

Teoretická anorganická chemie

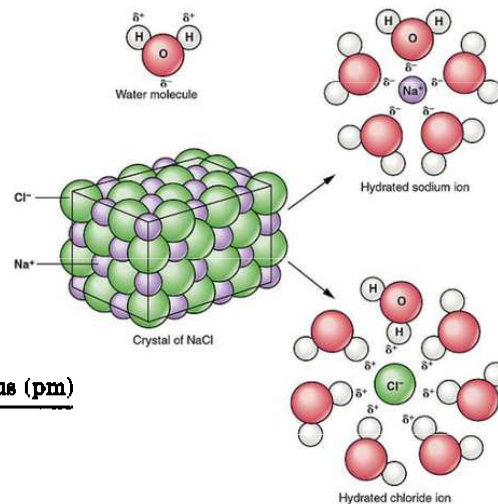
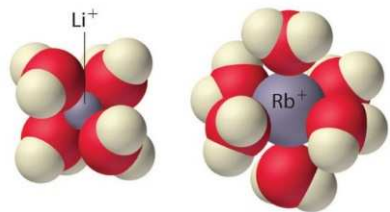
5. část

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

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 (resp. hydrolýzy nebo tvorby komplexů) ve snaze rozprostřít svůj náboj na větší povrch.



anion	ionic radius (pm)	hydrated radius (pm)
ClO_4^-	189	350
SO_4^{2-}	236	400
NO_3^-	230	300
PO_4^{3-}	238	400
HPO_4^{2-}		400
H_2PO_4^-		450

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	

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

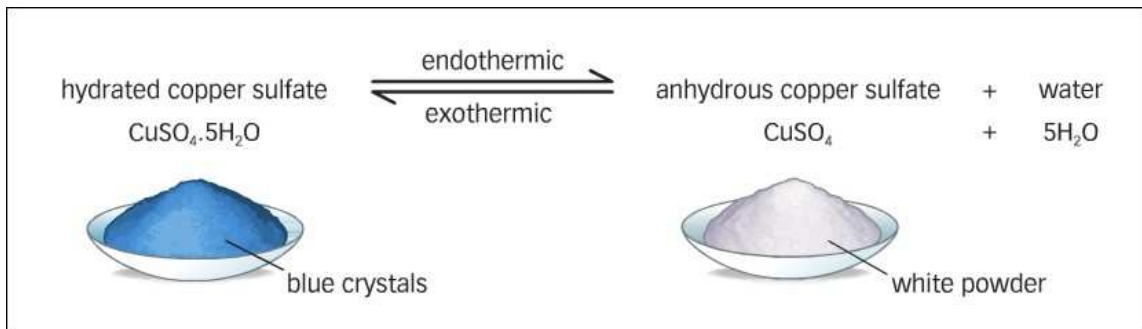
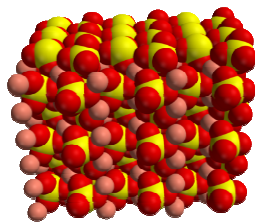
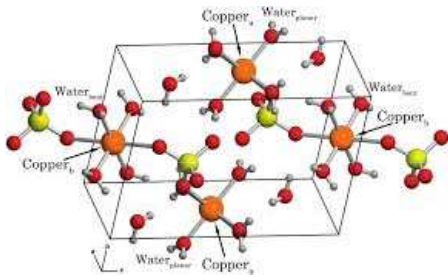
Klesající počet molekul krystalové vody v některých solích kovů ukazuje, že menší ionty jsou snadněji hydratovány a jejich soli tvoří větší počet hydrátů s vyšším stupněm hydratace.

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 ⁺	116	-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

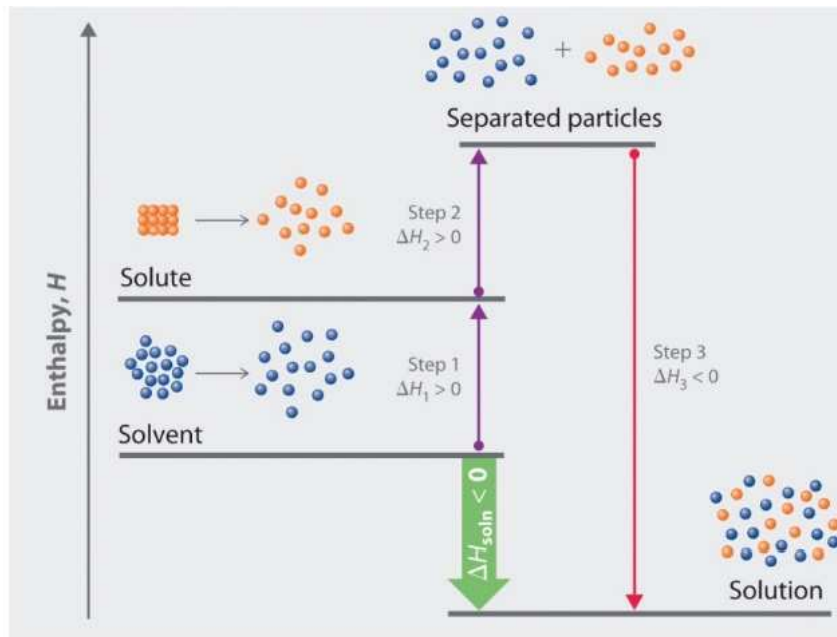
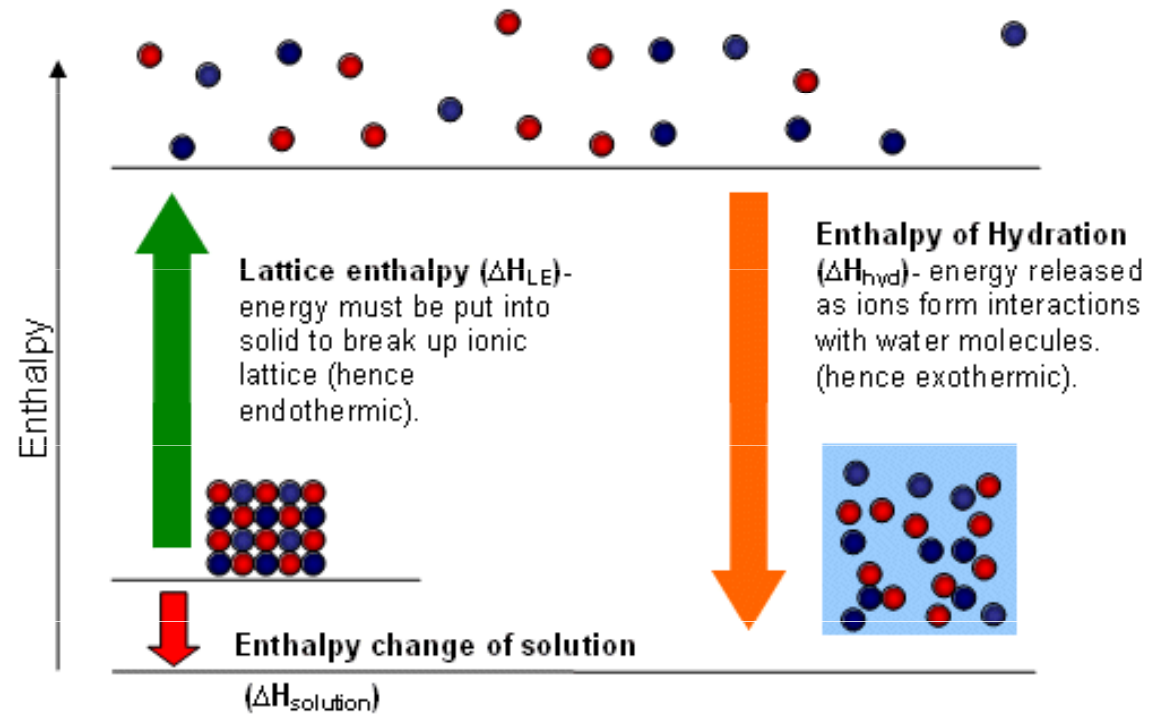
Visit www.pediaa.com

Příklad

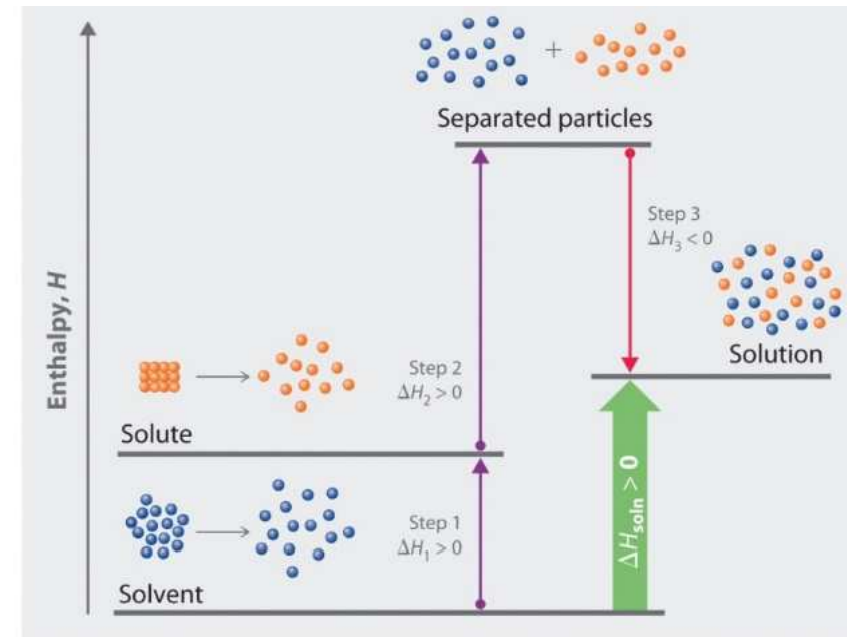
NaCl dokáže přitahovat vlhkost ze vzduchu. Necháme-li slané pečivo, například rohlíky s krystalky soli, nějakou dobu v uzavřeném neprodyšném sáčku nebo ve vlhčím prostředí, zanedlouho budou mít na povrchu mokrou kůru, někdy i s kapkami vody.



Hydratační enthalpie iontu

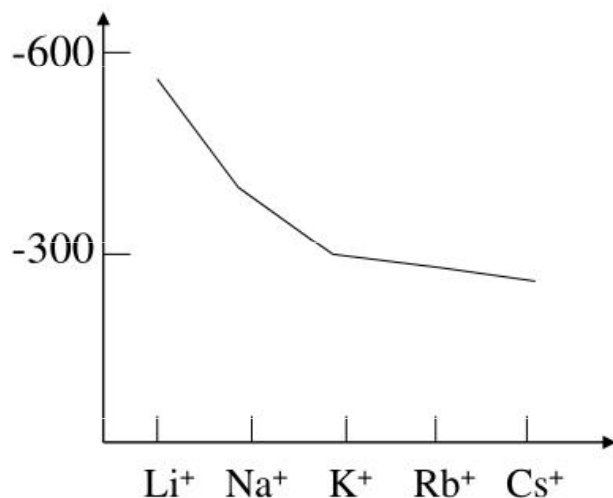


(a) Exothermic solution formation



(b) Endothermic solution formation

Hydratační enthalpie iontu



Group 1 cations

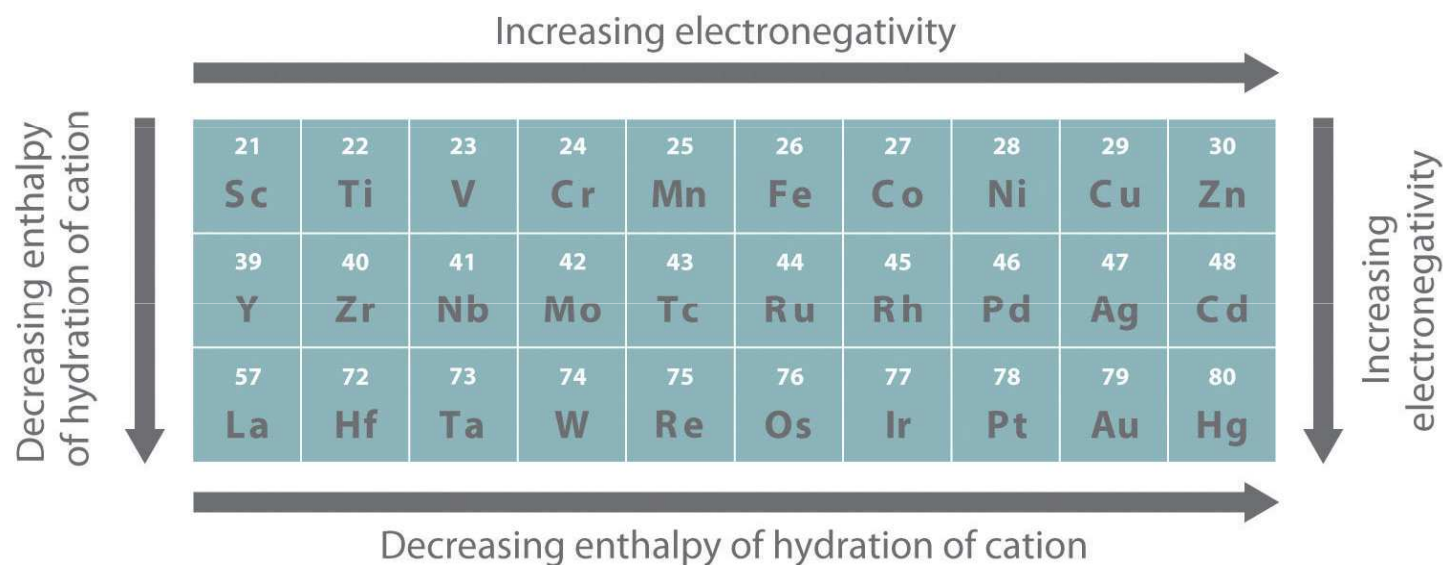
Li ⁺	-519
Na ⁺	-404
K ⁺	-321
Rb ⁺	-296
Cs ⁺	-271

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



Hydratační enthalpie iontu

Counterion	Hydrated radius R_h (nm)	Hydration enthalpy (kJ mol ⁻¹)
NO ₃ ⁻	0.223	-312
Cl ⁻	0.224	-365
CH ₃ COO ⁻	0.217	-425
SO ₄ ²⁻	0.273	-1035

Trivalent cation	Ri/Å	$\Delta H_{hyd}/\text{kJ mol}^{-1}$	Trivalent cation	Ri/Å	$\Delta H_{hyd}/\text{kJ mol}^{-1}$
La ³⁺	1.06	-3285	Ho ³⁺	0.89	-3621
Ce ³⁺	1.03	-3340	Er ³⁺	0.88	-3647
Pr ³⁺	1.01	-3384	Tm ³⁺	0.87	-3668
Nd ³⁺	0.99	-3420	Yb ³⁺	0.86	-3715
Pm ³⁺	0.98	-3445	Lu ³⁺	0.85	-3668
Sm ³⁺	0.96	-3465	Monovalent cation		
Eu ³⁺	0.95	-3508	Li ⁺	0.68	-520
Gd ³⁺	0.94	-3522	Na ⁺	0.95	-406
Tb ³⁺	0.92	-3553	NH ₄ ⁺	1.48	-322
Dy ³⁺	0.91	-3577	Cs ⁺	1.69	-276

Hydratační Gibbsova energie iontu

Ion	Molar mass (g.mol ⁻¹)	$ \Delta G_{hyd} $ (kJ.mol ⁻¹)
Li ⁺	6.94	475
Na ⁺	22.99	365
K ⁺	39.10	295
Cs ⁺	132.91	250
Mg ²⁺	24.30	1830
Ca ²⁺	40.08	1505

Ion	Radius /Å	$\Delta G_{hydr}/\text{kJ mol}^{-1}$
Cations		
Li ⁺	0.69	-475
Na ⁺	1.02	-365
K ⁺	1.38	-295
Zn ²⁺	0.75	-1955
Ca ²⁺	1.00	-505
NH ₄ ⁺	1.48	-285
Anions		
F ⁻	1.33	-465
I ⁻	2.16	-275
NO ₃ ⁻	1.79	-300
CO ₃ ²⁻	1.78	-1315
SO ₄ ²⁻	2.30	-1080
PO ₄ ³⁻	2.38	-2725

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.

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

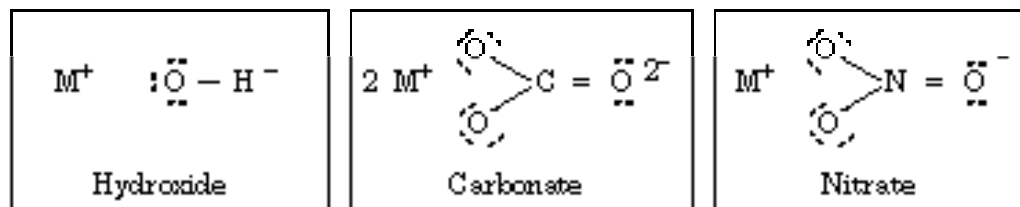
$$\Delta T = \Delta H_{\text{soln}} / (M_{\text{KCl}} \cdot C \cdot (m_{\text{KCl}} + m_{\text{W}})) = 17200 / (74.56 \cdot 4.18 \cdot (4 + 100)) = 0.54 \text{ K}$$

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

Termická stabilita iontových látek

Zahříváním solí (hydroxidů-, uhličitánů nebo dusičnanů) alkalických kovů, bude kation s nejvyšší polarizační schopností Li^+ nejsilněji polarizovat kyslík v OH^- , CO_3^{2-} or NO_3^- za vzniku oxidu Li_2O . Podobně Ca^{2+} s vyšším nábojem a menším poloměrem kationtu bude reagovat spíše jako Li^+ než Na^+ .



On the basis of these structures and the differences in physical properties of the metallic ions, explain why the following products were formed in these reactions:

- $2 \text{LiOH(s)} + \text{Heat} \rightarrow \text{Li}_2\text{O(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$
- $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{(s)} + \text{Heat} \rightarrow \text{Li}_2\text{O(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$
- $4 \text{LiNO}_3 + \text{Heat} \rightarrow 2 \text{Li}_2\text{O(s)} + 4 \text{NO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$
- $\text{NaOH(s)} + \text{Heat} \rightarrow \text{NaOH(l)}$
- $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{(s)} + \text{Heat} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3\text{(l)}$
- $2 \text{NaNO}_3\text{(s)} + \text{Heat} \rightarrow 2 \text{NaNO}_2\text{(s)} + \text{O}_2\text{(g)}$

Thermal Decomposition

The more reactive the metal, the more stable its nitrates, hydroxides and carbonates.

	Nitrates	Carbonates	Hydroxides
↑	Decompose to nitrite e.g. $2\text{KNO}_3 \Rightarrow 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$	Do not decompose	Do not decompose
↑	Decompose to oxide e.g. $2\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \Rightarrow 2\text{MgO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	Decompose to oxide e.g. $\text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	Decompose to oxide e.g. $\text{Mg}(\text{OH})_2 \Rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$
↑	Decompose to metal e.g. $2\text{AgNO}_3 \Rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$		

Protože poloměr Na^+ je prakticky stejný jako poloměr Ca^{2+} a na uhličitánový anion jsou navázány dva kationty Na^+ , oproti jednomu kationtu Ca^{2+} , je uhličitán v Na_2CO_3 polarizován méně než v CaCO_3 a proto je Na_2CO_3 více stabilní než CaCO_3 .

Stabilita uhličitánů

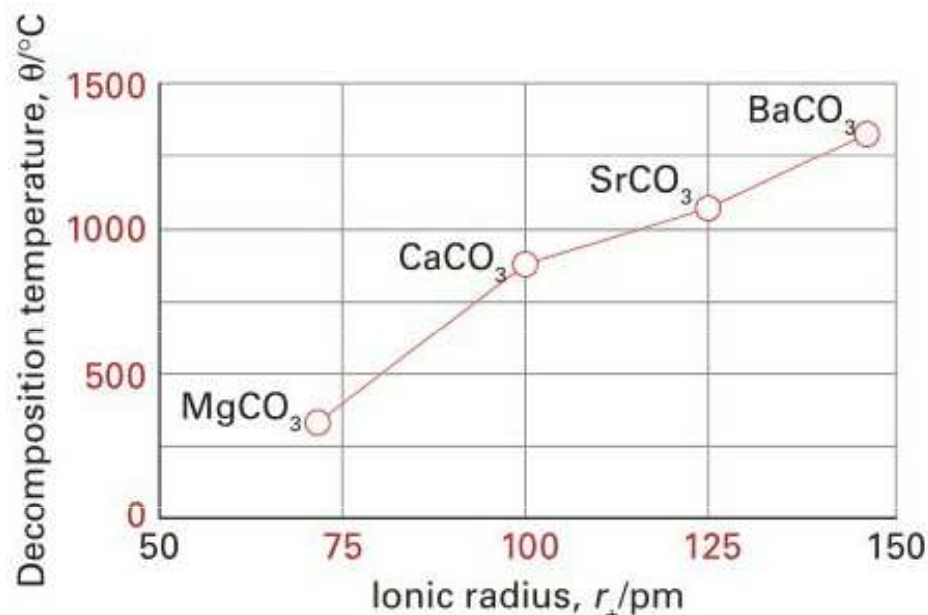
BeCO_3 je nestabilní v důsledku menší velikosti kationtu a větší velikosti aniontu (menší kation stabilizuje menší anion prostřednictvím mřížkové energie krystalu, CO_3^{2-} je poměrně velký anion a proto bude lépe stabilizován velkým kationtem) a může být uchovávan pouze v atmosféře CO_2 . Tudiž, BeCO_3 je na vzduchu nestabilní.

BeCO_3 není termicky stabilní, zahříváním přechází na BeO . Termická stabilita roste s rostoucí velikostí kationtu vzhledem k velikosti aniontu, tím pádem je BeO mnohem stabilnější než BeCO_3 . Termická stabilita BeCO_3 (více kovalentní) je proto menší než termická stabilita MgCO_3 (více iontový). CaCO_3 je termicky stabilnější než MgCO_3 , nejstabilnější je BaCO_3 .

BeCO_3 je nerozpustný ve vodě.



Figure 19.8 Magnesium ions are better polarisers of carbonate ions than calcium ions.



Element	Decomposition temp for carbonates (in $^\circ\text{C}$)	Decomposition temp for sulphates (in $^\circ\text{C}$)
Be	25	500
Mg	540	895
Ca	900	1149
Sr	1290	1374
Ba	1360	-

BaCO₃ je stabilní, protože kation barya a uhličitanový anion mají srovnatelnou velikost. BaCO₃ je termicky stabilní, protože polarizační síla Ba²⁺ je menší než u ostatních prvků alkalických zemin. Velké kationty jako Ba²⁺ mají malou polarizační schopnost a nemohou polarizovat elektrony atomů O stabilizující polyatomické anionty jako je např. uhličitan.

BaCO₃ je nerozpustný ve vodě.

Řada iontových sloučenin, např. AgCl) nejsou rozpustné ve vodě. Síly držící pohromadě krystalovou strukturu AgCl (mřížková energie) jsou mnohem silnější, než síly upřednostňující vznik hydratovaných iontů Ag⁺(aq) a Cl⁻(aq) (hydratační energie).

Table 12.3 Ionic Radii for Several Cations and Anions
(for a Coordination Number of 6)

<i>Cation</i>	<i>Ionic Radius (nm)</i>	<i>Anion</i>	<i>Ionic Radius (nm)</i>
Al ³⁺	0.053	Br ⁻	0.196
Ba ²⁺	0.136	Cl ⁻	0.181
Ca ²⁺	0.100	F ⁻	0.133
Cs ⁺	0.170	I ⁻	0.220
Fe ²⁺	0.077	O ²⁻	0.140
Fe ³⁺	0.069	S ²⁻	0.184
K ⁺	0.138		
Mg ²⁺	0.072		
Mn ²⁺	0.067		
Na ⁺	0.102		
Ni ²⁺	0.069		
Si ⁴⁺	0.040		
Ti ⁴⁺	0.061		

Polyatomic Ion	Radius (pm)
CO ₃ ²⁻	185
NO ₃ ⁻	189
SO ₄ ²⁻	230
PO ₄ ³⁻	238

Reakce iontových sloučenin

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

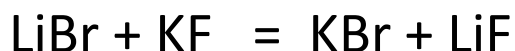
Příklad:



KMgF_3 krystaluje v perovskitové struktuře (prostorově úsporná).

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

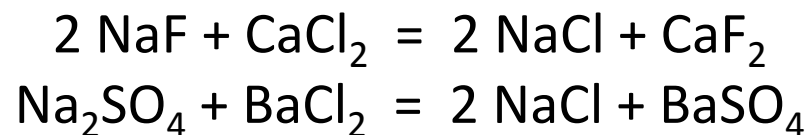
Příklad:



(souvislost s hodnotami mřížkových energií)

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

Příklad:



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

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

Rozpustnost 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

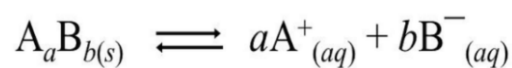
"Your Safer Source for Science"

© 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⁻

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}

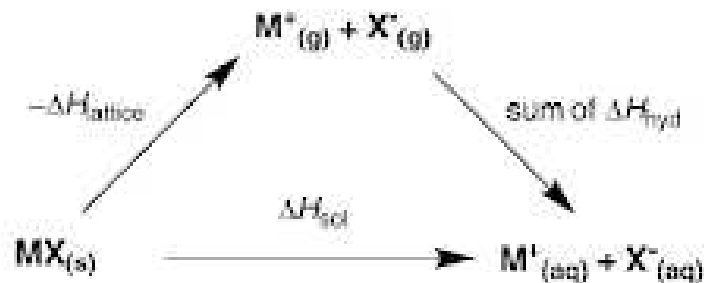
^aAs Hg₂²⁺ ion. $K_{sp} = [Hg_2^{2+}][X^-]^2$

Rozpustnost iontových látek

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

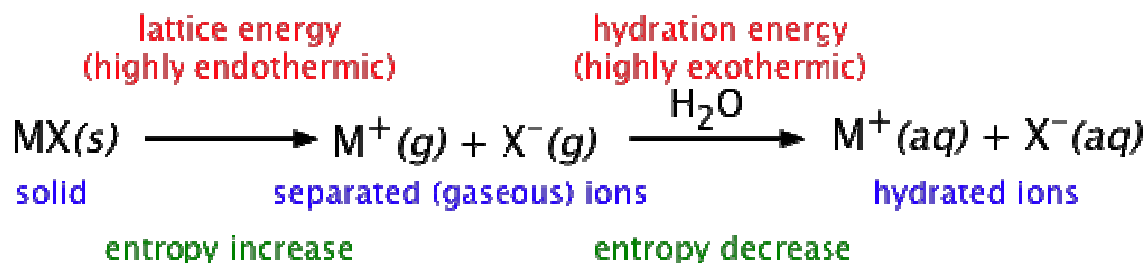
Soli tvořené ionty velmi rozdílné velikosti mají sklon být maximálně rozpustné, zatímco soli s ionty podobné velikosti budou mít tendenci k mnohem menší rozpustnosti.

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

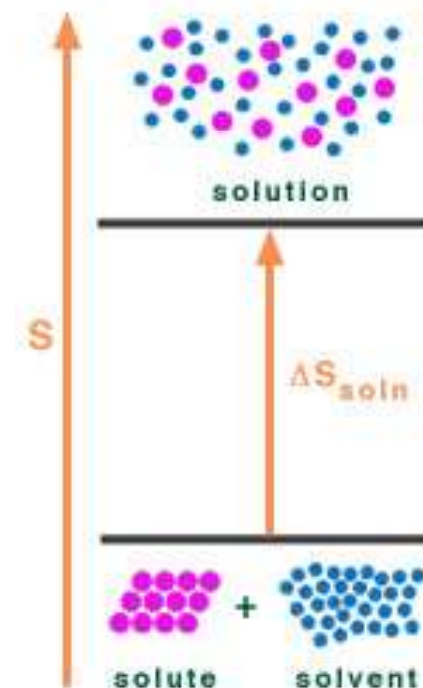


	$-\Delta H_{\text{lattice}}$	$\Delta H_{\text{hyd}}(\text{M}^+)$	$\Delta H_{\text{hyd}}(\text{X}^-)$	ΔH_{sol}	Solubility per 100g H_2O
CsF	740	-271	-504	-35	367 g
CsI	604	-271	-288	+45	74 g

Gibbsova energie a rozpouštění iontových solí



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



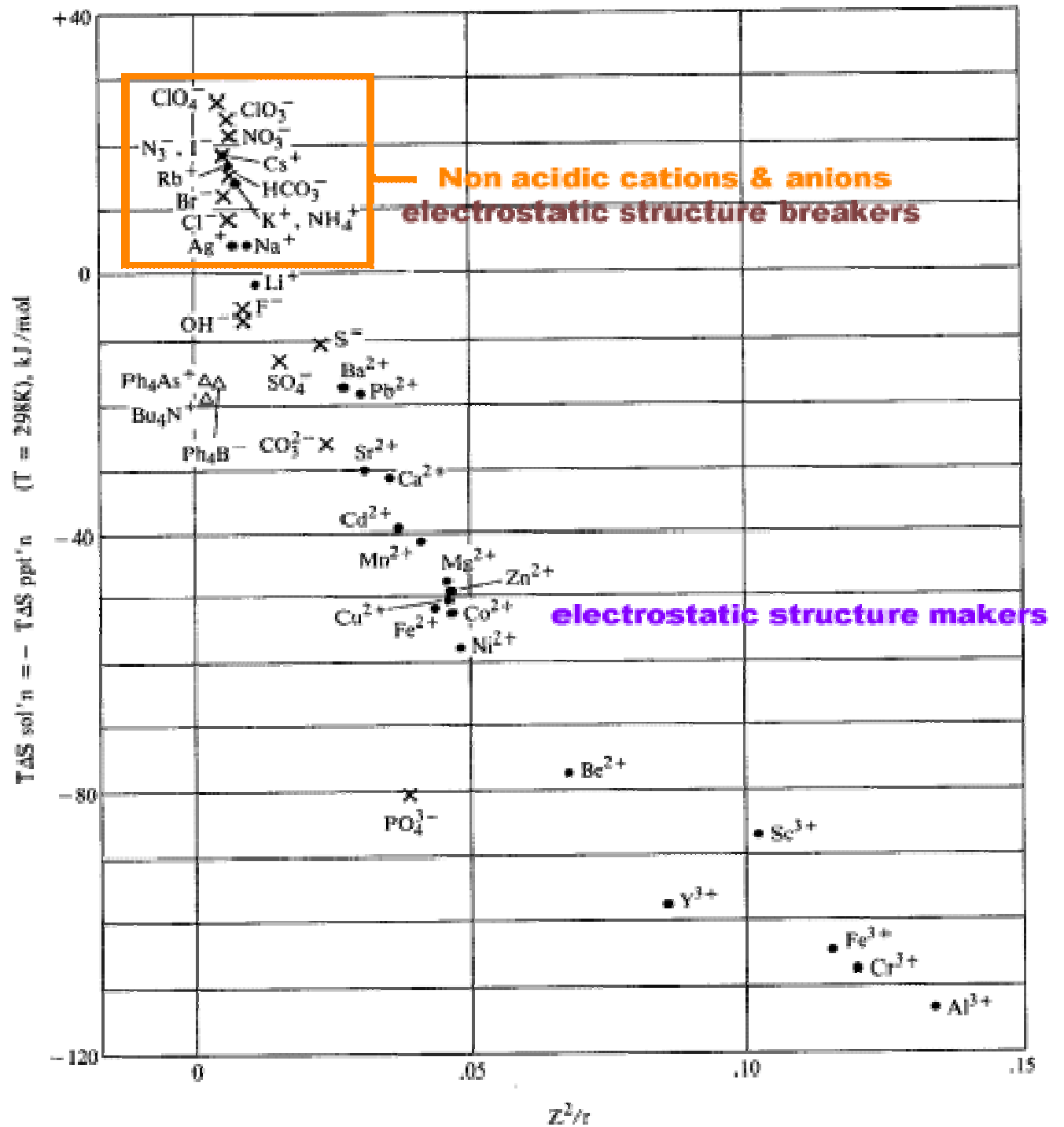
Vznik sraženin

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

Vliv polarizační schopnosti kationtů 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+}).

