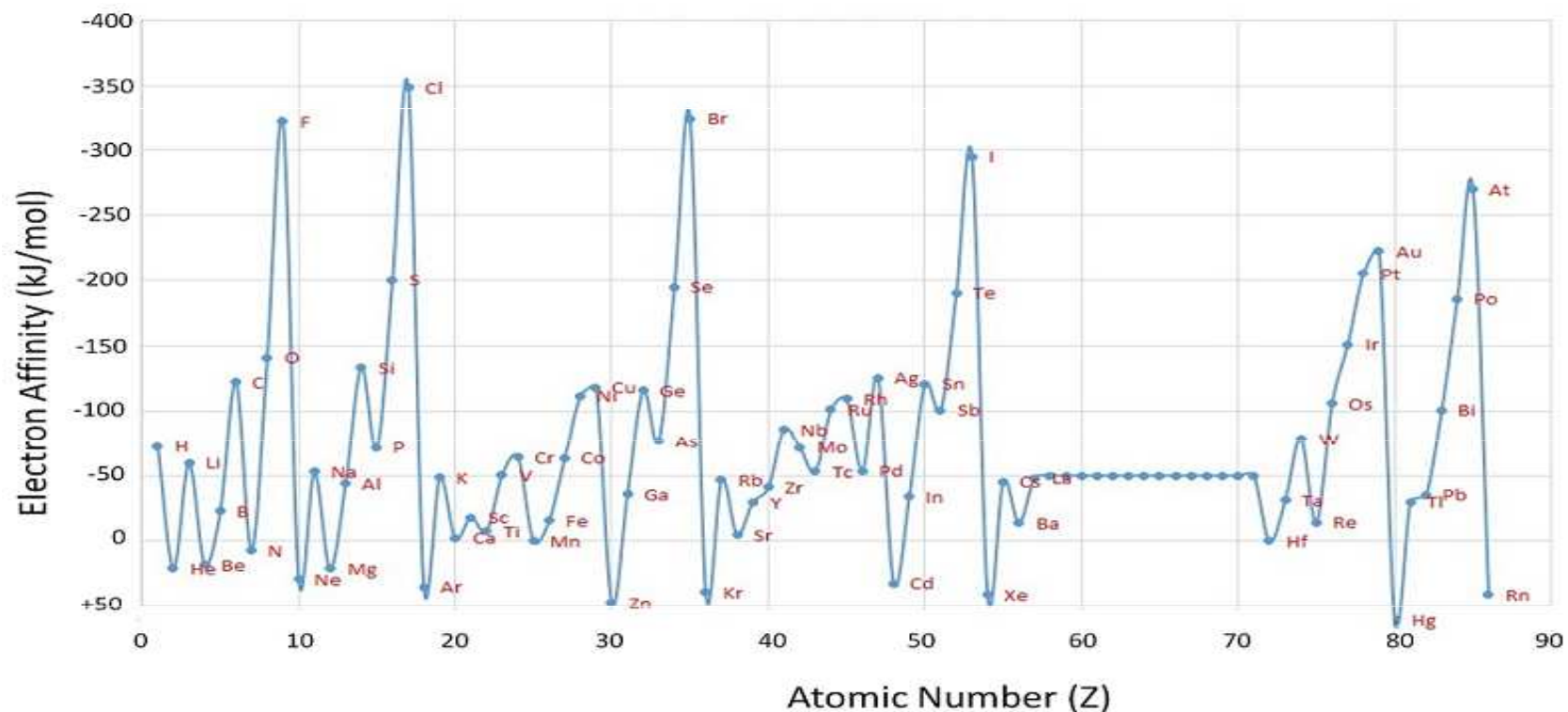


Elektronová afinita

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

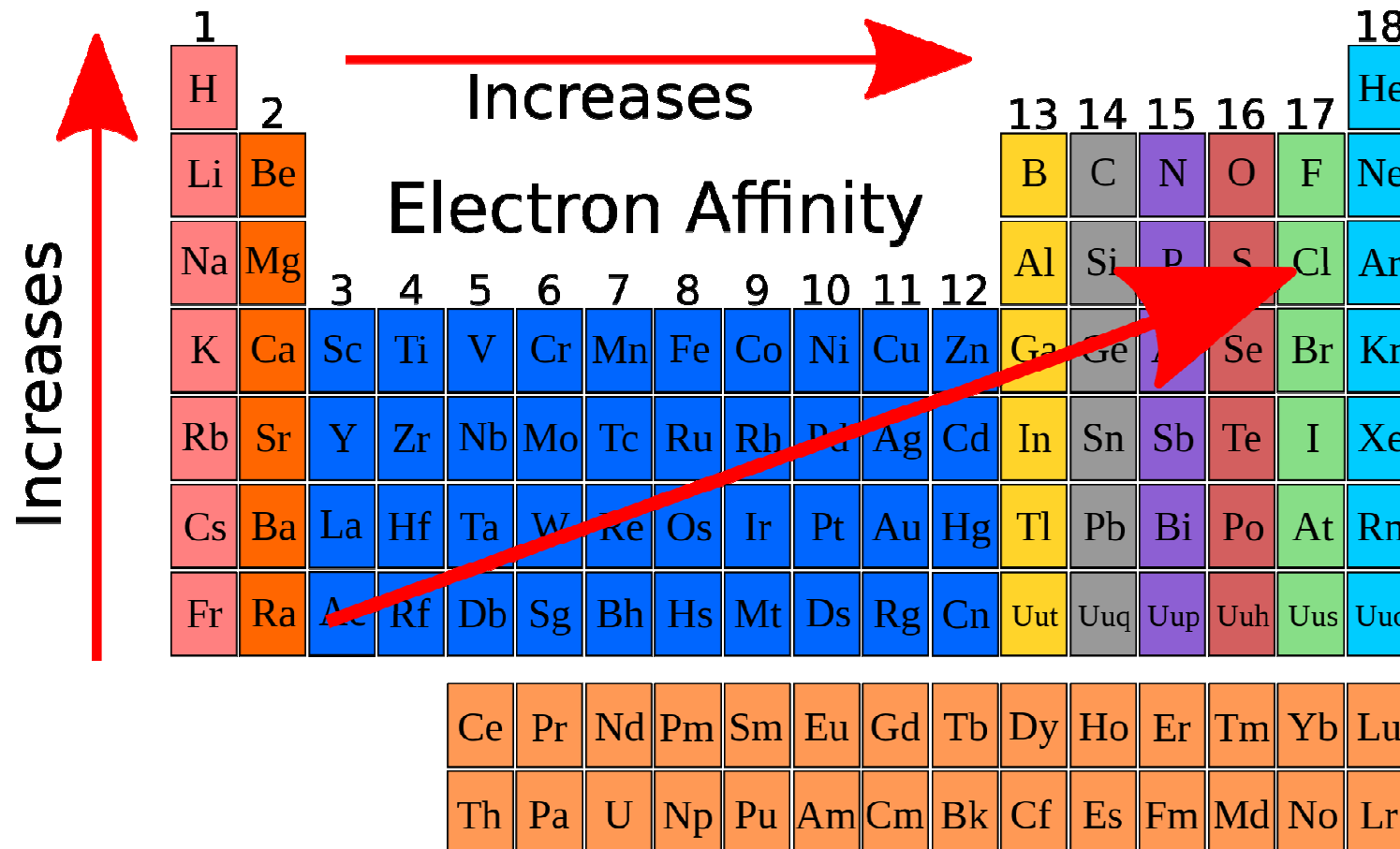
Elektrony jsou snadněji vázány takovými atomy, jejichž elektronová valenční vrstva je zaplněna podobně jako valenční vrstva vzácného plynu.

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



Elektronová afinita

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



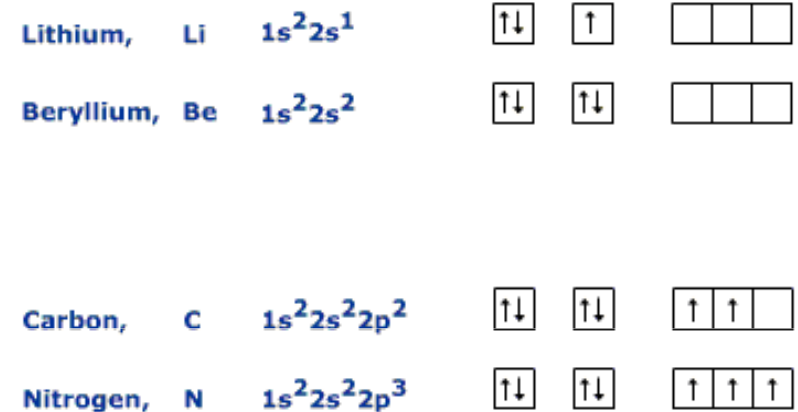
Elektronová afinita

Existují dvě diskontinuity v trendu elektronové afinity:


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

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

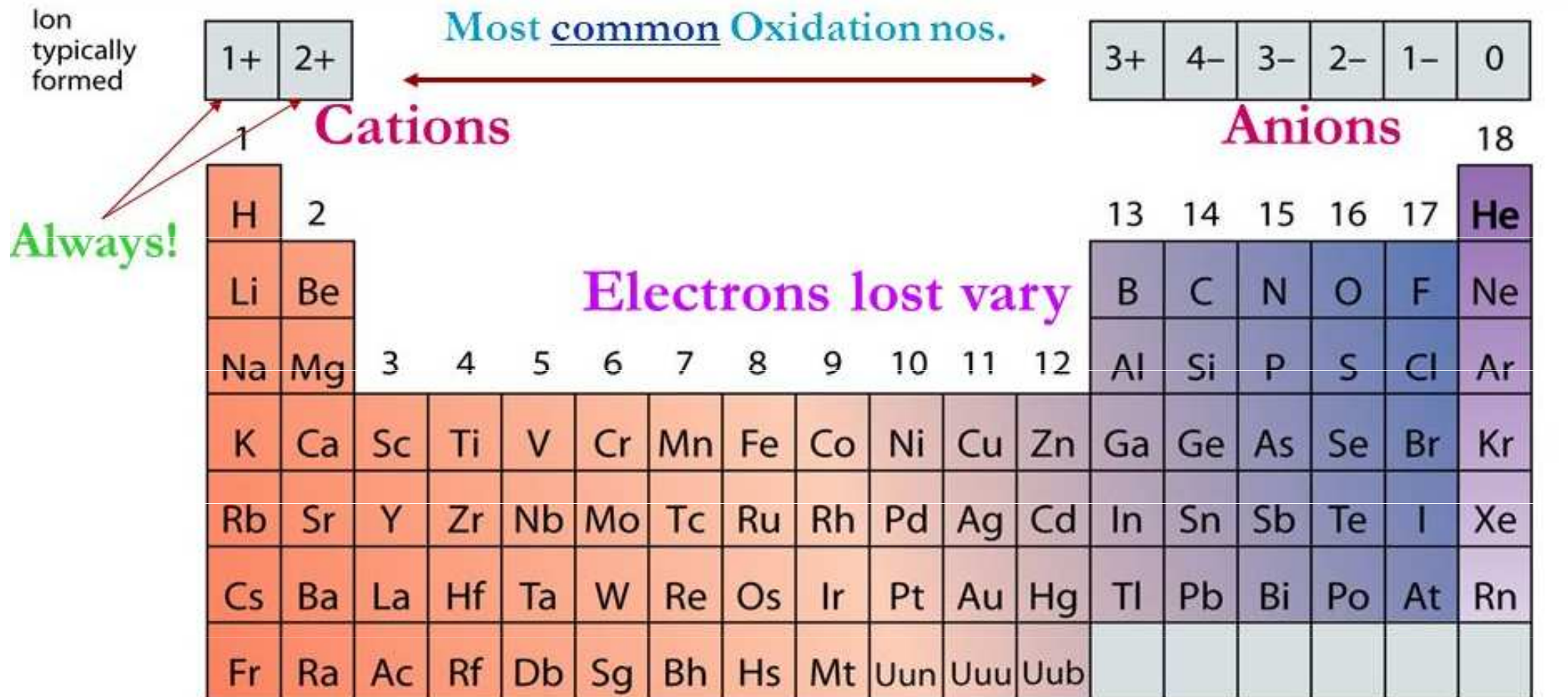
| | | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|-----------|
| H -73 | | | | | | He > 0 | |
| Li -60 | Be > 0 | B -27 | C -122 | N > 0 | O -141 | F -328 | Ne > 0 |
| Na -53 | Mg > 0 | Al -43 | Si -134 | P -72 | S -200 | Cl -349 | Ar > 0 |
| K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





Elektronová afinita


≥0 kJ/mol  -348.6 kJ/mol

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| 1 | 1 | | | | | | | | | | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | |
| 1 | H -72.8 | | | | | | | | | | | B -27.0 | C -121.8 | N ≥0 | O -141.0 | F -328.2 | He ≥0 | |
| 2 | Li -59.6 | Be ≥0 | | | | | | | | | | | Al -41.8 | Si -134.1 | P -72.0 | S -200.4 | Cl -348.6 | Ne ≥0 |
| 3 | Na -52.9 | Mg ≥0 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Ga -40 | Ge -118.9 | As -78 | Se -195.0 | Br -324.5 | Ar ≥0 |
| 4 | K -48.4 | Ca -2.4 | Sc -18 | Ti -8 | V -51 | Cr -65.2 | Mn ≥0 | Fe -15 | Co -64.0 | Ni -111.7 | Cu -119.2 | Zn ≥0 | In -39 | Sn -107.3 | Sb -101.1 | Te -190.2 | I -295.2 | Kr ≥0 |
| 5 | Rb -46.9 | Sr -5.0 | Y -30 | Zr -41 | Nb -86 | Mo -72.1 | Tc -60 | Ru -101.0 | Rh -110.3 | Pd -54.2 | Ag -125.9 | Cd ≥0 | Tl -37 | Pb -35 | Bi -90.9 | Po -180 | At -270 | Xe ≥0 |
| 6 | Cs -45.5 | Ba -14.0 | La -45 | Hf ≥0 | Ta -31 | W -79 | Re -20 | Os -104.0 | Ir -150.9 | Pt -205.0 | Au -222.7 | Hg ≥0 | Tl -37 | Pb -35 | Bi -90.9 | Po -180 | At -270 | Rn ≥0 |
| 7 | Fr | Ra | Ac | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Uub | Uut | Uuq | Uup | | | |
| | Lanthanides | | | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | |
| | Actinides | | | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | |



 = Weak nuclear attraction for valence electrons; tendency to form positive ions

 = Strong nuclear attraction for valence electrons; tendency to form negative ions

 = Strong nuclear attraction for valence electrons but valence shell is already filled; no tendency to form ions of either type

Elektronegativita

Elektronegativita χ = schopnost přitahovat vazebné elektrony.

