

Teoretická anorganická chemie

3. část

Teorie hybridizace

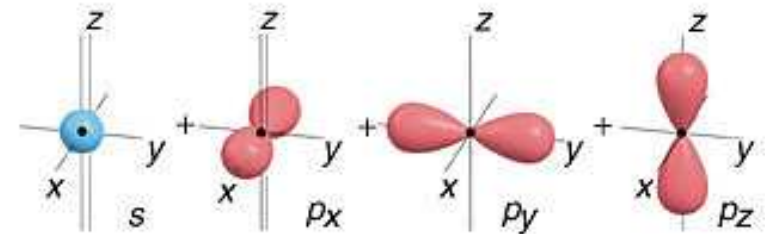
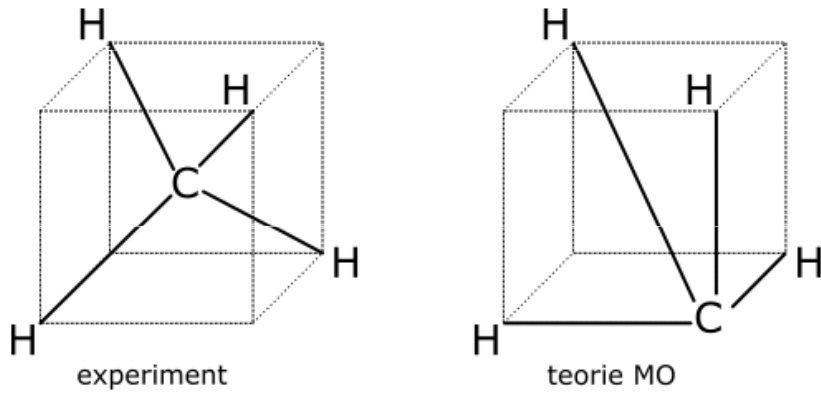
= založena na představě hybridizace (směšování AO) - opět vychází z teorie superpozice stavů \Rightarrow lineární kombinace AO nalezených řešením Schrödingerovy rovnice jsou pro umístění elektronů právě tak vhodnými orbitaly jako původní AO. Umožňuje vysvětlit i případy, geometrie AO atomů jež vytvářejí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

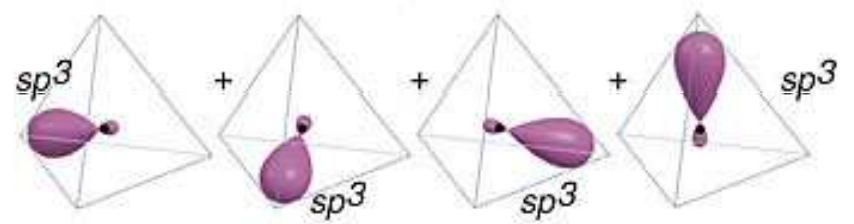
Podmínky:

- 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.

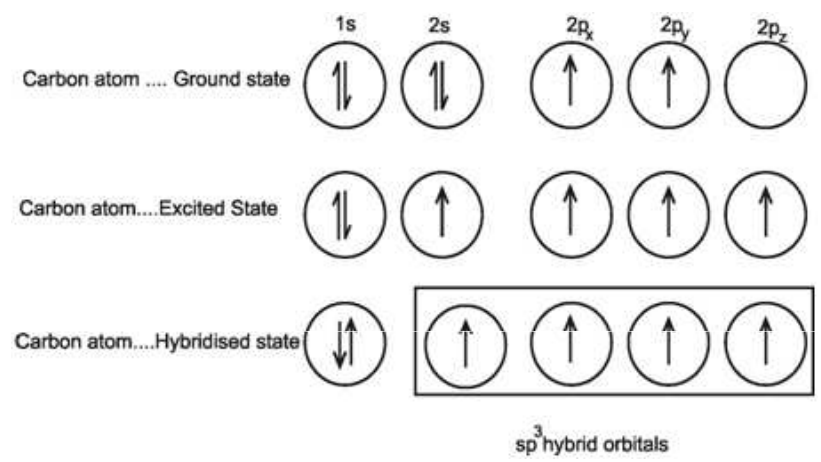
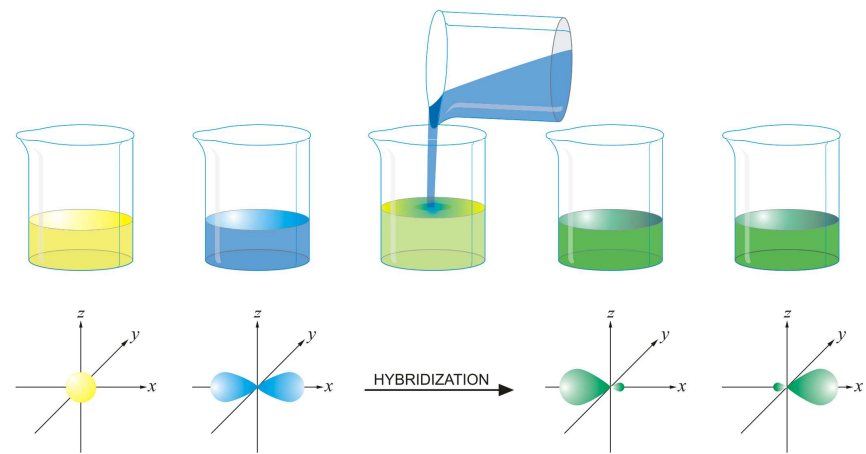
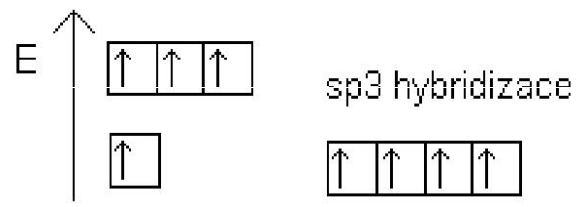
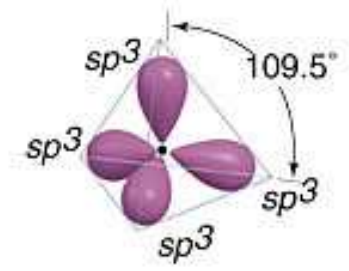
Hybridize



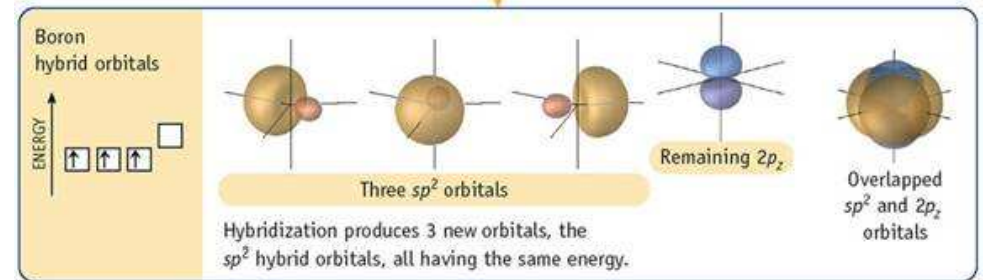
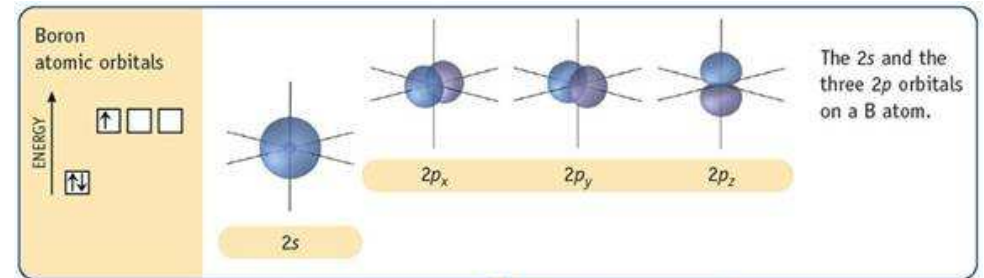
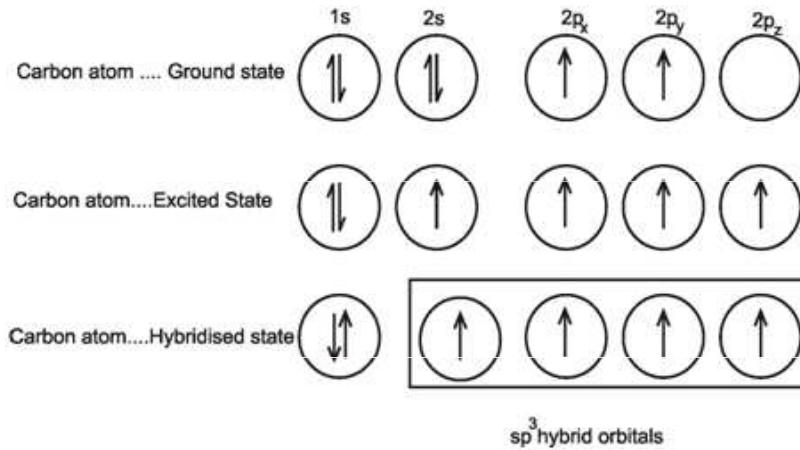
Hybridize to form four sp^3 hybrid orbitals



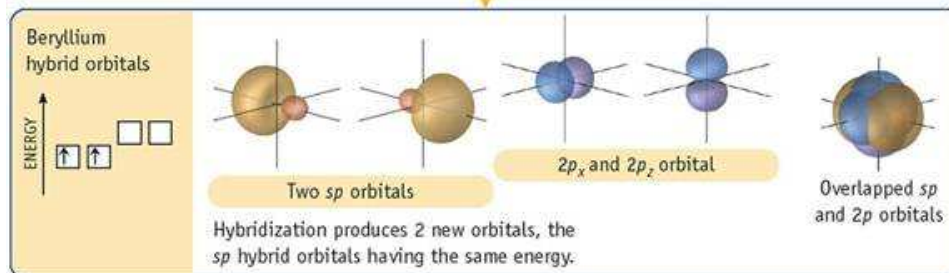
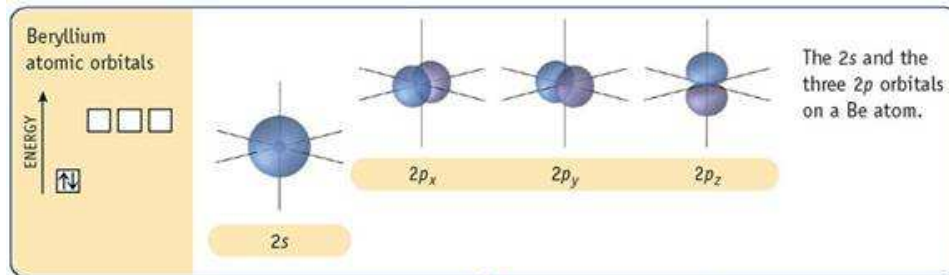
Shown together (large lobes only)



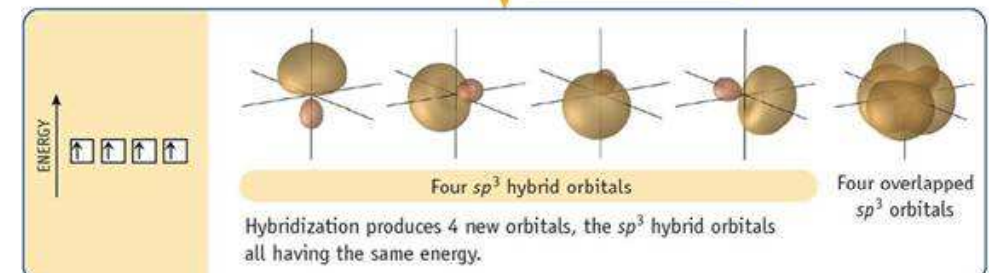
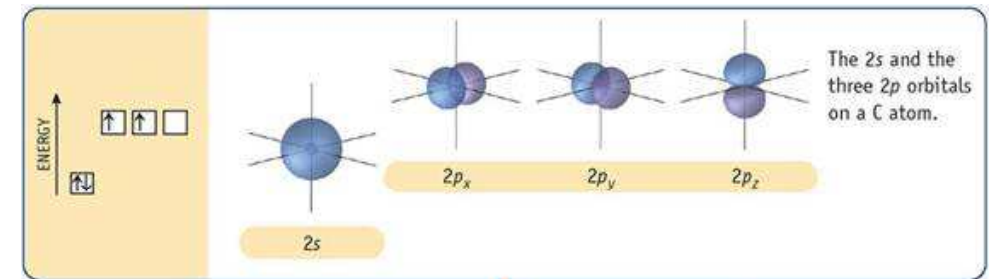
Hybridizace



© 2006 Brooks/Cole - Thomson



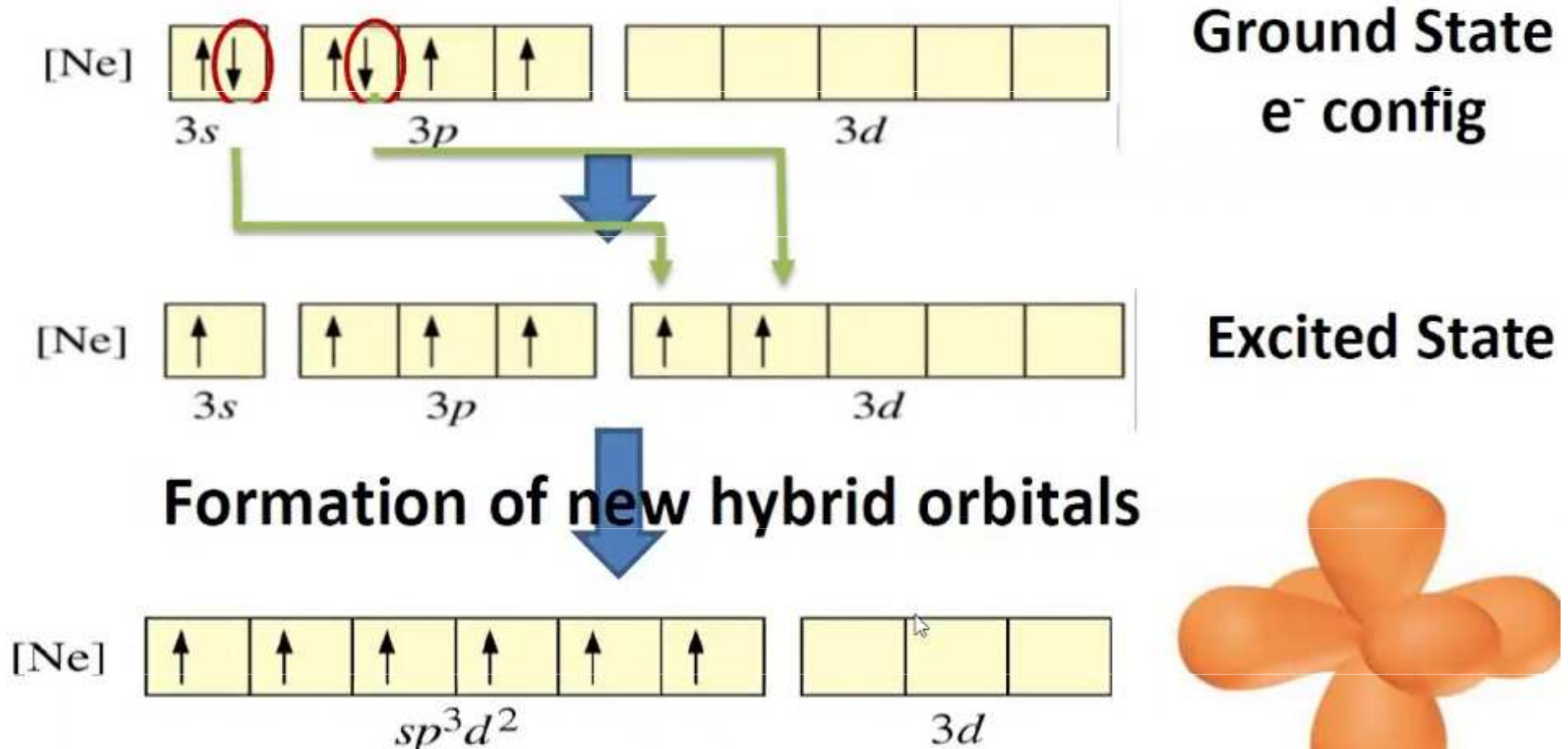
© 2006 Brooks/Cole - Thomson



© 2006 Brooks/Cole - Thomson

d^2sp^3 Hybridization

Sulfur

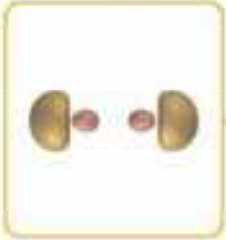


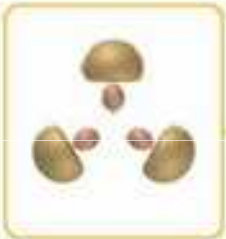

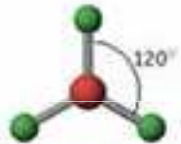
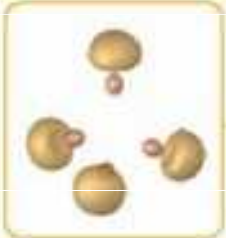

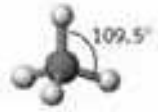


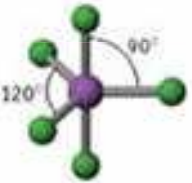
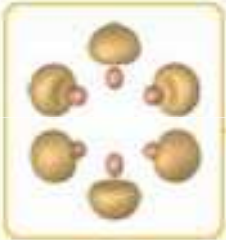

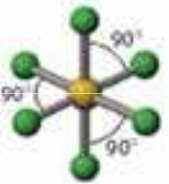


Hybridizace s účastí orbitalů d

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

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	 180° Linear	<chem>BeCl2</chem>
s, p, p	sp^2	3	 120° Trigonal planar	<chem>BF3</chem>
s, p, p, p	sp^3	4	 109.5° Tetrahedral	<chem>CH4</chem> , <chem>NH4+</chem>
s, p, p, p, d	sp^3d	5	 90° 120° Trigonal bipyramidal	<chem>PCl5</chem>
s, p, p, p, d, d	sp^3d^2	6	 90° 90° Octahedral	<chem>SF6</chem>

Hybridizace

	Arrangement of Hybrid Orbitals	Geometric figure	Example
Two electron pairs sp		 Linear	 180° <chem>BeCl2</chem>
Three electron pairs sp^2		 Trigonal-planar	 120° <chem>BF3</chem>
Four electron pairs sp^3		 Tetrahedral	 109.5° <chem>CH4</chem>
Five electron pairs sp^3d		 Trigonal-bipyramidal	 90° 120° <chem>PF5</chem>
Six electron pairs sp^3d^2		 Octahedral	 90° <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.

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

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

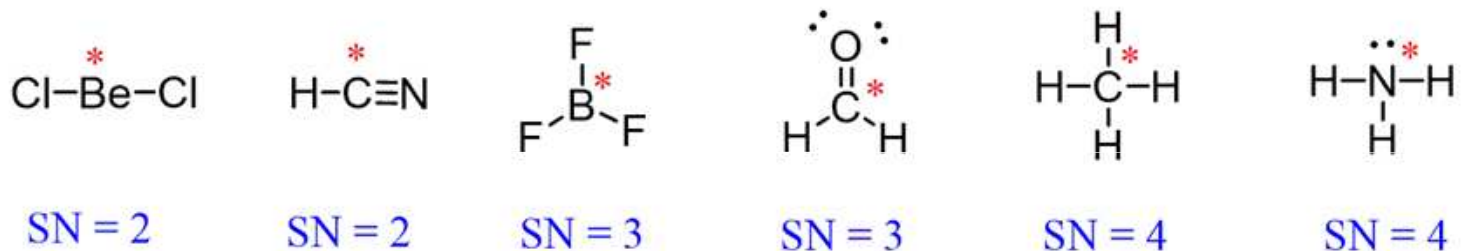
$$H = 4 \rightarrow sp^3 \quad (1s + 3p = 4)$$

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	

Sterické číslo

Steric Number (SN) = (počet volných elektronových párů na centrálním atomu) + (počet atomů vázaných na centrální atom)



If the **steric number is 4**, it is **sp^3**

If the **steric number is 3** – **sp^2**

If the **steric number is 2** – **sp**

Příklad



hybridizace atomů N, N a O je sp , sp a sp^3 .

Hybrid orbitals: sp^3 , sp^2 , and sp

To maximize distances between repulsive electron pairs, atomic s and p orbitals mix, or "hybridize", resulting in orbitals intermediate in character between s and p :

Name	s	p	Total hybrid orbitals	Unhybridized "leftover" p orbitals	Orbital geometry		Example
sp^3	1	3	4	0	Tetrahedral	(109°)	CH_4
sp^2	1	2	3	1	Trigonal planar	(120°)	BH_3
sp	1	1	2	2	Linear	(180°)	$BeCl_2$

Lone pairs may also occupy hybrid orbitals. In these cases the molecular geometry will differ from the orbital geometry

e.g. for some sp^3 hybridized cases:

Example	Attached atoms	Attached lone pairs	Orbital geometry	Molecular geometry
CH_4	4	0	Tetrahedral	Tetrahedral
NH_3	3	1	Tetrahedral	Trigonal pyramidal
H_2O	2	2	Tetrahedral	"Bent"

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

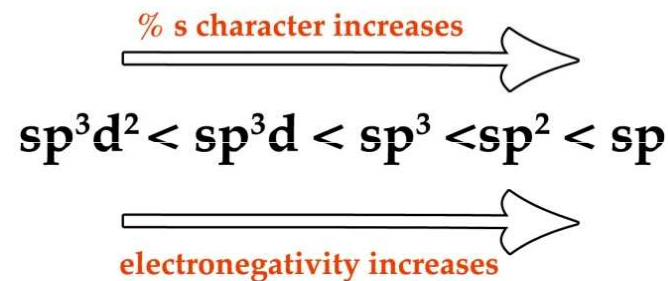
HP = hybridisation power

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

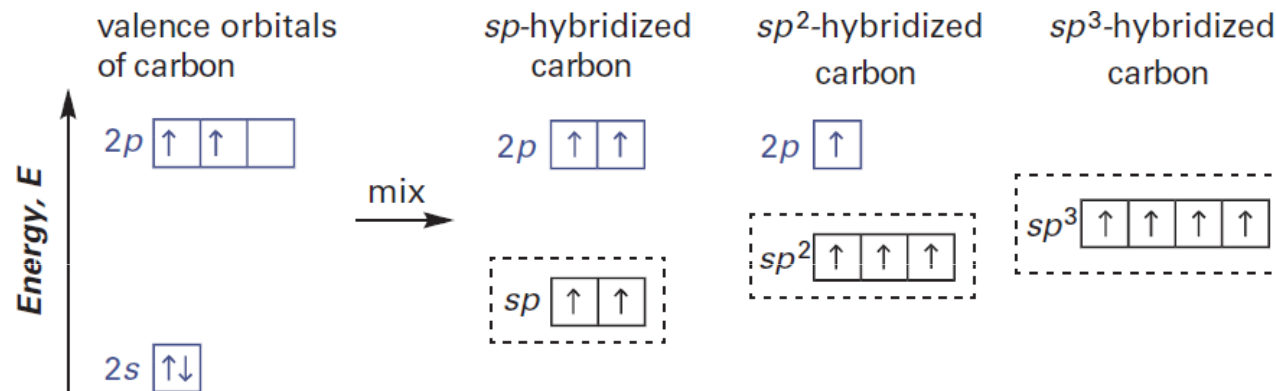
s- a p-charakter hybridních orbitalů

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.



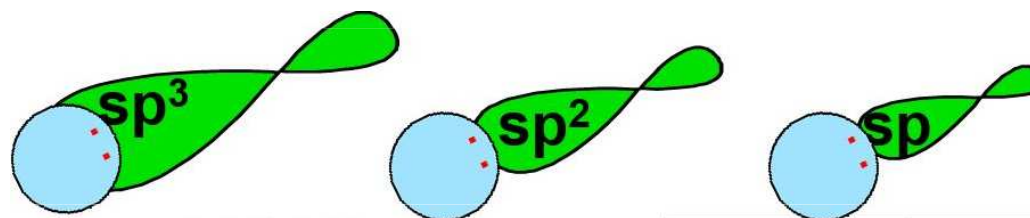
s-orbitaly mají nižší energii než p-orbitaly. Větší s-charakter hybridního orbitalu snižuje energii hybridních orbitalů a proto se více podobají s-orbitalům. Větší p-charakter zvyšuje energii hybridních orbitalů a proto se tyto více podobají p-orbitalům.



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.

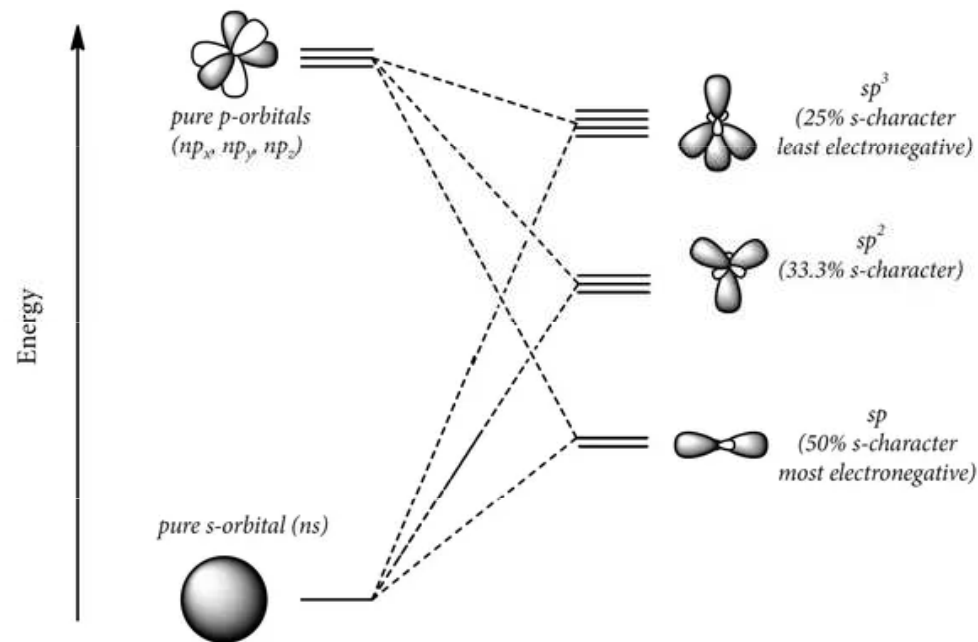
Elektronegativita a hybridizace

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



© 2016 Aniruddha Mukherji

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.

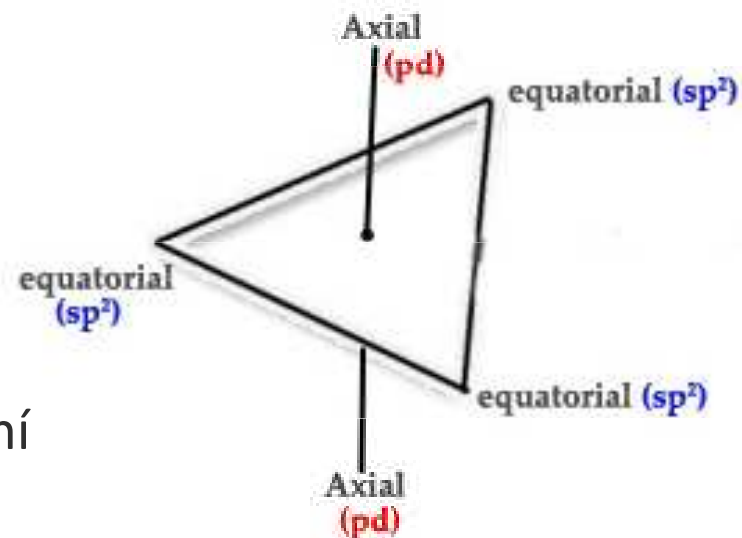


Příklad

Fluorid siřičitý (SF_4)

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

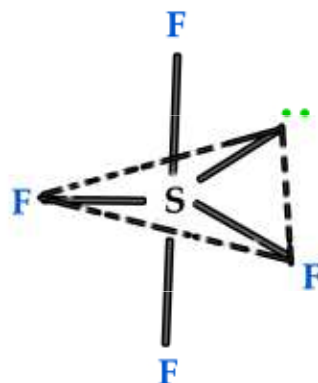
TBP geometrie zahrnuje 3 sp^2 orbitaly v ekvatoriální pozici a 2 pd orbitaly v axiální pozici.



According to Bent's rule,

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

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

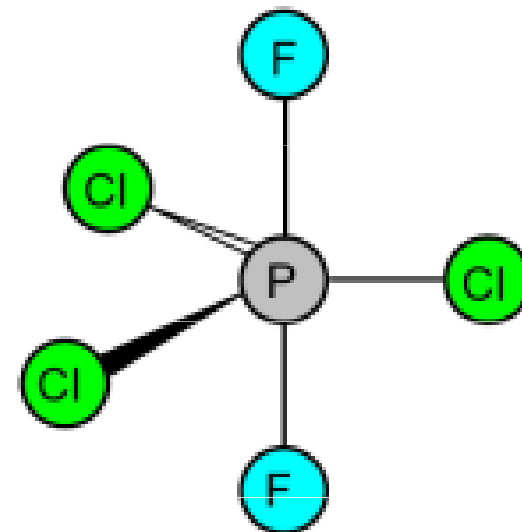


Příklad

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.

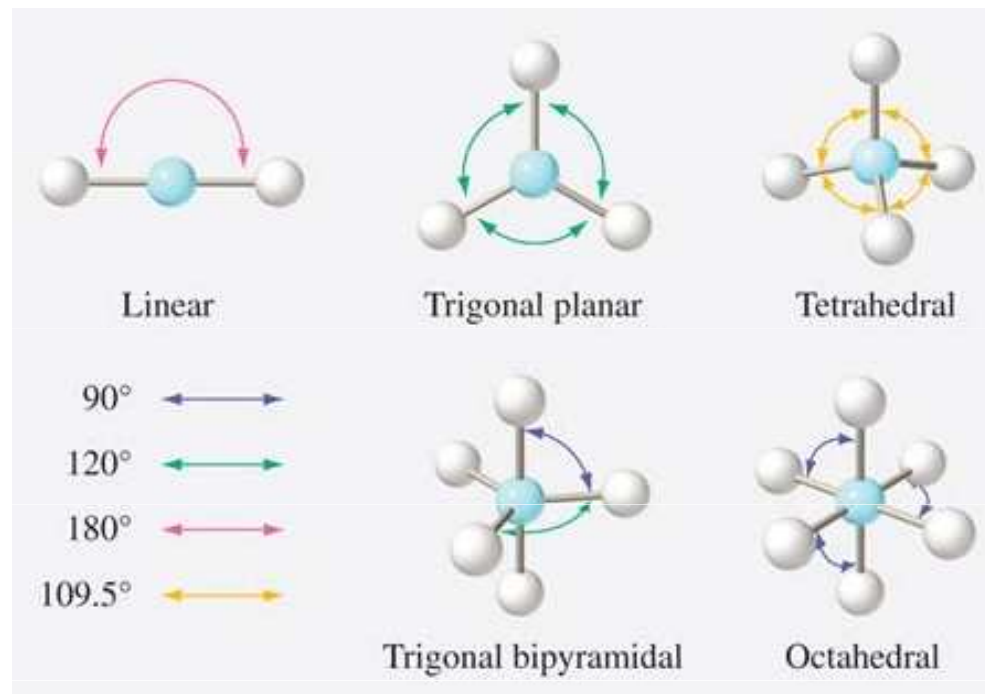


According to Bent's rule ,

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

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

Hybridizace a vazebný úhel

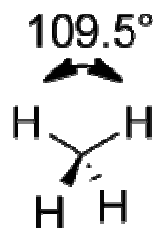


Bentovo pravidlo a vazebný úhel

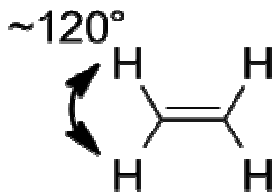
orbitals with **more %s character** → directed towards **electropositive substituents** → θ increases.

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

sp^3



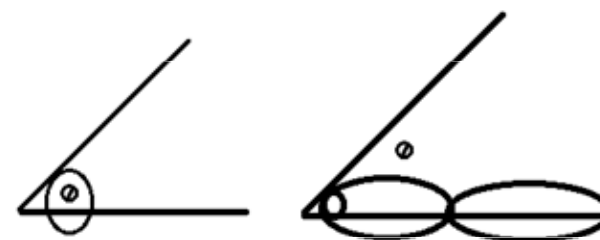
sp^2



sp



$$\% S \propto \text{Bond angle} \propto \text{bond straight} \propto \frac{1}{\text{Bond length}}$$



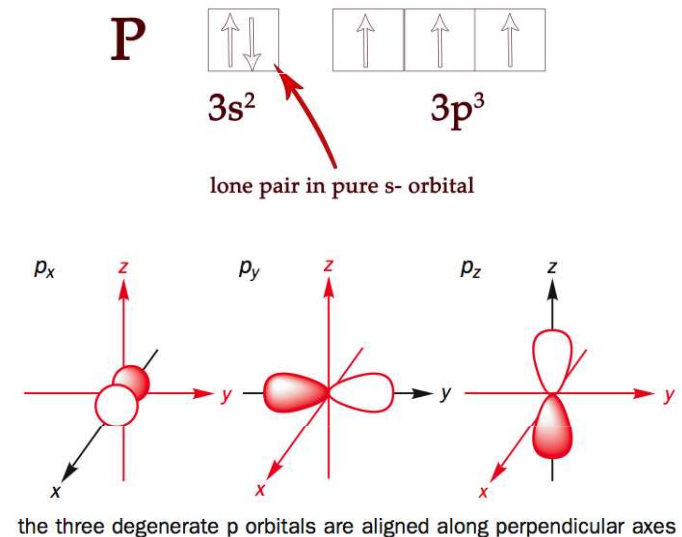
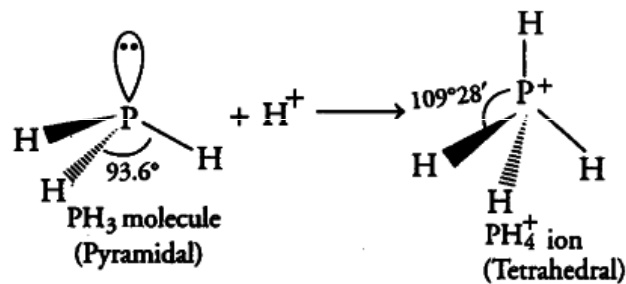
s-Orbital

p-Orbital

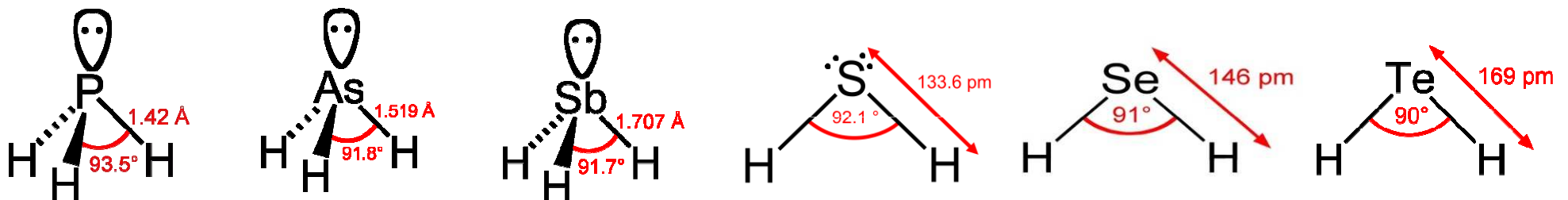
Dragovo pravidlo

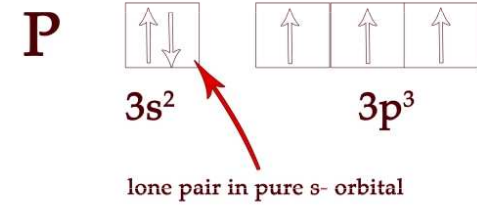
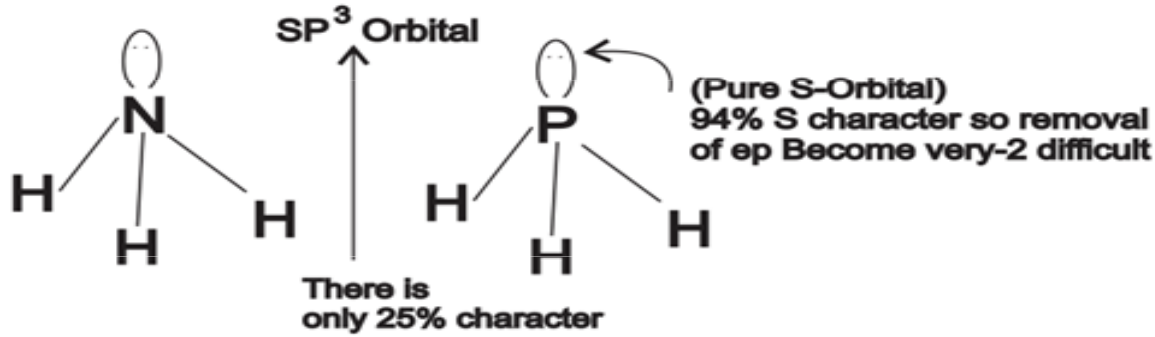
U p-prvků 3. a vyšší periody není nutno předpokládat hybridizaci valenčních orbitalů centrálního atomu a vazebný úhel v takových molekulách je blízký 90° pokud:

- 1) centrální atom (ze 3. a vyšší periody) má nejméně jeden volný elektronový pár.
- 2) elektronegativita terminálního atomu by měla být menší nebo rovna 2,5 (C, H).
- 3) na centrálním atomu není pozitivní náboj.

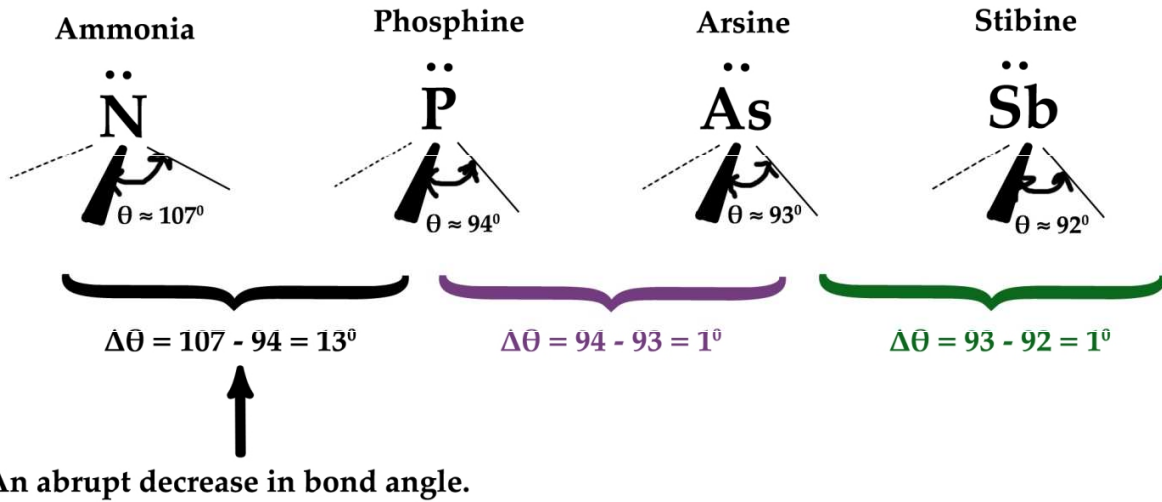


Pravidlo splňují PH_3 , AsH_3 , SbH_3 a H_2S , H_2Se , H_2Te

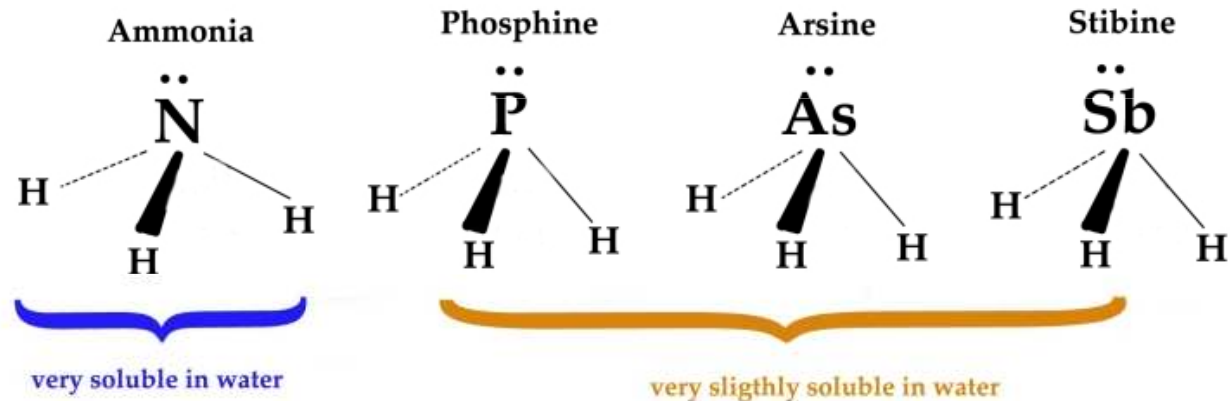




Vazebný úhel



Rozpustnost ve vodě



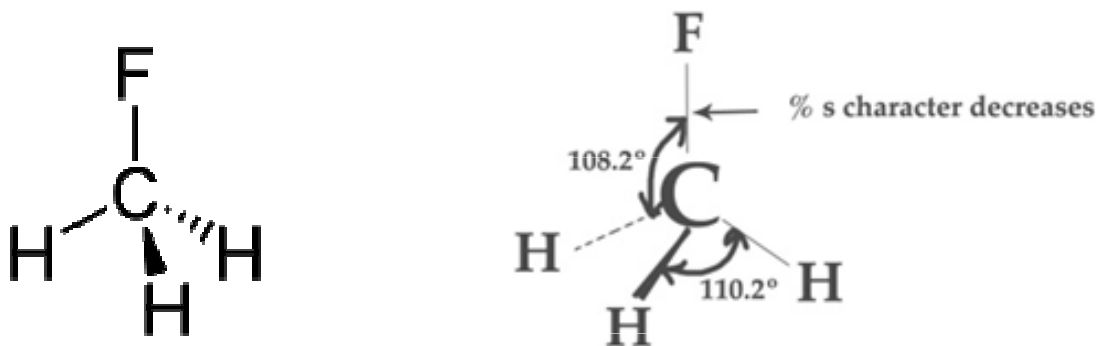
Příklad

Methyl fluorid (CH₃F)

Molekula má sp³ 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.

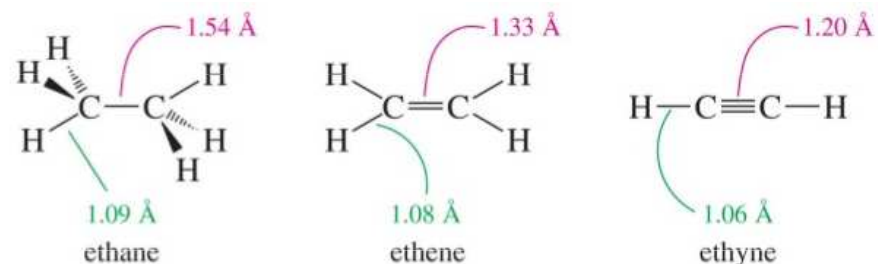
Podle Bentova pravidla orbital s menším s-charakterem bude orientován směrem k více elektronegativnímu prvku – tudíž vazba C-F má menší s-charakter ve srovnání s C-H vazbami a vazebný úhel se zmenší (experimentálně je H-C-F 108.2°) oproti vazebnému úhlu v methanu (109.5°).

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°).



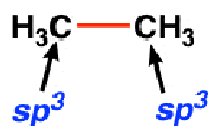
Hybridizace a délka vazby

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

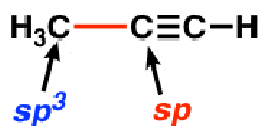


The six types of carbon-carbon σ -bonds

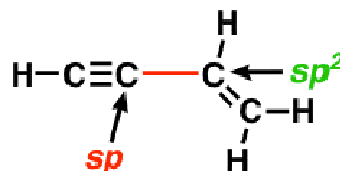
sp^3-sp^3 σ -bond



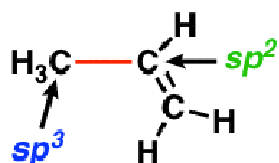
sp^3-sp σ -bond



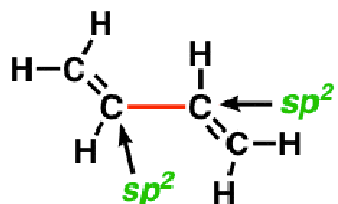
$sp-sp^2$ σ -bond



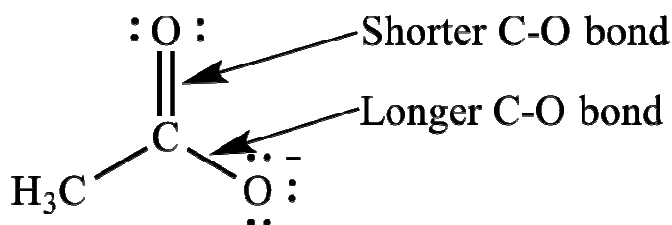
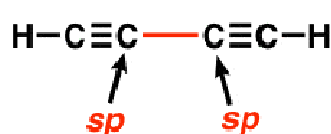
sp^3-sp^2 σ -bond



sp^2-sp^2 σ -bond



$sp-sp$ σ -bond



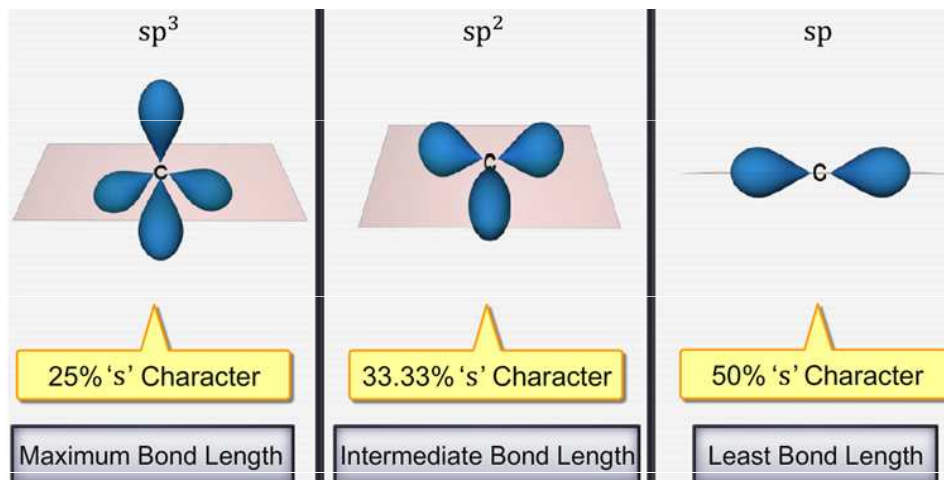
Representative bond lengths:

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)

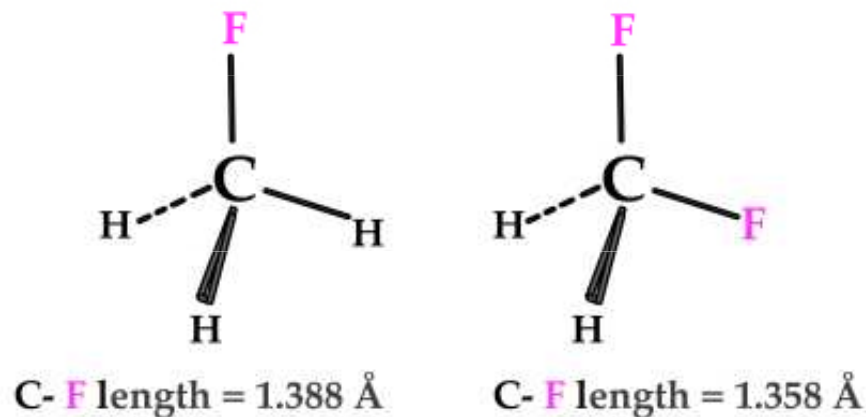
Bond Type	Bond length(pm)	Bond Type	Bond length(pm)
C-H	107	C-O	143
C=O	121	C-C	154
C=C	133	C≡C	120
C-N	143	C=N	138
C≡N	116	N-O	136
N=O	122	O-H	96

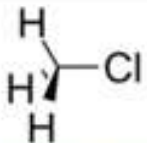
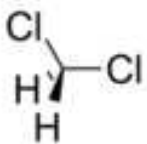
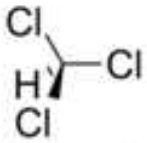
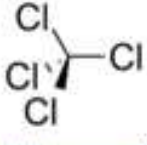
Bentovo pravidlo a délka vazby

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

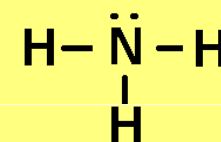
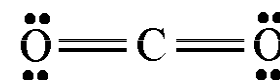
Steric number = no. of σ -bonds + no. of lone pairs

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

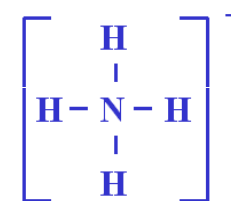
Odhad sterického čísla (SN) molekul z Lewisova vzorce



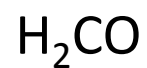
sterické číslo = 2



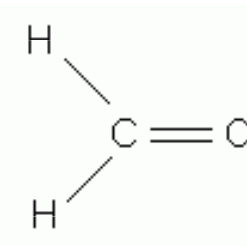
sterické číslo = 4



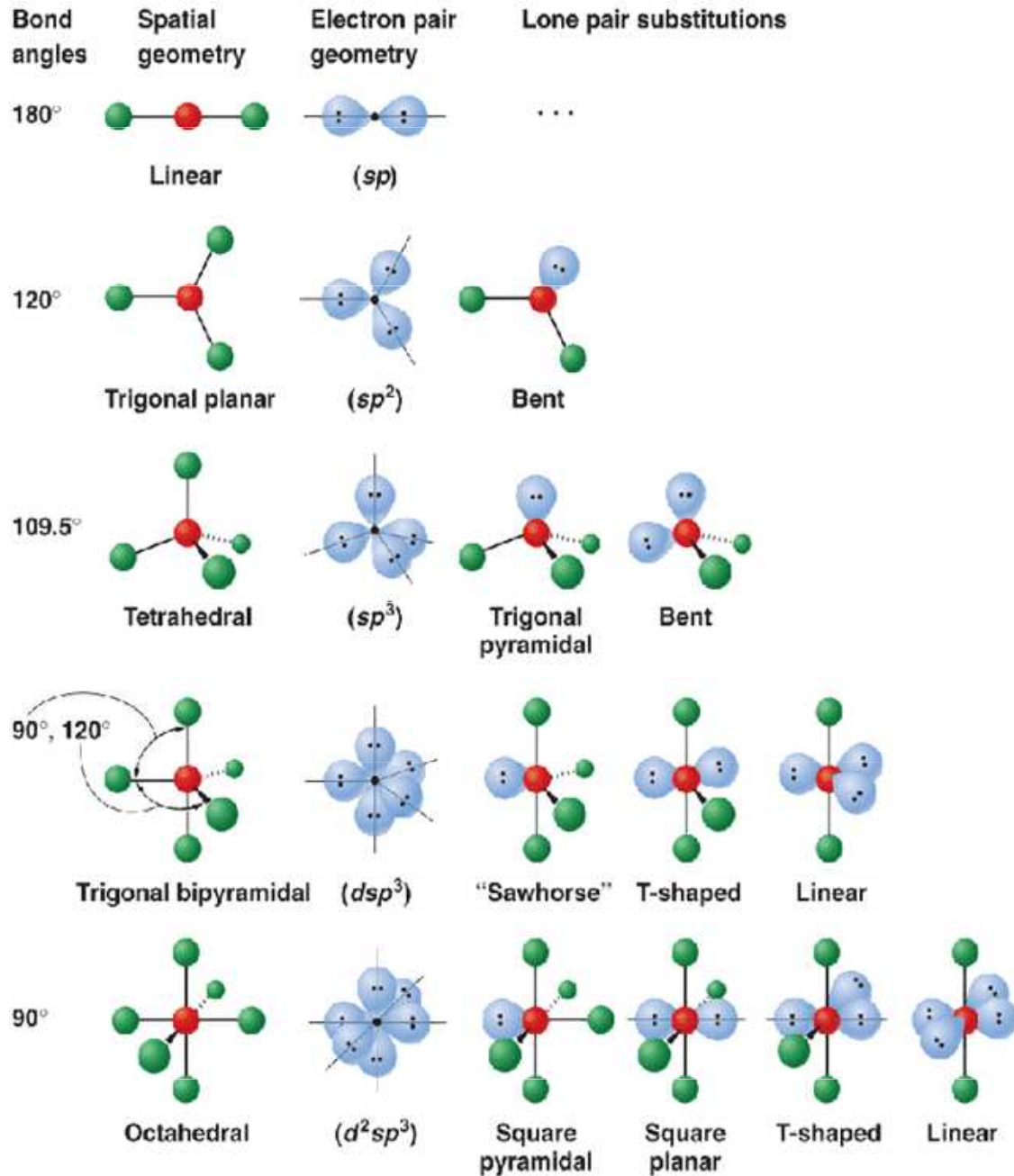
sterické číslo = 4



sterické číslo = 3



VSEPR



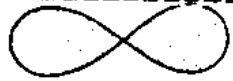
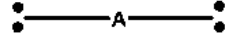

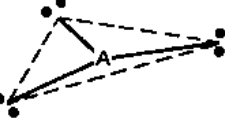

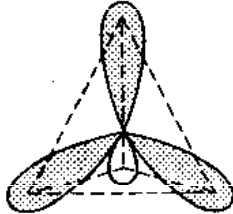
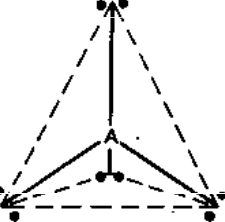


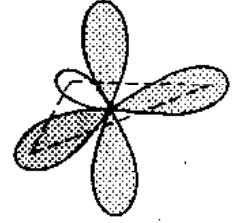
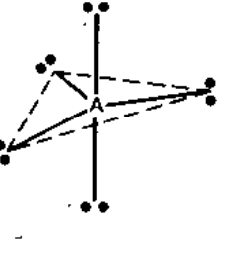



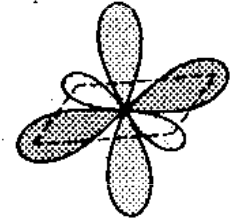
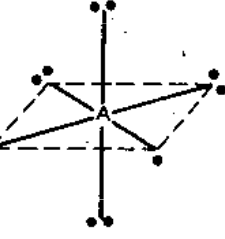
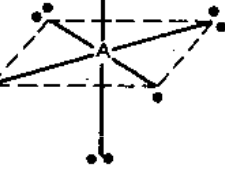
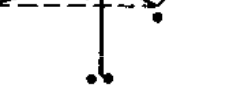
Tvary molekul odvozené z modelu VSEPR

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	 B — A — B	0
rovnostředný trojúhelník 3 elektro-nové páry	lineární	1	loměný	2
	ABE ₂	2	 B — A — B	0
	AB ₂ E	1	trojúhelník	3
tetraedr 4 elektro-nové páry	lineární	1	loměný	2
	ABE ₃	3	 B — A — B	2
	trigonální pyramida	3	tetraedr	4
	AB ₃ E	1	 B — A — B	0
trigonální bipyramida 5 elektro-nových párů	lineární	1	lineární	2
	ABE ₄	4	tvář T	3
	AB ₂ E ₃	3	 B — A — B	2
	deformovaný tetraedr	4	trigonální bipyramida	5
	AB ₄ E	1	 B — A — B	0
oktaedr 6 elektro-nových párů	lineární	1	lineární	2
	ABE ₅	5	tvář T	3
	AB ₂ E ₄	4	 B — A — B	3
	čtverec	4	tetragonální pyramida	5
	AB ₄ E ₂	2	 B — A — B	6
	oktaedr	6	 B — A — B	0

The Likeness of Valence Bond Theory to VSEPR Theory

VALENCE-BOND THEORY

VSEPR THEORY

Bonding Orbitals	Non-bonding Orbitals	Hybridization	Orbital Shapes	Valence Shell Electron Pairs	VSEPR Formula	Electron-Pair Orientation	Geometric Shapes	Bond Angles	Example
2	0	sp		2	AX ₂		linear	180°	HgCl ₂ , BeCl ₂
3	0	sp ²		3	AX ₃		trigonal planar	120°	BF ₃ , In(CH ₃) ₃ , >C=
2	1			AX ₂ E		V-shaped	SnCl ₂ , PbBr ₂		
4	0	sp ³		4	AX ₄		tetrahedral	109.5°	CH ₄ , SnCl ₄ , SiF ₄
3	1			AX ₃ E		trigonal pyramidal	NH ₃ , PCl ₃ , H ₃ O ⁺		
2	2			AX ₂ E ₂		V-shaped	H ₂ O, SCl ₂ , OF ₂		
5	0	sp ³ d		5	AX ₅		trigonal bipyramidal	90° 120°	PCl ₅ , NbCl ₅
4	1			AX ₄ E		irregular tetrahedral	SF ₄ , TeCl ₄		
3	2			AX ₃ E ₂		T-shaped	ClF ₃		
2	3			AX ₂ E ₃		linear	ICl ₃ , XeF ₂		
6	0	sp ³ d ²		6	AX ₆		octahedral	90°	SF ₆
5	1			AX ₅ E		square pyramidal	BrF ₅		
4	2			AX ₄ E ₂		square planar	ICl ₄ , XeF ₄		

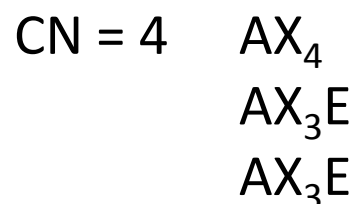
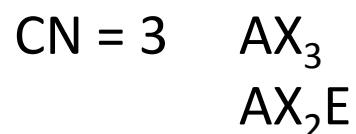
VSEPR: odhad tvaru molekuly bez Lewisova vzorce

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

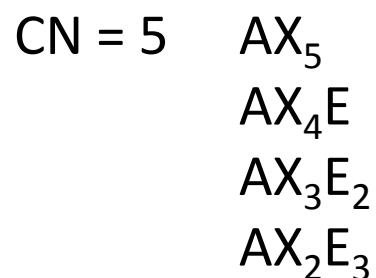
$$CN = (v/2) - 3n$$

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

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



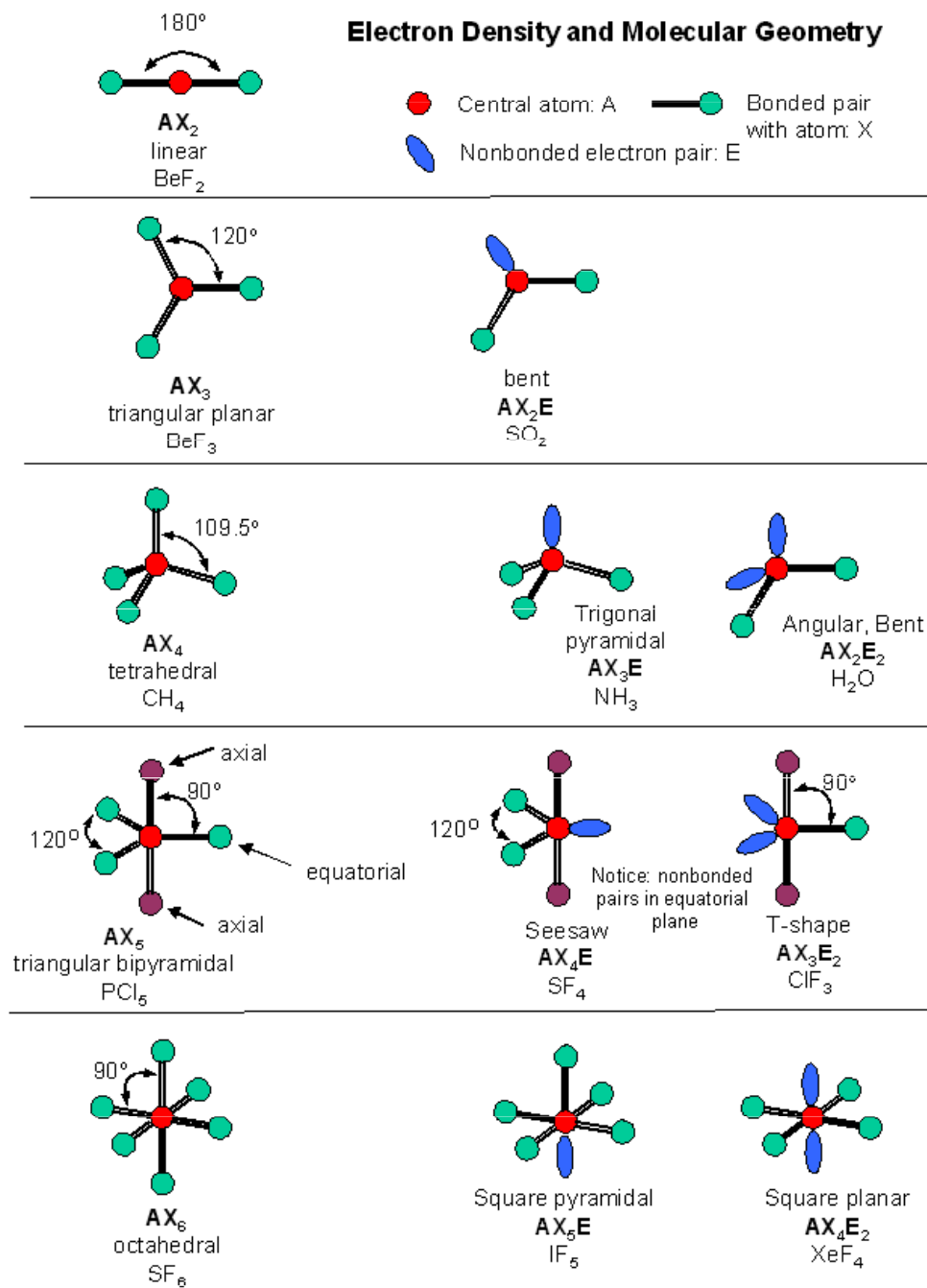
CN = 4 (čtvercově planární tvar u komplexních sloučenin)

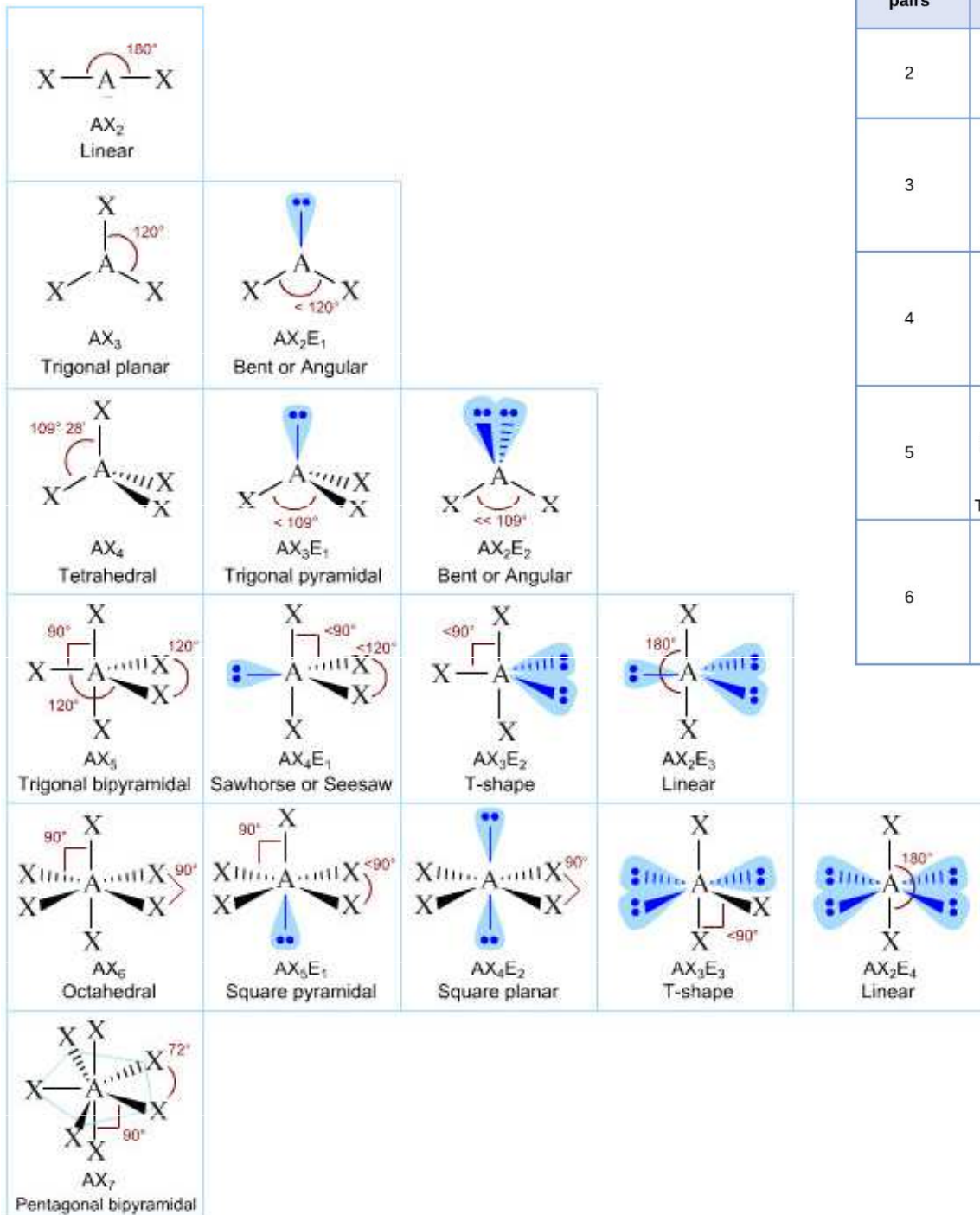


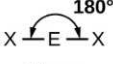
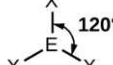
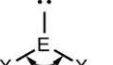
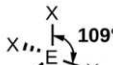


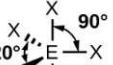


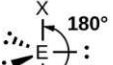





CN = 6 AX_6
 AX_5E
 AX_4E_2
 AX_3E_3
 AX_2E_4
 CN = 7 AX_7 (např. IF_7)

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





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

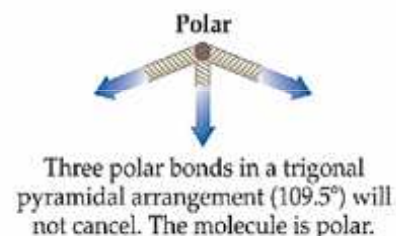
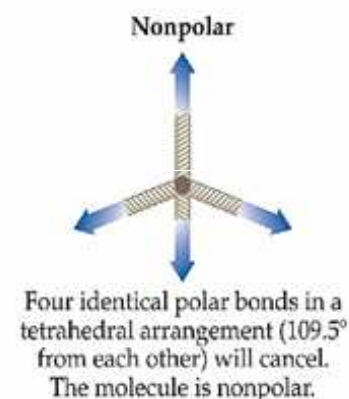
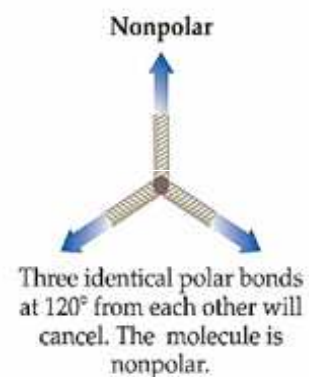
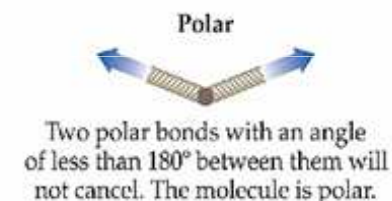
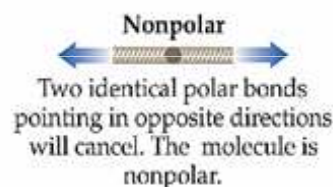
Vazebné úhly

- vliv volných elektronových párů na velikost vazebných úhlů.

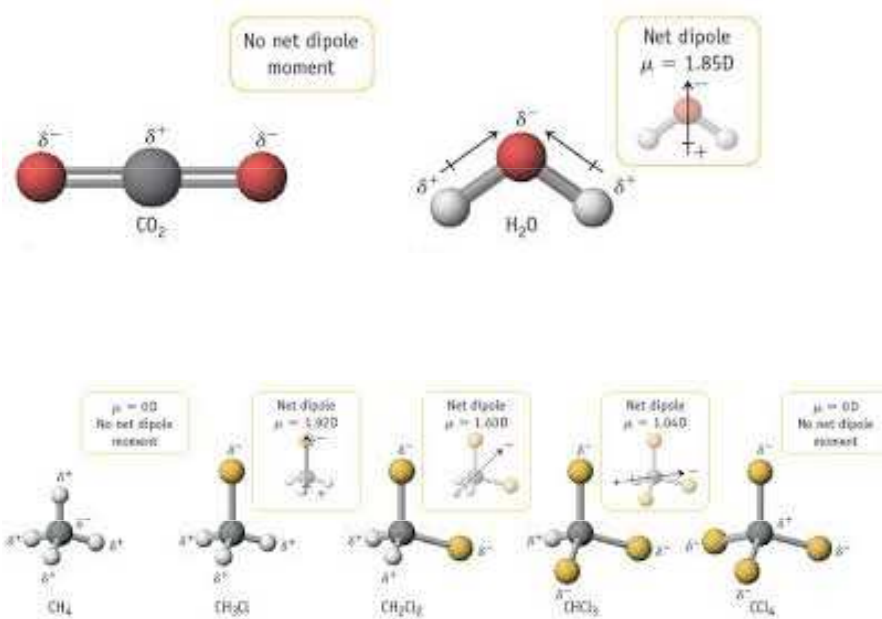
Polarita molekuly, dipólový moment

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 , ...)

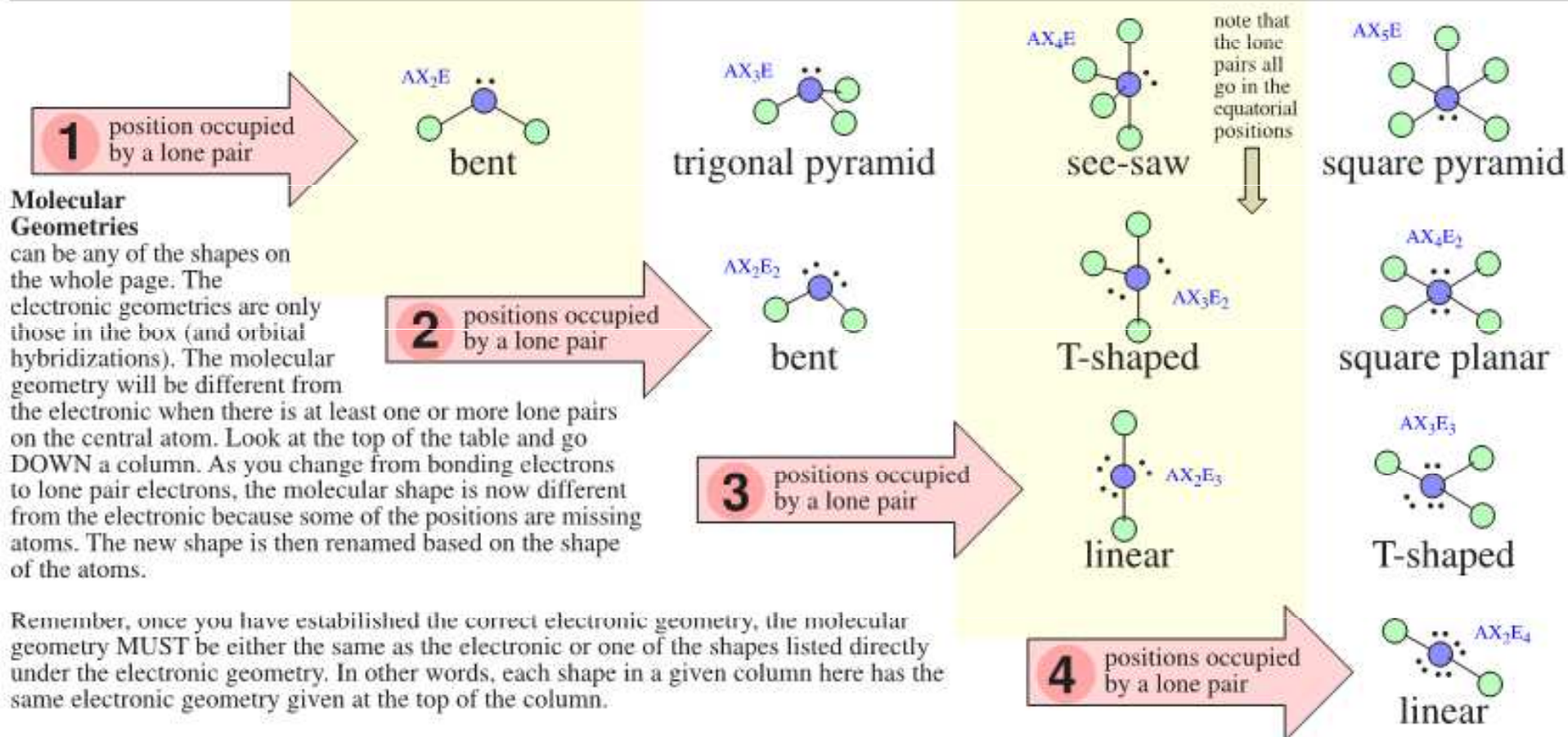
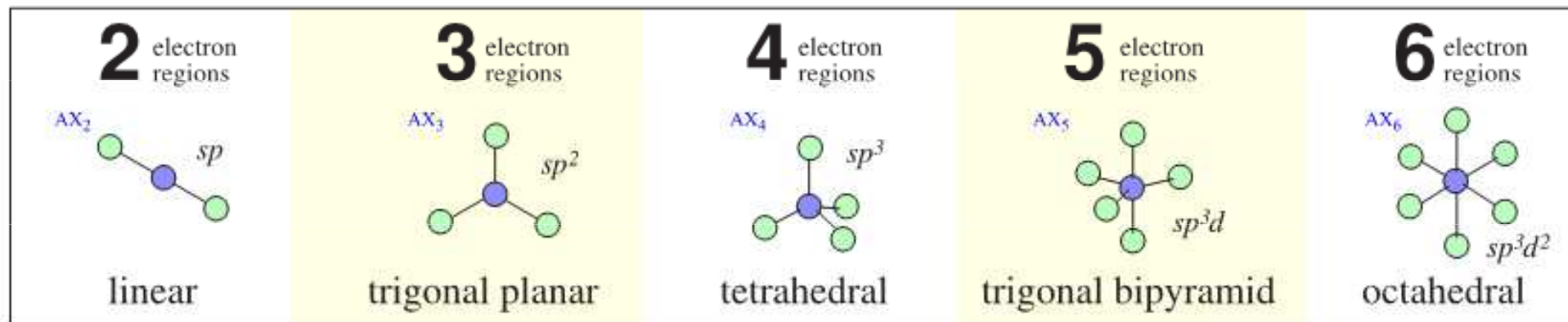
TABLE 10.3 Common Cases of Adding Dipole Moments to Determine Whether a Molecule Is Polar



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.



There are only **FIVE** possible electronic geometries which you establish by counting the number of electron regions surrounding the central atom



Polarity

If all the positions on the electronic geometry are the same (have the same atoms surrounding the central atom), the molecule is **NOT** polar because of the symmetry. Any of the other molecular geometries (except square planar and linear) under the box will be polar.

Zachariasenovo pravidlo

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

$$2p = v$$

lineární molekula typu AX_2

$$2p < v$$

lomená (angulární) molekula typu AX_2

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

$$3p = v$$

planární molekula typu AX_3

$$3p < v$$

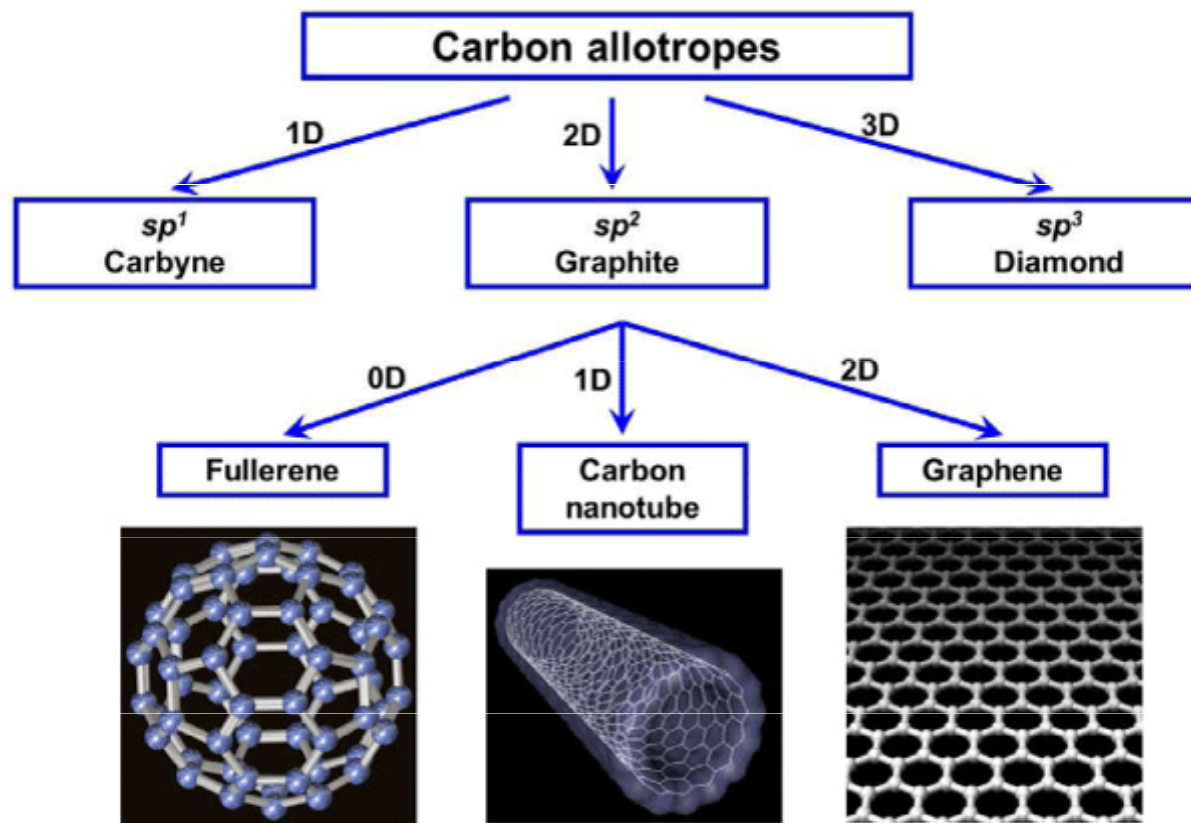
prostorová (pyramidální) molekula typu AX_3

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

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

Alotropické modifikace

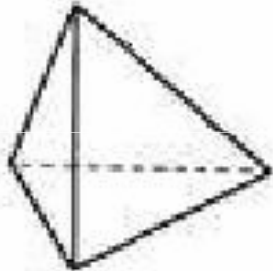
Alotropie (polymorfie) je vlastnost chemického prvku označující jeho schopnost vyskytovat se v několika různých strukturních formách, které mají výrazně odlišné fyzikální vlastnosti. Jednotlivé alotropické modifikace se liší typem krystalové soustavy, fyzikálními a mechanickými vlastnostmi.



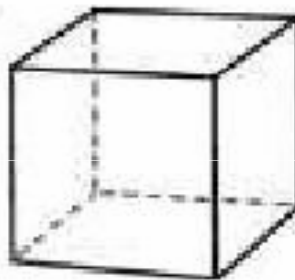
Eulerův vzorec

Euler 1735

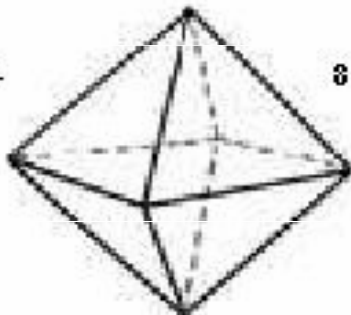
$$F + V - E = 2$$



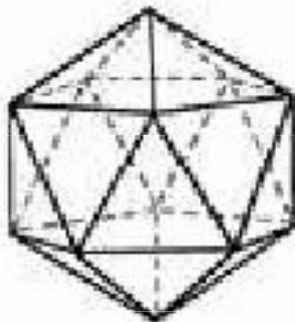
Tetrahedron
4 vertices. 6 edges. 4 faces.



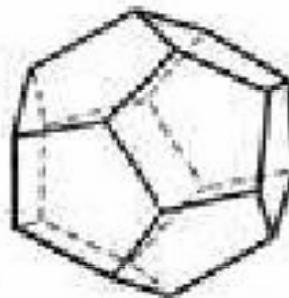
Cube
8 vertices. 12 edges. 6 faces.



Octahedron
6 vertices. 12 edges. 8 faces.

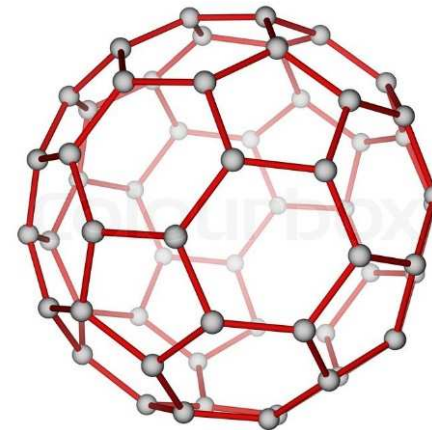


Icosahedron
12 vertices. 30 edges. 20 faces.



Dodecahedron
20 vertices. 30 edges. 12 faces.

V = počet vrcholů (vertices)
E = počet hran (edges)
F = počet ploch (faces)



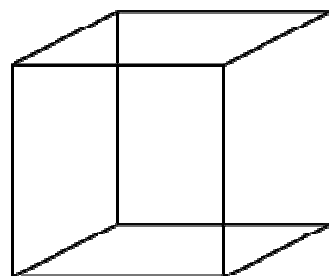
32 faces
(20 hexagonal)
(12 pentagonal)
90 edges
60 vertices

Fulleren C_{60}

Konvexní polyedry (Platónovská tělesa)

Eulerův vzorec

3D



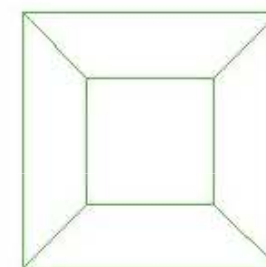
$$E = e$$

$$V = v$$

$$F - 1 = f$$



2D



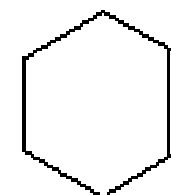
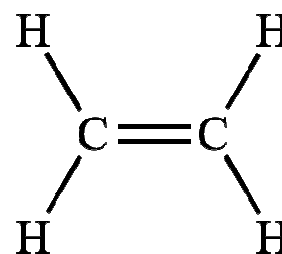
Cyklické a nenasycené molekuly

$$v - e + f = 1$$

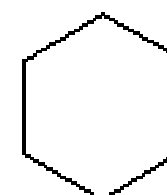
v = počet vrcholů (vertices)

e = počet hran (edges)

f = počet ploch (faces)



cyclohexene



cyclohexane

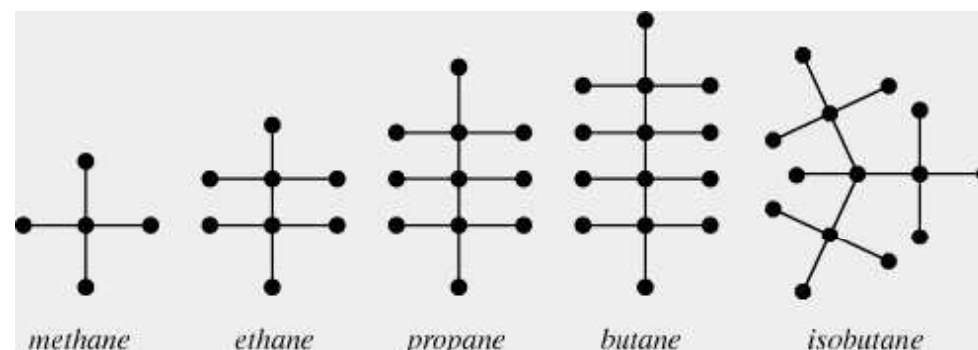
Alifatické nasycené molekuly

$$v - e + 0 = 1$$

v = počet vrcholů (vertices)

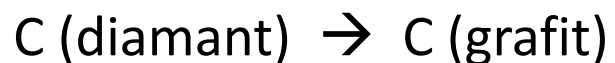
e = počet hran (edges)

f = počet ploch (faces) = 0



Příklad: Stabilita alotropických modifikací

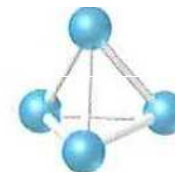
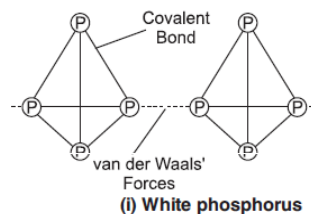
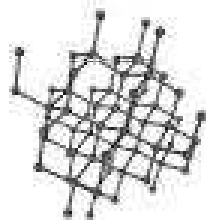
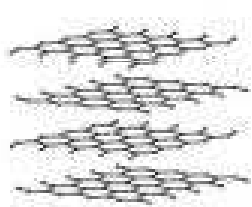
Stálé modifikaci je za standardních podmínek přiřazena nulová entalpie.



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



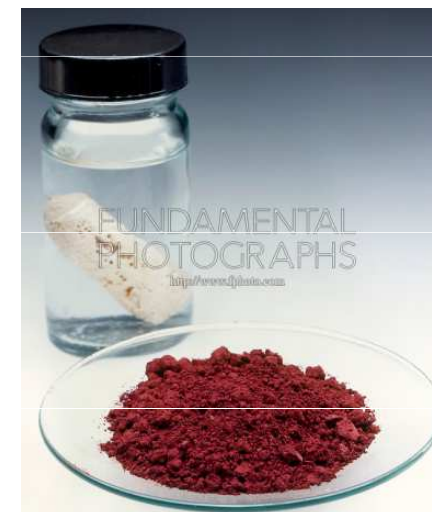
$$\Delta H_{298} = -17,57 \text{ kJ/mol}$$



White phosphorus



Red phosphorus



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

Krystalová struktura

Krystal je pevná látka, v níž jsou stavební prvky (atomy, molekuly nebo ionty) pravidelně uspořádány v opakujícím se vzoru, který se zachovává na velké vzdálenosti (oproti atomárním měřítkům). Struktura krystalu je tak určena základní jednotkou vzoru, nazývanou jednotková buňka, jejíž periodické opakování ve třech rozměrech tvoří krystalovou mřížku.