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

Soli Ca^{2+}	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

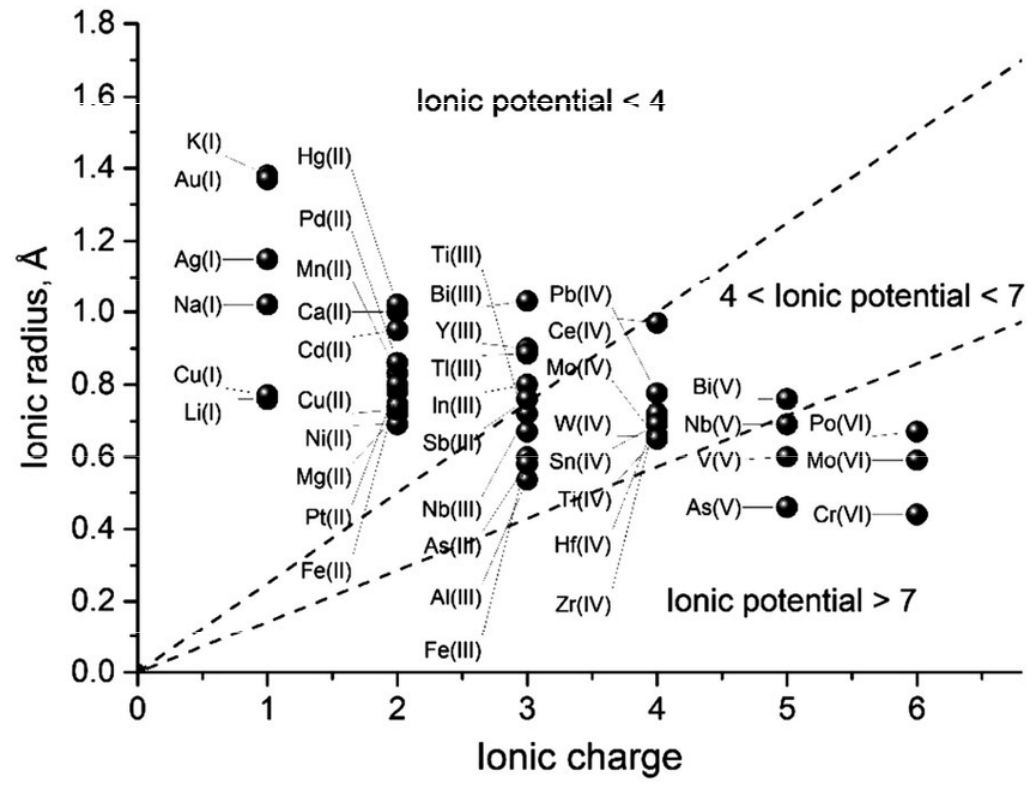
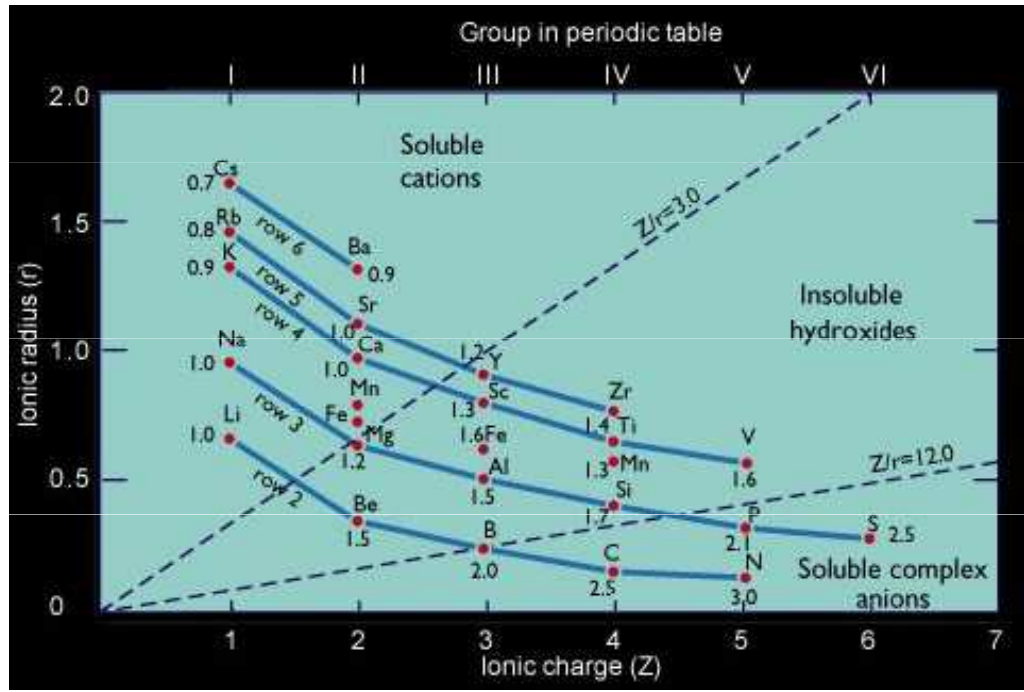
	LiF	NaF	KF	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂
Rozpustnost	0,10	1,0	11,6	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$

	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

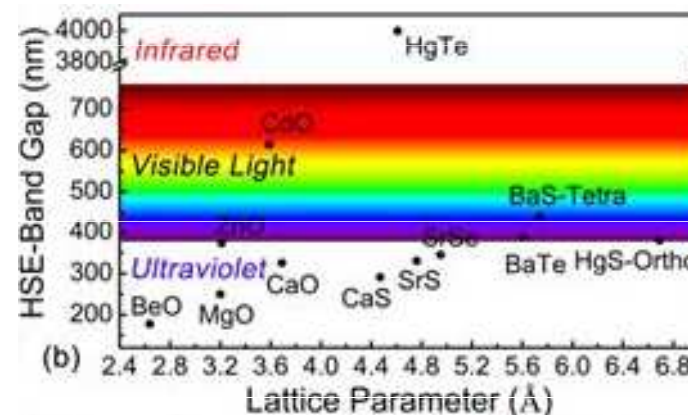
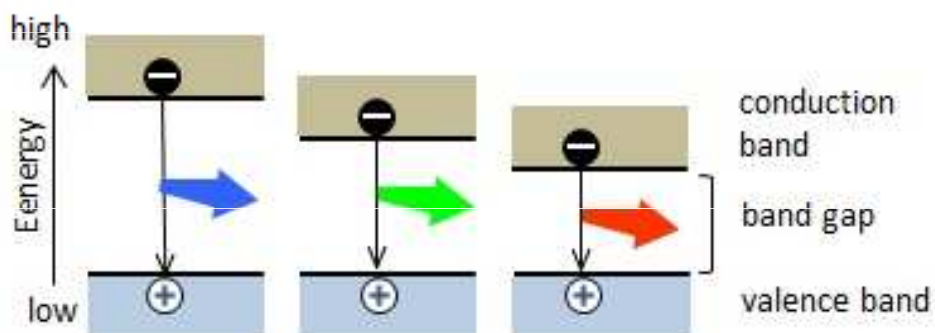
	Li ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	K ₂ CO ₃ · 1,5H ₂ O
Rozpustnost	0,18	2,0	6,0

	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 sraženin

Vlnová délka absorbovaného záření souvisí se šířkou zakázaného pásu (band gap, viz pásový model)



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

Vliv polarizace na zbarvení

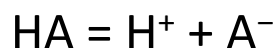
	O ²⁻	S ²⁻	Se ²⁺	Te ²⁺
Zn ²⁺	bílá	bílá	žlutá	červená
Ga ³⁺	bílá	žlutá	červená	černá
As ³⁺	bílá	oranžová	hnědočerná	černá

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

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

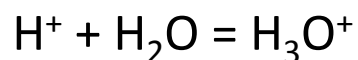
Acidobazické chování

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.

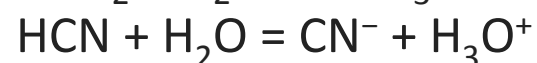
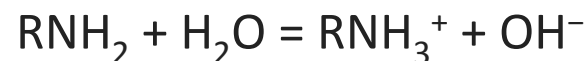
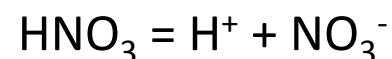
Teorie se týkala pouze protických rozpouštědel, předpokládala solvataci uvolněných protonů molekulami rozpouštědla.

kyseliny = donory protonu

zásady = akceptory protonu

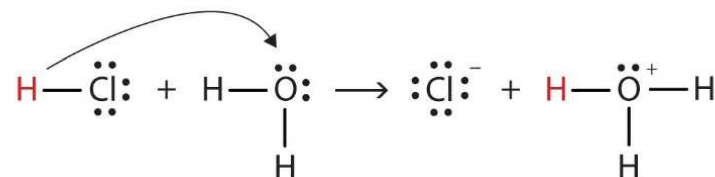
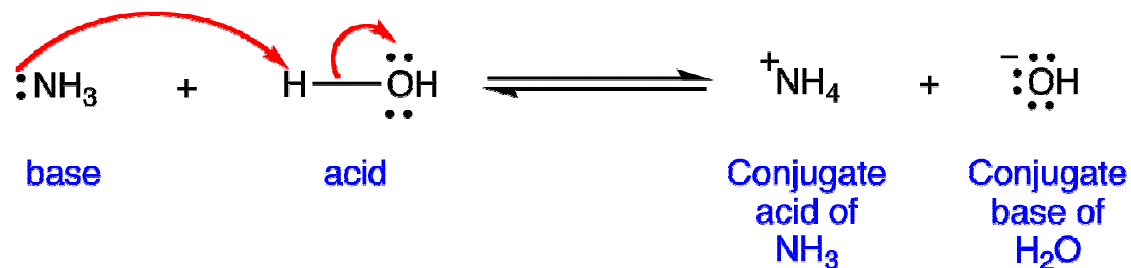
Stronger Brønsted base

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



V okamžiku uvolnění protonu přechází kyselina HA do stavu označovaného jako konjugovaná zásada A⁻.

V okamžiku navázání protonu přechází zásada (B) na její konjugovanou kyselinu (BH⁺).

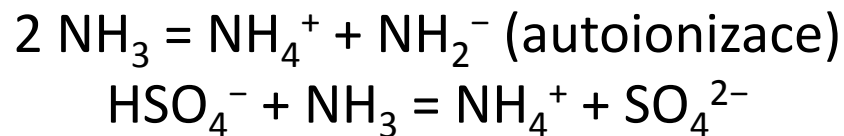


Solvoteorie

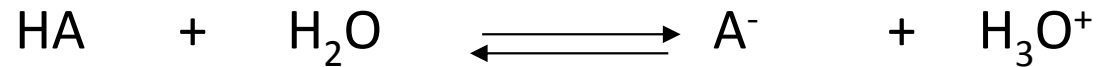
rozšíření Brønstedovy teorie pro aprotická rozpouštědla, požadavkem této teorie je autoionizace rozpouštědla.

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** :

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

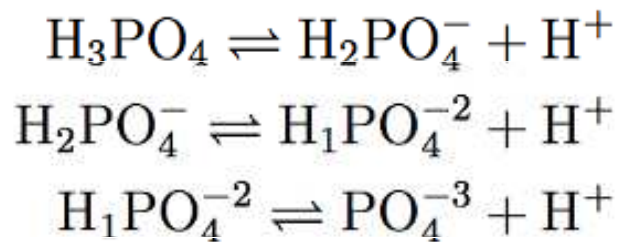
$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

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

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

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

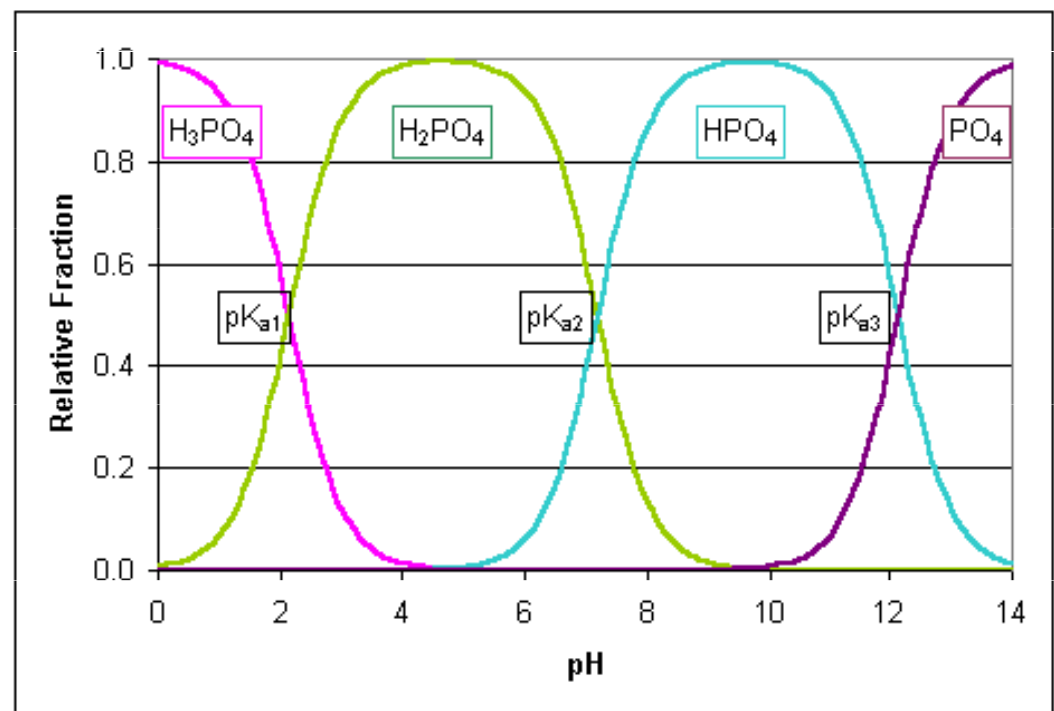
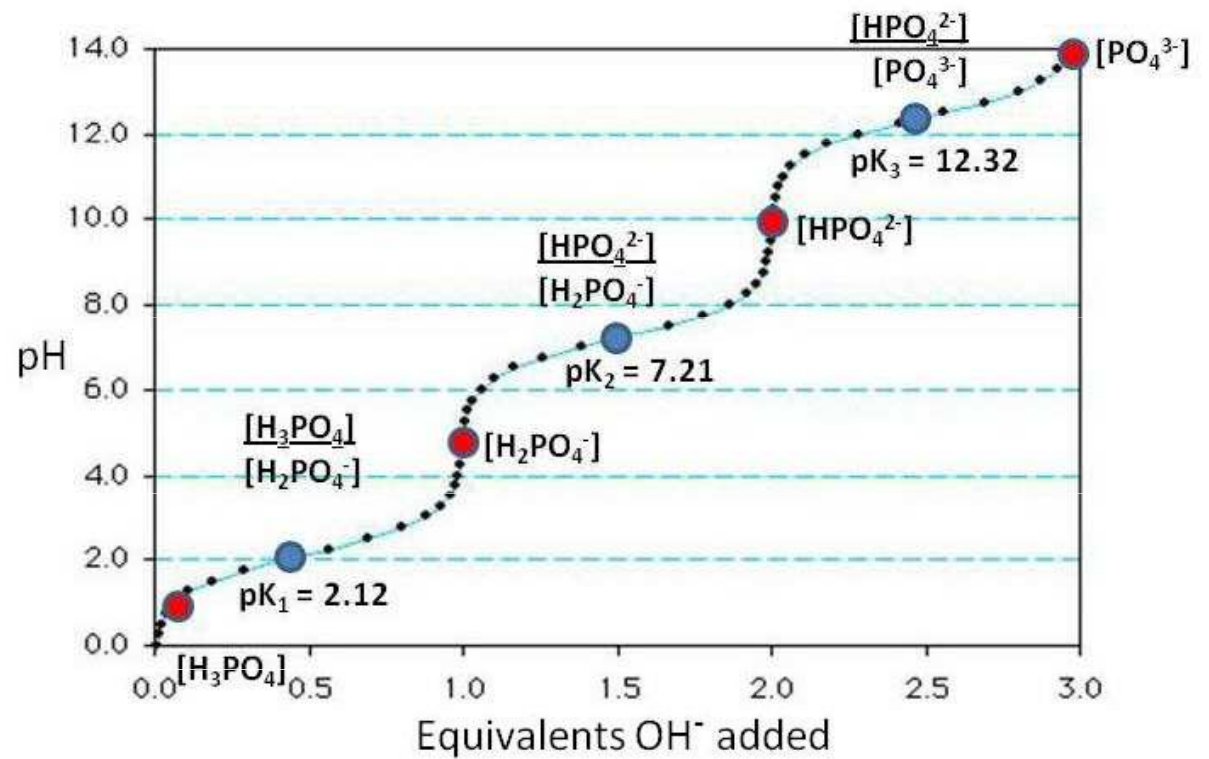
Nižší pK_a u vyšších stupňů souvisí s tím, že k uvolnění protonu ze záporně nabité částice je třeba více energie.



$$pK_a = 2.12$$

$$pK_a = 7.21$$

$$pK_a = 12.3$$



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

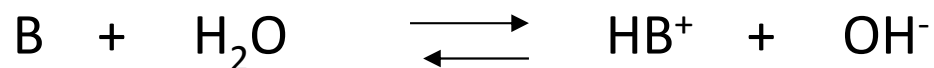
příklady: HF , H_3PO_4 , HNO_2

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

Disociace zásad ve vodě a pK_b



Disociační konstanta K_B : obdobně jako pro kyseliny

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

$$pK_a + pK_b = 14$$

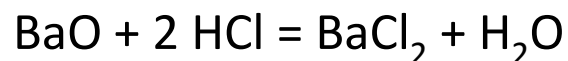
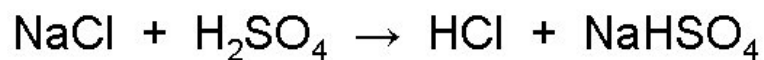
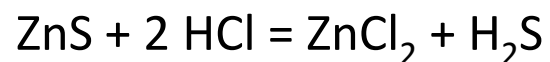
silné zásady $K_B > 10^{-2}$ *ve vodě jsou úplně disociovány* příklady: hydroxidy, oxidy, sulfidy a hydridy alkalických kovů a kovů alkalických zemin

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

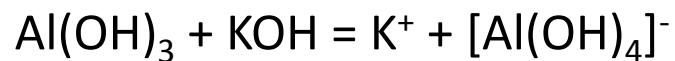
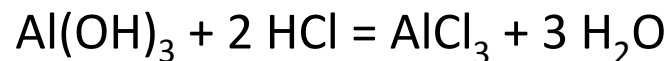
slabé zásady $K_B < 10^{-4}$ *ve vodě jsou nepatrně disociovány*
příklady: NH_3 , siřičitany, hydrogenuhličitany, hydrogensulfidy



Síla kyselin a reaktivita

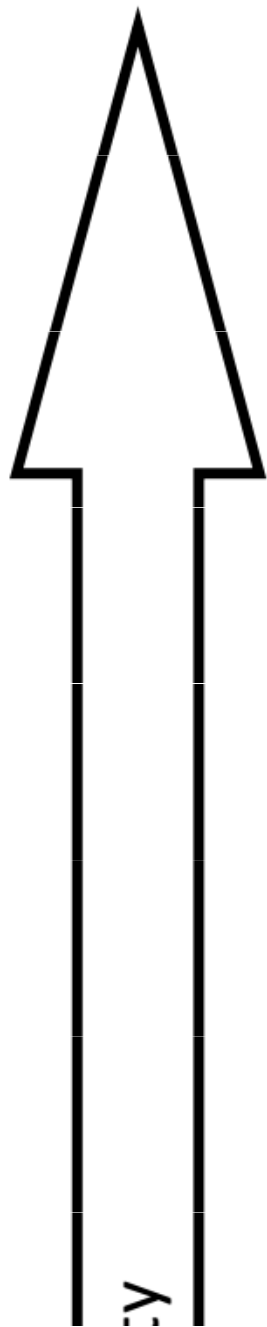
1. Silnější kyselina má schopnost vytěsnit slabší kyselinu (tedy její anion) z její soli.



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



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.

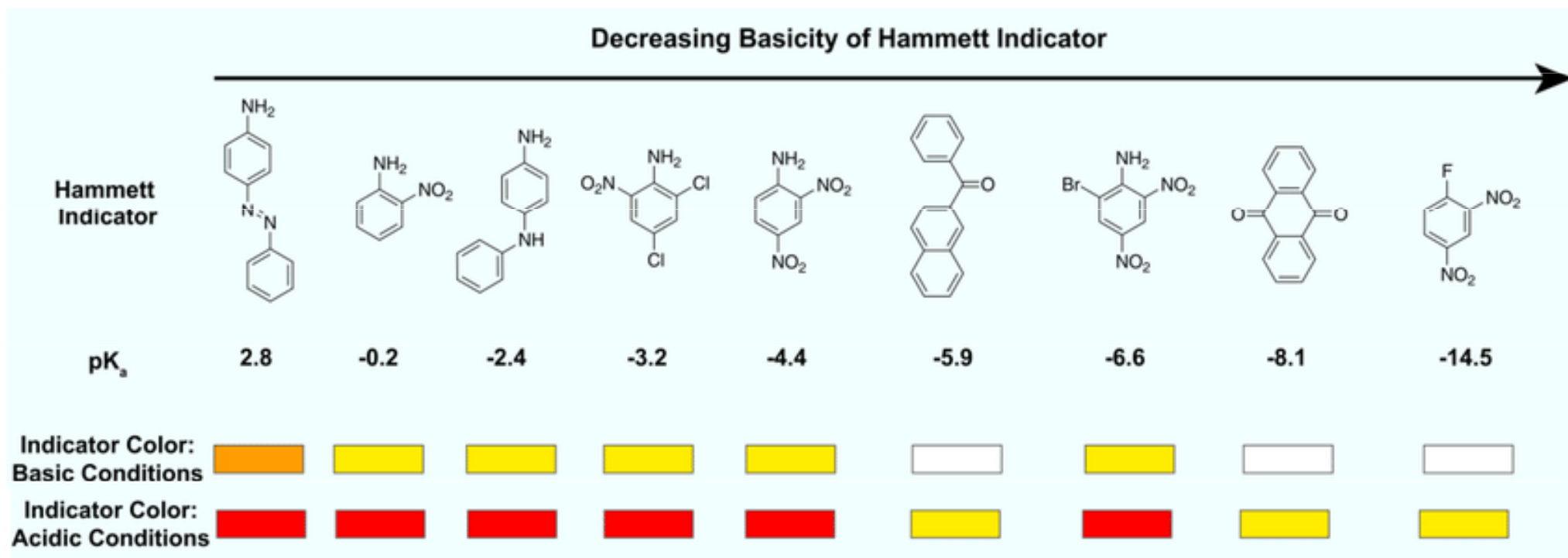
$$H_0 = pK_A(InH^+) + \log \frac{[In]}{[InH^+]} = -\log a_{H_3O^+} - \log \frac{\gamma_{In}}{\gamma_{InH^+}}$$

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

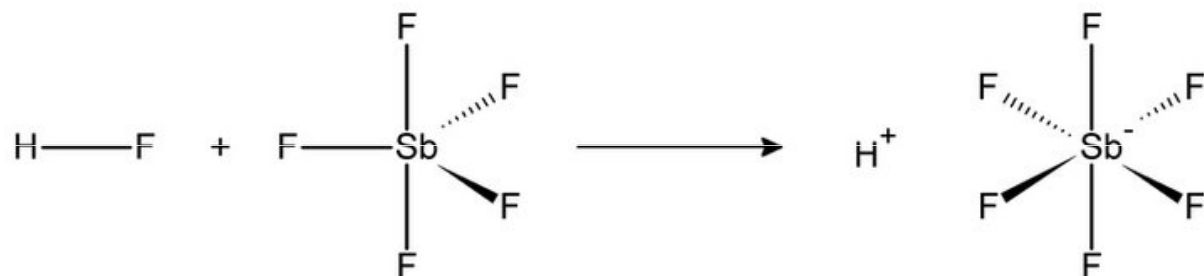


Indicator	Basic color	Acid color	pK _a	Acid strength/ wt% H ₂ SO ₄
Natural red	Yellow	Red	+3.3	8 × 10 ⁻⁸
Phenylazonaphthylamine	Yellow	Red	+4.0	5 × 10 ⁻⁵
Butter yellow	Yellow	Red	+3.3	3 × 10 ⁻⁴
4-Benzeneazodiphenylamine	Yellow	Purple	+1.5	2 × 10 ⁻²
Dicinnamalacetone	Yellow	Red	-3.0	48
Benzalacetophenone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

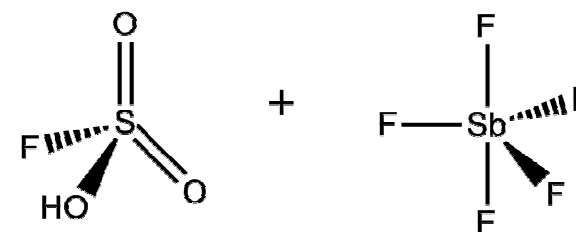
Superkyseliny

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

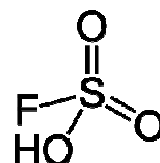
Kyselina fluoroantimoničná (nejsilnější) ($H_0 = -31,3$)



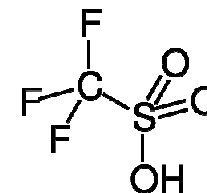
Magická kyselina (směs kyseliny fluorsírové a fluoridu antimonického, molární poměr 1:1) ($H_0 = -19,2$)



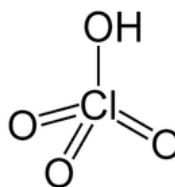
Kyselina fluorosírová ($H_0 = -15,1$)



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

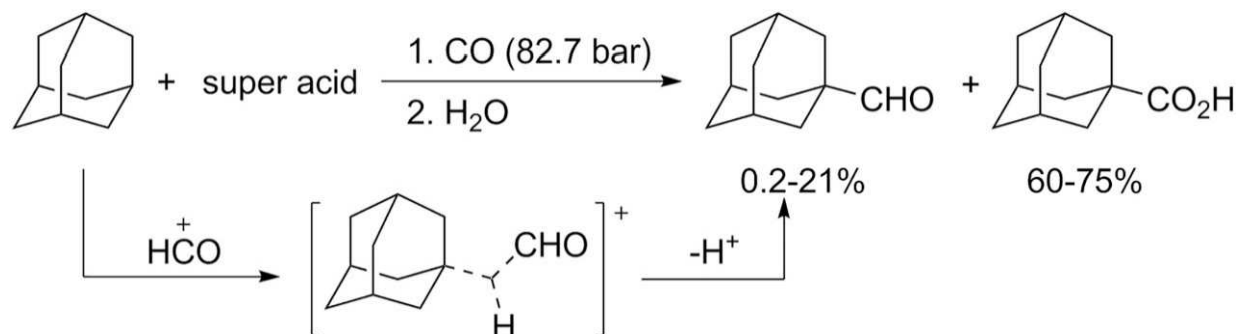
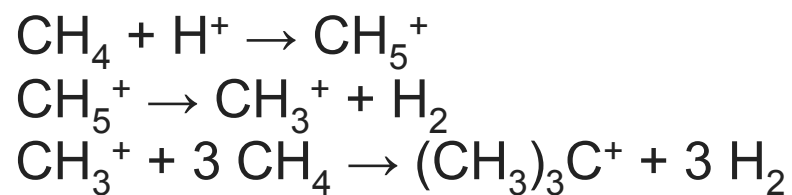
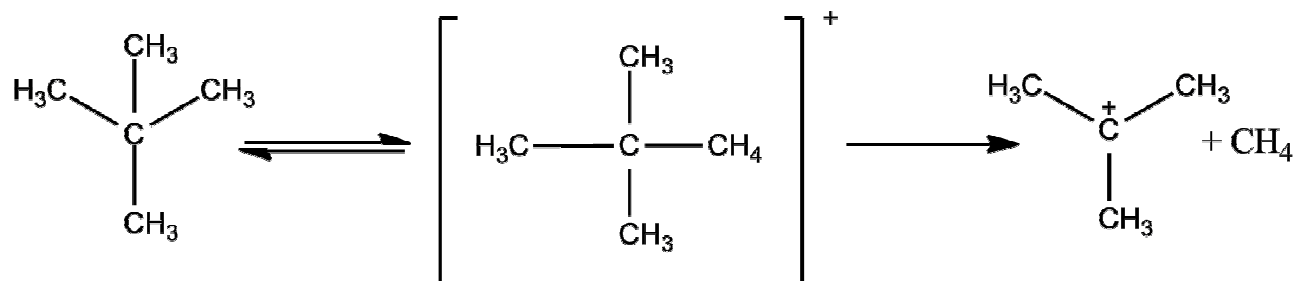


Kyselina chloristá ($H_0 = -13,0$)



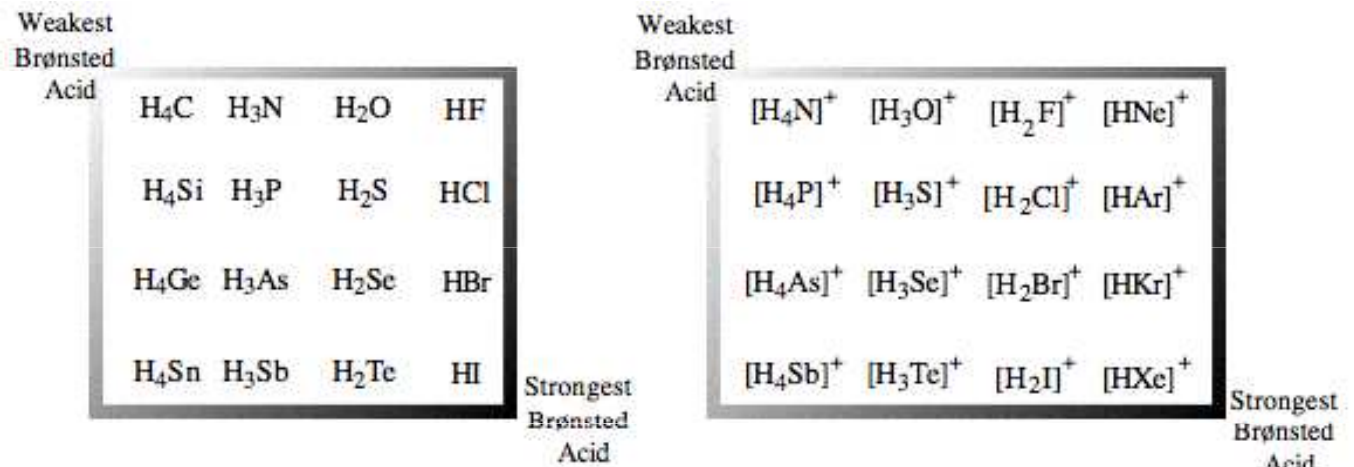
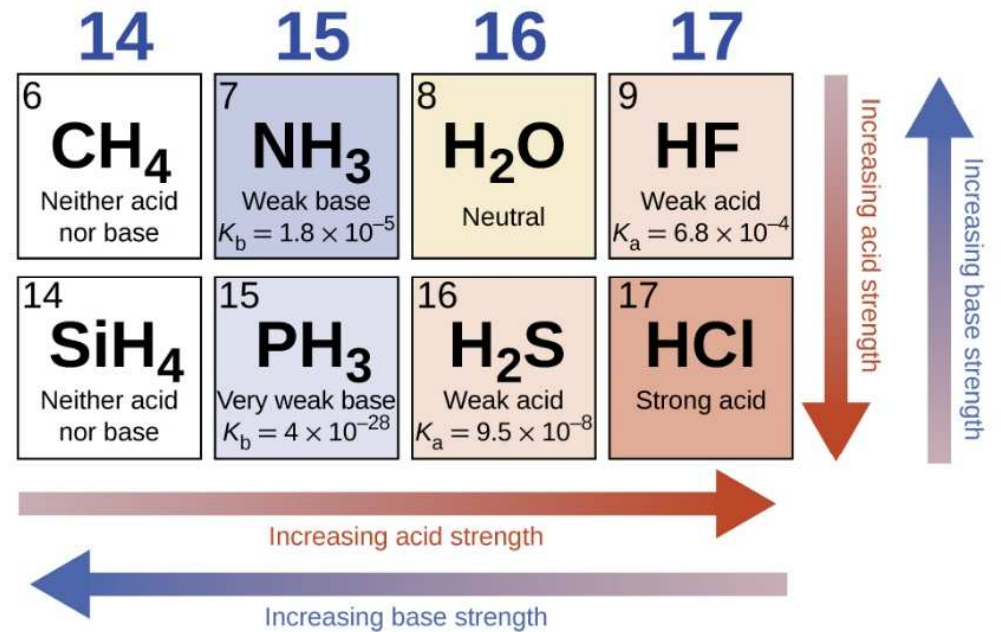
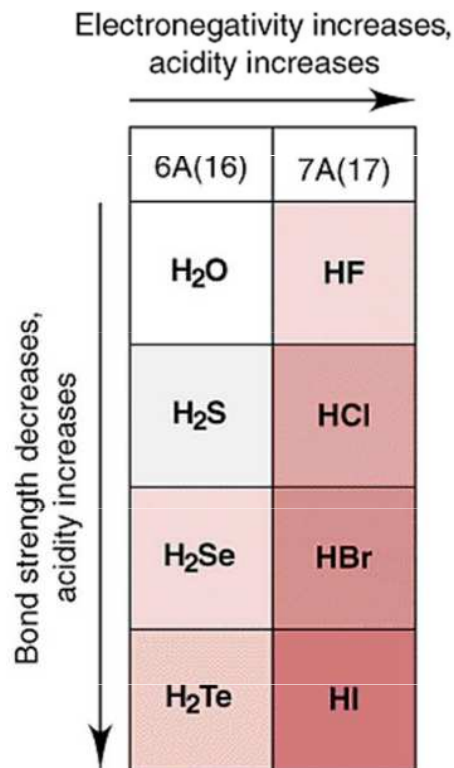
Superkyseliny

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



Acidobazické chování hydridů

s atomovým číslem vzrůstá ve skupinách i periodách kyselý charakter hydridů



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

	K _a
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

	K _a	pK _a
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	 Strongly acidic
 Weakly basic	 Moderately acidic
 Amphoteric	 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.