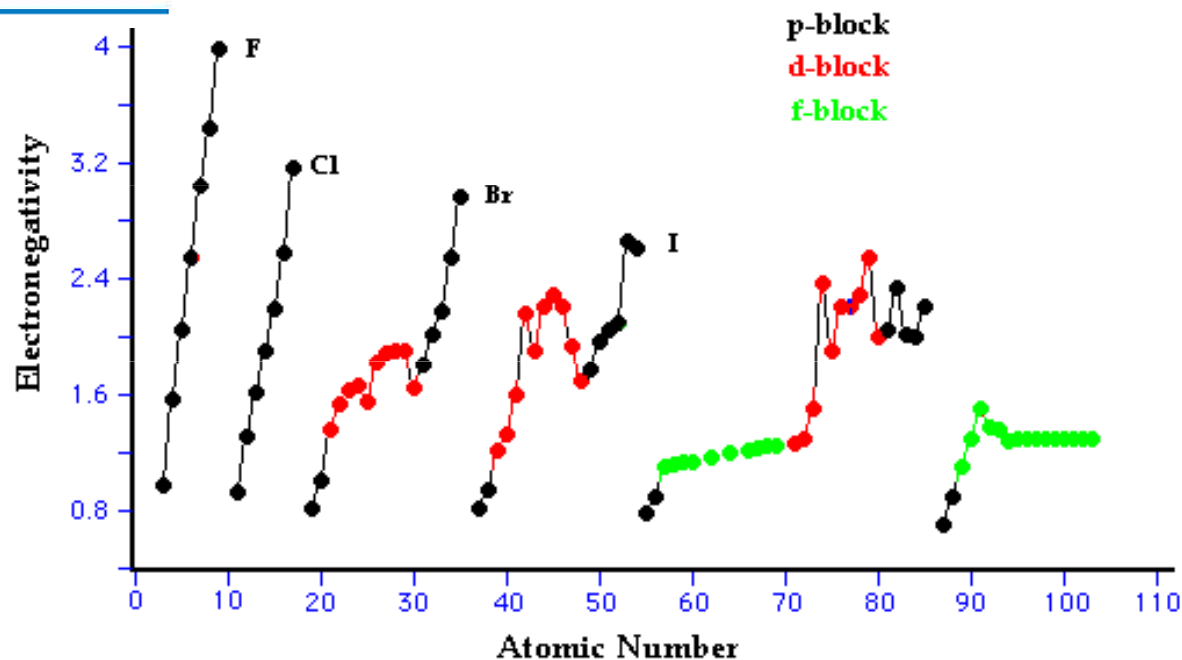
| Electronegativity Scale | Defining Equation |
|----------------------------|--|
| Pauling ^a | $EN_A - EN_B = \sqrt{\frac{D_{A-B} - \frac{1}{2}(D_{A-A} + D_{B-B})}{1 \text{ eV}}}$ |
| Mulliken ^{b, c} | $EN = 0.336 \times \left(\frac{E_i + E_{ea}}{2 \text{ eV}} \right) - 0.165$ |
| Allred-Rochow ^c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

Pauling: disociační energie vazeb (D).

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

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

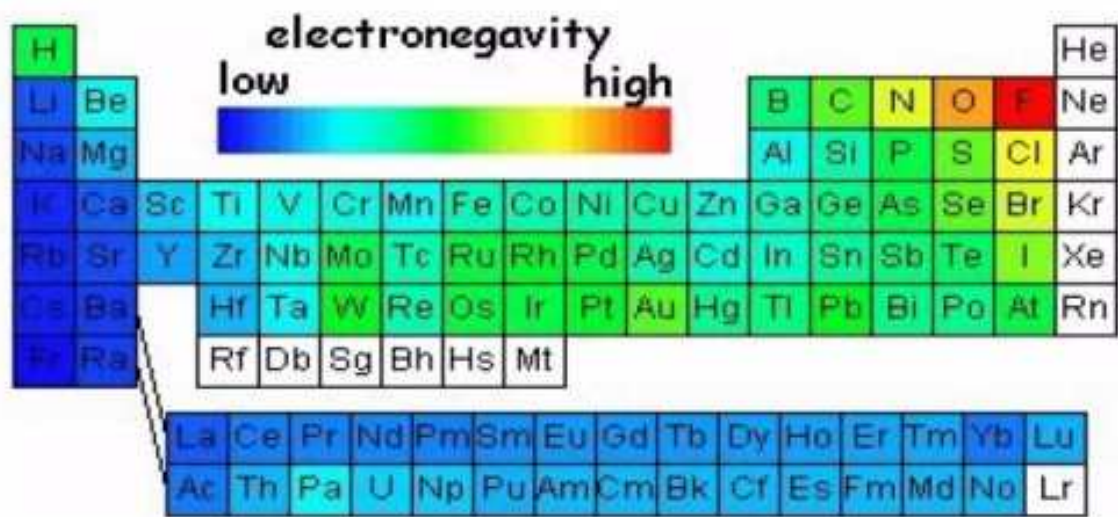
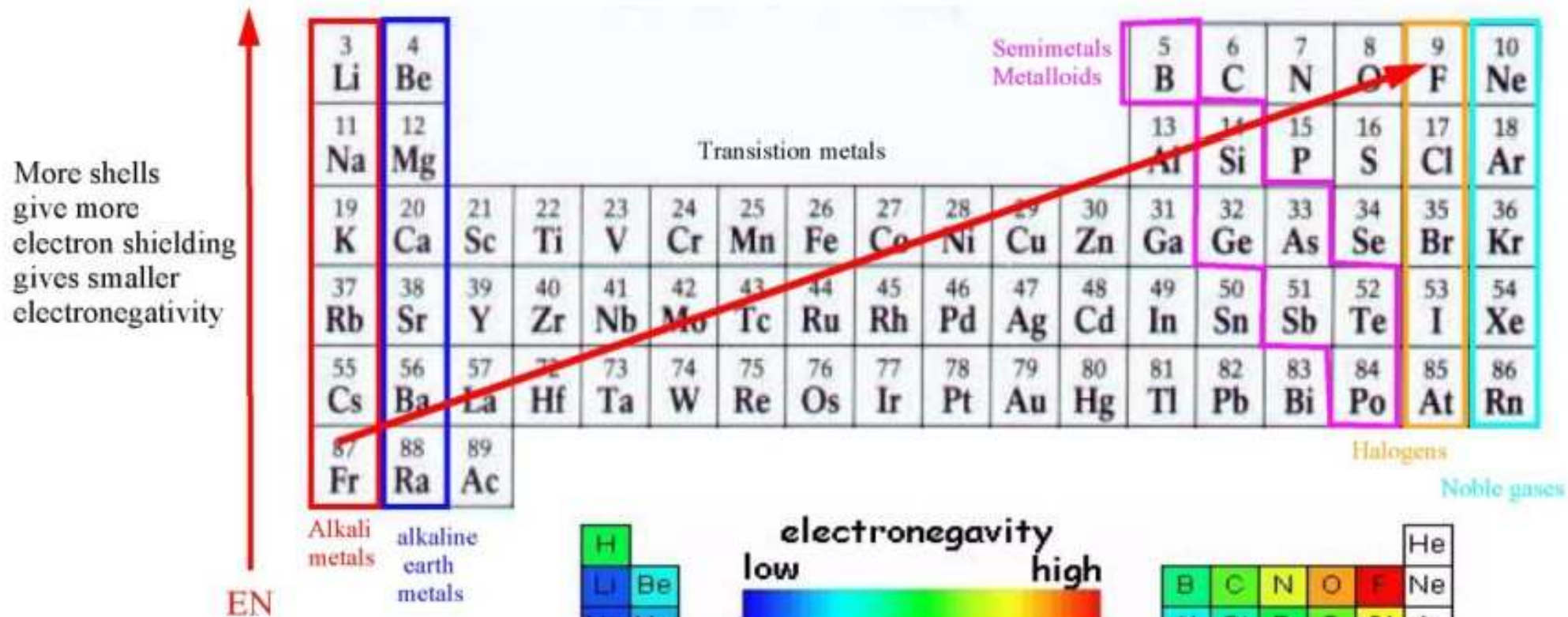
$$EN_M = 3.15 \times EN_P$$



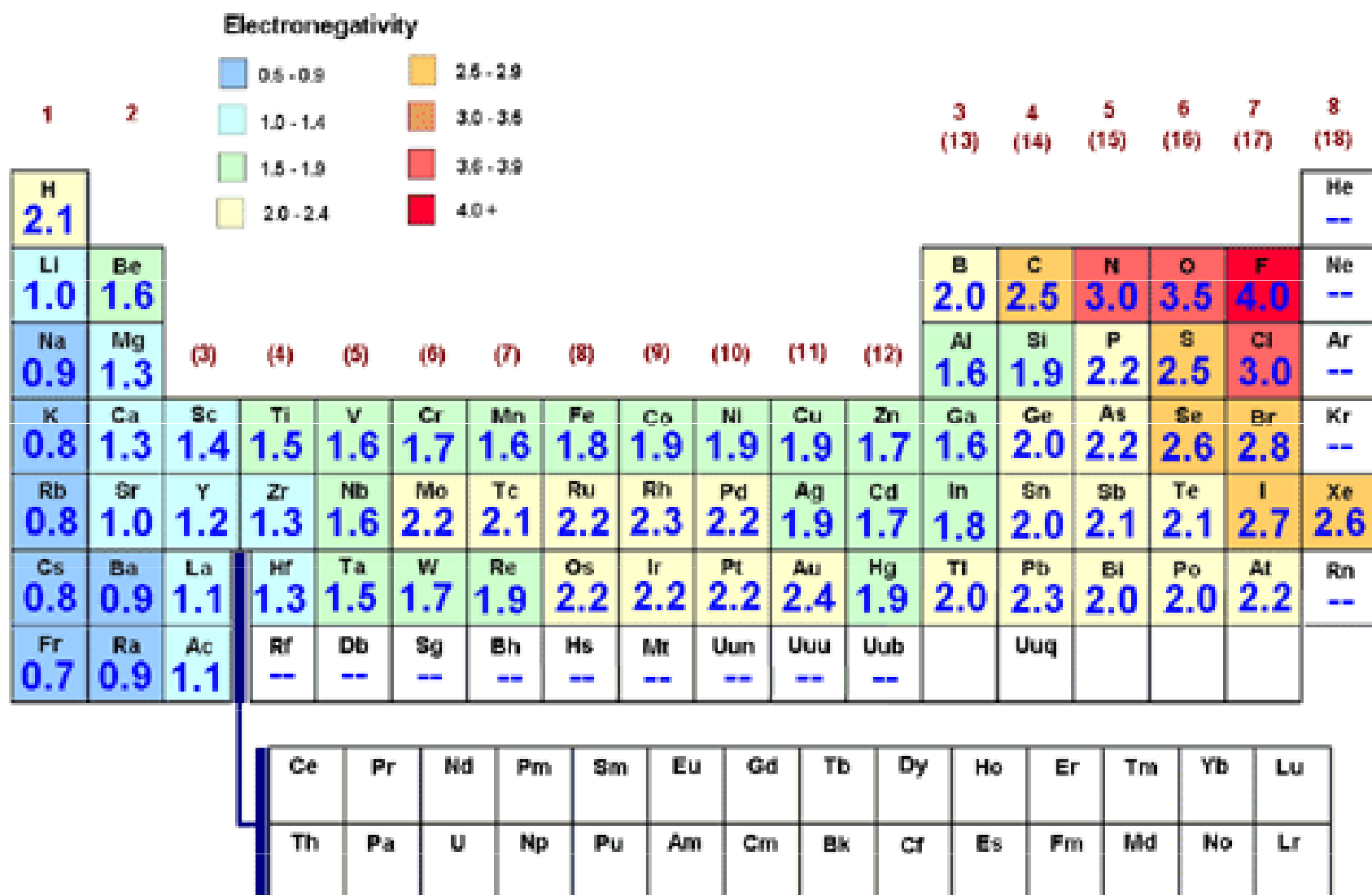
Electronegativity the measure of the tendency of an atom to attract (a bonding pair of) electrons.

