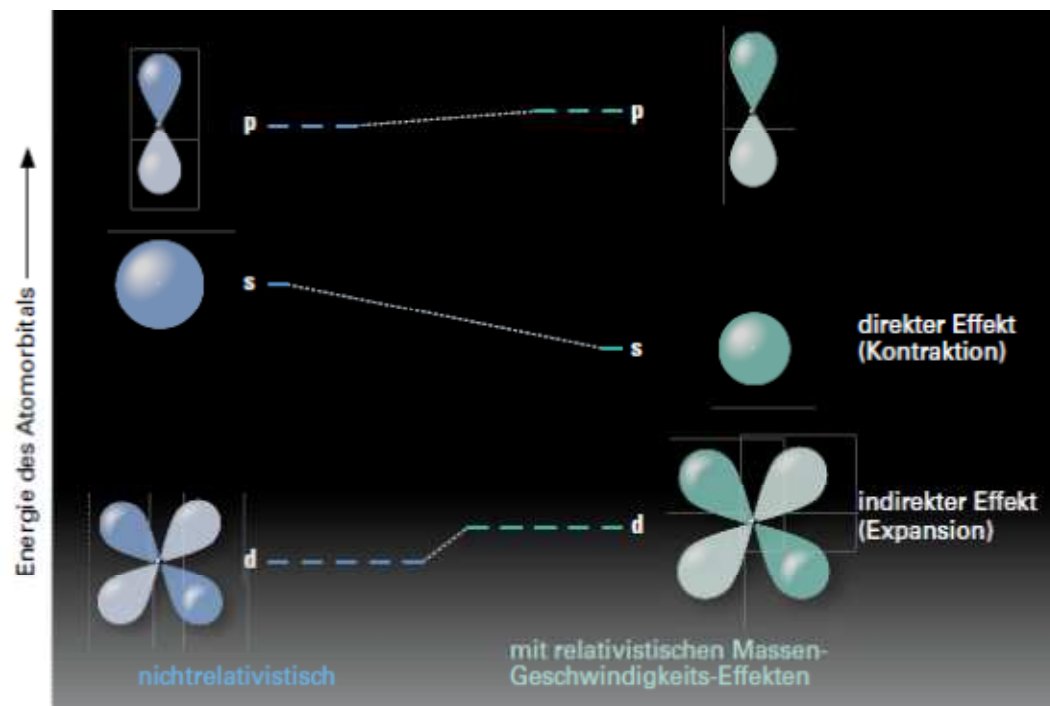
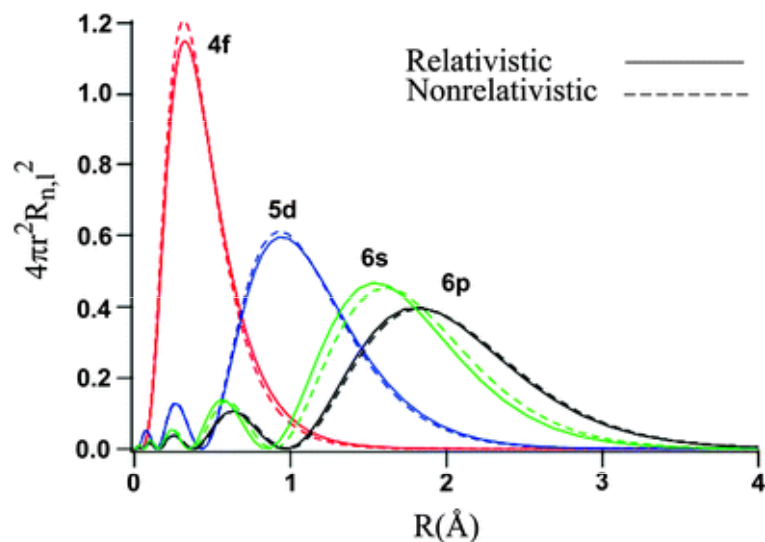
$$\frac{a_{\text{rel}}}{a_0} = \sqrt{1 - \left(\frac{Z}{nc}\right)^2}$$

$$\frac{a_{\text{rel}}}{a_0} < 1$$

pro malá n a velká Z



Relativistické efekty



Přímým relativistickým efektem je nejvíce ovlivněna vnitřní vrstva s. Ta se u těžkých prvků nachází mnohem blíže k jádru, než by mělo být v klasickém nerelativistickém pojetí a tím účinněji stíní jádro. Vnější vrstvy d a f se proto posunují do větší vzdálenosti (**nepřímý relativistický efekt**). Pokud jsou dále od jádra, jsou slaběji vázány a mnohem snáze se excitují nebo atom opouštějí. Vrstva p zůstává téměř beze změny, nachází se ve vzdálenosti, kde jsou relativistické efekty zhruba kompenzovány stíněním slupkou s.

Mnoho chemických a fyzikálních rozdílů mezi prvky 6. periody (Cs – Rn) a 5. periody (Rb – Xe) má původ ve výraznějších relativistických efektech. Relativistické efekty jsou výrazné především u Au a jeho sousedů (Pt a Hg).

Efekt inertního páru

U Tl(I), Pb(II) a Bi(III) je přítomen elektronový pár $6s^2$. Tento „inertní pár“ odolává oxidaci díky relativistické kontraci $6s$ orbitalu. Proto jsou Tl(I) stabilnější než Tl(III), Pb(II) než Pb(IV) a Bi(III) než Bi(V).

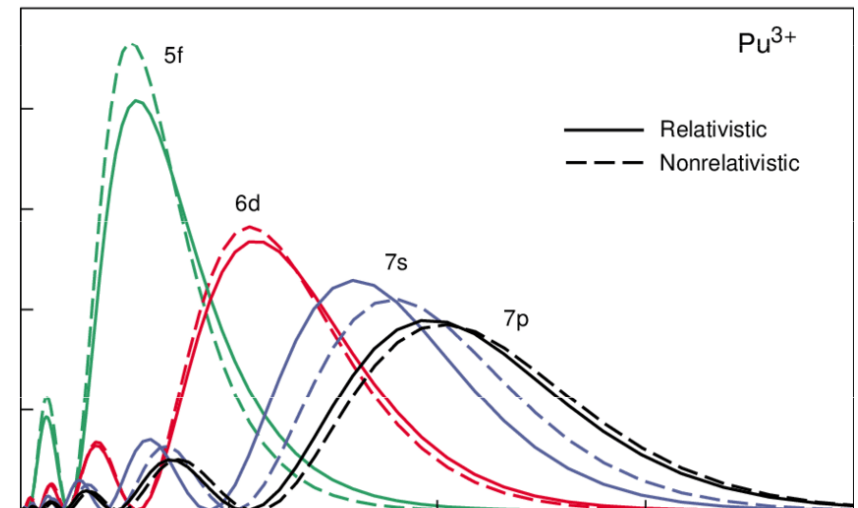
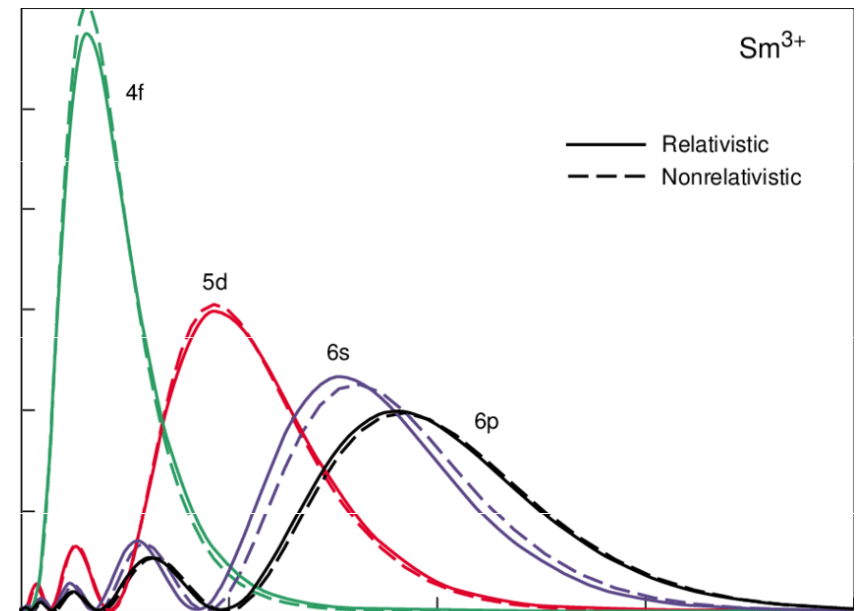
Další jevy související s relativistickými efekty

Stabilita aniontu zlata Au^- v auridech (např. CsAu).

Krystalová struktura olova je krychlová plošně centrovaná, nikoliv diamantová (sfaleritová).

Stabilita uranylového kationtu a stabilita vyšších oxidačních stavů některých **aktinoidů** (Pa - Am).

Menší atomové poloměry francie (Fr) a rádia (Ra) oproti předpokládaným.



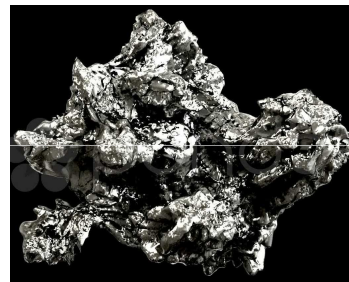
Barva zlata a cesia

Stříbro (Ag) absorbuje při přechodu elektronu ze 4d orbitalu do 5s orbitalu UV záření a viditelné záření je odraženo. To se projevuje „stříbrným“ zbarvením stříbra.

Zlato (Au) by rovněž mělo absorbovat UV záření při přechodu elektronu z 5d orbitalu do 6s orbitalu. Díky kontrakci 6s orbitalu v důsledku relativistických efektů však přechod je přechod elektronu z 5d do 6s spojen s absorpcí modrého fotonu ve viditelné oblasti (má menší energii než foton UV). Odražené viditelného záření (žlutá-červená barva) dodává zlatu charakteristické zbarvení. Tento jev je patrný také v případě **cesia** (Cs), které má slabě nazlátlou barvu.

Bod tání rtuti a wolframu

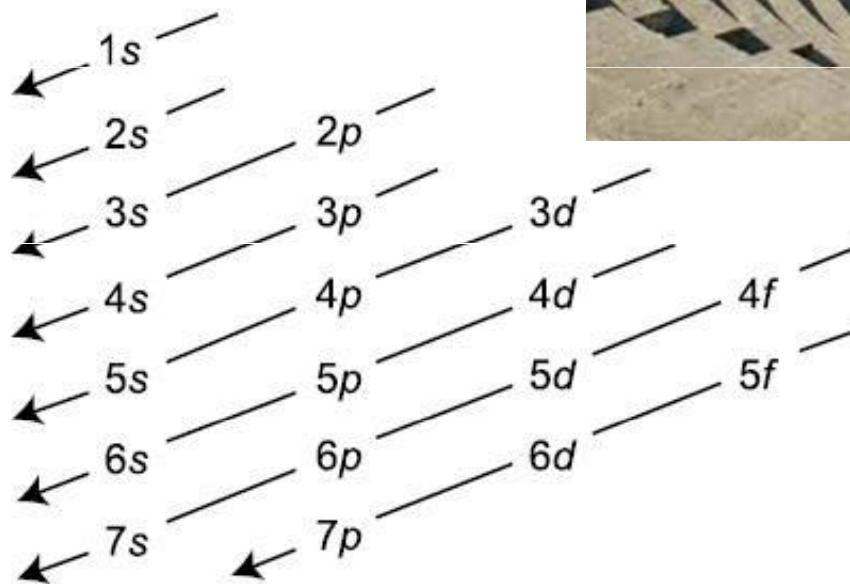
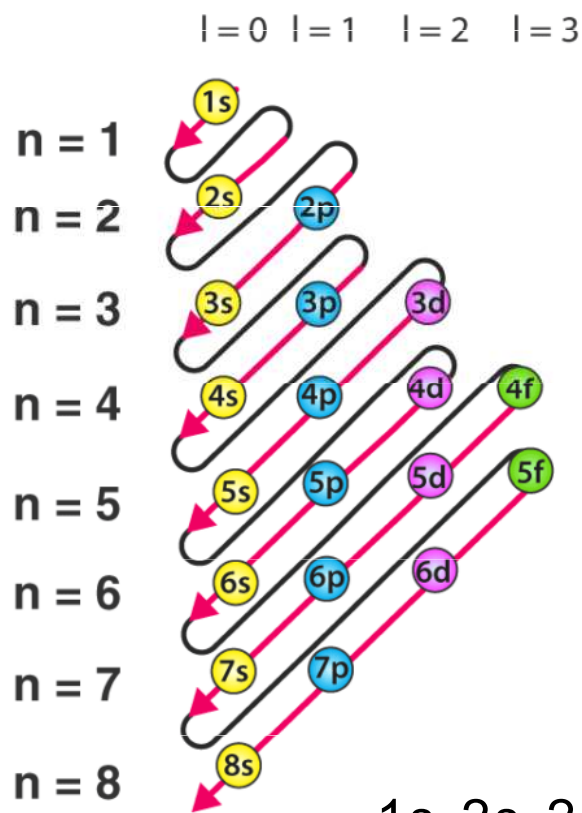
V případě *rtuti* (Hg) je orbital 6s se dvěma elektrony deformovaný vlivem relativistické kontrakce, zatímco orbital *p* zůstává na svém místě. Tyto dva orbitaly se podílejí na vazbách kovové mřížky, které jsou tím silnější, čím více se tyto orbitaly překrývají. U rtuti je již jejich vzájemná vzdálenost příliš velká, atomy jsou vzájemně vázány pouze van der Waalsovými silami a proto je rtuť kapalná i při teplotách hluboko pod bodem mrazu. U *wolframu* (W) stejný efekt naopak způsobuje zvýšenou tvrdost a odolnost vůči vysokým teplotám (např. proto se wolframové vlákno v žárovce neodpaří). Zde se na vazbách podílejí slupky *d*, které se díky nepřímým relativistickým jevům roztahují a mohou se tak lépe překrývat.



Výstavbový (Aufbau) princip

postupné zaplňování AO podle rostoucí energie + Pauliho princip (= 2 elektrony se nemohou vyskytovat v tomtéž kvantovém stavu)

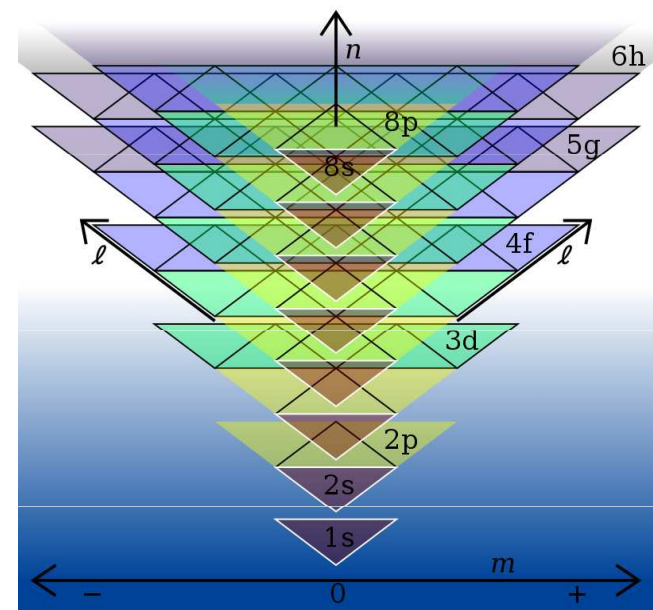
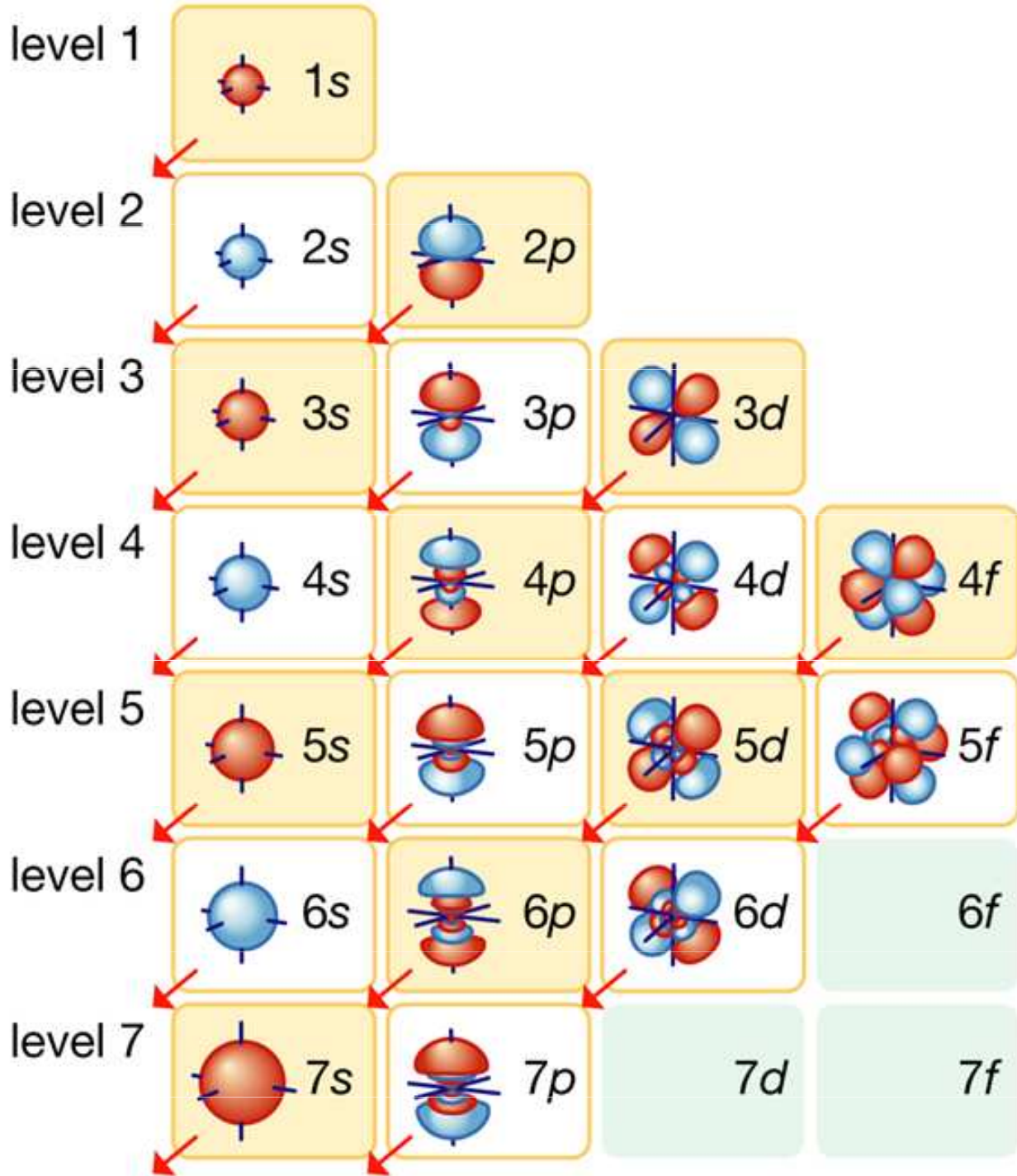
Energetické pořadí AO (diagonální pravidlo):



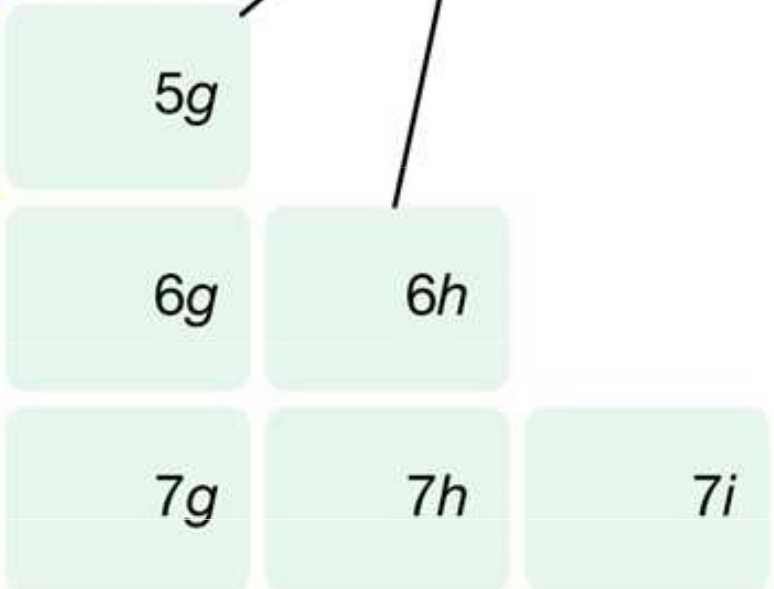
výsledné pořadí AO:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f...





not occupied by any ground-state electrons

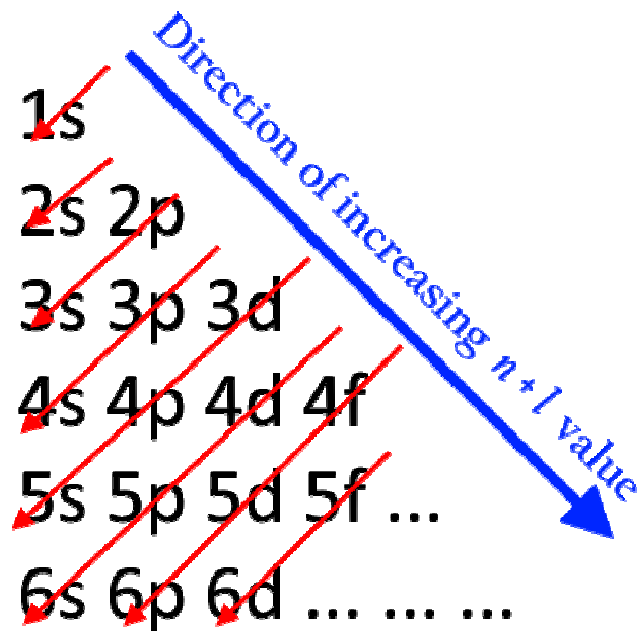


Madelungovo – Klechkowskiho pravidlo (pravidlo $n + l$)

1. přednostně se obsadí orbital, u něhož je součet $n + l$ menší
2. z orbitalů se stejným součtem $n + l$, se jako první zaplní ten, jehož hlavní kvantové číslo n je menší.

Orbitaly se zaplňují v následujícím pořadí: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p

Orbital	Value of n	Value of l	Value of $(n + l)$	
1s	1	0	$1 + 0 = 1$	
2s	2	0	$2 + 0 = 2$	
2p	2	1	$2 + 1 = 3$	2p ($n = 2$) has lower energy than
3s	3	0	$3 + 0 = 3$	3s ($n = 3$)
3p	3	1	$3 + 1 = 4$	3p ($n = 3$) has lower energy than
4s	4	0	$4 + 0 = 4$	4s ($n = 4$)
3d	3	2	$3 + 2 = 5$	3d ($n = 3$) has lower energy than
4p	4	1	$4 + 1 = 5$	4p ($n = 4$).



Wiswesserova metoda

= určení energetické sekvence atomových podslupek (n, ℓ) podle rovnice

$$W(n, \ell) = n + \ell - \frac{\ell}{\ell + 1}$$

Orbitaly se zaplňují v následujícím pořadí:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p...

pořadí	orbital	n	ℓ	n + ℓ	W (n , ℓ)
1	1s	1	0	1	1
2	2s	2	0	2	2
3	2p	2	1	3	2.5
4	3s	3	0	3	3
5	3p	3	1	4	3.5
6	4s	4	0	4	4
7	3d	3	2	5	4.33
8	4p	4	1	5	4.5
9	5s	5	0	5	5
10	4d	4	2	6	5.33
11	5p	5	1	6	5.5
12	6s	6	0	6	6
13	4f	4	3	7	6.25
14	5d	5	2	7	6.33
15	6p	6	1	7	6.5
16	7s	7	0	7	7
17	5f	5	3	8	7.25
18	6d	6	2	8	7.33
19	7p	7	1	8	7.5

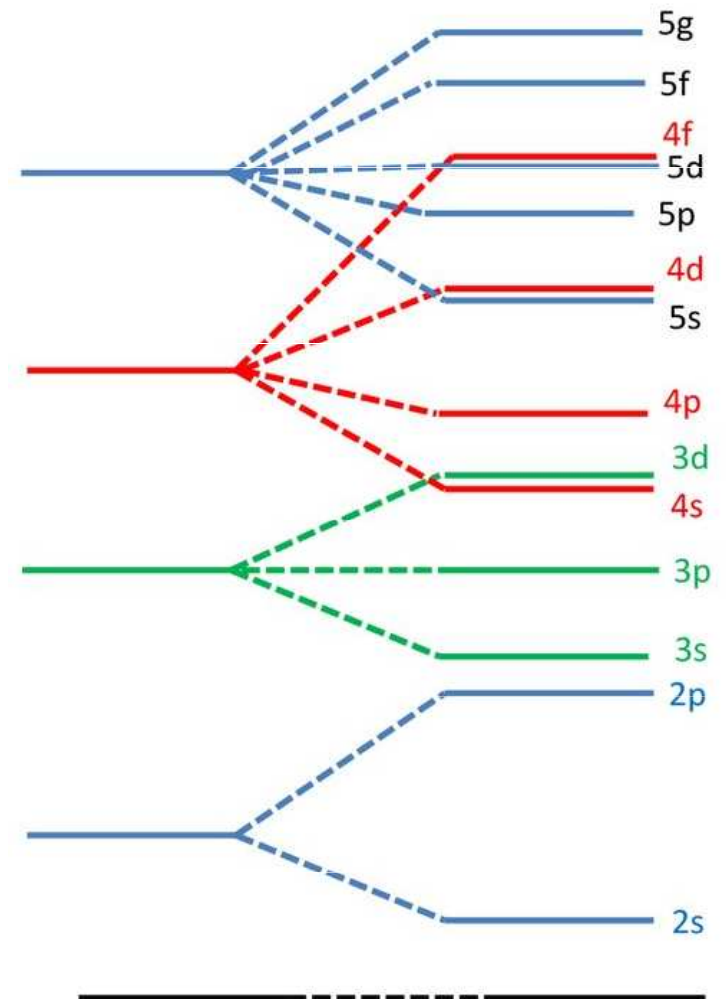
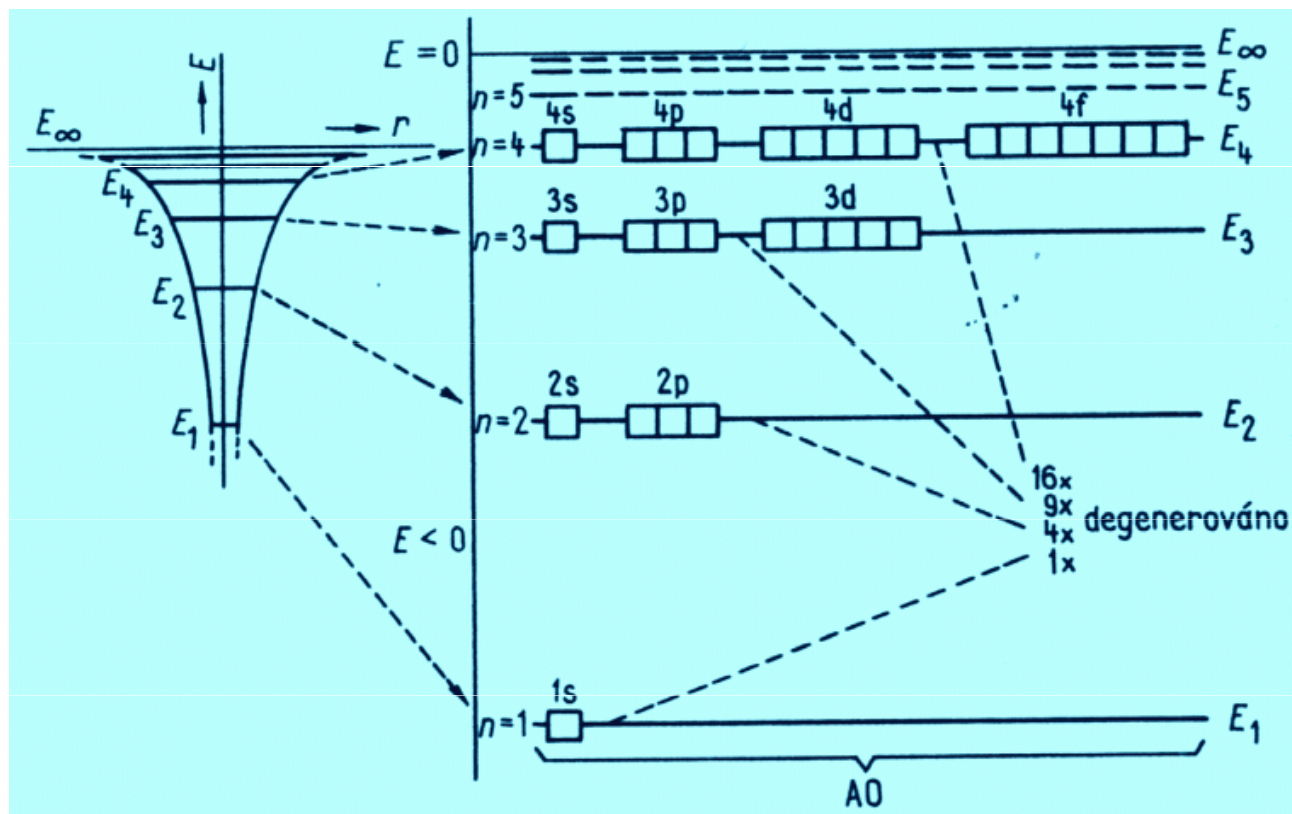
Energie atomových orbitalů

- potenciálová jáma

$E \geq 0$ kontinuum

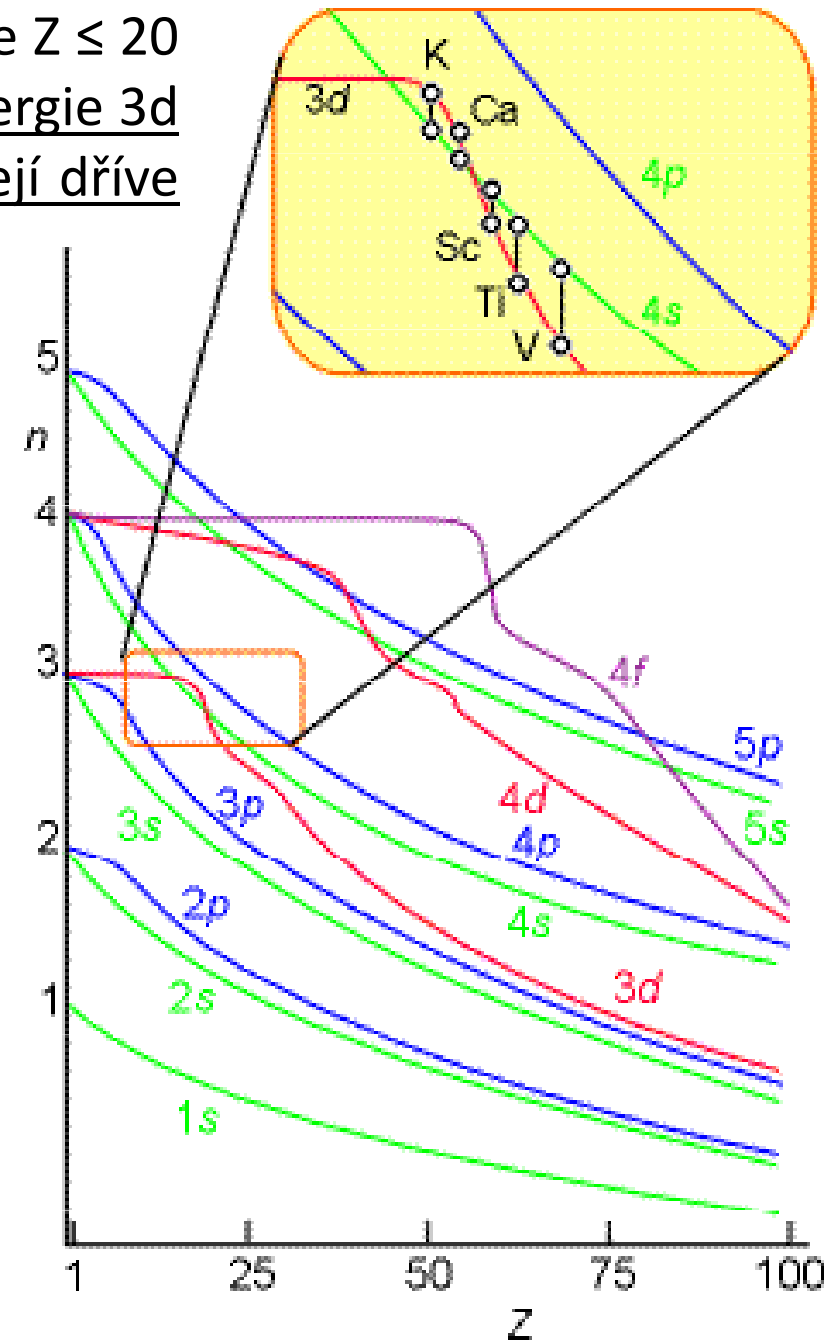
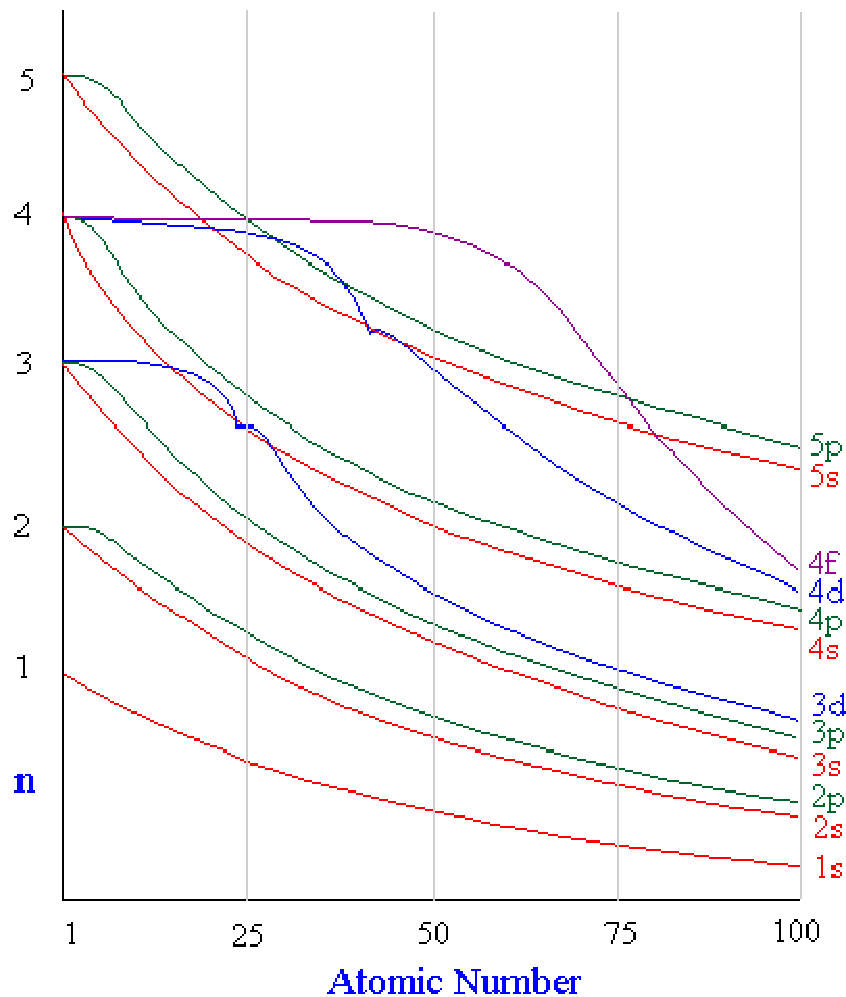
$E < 0$ vlastní hod. $E \rightarrow$ kvantovány el. zachycen v potenciálové jámě
(pro přechod na $E = 0 \rightarrow$ nutno dodat energii)

- každá hladina představuje n - kvant. sféru



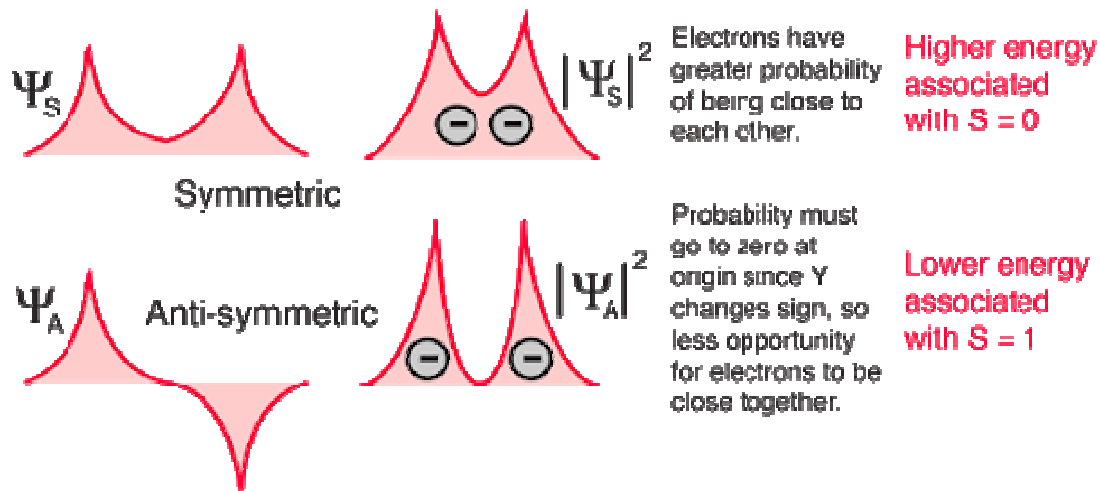
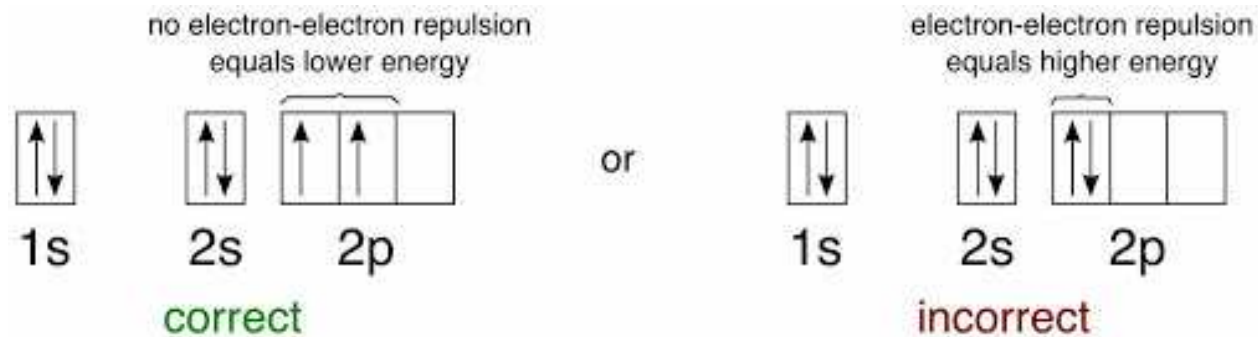
Energie atomových orbitalů

Orbital 4s má nižší energii než 3d jen u prvků se $Z \leq 20$ (${}_1\text{H}$ až ${}_{20}\text{Ca}$). Po obsazení 4s orbitalu se sníží energie 3d orbitalu. U prvků s $Z > 20$ se při ionizaci ztrácejí dříve elektrony z 4s než z 3d orbitalu.



Hundovo pravidlo

V degenerovaných orbitalech vznikají elektronové páry až poté, co byl zaplněn každý orbital jedním elektronem. Všechny nespárované elektrony přitom mají stejný spin. V takovém případě má systém nejnižší energii, a proto je nejstabilnější (= snaha o maximální počet nevykompenzovaných spinů).



Multiplicita

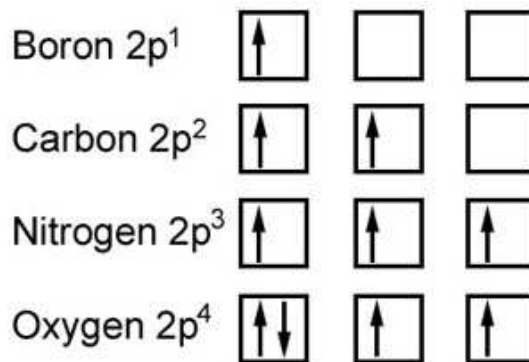
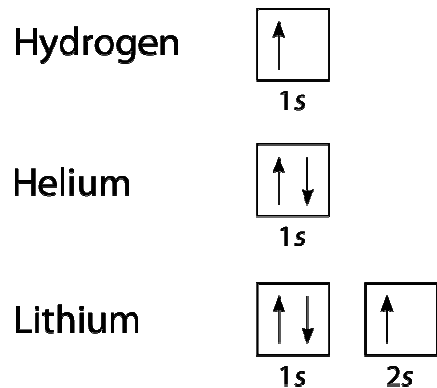
$$M = (2 \sum m_s) + 1$$

$$M = n_{ue} + 1$$

M = 1	singlet
M = 2	dublet
M = 3	triplet
M = 4	kvartet

n_{ue} = počet nepárových elektronů

Hundovo pravidlo: stavy s vyšší multiplicitou mají nižší energii oproti stavům se stejnými ostatními charakteristikami a s multiplicitou nižší.



↑		
↑	↑	
↑	↑	↑
↑↓	↑	↑
↑↓	↑↓	↑
↑↓	↑↓	↑↓

$$2(+1/2) + 1 = 2$$

$$2(+2/2) + 1 = 3$$

$$2(+3/2) + 1 = 4$$

$$2(+2/2) + 1 = 3$$

$$2(+1/2) + 1 = 2$$

$$2(0) + 1 = 1$$

Multiplicita

Obsazení AO (symbolicky)	Počet nepárových elektronů	Celkové spinové číslo Σm_s	Multiplicita M	Označení stavu
$(\uparrow\downarrow)_k$	0	0	1	singlet
$(\uparrow\downarrow)_k \uparrow$	1	1/2	2	dublet
$(\uparrow\downarrow)_k \uparrow \uparrow$	2	1	3	triplet
$(\uparrow\downarrow)_k \uparrow \uparrow \uparrow$	3	3/2	4	kvartet
atd.				

$$M = 2 \cdot \Sigma m_s + 1$$

Ion	Spin	Multiplicity	Name
Cu ²⁺	1/2	2	Doublet
Ni ²⁺	1	3	Triplet
Co ²⁺	3/2	4	Quadruplet
Mn ³⁺	2	5	Quintuplet
Mn ²⁺	5/2	6	Hexuplet
Tb ³⁺	3	7	Heptuplet
Gd ³⁺	7/2	8	Octuplet

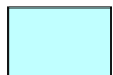
$$M = n + 1$$

n = počet nepárových elektronů

Number of unpaired electrons (n)	Spin multiplicity value ($n + 1$)	Spin state
0	1	Singlet
1	2	Doublet
2	3	Triplet
3	4	Quartet
4	5	Quintet
5	6	Multiplet

Počet nepárových elektronů

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
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



1



2



3



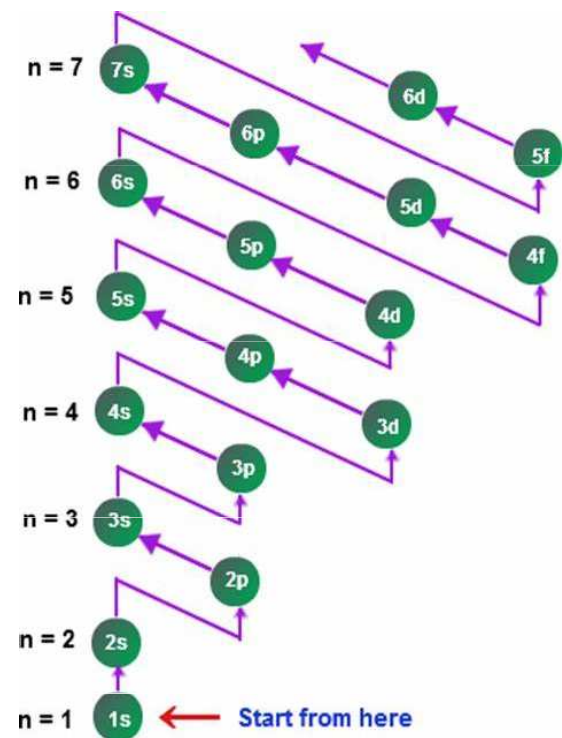
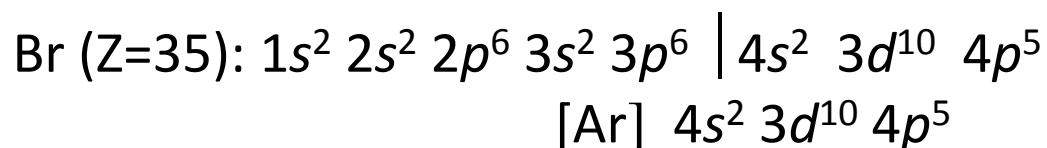
4



≥5

Určování elektronové konfigurace

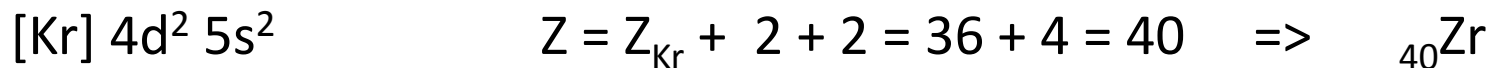
- zjistíme atom. číslo (Z) prvku (celkový počet elektronů roven Z)
- sestavíme řadu AO např. dle výstav. trojúhelníku
- doplníme počet elektronů (vyznačíme jako exponenty)



Chceme-li zkontrolovat zda je elektronová konfigurace daného atomu zapsaná správně, sečteme protonové číslo předcházejícího vzácného plynu a počet elektronů ve vyznačených orbitalech. Součet musí být roven protonovému číslu daného atomu.



Určení prvku podle známé elektronové konfigurace



Příklad

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$
 $4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$
 $6p^6 7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6$

$1s$
 $2s 2p$
 $3s 3p 3d$
 $4s 4p 4d 4f$
 $5s 5p 5d 5f$
 $6s 6p 6d 6f$
 $7s 7p 7d 7f$

$_{20}\text{Ca} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

Electron Configuration Chart

s holds up to 2 p holds up to 6 d holds up to 10

18
Ar
Argon
39.95

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

$1s$
 $2s 2p$
 $3s 3p 3d$
 $4s 4p 4d 4f$
 $5s 5p 5d 5f$
 $6s 6p 6d$
 $7s 7p$

Electron Configuration Chart

s holds up to 2 p holds up to 6 d holds up to 10

19
K
Potassium
39.10

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

$1s$
 $2s 2p$
 $3s 3p 3d$
 $4s 4p 4d 4f$
 $5s 5p 5d 5f$
 $6s 6p 6d$
 $7s 7p$

Electron Configuration Chart

s holds up to 2 p holds up to 6 d holds up to 10

16
S
Sulfur
32.07

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

$1s$
 $2s 2p$
 $3s 3p 3d$
 $4s 4p 4d 4f$
 $5s 5p 5d 5f$
 $6s 6p 6d$
 $7s 7p$

Porušení výstavbového principu

Energetického minima dosahují elektronové konfigurace atomů, jejichž energeticky nejvyšší degenerované AO jsou zaplněny z poloviny nebo zcela (platí jen u některých prvků)

$$ns^1 (n - 1)d^5 < ns^2 (n - 1)d^4$$

$$ns^1 (n - 1)d^{10} < ns^2 (n - 1)d^9$$



ale



Tvorba iontů u přechodných kovů - porušení výstavbového principu (vliv efektivního kladného náboje jádra)



Unusual Electron Configurations

Element	Predicted Electron Configuration	Actual Electron Configuration
copper, Cu	$[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
silver, Ag	$[\text{Kr}] 4d^9 5s^2$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$
gold, Au	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
palladium, Pd	$[\text{Kr}] 4d^8 5s^2$	$[\text{Kr}] 4d^{10}$
chromium, Cr	$[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
molybdenum, Mo	$[\text{Kr}] 4d^4 5s^2$	$[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$

Exceptions to the Aufbau Principle

Half-filled d subshell plus half-filled s subshell has slightly lower in energy than $s^2 d^4$.

Filled d subshell plus half-filled s subshell has slightly lower in energy than $s^2 d^9$.

More exceptions occur farther down the periodic table. They aren't always predictable, because energy levels get closer together.

		3d	4s	
Sc	[Ar]			[Ar]3d ¹ 4s ²
Ti	[Ar]			[Ar]3d ² 4s ²
V	[Ar]			[Ar]3d ³ 4s ²
Cr	[Ar]			[Ar]3d ⁵ 4s ¹
Mn	[Ar]			[Ar]3d ⁵ 4s ²
Fe	[Ar]			[Ar]3d ⁶ 4s ²
Co	[Ar]			[Ar]3d ⁷ 4s ²
Ni	[Ar]			[Ar]3d ⁸ 4s ²
Cu	[Ar]			[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Zn	[Ar]			[Ar]3d ¹⁰ 4s ²

Atypické elektronové konfigurace

Chromium	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
Copper	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
Niobium	$[\text{Kr}] 4d^4 5s^1$
Molybdenum	$[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$
Ruthenium	$[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$
Rhodium	$[\text{Kr}] 4d^8 5s^1$
Palladium	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^0$
Silver	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$
Lanthanum	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$
Cerium	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$
Gadolinium	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$
Platinum	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$
Gold	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
Actinium	$[\text{Rn}] 6d^1 7s^2$
Thorium	$[\text{Rn}] 6d^2 7s^2$
Protactinium	$[\text{Rn}] 5f^2 6d^1 7s^2$
Uranium	$[\text{Rn}] 5f^3 6d^1 7s^2$
Neptunium	$[\text{Rn}] 5f^4 6d^1 7s^2$
Curium	$[\text{Rn}] 5f^7 6d^1 7s^2$

KEY																																			
1 H 1.0080 Hydrogen																		2 He 4.0026 Helium																	
3 Li 6.941 Lithium		4 Be 9.0122 Beryllium																9 B 10.811 Boron		10 C 12.011 Carbon		11 N 14.007 Nitrogen		12 O 15.999 Oxygen		13 F 18.998 Fluorine		14 Ne 20.179 Neon							
19 K 39.098 Potassium		20 Ca 40.078 Calcium		21 Sc 44.956 Scandium		22 Ti 47.88 Titanium		23 V 50.942 Vanadium		24 Cr 51.996 Chromium		25 Mn 54.938 Manganese		26 Fe 55.845 Iron		27 Co 58.933 Cobalt		28 Ni 58.71 Nickel		29 Cu 63.546 Copper		30 Zn 65.38 Zinc		31 Ga 69.723 Gallium		32 Ge 72.63 Germanium		33 As 74.922 Arsenic		34 Se 78.96 Selenium		35 Br 79.904 Bromine		36 Kr 83.80 Krypton	
37 Rb 85.468 Rubidium		38 Sr 87.62 Strontium		39 Y 88.906 Yttrium		40 Zr 91.224 Zirconium		41 Nb 92.906 Niobium		42 Mo 95.94 Molybdenum		43 Tc (98) Technetium		44 Ru 101.07 Ruthenium		45 Rh 102.91 Rhodium		46 Pd 106.42 Palladium		47 Ag 107.868 Silver		48 Cd 112.411 Cadmium		49 In 114.818 Indium		50 Sn 118.710 Tin		51 Sb 121.757 Antimony		52 Te 127.603 Tellurium		53 I 126.905 Iodine		54 Xe 131.29 Xenon	
55 Cs 132.91 Cesium		56 Ba 137.33 Barium		(87-113)		72 Hf 178.50 Hafnium		73 Ta 180.95 Tantalum		74 W 183.85 Tungsten		75 Re 186.21 Rhenium		76 Os 190.23 Osmium		77 Ir 192.22 Iridium		78 Pt 195.08 Platinum		79 Au 197.0 Gold		80 Hg 200.59 Mercury		81 Tl 204.37 Thallium		82 Pb 207.2 Lead		83 Bi 208.98 Bismuth		84 Po (209) Polonium		85 At (210) Astatine		86 Rn (222) Radon	
87 Fr (223) Francium		88 Ra (226.025) Radium		(104-110)		104 Rf (261) Rutherfordium		105 Ha (262) Hassium		106 Sg (263) Seaborgium		107 Bh (264) Bohrium		108 Hs (265) Hassium		109 Mt (266) Meitnerium		110 Uun (268) Ununennium		111 Uuu (270) Ununtrium		112 Uub (277) Unbibium				114 Uuq (289) Ununquadium				116 Uuh (288) Ununhexium				118 Uuo (289) Ununoctium	

57 La 138.905 Lanthanum	58 Ce 140.12 Cerium	59 Pr 140.91 Praseodymium	60 Nd 144.24 Neodymium	61 Pm (145) Promethium	62 Sm 150.36 Samarium	63 Eu 151.96 Europium	64 Gd 157.25 Gadolinium	65 Tb 158.93 Terbium	66 Dy 162.50 Dysprosium	67 Ho 164.93 Holmium	68 Er 167.26 Erbium	69 Tm 168.93 Thulium	70 Yb 173.04 Ytterbium	71 Lu 174.967 Lutetium
89 Ac 227.037 Actinium	90 Th 232.038 Thorium	91 Pa 231.036 Protactinium	92 U 238.029 Uranium	93 Np 237.048 Neptunium	94 Pu (244) Plutonium	95 Am (243) Americium	96 Cm (247) Curium	97 Bk (247) Berkelium	98 Cf (251) Californium	99 Es (252) Einsteinium	100 Fm (257) Fermium	101 Md (258) Mendelevium	102 No (259) Nobelium	103 Lr (260) Lawrencium

* Parentheses around atomic weight indicates that the weight given is that of the most stable known isotope.