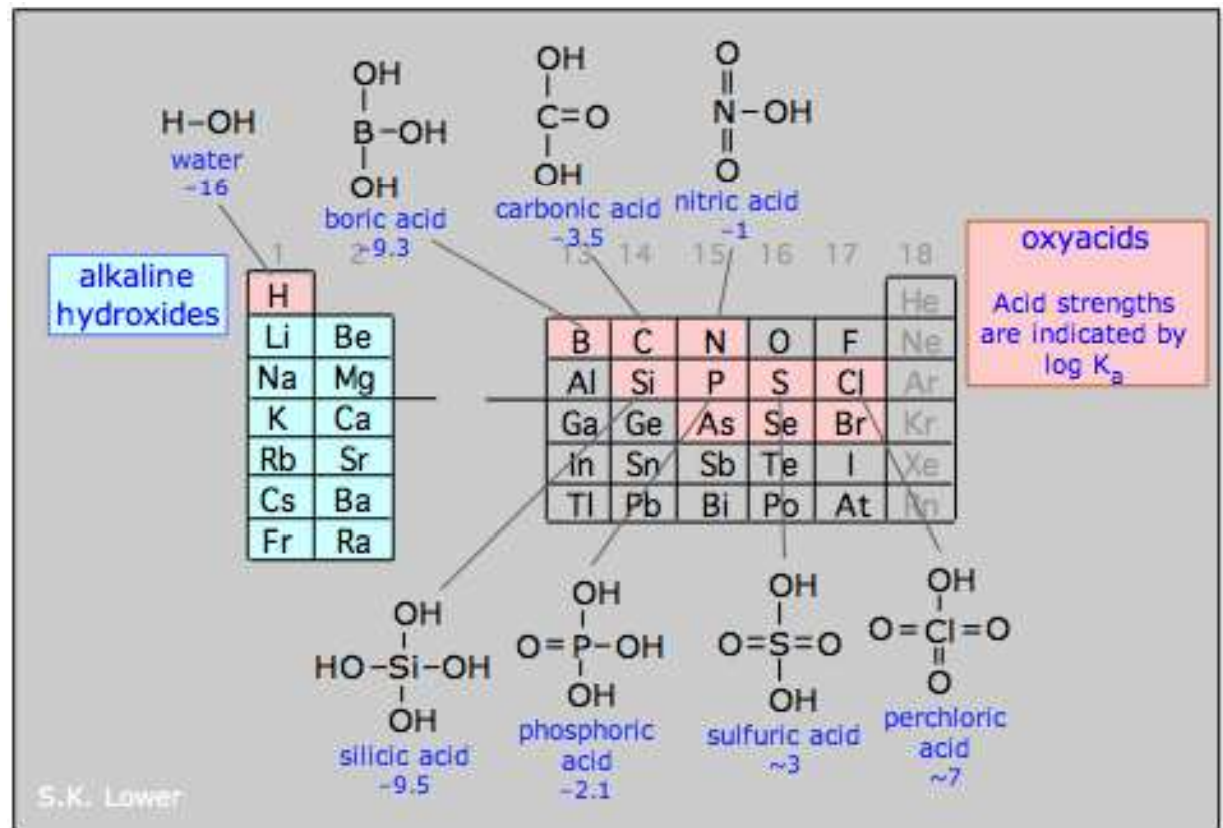
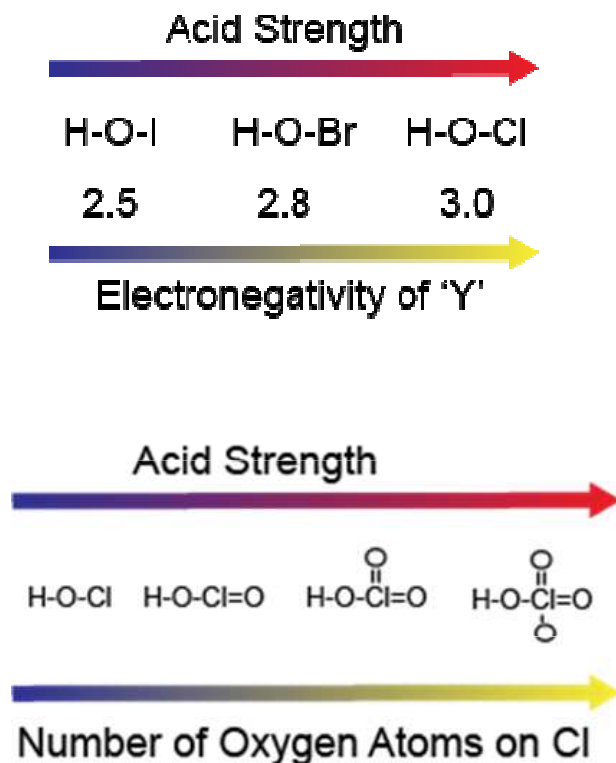
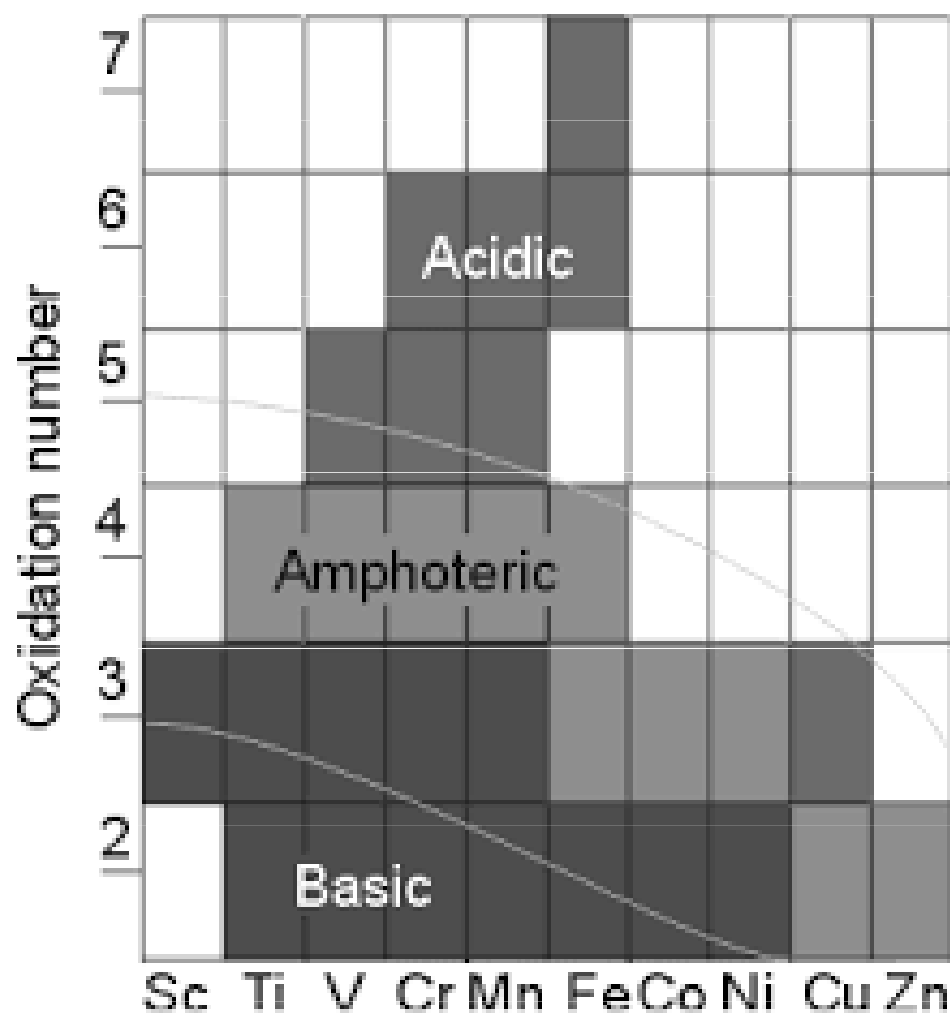


TABLE 16.6 Electronegativity Values (EN) of Y and Acid-Dissociation Constants (K_a) of the Hypohalous Acids, H—O—Y

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



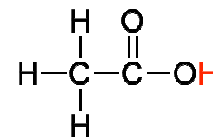
Oxoacids that have different central atoms which are from the same Group of the periodic table have increasing acid strength with **increasing electronegativity** of the central atom.

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			

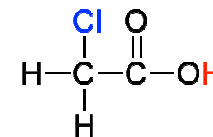
↑ increasing electronegativity

↑ stronger acid

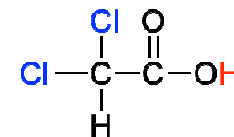
Vliv substituentu



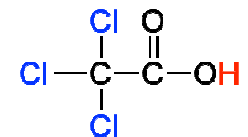
$$\text{pK}_a = 4.8$$



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



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



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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

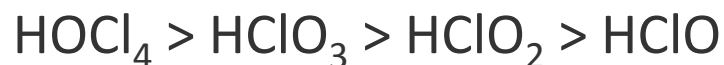
$$\text{SiO}_4^{4-} \quad V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -4, n_A = 4, \text{B.O.} = 2 + (-4/4) = 1$$

Pravidla pro odhad hodnot pK_a

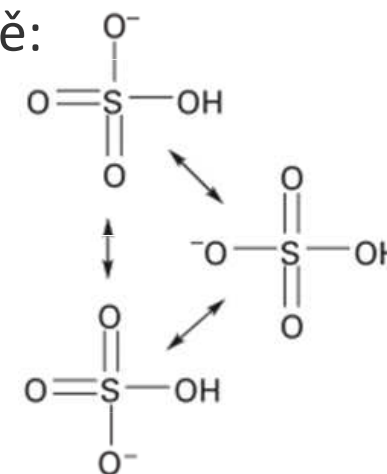
Paulingova pravidla

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 dovoluže vysvětlit pokles acidity oxokyselin chloru v řadě:



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



Příklad

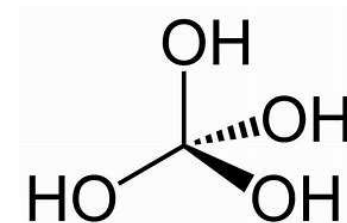
H_2SeO_4

1. vzorec kyseliny: $O_2Se(OH)_2$
2. pK_a do prvního stupně (disociován jeden proton) podle Paulingových pravidel:
$$pK_a = 8 - 5 \cdot 2 = -2$$
 (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.



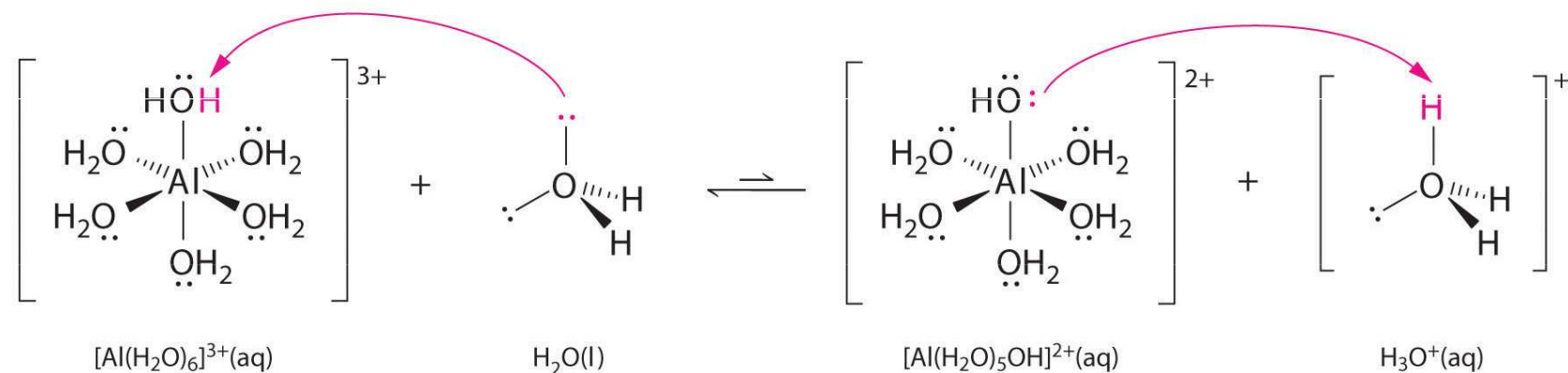
$$\text{pK}_a = 2.1 + 4.9(n - 1), \text{ kde } n = 1, 2, 3 \text{ pro } K_1, K_2, K_3$$

$X(OH)_m$	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	SeO ₂ (OH) ₂	-3		
		TeO(OH) ₂	2,7				
		NOOH	3,3	NO ₂ OH	-1,4		
		PO(OH) ₃	2,1				
		HPO(OH) ₂	1,8				
		H ₂ PO(OH)	2,0				
		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						

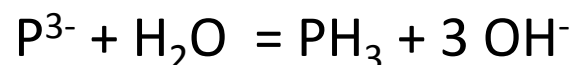
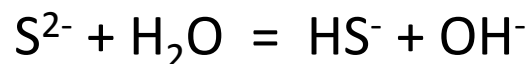
Polarizace iontů a acidobazické vlastnosti

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).

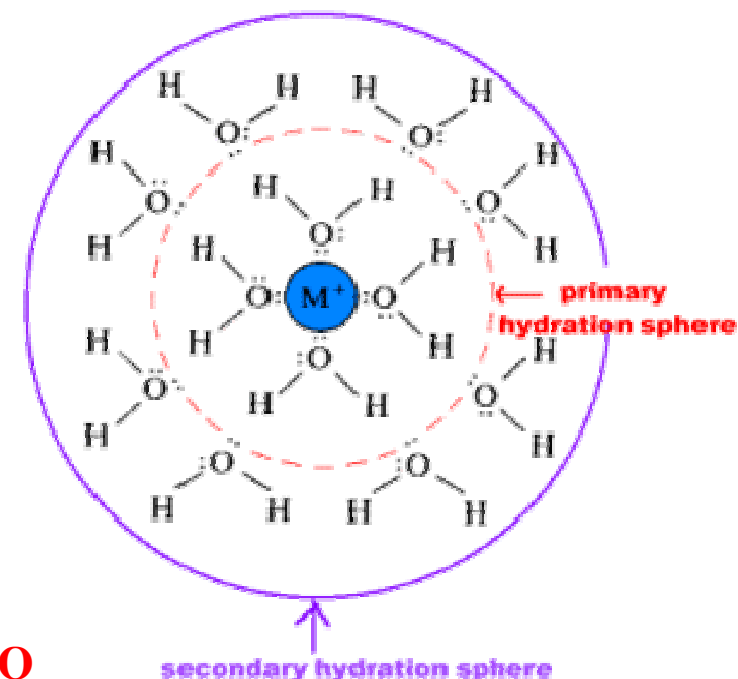
1) Nestabilní kationty vytvářejí ve vodném prostředí aquakationty, které reagují jako bronstedovské kyseliny



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

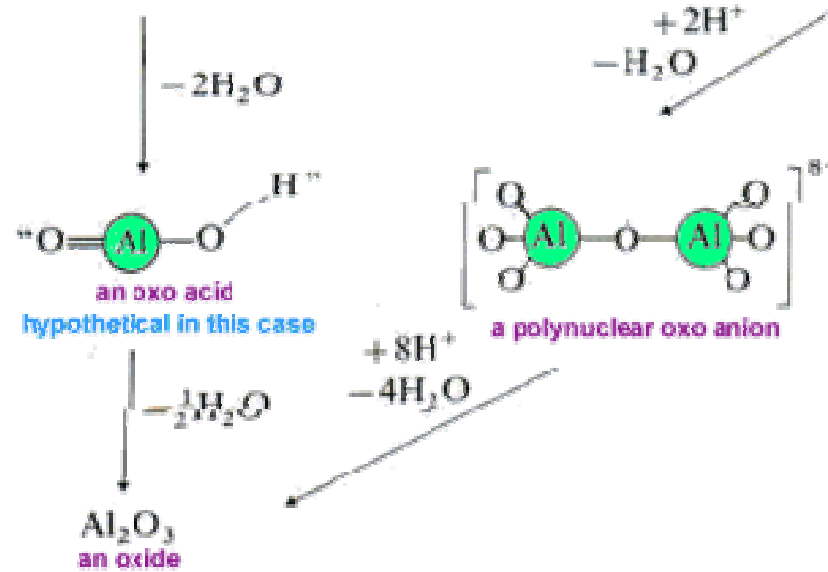
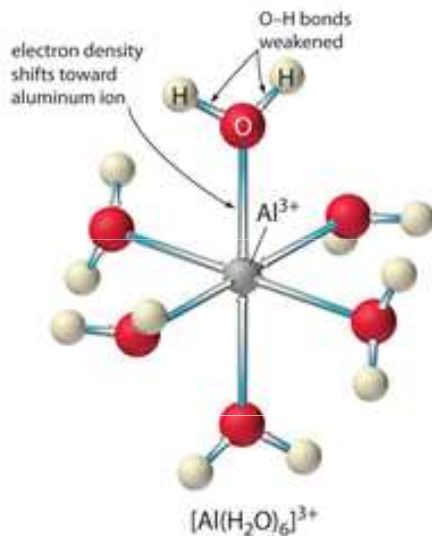
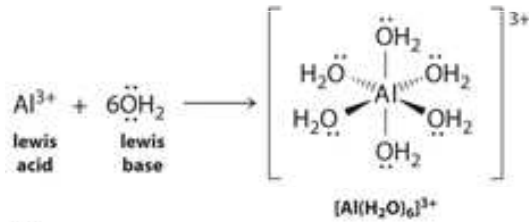
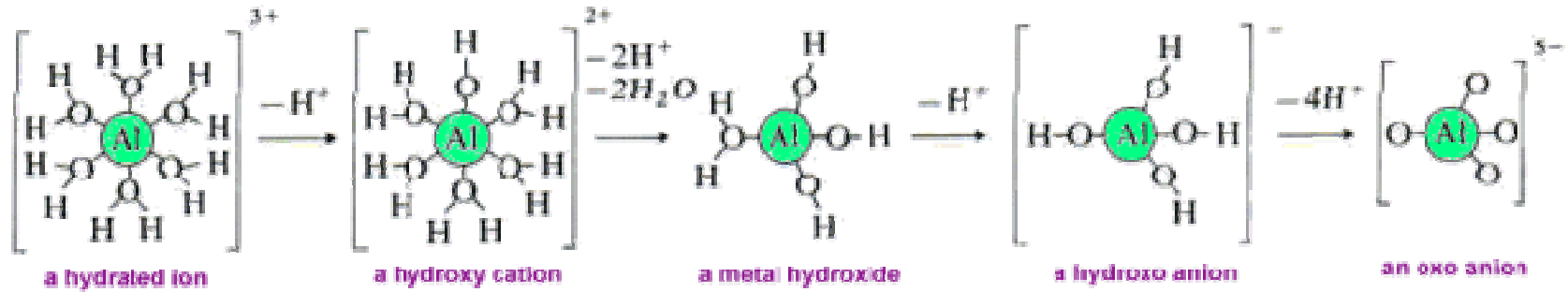
Hydration Numbers and Hydrated Radii of Some Hydrated Ions

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.

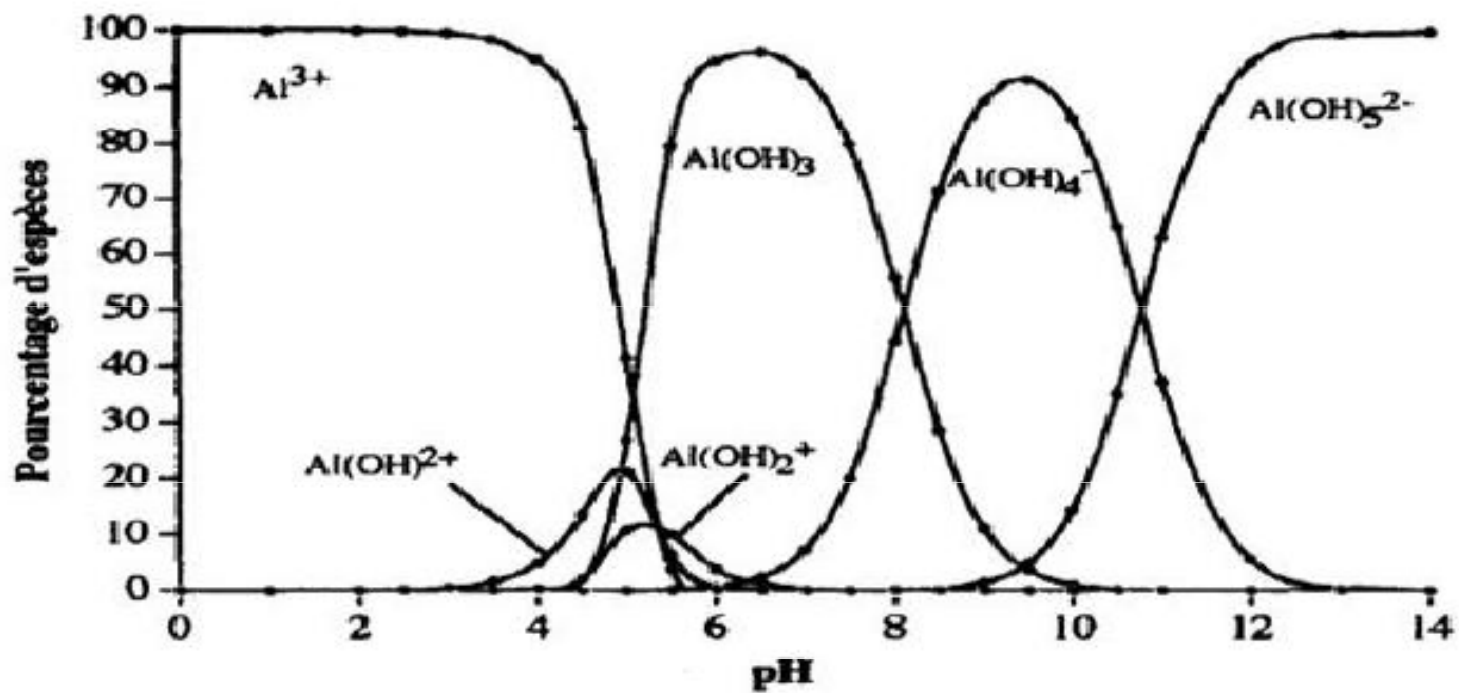
NOTE: Z^2/r ratios corrected for electronegativity using equation (2.11).

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

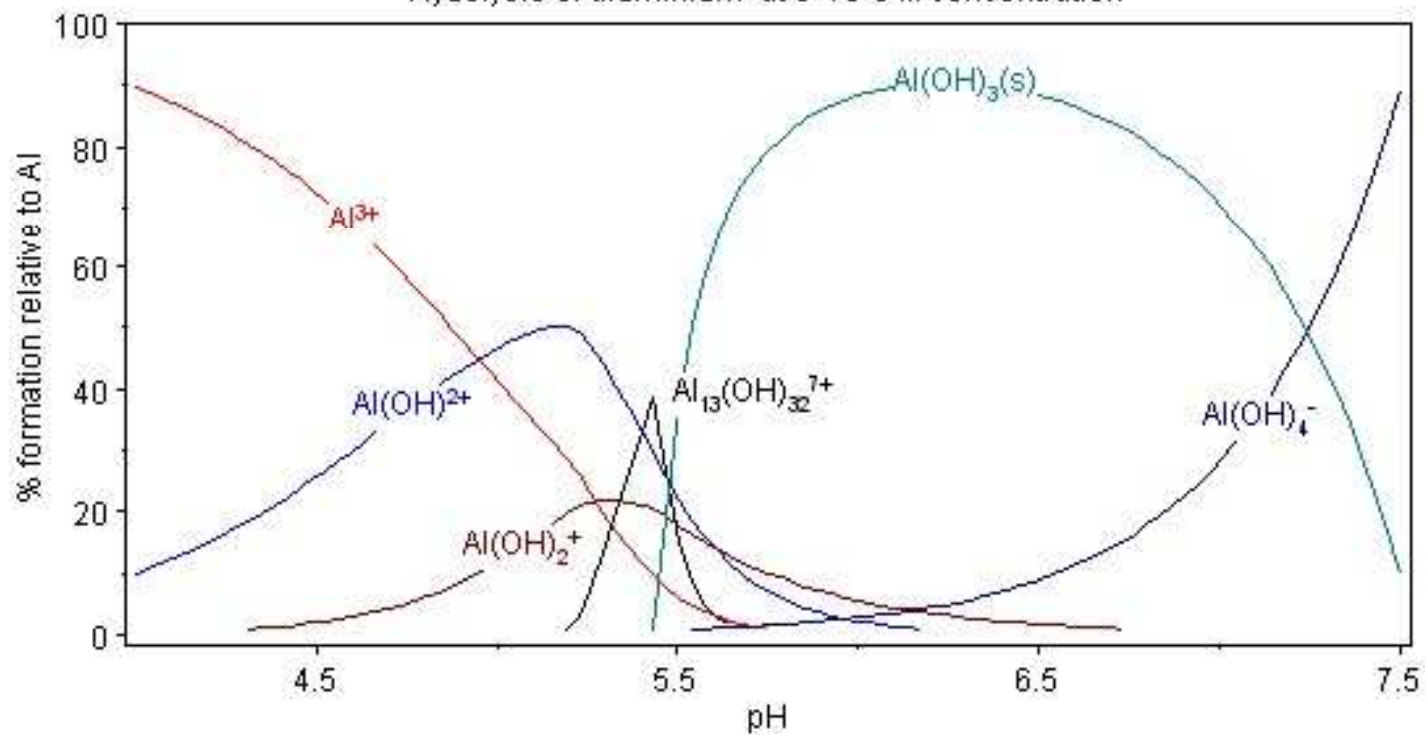


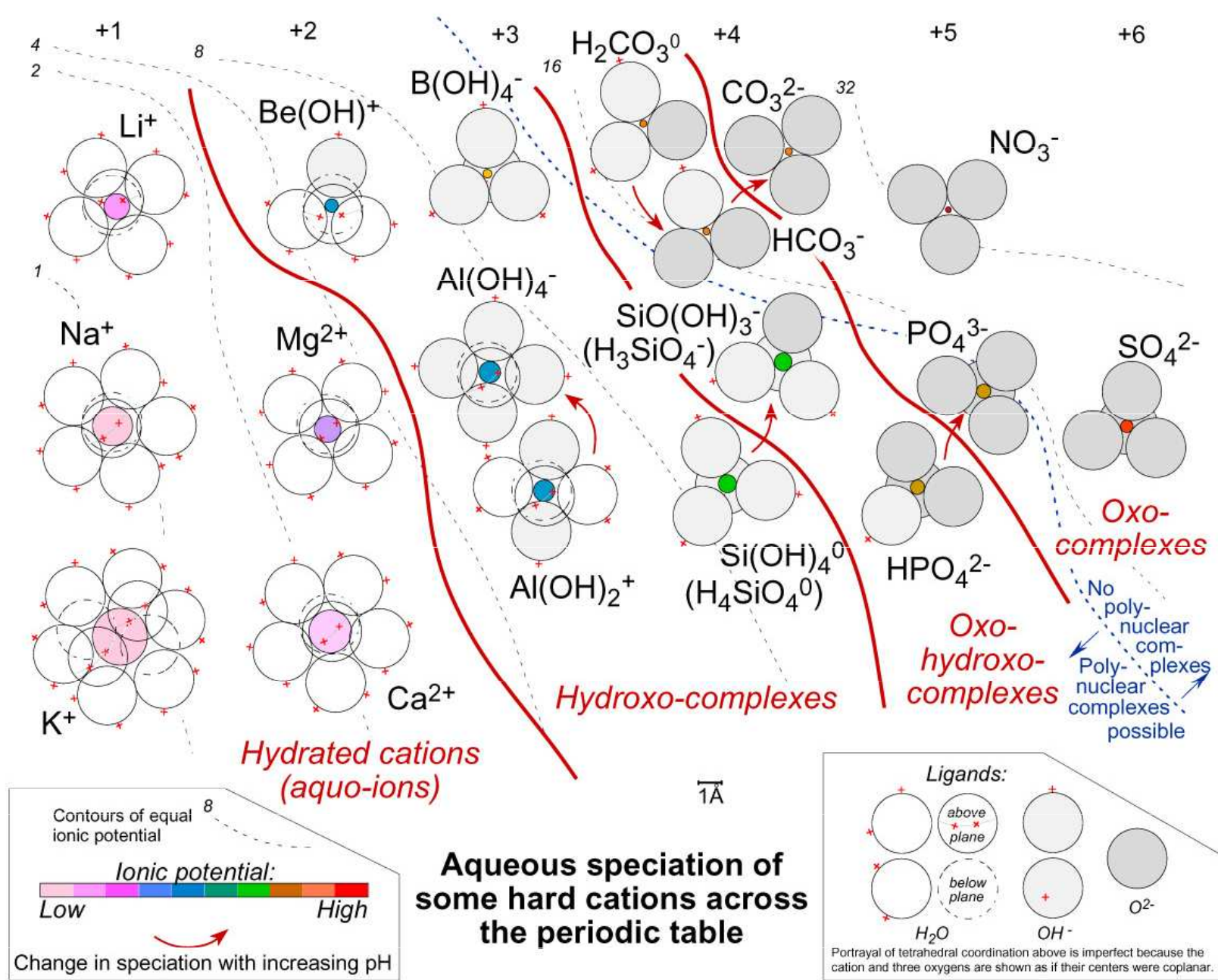
pH při kterém se sráží hydroxid:

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



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







No	Type of salt is involved in hydrolysis	Mechanism of hydrolysis	Cations types	Anions types
1	A salt formed between a strong acid and a strong base is an neutral salt	No hydrolysis (pH=7)	Strong base cations	Strong acid anions
			Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	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	Strong acid anions
			Insoluble in water base cations: NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ and others	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	Weak acid anions
			Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	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	Weak acid anions
			Insoluble in water base cations: NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ and others	F ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , S ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , SiO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻

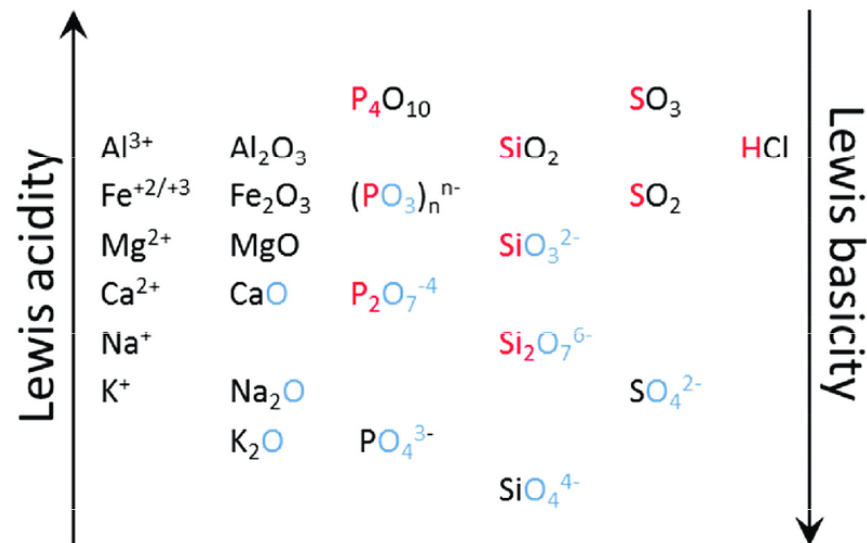
The effect of the charge on the metal ion on acidity:

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



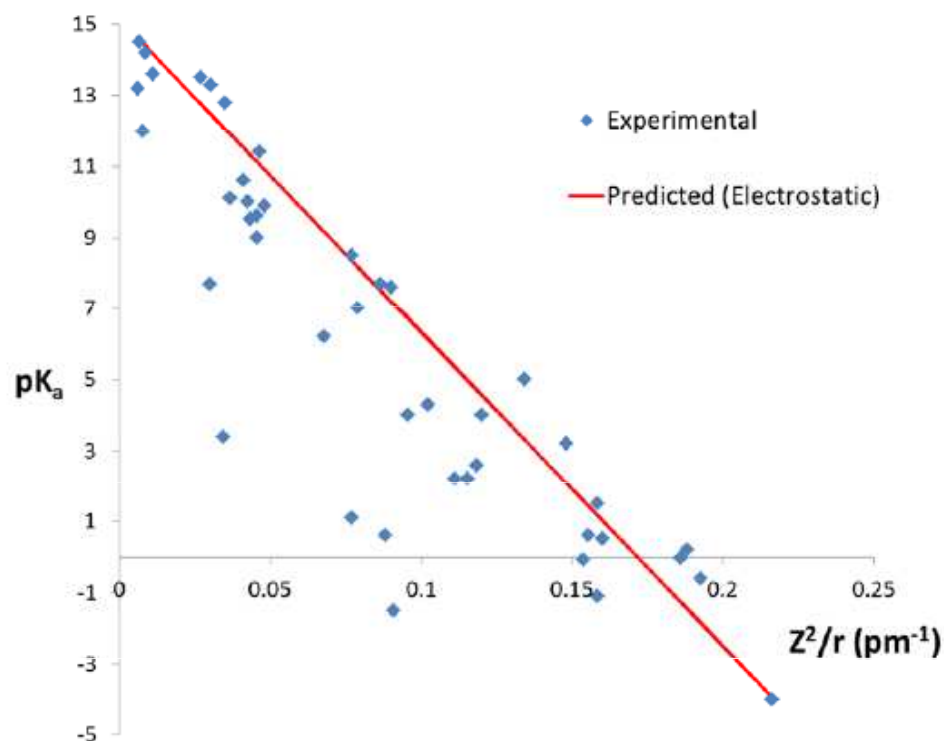
Metal ion	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Cd ²⁺	Ba ²⁺	Ce ³⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺
r / Å	0.69	0.72	0.74	1.26	0.97	1.34	1.034	1.10	1.32	0.96
ρ	1.45	1.28	1.18	0.12	0.52	0.20	0.65	0.36	0.21	0.81

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."