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

EN
→
 EN

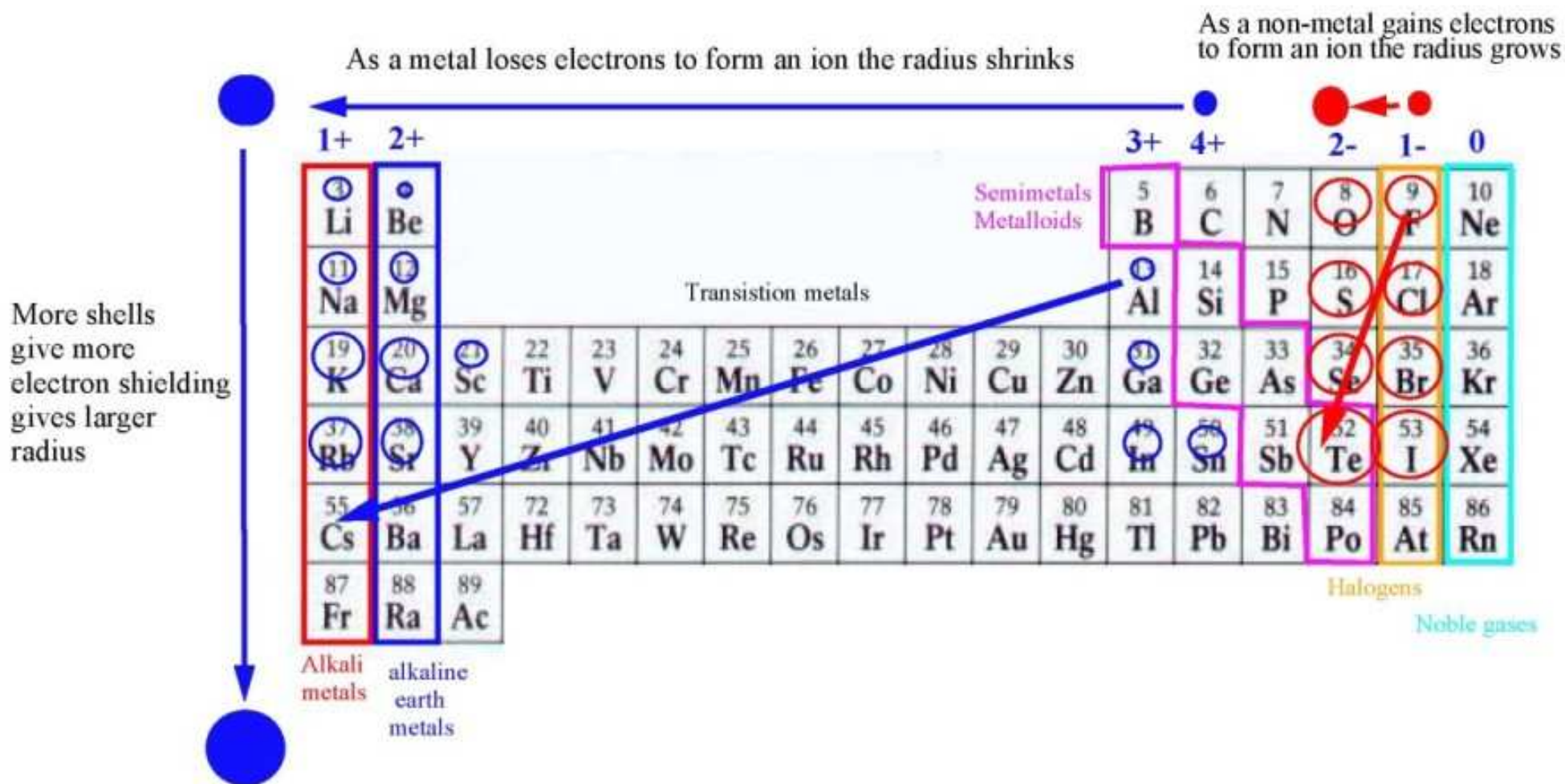


Elektronegativita



Iontový poloměr

Ionic radius



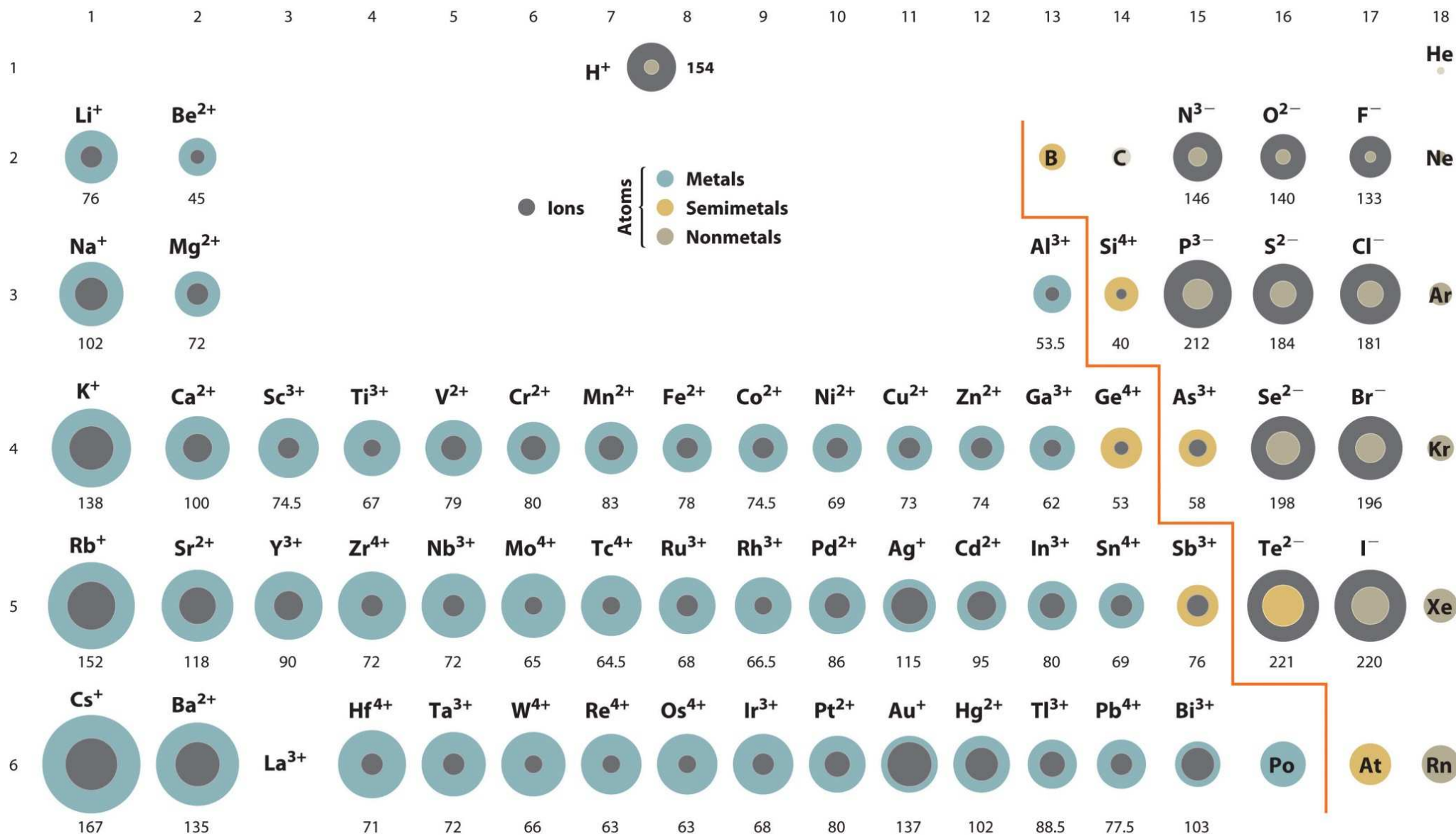
Ionic Radius

Decreases →

← Decreases

Increases ↓

| Group | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | | |
|-------|-------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|
| 1 | H | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 | He | |
| 2 | Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | | 10 | Ne |
| 3 | Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | | 18 | Ar |
| 4 | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | | 36 | Kr |
| 5 | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | | 54 | Xe |
| 6 | Cs | Ba | | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | | 86 | Rn |
| 7 | Fr | Ra | | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Uut | Fl | Uup | Lv | Uus | | 118 | Uuo |
| 8 | Lanthanides | | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 | | | |
| | | | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | | |
| 9 | Actinides | | 89 | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 | | | |
| | | | Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | | |



Diagonální analogie

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

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

main group

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

podobné elektronegativity,
obdobná hustota náboje

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

Li – Mg

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

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

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

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

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

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

Be – Al

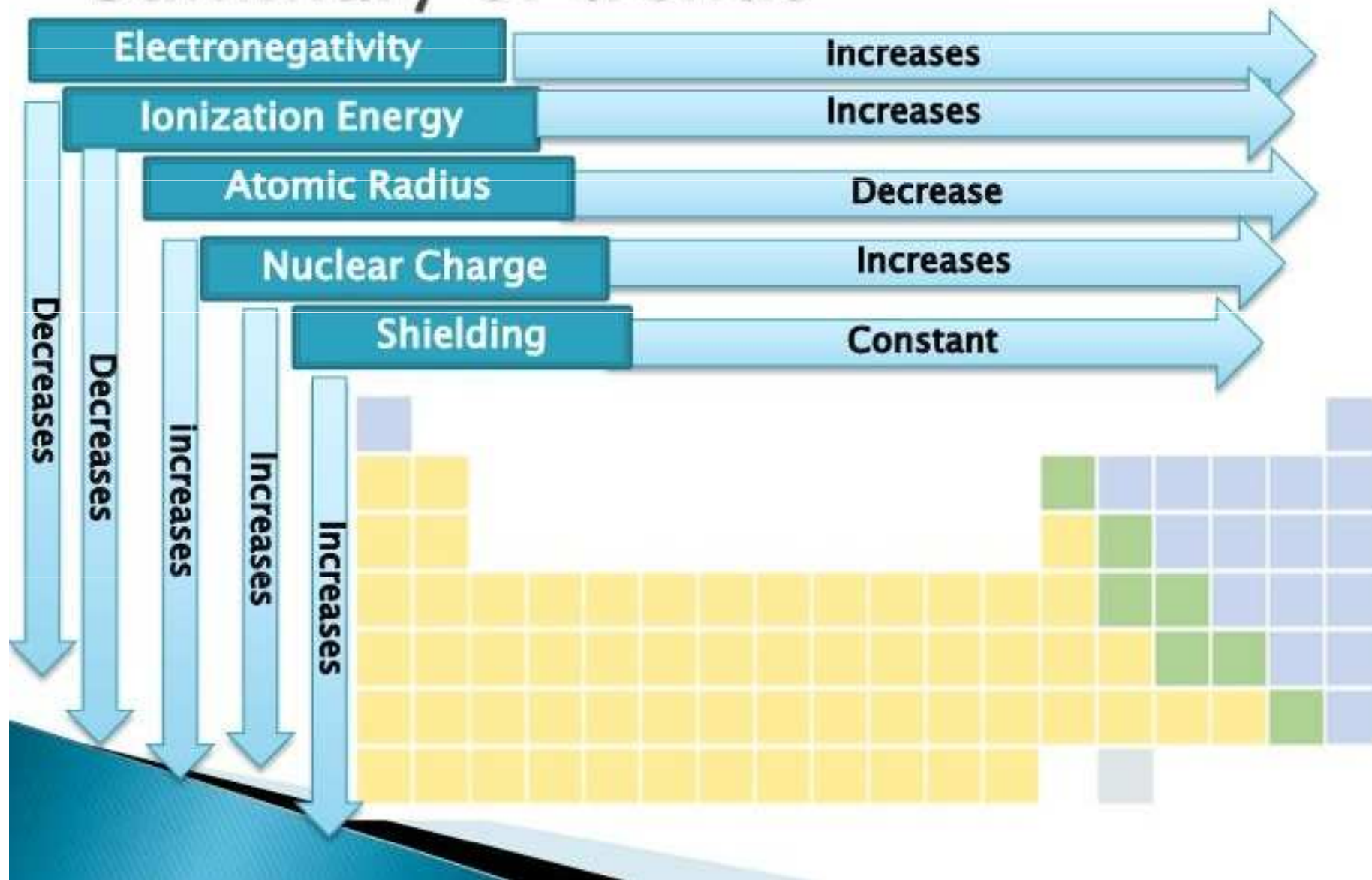
tepelná nestálost uhličitanů a hydroxidů Be a Al.

B – Si

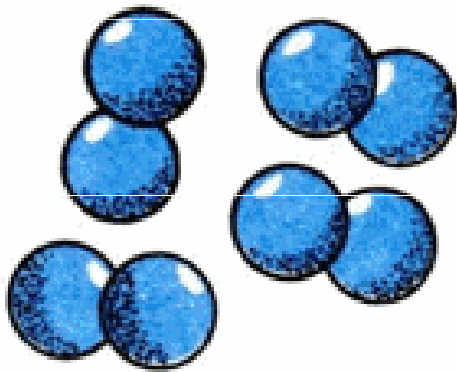
B a Si tvoří monomerní těkavé, reaktivní, samozápalné hydridy, polovodiče, kyselinotvorné oxidy atd.