† Lanthanide series

‡ Actinide series

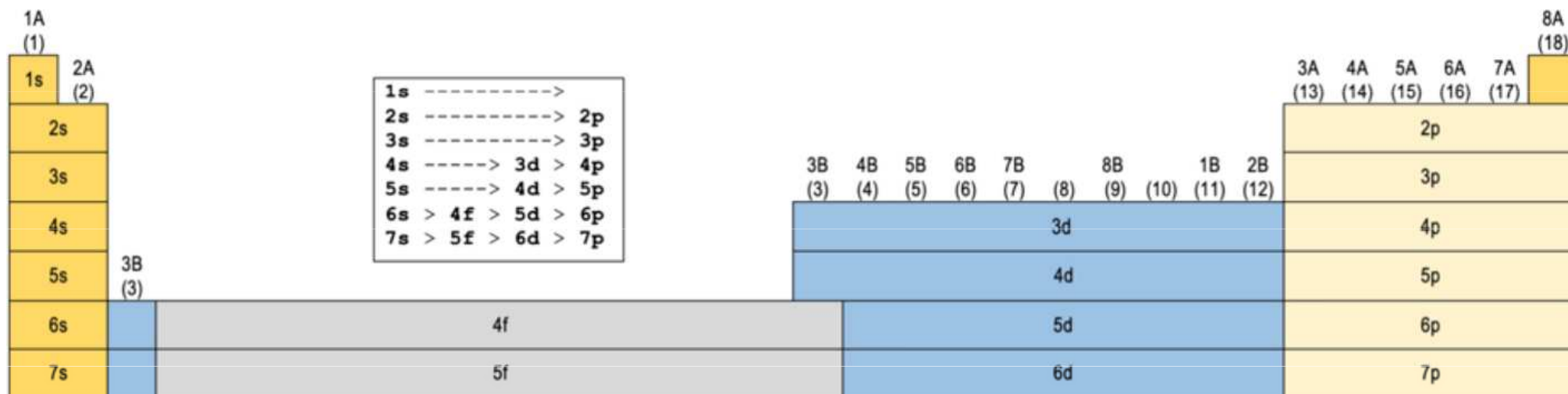
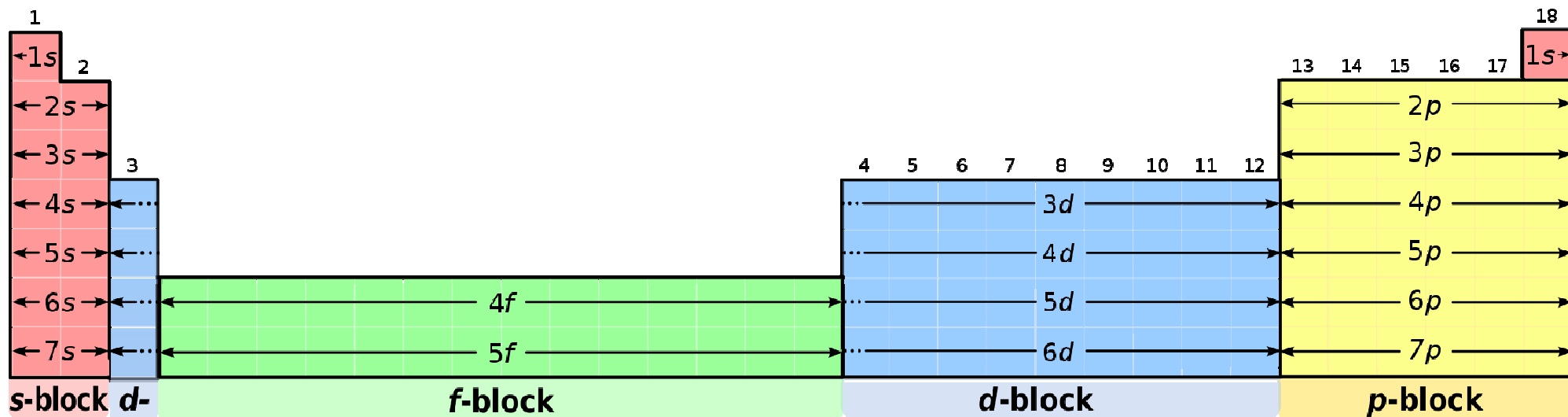
Valenční sféra atomu a periodická soustava

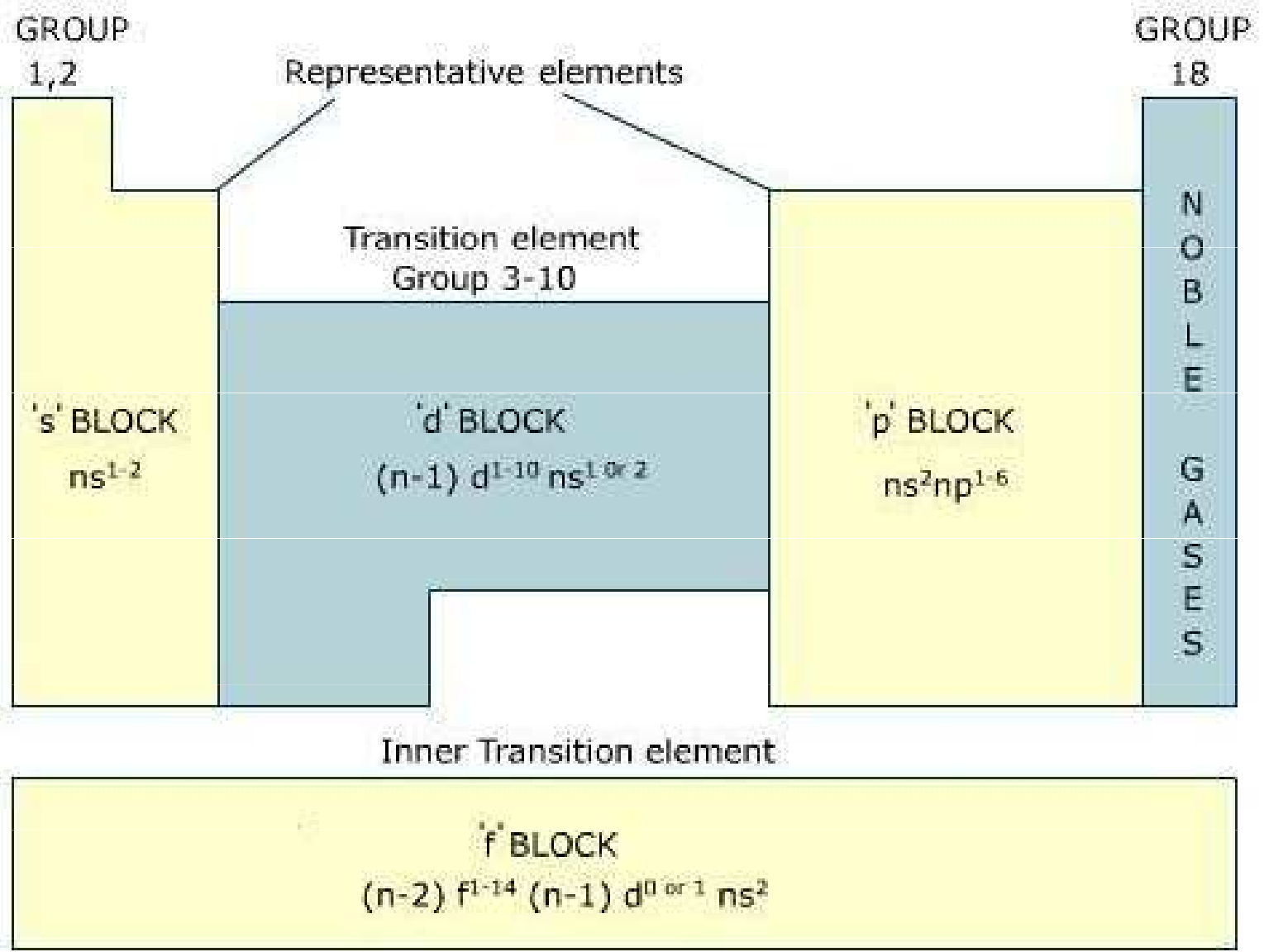
= orbitaly zcela nebo zčásti zaplněny, nepatřící do elektronové konfigurace nejbližší nižšího vzácného plynu, rozhodují o kvalitě a kvantitě meziatomových sil.

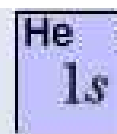
Výstavba el. obalu má periodický charakter !!!

Struktura valenční sféry → periodická funkce protonových čísel

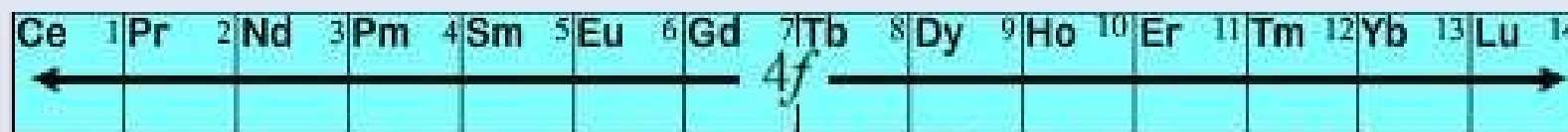
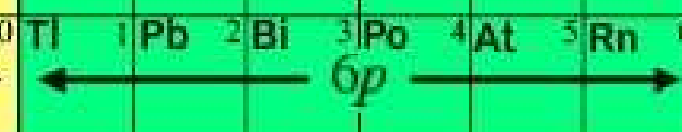
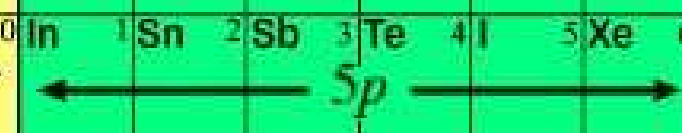
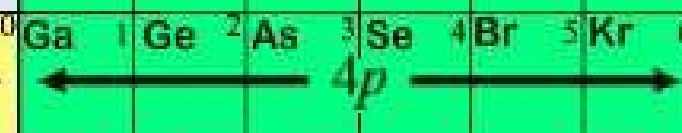
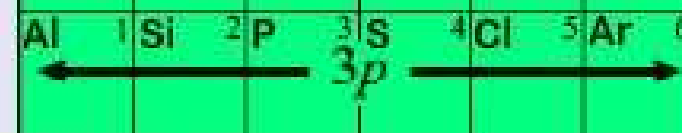
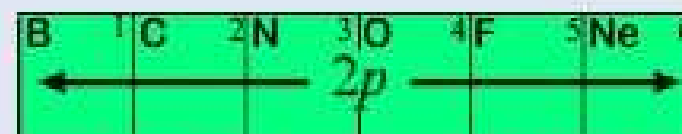
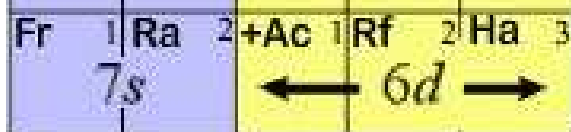
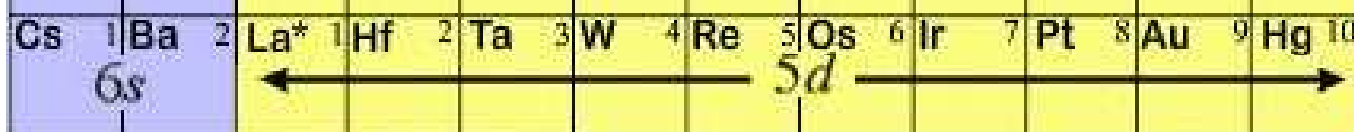
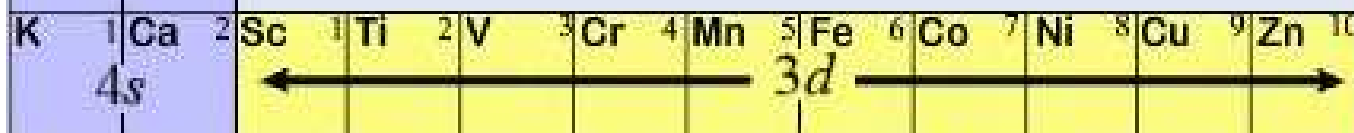
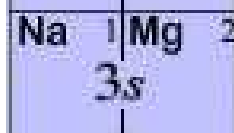
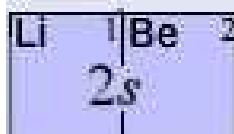
Atomic Number	Element Symbol	Electron Configuration	Number of Valence Electrons
1	H	$1s^1$	1
2	He	$1s^2$	2
3	Li	$1s^2 2s^1$	1
4	Be	$1s^2 2s^2$	2
5	B	$1s^2 2s^2 2p^1$	3
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$	4
7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$	5
8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	6
9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$	7
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	8







Electron Configuration Table



Skutečnost

$1s^1$																			$1s^2$
$2s^1$	$2s^2$												$2p^1$	$2p^2$	$2p^3$	$2p^4$	$2p^5$	$2p^6$	
$3s^1$	$3s^2$												$3p^1$	$3p^2$	$3p^3$	$3p^4$	$3p^5$	$3p^6$	
$4s^1$	$4s^2$	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^5$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^{10}$	$3d^{10}$	$4p^1$	$4p^2$	$4p^3$	$4p^4$	$4p^5$	$4p^6$		
$5s^1$	$5s^2$	$4d^1$	$4d^2$	$4d^4$	$4d^5$	$4d^5$	$4d^7$	$4d^8$	$4d^{10}$	$4d^{10}$	$4d^{10}$	$5p^1$	$5p^2$	$5p^3$	$5p^4$	$5p^5$	$5p^6$		
$6s^1$	$6s^2$		$5d^2$	$5d^3$	$5d^4$	$5d^5$	$5d^6$	$5d^7$	$5d^9$	$5d^{10}$	$5d^{10}$	$6p^1$	$6p^2$	$6p^3$	$6p^4$	$6p^5$	$6p^6$		
$7s^1$	$7s^2$		$6d^2$	$6d^3$	$6d^4$	$6d^5$	$6d^6$	$6d^7$	$6d^8$	$6d^{10}$	$6d^{10}$	$7p^1$	$7p^2$	$7p^3$	$7p^4$	$7p^5$	$7p^6$		
			$5d^1$	$4f^1$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^7$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$	$4f^{14}$		
			$6d^1$	$6d^2$	$5f^2$	$5f^3$	$5f^4$	$5f^6$	$5f^7$	$5f^7$	$5f^9$	$5f^{10}$	$5f^{11}$	$5f^{12}$	$5f^{13}$	$5f^{14}$	$5f^{14}$		

Main-Group Elements
s Subshell fills

Main-Group Elements
p Subshell fills

		Transition Metals d Subshell fills																
												18 VIII A						
												13 III A	14 IV A	15 V A	16 VI A	17 VII A	18 VIII A	
	1 IA																	
1	1 H 1s ¹																2 He 1s ²	
	2 IIA																	
2	3 Li 2s ¹	4 Be 2s ²											5 B 2s ² 2p ¹	6 C 2s ² 2p ²	7 N 2s ² 2p ³	8 O 2s ² 2p ⁴	9 F 2s ² 2p ⁵	10 Ne 2s ² 2p ⁶
3	11 Na 3s ¹	12 Mg 3s ²	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII B	9	10	11 IB	12 IIB	13 Al 3s ² 3p ¹	14 Si 3s ² 3p ²	15 P 3s ² 3p ³	16 S 3s ² 3p ⁴	17 Cl 3s ² 3p ⁵	18 Ar 3s ² 3p ⁶
4	19 K 4s ¹	20 Ca 4s ²	21 Sc 3d ¹ 4s ²	22 Ti 3d ² 4s ²	23 V 3d ³ 4s ²	24 Cr 3d ⁴ 4s ¹	25 Mn 3d ⁵ 4s ²	26 Fe 3d ⁶ 4s ²	27 Co 3d ⁷ 4s ²	28 Ni 3d ⁸ 4s ²	29 Cu 3d ¹⁰ 4s ¹	30 Zn 3d ¹⁰ 4s ²	31 Ga 4s ² 4p ¹	32 Ge 4s ² 4p ²	33 As 4s ² 4p ³	34 Se 4s ² 4p ⁴	35 Br 4s ² 4p ⁵	36 Kr 4s ² 4p ⁶
5	37 Rb 5s ¹	38 Sr 5s ²	39 Y 4d ¹ 5s ²	40 Zr 4d ² 5s ²	41 Nb 4d ⁴ 5s ¹	42 Mo 4d ⁵ 5s ¹	43 Tc 4d ⁵ 5s ²	44 Ru 4d ⁷ 5s ¹	45 Rh 4d ⁸ 5s ¹	46 Pd 4d ¹⁰	47 Ag 4d ¹⁰ 5s ¹	48 Cd 4d ¹⁰ 5s ²	49 In 5s ² 5p ¹	50 Sn 5s ² 5p ²	51 Sb 5s ² 5p ³	52 Te 5s ² 5p ⁴	53 I 5s ² 5p ⁵	54 Xe 5s ² 5p ⁶
6	55 Cs 6s ¹	56 Ba 6s ²	57 La* 5d ¹ 6s ²	72 Hf 5d ² 6s ²	73 Ta 5d ⁴ 6s ²	74 W 5d ⁴ 6s ²	75 Re 5d ⁵ 6s ²	76 Os 5d ⁶ 6s ²	77 Ir 5d ⁷ 6s ²	78 Pt 5d ⁹ 6s ¹	79 Au 5d ¹⁰ 6s ¹	80 Hg 5d ¹⁰ 6s ²	81 Tl 6s ² 6p ¹	82 Pb 6s ² 6p ²	83 Bi 6s ² 6p ³	84 Po 6s ² 6p ⁴	85 At 6s ² 6p ⁵	86 Rn 6s ² 6p ⁶
7	87 Fr 7s ¹	88 Ra 7s ²	89 Ac** 6d ¹ 7s ²	104 Db 6d ² 7s ²	105 Jl 6d ³ 7s ²	106 Rf 6d ⁴ 7s ²	107 Bh 6d ⁵ 7s ²	108 Hn 6d ⁶ 7s ²	109 Mt 6d ⁷ 7s ²	Inner-Transition Metals f Subshell fills								

*Lanthanides

**Actinides

58 Ce 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	59 Pr 4f ³ 6s ²	60 Nd 4f ⁴ 6s ²	61 Pm 4f ⁵ 6s ²	62 Sm 4f ⁶ 6s ²	63 Eu 4f ⁷ 6s ²	64 Gd 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	65 Tb 4f ⁹ 6s ²	66 Dy 4f ¹⁰ 6s ²	67 Ho 4f ¹¹ 6s ²	68 Er 4f ¹² 6s ²	69 Tm 4f ¹³ 6s ²	70 Yb 4f ¹⁴ 6s ²	71 Lu 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
90 Th 6d ² 7s ²	91 Pa 5f ² 6d ¹ 7s ²	92 U 5f ³ 6d ¹ 7s ²	93 Np 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	94 Pu 5f ⁶ 7s ²	95 Am 5f ⁷ 7s ²	96 Cm 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	97 Bk 5f ⁹ 7s ²	98 Cf 5f ¹⁰ 7s ²	99 Es 5f ¹¹ 7s ²	100 Fm 5f ¹² 7s ²	101 Md 5f ¹³ 7s ²	102 No 5f ¹⁴ 7s ²	103 Lr 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²

- Metal
- Metalloid
- Nonmetal

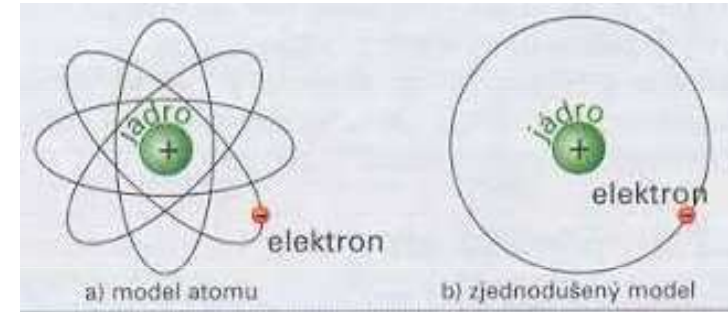
Electron configurations of the elements

Z	Element	Symbol	Electron configuration†	Z	Element	Symbol	Electron configuration†
1	Hydrogen	H	1s	54	Xenon	Xe	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶
2	Helium	He	1s ²	55	Cesium	Cs	[Xe]6s
3	Lithium	Li	[He]2s	56	Barium	Ba	[Xe]6s ²
4	Beryllium	Be	[He]2s ²	57	Lanthanum	La	*[Xe]5d6s ²
5	Boron	B	[He]2s ² 2p	58	Cerium	Ce	*[Xe]4f5d6s ²
6	Carbon	C	[He]2s ² 2p ²	59	Praseodymium	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²
7	Nitrogen	N	[He]2s ² 2p ³	60	Neodymium	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²
8	Oxygen	O	[He]2s ² 2p ⁴	61	Promethium	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²
9	Fluorine	F	[He]2s ² 2p ⁵	62	Samarium	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²
10	Neon	Ne	[He]2s ² 2p ⁶	63	Europium	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²
11	Sodium	Na	[Ne]3s	64	Gadolinium	Gd	*[Xe]4f ⁷ 5d6s ²
12	Magnesium	Mg	[Ne]3s ²	65	Terbium	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²
13	Aluminum	Al	[Ne]3s ² 3p	66	Dysprosium	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
14	Silicon	Si	[Ne]3s ² 3p ²	67	Holmium	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
15	Phosphorus	P	[Ne]3s ² 3p ³	68	Erbium	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²
16	Sulfur	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	69	Thulium	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²
17	Chlorine	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	70	Ytterbium	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
18	Argon	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	71	Lutetium	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d6s ²
19	Potassium	K	[Ar]4s	72	Hafnium	Hf	[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
20	Calcium	Ca	[Ar]4s ²	73	Tantalum	Ta	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
21	Scandium	Sc	[Ar]3d4s ²	74	Tungsten	W	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
22	Titanium	Ti	[Ar]3d ² 4s ²	75	Rhenium	Re	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
23	Vanadium	V	[Ar]3d ³ 4s ²	76	Osmium	Os	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²
24	Chromium	Cr	*[Ar]3d ⁵ 4s	77	Iridium	Ir	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²
25	Manganese	Mn	[Ar]3d ⁵ 4s ²	78	Platinum	Pt	*[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s
26	Iron	Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ²	79	Gold	Au	*[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s
27	Cobalt	Co	[Ar]3d ⁷ 4s ²	80	Mercury	Hg	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
28	Nickel	Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ²	81	Thallium	Tl	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p
29	Copper	Cu	*[Ar]3d ¹⁰ 4s	82	Lead	Pb	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
30	Zinc	Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	83	Bismuth	Bi	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
31	Gallium	Ga	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p	84	Polonium	Po	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴
32	Germanium	Ge	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	85	Astatine	At	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵
33	Arsenic	As	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	86	Radon	Rn	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶
34	Selenium	Se	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	87	Francium	Fr	[Rn]7s
35	Bromine	Br	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	88	Radium	Ra	[Rn]7s ²
36	Krypton	Kr	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	89	Actinium	Ac	*[Rn]6d7s ²
37	Rubidium	Rb	[Kr]5s	90	Thorium	Th	*[Rn]6d ² 7s ²
38	Strontium	Sr	[Kr]5s ²	91	Protactinium	Pa	*[Rn]5f ² 6d7s ²
39	Yttrium	Y	[Kr]4d5s ²	92	Uranium	U	*[Rn]5f ³ 6d7s ²
40	Zirconium	Zr	[Kr]4d ² 5s ²	93	Neptunium	Np	*[Rn]5f ⁴ 6d7s ²
41	Niobium	Nb	*[Kr]4d ⁴ 5s	94	Plutonium	Pu	[Rn]5f ⁶ 7s ²
42	Molybdenum	Mo	*[Kr]4d ⁵ 5s	95	Americium	Am	[Rn]5f ⁷ 7s ²
43	Technetium	Tc	[Kr]4d ⁵ 5s ²	96	Curium	Cm	*[Rn]5f ⁷ 6d7s ²
44	Ruthenium	Ru	*[Kr]4d ⁷ 5s	97	Berkelium	Bk	[Rn]5f ⁹ 7s ²
45	Rhodium	Rh	*[Kr]4d ⁸ 5s	98	Californium	Cf	[Rn]5f ¹⁰ 7s ²
46	Palladium	Pd	*[Kr]4d ¹⁰	99	Einsteinium	Es	[Rn]5f ¹¹ 7s ²
47	Silver	Ag	*[Kr]4d ¹⁰ 5s	100	Fermium	Fm	[Rn]5f ¹² 7s ²
48	Cadmium	Cd	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²	101	Mendelevium	Md	[Rn]5f ¹³ 7s ²
49	Indium	In	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p	102	Nobelium	No	[Rn]5f ¹⁴ 7s ²
50	Tin	Sn	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	103	Lawrencium	Lr	[Rn]5f ¹⁴ 6d7s ²
51	Antimony	Sb	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	104	Rutherfordium	Rf	[Rn]5f ¹⁴ 6d ² 7s ²
52	Tellurium	Te	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	105	Hahnium	Ha	[Rn]5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²
53	Iodine	I	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	106	[Rn]5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ²

Počet electronů ve valenční sféře

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

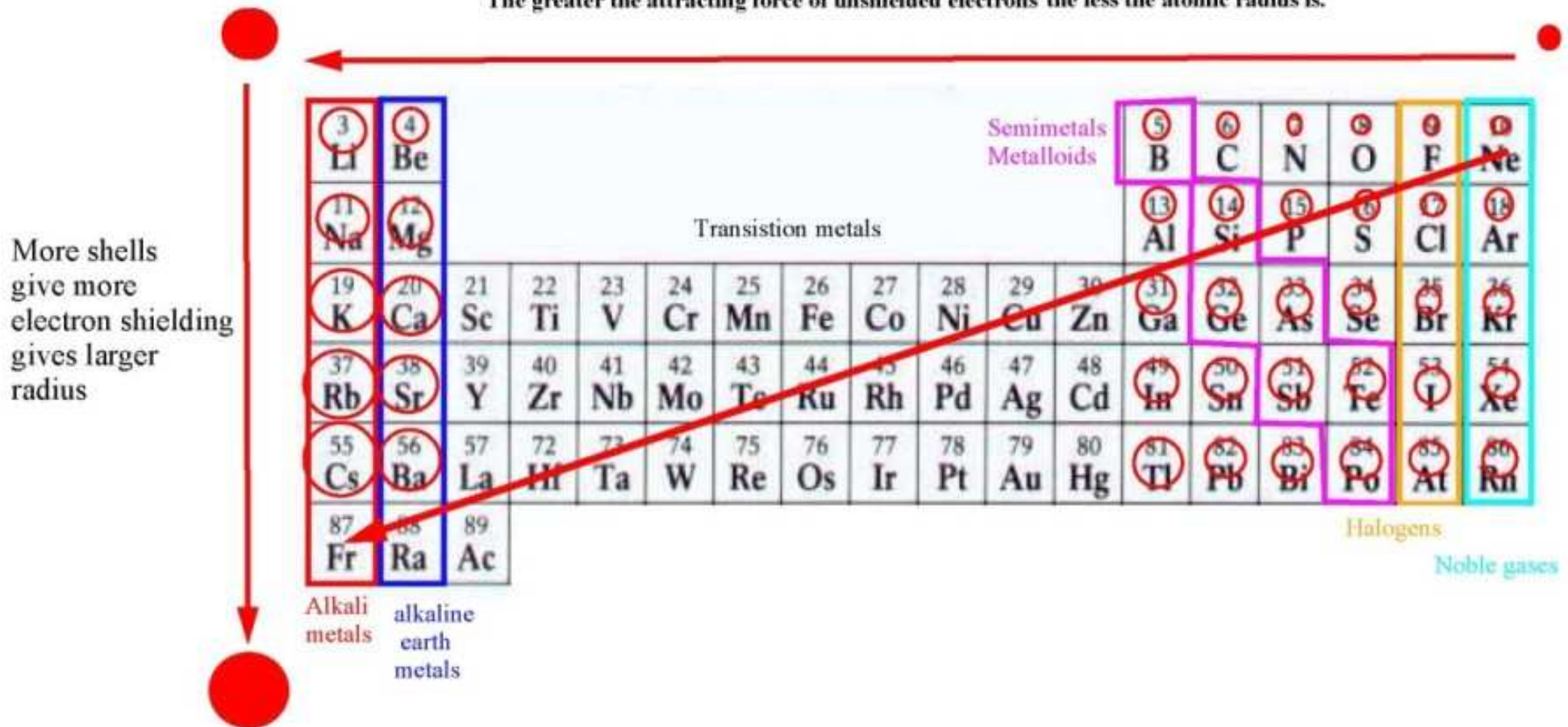
Atomový poloměr



Atomic Radius

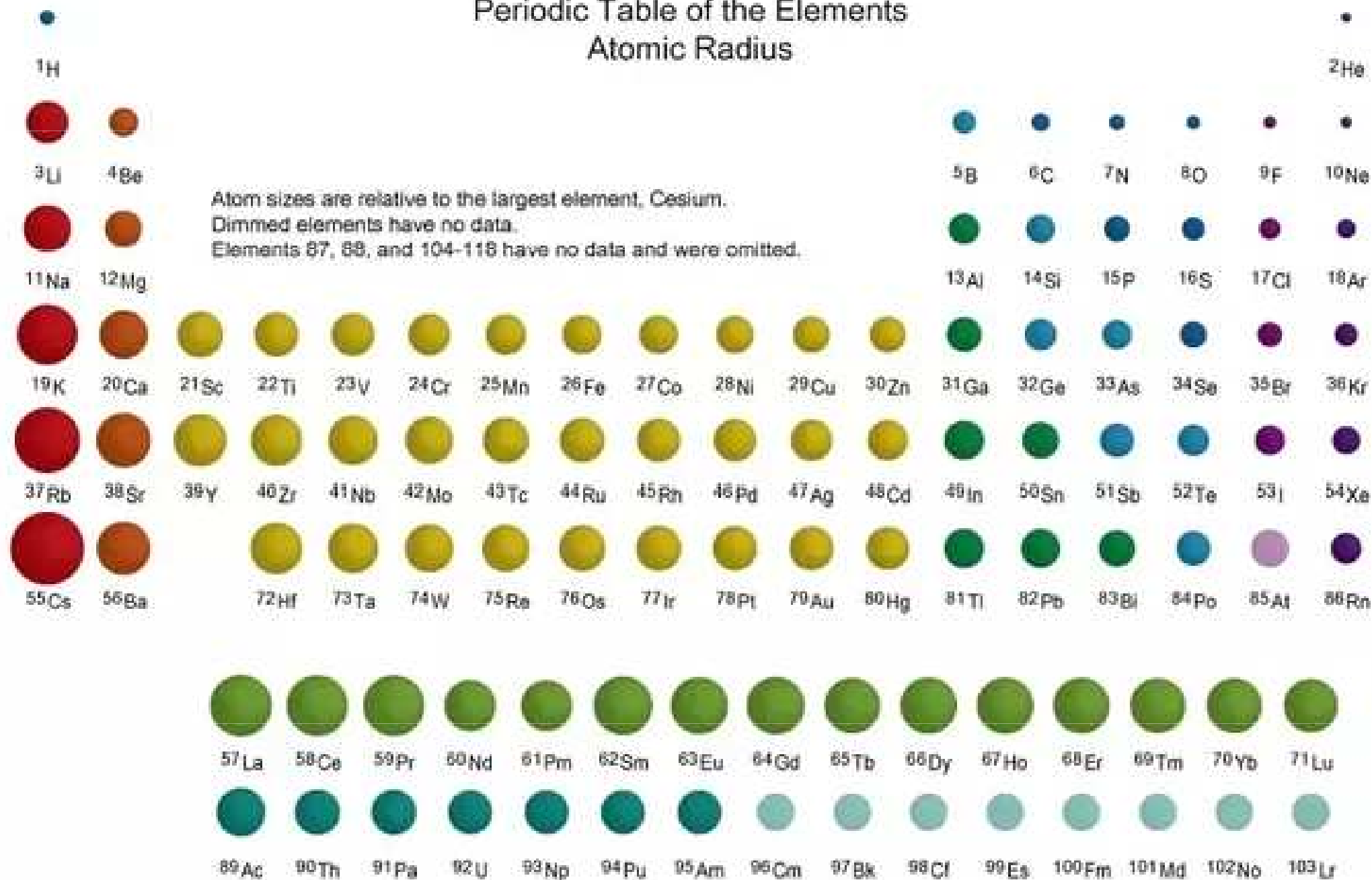
More protons makes greater attraction of electrons which makes smaller radius

The greater the attracting force of unshielded electrons the less the atomic radius is.



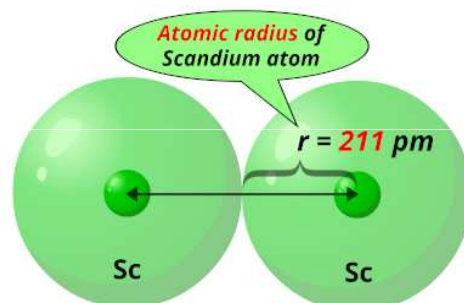
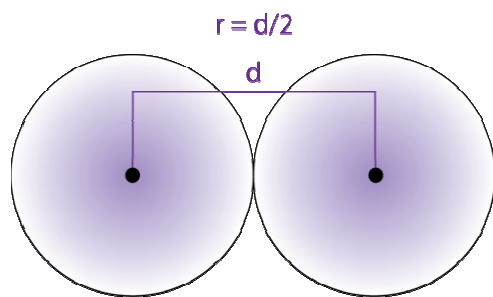
Periodic Table of the Elements

Atomic Radius

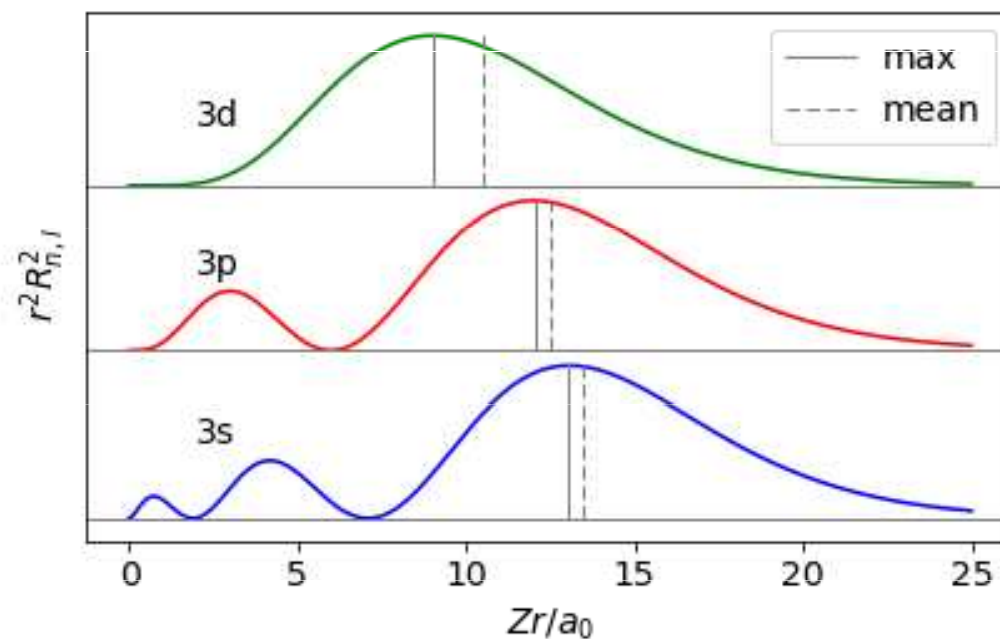
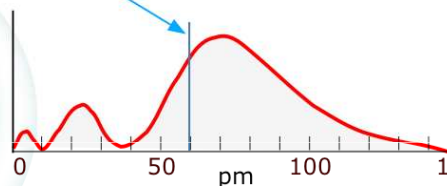
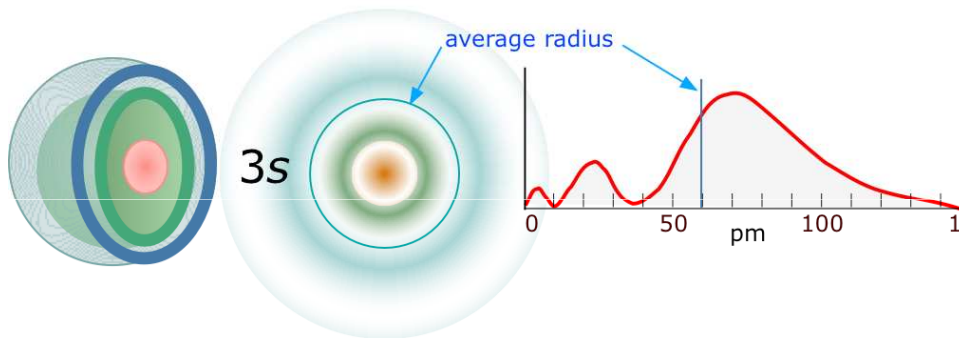
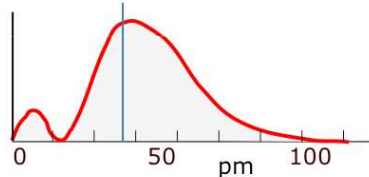
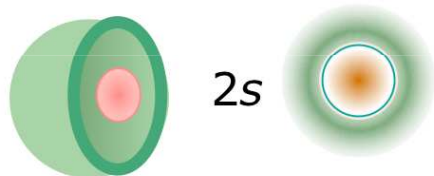
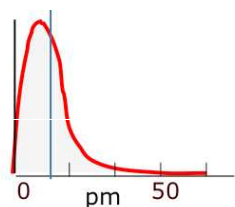


Atomový poloměr

= polovina vzdálenosti mezi dvěma atomovými jádry téhož prvku (spojené kovalentní vazbou).



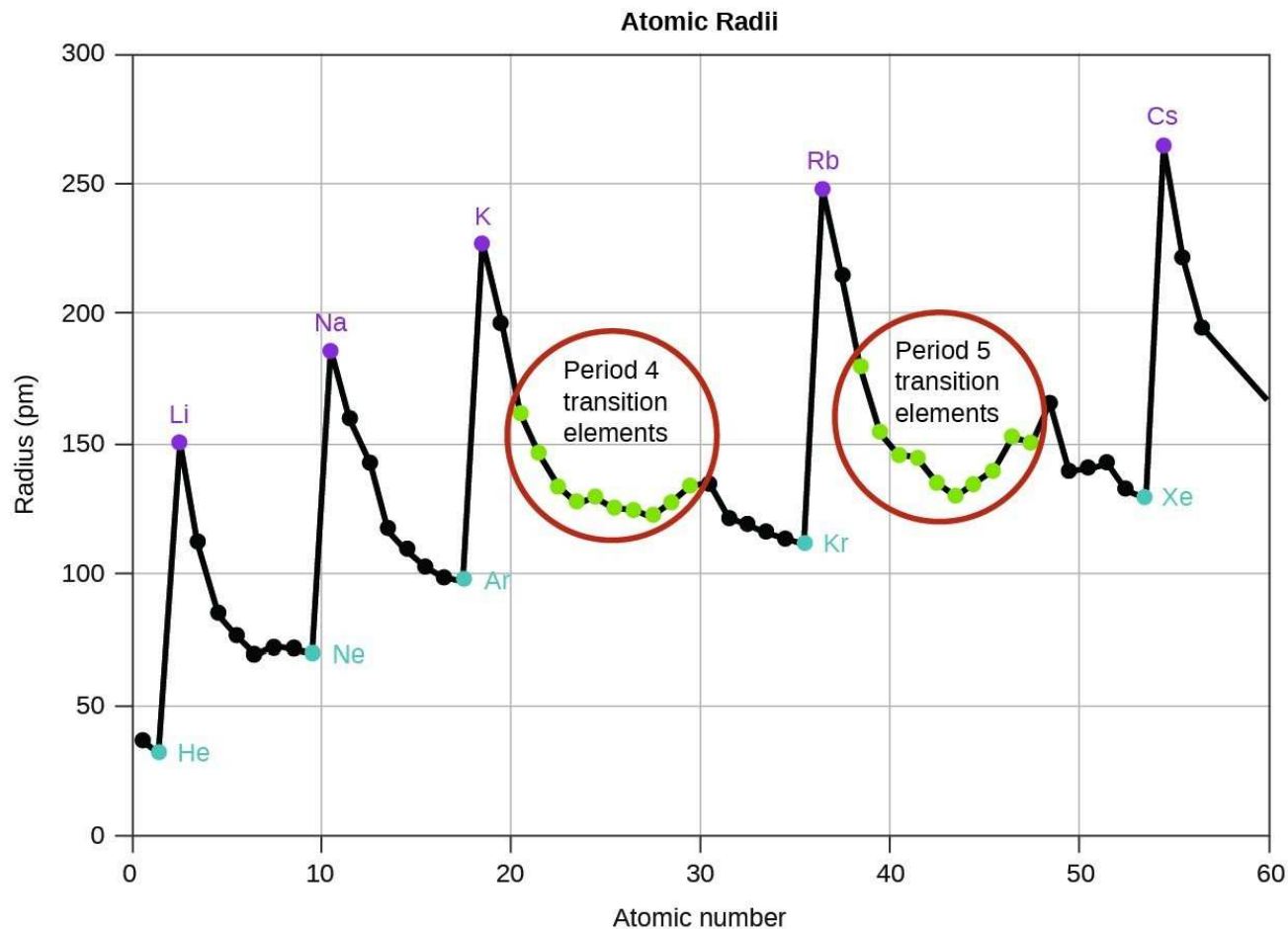
	Z	Core	Z_{eff}	Radius (pm)
Na	11	10	1	186
Mg	12	10	2	160
Al	13	10	3	143
Si	14	10	4	132



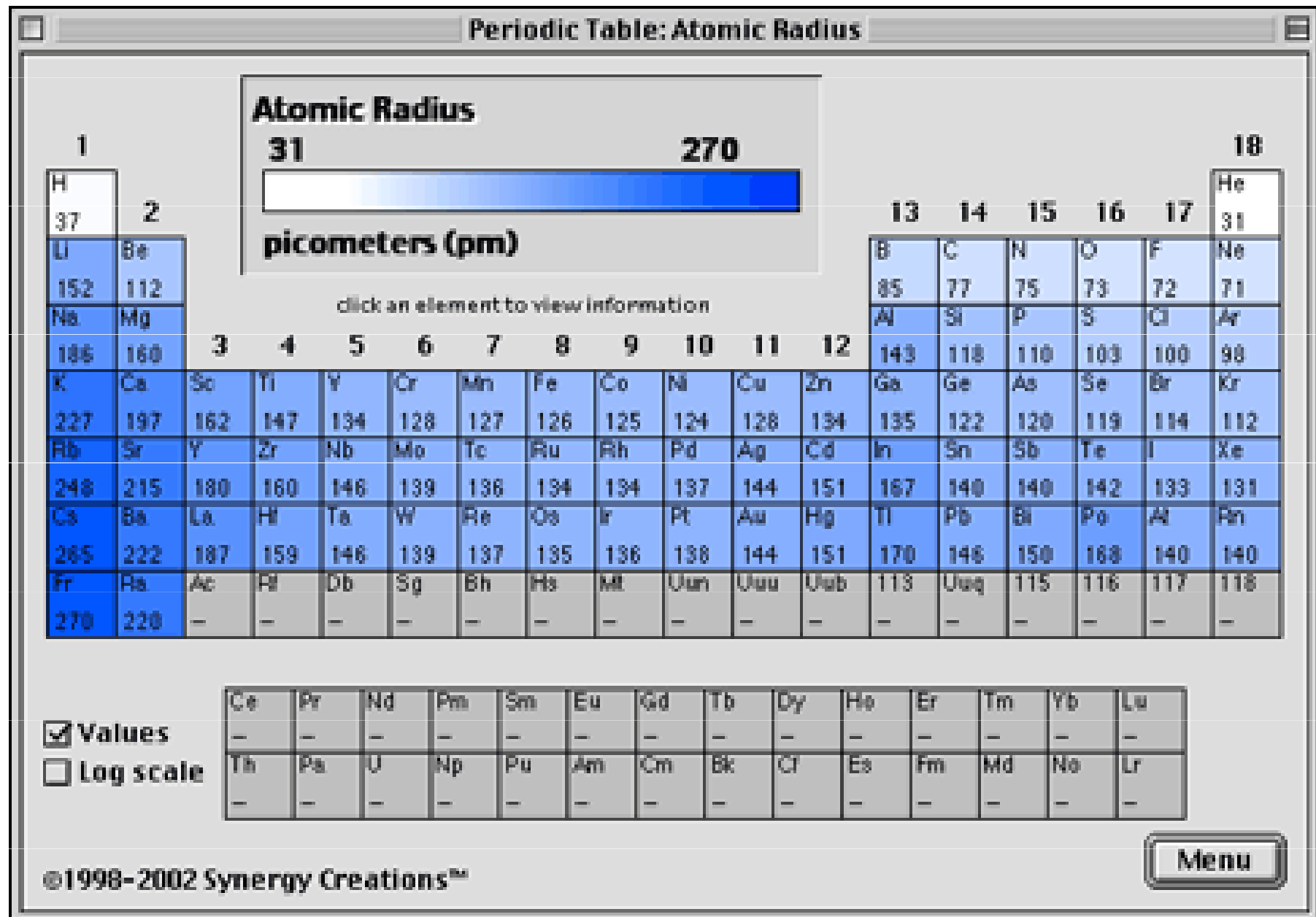
Atomový poloměr

Velikosti nerovnoměrně klesají v periodách s rostoucím atomovým číslem.

Velikosti rostou ve skupinách s rostoucím atomovým číslem.

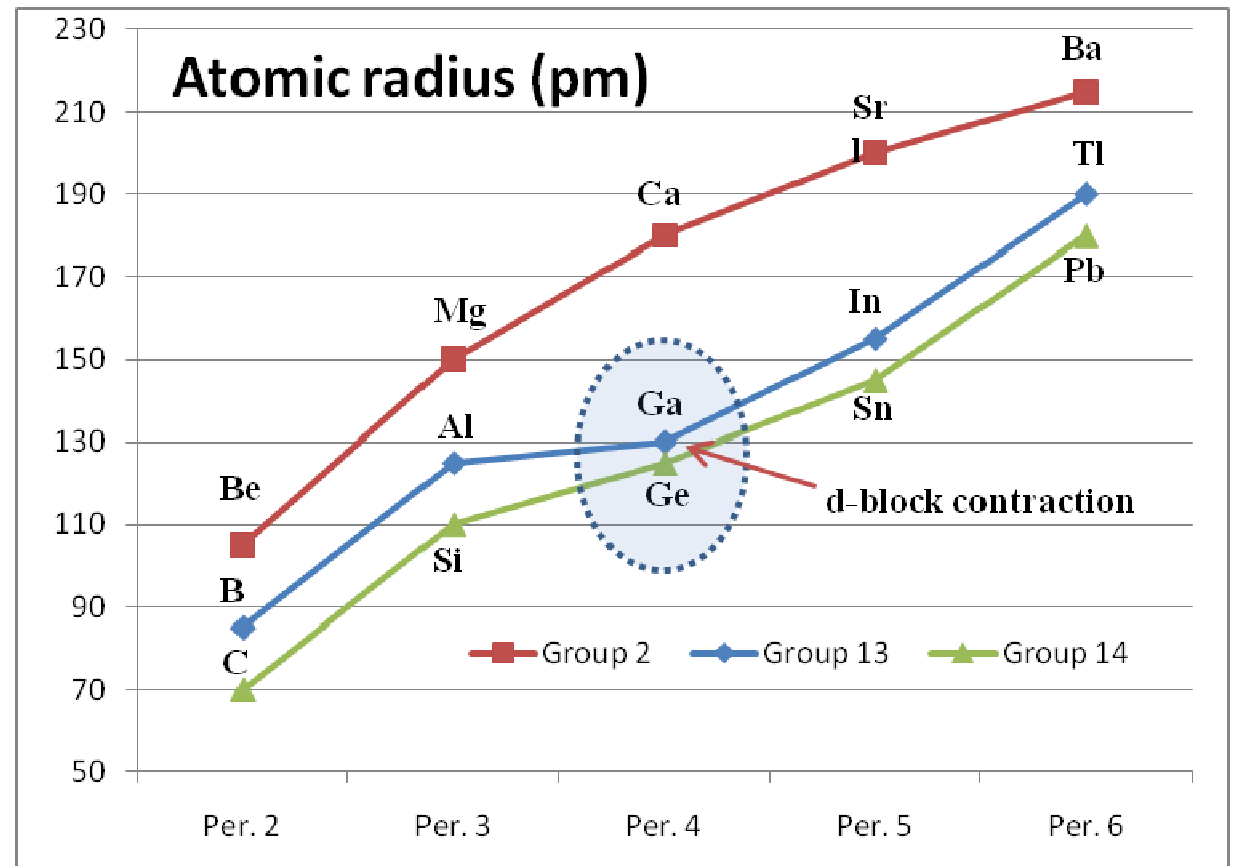
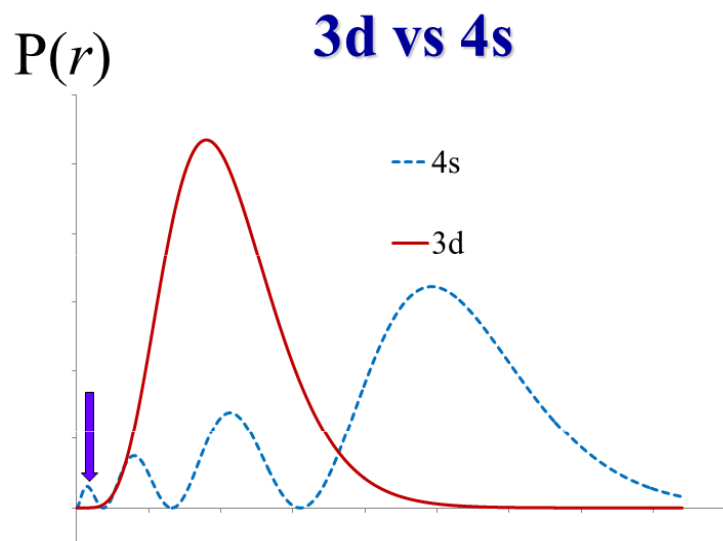


Atomový poloměr



Kontrakce d-bloku

Kontrakce d-bloku (scandiová kontrakce) = efekt nedostatečného odstínění vnějších elektronů zaplněným d orbitalem (d^{10}) u 4p, 5p, 6p a 7p prvků 4. periody. Orbitaly s a p s o 1 vyšším kvantovým číslem mají více *radiálních nodů*, jsou více *penetrující* než d -orbitaly. Vnější valenční elektrony jsou silněji přitahovány k jádru, což je činí méně dostupné pro vazbu a způsobuje zvýšení ionizačních potenciálů.



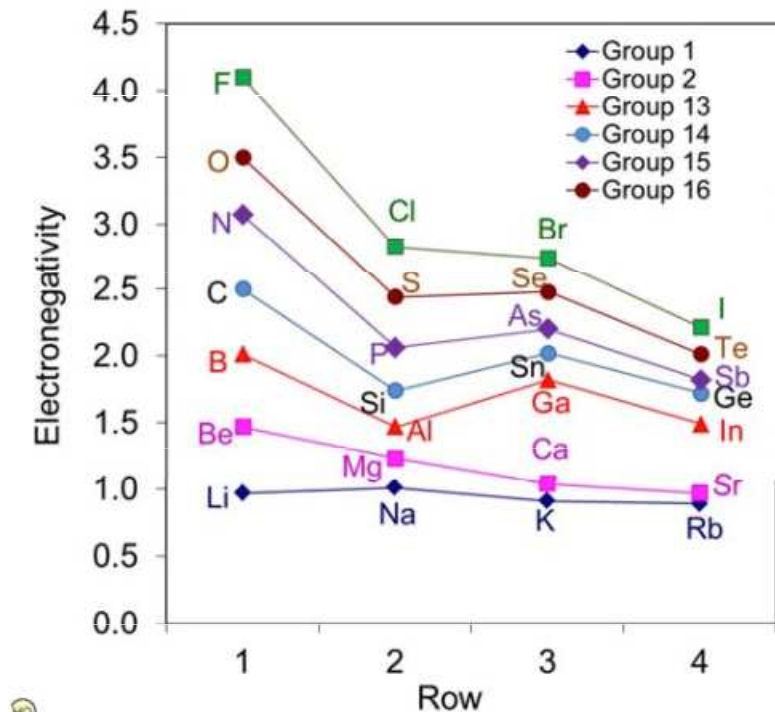
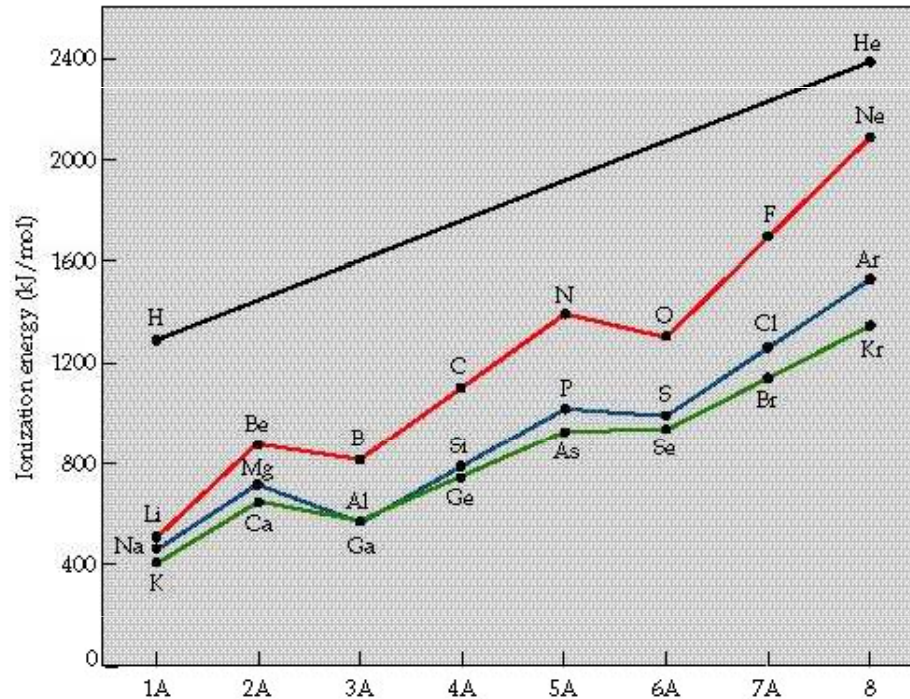
Důsledky kontrakce d-bloku

Nárůst atomového poloměru mezi C a Si je cca 60 %. Rozdíl mezi atomovými poloměry Si a Ge je v důsledku kontrakce d-bloku asi 20 %.