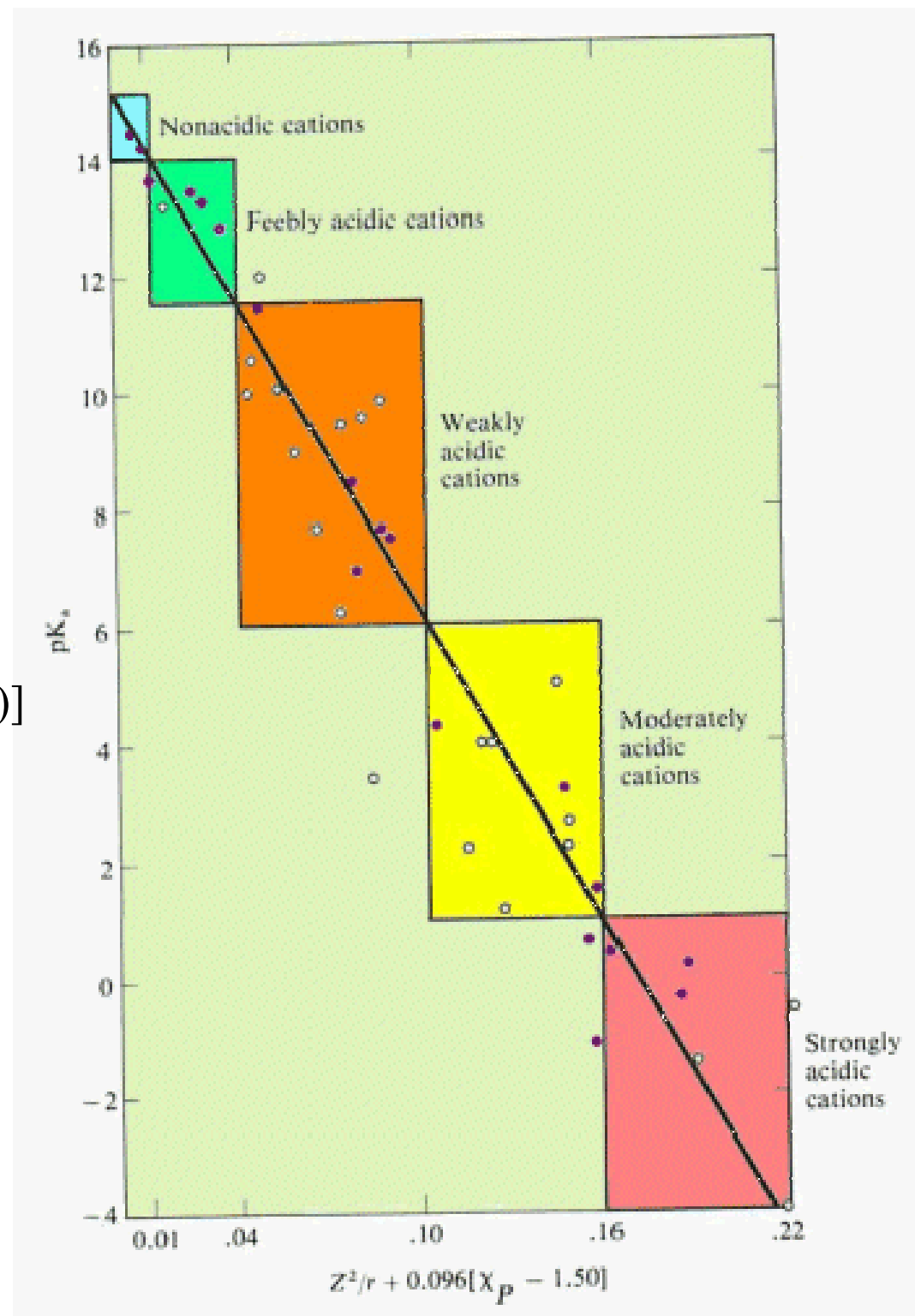
Vliv elektronegativity

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:

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

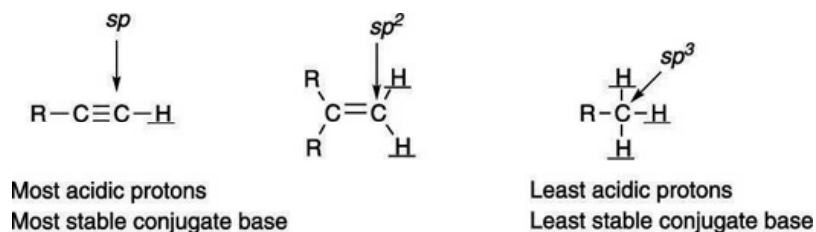
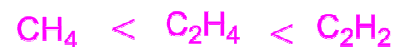
Platí jen pro prvky jejichž Paulingova elektronegativita je větší než 1,5)



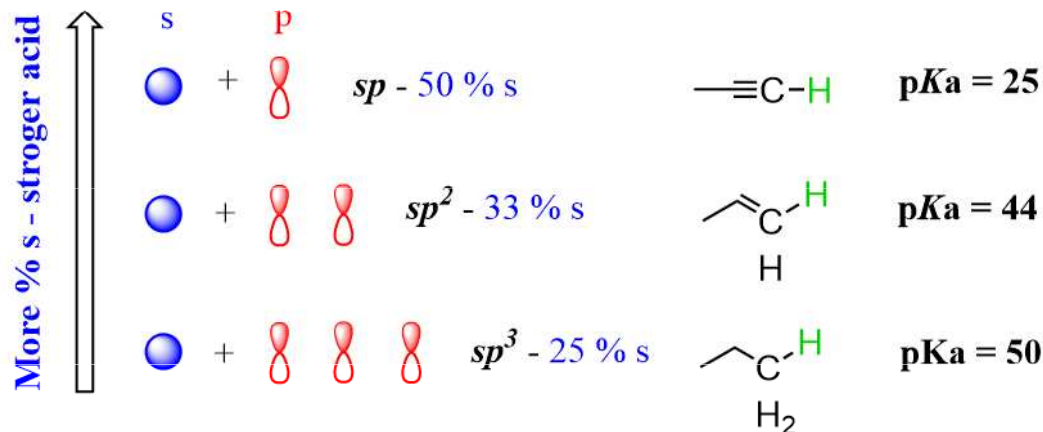
Hybridizace a acidobazické vlastnosti

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).

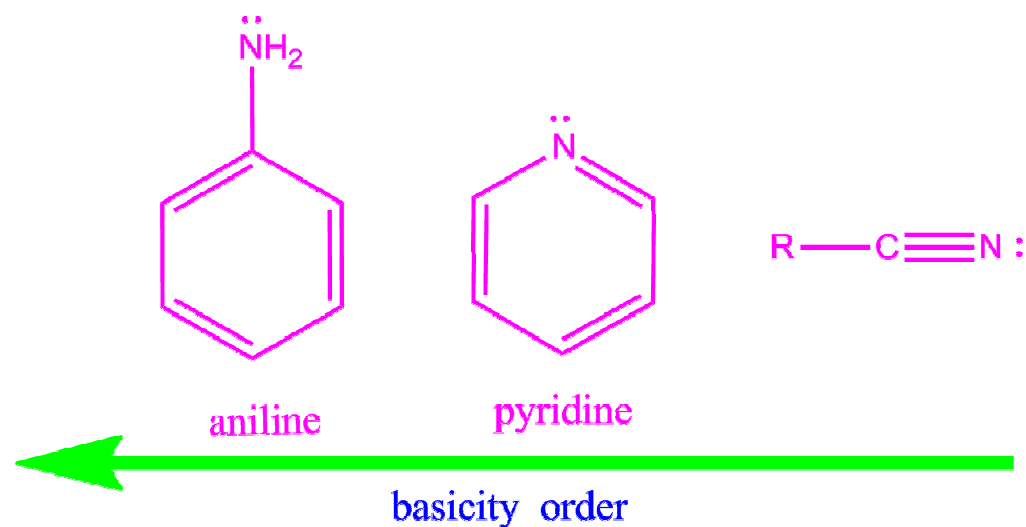
	CH ₄	H ₂ C=CH ₂	HC≡CH
molecules	methane	ethylene	acetylene
hybrid orbitals of carbon	sp ³	sp ²	sp
% of s character	25%	33%	50%
electronegativity	2.48	2.75	3.29



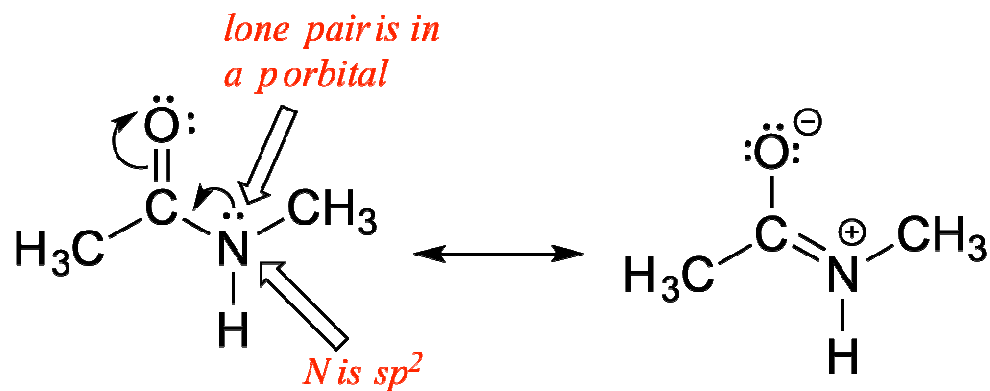
Hybridization Effect on the Acidity of Hydrocarbons



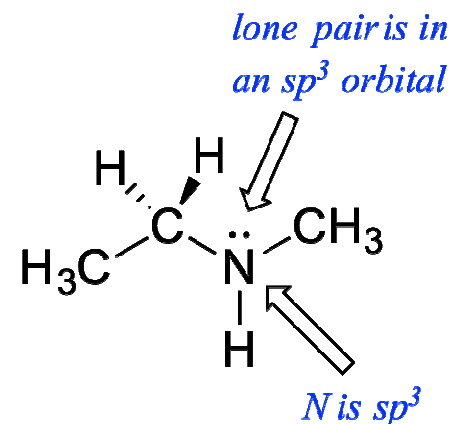
Se zvyšujícím se p-charakterem hybridního orbitalu **dusíku** dochází u ke zvýšení bazicity v příslušné N-H vazbě.



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



amide



amine

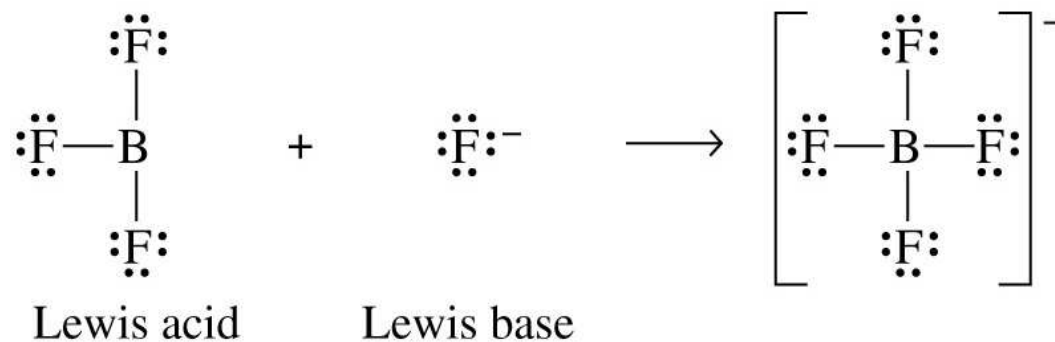
Lewisova teorie kyselin

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^-

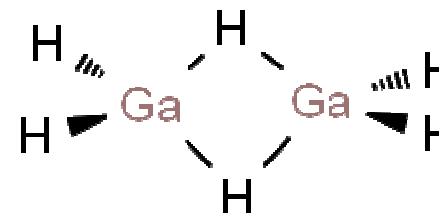
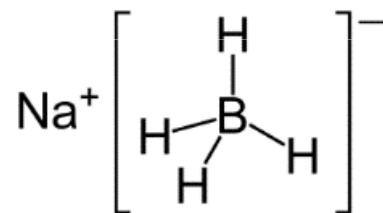
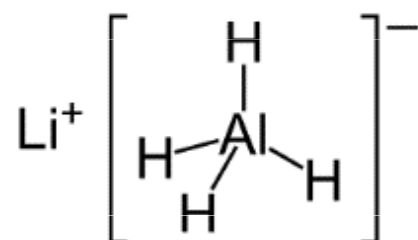
Lewisova teorie

			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/base complex

 Lewis acid

 Lewis base



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)

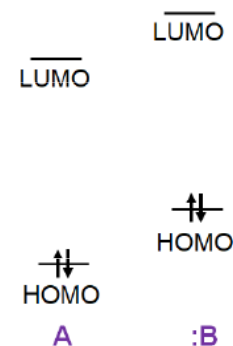
Tvrdé Lewisovy zásady (HB) mají malé iontové poloměry, bývají silně solvatovány, jsou vysoce elektronegovní, slabě polarizovatelné a mají vysokou energii nejvyššího obsazeného molekulového orbitalu (HOMO).

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

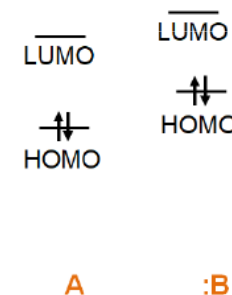
Měkké Lewisovy zásady (SB) mají velké atomové poloměry, středně velké hodnoty elektronegovity, jsou silně polarizovatelné a mají nízkou energii nejvyššího obsazeného molekulového orbitalu (HOMO).

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

Typical Frontier Orbitals for Hard Acids and Bases

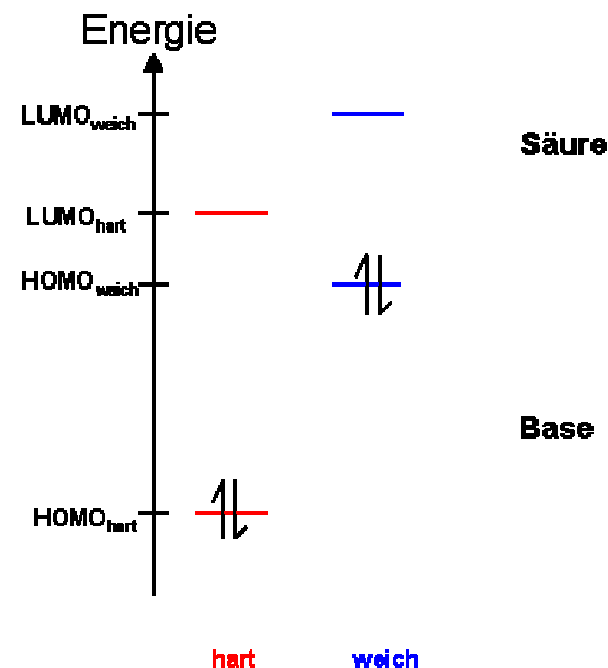


Typical Frontier Orbitals for Soft Acids and Bases



HARD-SOFT ACIDS & BASES
CHARACTERISTICS & DIFFERENCES

<p>HARD ACID</p> <p>Small ionic radius High positive charge Low electronegativity High energy LUMO</p>	<p>SOFT ACID</p> <p>Large ionic radius Low positive charge Intermediate electronegativity Low energy LUMO</p>
<p>HARD BASE</p> <p>Small radius High electronegativity Weak polarizability High energy HOMO</p>	<p>SOFT BASE</p> <p>Large radius Intermediate electronegativity High polarizability Low energy HOMO</p>



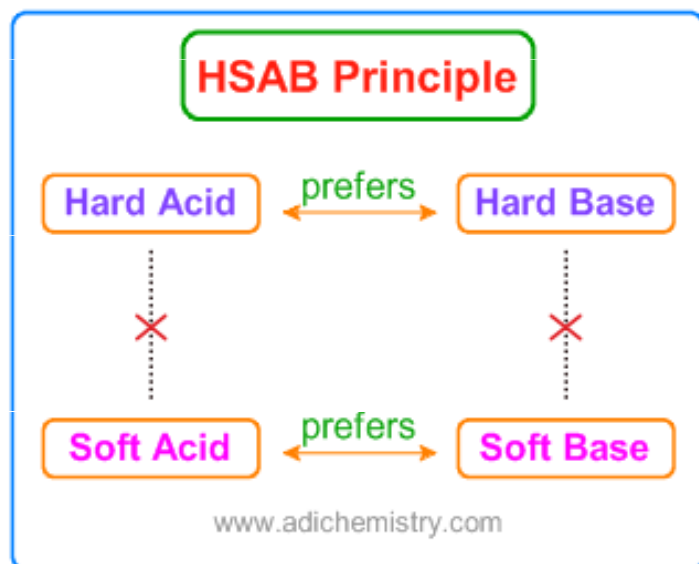
Hard acid	Soft acid	Hard base	Soft base
Small size, high positive charge, not easily distorted, polarized	Large size, small or zero positive charge, several valence electrons-easily distorted	Valence electrons tightly held	Valence electrons easily distorted
H ⁺ , Mg ²⁺	Ag ⁺ , Pd ²⁺	F ⁻ and CO ₃ ²⁻	S 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^-) .		

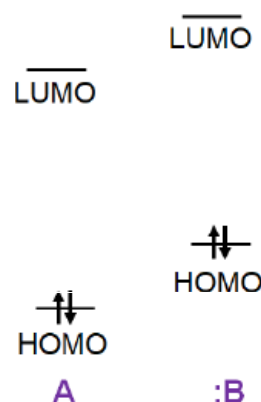
Borderline acids		Borderline bases	
Säuren im grenzbereich (ger.) Acido fronterizo (spa.) Acide à la limite (fra.)	Acidi di frontiera (ita.) пограничные кислота (rus.) pograniczne kwasy (pol.)	Basen im grenzbereich (ger.) Base fronterizo (spa.) Base à la limite (fra.)	Basi di frontiera (ita.) пограничные 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^-		

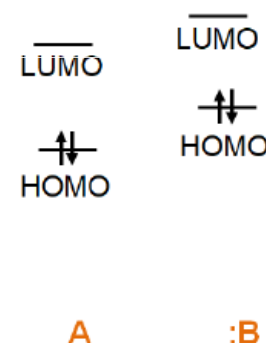
Podle HSAB tvrdé kyseliny (hard acids, HA) preferují vazbu s tvrdými bázemi (hard bases, HB) za vzniku iontových sloučenin, zatímco měkké kyseliny (soft acids, SA) preferují vazbu s měkkými bázemi (soft bases, SB) za vzniku kovalentních sloučenin.



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 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)". Below it, "charges" points to the numerator and "size/polarizability" points to the denominator. 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)". Below it, "energy match" points to the denominator.

•**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)

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 polarizability vazby H-I a následně její elektrolytické disociace

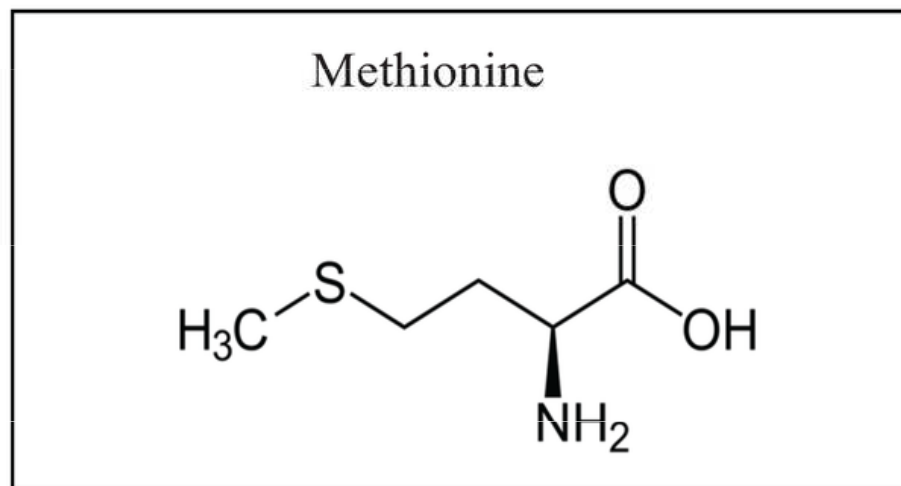
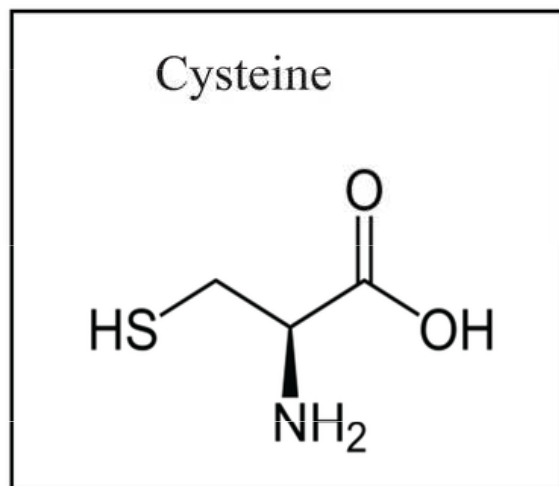
Příklad

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 v aminokyselinách 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*)

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 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 kombinací Li^+ (hard acid) a I^- (soft base) a tedy rozpustný ve vodě.

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.

SOLUTION OF CATIONS, GROUPS 1-5

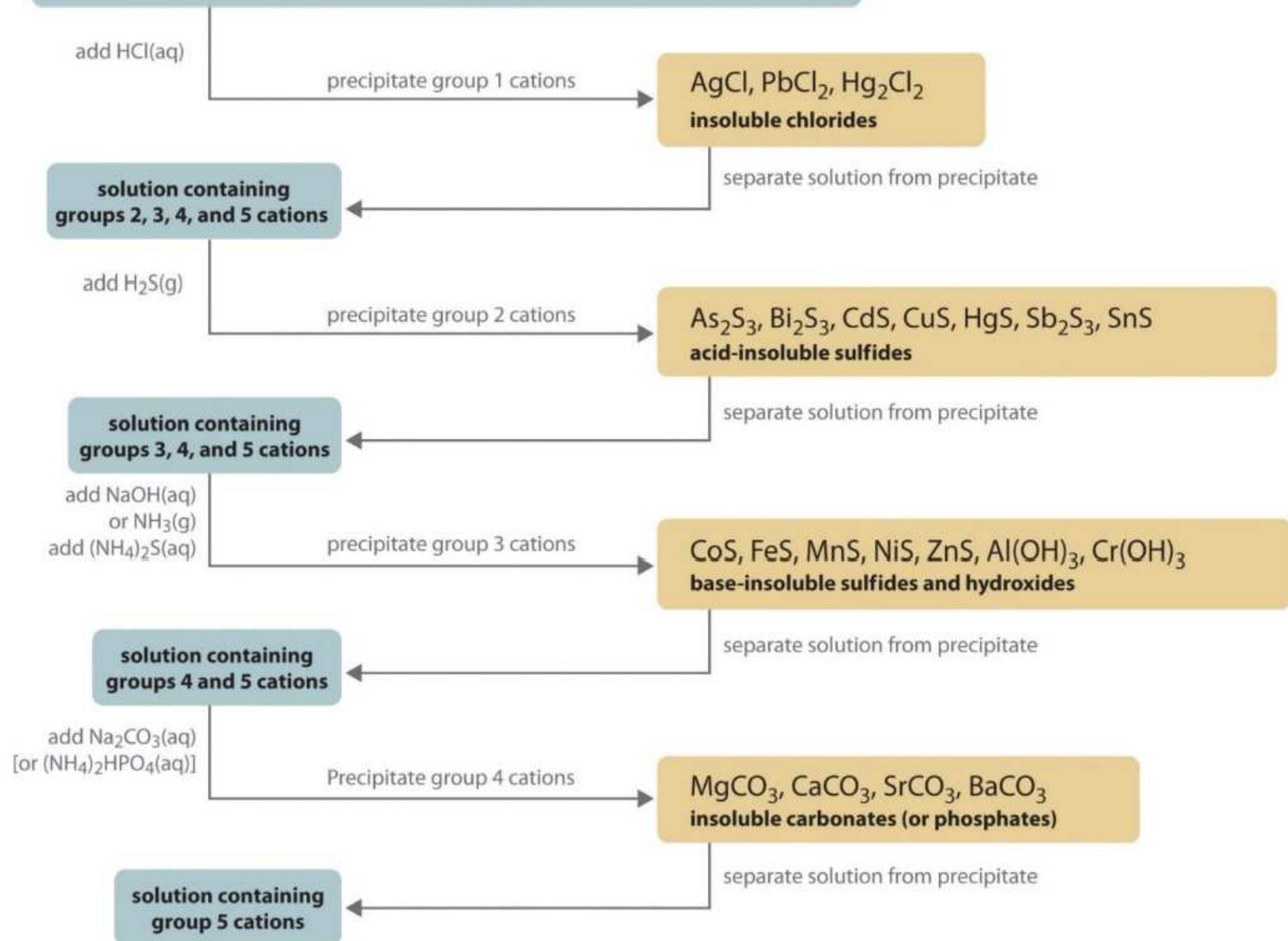
group 1 cations: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}

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^+



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		

Barevnost solí

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)



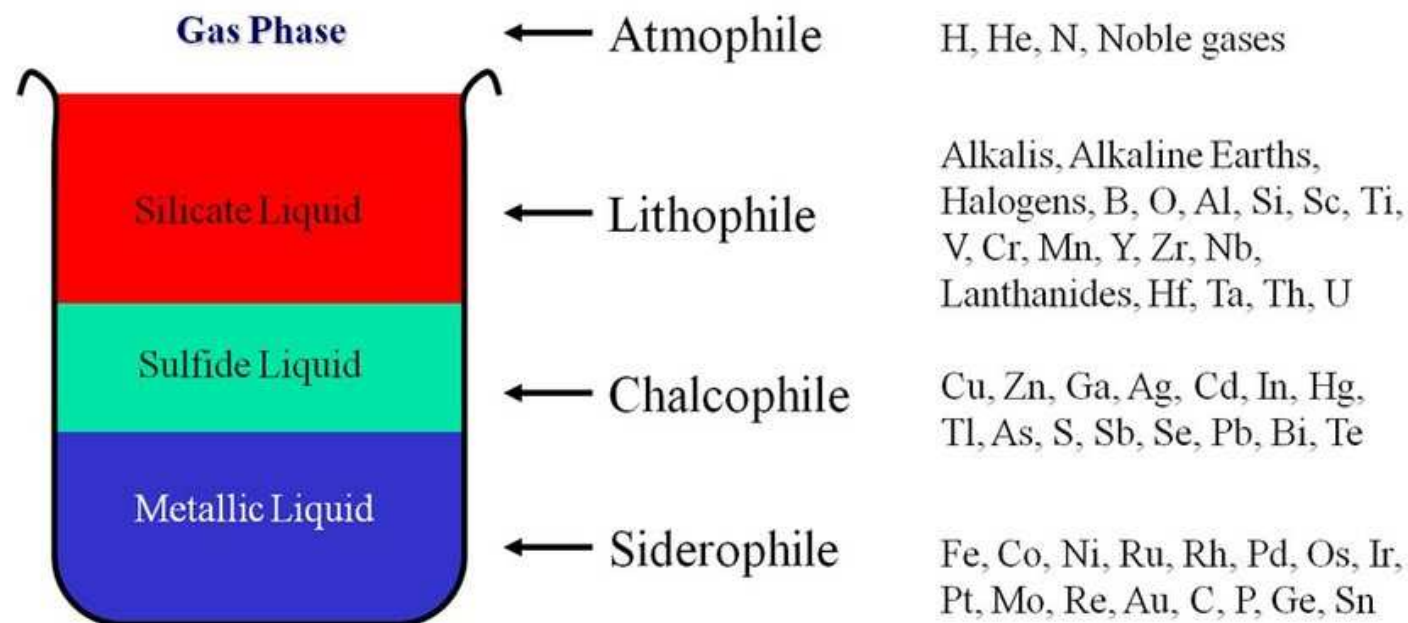
Galenit (PbS)



Katalytické jedy

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

Goldschmidtova klasifikace prvků

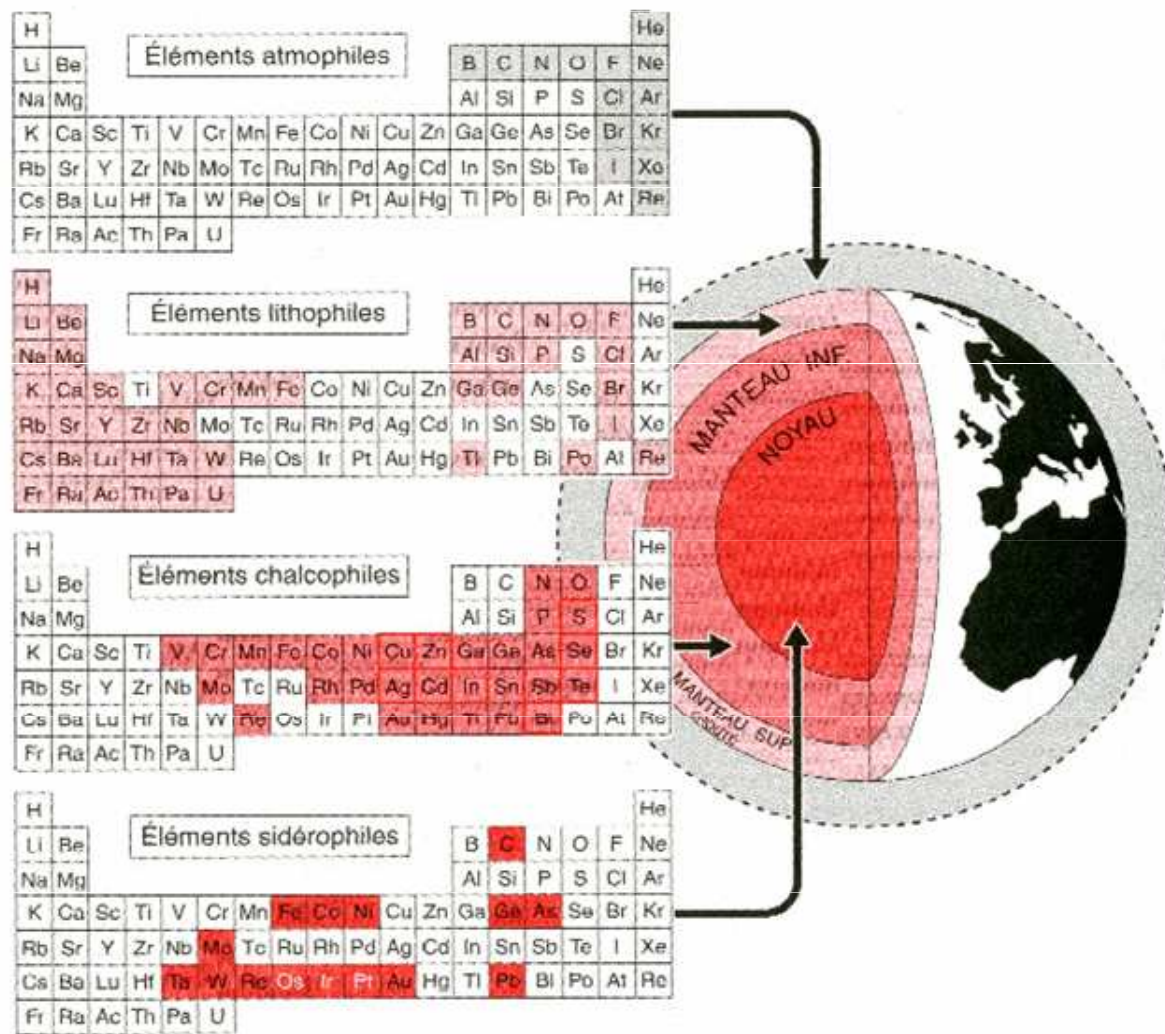
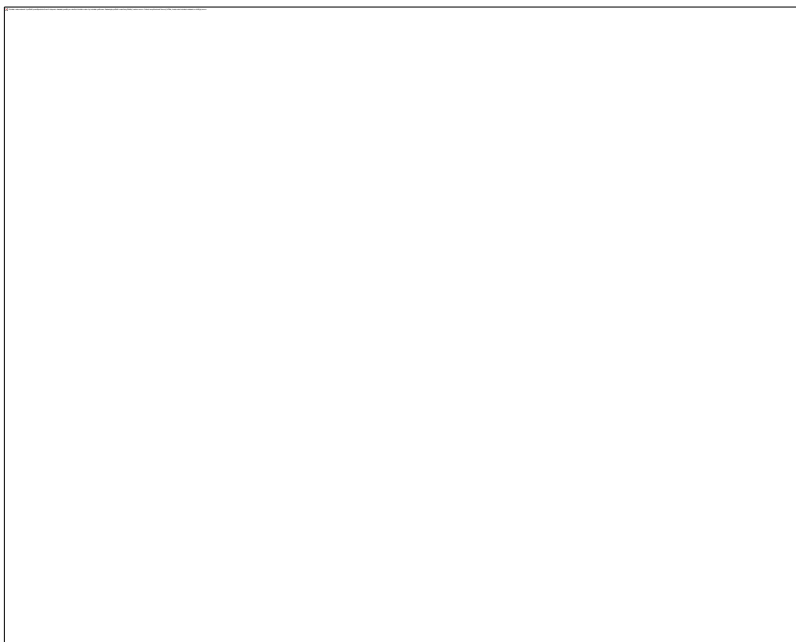


Litofilní prvky vykazují silnou afinitu ke kyslíku, vyskytují se v silikátových minerálech, případně jako halogenidy. Litofilní prvky tedy tvoří kationty, které považujeme za tvrdé Lewisovy kyseliny (HA). Ty se vážou s kyslíkem jakožto π -donorem.

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).