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

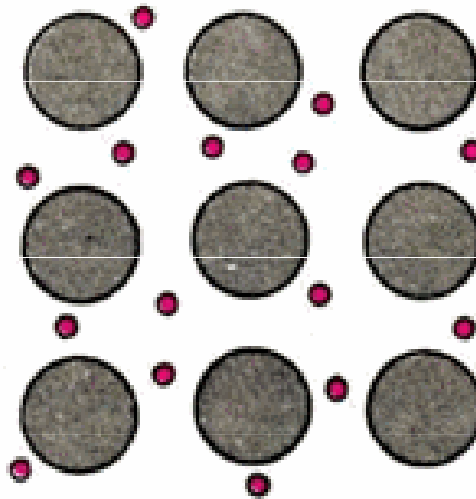
Summary of trends



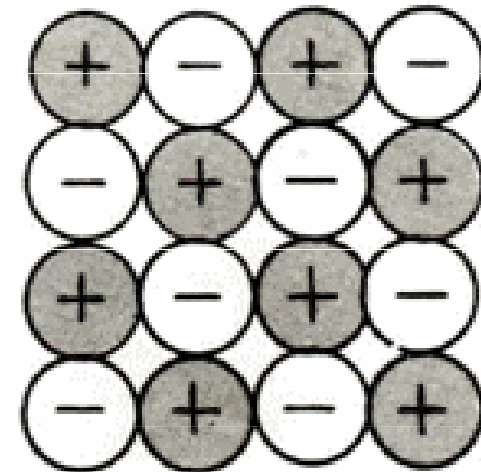
Chemická vazba



molekuly



kovy



ionty

Částice chemických látek

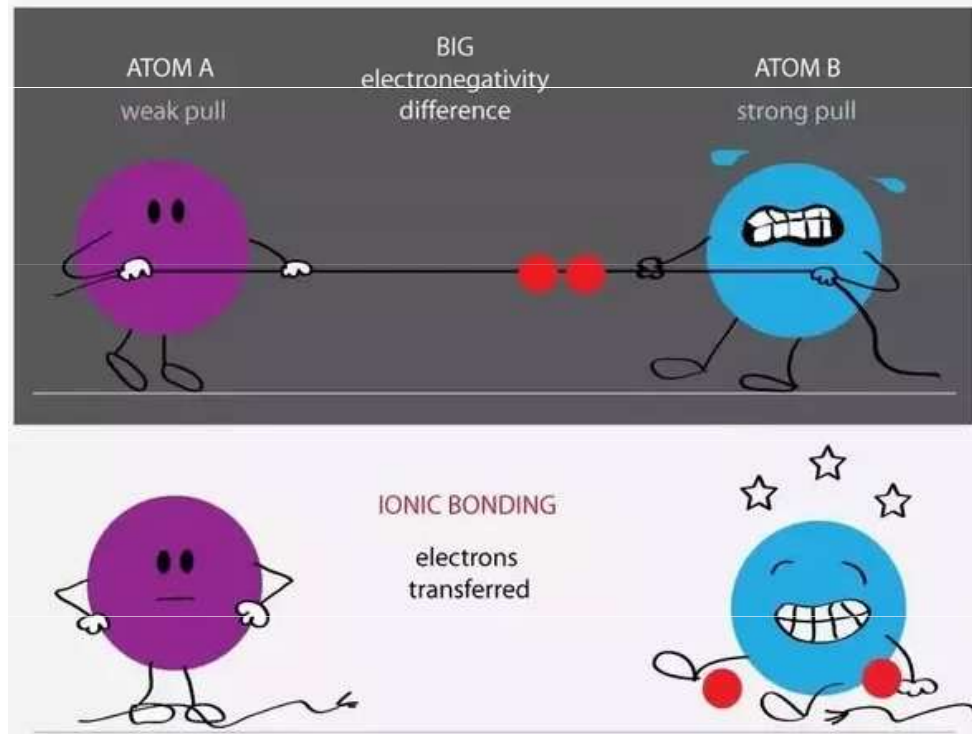
Chemická vazba

Iontová vazba (elektrovalentní)

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

Kovalentní vazba

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



Koordinačně kovalentní (dativní vazba, donor-akceptorová)

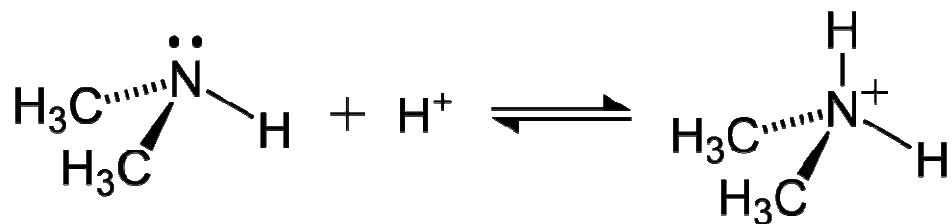
Jediný atom poskytne celý elektronový pár (tj. volný elektronový pár)

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

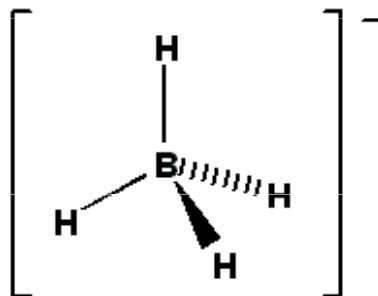
Donor = prvky (anionty) 5.-7. skupiny, H^-



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



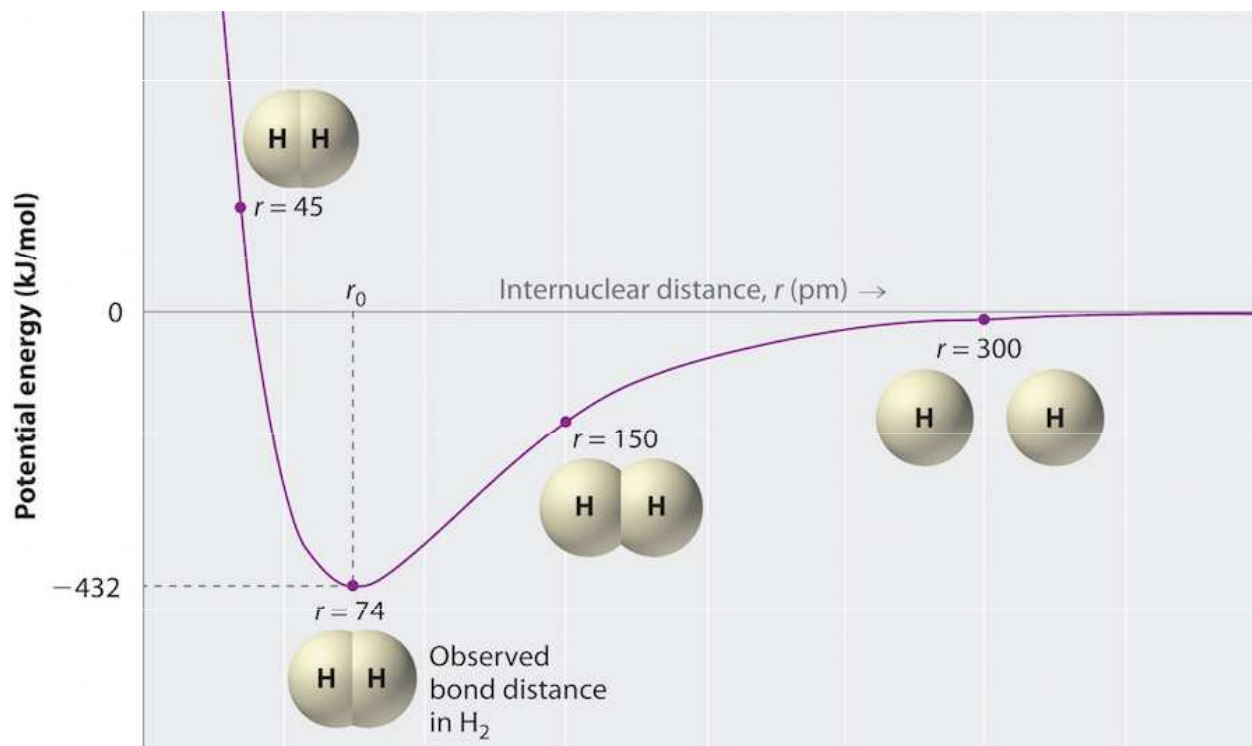
NH_4^+ v amonných solích
 H^+ = akceptor
 NH_3 = donor



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

Kovalentní vazba

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



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

Teorie kovalentní vazby

*Lewisova teorie
a
teorie valenční vazby*

*Teorie molekulových orbitalů
(MO LCAO)*



VALENCE BOND THEORY VERSUS MOLECULAR ORBITAL THEORY

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

Does not give details about molecular orbitals

Explains hybrid orbitals

Explains the hybridization of molecular orbitals

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

Based on the molecular orbitals

Explains bonding molecular orbitals and antibonding molecular orbitals

Does not explain the hybridization of orbitals

Visit www.pediaa.com

Vaznost (covalence)

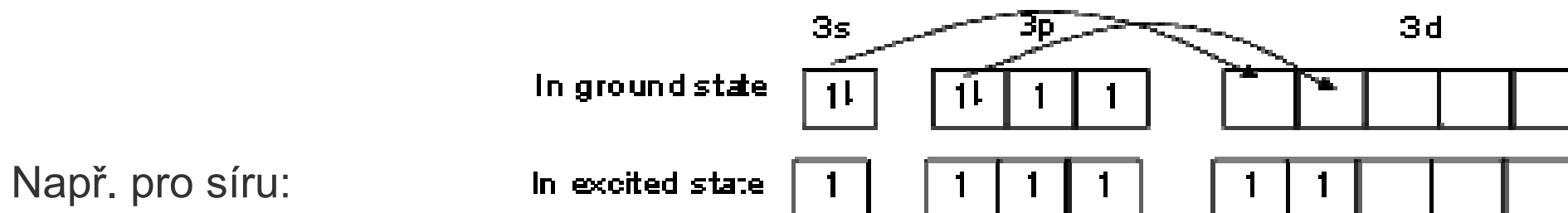
Vaznost je číslo, které udává, kolik vazeb je atom daného prvku schopen vytvořit. Souvisí s počtem valenčních elektronů.

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

Maximální kovalence prvku závisí na jeho poloze v periodické tabulce:

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

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



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

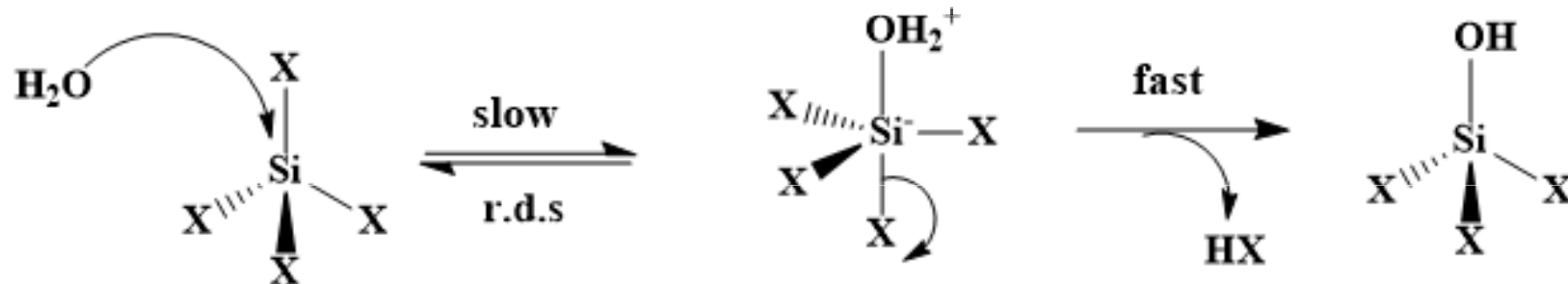
2. perioda- výjimečné postavení

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

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

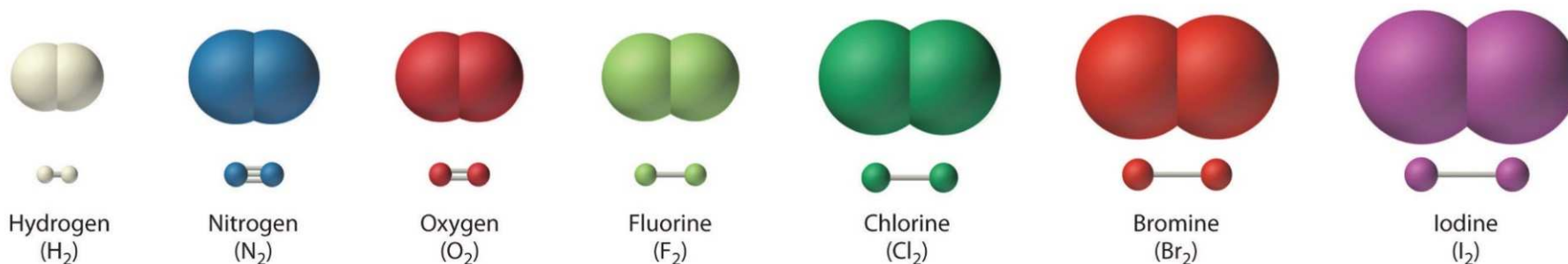
Např. : $\text{CCl}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{nereaguje}$

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

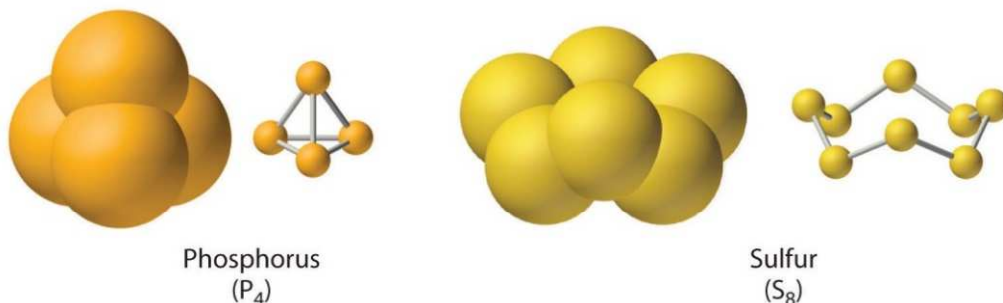


Stabilita uhlíkatých řetězců $-C-C-C-C-$ je mnohem větší než obdobných řetězců $-Si-Si-Si-Si-$, v důsledku menší vazebné energie $Si-Si$, a také přítomností prázdných d-orbitalů, které usnadňují hydrolyzu.

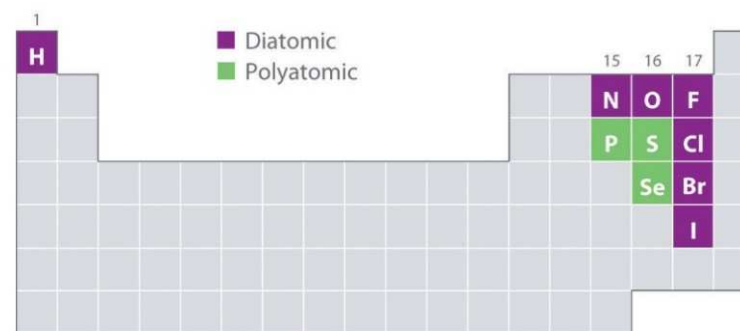
- u prvků druhé periody (C, N, O) se vyskytují násobné vazby. Např. O_2 (dvojná vazba) vs. S_8 (jednoduché vazby), N_2 (trojná vazba) vs. P_4 (jednoduché vazby), sloučeniny s motivem $Si=Si$ analogické alkenům nejsou známy. CO_2 je plynný monomer s 2 dvojnými vazbami vs. SiO_2 je krystalická látka, trojrozměrná síť tetraedrů SiO_4 .
- u hydridů prvků druhé periody (C, N, O, F) se výrazně projevují vodíkové vazby.