Ga^{3+} je menší než by se očekávalo, velikostí se blíží Al^{3+} .

PCl_5 i SbCl_5 jsou stálé, ale AsCl_5 , AsBr_5 , AsI_5 neexistují, pouze AsF_5

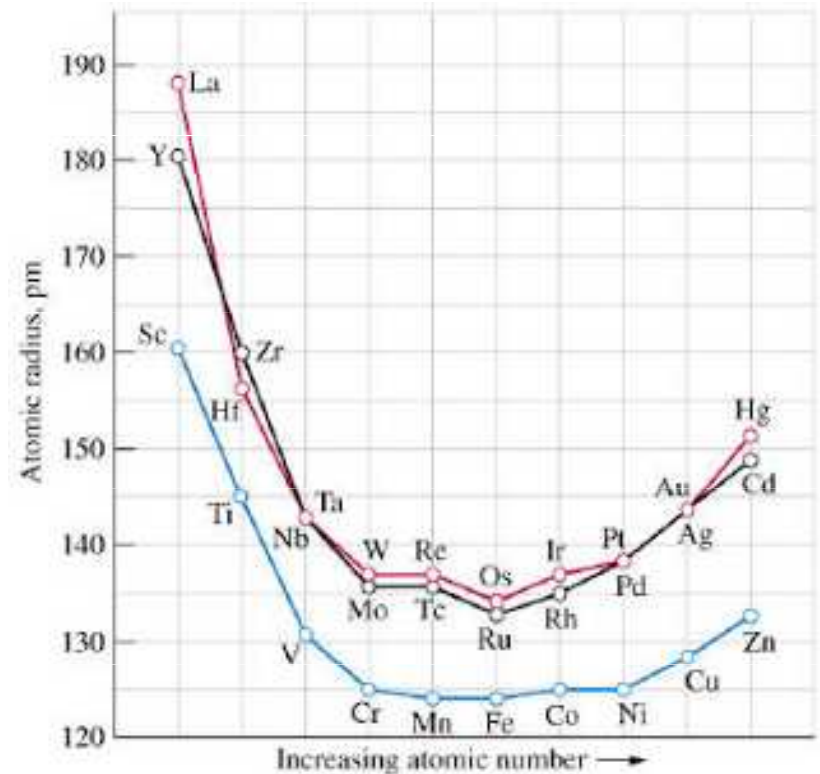
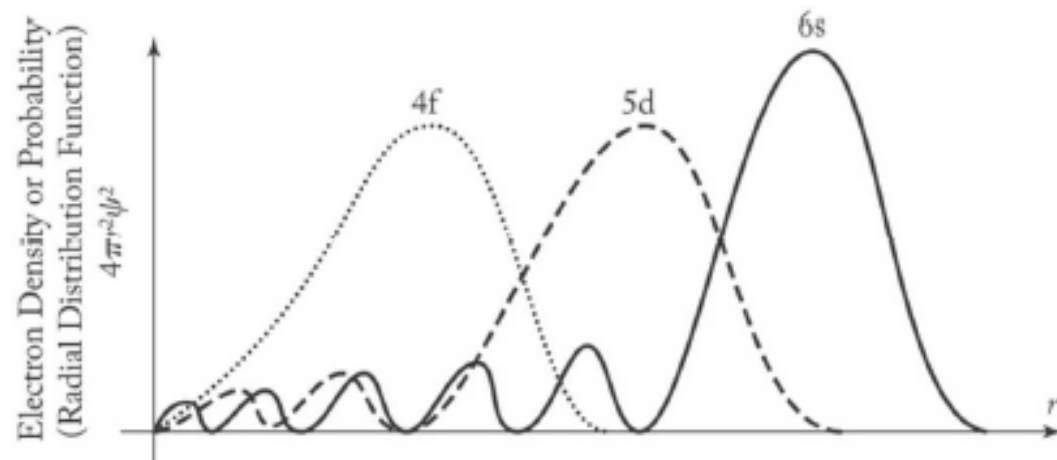
Ionizační energie Ga je vyšší než by se očekávalo, blíží se ionizační energii Al.



Lanthanoidová kontrakce

= jev, kdy se s postupným zvyšováním atomového čísla prvku zmenšuje poloměr následujících atomů.

Postupné zmenšování atomového poloměru se vysvětluje tím, že elektrony doplňované postupně do orbitalu 4f vykazují nízké stínění kladného náboje atomového jádra a 6s elektrony jsou více přitahovány směrem k jádru. S přibývajícím atomovým číslem a tím i počtem protonů v jádře roste efektivní náboj jádra působící přitažlivou silou na elektrony, což se projeví menším atomovým poloměrem.



Důsledky lanthanoidové kontrakce

Atomové poloměry Hf a Zr jsou téměř stejné v důsledku lanthanoidové kontrakce. Důsledkem toho jsou velmi podobné chemické vlastnosti obou prvků (= „chemická dvojčata“). Totéž platí pro dvojice Nb - Ta, Mo - W, Ru - Os, Rh - Ir, Pd - Pt.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1.62	1.47	1.34	1.27	1.26	1.26	1.25	1.24	1.28	1.38
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
1.80	1.60	1.46	1.39	1.36	1.34	1.34	1.37	1.44	1.54
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
1.87	1.58	1.46	1.39	1.37	1.35	1.36	1.38	1.44	1.57

x 10² pm

Rozdíl atomových hmotností Zr a Hf je zhruba dvojnásobný (Zr = 91.2 g.mol⁻¹ a Hf = 178.5 g.mol⁻¹), zatímco jejich atomový poloměr je v důsledku lanthanoidové kontrakce zhruba stejný. **Hustota** Hf (11.4 kg.m⁻³) je tudíž asi dvojnásobná ve srovnání s Zr (6.4 kg.m⁻³). Podobně mají vysokou hustotu i další prvky nacházející se v periodické tabulce za lanthanoidy (Ta, W, ...).

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
2.5	4.5	5.9	7.1	7.4	7.9	8.9	8.9	9.0	7.1
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5.57	6.4	8.4	10.4	11.5	12.2	12.4	12.0	10.5	8.65
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
6.14	11.4	16.6	19.3	21.0	22.6	22.5	21.4	19.3	13.6

Aktinoidová kontrakce

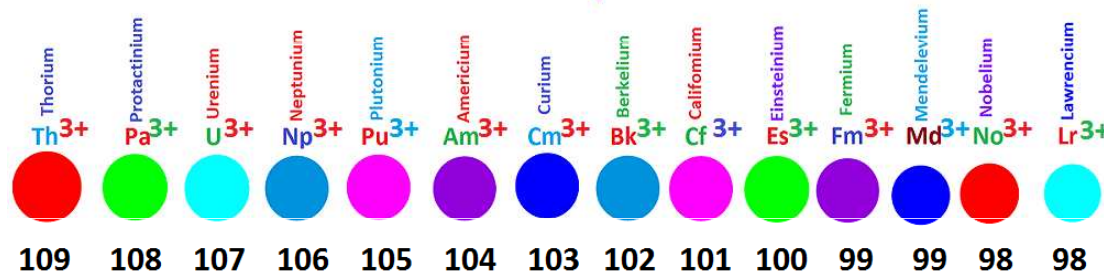
Iontové poloměry aktinoidů postupně klesají se zvyšujícím se atomovým číslem = **aktinoidová kontrakce**, analogická lanthanoidové kontrakci (stínící efekt 5f-orbitalů je v důsledku jejich tvaru mnohem menší ve srovnání se stínícím efektem s, p i d-orbitalů).

Následkem aktinoidové kontrakce roste kovalentní charakter sloučenin aktinoidů s rostoucím atomovým číslem (sloučeniny lawrencia jsou nejvíce kovalentní, sloučeniny aktinia jsou nejméně kovalentní).

Covalent properties : $\text{Ac}(\text{OH})_3 < \text{Cf}(\text{OH})_3$

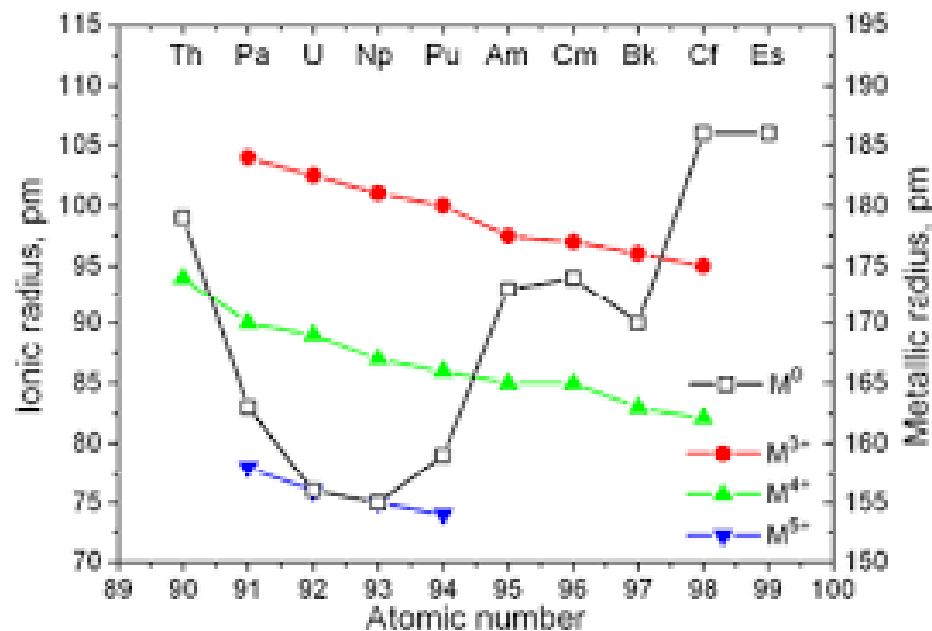
Basic strength : $\text{Ac}(\text{OH})_3 > \text{Cf}(\text{OH})_3$

What is actinide contraction in chemistry ?



THE IONIC RADII OF ACTINIDE ELEMENTS IN PICO-METER .

The common electronic configuration of actinides is $5f^{1-14}6d^{0-1}7s^2$.



Atomový objem

Meyer 1869

$$V = M/\rho$$

Atomový objem není úplně ideální ukazatel, kovy mívají odlišnou hustotu v důsledku jejich různé krystalické struktury.

Alternativní výpočet:

$$V = (4/3) \pi r^3$$

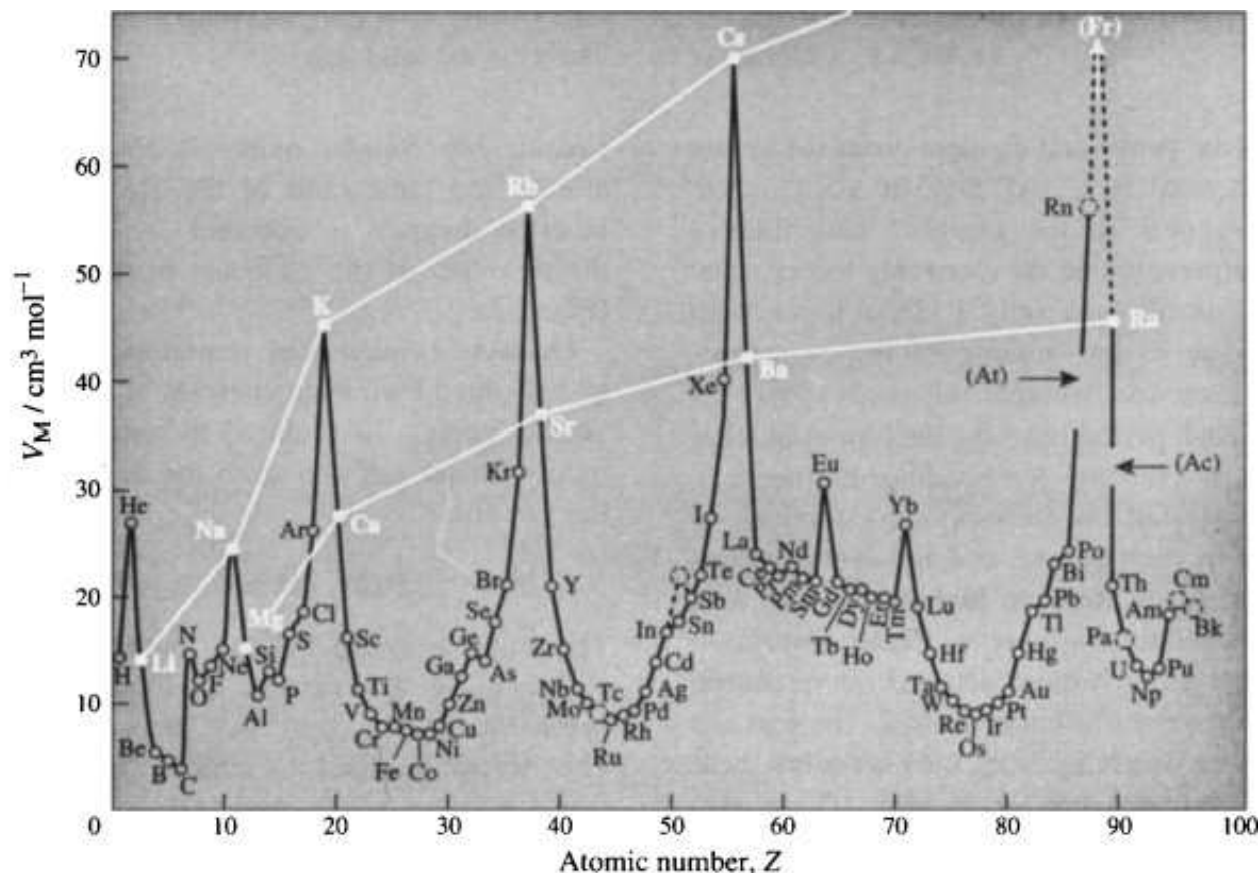
r je atomový poloměr

Příklad: Objem atomu vodíku.

$$R = 53 \text{ pm}$$

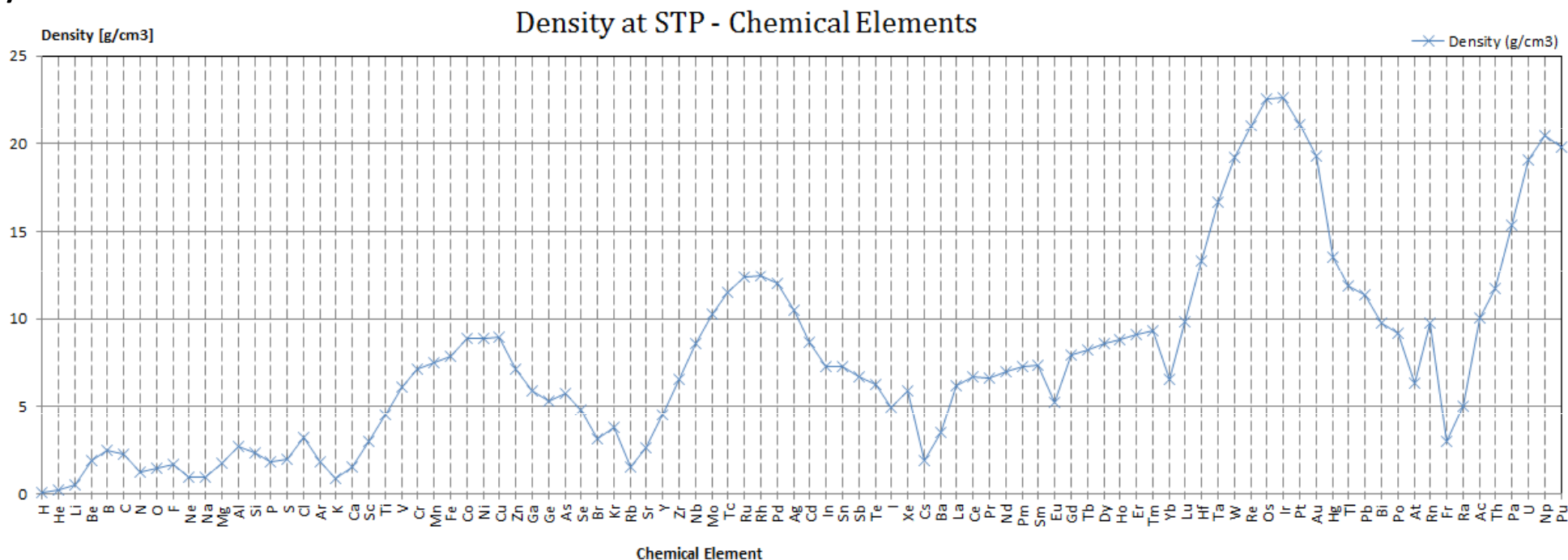
$$V = (4/3)\pi(53^3)$$

$$V = \underline{623000 \text{ pm}^3}$$



Hustota prvků v pevném stavu

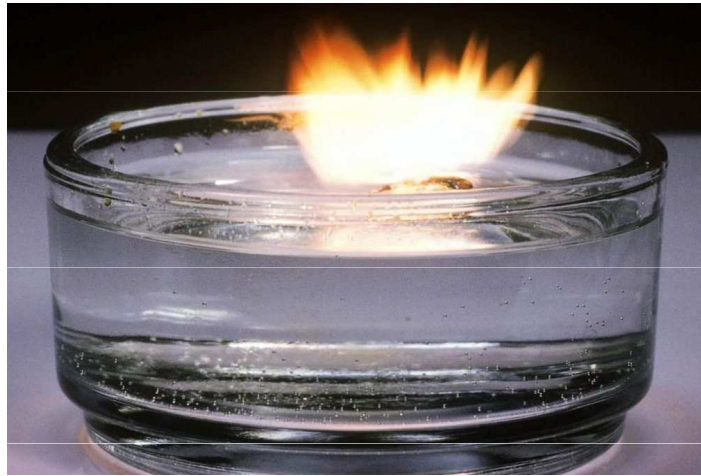
Hustota prvků závisí kromě velikosti atomu také na jeho hmotnosti a uspořádání v krystalu.



Příklad: Velmi malou hustotu má např. *lithium* (Li) – 0.5 g/cm³, proto může plavat na vodě. Prvky s velmi vysokou hustotou jsou např. osmium (Os) nebo iridium (Ir), jejichž hustota je asi dvojnásobkem hustoty olova. *Osmium* a *iridium* mají malé atomové poloměry, takže mají vyšší hmotnost na jednotkový objem. Je to proto, že jejich 6f- resp. 5f-orbitaly podléhají kontrakci v důsledku nedostatečného odstínění přitažlivé síly jádra. U osmia hraje roli také relativistický efekt.



Lithium



Sodík



Draslík

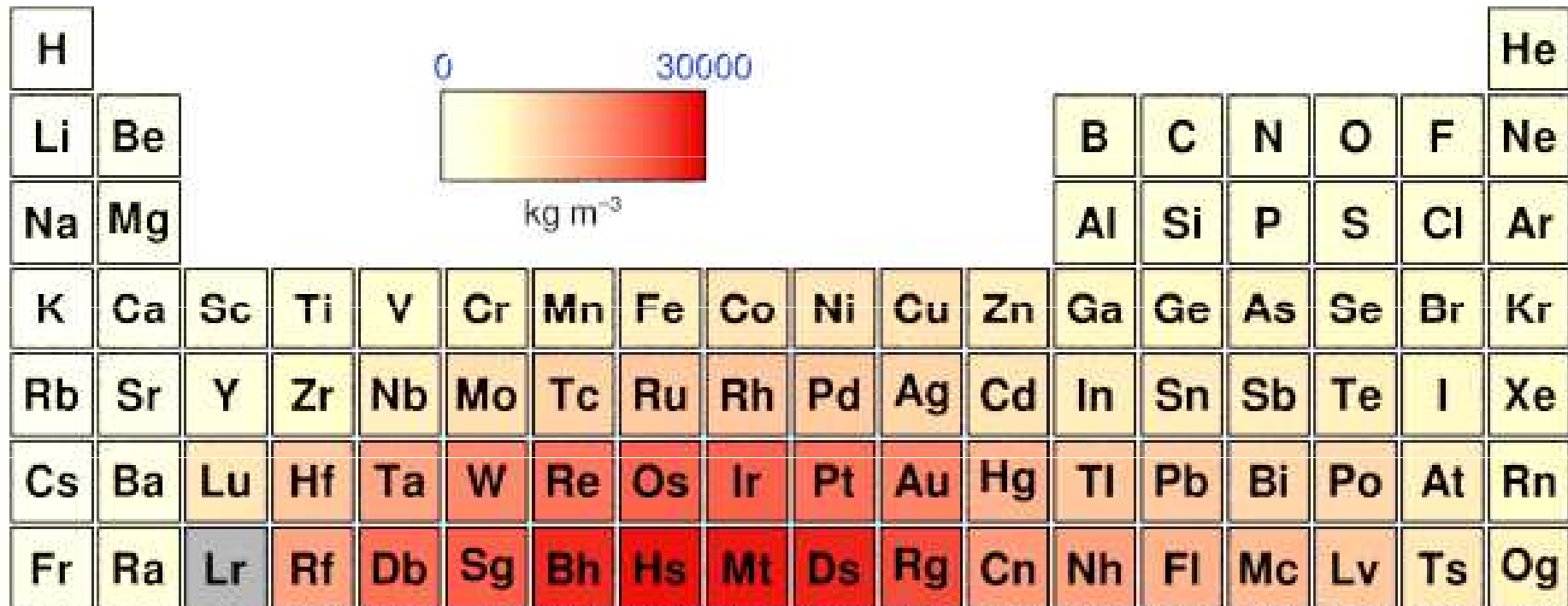


Osmium



Iridium

Hustota prvků v pevném stavu



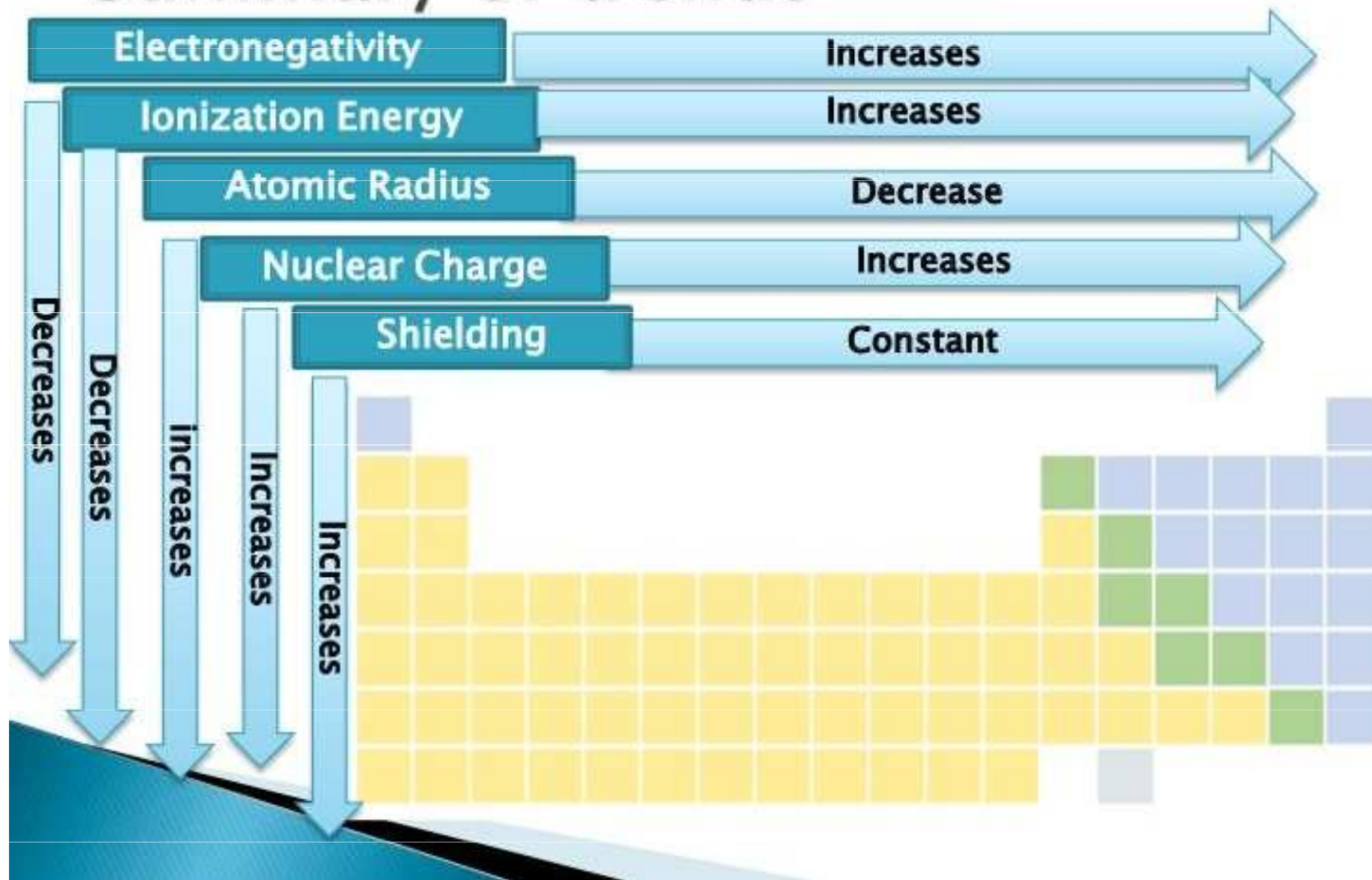
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No



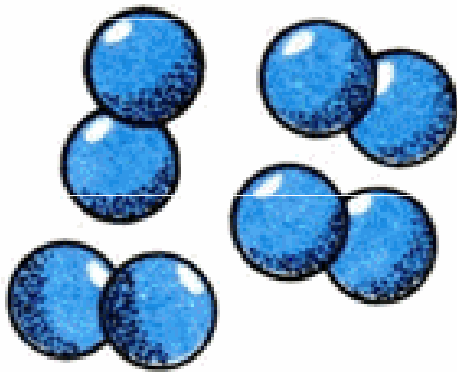
Density of solid

www.webelements.com

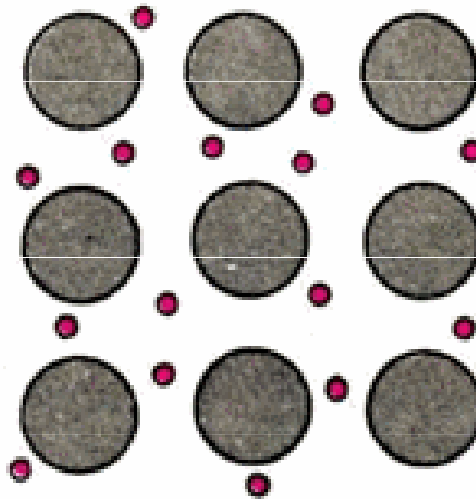
Summary of trends



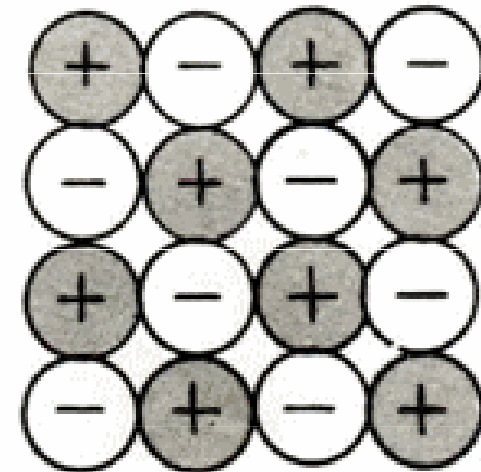
Chemická vazba



molekuly



kovy



ionty

Částice chemických látek

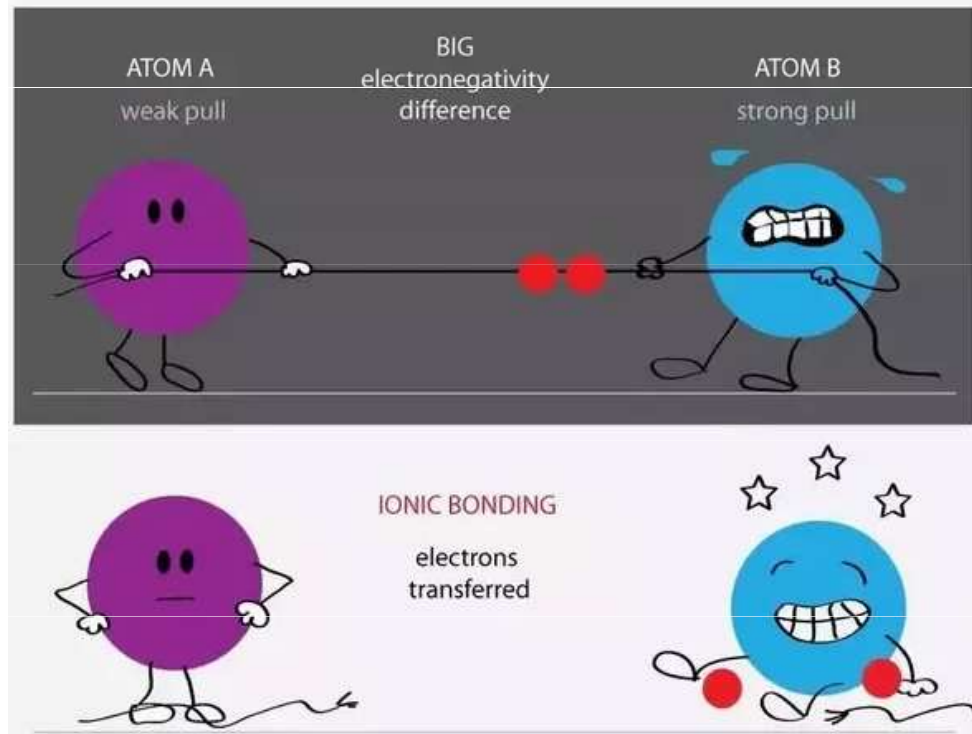
Chemická vazba

Iontová vazba (elektrovalentní)

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

Kovalentní vazba

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

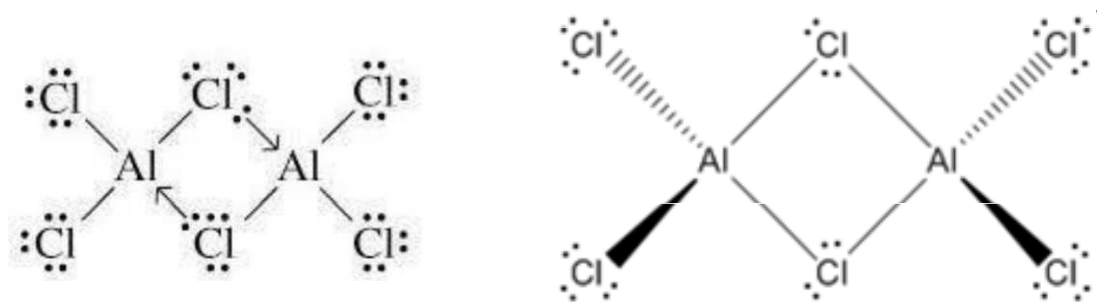


Koordinačně kovalentní (dativní vazba, donor-akceptorová)

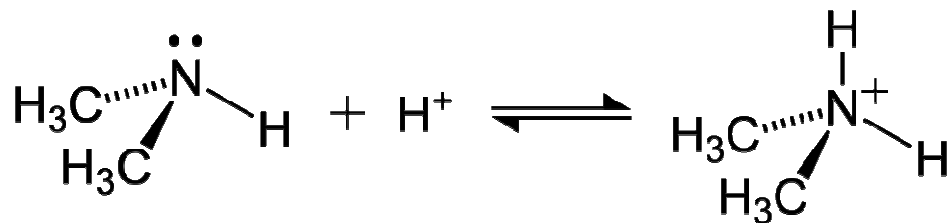
Jediný atom poskytne celý elektronový pár (tj. volný elektronový pár)

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

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

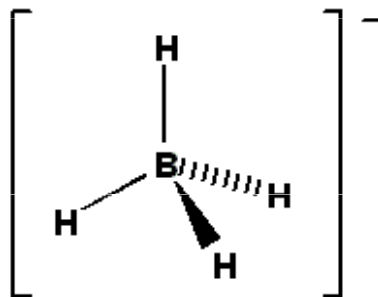


Chlorid hlinitý existuje v plynném stavu jako Al_2Cl_6
Al = akceptor, Cl = donor



NH_4^+ v amonných solích
 H^+ = akceptor
 NH_3 = donor

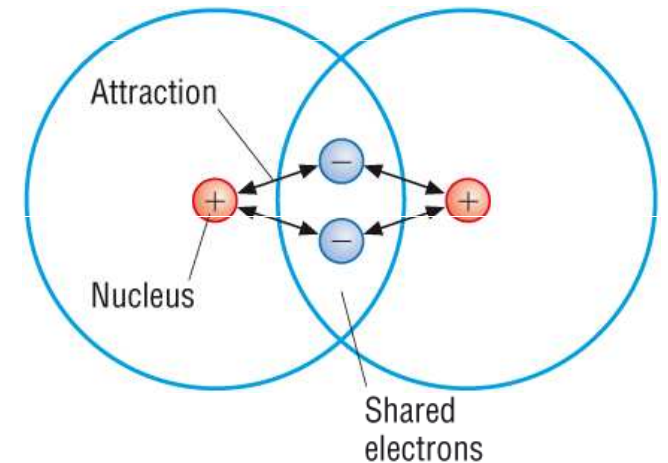
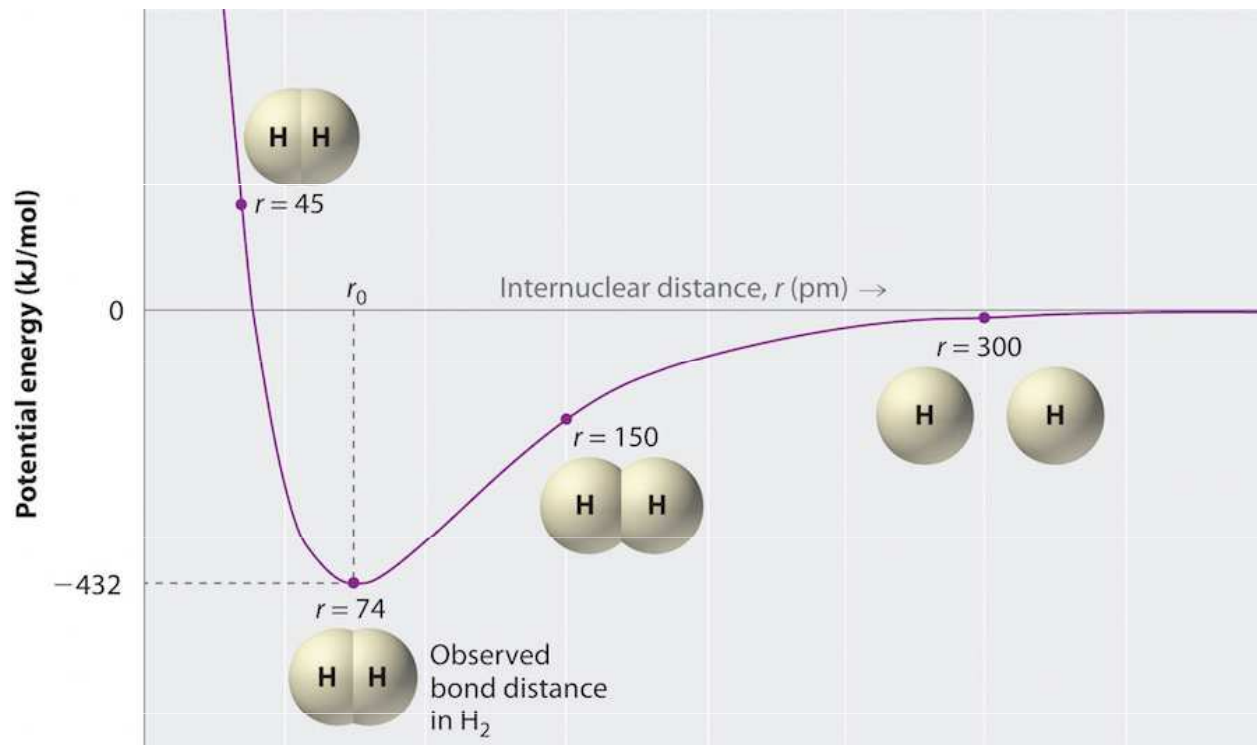
Viz Lewisova teorie kyselin a zásad.



BH_4^- v tetrahydridoboritanech
 H^- = donor
 BH_3 = akceptor

Kovalentní vazba

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



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

Teorie kovalentní vazby

*Lewisova teorie
a
teorie valenční vazby*

Teorie molekulových orbitalů



VALENCE BOND THEORY VERSUS MOLECULAR ORBITAL THEORY

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

Does not give details about molecular orbitals

Explains hybrid orbitals

Explains the hybridization of molecular orbitals

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

Based on the molecular orbitals

Explains bonding molecular orbitals and antibonding molecular orbitals

Does not explain the hybridization of orbitals

Visit www.pediaa.com

Vaznost (covalence)

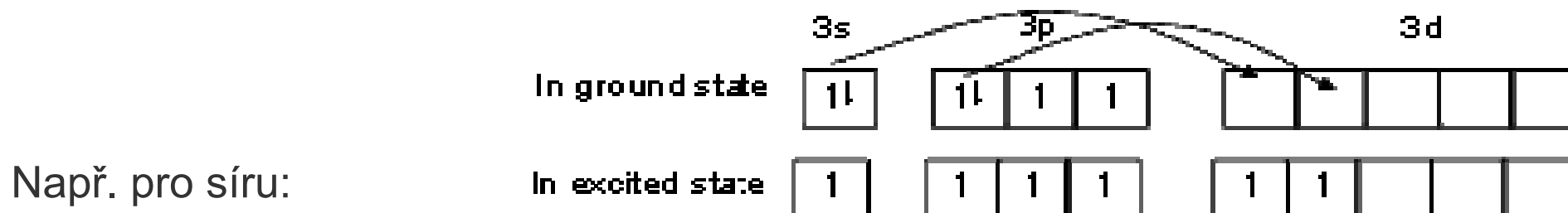
Vaznost je číslo, které udává, kolik vazeb je atom daného prvku schopen vytvořit. Souvisí s počtem valenčních elektronů.

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

Maximální kovalence prvku závisí na jeho poloze v periodické tabulce:

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

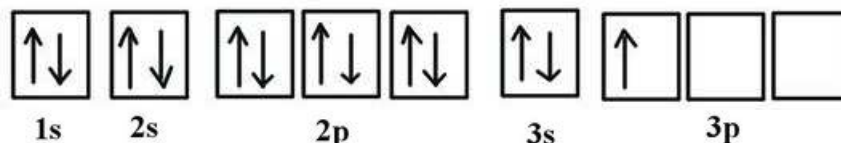
Prvky 3. a vyšší periody, s prázdnými d-orbitaly mohou rozšířit jejich oktet přenosem elektronů z volného páru do prázdného d-orbitalu.



V excitovaném stavu má síra 6 nepárových elektronů a má vaznost 6, např. v

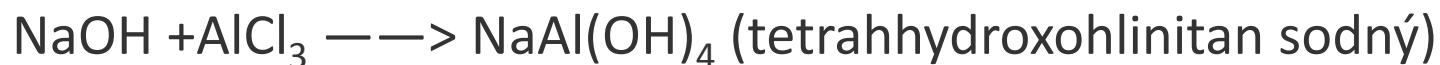
Hliník s elektronovou konfigurací $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ má prázdné 3 d orbitaly.
 Maximální vaznost = 1 (polozaplněný p-orbital) + 2 (prázdný p-orbital) + 5 (prázdný d-orbital) = 8.

Aluminum



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

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

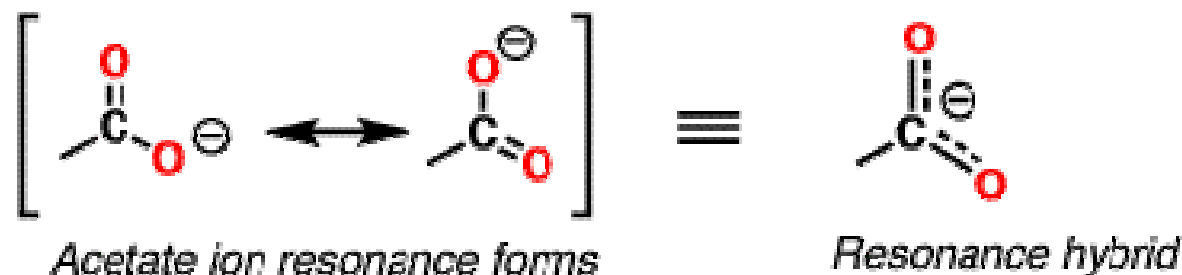


Protože Al má prázdné 3d orbitaly, ty se také mohou zapojit do vazby:

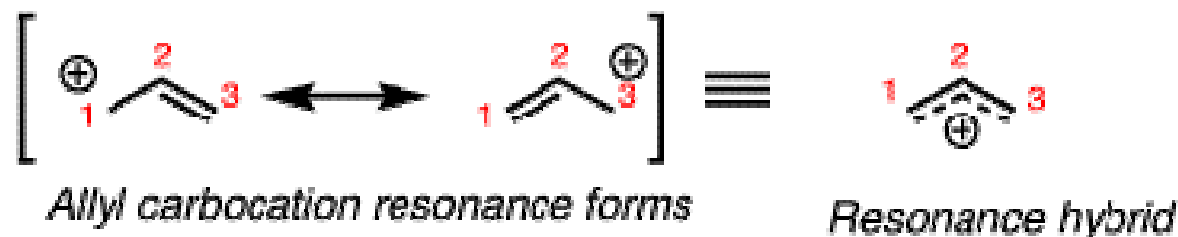


Rezonance

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

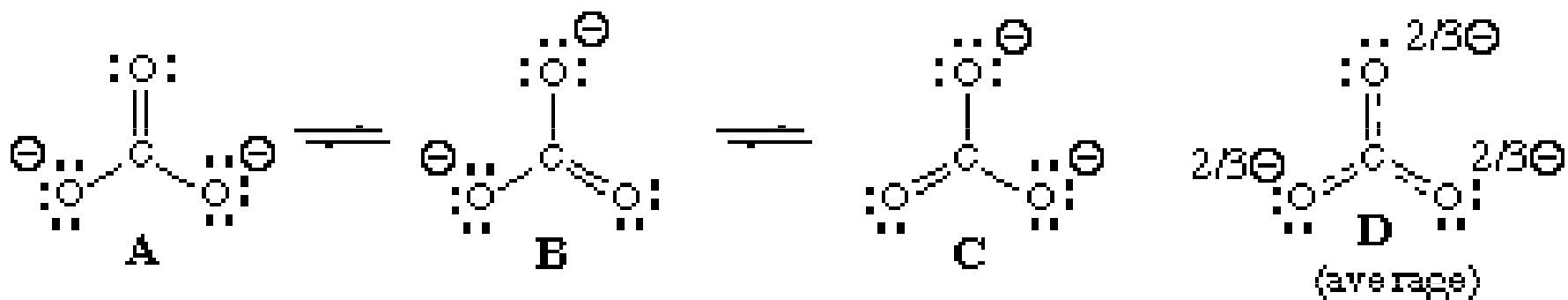


The "double-headed" arrow denotes that two molecules are resonance isomers (**NOT** in equilibrium)

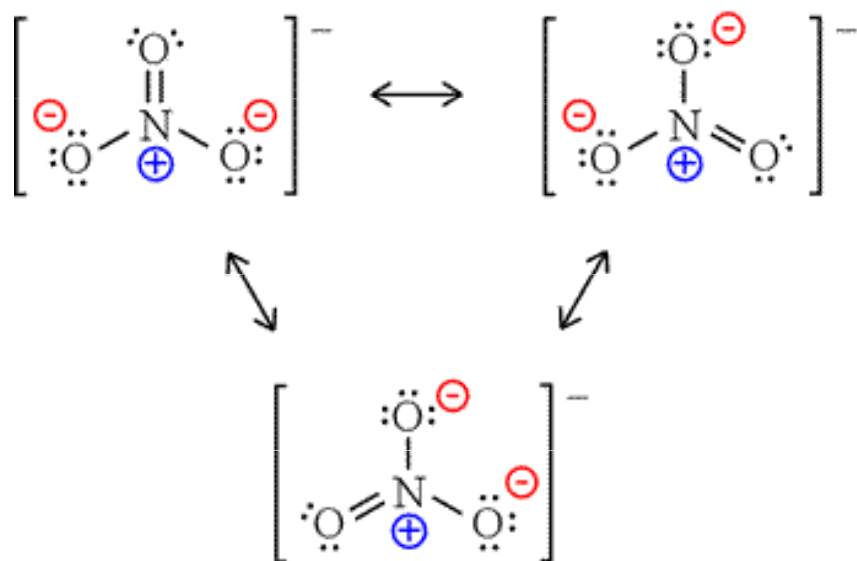


Rezonanční energie = energie o kterou je „skutečná“ struktura stabilnější než nejstabilnější z možných struktur. Rezonance vysvětluje proč může kovalentní vazba poutat 2 atomy a ukazuje, že mohou existovat i částečně iontové /kovalentní vazby a že iontová a kovalentní vazba nejsou 2 vyhraněné typy. Energie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

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

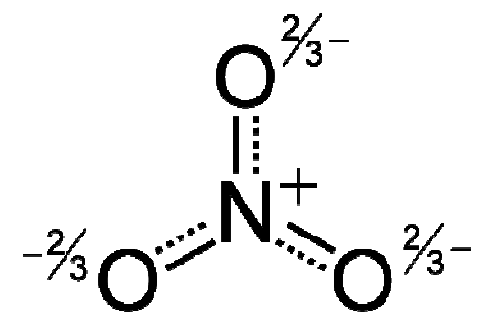


Podobně pro vazbu N-O v nitrátech:



Delokalizace

Řád vazby X-O není celé číslo.



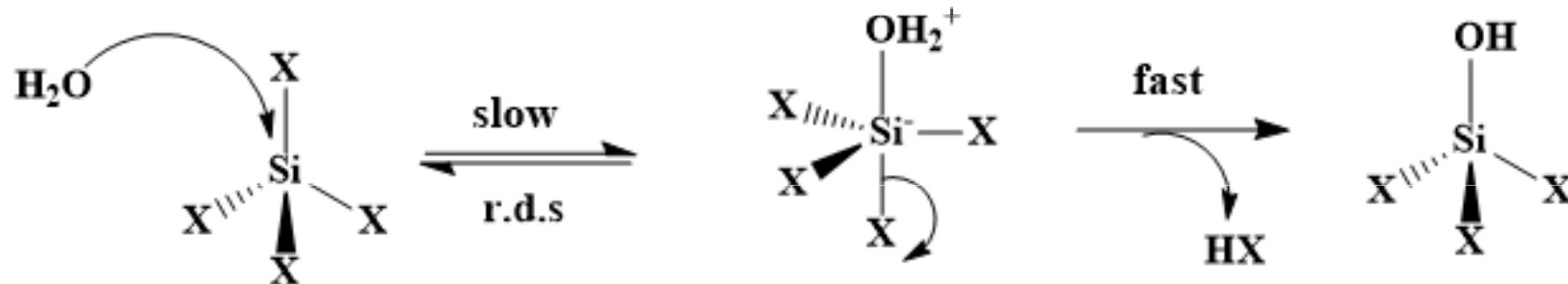
2. perioda- výjimečné postavení

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

- nejmenší velikost atomů a nejvyšší IE.
- menší vazebné možnosti (pouze 4 orbitaly). Maximální vaznost prvků 2. periody je **4** na rozdíl od **6** prvků 3. periody ($[\text{SiF}_6]^{2-}$, PCl_6^- , SF_6). Např. neexistuje NCl_5 , na rozdíl od PCl_5 , AsCl_5 a SbCl_5 . BiCl_5 je nestabilní v důsledku relativistického efektu.
- nejvyšší elektronegativitu, uplatnění H-vazby u elektronegativnějších členů periody. Fluor má ze všech prvků nejvyšší elektronegativitu, vyskytuje se ve sloučeninách pouze jako F^- .
- u prvků vyšších period se uplatňují d-orbitaly, které zvyšují reaktivnost

Např. : $\text{CCl}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ nereaguje

$\text{SiCl}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 4 \text{HCl}$ (bouřlivě)



Elektronegativita

Elektronegativita χ = schopnost přitahovat vazebné elektrony.

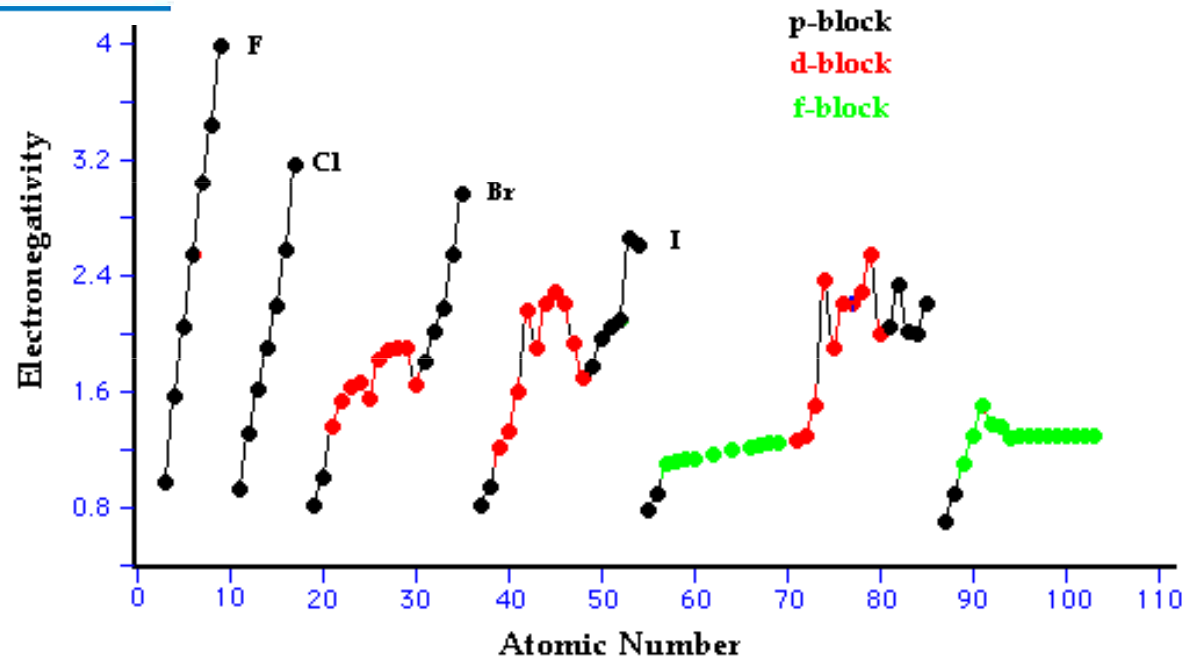
Electronegativity Scale	Defining Equation
Pauling ^a	$EN_A - EN_B = \sqrt{\frac{D_{A-B} - \frac{1}{2}(D_{A-A} + D_{B-B})}{1 \text{ eV}}}$
Mulliken ^{b, c}	$EN = 0.336 \times \left(\frac{E_i + E_{ea}}{2 \text{ eV}} \right) - 0.165$
Allred-Rochow ^c	$EN = \frac{3590 Z_{\text{eff}}}{(r_{\text{cov}}/1 \text{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

Pauling: disociační energie vazeb (D).