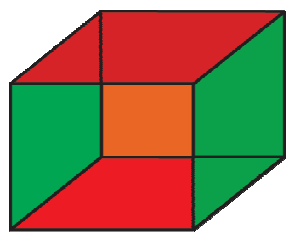
Eulerova rovnice

$$F + V - E = 2$$

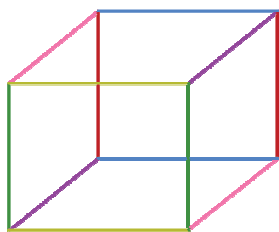
V = počet vrcholů (vertices)

E = počet hran (edges)

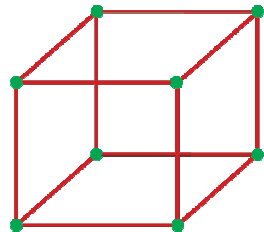
F = počet ploch (faces)



Faces = 6



Edges = 12



Vertices = 8

$$\text{Faces} + \text{Vertices} - \text{Edges} = 2$$

Příklad

$$F = 8$$

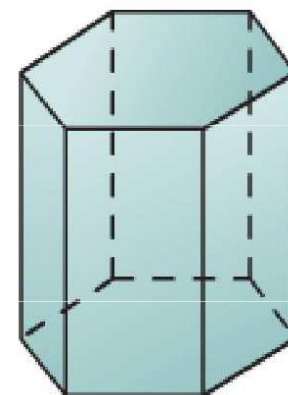
$$V = 12$$

$$E = 18$$

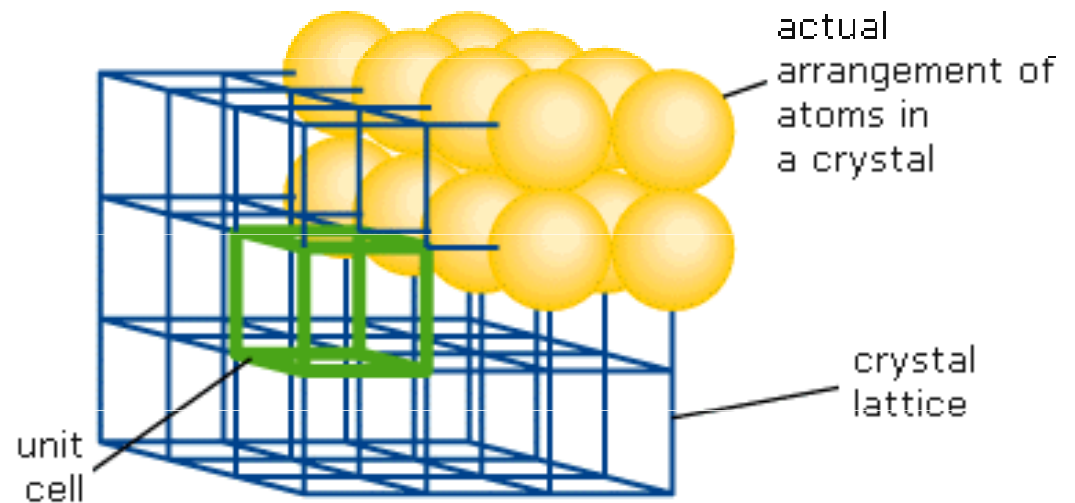
$$F + V = E + 2$$

$$8 + 12 = 18 + 2$$

$$20 = 20$$



Základní (elementární) buňka (krystalu krychlové soustavy)



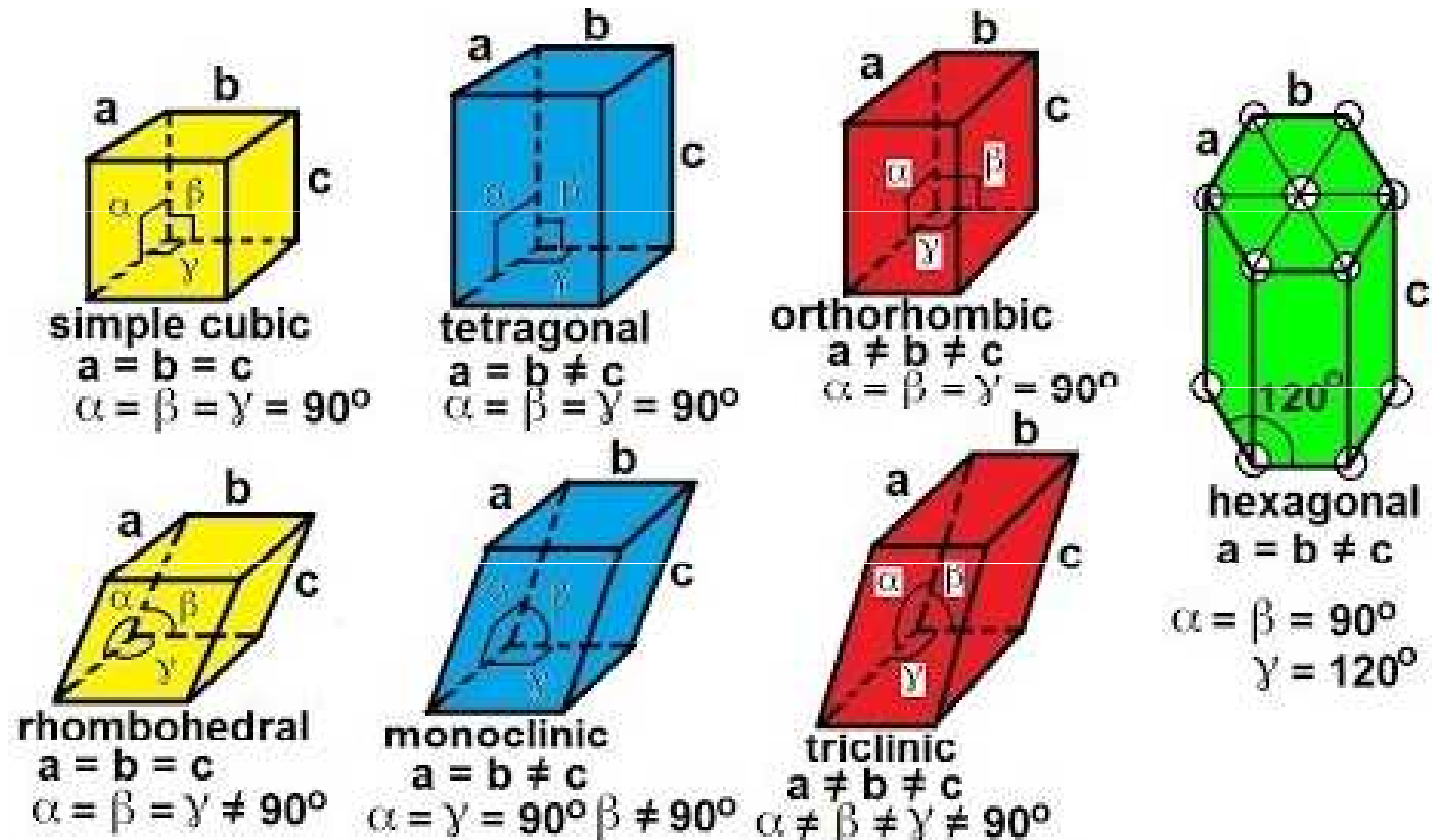
Prostorová mřížka – vychází z určitého bodu, jeho počátku a postupuje ve třech směrech po krocích o velikostech a , b , c ., - Tím se vytyčí určité body zvané uzlové body, – prostorová mřížka je souborem uzlových bodů v prostoru (v rámci krystalu)

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

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

Krystalografické soustavy

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

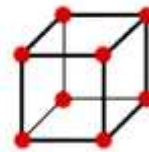


Stensenův zákon (zákon o stálosti úhlů hran): Pro každý krystalovaný minerál jsou charakteristické úhly krystalových hran, které svírají jeho jednotlivé plochy. U všech krystalů téhož nerostu jsou úhly krystalových hran stejné bez ohledu na velikost krystalu (je třeba vždy porovnávat úhly mezi stejnými plochami).

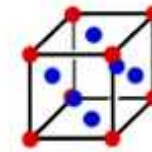
Bravaisovy buňky

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

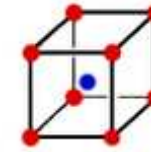
Bravais definoval
14 možných typů
základních buněk.



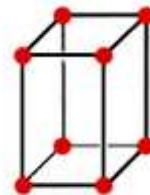
Simple
cubic



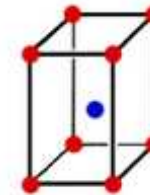
Face-centered
cubic



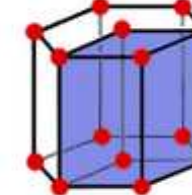
Body-centered
cubic



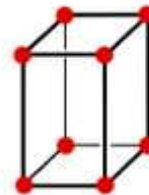
Simple
tetragonal



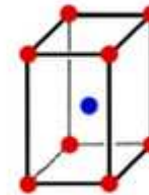
Body-centered
tetragonal



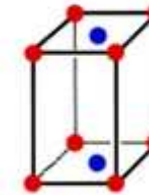
Hexagonal



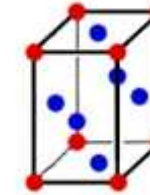
Simple
orthorhombic



Body-centered
orthorhombic



Base-centered
orthorhombic



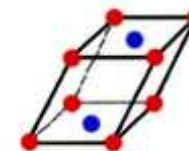
Face-centered
orthorhombic



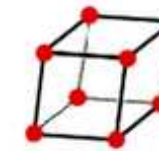
Rhombohedral



Simple
Monoclinic



Base-centered
monoclinic



Triclinic


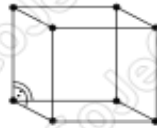
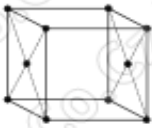
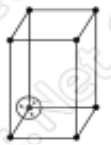
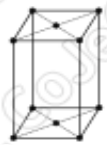
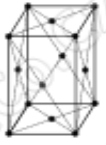


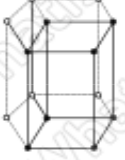





koordinální číslo

**počet nejbližších
sousedů**

koeficient zaplnění

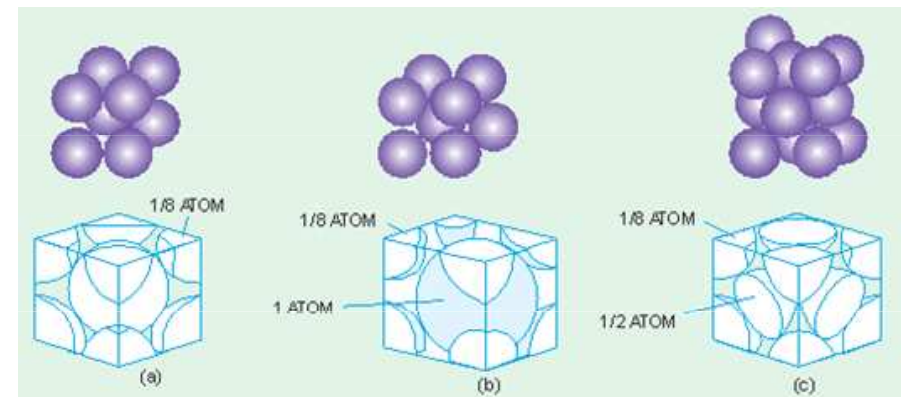
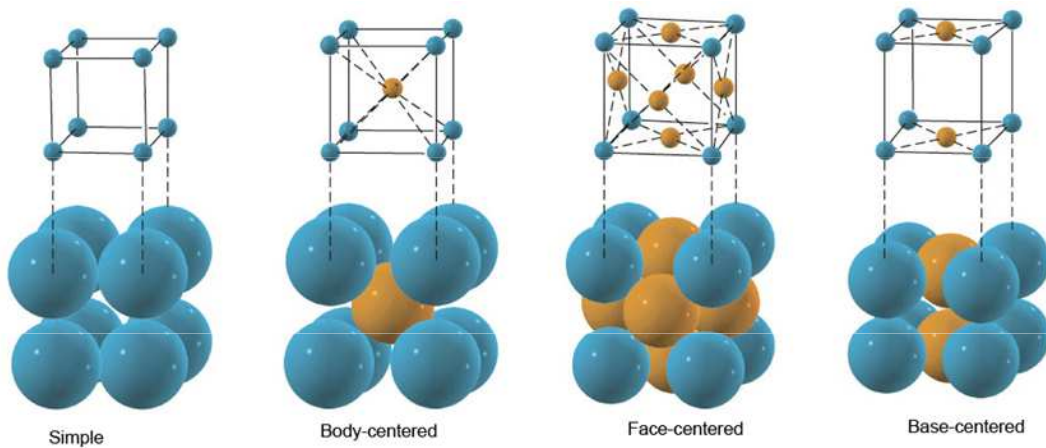
celkový objem atomů v buňce

celkový objem buňky

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

Počet atomů patřících elementární buňce

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



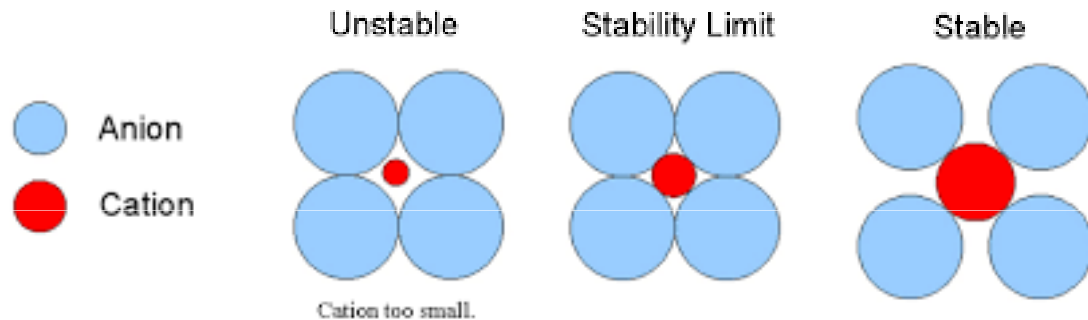
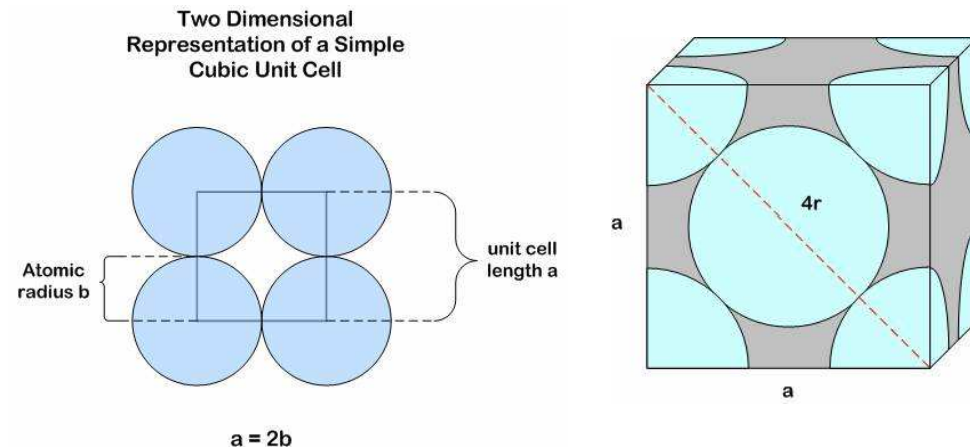
Iontový poloměr v krychlové soustavě

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

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

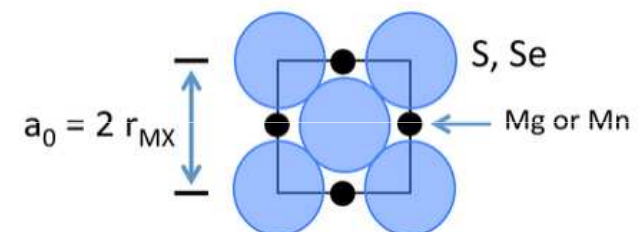
Prostorově-centrovaná krychlová struktura: $r = \sqrt{3}a/4$, atomy se dotýkají podél příčné diagonály krychle.

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



bond distance (r_{MX})

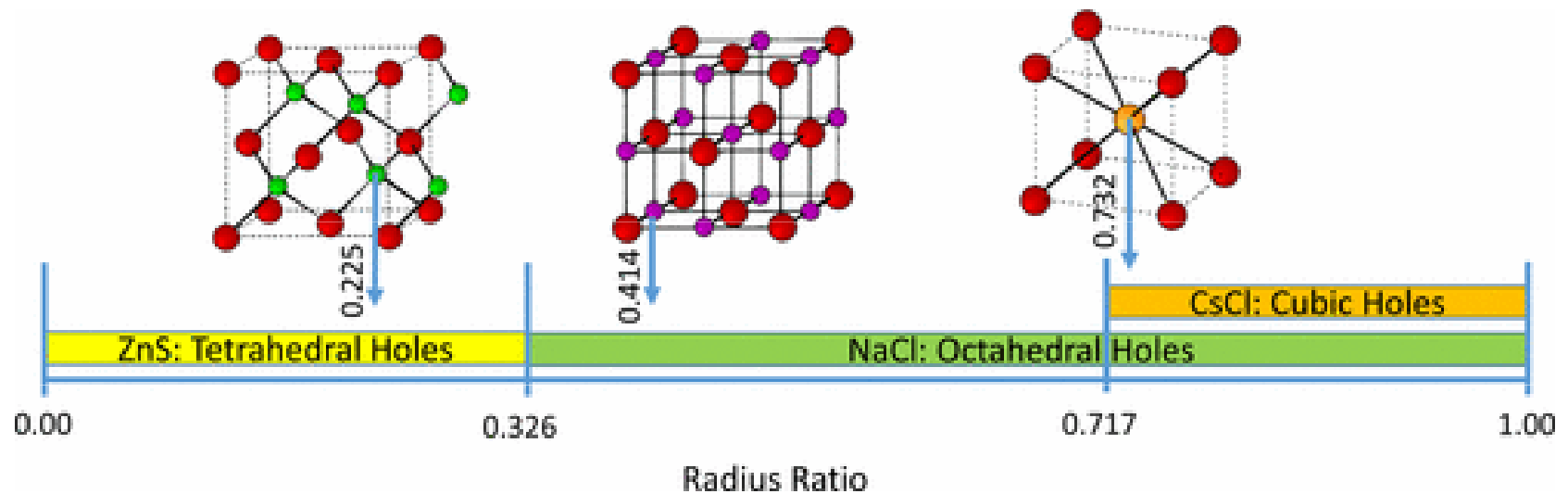
MgO 2.10	MgS 2.60	MgSe 2.73 Å
MnO 2.24	MnS 2.59	MnSe 2.73 Å



„Cation-anion radius ratio“

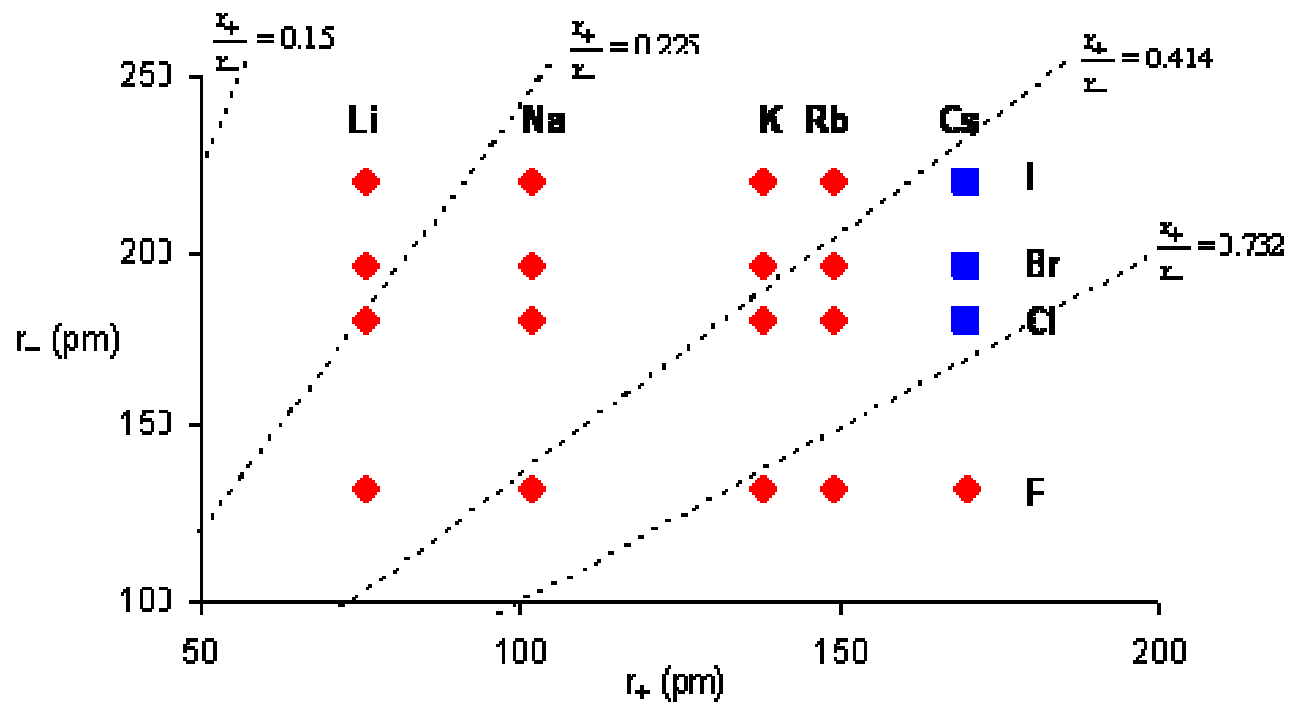
Huttig 1920
 Magnus 1922
 Goldschmidt 1927
 Pauling 1931

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



Group 1A	Group 2A	Group 3A	Group 6A	Group 7A
Li ⁺ 0.90 Li 1.28	Be ²⁺ 0.59 Be 0.96	B ³⁺ 0.41 B 0.84	O ²⁻ 1.26 O 0.66	F ⁻ 1.19 F 0.57
Na ⁺ 1.16 Na 1.66	Mg ²⁺ 0.86 Mg 1.41	Al ³⁺ 0.68 Al 1.21	S ²⁻ 1.70 S 1.05	Cl ⁻ 1.67 Cl 1.02
K ⁺ 1.52 K 2.03	Ca ²⁺ 1.14 Ca 1.76	Ga ³⁺ 0.76 Ga 1.22	Se ²⁻ 1.84 Se 1.20	Br ⁻ 1.82 Br 1.20
Rb ⁺ 1.66 Rb 2.20	Sr ²⁺ 1.32 Sr 1.95	In ³⁺ 0.94 In 1.42	Te ²⁻ 2.07 Te 1.38	I ⁻ 2.06 I 1.39

= cation = anion = neutral atom

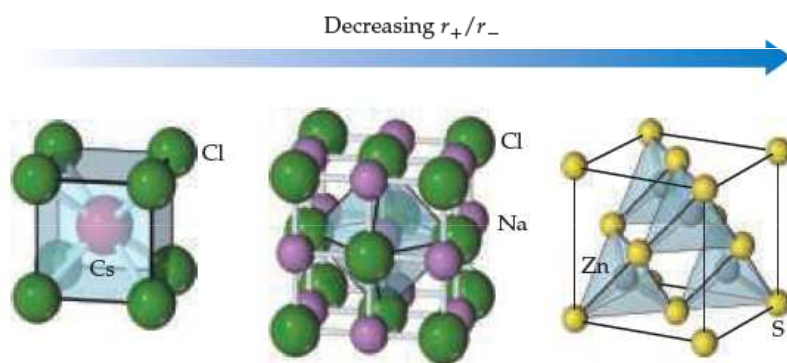


Poměr iontových poloměrů a koordinační číslo

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

CN je koordinační číslo

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



	CsCl	NaCl	ZnS
Cation radius, r_+ (Å)	1.81	1.16	0.88
Anion radius, r_- (Å)	1.67	1.67	1.70
r_+/r_-	1.08	0.69	0.52
Cation coordination number	8	6	4
Anion coordination number	8	6	4

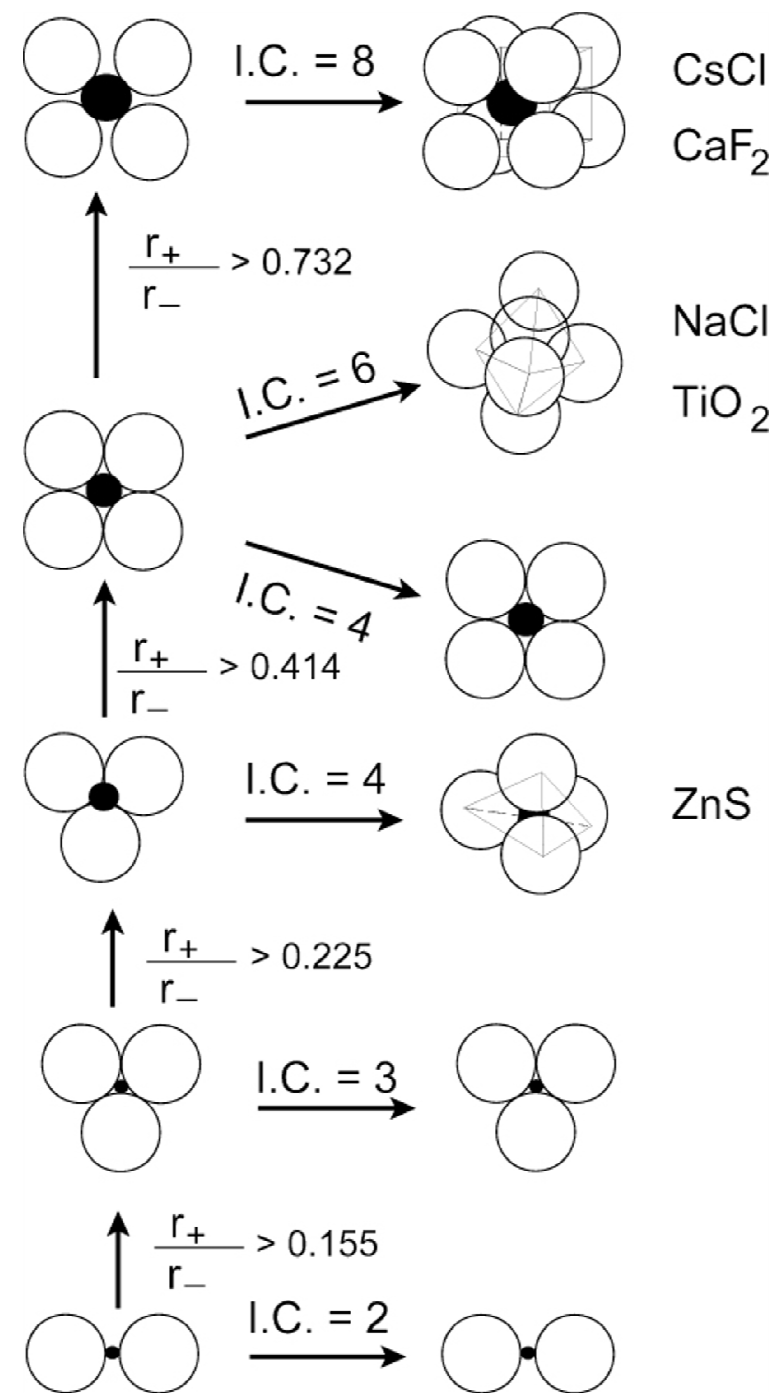

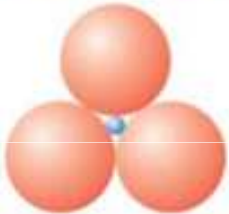

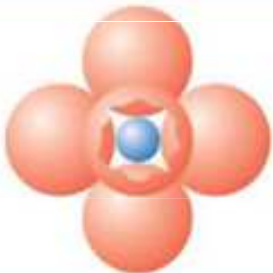
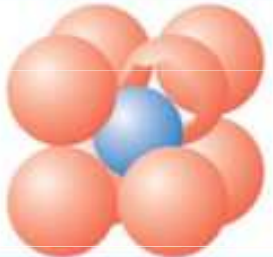
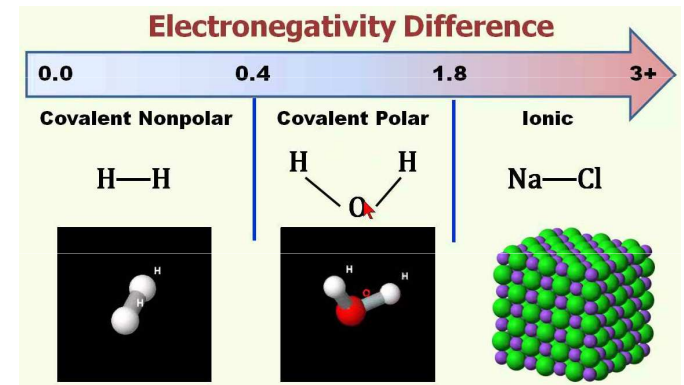
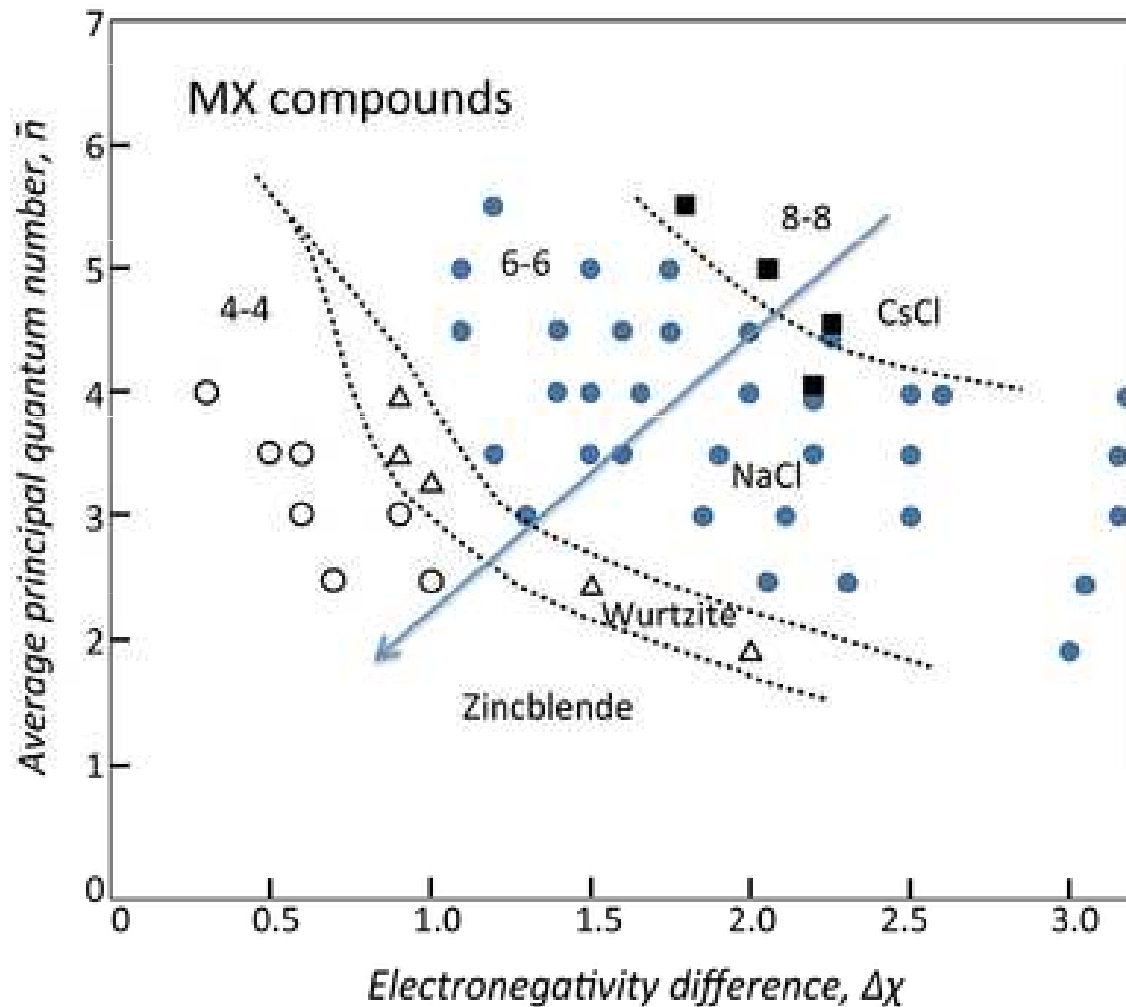


Table 12.2 Coordination Numbers and Geometries for Various Cation-Anion Radius Ratios (r_C/r_A)

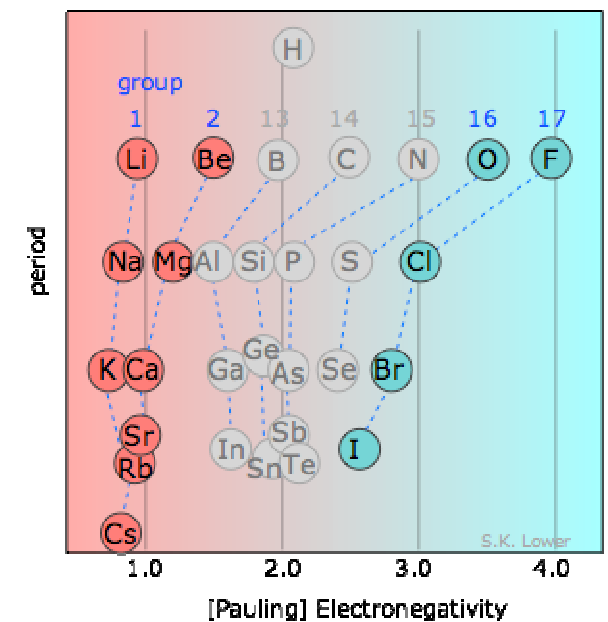
CN	r_C/r_A	Geometry	Crystal structure/Namesake
2	<0.155		
3	0.155-0.225		
4	0.225-0.414		"Zinc blend" (ZnS) "Diamond cubic" (Diamond)
6	0.414-0.732		"Rock salt" (NaCl)
8	0.732-1.0		For AX: "Cesium chloride" (CsCl) For AX ₂ : "Fluorite" (CaF ₂) For A ₂ X: "Anti-fluorite"

viz 1. Paulingovo pravidlo krystalové struktury

Moore – Pearsonův graf



Bond Type	Electronegativity Difference
pure covalent	< 0.4
polar covalent	between 0.4 and 1.8
ionic	> 1.8



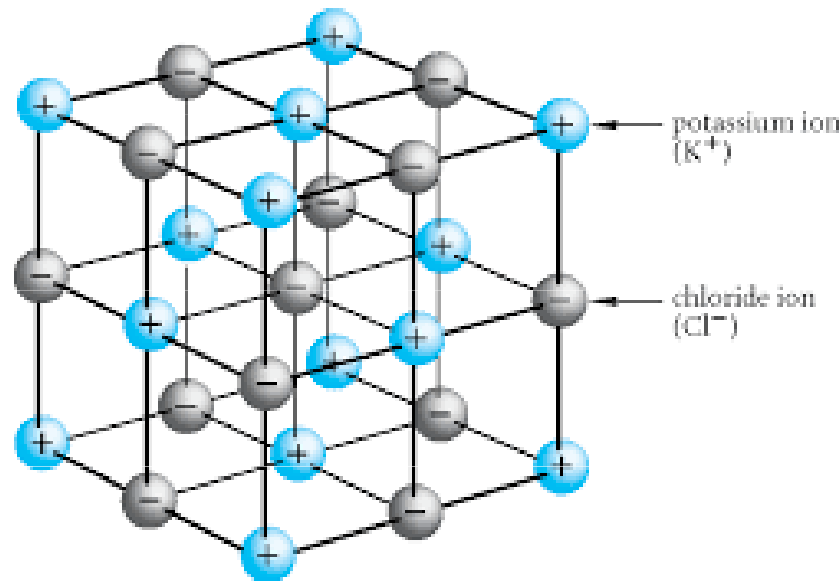
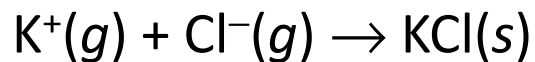
Energie iontové vazby

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



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

Hybnou silou procesu tudíž musí být tvorba krystalické tuhé fáze:



Mřížková energie

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

Mřížkovou energii lze určit z rovnic:

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

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

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

(zahrnuje i repulzní člen)

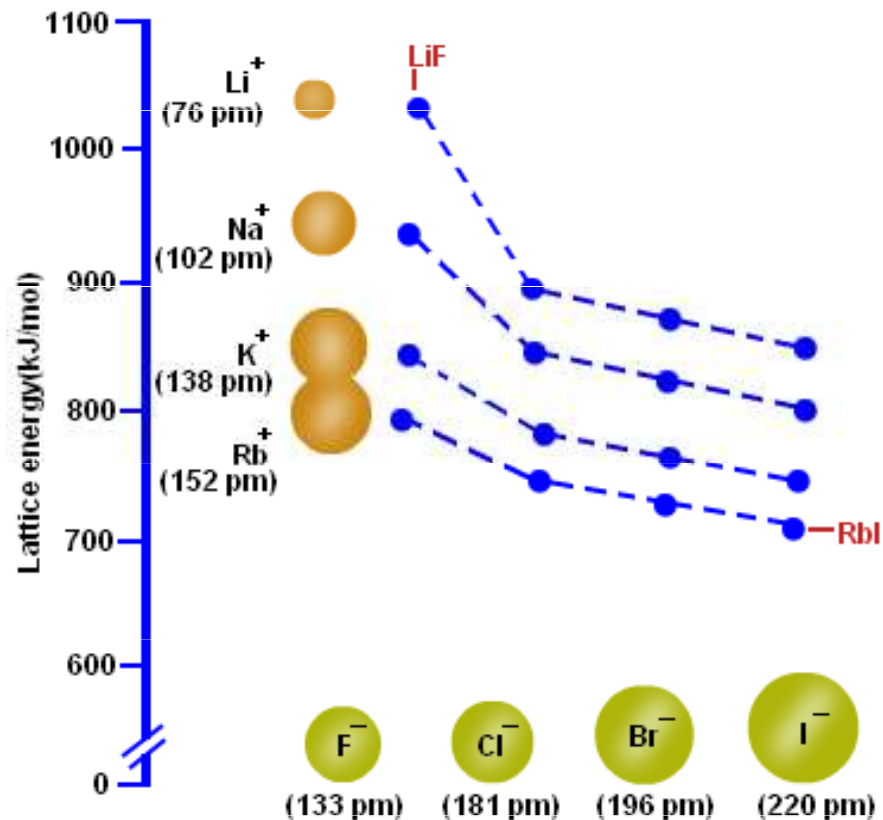
ρ = konstanta závislá na kompresibilitě krystalu; pro alkalické halogenidy je 30 pm)

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

Kapustinského rovnice

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

Compound	Lattice Energy (kJ/mol)	Compound	Lattice Energy (kJ/mol)
LiF	1030	MgCl ₂	2326
LiCl	834	SrCl ₂	2127
LiI	730	MgO	3795
NaF	910	CaO	3414
NaCl	788	SrO	3217
NaBr	732	ScN	7547
NaI	682		
KF	808		
KCl	701		
KBr	671		
CsCl	657		
CsI	600		

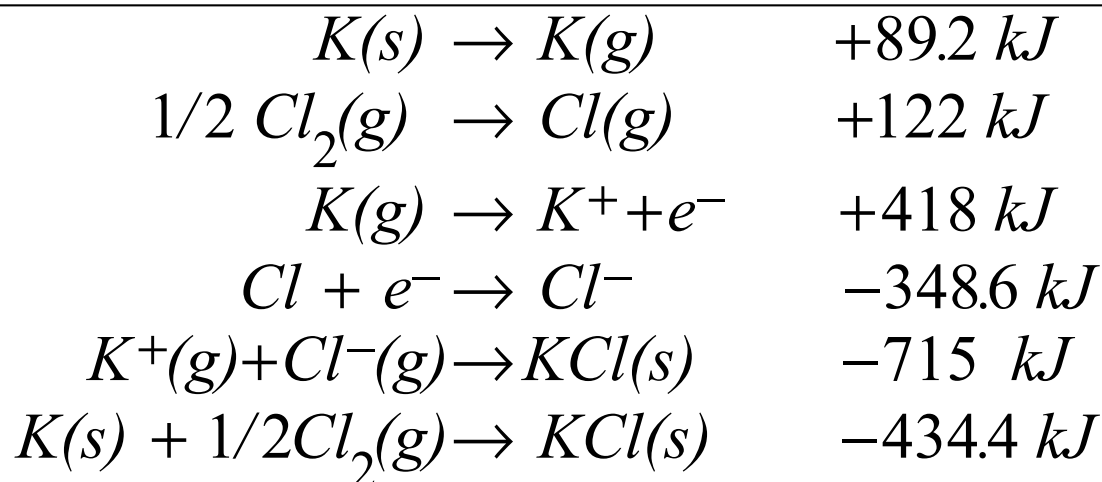


Kromě výpočtu z rovnic lze mřížkovou energii určit na základě **Haber – Bornova cyklu**. U látek s vysokým podílem kovalence se experimentální a vypočítané hodnoty mřížkové energie výrazně liší.

Bornův-Haberův cyklus a mřížková energie

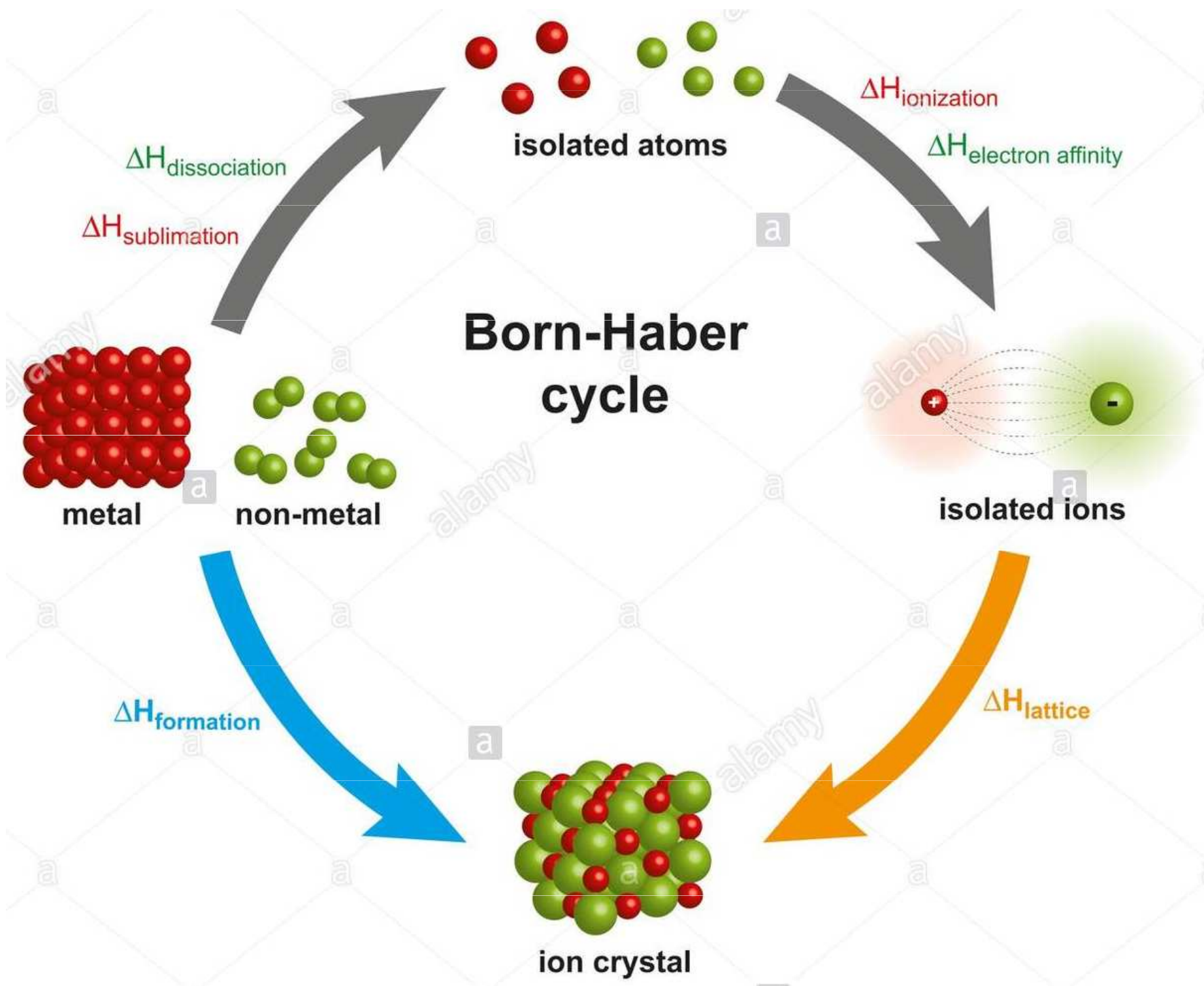
Celková energetická změna při vzniku krystalické fáze může být určena z Bornova-Haberova cyklu, který zahrnuje všechny postupné kroky při vzniku krystalu z prvků. Např. pro krystalický KCl najdeme:

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

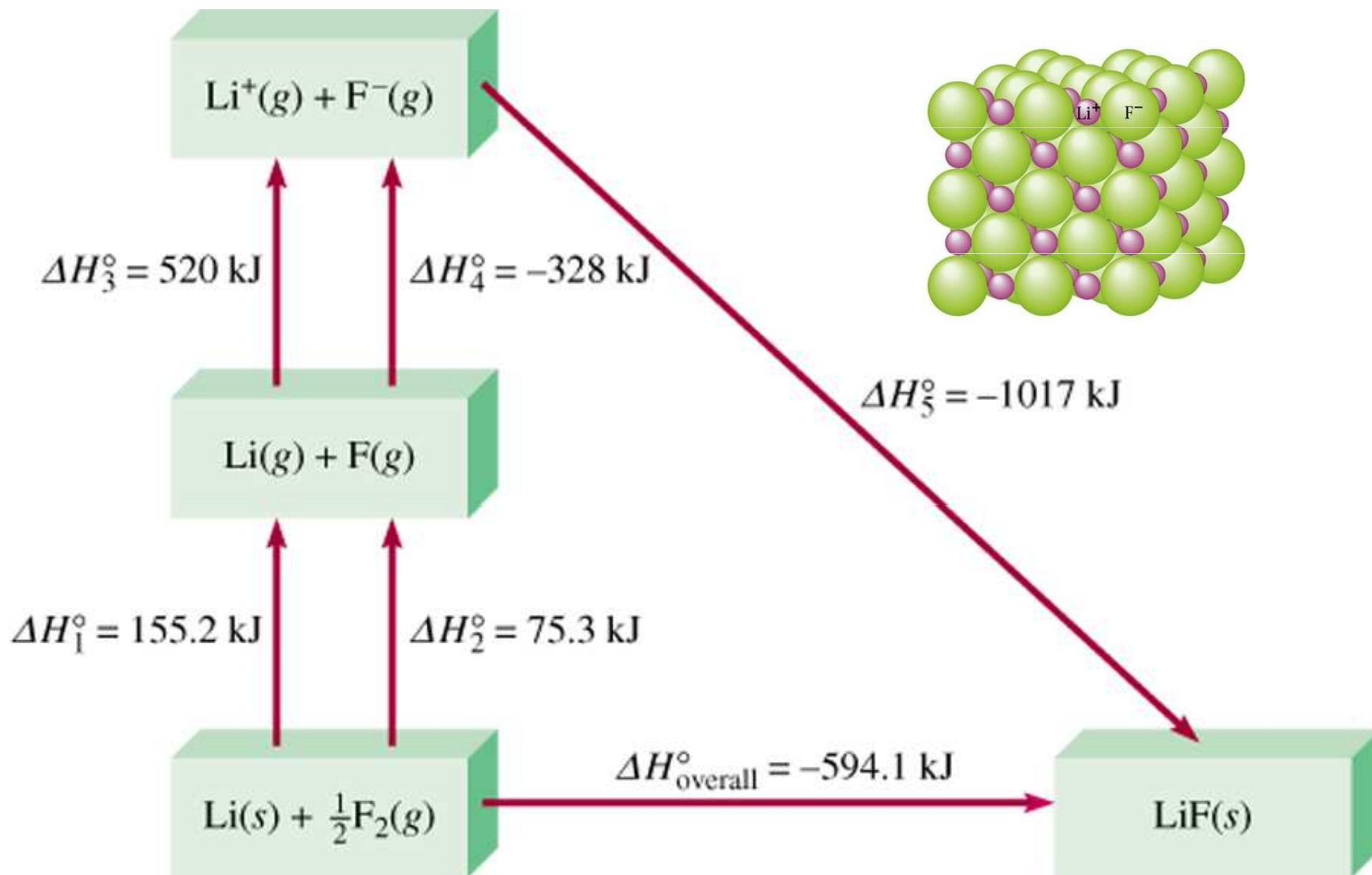


Celková energie -434 kJ/mol potvrzuje že jde o energeticky výhodný proces. Energie 5. kroku je (záporná) mřížková energie.

Born-Haber cycle

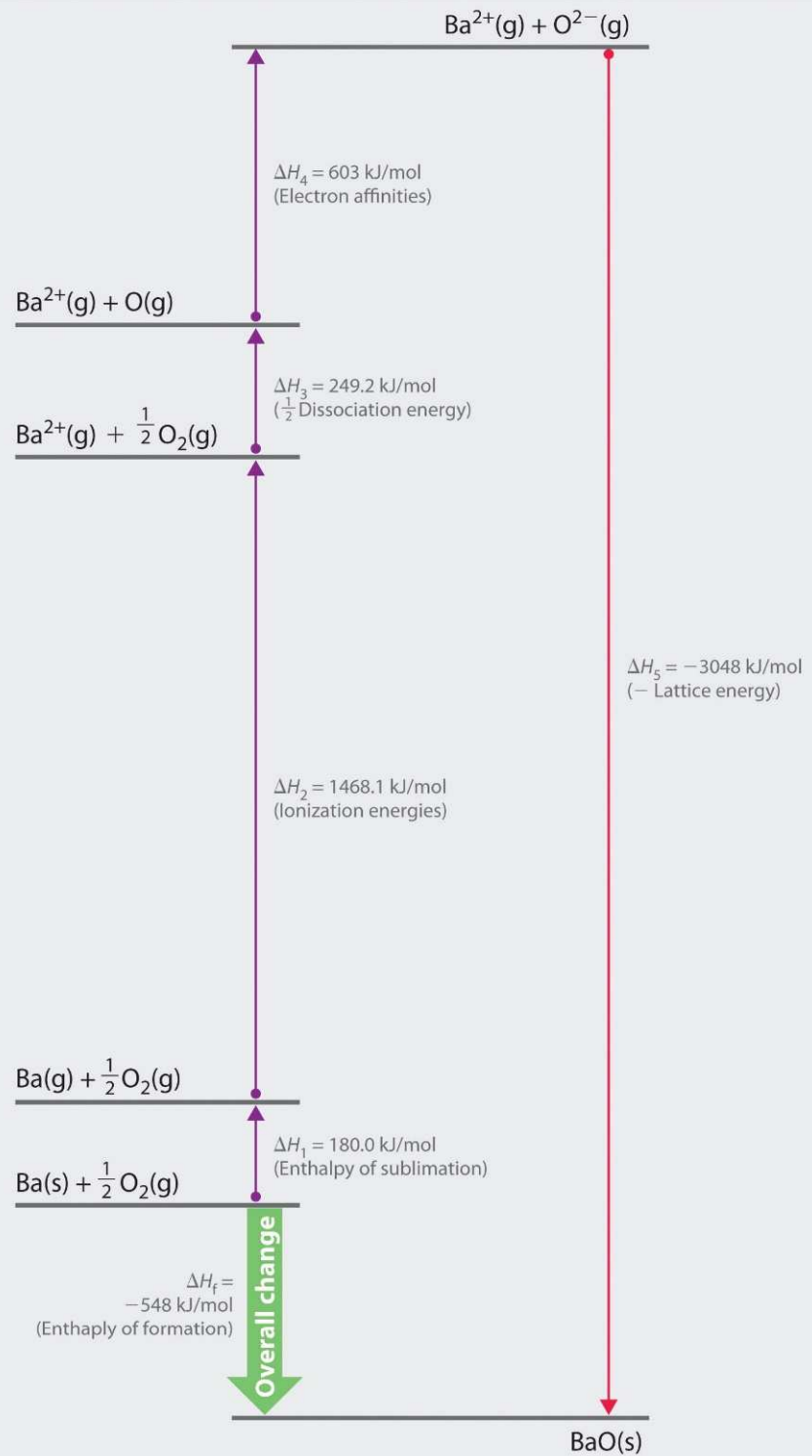
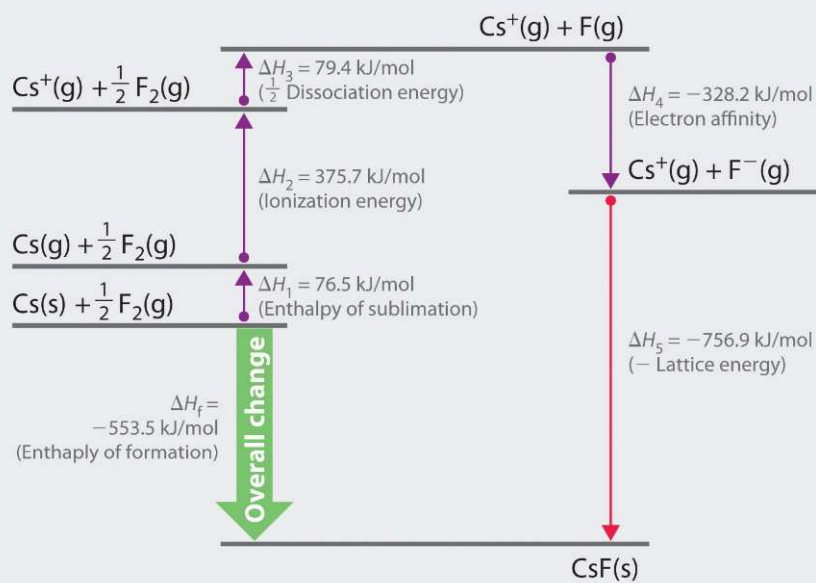
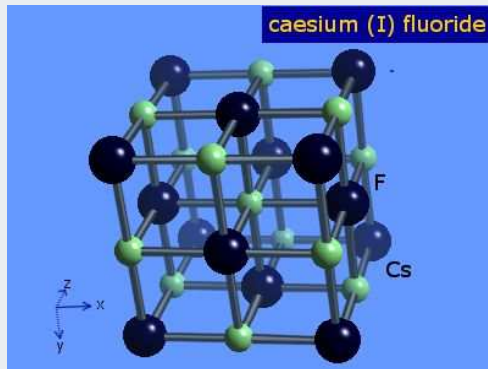
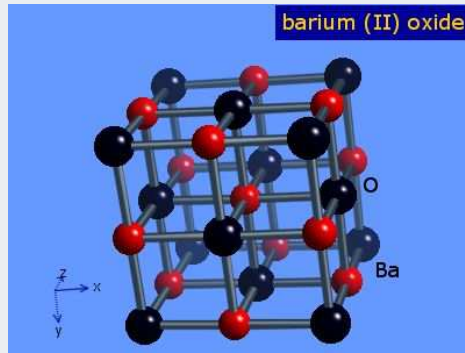


Bornův-Haberův cyklus pro určení mřížkové energie



$$\Delta H_{\text{overall}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

Enthalpy, H

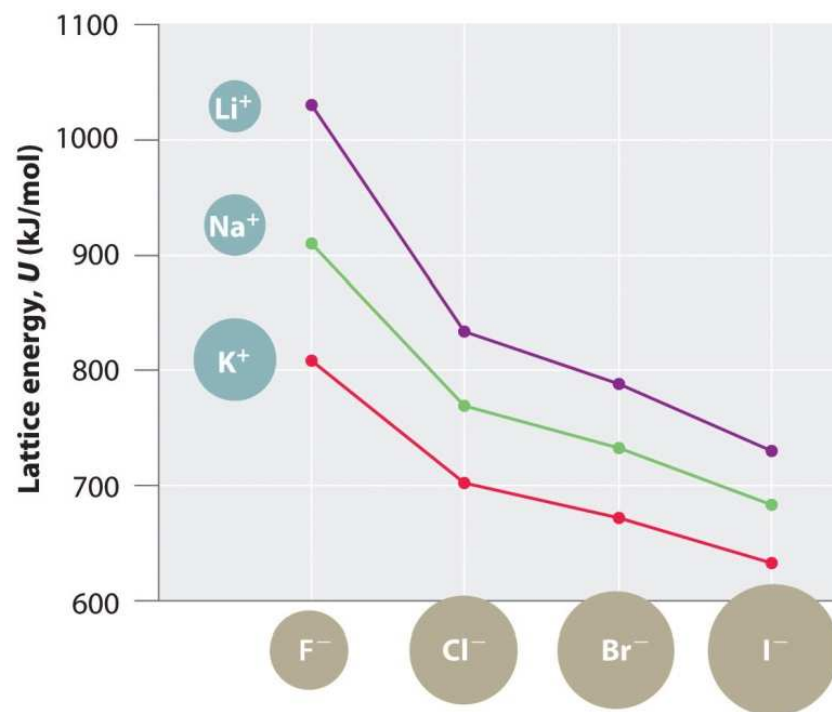
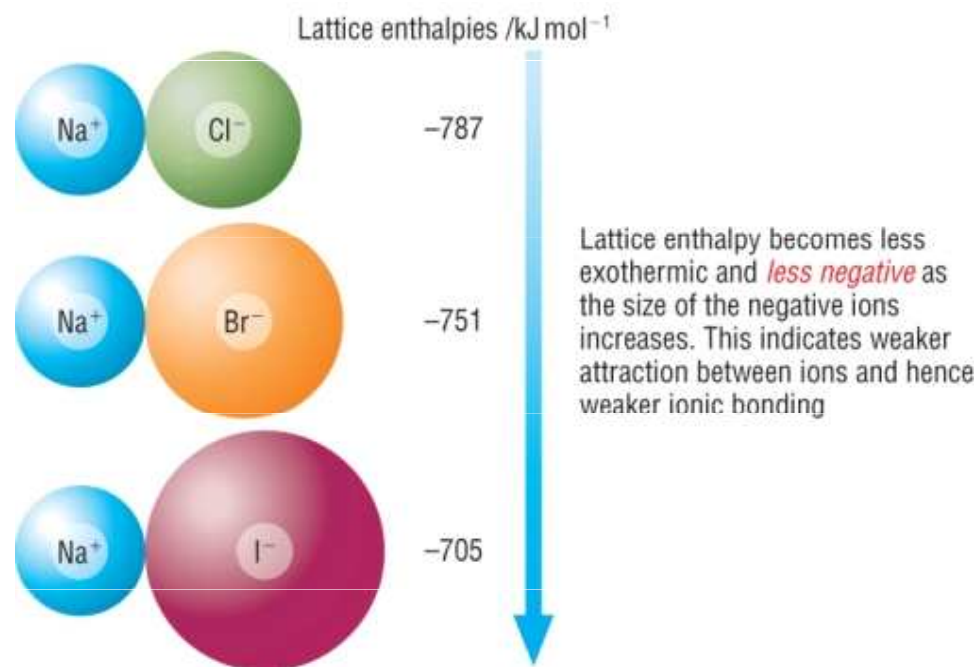


Mřížková energie

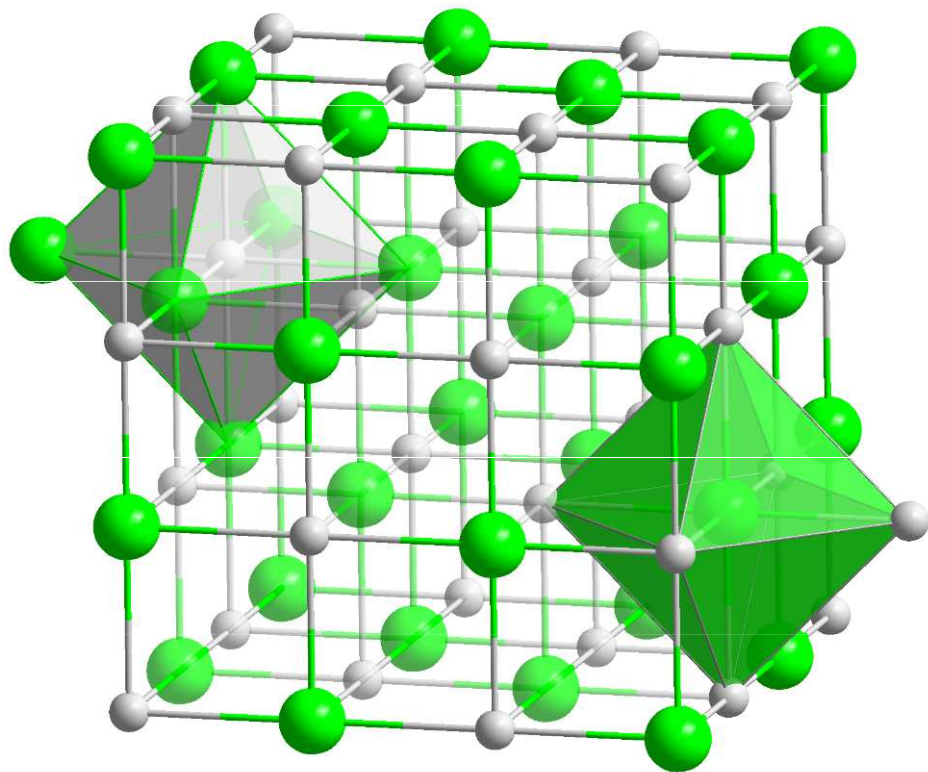
Table 20.5 Lattice enthalpies, $\Delta H_L^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$

	F	Cl	Br	I
Halides				
Li	1037	852	815	761
Na	926	787	752	705
K	821	717	689	649
Rb	789	695	668	632
Cs	750	676	654	620
Ag	969	912	900	886

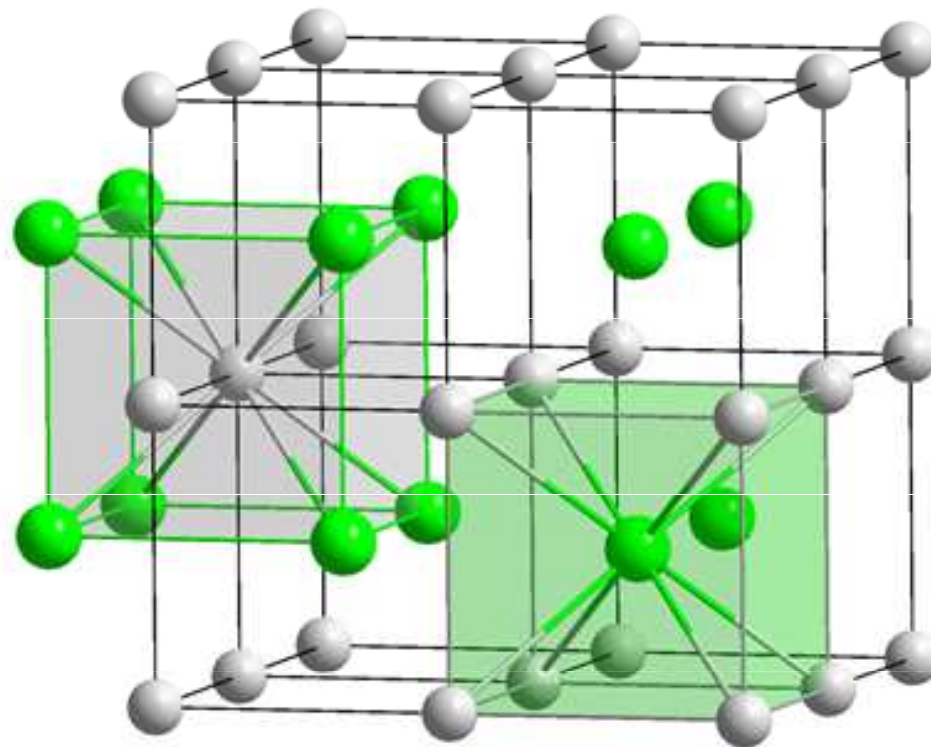
Compound	Interionic Distance (Angstroms)	Melting Point (Centigrade)	Lattice Energy (kcal/mol)
NaF	2.31	988	-201
NaCl	2.79	801	-182
NaBr	2.94	790	-173
NaI	3.18	660	-159



Struktura iontových krystalů typu AX

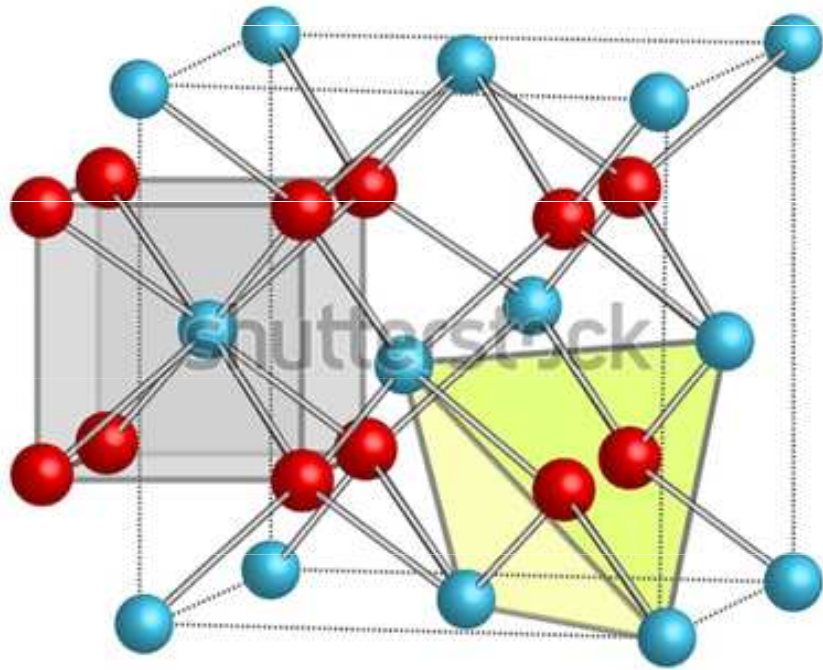


Struktura NaCl
(fcc)

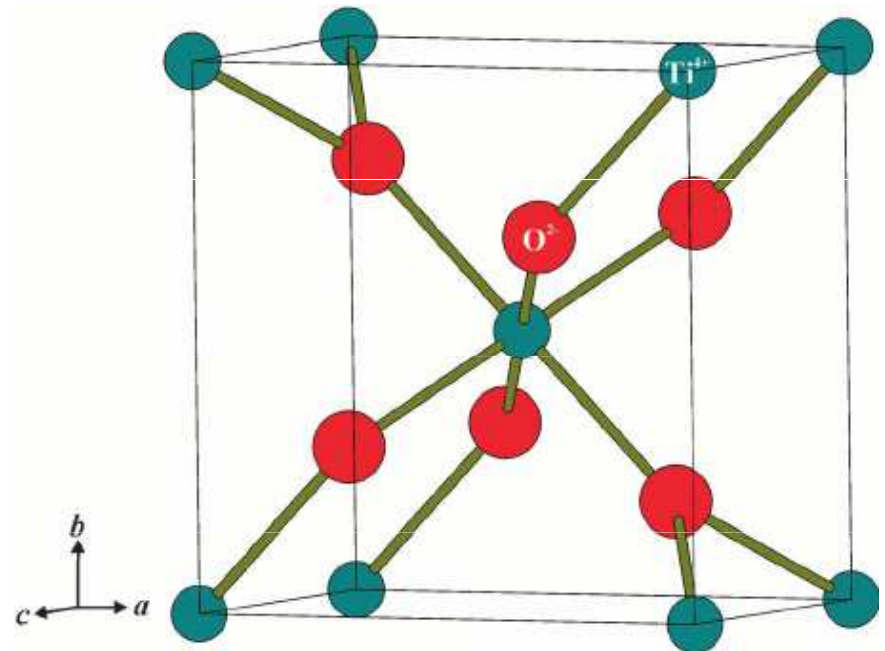


Struktura CsCl
(bcc)

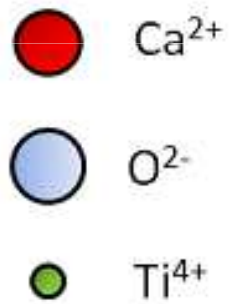
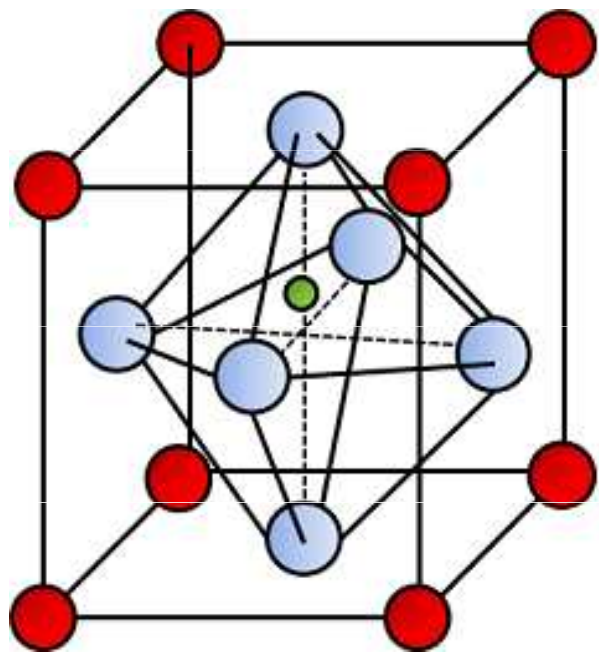
Struktura iontových krystalů typu AX₂



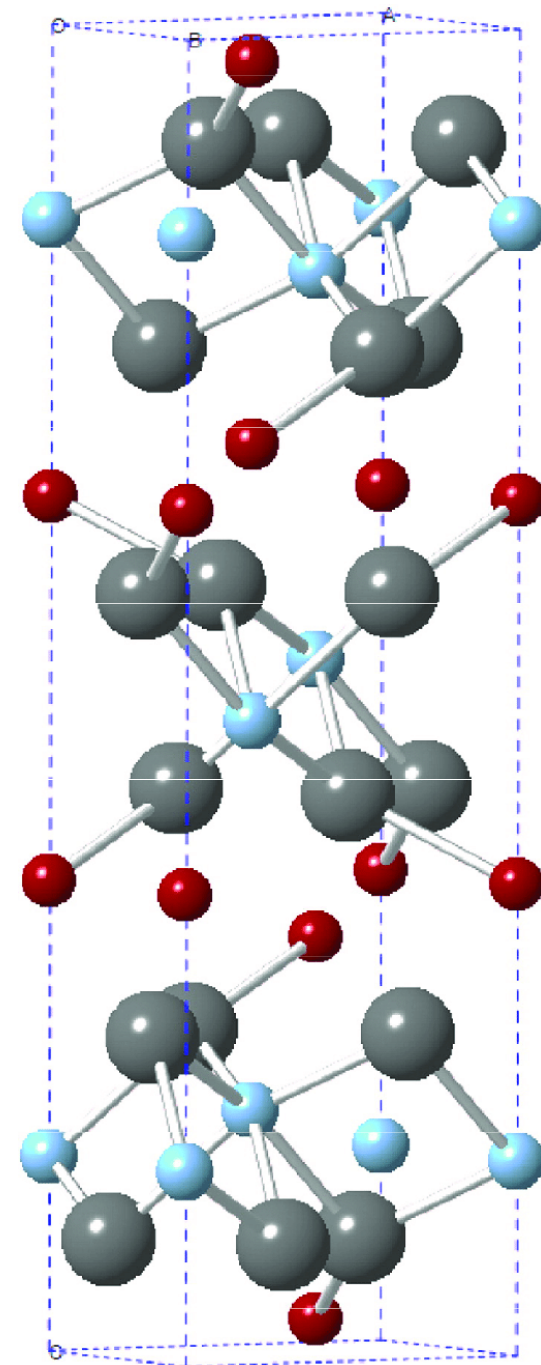
Struktura fluoritu CaF₂
(fcc)



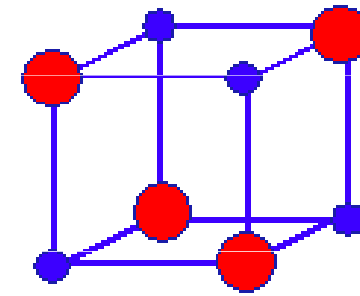
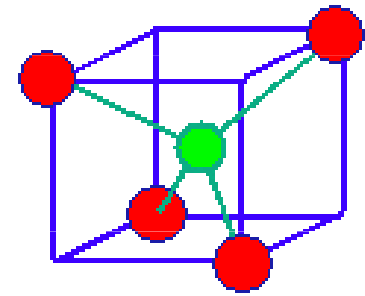
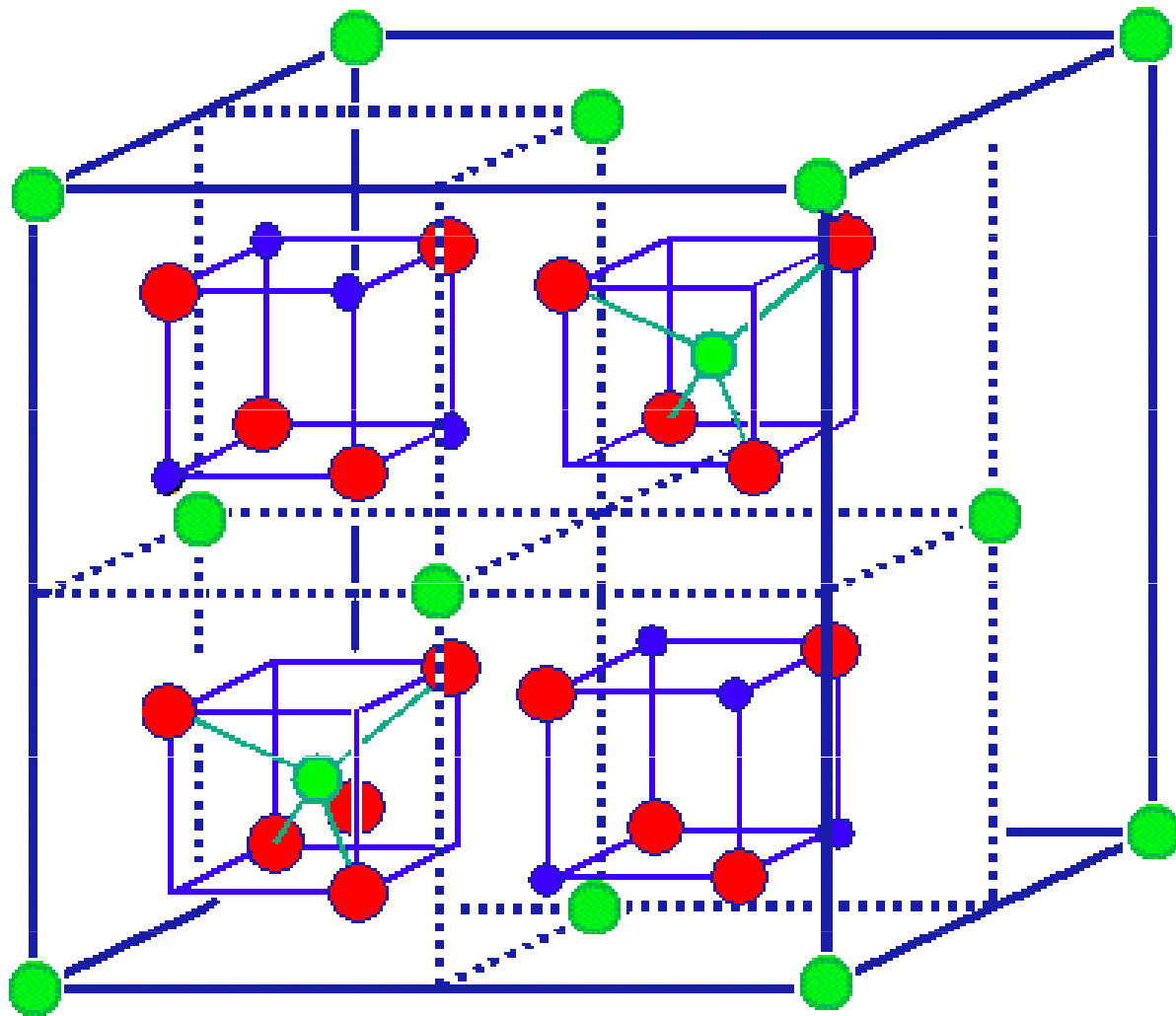
Struktura rutilu TiO₂
(bcc)






Perovskit (BaTiO_3 nebo CaTiO_3)

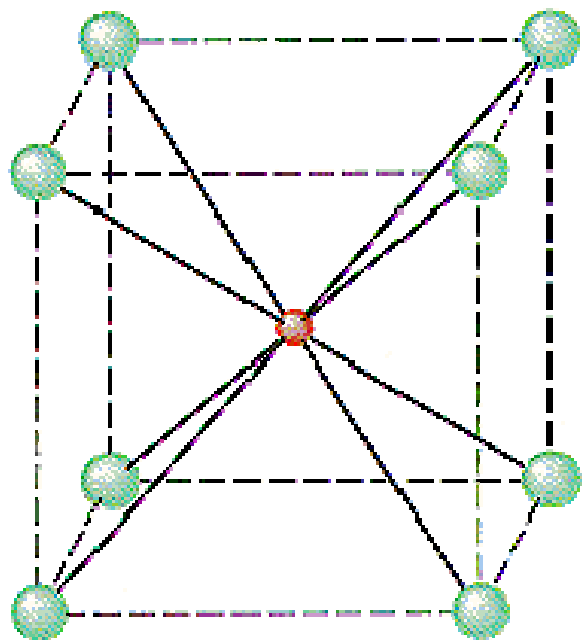


Ilmenit (FeTiO_3)

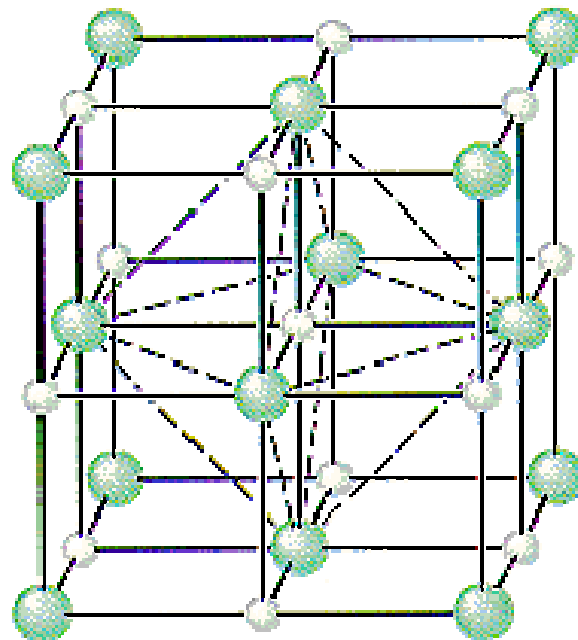


-  Oxygen
-  B (octahedral)
-  A (tetrahedral)

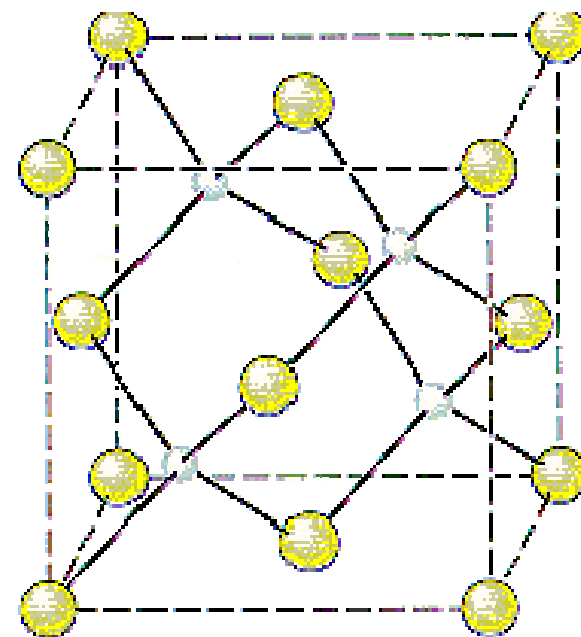
spinel (MgAl₂O₄)



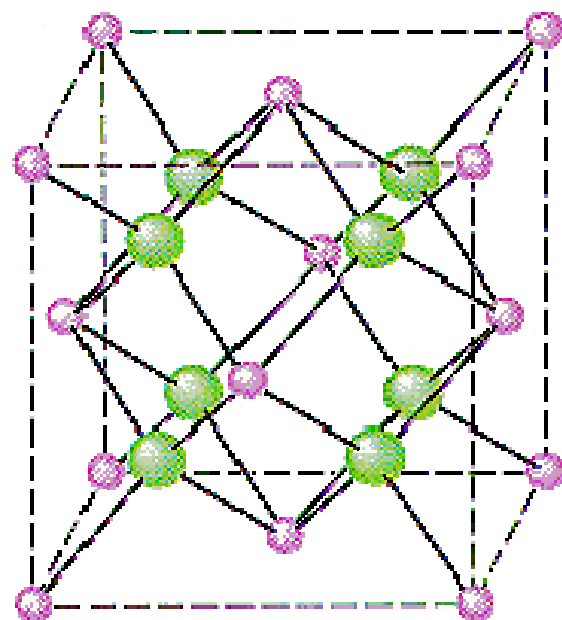
CsCl



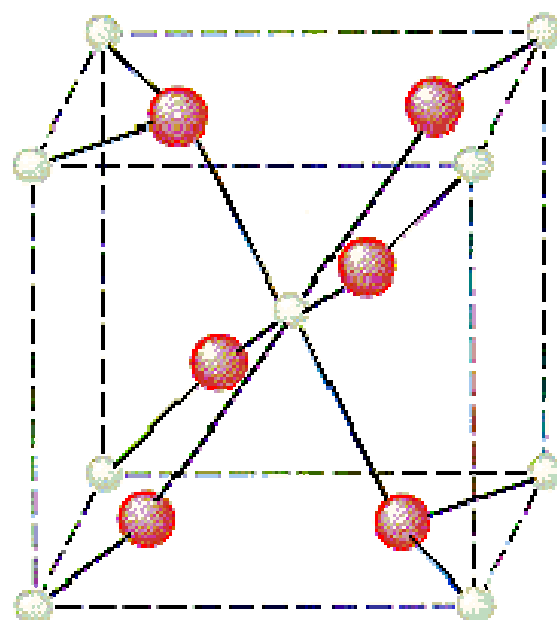
NaCl



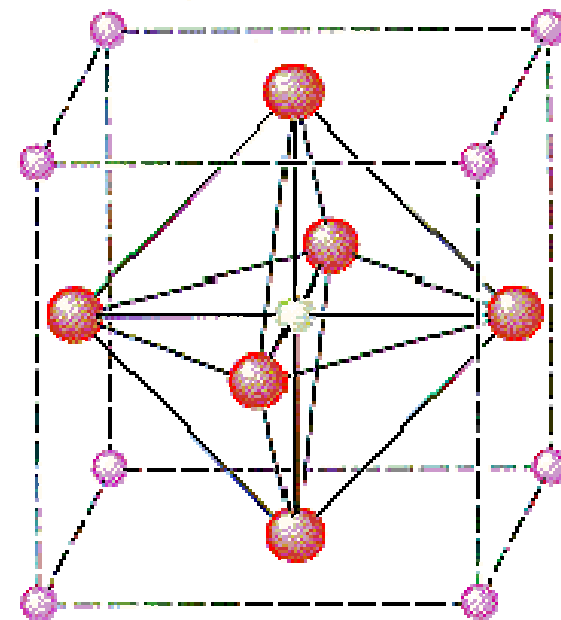
Zinc blende (cubic ZnS)



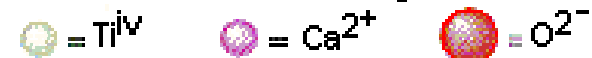
Fluorite (CaF_2)



Rutile (TiO_2)



Perovskite (CaTiO_3)



Izomorfie

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

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

Příklady:

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

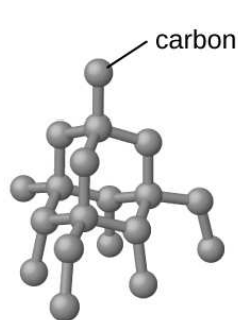
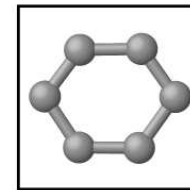
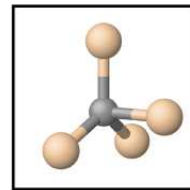
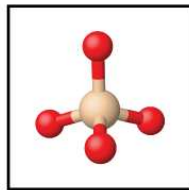
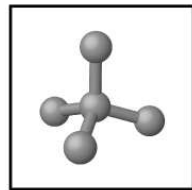
Izomorfní krystaly tvoří skalice, kamence, schoenity a spinely.

Kovalentní pevné látky

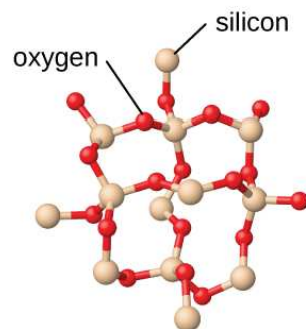
Amorfní: nemají velké oblasti pravidelného vnitřního uspořádání.

Krystalické: částice jsou pravidelně uspořádány v krystalické mřížce.