(a) Elements that exist as diatomic molecules



(b) Elements that exist as polyatomic molecules



Počet valenčních elektronů

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

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



Oktetové pravidlo

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

Elektronová konfigurace mnoha iontů odpovídá konfiguraci vzácného plynu.

Např. elektronová konfigurace obou částic v KCl je:

K^+ má konfiguraci [Ar]

Cl^- má konfiguraci [Ar]

Další elektrony v atomu se obvykle chemické vazby neúčastní.

Týká se pouze prvků 2. a 3. periody.

Pravidlo 8 – N

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

Platí pouze v případech, když splněno oktetové pravidlo.

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

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

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

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

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

Počet vazebných elektronů

| Family | → | # Covalent Bonds* |
|--------------------------|---|----------------------|
| Halogens F, Br, Cl, I | $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\text{X}\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \rightarrow$ | 1 bond often |
| Chalcogens O, S | $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\text{O}\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \rightarrow$ | 2 bond often |
| Nitrogen N, P | $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\text{N}\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \rightarrow$ | 3 bond often |
| Carbon C, Si | $\begin{array}{c} \cdot \\ \cdot\text{C}\cdot \\ \cdot \end{array} \rightarrow$ | 4 bond always |

Lewisovy vzorce

Elektronová konfigurace mnoha iontů odpovídá konfiguraci vzácného plynu.

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

Např. elektronová konfigurace obou částic v KCl je:

K^+ má konfiguraci [Ar]

Cl^- má konfiguraci [Ar]

Další elektrony v atomu se obvykle chemické vazby neúčastní.

Týká se pouze prvků 2. a 3. periody.

Počet sigma vazeb

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

Počet valenčních elektronů

Počet valenčních elektronů je číselně roven číslu (pořadí) skupiny

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

Počet volných elektronových párů

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

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

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

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

Formální náboj

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

Formální náboje by měly být co nejbližší nule.

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

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



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

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

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

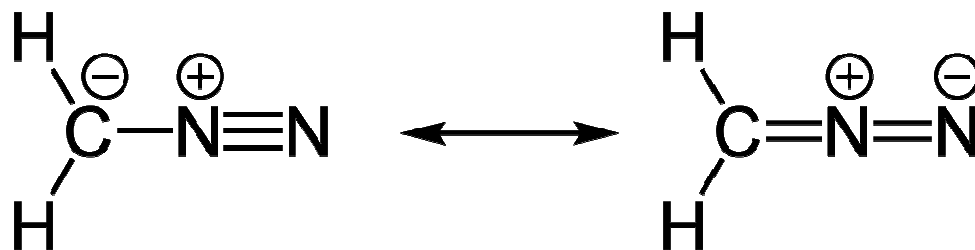


$$\text{For Cl, FC} = 7 - (1 + 6) = 0$$

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

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

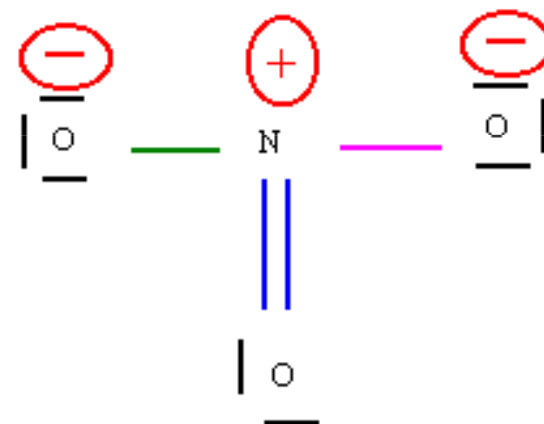
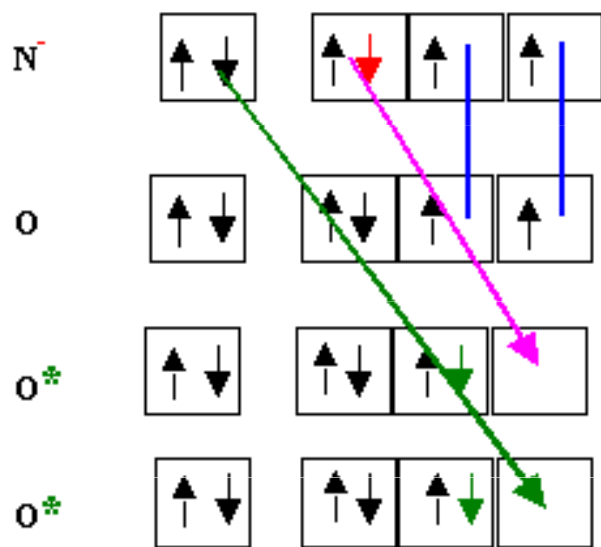
diazomethan



Určování Lewisových struktur

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

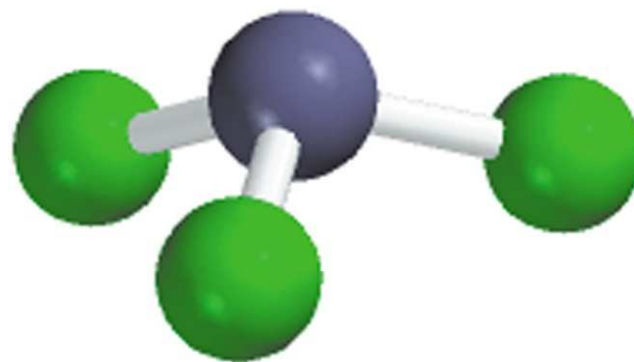
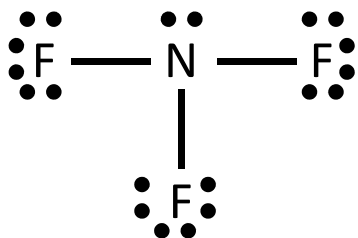
| Element | Electron Configuration | Electron-Dot Symbol |
|---------|-------------------------------------|---------------------|
| Li | [He]2s ¹ | Li• |
| Be | [He]2s ² | •Be• |
| B | [He]2s ² 2p ¹ | •B• |
| C | [He]2s ² 2p ² | •C• |
| N | [He]2s ² 2p ³ | •N• |
| O | [He]2s ² 2p ⁴ | :Ö: |
| F | [He]2s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



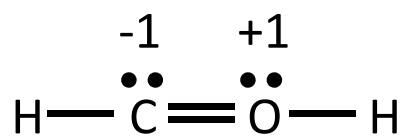
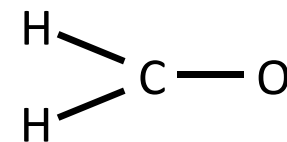
Příklad: Lewisova struktura NF_3

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

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



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

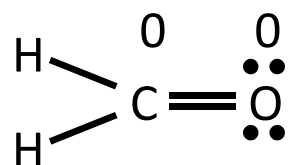


$$\begin{array}{l} \text{C} - 4 e^- \\ \text{O} - 6 e^- \\ \hline 2\text{H} - 2 \times 1 e^- \\ \hline 12 e^- \end{array}$$

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

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

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



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

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

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

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

Z hlediska formálního náboje je pravděpodobnější druhá varianta.

Výjimky z oktetového pravidla

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

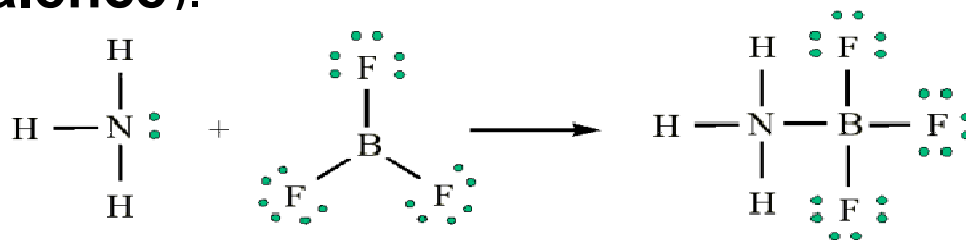
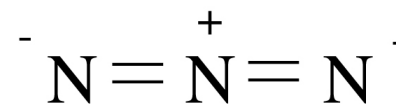
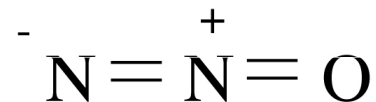


Table 9.7 Lewis Structures in Which the Central Atom Exceeds an Octet

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

Izoelektronové částice

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



Příklad:

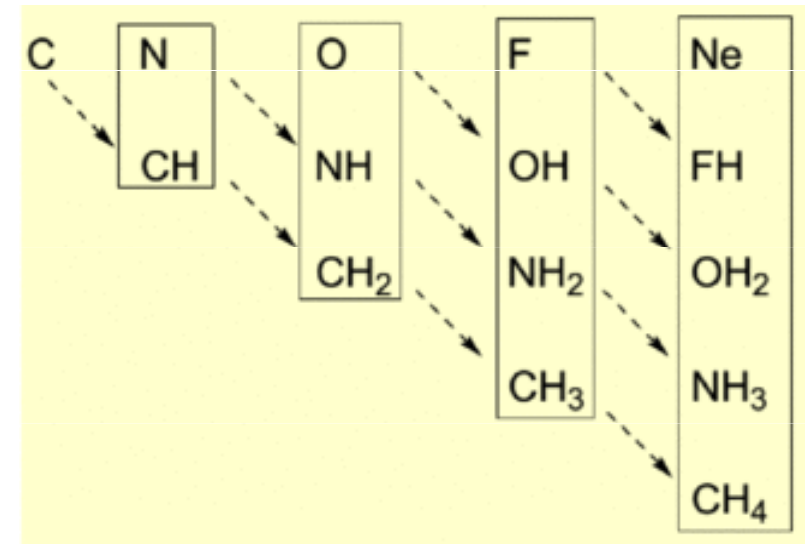
- 1) Na^+ má 10 elektronů, Ca^{2+} má také 10 elektronů. Jsou tedy izoelektronové.
- 2) CO (oxid uhelnatý) má $6 + 8 = 14$ elektronů, N_2 (dusík) has $2 \times 7 = 14$ elektronů. jsou tedy izoelektronové.
- 3) CH_3COCH_3 a $\text{H}_3\text{CN}=\text{NCH}_3$ mají tentýž počet elektronů, ale různou elektronovou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

Grimmovo pravidlo posuvu

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

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

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



NH₄⁺ bývá označován jako „pseudoalkalický“, vzhledem k iontovému poloměru však má poměrně vysokou hodnotu elektronegativity.

Pseudo-halogeny a pseudo-halogenidy

Pseudo-halogenidy jsou anionty vykazující podobné chování s halogenidovými ionty. Tvoří soli s alkalickými kovy a mohou být ligandy a tvořit koordinační sloučeniny (komplexy). Často jsou odvozeny od příslušných konjugovaných kyselin odtržením protonu. Hydridy pseudo-halogenidů jsou slabé kyseliny a stejně jako halogenkyseliny mohou reagovat s hydroxidy za tvorby vody a solí – např. $\text{HN}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaN}_3$ jako analog klasické reakce $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$.

Pseudo halogen

$(\text{CN})_2$ Cyanogen

$(\text{OCN})_2$ Oxycyanogen

$(\text{SCN})_2$ Thiocyanogen

$(\text{SeCN})_2$ Selenocynogen

Pseudohalide ion

CN^- Cyanide

OCN^- Cyanate

SCN^- Thiocyanate

SeCN^- Selenocyanide

NCN^- Cyanamide

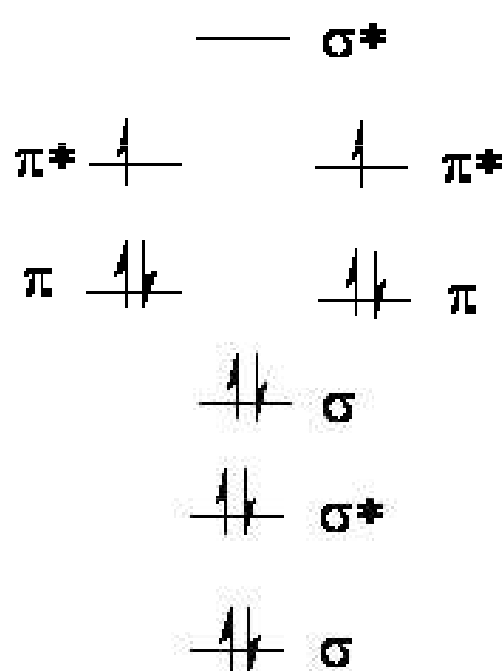
N_3^- Azide

| Characteristics | Examples | |
|--------------------------|---------------------------|--|
| | Halogen | Pseudohalogen |
| Neutral diatomic species | Cl_2 | $(\text{CN})_2$ |
| Anion | Cl^- | CN^- |
| Acid with hydrogen | HCl | HCN |
| Insoluble Salts | AgCl | AgCN |
| Interhalogen compound | ICl, BrCl | $\text{ClCN}, \text{BrCN}, \text{ICN}$ |
| Anionic Complexes | $[\text{CoCl}_6]^{3-}$ | $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ |
| | $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ | $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ |

Přítomnost dvojných i trojných vazeb ve vnitřní stavbě pseudohalogenidů nemá žádný zřejmý vliv na jejich chemické chování.