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

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

$$EN_M = 3.15 \times EN_P$$

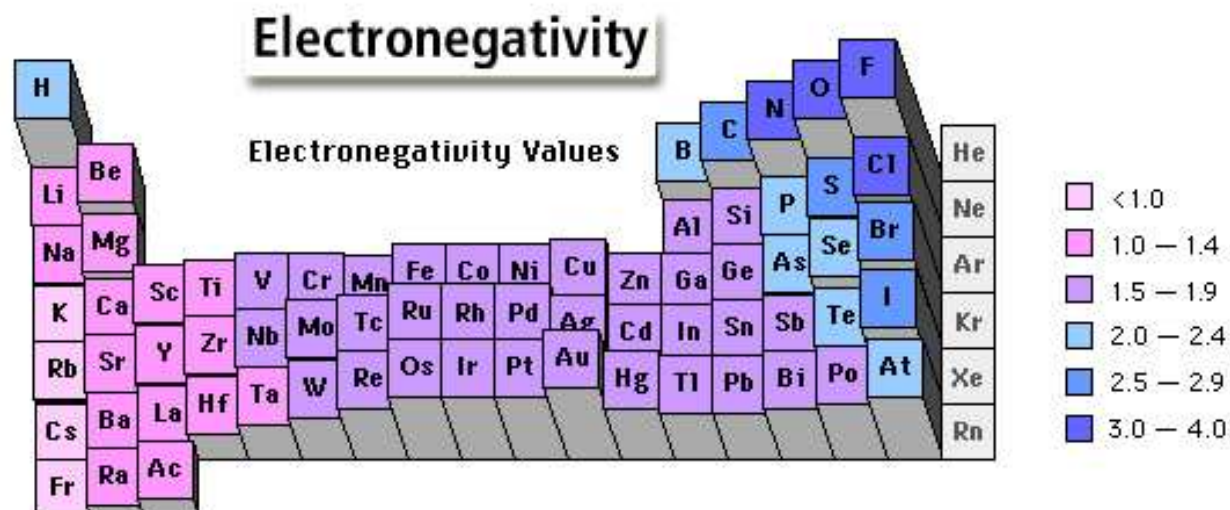
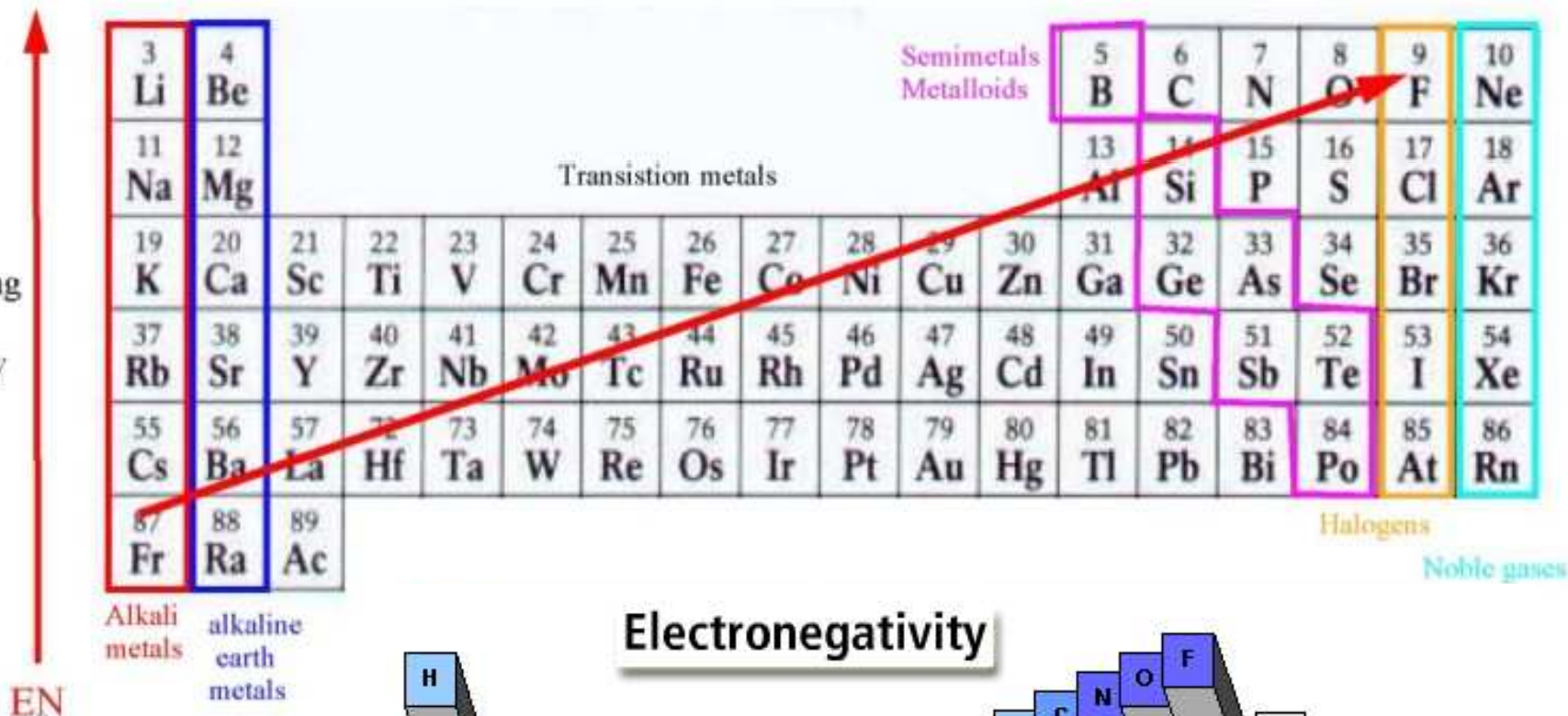


Electronegativity the measure of the tendency of an atom to attract (a bonding pair of) electrons.

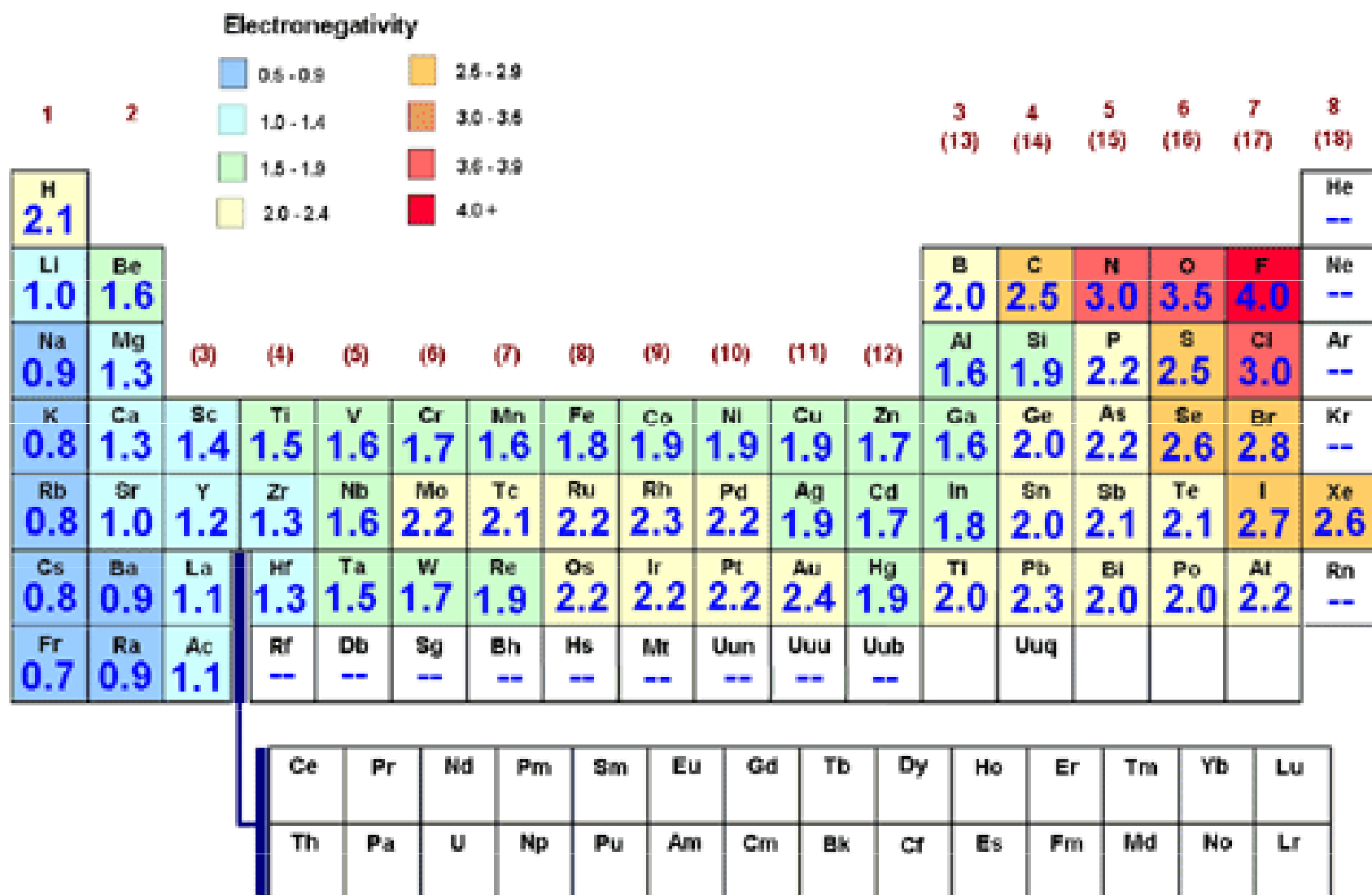
More unshielded protons makes greater attraction of electrons which makes electronegativity larger

EN → EN

More shells
give more
electron shielding
gives smaller
electronegativity



Elektronegativita



Elektronegativita

Odhad hodnot elektronegativit (Pauling):

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

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

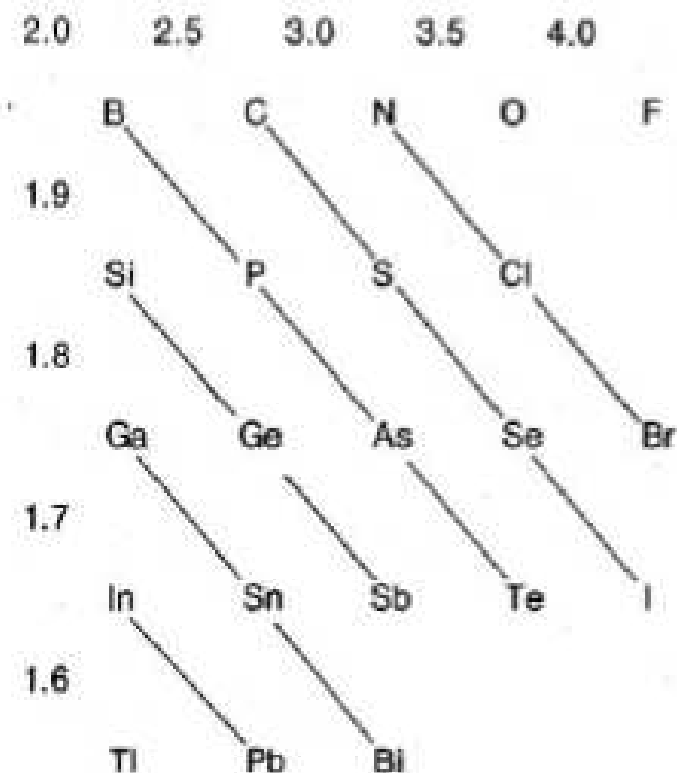
Kapellos S., Mavrides A.. *Journal of Chemical Education* 64, 1987, 941.

Odhad hodnot elektronegativit pro p-prvky:

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

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

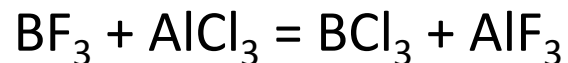
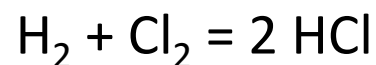
Pro další prvky lze použít přibližné hodnoty. H: 2.0; Skupina I a II: 1.0; Sc - Mn: 1.6; Fe - Cu: 1.8.



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

Elektronegativita a reaktivita

Dvojice kovalentních vazeb budou tvořit nejstálější systém budou-li se navzájem vázat atomy s největším rozdílem elektronegativit a/nebo atomy s nejmenším rozdílem elektronegativit (viz též teorie HSAB).

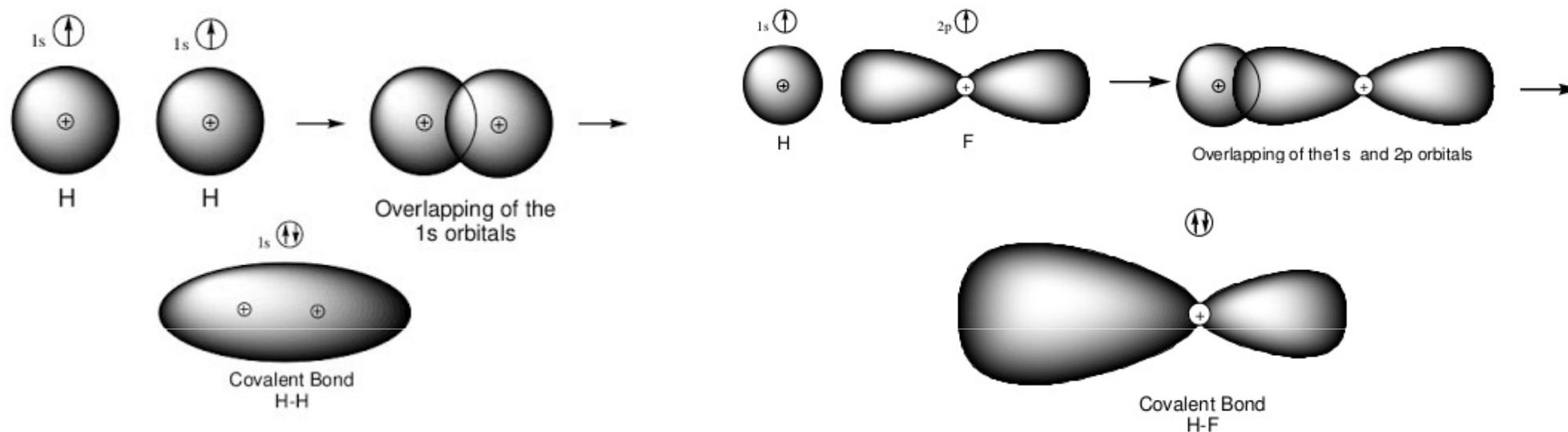


H 2.20	Electronegativity Values for Some Elements					
Li 0.98	Be 1.57	B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98
Na 0.90	Mg 1.31	Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16
K 0.82	Ca 1.00	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96

Teorie valenční vazby (Valence Bond Theory)

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

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

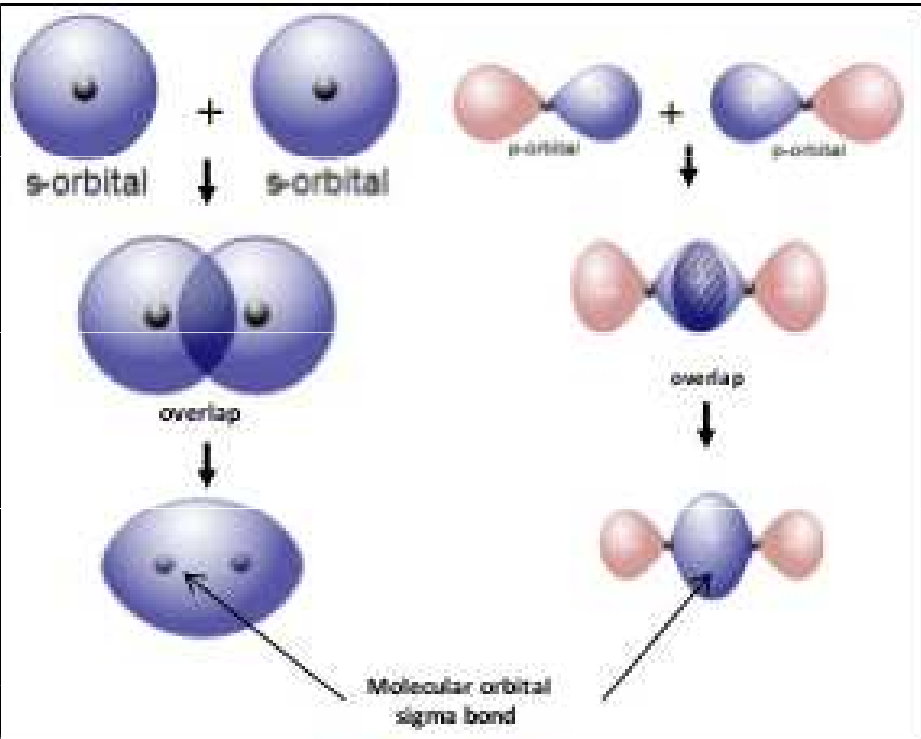


Valence Bond Theory

Sigma σ bond

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

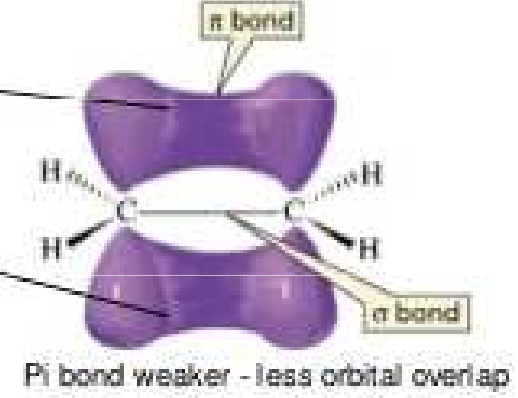
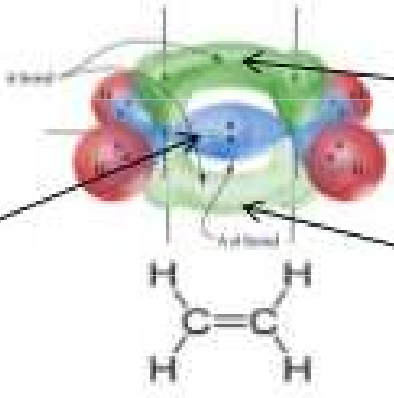
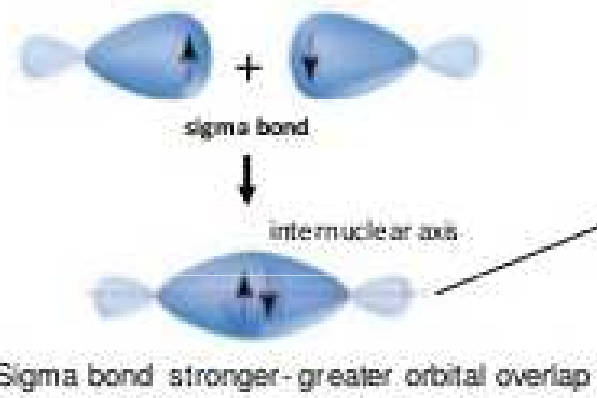
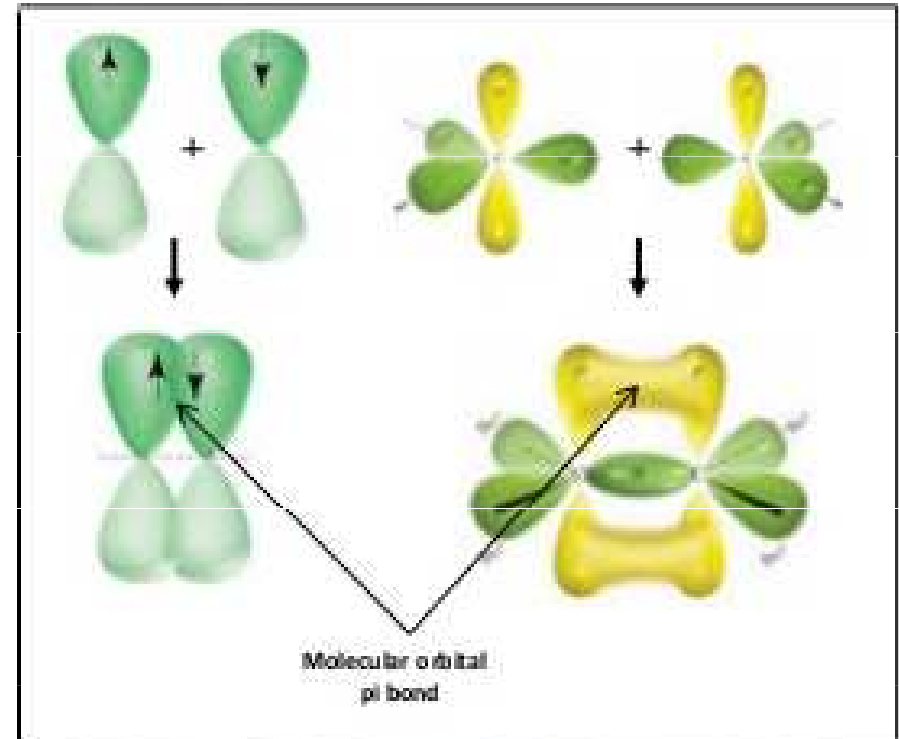
Atomic orbital overlap



Pi π bond

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

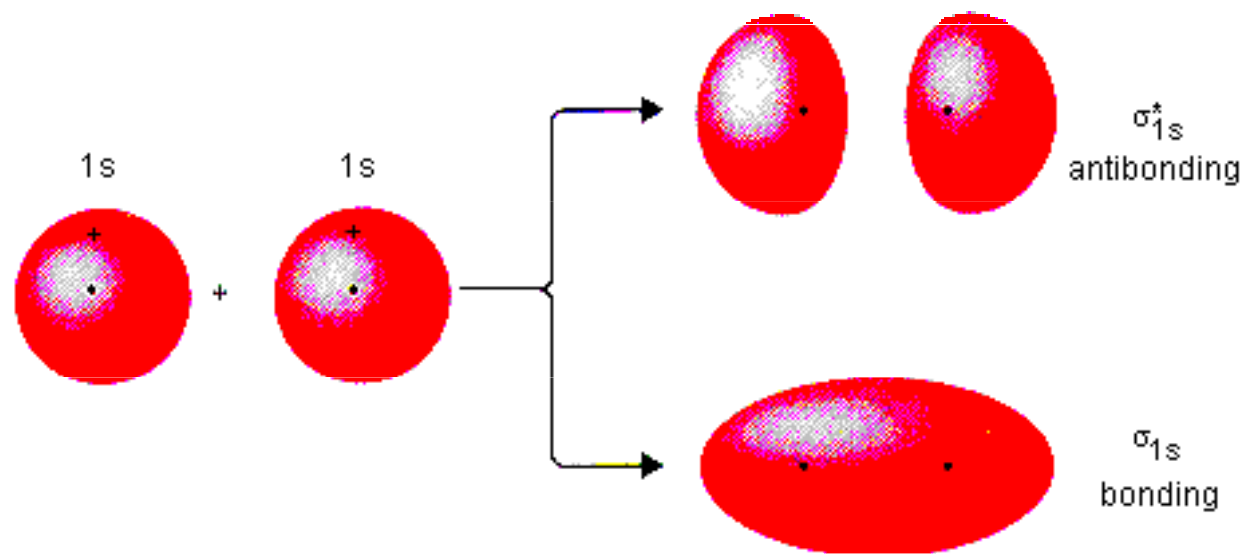
Atomic orbital overlap

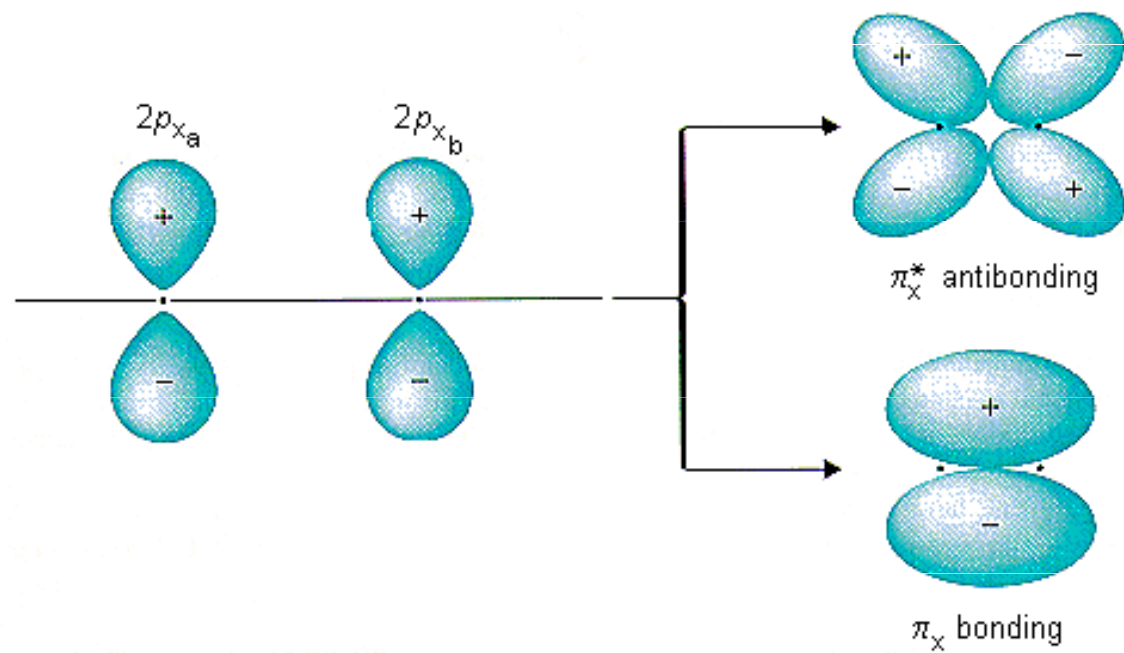
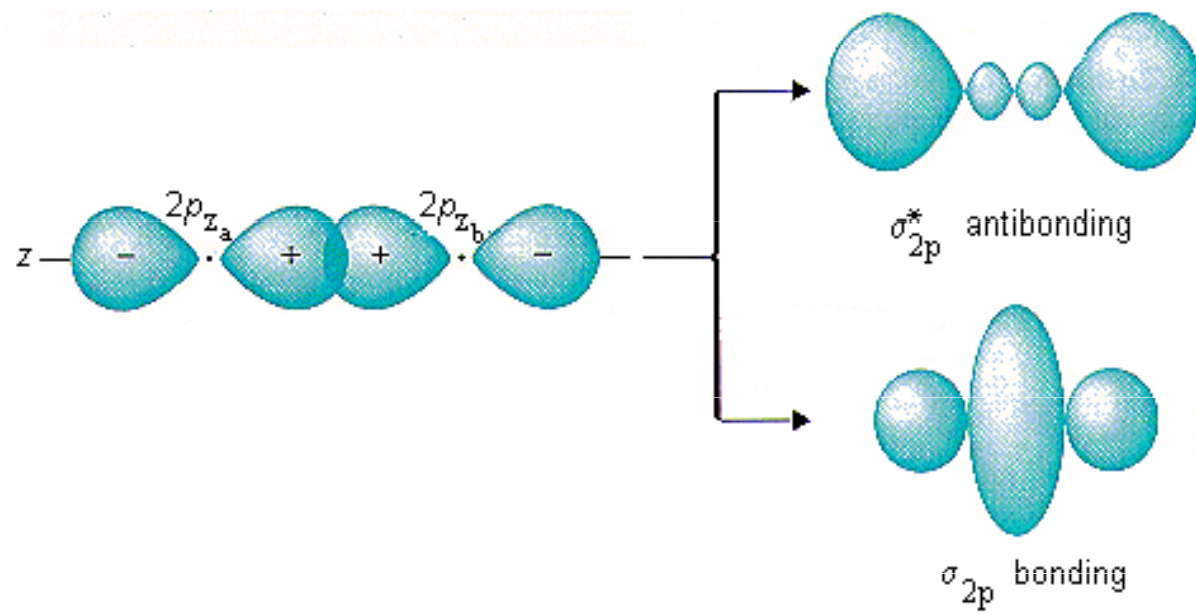


Pi bond weaker - less orbital overlap

Teorie molekulových orbitalů (MO-LCAO)

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



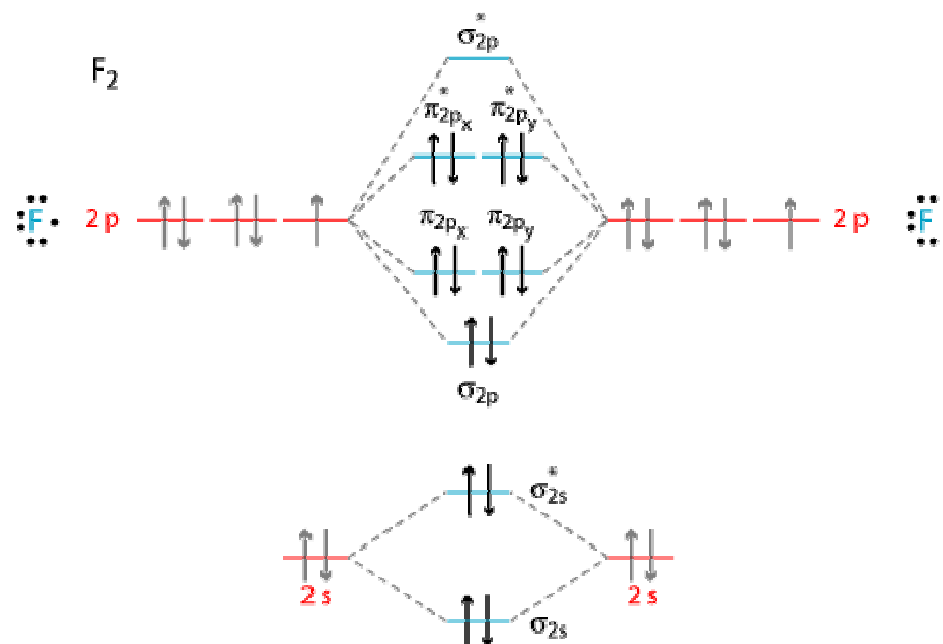


Výstavbový systém MO

Nejdříve se zaplňují MO s nejnižší energií

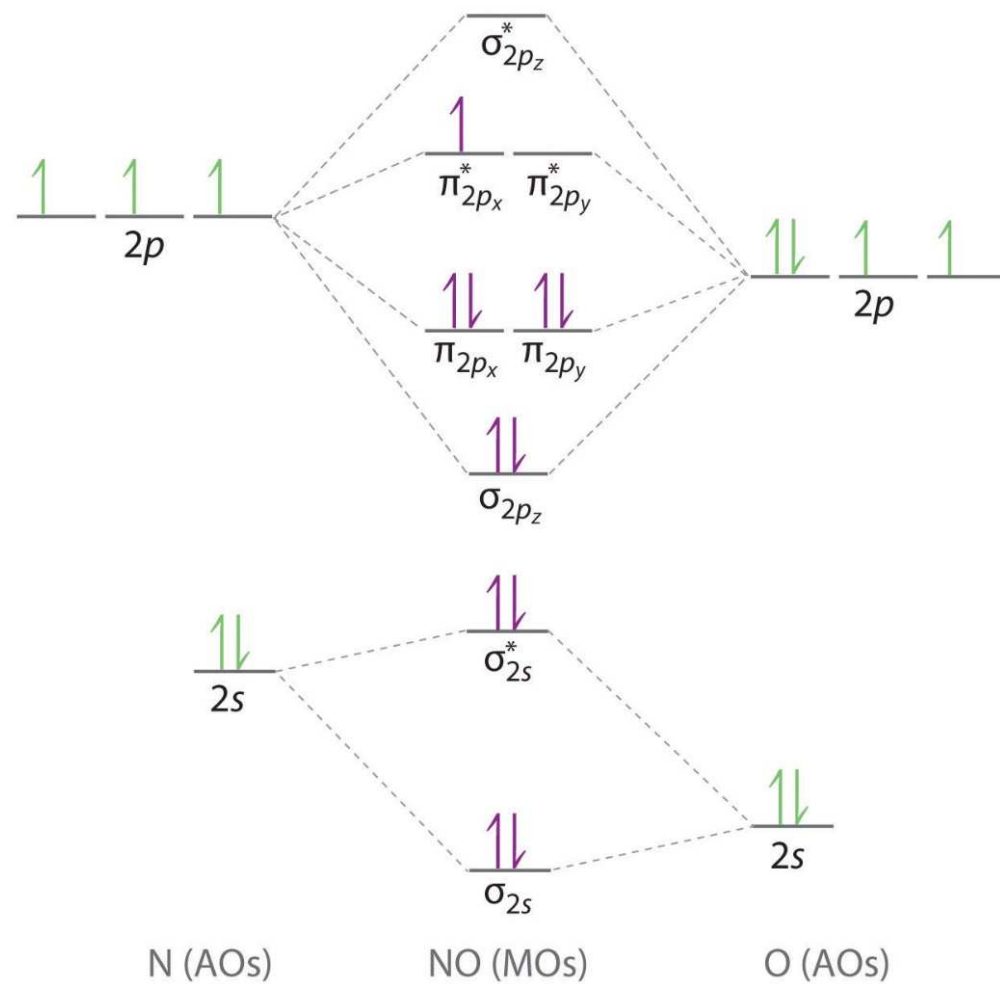
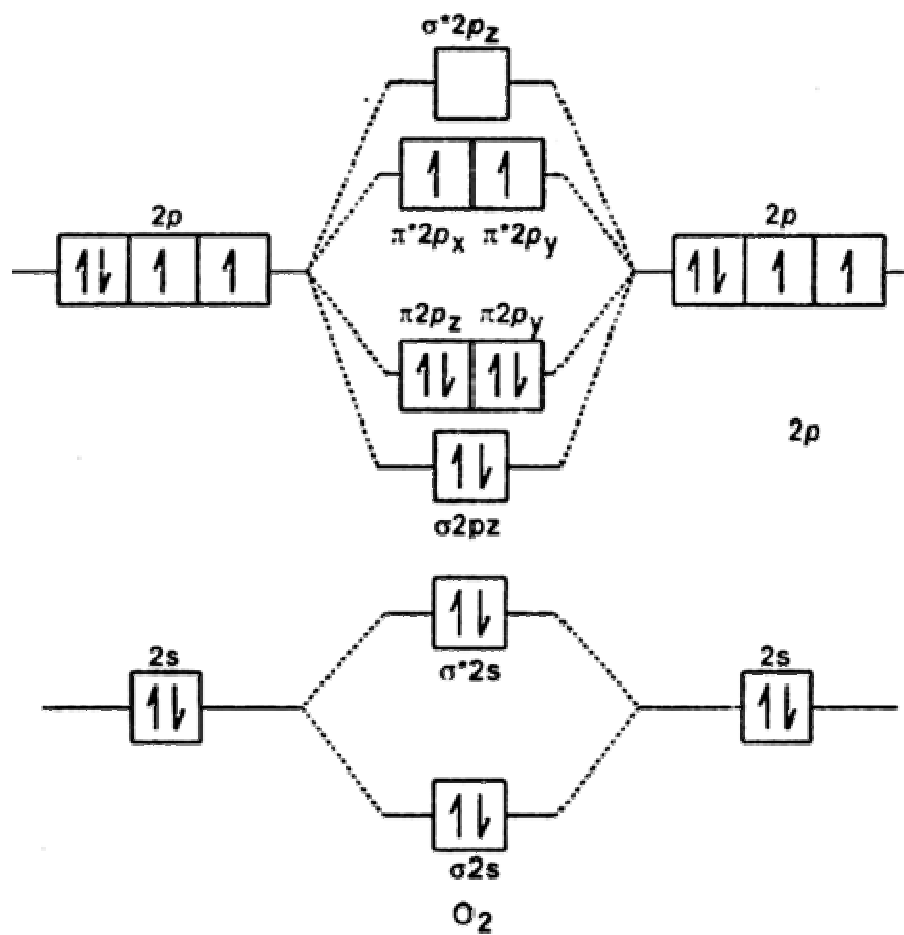
- Pauliho princip
- Obsazování degenerovaných MO se řídí Hundovým pravidlem
- Posloupnost MO se vyjadřuje graficky pomocí **diagramů molekulových orbitalů**

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



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

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



Disociační energie vazby

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

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



Hodnoty vazebných energií z tabulek:

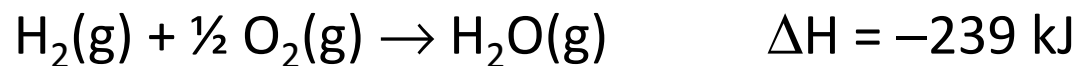
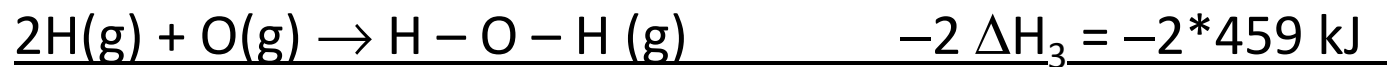


Table 9.2 Average Bond Energies (kJ/mol) and Bond Lengths (pm)

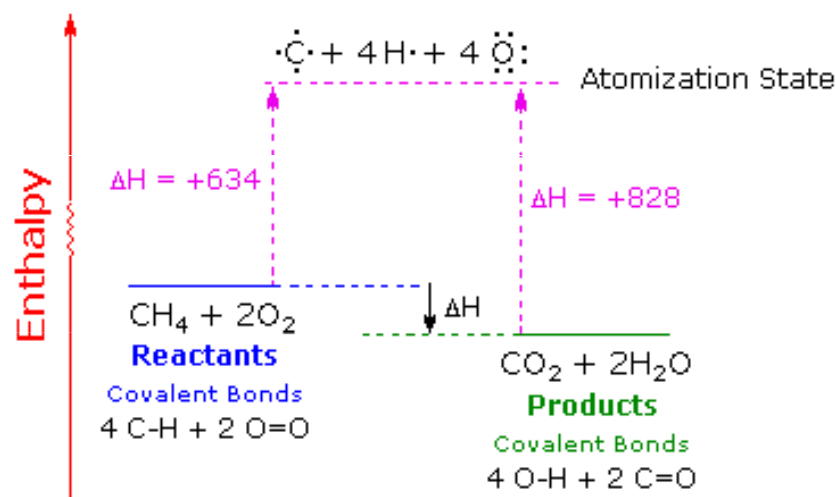
Bond	Energy	Length	Bond	Energy	Length	Bond	Energy	Length	Bond	Energy	Length
Single Bonds											
H—H	432	74	N—H	391	101	Si—H	323	148	S—H	347	134
H—F	565	92	N—N	160	146	Si—Si	226	234	S—S	266	204
H—Cl	427	127	N—P	209	177	Si—O	368	161	S—F	327	158
H—Br	363	141	N—O	201	144	Si—S	226	210	S—Cl	271	201
H—I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

(799 in CO₂)

Výpočet reakčních enthalpií z vazebných energií

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

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



Average Bond Energies

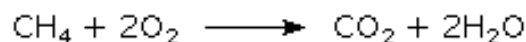
O=O	119 kcal/mol
C-H	99
O-H	111
C=O (in CO_2)	192

Single Bond Energies (kJ/mol of bonds)

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

Multiple Bond Energies (kJ/mol of bonds)

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



$$-\left[\sum(\text{Product Bond Energies}) - \sum(\text{Reactant Bond Energies})\right] = \Delta H_{\text{(reaction)}}$$

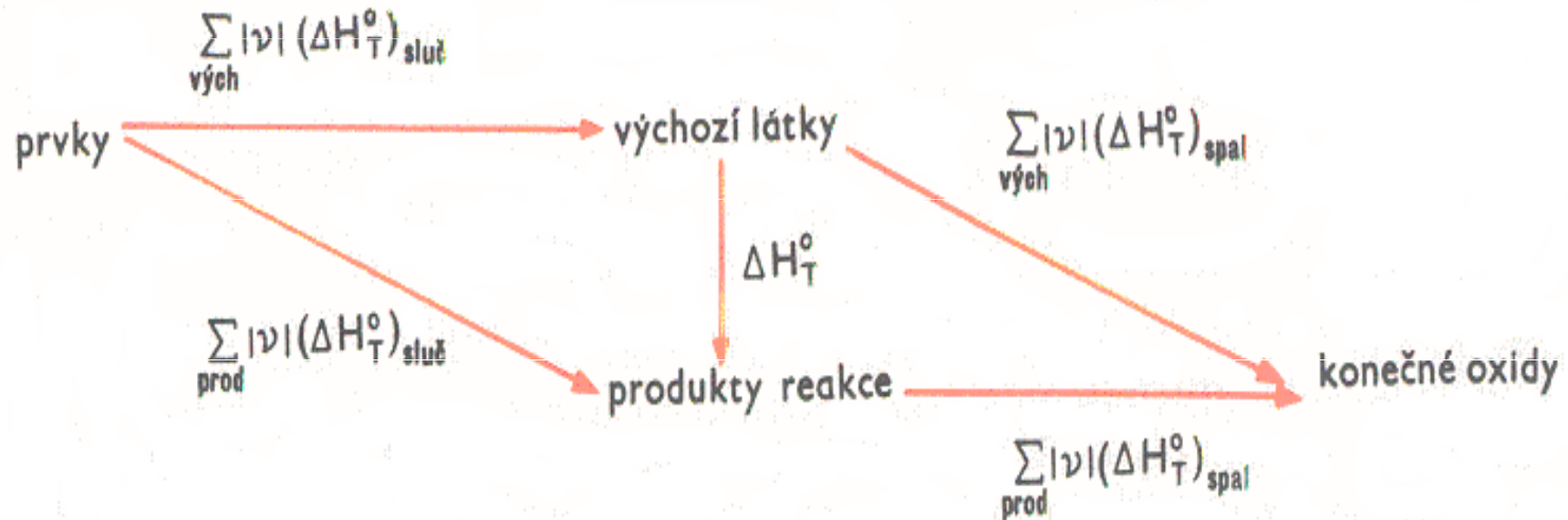
$$-\left[(444 + 384) - (396 + 238)\right] = -[828 - 634] = -194 \text{ kcal/mol}$$

Correcting for the heat of condensation of 2 H_2O product molecules 2(-10.5)

$$\Delta H^\circ = -194 - 21 = -215 \text{ kcal/mol}$$

Slučovací enthalpie, Hessův zákon

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



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

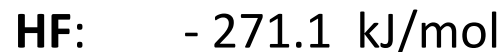
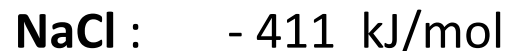
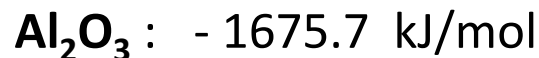
Spalné:
$$\Delta H_{298}^0 = \sum (\Delta H_{sp}^0)_{reakt.} - \sum (\Delta H_{sp}^0)_{prod.}$$

Stabilita sloučenin

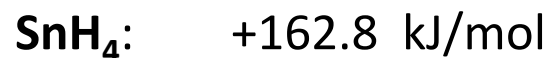
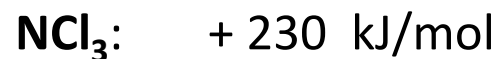
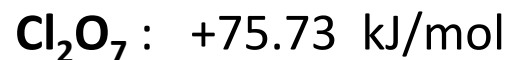
Velká záporná hodnota slučovacího tepla (slučovací entalpie) = velká odolnost proti rozkladu na prvky.



Stabilní:



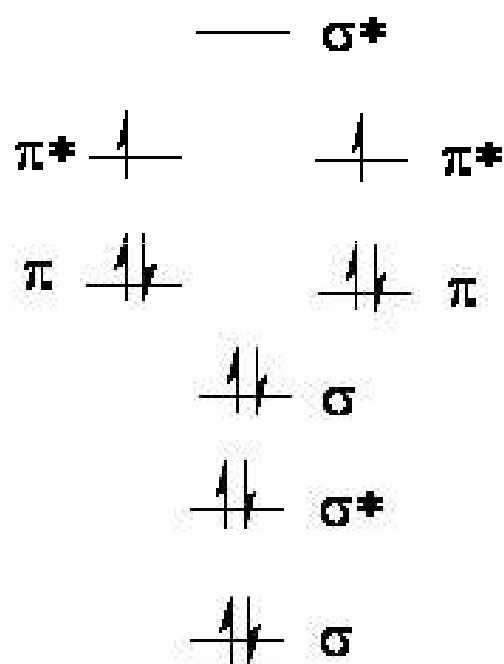
Nestabilní:



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

Řád vazby

= „násobnost“ vazby. Charakterizuje počet elektronových párů sdílených mezi atomy (nemusí být nutně celočíselný). Je parametrem stability molekul.

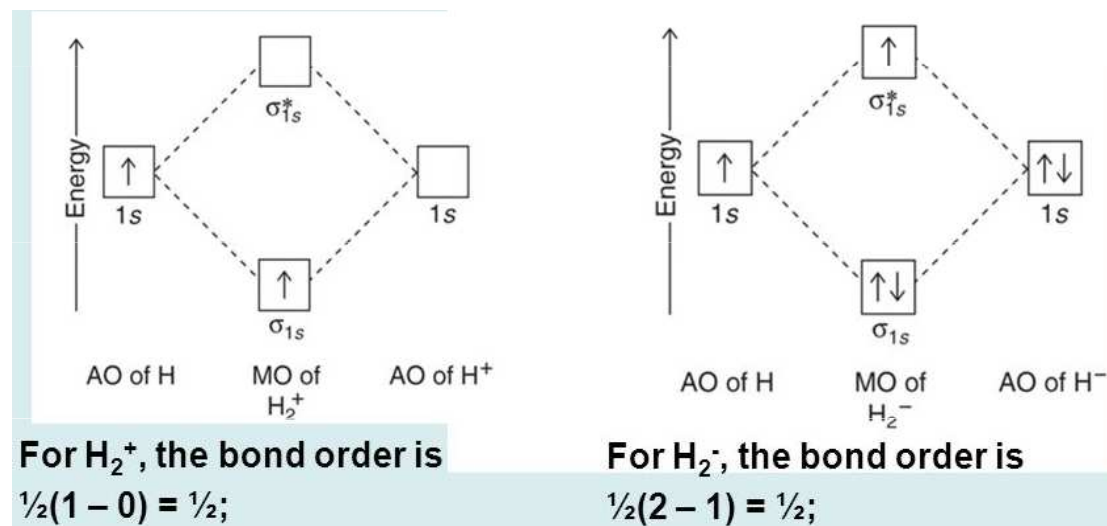
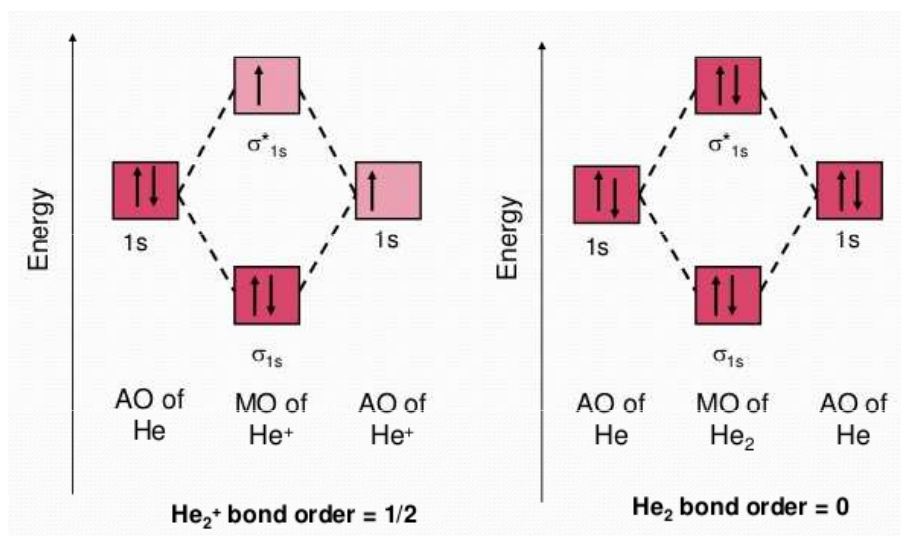
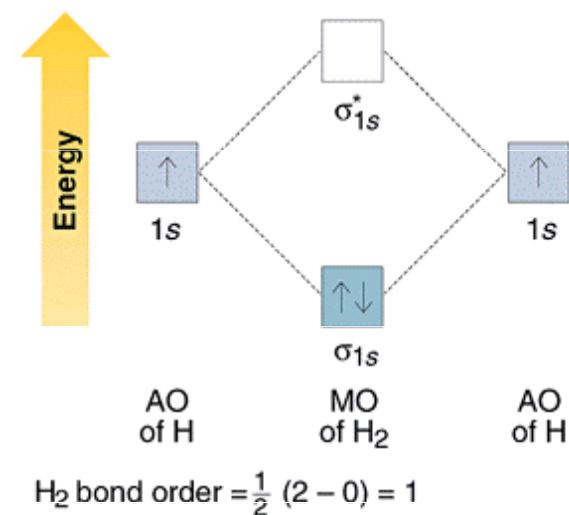


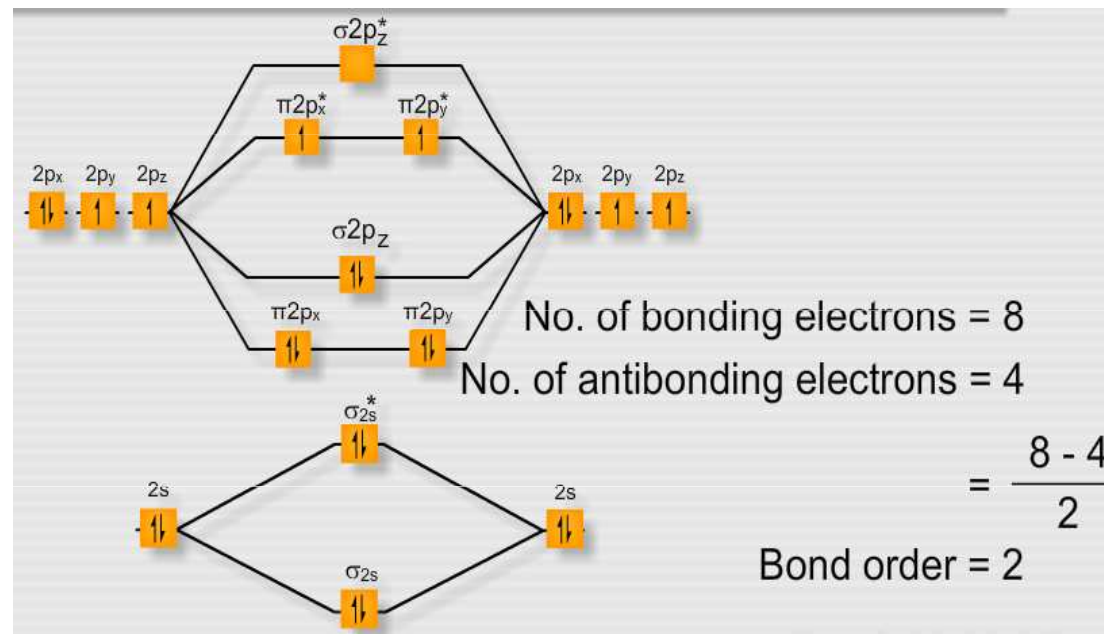
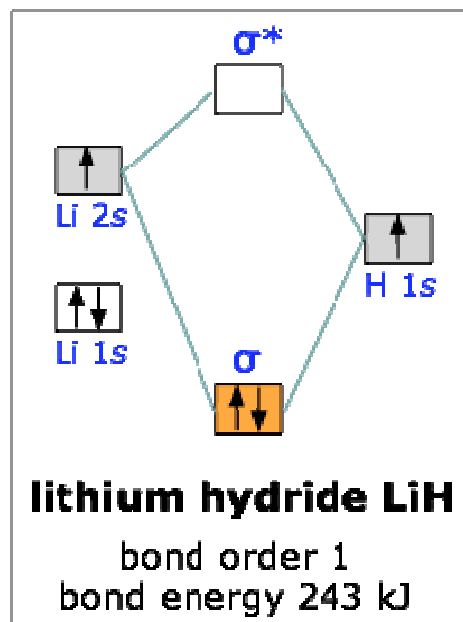
$$\text{BO} = \frac{\# \text{ bonding electrons} - \# \text{ antibonding electrons}}{2}$$

2

Bond	Symbol	Bond Order	Example
Single	—	1	F_2
Double	=	2	O_2
Triple	≡	3	N_2

	H ₂	H ₂ ⁺	He ₂ ⁺	He ₂
E ↑	σ _g (1s ²)	—	—	— ↑↓
	σ _u [*] (1s ²)	— ↑↓	— ↑	— ↑↓
Magnetism	Dia-	Para-	Para-	-
Bond order	1	½	½	0
Bond energy (kJ/mol)	436	225	251	-
Bond length (pm)	74	106	108	-

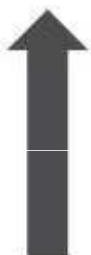





Molecule	Electron Configuration	Bond Order
Li ₂	$(\sigma_{2s})^2$	1
Be ₂ (unstable)	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2$	0
B ₂	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2py}, \pi_{2pz})^2$	1
C ₂	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2py}, \pi_{2pz})^4$	2
N ₂	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2py}, \pi_{2pz})^4(\sigma_{2px})^2$	3
O ₂	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py}, \pi_{2pz})^4(\pi_{2py}^*, \pi_{2pz}^*)^2$	2
F ₂	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py}, \pi_{2pz})^4(\pi_{2py}^*, \pi_{2pz}^*)^4$	1
Ne ₂ (unstable)	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py}, \pi_{2pz})^4(\pi_{2py}^*, \pi_{2pz}^*)^4(\sigma_{2px}^*)^2$	0

Řád vazby

$$\text{B.O.} = 3 - 0,5 \cdot (\text{celkový počet elektronů} - 14)$$

Total no. of e's	Bond Order	
10	1	 Celkový počet elektronů = suma Z obou prvků - náboj B.O.decreases  Metoda funguje pro prvky s <u>10 až 18 elektrony</u> .
11	1.5	
12	2	
13	2.5	
14	3	
15	2.5	
16	2	
17	1	
18	1	

N₂ má 14 elektronů a řád vazby 3. Každý elektron přidaný nebo odečtený od 14, snižuje řád vazby o 0.5.

Příklad

CO

Celkový počet elektronů = $6 + 8 = 14$.

B.O. = 3

O₂²⁻

Celkový počet elektronů = $8 \times 2 + 2(-\text{náboj}) = 18$.

B.O. = $3 - 0.5 \times 4 = 1$

O₂²⁺ 14 elektronů, B.O. = 3

O₂⁻ 17 elektronů, B.O. = 1.5

O₂ 16 elektronů, B.O. = 2

O₂⁺ 15 elektronů, B.O. = 2.5

O₂²⁻ 18 elektronů. B.O. = 1.