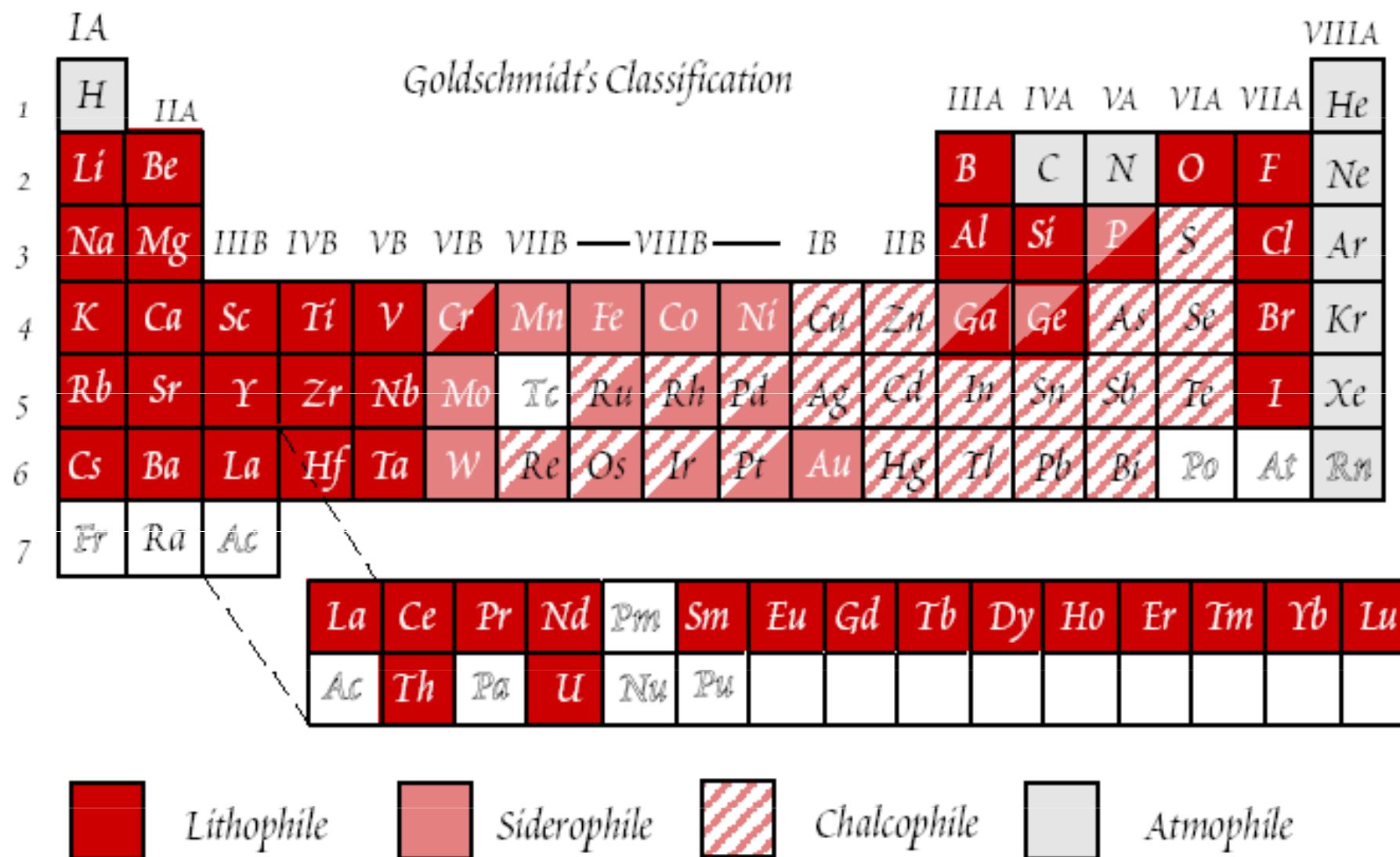
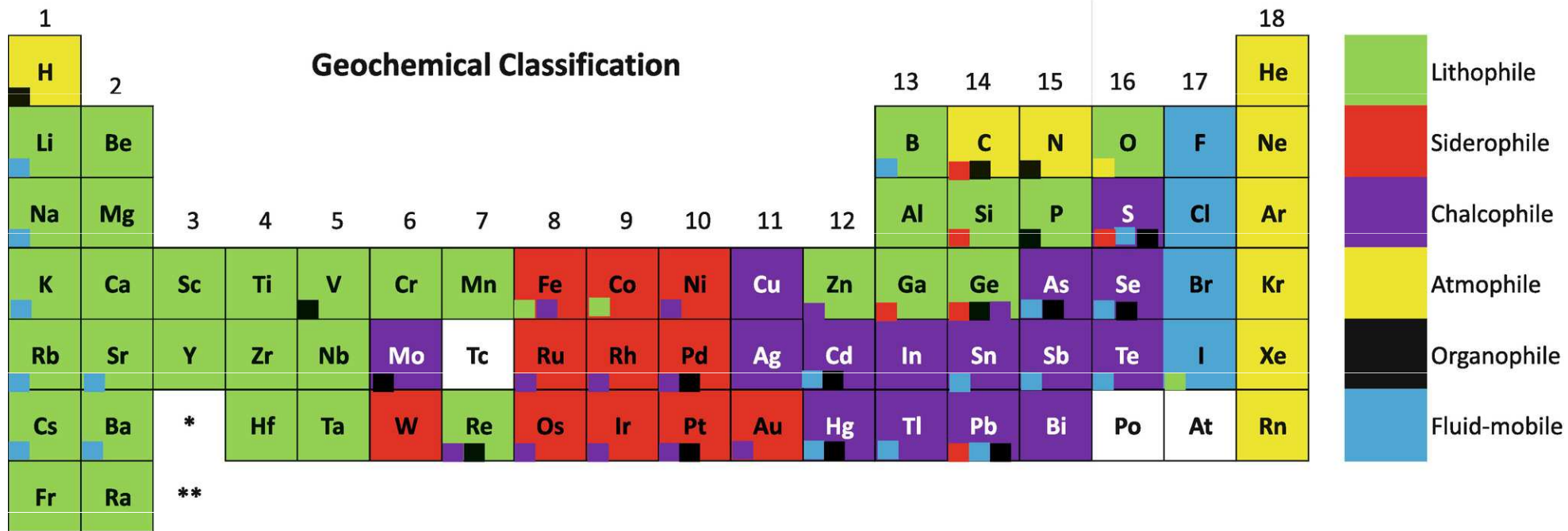
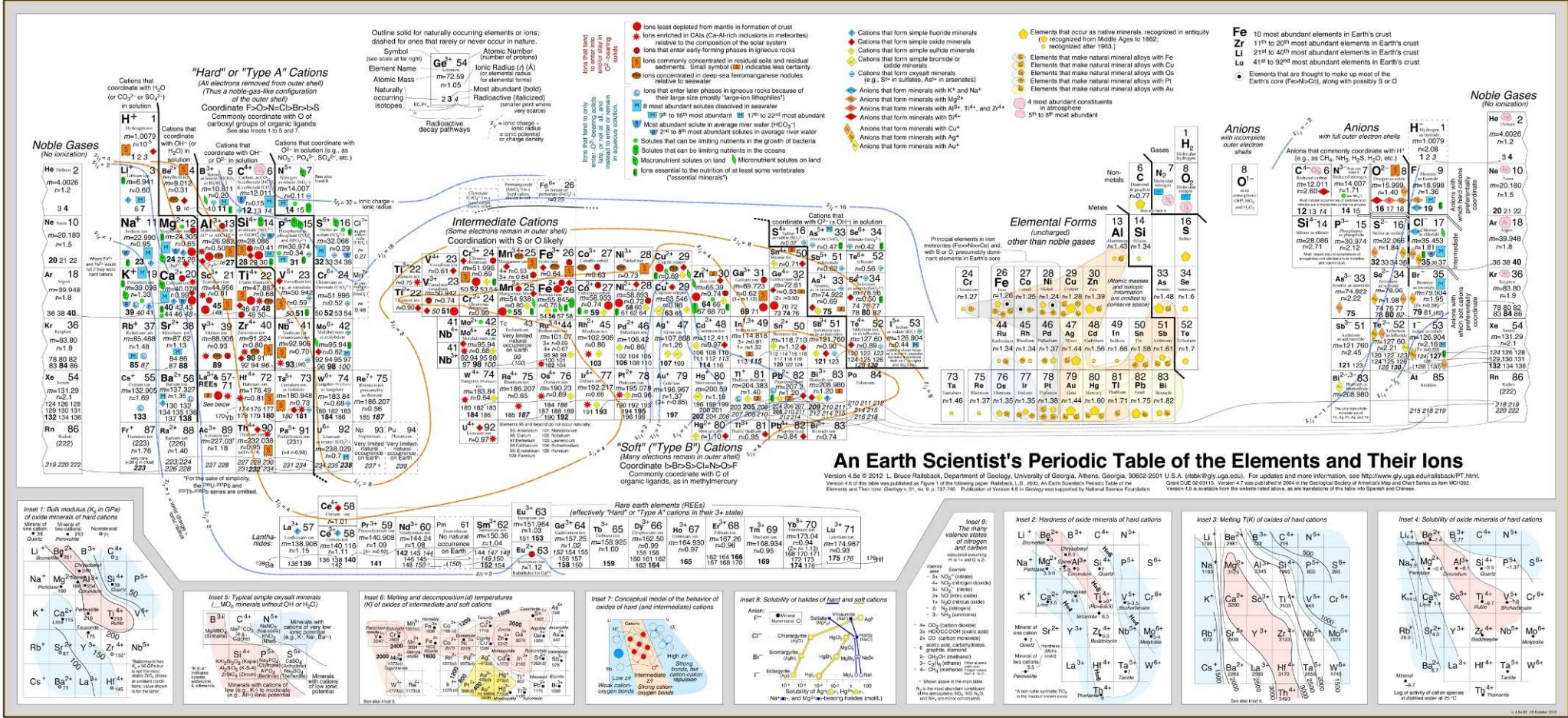


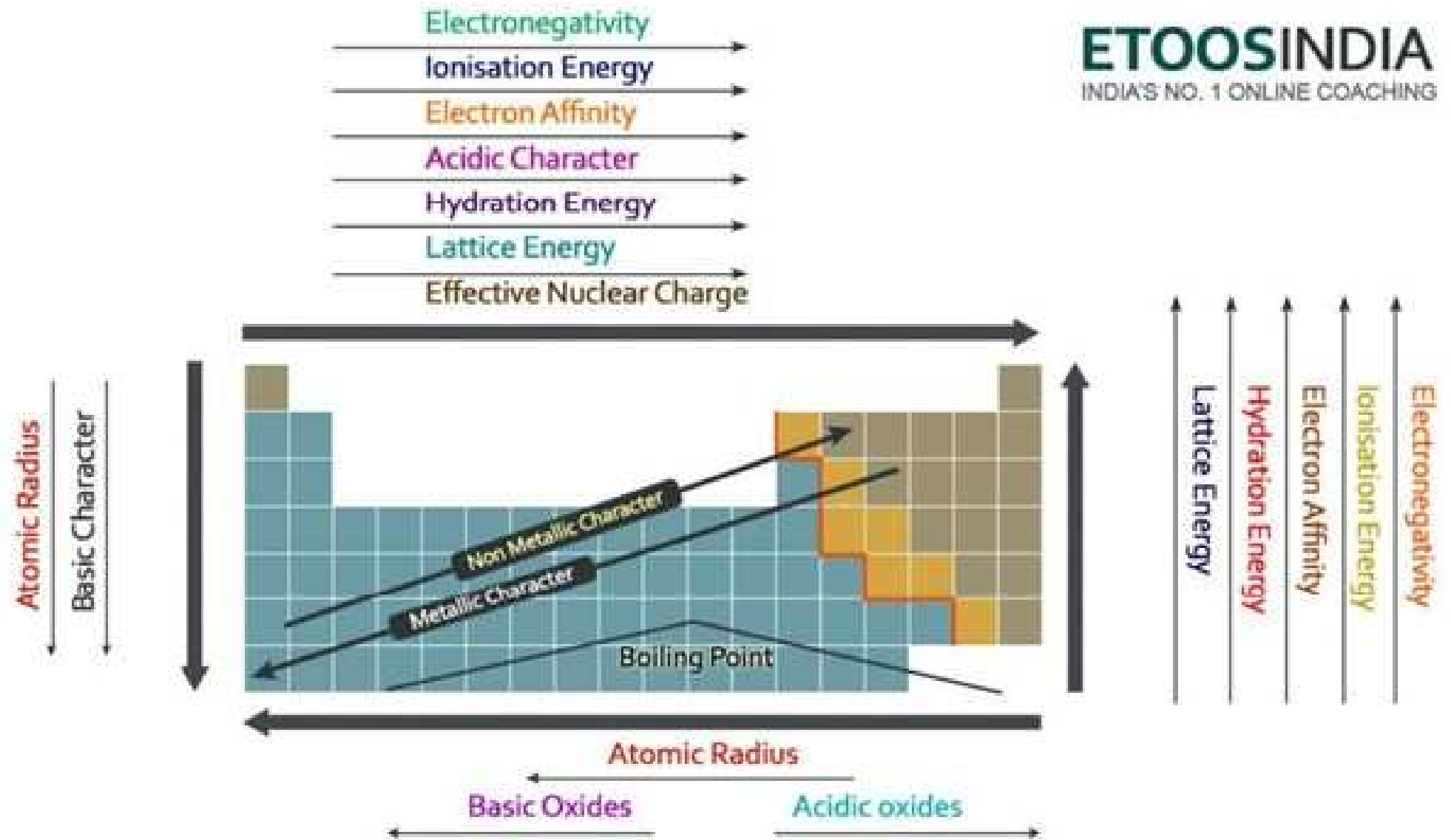
Figure 7.2. Goldschmidt's classification of the elements.



	*	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

Goldschmidtova klasifikace prvků





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

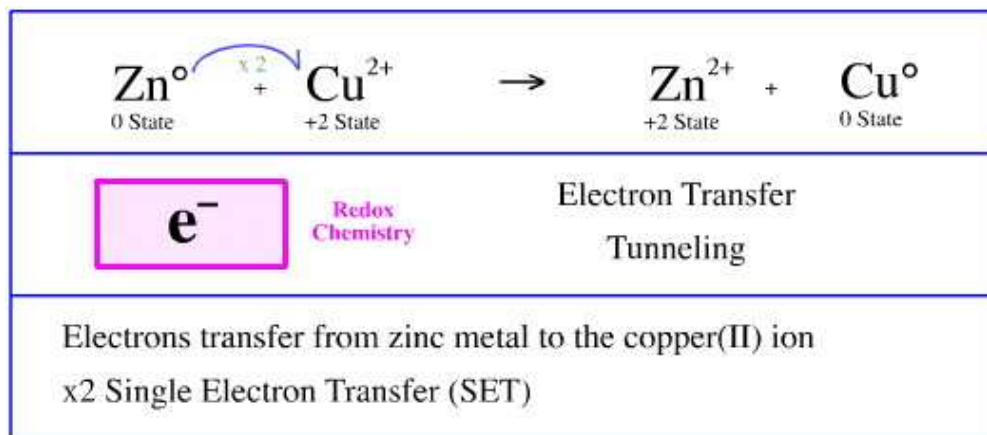
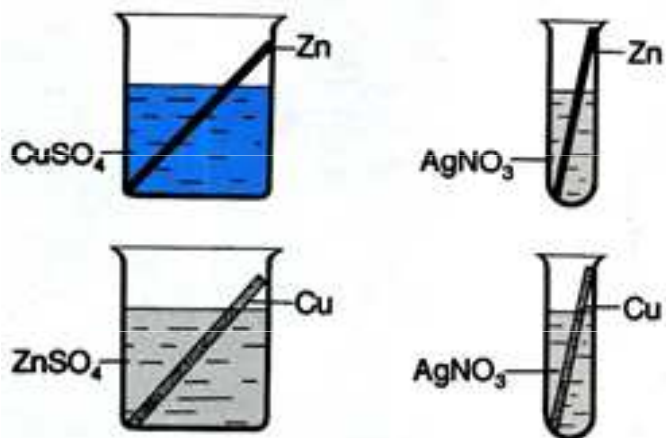
	Reduction Half-Reaction	E° (V)			
Stronger oxidizing agent ↑	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	2.87	Weaker reducing agent ↓		
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78			
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51			
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	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			
	$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0			
	Weaker oxidizing agent ↓				Stronger reducing agent ↓
		$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$		-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			

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

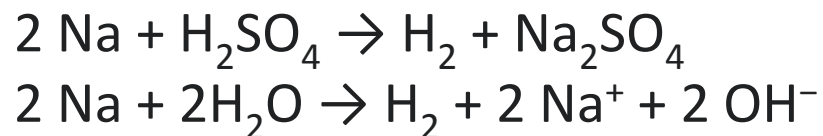
	Metal	Metal Ion		
↑ increasing ease of reduction	metals that react with water	K Ca	K ⁺ Ca ²⁺	↓ increasing ease of oxidation
		Na Mg	Na ⁺ Mg ²⁺	
	metals that react with acids	Al Zn	Al ³⁺ Zn ²⁺	
		Fe Ni	Fe ²⁺ Ni ²⁺	
		Sn Pb	Sn ²⁺ Pb ²⁺	
		H ₂	H ⁺	
	metals that are highly unreactive	Cu Hg	Cu ²⁺ Hg ²⁺	
		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

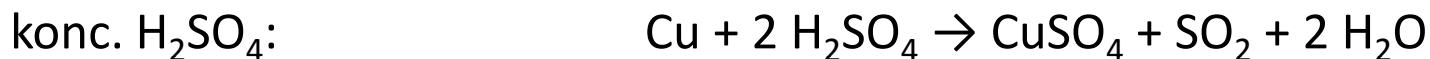
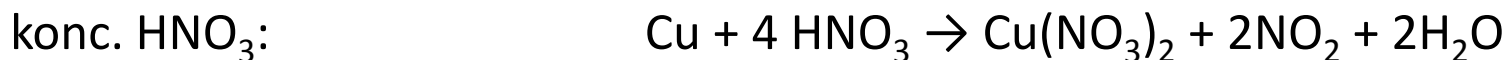
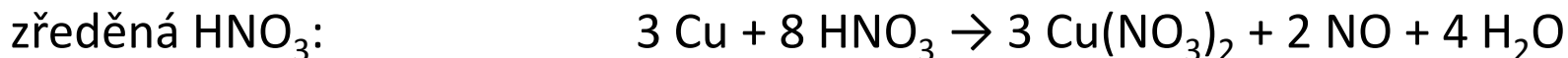
Kov stojící v řadě napětí před vodíkem, tj. od vodíku nalevo (zde nahoře nad vodíkem), je schopen redukovat vodík a sám sebe oxidovat (kovy stojící daleko před vodíkem jsou schopny zredukovat vodík dokonce i z vody).



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

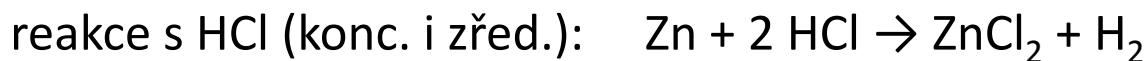
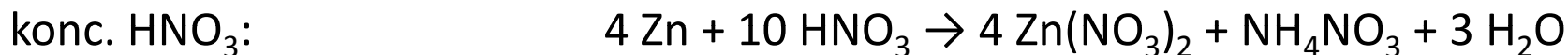
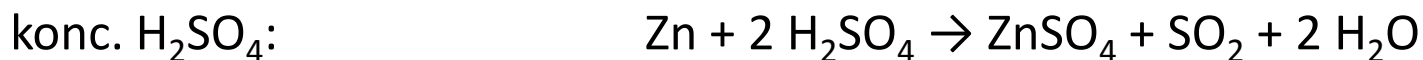


reakce Cu:



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

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

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.

Atoms with **negative** charge (i.e. those with more electrons than protons) are chemically **reduced** 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												



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

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



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

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



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

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



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

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



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

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



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

For example, F^- and Cl^- .



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

Elements with no redox chemistry in nature

Elements with at least some redox chemistry in nature

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

Elements with no redox chemistry in nature

Elektrochemická řada napětí

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 tj. od Cs po Pt.

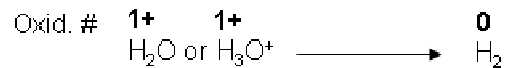
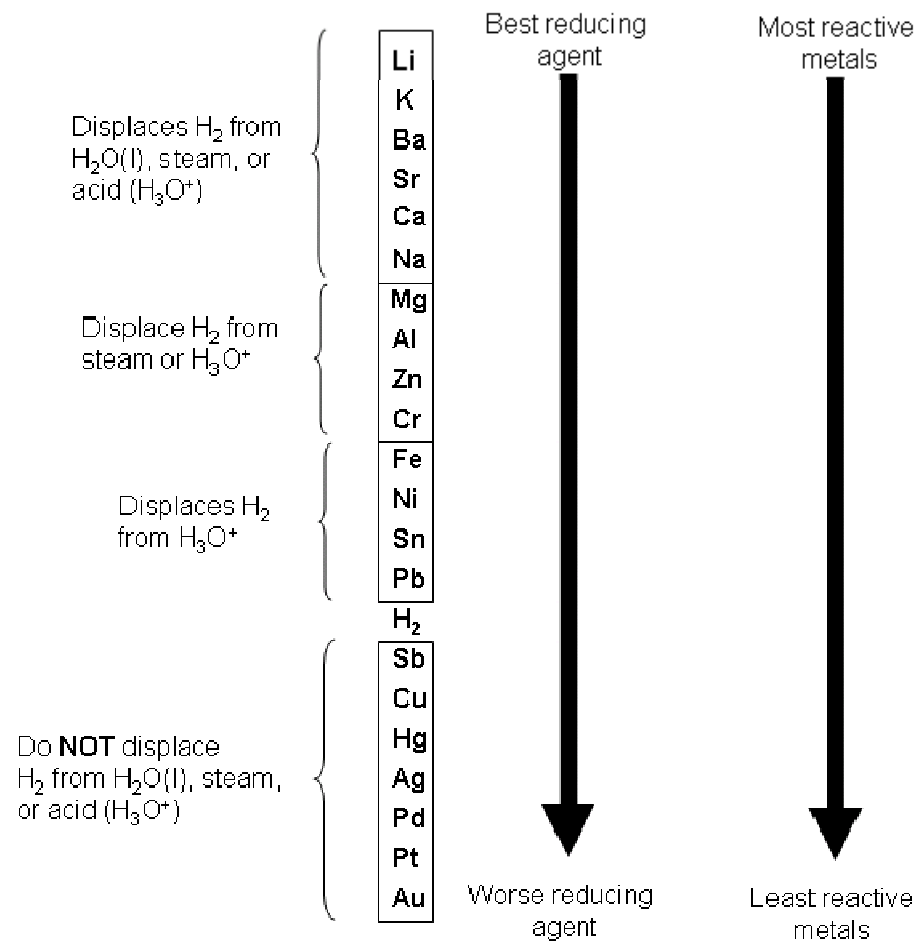
2. Kovy z horní části řady mají schopnost vytěsnit kovy umístěné níže z roztoků jejich solí.

3. Řada aktivity kovů charakterizuje míru jejich reaktivity.

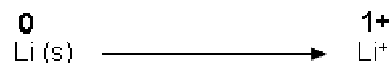
4. Kovy v horní části řady je obtížné získat z jejich rud.

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	
Radium	Ra	
Strontium	Sr	
Calcium	Ca	
Magnesium	Mg	MODERATELY REACTIVE Mg Very Slow Reaction with Cold Water, Strong reaction with hot water or steam
Aluminum	Al	
Titanium	Ti	
Manganese	Mn	
Zinc	Zn	
Chromium	Cr	
Iron	Fe	
Cadmium	Cd	
Cobalt	Co	
Nickel	Ni	
Tin	Sn	LEAST REACTIVE Sb, Bi, Cu, W, Hg, Ag, Au & Pt Do not react with cold water, hot water, steam or dilute acids
Lead	Pb	
Hydrogen	H	
Antimony	Sb	
Bismuth	Bi	
Copper	Cu	
Tungsten	W	
Mercury	Hg	
Silver	Ag	
Gold	Au	
Platinum	Pt	

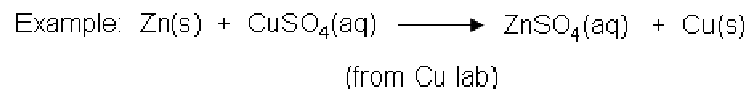
ACTIVITY SERIES OF METALS



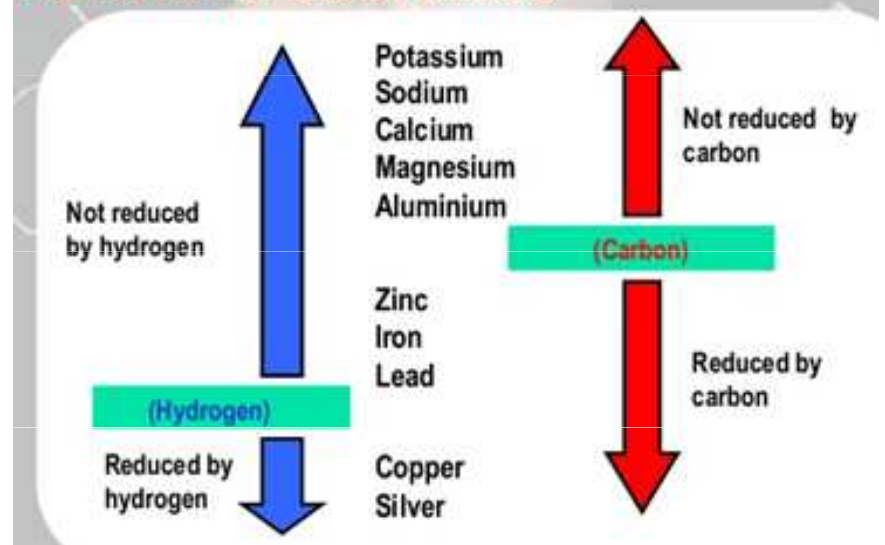
- H gains e⁻ and is reduced;
- Hence metals are reducing agents
- metals become oxidized



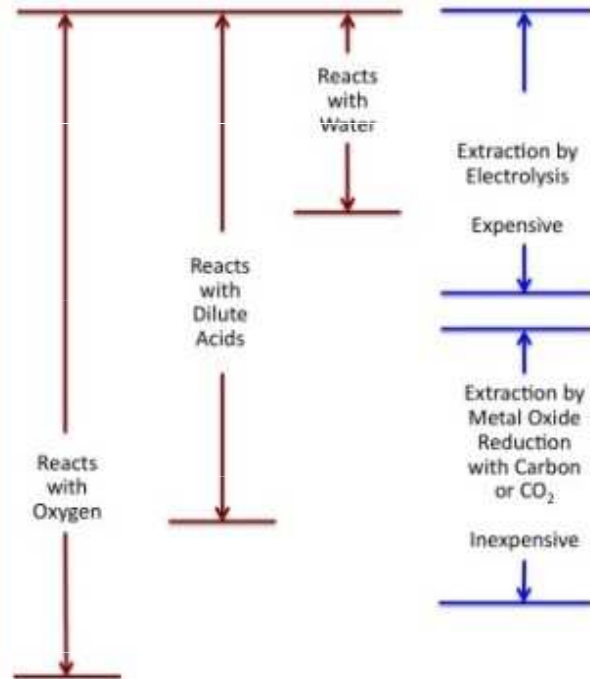
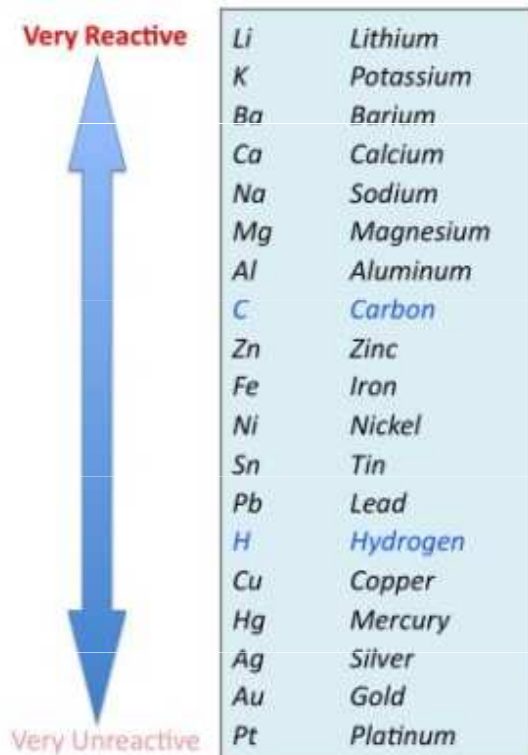
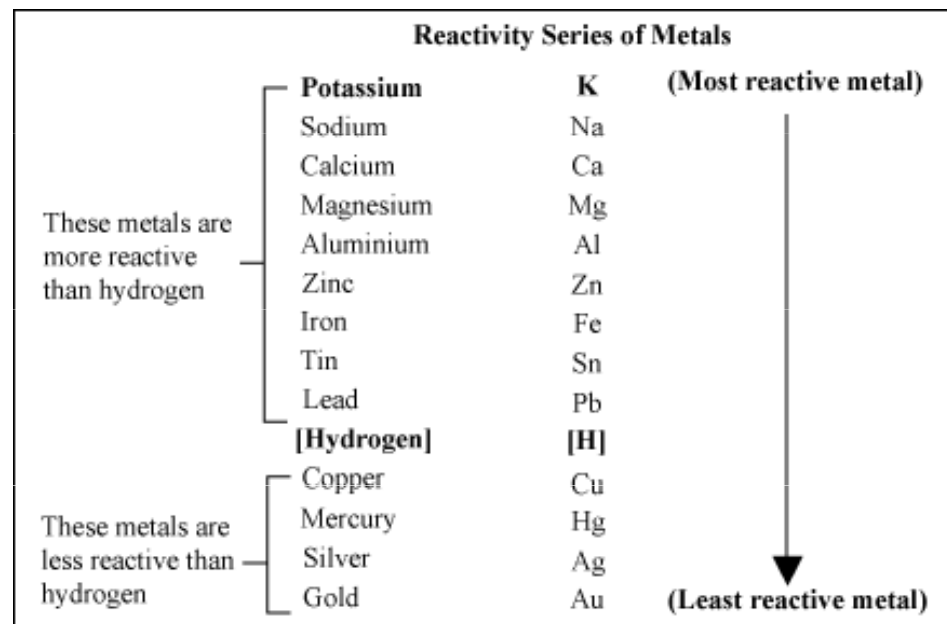
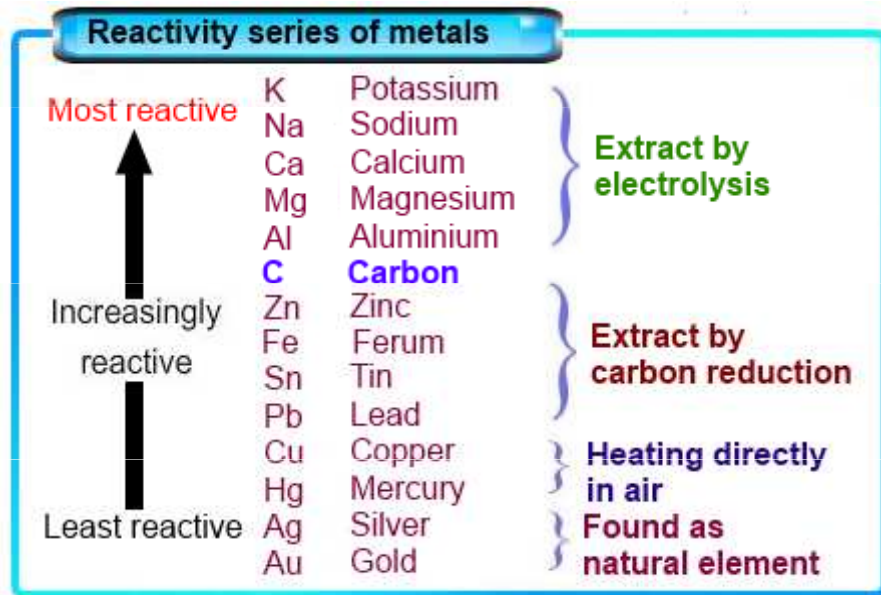
• A metal higher in the series will displace an element below it in the series.



Reduction of metal oxides

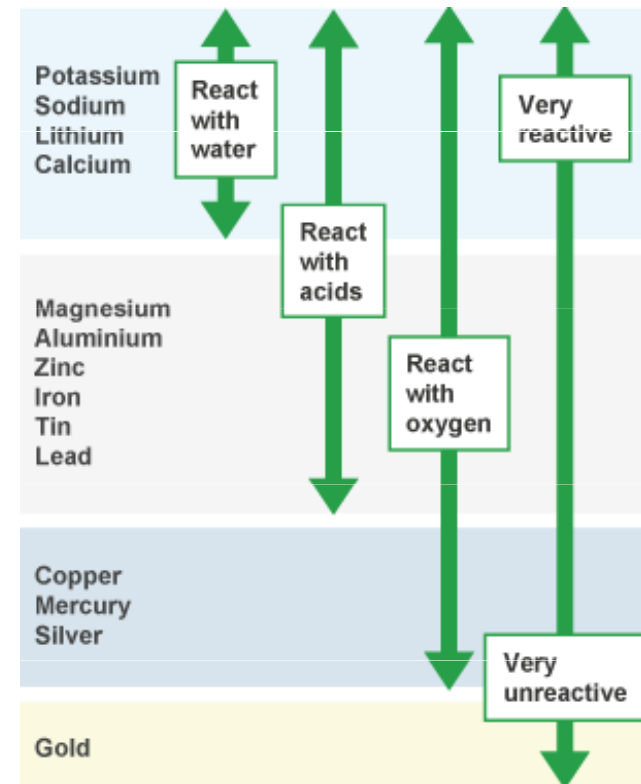


	Reduction with Carbon	Reduction with Hydrogen
Potassium	Oxides are not reduced by carbon	Oxides are not reduced by hydrogen
Sodium		
Calcium		
Magnesium		
Aluminium		
(Carbon)	Oxides reduced by heating with carbon	Oxides are reduced by heating with hydrogen
Zinc		
Iron		
Tin		
Lead		
(Hydrogen)	Oxides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



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

Copyright © 2012 F L Givens

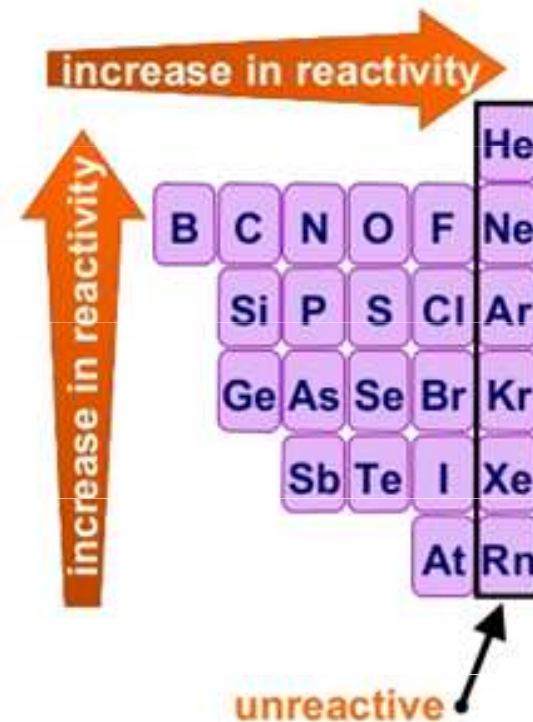


Metal Name		Symbol	Reactivity with Oxygen	Reactivity with Water	Reactivity with Acids
Cesium	Highly Reactive	Cs	Cs, Fr, Rb, K, Na, Li, Ba, Ra, Sr & Ca Reacts with oxygen at ordinary temperature to forms oxides	Cs, Fr, Rb & K Violent Reaction with Cold Water	Cs, Fr, Rb, K, Na, Li, Ba, Ra, Sr React explosively with dilute acids to give hydrogen
Francium		Fr			
Rubidium		Rb			
Potassium		K			
Sodium		Na			
Lithium		Li			
Barium		Ba			
Radium		Ra			
Strontium		Sr			
Calcium		Ca			
Magnesium		Moderately Reactive			
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	Least Reactive	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			

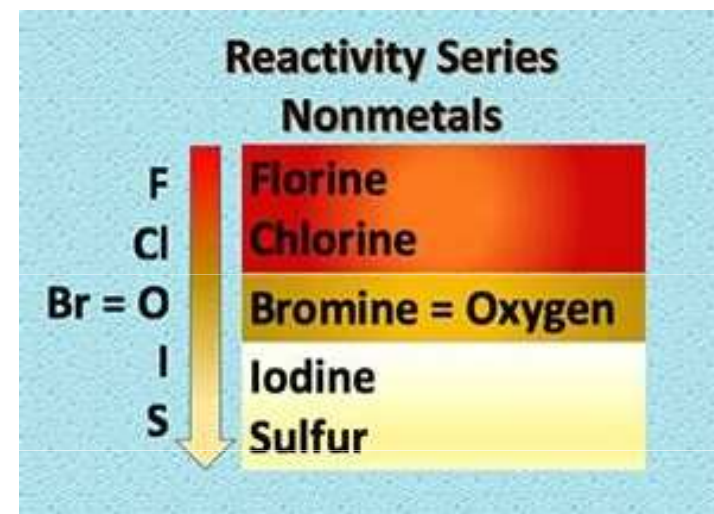
Reaktivita nekovů

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

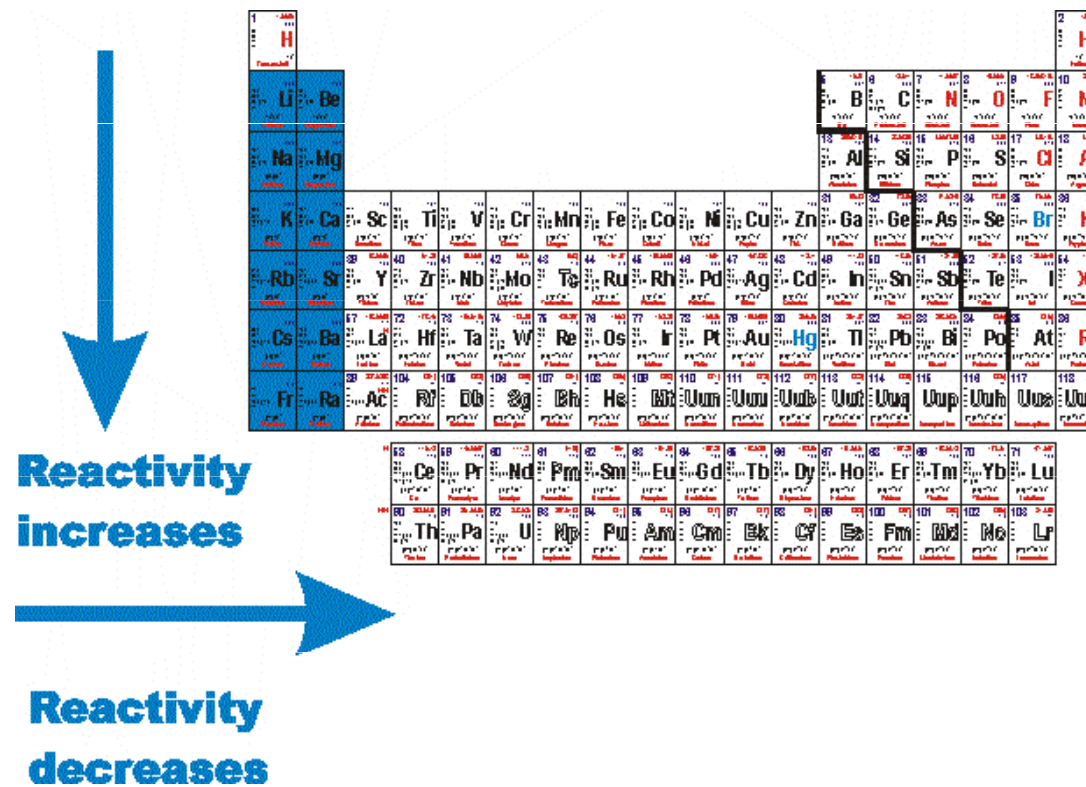
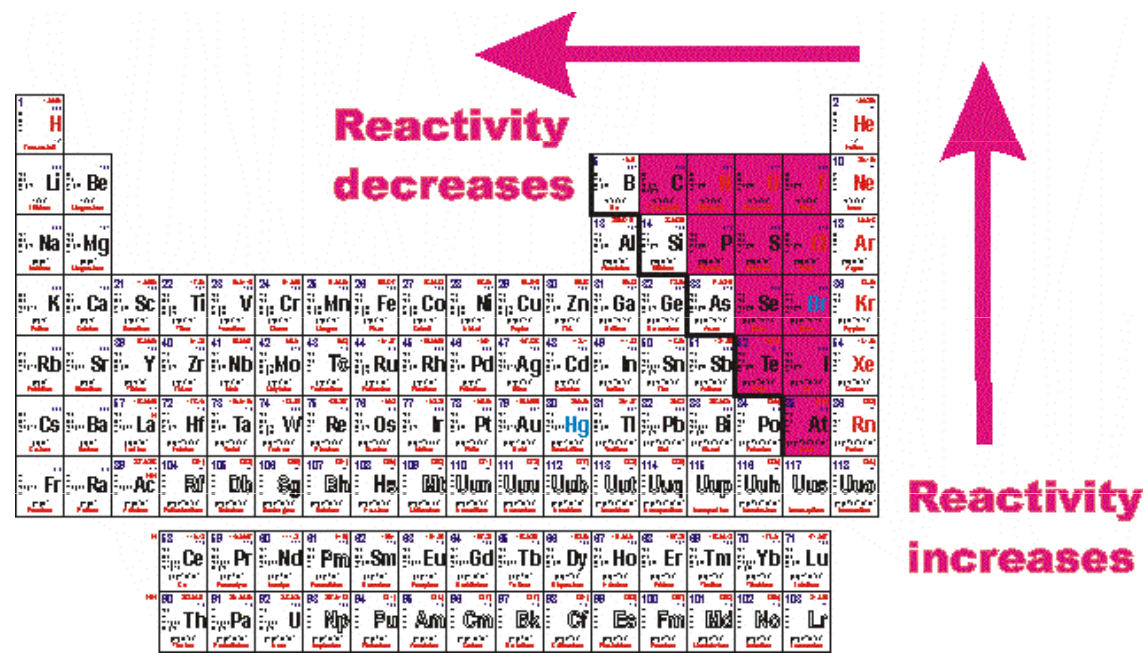
Aktivita nekovů závisí na jejich schopnosti přijímat z roztoku elektrony, za tvorby pozitivních iontů. Čím snadněji nekov přijímá elektrony, tím je aktivnější, a tím výše je v řadě reaktivity nekovů.