Řád vazby

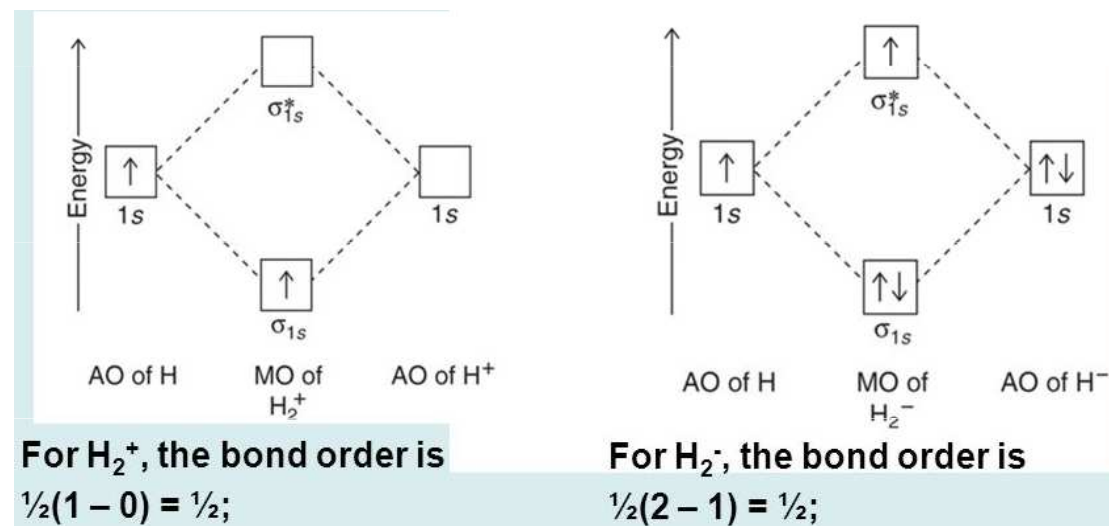
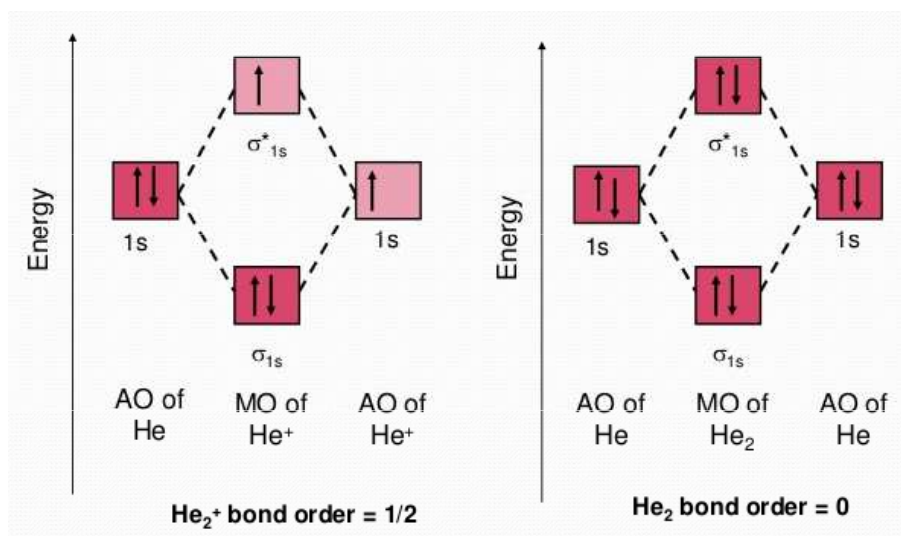
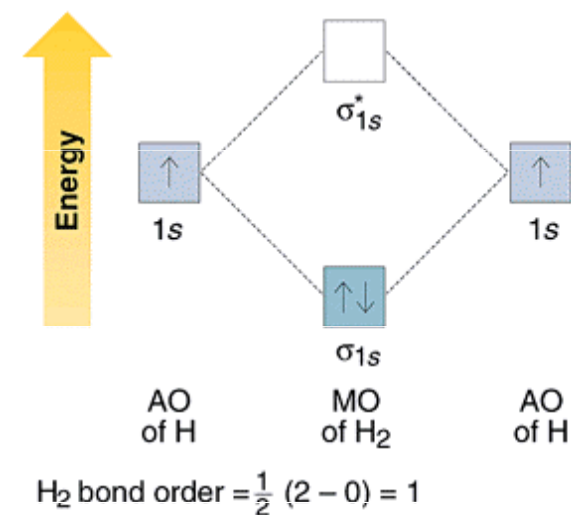
= „násobnost“ vazby. Charakterizuje počet elektronových párů sdílených mezi atomy (nemusí být nutně celočíselný). Je parametrem stability molekul.



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

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

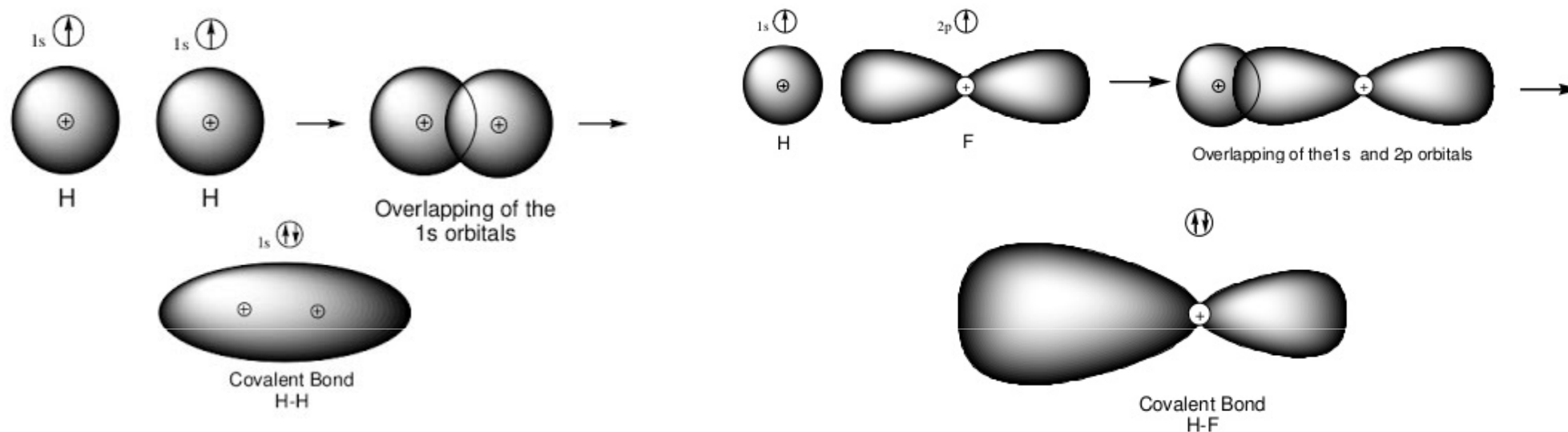
| | H ₂ | H ₂ ⁺ | He ₂ ⁺ | He ₂ |
|----------------------|--|-----------------------------|------------------------------|-----------------|
| E ↑ | σ _g (1s ²) | — | — | — ↑↓ |
| | σ _u [*] (1s ²) | — ↑↓ | — ↑ | — ↑↓ |
| Magnetism | Dia- | Para- | Para- | - |
| Bond order | 1 | ½ | ½ | 0 |
| Bond energy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



Teorie valenční vazby (Valence Bond Theory)

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

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



Valence Bond Theory

Sigma σ bond

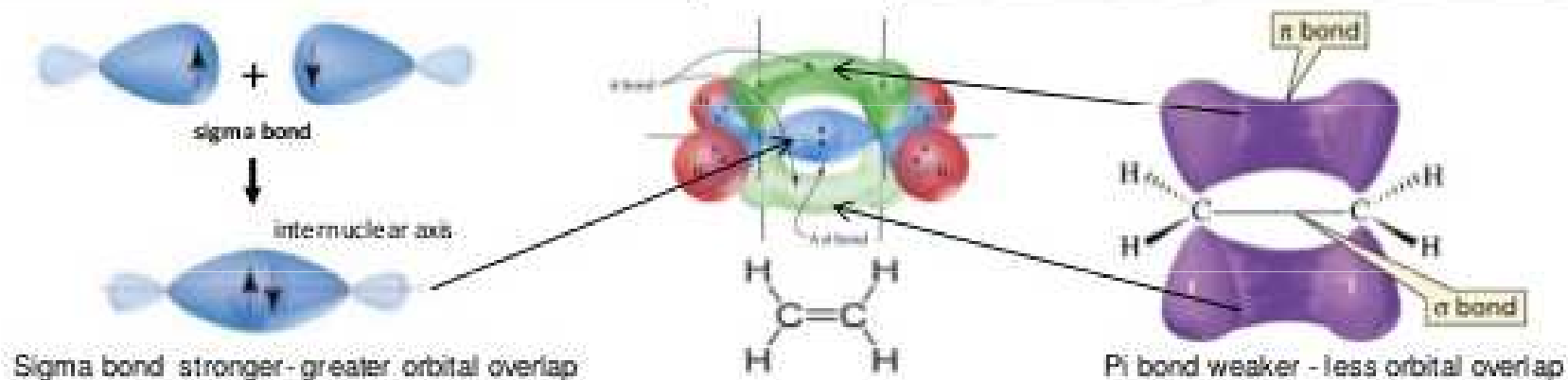
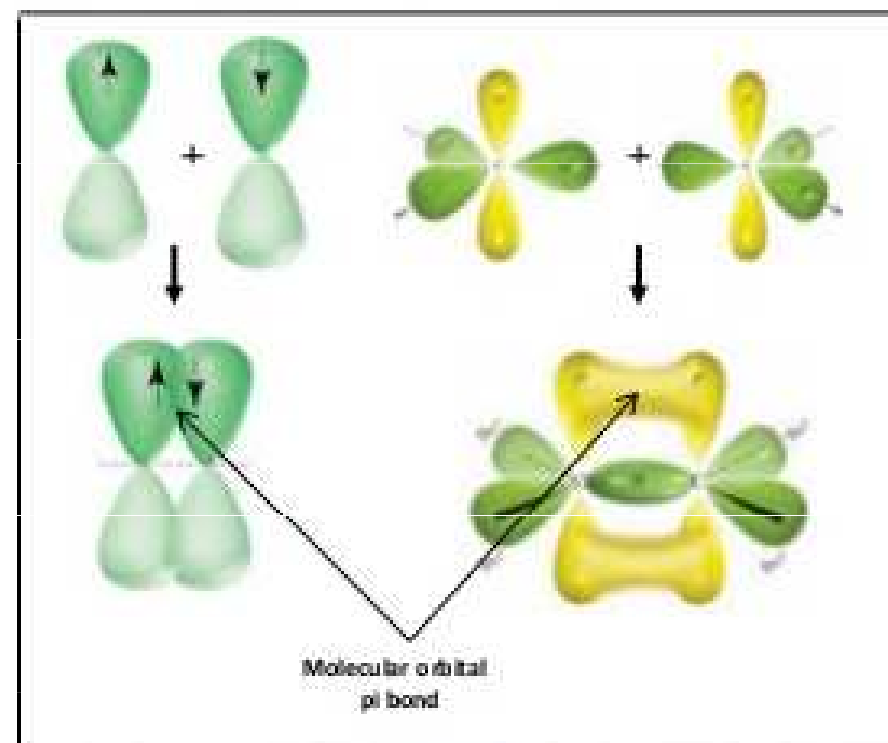
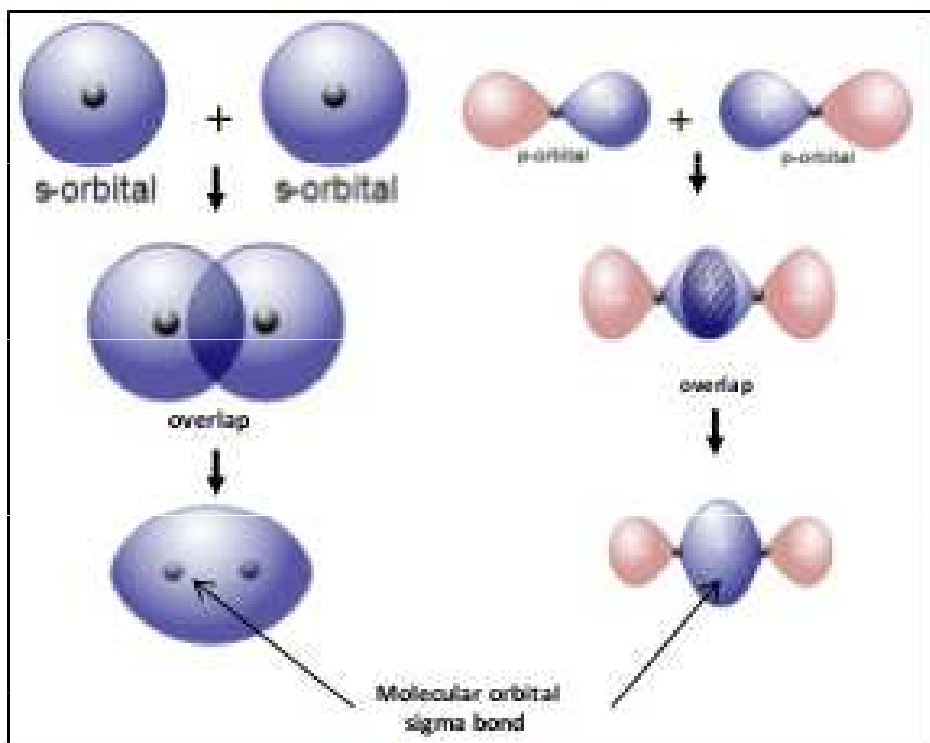
- 2 atomic orbital overlap
- End to end overlap along internuclear axis
- Overlap of orbitals between nuclei
- Constructive interference