Řád vazby

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



n = celkový počet elektronů v molekule (iontu)

$|x|$ = absolutní hodnota x

Molekuly a ionty s $n = 1-2$:

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

Např.. H_2 ($n = 2$), tudíž $\text{B.O.} = n/2 = 2/2 = 1$

Molekuly a ionty s $n = 2-6$:

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

Např. Li_2^+ ($n = 5$), tudíž $\text{B.O.} = |4-5| / 2 = 1/2 = 0.5$

Molekuly a ionty s $n = 6-14$:

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

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

Molekuly a ionty s $n = 14-20$:

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

Např. NO ($n = 15$), tudíž $\text{B.O.} = (20 - 15)/2 = 2.5$

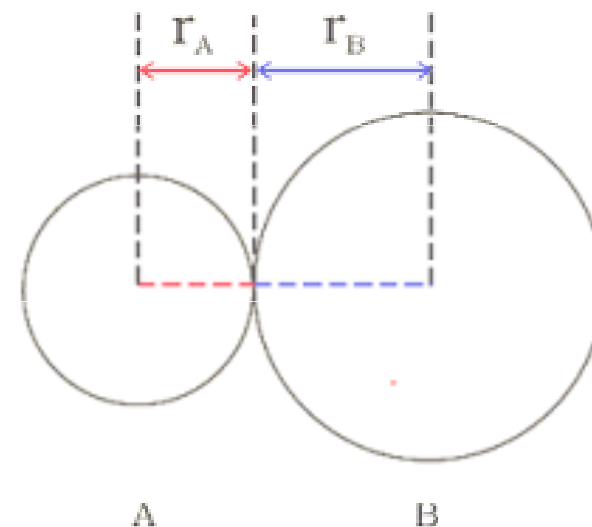
Species (Molecules or ions)	Total Number of e's (n)	Bond-Order (B.O.)
Bond-Order Values for the species having (1-2)e's ; Bond order = n/2		
H ₂ ⁺	1	0.5
H ₂ , He ₂ ²⁺	2	1
Bond-Order Values for the species having (2-6)e's ; Bond order = 4 - n / 2		
H ₂ ⁻ , He ₂ ⁺	3	0.5
He ₂	4	0
Li ₂ ⁺ , He ₂ ⁻	5	0.5
Li ₂ , He ₂ ²⁺ , Be ₂ ²⁺	6	1
Bond-Order Values for the species having (6-14)e's ; Bond order = 8 - n / 2		
Be ₂ ⁺ , Li ₂ ⁻	7	0.5
Be ₂ , Li ₂ ²⁺	8	0
Be ₂ ⁻ , B ₂ ⁺	9	0.5
B ₂ , Be ₂ ²⁺ , HF	10	1
B ₂ ⁻ , C ₂ ⁺	11	1.5
C ₂ , B ₂ ²⁺ , N ₂ ²⁺ , CN ⁺	12	2
C ₂ ⁻ , N ₂ ⁺	13	2.5
N ₂ , CO, NO ⁺ , C ₂ ²⁺ , CN ₂ , O ₂ ²⁺	14	3
Bond-Order Values for the species having (14-20)e's ; Bond order = (20-n) / 2		
N ₂ ⁻ , NO, O ₂ ⁺	15	2.5
NO ⁻ , O ₂	16	2
O ₂ ⁻	17	1.5
F ₂ , O ₂ ²⁺ , HCl	18	1
F ₂ ⁻	19	0.5
Ne ₂	20	0

Délka vazby

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

Bond length and bond energies

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



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

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

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

Vliv elektronegativity

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

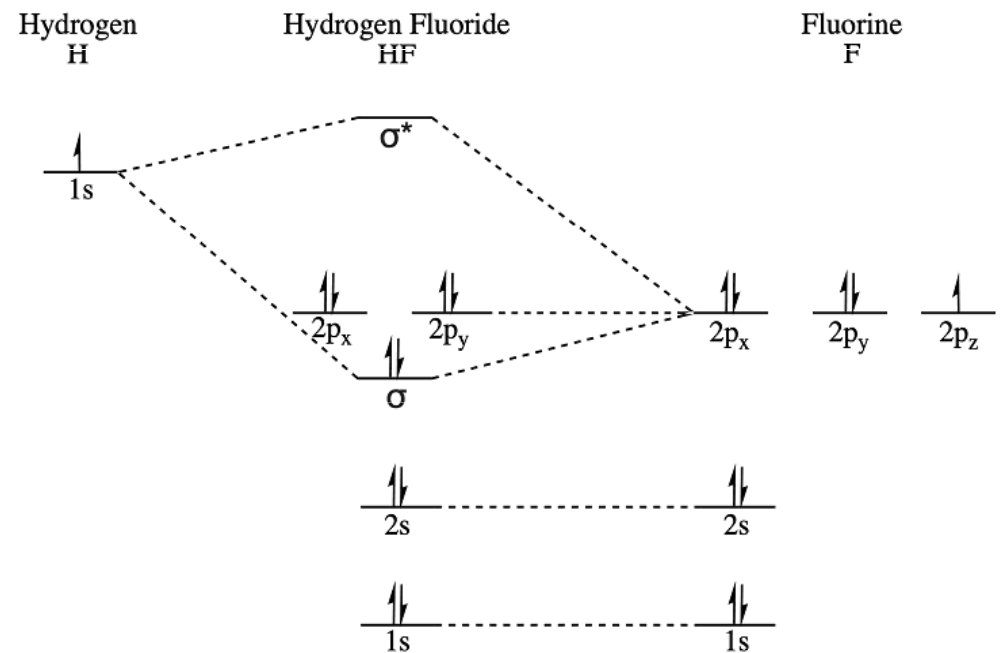
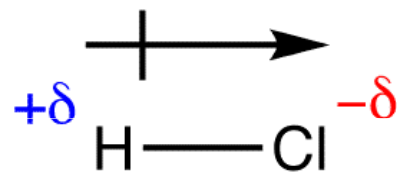
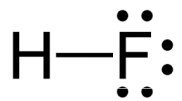
(Schoenmaker, Stevenson)

Polarita vazby

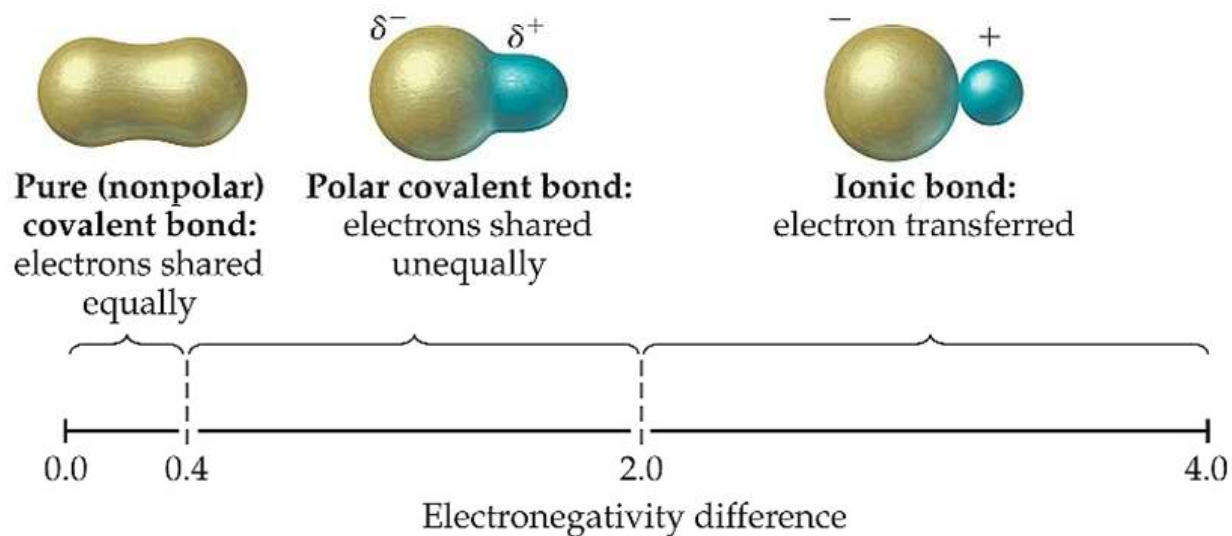
Distribuce elektronů bývá v heteronukleárních biatomických molekulách nerovnoměrně rozdělena mezi oba atomy. To vede ke vzniku polární vazby (nerovnoměrné sdílení elektronového páru dvěma atomy).

Příklad:

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



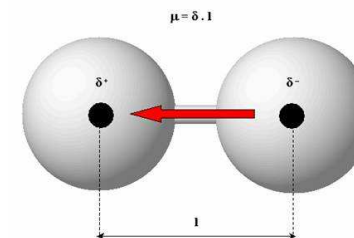
Polarita vazby



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

Kovalentní/iontový charakter vazby

= z rozdílu elektronegativit



Elektronegativita χ = schopnost přitahovat vaz. elektrony (Pauling)

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

Iontovost vazby NaCl:

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

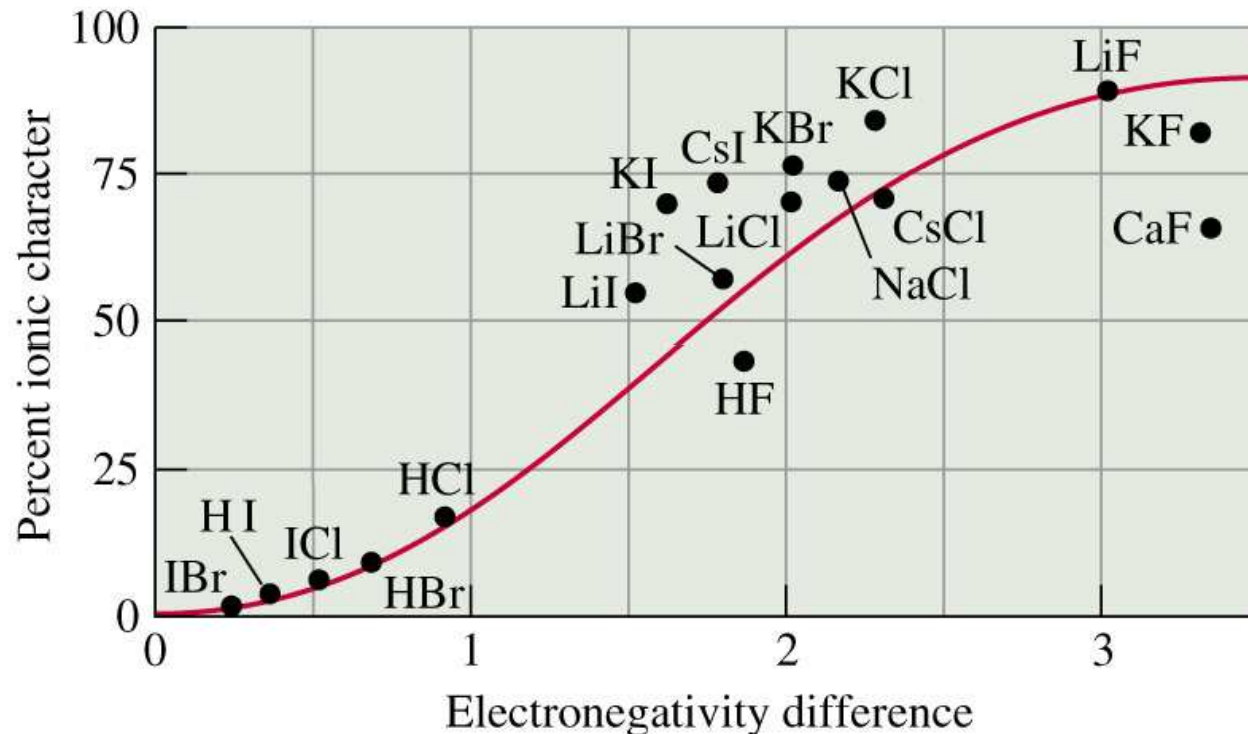
Iontovost vazby HCl:

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

Iontovost vazby

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

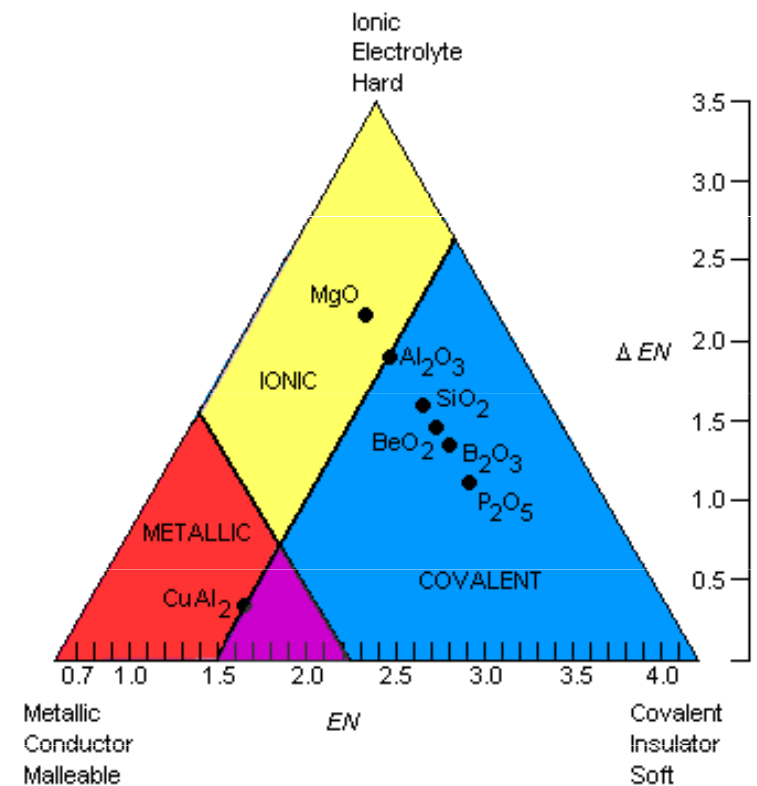
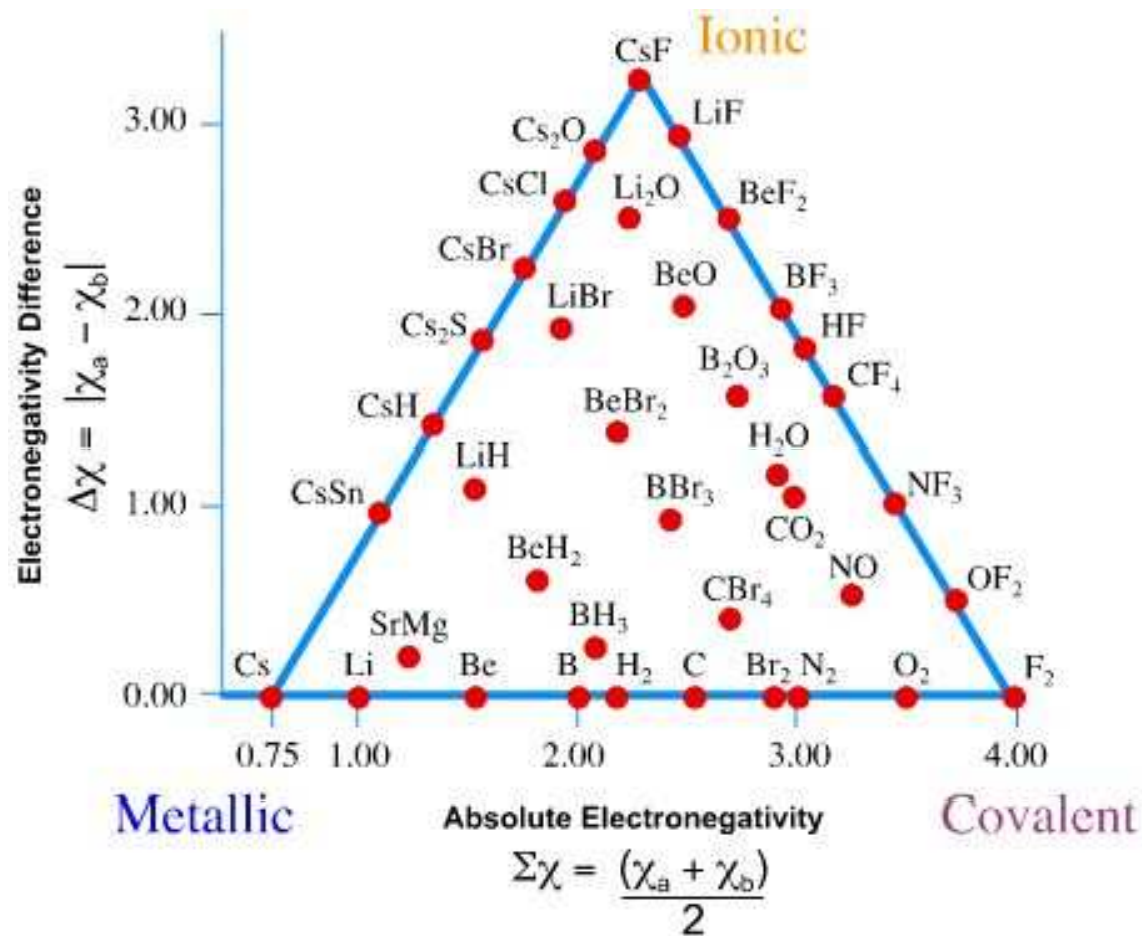
$$i = \exp[-0.21(X_A - X_B)^2]$$



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

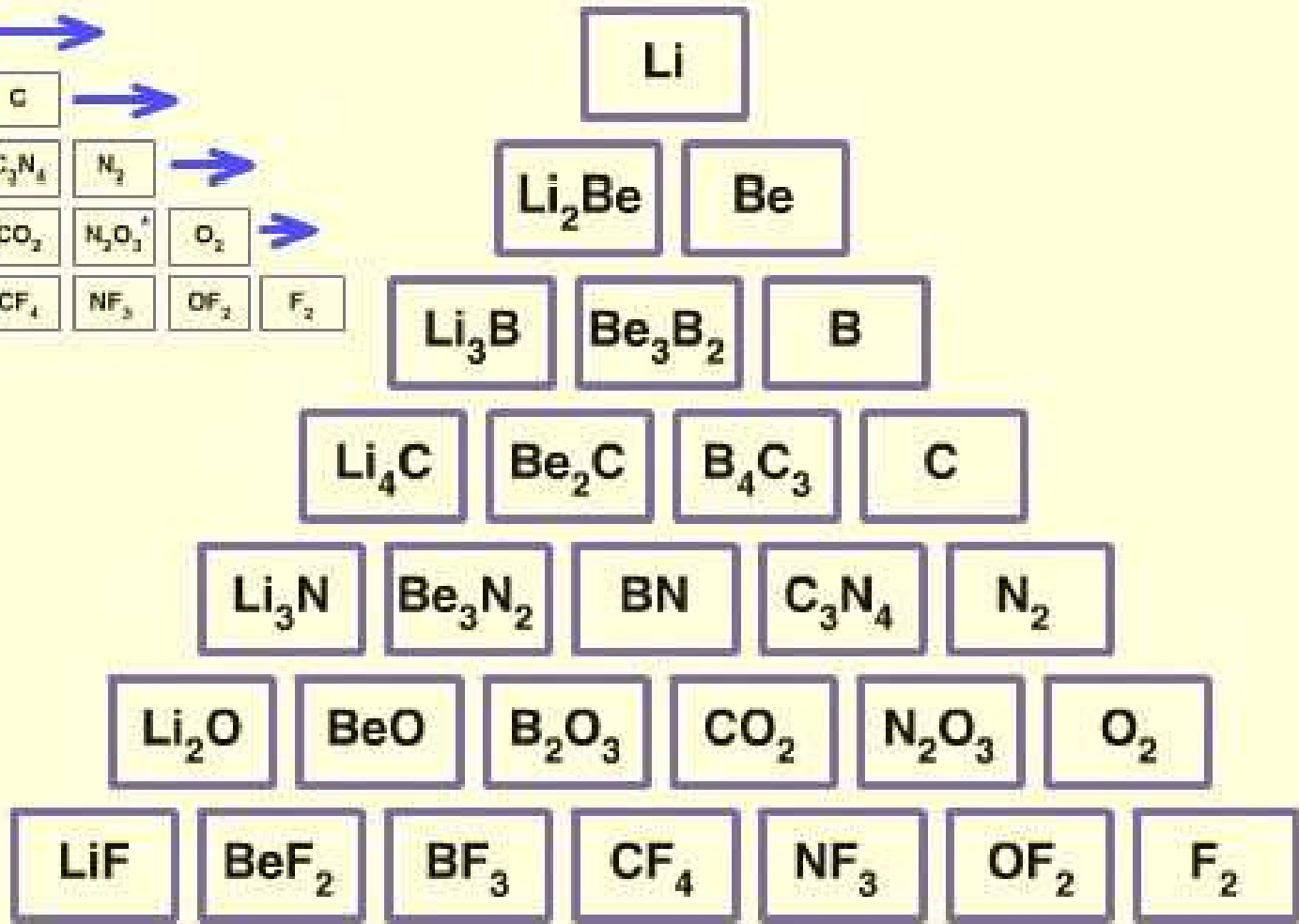
van Arkel – Ketelaarův trojúhelník

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



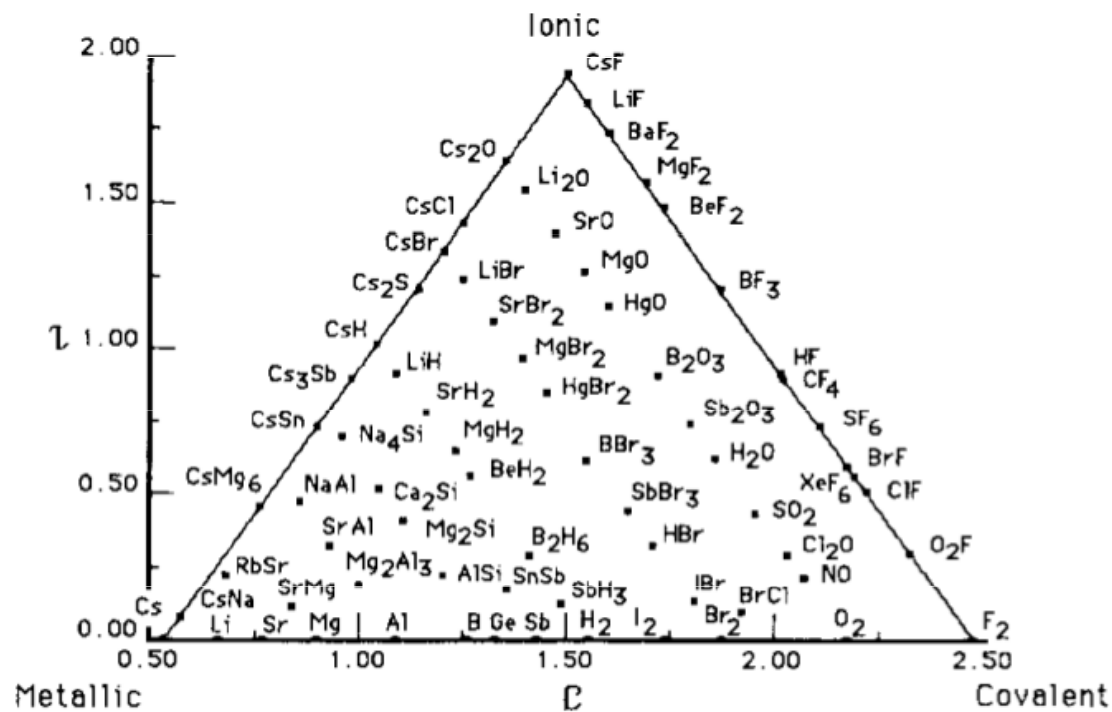
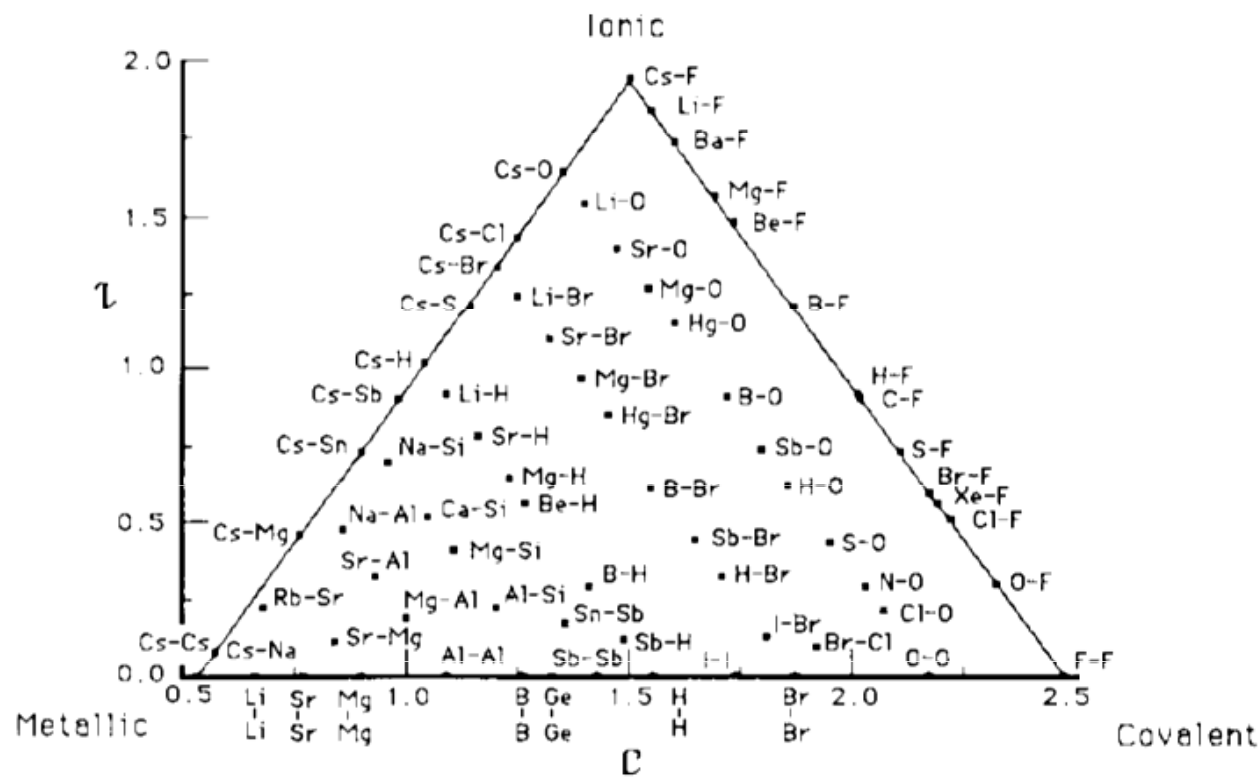
Li	→					
Li ₂ Be	Be	→				
Li ₃ B ⁺	Be ₃ B ₂	B	→			
Li ₄ C ⁺	Be ₂ C	B ₄ C ₃ ⁺	C	→		
Li ₃ N	Be ₃ N ₂	BN	C ₃ N ₄	N ₂	→	
Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₃ ⁺	O ₂	→
LiF	BeF ₂	BF ₃	CF ₄	NF ₃	OF ₂	F ₂

Metallic



Ionic

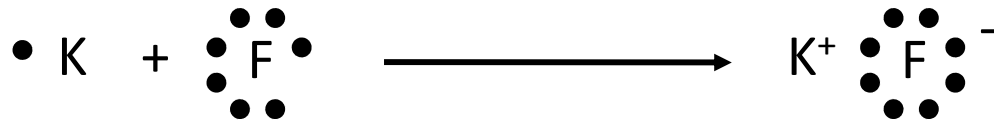
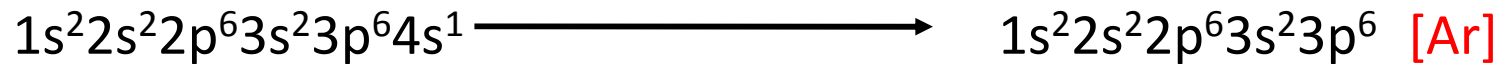
Covalent



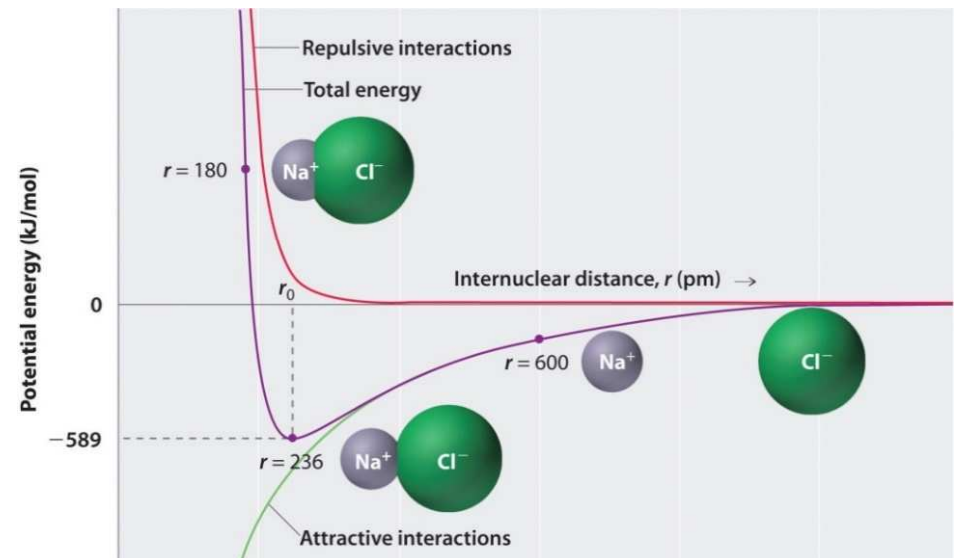
Iontová vazba

= založená na elektrostatickém přitahování opačně nabitých iontů.

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



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



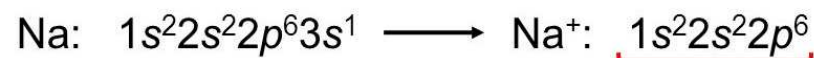
Ionizace

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

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

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

Ionty nepřechodných prvků nabývají konfigurace nejbližšího vzácného plynu.

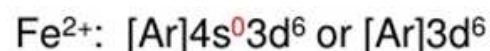


10 electrons total,
isoelectronic with Ne



18 electrons total,
isoelectronic with Ar

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$n = 3$: Ga^+

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

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

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

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

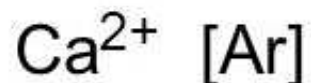
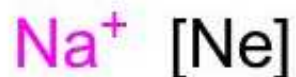
$n = 3$: Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , aj.

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

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

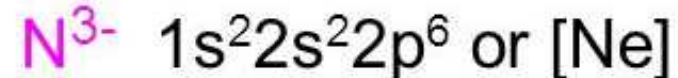
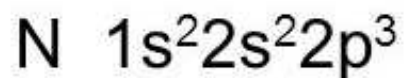
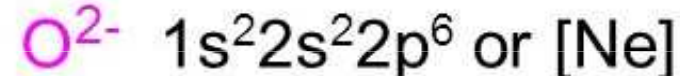
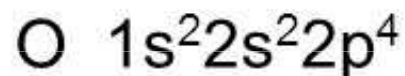
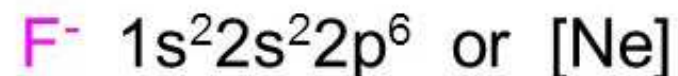
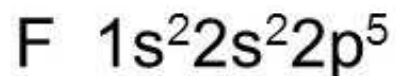
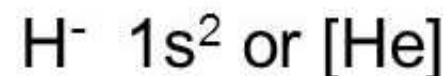
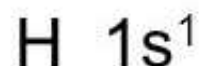
Electron Configurations of Cations and Anions

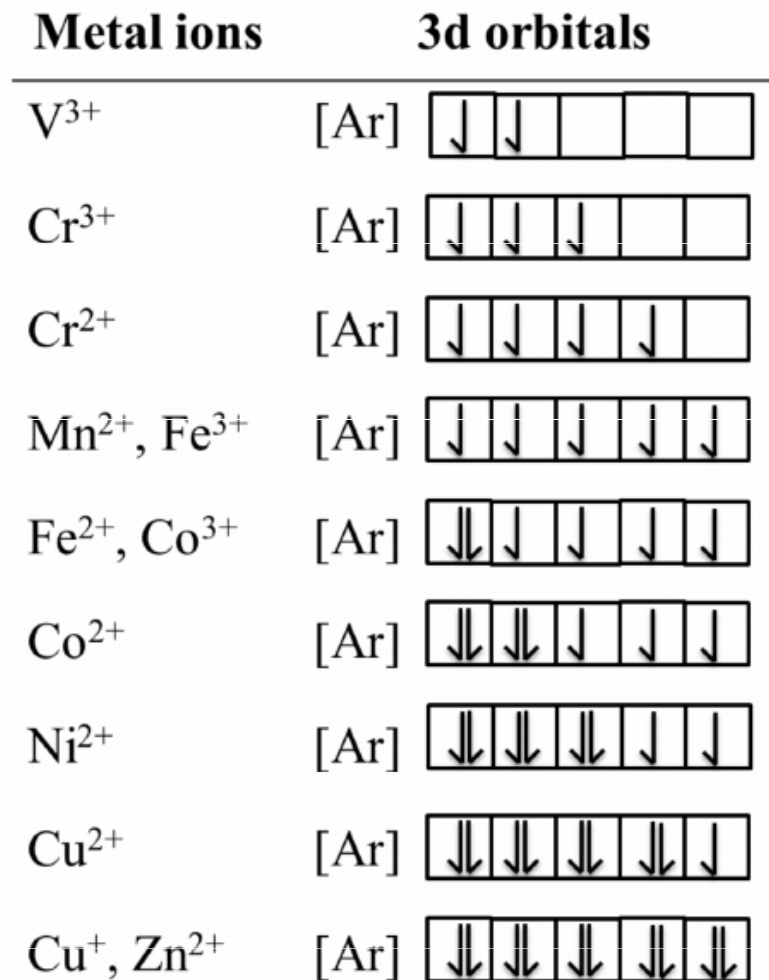
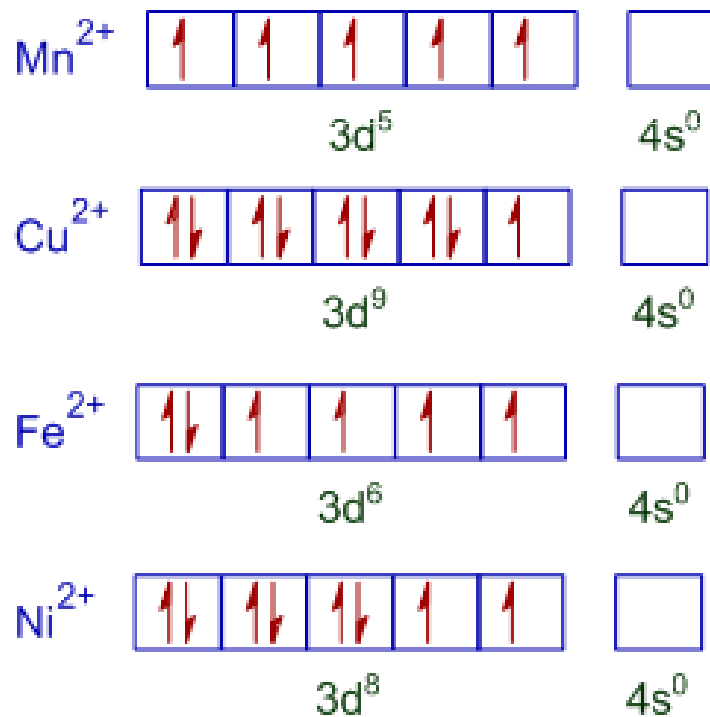
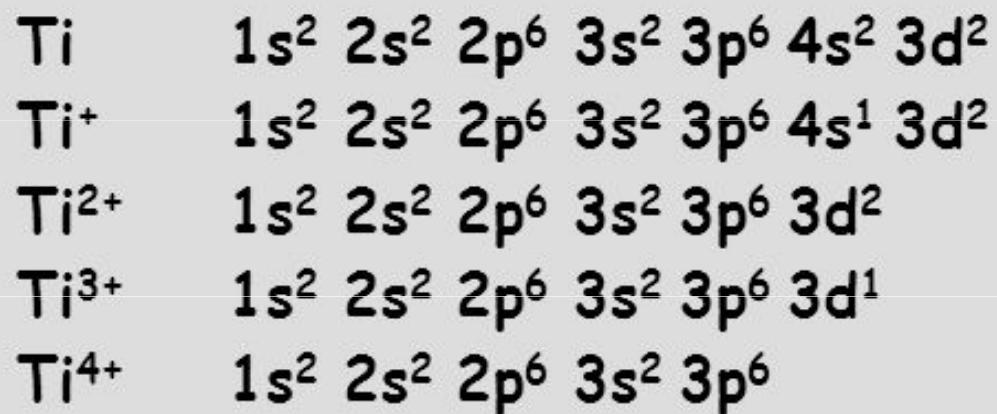
Representative Elements



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

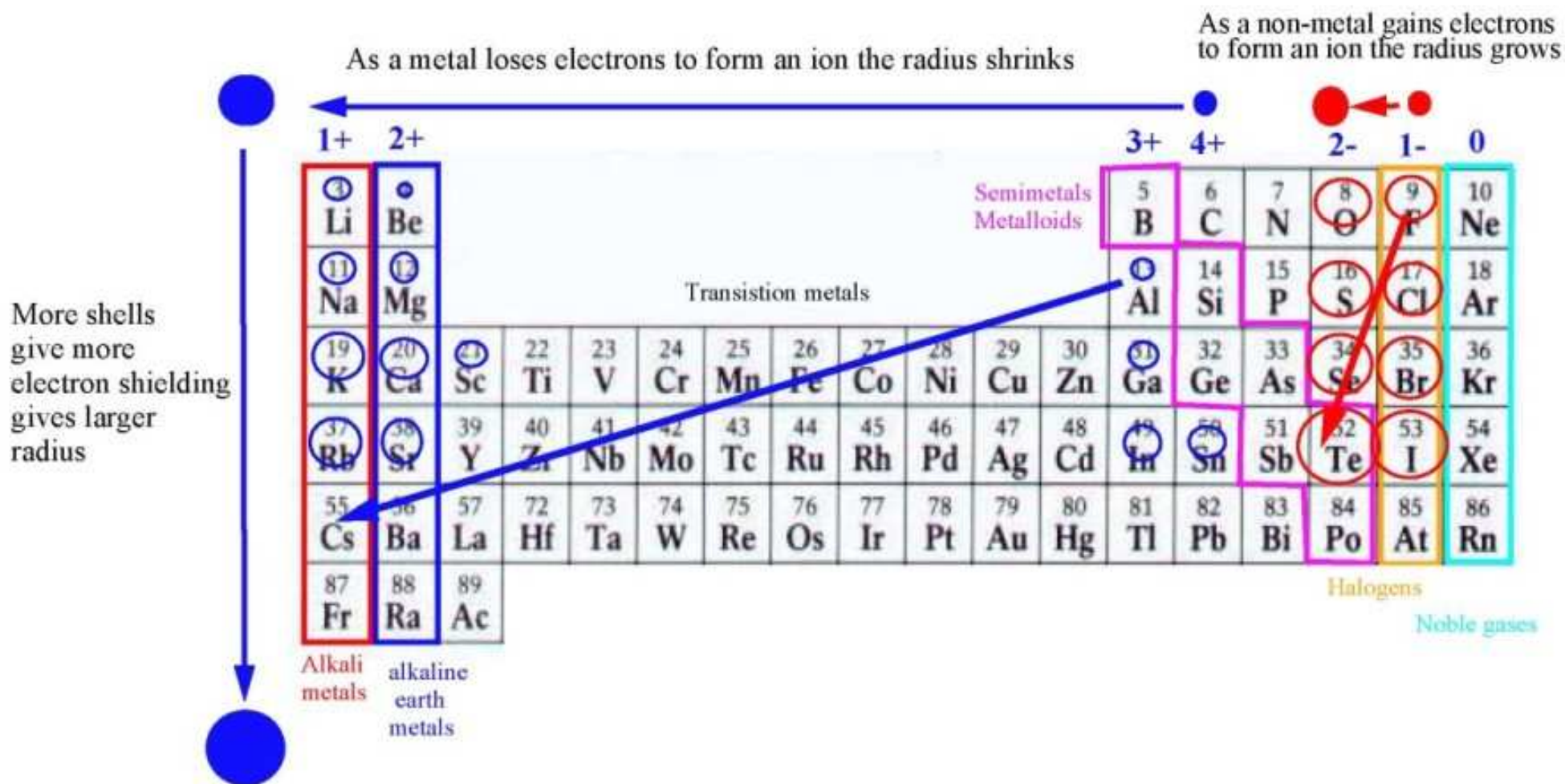
Atoms gain electrons so that anion has a noble-gas outer electron configuration.



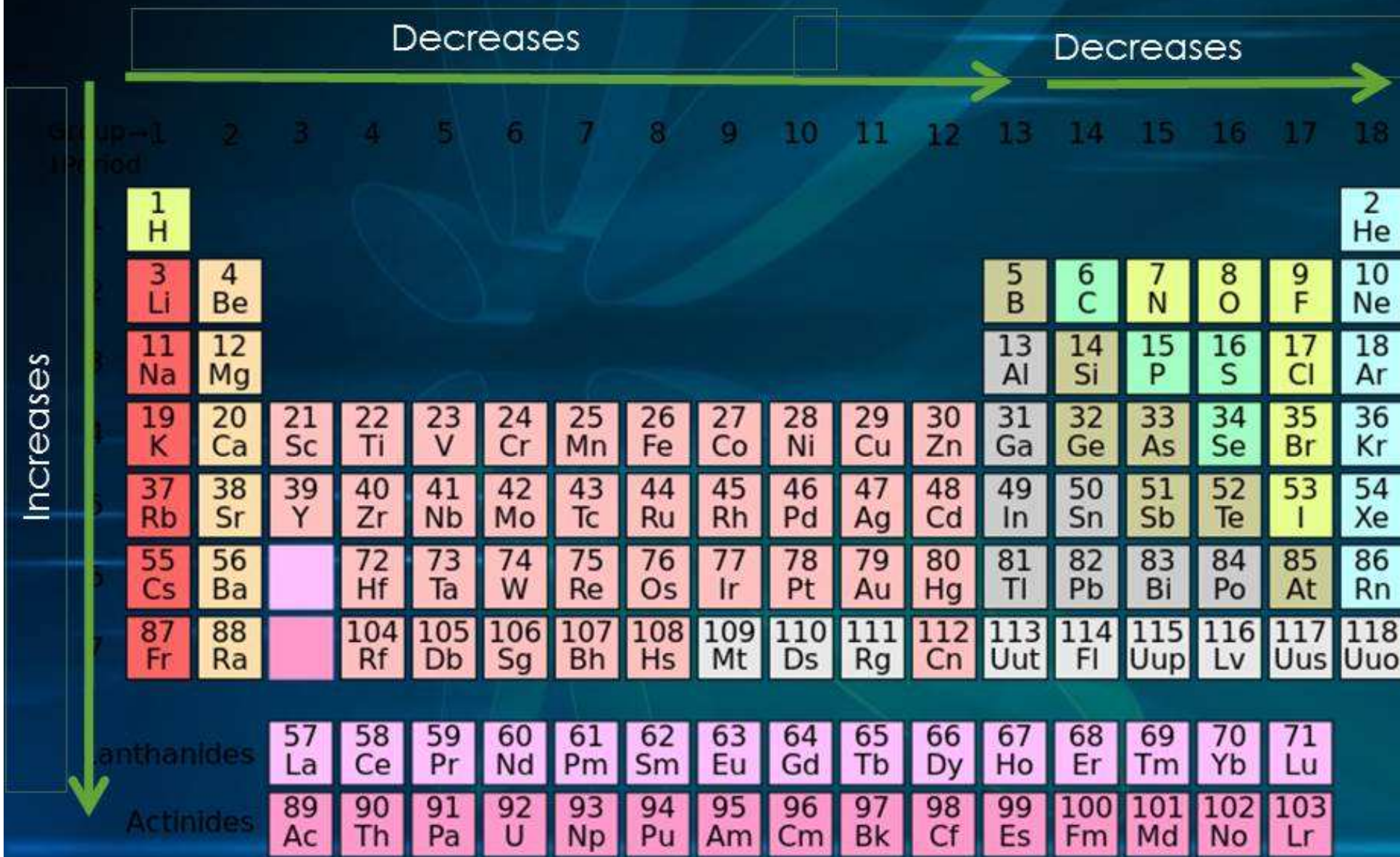


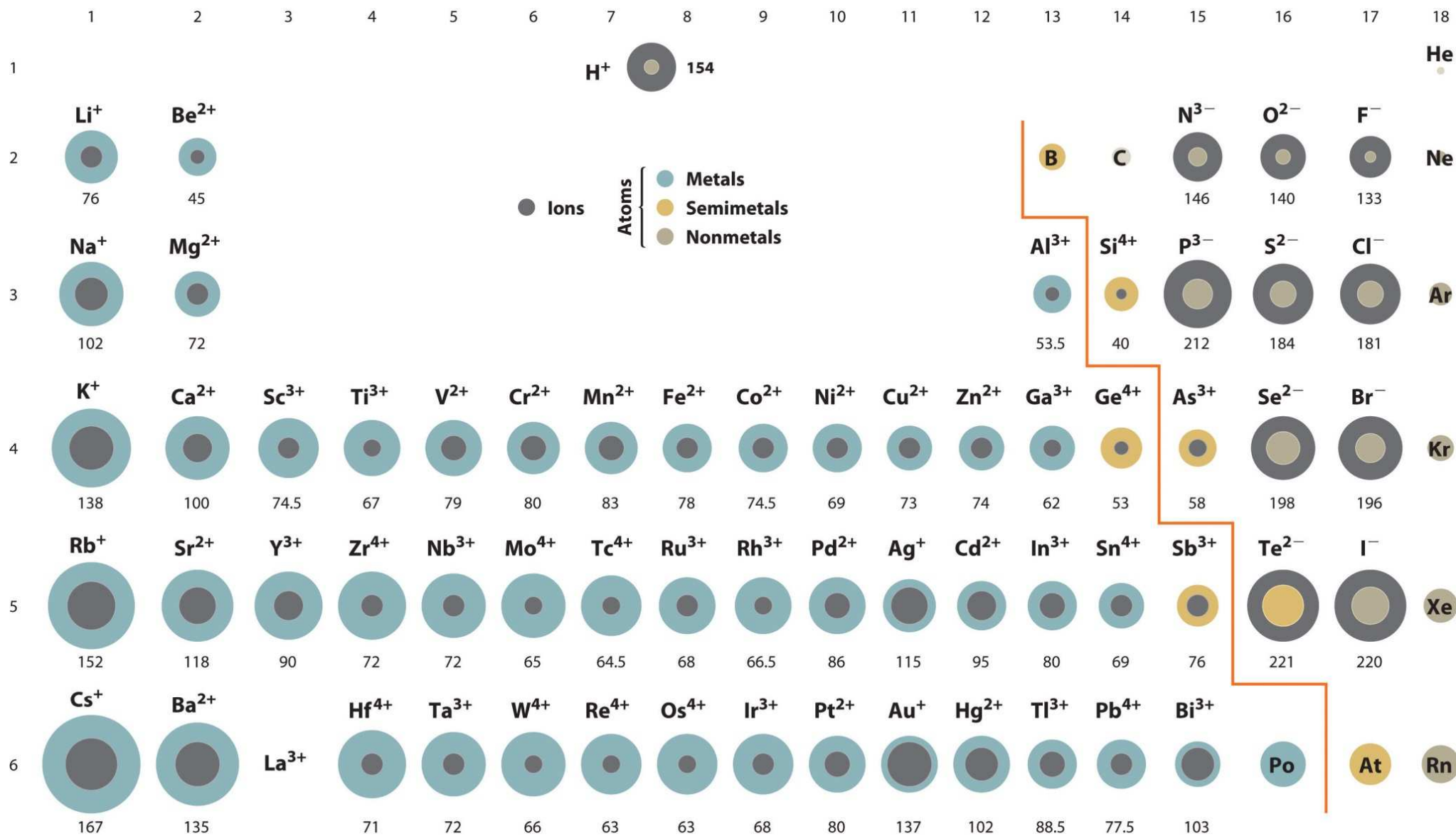
Iontový poloměr

Ionic radius



Ionic Radius





Diagonální analogie

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

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

main group

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

podobné elektronegativity,
obdobná hustota náboje

H																	B	C	N	O	F
Li	Be															Si	P	S	Cl		
Na	Mg	Al														Ge	As	Se	Br		
K	Ca	Sc	Ti												In	Sn	Sb	Te	I		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Cd									Pb	Bi	Po	At	
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd-Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U-Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts		

	Li	Mg
Atomic Radii (pm)	152	160
Ionic Radii (pm)	76	72

Li – Mg

Li a Mg tvoří s kyslíkem pouze oxidy, zatímco Na tvoří peroxidy a ostatní alkalické kovy tvoří také superoxidy.

Li je jediný prvek 1. skupiny tvořící stabilní nitrid Li_3N . Mg, stejně jako ostatní prvky 2. skupiny, také tvoří nitridy.

Uhličitan, fosforečnan a fluorid lithný jsou špatně rozpustné ve vodě (na rozdíl od ostatních prvků 1. skupiny). Odpovídající soli prvků 2. skupiny jsou nerozpustné (nízké mřížkové a solvatační energie).

Li a Mg tvoří kovalentní organokovové sloučeniny. $\text{Li}(\text{CH}_3)$ a $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ jsou používány jako činidla v organické syntéze. Obdobné sloučeniny ostatních prvků 1. a 2. skupiny jsou extrémně reaktivní iontové sloučeniny.

Chloridy Li a Mg jsou rozpustné v alkoholu a pyridinu, jsou hygroskopické (absorbují vlhkost s okolí) a tvoří krystalické hydráty ($\text{LiCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ resp. $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Uhličitan lithný i uhličitan hořečnatý jsou nestabilní, zahřátím vznikají příslušné oxidy a uvolňuje se CO_2 .

Be – Al

tepelná nestálost uhličitanů a hydroxidů Be a Al.