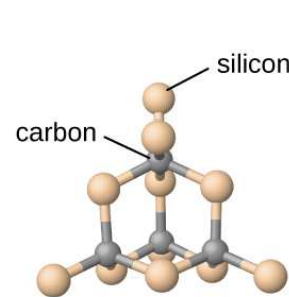
Kovalentní vazby často bývají v krystalické struktuře kombinovány s jiným typem vazeb (iontová, van der Waalsova, vodíková vazba)



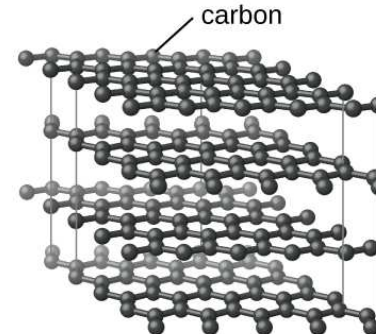
diamond



silicon dioxide



silicon carbide



graphite

Atomové kovalentní (valenční) krystaly

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

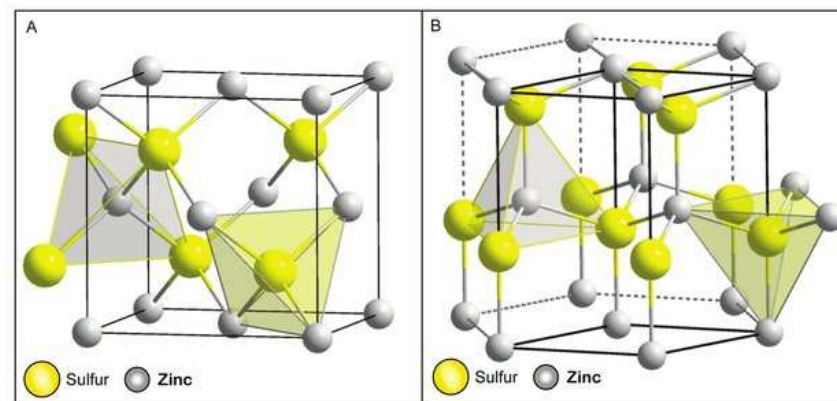
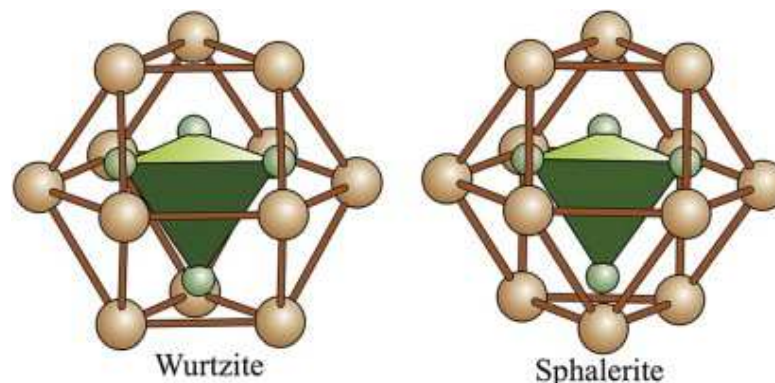
Diamant: b.t. > 3500 °C, b.v. = 4200 °C

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

Nitrid hliníku, AlN: sublimuje kolem 2000 °C

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

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



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

A. kubická struktura sfaleritu.

B. hexagonální struktura wurtzitu

Pravidlo 8 – N

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

Platí pouze tehdy, je-li splněno oktetové pravidlo.

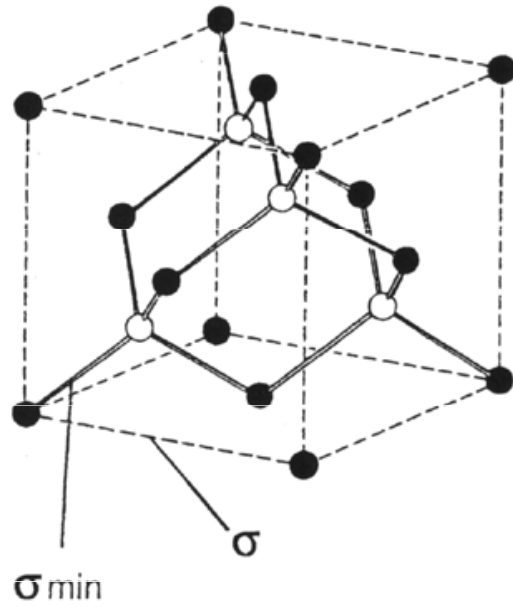
Vzácné plyny: existují pouze v atomární formě ($8 - N = 8 - 8 = 0$).

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

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

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

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

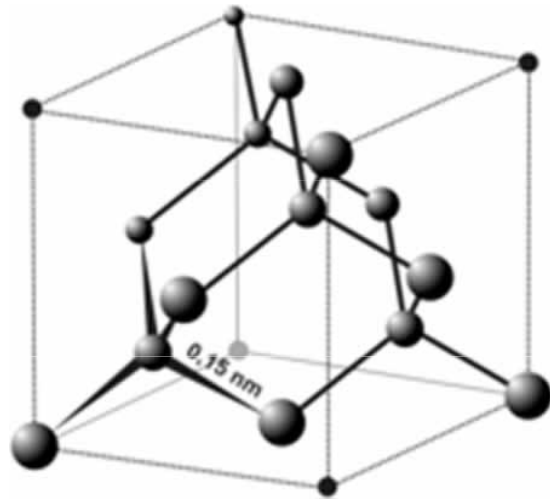


diamond lattice

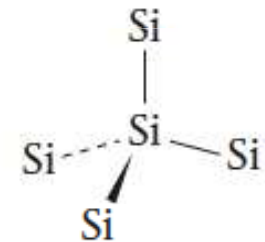
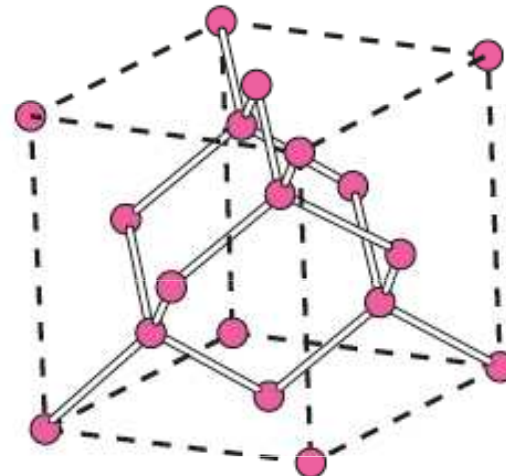
	σ [nm]	σ_{\min} [nm]
diamond	0.357	0.154
silicon	0.543	0.235
germanium	0.565	0.245
tin	0.646	0.281

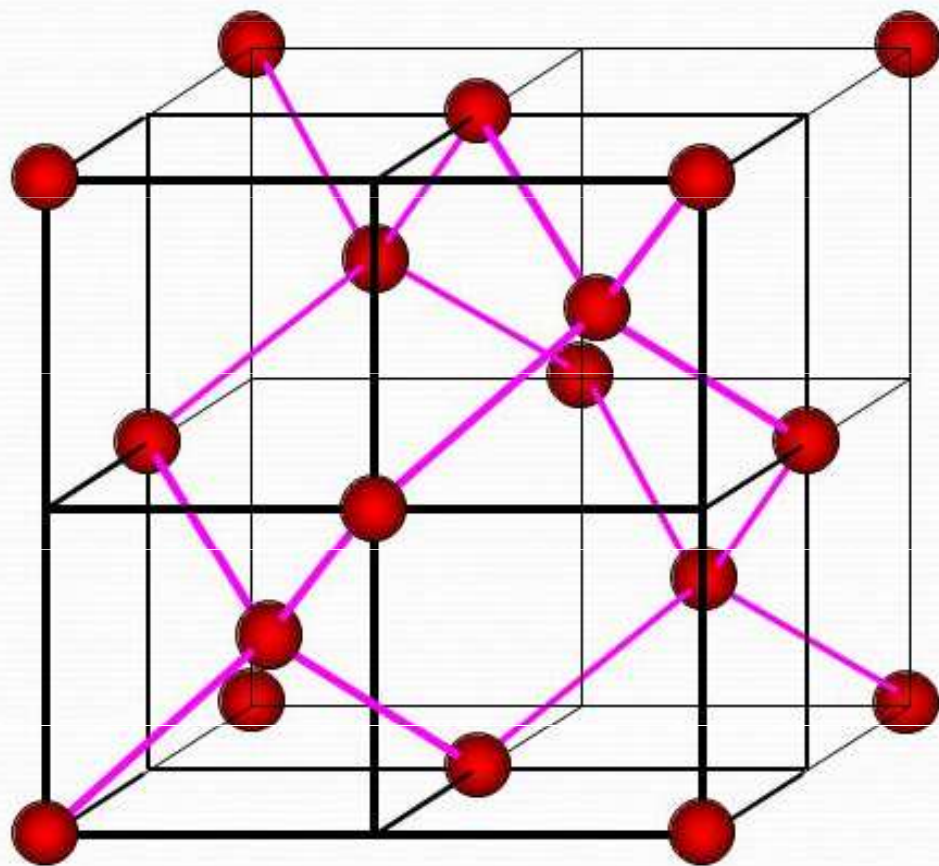
cubic zinc blende lattice

ZnS	0.541
β -SiC	0.435
GaAs	0.565

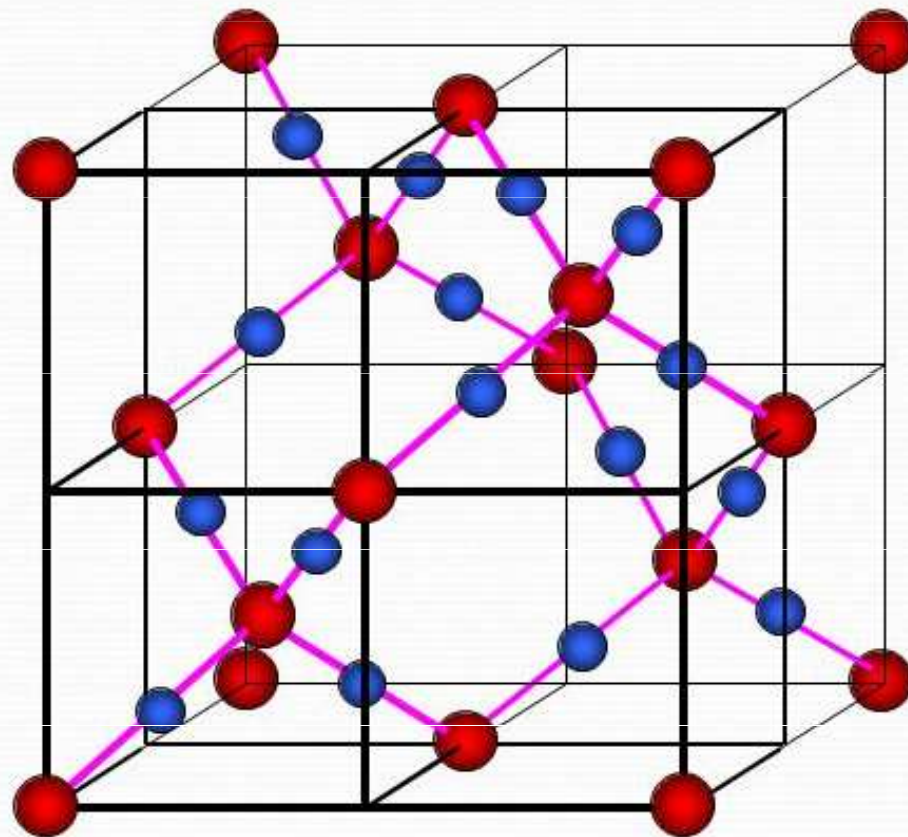


diamant





Křemík (Si)



Kristobalit (SiO₂)

Grimm–Sommerfeldovo pravidlo

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

Příklady:

IV. skupina: SiC,

III.-V. skupina: InP, GaAs

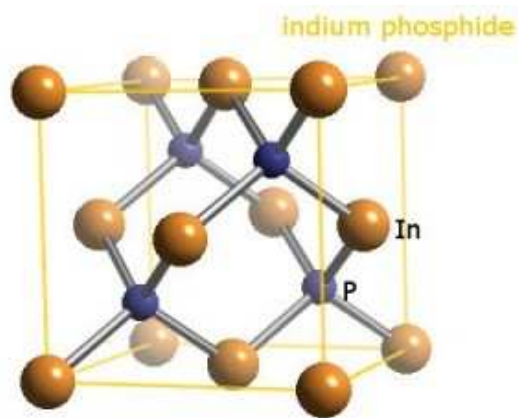
II.-VI. skupina: CdS, CdSe

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

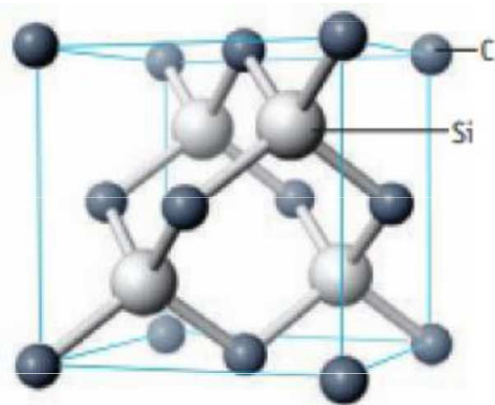
Např. vazba Ge–Ge v germaniu, vazba Ga–As v galium arsenidu, vazba Zn–Se v ZnSe a vazba Cu–Br v CuBr mají délky skoro stejné (v rozmezí 244.7 pm to 246 pm).

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

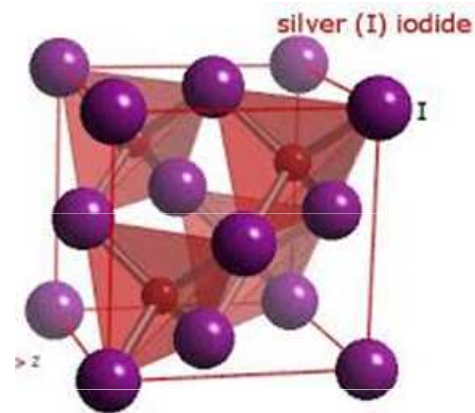
Např. CuGe_2P_3 má sfaleritovou strukturu.



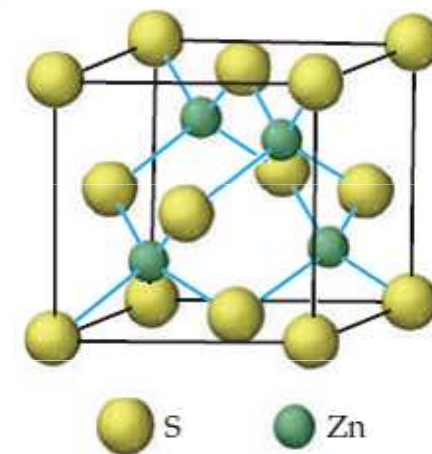
3:5



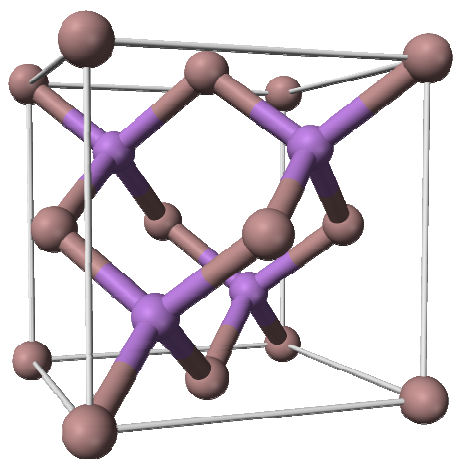
4:4



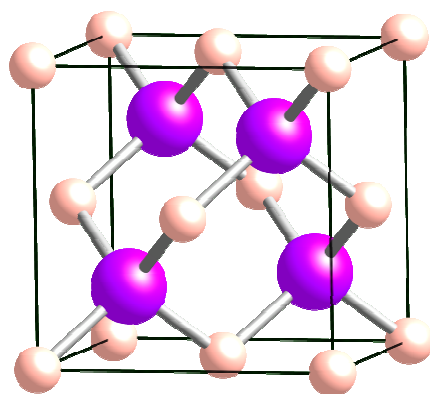
1:7



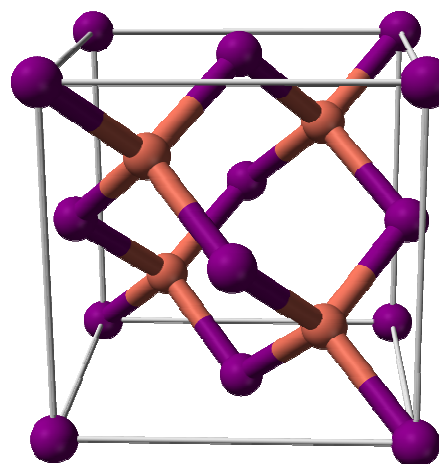
2:6



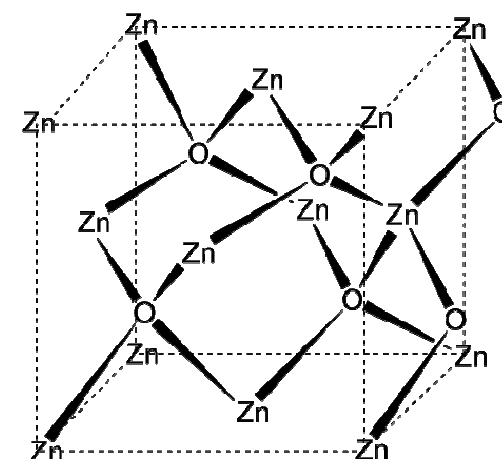
GaAs
3:5



BAs
3:5



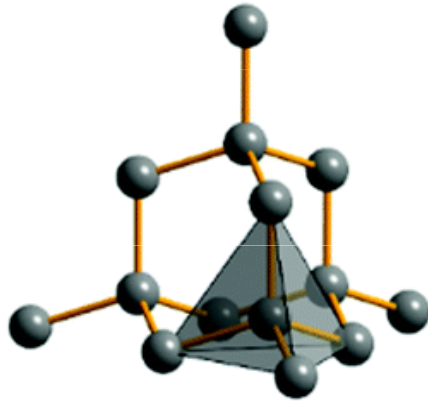
CuI
1:7



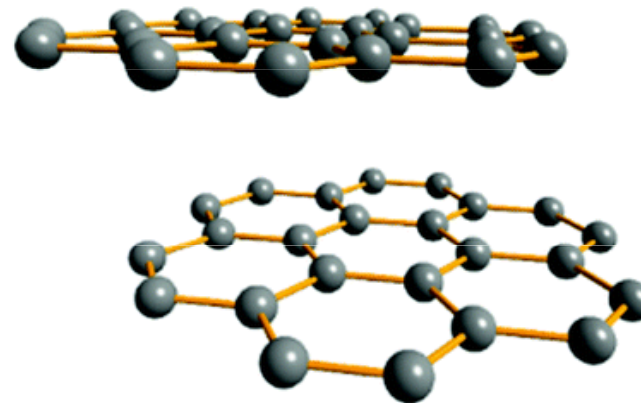
2:6

3-7 = III.A-VII.A skupina, 1 = I.B skupina, 2 = II.B skupina

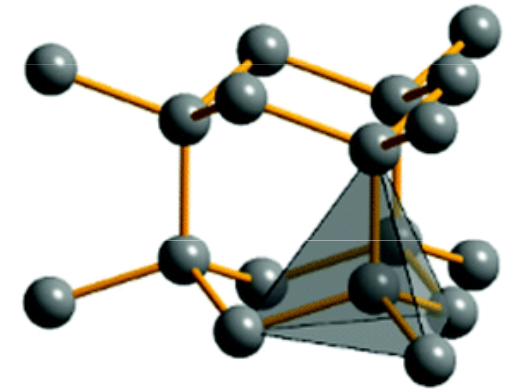
Carbon



Diamond
 $Fd\bar{3}m$



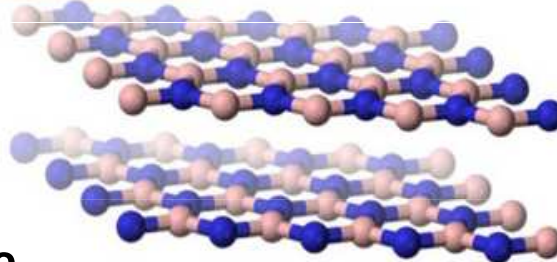
Graphite
 $P6_3/mmc$



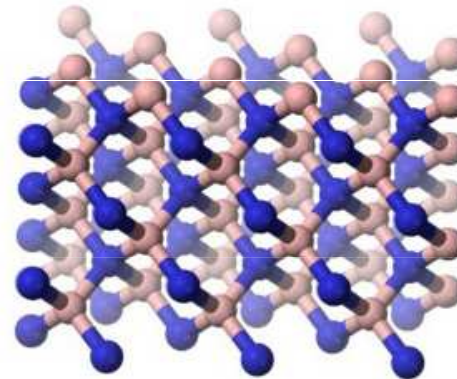
Lonsdaleite
 $P6_3/mmc$



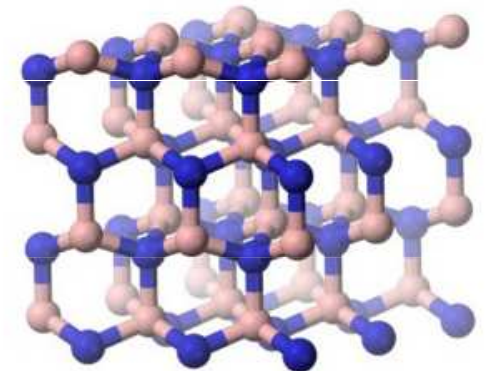
Boron nitride



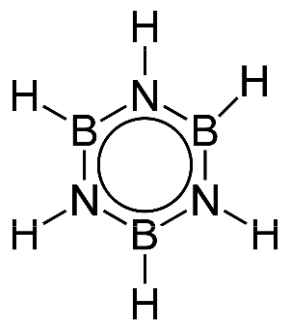
Hexagonal form (h-BN)
hexagonal
analogous to graphite



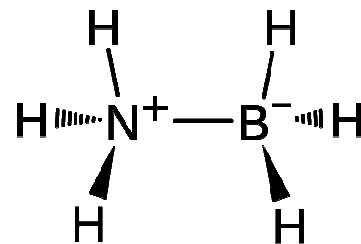
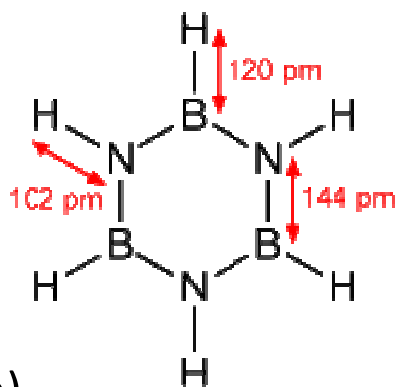
Cubic form (c-BN)
sphalerite structure
analogous to diamond



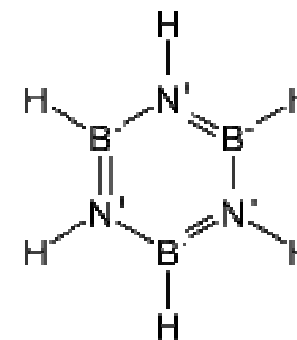
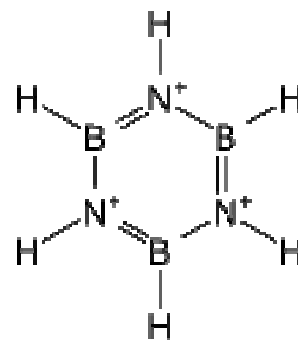
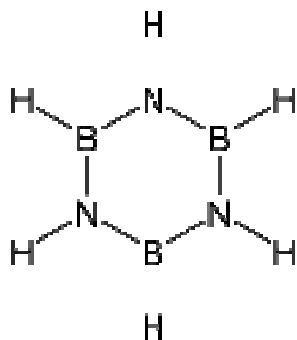
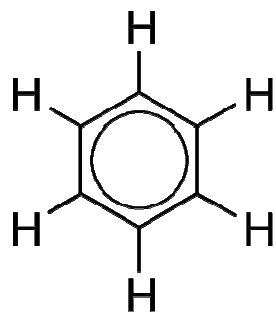
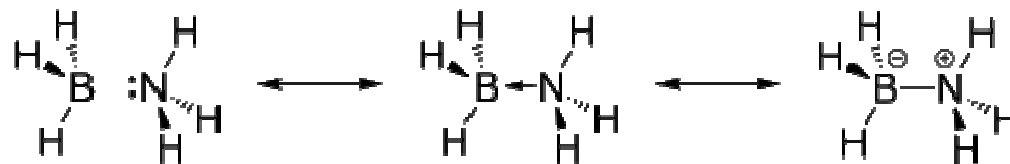
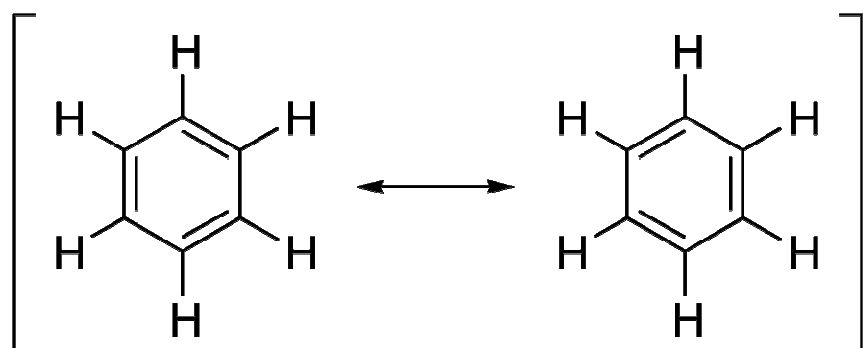
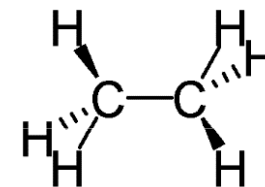
Wurtzite form (w-BN)
wurtzite structure
analogous to lonsdaleite



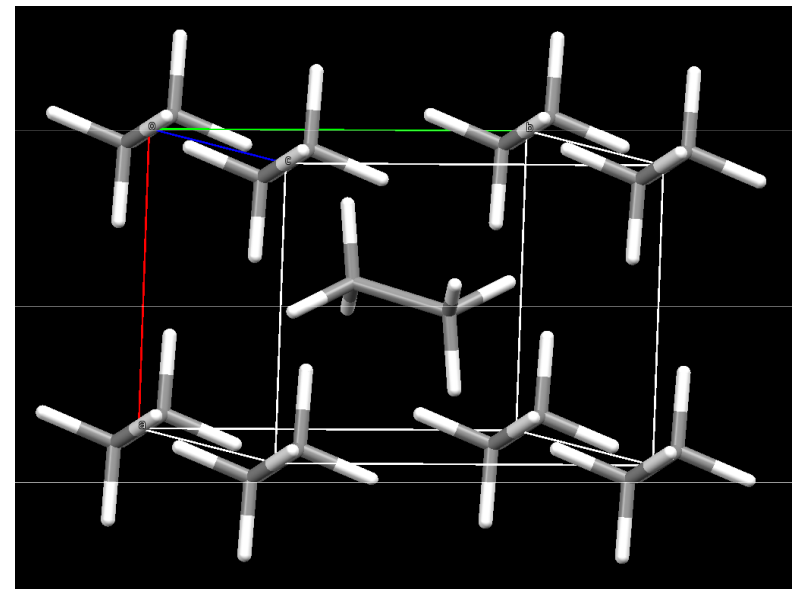
Borazol (borazin)



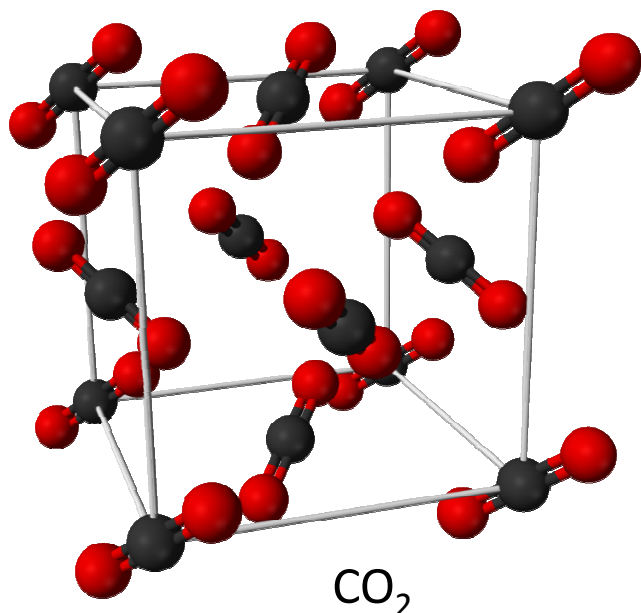
Borazan



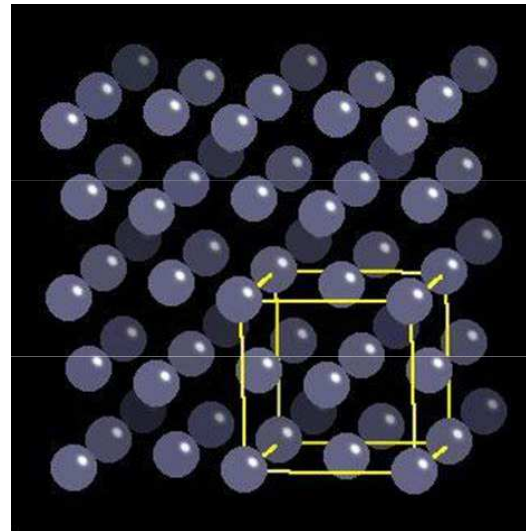
Krystaly s van der Waalsovými silami



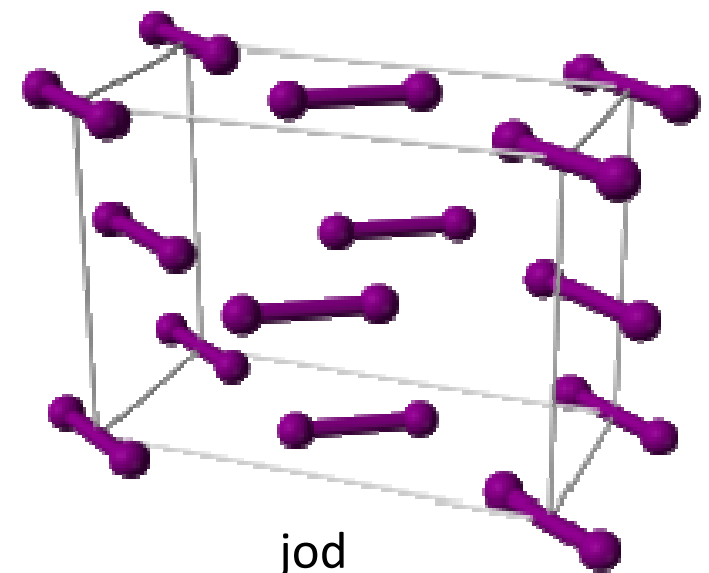
Ethan



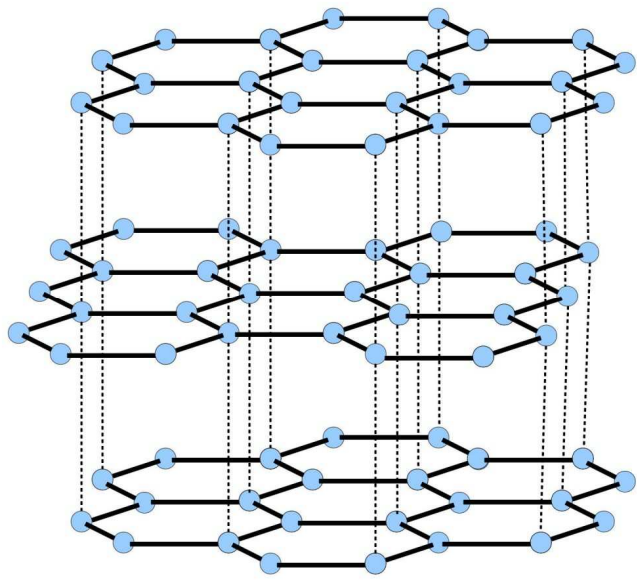
CO₂



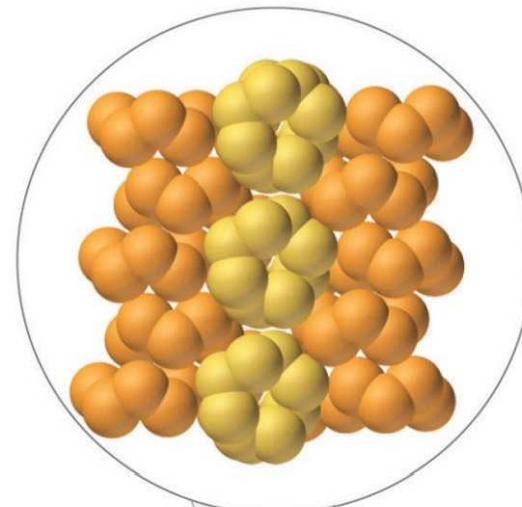
argon



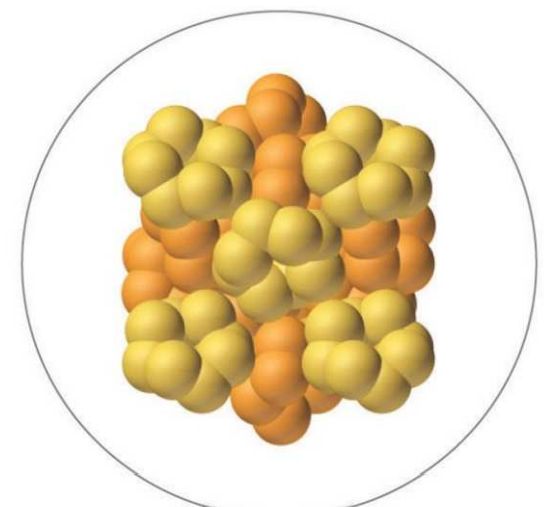
jod



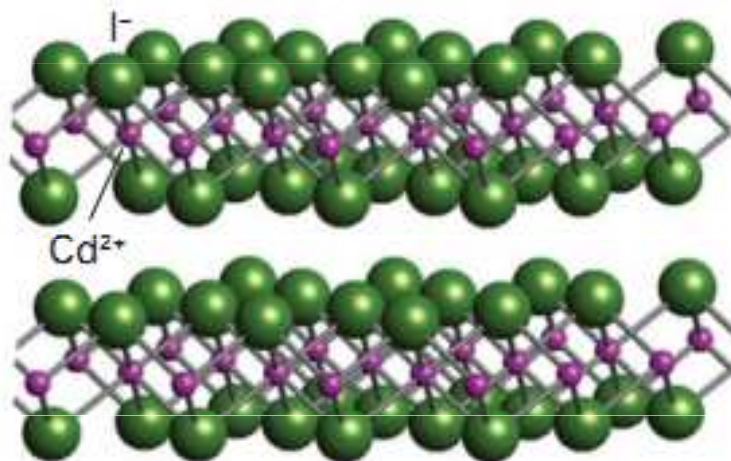
grafit



Orthorhombic sulfur (S_α)

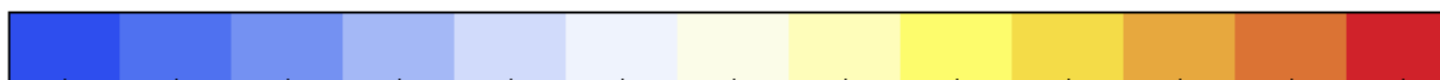


Monoclinic sulfur (S_β)



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

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



base-centered monoclinic

base orthorhombic

body-centered cubic

centered tetragonal

face-centered cubic

face-centered orthorhombic

simple cubic

simple hexagonal

simple monoclinic

simple orthorhombic

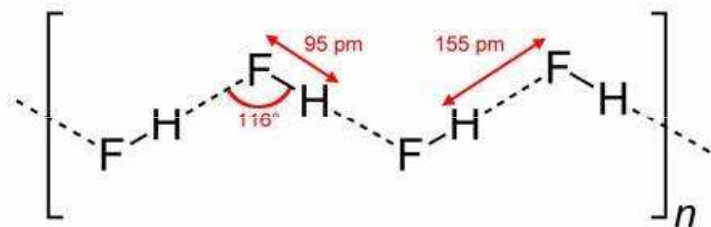
simple triclinic

simple trigonal

tetrahedral packing

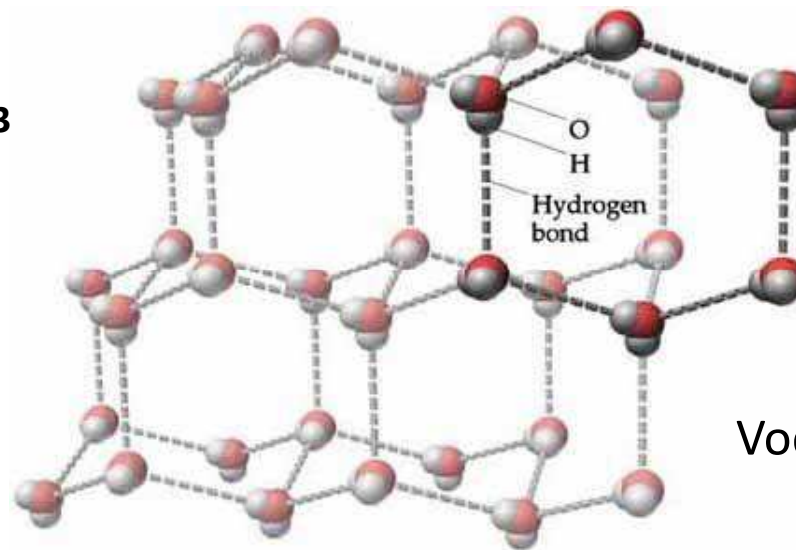
Crystal Structure

Molekulové krystaly s vodíkovou vazbou

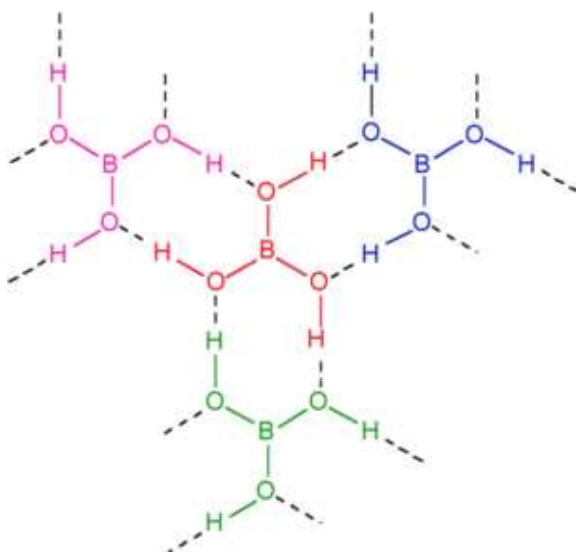


Fluorovodík

sp^3

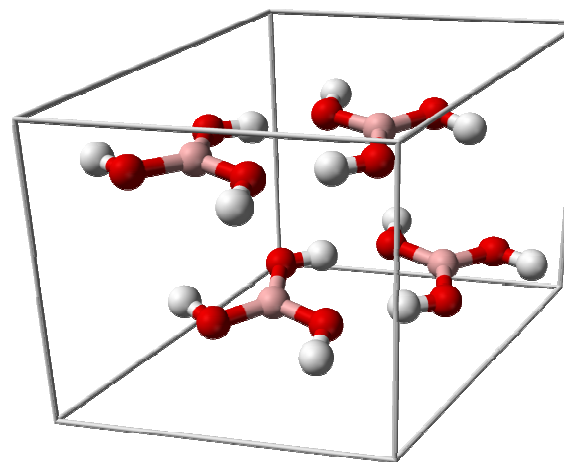


Voda (led)



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

sp^2



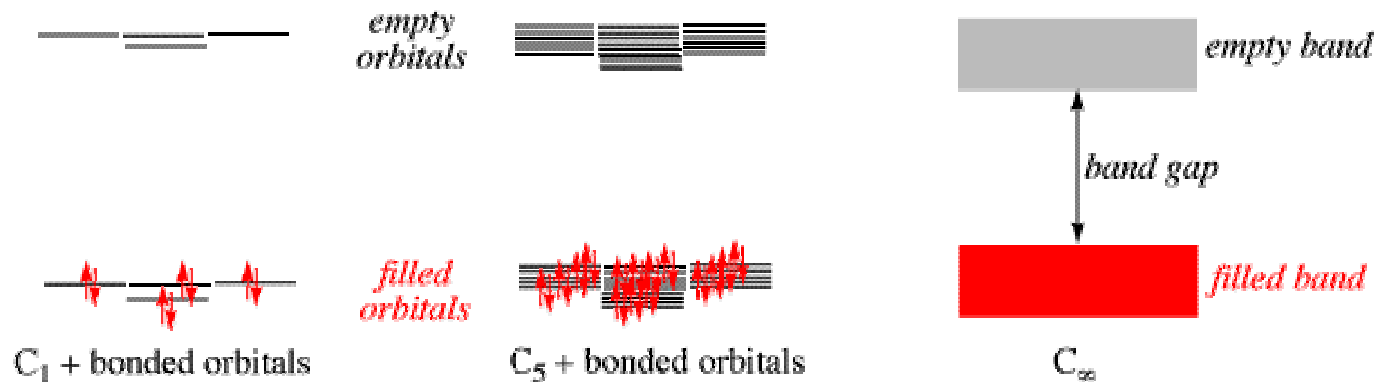
Typy krystalů vzhledem k periodické tabulce

H₂		Main Group Elements						He
Li	Be	B	C	N₂	O₂	F₂	Ne	
Na	Mg	Al	Si	P₄	S₈	Cl₂	Ar	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br₂	Kr	
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I₂	Xe	
Cs	Ba							

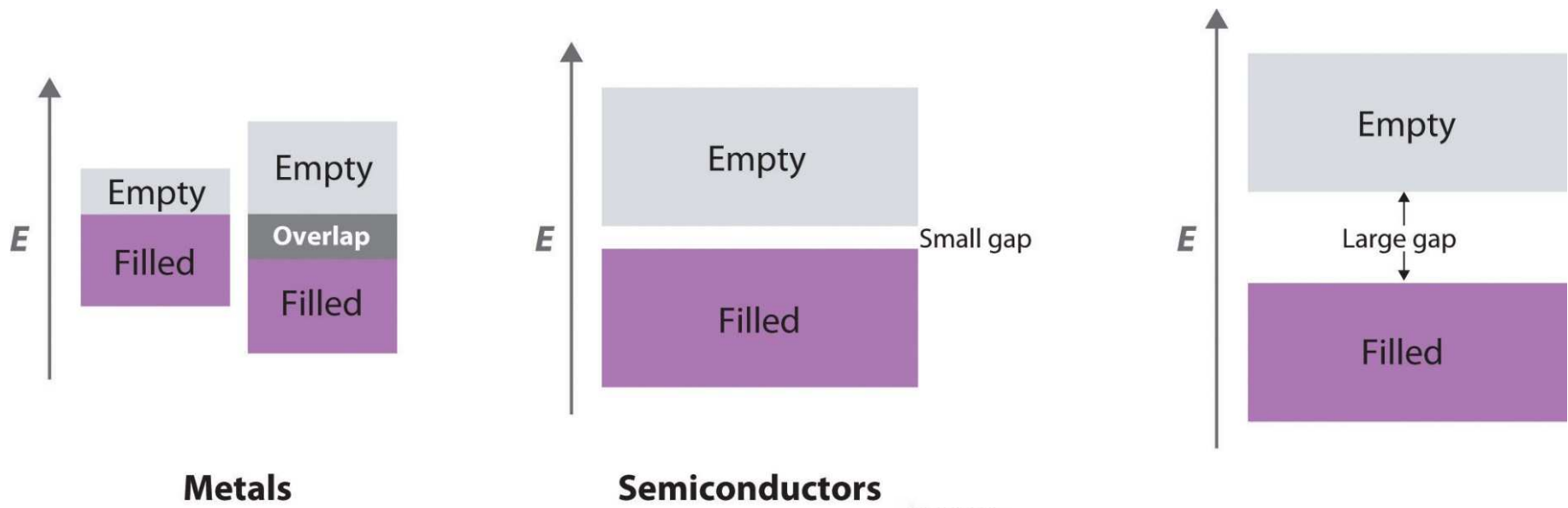
Metallic
Network Covalent
Molecular

Pásový model (pásová struktura)

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

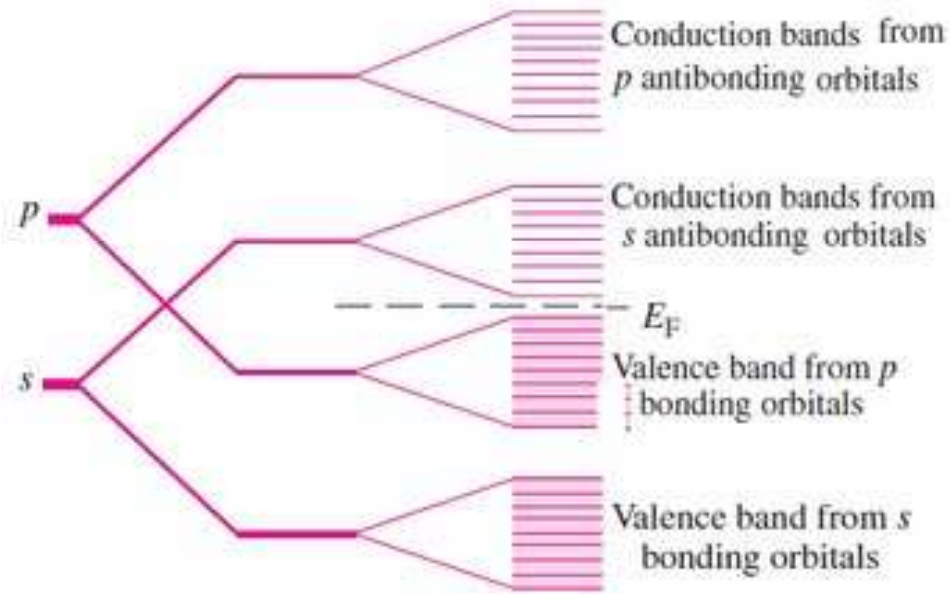


V pevné látce vzniká vždy mnoho elektronových pásů. Tyto pásy se mohou vzájemně překrývat nebo mezi nimi může být určitá mezera, kde se nevyskytuje žádný možný stav a tato mezera se nazývá **zakázaný pás**. Elektrony v látce pak zaplňují elektronové pásy od energeticky nejnižších (nejvýhodnějších) stavů.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

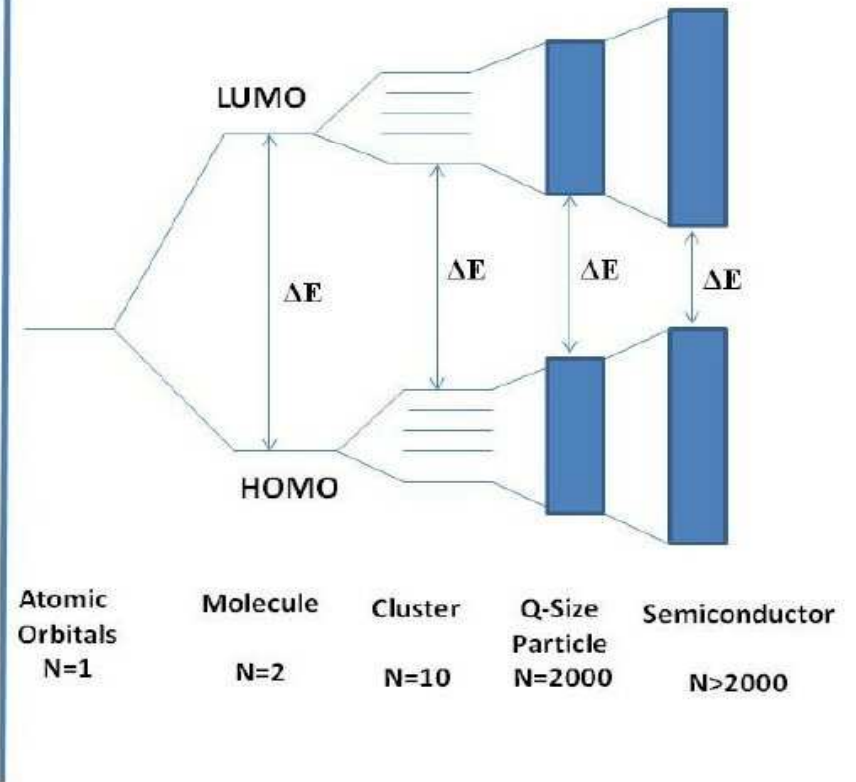


Metals

Semiconductors



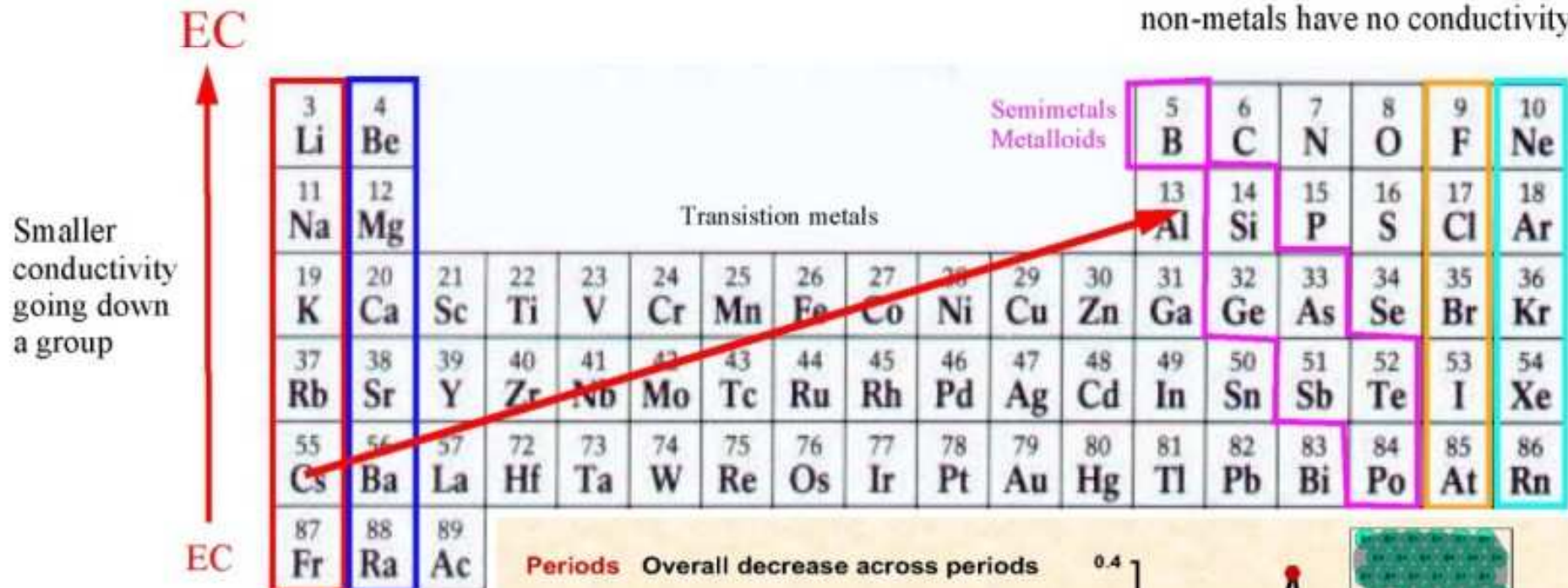
Energy



Electrical conductivity how well a material can conduct electricity

EC = 0

non-metals have no conductivity



Alkali metals
alkaline earth metals

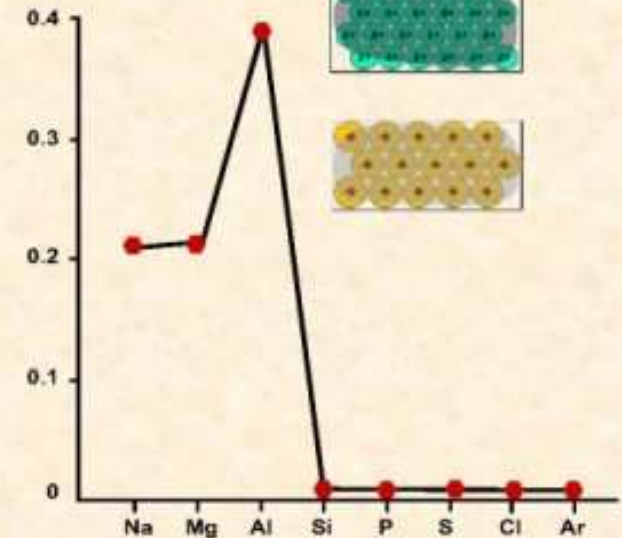
Periods Overall decrease across periods

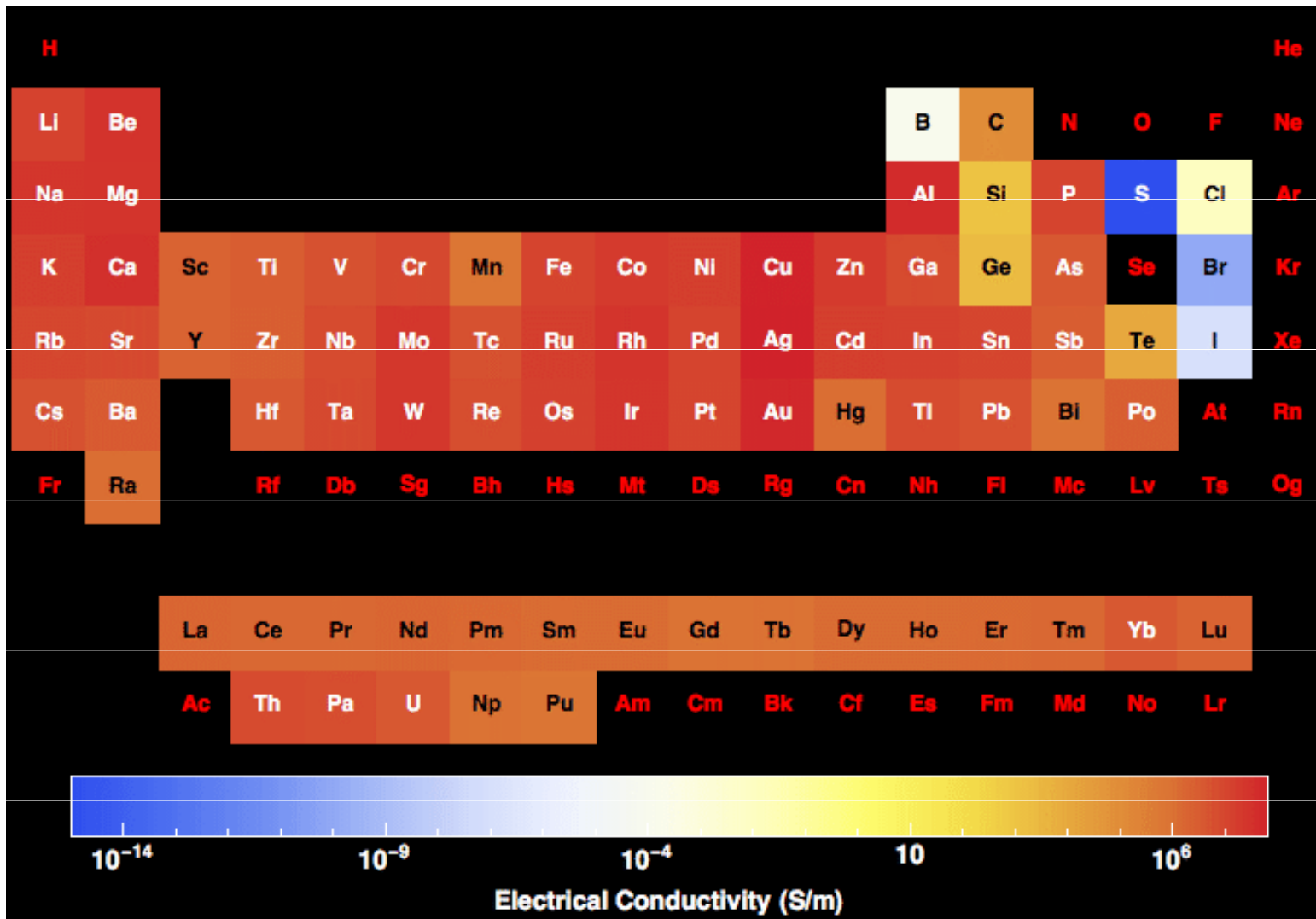
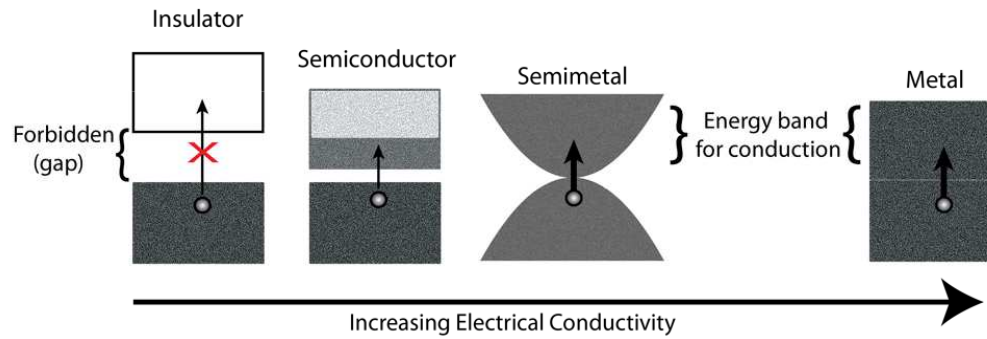
Na, Mg, Al metallic bonding with delocalised electrons

Si, P, S, Cl covalently bonded - no electrons are free to move

Ar monatomic - electrons are held very tightly

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

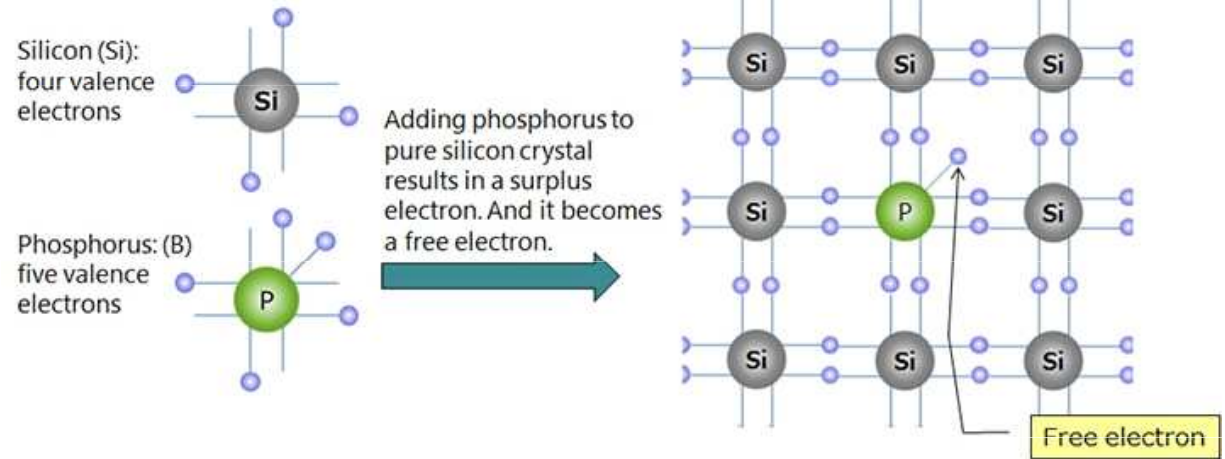




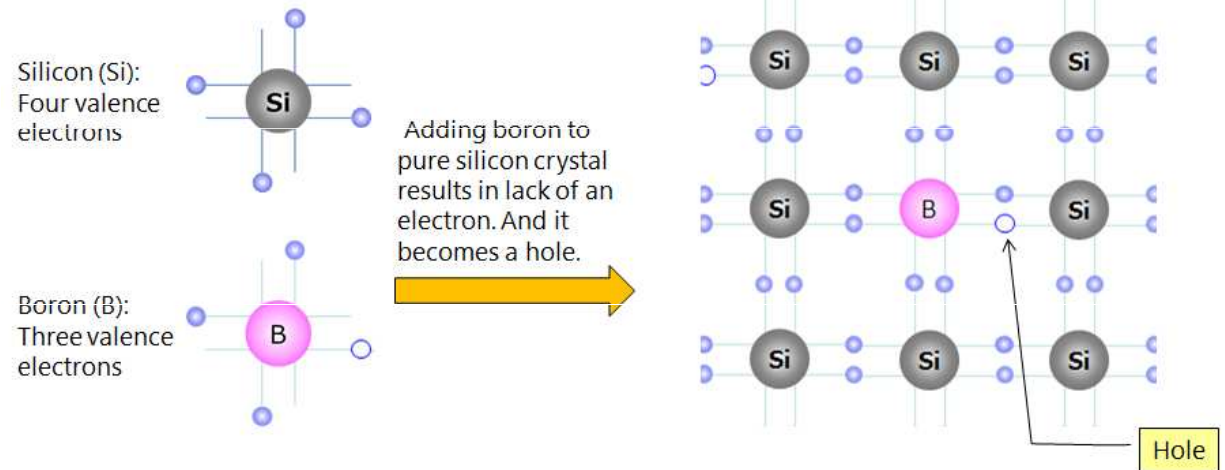
Nevlastní polovodiče

(nesplňují Grimm-Sommerfeldovo pravidlo)

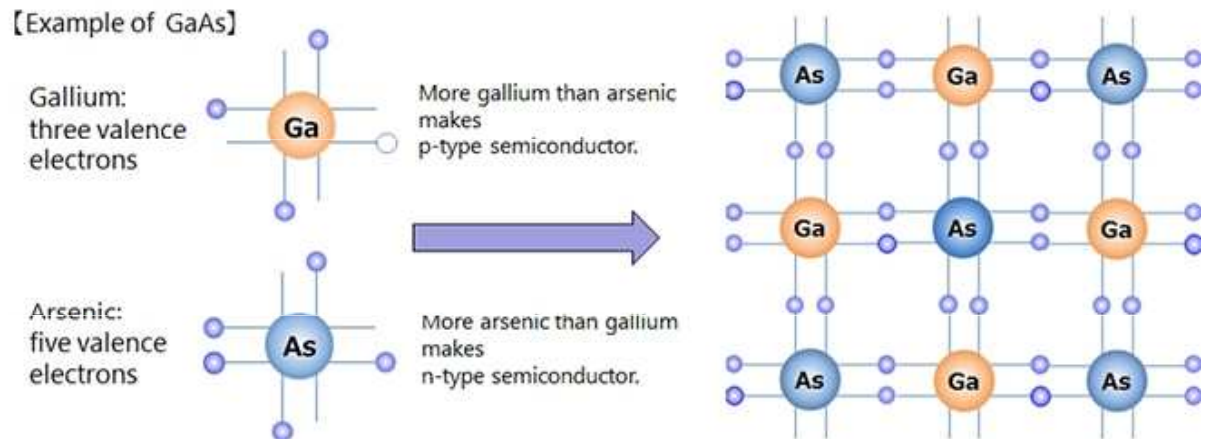
polovodič typu N



polovodič typu P



polovodiče typu P nebo polovodič typu N



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

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

Elemental semiconductors
C(diamond), Si, Ge

B
P-type dopant for C

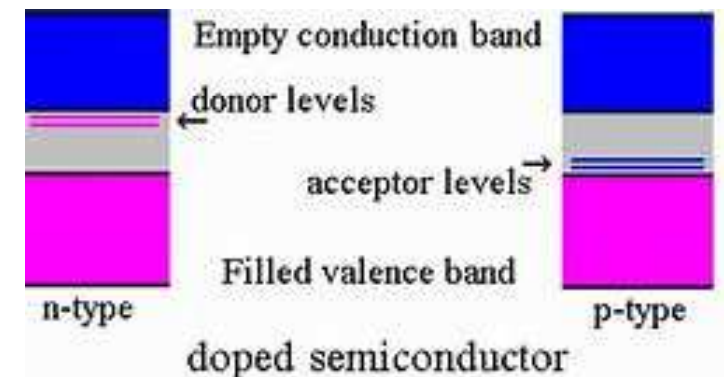
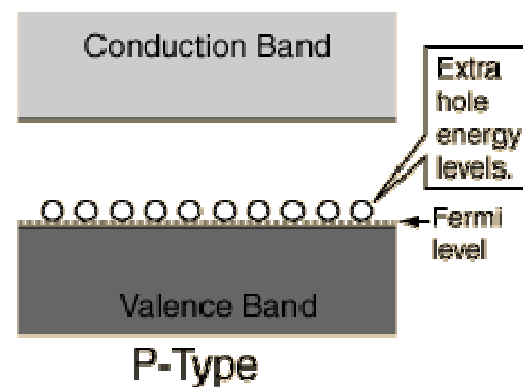
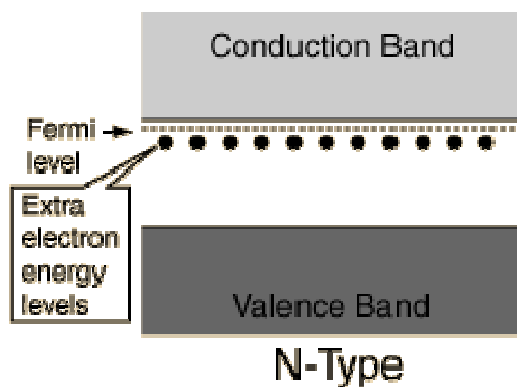
B, Al, Ga, In
P-type dopant for Si

Al, Ga, In
P-type dopant for Ge

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

N, P
N-type dopant for C

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



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

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

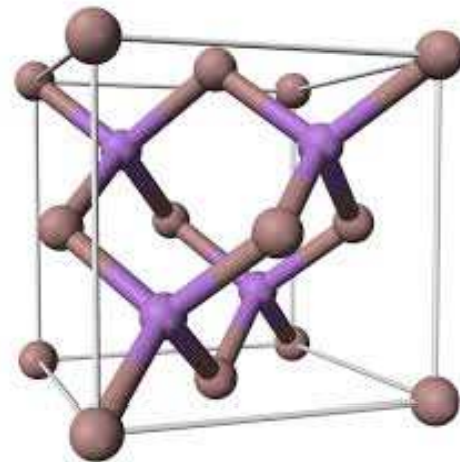
Příklad: Polovodič GaAs má šířku zakázaného pásu 1.42 eV. Jakou maximální vlnovou délku musí mít světlo, aby bylo pohlceno?

Řešení:

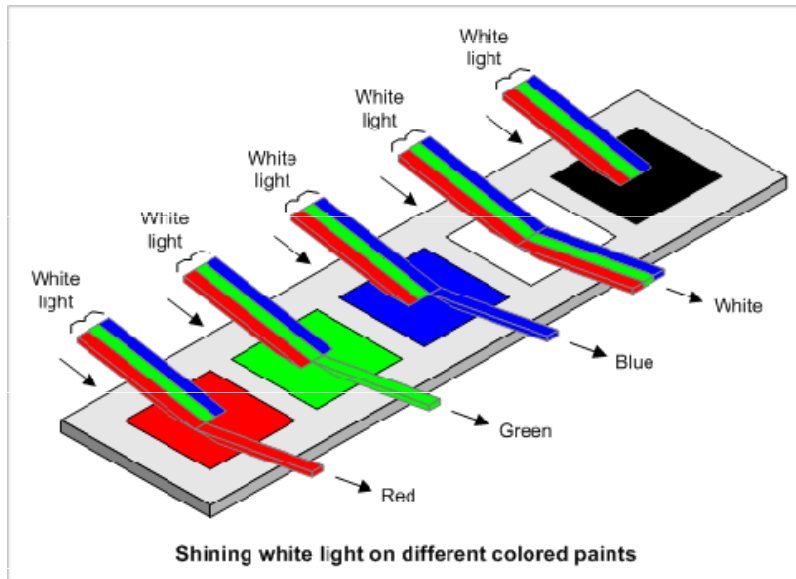
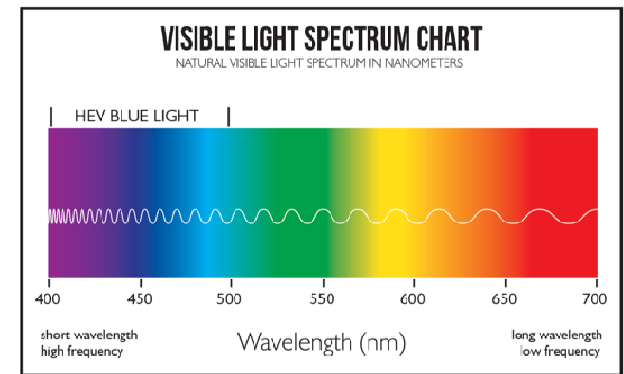
$$E_g = 1.42 \text{ eV} = 1.42 \times 1.602177 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2.27 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (h = \text{Planckova konstanta})$$

$$\nu_{\min} = E_g/h = 2.27 \cdot 10^{-19} \text{ J} / 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 3.42 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad (c = \text{rychlost světla ve vakuu})$$

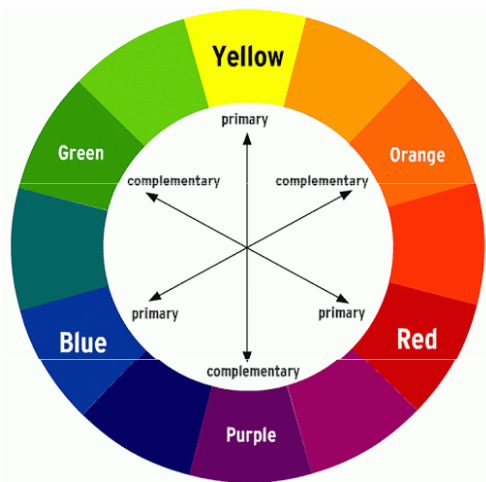
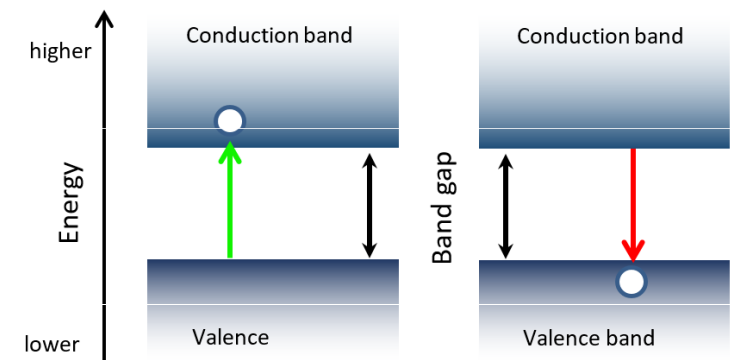
$$\lambda_{\max} = c/\nu_{\min} = 299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / 3.42 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = \underline{876 \text{ nm}} \quad (\text{infračervená oblast})$$



Pásová struktura a barva



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

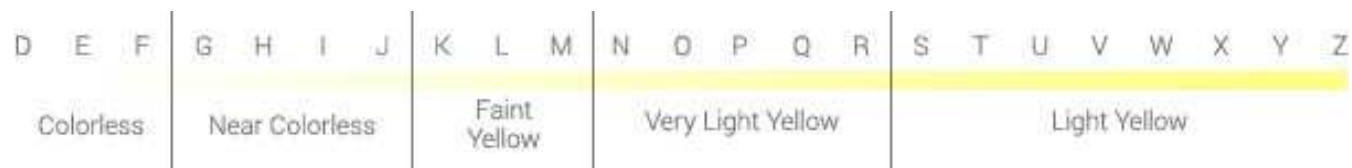


červenofialová	žlutozelená
červená	zelená
červenooranžová	modrozelená
oranžová	modrá
žlutooranžová	modrofialová
žlutá	fialová

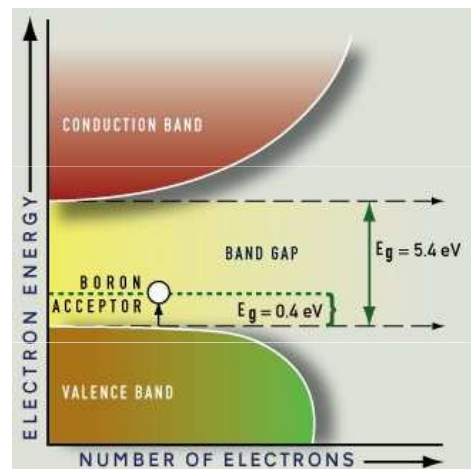
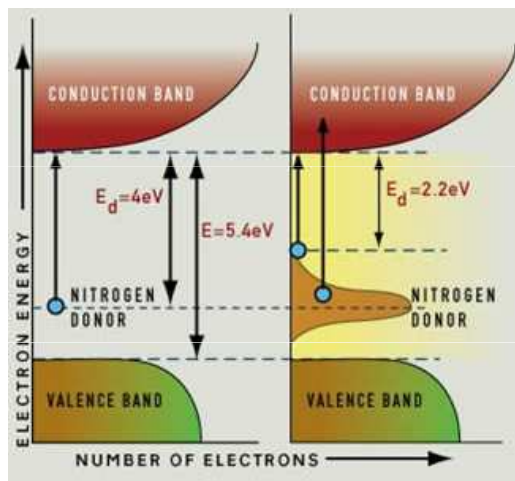
Semiconductor Material	Band Gap Energy, eV
Si	1.11
AlP	2.43
GaP	2.26
Ge	0.67
GaAs	1.43
ZnSe	2.58
CuBr	3.05
Sn (grey)	0.08
InSb	0.18
CdTe	1.5

Zbarvení diamantů

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



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



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

Příklad:

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

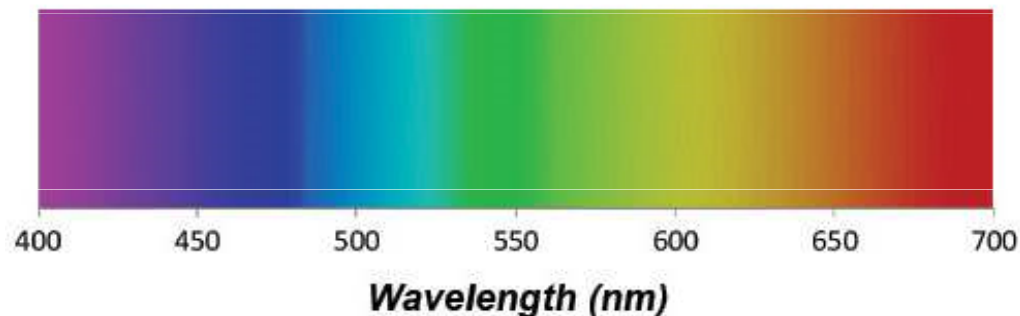
Řešení:

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

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

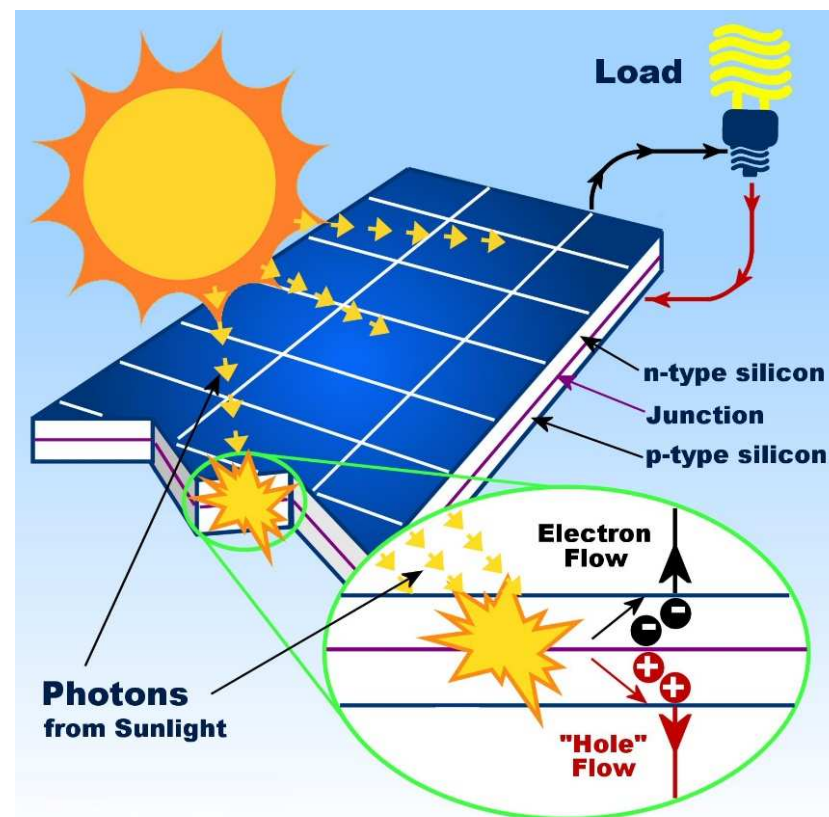
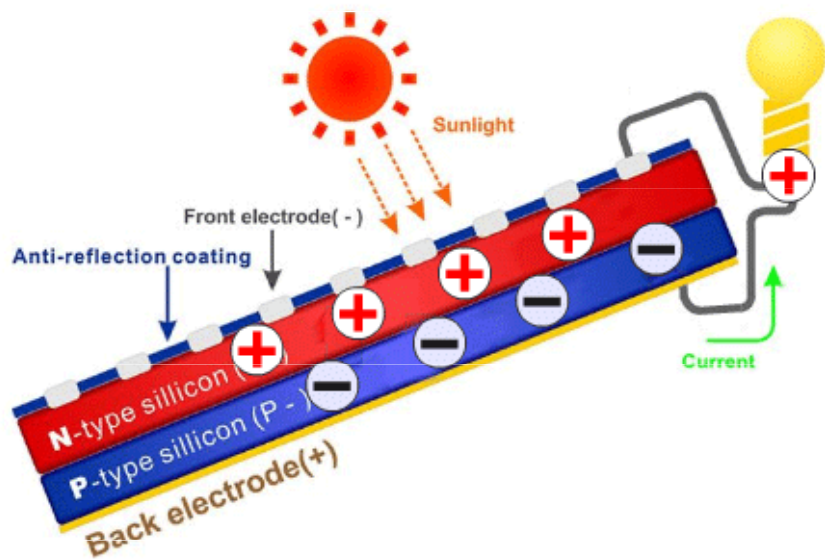
$$\lambda_{\max} = c/\nu_{\min} = 299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / 5.8 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 517 \text{ nm} \quad \Rightarrow \text{zelená barva}$$

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



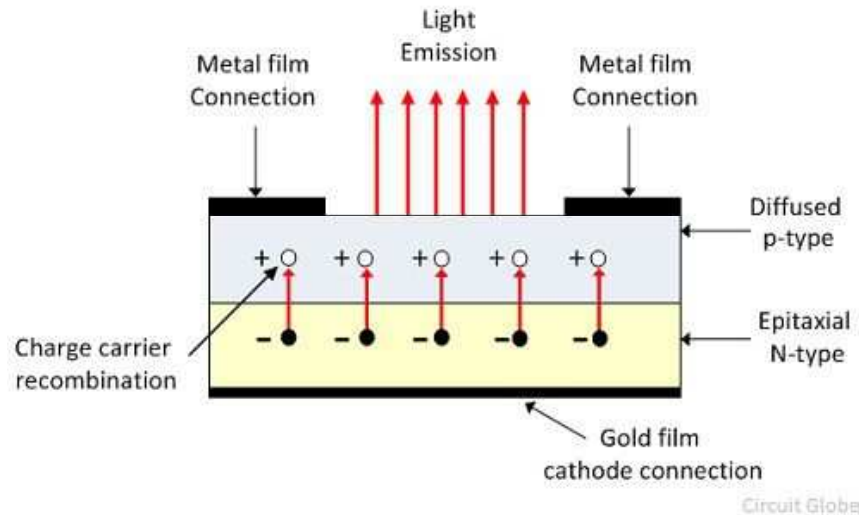
Fotovoltaický jev

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



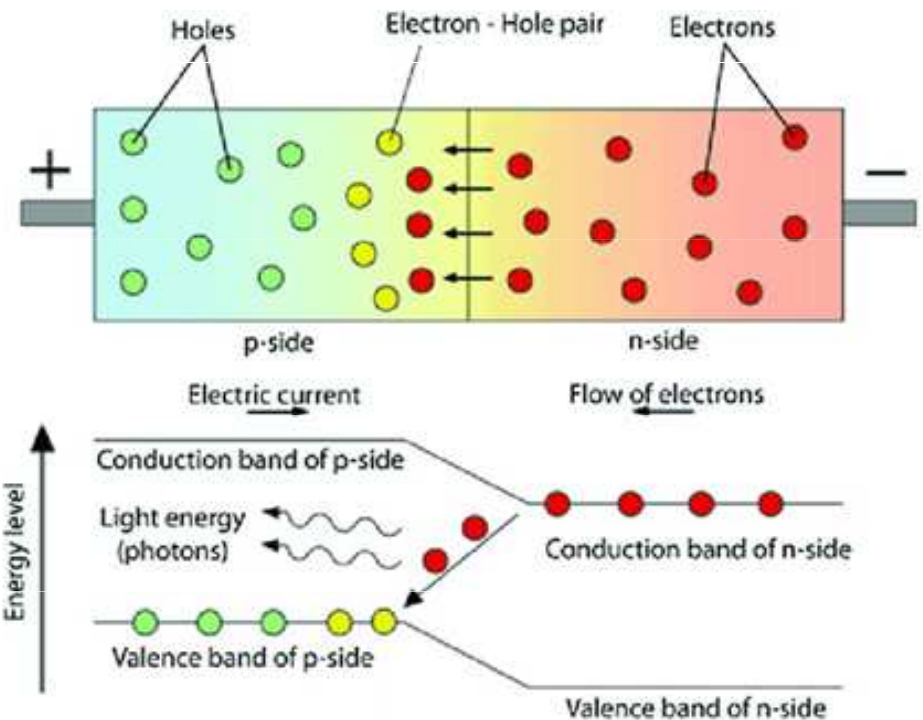
LED diody

LED (Light-Emitting Diode) je polovodičová dioda, která emituje viditelné (případně infračervené nebo ultrafialové) záření.



LED Color	Max. Wavelength
Ultraviolet	405nm
Deep Blue	420nm
Blue	450nm
Royal Blue	470 nm
Green	525nm
Amber	590nm
Orange-Red	615nm
Red	625nm
Deep Red	660nm
Far Red	730nm
White	Various Low K ratings

Materials	Energy Band Gap (eV)*	Emitting Wavelength (nm)
GaAs	1.43	867
GaP	2.26	548
$Al_xGa_{1-x}As$	1.43 – 2.16	867 - 574
$Ga_xIn_{1-x}P$	1.35 – 2.26	918 - 548
$Al_xGa_yIn_{1-x-y}P$	1.25 – 2.45	992 - 506
GaN	3.4	365
AlN	6.3	197
$Ga_xIn_{1-x}N$	0.7 – 3.4	1771 - 365
$Al_xIn_{1-x}N$	0.7 – 6.3	1771 - 197
$Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$	0.7 – 6.3	1771 - 197



LED Color Guide

LED P/N Suffix	Description	Chemistry	# of Elements	Color Temperature (CCT Typ)	Peak Wavelength (λ / x-coord)	Dominant Wavelength (λ / y-coord)	Forward Voltage		Brightness
							(Vf Typ)	(Vf Max)	
H	High Efficiency Red	GaP	2	~	700	660	2.0	2.5	Standard
SR	Super Red	GaAlAs	3	~	660	640	1.7	2.2	High
SR	Super Red	AlInGaP	4	~	660	640	2.1	2.5	High
SI	Super High Intensity Red	AlnGaP	4	~	636	628	2.0	2.6	High
I	High Intensity Red	GaAsP	3	~	635	625	2.0	2.5	Standard
ZI	TS AlInGaP Red	AlInGaP	4	~	640	630	2.2	2.8	High
SO	Super Orange	AlInGaP	4	~	610	602	2.0	2.5	Standard
A	Amber	GaAsP	3	~	605	610	2.0	2.5	Standard
SY	Super Yellow	AlInGaP	4	~	590	588	2.0	2.5	Standard
ZY	TS AlInGaP Yellow	AlInGaP	4	~	590	589	2.3	2.8	High
Y	Yellow	GaAsP	3	~	590	588	2.1	2.5	Standard
SUG	Super Ultra Green	AlInGaP	4	~	574	568	2.2	2.6	High
G	Green	GaP	2	~	565	568	2.2	2.6	Standard
SG	Super Green	GaP	2	~	565	568	2.2	2.6	Standard
PG	Pure Green	GaP	2	~	555	555	2.1	2.5	Standard
UPG	Ultra Pure Green	InGaN	3	~	525	520	3.5	4.0	High
UEG	Ultra Emerald Green	InGaN	3	~	500	505	3.5	4.0	High
USB	Ultra Super Blue	InGaN	3	~	470	470	3.5	4.0	High
UV	Ultra Violet	InGaN	3	~	410	~	3.5	4.0	Standard
SUV	Super Violet	InGaN	3	~	380	~	3.4	3.9	Standard
T	Turquoise	InGaN	3	~	0.19	0.41	3.2	4.0	Standard
V	Violet / Purple	InGaN	3	~	0.22	0.11	3.2	4.0	Standard
P	Pink	InGaN	3	~	0.33	0.21	3.2	4.0	Standard
MW (Warm)	Warm White	InGaN	3	3000K	~	~	3.3	4.0	High
NW (Neutral)	Neutral White	InGaN	3	4000K	~	~	3.3	4.0	High
UW (Cool)	Cool White	InGaN	3	6000K	~	~	3.3	4.0	High

Vegardův zákon

Vegard (1921):

Mřížkový parameter tuhého roztoku dvou komponent je přibližně váženým průměrem mřížkových parametrů obou složek při téže teplotě.

$$a_{A_{(1-x)}B_x} = (1 - x) a_A + x a_B$$

$a_{A_{(1-x)}B_x}$ je mřížkový parametr tuhého roztoku, a_A a a_B jsou mřížkové parametry čistých složek, x je molární zlomek složky B v tuhém roztoku.

Vegardův zákon je jednou z variant tzv. **pákového pravidla**, předpokládá že obě složky A a B v čisté formě (t.j. před smísením) mají stejnou krystalovou strukturu.

Vegardův zákon úplně platí jen zřídka; obvykle jsou pozorovány odchylky od lineárního chování. V praxi se používá k přibližným odhadům mřížkových parametrů v případě, že tyto nejsou dostupné experimentálně.

Vegardův zákon u polovodičů

Vlnovou délku emitovaného světla LED diod lze měnit „smícháním“ různých polovodičů. Šířka zakázaného pásu u polovodičů je přibližně lineární funkcí mřížkového parametru. Pokud mřížkový parametr polovodiče sleduje Vegardův zákon, lze lineární vztah mezi šířkou zakázaného pásu a složením. Pro $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ platí

$$E_{g,\text{InPAs}} = x E_{g,\text{InP}} + (1 - x) E_{g,\text{InAs}}$$

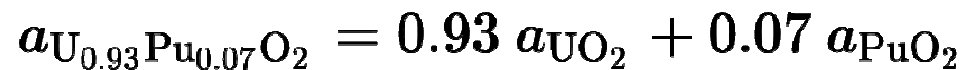
V případech, že vztah mezi energií zakázaného pásu a složením není přesně lineární, přidává se empirický parametr b , reprezentující nelinearitu:

$$E_{g,\text{InPAs}} = x E_{g,\text{InP}} + (1 - x) E_{g,\text{InAs}} - bx(1 - x)$$

Semiconductor material	LED color	Wavelength λ (nm)	Bandgap energy (eV)
Gallium Nitrogen (GaN)	Blue	430	2.88
Silicon Carbide (SiC)	Blue	480	2.58
Gallium Phosphide (GaP)	Green	565	2.19
Aluminum Gallium Phosphide (AlGaP)	Yellow	595	2.08
Aluminum Gallium Phosphide (AlGaP)	Orange	620	2.00
Aluminum Gallium Arsenide (AlGaAs)	Red	645	1.92
Gallium Aluminum Arsenide (GaAlAs)	Infrared	880	1.41
Gallium Arsenide (GaAs)	Infrared	950	1.31

Příklad

MOX (Mixed oxide fuel) je směsné oxidické palivo do lehkovodních jaderných reaktorů. Nejčastěji se využívá uran-plutoniový MOX, směs oxidu uraničitého UO_2 a oxidu plutoničitého PuO_2 . Směs 7% plutonia a 93% přírodního uranu reaguje podobně, i když ne identicky, jako palivo LEU (palivo s nízko-obohaceným uranem).