Atomic orbital overlap

Pi π bond

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

Atomic orbital overlap



Teorie hybridizace

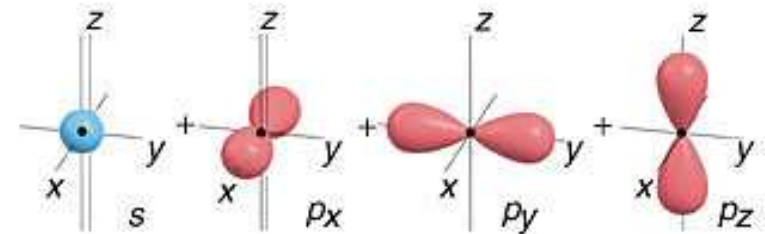
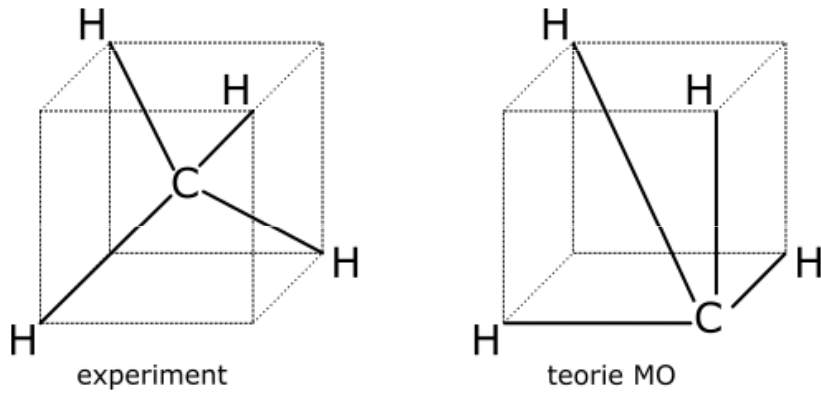
= založena na představě hybridizace (směšování AO) - opět vychází z teorie superpozice stavů \Rightarrow lineární kombinace AO nalezených řešením Schrödingerovy rovnice jsou pro umístění elektronů právě tak vhodnými orbitaly jako původní AO. Umožňuje vysvětlit i případy, geometrie AO atomů jež vytvářejí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

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

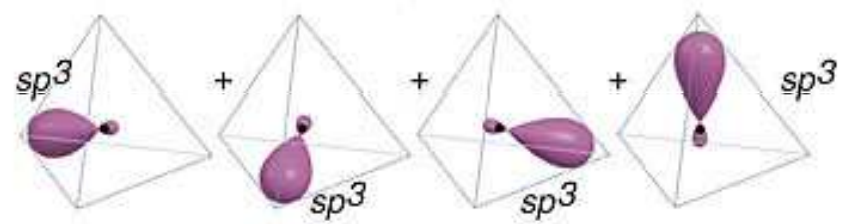
Podmínky:

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

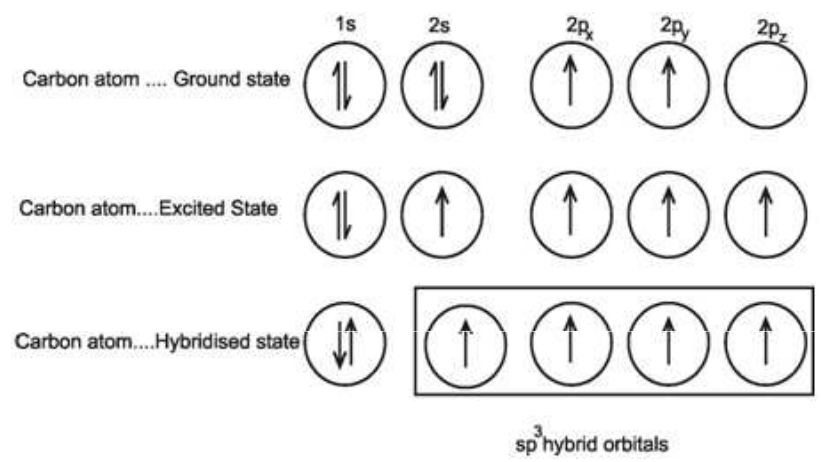
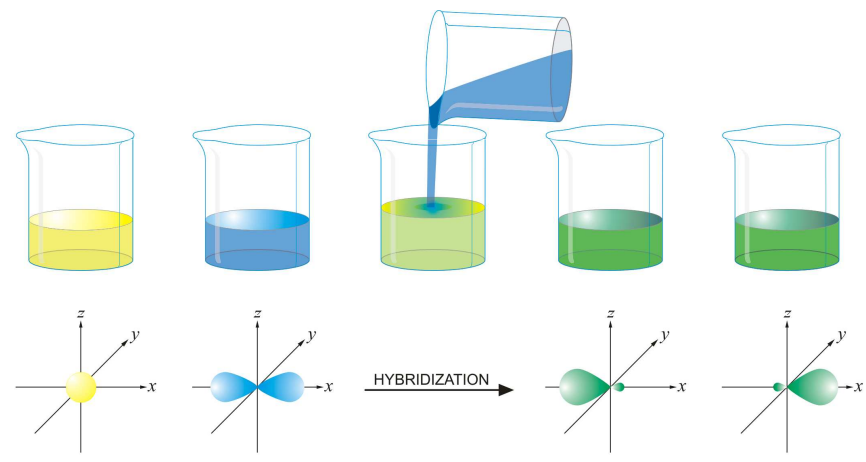
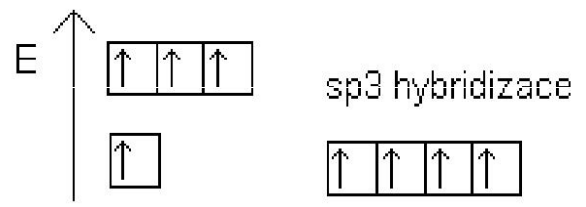
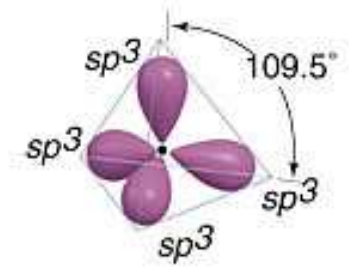
Hybridize



Hybridize to form four sp^3 hybrid orbitals



Shown together (large lobes only)



Počet orbitalů zahrnutých do hybridizace

Počet orbitalů zahrnutých do hybridizace (H):

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



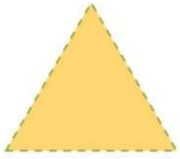
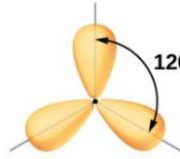
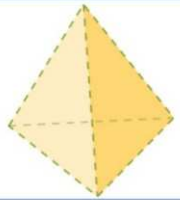
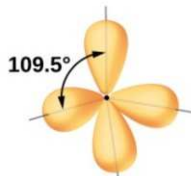

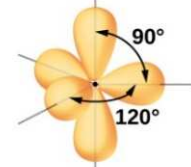
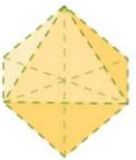
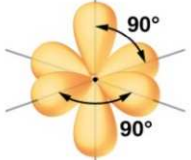
kde V = počet elektronů ve valenční vrstvě centrálního atomu, M = počet jednovazných atomů, C = náboj kationtu, A = náboj aniontu.

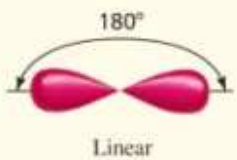
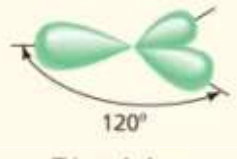
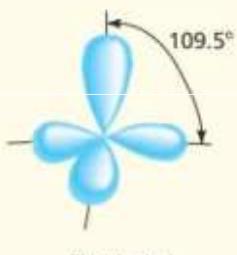
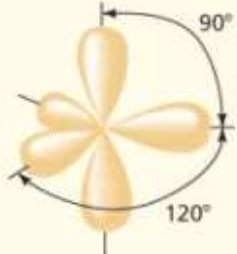
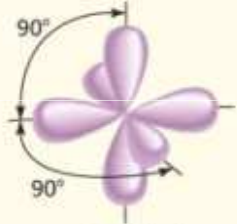
$$H = 2 \rightarrow sp \quad (1s + 1p = 2)$$

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

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

Hodnota H je číselně rovna tzv. *sterickému číslu* (steric number, SN)

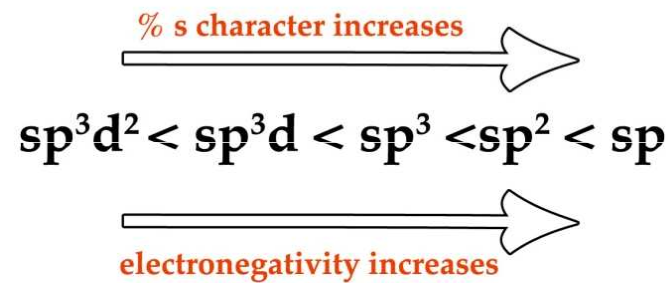
| Regions of Electron Density | Arrangement | | Hybridization | |
|-----------------------------|---|----------------------|---------------|---|
| 2 |  | linear | sp |  |
| 3 |  | trigonal planar | sp^2 |  |
| 4 |  | tetrahedral | sp^3 |  |
| 5 |  | trigonal bipyramidal | sp^3d |  |
| 6 |  | octahedral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

| Pure Atomic Orbitals of the Central Atom | Hybridization of the Central Atom | Number of Hybrid Orbitals | Shape of Hybrid Orbitals | Examples |
|--|-----------------------------------|---------------------------|--|------------------------------|
| s, p | sp | 2 |  <p>Linear</p> | BeCl_2 |
| s, p, p | sp^2 | 3 |  <p>Trigonal planar</p> | BF_3 |
| s, p, p, p | sp^3 | 4 |  <p>Tetrahedral</p> | $\text{CH}_4, \text{NH}_4^+$ |
| s, p, p, p, d | sp^3d | 5 |  <p>Trigonal bipyramidal</p> | PCl_5 |
| s, p, p, p, d, d | sp^3d^2 | 6 |  <p>Octahedral</p> | SF_6 |

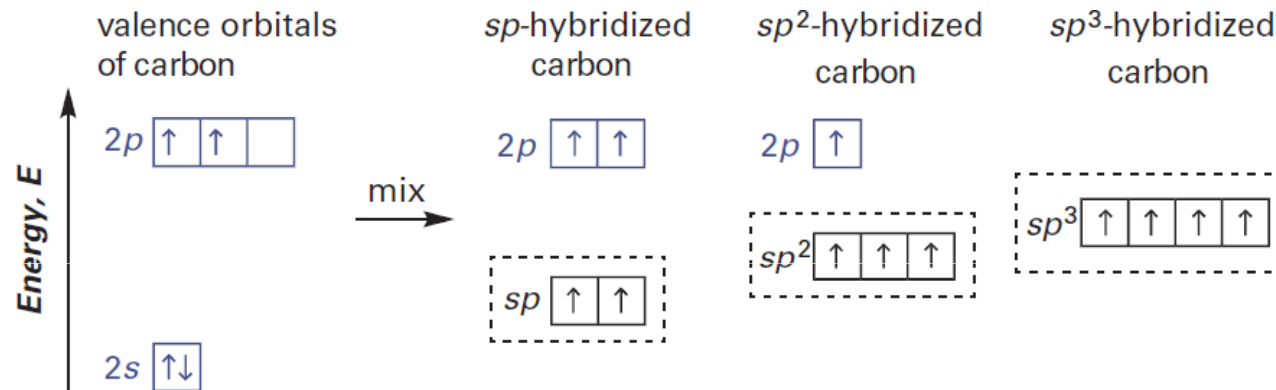
s- a p-charakter hybridních orbitalů

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

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



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

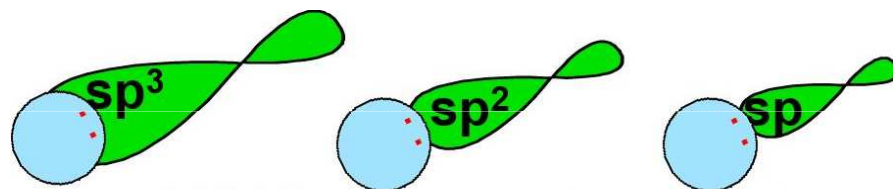


s- a p-charakter hybridních orbitalů

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

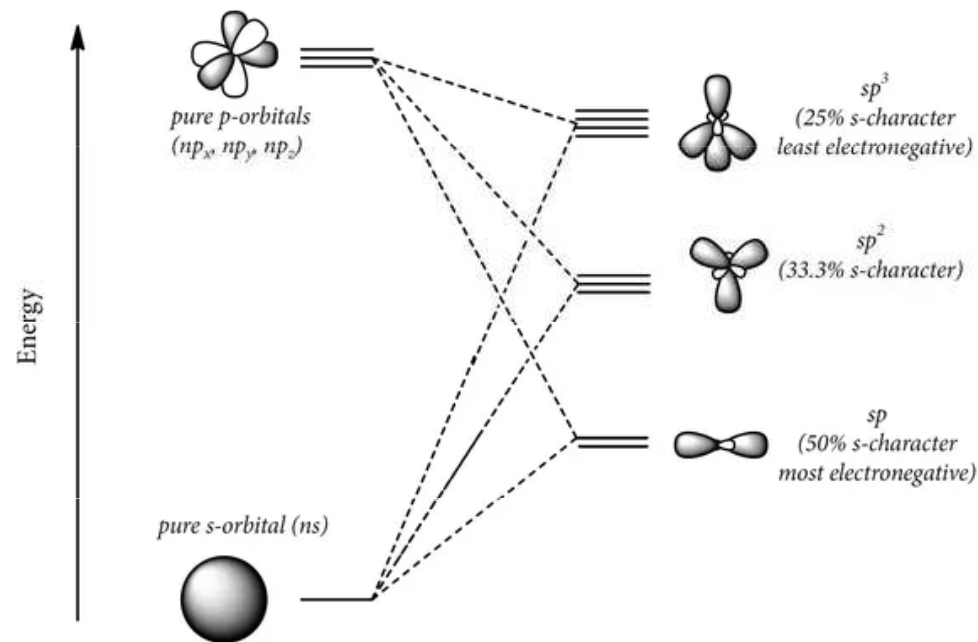
Elektronegativita a hybridizace

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



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

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

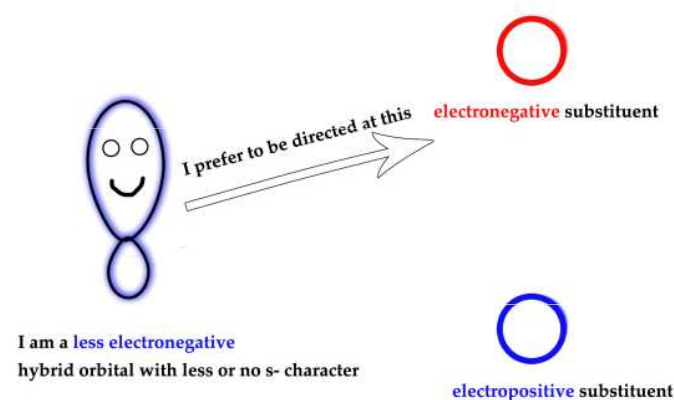
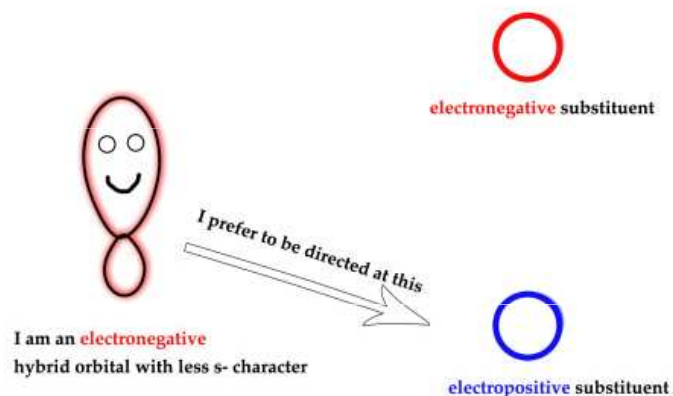