B – Si

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

Goldschmidtova pravidla

Goldschmidtova pravidla (Goldschmidt 1937)

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

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

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

Ringwoodovo doplnění Goldschmidtových pravidel (Ringwood 1955)

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

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

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

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

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

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

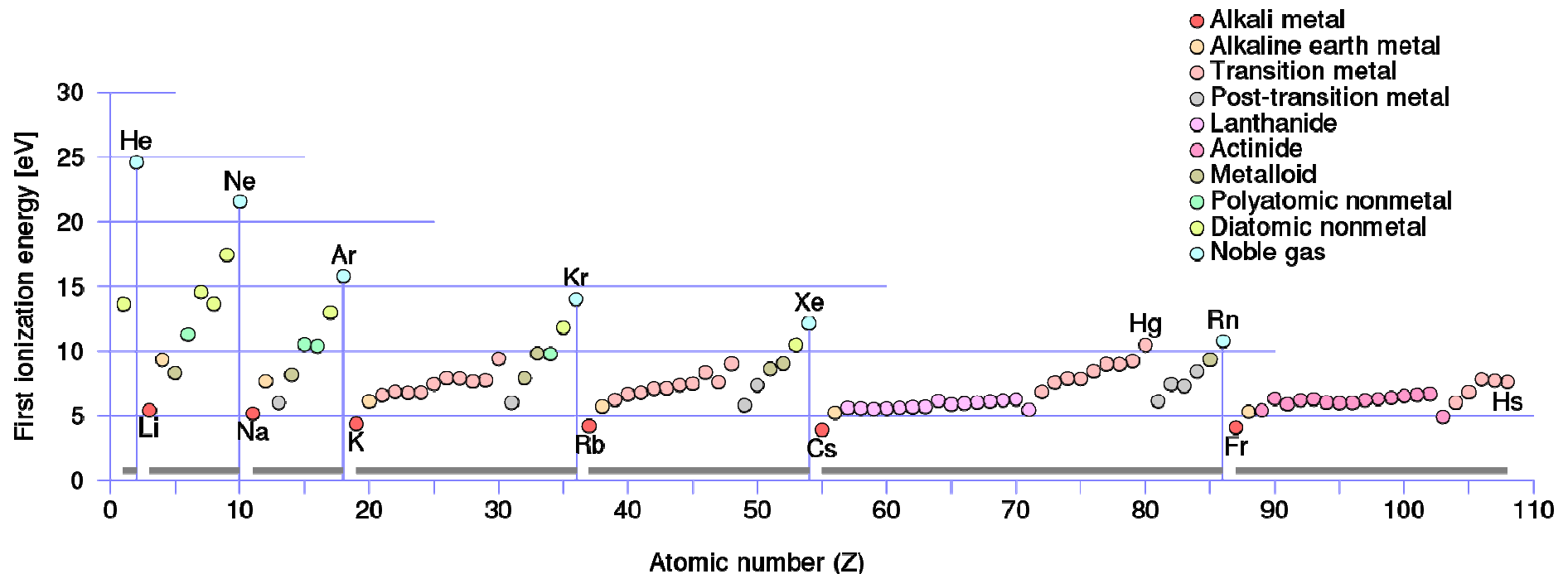
Substituce **Fe^{2+}** a **Mg^{2+}** , se objevuje u minerálů jako jsou olivín, orthopyroxen, klinopyroxen, granát a inosilikátech (hornblende). Všechny tyto minerály tvoří celou řadu směsných krystalů od těch bohatých na hořčík až po ty bohaté na železo. Protože právě Fe^{2+} a Mg^{2+} mají podobné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

1. ionizační energie atomu

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

(analogicky vyšší ionizační energie)

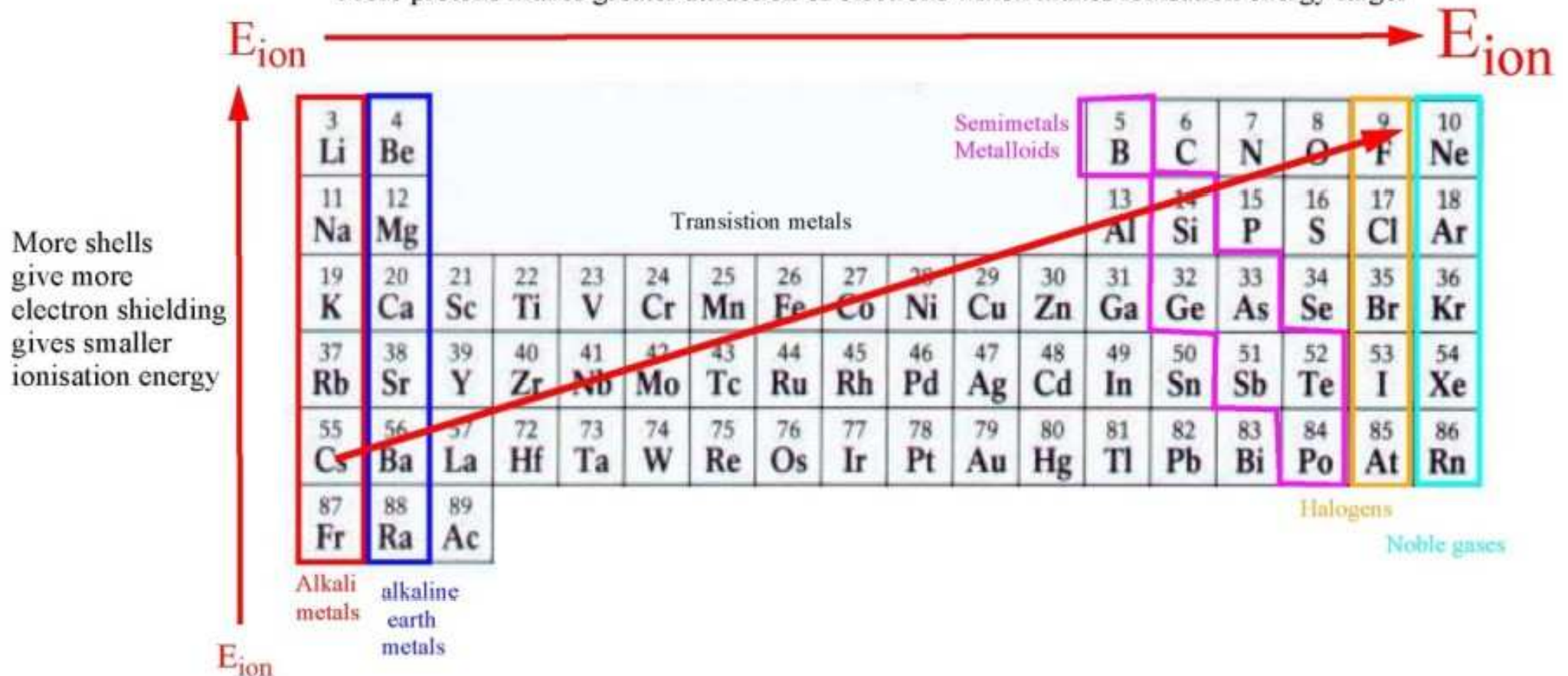
= energie nejvyššího obsazeného orbitalu ovlivněna atom. číslem a elektron. konfigurací valenční sféry → periodický průběh závislosti IE na atomovém čísle



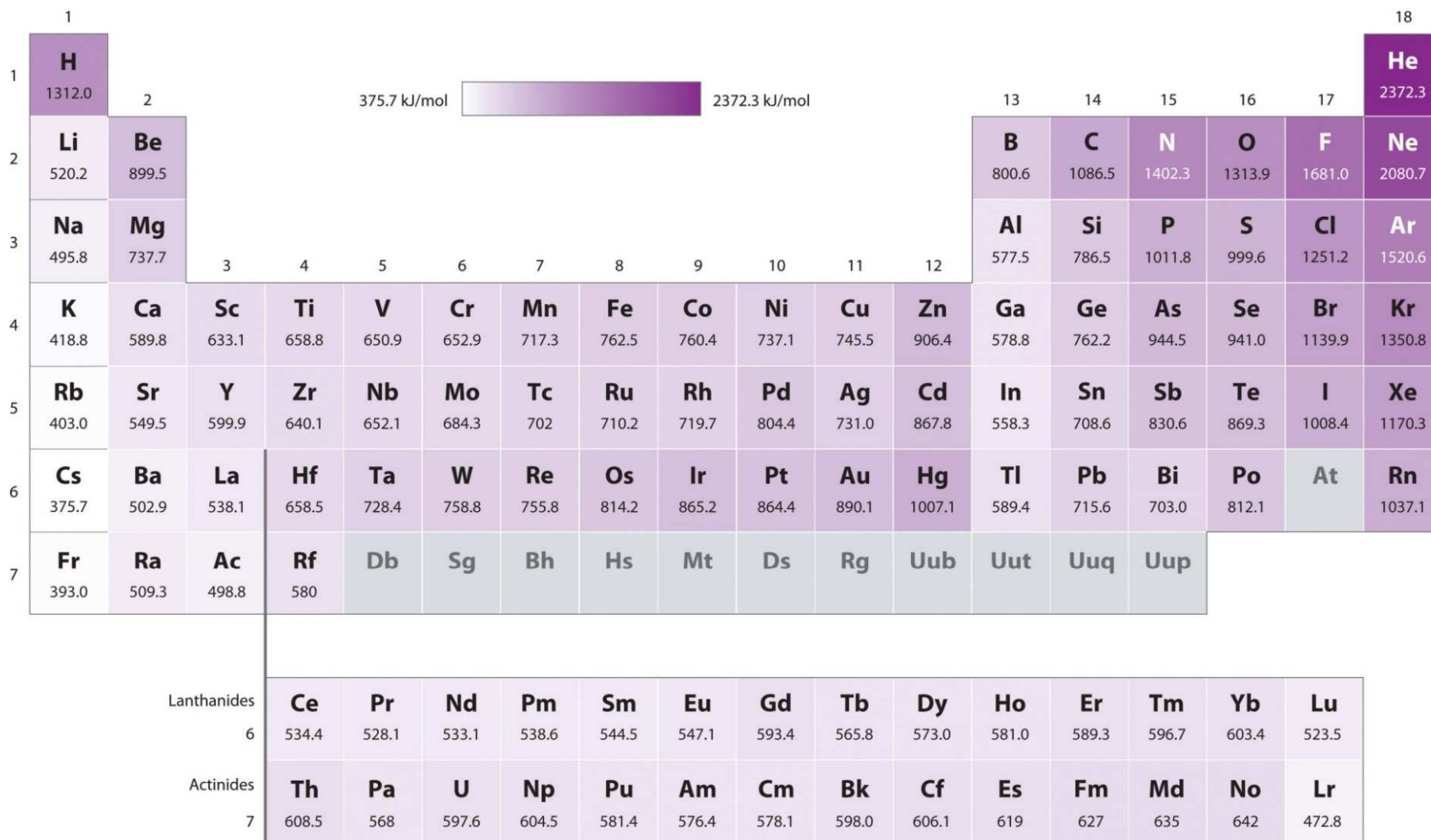
- a) vzrůst IE v periodách (zvyšuje se náboj jádra)
- b) pokles IE ve skupinách (zvyšuje se vzdálenost valenčních elektronů od jádra)
- c) podružná maxima důsledkem úplného nebo polovičního zaplnění orbitalů

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

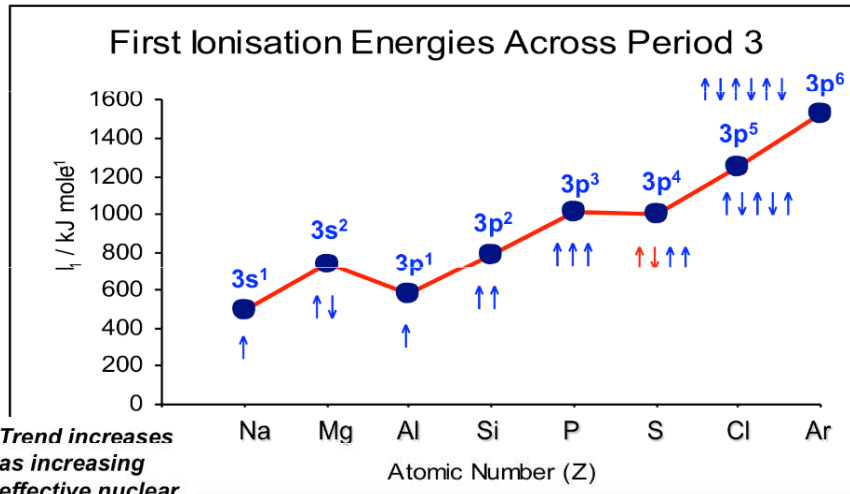
More protons makes greater attraction of electrons which makes ionisation energy larger



1. ionizační energie



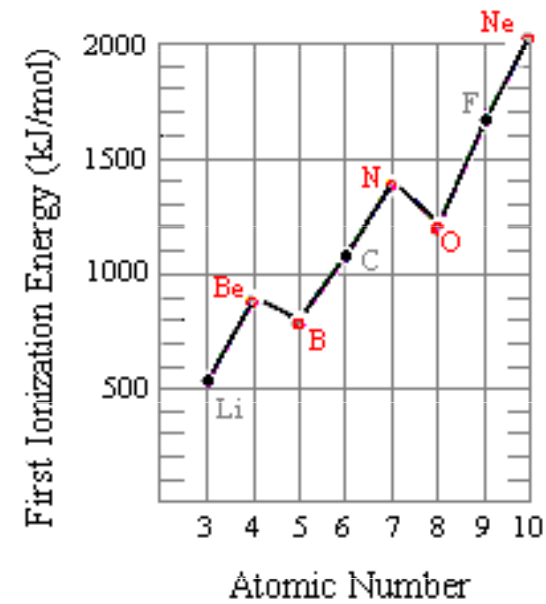
1. ionizační energie



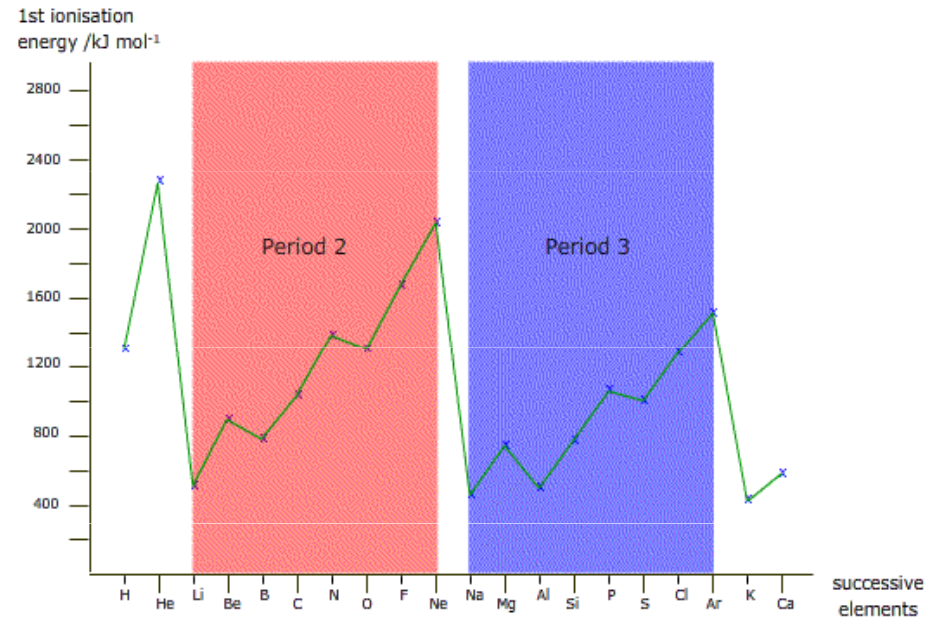
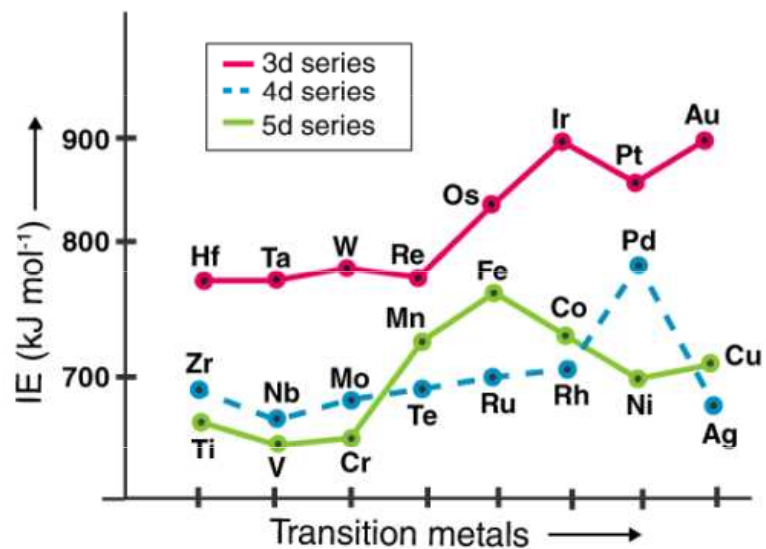
Trend increases as increasing effective nuclear charge density

Decrease Al e- in higher energy 3p orbital, less energy needed to lose e-

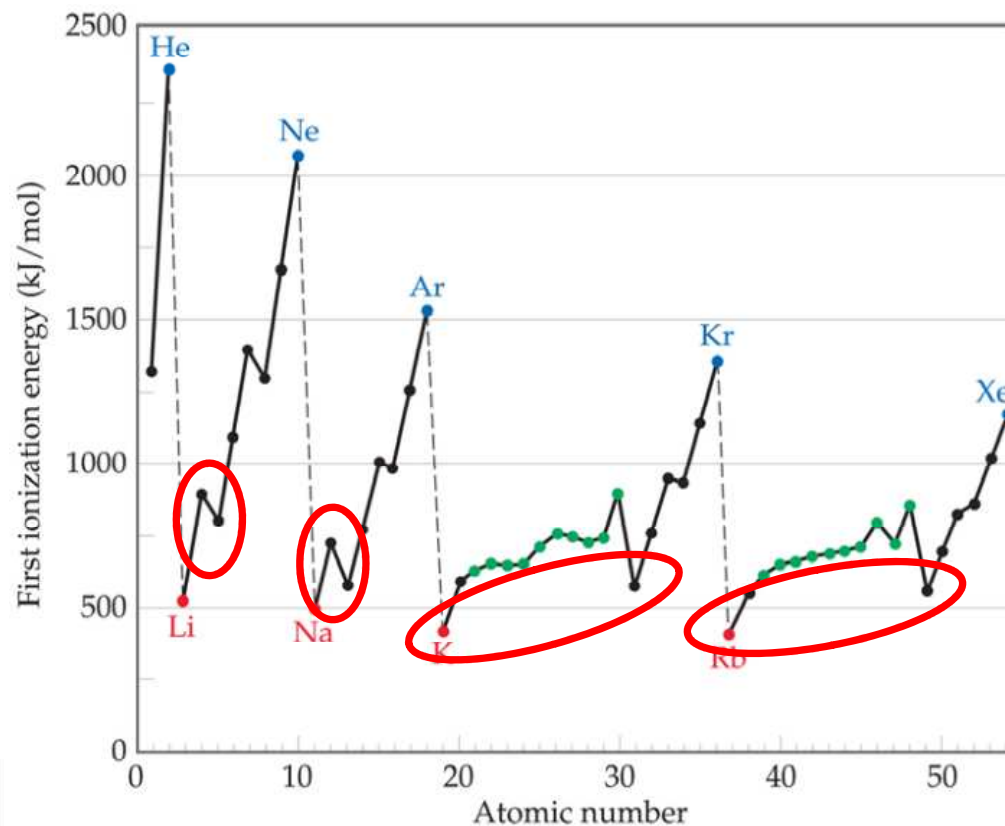
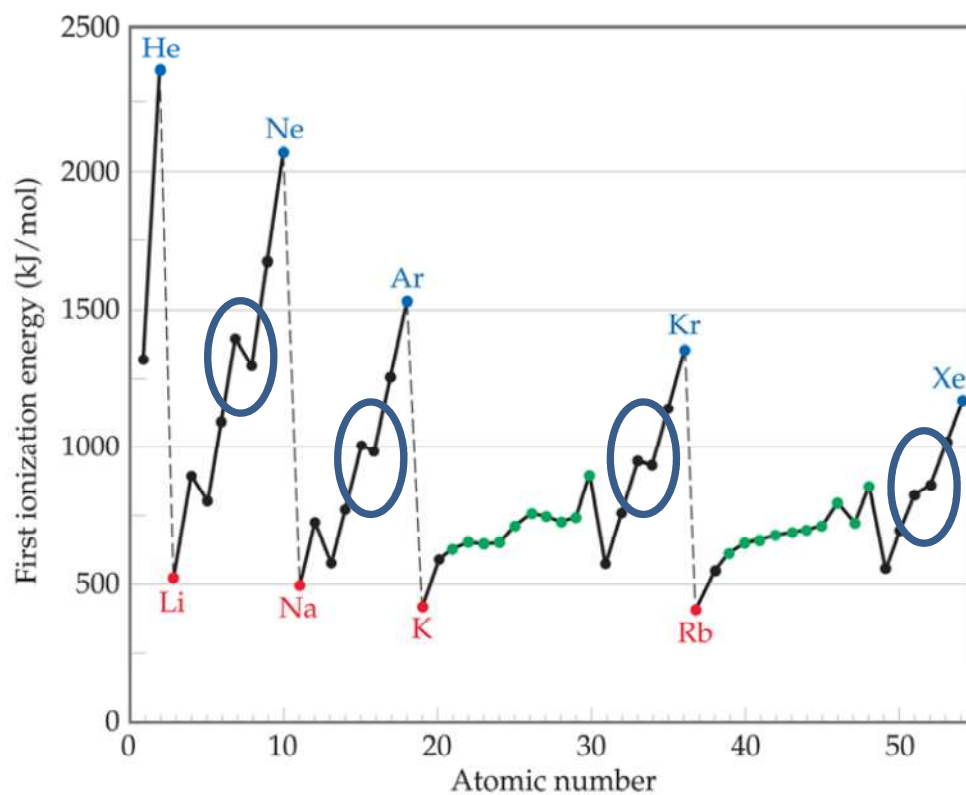
Decrease S as there is repulsion between the electron pair occupying the 3p orbital subshell in Sulfur



1st ionisation energy of the first 20 elements



Diskontinuita mezi skupinami IIA a IIIA: elektron je odebrán z p -orbitalu, tj. z větší vzdálenosti od jádra než s -orbital. Navíc může hrát roli i repulze s s -elektrony.

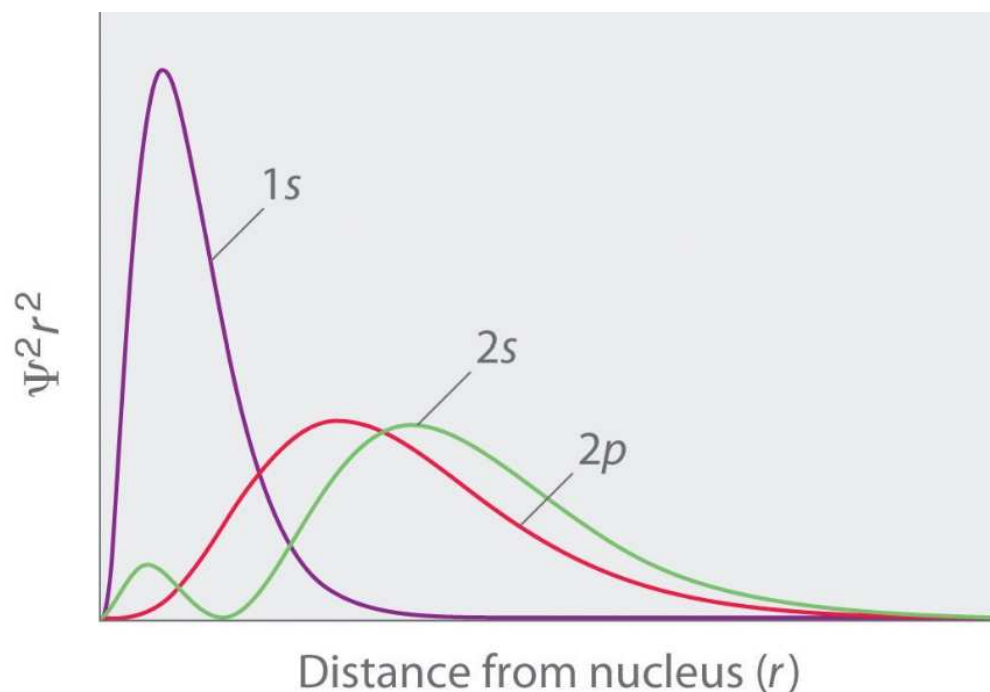


Diskontinuita mezi skupinami VA a VIA: elektron je odebrán z dvojmo obsazeného orbitalu. Repulze ostatních elektronů napomáhá odstranění elektronu.

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

The IE lithia je menší ze dvou důvodů:

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



The ionization energies (kJ/mol)

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

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

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

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

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



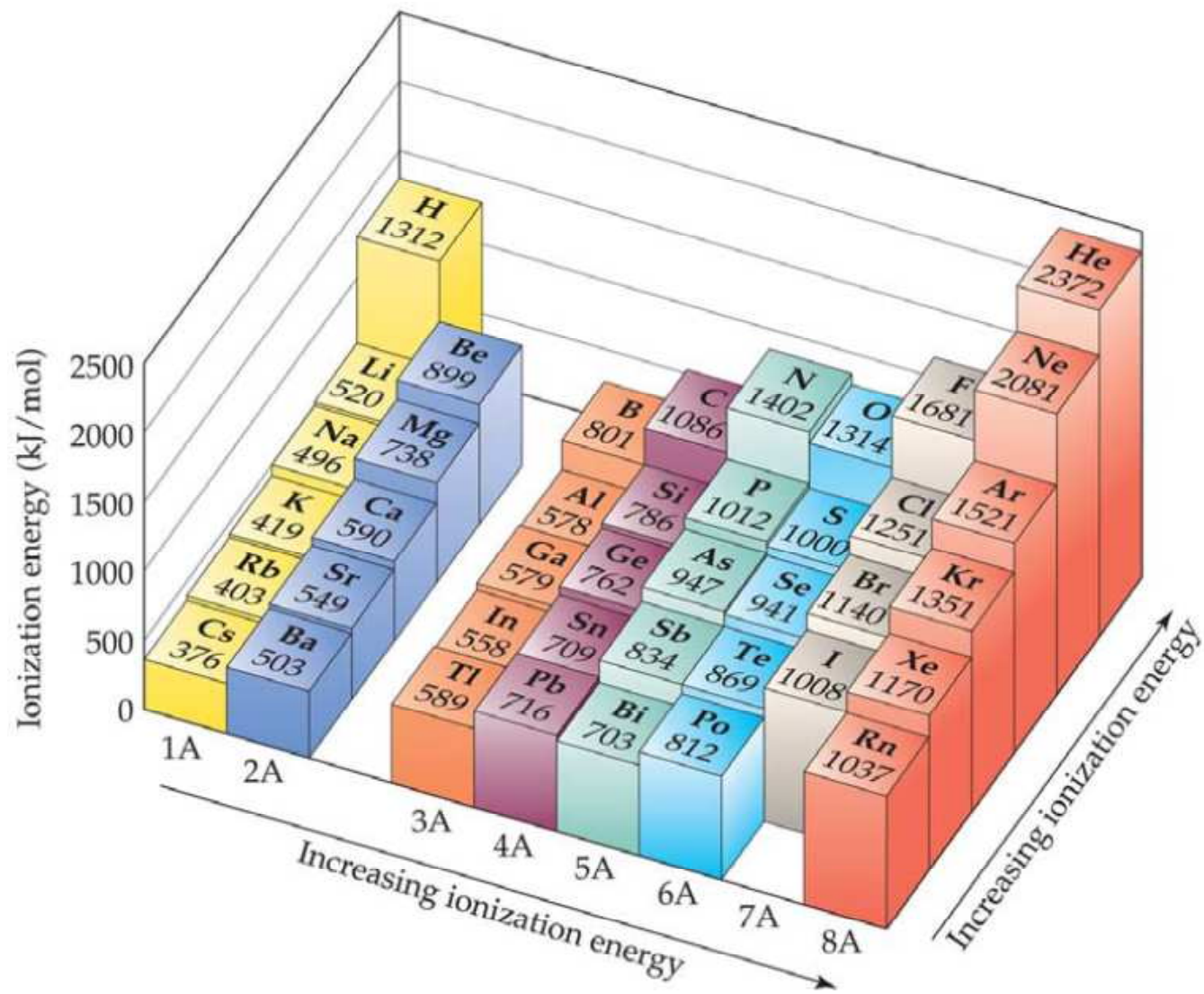
Ionizační energie

Ionizační energie postupně narůstá se stupněm ionizace. Když jsou odstraněny všechny valenční elektrony, ionizační energie se skokově zvýší (kvantový skok).

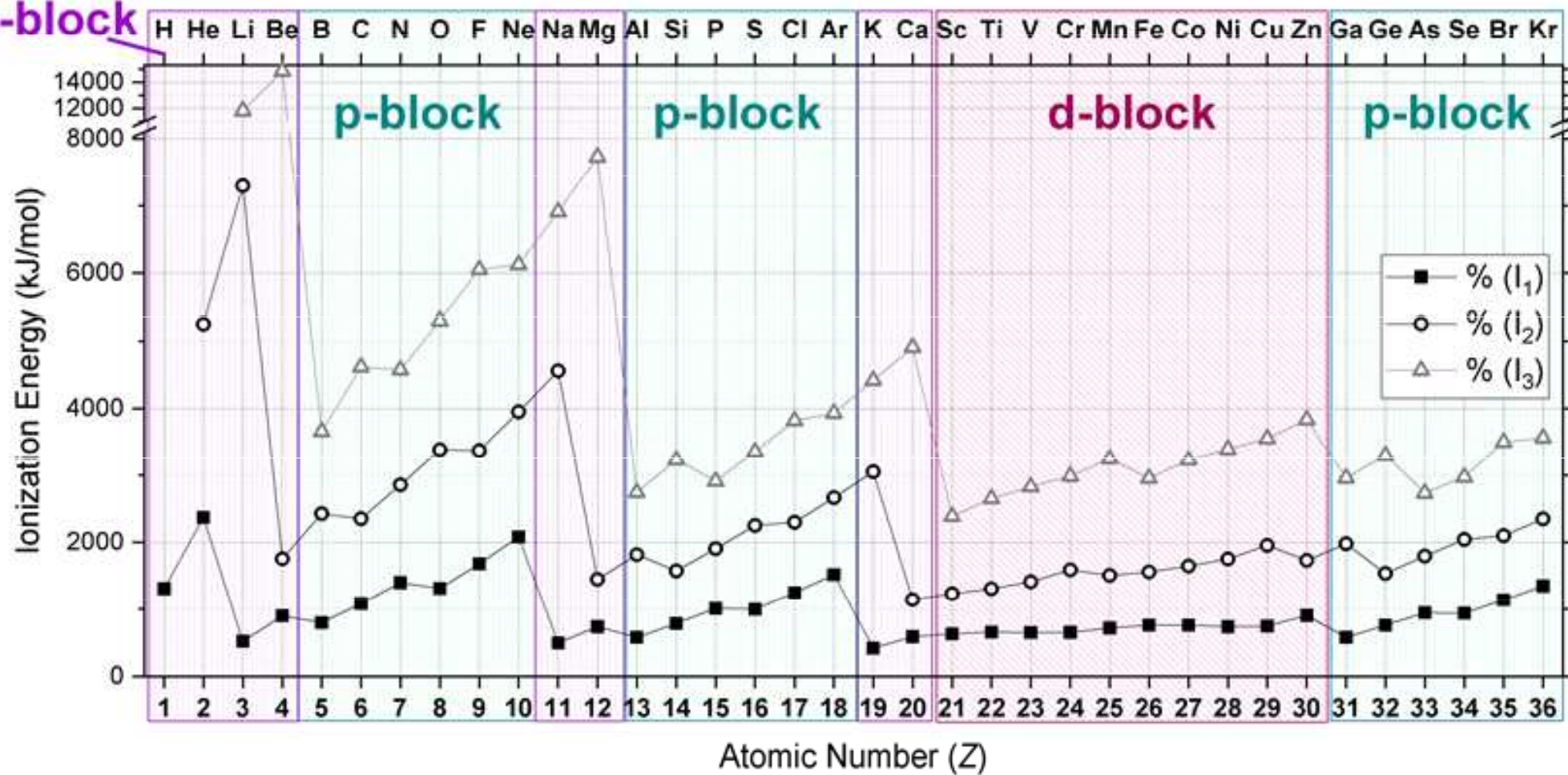
Ionization Energies (in kilojoules per mole)						
Element	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th
H	1312.1					
He	2372.5	5250.7				
Li	520.3	7298.5	11 815.6			
Be	899.5	1752.2	14 849.5	21 007.6		
B	800.7	2427.2	3 660.0	25 027.0	32 828.3	
C	1086.5	2352.8	4 620.7	6 223.0	37 832.4	47 279.4

Element	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Na	495	4562					
Mg	738	1451	7733				
Al	578	1817	2745	11,577			
Si	786	1577	3232	4356	16,091		
P	1012	1907	2914	4964	6274	21,267	
S	1000	2252	3357	4556	7004	8496	27,107
Cl	1251	2298	3822	5159	6542	9362	11,018
Ar	1521	2666	3931	5771	7238	8781	11,995

(inner-shell electrons)

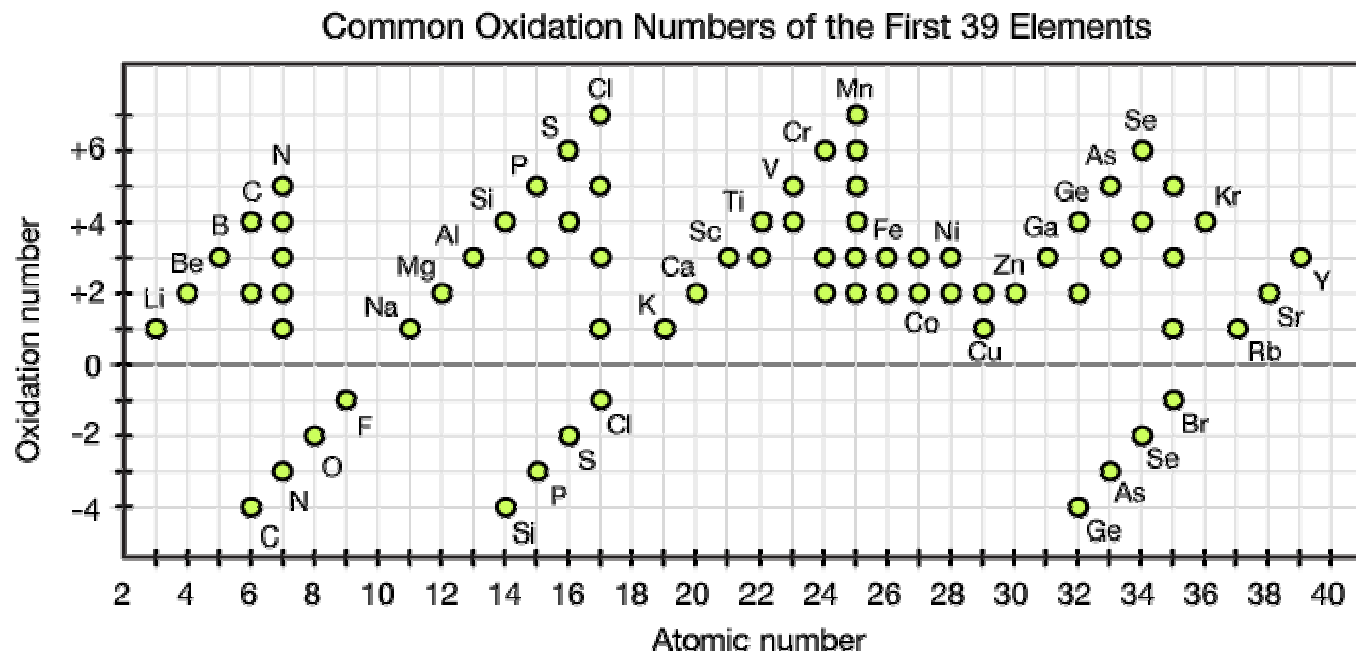


s-block



Oxidační číslo

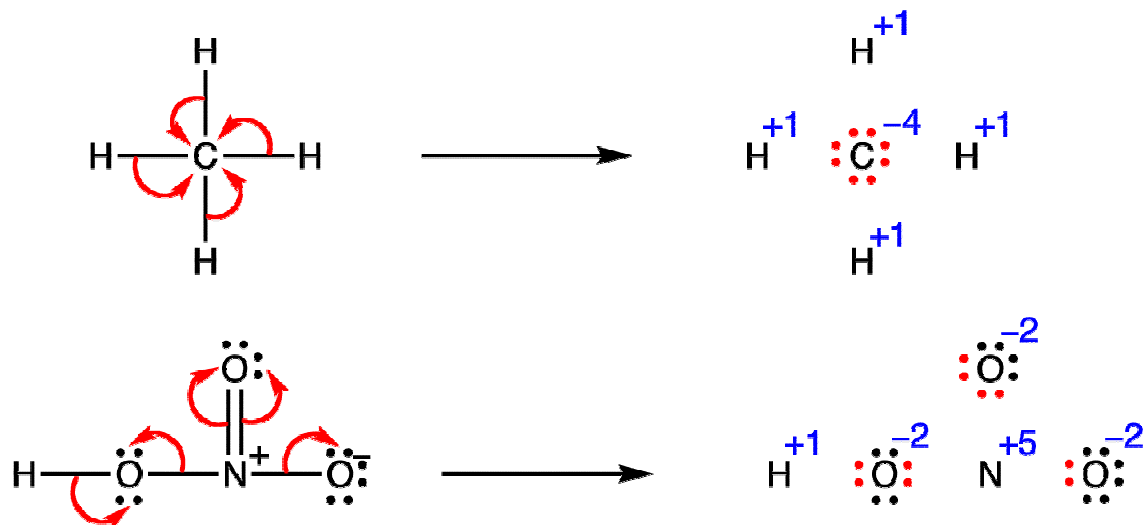
Oxidační číslo prvku ve sloučenině je výslednému náboji (skutečnému nebo myšlenému), který by daný atom získal při úplné polarizaci všech svých vazeb. Jde o formální pojem, často neodpovídá skutečné elektronové konfiguraci v molekule. píše se římskou číslicí, vpravo nahoře od značky prvku.



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

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

Volný atom má oxidační číslo nula.



Sl.No	Oxidation number of the element	In the compound	Calculation
1	C	CO_2	$x + 2(-2) = 0$ $x = +4$
2	S	H_2SO_4	$2(+1) + x + 4(-2) = 0$ $2 + x - 8 = 0$ $x = +6$
3	Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$2x + 7(-2) = -2$ $2x - 14 = -2$ $x = +6$
4	C	CH_2F_2	$x + 2(+1) + 2(-1) = 0$ $x = 0$
5	S	SO_2	$x + 2(-2) = 0$ $x = +4$

Examples

CO_2 CO C CH_4 H_2 Cl_2 HCl
 $(+4)(-2)$ $(+2)(-2)$ (0) $(-4)(+1)$ (0) (0) $(+1)(-1)$

NaCl KMnO_4 ZnO CaF_2
 $(+1)(-1)$ $(+1)(+7)(-2)$ $(+2)(-2)$ $(+2)(-1)$

O_2 O_3 HO_2 H_2O_2 H_2O OF_2
 (0) (0) $(+1)(-1/2)$ $(+1)(-1)$ $(+1)(-2)$ $(+2)(-1)$

Oxidační číslo

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

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

Oxidoredukční chování

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

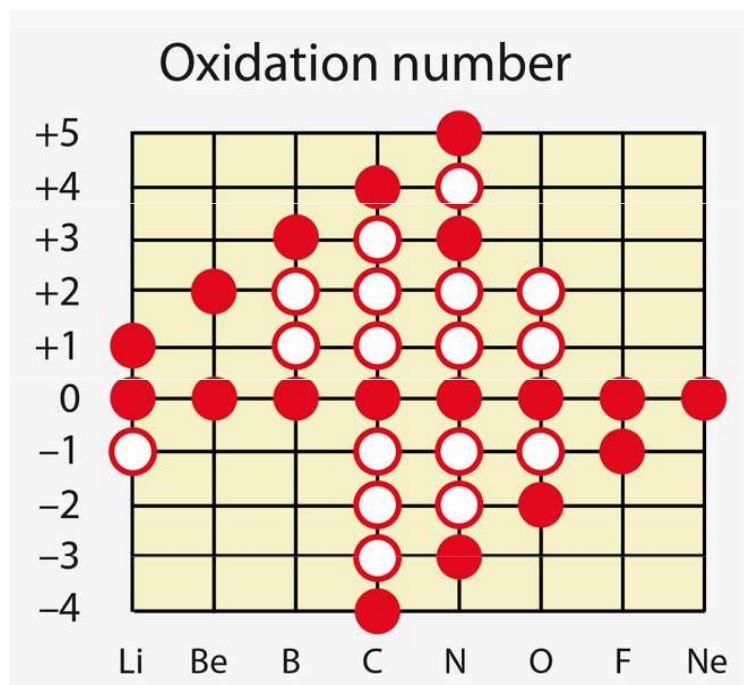


nestálé nižší oxidační číslo = reduční účinky

nestálé vyšší oxidační číslo = oxidační účinky

Oxidační čísla nepřechodných prvků

Přehled oxidačních čísel vybraných prvků ve sloučeninách

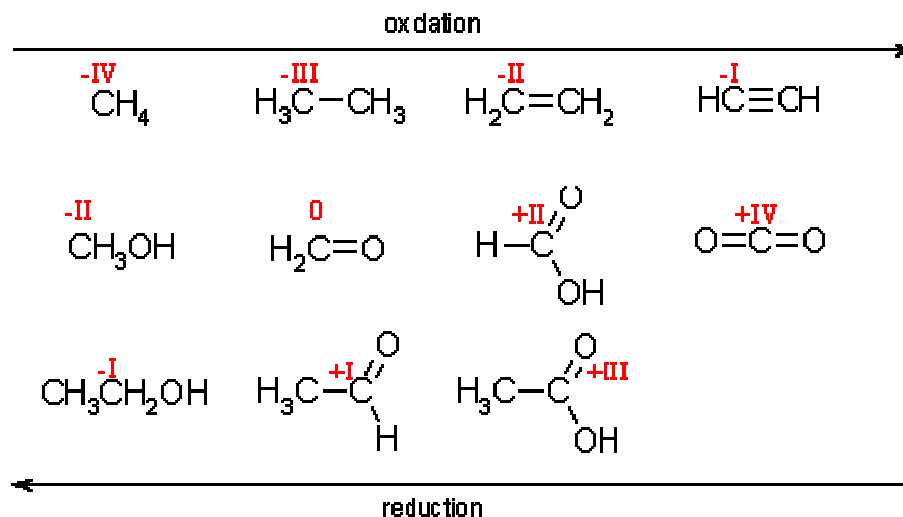


Proměnlivost negativních oxidačních čísel je známa u C, N a O.

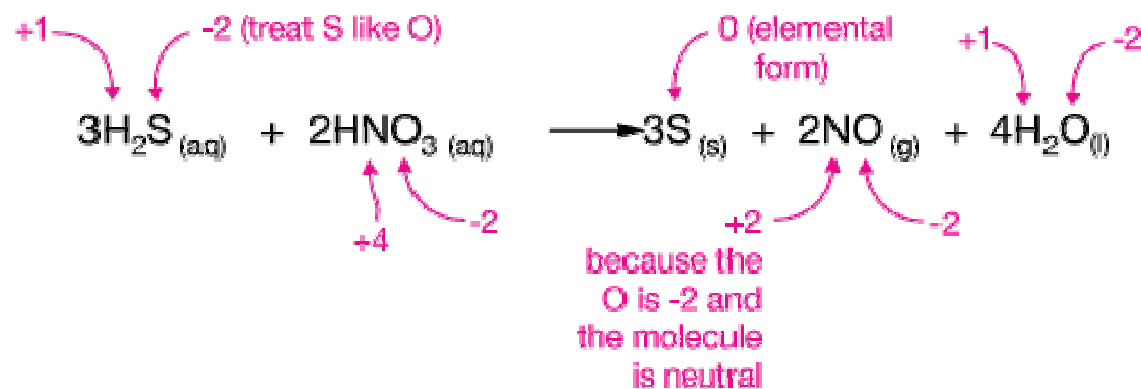
Symbol prvku	Hodnota oxidačního čísla	
	záporná	kladná
H	-I	I
O	-I, -II	
Li, Na, K, Rb, Cs, Ag		I
Mg, Ca, Sr, Ba, Zn		II
Cu, Hg		I, II
Au		III
Fe, Co		II, III
Al		III
Cr		III, VI
C	-IV	II, IV
Si	-IV	IV
Sn, Pb		II, IV
N	-III	I, II, III, IV, V
S	-II	IV, VI
P, As, Sb	-III	III, V
Mn		II, III, IV, VI, VII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

Zvyšování oxidačního čísla během reakce odpovídá **oxidaci**.

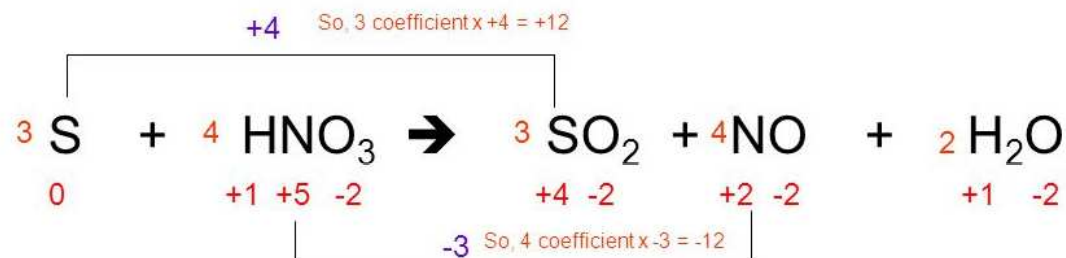
Snižování oxidačního čísla během reakce odpovídá **redukci**.



Příklad



Příklad



Step 1:	Step 2:	S. By how much?	0 to +4 = change of +4
Oxidation numbers	Which was oxidized?		
	Which was reduced?	N. By how much?	+5 to +2 = change of -3

Sekundární periodicitá

Sekundární periodicitá:

prvky periody $n+2$ jsou obdobou prvků periody n .

Příklad:

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

Pravidlo osmi

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

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

Příklad:

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

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

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

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

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

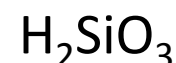
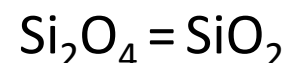
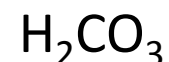
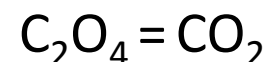
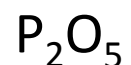
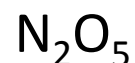
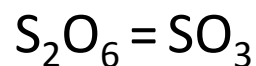
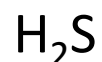
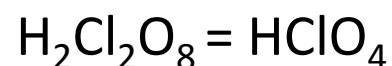
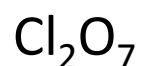
Maximální oxidační číslo je u nekovů rovno číslu skupiny.

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

Group 5A	Group 6A	Group 7A
		ClO_4^- +7
	SO_4^{2-} +6	Cl_2O_6 +6
NO_3^- +5	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ +5	ClO_3^- +5
N_2O_4 +4	SO_3^{2-} +4	ClO_2 +4
NO_2^- +3	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ +3	ClO_2^- +3
NO +2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ +2	+2
N_2O +1	S_2Cl_2 +1	ClO^- +1
N_2 0	S_8 0	Cl_2 0
NH_2OH -1	H_2S_2 -1	Cl^- -1
N_2H_4 -2	H_2S -2	
NH_3 -3		

Tvoří-li prvek sloučeninu RH_n , potom oxid s nejvyšším oxidačním číslem odpovídá R_2O_{8-n}

Příklad:



Periodic Table of the Elements with Oxidation Numbers

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

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



V dlouhé formě periodické tabulky jsou tyto dvojice skupin prvků označeny stejnou římskou číslicí.

«--- s-Block Elements ---»		«----- p-Block Elements -----»																
Group ->	IA	«----- d-Block Elements -----»										IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0(Zero)	
Period	1											5	6	7	8	9	2	
1	1 H 1.008																	2 He 4.003
2	3 Li 6.94	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.79
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.92	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	*	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.5	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	**	104 Rf (265)	105 Db (268)	106 Sg (271)	107 Bh (270)	108 Hs (277)	109 Mt (276)	110 Ds (281)	111 Rg (280)	112 Cn (285)	113 Uut (284)	114 Fl (289)	115 Uup (288)	116 Lv (293)	117 Uus (294)	118 Uuo (294)
			«----- f-Block Elements -----»															
Lanthanide Series [†]	57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.2	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
Actinide Series ^{**}	89 Ac (227)	90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)			
Periodic table Key	Other Non Metals		Alkali Metals		Alkali Earth Metals		Transition Metals			Other Metals		Metalloids		Halogens		Noble Gases		

Oxidační číslo

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

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



Oxidační čísla a elektronová konfigurace d-prvků

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

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

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

showing oxidation number (ON) trends

Pre-transition metals (inc. Al)										Nonmetals													
1	2		3										4					5			6		7
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18						
H	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P ⁺³	S ⁺⁶	Cl	Ar	He						
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu ⁺²	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr ⁺²						
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag ⁺¹	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe ⁺⁶						
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72						
Cs	Ba	La ⁺	Hf ⁺⁴	Ta ⁺⁵	W ⁺⁶	Re	Os	Ir	Pt	Au ⁺³	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn ⁺⁶						
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104						
Fr	Ra	Ac ⁺	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og						

Group names^a

1	Hydrogen & the alkali metals	15	Pnictogens
2	Alkaline earth metals	16	Chalcogens
11	Coinage metals	17	Halogens
13	Icosagens	18	Helium group
14	Crystallogens		

^aGroups 3 to 10, and 12 are named after their first members i.e. Group 3 is the Scandium Group

Lanthanides		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	La	La	⁺⁴ Ce	⁺⁵ Pr	⁺⁴ Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	⁺⁴ Tb	⁺⁴ Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinides		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Ac	Ac	⁺⁴ Th	⁺⁵ Pa	⁺⁶ U	⁺⁵ Np	⁺⁴ Pu	⁺³ Am	⁺⁶ Cm	⁺⁵ Bk	⁺⁵ Cf	⁺⁴ Es	⁺³ Fm	⁺³ Md	⁺³ No	Lr

Highest, most stable ON is the group number; lower ON compounds are less stable	Most stable ON is +3	+n Highest ON -n Most stable ON
Compounds of higher ON become increasingly more stable in any group with increasing Z	Most stable ON increases from +4 to +6	
Compounds of higher ON become increasingly less stable in any group with increasing Z	Most stable ON decreases from +5 to +3	T Bifurcation
	Most stable ON is +2	

Oxidační čísla a názvosloví anorganických sloučenin

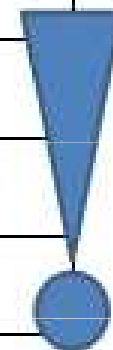
oxidační číslo	zakončení příd. jména	příklady oxidů		poměr atomů
		název	vzorec	
I	-ný	oxid dusný	N_2O	2 : 1
II	-natý	oxid vápenatý	CaO	1 : 1
III	-itý	oxid hlinitý	Al_2O_3	2 : 3
IV	-ičitý	oxid uhličitý	CO_2	1 : 2
V	-ečný	oxid fosforečný	P_2O_5	2 : 5
	-ičný	oxid dusičný	N_2O_5	
VI	-ový	oxid sírový	SO_3	1 : 3
VII	-istý	oxid manganistý	Mn_2O_7	2 : 7
VIII	-ičelý	oxid osmičelý	OsO_4	1 : 4

IX	-utý	kation tetraoxoiridutý	$[IrO_4]^+$
----	------	------------------------	-------------

Pojmenovávání sloučenin

Oxidační číslo
určuje název
sloučeniny!

Oxidační číslo	zakončení názvu			
	Binární sloučeniny, Kationty (+)	Kyseliny	Soli	Anionty (-)
I	- ný	- ná	- nan	- nanový
II	- natý	- natá	- natan	- natanový
III	- itý	- itá	- itan	- itanový
IV	- ičitý	- ičitá	- ičitan	- ičitanový
V	- ičný, - ečný	- ičná, - ečná	- ičnan, - ečnan	- ičnanový, - ečnanový
VI	- ový	- ová	- an	- anový
VII	- istý	- istá	- istan	- istanový
VIII	- ičelý	- ičelá	- ičelan	- ičelanový

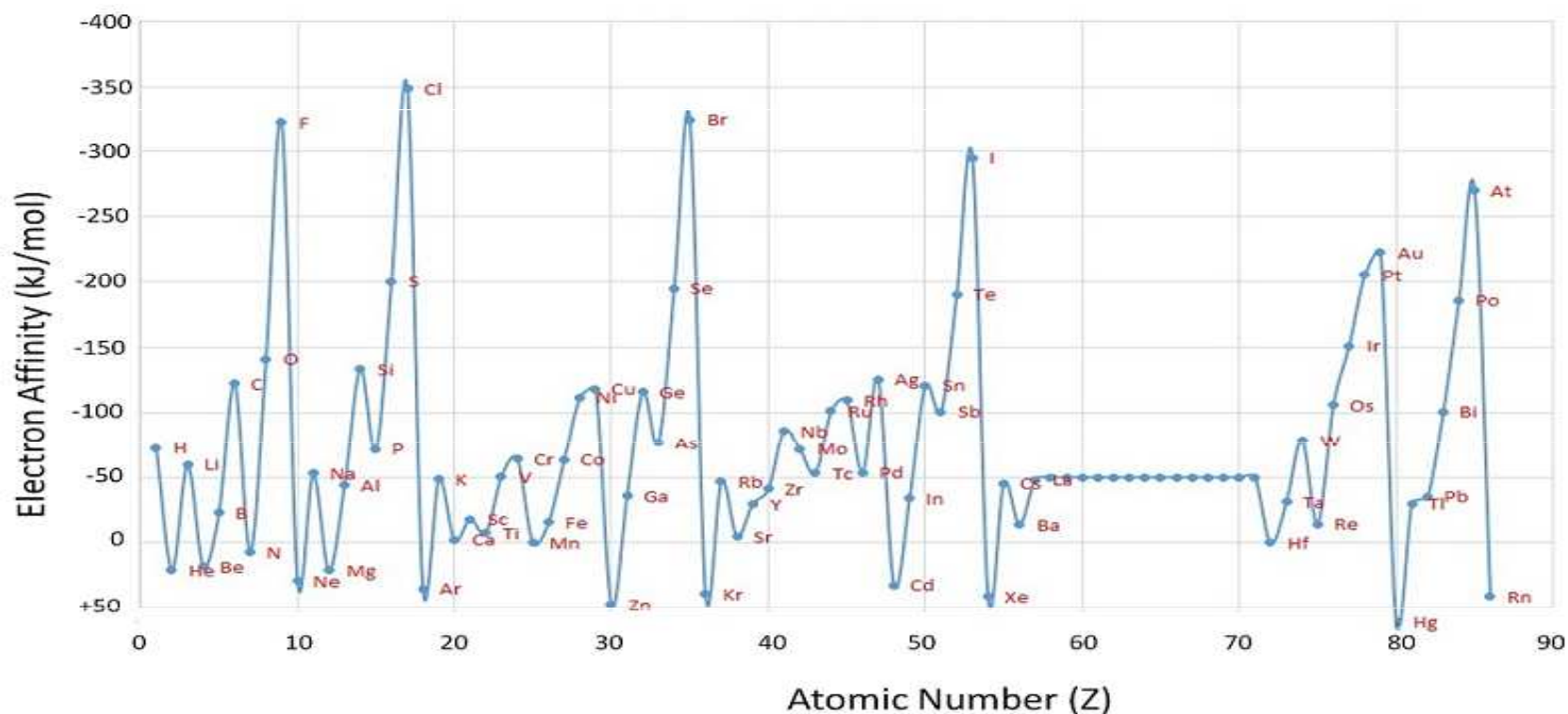


Elektronová afinita

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

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

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



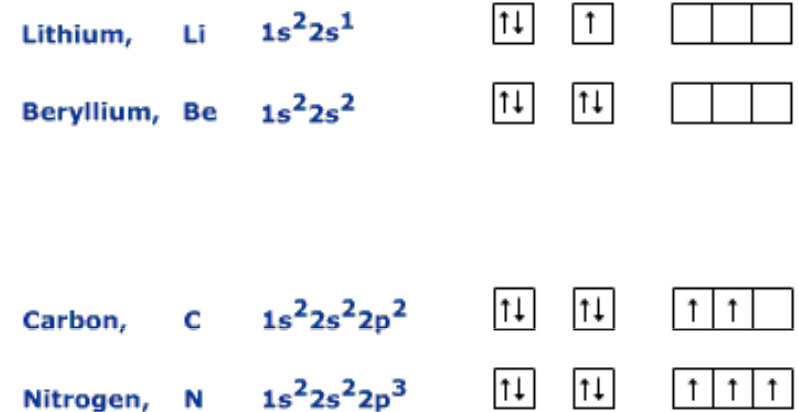
Elektronová afinita

Existují dvě diskontinuity v trendu elektronové afinity:


Diskontinuita mezi skupinami IA a IIA. Elektron přidaný k II.A prvku přichází do *p*-orbitalu, nikoliv do *s*-orbitalu. Elektron je tak dále od jádra a podléhá repulzi od *s*-elektronů.

Diskontinuita mezi skupinami IVA a VA. Skupina VA nemá prázdné orbitály. Přidaný elektron musí přijít do již obsazeného orbitalu, což vede k repulzi.