Příklad

Vytvořte polovodič $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ ($x < 1$) emitující oranžové světlo. Šířka zakázaného pásu je pro GaAs 1.42 eV a pro AlAs 2.16 eV.

Oranžové světlo má λ_{max} cca 650 nm a tudíž energii 1.9 eV.

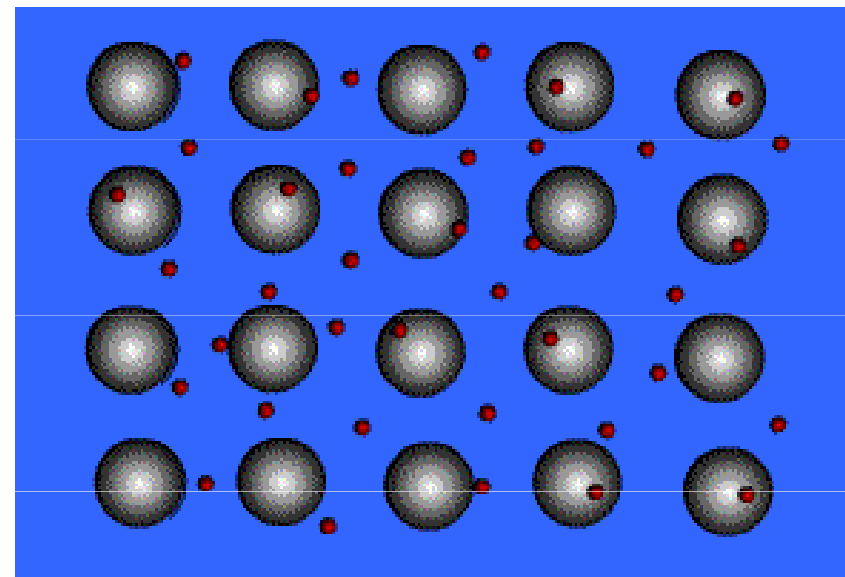
$$1.42x + 2.16(1 - x) = 1.9$$

$$x = 0.35$$

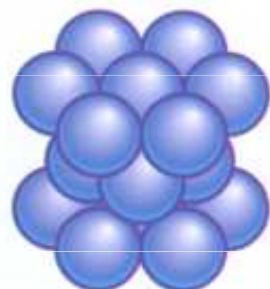
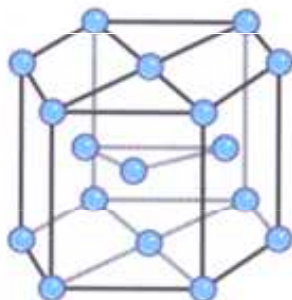
Stechiometrie polovodič je tudíž $\text{Ga}_{0.35}\text{Al}_{0.65}\text{As}$.

Krystalická struktura kovů

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

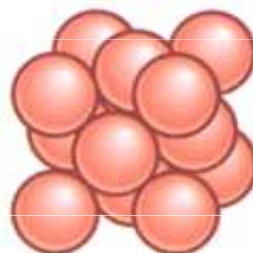
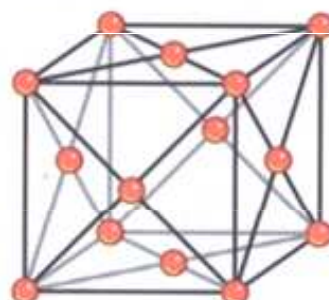


Close-packed hexagonal structure CPH



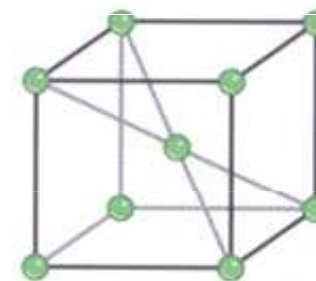
Zinc, magnesium, cadmium

Face-centred cubic structure FCC



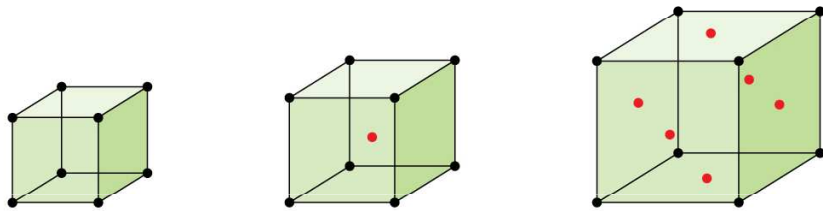
Aluminium, copper, silver

Body-centred cubic structure BCC

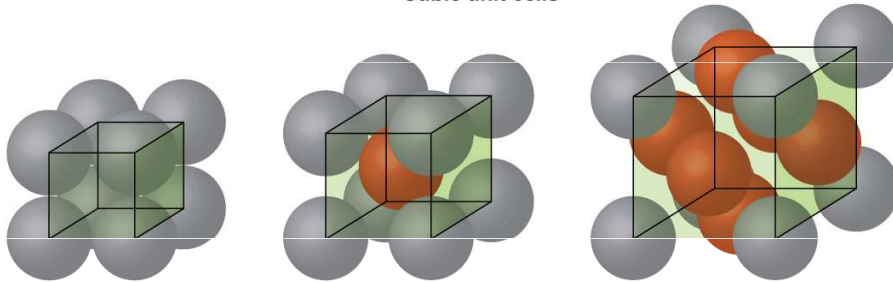


Chromium, tungsten, iron

Lattice point locations



Cubic unit cells



Simple cubic

Body-centered cubic

Face-centered cubic

Non-close packing

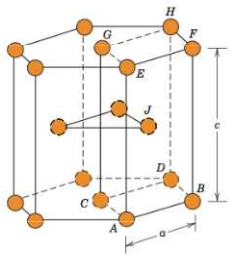
Close packing

Structure	Coordination number	Stacking pattern
Primitive Cubic	6	<i>AAAAA...</i>
Body-centered Cubic	8	<i>ABABAB...</i>
Hexagonal close packed	12	<i>ABABAB...</i>
Cubic close packed	12	<i>ABCABC...</i>

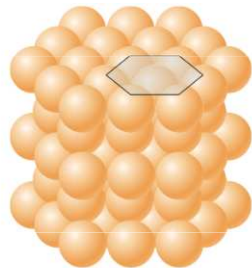
bcc

hcp

fcc



Hexagonal unit cell

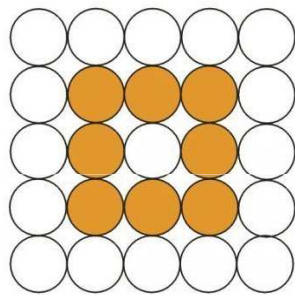
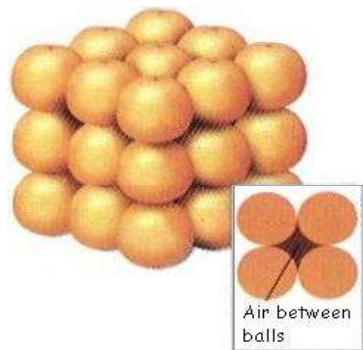


Structure	hcp	fcc	bcc
Packing Efficiency (PE) of the structure	74%	74%	68%
Coordination Number (CN)	12	12	8
Ratio of the radius of the octahedral interstice (R) to the radius of the host atoms (r).	0.414	0.414	0.155
Ratio of the radius of the tetrahedral interstice (R) to the radius of the host atoms (r)	0.225	0.225	0.291

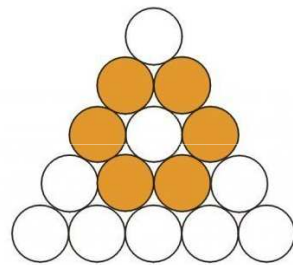
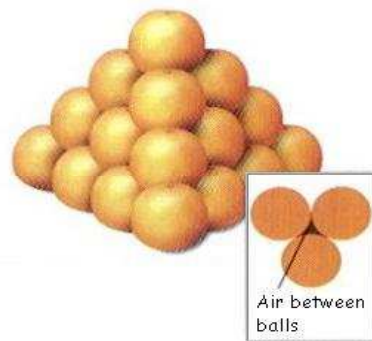
Nejtěsnější uspořádání koulí

Kepler 1611

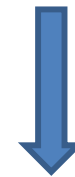
V trojrozměrném prostoru nemá žádné uspořádání koulí stejného poloměru větší hustotu než kubické plošně centrované uspořádání.

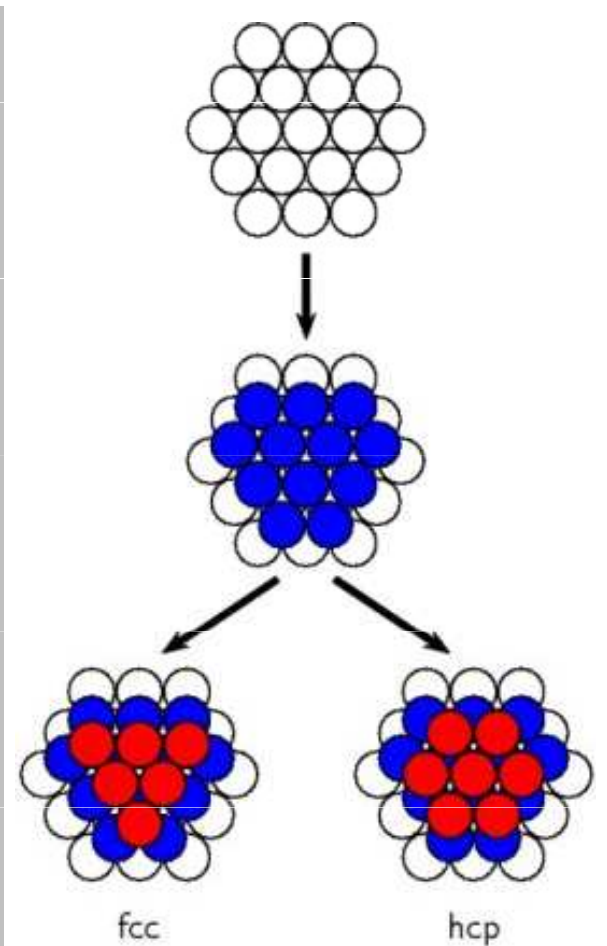
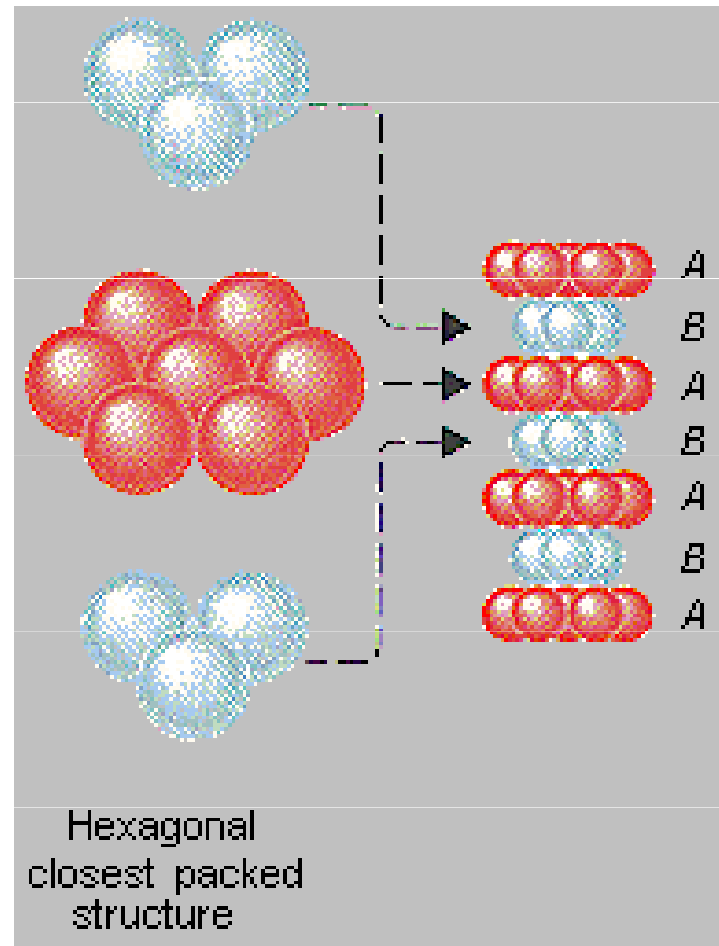
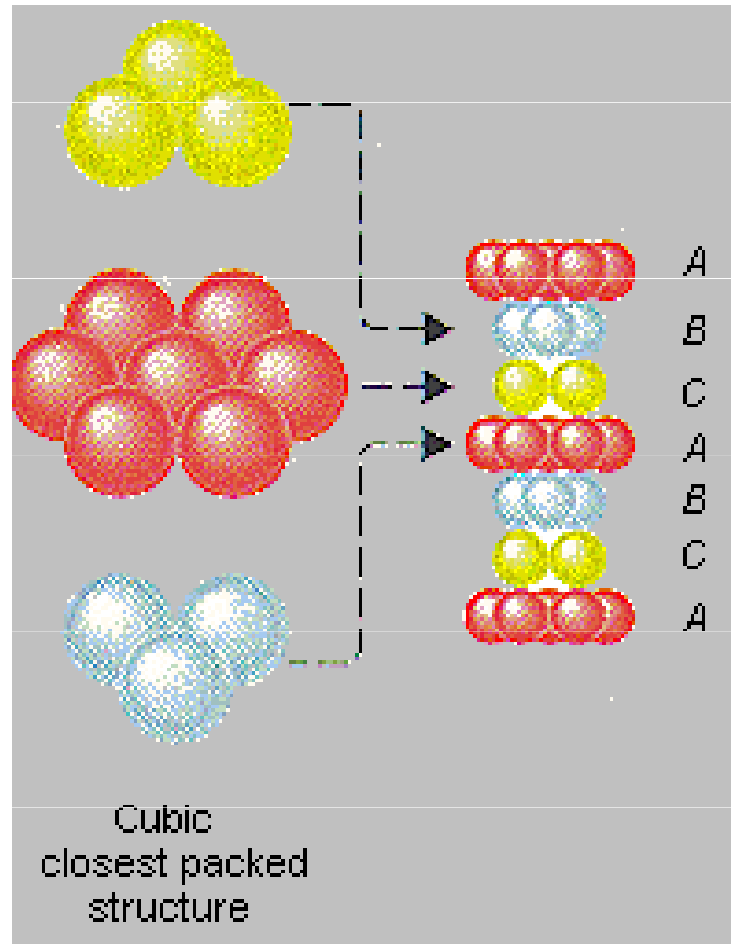
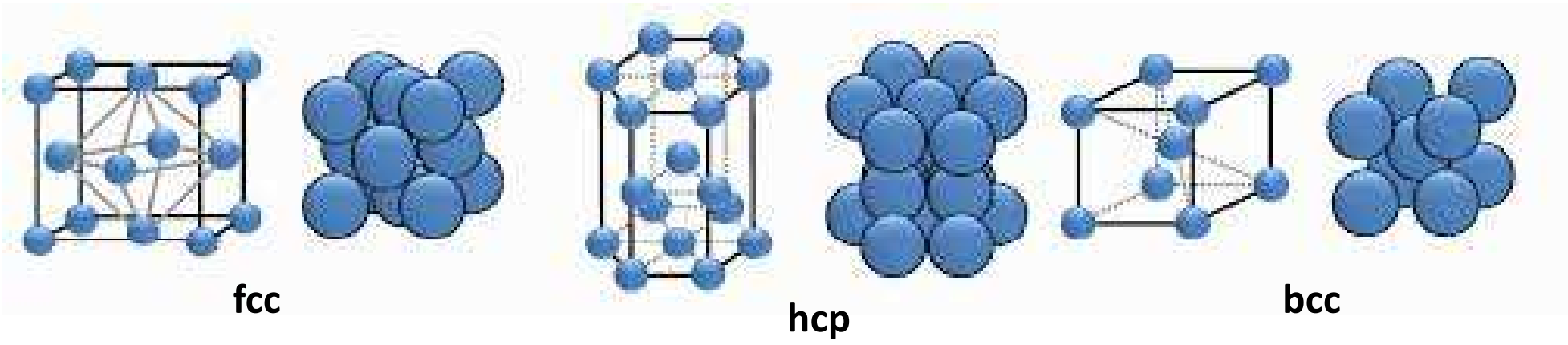


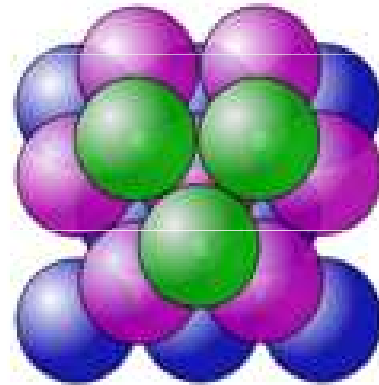
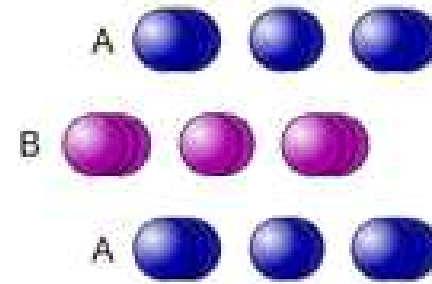
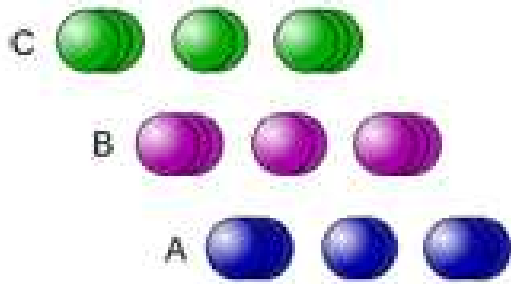
Only 52% of the space is used in a square stack



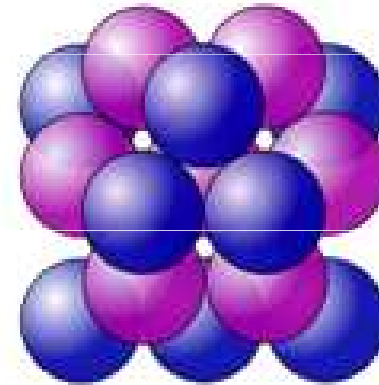
As much as 74% is used in the pyramid shaped stack



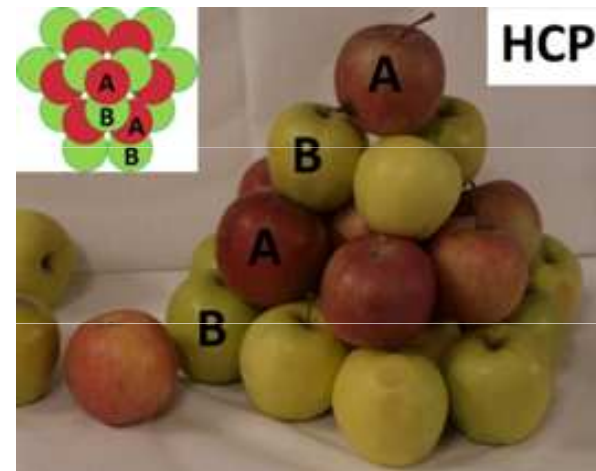
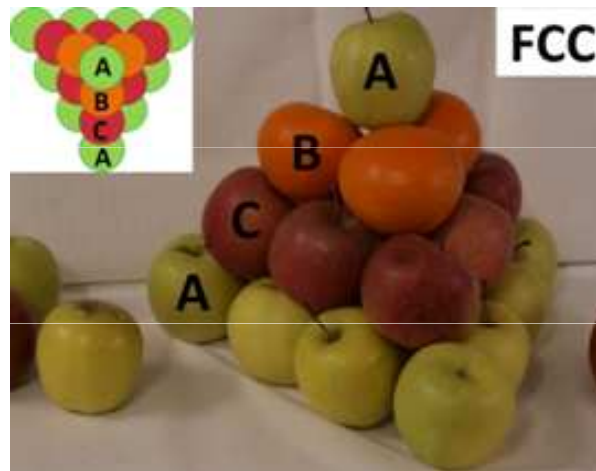


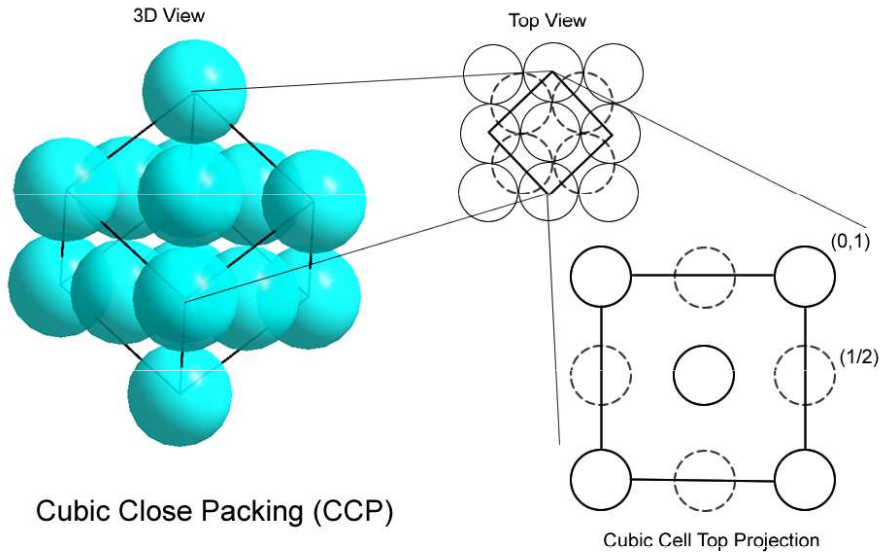
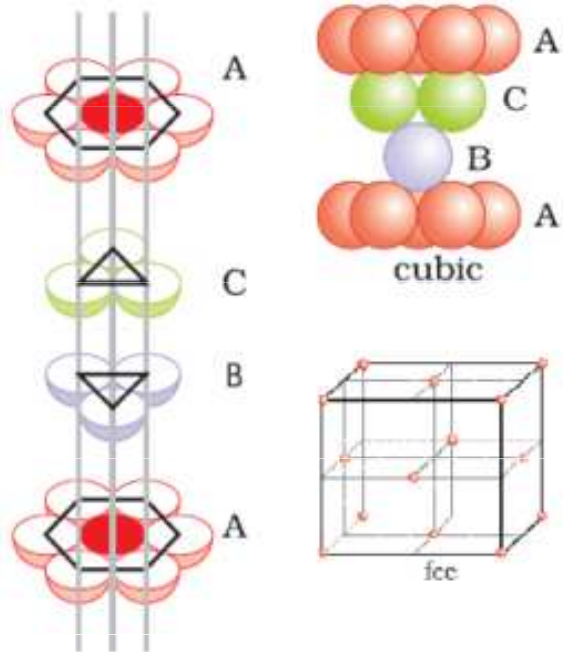


face-centered cubic (fcc)
(also called cubic close packed (ccp))
three repeating layers ABCABC....

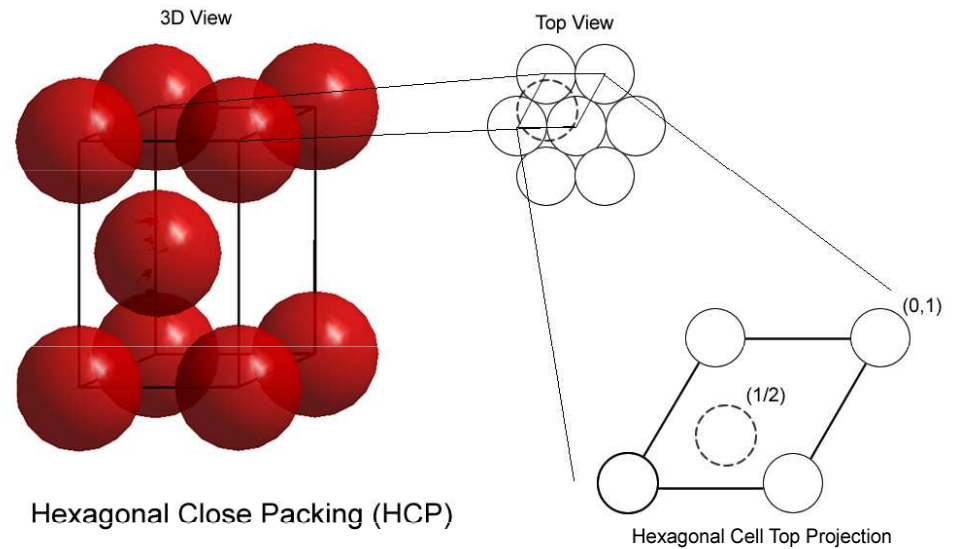
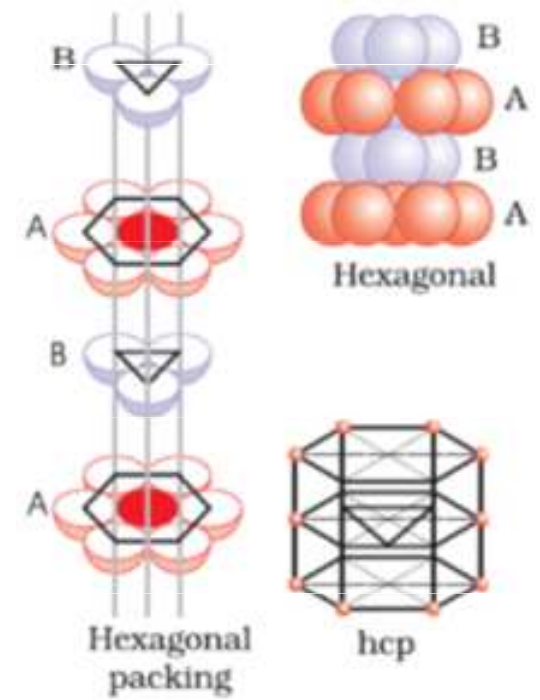


hexagonal close-packed (hcp)
two repeating layers ABABAB...

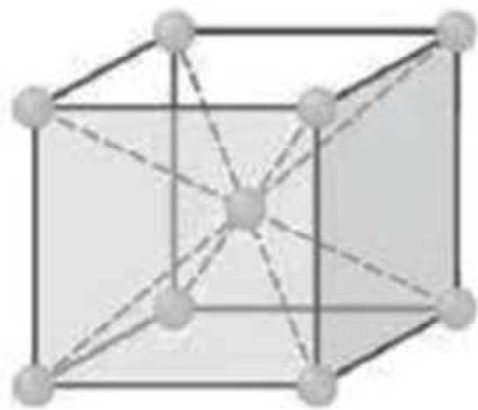




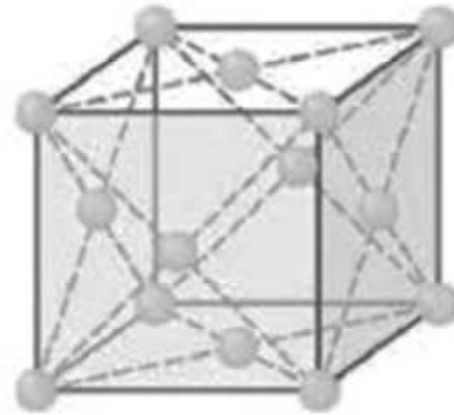
Cubic Close Packing (CCP)



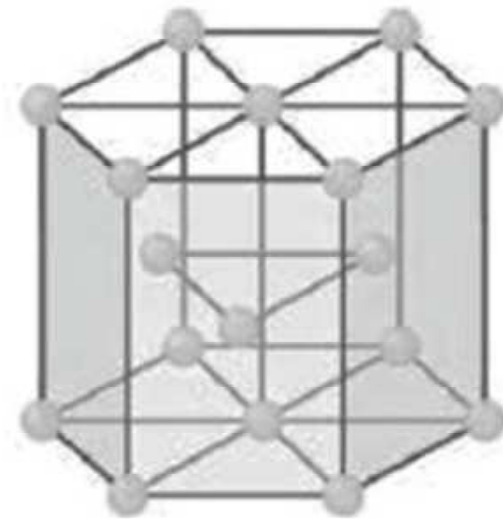
Hexagonal Close Packing (HCP)



BCC



FCC



HCP

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



Primitive Cubic



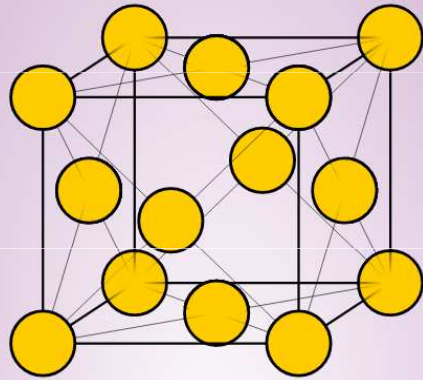
Cubic close packing
(Face centered cubic)



Body Centered Cubic

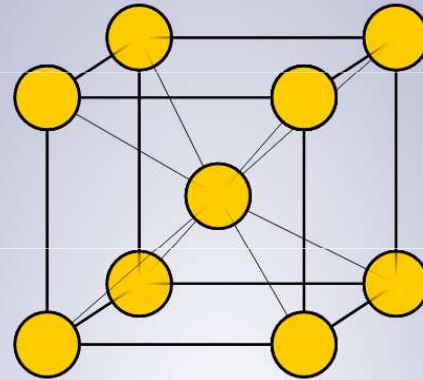


Hexagonal close packing



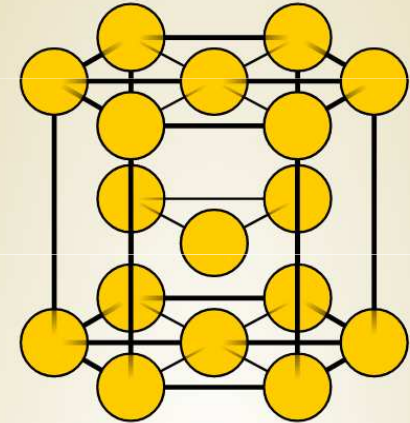
Examples of **FCC**
elements at room
temperature:

Al, Ca, Ni, Cu, Sr, Rh,
Pd, Ag, Yb, Th, Ir, Pt,
Au, Pb



Examples of **BCC**
elements at room
temperature:

Li, Na, K, V, Cr, Mn, Fe,
Rb, Nb, Mo, Cs, Ba, Eu,
Ta, W, Ra

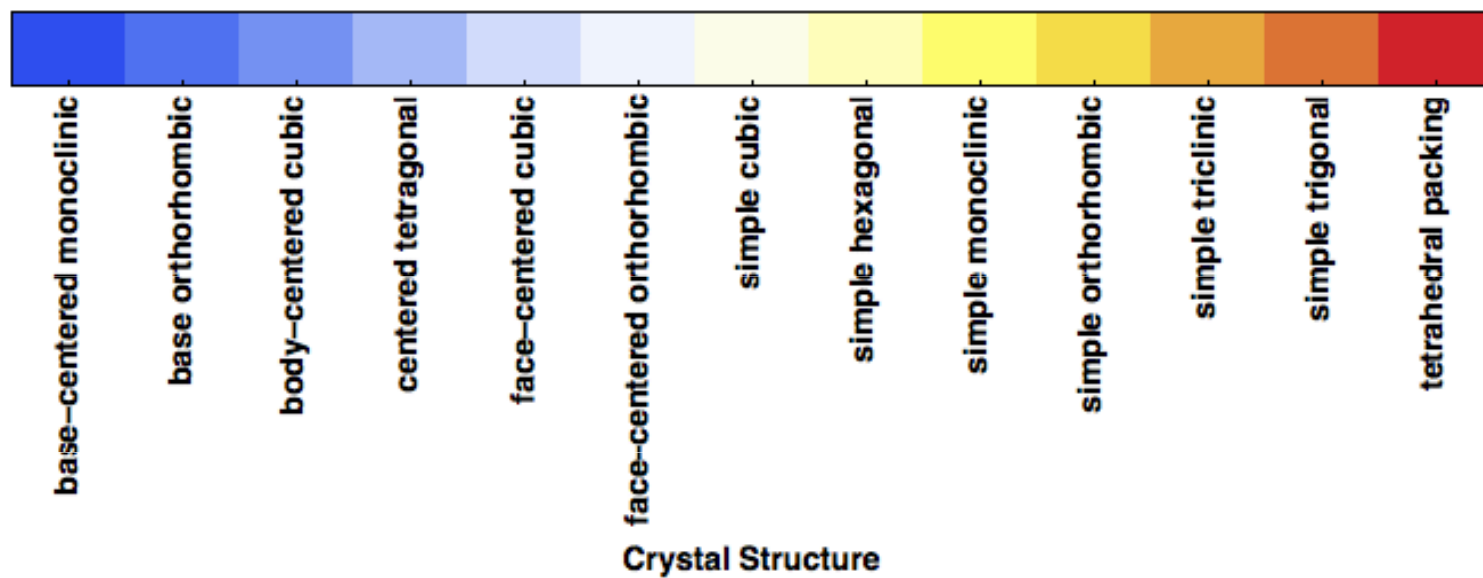


Examples of **HCP**
elements at room
temperature:

Be, Mg, Sc, Ti, Co, Zn,
Y, Zr, Tc, Ru, Cd, Gd,
Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu,
Hf, Re, Os, Tl

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

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

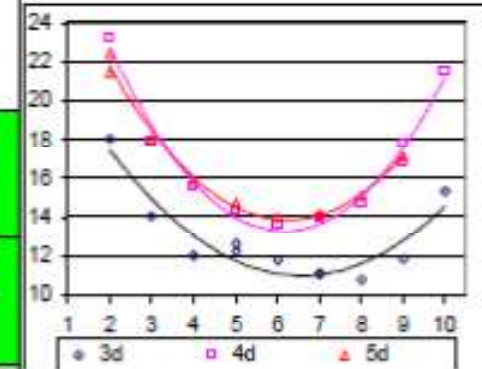


Engel – Brewerův model

Engel-Brewerova teorie: u přechodných kovů závisí strukturní typ především na počtu d-elektronů. Výjimky: Mn, Fe, Hg

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

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



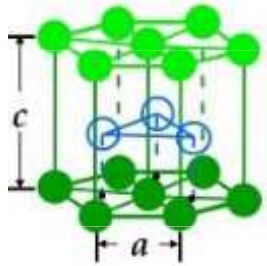
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

bcc

hcp

ccp (fcc)

APF for HCP



A sites

$$C = 1.633a$$

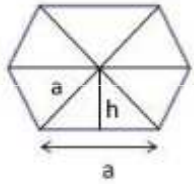
B sites

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

A sites

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

$$a = 2r$$



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

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

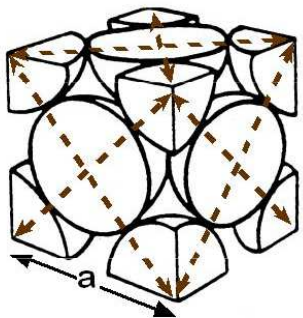
$$\text{Volume of HCP} = 6 \cdot \frac{a^2\sqrt{3}}{4} \cdot C = 6 \cdot \frac{a^2\sqrt{3}}{4} \cdot 1.633a$$

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

$$\text{APF} = 0.74$$

ATOMIC PACKING FACTOR: FCC

- APF for a body-centered cubic structure = 0.74



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

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

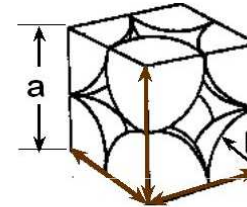
$$\text{APF} = \frac{\text{atoms/unit cell} \cdot \text{volume/atom}}{\text{volume/unit cell}} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi (\frac{\sqrt{2}a}{4})^3}{a^3}$$

ATOMIC PACKING FACTOR

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

*assume hard spheres

- APF for a simple cubic structure = 0.52



close-packed directions

contains $8 \times 1/8 =$

1 atom/unit cell

Adapted from Fig. 3.19,
Callister 6e.

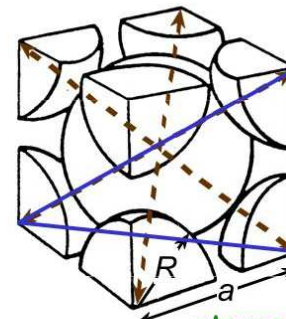
$$\text{APF} = \frac{\text{atoms/unit cell} \cdot \text{volume/atom}}{\text{volume/unit cell}} = \frac{1 \cdot \frac{4}{3} \pi (0.5a)^3}{a^3}$$

Chapter 3-6

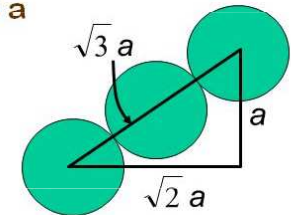


ATOMIC PACKING FACTOR: BCC

- APF for a body-centered cubic structure = 0.68



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



$$\text{APF} = \frac{\text{atoms/unit cell} \cdot \text{volume/atom}}{\text{volume/unit cell}} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi (\frac{\sqrt{3}a}{4})^3}{a^3}$$

Chapter 3-8

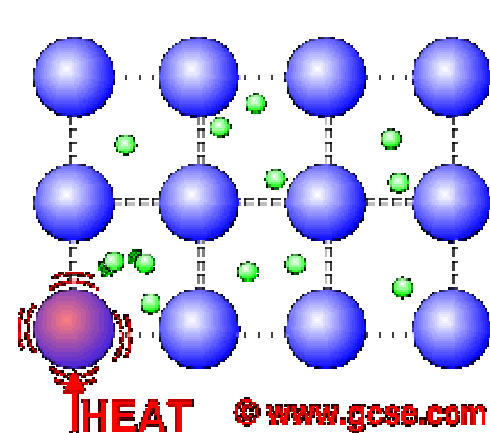
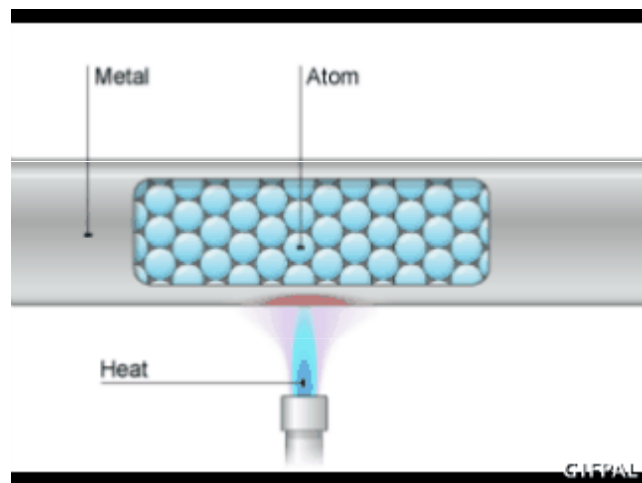


Chapter 3-10



Tepelná a elektrická vodivost

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

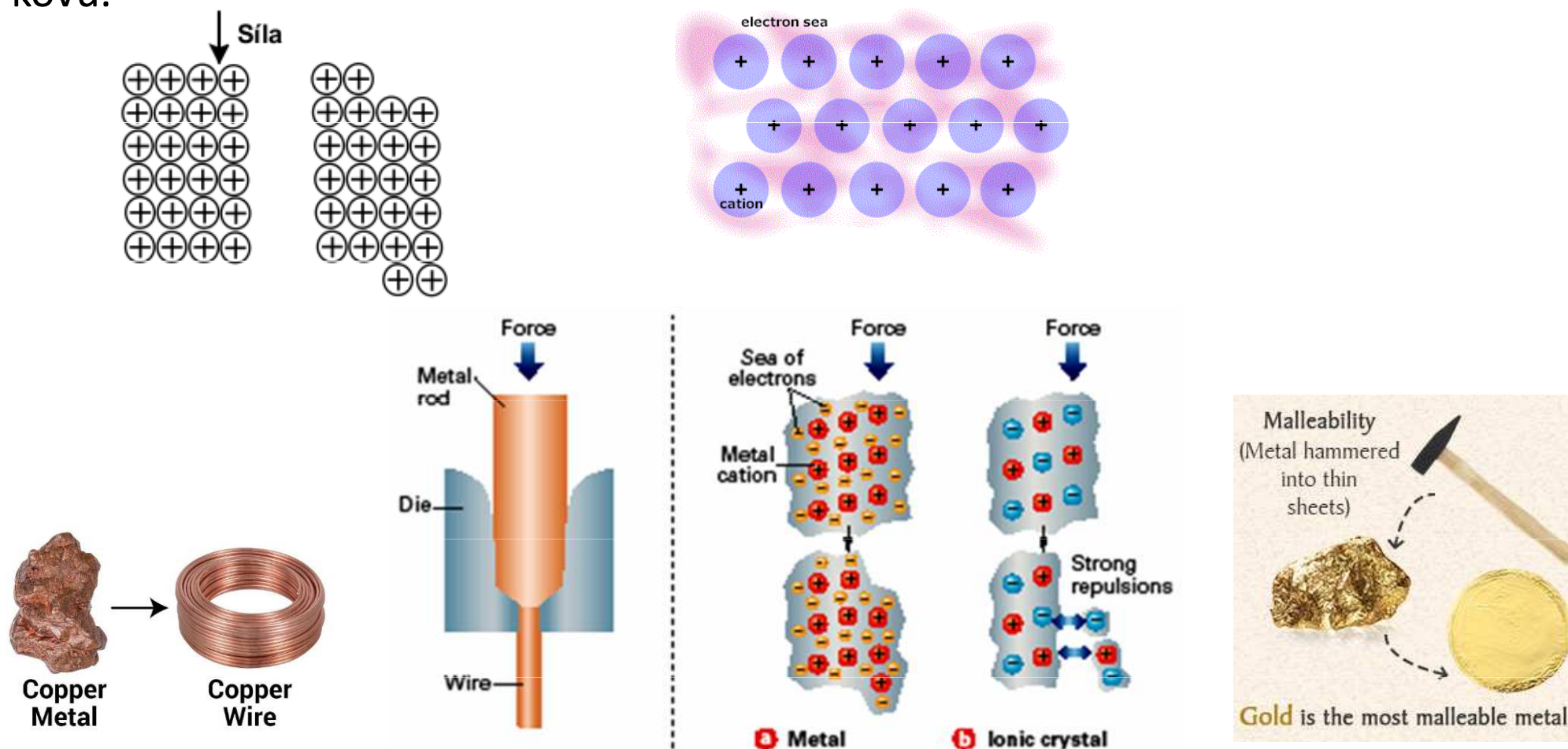


Electrical Conductivity of Various Metals

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

Kujnost

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

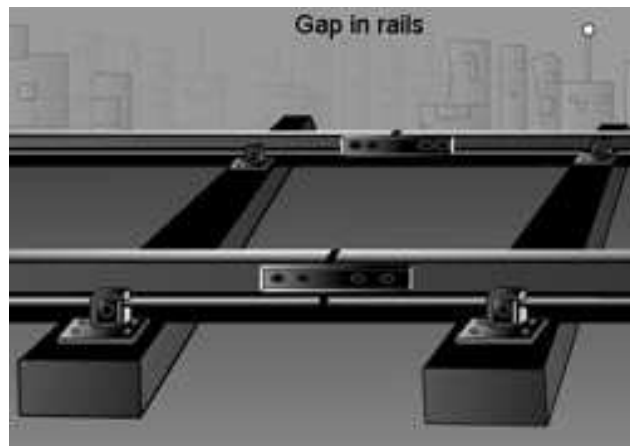
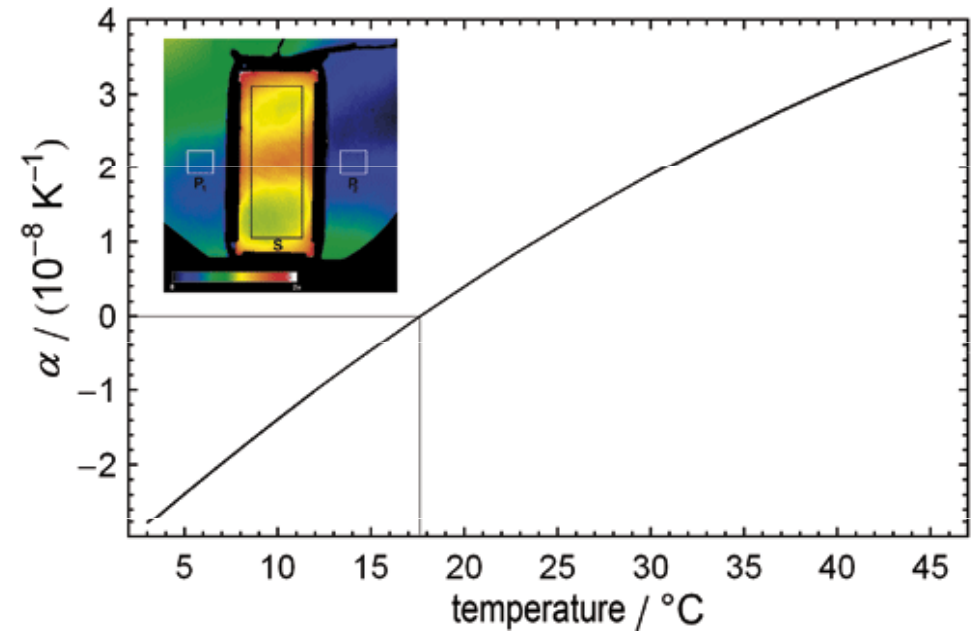


Tepelná roztažnost

Během zahřívání kovů se s teplotou zvětšuje jejich objem/délka.

$$L = L_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T)$$

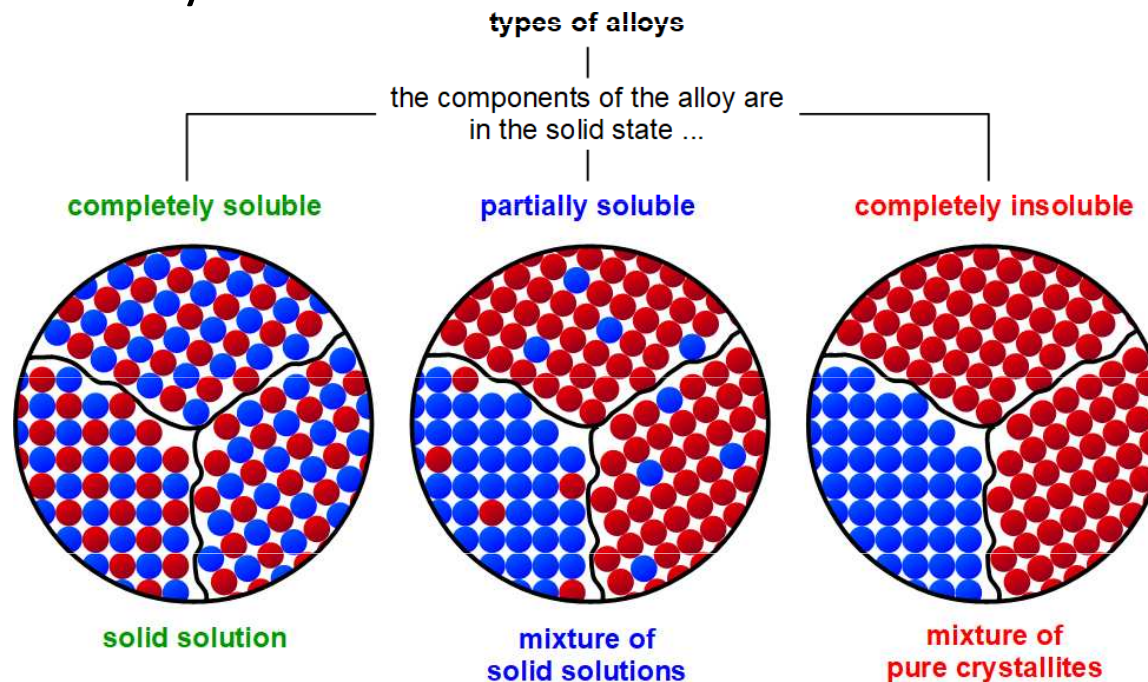
α je teplotní součinitel délkové roztažnosti



Mísitelnost roztavených kovů, slitiny

Roztavené kovy jsou běžně mísitelné. Po ochlazení se směs dvou kovů může chovat:

1. Každá z nich se oddělí v čistém stavu, tj. v pevné fázi jsou složky navzájem nerozpustné.
2. Vzniknou dva pevné roztoky díky částečné rozpustnosti v pevné fázi.
3. Mohou tvořit spojitou řadu pevných roztoků (substitučních nebo intersticiálních).
4. Mohou vznikat intermetalické fáze, v nichž je poměr atomů dvou rozdílných kovů zdánlivě stechiometrický.

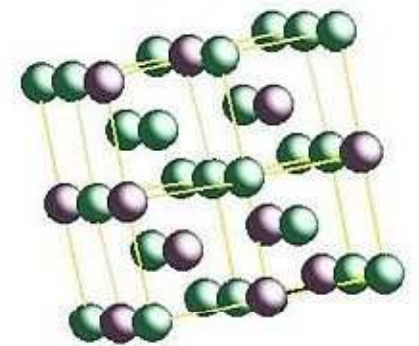


Tuhé roztoky

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

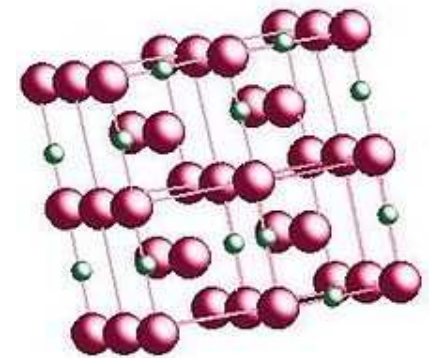
Tuhý roztok substituční

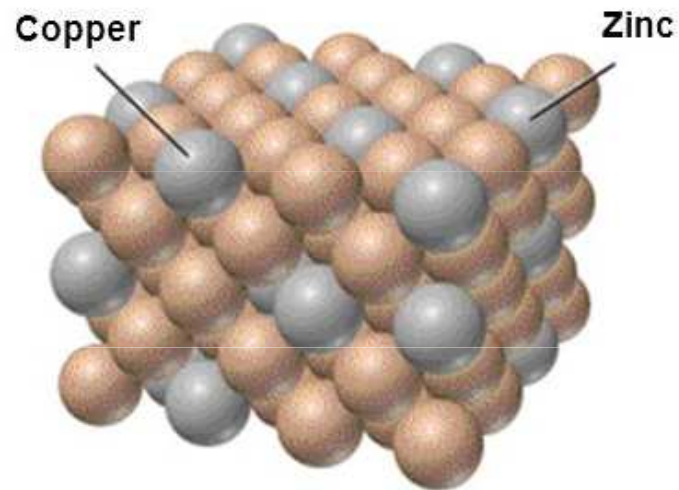
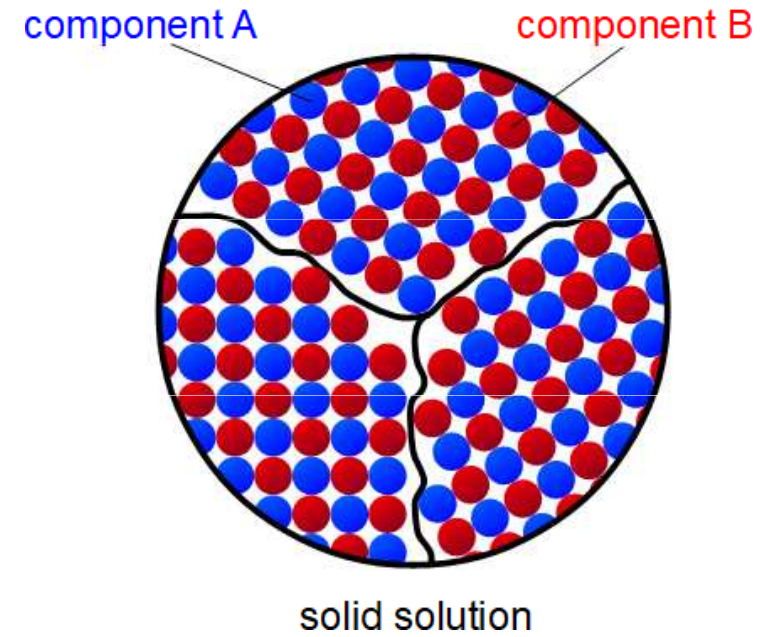
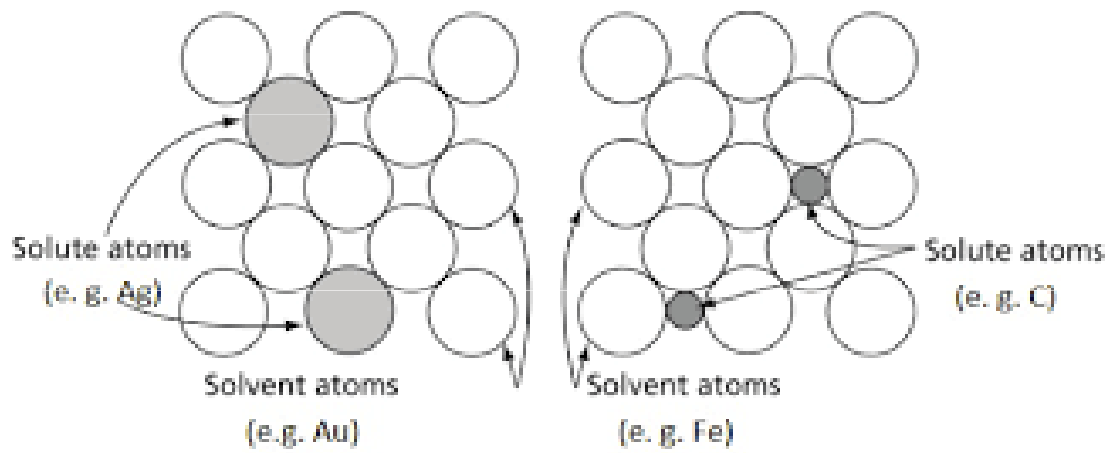
- velikosti a vlastnosti atomů legujících prvků a základního kovu jsou podobné. Atomy základního kovu a přídavného prvku se v atomové mřížce mohou vzájemně zastupovat. Substituční tuhé roztoky tvoří kupříkladu nikl, mangan, chrom, křemík se železem, nebo zlato se stříbrem, měď s niklem ap.



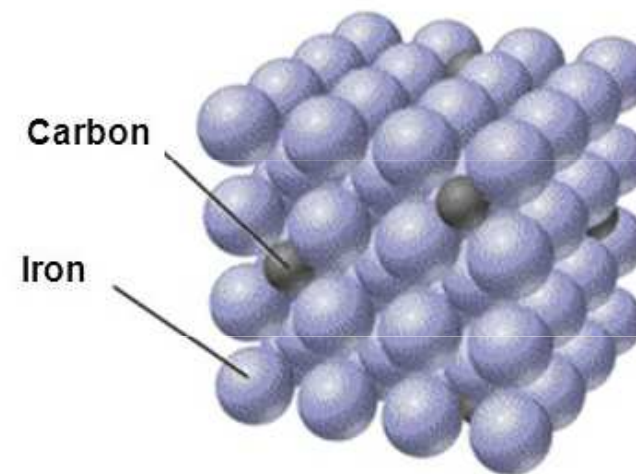
Tuhý roztok intersticiální

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





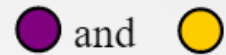
Brass
a substitutional alloy



Carbon steel
an interstitial alloy

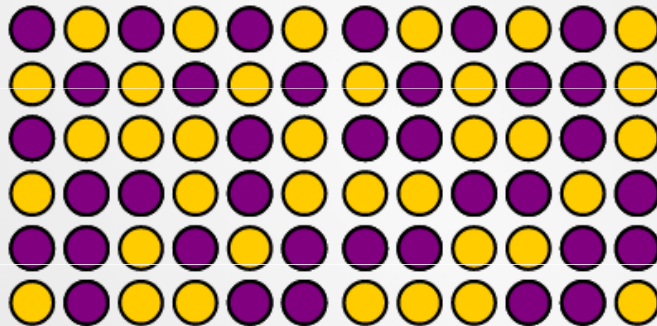
Substitutional Alloy

(solid solution)



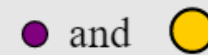
like each other equally.

They can randomly replace each other.



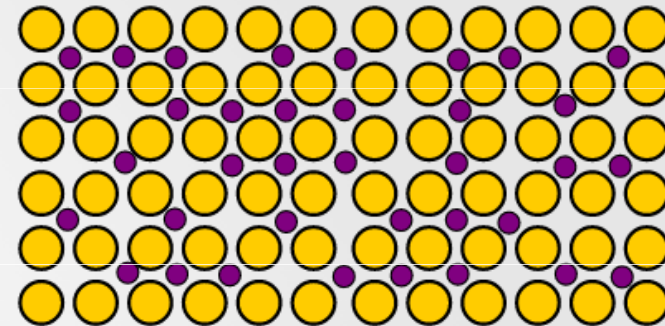
Interstitial Alloy

(solid solution)

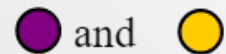


like each other equally.

Small atoms randomly squeeze between big atoms.

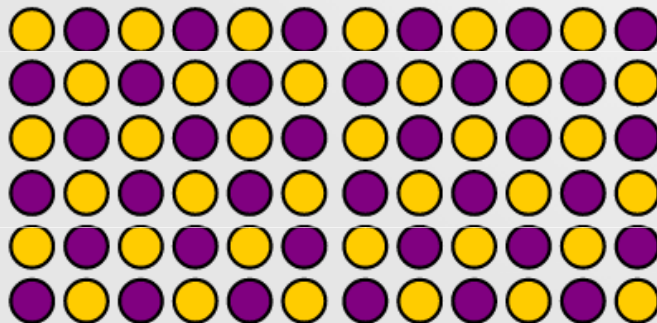


Intermetallic Compound

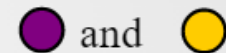


like each other more than themselves

They must be arranged in a specific order to maximize contact.

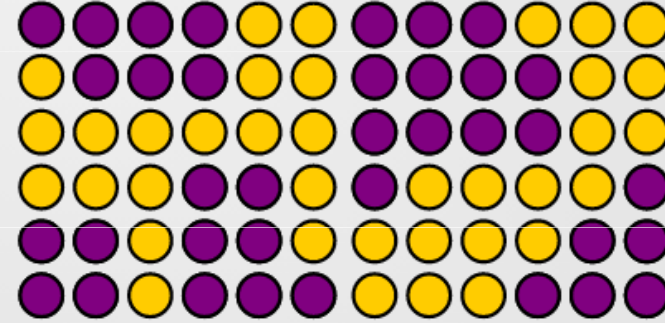


Two-Phase Alloy



like each other less than themselves

They stay in distinct phases to minimize contact



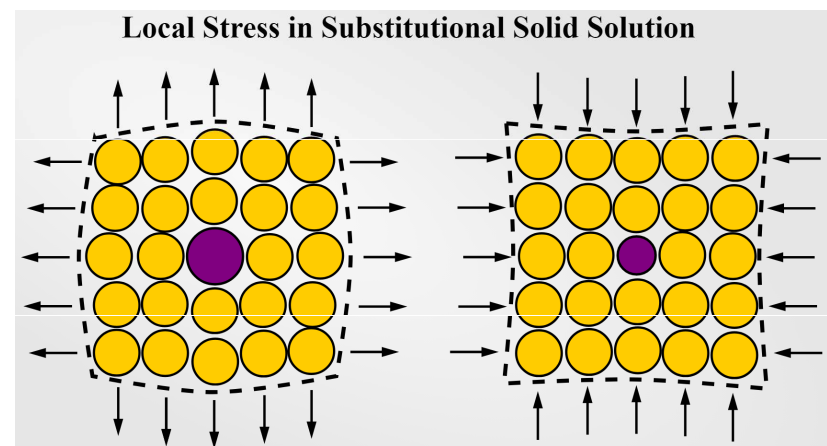
Hume-Rotheryho pravidla

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

Pravidla pro substituční tuhé roztoky

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

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



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

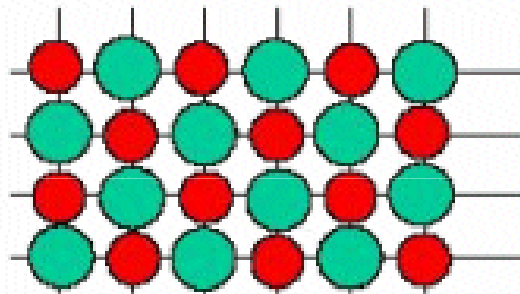
3. Úplná rozpustnost nastává když základní a přídavný prvek mají stejnou valenci. Přídavný prvek s nižší valencí se rozpustí spíše v základním prvku s vyšší valencí než naopak.

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

Pravidla pro intersticiální tuhé roztoky

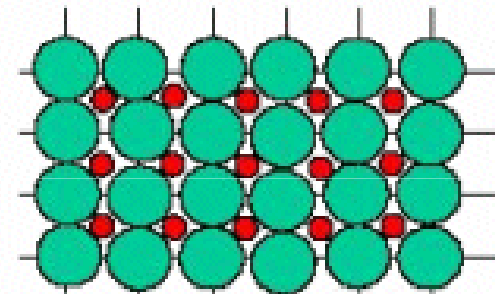
1. Atomy přídavného prvku by neměly mít poloměr větší než 15 % poloměru základního atomu.
2. Základní a přídavný prvek by měly mít podobnou hodnotu elektronegativity.
3. Intersticiální tuhé roztoky vykazují široké rozpětí pokud jde o složení.
4. Základní a přídavný prvek by měly mít stejnou valenci. Velký rozdíl v jejich valencích snižuje rozpustnost.

Substitutional
'an element replaces host atoms
in an orderly arrangement'



*e.g., Ni₃Al (hi-T yield strength),
Al₃(Li,Zr) (strengthening)*

Interstitial
'an element goes into holes
in an orderly arrangement'



*e.g., small impurities, clays
ionic crystals, ceramics.*

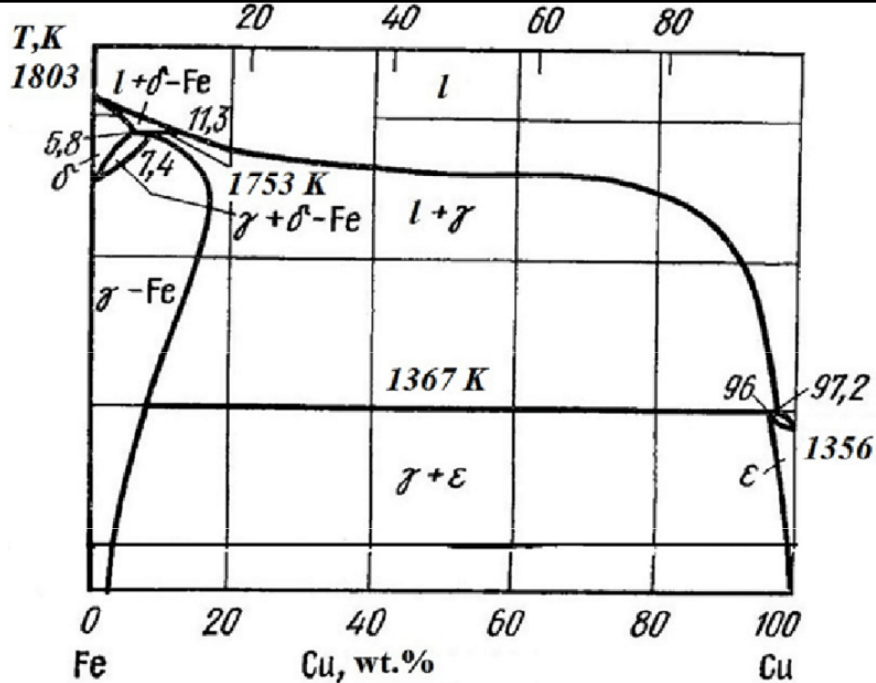
Příklad

Pomocí Hume
navzájem roz

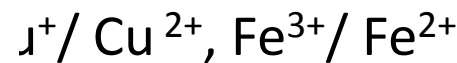
Fe a Cu

$$r_{Cu} = 0.128 \text{ nm}$$

Nebudou se r
za vysoké teploty.



tyto kovy budou, či nebudou,



y, budou se mírně rozpouštět

Ni a Cu

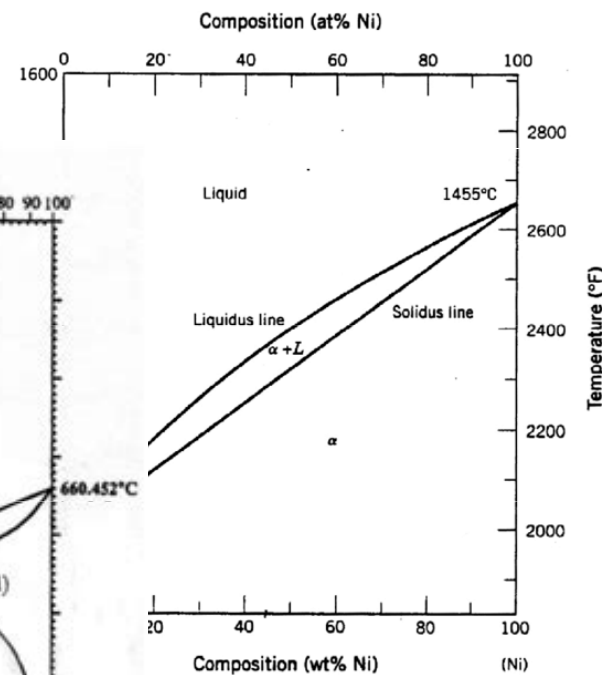
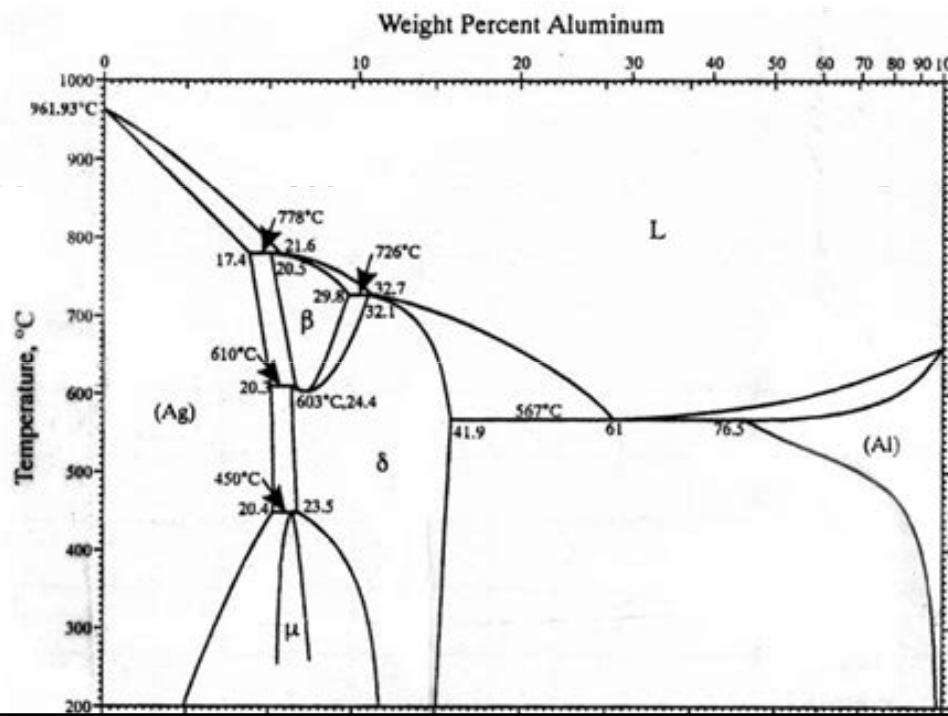
$$r_{Cu} = 0.128 \text{ nm}, r_{Ni} =$$

Neomezeně se navzá

Al a Ag

$$r_{Al} = 0.143 \text{ nm}, r_{Ag} =$$

Al je rozpustný v Ag,



Darken-Gurryho mapa

Velká rozpustnost se očekává v případě, že atom rozpouštěného prvku je ve vnitřní elipse (< 0.2 rozdíl ΔX a < 7.5 % rozdíl Δr mezi rozpouštěným prvkem a rozpouštědlem).

$$\left(\frac{X - X_A}{0.2}\right)^2 + \left(\frac{r - r_A}{0.075r_A}\right)^2 = 1$$

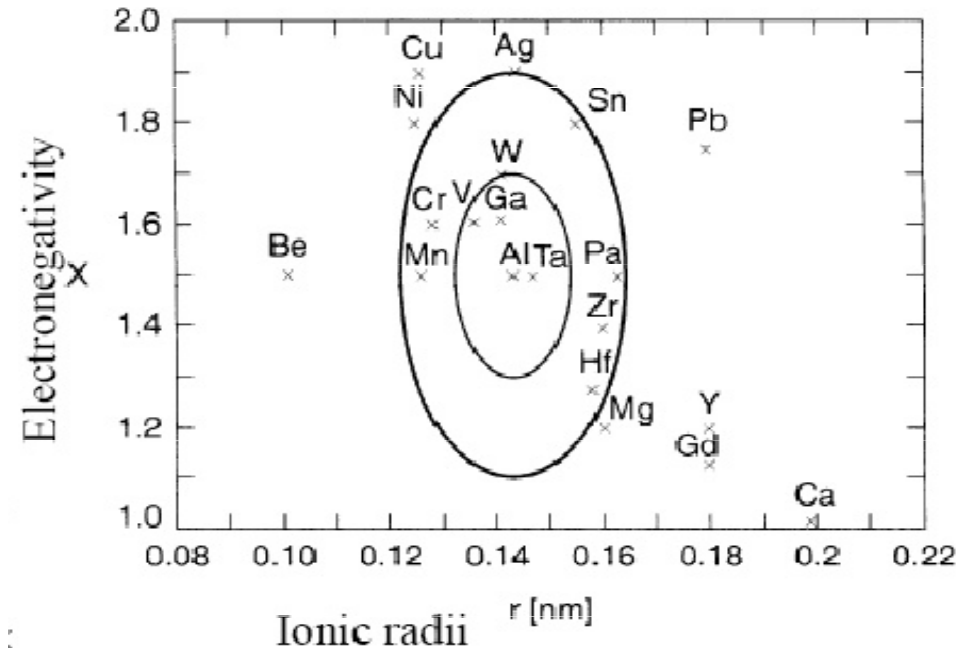
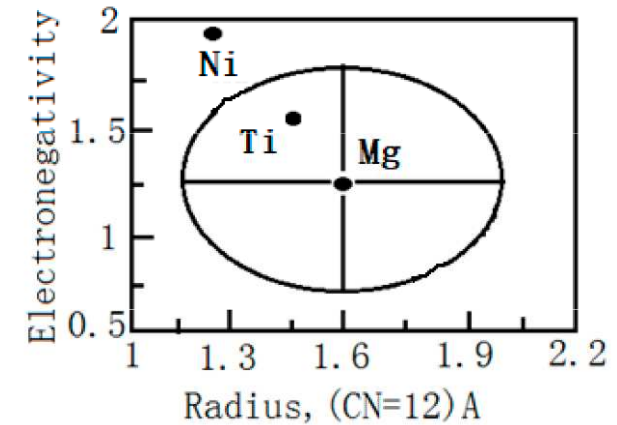
Rozpustnost > 5 % se očekává, pokud atom rozpouštěného prvku je uvnitř vnější elipsy (< 0.4 rozdíl ΔX a < 15 % rozdíl Δr mezi rozpouštěným prvkem a rozpouštědlem).

$$\left(\frac{X - X_A}{0.4}\right)^2 + \left(\frac{r - r_A}{0.15r_A}\right)^2 = 1$$

$$r_{Mg} = 0.16 \text{ nm}, E_{Mg} = 1.31$$

$$r_{Ti} = 0.145 \text{ nm}, E_{Ti} = 1.54$$

$$r_{Ni} = 0.124 \text{ nm}, E_{Ni} = 1.92$$



Darken-Gurryho mapa pro Al

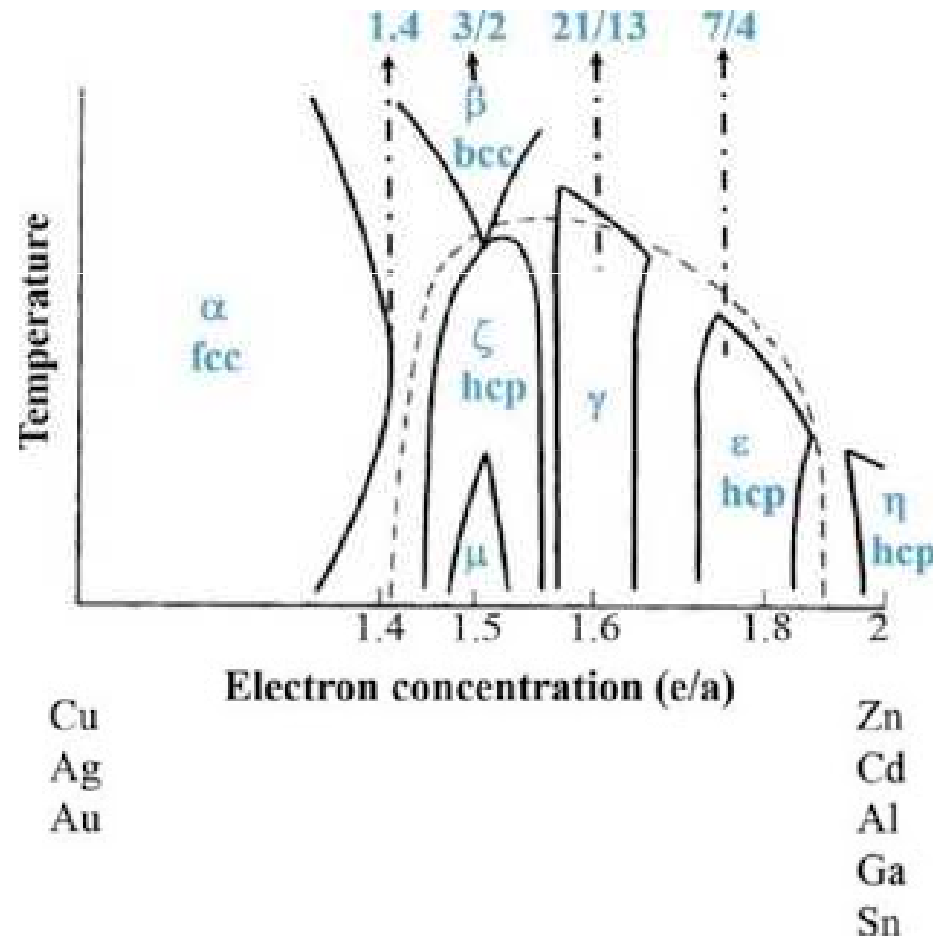
Intermetalické fáze

Pro danou krystalovou strukturu je poměr celkového počtu valenčních elektronů k počtu atomů (e/a) prakticky konstantní.

$$e/a = (v_1 m_1 + v_2 m_2 + \dots + v_n m_n) / 100$$

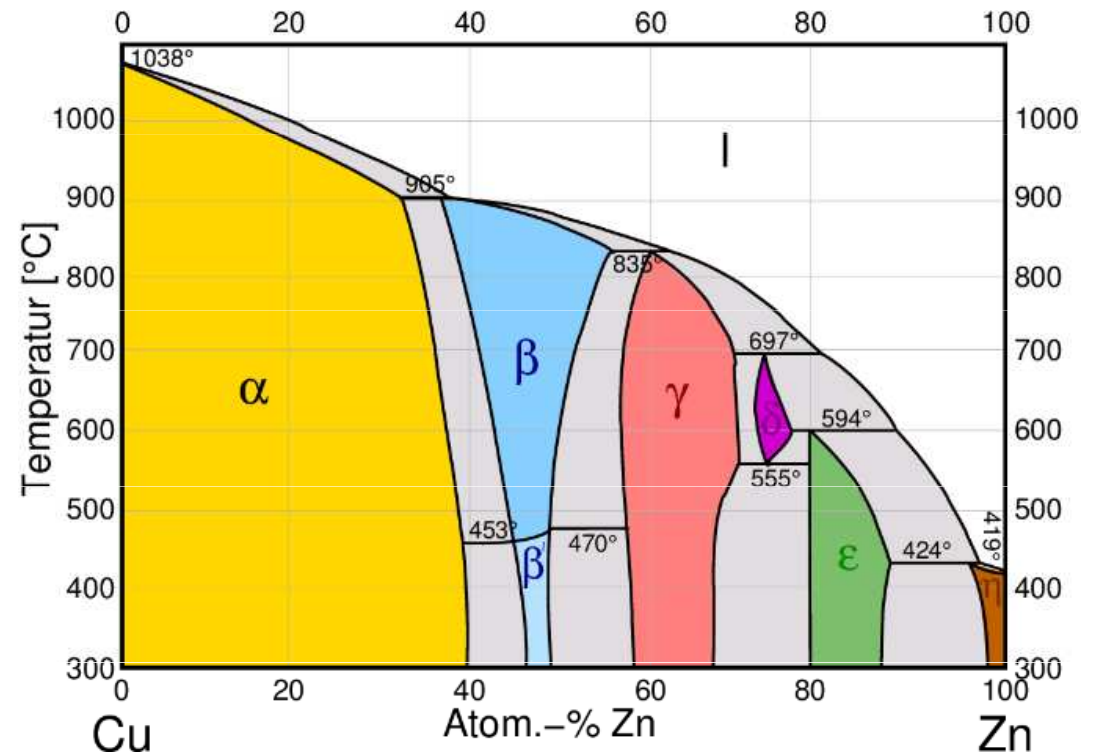
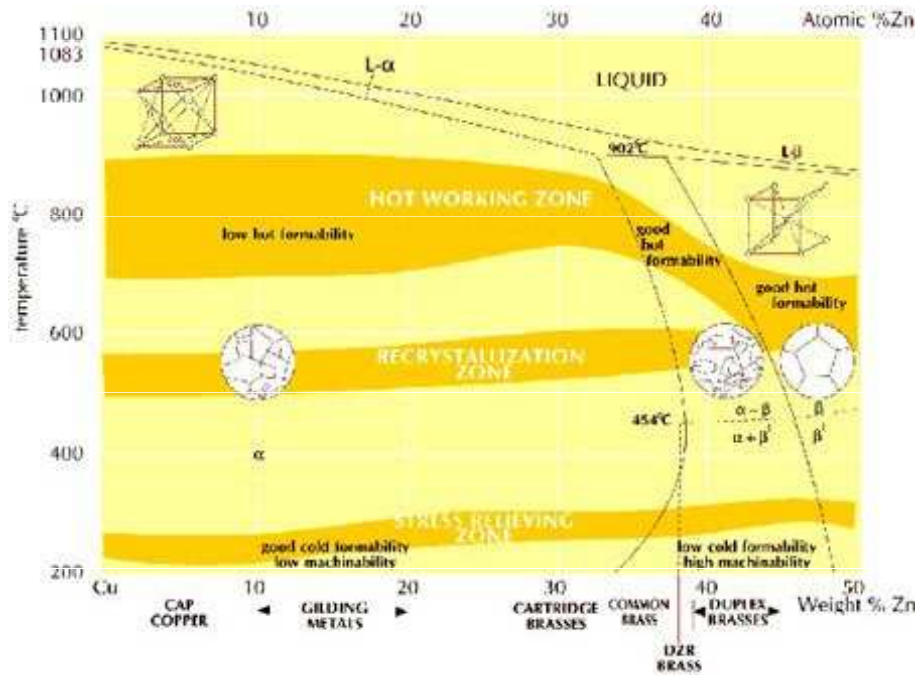
v_n = celkový počet valenčních elektronů ve valenční sféře n-tého prvku.

m_n = molární % n-tého prvku.