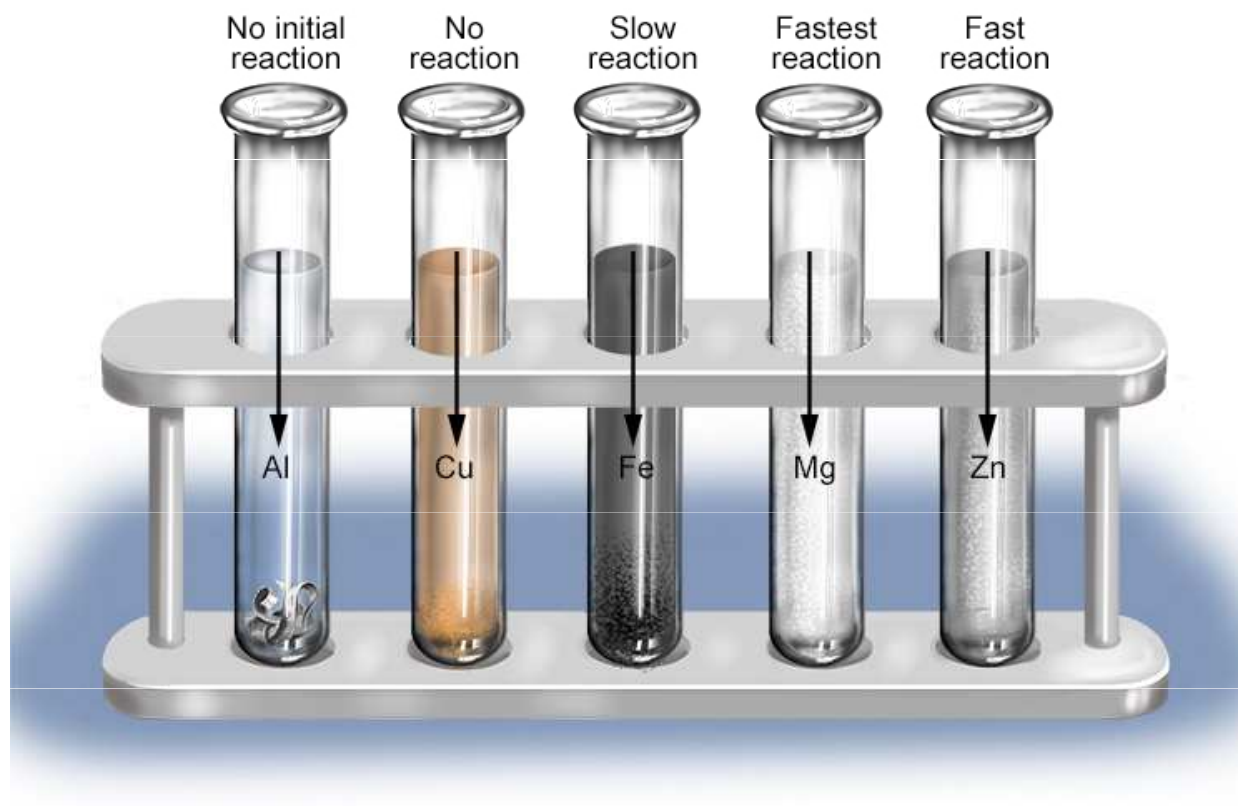
Activity Series of Non-Metals		
Most reactive	fluorine	F
↓	chlorine	Cl
	oxygen	O
	bromine	Br
	iodine	I
	sulfur	S
Least reactive	(red) phosphorus	P



Reaktivita

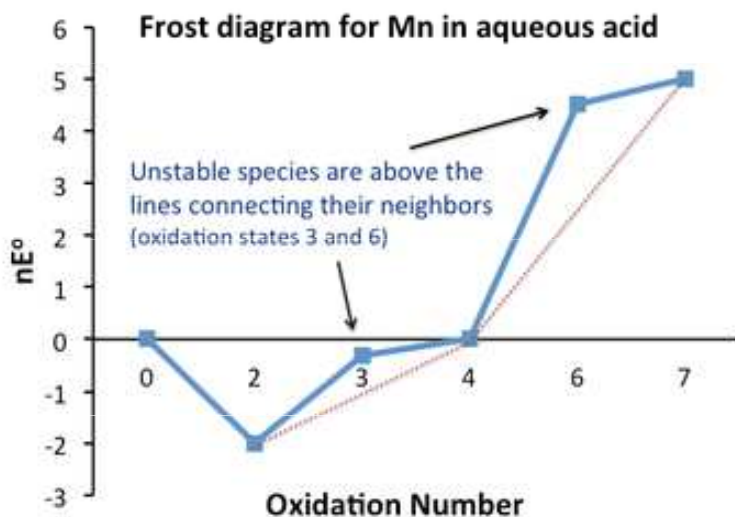
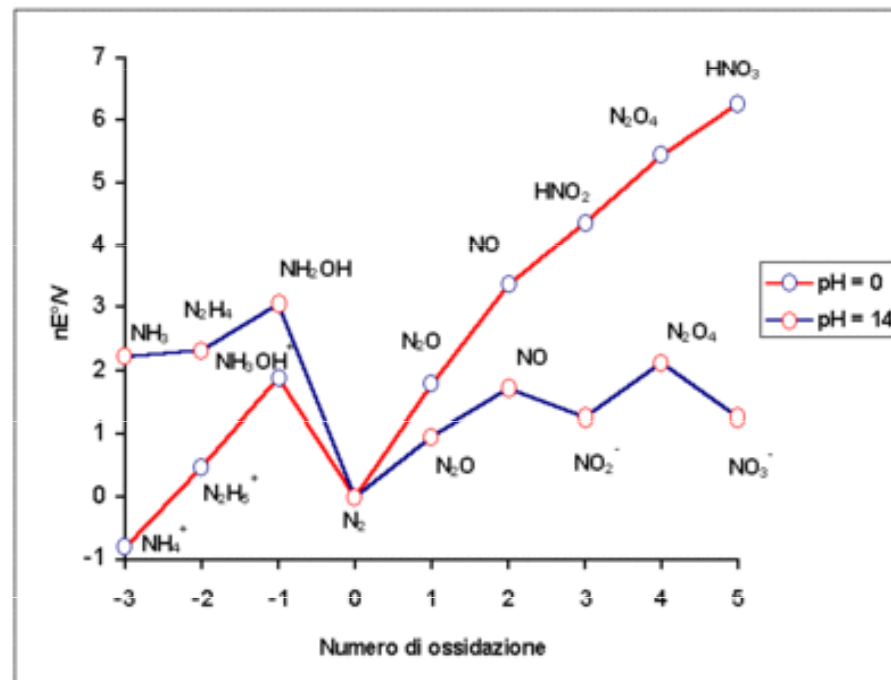


Element	Reaction with dilute hydrochloric acid
potassium	very violent- very explosive
sodium	very violent- explosive
calcium	very rapid- lots of hydrogen produced
magnesium	rapid- bubbles of hydrogen produced steadily
zinc	slow- bubbles of hydrogen produced slowly
iron	slow reaction- some bubbles produced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

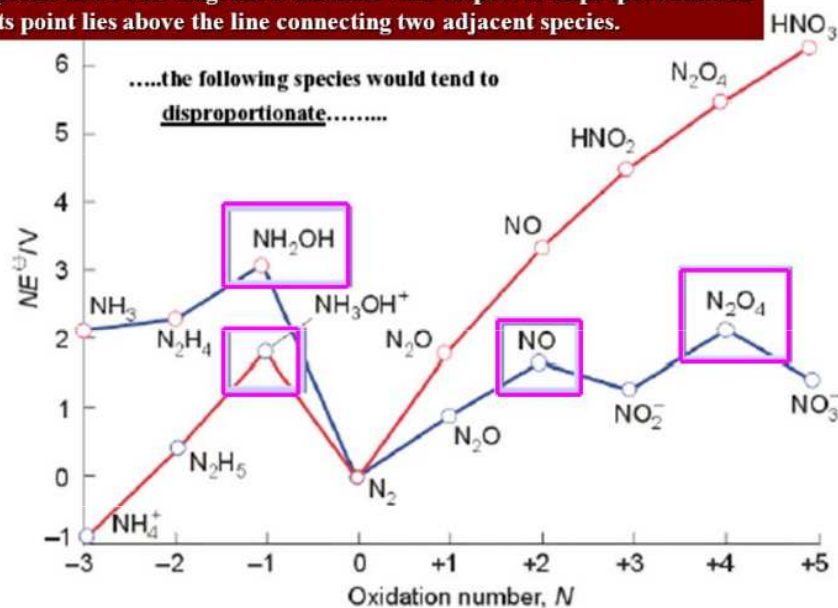


Frostův diagram

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.

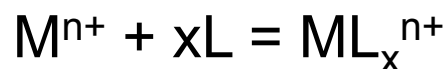


A species in a Frost diagram is unstable with respect to disproportionation if its point lies above the line connecting two adjacent species.

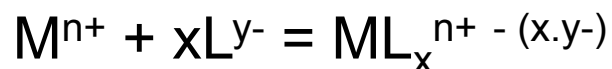


Koordinační (komplexní) sloučeniny

Tvorba komplexů je charakteristická pro přechodné kovy. Jsou tvořeny **centrálním atomem** (iontem) a ten je koordinačně kovalentními vazbami vázán s atomy, ionty nebo atomovými skupinami – **ligandy**.

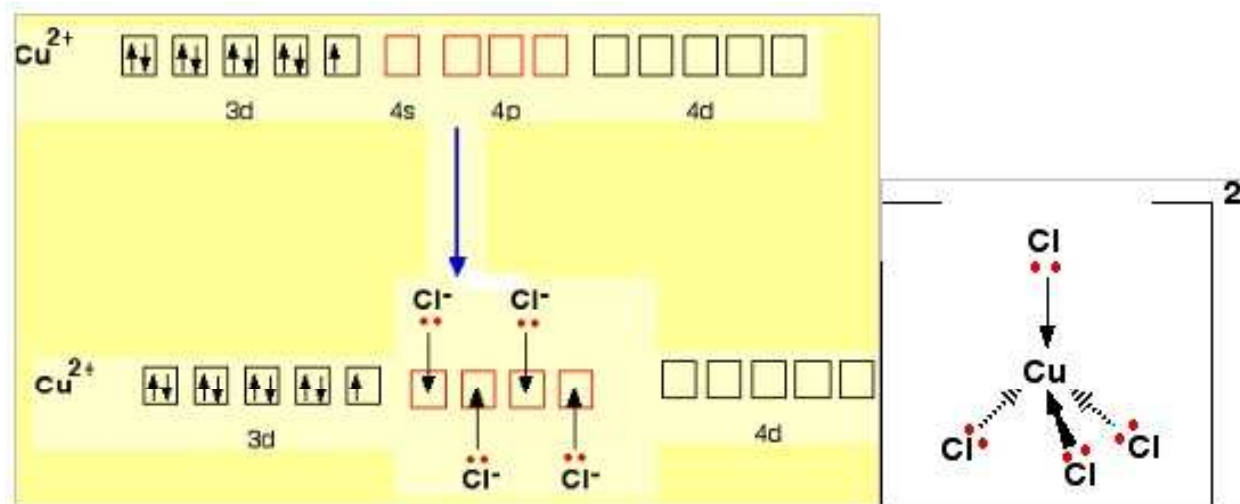


(M = centrální atom, L= neutrální ligand)



(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)

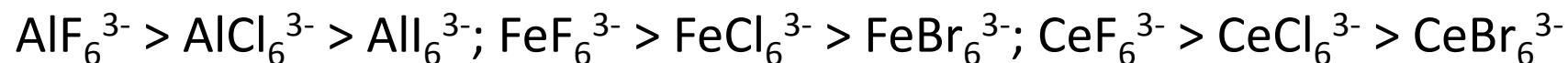


Stabilita komplexů

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, malé ionty vytvářejí stabilnější 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. Bazičtější ligandy tvoří stabilnější komplexy.

6. Stabilní komplexy tvoří neutrální ligandy malé velikosti s velkým dipólovým momentem.

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

d^3 : Cr^{3+} ,

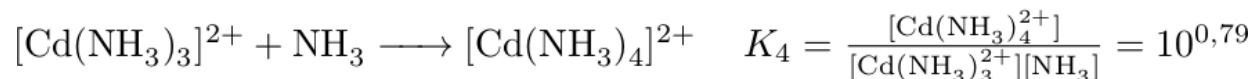
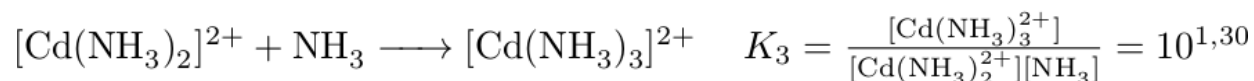
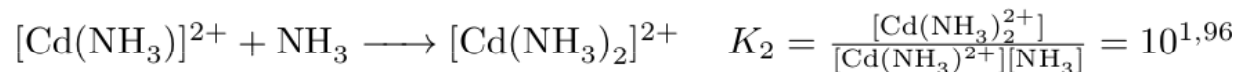
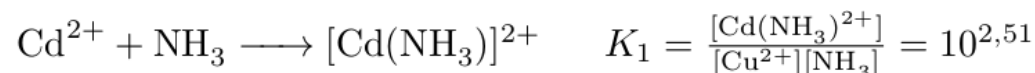
d^6 : Co^{3+} , Pt^{4+}

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

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

Konstanty stability

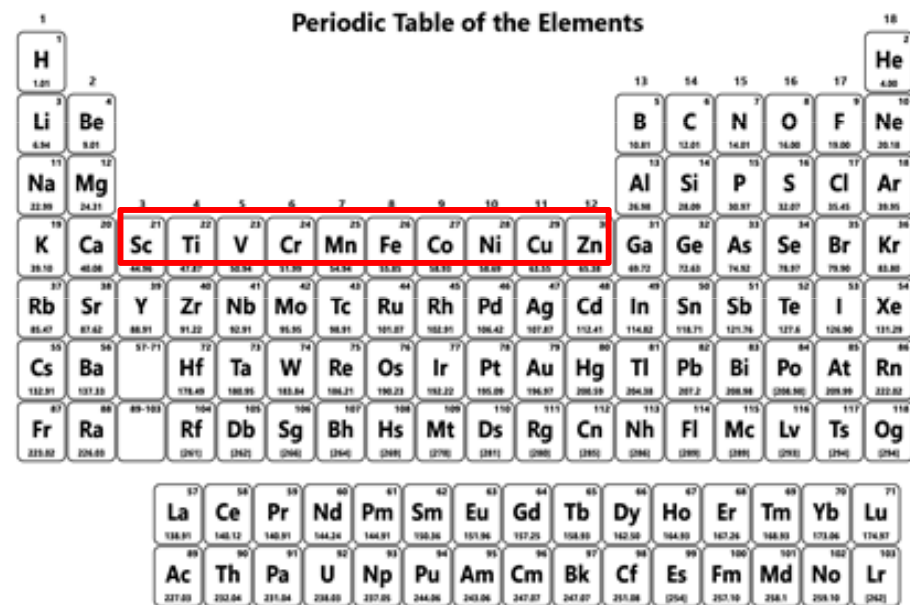
Postupné konstanty stability jsou rovnovážné konstanty dané pro každý krok procesu substituce ligandu.



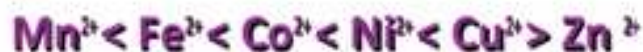
Celková konstanta stability je rovnovážná konstanta celkové reakce.

$$\beta = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 10^{6,56}$$

Irwing-Williamsova řada stability

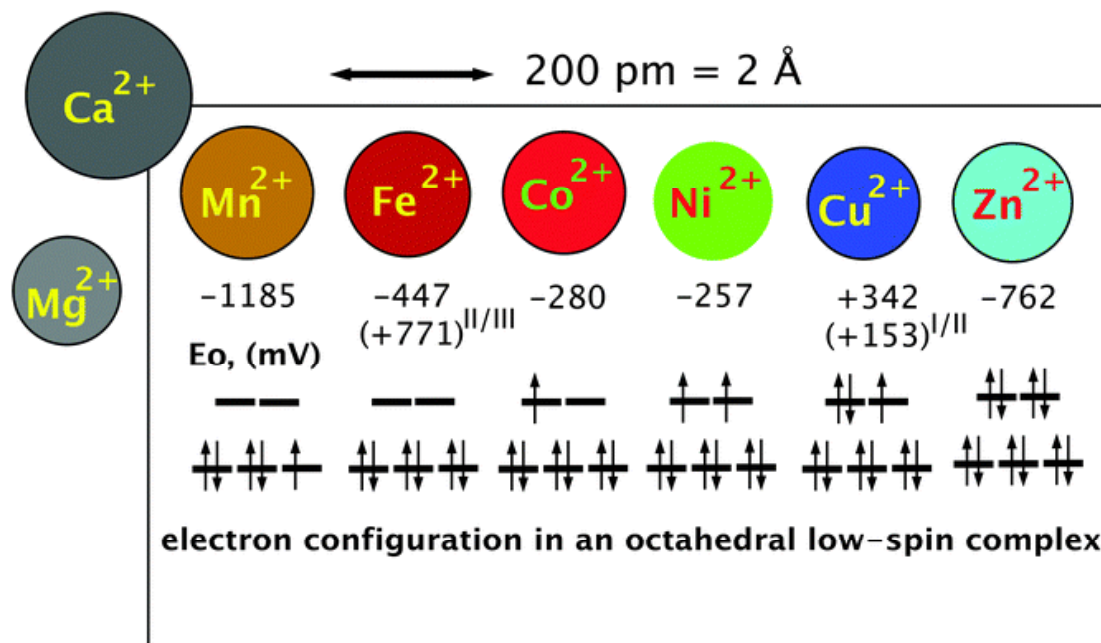


- Stabilities of the high spin complexes of the 3d metals from Mn^{2+} to Zn^{2+} with a common ligand is usually

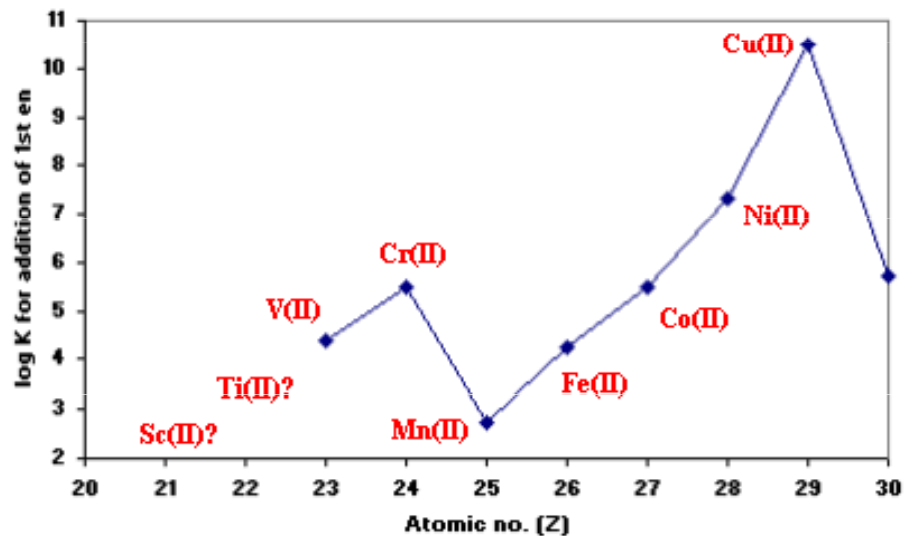


- This is attributed to the CFSE values of the complexes and called natural order of stability.
- There is a discrepancy with Cu which is due to Jahn – Teller distortion

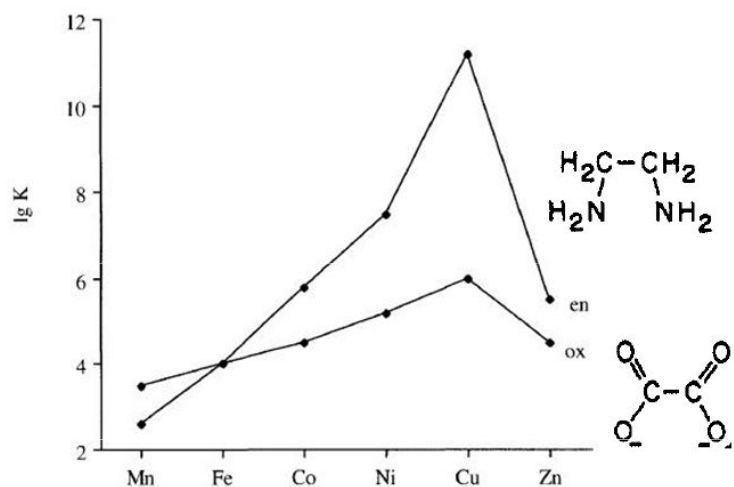
- Partially explained by electrostatics: smaller metal centre, same charge = greater charge density
- Based on electrostatics we expect stabilities which vary as:
 $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$
- Irving William Series gives Cu^{2+} more stable than Ni^{2+}
 – Because of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



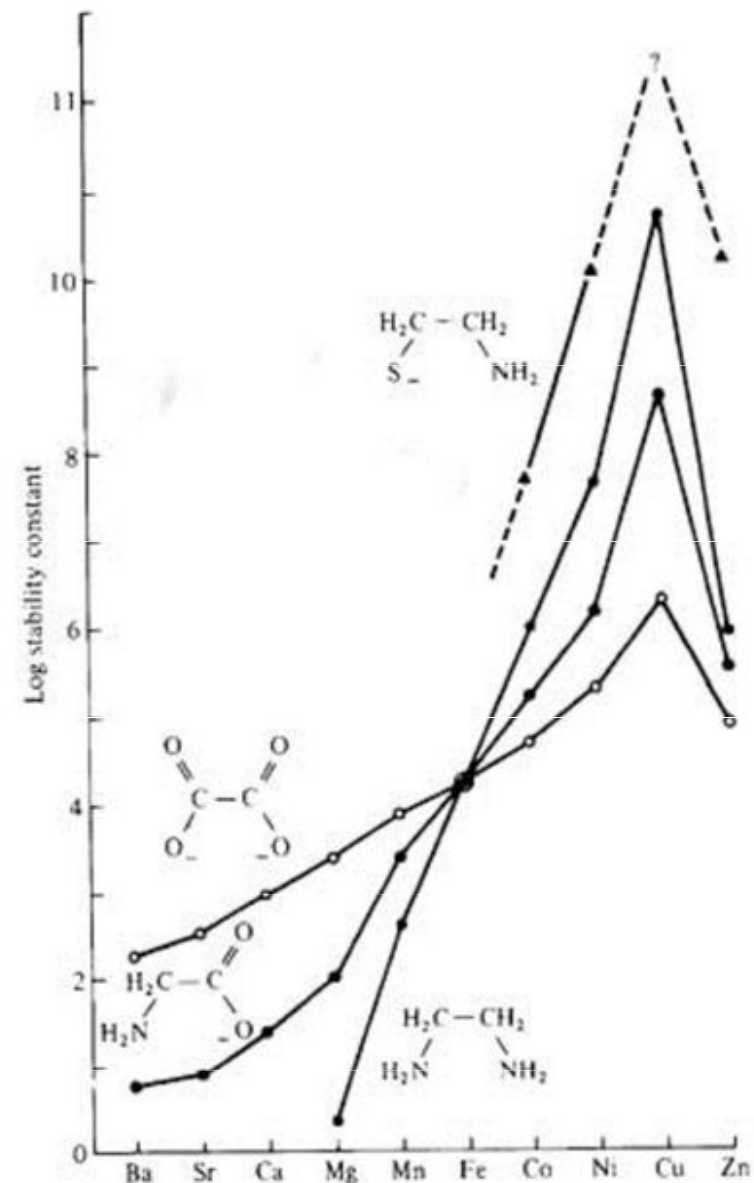
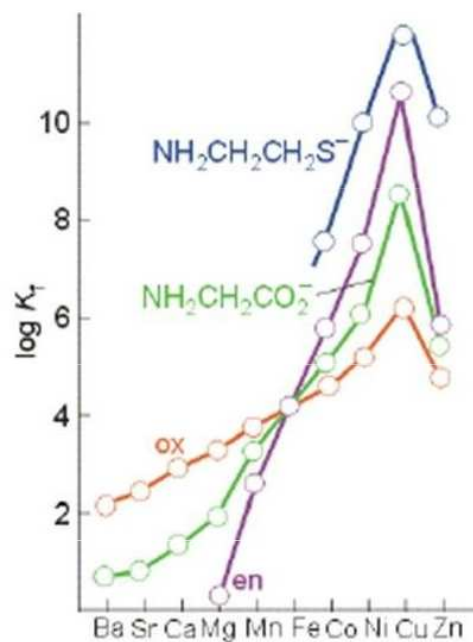
log K versus Z



1,2-diaminoethan (en), první konstanta stability (logK₁) pro M(II) ionty.