H -73						He > 0	
Li -60	Be > 0	B -27	C -122	N > 0	O -141	F -328	Ne > 0
Na -53	Mg > 0	Al -43	Si -134	P -72	S -200	Cl -349	Ar > 0
K -48	Ca -2	Ga -30	Ge -119	As -78	Se -195	Br -325	Kr > 0
Rb -47	Sr -5	In -30	Sn -107	Sb -103	Te -190	I -295	Xe > 0
1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A



Elektronová afinita

≥0 kJ/mol  -348.6 kJ/mol

1	1											18						
1	H -72.8											He ≥0						
2	Li -59.6	Be ≥0											B -27.0	C -121.8	N ≥0	O -141.0	F -328.2	Ne ≥0
3	Na -52.9	Mg ≥0											Al -41.8	Si -134.1	P -72.0	S -200.4	Cl -348.6	Ar ≥0
4	K -48.4	Ca -2.4	Sc -18	Ti -8	V -51	Cr -65.2	Mn ≥0	Fe -15	Co -64.0	Ni -111.7	Cu -119.2	Zn ≥0	Ga -40	Ge -118.9	As -78	Se -195.0	Br -324.5	Kr ≥0
5	Rb -46.9	Sr -5.0	Y -30	Zr -41	Nb -86	Mo -72.1	Tc -60	Ru -101.0	Rh -110.3	Pd -54.2	Ag -125.9	Cd ≥0	In -39	Sn -107.3	Sb -101.1	Te -190.2	I -295.2	Xe ≥0
6	Cs -45.5	Ba -14.0	La -45	Hf ≥0	Ta -31	W -79	Re -20	Os -104.0	Ir -150.9	Pt -205.0	Au -222.7	Hg ≥0	Tl -37	Pb -35	Bi -90.9	Po -180	At -270	Rn ≥0
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup			
	Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
	Actinides			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Fajansova pravidla pro iontovou vazbu

Iontová vazba vzniká

1. mají-li vzniklé ionty stabilní elektronovou strukturu s plně obsazenou kulově symetrickou vrstvou.
2. mají-li malý náboj,
3. mají-li atomy, z kterých vznikají anionty, malý atomový objem a atomy, z kterých vznikají kationty, velký atomový objem.

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

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

1. čím stabilnější je jeho elektronová konfigurace (vzácný plyn > pseudovzácný plyn > nepravidelná konfigurace)
2. čím menší má náboj $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Si}^{4+}$
3. čím větší je atomové číslo atomu, z něhož vzniká kation $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+$
4. čím menší je atomové číslo atomu, z něhož vzniká anion $\text{F}^- > \text{I}^-$

Polarizační schopnost a polarizovatelnost iontů

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

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

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

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

Polarizovatelnost aniontů (nestabilní anion je snadno polarizovatelný, deformovatelný)

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

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

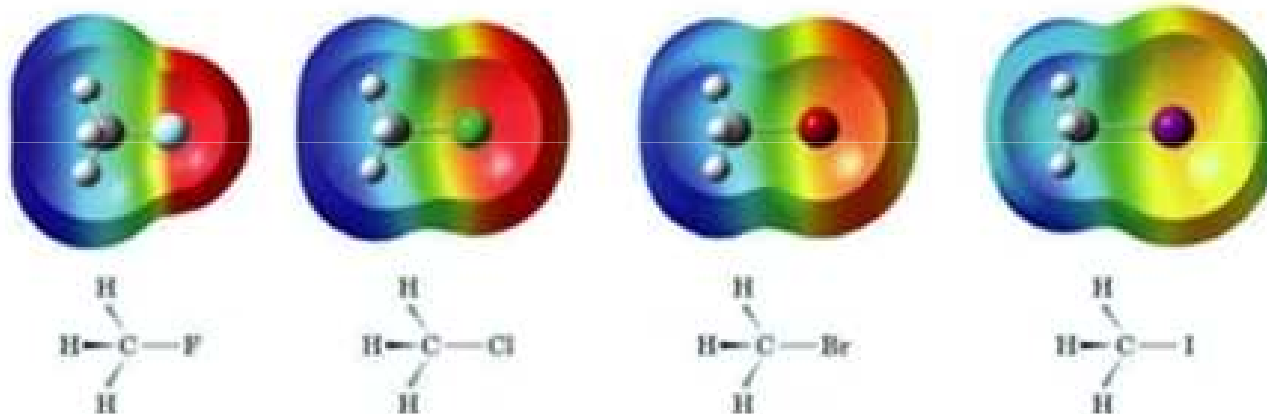
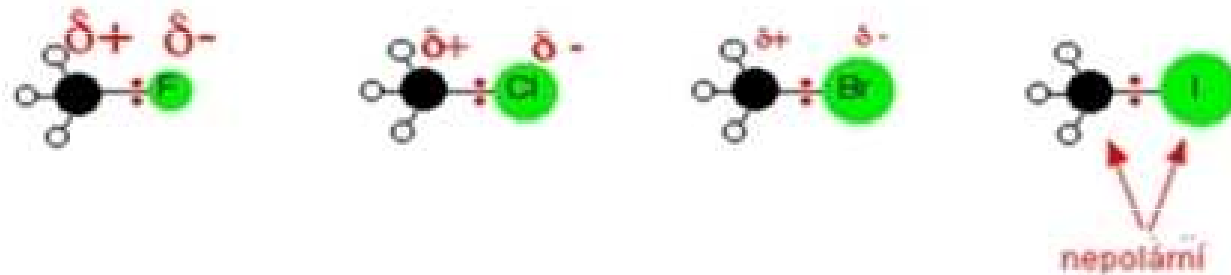
Vliv polarizace na zbarvení

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

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

Polarizovatelnost vazby

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



Stopové prvky v horninách

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

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

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

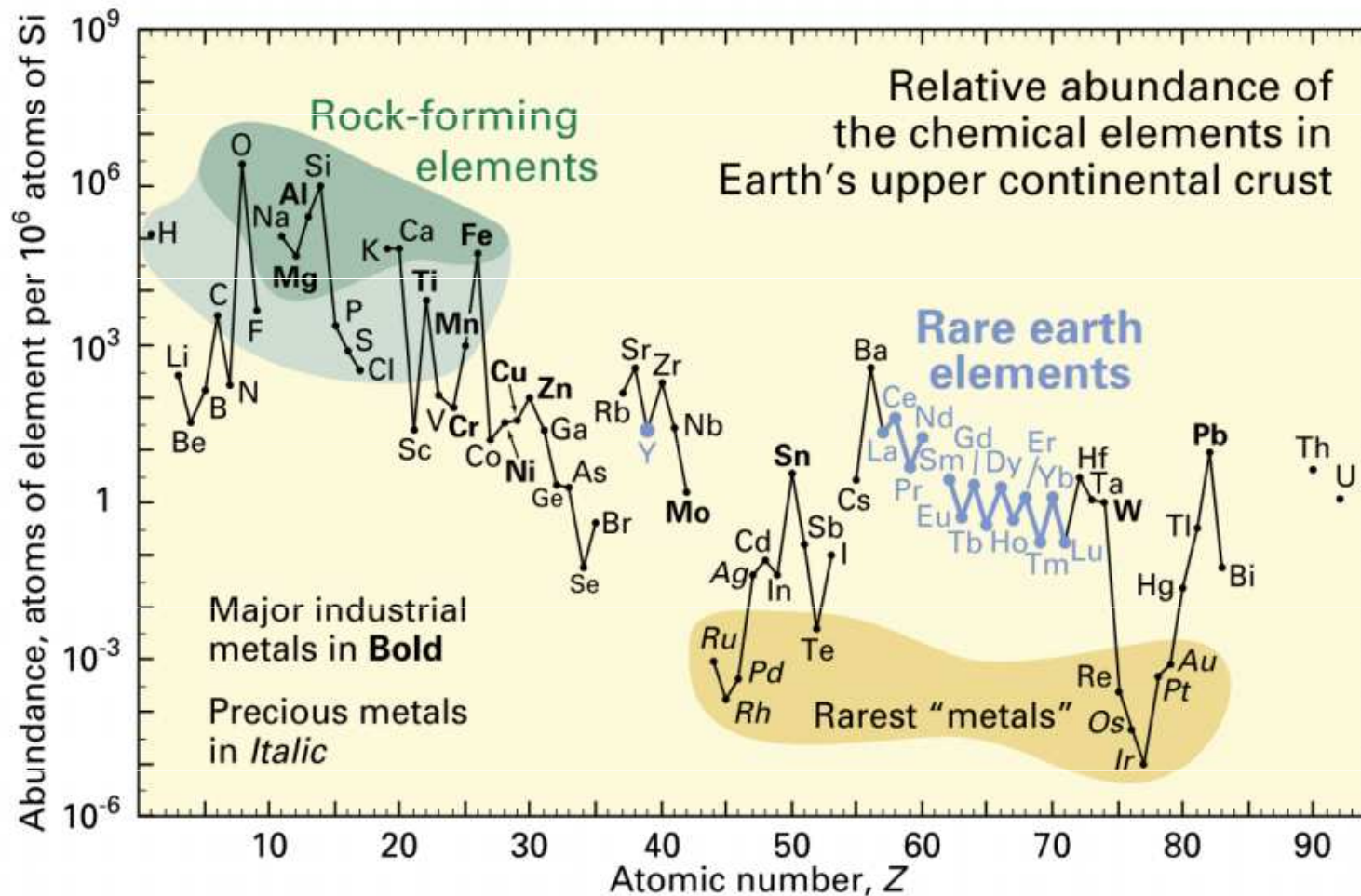
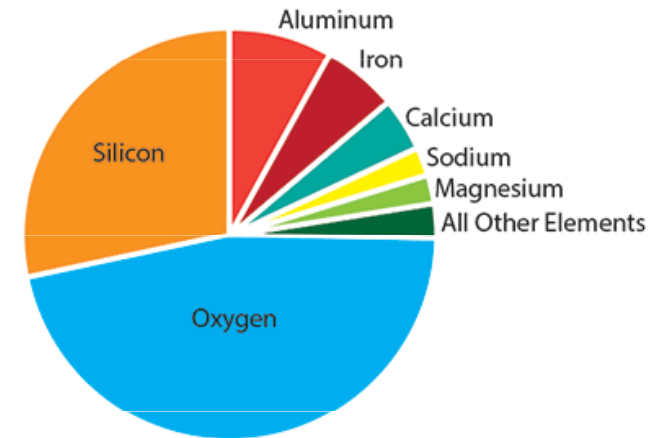
Inkompatibilní (hygromagmatofilní) prvky. Vzhledem ke své velikosti, náboji a valenci nemohou substituovat prvky tvořící zemskou kůru/plášť (viz. Goldschmidtova pravidla). Inkompatibilní prvky se dělí na 2 skupiny: prvky se silným polem (HFSE nebo HFS) a lithofilní prvky s velkými ionty (LILE, LIL nebo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

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

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

Chemické složení zemské kůry

Abundance of Elements in the Earth's Crust



Periodic Table of the Chemical Elements

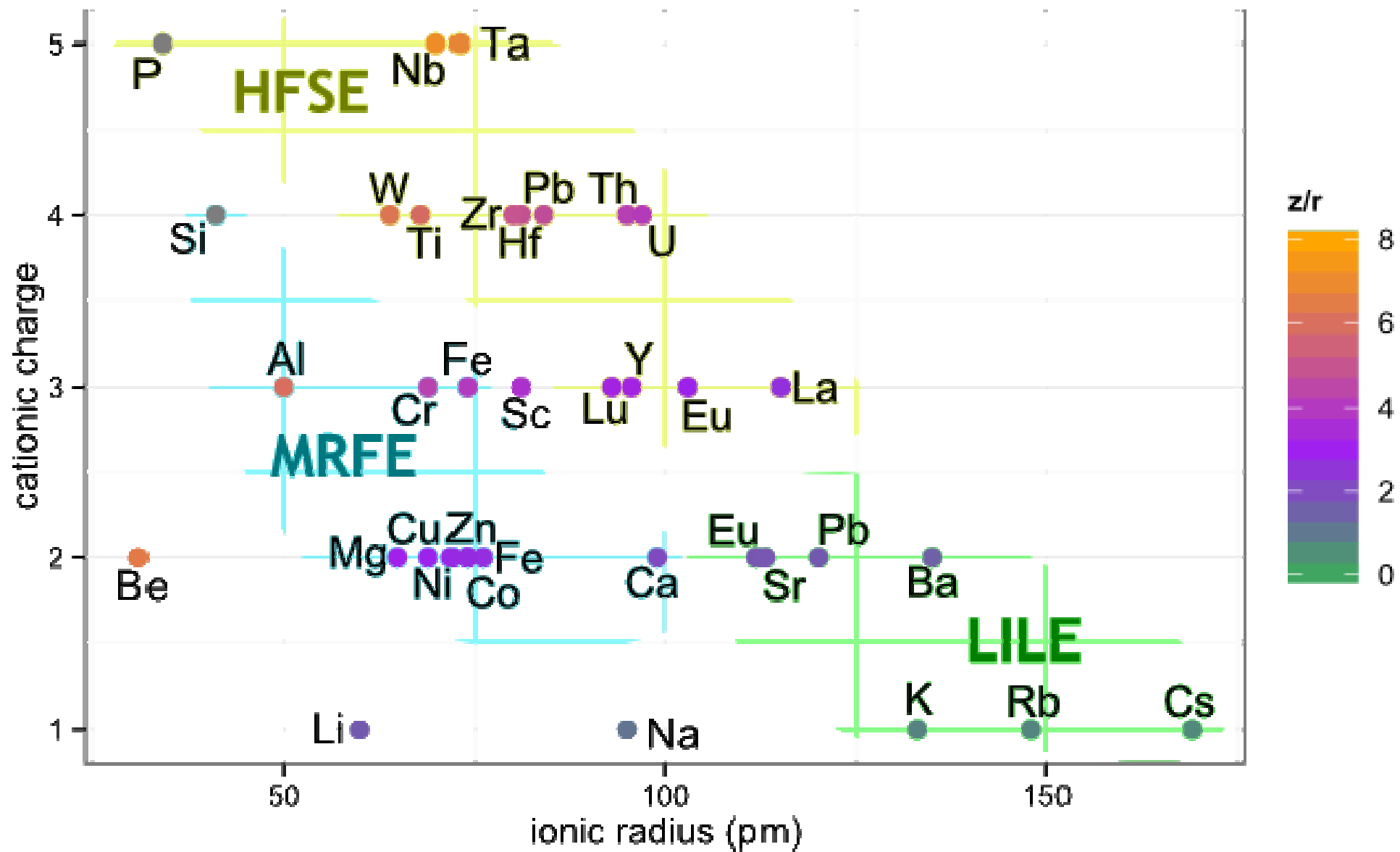
1																	2	
H	The first two columns contain elements filling the s-subshell (2 electrons). Helium might be put in this column, but because its electrons are in the n=1 shell, 2 electrons fill the shell. Therefore, helium is traditionally put in the last column, with the other inert or noble gases.																He	
3	4											← p-subshell filling: 6 electrons →						
Li	Be											5	6	7	8	9	10	
												B	C	N	O	F	Ne	
11	12											← d-subshell filling: 10 electrons →						
Na	Mg											13	14	15	16	17	18	
												Al	Si	P	S	Cl	Ar	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
87	88	89																
Fr	Ra	Ac	Lanthanide Rare Earths; 4f-subshell filling: 14 electrons															
			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Actinide Rare Earths; 5f-subshell filling: 14 electrons															
			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

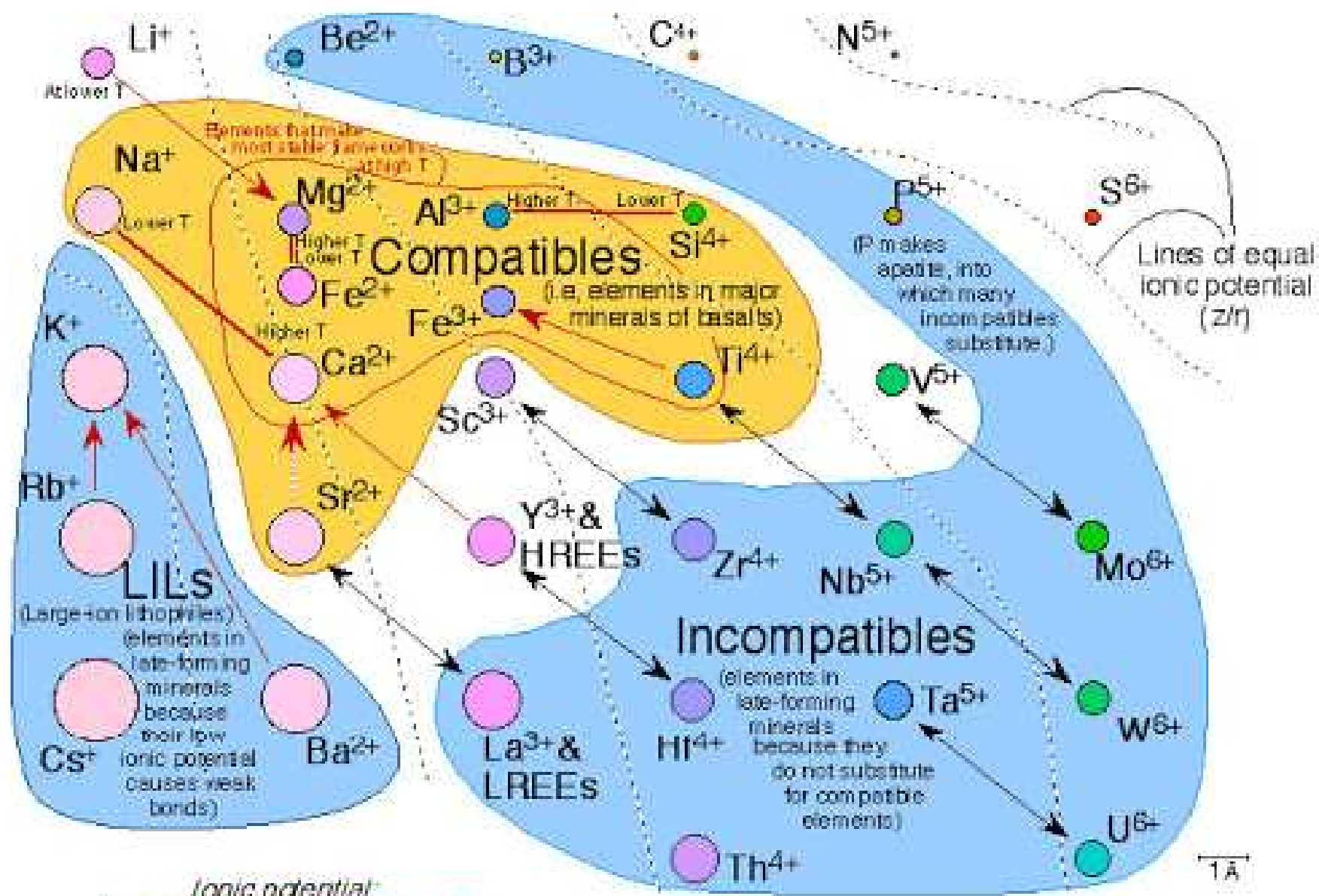
Chemical elements shown in red are contained in major minerals of the earth's mantle and crust. Those shown in blue are surely, or likely to remain in the gas phase while solid minerals or rocky materials are forming, early in the history of the solar system.

Inkompatibilní (hygromagmatofilní) prvky

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

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



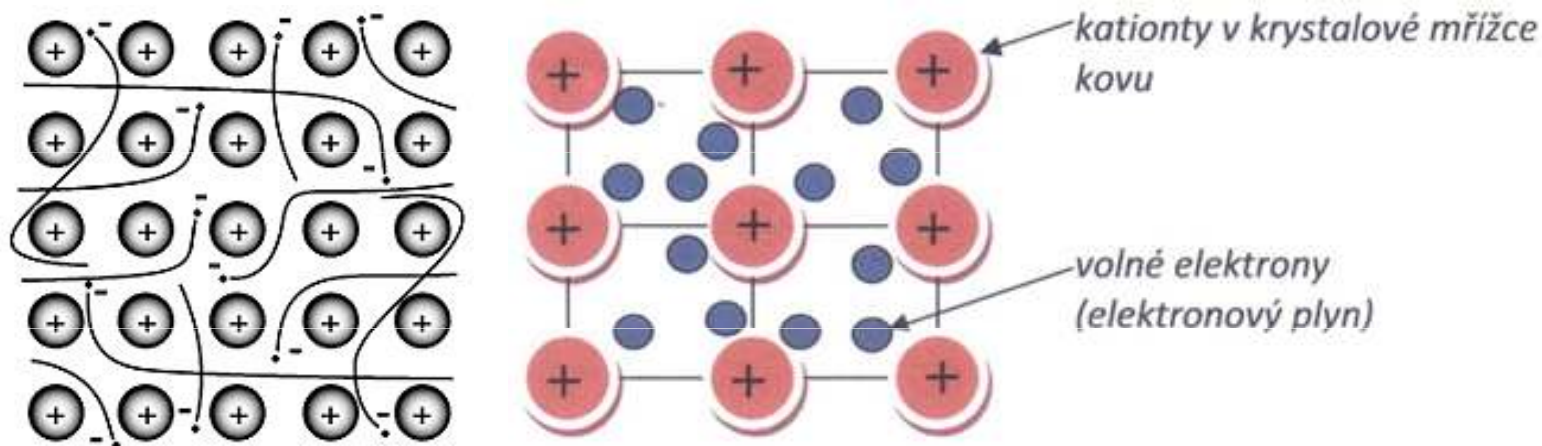


Categorization of elements in igneous rocks
 L.B. Fallsback 3/2001 rev. 3/2001
 With many thanks to Jim Wright

Kovová vazba

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

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



Kovový charakter

1																	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

Metal

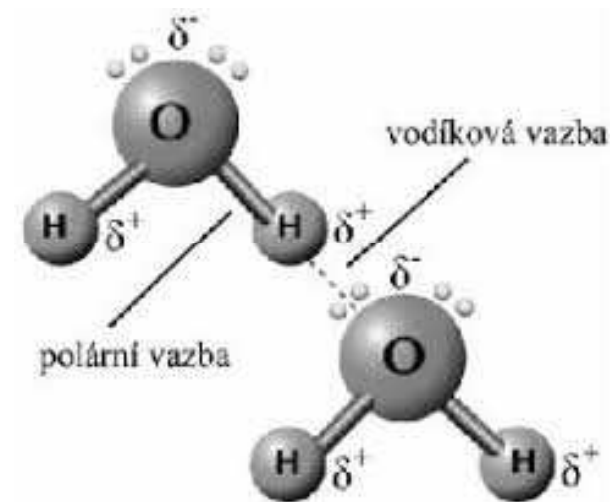
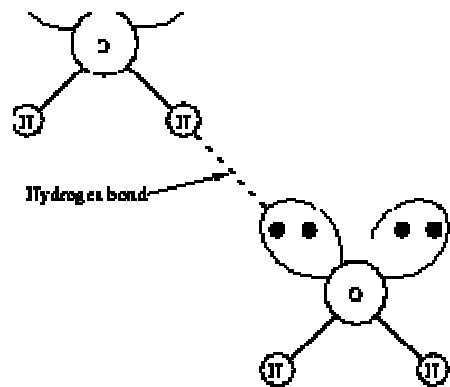
Metallloid

Nonmetal

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

Vodíkové můstky

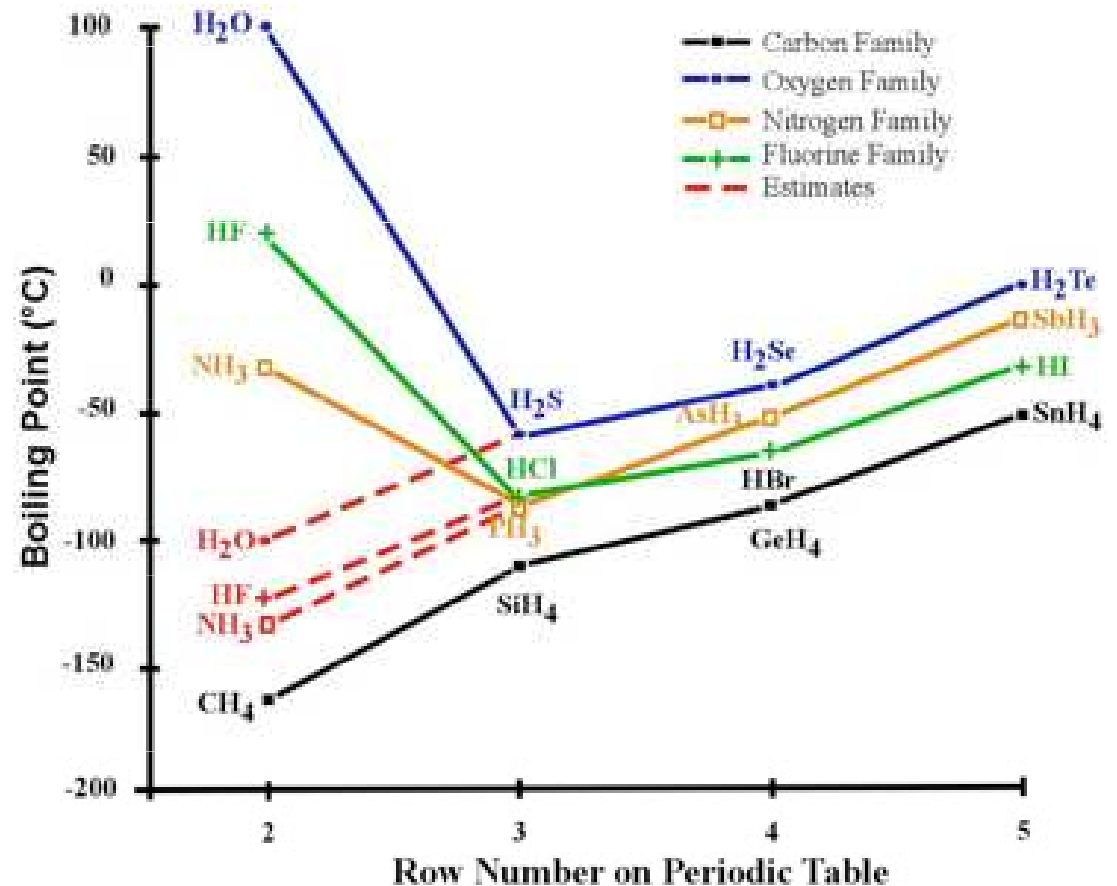
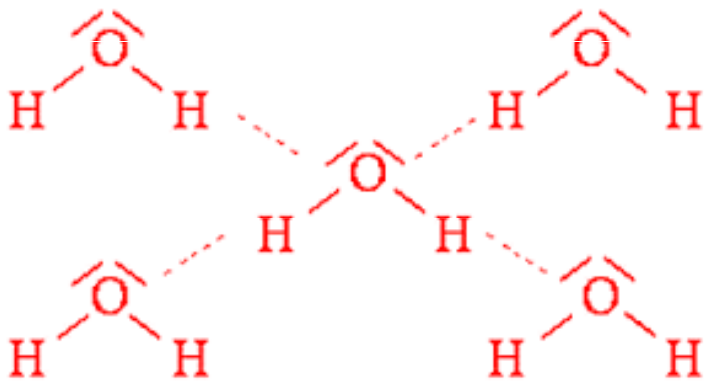
Vodíková vazba (často také vodíkový můstek) je nejsilnější z nevazebných interakcí. Je podstatně slabší než iontová nebo kovalentní vazba, ale silnější než většina ostatních mezimolekulárních sil. Vodíkovou vazbu tvoří na jedné *straně skupina vodík + silně elektronegativní prvek* (kyslík nebo dusík)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

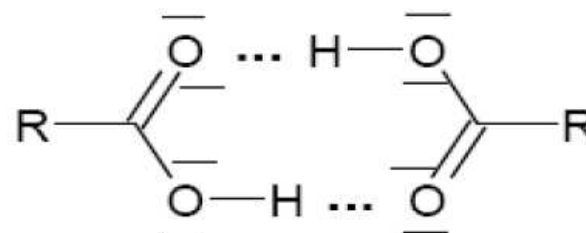
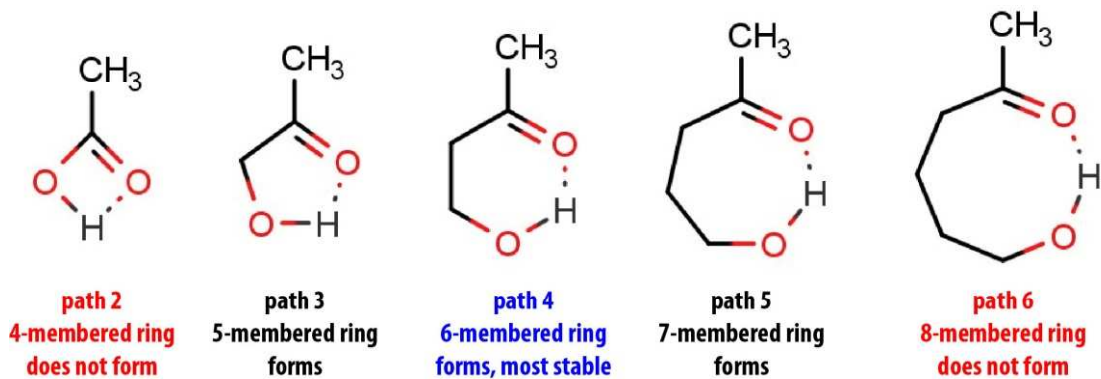
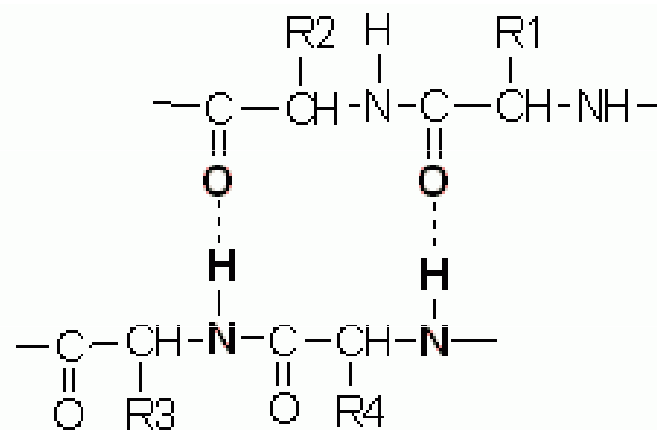
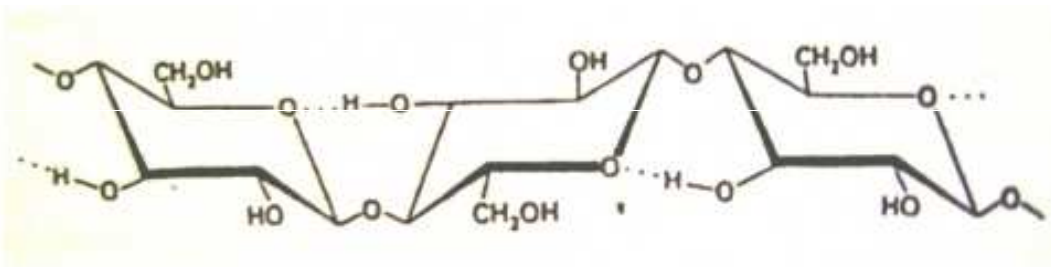
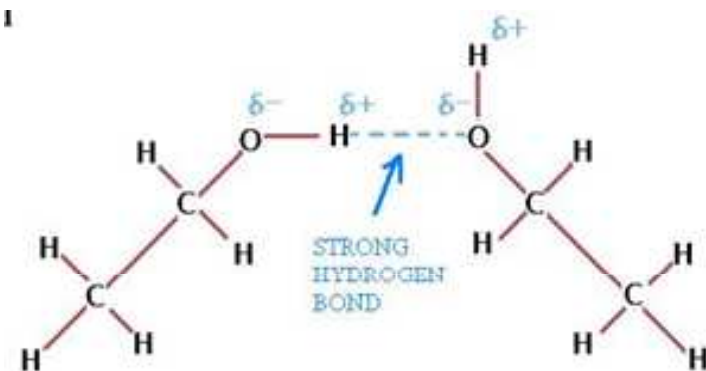
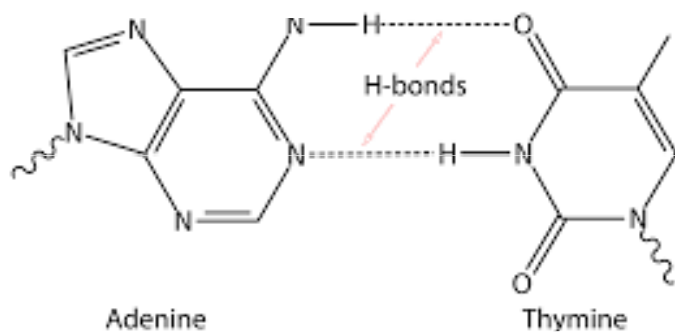
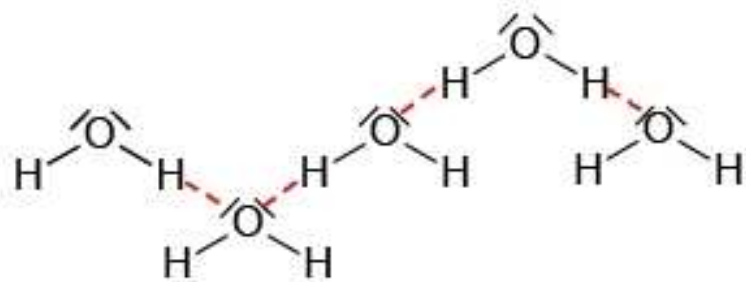


Protože má atom vodíku pouze jeden elektron, dojde při vytvoření vazby k výrazně elektronegativnímu prvku ke značnému odhalení jeho atomového jádra, tedy kladně nabitého protonu. Vzniklý parciální kladný náboj na atomu vodíku může poutat nevazebné elektronové páry okolních molekul (v případě intramolekulární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

Vodíkové můstky

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





Mezimolekulové interakce

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

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

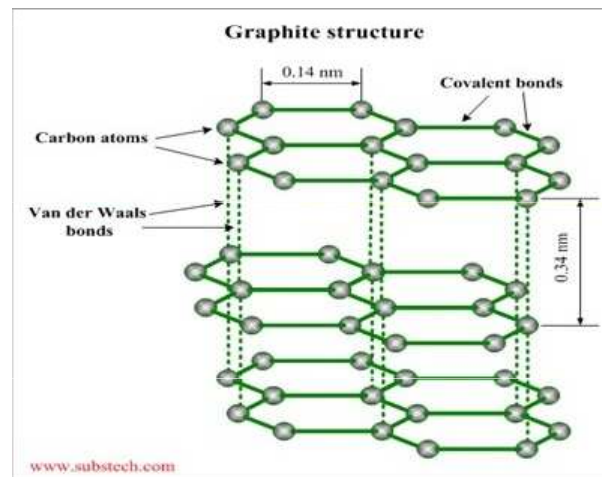
Disperzní interakce (Londonův efekt): rozložení elektronů v molekulových orbitalech nepolárních molekul není neměnné, ale neustále se velmi rychle mění, čímž nastává polarizace dvou elektronových hustot, takže vzniká proměnný nebo oscilující dipól. Vzájemná interakce těchto krátkodobých dipólů vede k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

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

Závislost síly a energie mezimolekulových interakcí

na vzdálenosti r a typické hodnoty interakční energie E_p

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



Tvar molekul

Lewisovy vzorce

Elektronová konfigurace mnoha iontů odpovídá konfiguraci vzácného plynu.

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

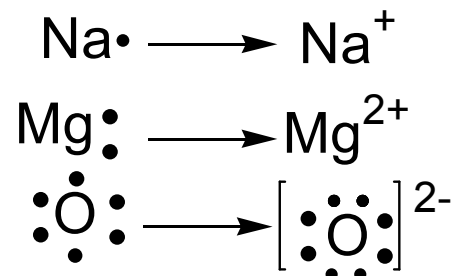
Např. elektronová konfigurace obou částic v KCl je:

K^+ má konfiguraci [Ar]

Cl^- má konfiguraci [Ar]

Další elektrony v atomu se obvykle chemické vazby neúčastní.

Týká se pouze prvků 2. a 3. periody.



Počet sigma vazeb

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

Počet valenčních elektronů

Počet valenčních elektronů je číselně pořadí skupiny

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

Počet volných elektronových párů

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

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

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

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

Formální náboj

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

Formální náboje by měly být co nejbližší nule.

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

FC = (č. skupiny) - [(počet vazeb) + (počet nevazebných elektronů)]



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

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

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

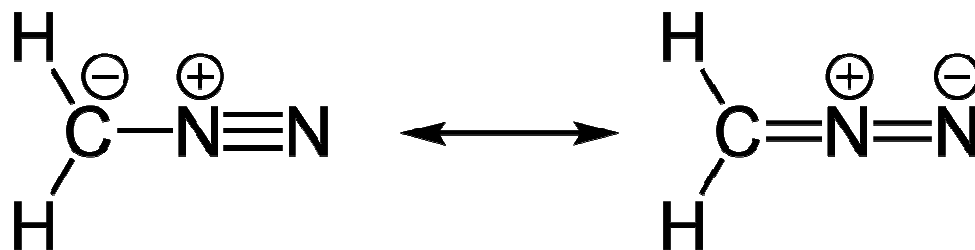


$$\text{For Cl, FC} = 7 - (1 + 6) = 0$$

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

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

diazomethan



Počet cyklů a násobných vazeb

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

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

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

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

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

$$\text{DBE} = (6\text{N} + 2 - \text{V})/2 \quad (\text{pravidlo } 6\text{N} + 2)$$

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

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

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

Zandler M. E., Talaty E. R.: *J. Chem. Educ.* 61, 1984, 124-127

Laws D. A.: *Nature* 200, 1963, 1202

Cykly a násobné vazby

Obecný vzorec i pro molekuly s hypervalentními atomy.

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

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

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

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

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

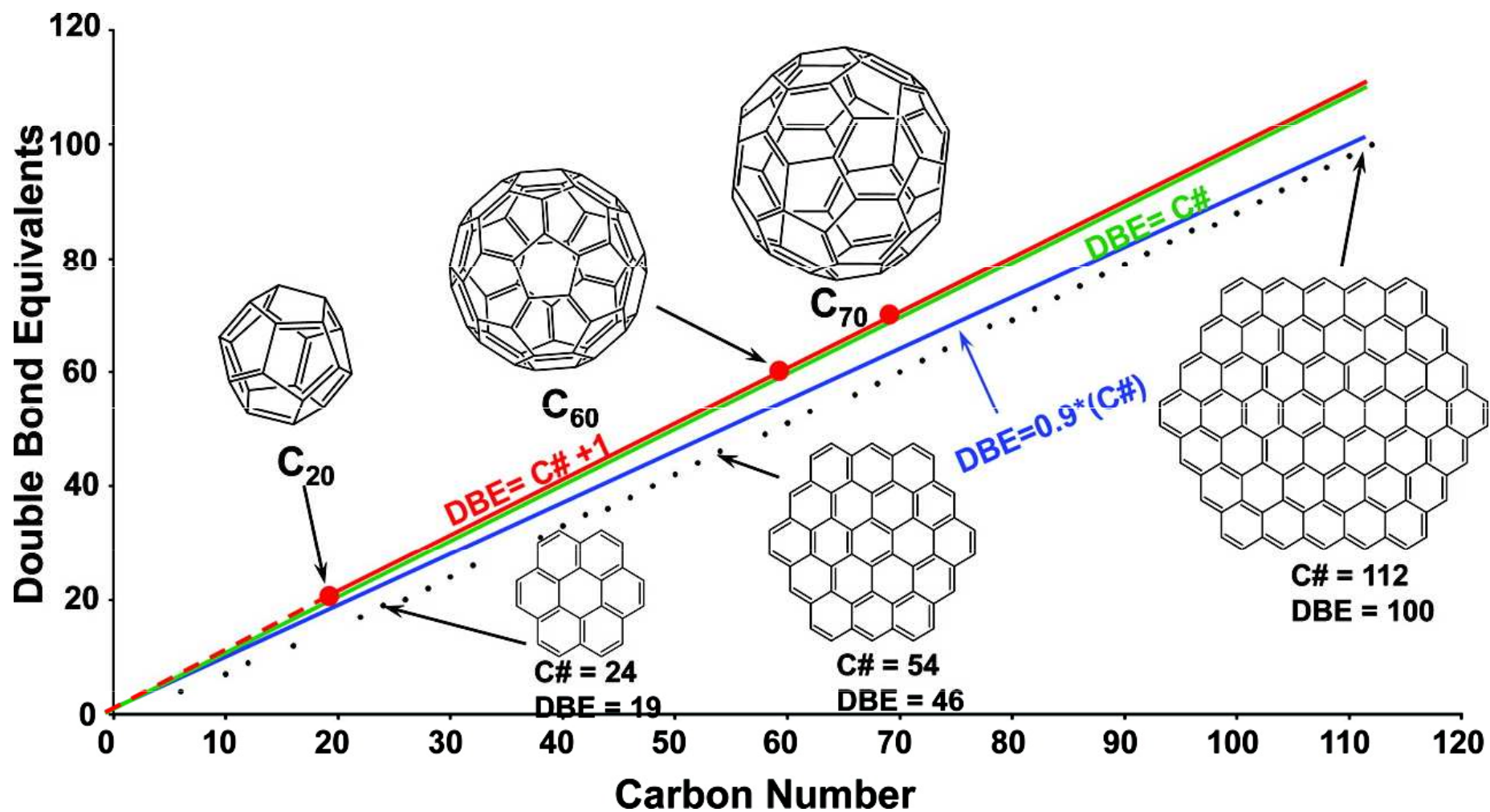
kde a, c, d, e, f = počet 1, 3, 4, 5 a 6 valentních atomů

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

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

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

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



Počet valenčních elektronů

TABLE 7-1 *Lewis Dot Formulas for Representative Elements*

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



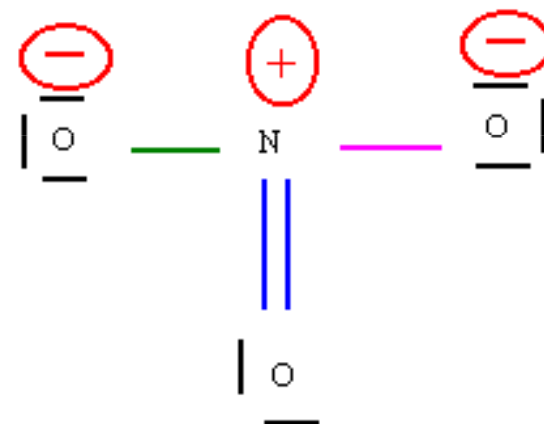
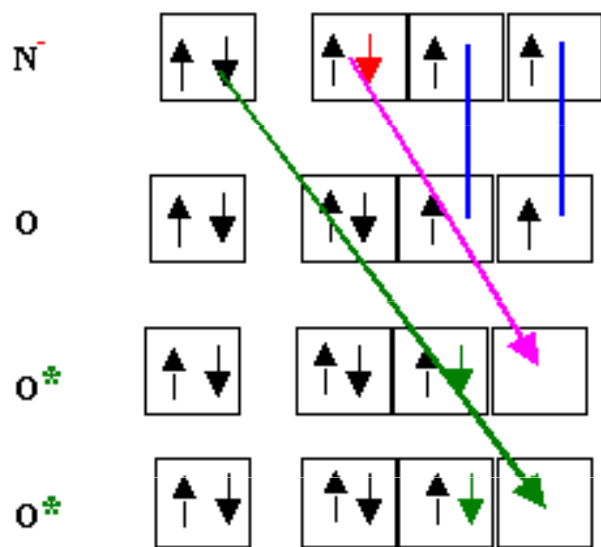
Počet vazebných elektronů

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

Určování Lewisových struktur

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

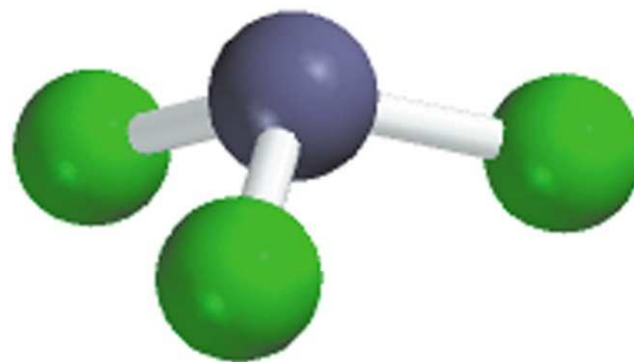
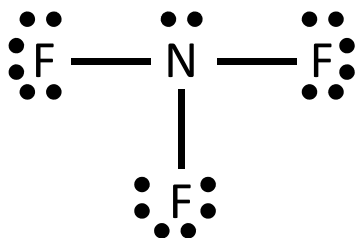
Element	Electron Configuration	Electron-Dot Symbol
Li	[He]2s ¹	Li•
Be	[He]2s ²	•Be•
B	[He]2s ² 2p ¹	•B•
C	[He]2s ² 2p ²	•C•
N	[He]2s ² 2p ³	•N•
O	[He]2s ² 2p ⁴	:Ö:
F	[He]2s ² 2p ⁵	•F•
Ne	[He]2s ² 2p ⁶	:Ne:



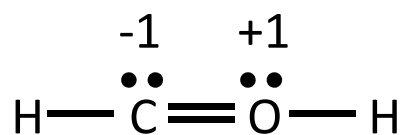
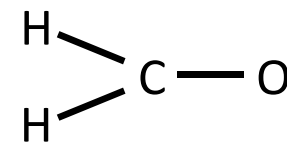
Příklad: Lewisova struktura NF_3

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

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



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

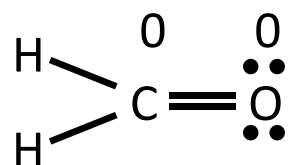


$$\begin{array}{l} \text{C} - 4 e^- \\ \text{O} - 6 e^- \\ \hline 2\text{H} - 2 \times 1 e^- \\ \hline 12 e^- \end{array}$$

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

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

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



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

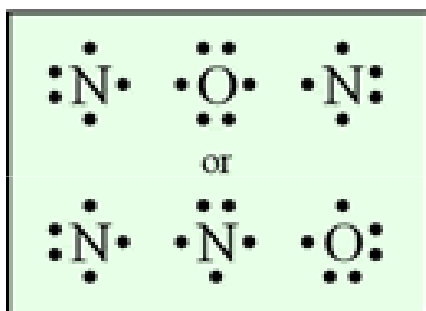
$$\begin{array}{l} 2 \text{ jednoduché v. } (2 \times 2) = 4 \\ 1 \text{ dvojná v. } = 4 \\ \hline 2 \text{ volné páry } (2 \times 2) = 4 \\ \hline \text{celkem} = 12 \end{array}$$

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

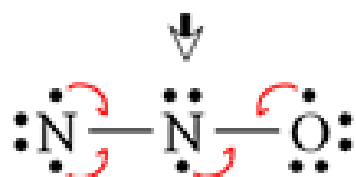
$$\text{formální náboj na O} = 6 - 4 - \frac{1}{2} \times 4 = 0$$

Z hlediska formálního náboje je pravděpodobnější druhá varianta.

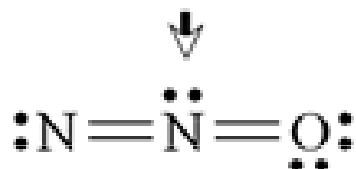
choose skeletal structure



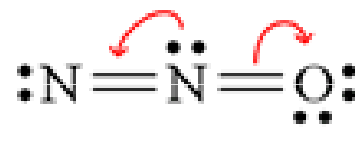
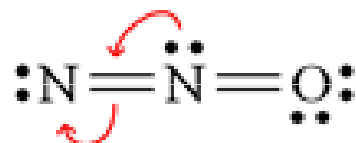
correct skeletal structure;
form bonds by pairing electrons



form additional bonds by pairing electrons;
attempt to satisfy octet rule for all three atoms

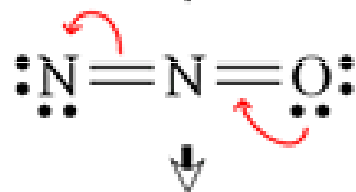


terminal N is octet deficient
central N exceeds an octet **not valid!**



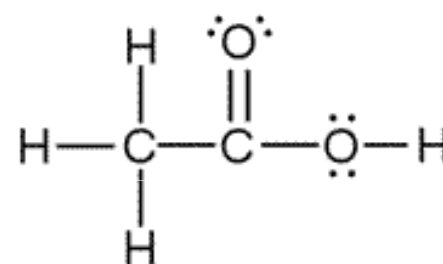
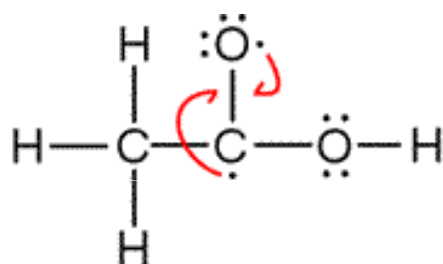
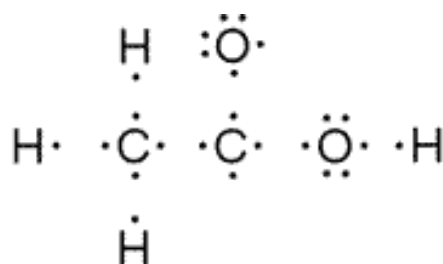
move electrons,
usually in pairs, to
generate valid structure(s)

valid!



valid!

valid!



Výjimky z oktetového pravidla

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

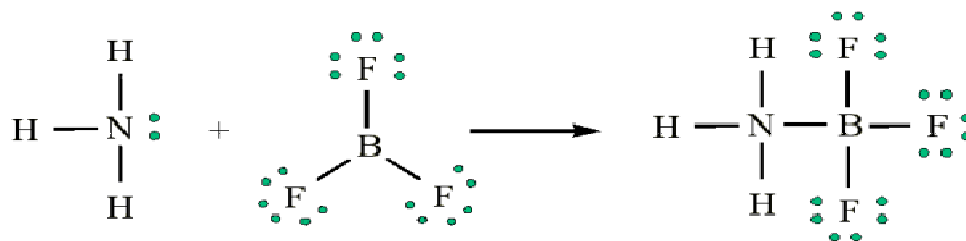
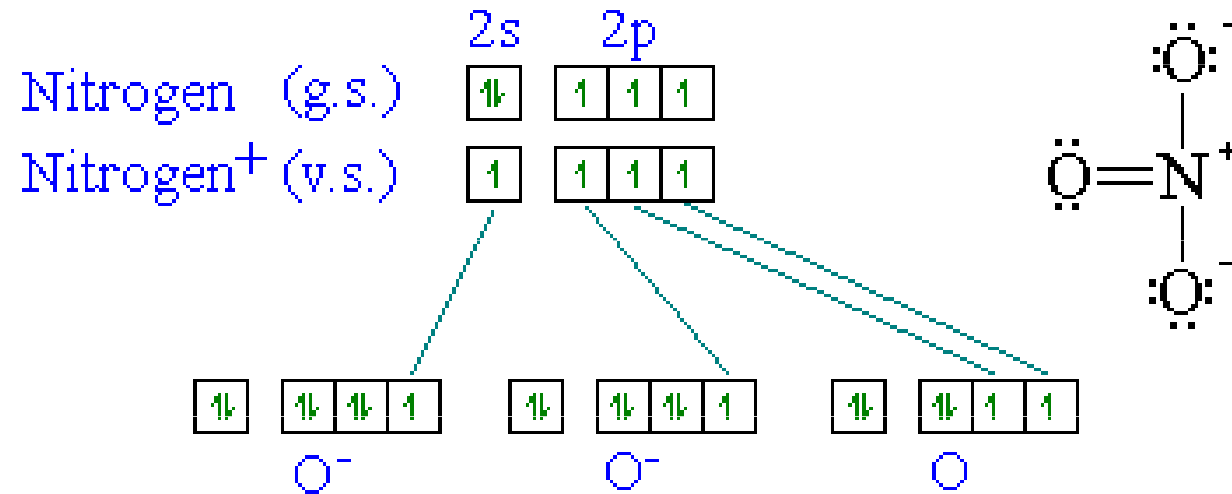


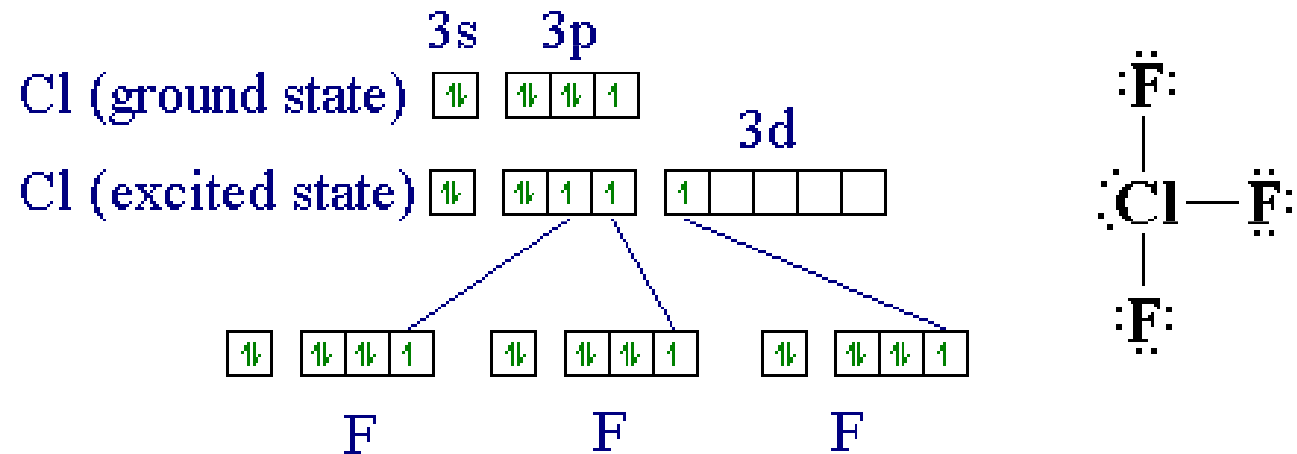
Table 9.7 Lewis Structures in Which the Central Atom Exceeds an Octet

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

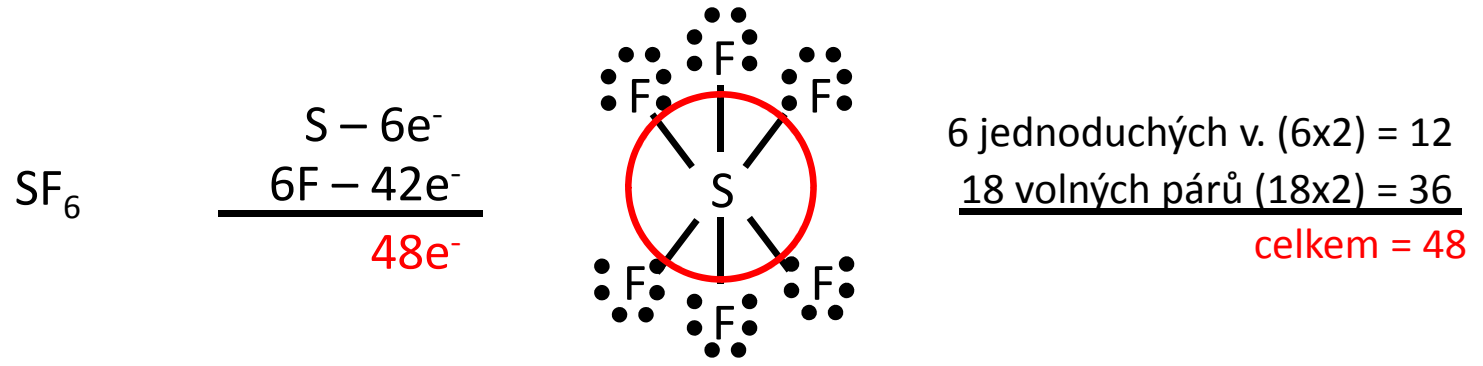
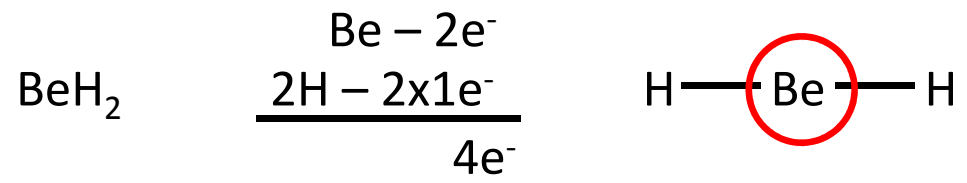
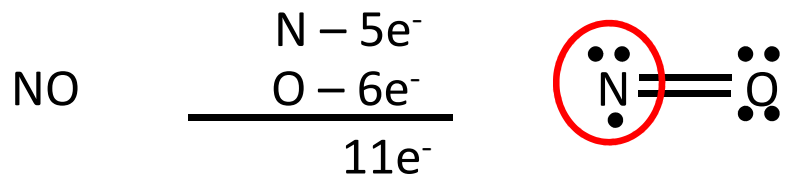
Splňuje oktetové pravidlo



Nesplňuje oktetové pravidlo



Příklad: Výjimky z oktetového pravidla



Pravidlo 8 – N

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

Platí pouze tehdy, je-li splněno oktetové pravidlo.