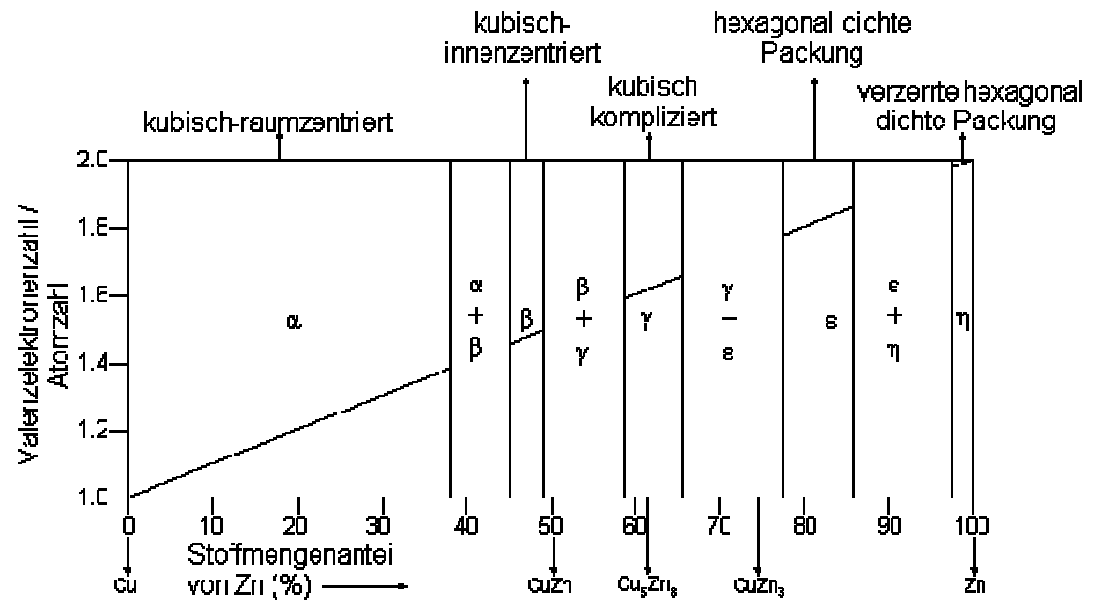
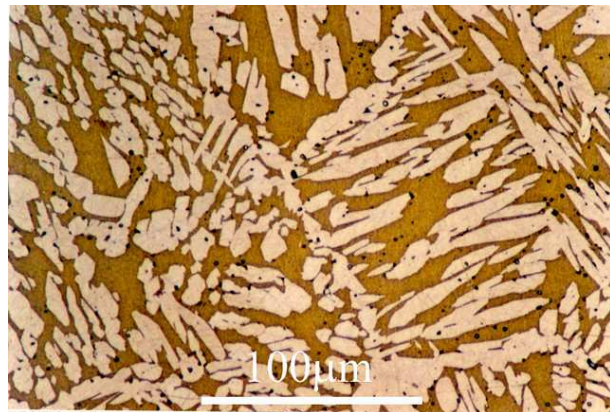
Intermetallické fáze

mosaz (Cu + Zn)



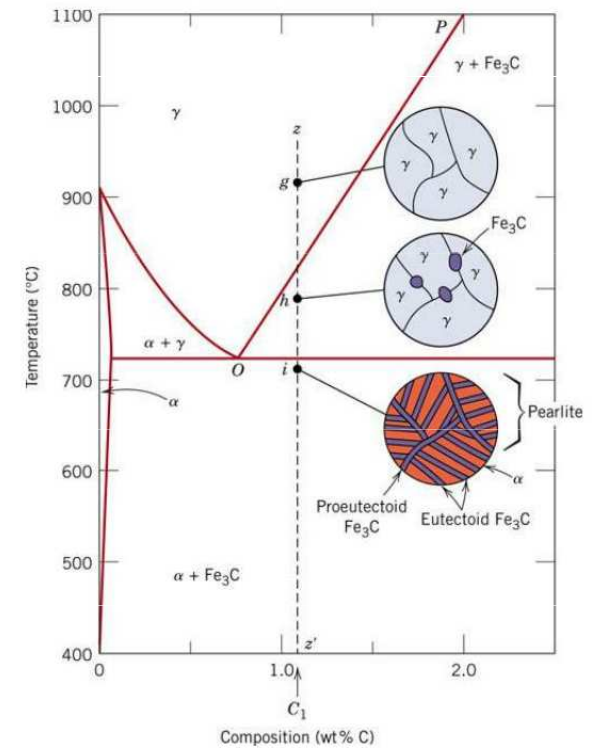
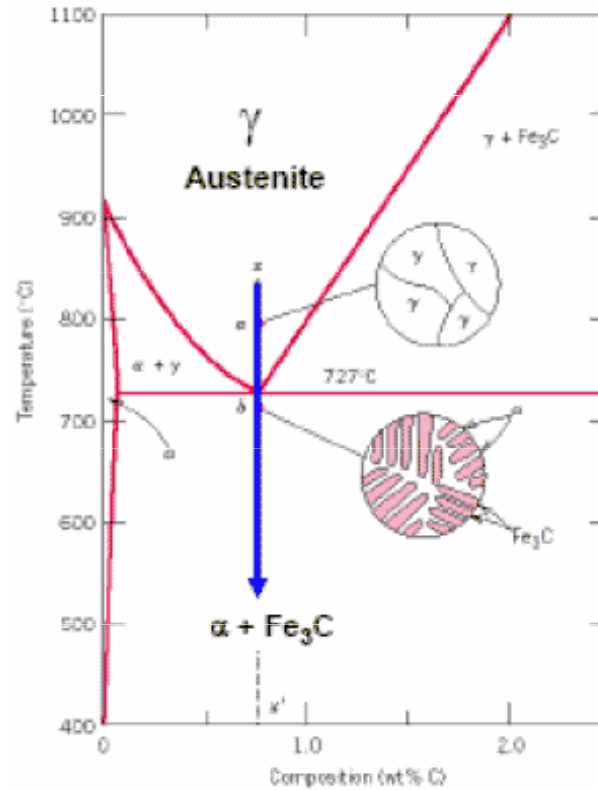
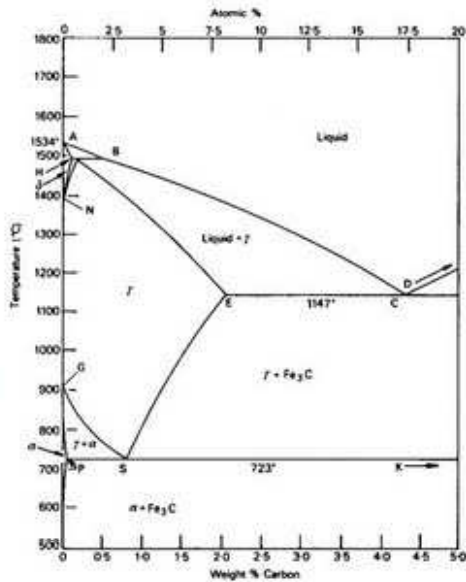
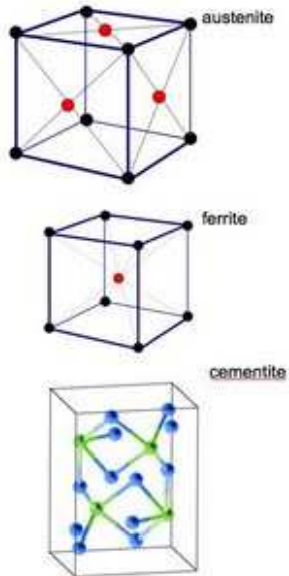
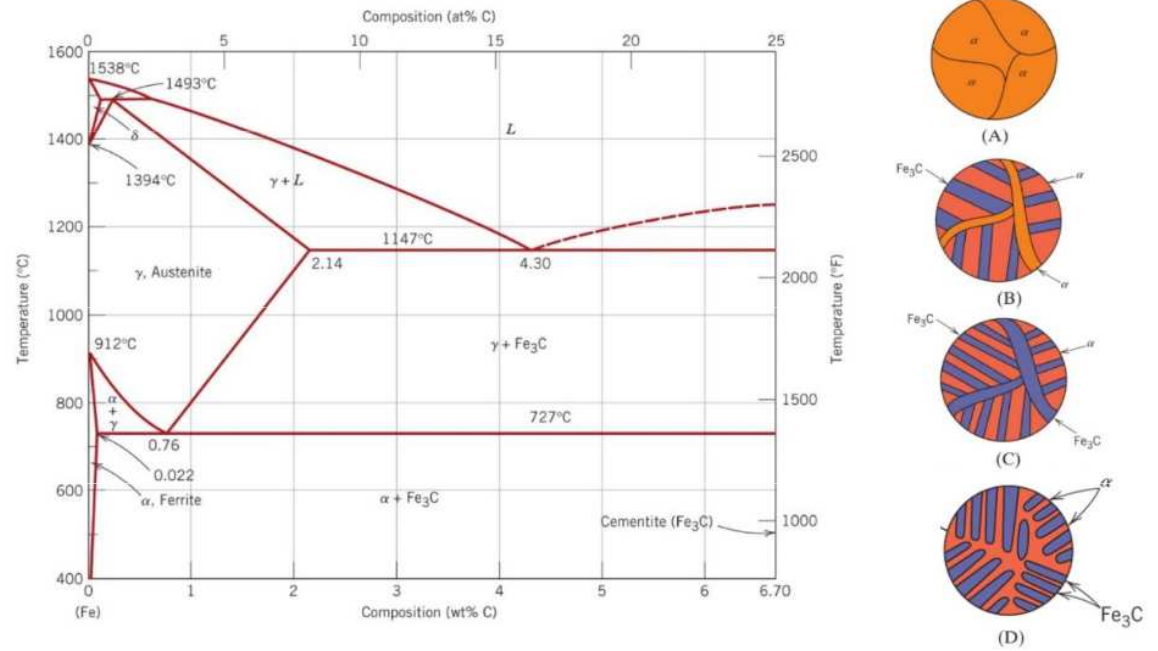
Cu 60 wt% + Zn 40 wt%

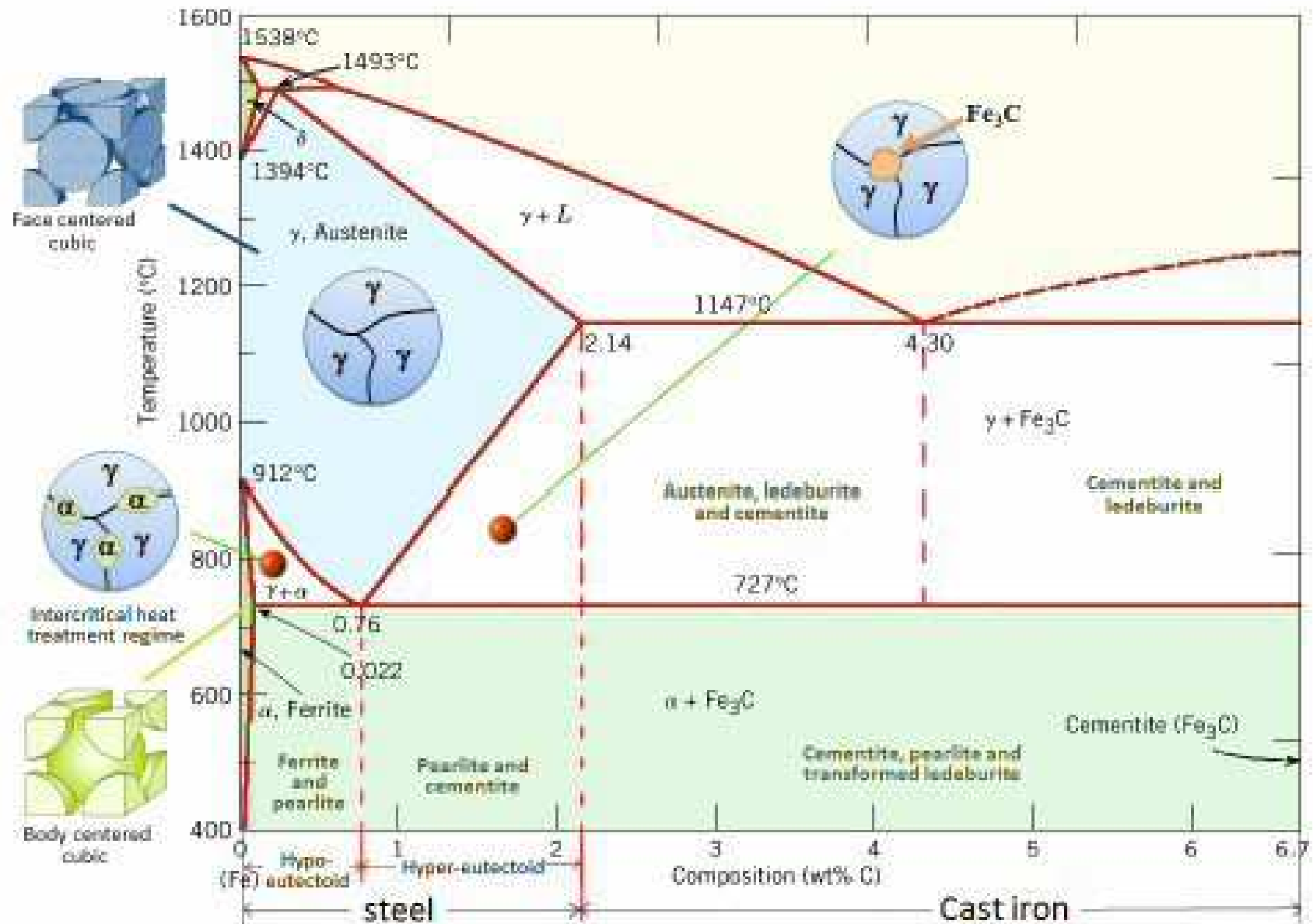
Widmanstättenova mikrostruktura



Intermetallické fáze

ocel a litina (Fe + C)





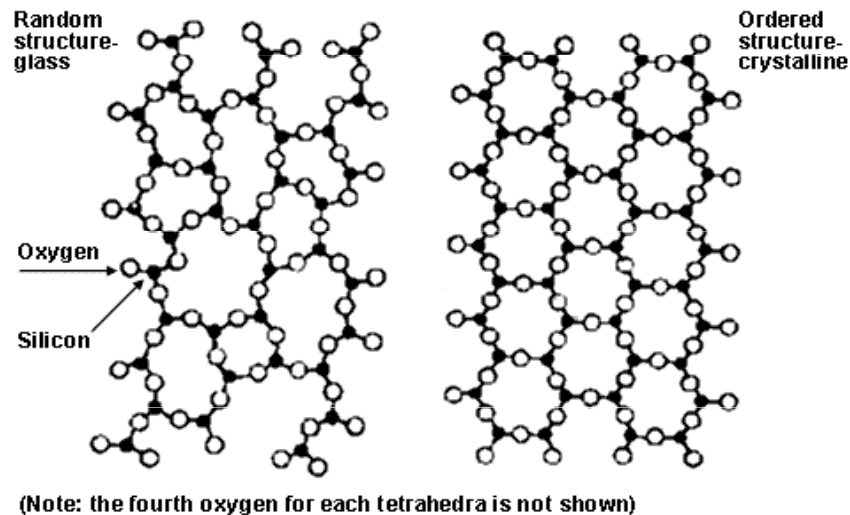
- A_1 : Eutectoid temperature, minimum temperature of austenite
- A_3 : Lower-temperature border of austenite region at low carbon contents; i.e. gamma / gamma + ferrite border
- A_{c1} : Temperature at which austenite begins to form during heating
- A_{c3} : Temperature at which transformation of ferrite to austenite is completed during heating
- A_{r1} : Temperature at which transformation of austenite to ferrite or to ferrite plus cementite is completed during cooling
- A_{r3} : Temperature at which austenite begins to transform to ferrite during cooling

Sklo

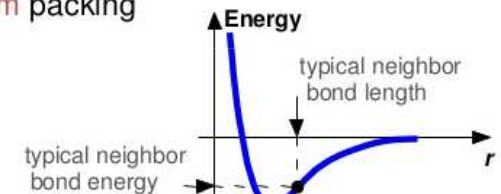
Podchlazená, extrémně viskózní kapalina, s malou ochotou krystalizovat (= metastabilní agregátní stav).

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

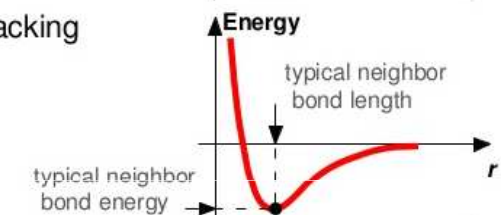
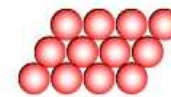
Technicky nejvýznamnější skla tvoří oxidy (SiO_2 , B_2O_3 , v menší míře i oxidy prvků z 3., 4. a 5. skupiny) a některé oxo- soli (křemičitany, boritany a fosforečnany alkalických kovů, kovů alkalických zemin, olova a často též hliníku). V polovodičové technice se uplatňují skla ze sloučenin chalkogenů,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



• Non dense, **random** packing



• Dense, **ordered** packing

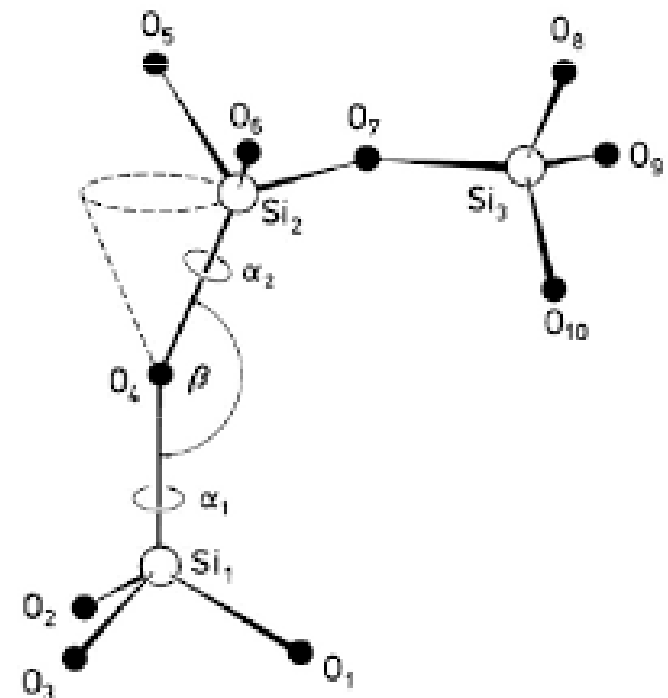


Dense, ordered packed structures tend to have lower energies.

Zachariasenova pravidla

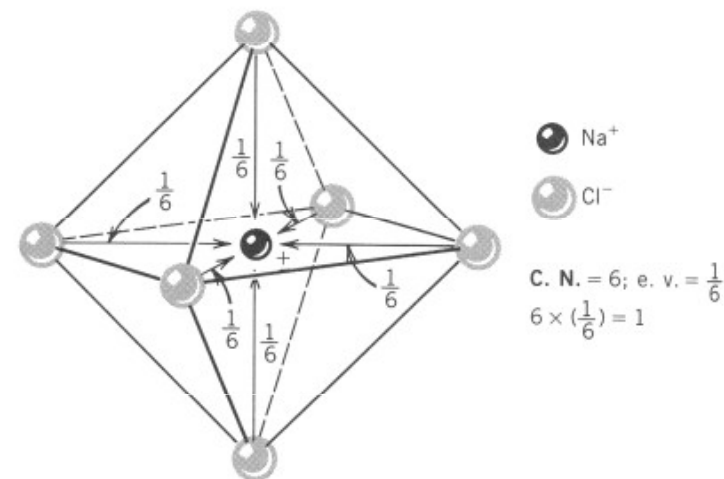
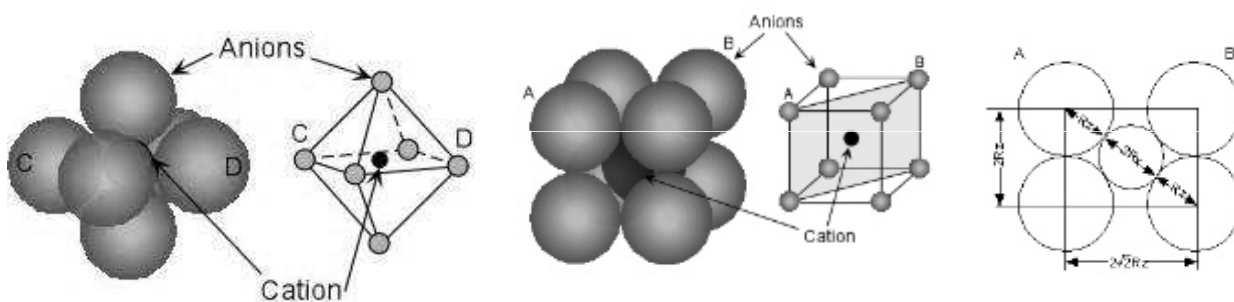
Zachariasenova pravidla tvorby skel (na základě empirických pozorování oxidů):

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

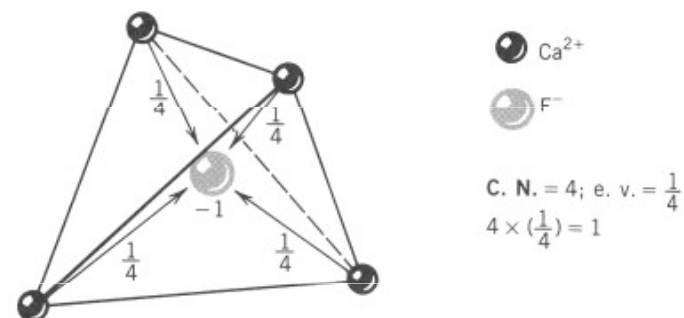
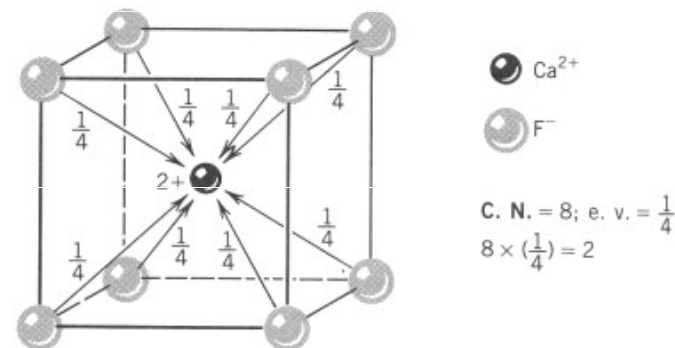


Paulingova pravidla

1. Kolem kationtu se tvoří koordinační polyedr aniontů, vzdálenost aniont - kationt je určena součtem iontových poloměrů a **koordinační číslo** kationtu poměrem poloměrů kationt - aniont.



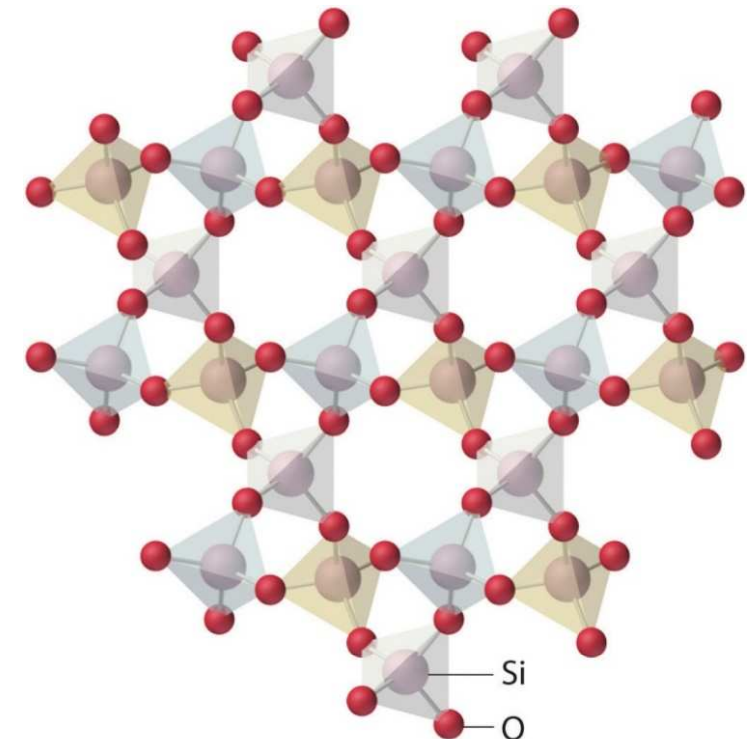
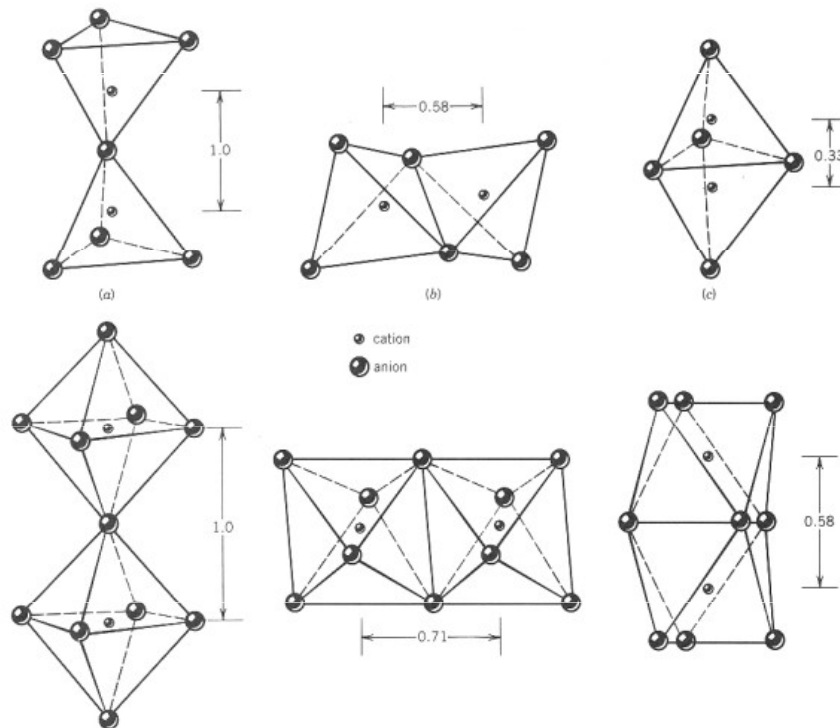
2. *Princip elektrostatické valence.* Ve stabilních krystalových strukturách je celková pevnost valenčních vazeb, které sahají k okolním aniontům, rovna náboji aniontu. Pevnost elektrostatické vazby lze definovat jako náboj iontu dělený koordinačním číslem (elektrostatická valence). Krystaly, ve kterých mají všechny vazby stejnou pevnost, se označují jako izodesmické.



Paulingova pravidla krystalové struktury

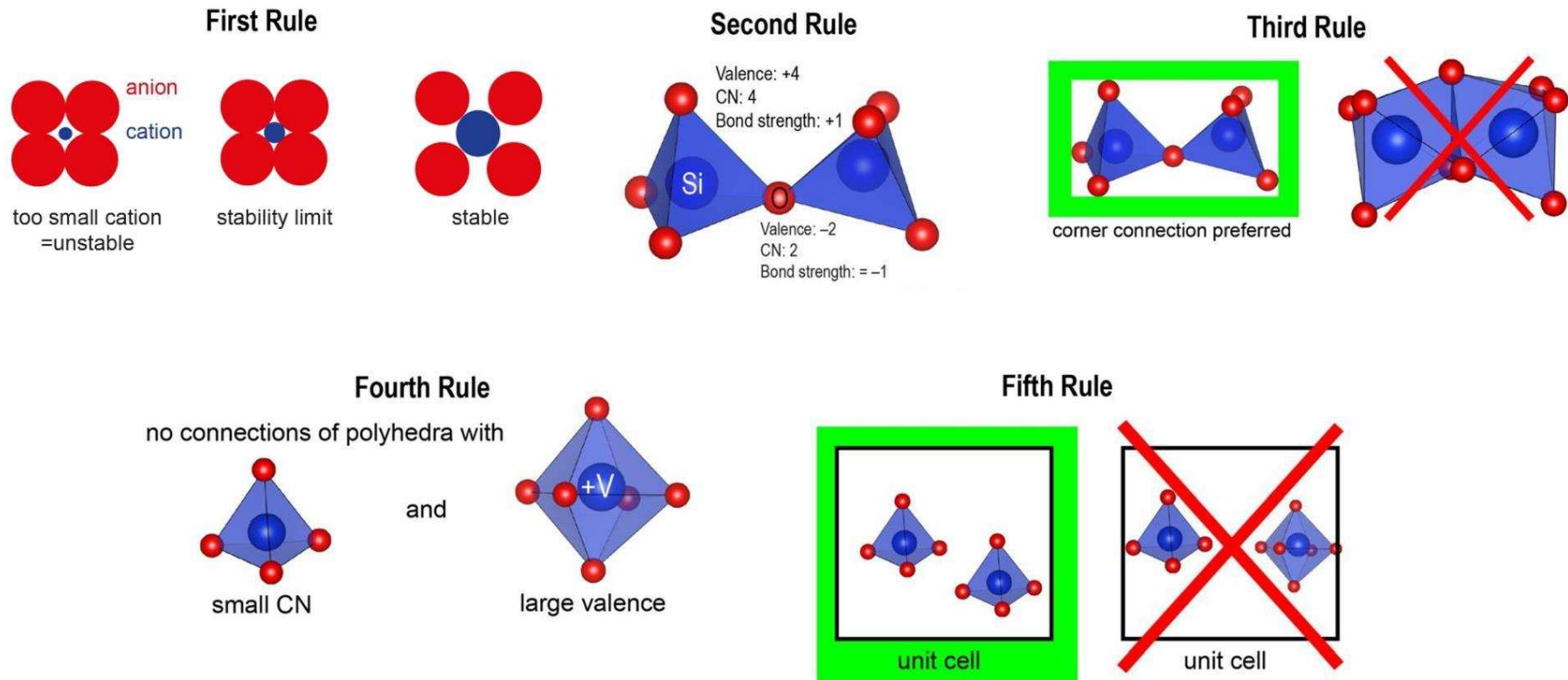
3. Existence společných hran a nebo stěn dvou polyedrů snižuje celkovou stabilitu struktury. Tento efekt je větší pro velké kationty s vysokou valencí a nízkým koordinačním číslem a také v případech, kdy se poměr iontů blíží dolnímu limitu stability koordinačních polyedrů.

4. V krystalech s různými kationty, které mají vysokou valenci a nízké koordinační číslo, je tendence nesdílet navzájem prvky polyedrů. Pokud k tomu dojde, sdílené hrany se smršťují a kationty jsou vychýleny ze svých centrálních poloh v polyedru, dále od sdílené hrany nebo plochy.

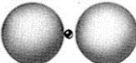

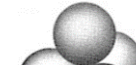
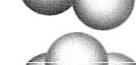

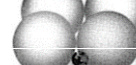


Paulingova pravidla

5. Princip „šetrnosti“. Počet druhů základních stavebních jednotek v krystalu bývá co nejmenší, obvykle jen několik rozdílných typů kationtových a aniontových pozic. Neexistuje minerál, zahrnující větší množství různých prvků, proto většina hornin obsahuje různé minerály. Ve strukturách s komplikovaným složením však mohou různé ionty obsazovat stejné strukturní pozice (např. v amfibolu).



Příklady

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

1. Consider Silica:

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

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

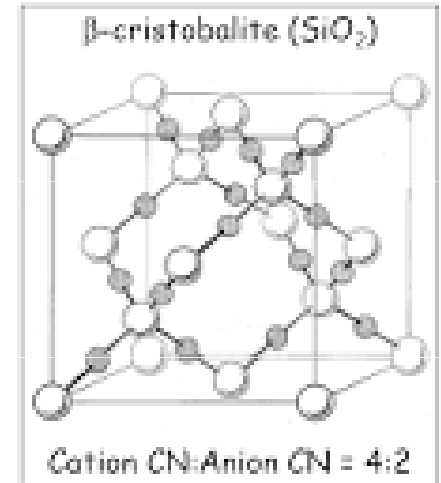
- satisfies Zachariasen's rule #2.

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

- satisfies Zachariasen's rule #1.

Crystal structure: sharing four corners:

All Rules are Satisfied: SiO_2 forms a glass.



2. Consider Magnesia (MgO):

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

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

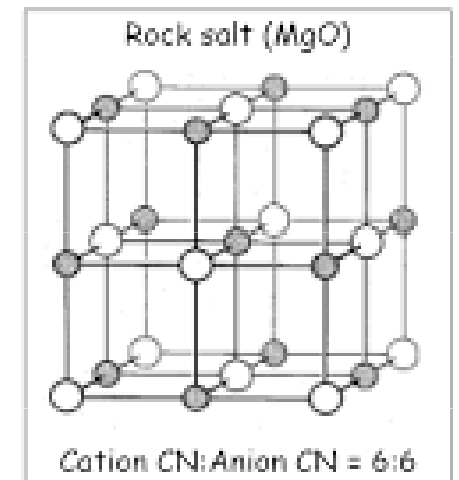
- violates Zachariasen's rule #2.

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

- violates Zachariasen's rule #1.

Crystal structure: edge-sharing polyhedra;

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

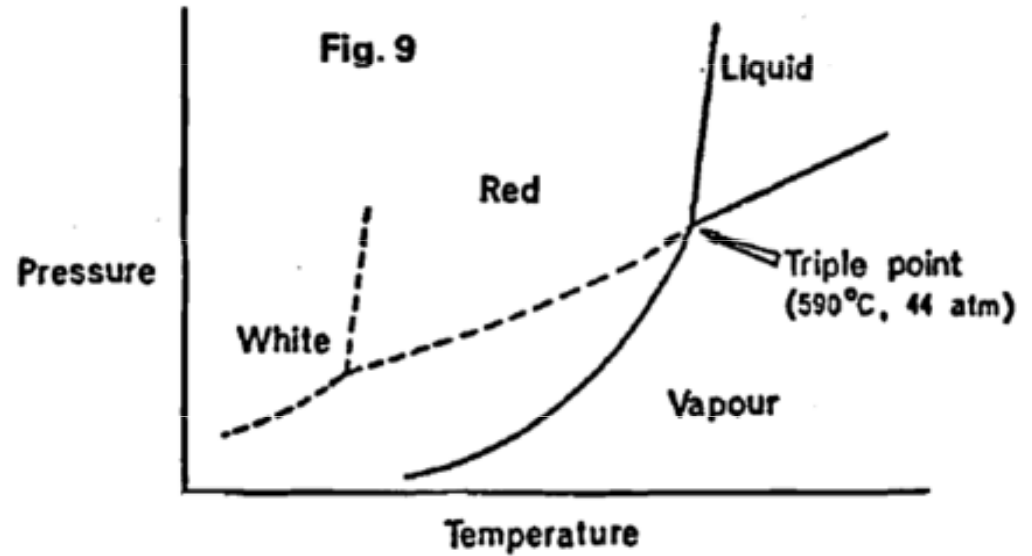
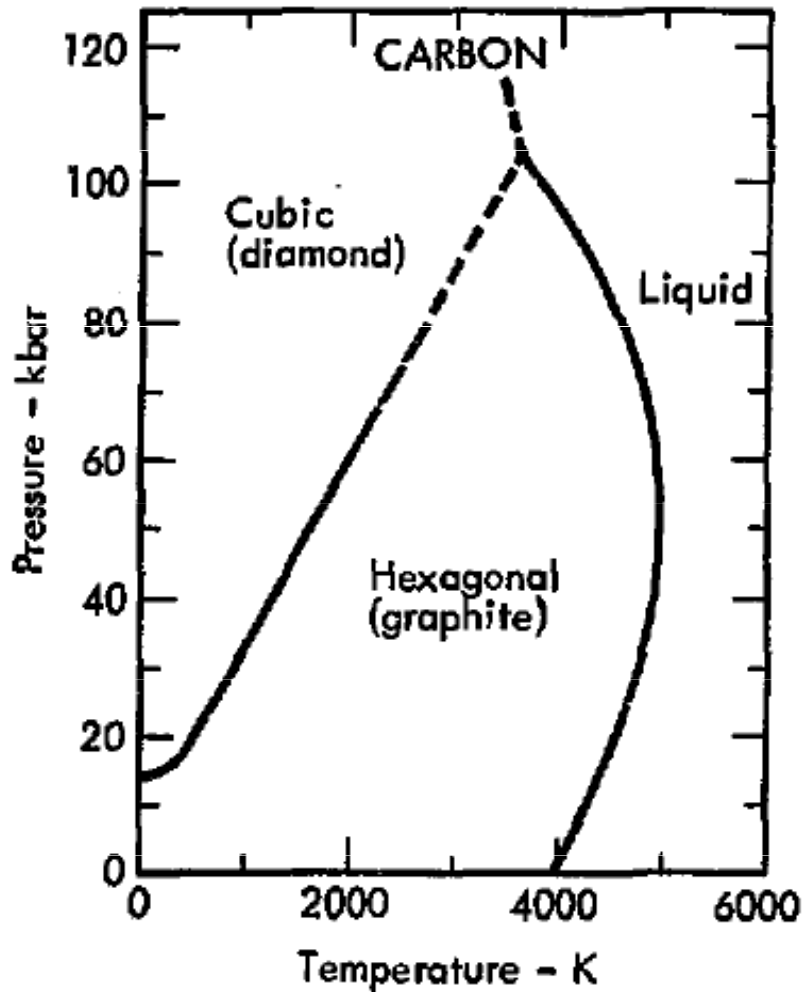


Radius ratios for typical glass forming compounds (W. Vogel, Glass Chemistry, 1992, p41, Springer-Verlag).

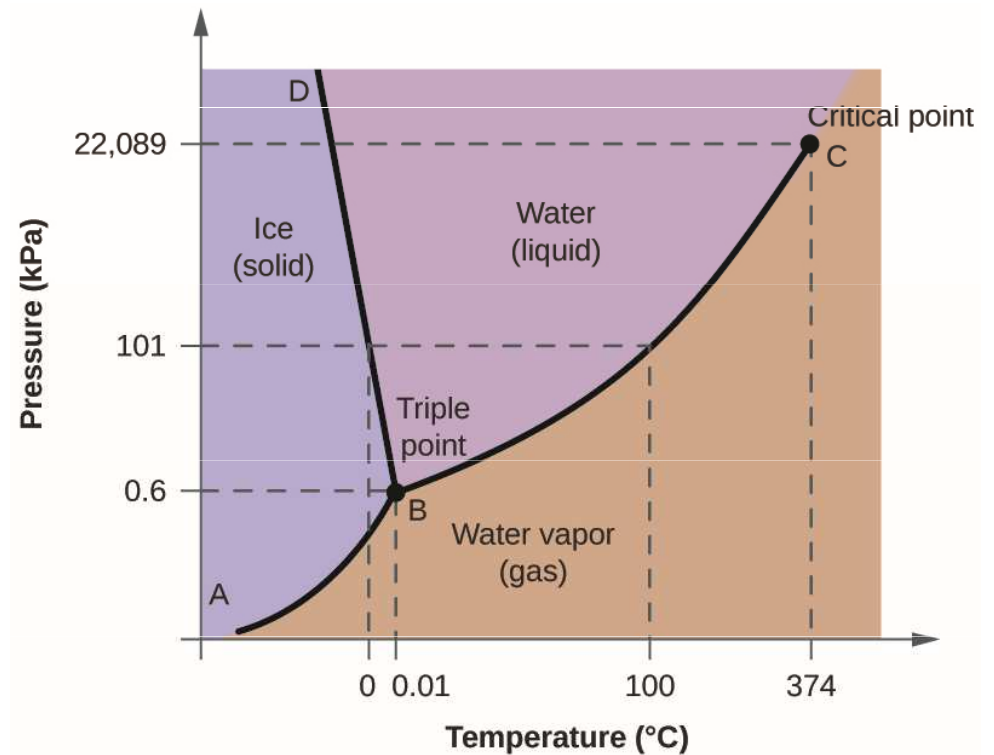
Compound	Radius ratios ($r_c:r_a$)
SiO_2	$r_{\text{Si}}:r_{\text{O}} = 0.39 \text{ \AA}:1.4 \text{ \AA} \cong 0.28$
B_2O_3	$r_{\text{B}}:r_{\text{O}} = 0.20 \text{ \AA}:1.4 \text{ \AA} \cong 0.15$
P_2O_5	$r_{\text{P}}:r_{\text{O}} = 0.34 \text{ \AA}:1.4 \text{ \AA} \cong 0.25$
GeO_2	$r_{\text{Ge}}:r_{\text{O}} = 0.44 \text{ \AA}:1.4 \text{ \AA} \cong 0.31$
BeF_2	$r_{\text{Be}}:r_{\text{F}} = 0.34 \text{ \AA}:1.36 \text{ \AA} \cong 0.25$

Fázový diagram

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



Pressure-temperature diagram for phosphorus



Allotropy cínu

Za běžných teplot se vyskytují 2 alotropické modifikace cínu:

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

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



Šedé skvrny na povrchu bílého cínu bývají označovány jako **cínový mor**.

Color: White

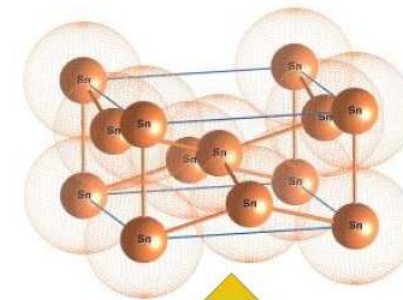
β -tin

(Body Centered Tetragonal)

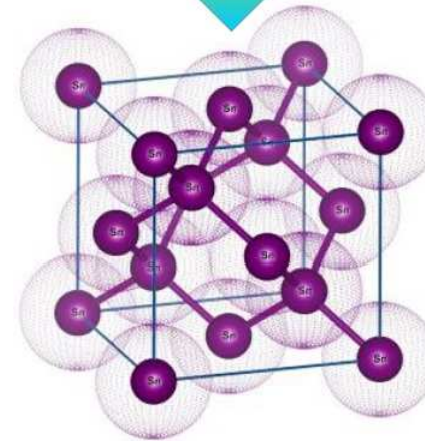
$a = 5.831 \text{ \AA}$, $c = 3.181 \text{ \AA}$

Density: 7.29 g/cm³

at 15 °C



Allotropic transformation
(27% volume change)



Color: Grey

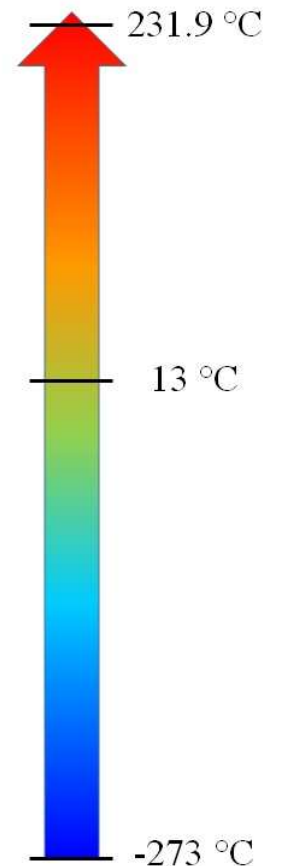
α -tin (Diamond cube)

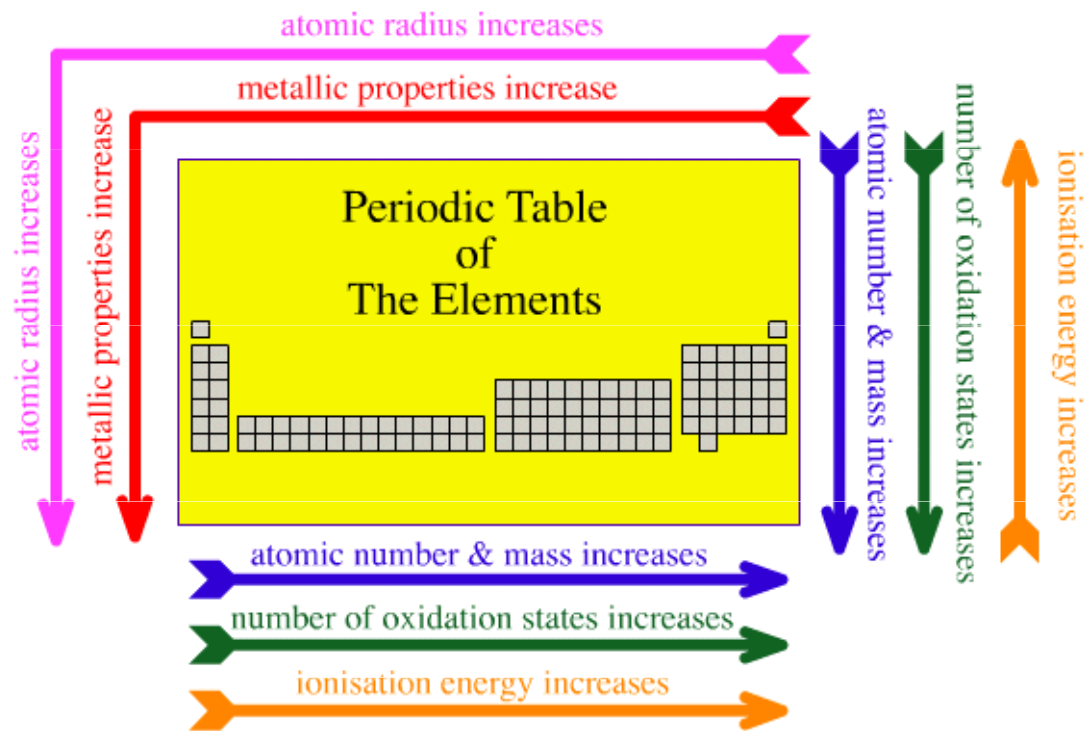
$a = 6.489 \text{ \AA}$

Density: 5.77 g/cm³

at 13 °C

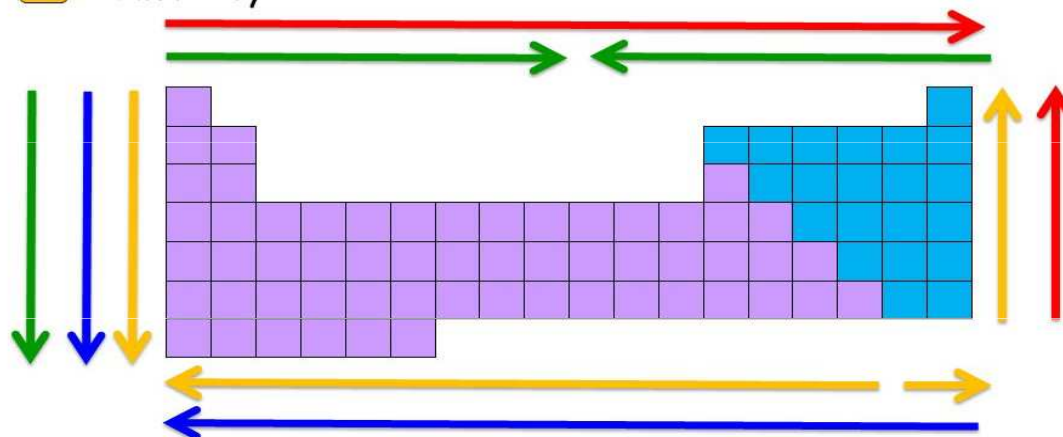
Temperature





Periodic Trends: All Arrows point to increases

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



Změna Gibbsovy energie

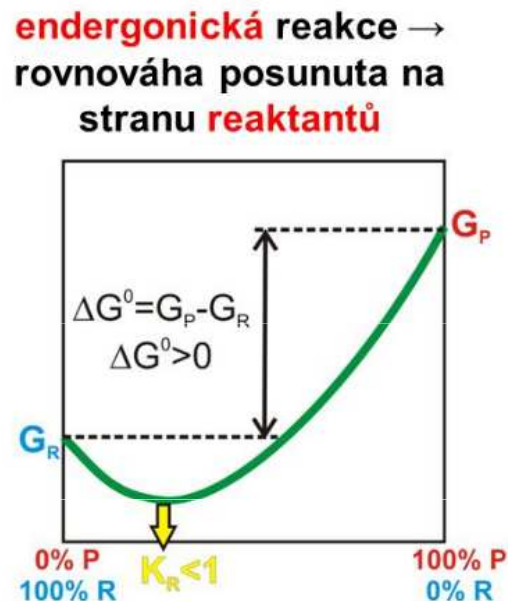
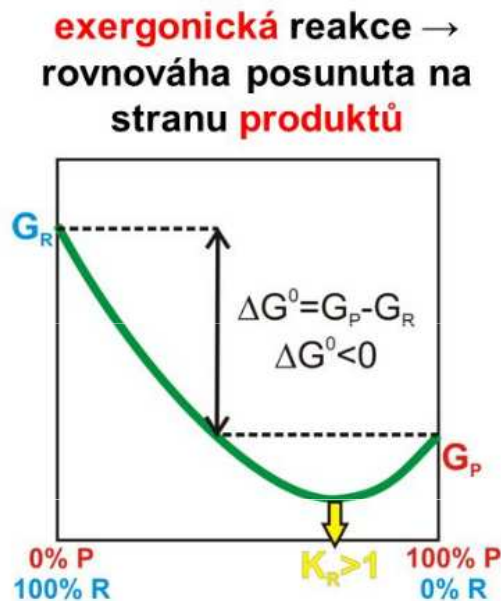
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

H = enthalpie

T = termodynamická teplota

S = entropie

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



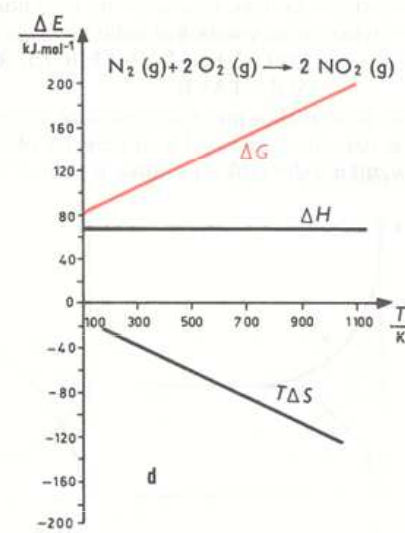
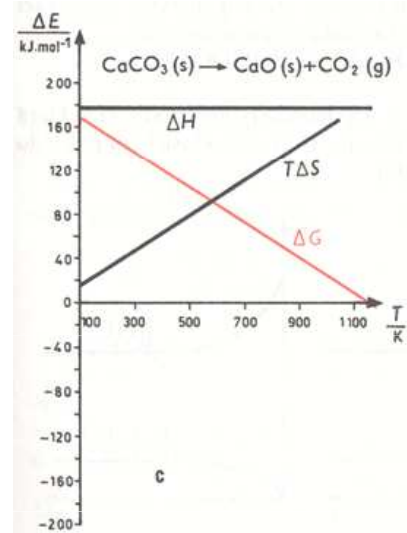
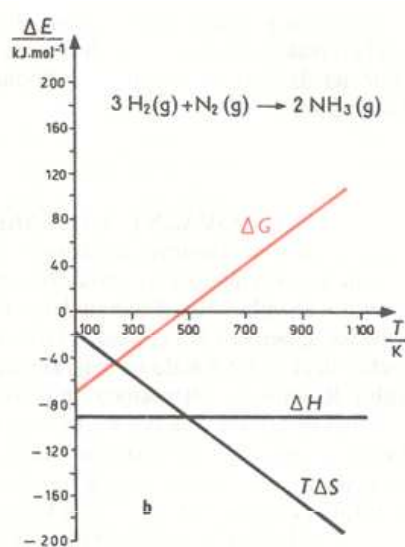
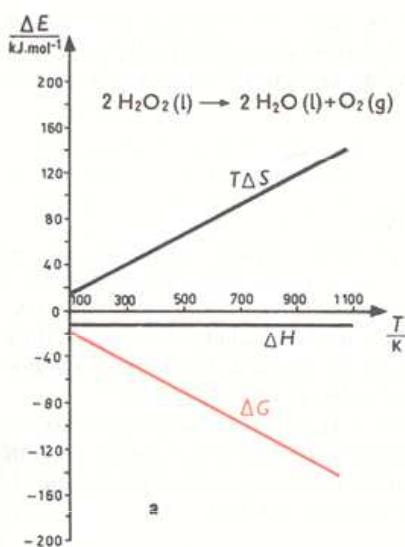
Změna Gibbsovy energie je mírou vychýlení se od rovnovážného stavu.

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

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

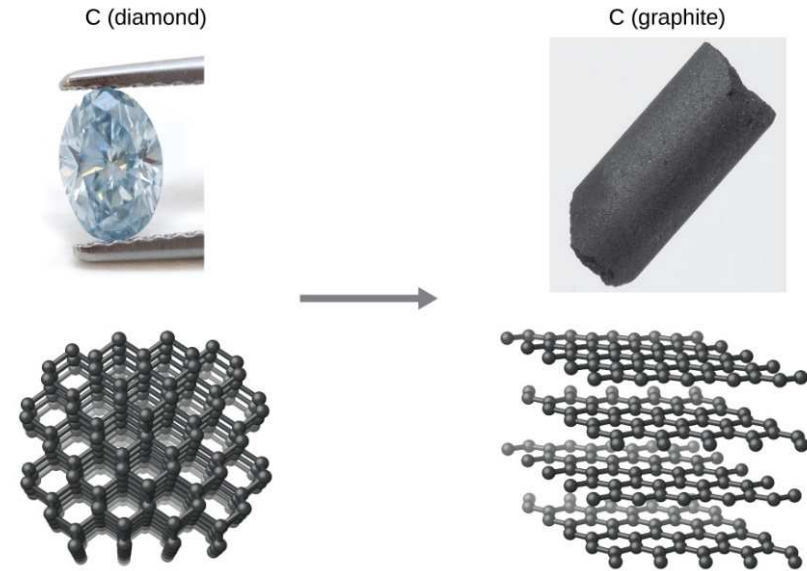
ΔH	ΔS	ΔG	průběh reakce / děje
+	-	+	vždy nesamovolný
-	+	-	samovolný
+	+	+ nebo -	samovolný pouze za podmínky: $\Delta H < T\Delta S$
-	-	+ nebo -	samovolný pouze za podmínky: $ \Delta H > T\Delta S $
$\Delta H = T\Delta S$		$\Delta G = 0$	system je v rovnováze

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

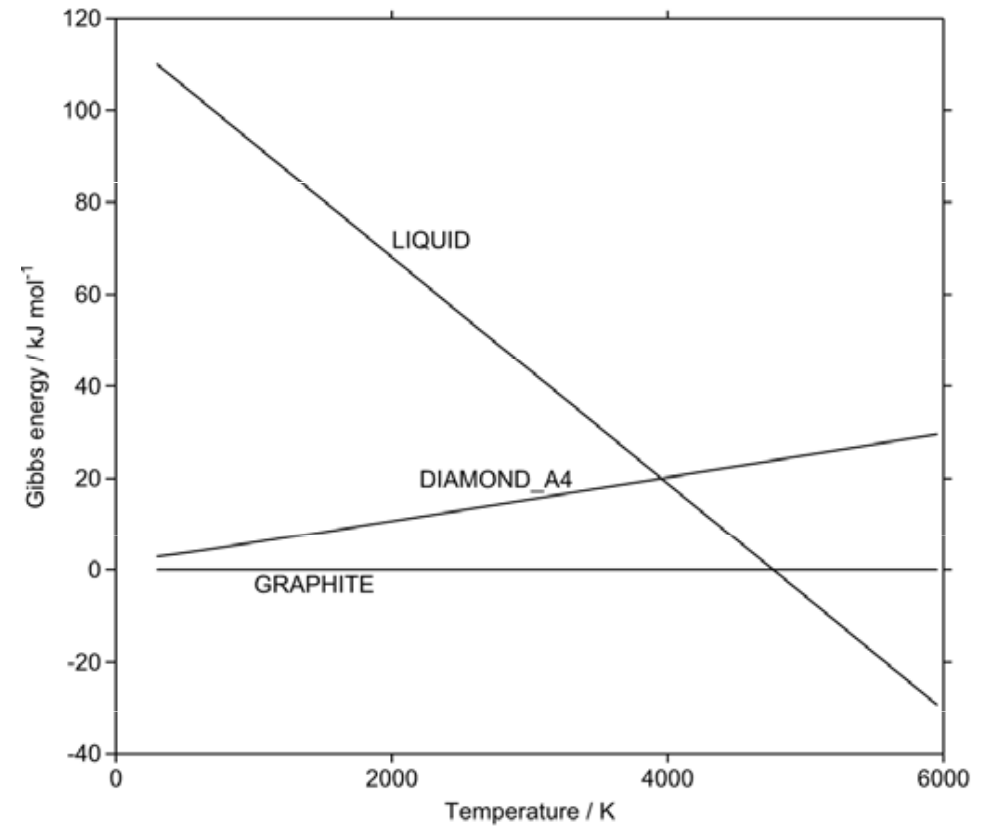
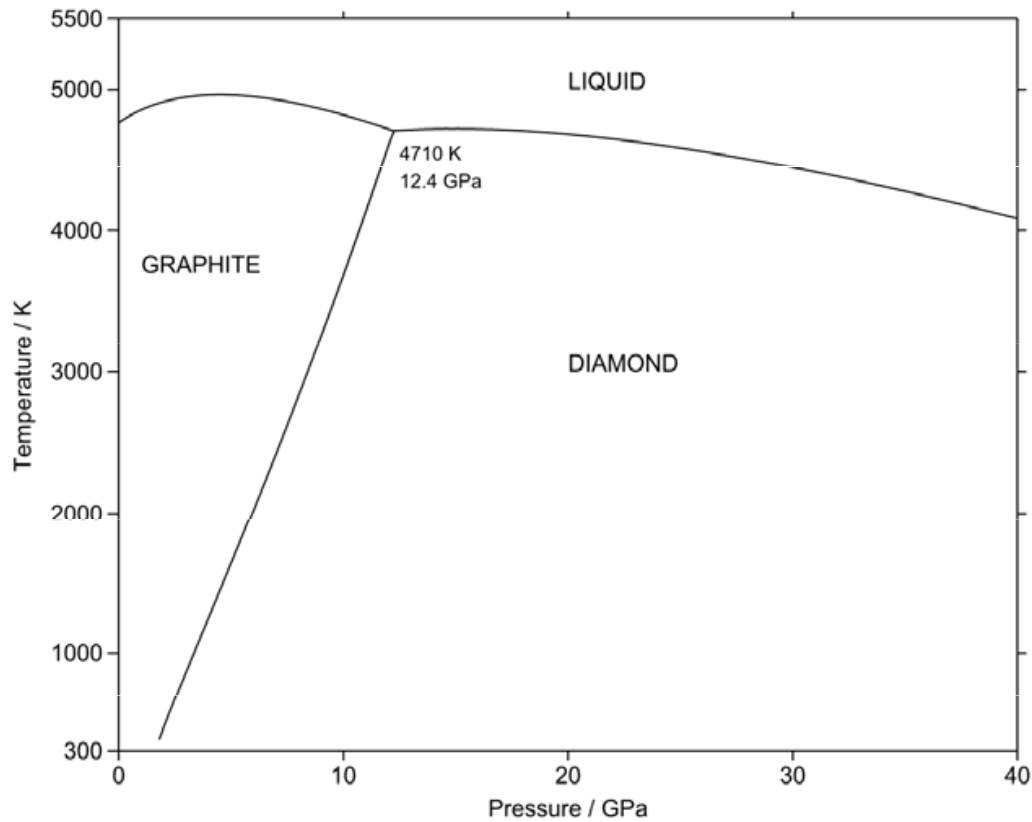


a) Exotermický rozklad, b) Exotermické slučování, c) Endotermický rozklad, d) Endotermické slučování

Allotropy uhlíku



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



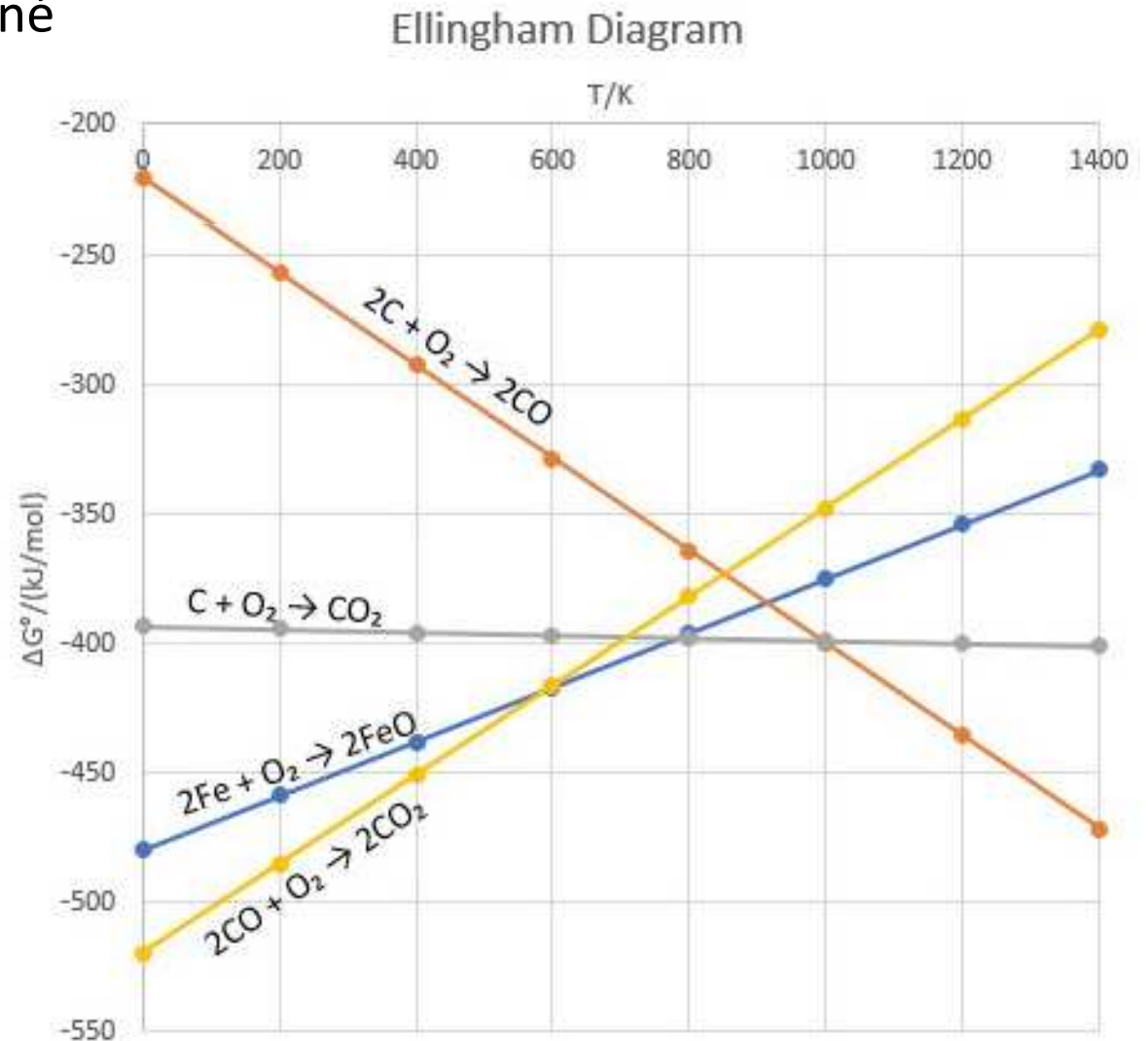
Ellinghamovy diagramy

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

V průsečíku přímek mají příslušné reakce stejné ΔG .

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

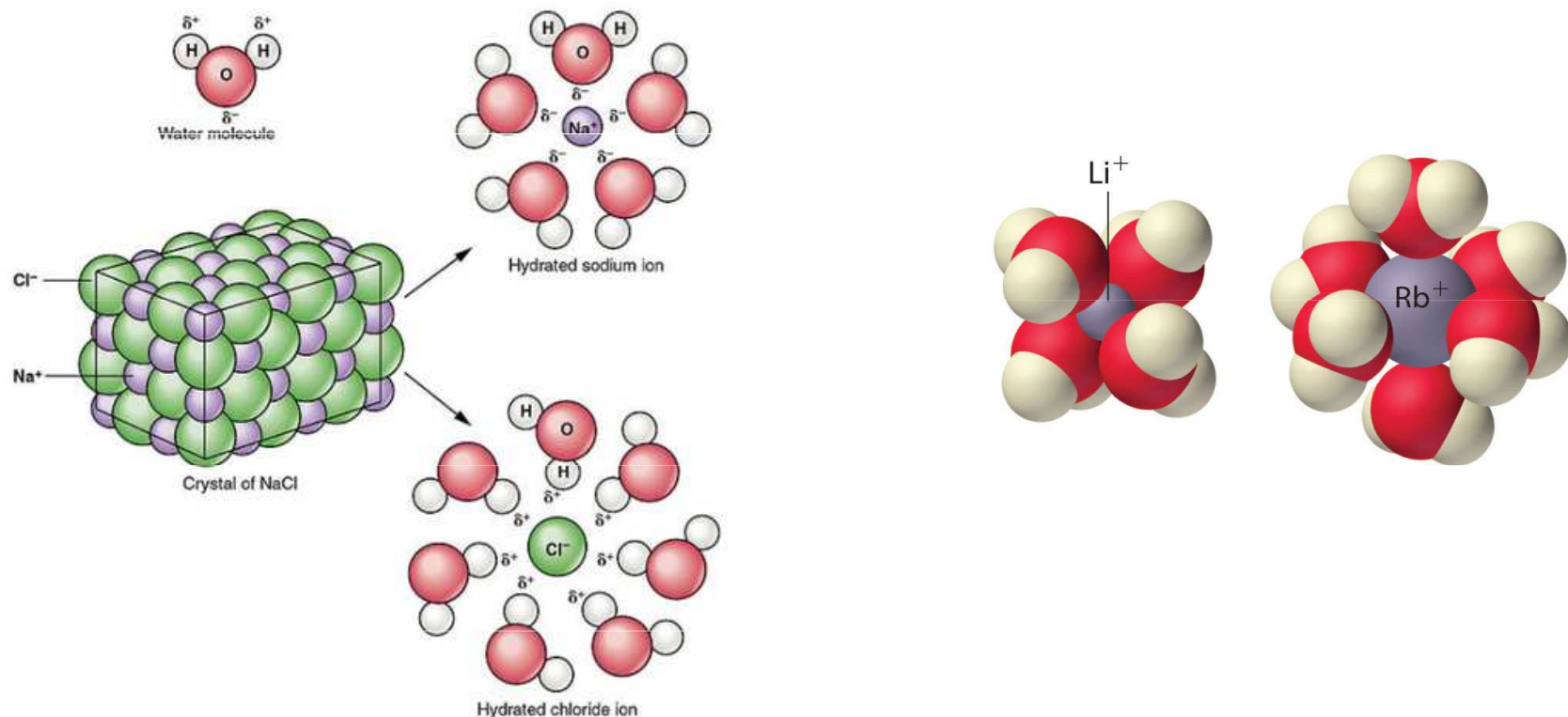
Pro redukci FeO, je pro $T < 600$ K lepším redukovadlem CO, C je lepším redukovadlem pro $T > 800$ K.



Rozpouštění a hydratace iontů

Rozpouštění solutu (rozpouštěná látka) :

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



Hydratační enthalpie iontu

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

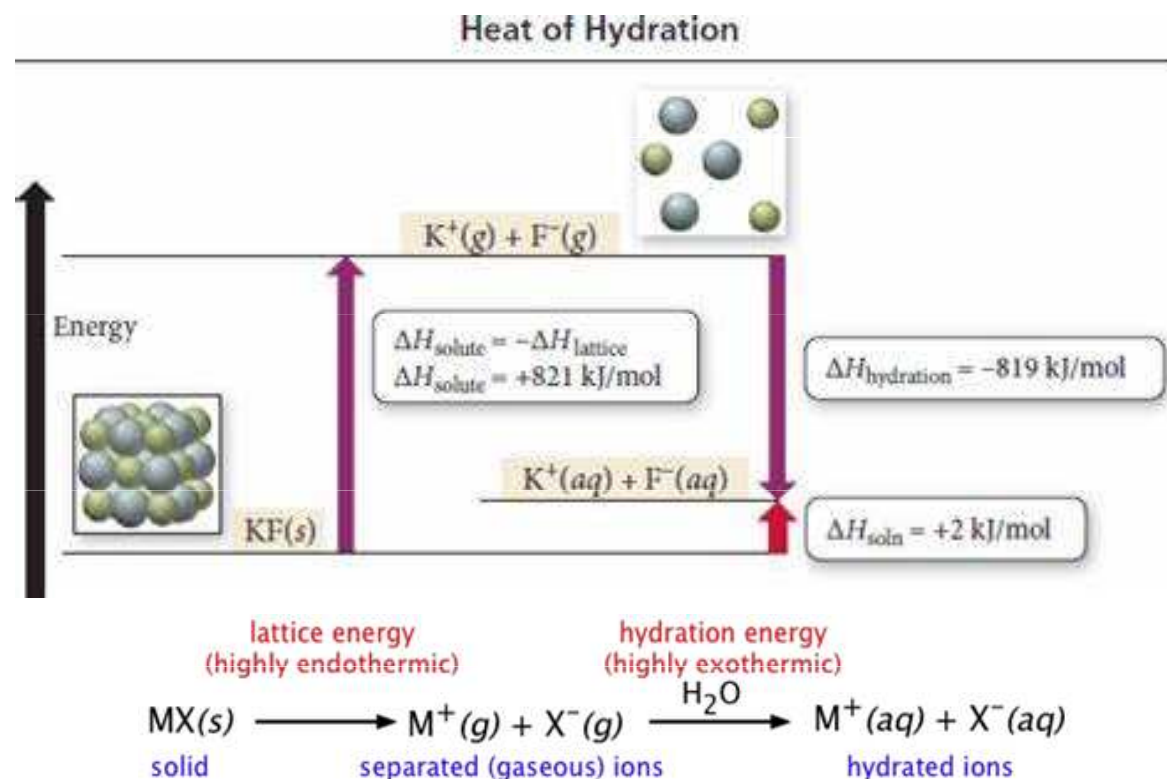


where $M^{x+}_{(aq)}$ reprezentuje ionty obklopené molekulami vody a rozptýlené v roztoku.

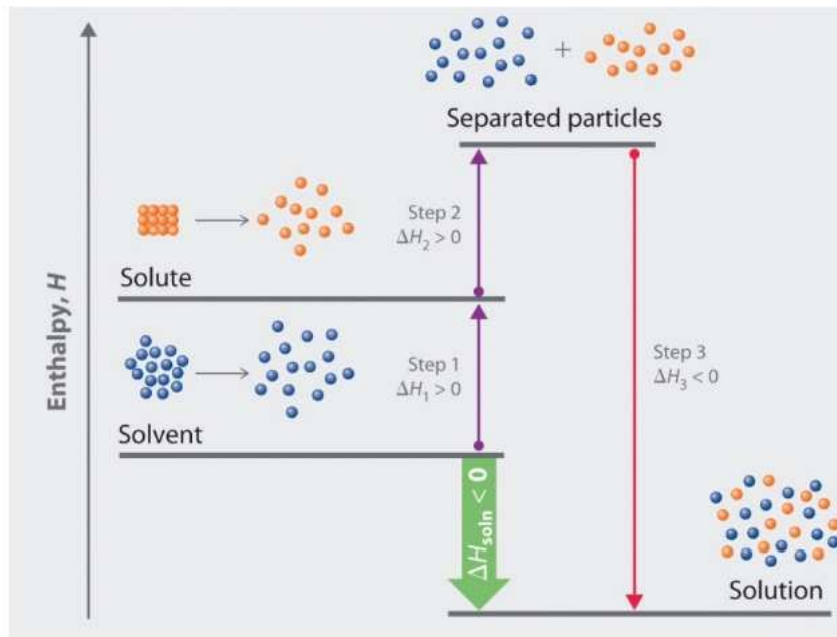
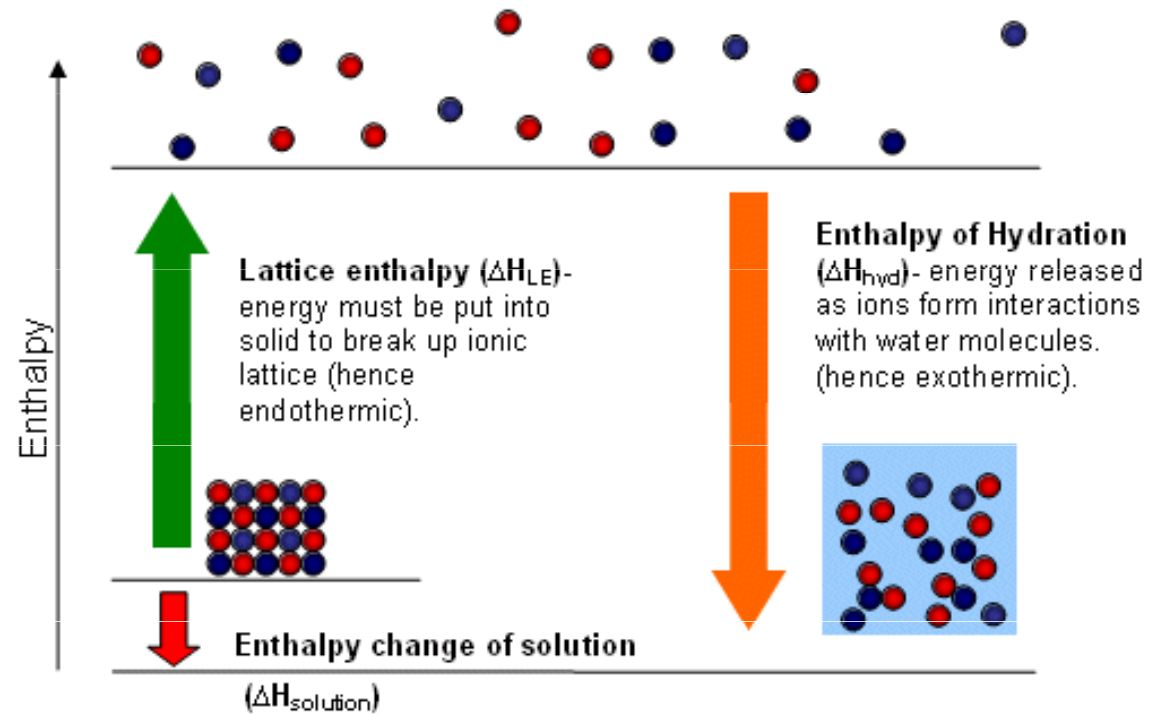
S klesajícím atomovým poloměrem kationtu hydratační enthalpie roste, protože interakce mezi iontem a vodou je silnější a při hydrataci se proto uvolňuje více energie.

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

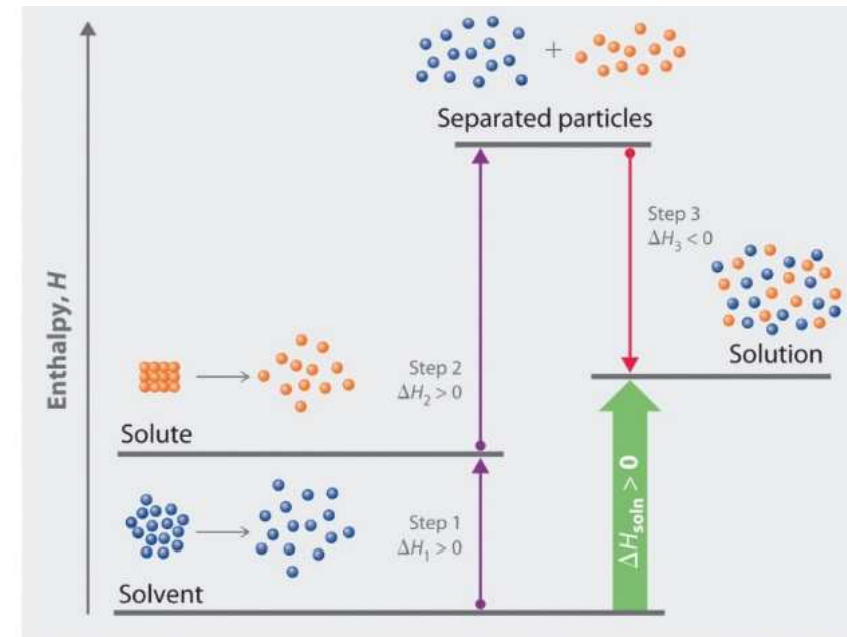
Podle Coloumbova zákona je $E \approx 1/r$



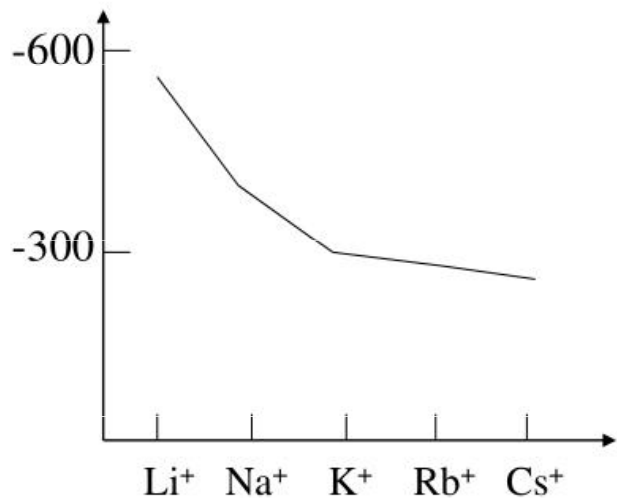
Hydratační enthalpie iontu



(a) Exothermic solution formation



(b) Endothermic solution formation



Group 1 cations

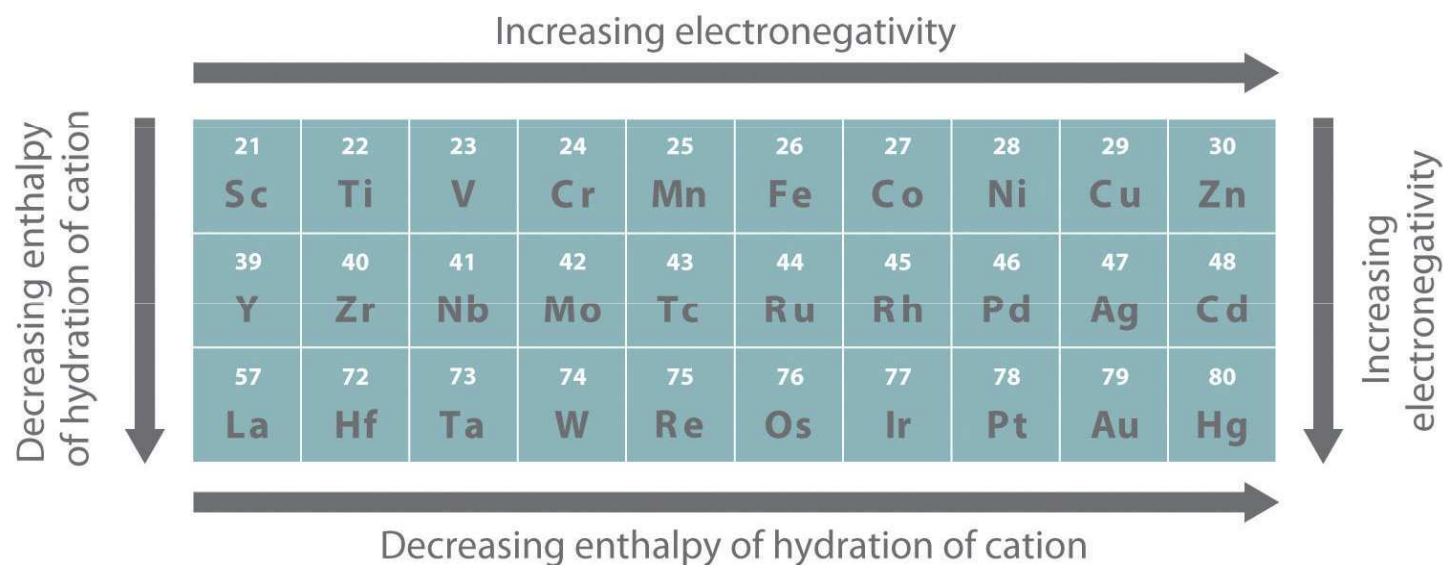
Li ⁺	-519
Na ⁺	-404
K ⁺	-321
Rb ⁺	-296
Cs ⁺	-271

Group 2 cations

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

Halide anions

F ⁻	-504
Cl ⁻	-361
Br ⁻	-330
I ⁻	-285



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

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

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

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

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

Hydráty a aquakomplexy

Hydráty jsou soli, v jejichž krystalech jsou zabudovány molekuly vody. Vlastnosti hydrátů solí se liší od jejich bezvodých solí.

Aquakomplexy jsou koordinační sloučeniny obsahující ion přechodného kovu pouze s vodou jako ligandem.

Table 7.6 Examples of crystal hydrates.

Salt hydrate	Formula
Cobalt(II) chloride hexahydrate	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Copper(II) sulphate pentahydrate	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Iron(II) sulphate heptahydrate	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Magnesium sulphate heptahydrate	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Sodium carbonate decahydrate	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Sodium hydrogensulphate monohydrate	$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Sodium sulphate decahydrate	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Compound	Formula
magnesium ammonium phosphate hexahydrate	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
copper (II) nitrate hexahydrate	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
copper (II) sulfate pentahydrate	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
mercury (II) nitrate hydrate	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
lithium chromate dihydrate	$\text{Li}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
iron (III) acetate tetrahydrate	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
copper (II) nitrate trihydrate	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
magnesium sulfate heptahydrate	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
iron (III) oxide trihydrate	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
zinc sulfate hexahydrate	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
lithium sulfate hydrate	$\text{LiHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
sodium phosphate pentahydrate	$\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
iron (II) sulfate heptahydrate	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
sodium chromate tetrahydrate	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
manganese (II) chloride tetrahydrate	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
iron (III) chloride hexahydrate	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
sodium sulfate pentahydrate	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
calcium sulfate dihydrate	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
iron (III) nitrate nonahydrate	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
calcium nitrate tetrahydrate	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
zinc nitrate hexahydrate	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
manganese (II) sulfate hydrate	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
beryllium sulfite tetrahydrate	$\text{BeSO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
bismuth (III) nitrate pentahydrate	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
tin (IV) chloride pentahydrate	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
nickel (II) nitrate hexahydrate	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
sodium sulfate pentahydrate	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
magnesium chloride hexahydrate	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
manganese (II) bromide tetrahydrate	$\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
nickel (II) bromide hexahydrate	$\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
sodium thiosulfate pentahydrate	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Počet molekul krystalové vody v chloridech, dusičnanech a síranech kovů skupiny II.A

	Mg	Ca	Sr	Ba
chlorid	12, 8, 6, 4	6, 4, 2, 1	6, 2, 1	2
dusičnan	9, 6, 2	4, 3, 2	4	0
síran	12, 7, 6, 1	2, 1/2	0	0

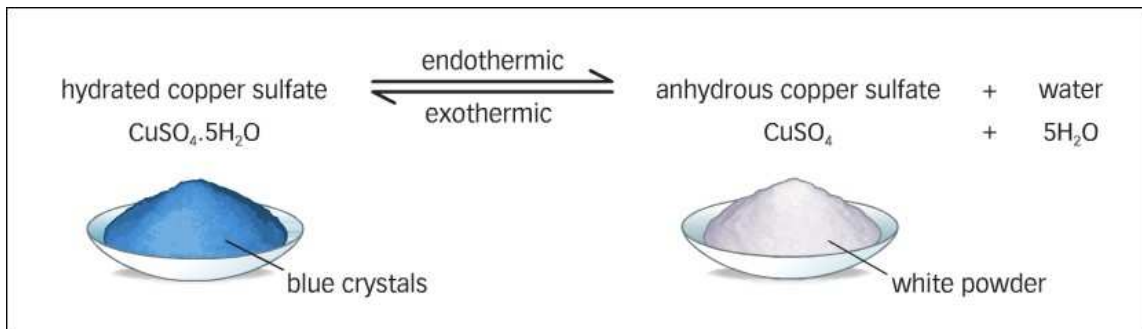
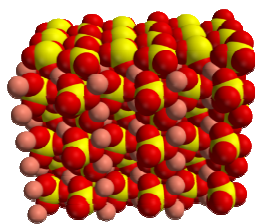
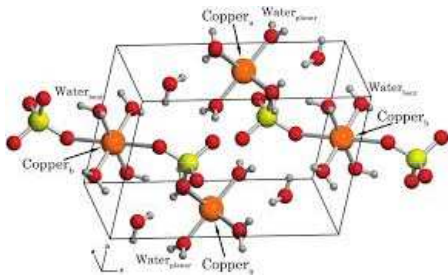
Klesající počet molekul krystalové vody v některých solích kovů ukazuje, že menší ionty jsou snadněji hydratovány a jejich soli tvoří větší počet hydrátů s vyšším stupněm hydratace.

Table..... Hydration energies and Ionic radii

Cation	Ionic radius / pm (Six-coordinate)	Enthalpy of hydration / kJ mol ⁻¹
Be ²⁺	31	- 2494
Mg ²⁺	72	- 1921
Ca ²⁺	100	- 1577
Sr ²⁺	118	- 1443
Ba ²⁺	135	- 1305

Hydráty kovů alkalických zemin obsahují více molekul vody než odpovídající soli alkalických kovů, protože velikost iontů kovů alkalických zemin je menší než velikost iontů alkalických kovů a tím je větší i jejich hydratační energie.

Cation	Ion Radius pm	Enthalpy of Hydration kJ
Li ⁺	90	-515
Na ⁺	118	-405
K ⁺	152	-312
Rb ⁺	166	-296
Cs ⁺	181	-263



HYDROUS VERSUS ANHYDROUS

Hydrous is a term used to explain a substance that contains water as a constituent	Anhydrous is a term used to explain a substance that does not contain water as a constituent
Composed of water molecules	Not composed of water molecules
Known as hydrates	Known as anhydrates
Hygroscopic compounds can form hydrous compounds by absorption of water from the air	Anhydrous compounds can absorb water from the air
Can release water vapor upon heating	Do not release water vapor upon heating
	Visit www.pediaa.com

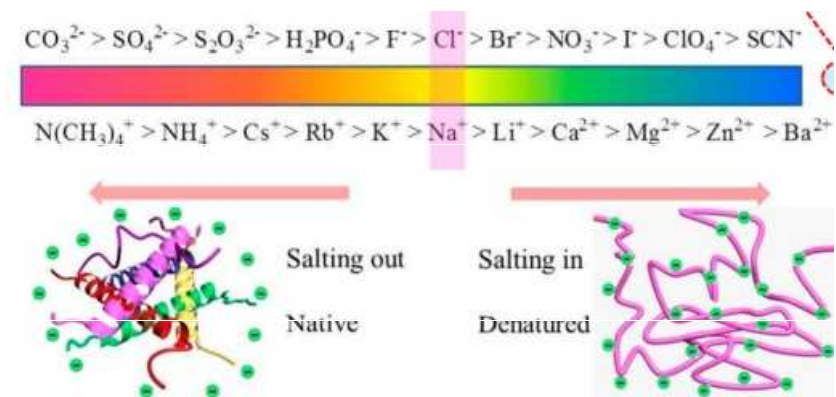
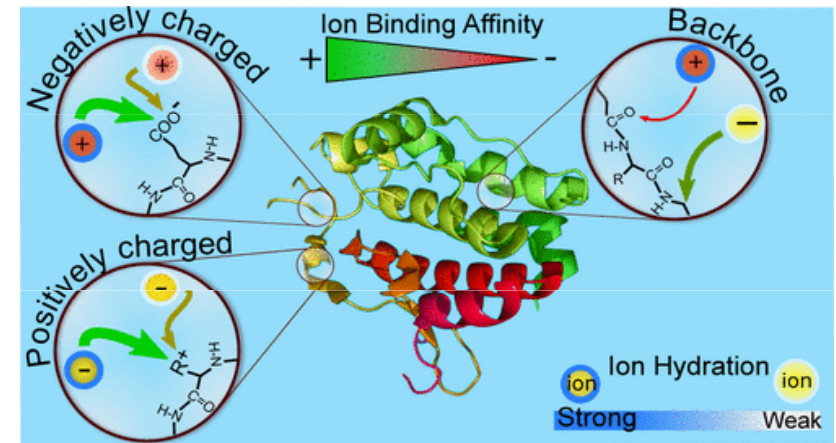
Příklad

NaCl dokáže přitahovat vlhkost ze vzduchu. Necháme-li slané pečivo, například rohlíky s krystalky soli, nějakou dobu v uzavřeném neprodyšném sáčku nebo ve vlhčím prostředí, zanedlouho budou mít na povrchu mokrou kůru, někdy i s kapkami vody.



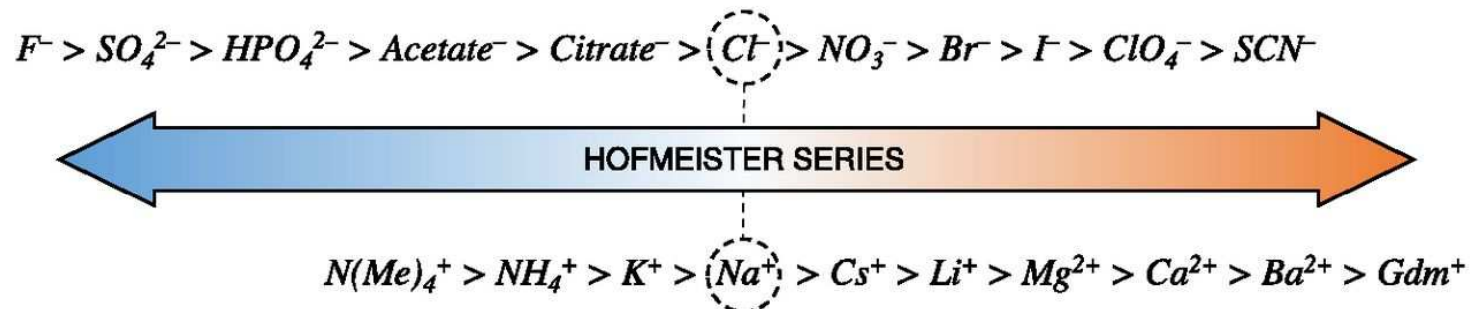
Hofmeisterovy (lyotropní) řady

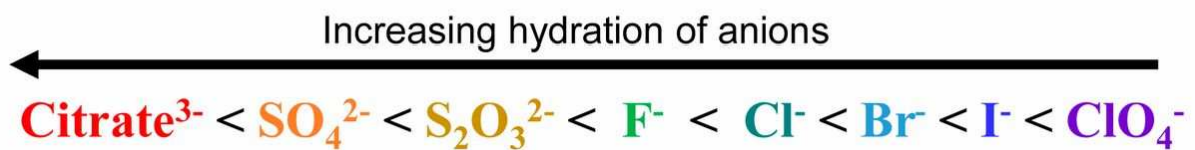
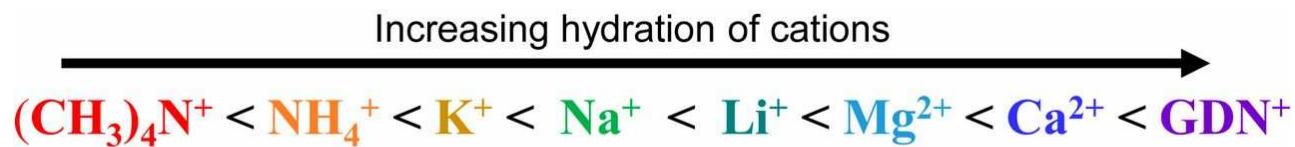
Tzv. **lyotropní (Hofmeisterova) řady** iontů solí (kationtů a aniontů) byly vytvořeny podle schopnosti iontů vysolovat vaječné bílkoviny z vodného roztoku. Hofmeisterova řada je používána k vysvětlení celé řady dalších efektů solí na biomolekuly, včetně denaturace bílkovin a změn enzymatické aktivity.



- Increase protein stability
- Less denaturing
- Salting out (aggregates)
- Kosmotropic

- Decrease protein stability
- More denaturing
- Salting in (solubilizes)
- Chaotropic

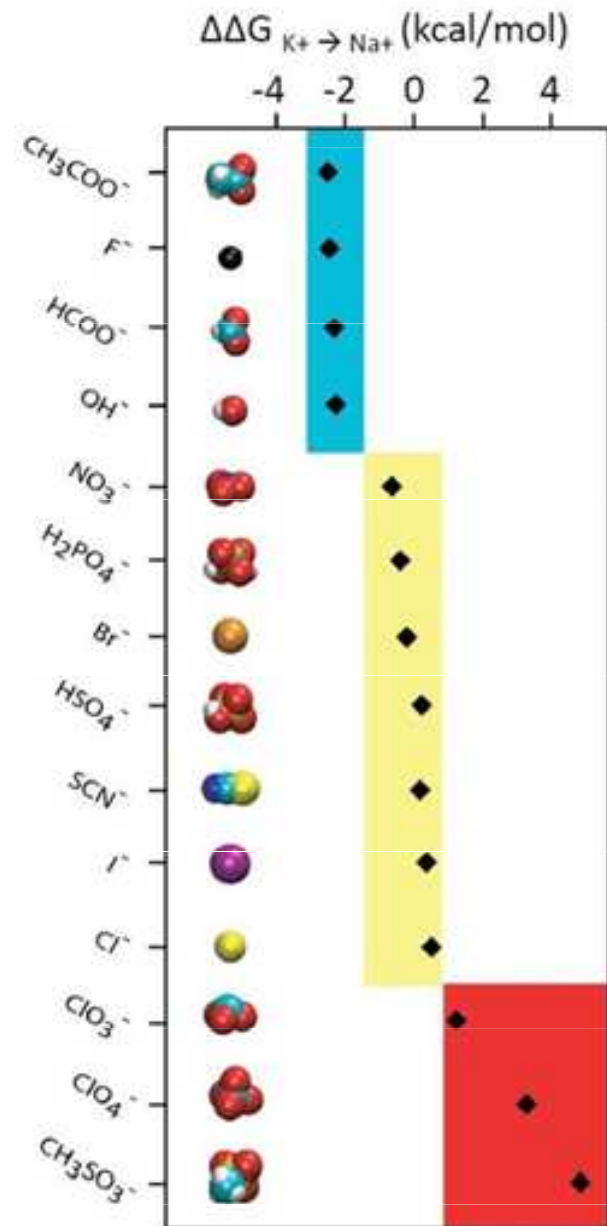




Ordering of both series with respect to several phenomena:

- ↑ Surface tension
- ↓ Hydrocarbon solubility
- ↓ Protein denaturation
- ↑ Chemical and thermal protein stability
- ↓ Protein backbone interaction
- ↑ Anion – sidechain interaction (R, K, H)

- ↓ Surface tension
- ↑ Hydrocarbon solubility
- ↑ Protein denaturation
- ↓ Chemical and thermal protein stability
- ↑ Protein backbone interaction
- ↑ Cation – sidechain interaction (D, E)



Obr. 2 (barevně): Změny volné energie související s nahrazením draslíku sodíkem v kontaktním iontovém páru s Hofmeisterovou řadou aniontů. Data vyznačená modře (popř. červeně) reprezentují anionty preferující sodík (popř. draslík); žlutě pak jsou anionty bez výraznější preference.