Stability constant (log K₁) 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** $[\text{HgI}_3]^-$

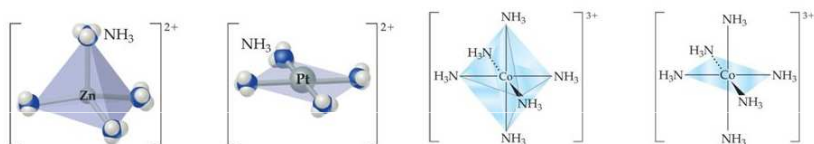
koord. č. 4 (často) - **tetraedr** $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ nebo **čtverec** $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

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

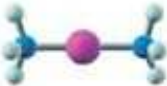





koord. č. 6 (nejčastější) - **oktaedr** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

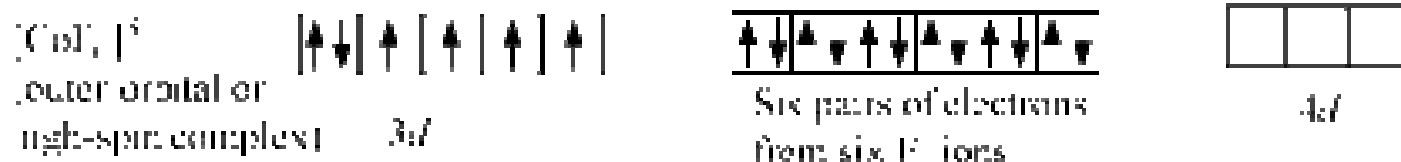
koord. č. 7 (zřídka) – **pentagonální bipyramida** $[\text{ZrF}_7]^{2-}$

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

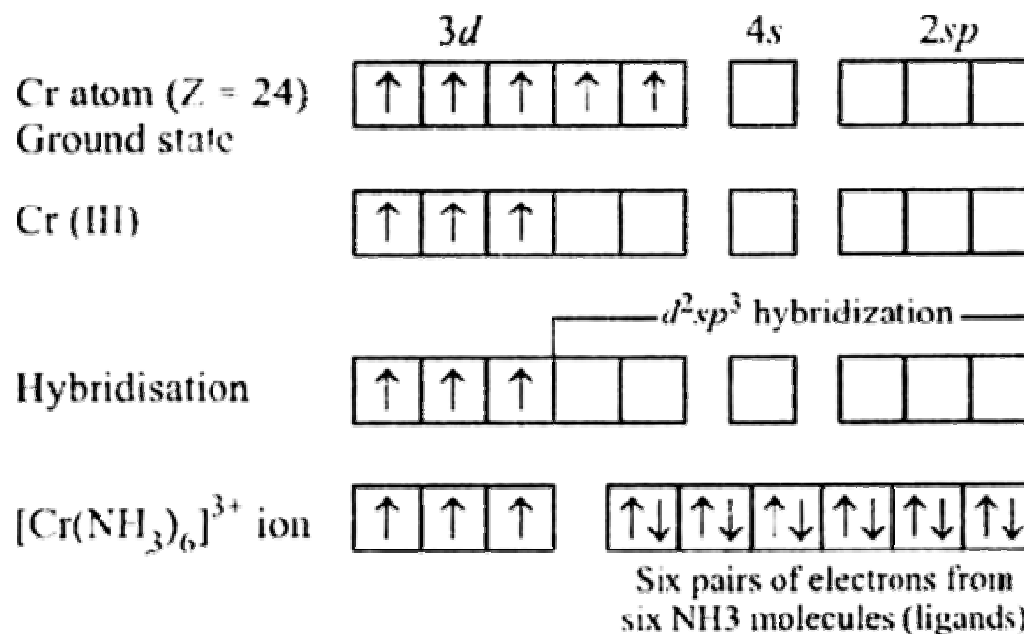


Co-ordination number	2	4	4	6
Shape	linear 	tetrahedral 	square planar 	octahedral
Bond angles	180°	$109\frac{1}{2}^\circ$	90°	90°
Occurrence	Ag^+ complexes	Large ligands (e.g. Cl^-)	Pt^{2+} complexes	Commonest
e.g.	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

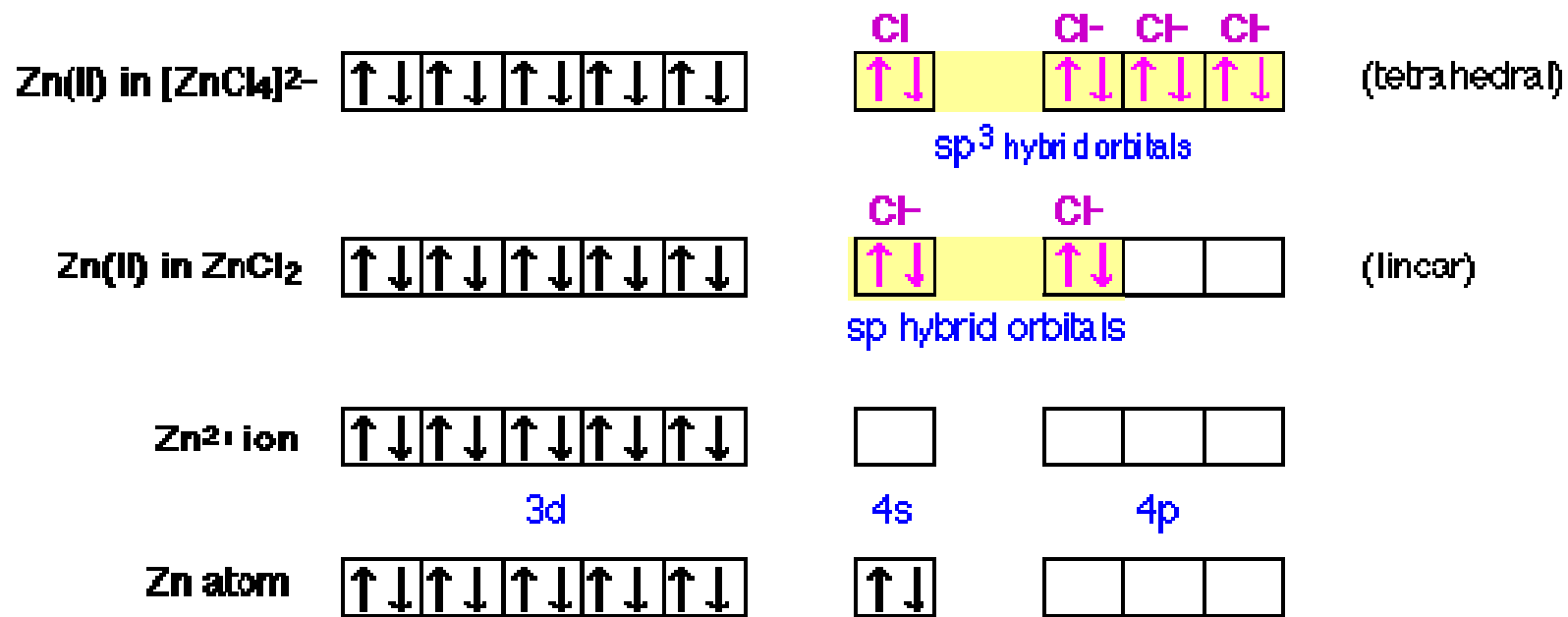
CN	Geometry		Hybridization	Example
2	Linear		sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	Tetrahedral		sp^3	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	square planar		sp^2d	$[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$
5	trigonal bipyramid		sp^3d	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
5	Square pyramidal		sp^2d^2	$[\text{Mn}(\text{Cl})_5]^{3-}$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



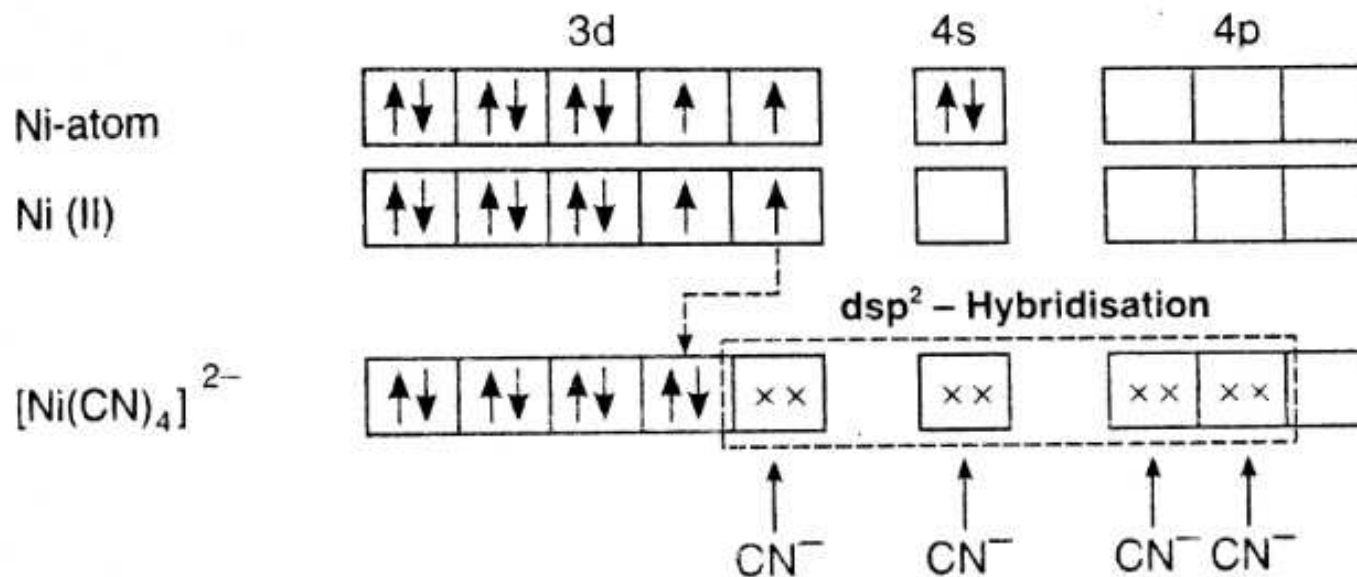
d^2sp^3



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)
$\text{Ni}^{2+} (d^8)$		+2			2	Paramagnetic
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$		+2	sp^3	Tetrahedral	2	Paramagnetic
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$		+2	dsp^2	Square planar	0	Diamagnetic
Ni		0			2	Paramagnetic
$\text{Ni}(\text{CO})_4$		0	sp^3	Tetrahedral	0	Diamagnetic
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$		+2	sp^3d^2 (Outer)	Octahedral	2	Paramagnetic
$\text{Mn}^{2+} (d^5)$		+2			5	Paramagnetic
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$		+2	d^2sp^3 (Inner)	Octahedral	1	Paramagnetic
$[\text{MnCl}_4]^{2-}$		+2	sp^3	Tetrahedral	5	Paramagnetic
$\text{Cu}^{2+} (d^9)$		+2			1	Paramagnetic
$[\text{CuCl}_4]^{2-}$		+2	sp^3	Tetrahedral	1	Paramagnetic
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$		+2	dsp^2	Square planar	1	Paramagnetic

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

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
$\text{Cr}^{3+} (d^3)$		+3			3	Paramagnetic
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$		+3	d^2sp^3 (Inner)	Octahedral	3	Paramagnetic
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$		+3	sp^3d^2 (Outer)	Octahedral	3	Paramagnetic
$\text{Co}^{3+} (d^6)$		+3			4	Paramagnetic
$[\text{CoF}_6]^{3-}$		+3	sp^3d^2 (Outer)	Octahedral	4	Paramagnetic
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$		+3	d^2sp^3 (Inner)	Octahedral	0	Diamagnetic
$\text{Co}^{2+} (d^7)$		+2			3	Paramagnetic
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		+2	sp^3d^2 (Outer)	Octahedral	3	Paramagnetic
$\text{Fe}^{2+} (d^6)$		+2			4	Paramagnetic
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$		+2	d^2sp^3 (Inner)	Octahedral	0	Diamagnetic
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		+2	sp^3d^2 (Outer)	Octahedral	4	Paramagnetic
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$		+2	sp^3d^2 (Outer)	Octahedral	4	Paramagnetic
$\text{Fe}^{3+} (d^5)$		+3			5	Paramagnetic
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$		+3	d^2sp^3 (Inner)	Octahedral	1	Paramagnetic
Fe		0			4	Paramagnetic
$\text{Fe}(\text{CO})_5$		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
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	Ni^{2+}	d^8	dsp^2	Square planar	0	Diamagnetic
$[\text{Ni}(\text{Cl})_4]^{2-}$	Ni^{2+}	d^8	sp^3	Tetrahedral	2	Paramagnetic
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	Co^{3+}	d^6	sp^3d^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)	$[\text{CoF}_4]^{2-}$	Co^{2+}	d^7	sp^3	Tetrahedral	3	Paramagnetic
(ii)	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$	Cr^{3+}	$3d^3$	d^2sp^3	Octahedral	3	Paramagnetic
(iii)	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Ni	$3d^8 4s^2$	sp^3	Tetrahedral	0	Diamagnetic

Teorie krystalového a teorie ligandového pole

Teorie krystalového pole (CFT) uvažuje pouze elektrostatické interakce, neuvažuje částečně kovalentní charakter vazby centrální atom – ligand.

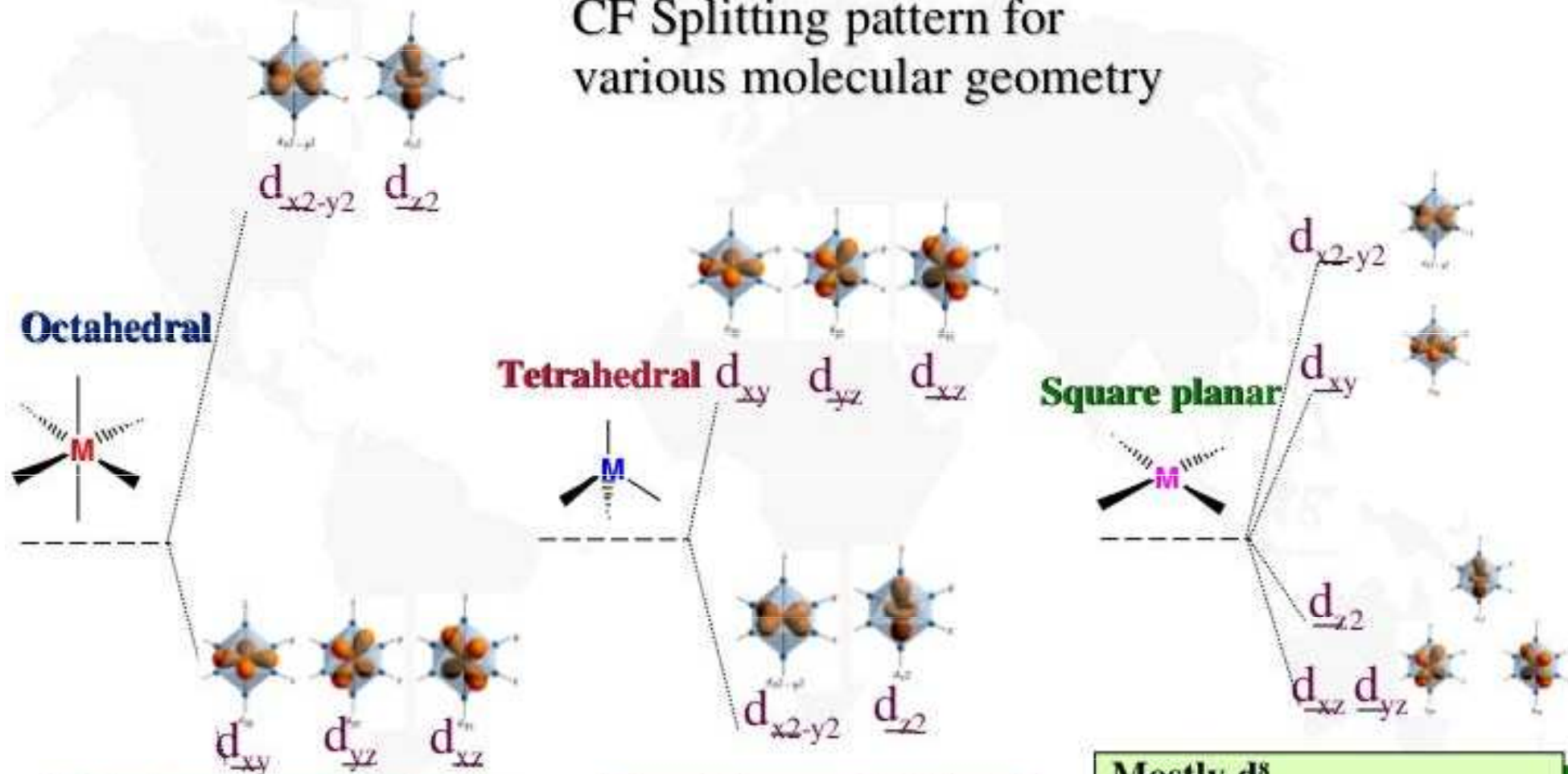
Teorie ligandového pole (LFT) je složitější, je zobecněním předchozí teorie, zahrnuje i teorii MO-LCAO).

Princip teorie krystalového pole (CFT)

Výchozím bodem je klasický popis systému ligandů, kdy se na ligandy pohlíží jako na záporné bodové náboje, jejichž elektrostatické pole, krystalové pole, ovlivňuje elektrony vnějších d orbitalů komplexního centra. Mezi centrálním atomem a ligandem existuje elektrostatická přitažlivost (mezi kladně nabitým kationtem kovu a záporným nábojem na nevazebných elektronech ligandu), nebo také elektrostatický odpor když elektrony ve vnějších d orbitalech mají odpudivý účinek na záporně nabitý ligandový systém.

Octahedral, Tetrahedral & Square Planar

CF Splitting pattern for various molecular geometry



Pairing energy Vs. Δ
 Weak field $\Delta < P_e$
 Strong field $\Delta > P_e$

Small $\Delta \rightarrow$ High Spin

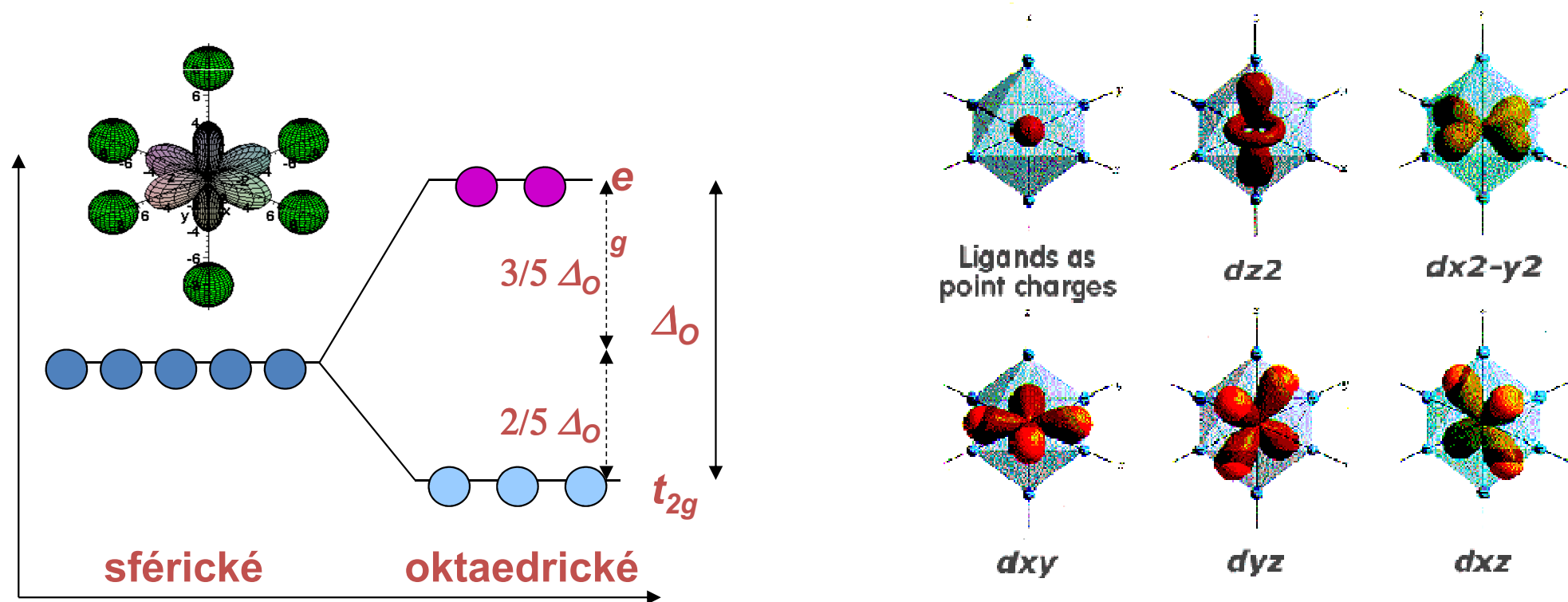
Mostly d^8
 (Majority Low spin)
 Strong field ligands
 i.e., Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ir^+ , Au^{3+}

Oktaedrické komplexy

⇒ 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}

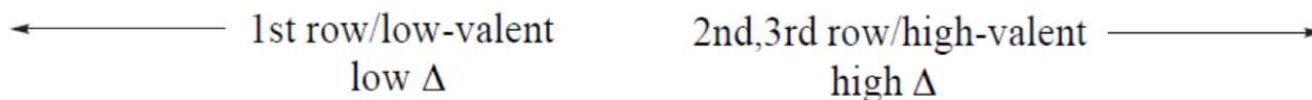
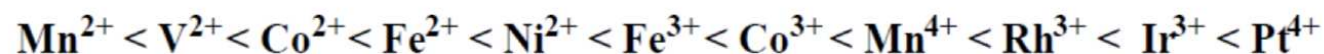
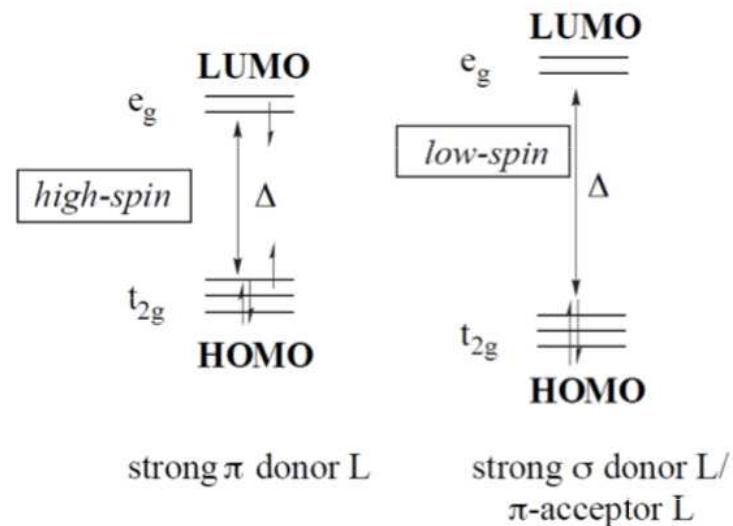
Energetický rozdíl mezi těmito podhladiny se nazývá **síla ligandového pole**, označuje se **D** a udává se v cm^{-1} .



Velikost Δ závisí:

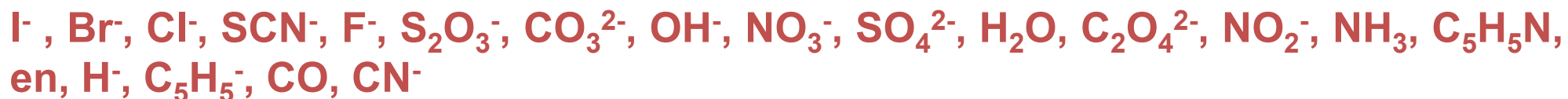
I) na povaze centrálního atomu

- a) s oxidačním číslem Δ roste
- b) s hlavním kvantovým číslem Δ roste



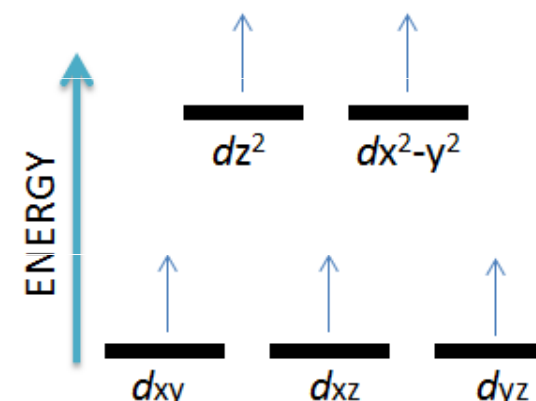
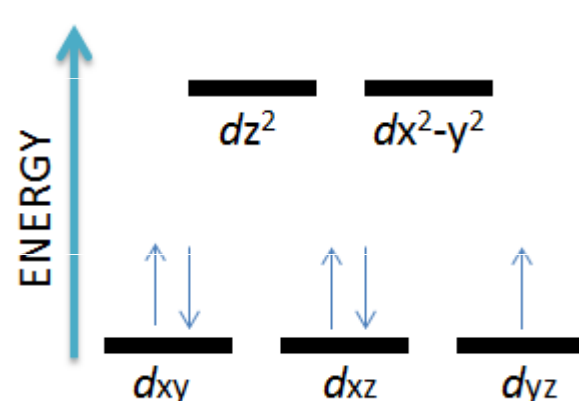
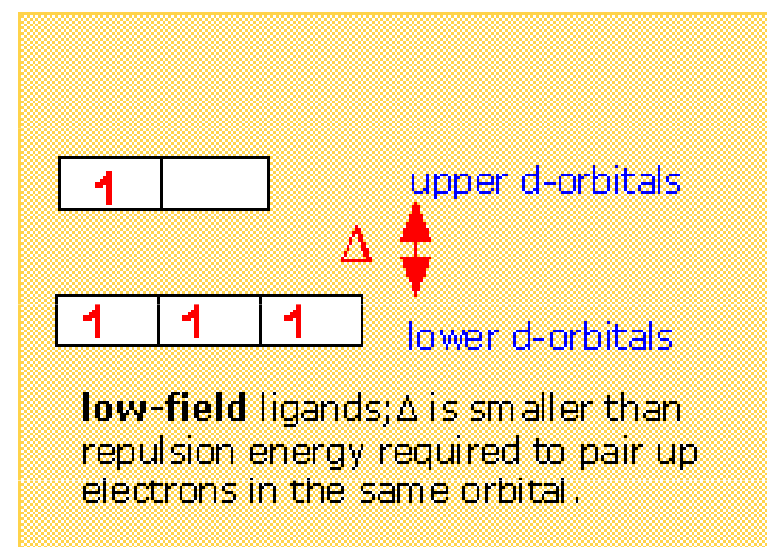
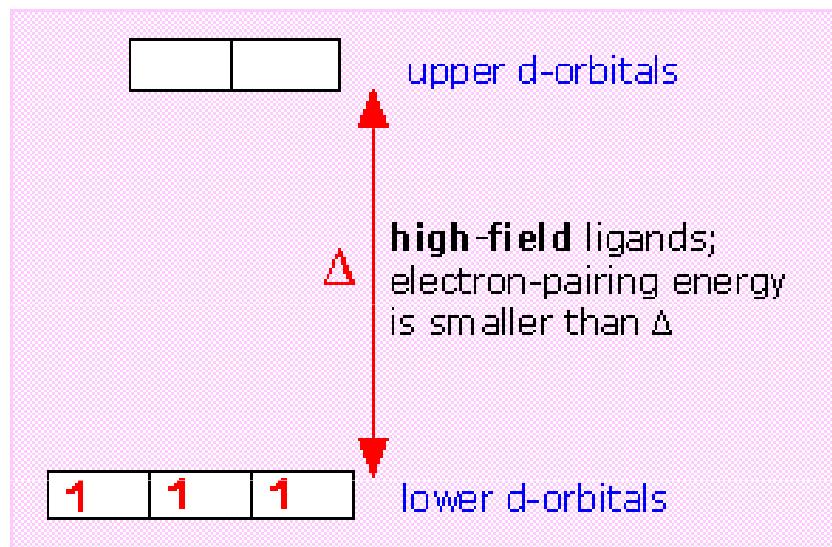
II) na povaze ligandu

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



zhruba platí pořadí:



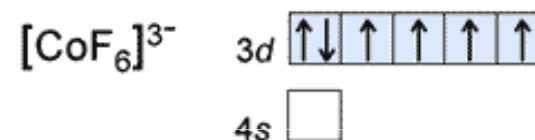
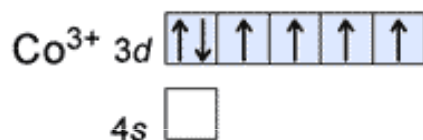
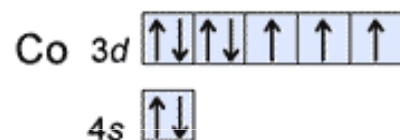


← strong weak →

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

Relative ligand field strengths

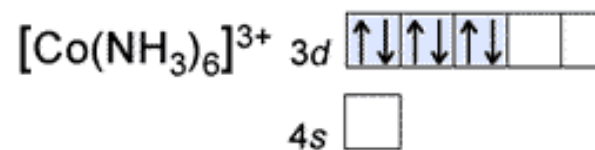
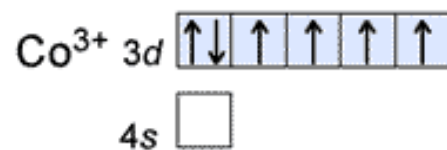
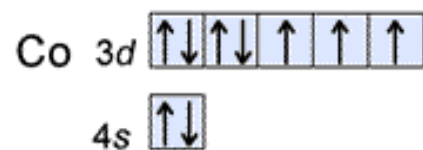
$[\text{CoF}_6]^{3-}$ Octahedral complex sp^3d^2



Outer orbital complex
High spin complex
4 unpaired electrons

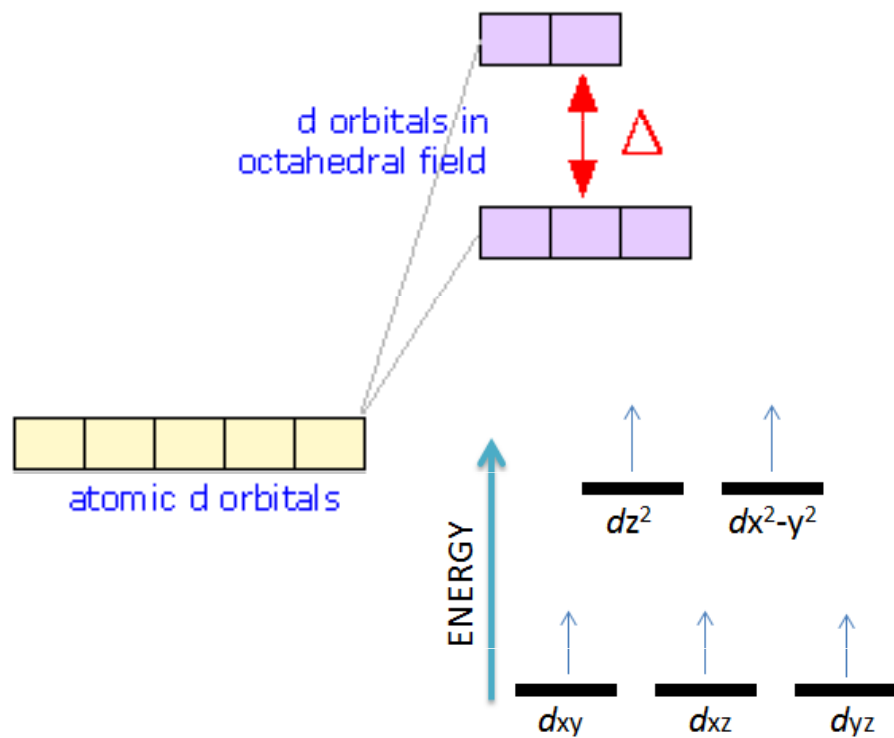
©NCSSM 2003

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

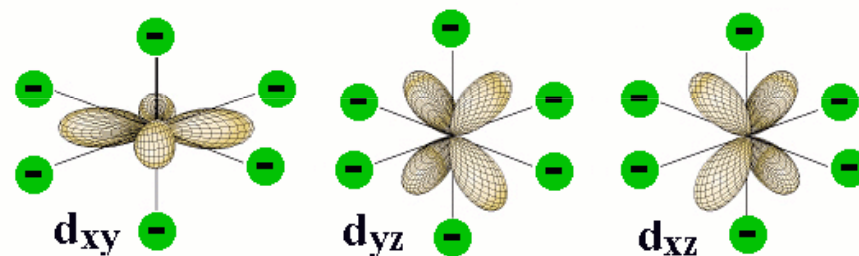


Inner orbital complex
Low spin complex
No unpaired electrons

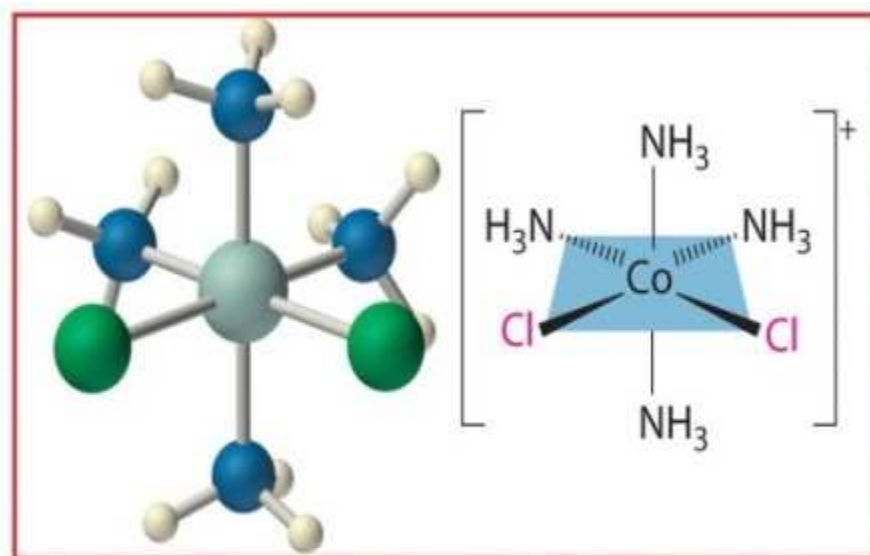
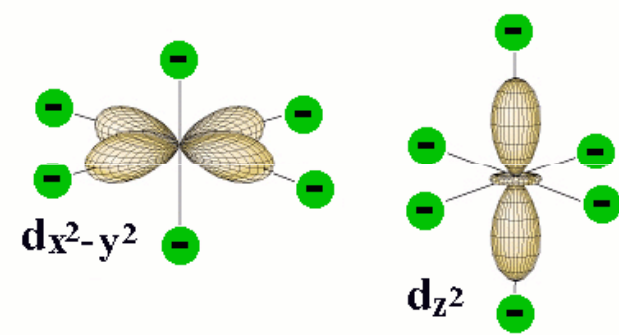
©NCSSM 2003



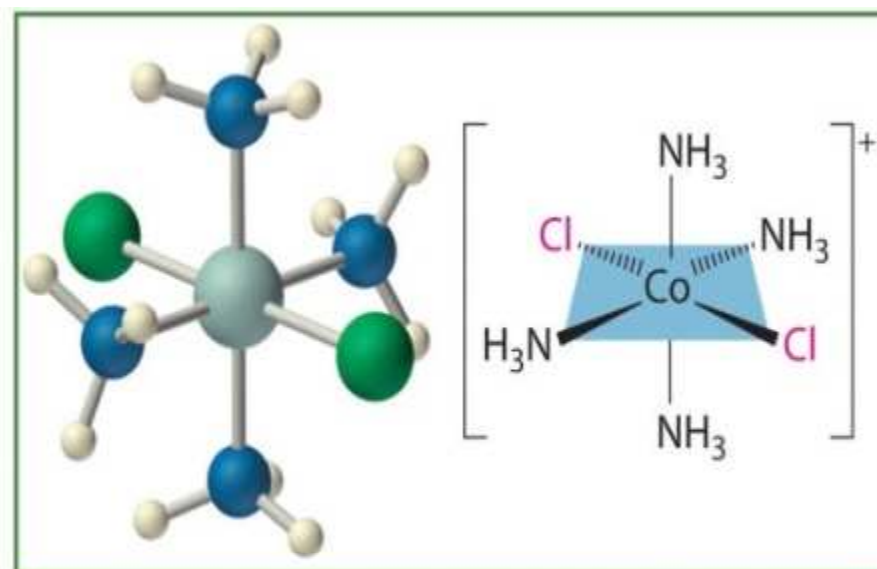
Lower Energy Levels



Higher Energy Levels



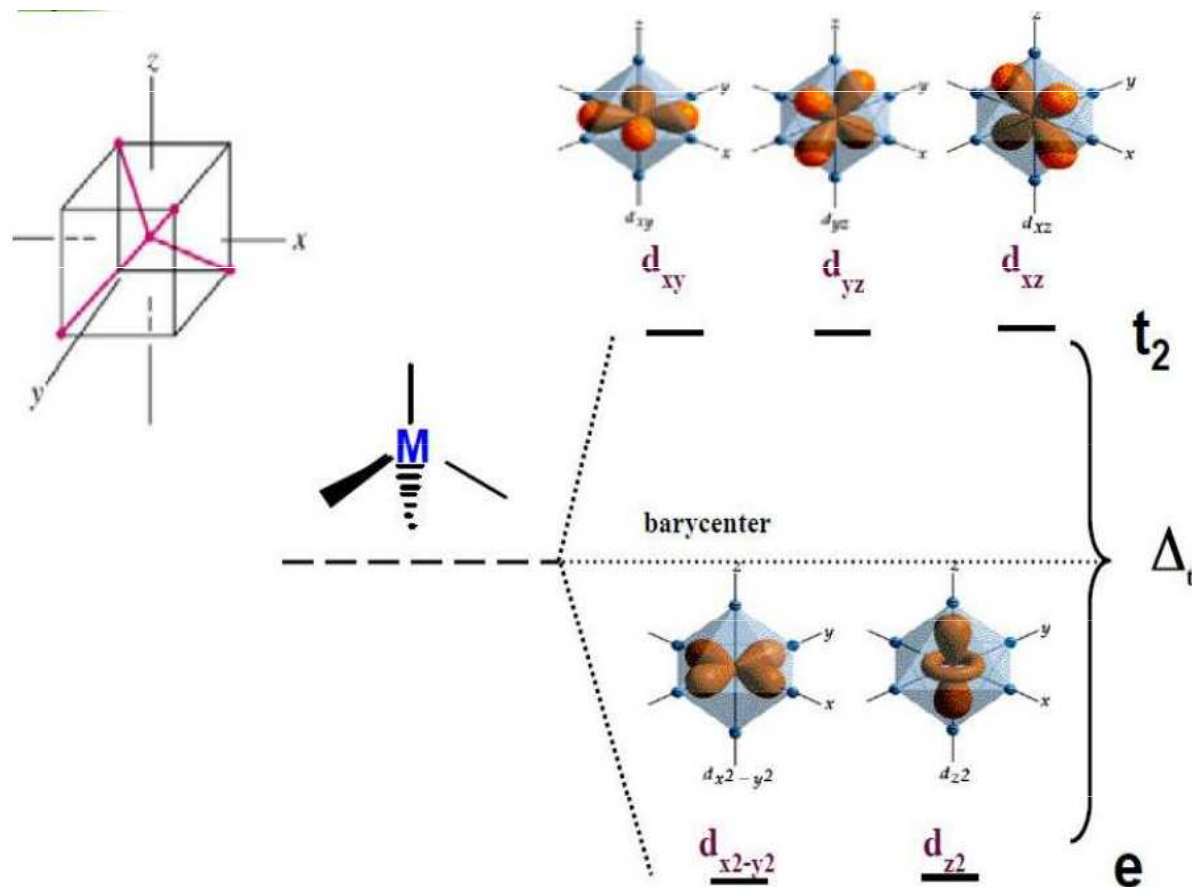
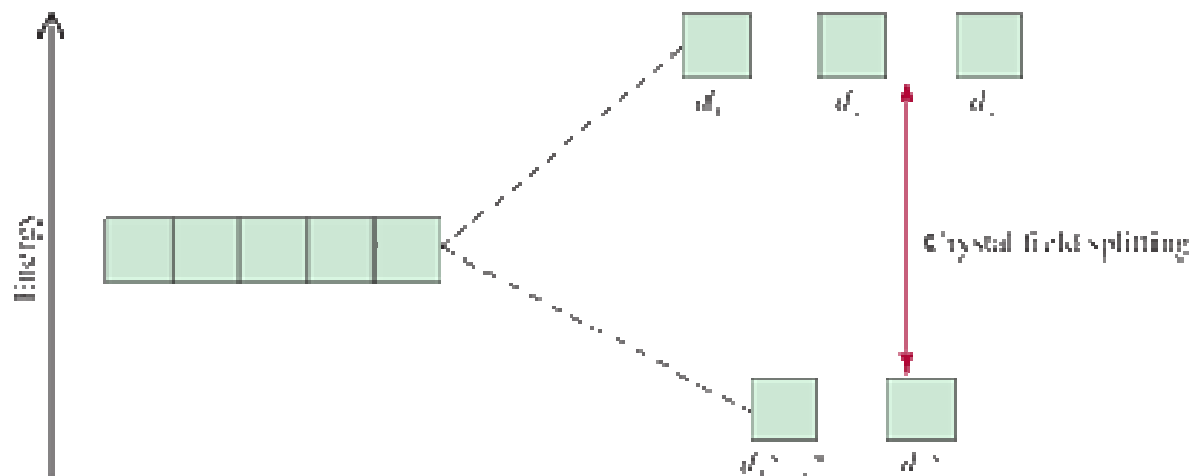
(a) Red form



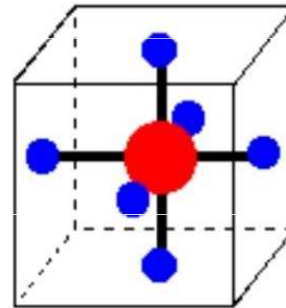
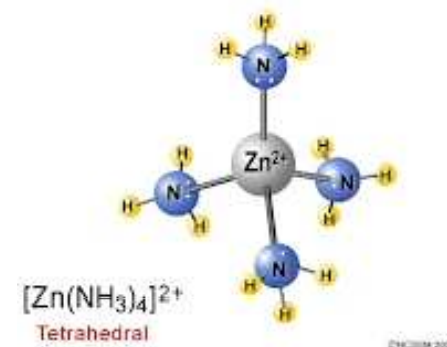
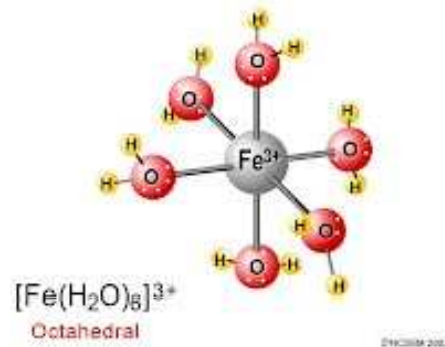
(b) Green form

Tetraedrické komplexy

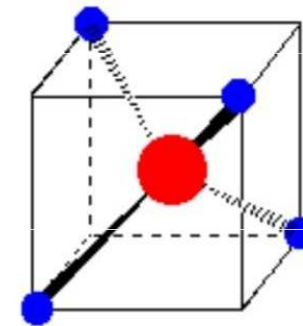
Jsou tvořeny u iontů některých přechodných kovů (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , resp. Ti^{4+} , Mn^{2+}), zejména pokud jsou ligandy velké.