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

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

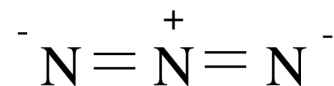
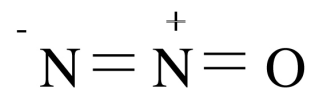
Chalkogeny: v molekule kyslíku O_2 je jedna dvojná vazba, zatímco atom síry je v molekule S_8 , resp. v řetězcích $-S-S-S-S-$, vázána dvěma jednoduchými vazbami ($8 - N = 8 - 6 = 2$).

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

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

Izoelektronové částice

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



Příklad:

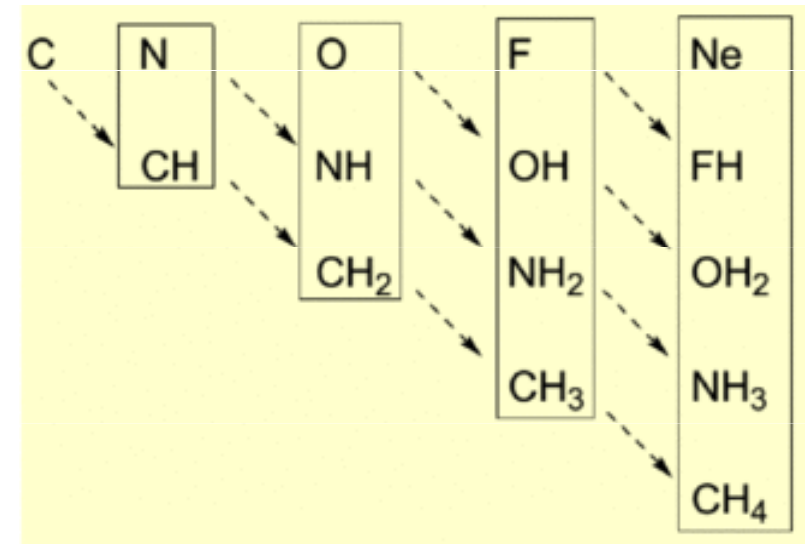
- 1) Na^+ má 10 elektronů, Ca^{2+} má také 10 elektronů. Jsou tedy izoelektronové.
- 2) CO (oxid uhelnatý) má $6 + 8 = 14$ elektronů, N_2 (dusík) has $2 \times 7 = 14$ elektronů. jsou tedy izoelektronové.
- 3) CH_3COCH_3 a $\text{H}_3\text{CN}=\text{NCH}_3$ mají tentýž počet elektronů, ale různou elektronovou strukturu. Tudíž nejsou izoelektronové.

Grimmovo pravidlo posuvu

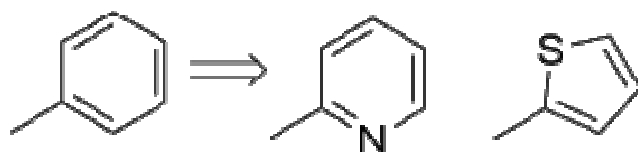
Grimm (1925): Atom prvku, který stojí před vzácným plynem o 1-4 místa (skupiny IV.A – VII.A), mění své vlastnosti sloučením s atomy vodíku v počtu $n \leq 4$ tak, že vzniklý komplex se chová jako **pseudoatom**, analogický prvku, jenž stojí v periodické soustavě o n míst napravo.

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

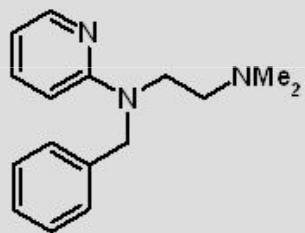
C	N	O	F	Ne	Na
	CH	NH	OH	FH	-
		CH ₂	NH ₂	OH ₂	FH ₂ ⁺
			CH ₃	NH ₃	OH ₃ ⁺
				CH ₄	NH ₄ ⁺



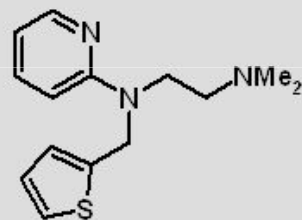
Bioisostery: různé atomy se stejnou strukturou valenčních elektronů structure mají podobné biologické vlastnosti.



Hinsberg's Ring Equivalents



Tripelennamine



Methaphenilene

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

Monovalent bioisosteres

F, H

OH, NH

F, OH, NH, or CH₃ for H

SH, OH

Cl, Br, CF₃

Divalent bioisosteres

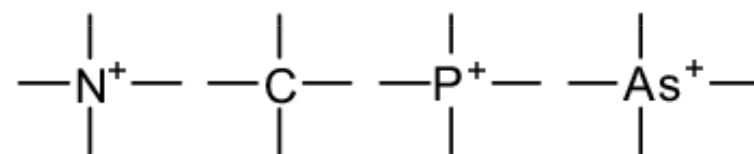
—C=S, —C=O, —C=NH, —C=C—

Trivalent atoms or groups

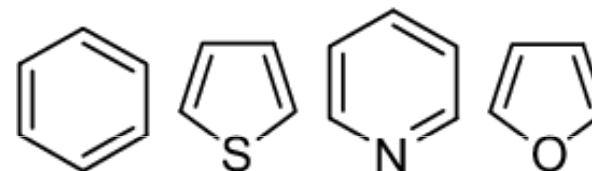
—CH=, —N=

—P=, —As=

Tetrasubstituted atoms



Ring equivalents



Teorie hybridizace

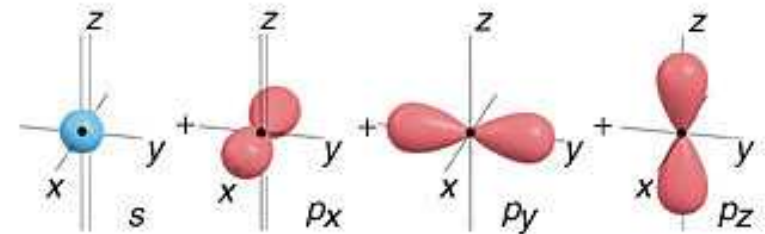
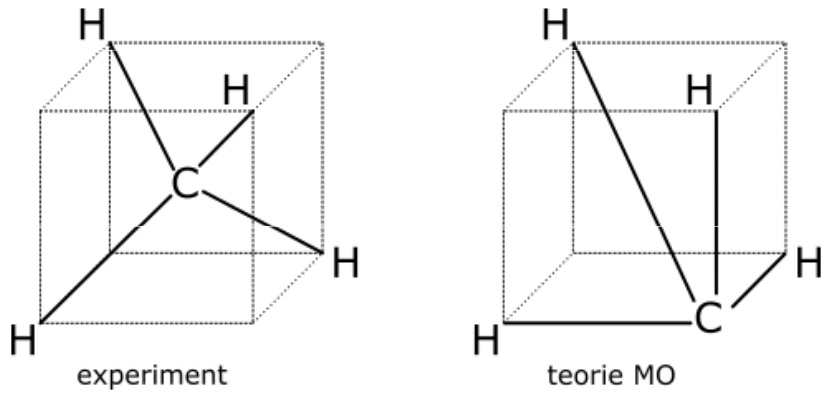
= založena na představě hybridizace (směšování AO) - opět vychází z teorie superpozice stavů \Rightarrow lineární kombinace AO nalezených řešením Schrödingerovy rovnice jsou pro umístění elektronů právě tak vhodnými orbitaly jako původní AO. Umožňuje vysvětlit i případy, geometrie AO atomů jež vytvářejí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

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

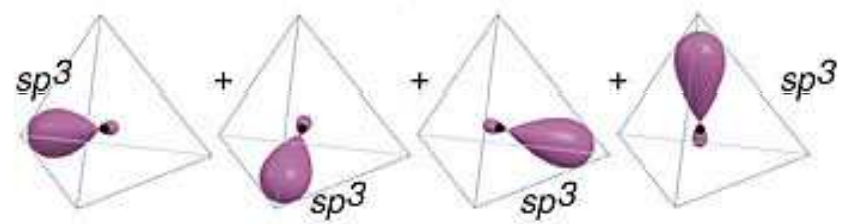
Podmínky:

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

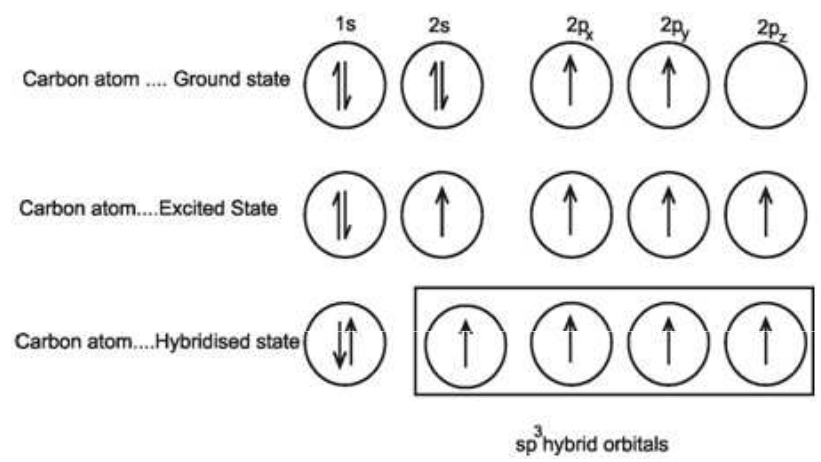
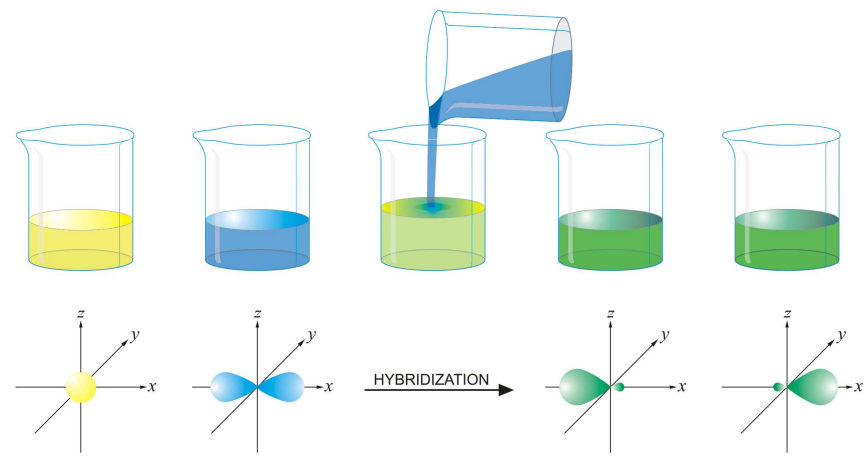
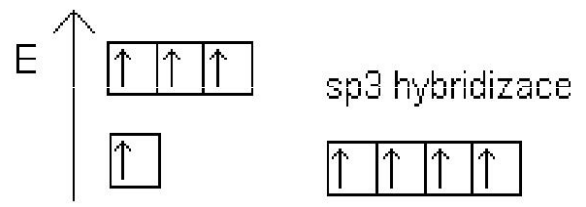
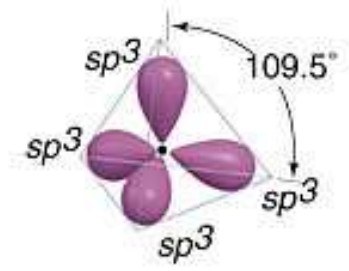
Hybridize



Hybridize to form four sp^3 hybrid orbitals



Shown together (large lobes only)



Hybridizace s účastí orbitalů d

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

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

Počet orbitalů zahrnutých do hybridizace

Počet orbitalů zahrnutých do hybridizace (H):

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

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

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

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

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

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

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

Počet orbitalů zahrnutých do hybridizace

$$\text{HP} = \text{počet } \sigma\text{-vazeb} + \text{počet volných elektronových párů} - 1$$

HP	počet σ -vazeb a volných elektronových párů	hybridizace
1	2	sp
2	3	sp ²
3	4	sp ³
4	5	sp ³ d
5	6	sp ³ d ²
6	7	sp ³ d ³

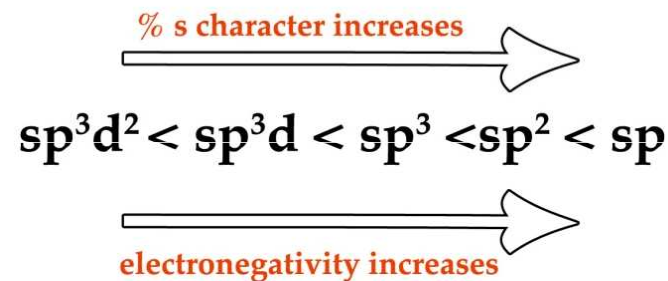
HP = hybridisation power

počet σ -vazeb a volných elektronových párů =
sterické číslo (viz VSEPR)

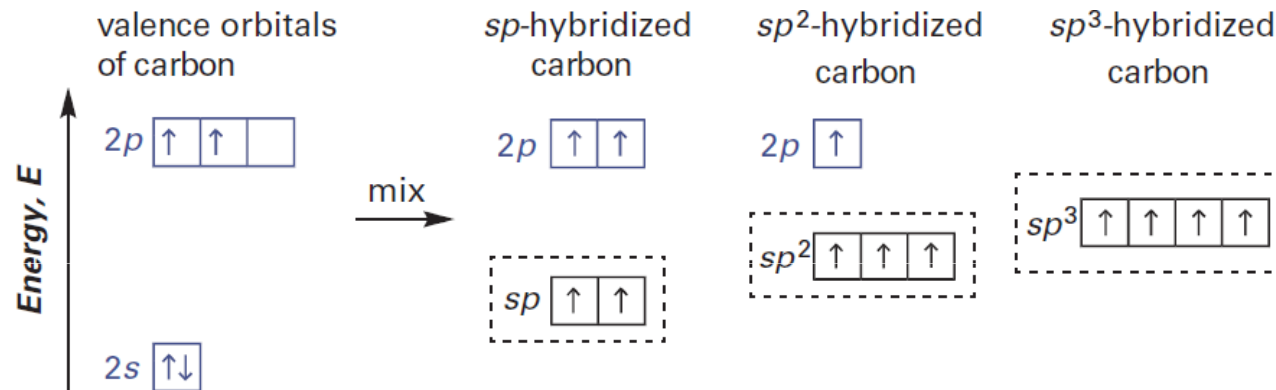
s- a p-charakter hybridních orbitalů

s-charakter hybridního orbitalu - hybridní orbital má vyšší podíl původního s-orbitalu a nižší podíl původního p-orbitalu.

p-charakter hybridního orbitalu - hybridní orbital má vyšší podíl původního p-orbitalu a nižší podíl původního s-orbitalu.



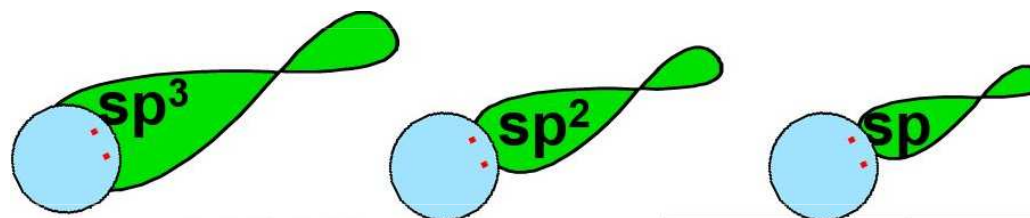
s-orbitaly mají nižší energii než p-orbitaly. Větší s-charakter hybridního orbitalu snižuje energii hybridních orbitalů a proto se více podobají s-orbitalům. Větší p-charakter zvyšuje energii hybridních orbitalů a proto se tyto více podobají p-orbitalům.



s-orbitaly jsou blíže jádru, jsou více penetrující a elektronová hustota je méně dostupná pro vazbu - proto stabilizují volný elektronový pár. Důsledkem většího s-charakteru je menší repulze, menší hybridizační energie a menší vazebný úhel. Totéž platí vice versa o vyšším p-charakteru hybridních orbitalů. Nejstabilnější uspořádání je tudíž využití p-orbitalů pro vazbu a s-orbitalů pro tvorbu volných elektronových párů.

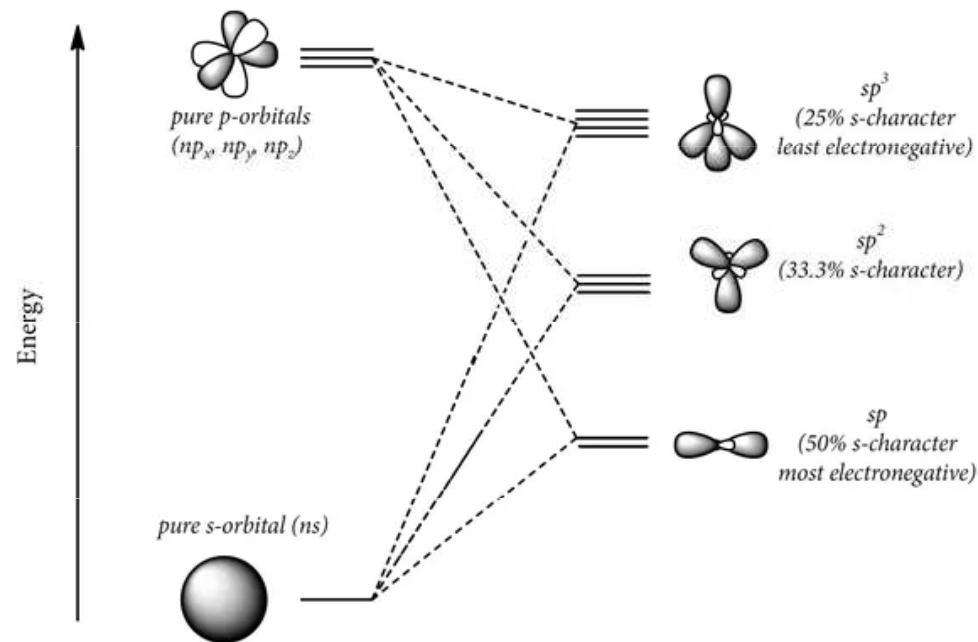
Elektronegativita a hybridizace

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



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

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



Bentovo pravidlo

Elektronegativnější atomy preferují vazbu s hybridními orbitaly s menším s-charakterem a větším p-charakterem, které jsou elektropozitivnější.

Elektropozitivnější atomy preferují vazbu s hybridními orbitaly s větším s-charakterem a menším p-charakterem, které jsou elektronegativnější.

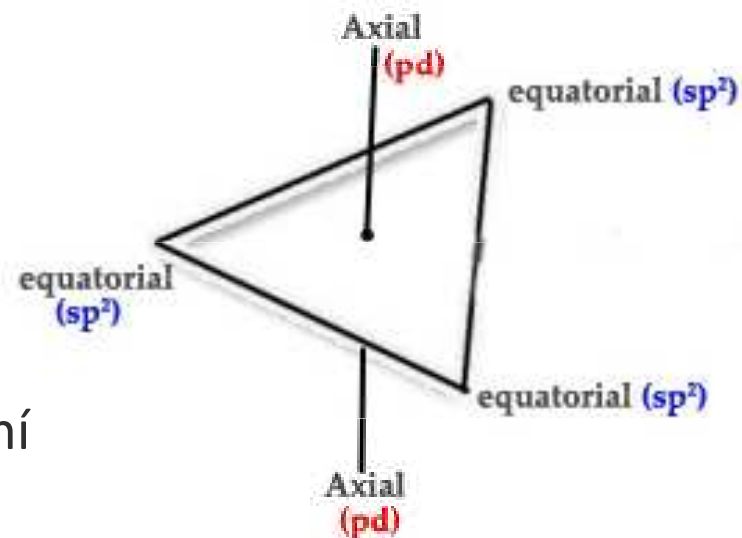


Příklad

Fluorid siřičitý (SF_4)

Molekula SF_4 má obsahují 4 atomy fluoru a volný elektronový pár, hybridizaci sp^3d a tvar trigonální bipyramidy (TBP).

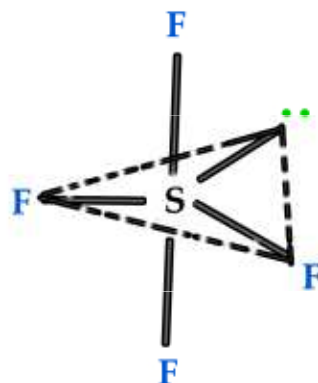
TBP geometrie zahrnuje 3 sp^2 orbitaly v ekvatoriální pozici a 2 pd orbitaly v axiální pozici.



According to Bent's rule,

Equatorial position sp^2 \rightarrow *more s character* \rightarrow *will prefer lone pair*

Axial position pd \rightarrow *no s character* \rightarrow *will prefer Electroneagtive F*

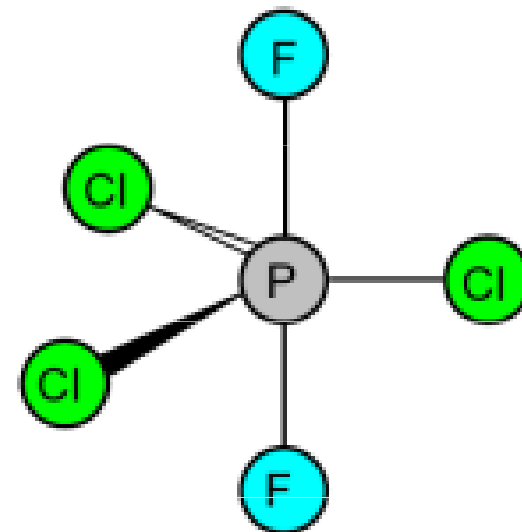


Příklad

Difluorid trichlorid fosforečný (PCl₃F₂)

Molekula PCl₃F₂ má obsahuje 3 atomy chloru a 2 atomy fluoru, hybridizaci sp³d a geometrii trigonální bipyramidy (TBP).

TBP geometrie zahrnuje 3 sp² orbitaly v ekvatoriální pozici a 2 pd orbitaly v axiální pozici.

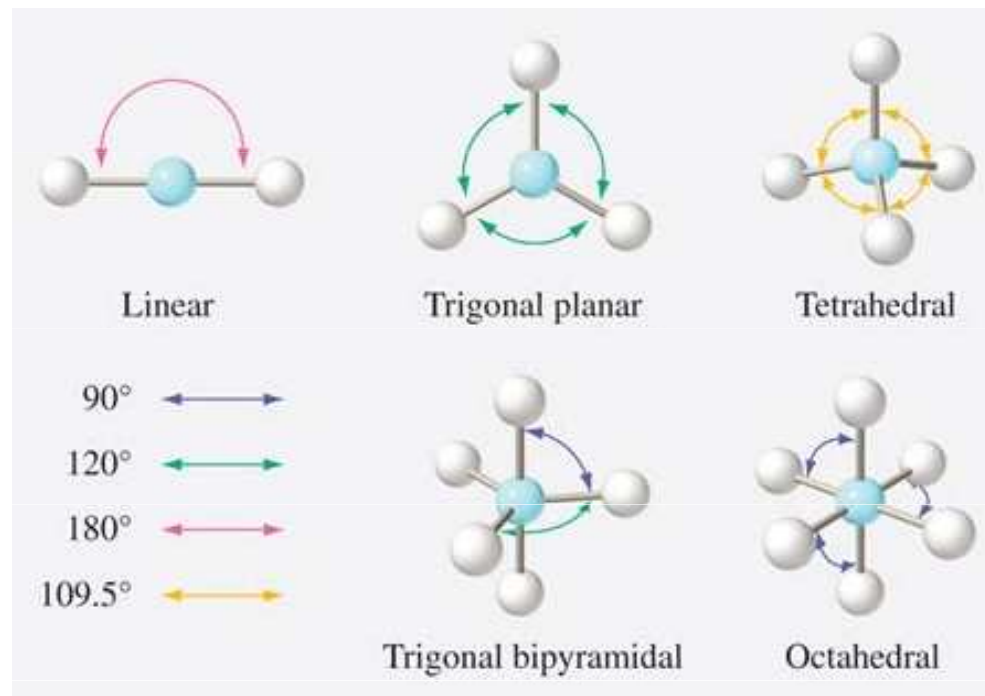


According to Bent's rule ,

Equatorial position **sp²** → **more s character** → *will prefer lone pair*

Axial position **pd** → **no s character** → **will prefer Electroneagtive F**

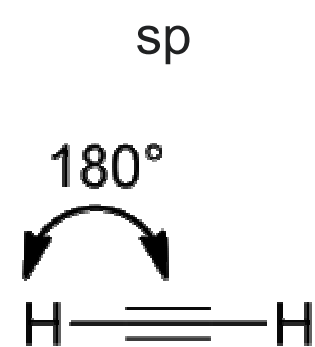
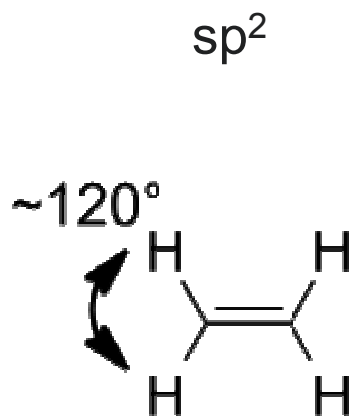
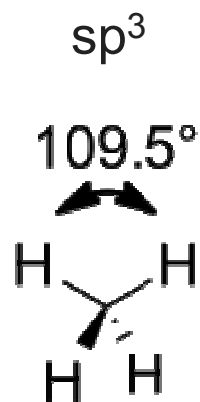
Hybridizace a vazebný úhel



Bentovo pravidlo a vazebný úhel

orbitals with **more %s character** → directed towards **electropositive substituents** → θ increases.

orbitals with **less %s character** → directed towards **electronegative substituents** → θ decreases.



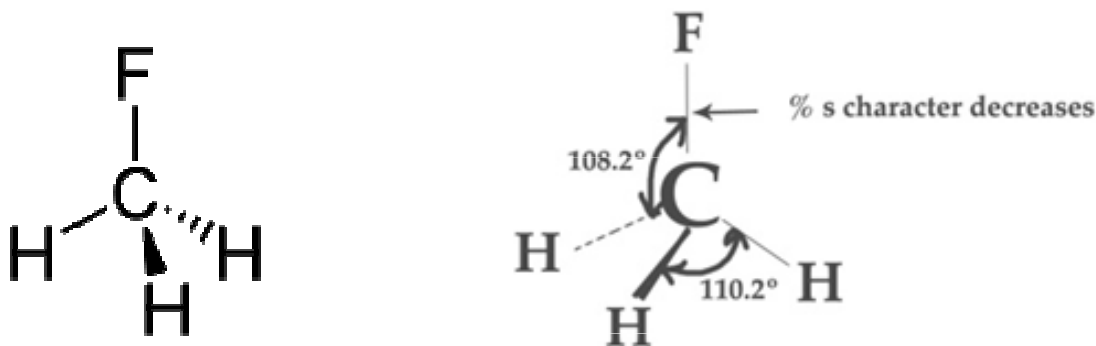
Příklad

Methyl fluorid (CH₃F)

Molekula má sp^3 hybridizaci jako methan. Protože však rozdělení s-charakteru není, v důsledku přítomnosti elektronegativního atomu F u všech hybridních orbitalů stejnoměrné, změní se i vazebné úhly.

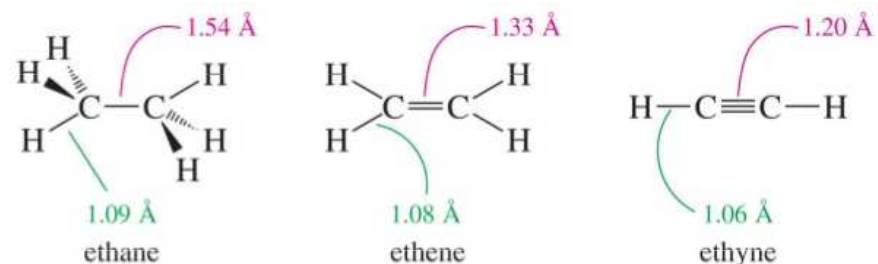
Podle Bentova pravidla orbital s menším s-charakterem bude orientován směrem k více elektronegativnímu prvku – tudíž vazba C-F má menší s-charakter ve srovnání s C-H vazbami a vazebný úhel se zmenší (experimentálně je H-C-F 108.2°) oproti vazebnému úhlu v methanu (109.5°).

Protože s-charakter C-F vazby poklesl, dochází k nárůstu s-charakteru u ostatních tří C-H vazeb, což vede ke zvětšení vazebných úhlů mezi nimi (experimentálně je H-C-H 110.2°) oproti vazebnému úhlu v methanu (109.5°).



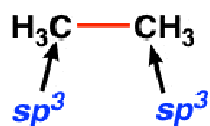
Hybridizace a délka vazby

Délka vazby – závisí na podílu s orbitalů tj. klesá v řadě $p > sp^3 > sp^2 > sp$

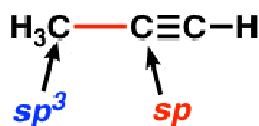


The six types of carbon-carbon σ -bonds

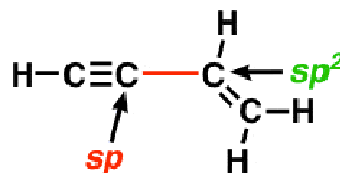
sp^3-sp^3 σ -bond



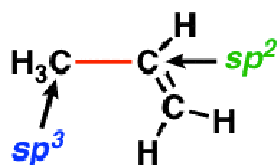
sp^3-sp σ -bond



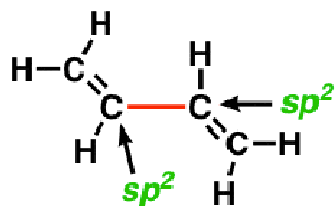
$sp-sp^2$ σ -bond



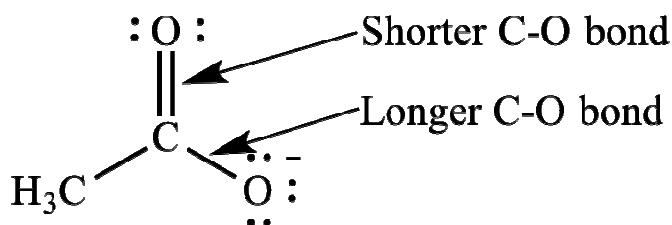
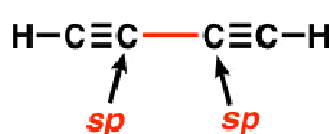
sp^3-sp^2 σ -bond



sp^2-sp^2 σ -bond



$sp-sp$ σ -bond



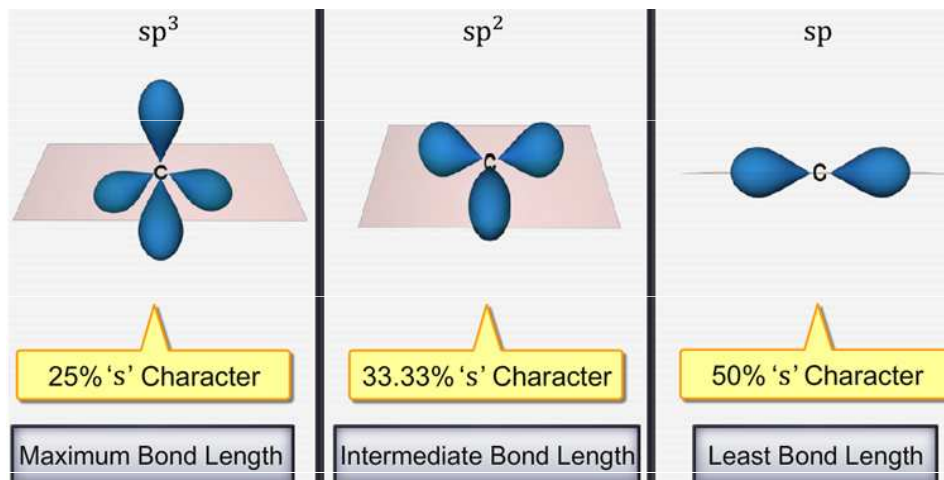
Representative bond lengths:

sp^3-sp^3	154 pm (1.54 Å)
sp^3-sp^2	150 pm (1.50 Å)
sp^3-sp	146 pm (1.46 Å)
sp^2-sp^2	147 pm (1.47 Å)
sp^2-sp	143 pm (1.43 Å)
$sp-sp$	137 pm (1.37 Å)

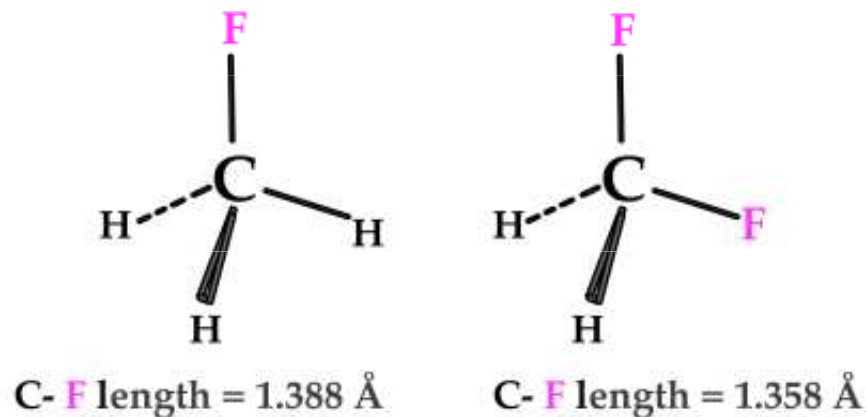
Bond Type	Bond length(pm)	Bond Type	Bond length(pm)
C-H	107	C-O	143
C=O	121	C-C	154
C=C	133	C≡C	120
C-N	143	C=N	138
C≡N	116	N-O	136
N=O	122	O-H	96

Bentovo pravidlo a délka vazby

Vazby s větším s-charakterem jsou obecně kratší.



Délky vazeb se mohou měnit přítomností elektronegativních substituentů a změnou hybridizace centrálních atomů. Pokud molekula obsahuje strukturu X-A-Y, záměna substituentu X více elektronegativním substituentem, dojde ke změně hybridizace centrálního atomu A a zkracuje se sousední A-Y vazba.



Molecule	Average carbon-chlorine bond length
 Chloromethane	1.783 Å
 Dichloromethane	1.772 Å
 Trichloromethane	1.767 Å
 Tetrachloromethane	1.766 Å

Hybridizace a energie vazby

Energie vazby – závisí na podílu s orbitalů tj. roste v řadě $p < sp^3 < sp^2 < sp$

Bond	Bond Energy, kJ/mol	Bond	Bond Energy, kJ/mol	Bond	Bond Energy, kJ/mol
H—H	436	C—C	347	N—N	163
H—C	414	C=C	611	N=N	418
H—N	389	C≡C	837	N≡N	946
H—O	464	C—N	305	N—O	222
H—S	368	C=N	615	N=O	590
H—F	565	C≡N	891	O—O	142
H—Cl	431	C—O	360	O=O	498
H—Br	364	C=O	736 ^b	F—F	159
H—I	297	C—Cl	339	Cl—Cl	243
				Br—Br	193
				I—I	151

Model VSEPR

(Valence Shell Electron Pair Repulsion)

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

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

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

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

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

Sterické číslo

Stanoví se z Lewisova vzorce nebo výpočtem

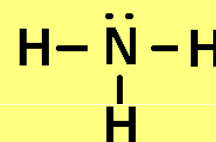
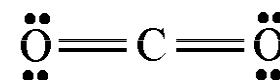
Steric number = no. of σ -bonds + no. of lone pairs

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

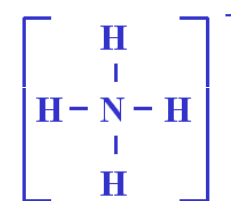
Odhad sterického čísla molekul z Lewisova vzorce



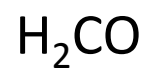
sterické číslo = 2



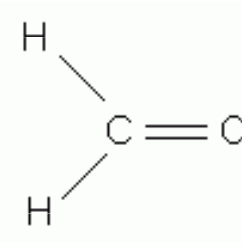
sterické číslo = 4



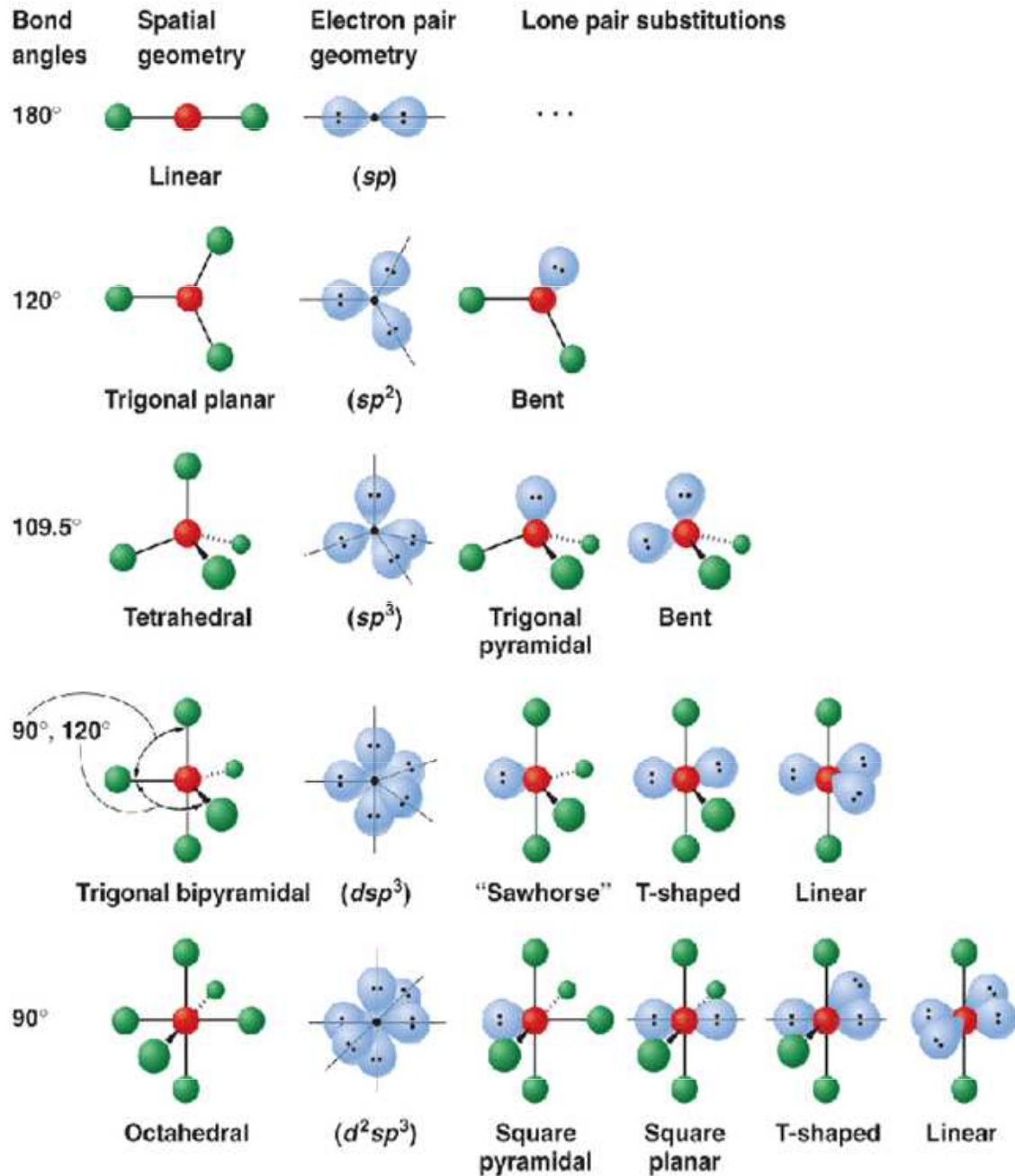
sterické číslo = 4



sterické číslo = 3



VSEPR



Tvary molekul odvozené z modelu VSEPR

Prostorová orientace elektronových párů	Název tvaru	Znázornění tvaru molekuly		Počet elektronových párů 6
	Symbol molekuly			Počet elektronových párů n
lineární 2 elektro-nové páry	lineární	1	lineární	2
	ABE	 1	 AB ₂	0
rovnostředný trojúhelník 3 elektro-nové páry	lineární	1	loměný	2
	ABE ₂	2	AB ₂ E	1
			trojúhelník	3
tetraedr 4 elektro-nové páry	lineární	1	loměný	2
	ABE ₃	3	AB ₂ E ₂	2
	trigonální pyramida	3	tetraedr	4
	AB ₃ E	1	AB ₄	0
trigonální bipyramida 5 elektro-nových párů	lineární	1	lineární	2
	ABE ₄	4	AB ₂ E ₃	3
	deformovaný tetraedr	4	trigonální bipyramida	5
	AB ₄ E	1	AB ₅	0
			tvář T	3
oktaedr 6 elektro-nových párů	lineární	1	lineární	2
	ABE ₅	5	AB ₂ E ₄	4
	čtverec	4	tetragonální pyramida	5
	AB ₄ E ₂	2	AB ₅ E	1
			tvář T	3
			oktaedr	6
		AB ₃ E ₃	3	
		AB ₆	0	

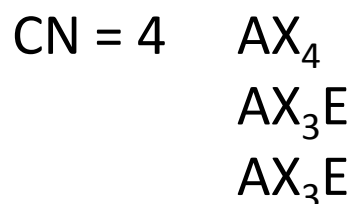
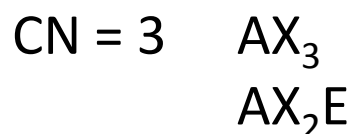
VSEPR: odhad tvaru molekuly bez Lewisova vzorce

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

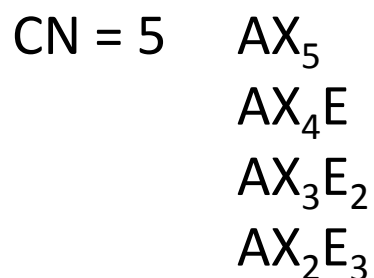
$$CN = (v/2) - 3n$$

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

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



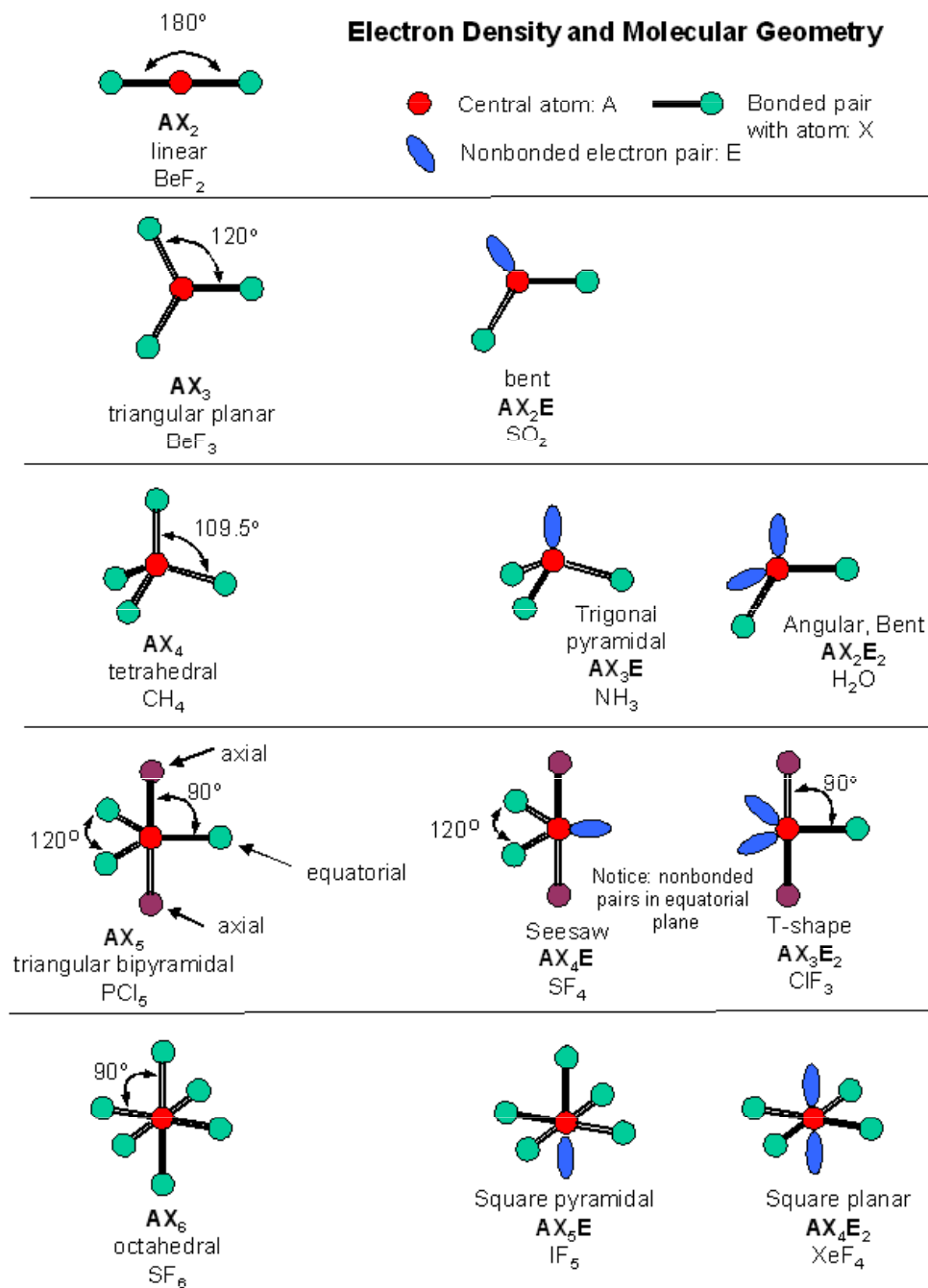
CN = 4 (čtvercově planární tvar u komplexních sloučenin)



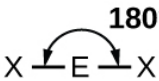
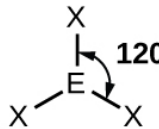
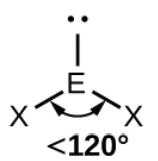
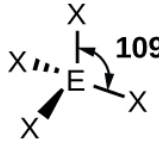
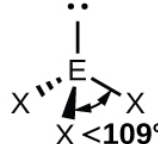

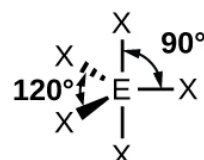
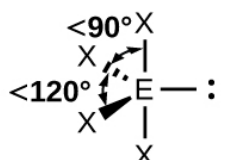
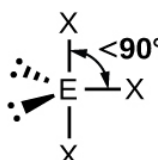
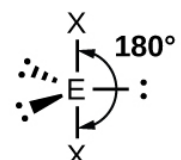
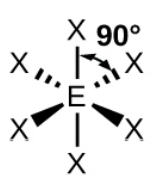
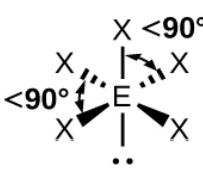
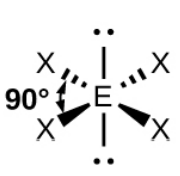
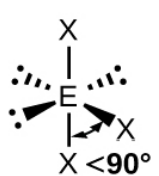

CN = 6 AX_6
 AX_5E
 AX_4E_2
 AX_3E_3
 AX_2E_4
 CN = 7 AX_7 (např. IF_7)

Electron regions (steric number)	Electronic geometry	Bond angles
2	linear	180°
3	trigonal planar	120°
4	tetrahedral	109.5°
5	trigonal bipyramidal	90°, 120°, and 180°
6	octahedral	90° and 180°

Electron Density and Molecular Geometry



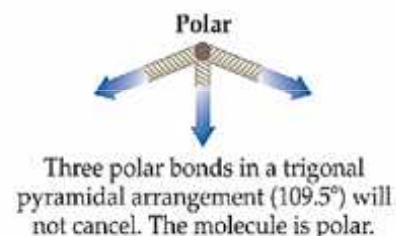
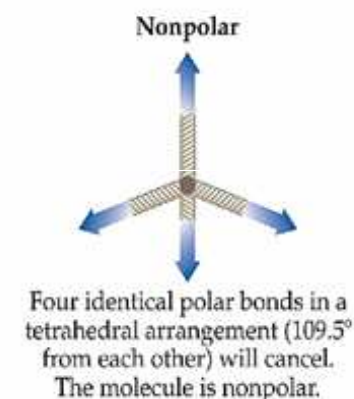
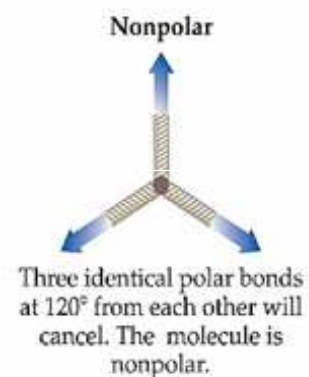
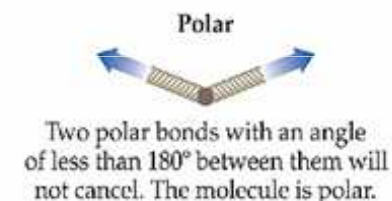
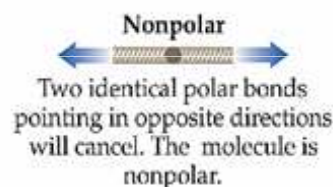
Vazebné úhly

Number of electron pairs	Electron pair geometries: 0 lone pair	1 lone pair	2 lone pairs	3 lone pairs	4 lone pairs
2	 <p>180° Linear</p>				
3	 <p>120° Trigonal planar</p>	 <p><120° Bent or angular</p>			
4	 <p>109° Tetrahedral</p>	 <p><109° Trigonal pyramid</p>	 <p><<109° Bent or angular</p>		
5	 <p>90° 120° Trigonal bipyramid</p>	 <p><90° <120° Sawhorse or seesaw</p>	 <p><90° T-shape</p>	 <p>180° Linear</p>	
6	 <p>90° Octahedral</p>	 <p><90° Square pyramid</p>	 <p>90° Square planar</p>	 <p><90° T-shape</p>	 <p>180° Linear</p>

Polarita molekuly, dipólový moment

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

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



Note: In all cases where the polar bonds cancel, the bonds are assumed to be identical. If one or more of the bonds are different than the other(s), the bonds will not cancel and the molecule is polar.