Rozpustnost iontových látek ve vodě

SOLUBLE IONIC COMPOUNDS	INSOLUBLE IONIC COMPOUNDS
1. Group 1A ions (Li^+ , Na^+ , K^+ , etc.) and ammonium ion (NH_4^+) are soluble.	1. (Hydroxides) OH^- and (Sulfides) S^{2-} are insoluble except when with Group 1A ions (Li^+ , Na^+ , K^+ , etc.), ammonium ion (NH_4^+) and Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .
2. (Nitrates) NO_3^- , (acetates) CH_3COO^- or $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, and most perchlorates (ClO_4^-) are soluble.	2. (Carbonates) CO_3^{2-} and (Phosphates) PO_4^{3-} are insoluble except when with Group 1A ions (Li^+ , Na^+ , K^+ , etc.), ammonium ion (NH_4^+).
3. Cl^-, Br^-, and I^- are soluble, except when paired with Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^+ and Hg_2^{2+} .	
4. (Sulfates) SO_4^{2-} are soluble, except those of Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ , and Pb^{2+} .	

Solubility Table

Common Ionic Compounds

	Group 1				Group 2			Transition Metals					
	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺
F ⁻	sol	sol	sol	sol	insol	insol	sl sol	sol	sl sol	sol	sol	sol	insol
Cl ⁻	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	insol	sol	sol
Br ⁻	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	insol	sol	sl sol
I ⁻	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol			insol	sol	insol
OH ⁻	sol	sol	sol	sol	insol	sl sol	sol	insol	insol	insol		insol	insol
S ²⁻	sol	sol	sol	sol		sl sol	sol		insol	insol	insol	insol	insol
SO ₄ ²⁻	sol	sol	sol	sol	sol	sl sol	insol	sol	sol	sol	sl sol	sol	insol
CO ₃ ²⁻	sol	sol	sol	sol	insol	insol	insol			sl sol	insol	insol	insol
NO ₃ ⁻	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol
PO ₄ ³⁻	sol	insol	sol	sol	insol	insol	insol	insol	insol	insol	insol	insol	insol
CrO ₄ ²⁻	sol	sol	sol	sol	sol	sol	insol		insol	insol	insol	insol	insol
CH ₃ CO ₂ ⁻	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sl sol	sol	sol	sol	sol	sol

sol — soluble >1g/100 mL

sl sol — slightly soluble (0.1 to 1) g/100 mL

insol — insoluble <0.1g/100 mL

(blank) — not enough solubility data available to be determined

FLINN

SCIENTIFIC

"Your Safer Source for Science"

© 2016 Flinn Scientific, Inc. All Rights Reserved.
AP6901

Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ salts	All soluble
Nitrates – NO ₃ ⁻	All soluble
Chlorides, bromides, iodides – Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	All soluble, except for Pb ²⁺ and Ag ⁺
Sulfates – SO ₄ ²⁻	All soluble, except for Pb ²⁺ , Ba ²⁺ , and Ca ²⁺
Carbonates – CO ₃ ²⁻	All insoluble, except for Na ⁺ , K ⁺ , and NH ₄ ⁺
Hydroxides – OH ⁻	All insoluble, except for Na ⁺ , K ⁺ , and NH ₄ ⁺

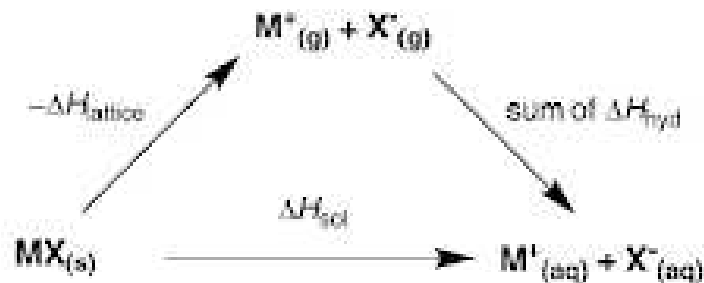
	Group I Alkali Metals				Group II Alkaline Earth Metals			Transition Metals					Post-transition Metals		
	Ammonium NH ₄ ⁺	Lithium Li ⁺	Sodium Na ⁺	Potassium K ⁺	Magnesium Mg ²⁺	Calcium Ca ²⁺	Barium Ba ²⁺	Iron (II) Fe ²⁺	Iron (III) Fe ³⁺	Copper (II) Cu ²⁺	Silver Ag ⁺	Zinc Zn ²⁺	Lead (II) Pb ²⁺	Aluminum Al ³⁺	
Fluoride F ⁻	soluble	slightly soluble	soluble	soluble	insoluble	insoluble	slightly soluble	slightly soluble	slightly soluble	soluble	soluble	soluble	insoluble	slightly soluble	Fluoride F ⁻
Chloride Cl ⁻	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	insoluble	soluble	insoluble	soluble	Chloride Cl ⁻
Bromide Br ⁻	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	insoluble	soluble	slightly soluble	soluble	Bromide Br ⁻
Iodide I ⁻	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble			insoluble		insoluble	soluble	Iodide I ⁻
Chlorate ClO ₃ ⁻	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble		soluble		soluble		soluble	soluble	Chlorate ClO ₃ ⁻
Hydroxide OH ⁻	--	soluble	soluble	soluble	insoluble	slightly soluble	soluble	insoluble	insoluble	insoluble	slightly soluble	insoluble	insoluble	insoluble	Hydroxide OH ⁻
Sulfite SO ₃ ²⁻	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	insoluble	insoluble				insoluble	insoluble	insoluble		Sulfite SO ₃ ²⁻
Sulfate SO ₄ ²⁻	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	slightly soluble	insoluble	soluble	soluble	soluble	slightly soluble	soluble	insoluble	soluble	Sulfate SO ₄ ²⁻
Carbonate CO ₃ ²⁻	soluble	soluble	soluble	soluble	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble		insoluble	insoluble	insoluble	insoluble		Carbonate CO ₃ ²⁻
Nitrite NO ₂ ⁻	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble				insoluble		soluble		Nitrite NO ₂ ⁻
Nitrate NO ₃ ⁻	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	Nitrate NO ₃ ⁻
Phosphate PO ₄ ³⁻	soluble	insoluble	soluble	soluble	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble	Phosphate PO ₄ ³⁻

Rozpustnost iontových látek

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

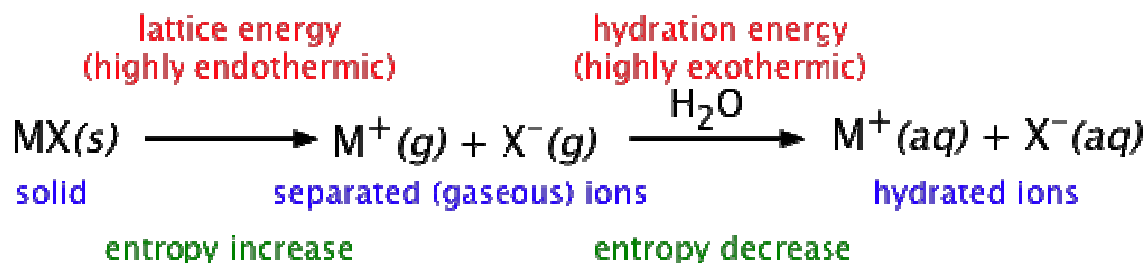
Soli tvořené ionty velmi rozdílné velikosti mají sklon být maximálně rozpustné, zatímco soli s ionty podobné velikosti budou mít tendenci k mnohem menší rozpustnosti.

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

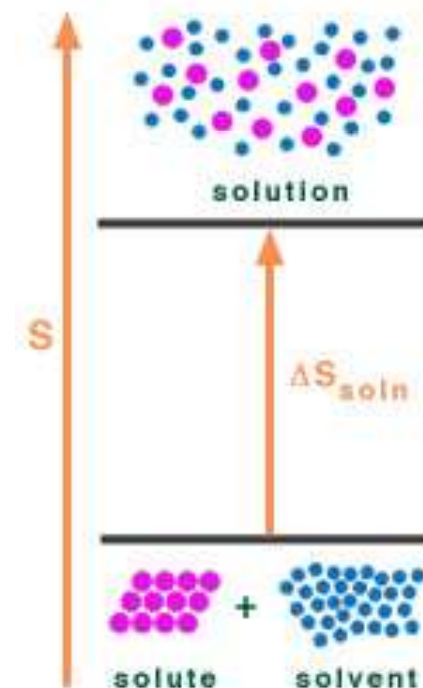


	$-\Delta H_{\text{lattice}}$	$\Delta H_{\text{hyd}} (\text{M}^+)$	$\Delta H_{\text{hyd}} (\text{X}^-)$	ΔH_{sol}	Solubility per 100g H_2O
CsF	740	-271	-504	-35	367 g
CsI	604	-271	-288	+45	74 g

Gibbsova energie a rozpouštění iontových solí



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



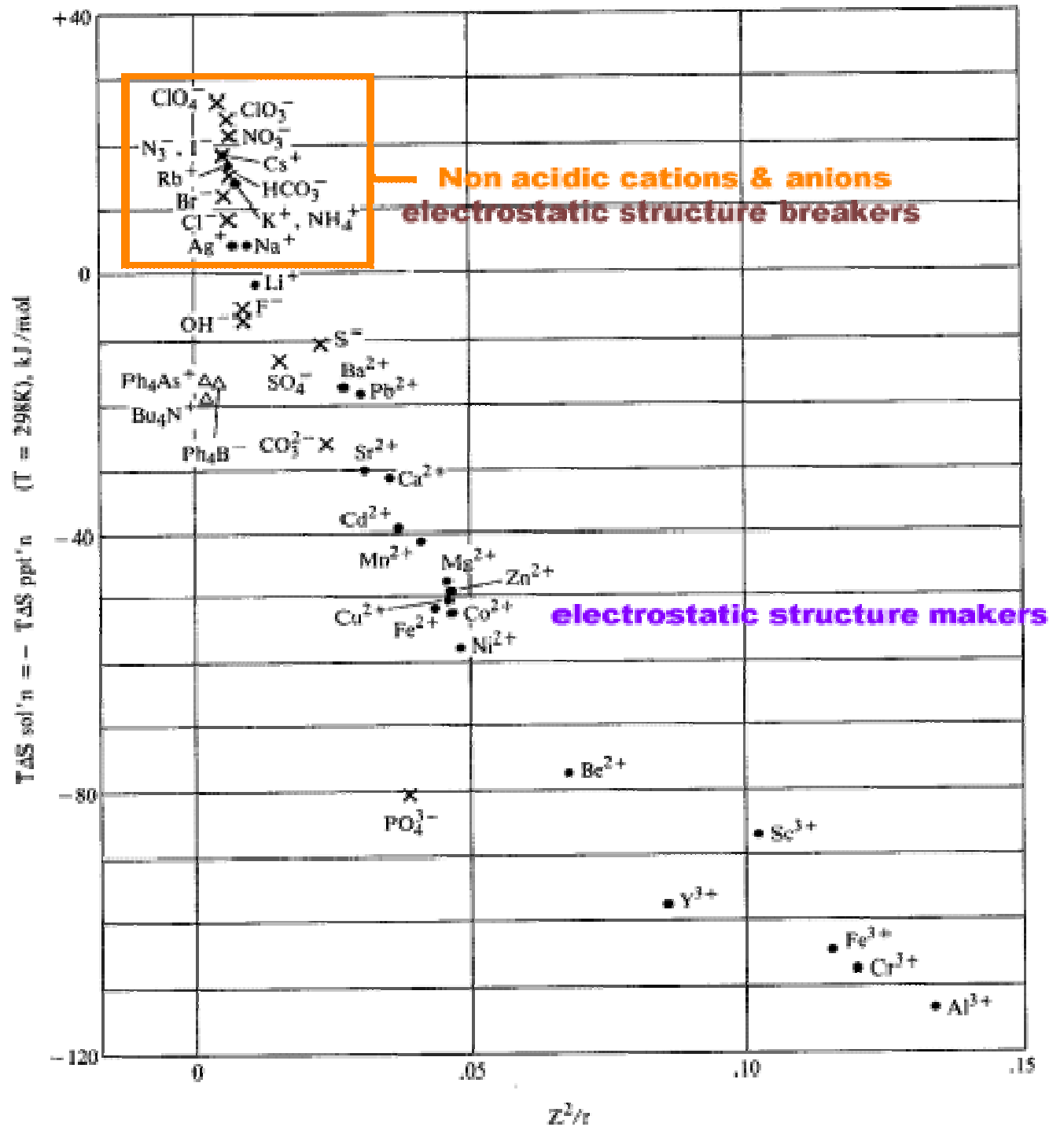
Vznik sraženin

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

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

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

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



<i>Salt</i>	ΔG°	ΔH°	$-T\Delta S^\circ, 298\text{ K}$	Solubility (mol/kg H₂O)
I. Acidic Cations + Basic Anions				
Be(OH) ₂	-121	-31	-90	0.000008
Mg(OH) ₂	-63	-3	-61	0.0002
Ca(OH) ₂	-28	16	-44	0.025
Li ₂ CO ₃	-17	18	-34	0.18
MgCO ₃	-45	28	-74	0.0093
CaCO ₃	-48	10	-57	0.0002
SrCO ₃	-52	3	-56	0.00007
BaCO ₃	-47	-4	-43	0.00011
FePO ₄	-102	78	-180	slight

Oxide	Solubility in H ₂ O (mol _{metal} ·L ⁻¹)	$\Delta G^\circ_{\text{Hydration}}$ (kJ·mol _{metal} ⁻¹)
Amorphous SiO ₂	1.6E-03	-8.0
γ-Al ₂ O ₃	1.6E-08	-18
MgO	1.8E-04	-27
Nb ₂ O ₅	2.5E-08	52
TiO ₂	1.0E-09	46
Ti ₂ O ₃	—	16
TiO	—	34
ZrO ₂	2.5E-12	30
CeO ₂	—	110
Ce ₂ O ₃	1.6E-06	-59
CuO	2.0E-10	13
Cu ₂ O	—	-63
Fe ₂ O ₃	4.0E-12	12
FeO	3.2E-10	-6.6

Reakce iontových sloučenin

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

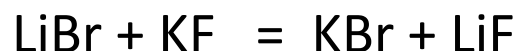
Příklad:



KMgF₃ krystaluje v perovskitové struktuře (prostorově úsporná).

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

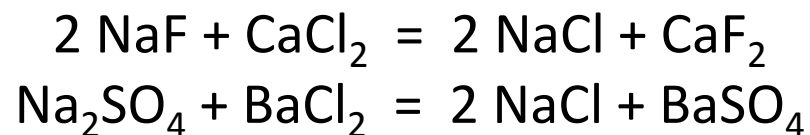
Příklad:



(souvislost s hodnotami mřížkových energií)

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

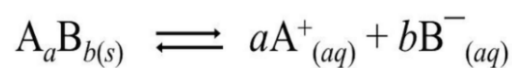
Příklad:



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

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

Součin rozpustnosti



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

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

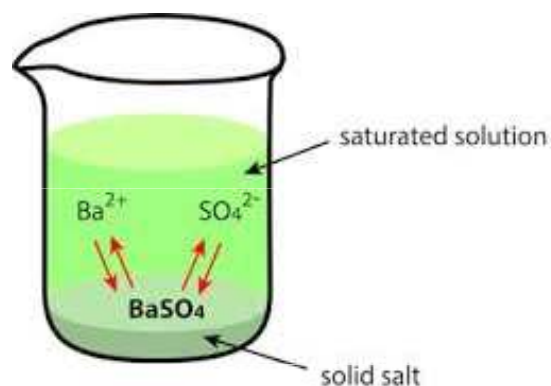


Table 5-7

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

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

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

Vliv polarizace na rozpustnost

Sulfidy

1. Kationty zakončené vnější skupinou 18 elektronů dávají se sirovodíkem nerozpustné sulfidy v kyselém prostředí (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+). Vnější slupka je zaplněna 18 elektrony také u Ga^{3+} , In^{3+} , Ge^{IV} , Sn^{IV} , Sb^{V} , As^{V} , které se rovněž srážejí sirovodíkem.

Sulfidy této skupiny jsou pro nižší hodnoty Z/r nerozpustné v sulfidu amonném, od $Z/r = 4.9$ jsou již rozpustné.

2. Kationty s neúplnou vnější elektronovou slupkou mezi 8 – 18 elektrony tvoří rovněž nerozpustné sulfidy, při menší polarizovatelnosti v neutrálním nebo alkalickém prostředí, při větší polarizovatelnosti objemnějších elektronových obalů i z kyselého prostředí.

3. Kationty s vnější slupkou 2 nebo 8 elektronů nedávají nerozpustné sulfidy ani v kyselém, ani v zásaditém prostředí (Li^+ , Be^{2+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Zr^{4+}).

Uhličitany

Ionty zakončené skupinou 2 nebo 8 elektronů tvoří rozpuštné uhličitany při $Z/r = 0.6 - 1.3$ (Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+).

Při $Z/r \geq 1,3$ tvoří nerozpuštné uhličitany (Ra^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}).

Hydroxidy

Při $Z/r \geq 2,5$ ionty tvoří nerozpuštné hydroxidy (La^{2+} , Ce^{3+} , Mg^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Al^{3+} , Be^{2+} , Ti^{4+}).

Vliv polarizace na rozpuštnost

Uhličitany	Rozpuštnost ve vodě
Li	špatně rozpuštný
Na	dobře rozpuštný
K	dobře rozpuštný

Soli Ca	Rozpuštnost ve vodě
F^-	nerozpuštný
Cl^-	rozpuštný
Br^-	rozpuštný

Vliv polarizace na rozpustnost

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

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

Vliv polarizace na rozpustnost

	LiF	NaF	KF	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂
Rozpustnost	0,10	1,0	11,6	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$

	LiCl	NaCl	KCl	CaCl ₂ · 6H ₂ O	SrCl ₂ · 6H ₂ O	BaCl ₂ · 2H ₂ O
Rozpustnost	13,9	5,4	4,0	5,5	3,1	1,6

	KCl	RbCl	CsCl
Rozpustnost	4,0	5,7	7,5

	Li ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	K ₂ CO ₃ · 1,5H ₂ O
Rozpustnost	0,18	2,0	6,0

	Li ₂ SO ₄ · H ₂ O	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	K ₂ SO ₄	CaSO ₄ · 2H ₂ O	SrSO ₄	BaSO ₄
Rozpustnost	2,9	1,3	0,63	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$

Vliv polarizace na zbarvení

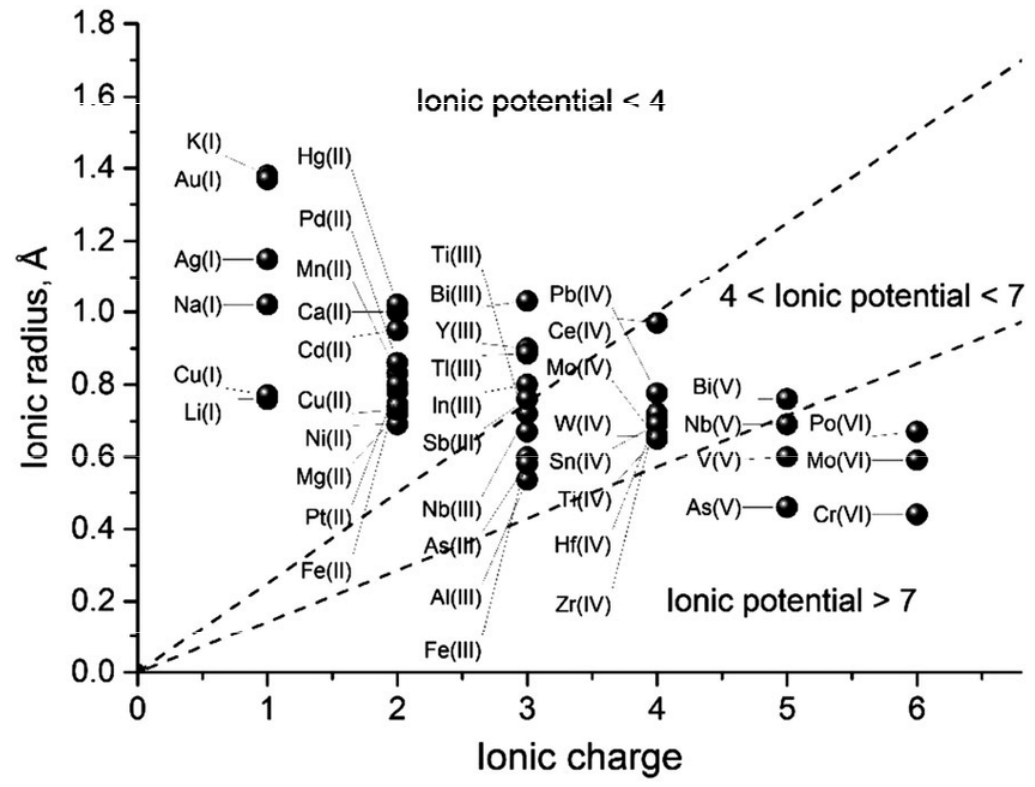
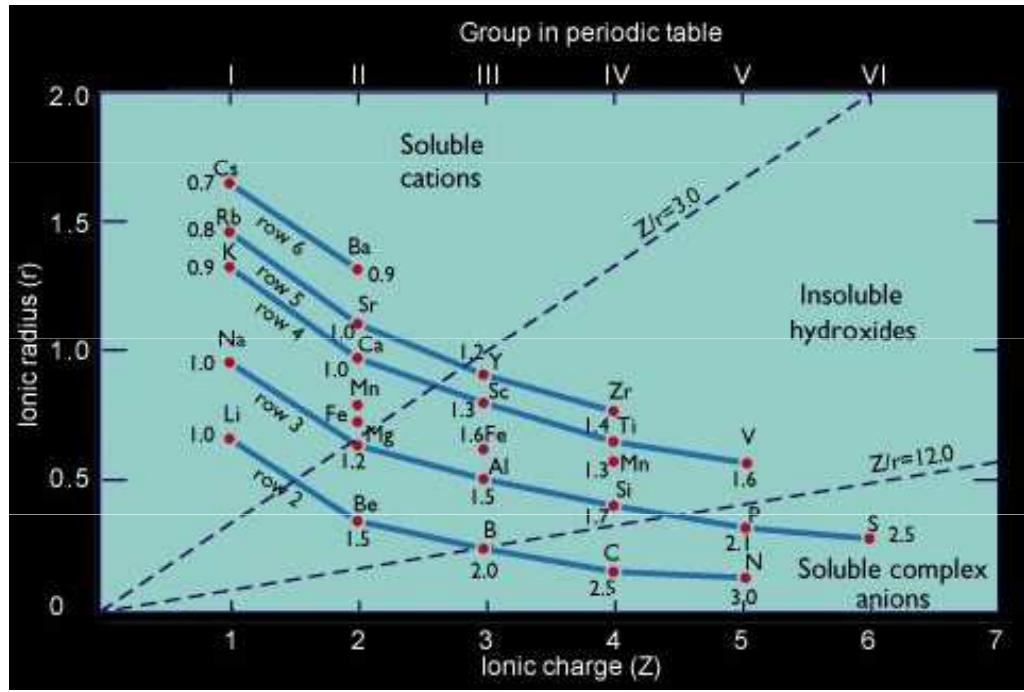
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Ag⁺	-	bílá	nažloutlá	žlutá
Tl⁺	-	bílá	nažloutlá	žlutá
Hg₂²⁺	-	bílá	bílá	žlutá
Hg²⁺	bílá	bílá	bílá	oranžovo- červená
Pb²⁺	bílá	bílá	bílá	žlutá

	O ²⁻	S ²⁻	Se ²⁺	Te ²⁺
Zn²⁺	bílá	bílá	žlutá	červená
Ga³⁺	bílá	žlutá	červená	černá
As³⁺	bílá	oranžová	hnědočerná	černá

Vliv polarizace na zbarvení

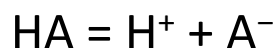
	AgCl	AgBr	AgI
Rozpustnost	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
barva	bílá	světle žlutá	žlutá

	ZnS	CdS	HgS
Rozpustnost	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-8}$
barva	bílá	žlutá	černá



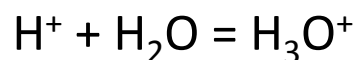
Acidobazické chování

Arrheniova teorie



Kyseliny = látky schopné odštěpit proton.
Teorie nebrala v úvahu funkci rozpouštědla.

Brønstedova–Lowryho teorie



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

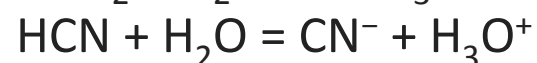
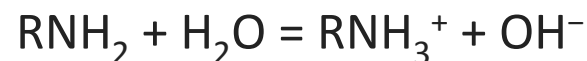
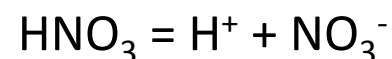
Teorie se týkala pouze protických rozpouštědel, předpokládala solvataci uvolněných protonů molekulami rozpouštědla.

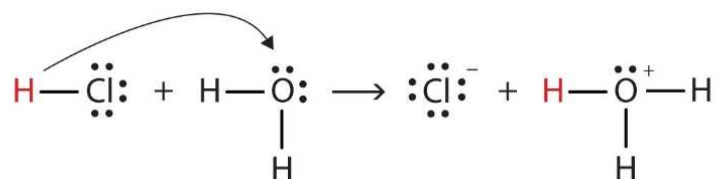
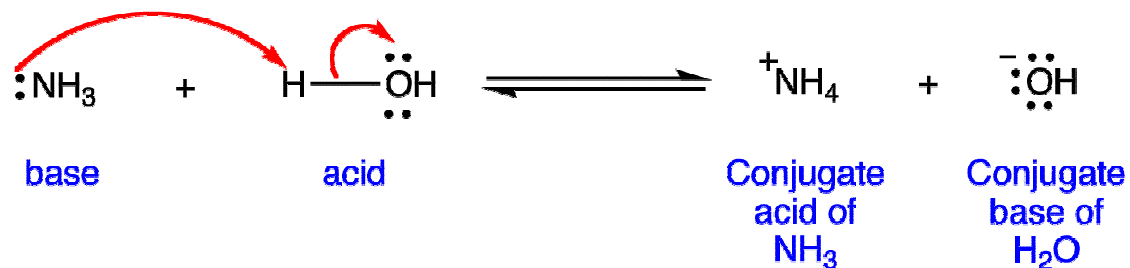
kyseliny = donory protonu

zásady = akceptory protonu

Stronger Brønsted base

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



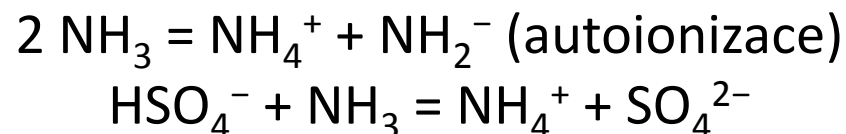


Solvoteorie

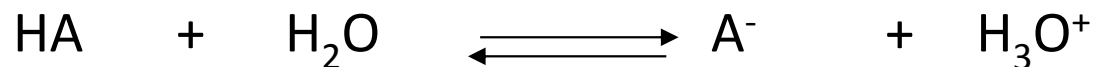
rozšíření Brønstedovy teorie pro aprotická rozpouštědla, požadavkem této teorie je autoionizace rozpouštědla.

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

Např. roztok hydrogensíranu v kapalném amoniaku se chová jako kyselina:



Disociace kyselin ve vodě a pKa



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

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

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

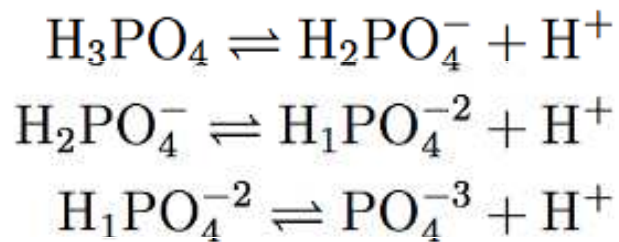
$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

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

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

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

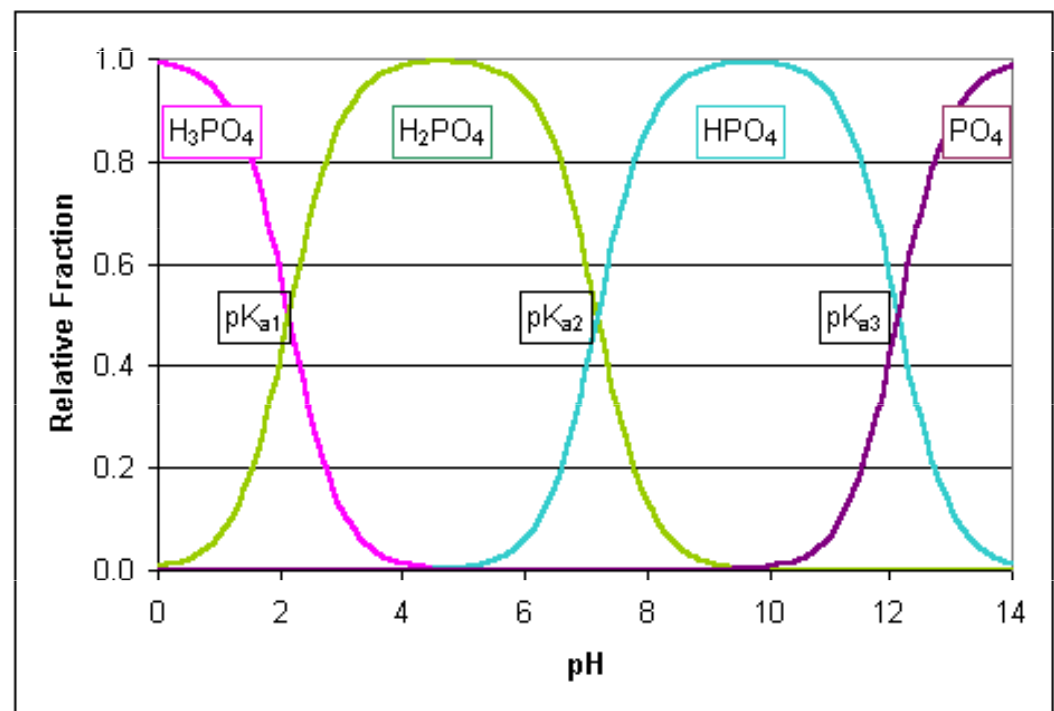
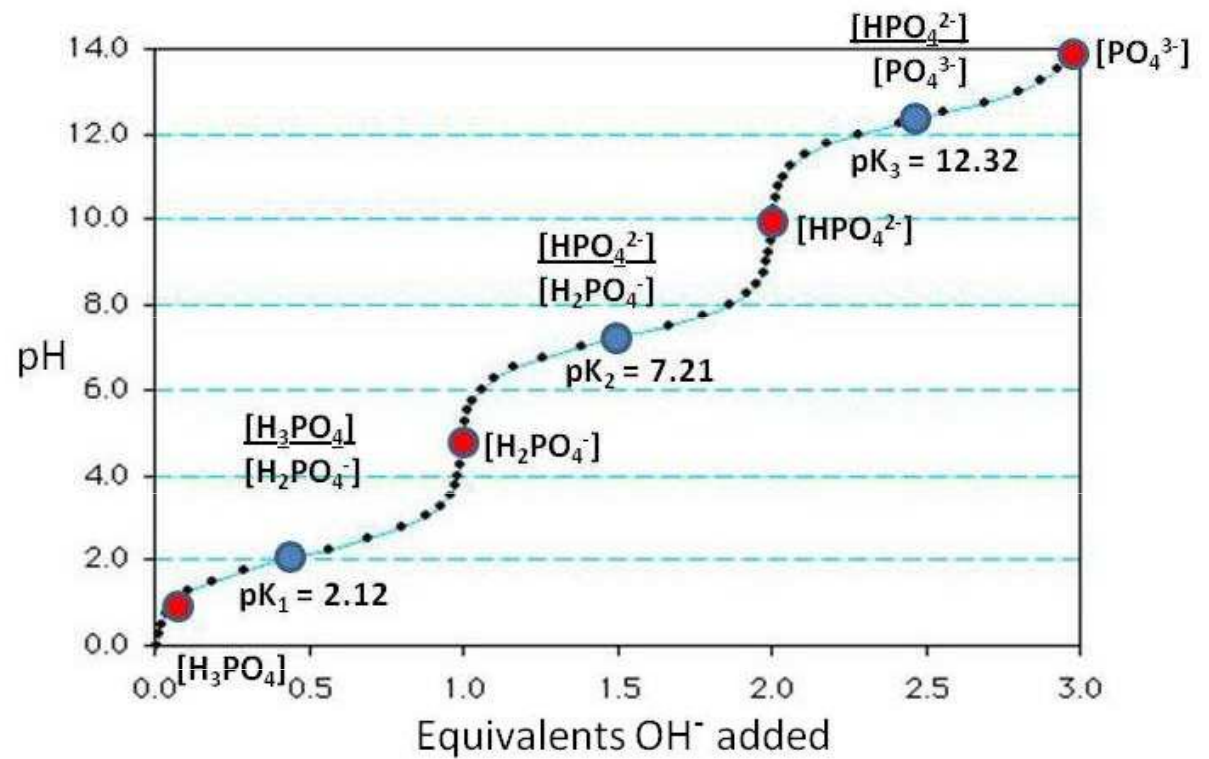
Nižší pKa u vyšších stupňů souvisí s tím, že k uvolnění protonu ze záporně nabité částice je třeba více energie.



$$pK_a = 2.12$$

$$pK_a = 7.21$$

$$pK_a = 12.3$$



silné kyseliny: $K_A > 10^{-2}$

ve vodě jsou úplně disociovány na oxoniové ionty a příslušné anionty

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

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

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

příklady: HF , H_3PO_4 , HNO_2

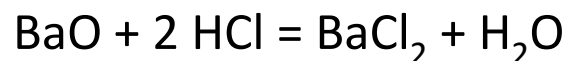
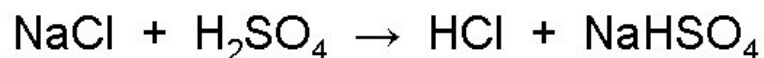
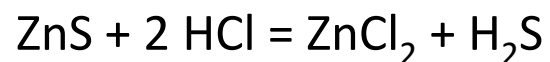
slabé kyseliny: $K_A < 10^{-4}$

ve vodě jsou disociovány velmi málo, převažují nedisociované molekuly

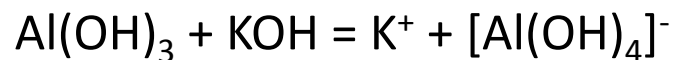
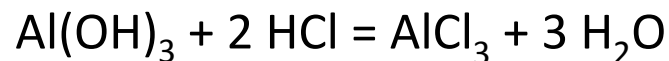
příklady: H_2CO_3 , H_2S , HCN , HOCl , H_3BO_3

Síla kyselin a reaktivita

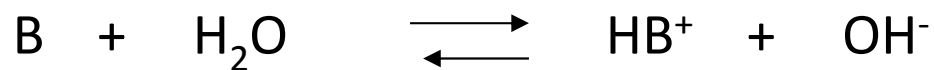
1. Silnější kyselina má schopnost vytěsnit slabší kyselinu (tedy její anion) z její soli.



2. Přednostně probíhají reakce, při nichž vzniká slabší konjugovaná báze i slabší konjugovaná kyselina.



Disociace zásad ve vodě a pK_b



Disociační konstanta K_B : obdobně jako pro kyseliny



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

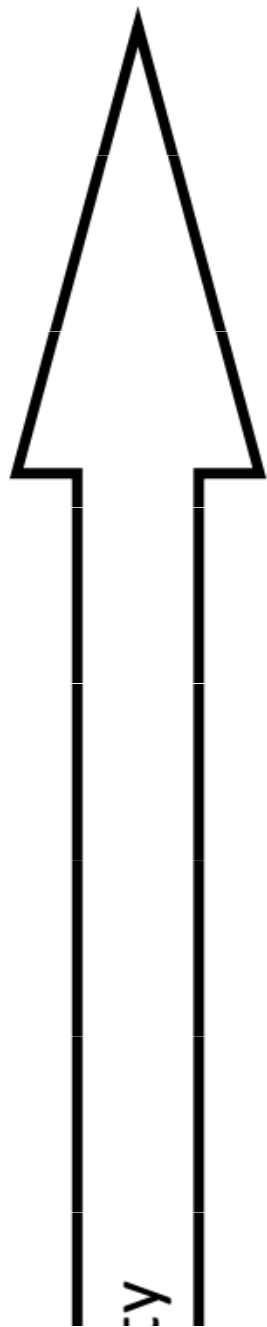
$$pK_a + pK_b = 14$$

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

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

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

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



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

Hammettova kyselostní funkce

Hammettova funkce kyselosti (H_0) je míra kyselosti, která se používá pro velmi koncentrované roztoky silných kyselin (včetně tzv. superkyselin), nevodná či směsná prostředí (včetně organických rozpouštědel) nebo pro pevné látky (např. zeolity, pevné kyselé katalyzátory, apod.). Je zobecněním klasické Brønsted – Lowryho stupnice pH vhodné pouze pro zředěné vodné roztoky.

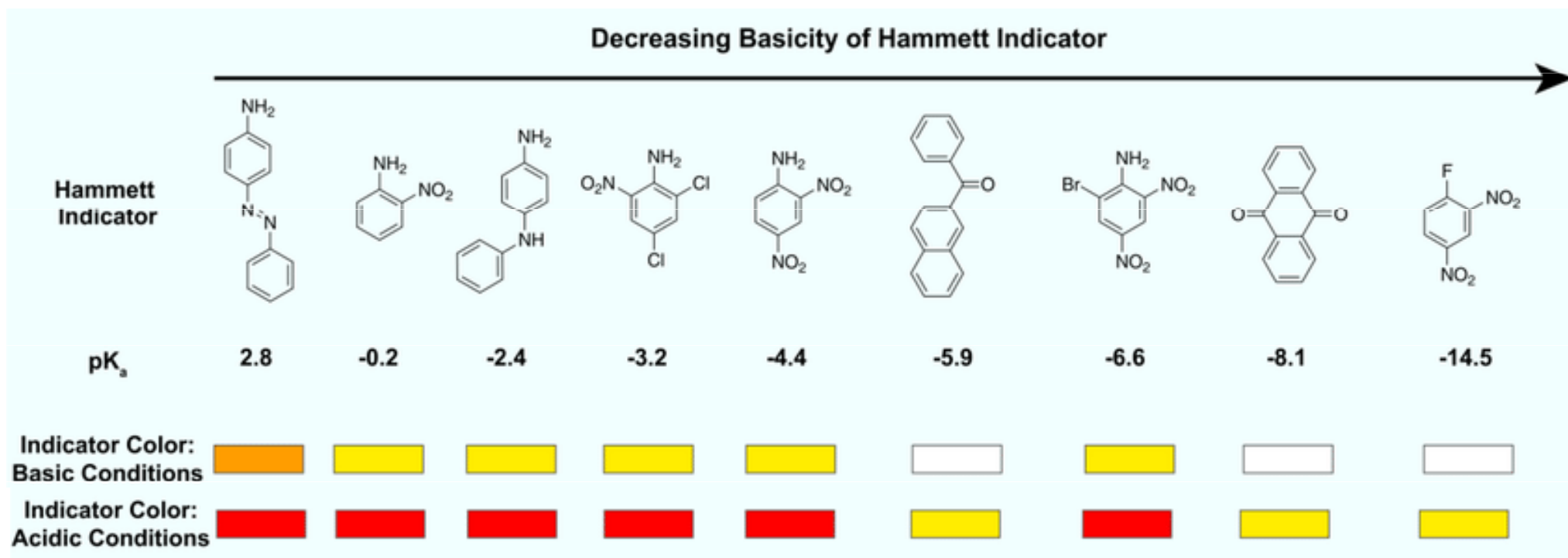
$$H_0 = pK_A(\text{InH}^+) + \log \frac{[\text{In}]}{[\text{InH}^+]} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} - \log \frac{\gamma_{\text{In}}}{\gamma_{\text{InH}^+}}$$

In je slabě bázický indikátor, např. trinitroanilin, InH^+ je jeho protonizovaná forma, H_0 – udává hodnotu pK_A , kterou by měl mít indikátor, aby v daném prostředí byl poměr obou jeho forem jednotkový.

Indicator	Basic color	Acid color	pK _a	Acid strength/ wt% H ₂ SO ₄
Natural red	Yellow	Red	+3.3	8×10^{-8}
Phenylazonaphthylamine	Yellow	Red	+4.0	5×10^{-5}
Butter yellow	Yellow	Red	+3.3	3×10^{-4}
4-Benzeneazodiphenylamine	Yellow	Purple	+1.5	2×10^{-2}
Dicinnamalacetone	Yellow	Red	-3.0	48
Benzalacetophenone	Colorless	Yellow	-5.6	71
Anthraquinone	Colorless	Yellow	-8.2	9

Ve zředěných vodných roztocích, kde se aktivitní koeficient blíží 1 přechází tato funkce na klasickou stupnici pH.

Hammettova kyselostní funkce

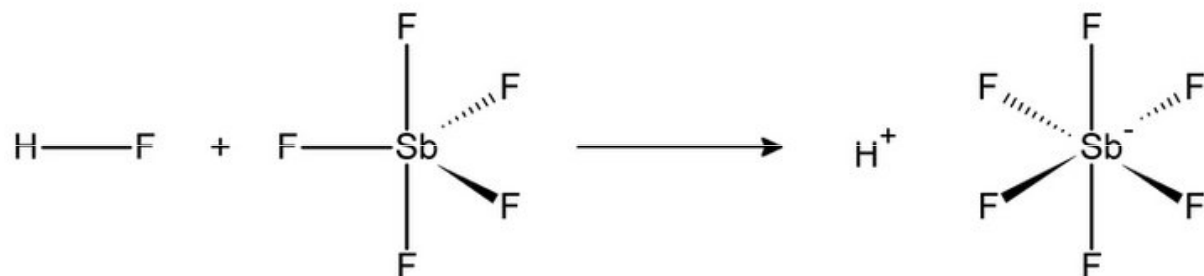


Indicator	Basic color	Acid color	pK _a	Acid strength/ wt% H ₂ SO ₄
Natural red	Yellow	Red	+3.3	8 × 10 ⁻⁸
Phenylazonaphthylamine	Yellow	Red	+4.0	5 × 10 ⁻⁵
Butter yellow	Yellow	Red	+3.3	3 × 10 ⁻⁴
4-Benzeneazodiphenylamine	Yellow	Purple	+1.5	2 × 10 ⁻²
Dicinnamalacetone	Yellow	Red	-3.0	48
Benzalacetophenone	Colorless	Yellow	-5.6	71
Anthraquinone	Colorless	Yellow	-8.2	9

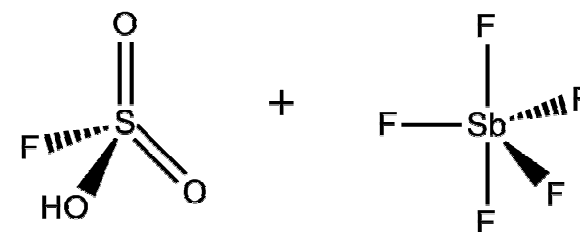
Superkyseliny

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

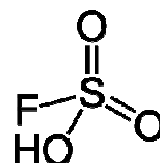
Kyselina fluoroantimoničná (nejsilnější) ($H_0 = -31,3$)



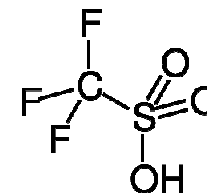
Magická kyselina (směs kyseliny fluorsírové a fluoridu antimonického, molární poměr 1:1) ($H_0 = -19,2$)



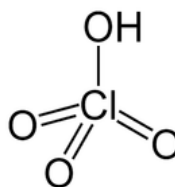
Kyselina fluorosírová ($H_0 = -15,1$)



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

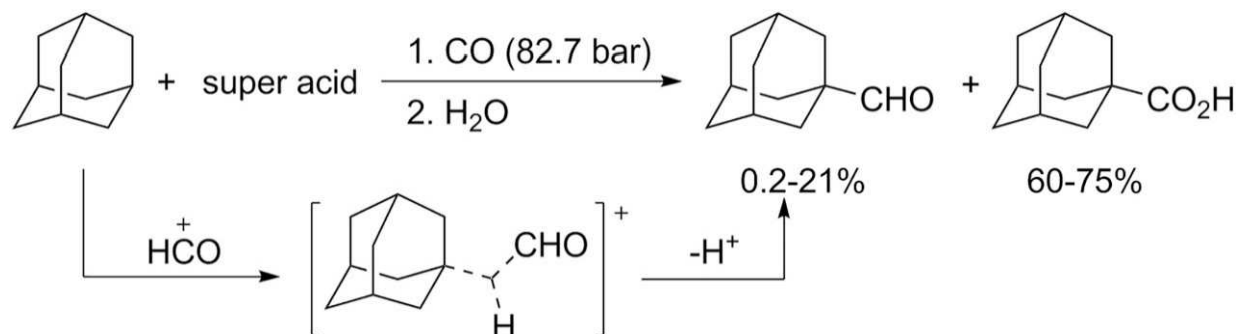
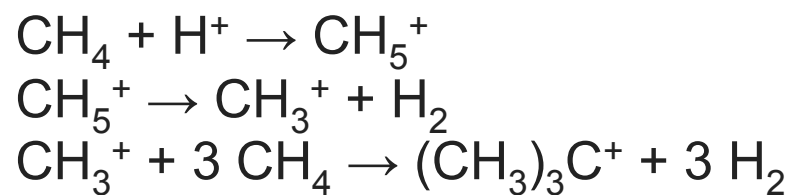
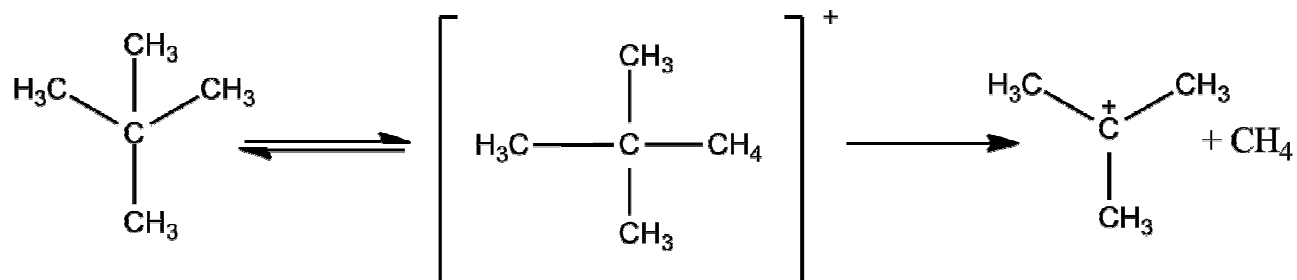


Kyselina chloristá ($H_0 = -13,0$)



Superkyseliny

Superkyseliny jsou schopny esterifikace a mohou protonovat i neutrální molekuly (zejm. alkany):



Acidity increases within a given row
(electronegativity effect)

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

Acidity increases within a
given column
(bond strength effect)

Ch. 3 - 46

Short pKa table

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

Weaker acid

Stronger acid

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

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

Acidobazické chování oxidů

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

↑ basicity increases

Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5		F_2O
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3	Cl_2O_7
K_2O	CaO	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_5	SeO_3	Br_2O
Rb_2O	SrO	In_2O_3	SnO_2	Sb_2O_5	TeO_3	I_2O_5
Cs_2O	BaO	Tl_2O_3	PbO_2	Bi_2O_3		

→ acidity increases

	1A (1)	2A (2)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
1								
2	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5 N_2O_3			
3	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10} P_4O_6	SO_3 SO_2	Cl_2O_7 Cl_2O	
4	K_2O	CaO	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_5 As_4O_6	SeO_3 SeO_2	Br_2O	
5	Rb_2O	SrO	In_2O_3 In_2O	SnO_2 SnO	Sb_2O_5 Sb_4O_6	TeO_3 TeO_2	I_2O_5	
6	Cs_2O	BaO	Tl_2O	PbO_2 PbO	Bi_2O_3	PoO_2 PoO		
7	Fr_2O	RaO						

■ Strongly basic

■ Weakly basic

■ Amphoteric

■ Strongly acidic

■ Moderately acidic

■ Weakly acidic

Acidobazické chování oxokyselin

Čím slabší je O-H vazba, tím silnější je kyselina. O-H vazba je oslabována rostoucí elektronegativitou centrálního atomu.

Zvýšení počtu atomu kyslíku vede ke zvýšení oxidačního čísla centrálního atomu. Vyšší oxidační číslo na centrálním atomu reprezentuje pozitivní náboj na atomu.

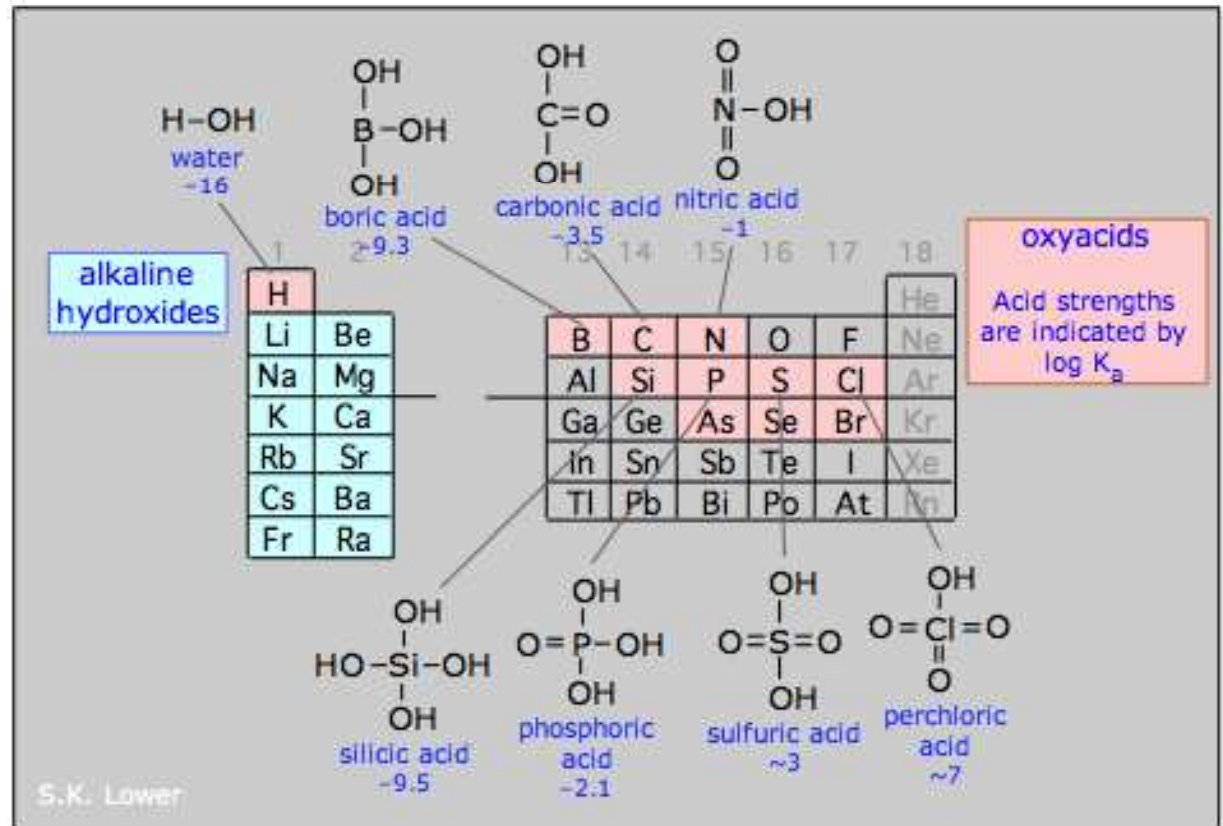
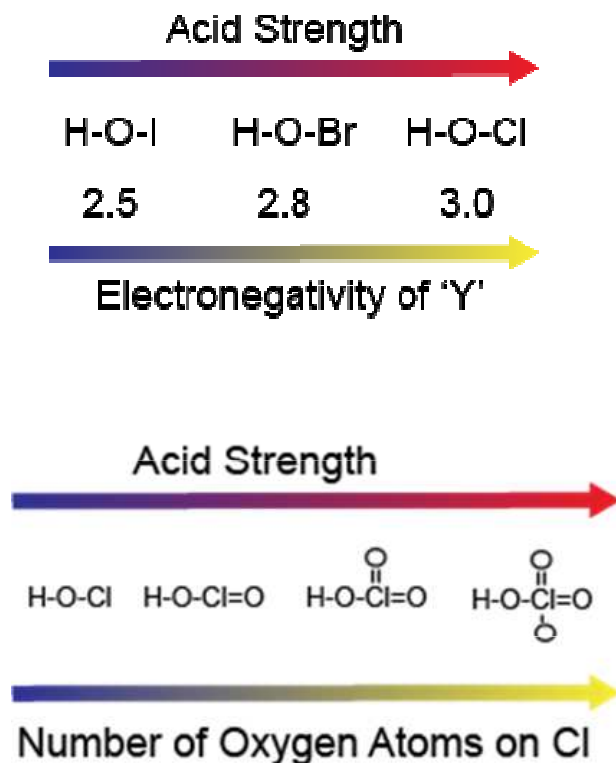
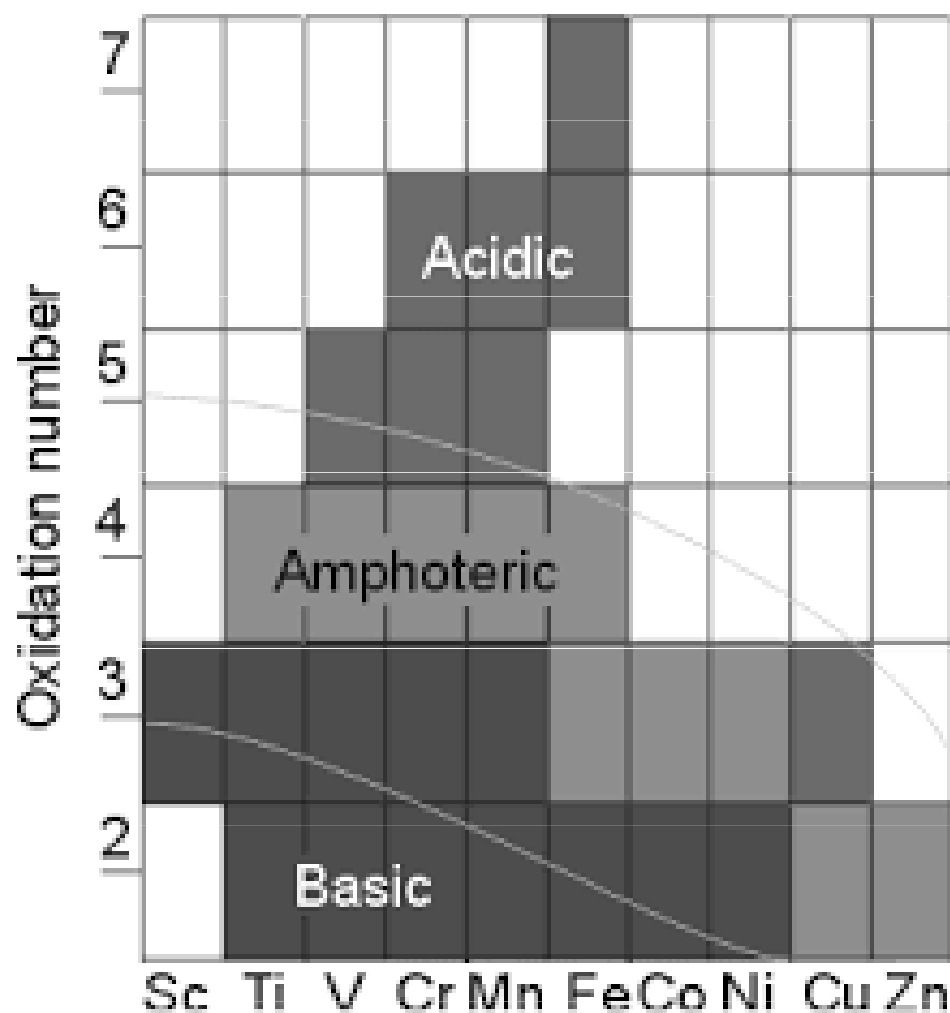


TABLE 16.6 Electronegativity Values (EN) of Y and Acid-Dissociation Constants (K_a) of the Hypohalous Acids, H—O—Y

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

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



Pravidla pro predikci síly oxokyselin

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

Síla kyseliny roste s vyšším poměrem kyslíků vzhledem k vodíkům:

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



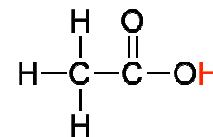
Oxoacids that have different central atoms which are from the same Group of the periodic table have increasing acid strength with **increasing electronegativity** of the central atom.

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

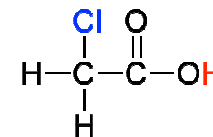
increasing electronegativity

stronger acid

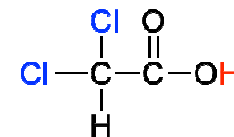
Vliv substituentu



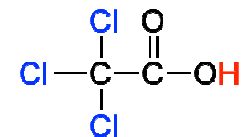
$$\text{pK}_a = 4.8$$



$$\text{pK}_a = 2.8$$



$$\text{pK}_a = 1.3$$



$$\text{pK}_a = 0.64$$

Vazebný řád vazeb v oxokyselinách

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

V_x = valence vybraného periferního atomu

Ch_A = náboj aniontu

n_A = celkový počet periferních atomů



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

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

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

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

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

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

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

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

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

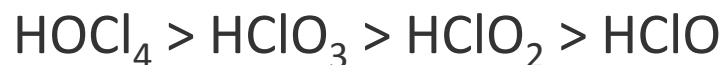
$$\text{SiO}_4^{4-} \quad V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -4, n_A = 4, \text{B.O.} = 2 + (-4/4) = 1$$

Pravidla pro odhad hodnot pK_a

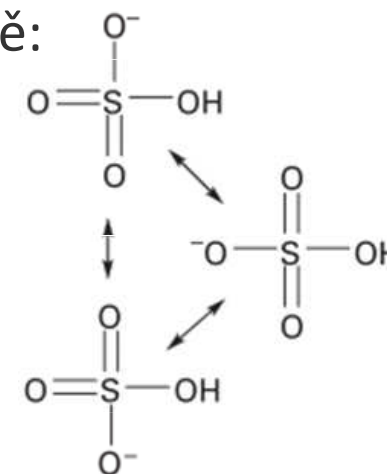
Paulingova pravidla

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

To dovoluje vysvětlit pokles acidity oxokyselin chloru v řadě:



Obdobně platí: $H_2SO_4 > H_2SO_3$ a $HNO_3 > HNO_2$.



Příklad

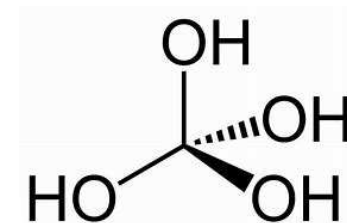
H_2SeO_4

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

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

Příklad

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



Ricciho pravidla



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

$$n = a - b$$

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



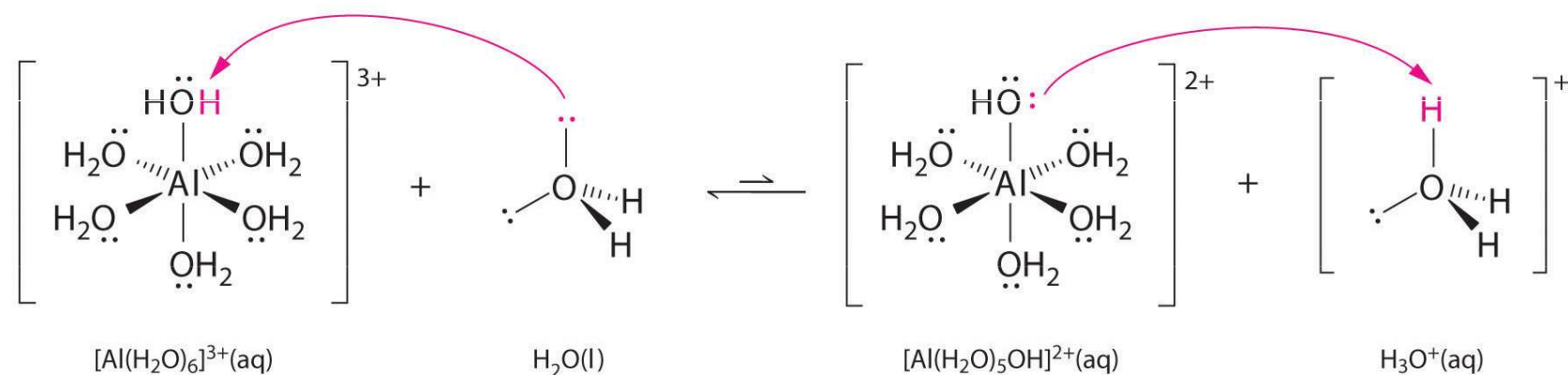
$$\text{pK}_a = 2.1 + 4.9(n - 1), \text{ kde } n = 1, 2, 3 \text{ pro } K_1, K_2, K_3$$

$X(OH)_m$	pKa	$XO(OH)_m$	pKa	$XO_2(OH)_m$	pKa	$XO_3(OH)_m$	pKa
ClOH	7,2	ClOOH	2	ClO ₂ OH	-1,0	ClO ₃ OH	-10
BrOH	8,7						
IOH	10	IO(OH) ₅	1,6	IO ₂ OH	0,8		
		SO(OH) ₂	1,9	SO ₂ (OH) ₂	-3		
		SeO(OH) ₂	2,6				
		TeO(OH) ₂	2,7				
		NOOH	3,3	NO ₂ OH	-1,4		
		PO(OH) ₃	2,1				
		AsO(OH) ₃	2,3				
Sb(OH) ₃	11						
		CO(OH) ₂	3,9				
Si(OH) ₄	10						
Ge(OH) ₄	8,6						
Ti(OH) ₄	8,8						
B(OH) ₃	9,2						
Al(OH) ₃	9,2						

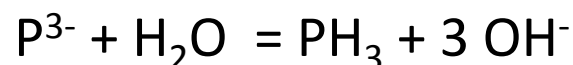
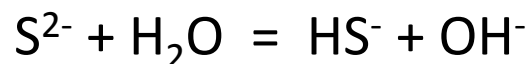
Polarizace iontů a acidobazické vlastnosti

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

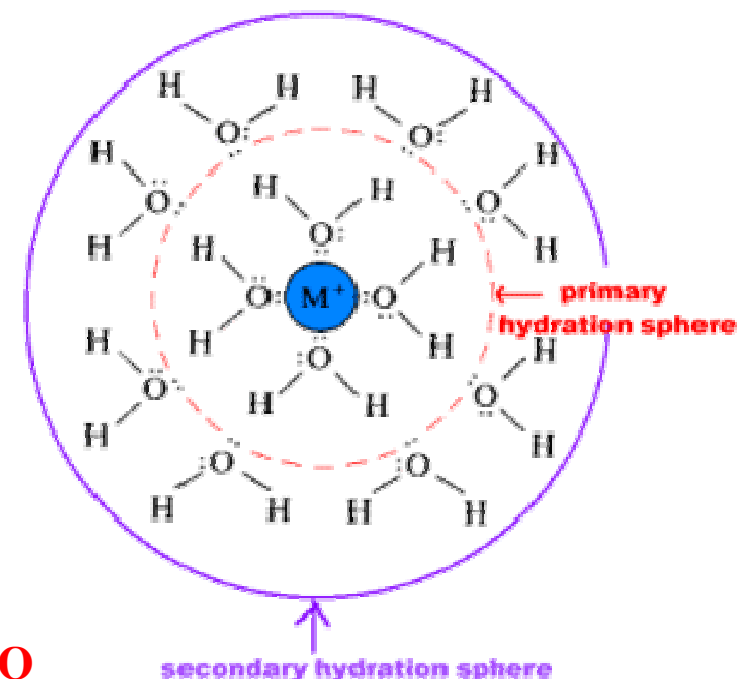
1) Nestabilní kationty vytvářejí ve vodném prostředí aquakationty, které reagují jako bronstedovské kyseliny



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



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



Vznik sraženiny je provázen uvolněním velkého množství molekul vody

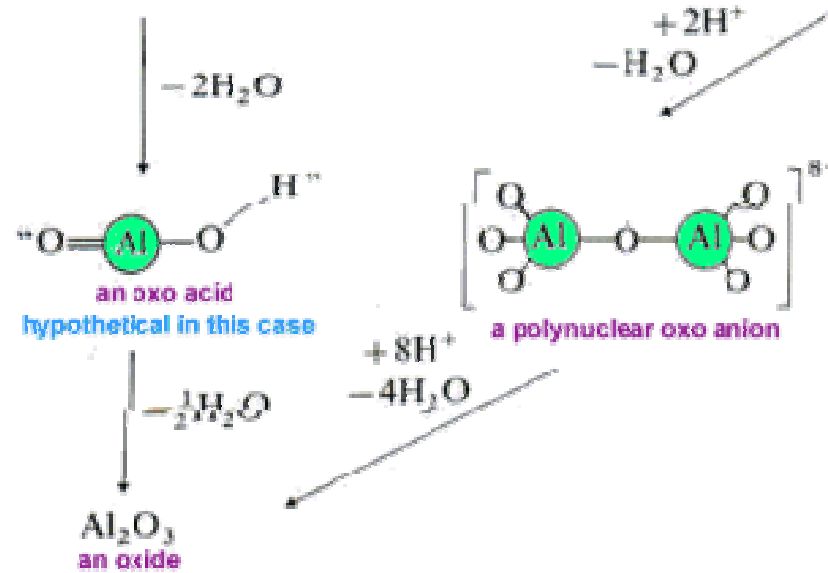
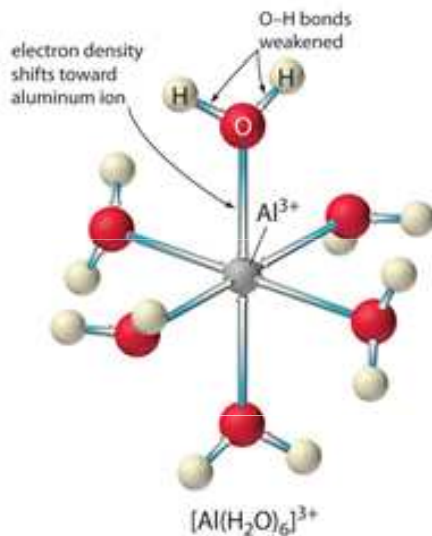
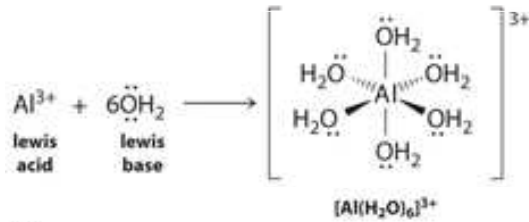
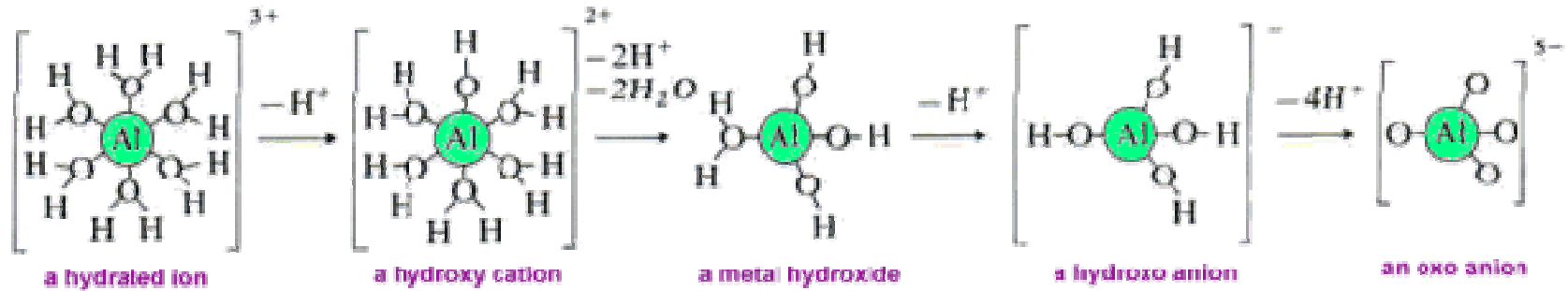
Hydration Numbers and Hydrated Radii of Some Hydrated Ions

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

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

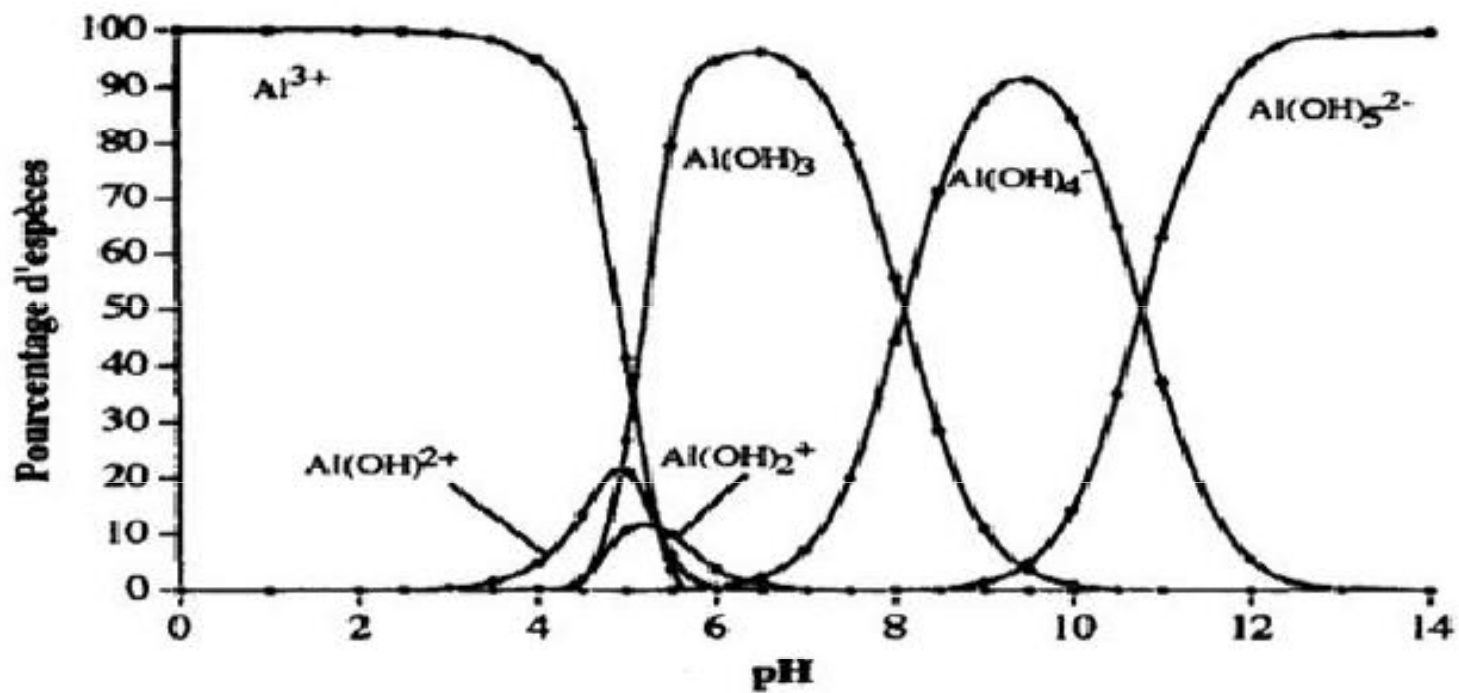
NOTE: Z^2/r ratios corrected for electronegativity using equation (2.11).

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

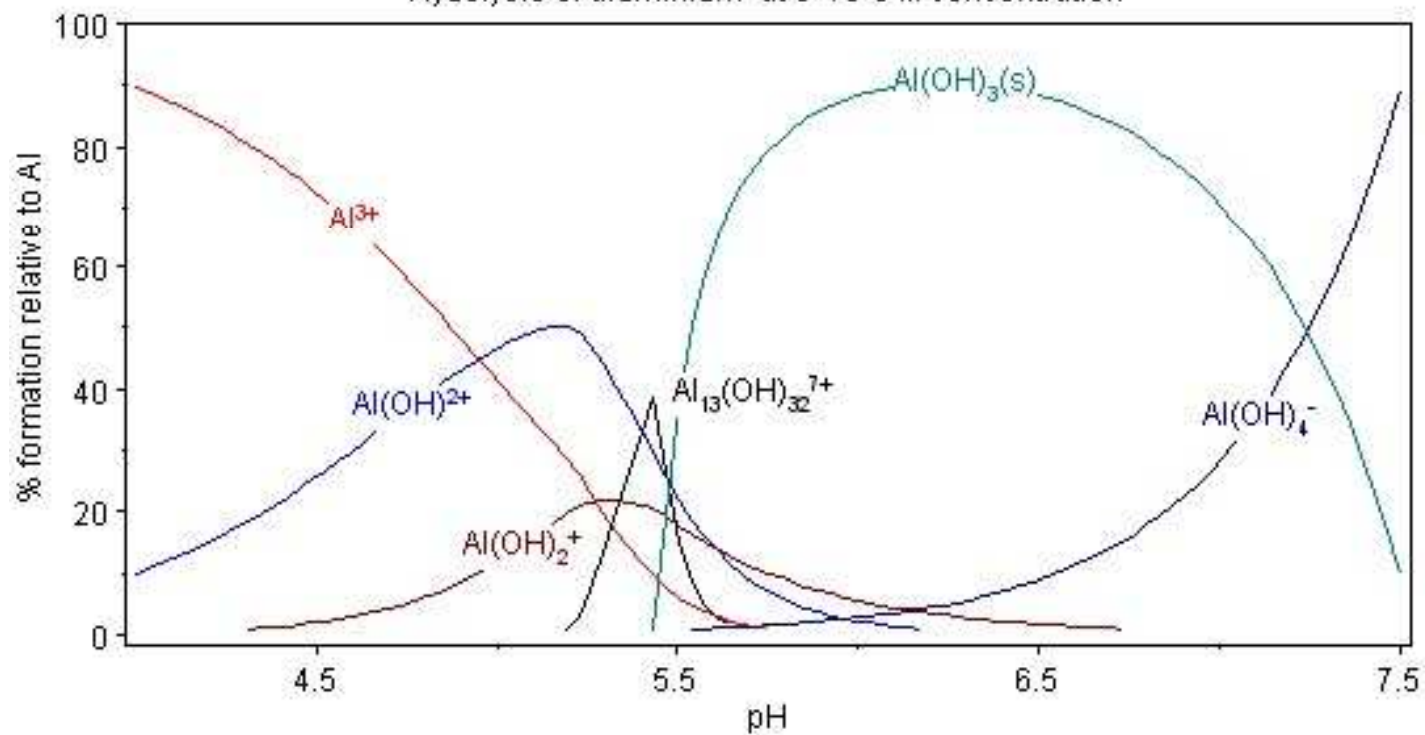


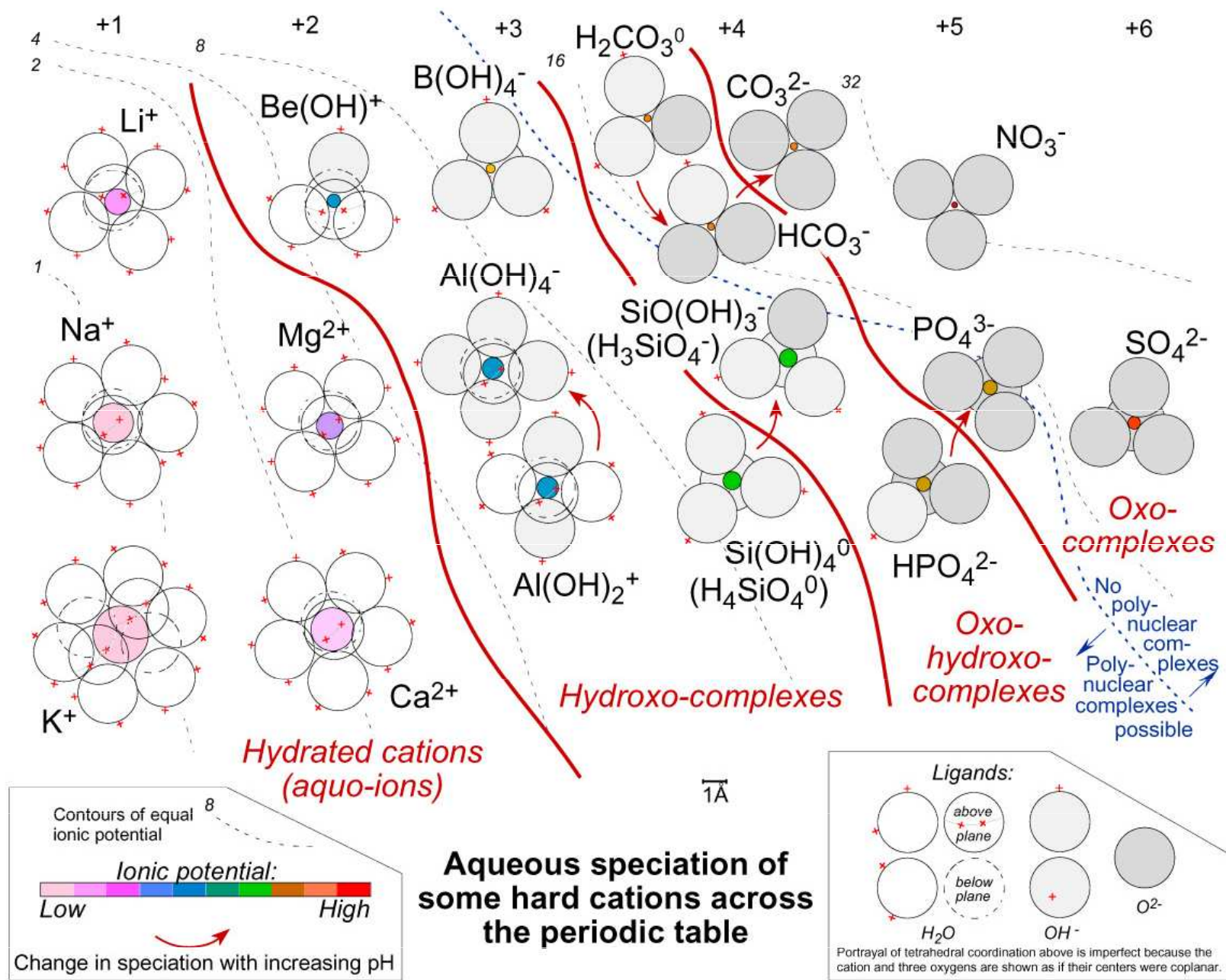
pH při kterém se sráží hydroxid:

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



Hydrolisis of aluminium at $5 \cdot 10^{-6}$ M concentration






Aqueous speciation of some hard cations across the periodic table


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

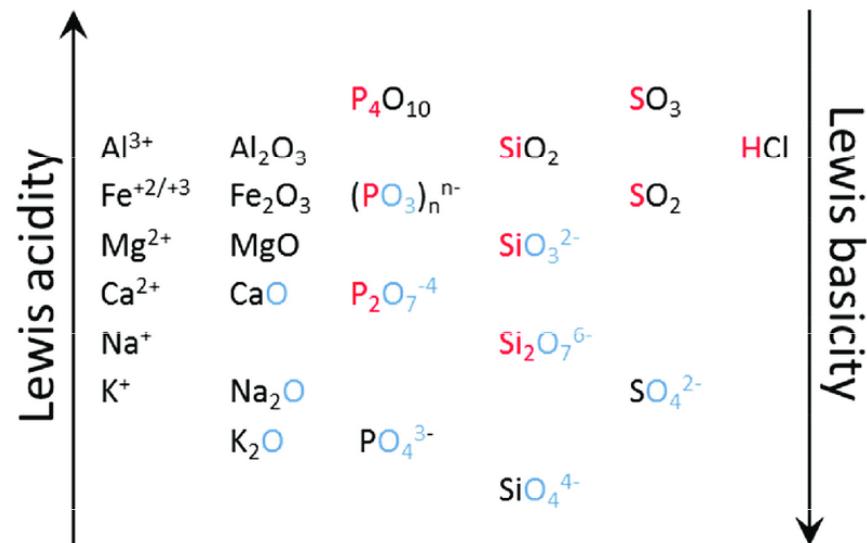
The effect of the charge on the metal ion on acidity:

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


increasing metal ion charge

Metal ion:	Na ⁺	Ca ²⁺	La ³⁺	Th ⁴⁺
Ionic radius (Å):	1.02	1.00	1.03	0.94
pK _a :	14.1	12.7	8.5	3.2
Log K ₁ (OH ⁻):	-0.1	1.3	5.5	10.6


increasing metal ion acidity



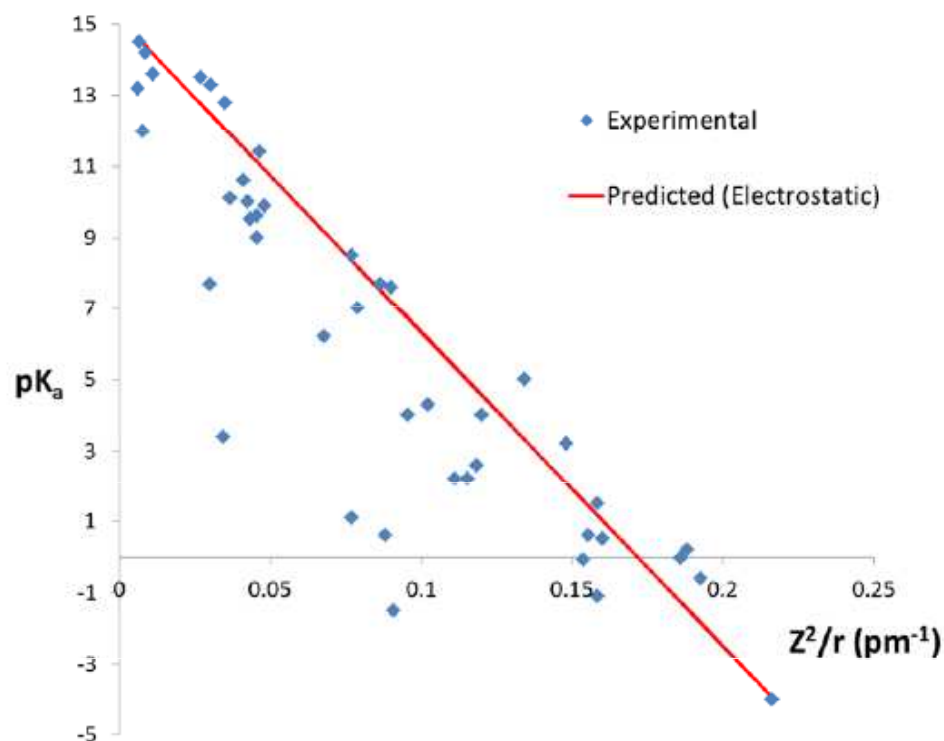
Metal ion	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Cd ²⁺	Ba ²⁺	Ce ³⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺
r / Å	0.69	0.72	0.74	1.26	0.97	1.34	1.034	1.10	1.32	0.96
ρ	1.45	1.28	1.18	0.12	0.52	0.20	0.65	0.36	0.21	0.81

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

pK_a kovových iontů ve vodných roztocích

Wulfsbergův vzorec:

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



Relationship between Z^2/r Ratios and Acidity of Metal Ions

Z^2/r Ratio	χ_p	Category	pK _a Range	Examples
0.00–0.01	< 1.8	Nonacidic cations	14–15	Most +1 ions of the <i>s</i> -block
0.00–0.01	> 1.8	Feebly acidic cations	11.5–14	Tl ⁺
0.01–0.04	< 1.8	Feebly acidic cations	11.5–14	Most +2 ions of the <i>s</i> - and <i>f</i> -block
0.01–0.04	> 1.8	Weakly acidic cations	6–11.5	Most +2 ions of the <i>d</i> -block
0.04–0.10	< 1.8	Weakly acidic cations	6–11.5	All +3 ions of the <i>f</i> -block
0.04–0.10	> 1.8	Moderately acidic cations	1–6	Most +3 ions of the <i>d</i> -block
0.10–0.16	< 1.8	Moderately acidic cations	1–6	Most +4 ions of the <i>f</i> -block
0.10–0.16	> 1.8	Strongly acidic cations	(–4)–1	Most +4 ions of the <i>d</i> -block
0.16–0.22	< 1.8	Strongly acidic cations	(–4)–1	
0.16 and up	> 1.8	Very strongly acidic cations	<(–4)	
0.22 and up	< 1.8	Very strongly acidic cations	<(–4)	

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

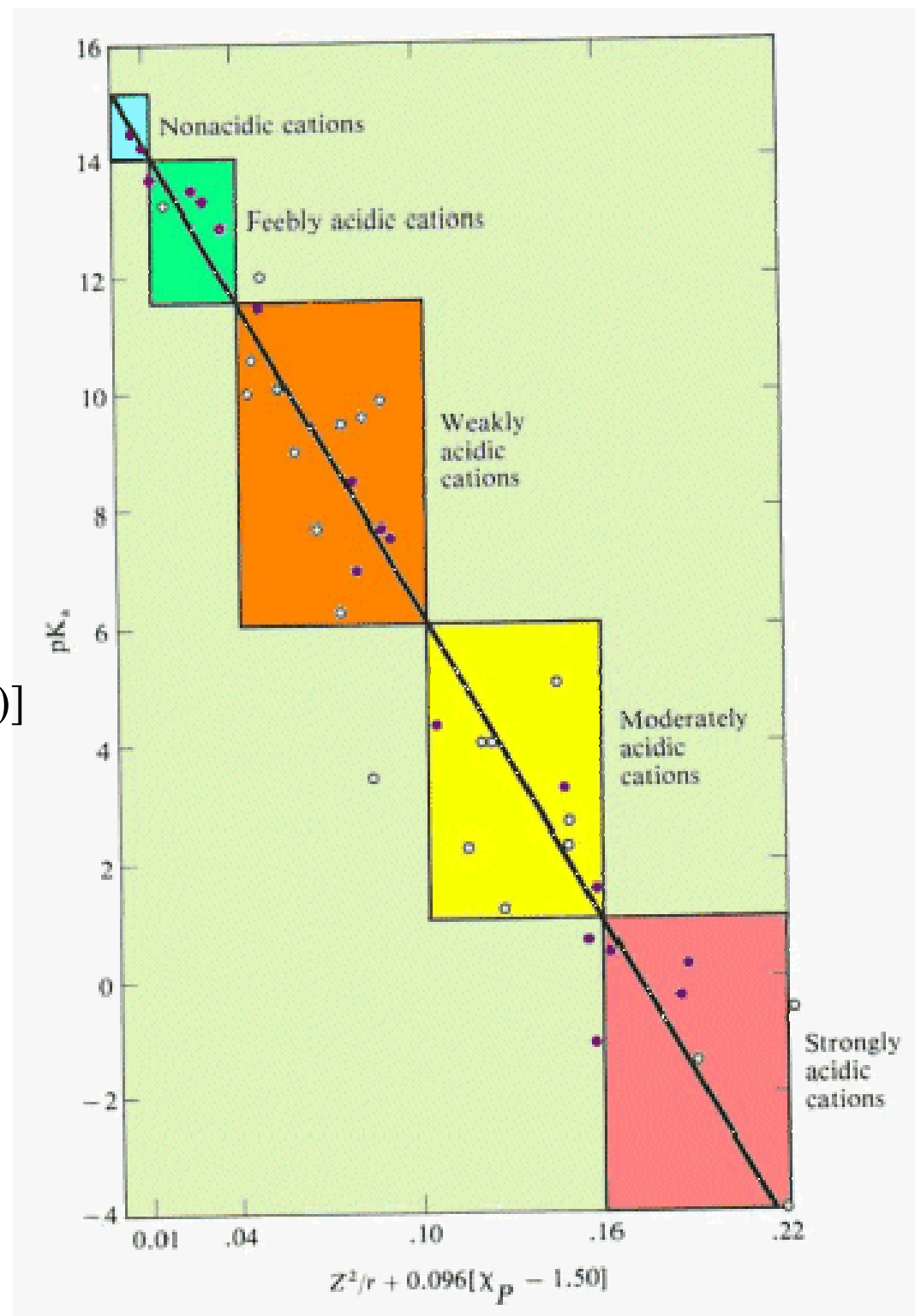
Vliv elektronegativity

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

Wulfsbergův vzorec:

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

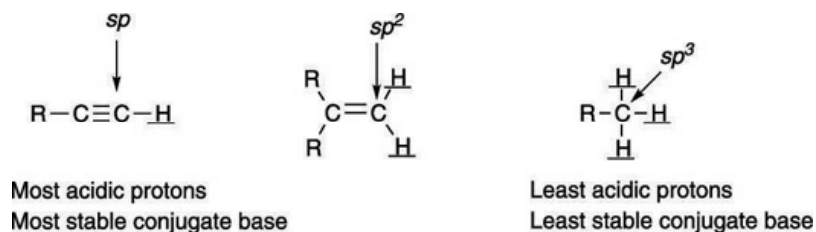
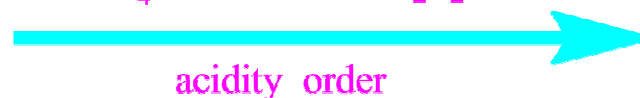
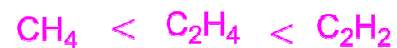
Platí jen pro prvky jejichž Paulingova elektronegativita je větší než 1,5)



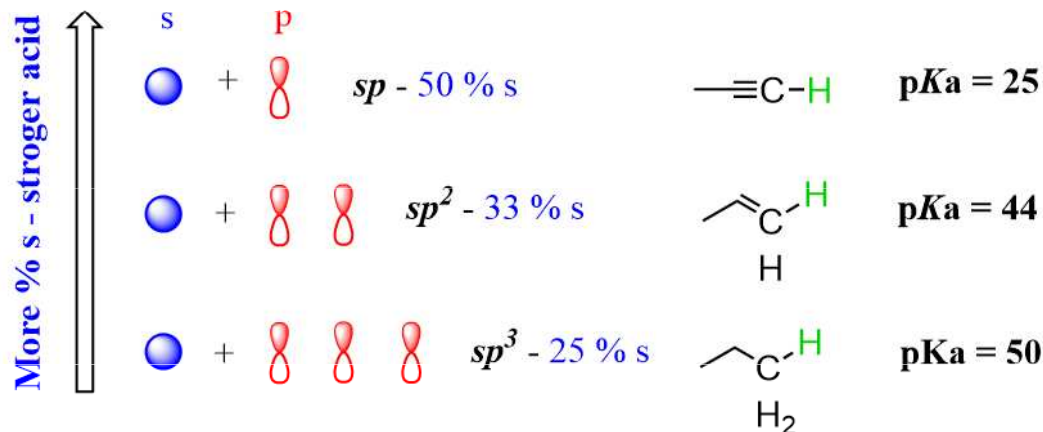
Hybridizace a acidobazické vlastnosti

Se zvyšujícím se s-charakterem hybridního orbitalu uhlíku dochází u ke zvýšení kyselosti vodíkového atomu v příslušné C-H vazbě (zvyšuje se elektronegativita atomu C).