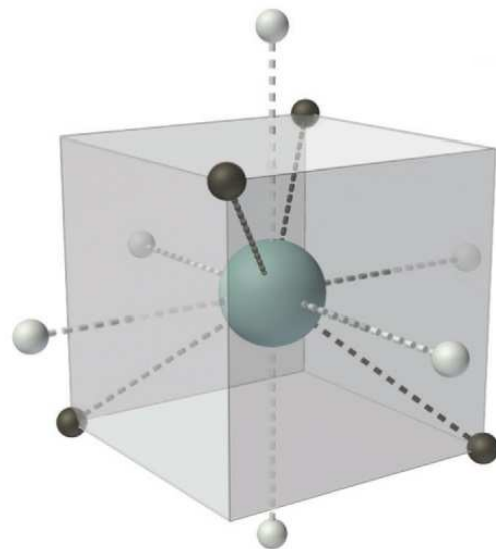
Oktaedrické a tetraedrické komplexy



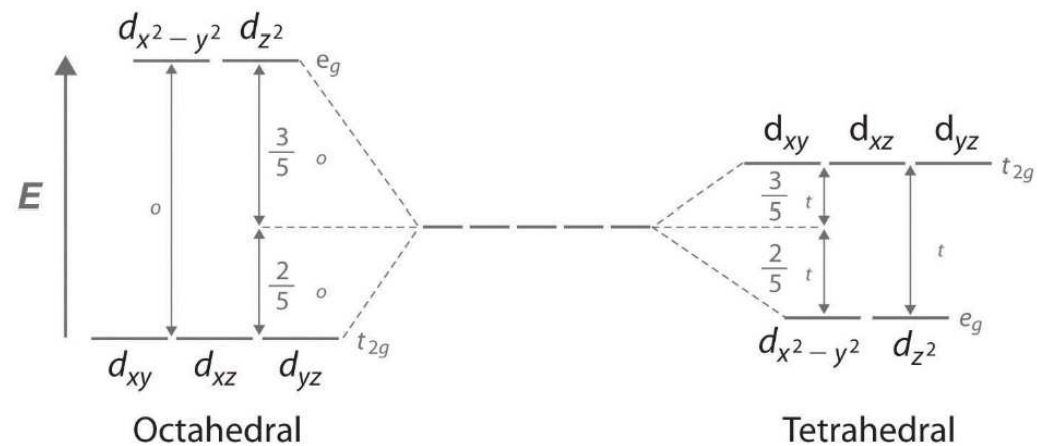
Octahedral complex in a cube. Ligands are on the centers of the cube faces.



Tetrahedral complex in a cube. Ligands are on alternate corners of the cube.



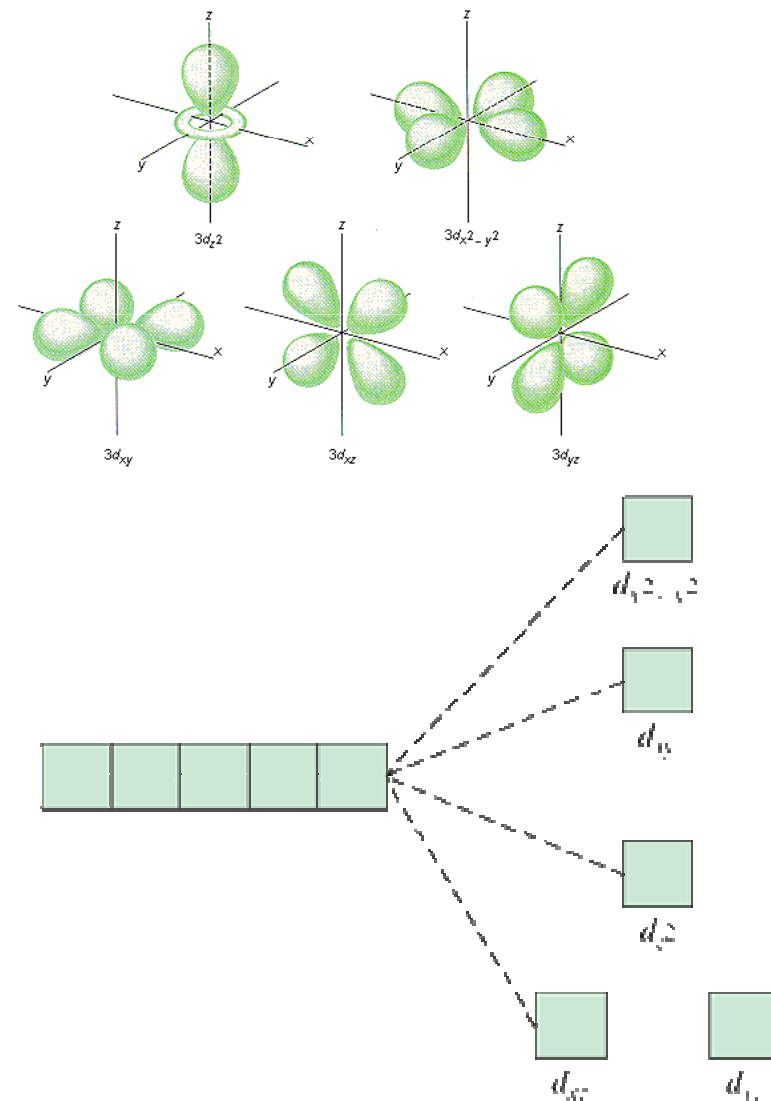
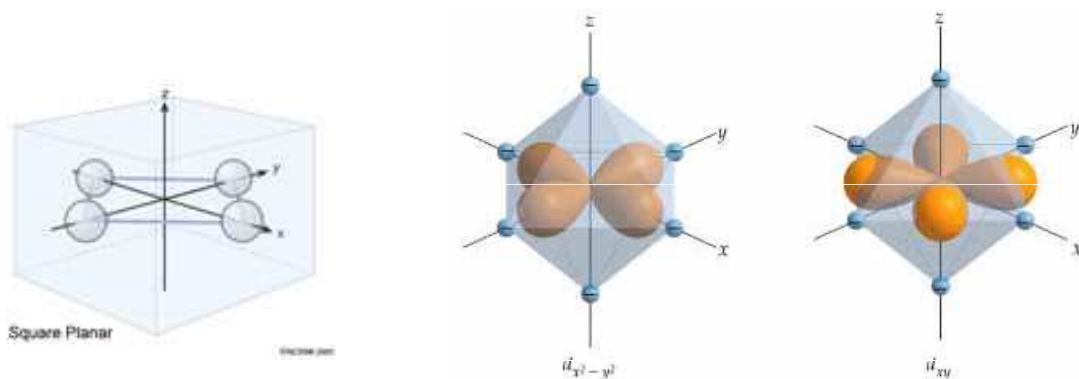
(a)



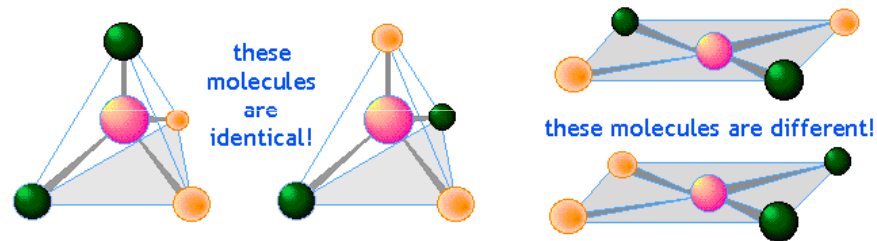
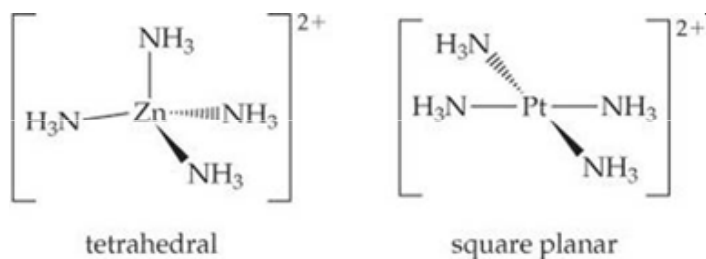
(b)

Čtvercové planární komplexy

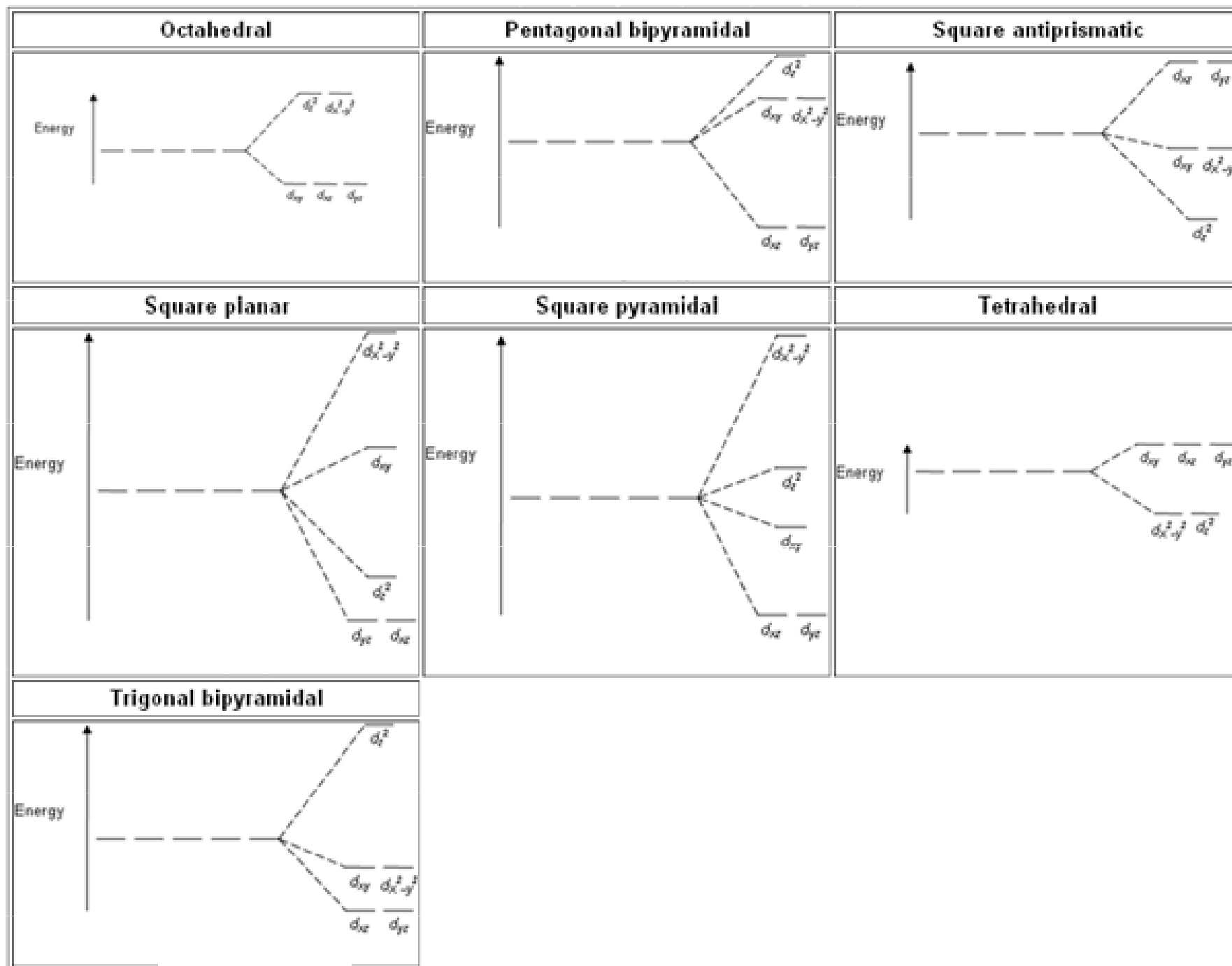
Čtvercové komplexy jsou známy u některých přechodných kovů, např. Ni, Cu, Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II), and Au(III).



Čtvercové a tetraedrické komplexy



Crystal Field splitting diagrams (pi-acceptor ligands)



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 ($D < p = \text{energie párování}$)

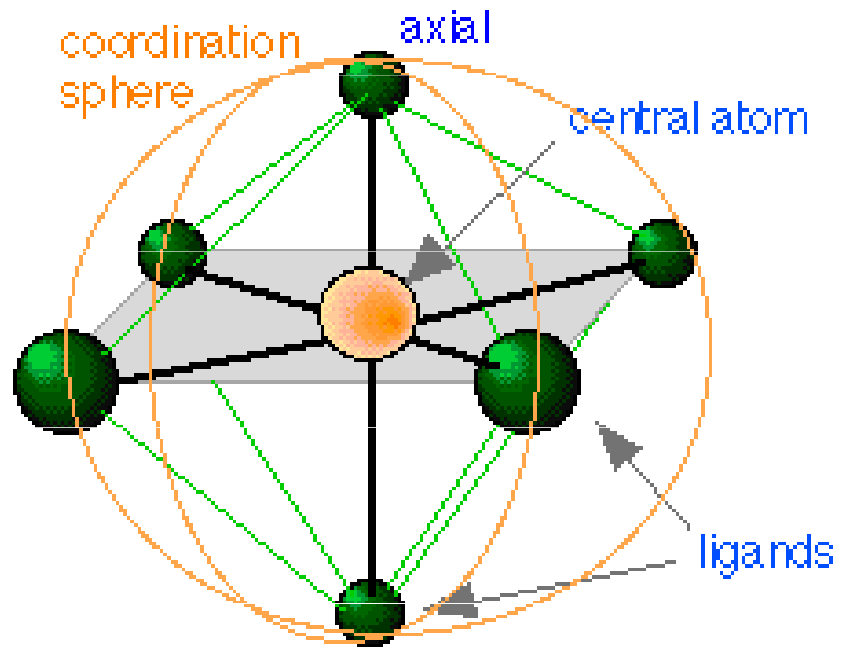
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ = nízkospinový komplex ($D > p$)

(vliv ligandu, jeho postavení ve spektrální řadě)

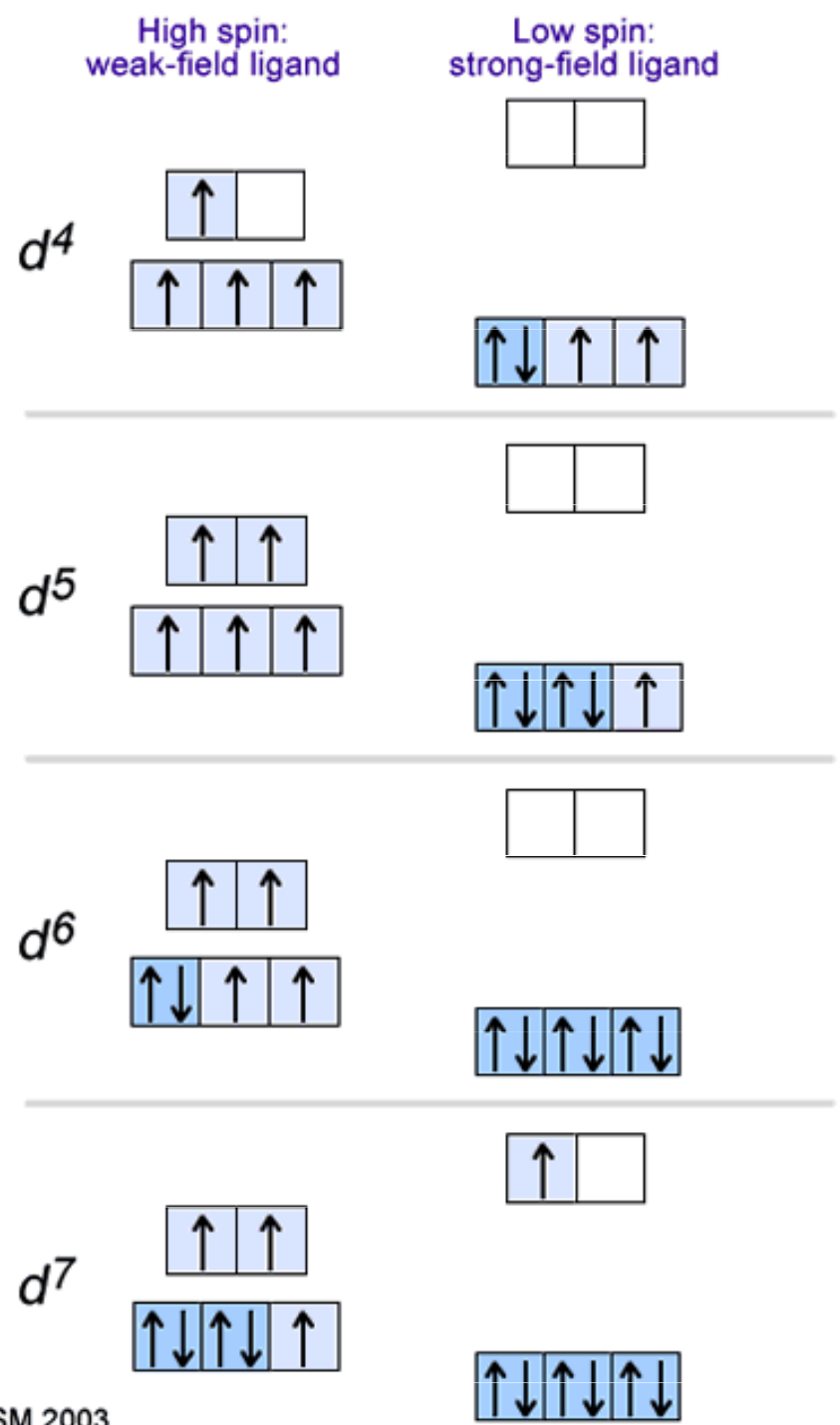
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ = vysokospinový komplex

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

(vliv oxidačního čísla centrálního atomu)

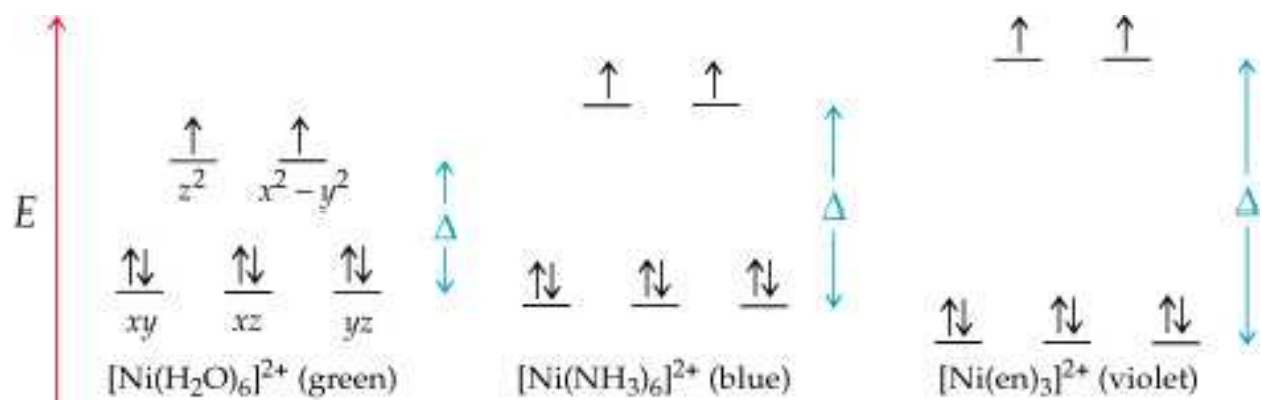
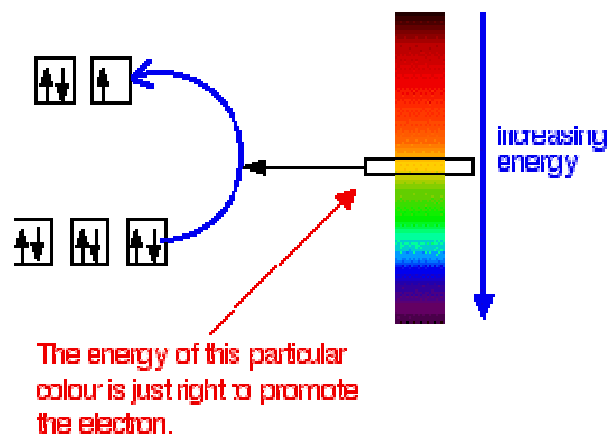


d1	d2	d3	d4	d5	d6	d7	d8	d9	d10
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12



Zbarvení komplexů

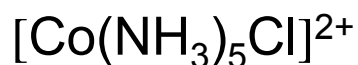
- síla ligandového pole často odpovídá energii viditelného záření 13000 - 25000 cm^{-1} což vede k barevnosti většiny sloučenin přechodných kovů (v absorpčních spektrech absorpční pásy tzv. d-d přechodů)



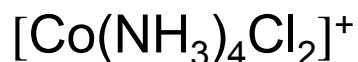
Např. zbarvení derivátů kationtu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, ve kterých je molekula NH_3 substituována ligandem, který stojí ve spektrochemické řadě vlevo od NH_3 . S klesající silou průměrného ligandového pole se mění zbarvení:



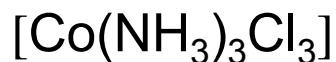
žlutý



červený



fialový



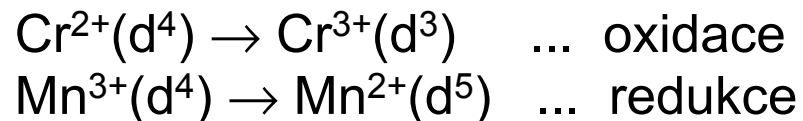
modrý

Oxidačně-redukční stálost komplexů

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

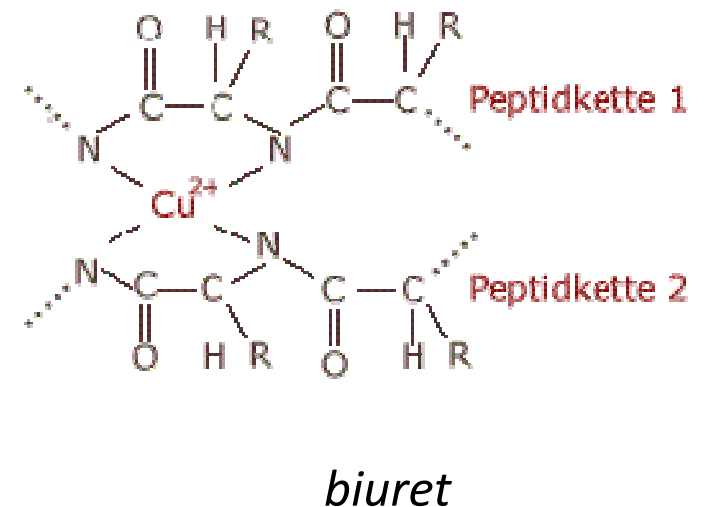
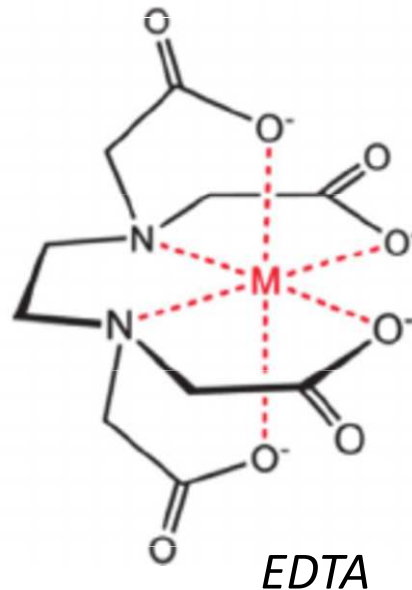
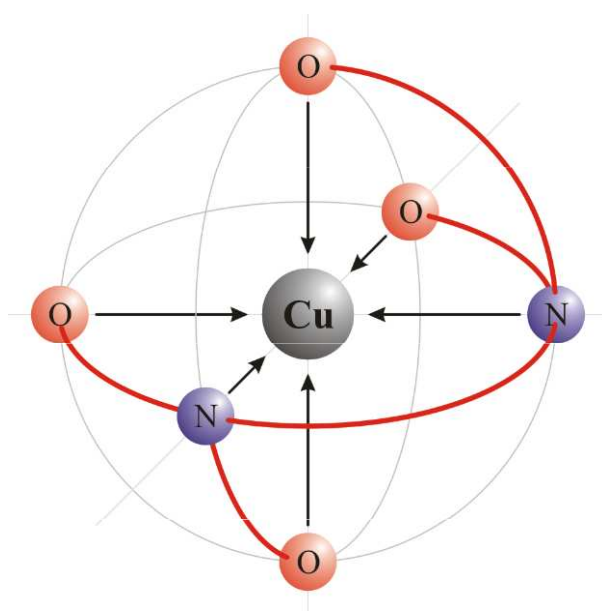
Např. pro oktaedrické komplexy se slabým ligandovým polem je velmi stálá konfigurace d^5 s vysokospinovým uspořádáním (Mn^{2+} , Fe^{3+}), nebo d^3 (Cr^{3+}).

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.:



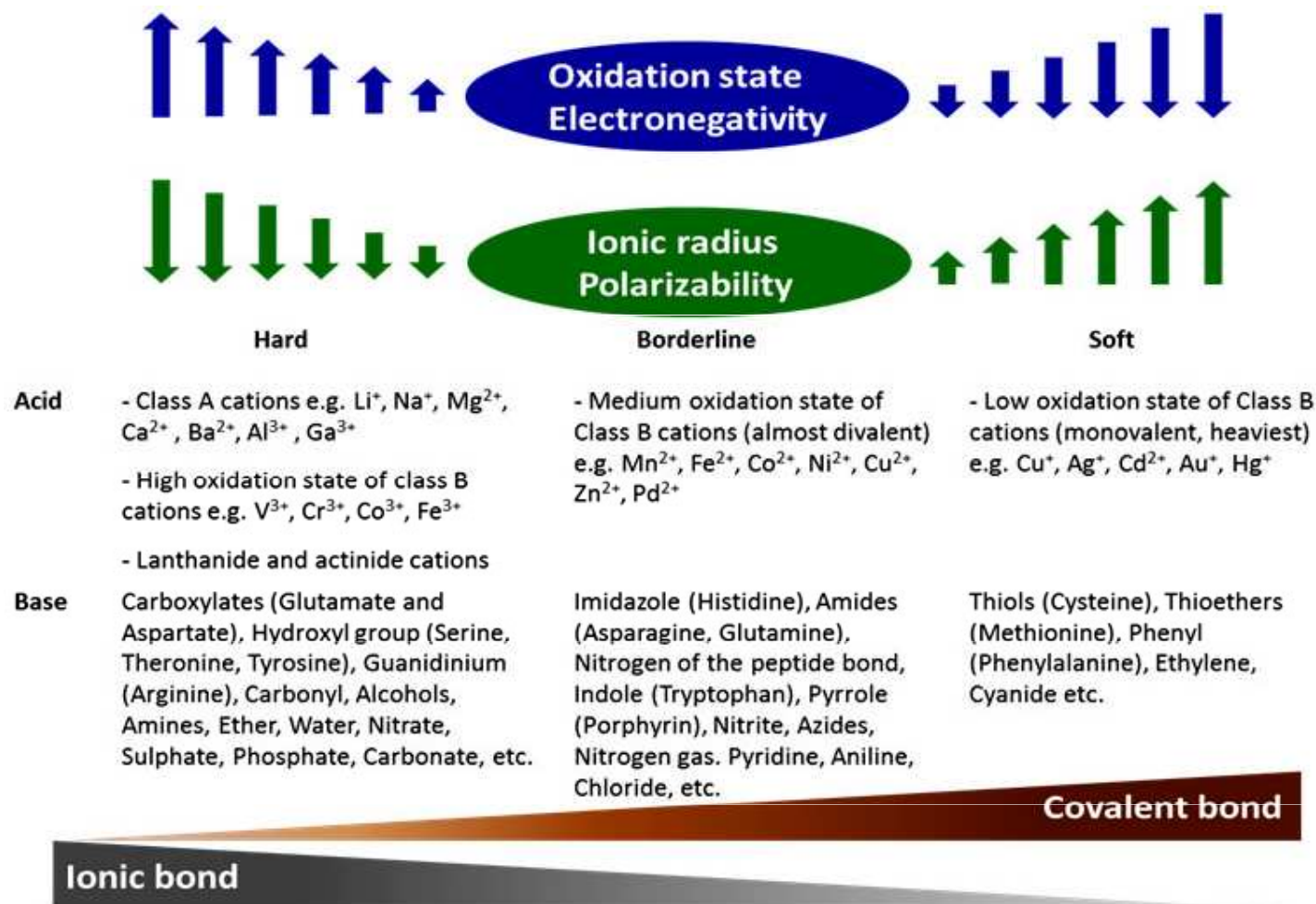
Cheláty

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.



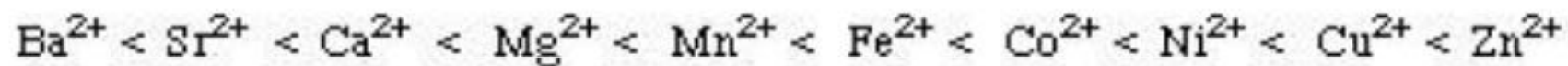
Popis vazby mezi ligandy a centrální částicí v koordinační chemii pomocí HSAB

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:



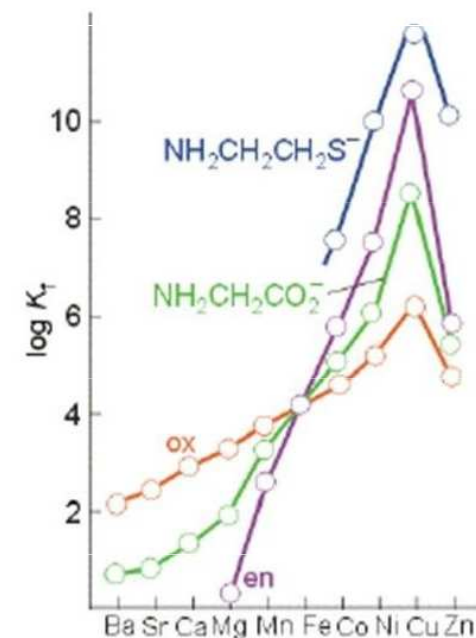
hard acids



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.