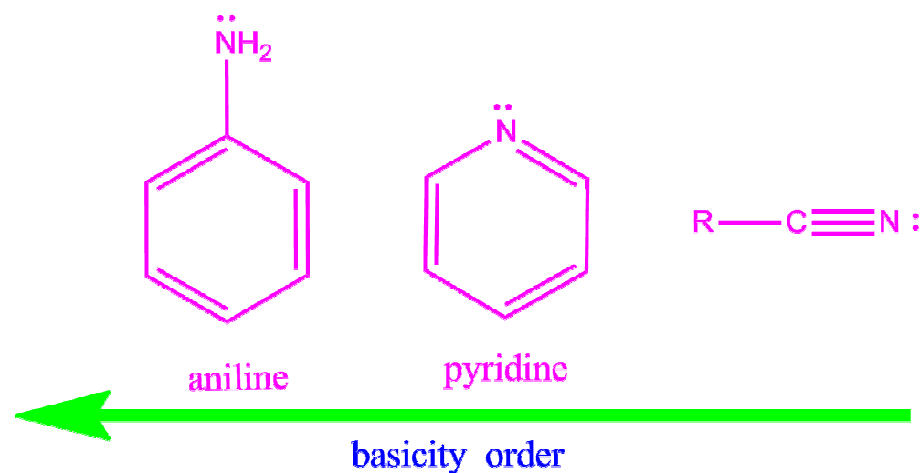
	CH ₄ methane	H ₂ C=CH ₂ ethylene	HC≡CH acetylene
molecules			
hybrid orbitals of carbon	sp ³	sp ²	sp
% of s character	25%	33%	50%
electronegativity	2.48	2.75	3.29



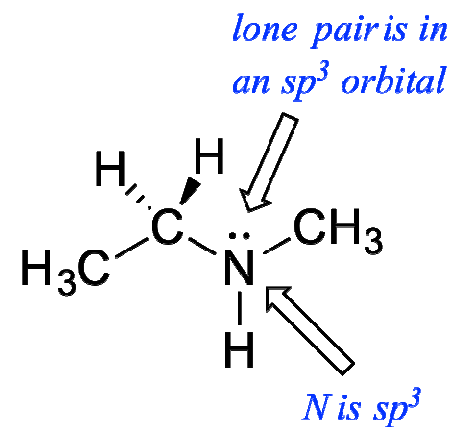
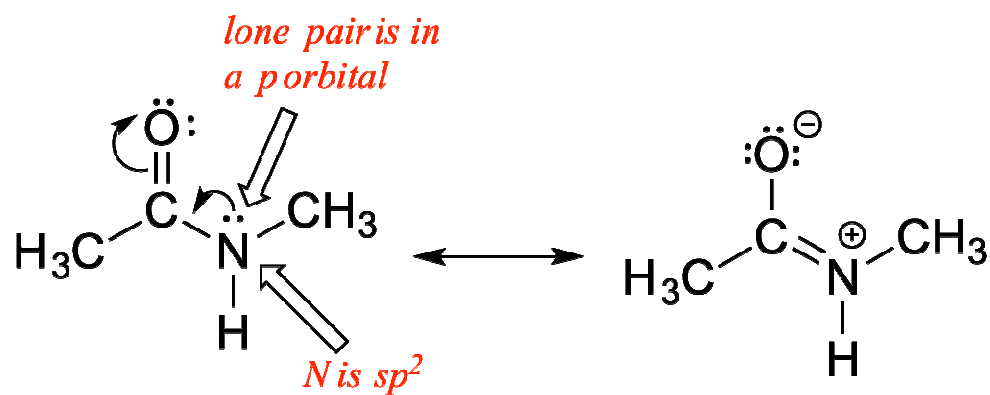
Hybridization Effect on the Acidity of Hydrocarbons



Se zvyšujícím se p-charakterem hybridního orbitalu **dusíku** dochází u ke zvýšení bazicity v příslušné N-H vazbě.



hybridization of N-atom	sp ³	sp ²	sp
s character	25%	33%	50%



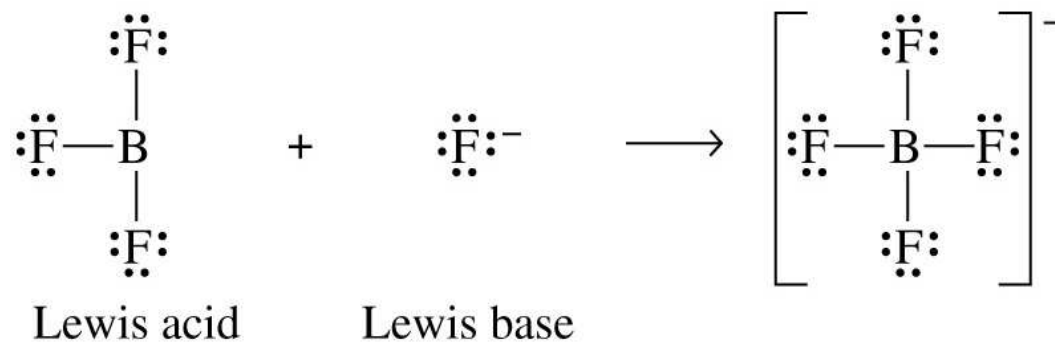
Lewisova teorie

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

Kyselina = každá částice, která je akceptorem volného elektronového páru. Jako Lewisovy kyseliny lze chápat také kationty, včetně protonu.

Např. kationty, molekuly s násobnými vazbami na centrálním atomu, molekuly s volnými d-orbitaly na centrálním atomu nebo elektronově deficitní molekuly. Tyto částice jsou schopny přijmout volný elektronový pár jiné částice (báze), tím se vytvoří donor-akceptorní vazba.

Báze (zásada) = každá částice, která je donorem volného elektronového páru. Jako Lewisovy báze lze chápat také anionty a neutrální ligandy.



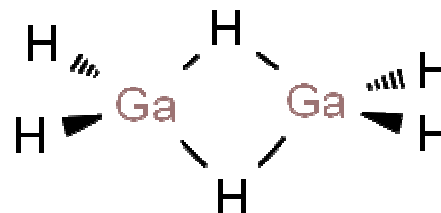
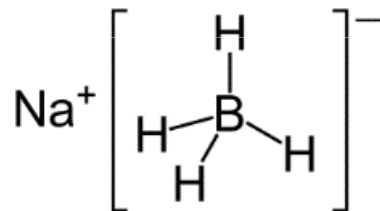
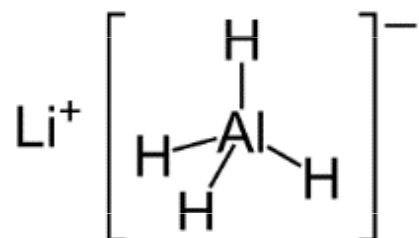
Lewis acids	Lewis bases
Electron deficient molecules such as $\text{BF}_3, \text{AlCl}_3, \text{BeF}_2$ etc...	Molecules with one (or) more lone pairs of electrons. $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{R-O-H}, \text{R-O-R}, \text{R-NH}_2$
All metal ions Examples: $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$ etc...	All anions $\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{CN}^-, \text{SCN}^-, \text{SO}_4^{2-}$ etc...
Molecules that contain a polar double bond Examples : $\text{SO}_2, \text{CO}_2, \text{SO}_3$ etc...	Molecules that contain carbon - carbon multiple bond Examples: $\text{CH}_2=\text{CH}_2, \text{CH}\equiv\text{CH}$ etc...
Molecules in which the central atom can expand its octet due to the availability of empty d - orbitals Example: $\text{SiF}_4, \text{SF}_4, \text{FeCl}_3$ etc..	All metal oxides $\text{CaO}, \text{MgO}, \text{Na}_2\text{O}$ etc...
Carbonium ion $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	Carbanion CH_3^-

Lewisova teorie

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

Lewis acid
 Lewis base

Lewis acid/base complex



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

Pearson 1963

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

„**Měkký**“ naopak znamená velký poloměr, malý náboj a velkou polarizovatelnost.

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

Tvrde Lewisovy kyseliny (HA) mají malý iontový poloměr, vysoký pozitivní náboj, bývají silně solvatovány, mají prázdné orbitaly ve valenční sféře (přechodné kovy z počátku 3d řady mají tendenci být silnými Lewisovými kyselinami) a vysokou energii nejnižšího neobsazeného molekulového orbitalu (LUMO).

Příklady: H^+ , kationty alkalických kovů (Li^+ , Na^+ , K^+ ad.), Be^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ta^{5+} , Cr^{6+} , Ti^{4+} , BF_3 , karbokation R_3C^+

Měkké Lewisovy kyseliny (SA) mají velké iontové poloměry, nízký pozitivní náboj, zaplněné atomové orbitály (přechodné kovy z konce 4d a 5d série s téměř zaplněnými d-orbitaly, s náboji +1 nebo +2) s nízkou energií nejnižšího neobsazeného molekulového orbitalu (LUMO).

Příklady: Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Pt^{4+} , Pd^{2+} , Ag^+ , BH_3 , *p*-chloranil, ryzí kovy (v oxidačním stavu 0)

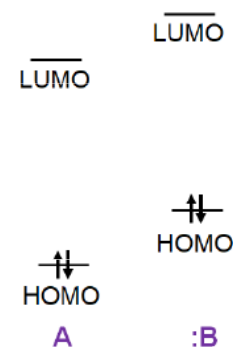
Tvrdé Lewisovy zásady (HB) mají malé iontové poloměry, bývají silně solvatovány, jsou vysoce elektronegativní, slabě polarizovatelné a mají vysokou energii nejvyššího obsazeného molekulového orbitalu (HOMO).

Příklady: kyslíkaté ionty (OH^- , O^{2-} , RO^-), malé halogenidové anionty (F^- , Cl^-), RCOO^- , CO_3^{2-} , hydrazin, azan,

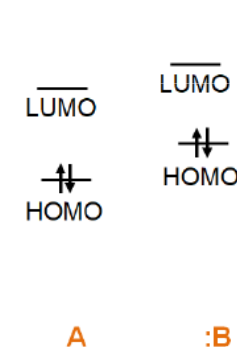
Měkké Lewisovy zásady (SB) mají velké atomové poloměry, středně velké hodnoty elektronegativity, jsou silně polarizovatelné a mají nízkou energii nejvyššího obsazeného molekulového orbitalu (HOMO).

Příklady: H^- , S^{2-} , Se^{2-} , I^- , PH_3 , CN^- , SCN^- , CO, benzen

Typical Frontier Orbitals for Hard Acids and Bases

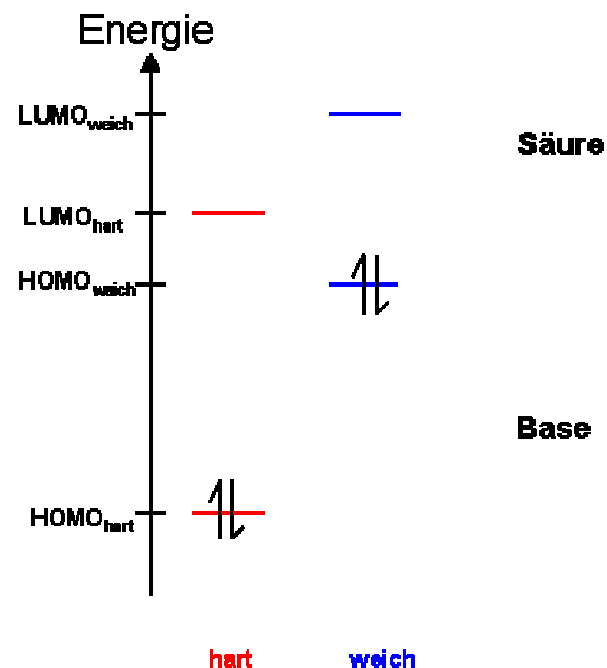


Typical Frontier Orbitals for Soft Acids and Bases



HARD-SOFT ACIDS & BASES CHARACTERISTICS & DIFFERENCES

<p style="text-align: center; color: purple;">HARD ACID</p> <p style="color: purple;">Small ionic radius High positive charge Low electronegativity High energy LUMO</p>	<p style="text-align: center; color: magenta;">SOFT ACID</p> <p style="color: magenta;">Large ionic radius Low positive charge Intermediate electronegativity Low energy LUMO</p>
<p style="text-align: center; color: purple;">HARD BASE</p> <p style="color: purple;">Small radius High electronegativity Weak polarizability High energy HOMO</p>	<p style="text-align: center; color: magenta;">SOFT BASE</p> <p style="color: magenta;">Large radius Intermediate electronegativity High polarizability Low energy HOMO</p>



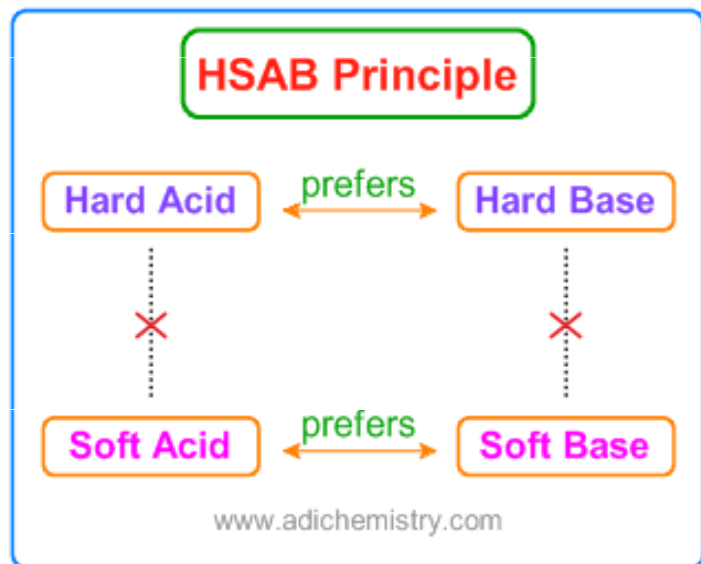
Hard acid	Soft acid	Hard base	Soft base
Small size, high positive charge, not easily distorted, polarized	Large size, small or zero positive charge, several valence electrons-easily distorted	Valence electrons tightly held	Valence electrons easily distorted
H^+ , Mg^{2+}	Ag^+ , Pd^{2+}	F^- and CO_3^{2-}	S^{2-} , CO

Hard acids			Hard bases		
Harte Säuren (ger.) Acido duro (spa.)	Acide dur (fra.) Acidi duri (ita.)	трудно кислота (rus.) twarde kwasy (pol.)	Harte Basen (ger.) Base duro (spa.)	Base dur (fra.) Basi duri (ita.)	трудно основание (rus.) twarde zasady (pol.)
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Me_2Be , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Ce^{4+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} , $[UO_2]^{2+}$, Pu^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , $[VO]^{2+}$, Cr^{3+} , Cr^{6+} , $[MoO]^{3+}$, $[WO]^{4+}$, Mn^{2+} , BF_3 , BCl_3 , $B(OR)_3$, BR_3 , Al^{3+} , Me_3Al , $AlCl_3$, AlH_3 , AlR_3 , Ga^{3+} , In^{3+} , CO_2 , $[RCO]^+$, $[NC]^+$, Si^{4+} , Sn^{4+} , $[MeSn]^{3+}$, $[Me_2Sn]^{2+}$, N^{3+} , $[RPO]^{2+}$, $[ROPO]^{2+}$, As^{3+} , Mn^{7+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Cl^{3+} , Cl^{7+} , I^{5+} , I^{7+} , SO_3 , HX (H-Brücken bildende Moleküle)			NH_3 , $R-NH_2$, N_2H_4 , H_2O , OH^- , O^{2-} , ROH , $[RO]^-$, R_2O , $[CH_3COO]^-$, $[CO_3]^{2-}$, $[NO_3]^-$, $[PO_4]^{3-}$, $[SO_4]^{2-}$, $[ClO_4]^-$, F^- , (Cl^-) .		

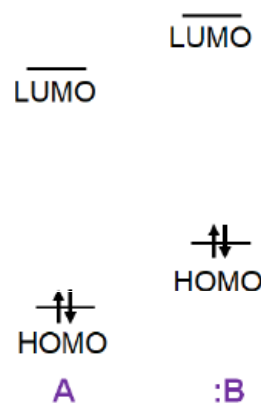
Borderline acids		Borderline bases	
Säuren im grenzbereich (ger.) Acido fronterizo (spa.) Acide à la limite (fra.)	Acidi di frontiera (ita.) пограничные кислота (rus.) pograniczne kwasy (pol.)	Basen im grenzbereich (ger.) Base fronterizo (spa.) Base à la limite (fra.)	Basi di frontiera (ita.) пограничные основание (rus.) pograniczne zasady (pol.)
Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , Os^{2+} , Me_3B , GaH_3 , $[R_3C]^+$, $[C_6H_5]^+$, Sn^{2+} , Pb^{2+} , $[NO]^+$, Sb^{3+} , Bi^{3+} , SO_2		$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N , $[N_3]^-$, N_2 , $[NO_2]^-$, $[SO_3]^{2-}$, Br^-	

Soft acids			Soft bases		
Weiche Säuren (ger.) Acido blando (spa.)	Acide mou (fra.) Acidi moli (ita.)	мягкое кислота (rus.) miękkie kwasy (pol.)	Weiche Basen (ger.) Base blando (spa.)	Base mou (fra.) Basi moli (ita.)	мягкое Основание (rus.) miękkie zasady (pol.)
$[Co(CN)_5]^{3-}$, Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , $[MeHg]^+$, BH_3 , Me_3Ga , $GaCl_3$, $GaBr_3$, Gal_3 , Me_3Tl , CH_2 , Carbene, H_3C^+			H^- , R^- , C_2H_4 , C_6H_6 , $[CN]^-$, RNC , CO , $[SCN]^-$, R_3P , $(RO)_3P$, R_3As , R_2S , RSH , $[RS]^-$, $[S_2O_3]^{2-}$, I^-		

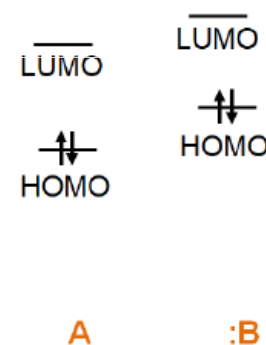
Podle HSAB tvrdé kyseliny (hard acids, HA) preferují vazbu s tvrdými bázemi (hard bases, HB) za vzniku iontových sloučenin, zatímco měkké kyseliny (soft acids, SA) preferují vazbu s měkkými bázemi (soft bases, SB) za vzniku kovalentních sloučenin.



Typical Frontier Orbitals for Hard Acids and Bases



Typical Frontier Orbitals for Soft Acids and Bases



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

Absolutní tvrdost (absolute hardness) je definována jako

$$\text{hardness} = \eta = \frac{\text{Ionization energy (I)} - \text{Electron Affinity (EA)}}{2}$$

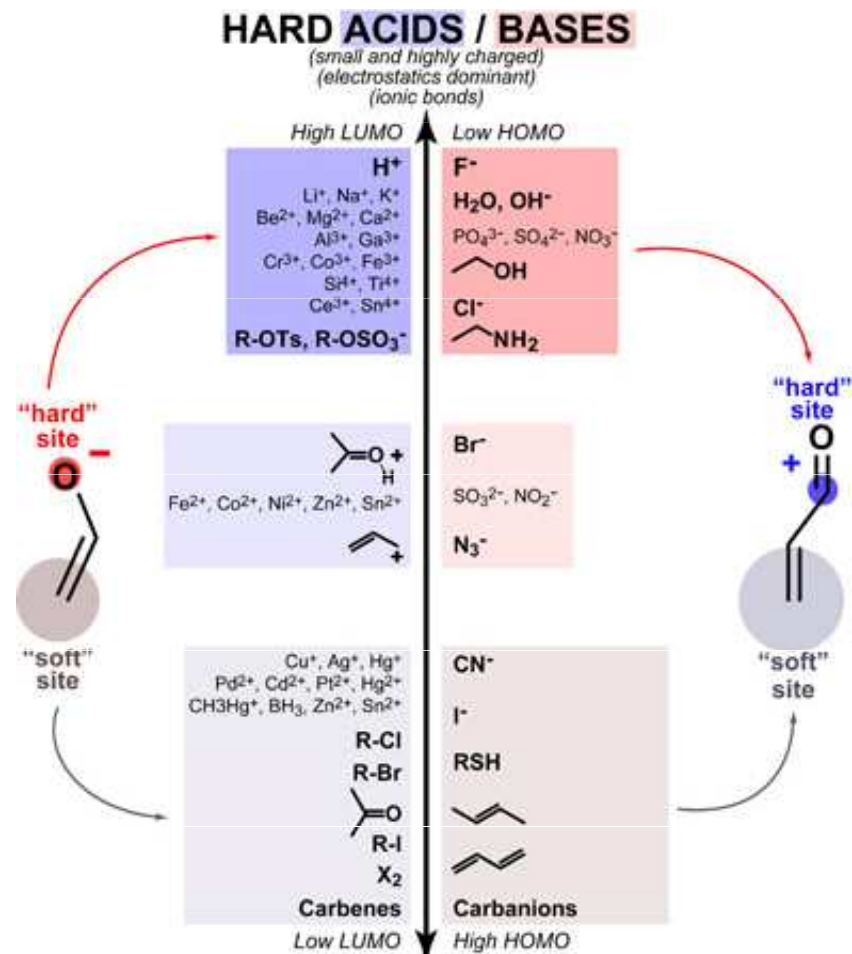
$$\eta = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2}$$

HSAB a regioselektivita

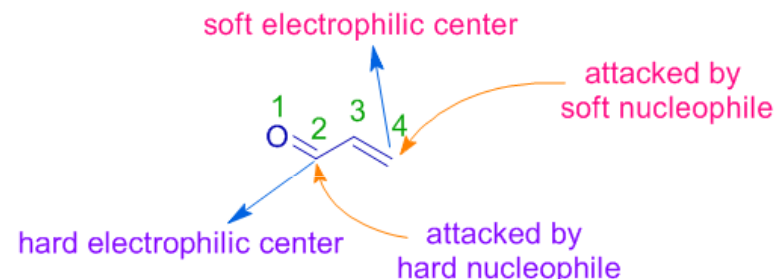
HSAB hraje roli i ve studiu regioselektivity u molekul s více než jedním centrem reaktivity, kde kyselina působí jako elektrofil a báze jako nukleofil.

Např. u enolů a enonů:

- tvrdé kyseliny reagují s kyslíkem **enolátu**.
- měkké kyseliny reagují s uhlíkem **enolátu**.
- tvrdé báze reagují s karbonylovým uhlíkem **enonu**.
- měkké báze reagují s β -uhlíkem **enonu**



Hard Soft Interactions



HSAB a elektronegativita

Velké rozdíly elektronegativit mezi HA a HB dávají vznik silným iontovým vazbám.

Elektronegativity SA a SB jsou téměř stejné a proto mají vazby mezi nimi méně iontový charakter, tj. vazby mezi nimi jsou více kovalentní.

Interakce mezi HA – SB nebo SA – HB jsou většinou polárně kovalentní a mají tendenci být reaktivnější nebo méně stabilní. Polárně kovalentní sloučeniny snadno tvoří buď více iontové nebo více kovalentní sloučeniny pokud spolu mohou reagovat (viz elektronegativita).

Klopman-Salemova rovnice

Kvantifikuje energetickou změnu při reakci Lewisových hard/soft kyselin.

$$\Delta E = \frac{Q_{acid} \cdot Q_{base}}{\epsilon R} + \frac{(C_{acid} \cdot C_{base} \cdot \beta)^2}{HOMO_{base} - LUMO_{acid}}$$

The diagram shows the Klopman-Salem equation with two terms. The first term, $\frac{Q_{acid} \cdot Q_{base}}{\epsilon R}$, is highlighted in pink and labeled "hard term (electrostatics)". It has arrows pointing to "charges" (under Q_{acid} and Q_{base}) and "size/polarizability" (under ϵR). The second term, $\frac{(C_{acid} \cdot C_{base} \cdot \beta)^2}{HOMO_{base} - LUMO_{acid}}$, is highlighted in grey and labeled "soft term (orbital overlap)". It has an arrow pointing to "energy match" (under $HOMO_{base} - LUMO_{acid}$).

•**hard/hard interakce** maximalizují elektrostatický term (tj. více nabité molekuly se navzájem více přitahují)

•**soft/soft interakce** maximalizují term orbitalového překryvu (tj. molekuly s podobnou energií HOMO a LUMO orbitalů nejnádhněji tvoří kovalentní vazbu)

Sirovodíková srážecí metoda kvalitativní analýzy

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

1. vysrážení kationtů I. třídy roztokem kyseliny chlorovodíkové

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

2. vysrážení kationtů II-IV. třídy sulfanovou vodou

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

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

Qualitative Analysis Separation

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

SOLUTION OF CATIONS, GROUPS 1-5

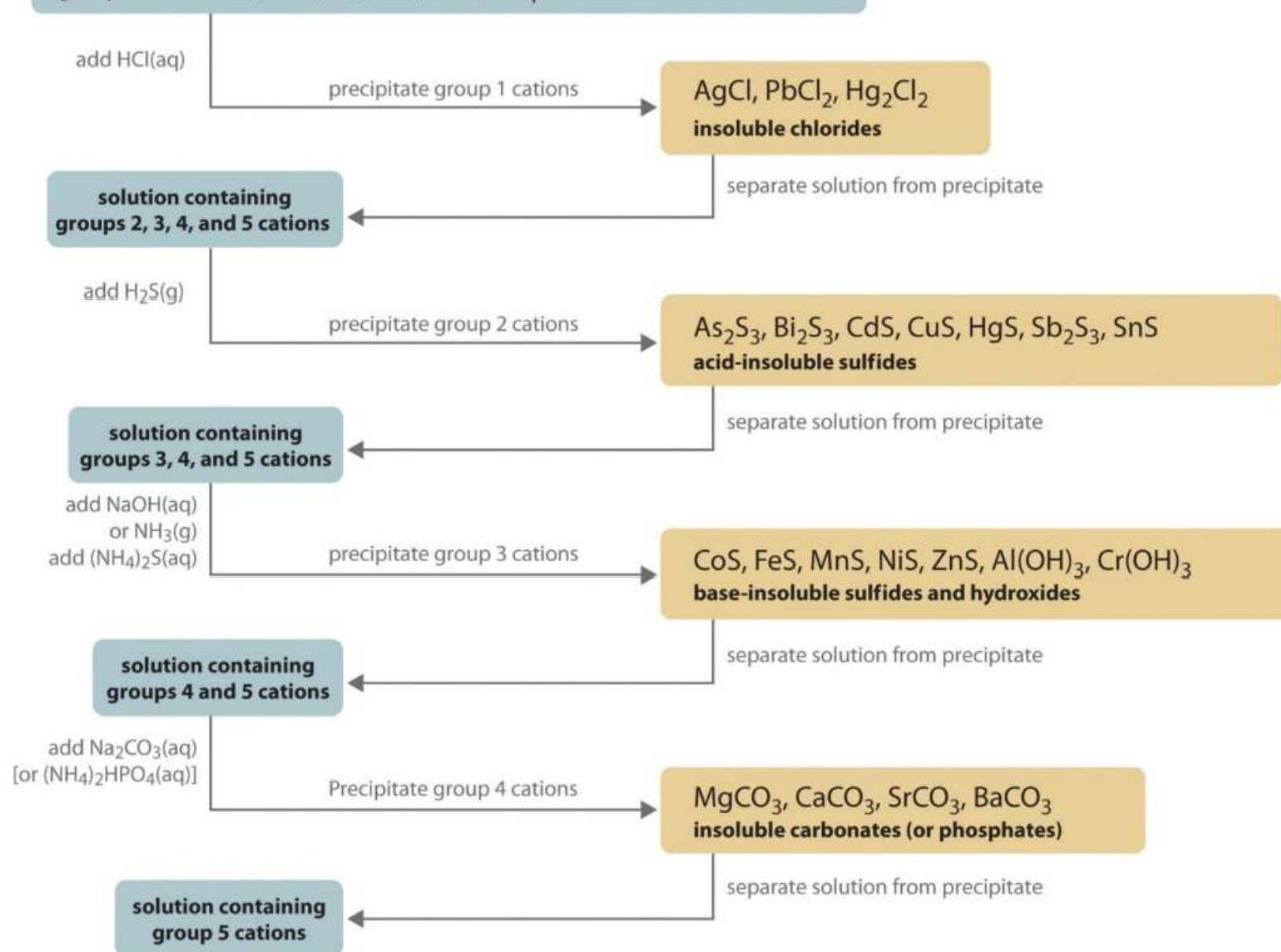
group 1 cations: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}

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

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

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

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



Barevnost solí

Absorpce záření je u komplexů způsobena vnitřními elektronovými přechody o konkrétní energetické hodnotě. Pokud absorbovaná energie odpovídá vlnové délce v oblasti viditelné části spektra (380 až 770 nm), jsou komplexy barevné. Sůl tvořená SA-SB je tmavší než její "tvrdý" analog.

Příkladem může být oxid olovnatý PbO (SA-HB), respektive sulfid olovnatý PbS. (SA-SB). Zatímco PbO je žlutá-oranžová látka, PbS je černý.

Yellow Lead monoxide
(Massicot)



Red Lead Monoxide
(Litharge)



Galenit (PbS)



Katalytické jedy

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

Fajansova pravidla, elektronegativita a HSAB

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

compound	Fajans	Pauling	HSAB
NaCl	low + charge, larger cation, smaller anion, ionic	$3.16 - 0.93 = 2.19$ ionic	hard acid, borderline base; ionic
AlI_3	high + charge, smaller cation, larger anion, covalent	$2.66 - 1.61 = 1.05$ covalent	hard acid, soft base covalent

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

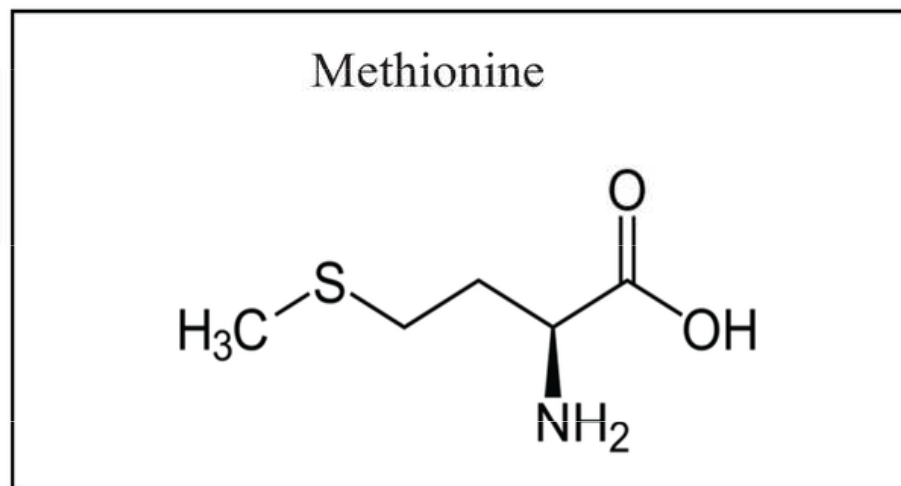
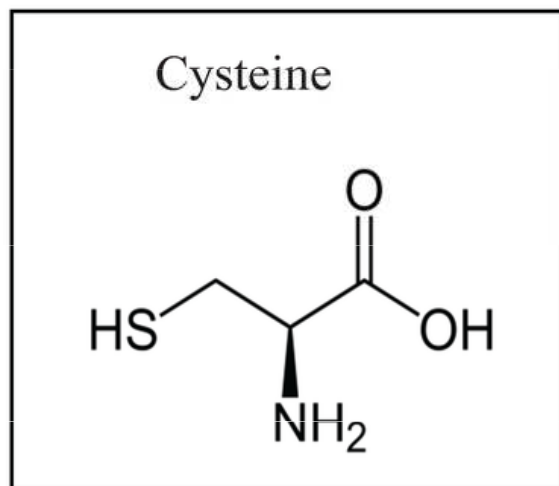
Příklad

Ionty rtuti, Hg(I) a Hg(II), jsou toxické tím, že mohou vytěsňovat ostatní kovy z molekul enzymů a ničit tak jejich aktivitu.

- Jsou tyto ionty tvrdé nebo měkké kyseliny?
- Jaké skupiny aminokyselin se na ně mohou vázat?

Řešení

Hg(I) a Hg(II) jsou velké, polarizovatelné ionty. Jsou tudíž měkké kyseliny a dobře se vážou na měkké báze, jako je atom síry, resp. sulfidový či hydrogensulfidový anion. Z aminokyselin je síra obsažena v cysteinu nebo methioninu.



Příklad

Na základě teorie HSAB navrhnete vzorec jednoduchého minerálu, obsahujícího daný prvek:

- a) zirkonium(IV)
- b) kadmium(II)
- c) wolfram(VI)
- d) zinek(II)
- e) měď(I)

Řešení

ZrO_2 (minerál *baddeleyit*)

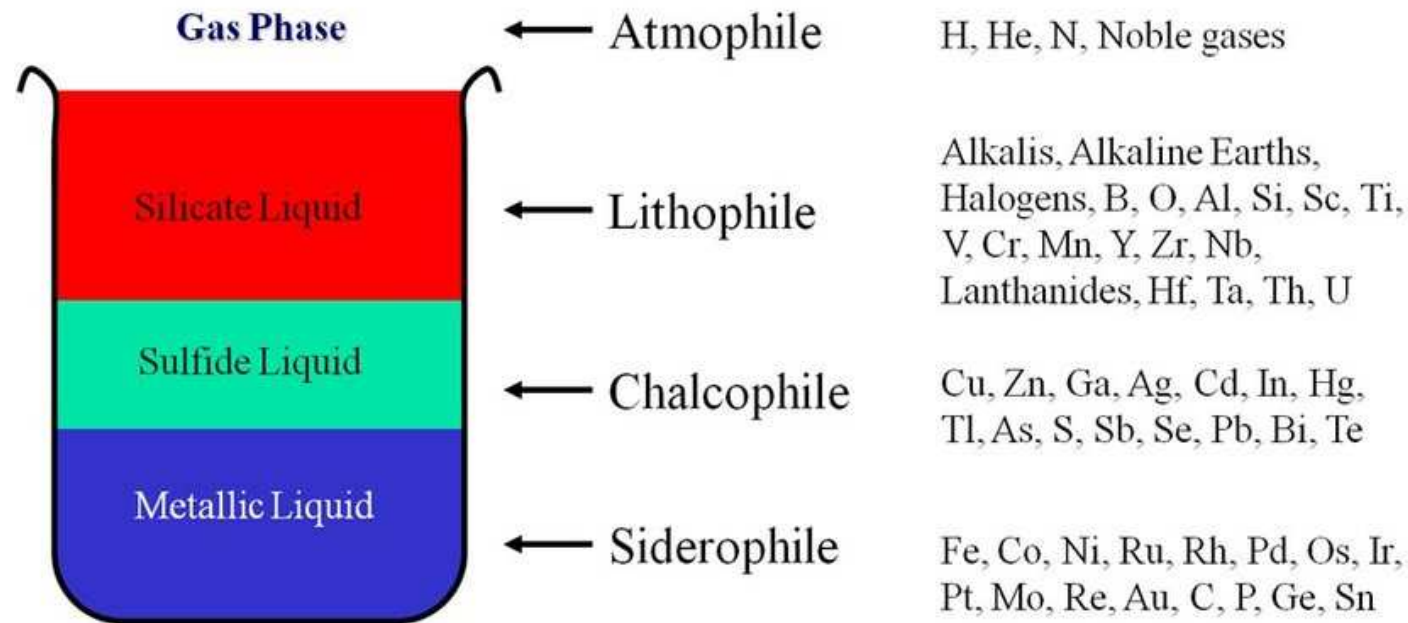
CdS (minerály *greenockit* a *hawleyit*)

WO_3 (minerály *tungstit* a *meymacit*)

ZnS (minerály *sfalerit* a *wurtzit*)

Cu_2S (minerál *chalkocit*)

Goldschmidtova klasifikace prvků

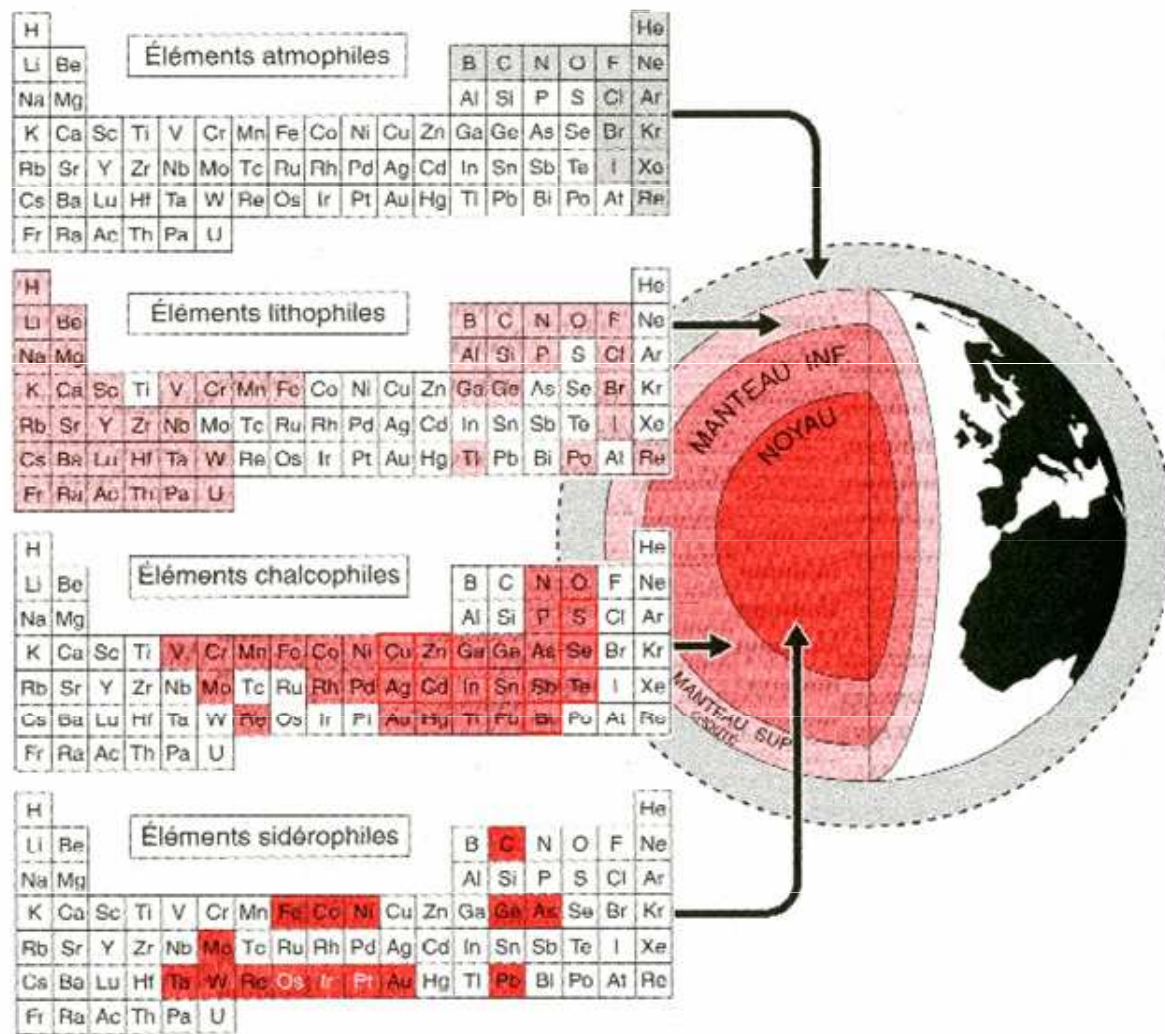
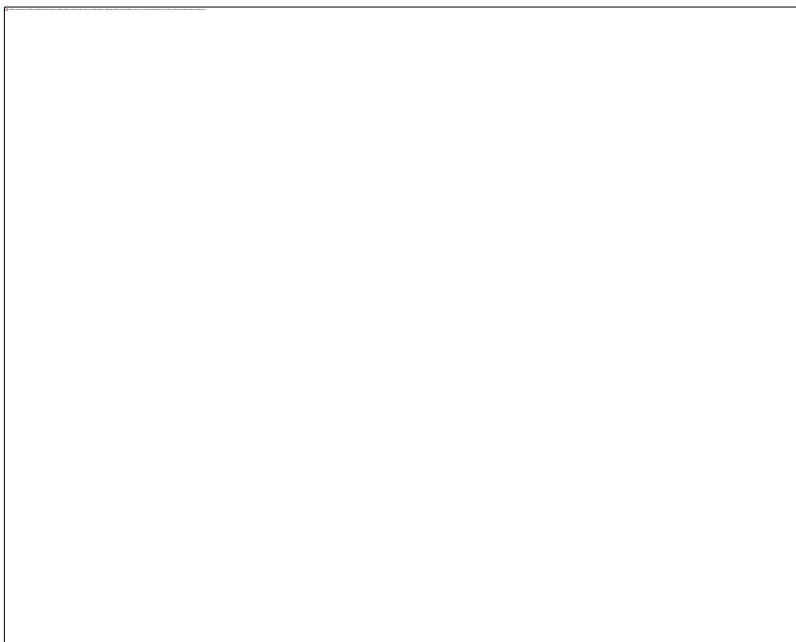


Litofilní prvky vykazují silnou afinitu ke kyslíku, vyskytují se v silikátových minerálech, případně jako halogenidy. Litofilní prvky tedy tvoří kationty, které považujeme za tvrdé Lewisovy kyseliny (HA). Ty se vážou s kyslíkem jakožto π -donorem.

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

Goldschmidtova klasifikace prvků

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



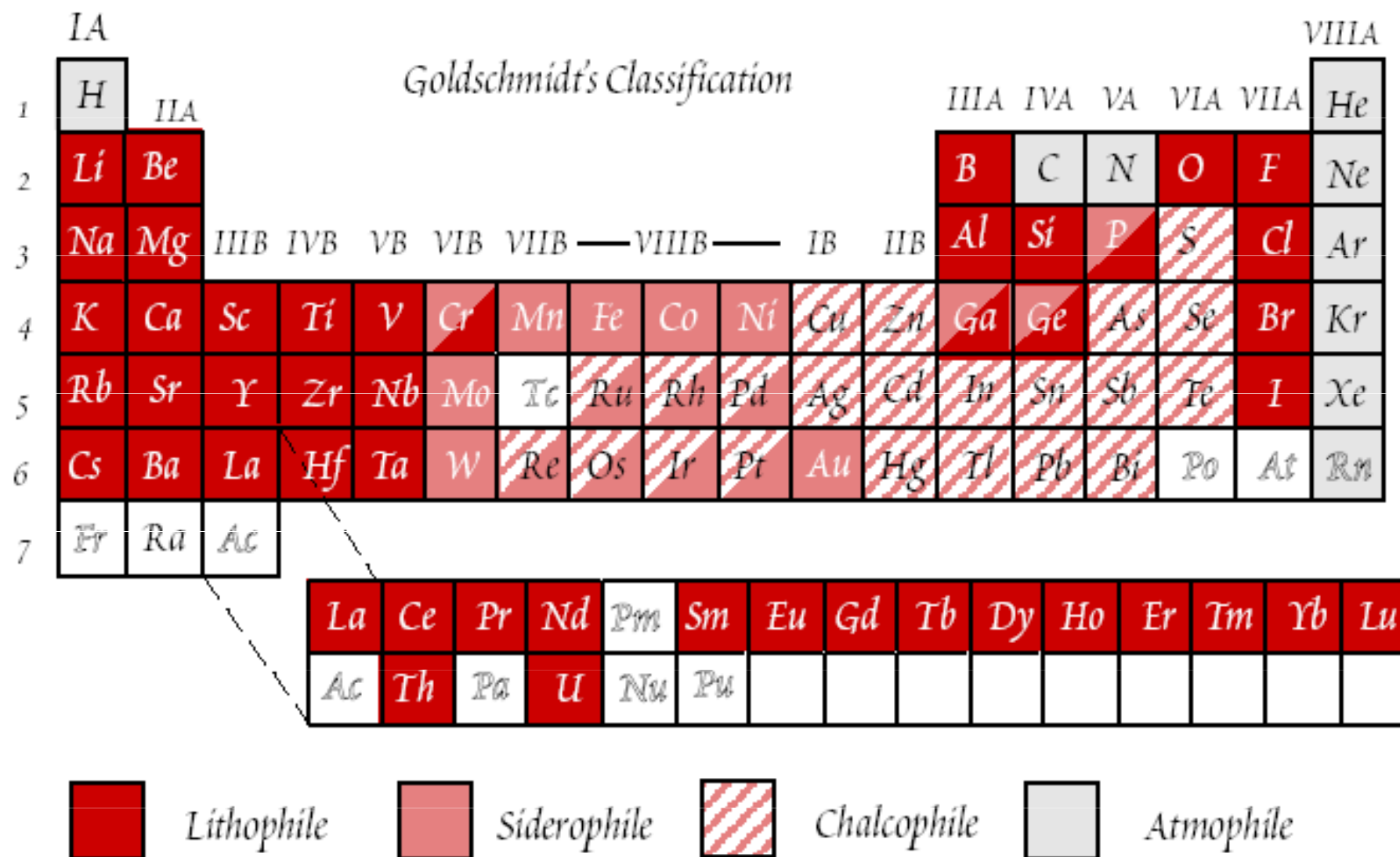
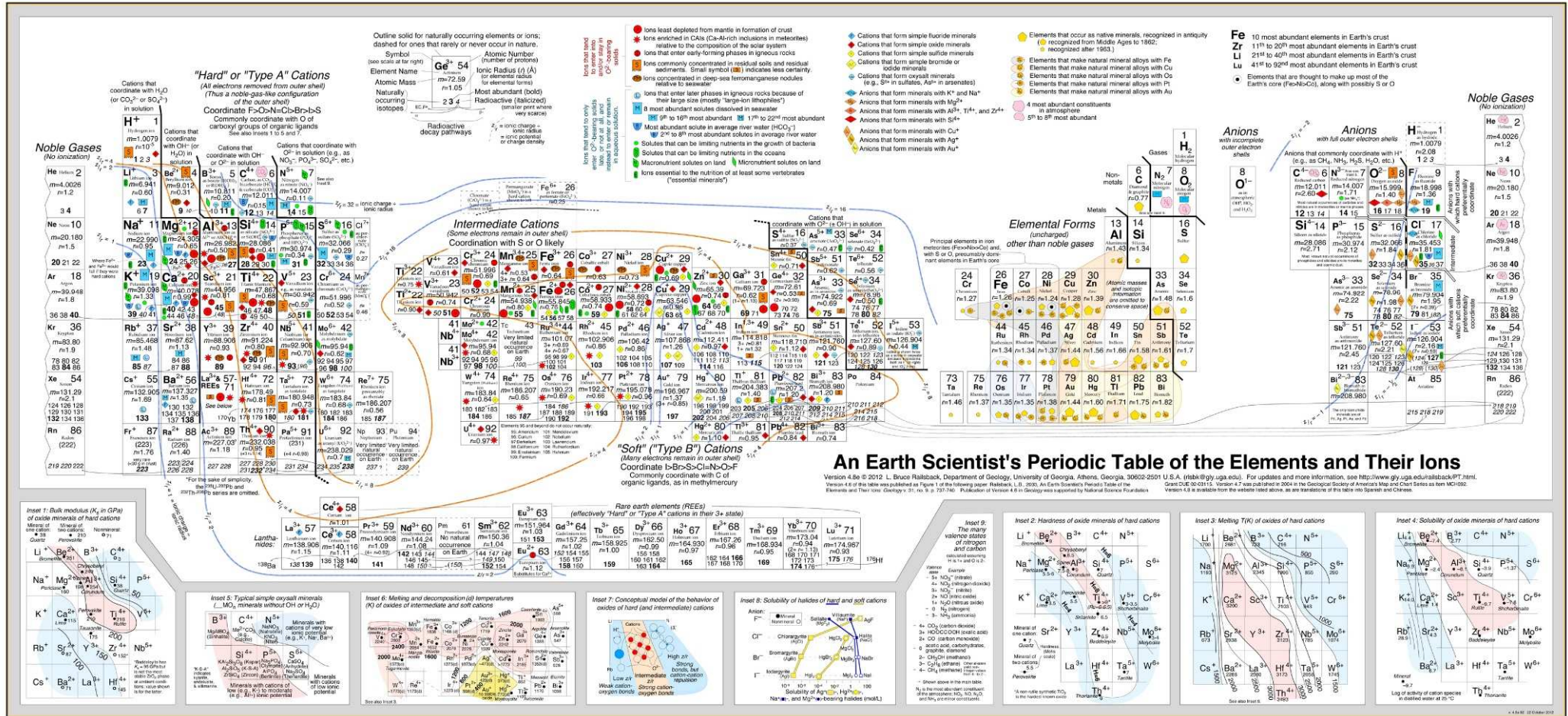


Figure 7.2. Goldschmidt's classification of the elements.

Goldschmidtova klasifikace prvků



An Earth Scientist's Periodic Table of the Elements and Their Ions
Version 4.8e © 2012, L. Bruce Ralabek, Department of Geology, University of Georgia, Athens, Georgia, 30602-2501 U.S.A. (lrbk@ugly.edu). For updates and more information, see <http://www.ugly.edu/~lrbk/ralabek-PT.html>.
Version 4.0 of this table was published as Figure 1 of the History paper: Ralabek, L. B., 2003, An Earth Scientist's Periodic Table of the Elements and Their Ions, *Geology*, 31, p. 9-13. Evaluation of Version 4.8e (Geology) is supported by National Science Foundation Grant DUE-03-03115. Version 4.7 was published in 2006 in the *Geological Society of America Map and Chart Series* as item MC-092. Version 4.4 is available from the website listed above, as an extension of the table into Spanish and Chinese.

Rozpustnost a HSAB

Rozpustnost ve vodě

Voda rozpouští látky, které disponují alespoň jednou „hard“ částí. Sloučenina vznikající kombinací „soft acid“ + „soft base“ je málo rozpustná v polárních rozpouštědlech jako voda.

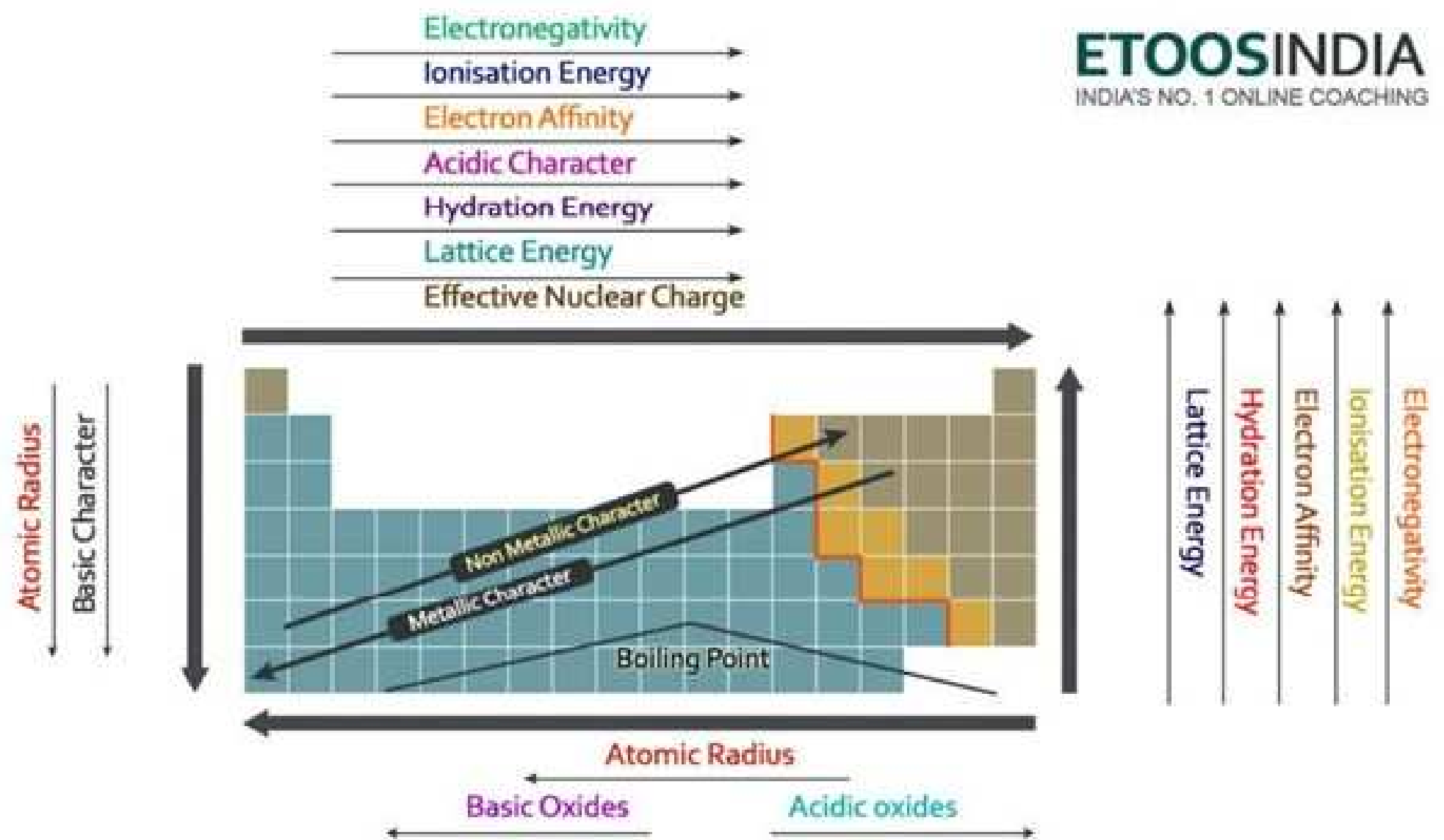
Příklady

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

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

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

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



Hydratace iontů a standardní elektrodový potenciál

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

Vznik iontů v roztoku zahrnuje:

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

Pokud je tento proces sledován

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

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

měří se srovnáním vůči vodíkovému systému

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

Vztah mezi standardním elektrodovým potenciálem a Gibbsovou energií:

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

z je počet elektronů zúčastněných v oxidačně-redukčním procesu

F je Faradayova konstanta (96487 C/mol)

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

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

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

TABLE 17.1 Standard Reduction Potentials at 25 °C

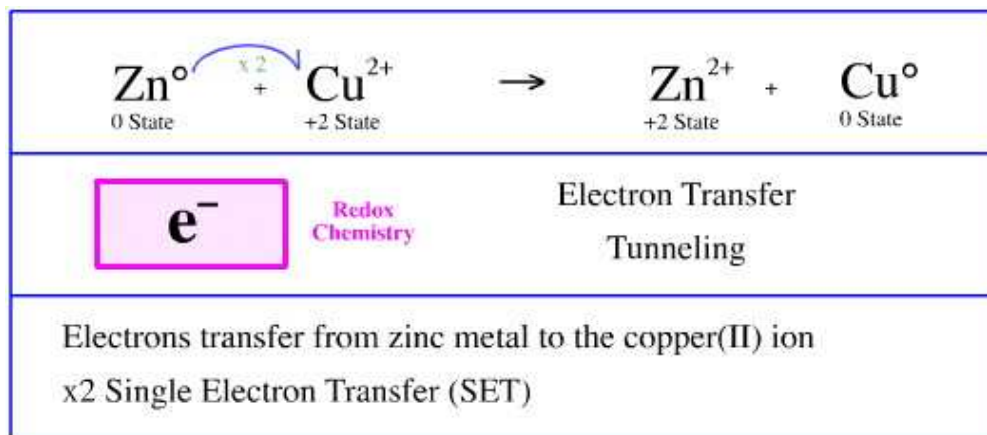
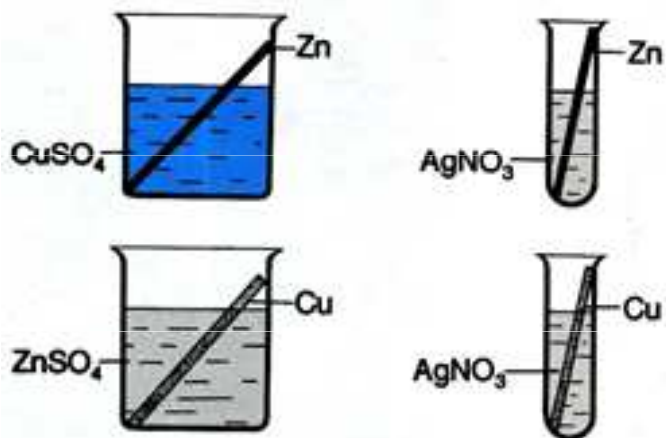
	Reduction Half-Reaction	E° (V)		
Stronger oxidizing agent ↑	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	2.87	Weaker reducing agent ↓	
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78		
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51		
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow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

Vytěšňování kovů z roztoků jejich solí

Kov stojící v řadě napětí vlevo dokáže kov (v kladném oxidačním stavu) stojící vpravo redukovat a sám se tím pádem oxidovat, a naopak – kov, který stojí v řadě napětí napravo je schopný kov stojící vlevo zoxidovat a sám se redukuje

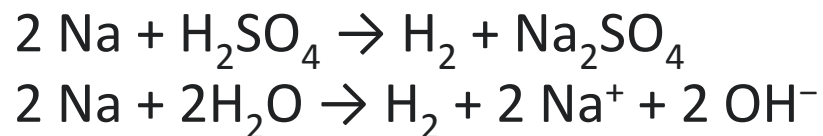
	Metal	Metal Ion
metals that react with water	K	K^+
	Ca	Ca^{2+}
metals that react with acids	Na	Na^+
	Mg	Mg^{2+}
	Al	Al^{3+}
	Zn	Zn^{2+}
	Fe	Fe^{2+}
	Ni	Ni^{2+}
metals that are highly unreactive	Sn	Sn^{2+}
	Pb	Pb^{2+}
	H_2	H^+
	Cu	Cu^{2+}
	Hg	Hg^{2+}
	Ag	Ag^+
	Au	Au^{3+}

higher metals will replace lower metal ions in solution
lower metals will not replace higher metal ions in solution



Reakce kovů s kyselinami

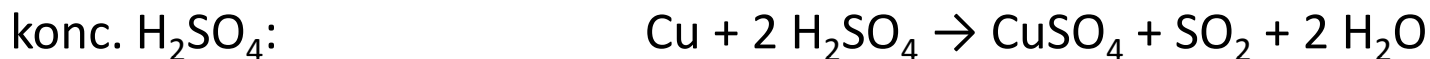
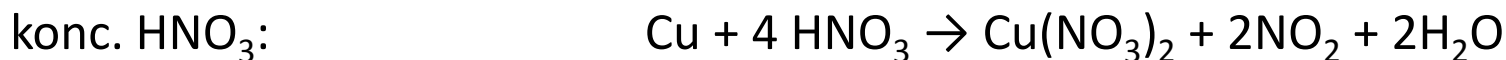
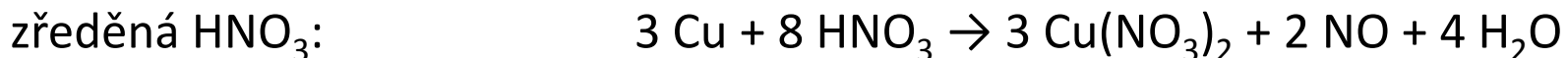
Kov stojící v řadě napětí před vodíkem, tj. od vodíku nalevo (zde nahoře nad vodíkem), je schopen redukovat vodík a sám sebe oxidovat (kovy stojící daleko před vodíkem jsou schopny zredukovat vodík dokonce i z vody).



Kov, který stojí za vodíkem, je schopný zoxidovat vodík a sám sebe redukovat:

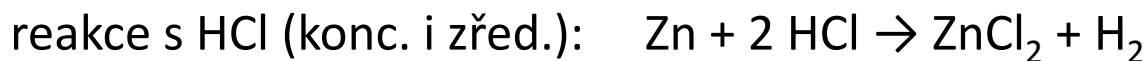
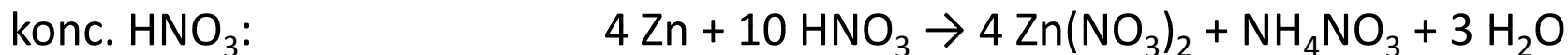
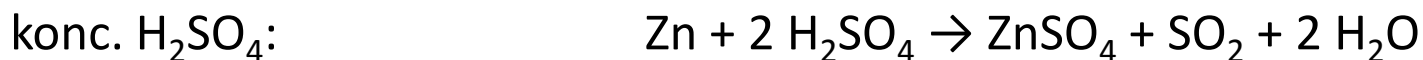


reakce Cu:



V neoxidujících kyselinách se měď nerozpouští.

reakce Zn:



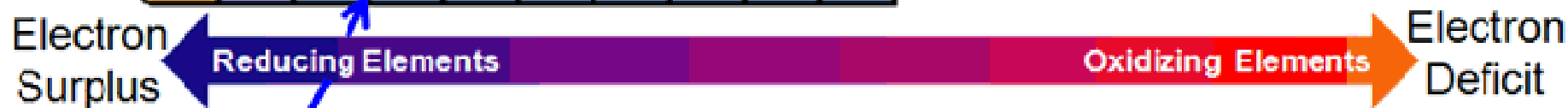
Periodic Table of the Elements

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

Periods ↓

1	1																2	
	H																He	
2	3	4										5	6	7	8	9	10	
	Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
3	11	12										13	14	15	16	17	18	
	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	K	Ca	Sc	Ti	Y	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	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
6	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
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110								
	Fr	Ra	+Ac	Rf	Ha	106	107	108	109	110								

- Alkali Metals
- Alkali Earth Metals
- Transition Metals
- Rare Earth Metals
- Other Metals
- Non Metals
- Halogens
- Noble Gases



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
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

Lanthanides

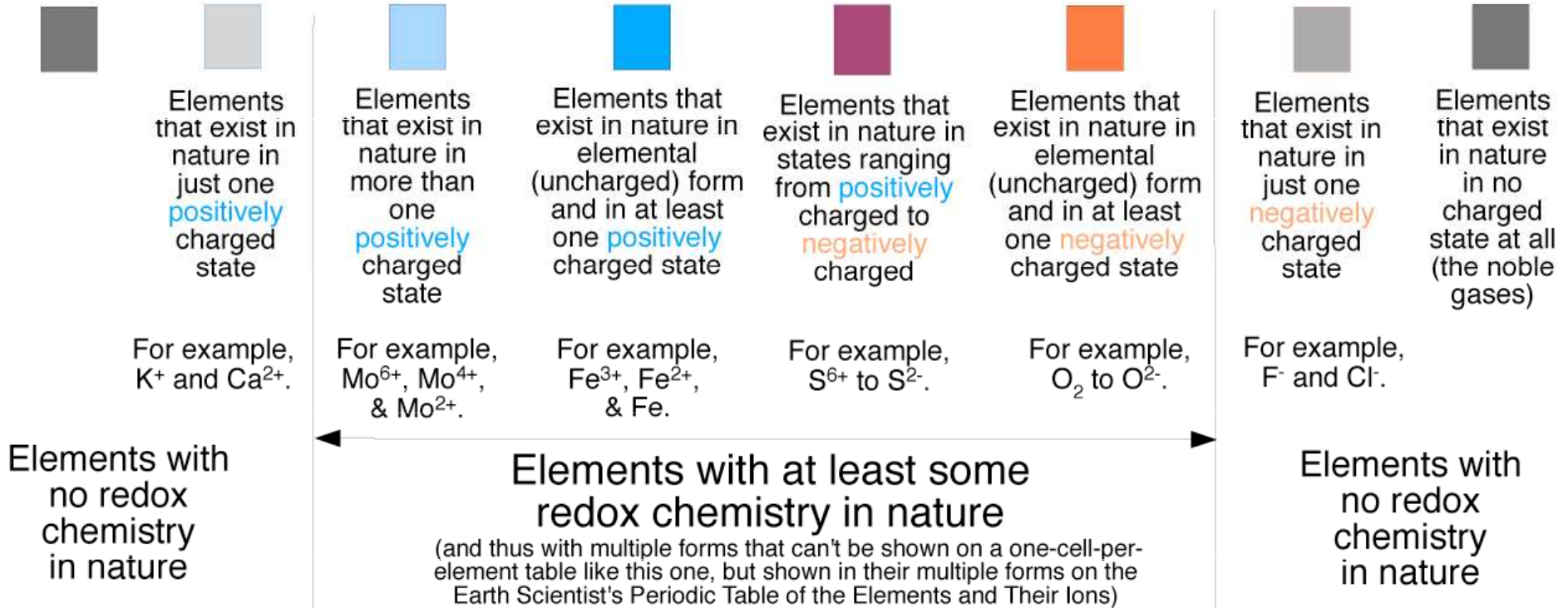
Actinides

A periodic table of redox behavior

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

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

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



Elektrochemická řada napětí

s kyselinou → vodík + sůl

s vodní parou → vodík + oxid

se studenou vodou
→ vodík + hydroxid

K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Ag	Hg	Au
⁺	²⁺	²⁺	⁺	²⁺	³⁺	²⁺	²⁺	³⁺	²⁺	²⁺	²⁺	²⁺	²⁺	²⁺	⁺	²⁺	⁺	²⁺	³⁺
K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Ag	Hg	Au
neušlechtilé															ušlechtilé				

redukční účinky



Řada aktivity kovů

1. Snadnost se kterou kov v roztoku ztrácí elektrony a tvoří pozitivní ionty klesá v řadě shora dolů t.j. od Cs po Pt.

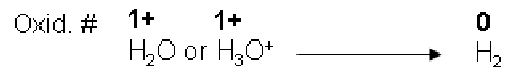
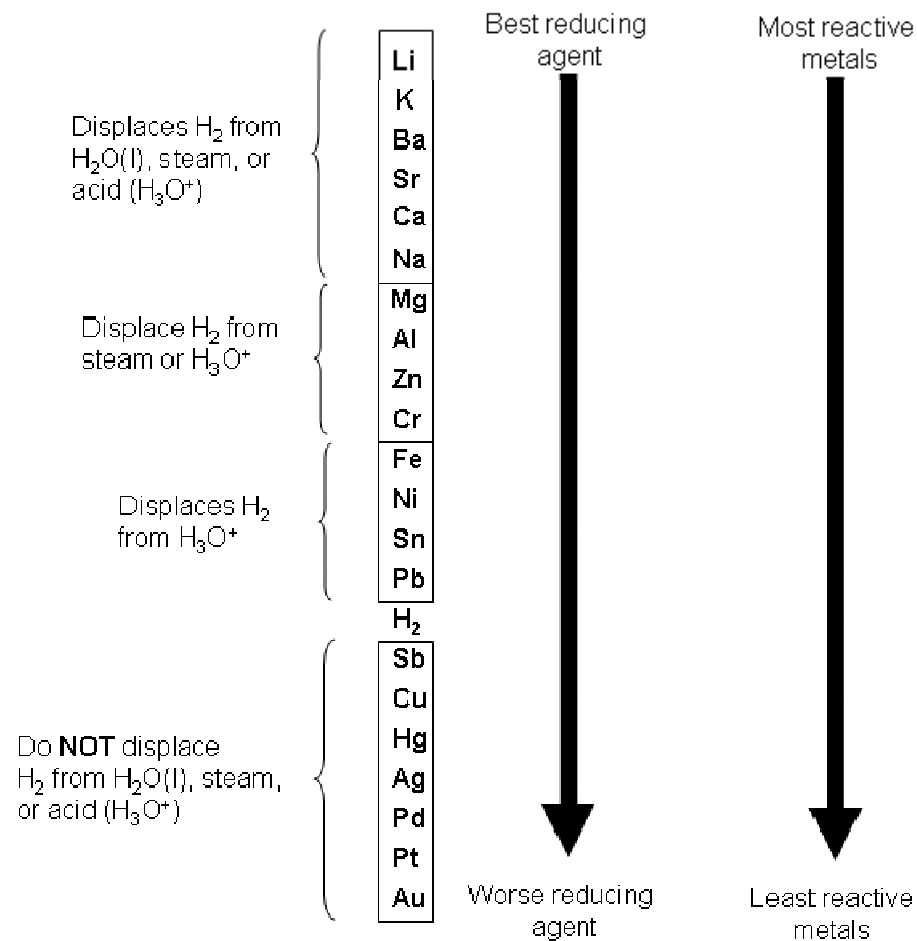
2. Kovy z horní části řady mají schopnost vytěsnit kovy umístěné níže z roztoků jejich solí.

3. Řada aktivity kovů charakterizuje míru jejich reaktivity.

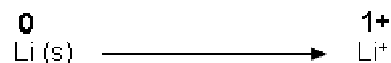
4. Kovy v horní části řady je obtížné získat z jejich rud.

Metal Name	Symbol	Reactivity	
Cesium	Cs	HIGHLY REACTIVE Cs, Fr, Rb & K Violent Reaction with Cold Water	
Francium	Fr		
Rubidium	Rb		
Potassium	K		
Sodium	Na		
Lithium	Li		
Barium	Ba		Na, Li, Ba, Ra, Sr & Ca Moderate reaction with Cold water, Strong reaction with hot water or steam
Radium	Ra		
Strontium	Sr		
Calcium	Ca		
Magnesium	Mg	MODERATELY REACTIVE	
Aluminum	Al	Mg Very Slow Reaction with Cold Water, Strong reaction with hot water or steam	
Titanium	Ti		
Manganese	Mn		
Zinc	Zn		
Chromium	Cr		
Iron	Fe		
Cadmium	Cd		Al, Ti, Mn, Zn & Fe Moderate reaction with hot water or steam and dilute acid
Cobalt	Co		
Nickel	Ni		
Tin	Sn		Ni, Sn & Pb Slow reaction with dilute acid
Lead	Pb		
Hydrogen	H	Nonmetal (For Comparison)	
Antimony	Sb	LEAST REACTIVE Sb, Bi, Cu, W, Hg, Ag, Au & Pt Do not react with cold water, hot water, steam or dilute acids	
Bismuth	Bi		
Copper	Cu		
Tungsten	W		
Mercury	Hg		
Silver	Ag		
Gold	Au		
Platinum	Pt		

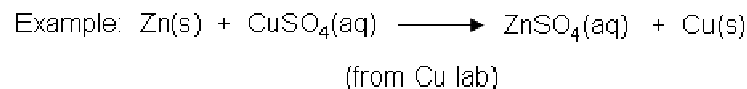
ACTIVITY SERIES OF METALS



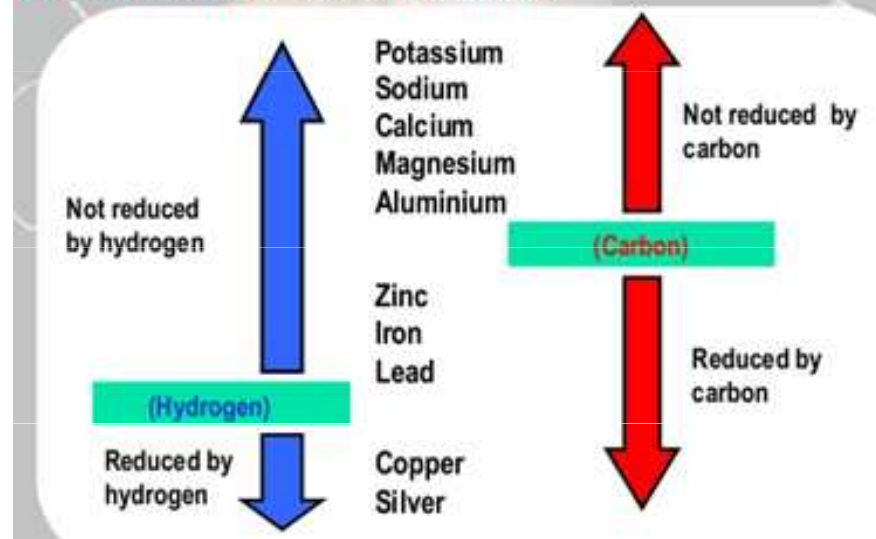
- H gains e⁻ and is reduced;
- Hence metals are reducing agents
- metals become oxidized



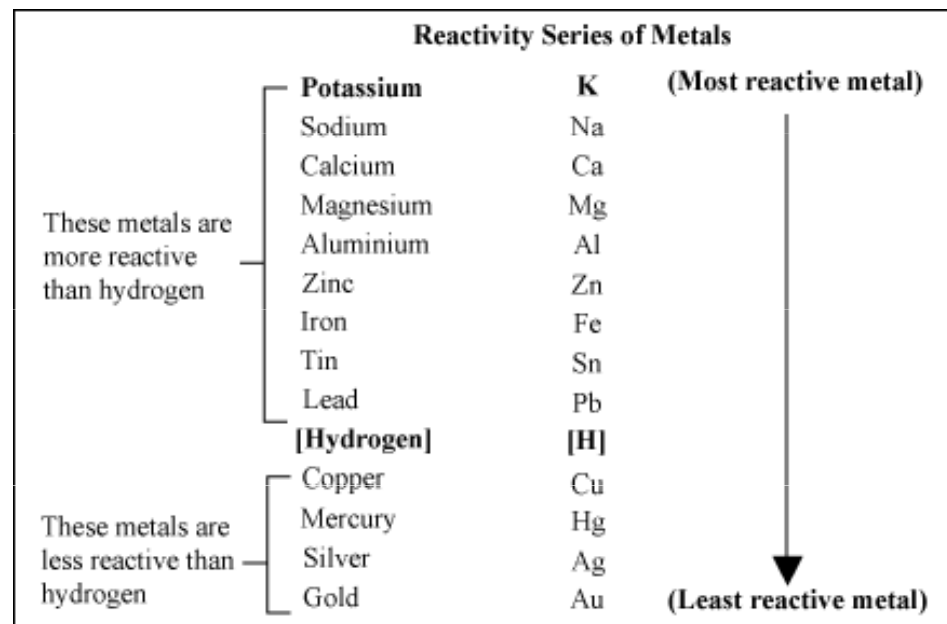
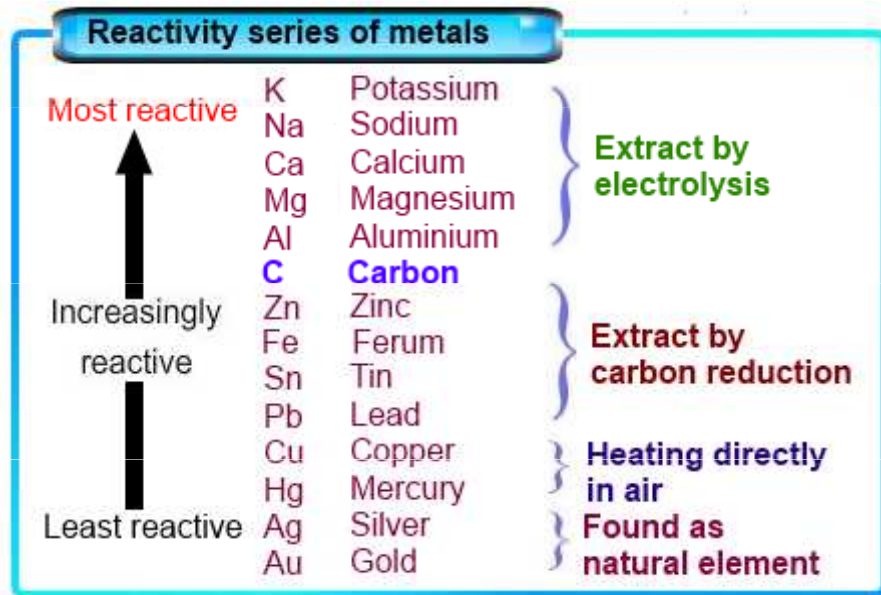
• A metal higher in the series will displace an element below it in the series.



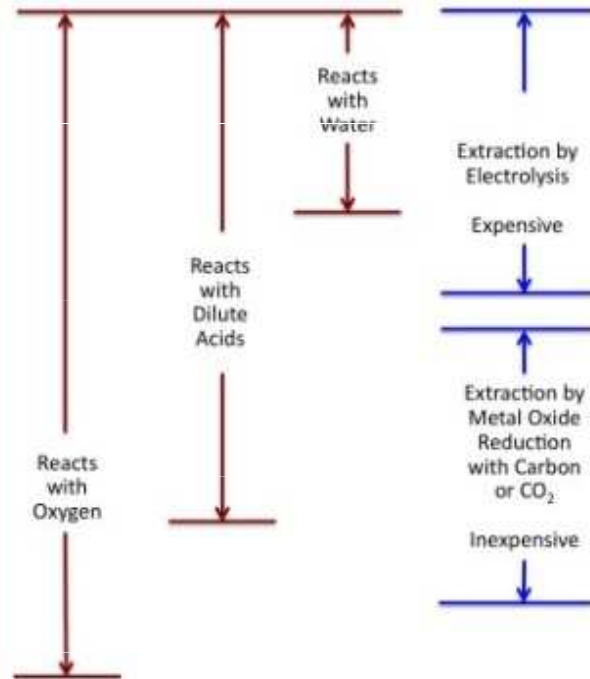
Reduction of metal oxides



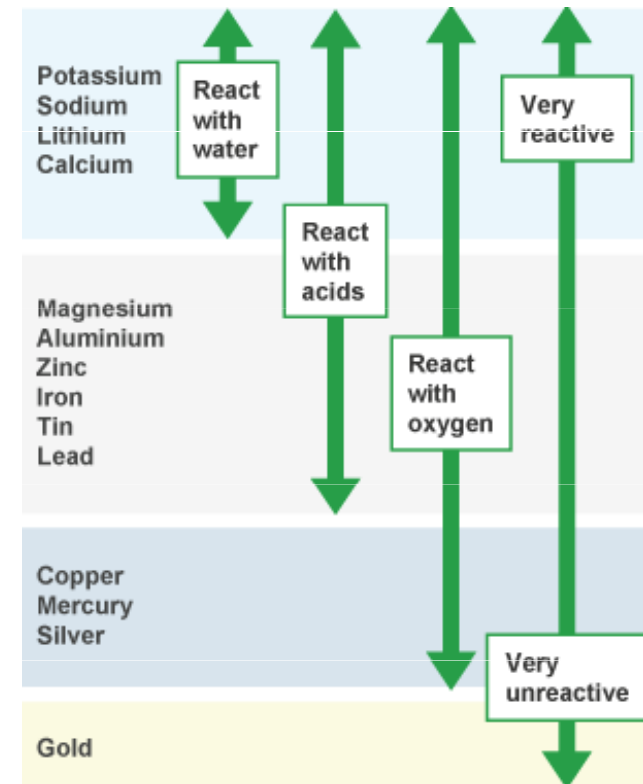
	Reduction with Carbon	Reduction with Hydrogen
Potassium	Oxides are not reduced by carbon	Oxides are not reduced by hydrogen
Sodium		
Calcium		
Magnesium		
Aluminium		
(Carbon)	Oxides reduced by heating with carbon	Oxides are reduced by heating with hydrogen
Zinc		
Iron		
Tin		
Lead		
(Hydrogen)	Oxides decomposed to metal by heating only	
Copper		
Silver		
Gold		



Very Reactive ↑ ↓ Very Unreactive	Li	Lithium
	K	Potassium
	Ba	Barium
	Ca	Calcium
	Na	Sodium
	Mg	Magnesium
	Al	Aluminum
	C	Carbon
	Zn	Zinc
	Fe	Iron
	Ni	Nickel
	Sn	Tin
	Pb	Lead
	H	Hydrogen
	Cu	Copper
	Hg	Mercury
	Ag	Silver
	Au	Gold
Pt	Platinum	



Carbon and Hydrogen are not metals but are included for reference.



Metal Name	Symbol	Reactivity with Oxygen	Reactivity with Water	Reactivity with Acids
Cesium	Cs	Cs, Fr, Rb, K, Na, Li, Ba, Ra, Sr & Ca Reacts with oxygen at ordinary temperature to forms oxides	Cs, Fr, Rb & K Violent Reaction with Cold Water Na, Li, Ba, Ra, Sr & Ca Moderate reaction with Cold water, Strong reaction with hot water or steam	Cs, Fr, Rb, K, Na, Li, Ba, Ra, Sr React explosively with dilute acids to give hydrogen Ca Reacts less vigorously
Francium	Fr			
Rubidium	Rb			
Potassium	K			
Sodium	Na			
Lithium	Li			
Barium	Ba			
Radium	Ra			
Strontium	Sr			
Calcium	Ca			
Magnesium	Mg			
Aluminum	Al			
Titanium	Ti			
Manganese	Mn			
Zinc	Zn			
Chromium	Cr			
Iron	Fe			
Cadmium	Cd			
Cobalt	Co			
Nickel	Ni			
Tin	Sn			
Lead	Pb			
Hydrogen	H	Nonmetal (For Comparison)	Nonmetal (For Comparison)	Nonmetal (For Comparison)
Antimony	Sb	Sb, Bi, Cu, W, Hg, Ag, Au & Pt Do not react with oxygen even on strong heating	Sb, Bi, Cu, W, Hg, Ag, Au & Pt Do not react with cold water, hot water, steam or dilute acids	Sb, Bi, Cu, W, Hg, Ag, Au & Pt Do not react with dilute acids
Bismuth	Bi			
Copper	Cu			
Tungsten	W			
Mercury	Hg			
Silver	Ag			
Gold	Au			
Platinum	Pt			

Highly Reactive

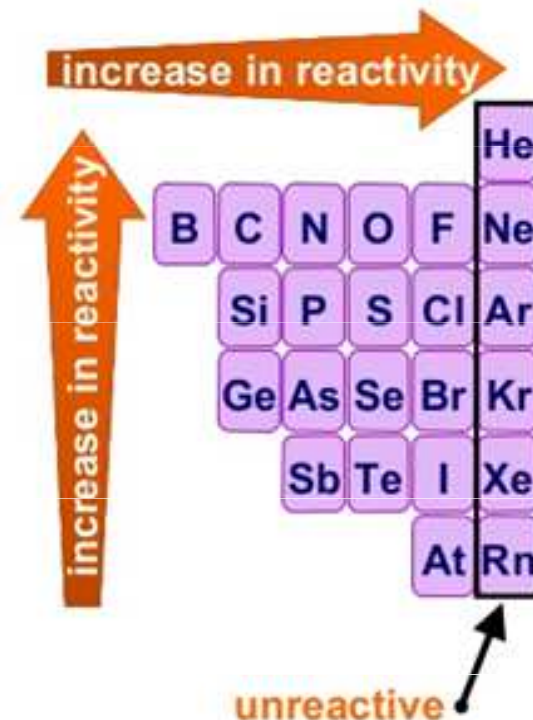
Moderately Reactive


Least Reactive

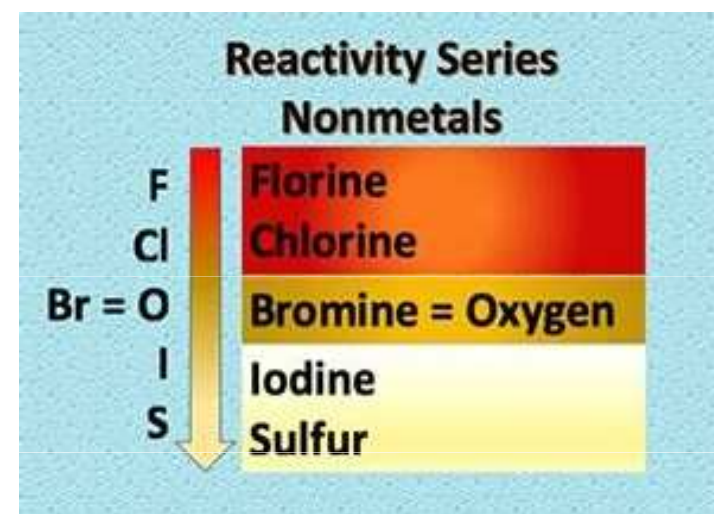
Reaktivita nekovů

Během vytěšňovacích reakcí více aktivní nekov vytěšňuje méně aktivní nekov ze sloučeniny.

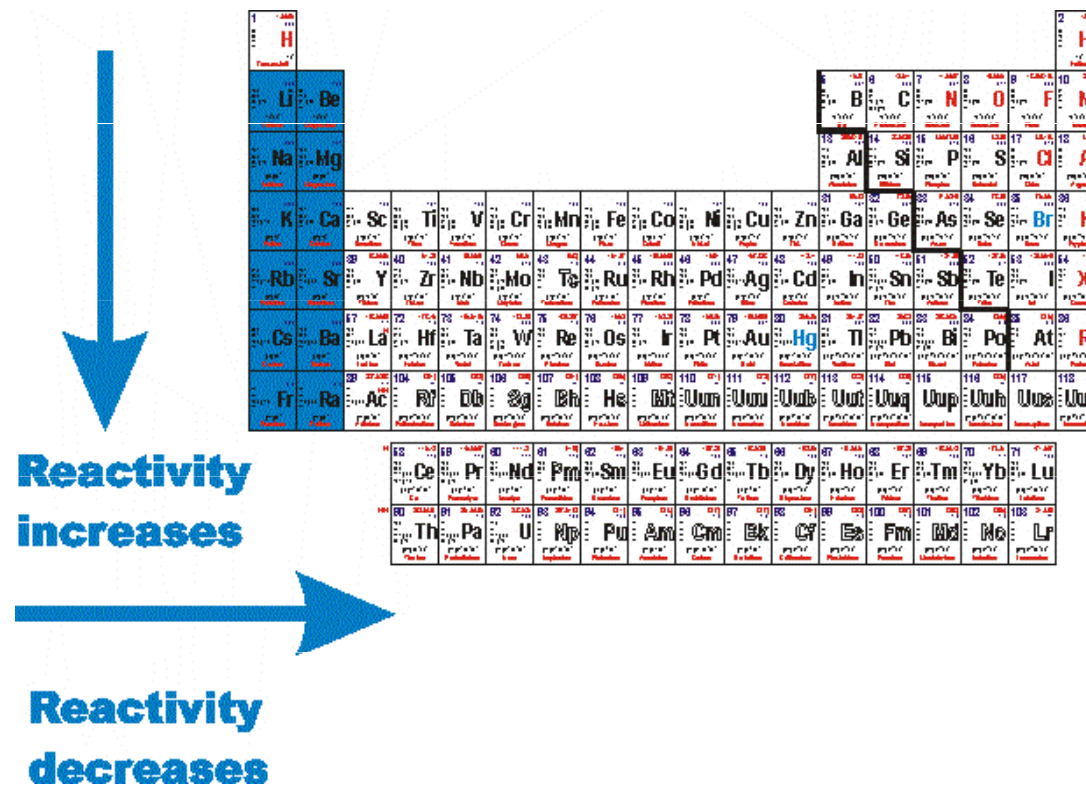
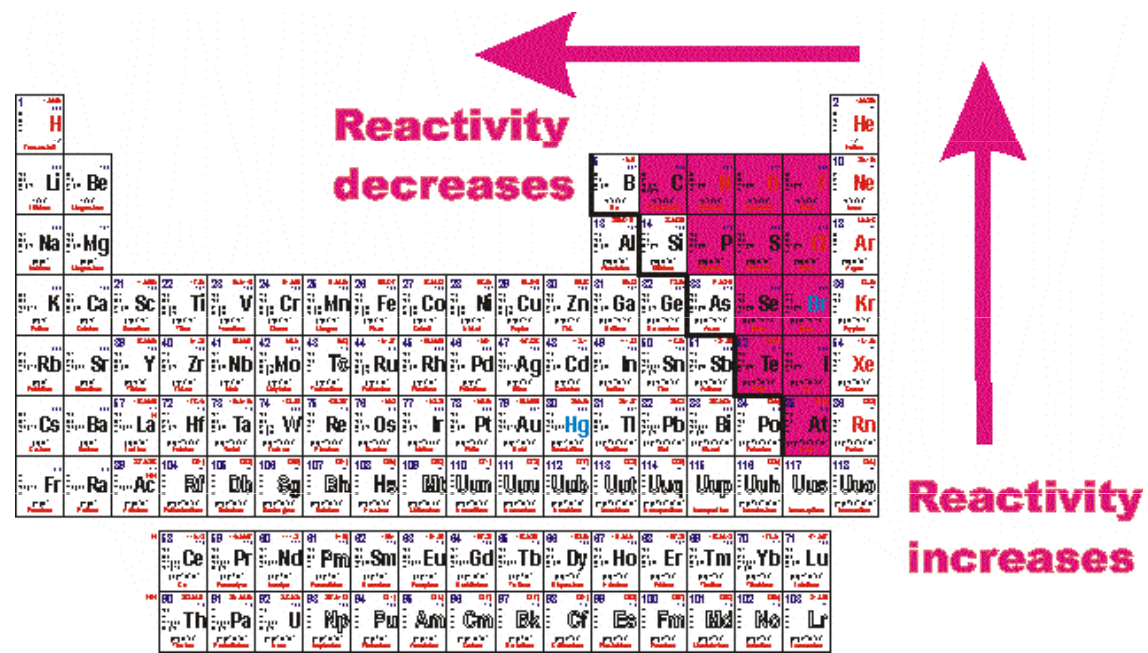
Aktivita nekovů závisí na jejich schopnosti přijímat z roztoku elektrony, za tvorby pozitivních iontů. Čím snadněji nekov přijímá elektrony, tím je aktivnější, a tím výše je v řadě reaktivity nekovů.



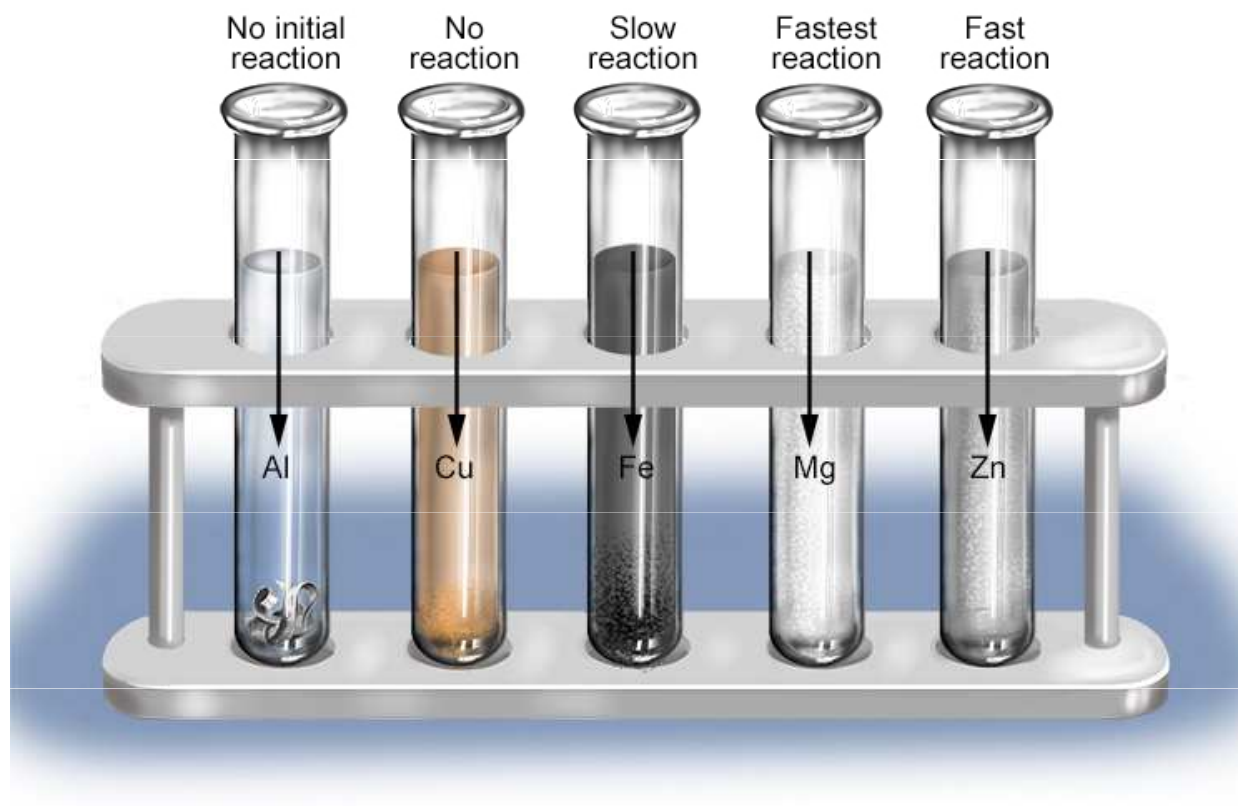
Activity Series of Non-Metals		
Most reactive	fluorine	F
	chlorine	Cl
	oxygen	O
	bromine	Br
	iodine	I
	sulfur	S
Least reactive	(red) phosphorus	P



Reaktivita

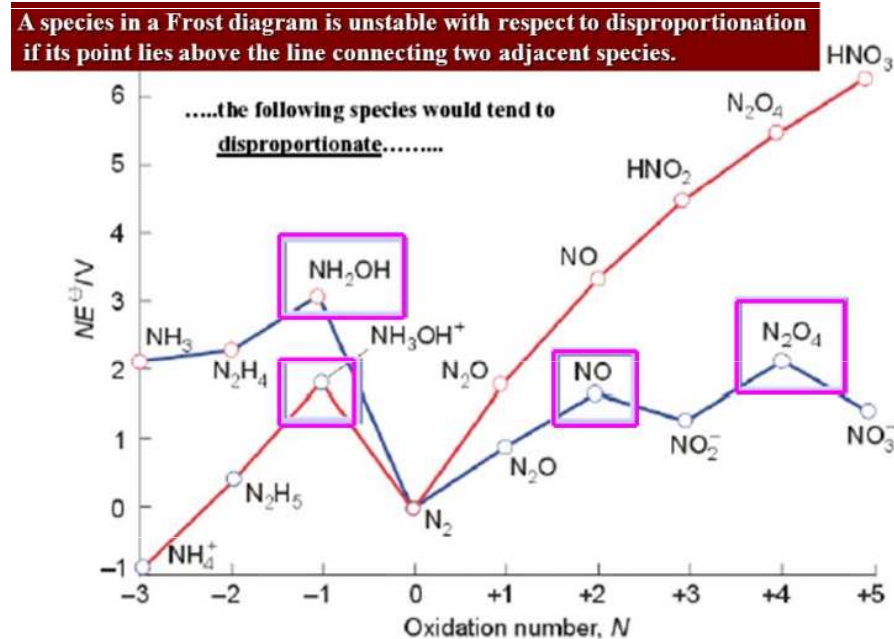
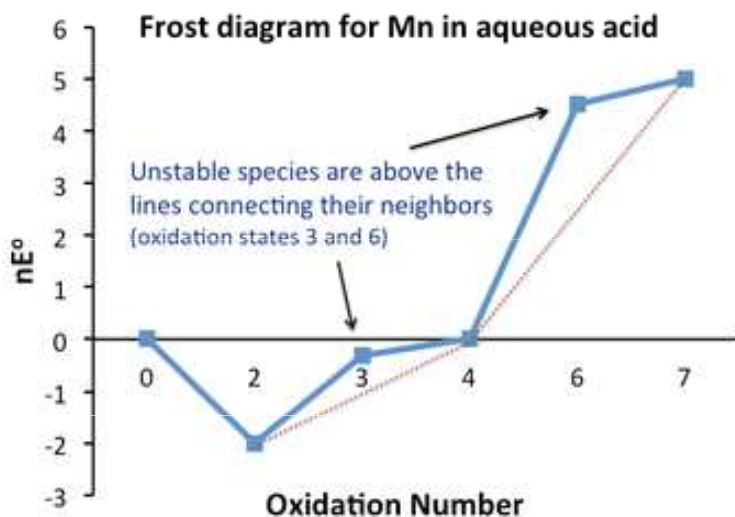
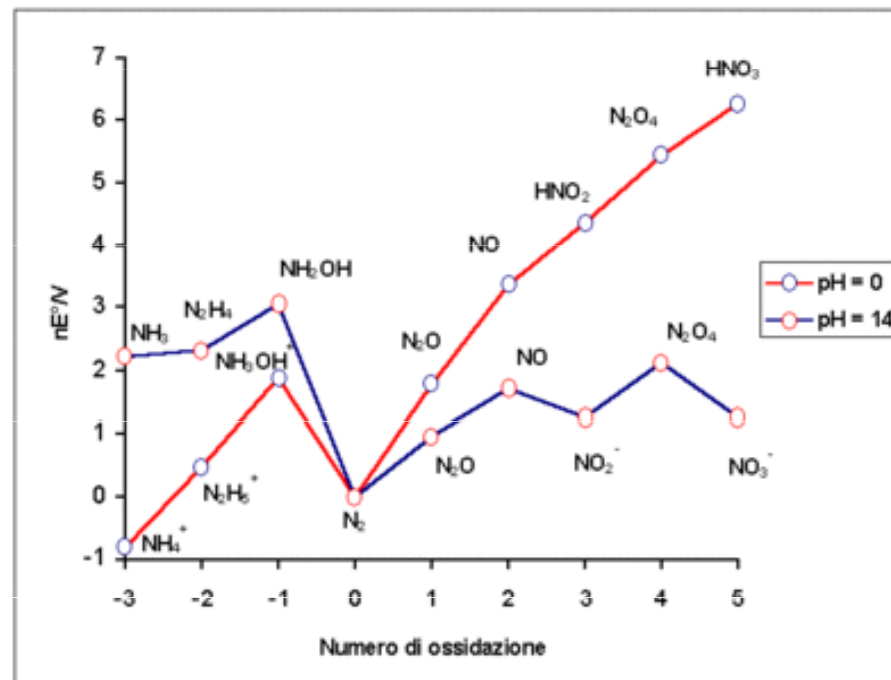


Element	Reaction with dilute hydrochloric acid
potassium	very violent- very explosive
sodium	very violent- explosive
calcium	very rapid- lots of hydrogen produced
magnesium	rapid- bubbles of hydrogen produced steadily
zinc	slow- bubbles of hydrogen produced slowly
iron	slow reaction- some bubbles produced
hydrogen	no reaction
copper	no reaction

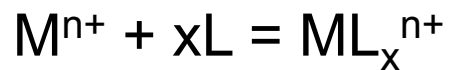


Frostův diagram

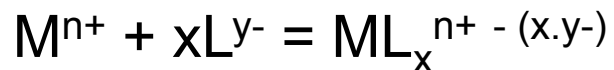
Tendence dvou látek k **synproporcionaci** či **disproporcionaci** lze vyjádřit Frostovým diagramem oxidačních čísel; pokud je u látek hodnota $\Delta G/F$ níže než čára spojující příslušná oxidační čísla na obou stranách, pak tyto látky, jsou-li společně přítomny v roztoku, podléhají synproporcionaci.



KOORDINAČNÍ SLOUČENINY

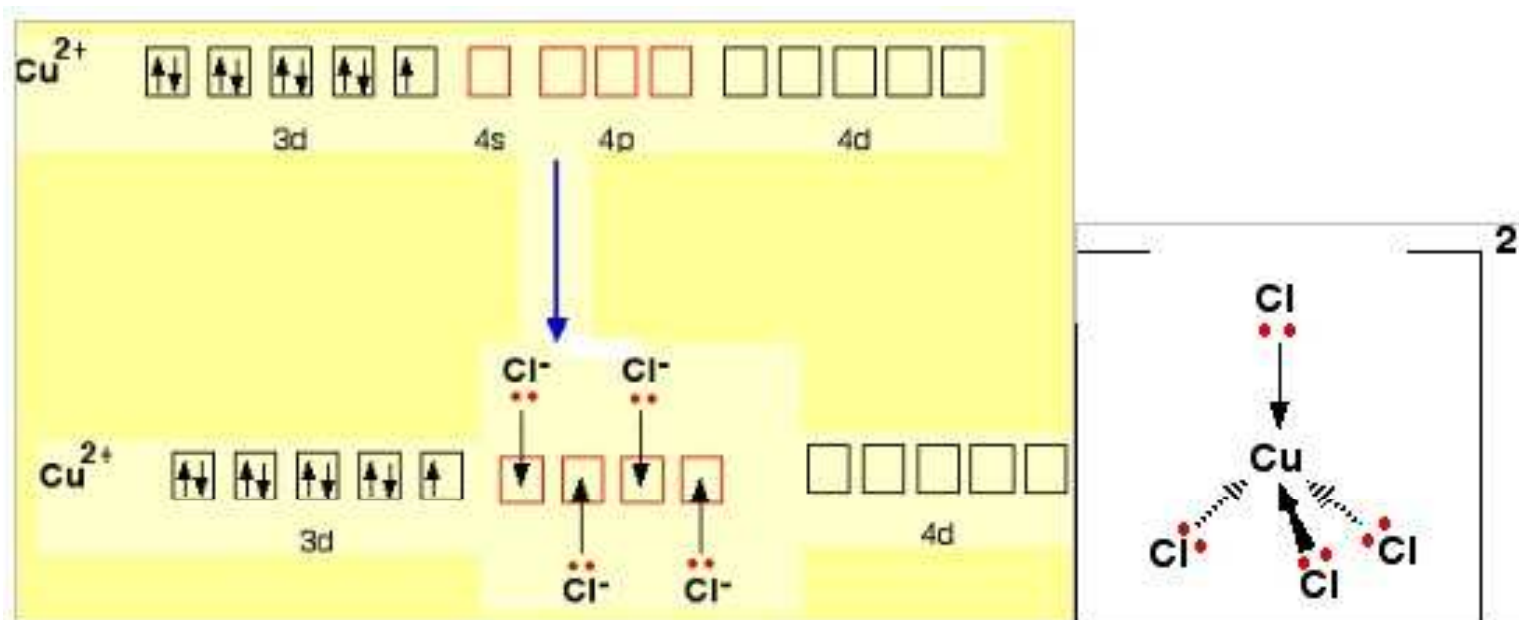


(M = centrální atom, L= neutrální ligand)



(L= aniontový ligand)

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

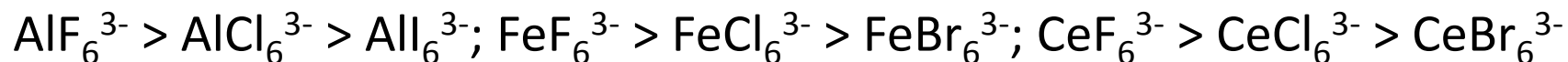


Stabilita komplexů

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



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



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



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

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

d^3 : Cr^{3+} ,

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

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

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

The stability of complexes is influenced by a number of factors related to the ligand and metal ions.

1. Nature of the metal ion: Small ions with high charges lead to stronger complexes.

2. Nature of the ligand: The ligands forming chelates impart extra stability (chelate effect). For example the complex of nickel with a multidentate ligand is more stable than the one formed with ammonia.

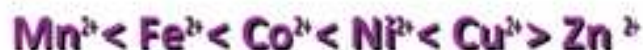
3. Basicity of the ligand: Greater basicity of the ligand results in greater stability of the complex.

- To some extent we can say that if the ligand is smaller in size and bearing higher charge it will form more stable complexes.
- For example usually F^- forms more stable complexes than Cl^- .
- In the case of neutral monodentate ligands, high dipole moment and small size favour more stable complexes.

Irwing-Williamsova řada stability

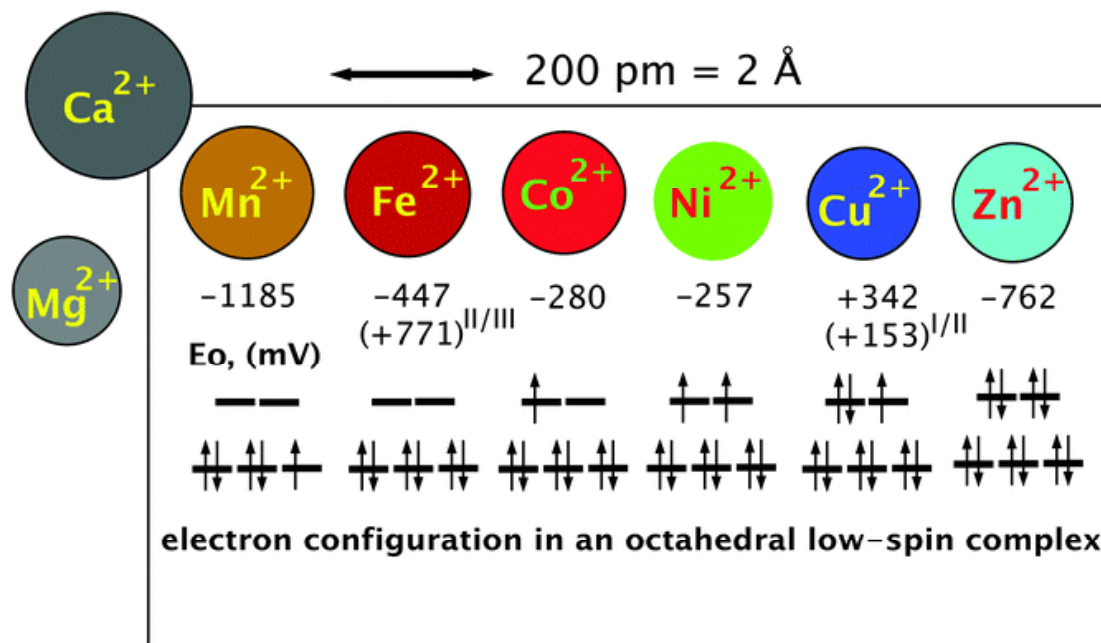
Periodic Table of the Elements

- Stabilities of the high spin complexes of the 3d metals from Mn^{2+} to Zn^{2+} with a common ligand is usually

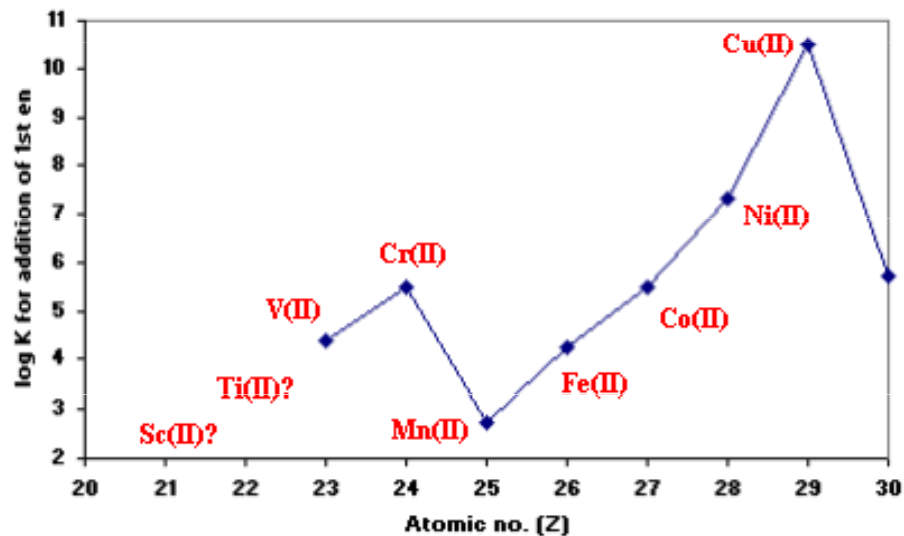


- This is attributed to the CFSE values of the complexes and called natural order of stability.
- There is a discrepancy with Cu which is due to Jahn – Teller distortion

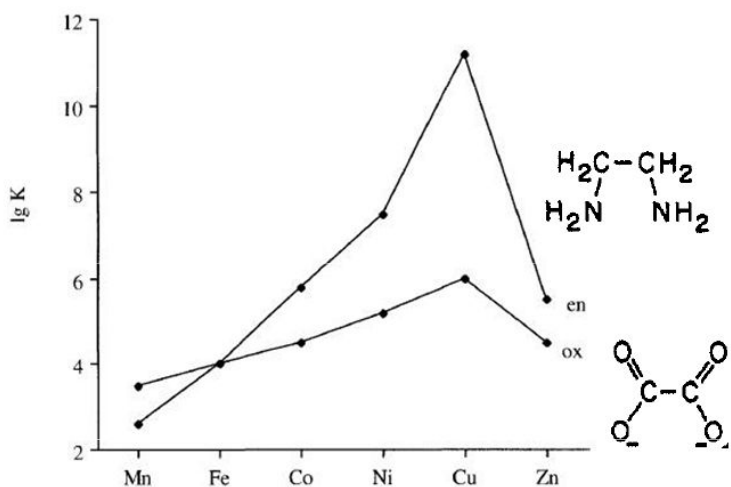
- Partially explained by electrostatics: smaller metal centre, same charge = greater charge density
- Based on electrostatics we expect stabilities which vary as:
 $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$
- Irving William Series gives Cu^{2+} more stable than Ni^{2+}
 – Because of Jahn Teller Distortion



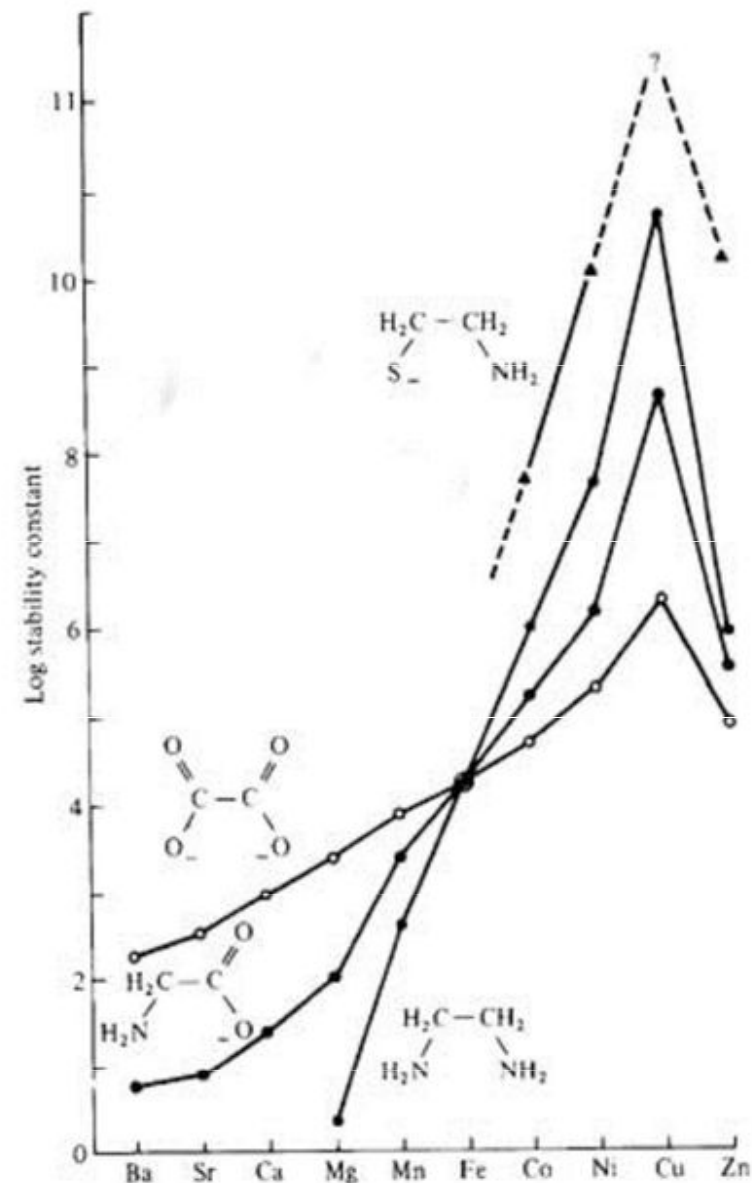
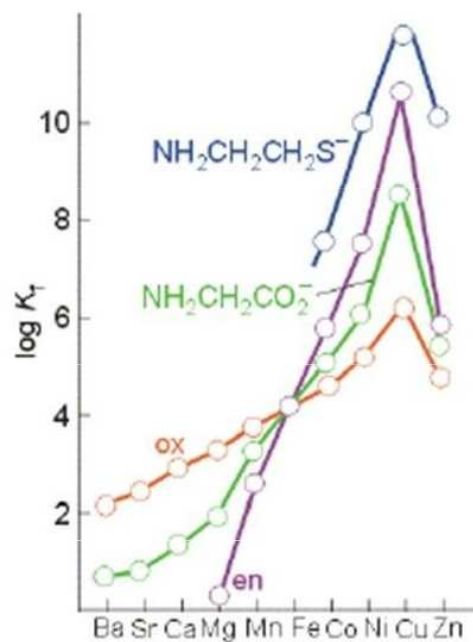
log K versus Z



1,2-diaminoethan (en), the first step-wise stability constants ($\log K_1$) for M(II) ions



Stability constant ($\log K_1$) of divalent metal ions



Klasifikace koordinačních sloučenin podle koordinačního čísla centrálního atomu (hybridizace):

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

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

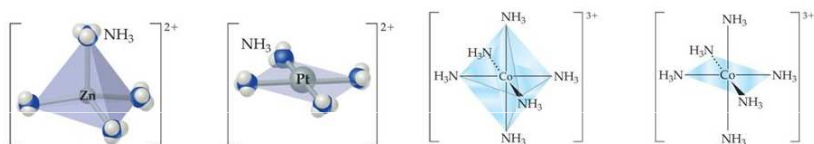
koord. č. 4 (často) - **tetraedr** $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ nebo **čtverec** $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

koord. č. 5 (zřídka) - **trojboká pyramida** nebo **čtvercová pyramida** $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

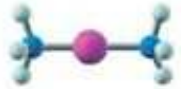





koord. č. 6 (nejčastější) - **oktaedr** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

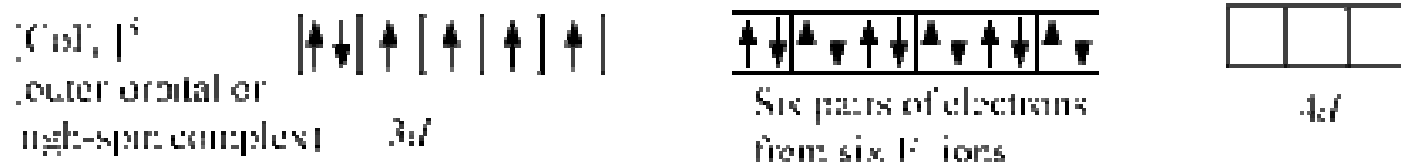
koord. č. 7 (zřídka) – **pentagonální bipyramida** $[\text{ZrF}_7]^{2-}$

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

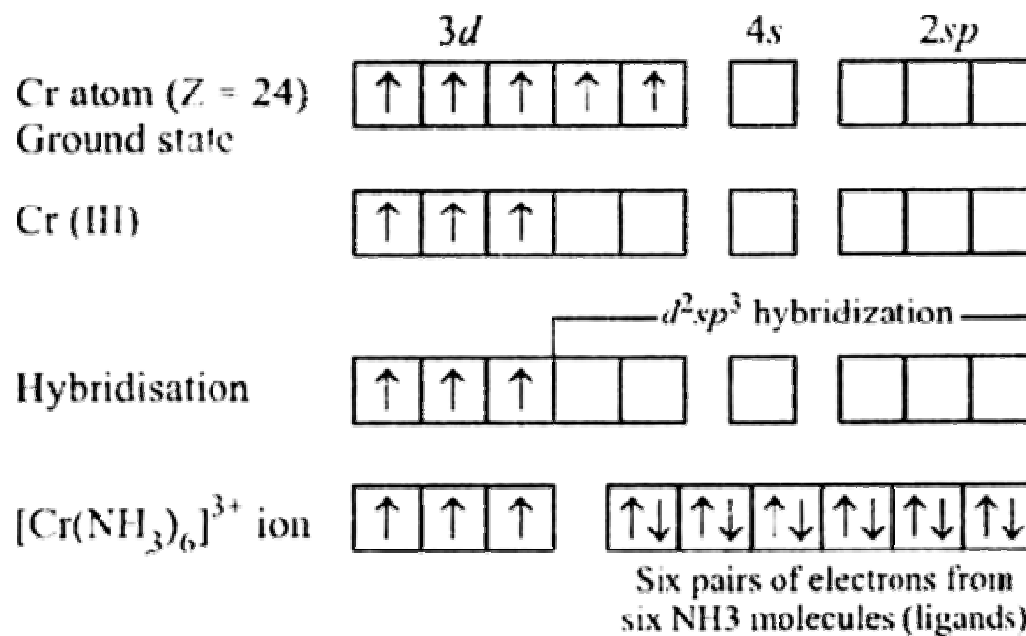


Co-ordination number	2	4	4	6
Shape	linear 	tetrahedral 	square planar 	octahedral
Bond angles	180°	$109\frac{1}{2}^\circ$	90°	90°
Occurrence	Ag^+ complexes	Large ligands (e.g. Cl^-)	Pt^{2+} complexes	Commonest
e.g.	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

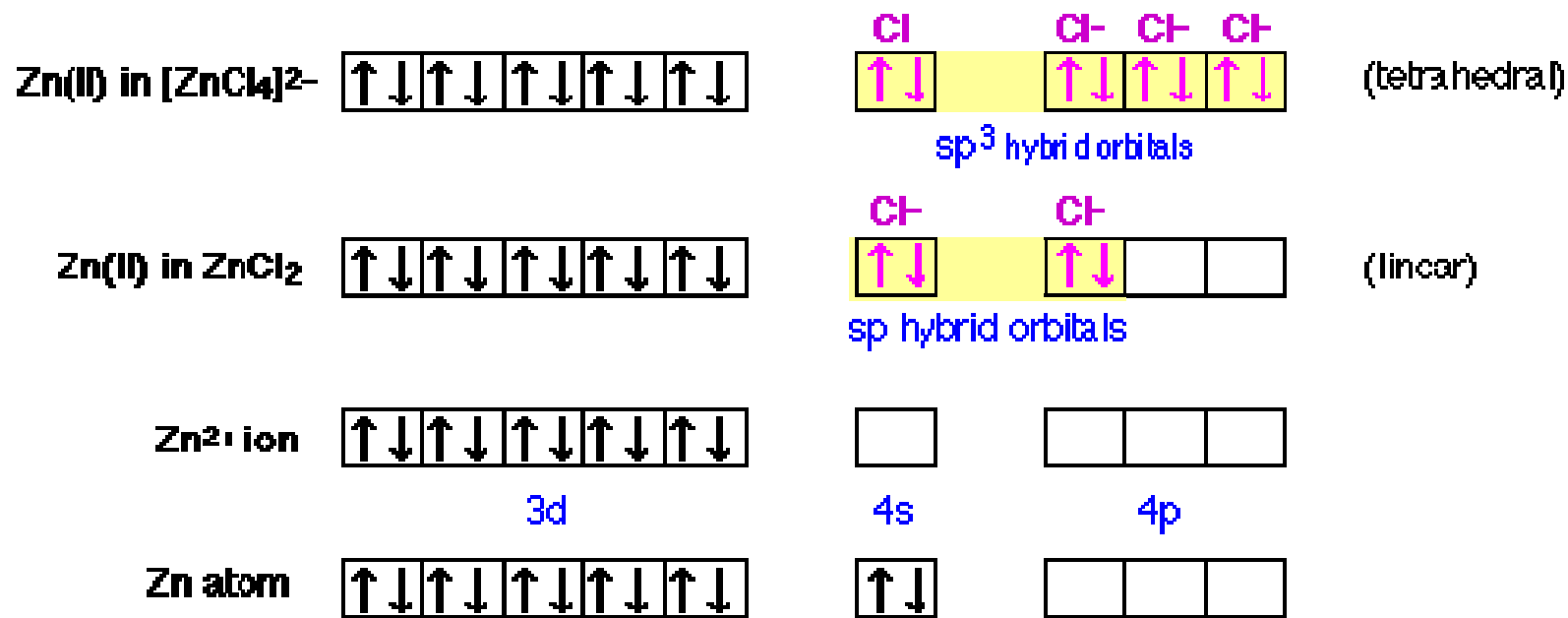
CN	Geometry		Hybridization	Example
2	Linear		sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	Tetrahedral		sp^3	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	square planar		sp^2d	$[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$
5	trigonal bipyramid		sp^3d	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
5	Square pyramidal		sp^2d^2	$[\text{Mn}(\text{Cl})_5]^{3-}$
6	Octahedral		sp^3d^2	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$



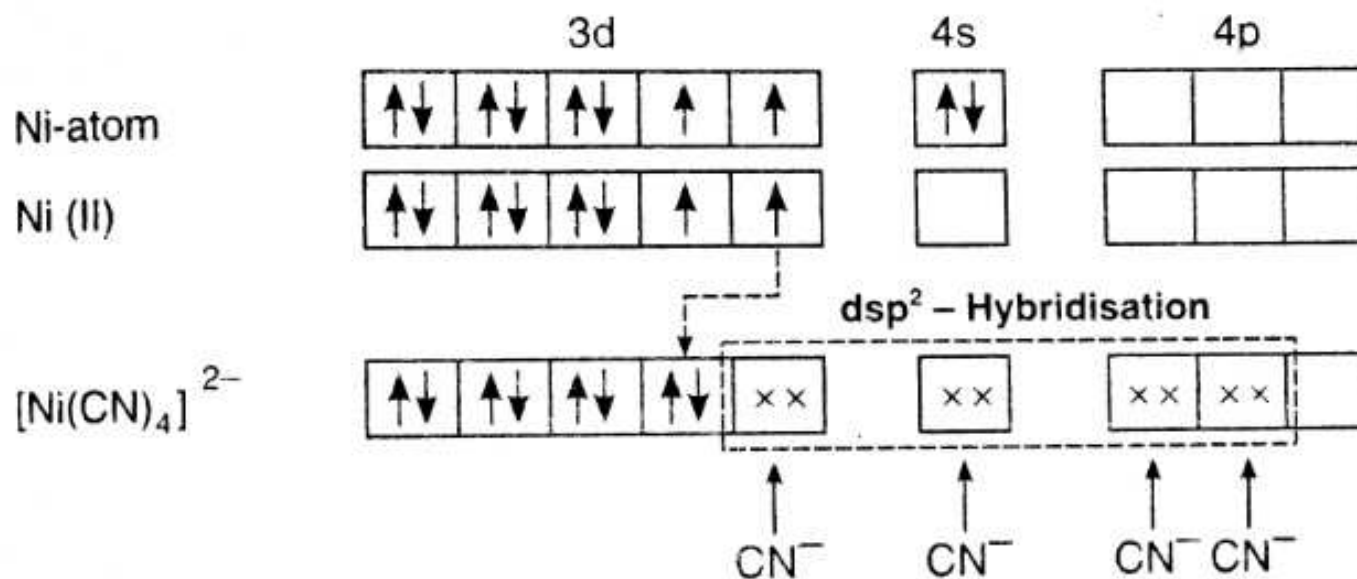
d^2sp^3



sp^3



dsp^2



Atom/ion/complex (1)	Configuration (2)	Oxidation state of metal (3)	Type of hybridization (4)	Geometry shape (5)	No. of unpaired electrons (6)	Magnetic nature (7)
Ni ²⁺ (d ⁸)		+2			2	Paramagnetic
[NiCl ₄] ²⁻		+2	sp ³	Tetrahedral	2	Paramagnetic
[Ni(CN) ₄] ²⁻		+2	dsp ²	Square planar	0	Diamagnetic
Ni		0			2	Paramagnetic
Ni(CO) ₄		0	sp ³	Tetrahedral	0	Diamagnetic
[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺		+2	sp ³ d ² (Outer)	Octahedral	2	Paramagnetic
Mn ²⁺ (d ⁵)		+2			5	Paramagnetic
[Mn(CN) ₆] ⁴⁻		+2	d ² sp ³ (Inner)	Octahedral	1	Paramagnetic
[MnCl ₄] ²⁻		+2	sp ³	Tetrahedral	5	Paramagnetic
Cu ²⁺ (d ⁹)		+2			1	Paramagnetic
[CuCl ₄] ²⁻		+2	sp ³	Tetrahedral	1	Paramagnetic
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺		+2	dsp ²	Square planar	1	Paramagnetic

One electron is shifted from 3d- to 4p-orbital

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Cr ³⁺ (d ³)		+3			3	Paramagnetic
[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺		+3	d ² sp ³ (Inner)	Octahedral	3	Paramagnetic
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺		+3	sp ³ d ² (Outer)	Octahedral	3	Paramagnetic
Co ³⁺ (d ⁶)		+3			4	Paramagnetic
[CoF ₆] ³⁻		+3	sp ³ d ² (Outer)	Octahedral	4	Paramagnetic
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺		+3	d ² sp ³ (Inner)	Octahedral	0	Diamagnetic
Co ²⁺ (d ⁷)		+2			3	Paramagnetic
[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺		+2	sp ³ d ² (Outer)	Octahedral	3	Paramagnetic
Fe ²⁺ (d ⁶)		+2			4	Paramagnetic
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻		+2	d ² sp ³ (Inner)	Octahedral	0	Diamagnetic
[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺		+2	sp ³ d ² (Outer)	Octahedral	4	Paramagnetic
[Fe(NH ₃) ₆] ²⁺	Same	+2	sp ³ d ² (Outer)	Octahedral	4	Paramagnetic
Fe ³⁺ (d ⁵)		+3			5	Paramagnetic
[Fe(CN) ₆] ³⁻		+3	d ² sp ³ (Inner)	Octahedral	1	Paramagnetic
Fe		0			4	Paramagnetic
Fe(CO) ₅		0	dsp ³ (Inner)	Trigonal bipyramidal	0	Diamagnetic

Complex ion	Central metal ion	Configuration of metal ion	Hybridisation of metal ion involved	Geometry of complex ion	Number of unpaired electrons	Magnetic behaviour
[Ni(CN) ₄] ²⁻	Ni ²⁺	d ⁸	dsp ²	Square planar	0	Diamagnetic
[NiCl ₄] ²⁻	Ni ²⁺	d ⁸	sp ³	Tetrahedral	2	Paramagnetic
[CoF ₆] ³⁻	Co ³⁺	d ⁶	sp ³ d ²	Octahedral	4	Paramagnetic

S. No.	Complex	Central metal ion	Configuration of metal ion	Hybridisation of metal ion	Geometry of the complex	Number of unpaired electrons	Magnetic behaviour
(i)	[CoF ₄] ²⁻	Co ²⁺	d ⁷	sp ³	Tetrahedral	3	Paramagnetic
(ii)	[Cr(H ₂ O) ₂ (C ₂ O ₄) ₂]	Cr ³⁺	3d ³	d ² sp ³	Octahedral	3	Paramagnetic
(iii)	Ni(CO) ₄	Ni	3d ⁸ 4s ²	sp ³	Tetrahedral	0	Diamagnetic

Teorie krystalového a teorie ligandového pole

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

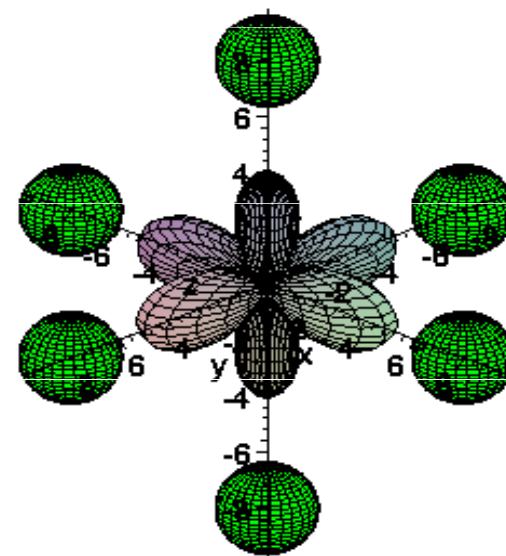
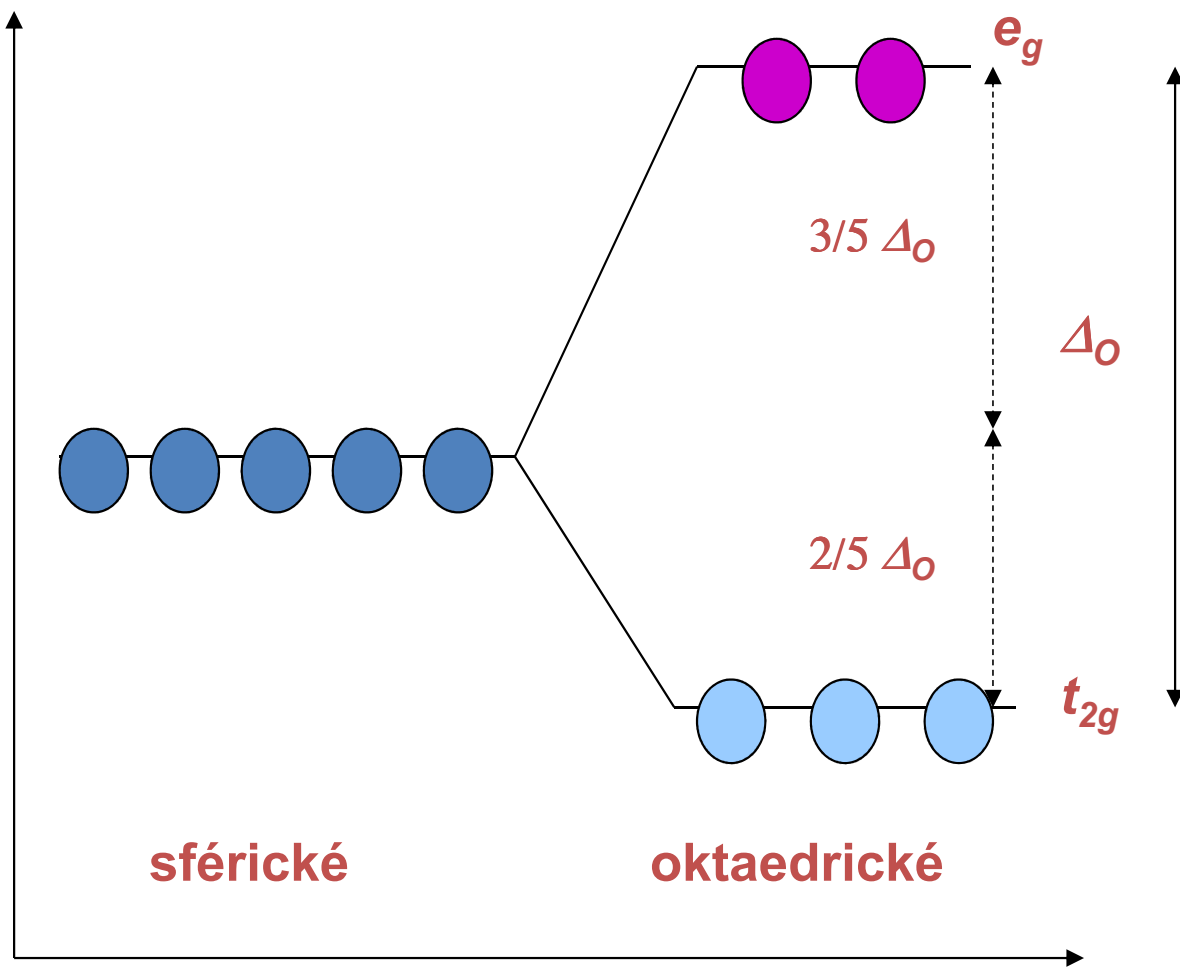
- vysvětlují elektronovou konfiguraci (a s tím související vlastnosti komplexu) centrálního atomu o dané symetrii obklopujících ligandů

Nejčastější je **oktaedrická symetrie** \Rightarrow

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

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

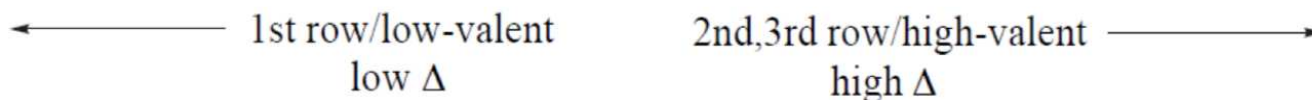
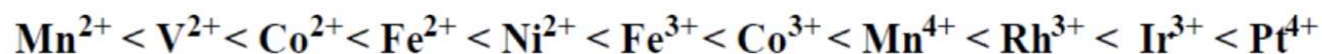
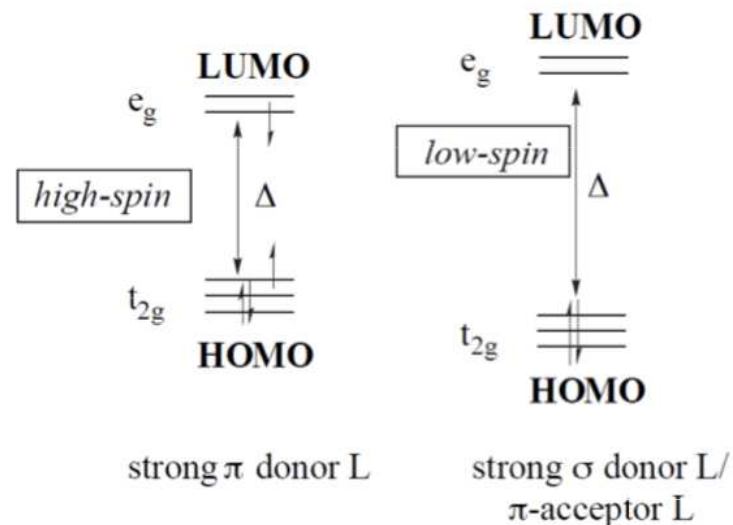
Energetický rozdíl mezi těmito podhladiny se nazývá **síla ligandového pole**, označuje se **D** a udává se v cm^{-1} .



Velikost Δ závisí:

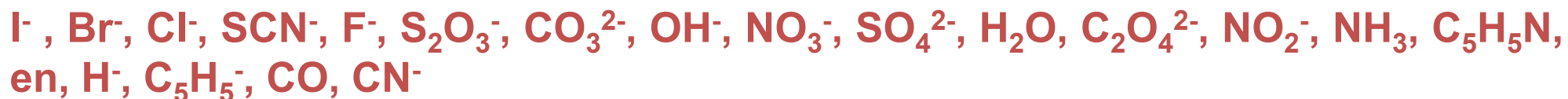
I) na povaze centrálního atomu

- s oxidačním číslem Δ roste
- s hlavním kvantovým číslem Δ roste



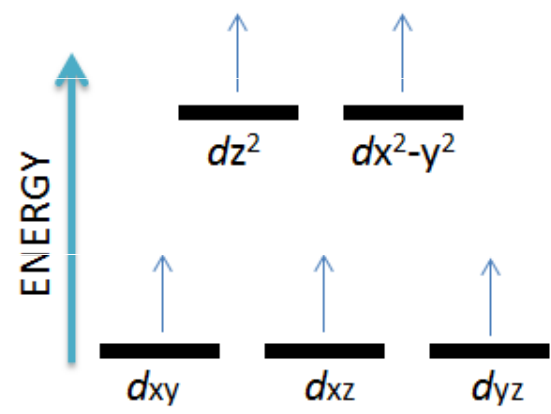
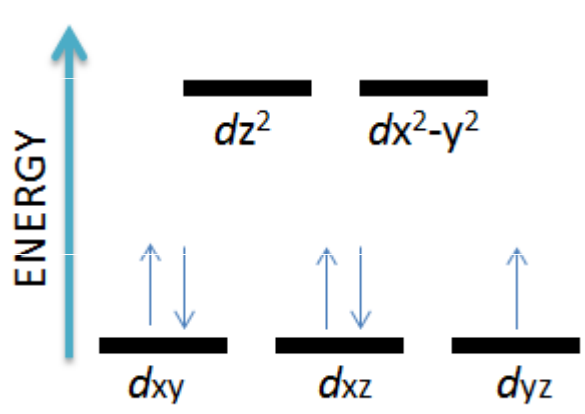
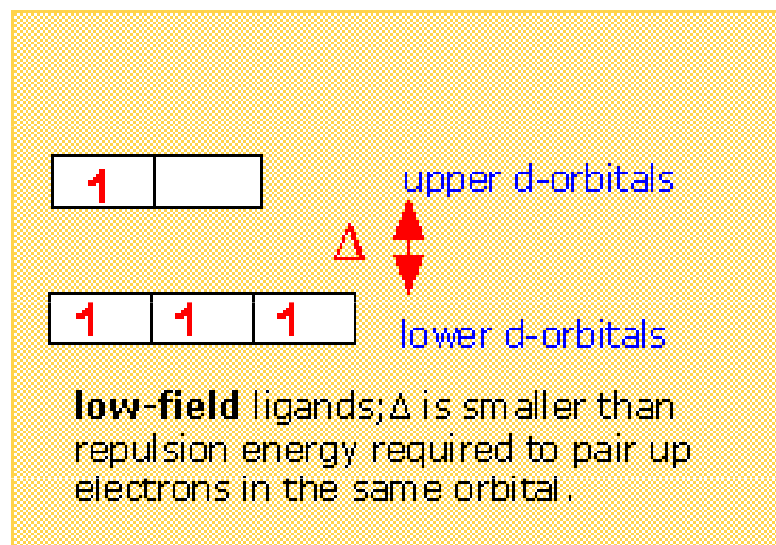
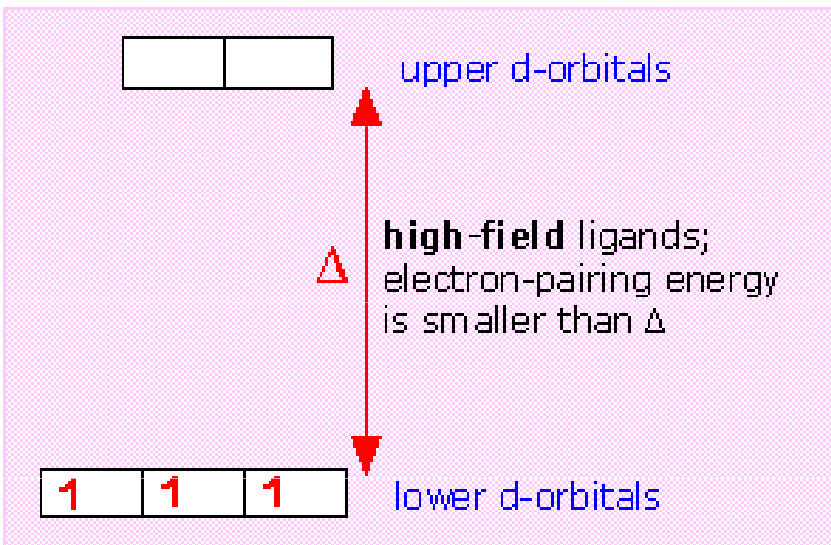
II) na povaze ligandu

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



zhruba platí pořadí:



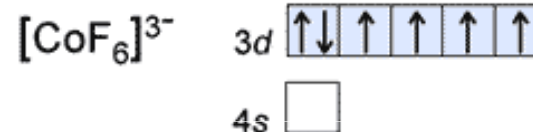
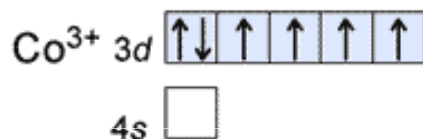
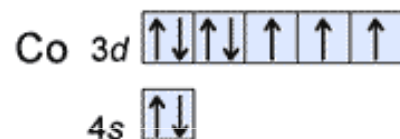


← strong weak →

CN⁻, CO NO₂⁻ en NH₃ H₂O ox OH⁻ F⁻ SCN⁻, Cl⁻ Br⁻ I⁻

Relative ligand field strengths

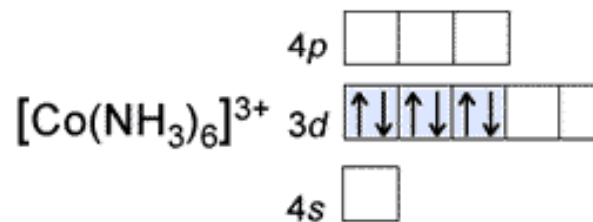
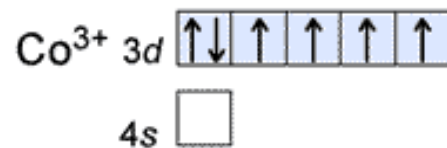
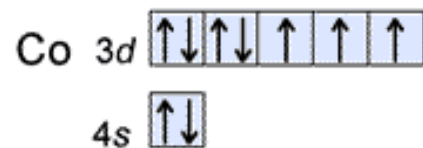
$[\text{CoF}_6]^{3-}$ Octahedral complex sp^3d^2



Outer orbital complex
High spin complex
4 unpaired electrons

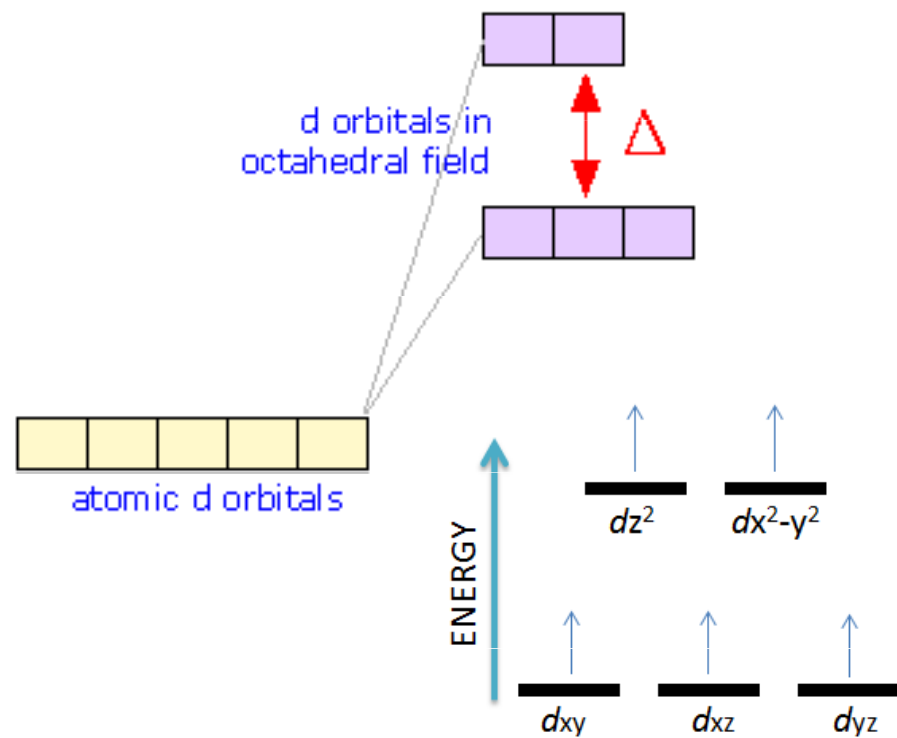
©NCSSM 2003

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

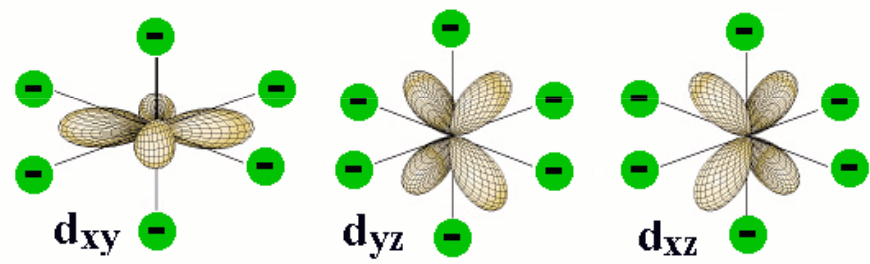


Inner orbital complex
Low spin complex
No unpaired electrons

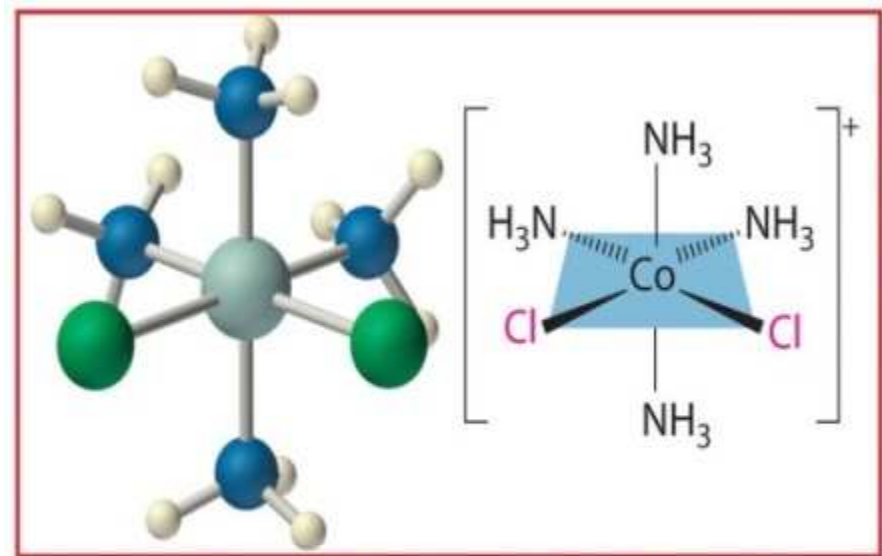
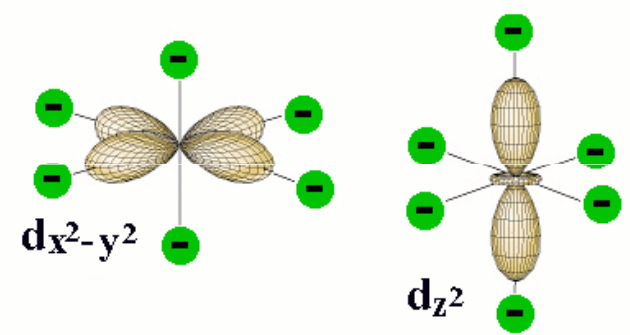
©NCSSM 2003



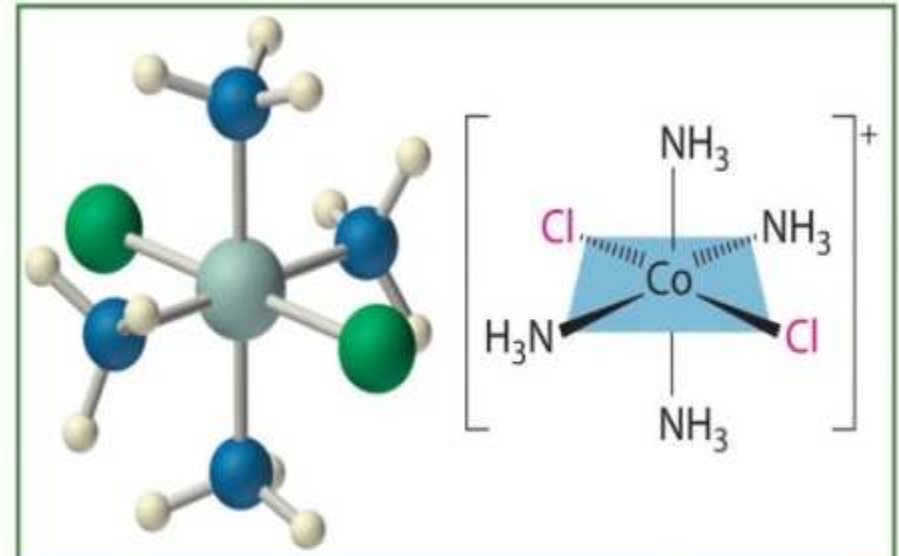
Lower Energy Levels



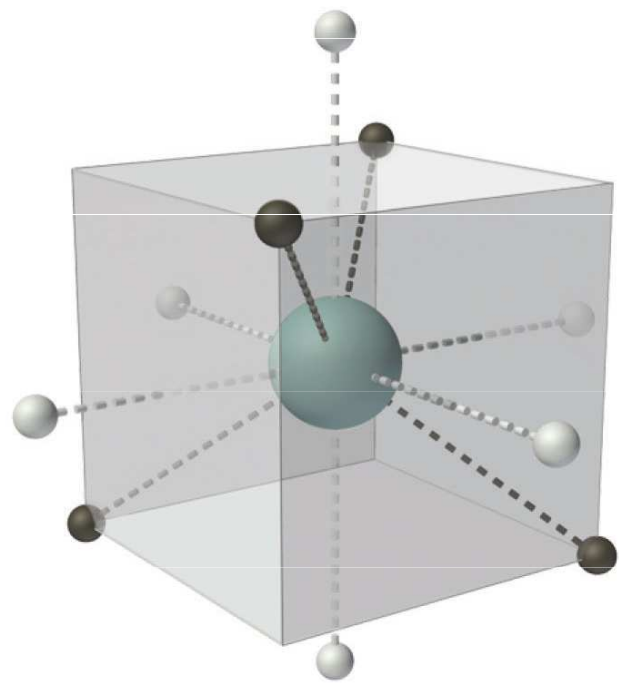
Higher Energy Levels



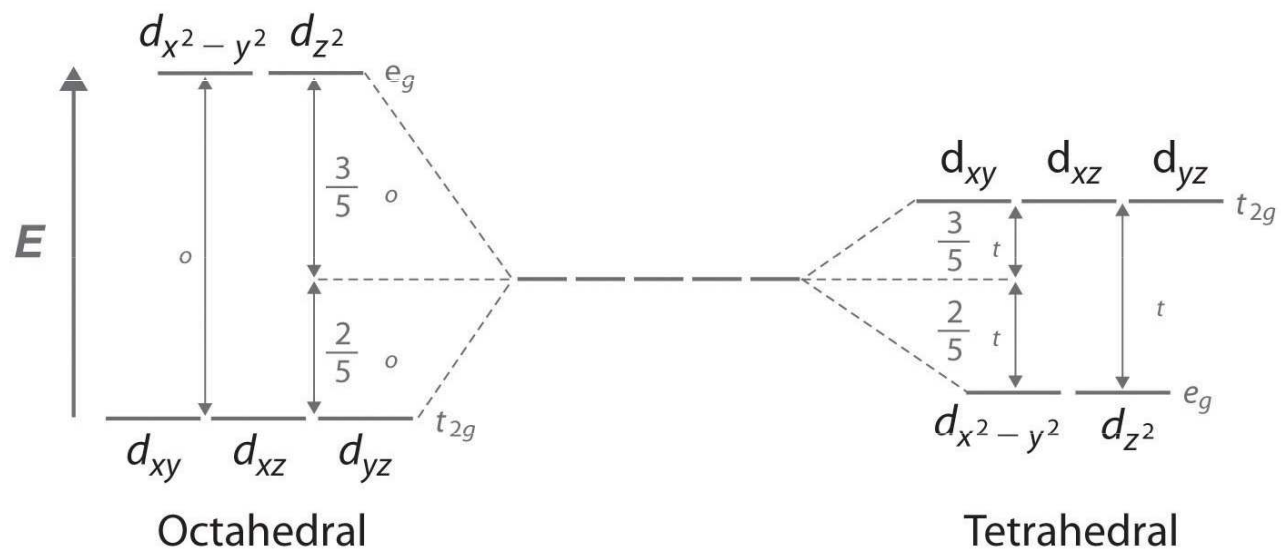
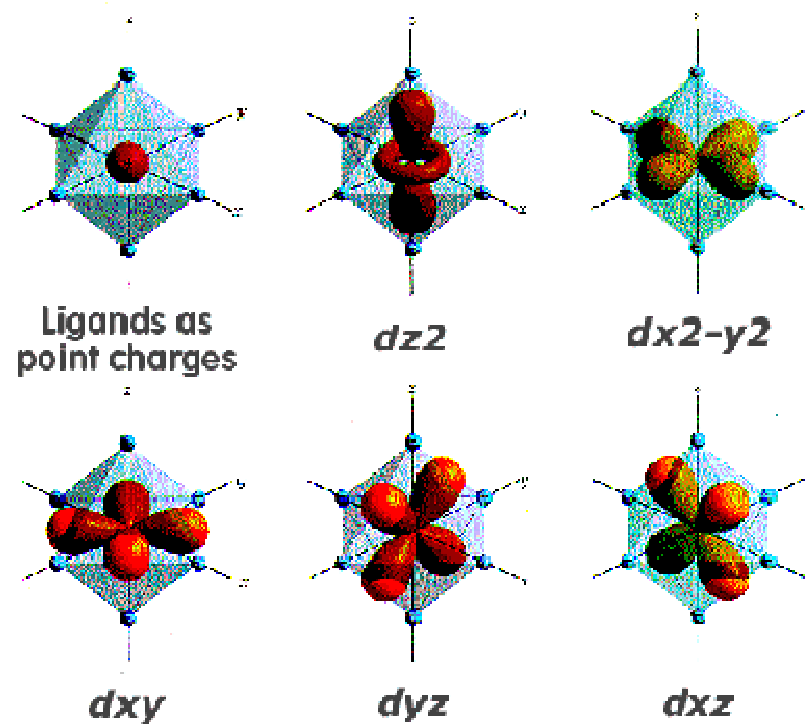
(a) Red form



(b) Green form



(a)



(b)

Aplikace teorie ligandového pole

Magnetické vlastnosti

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

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

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

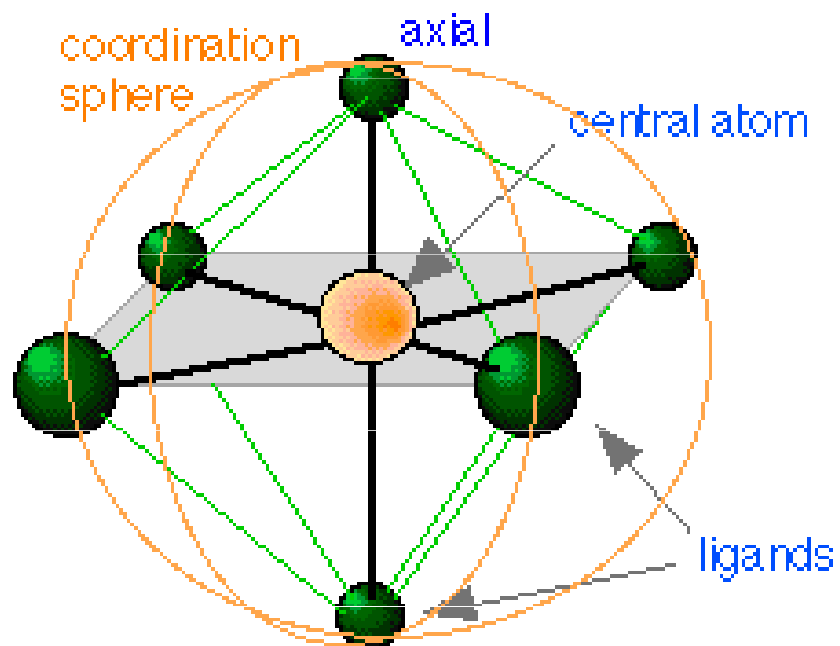
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ = nízkospinový komplex ($D > p$)

(vliv ligandu, postavení ve spektr. řadě)

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

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

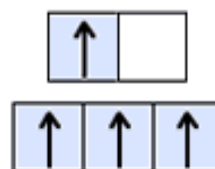
(vliv ox. čísla centrálního atomu)



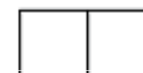
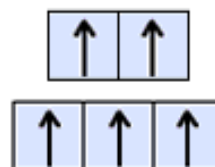
High spin:
weak-field ligand

Low spin:
strong-field ligand

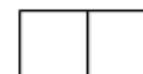
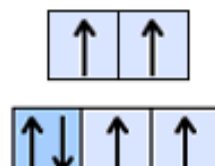
d^4



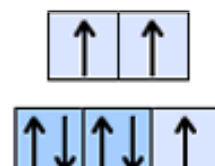
d^5



d^6



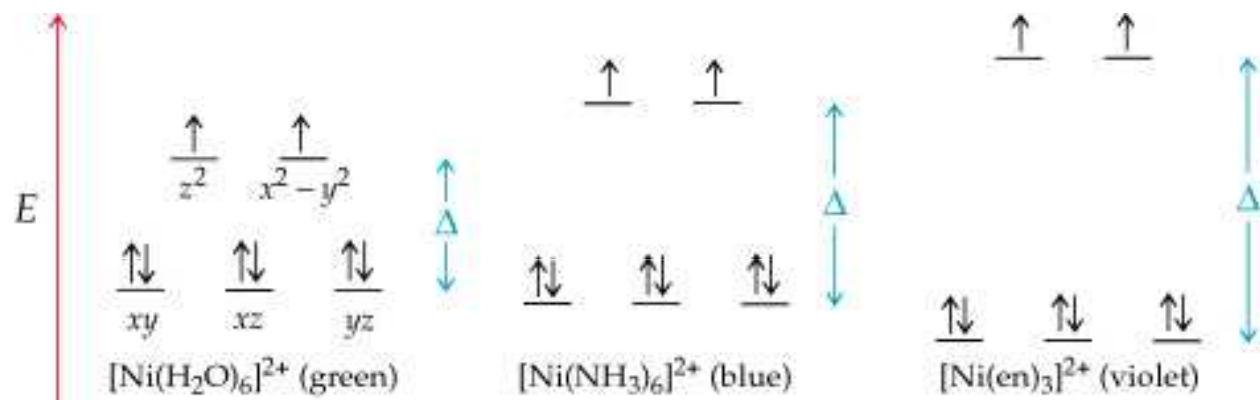
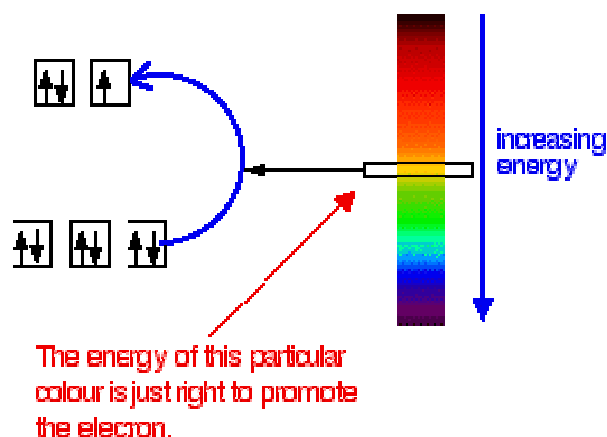
d^7



d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Elektronová spektra a zbarvení komplexů

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



Např. zbarvení derivátů kationtu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, ve kterých je molekula NH_3 substituována ligandem, který stojí ve spektrochemické řadě vlevo od NH_3 . S klesající silou průměrného ligandového pole se mění zbarvení:

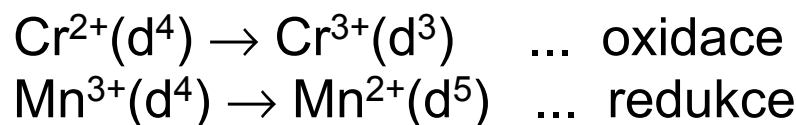
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	žlutý
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	červený
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	fialový
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	modrý

Oxidačně-redukční stálost komplexů

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

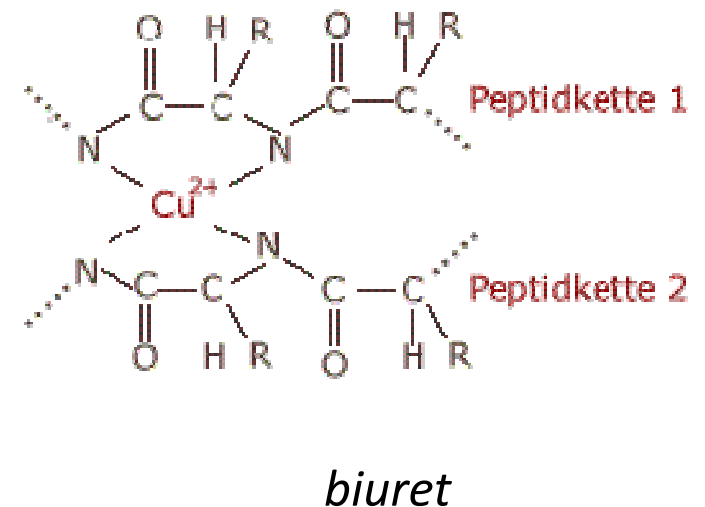
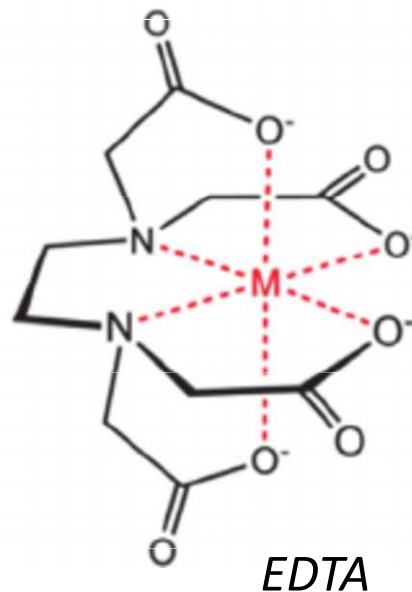
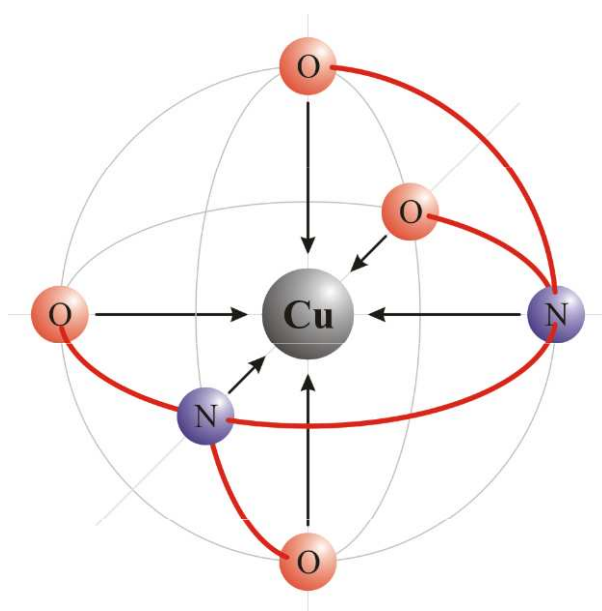
Např. pro oktaedrické komplexy se slabým ligandovým polem je velmi stálá konfigurace d^5 s vysokospinovým uspořádáním (Mn^{2+} , Fe^{3+}), nebo d^3 (Cr^{3+}).

Při silném ligandovém poli je stálá konfigurace d^6 , která odpovídá obsazení všech orbitalů t_{2g} . V případě, že el. konfigurace leží mezi uvedenými, je nestálá např.:



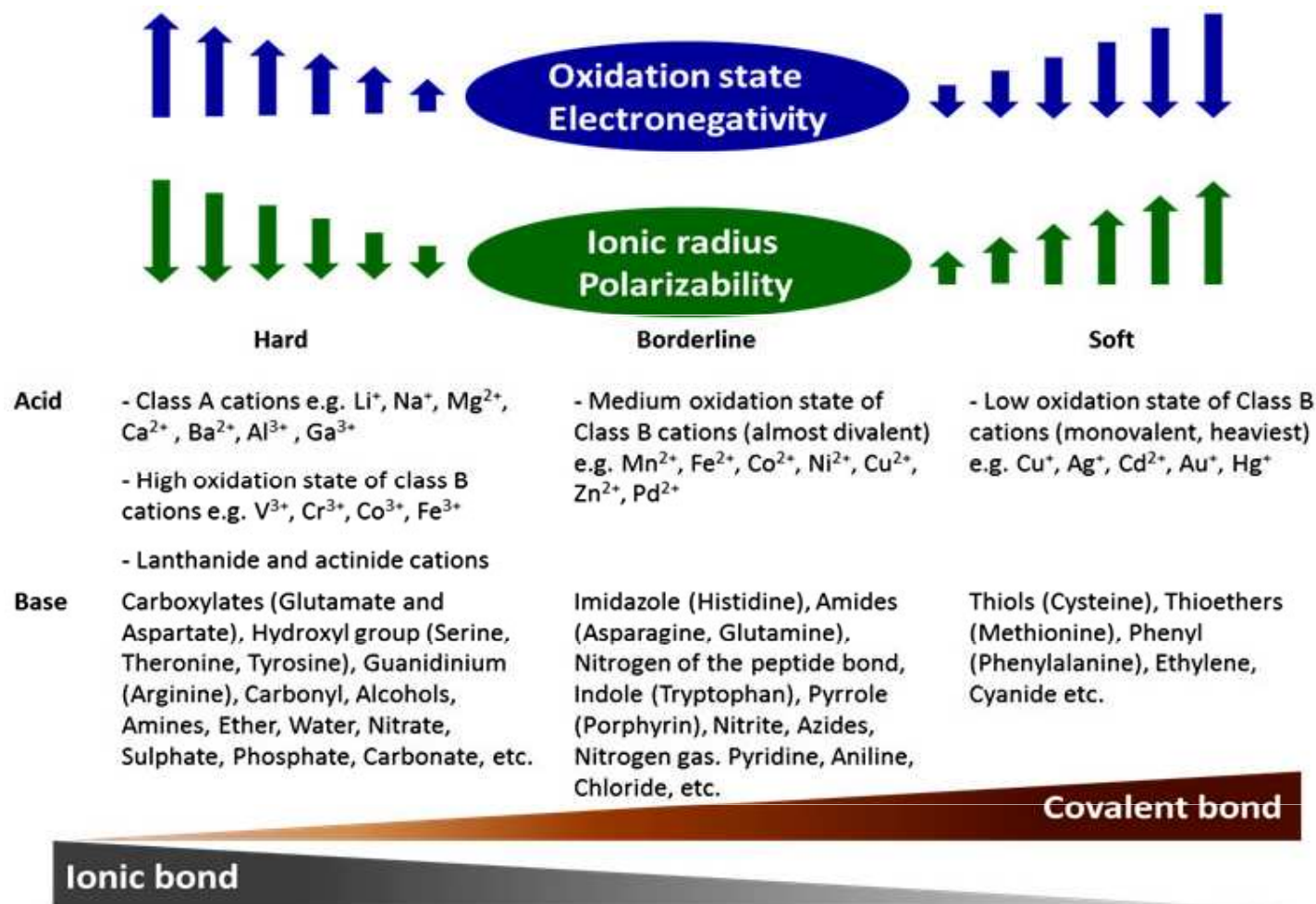
Cheláty

Cheláty (chelátové komplexy) mají na jeden centrální atom navázané dva či více donorových atomů téhož ligandu. Chelatotvorné činidlo je organická látka, která poskytuje nejméně dva volné elektronové páry na vznik dativní vazby. Některá tato činidla se používají v analytické chemii, např. *EDTA* (etylendiamintetraoctová kyselina a její soli), *biuret* a jiné. Řada chelatotvorných činidel se používá v medicíně při akutních otravách kationty některých dvoj- i trojmocných kovů, k jejich vyvázání a odstranění z organismu. Fyziologicky významné jsou též chelátové struktury u mnohých enzymů, dále pak např. hemoglobin, chlorofyl a jiné biologické pigmenty.



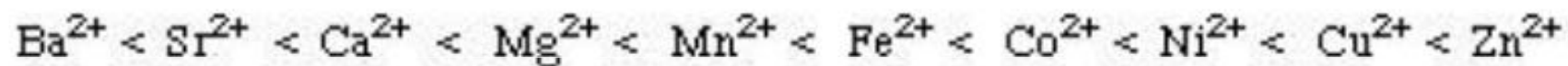
Popis vazby mezi ligandy a centrální částicí v koordinační chemii pomocí HSAB

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



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

1. Irving-Williamsova řada stability:



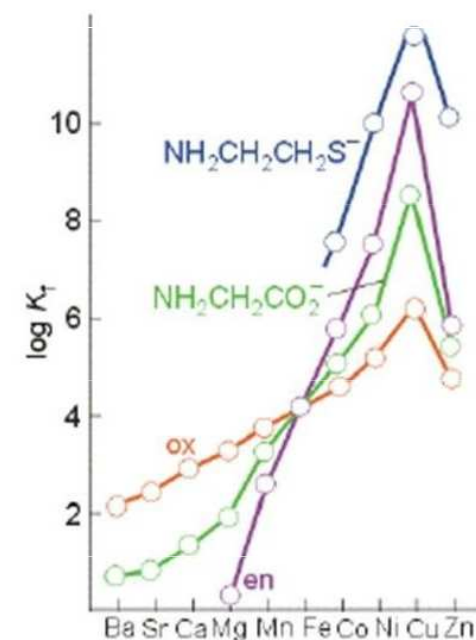
hard acids



soft acids

2. Určité ligandy tvoří nejstabilnější komplexy s kationty jako jsou Al^{3+} , Ti^{4+} nebo Co^{3+} , zatímco jiné tvoří stabilní komplexy s Ag^+ , Hg^{2+} nebo Pt^{2+} .

	Acids	Bases
Hard	H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , SO_3 , BF_3	F^- , OH^- , H_2O , NH_3 , CO_3^{2-} , NO_3^- , O^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^-
Borderline	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , SO_2 , BBr_3	NO_2^- , SO_3^{2-} , Br^- , N_3^- , N_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, SCN^-
Soft	Cu^+ , Au^+ , Ag^+ , Tl^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , BH_3	H^- , R^- , CN^- , CO , I^- , SCN^- , R_3P , C_6H_5 , R_2S



Příklad

Enterobactin je molekula používaná určitými bakteriemi k zachycování Fe(III) a jeho transportu do buňky (siderofor). Konstanta stability (formation constant) komplexu Fe(III)-enterobactin je cca 10^{49} . Vysvětlete vysokou hodnotu konstanty.

Řešení

Fe(III) jako HA se váže silně na donory kyslíku. Enterobactin má několik donorů kyslíku schopných vázat železo - dvojice OH skupin na každém ze 3 benzenových jader enterobactinu (catecholy). Vzhledem k velké vzájemné vzdálenosti catecholových skupin v enterobactinu, je dostatečný prostor k chelataci iontu železa molekulou enterobactinu a vzniku chelátu s vysokou konstantou stability.