© 2016 Aniruddha Mukherji

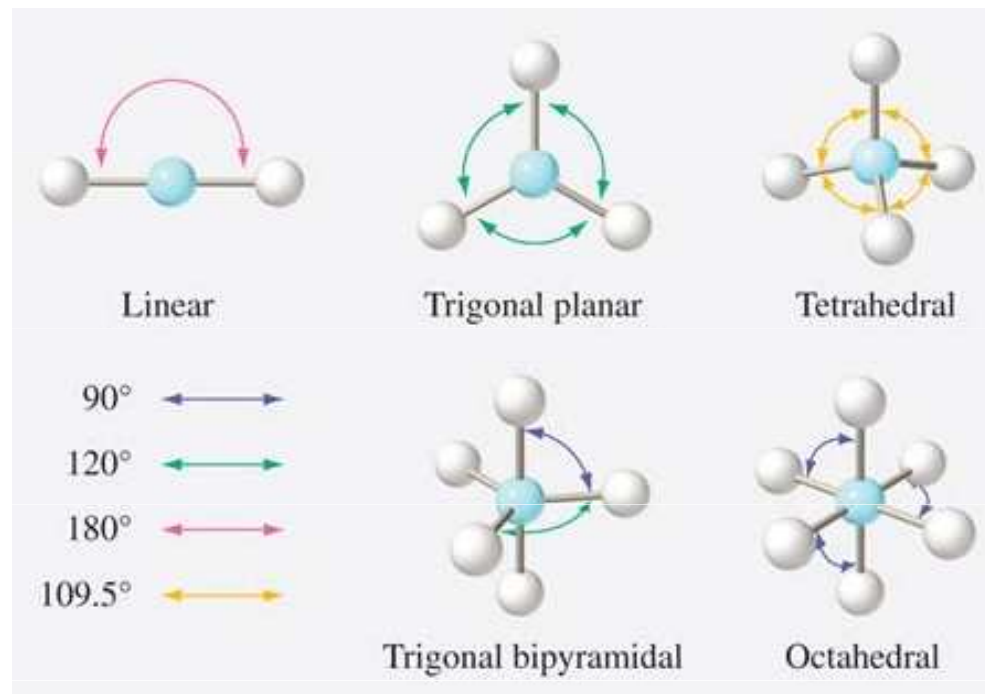
Bentovo pravidlo

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

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



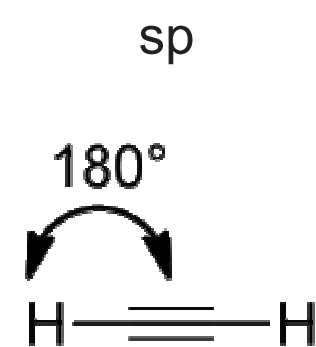
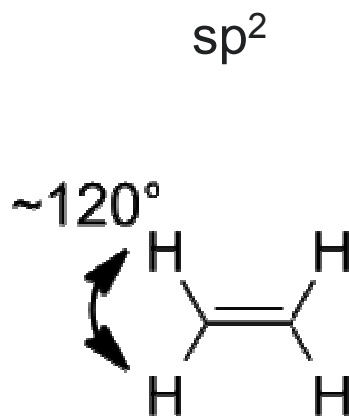
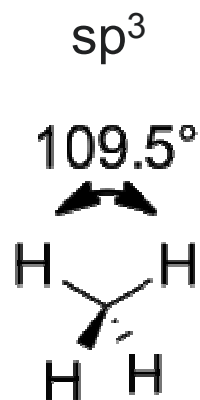
Hybridizace a vazebný úhel



Bentovo pravidlo a vazebný úhel

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

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

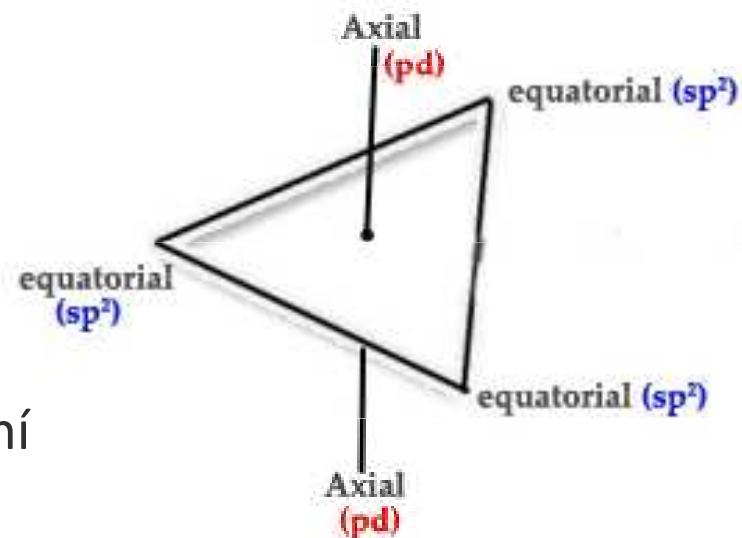


Příklad

Fluorid siřičitý (SF_4)

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

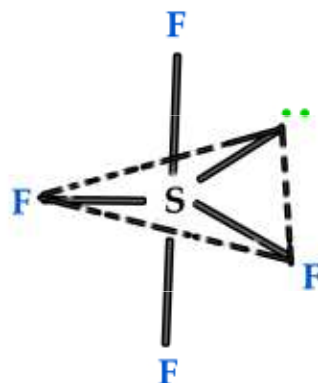
TBP geometrie zahrnuje 3 sp^2 orbitaly v ekvatoriální pozici a 2 pd orbitaly v axiální pozici.



According to Bent's rule,

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

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

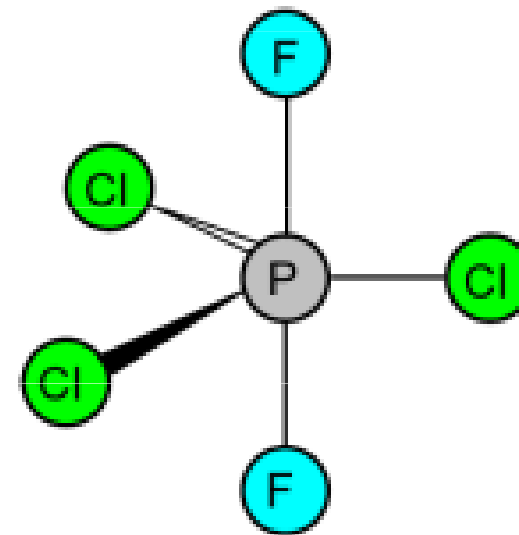


Příklad

Difluorid trichlorid fosforečný (PCl₃F₂)

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

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



According to Bent's rule,

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

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

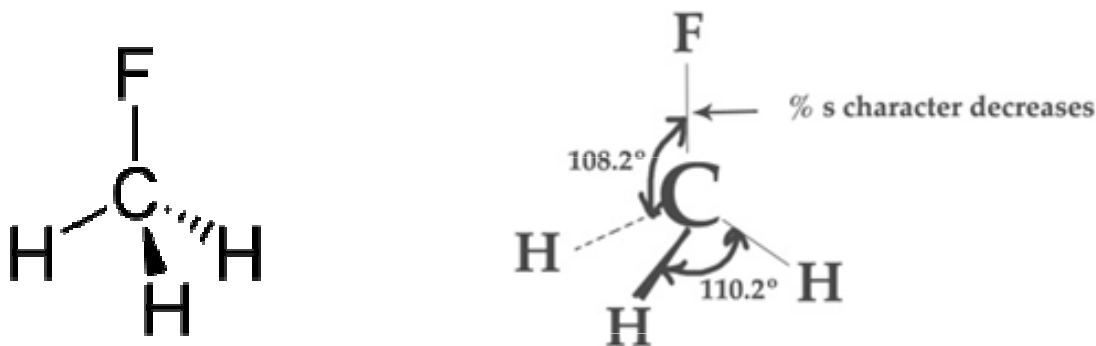
Příklad

Methyl fluorid (CH₃F)

Molekula má sp³ hybridizaci jako methan. Protože však rozdělení s-charakteru není, v důsledku přítomnosti elektronegovního atomu F u všech hybridních orbitalů stejnoměrné, změní se i vazebné úhly.

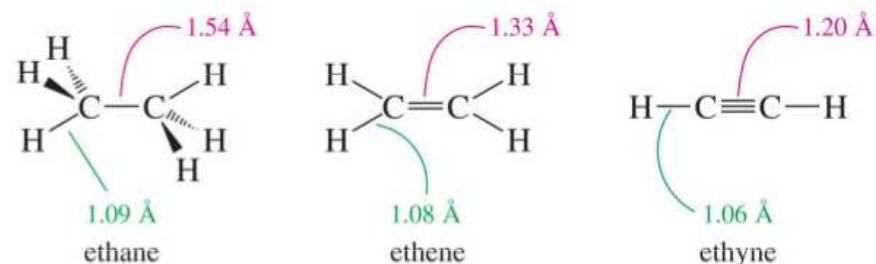
Podle Bentova pravidla orbital s menším s-charakterem bude orientován směrem k více elektronegovnímu prvku – tudíž vazba C-F má menší s-charakter ve srovnání s C-H vazbami a vazebný úhel se zmenší (experimentálně je H-C-F 108.2°) oproti vazebnému úhlu v methanu (109.5°).

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



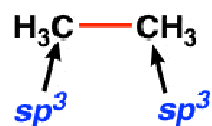
Hybridizace a délka vazby

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

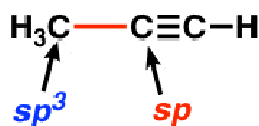


The six types of carbon-carbon σ -bonds

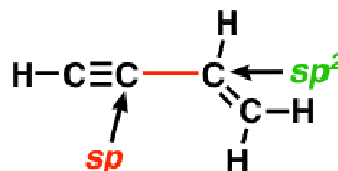
sp^3-sp^3 σ -bond



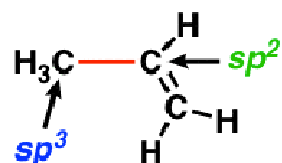
sp^3-sp σ -bond



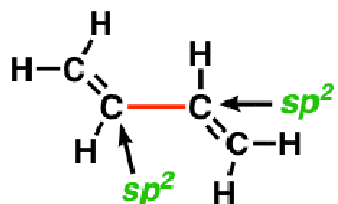
$sp-sp^2$ σ -bond



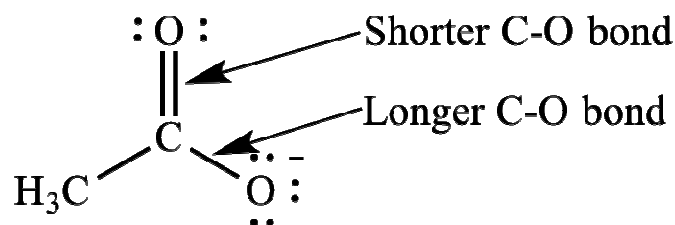
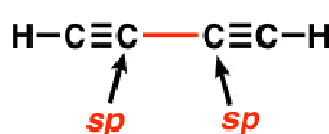
sp^3-sp^2 σ -bond



sp^2-sp^2 σ -bond



$sp-sp$ σ -bond



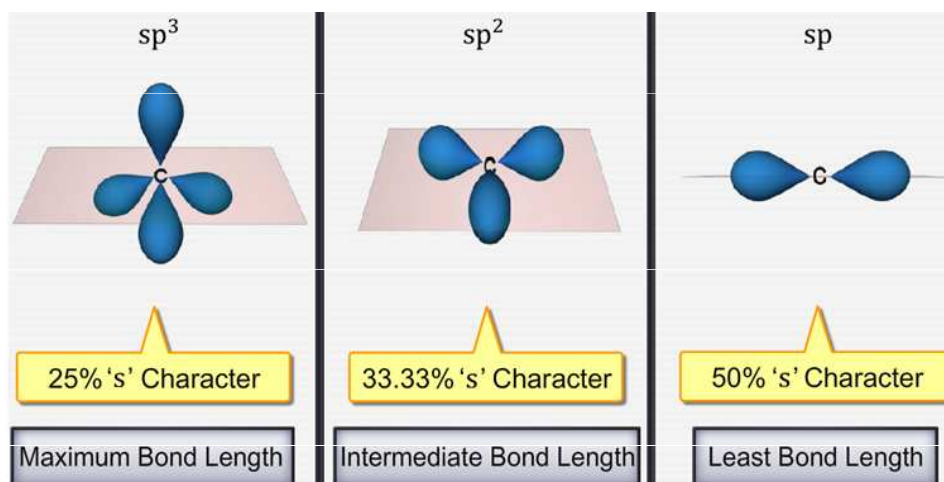
Representative bond lengths:

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

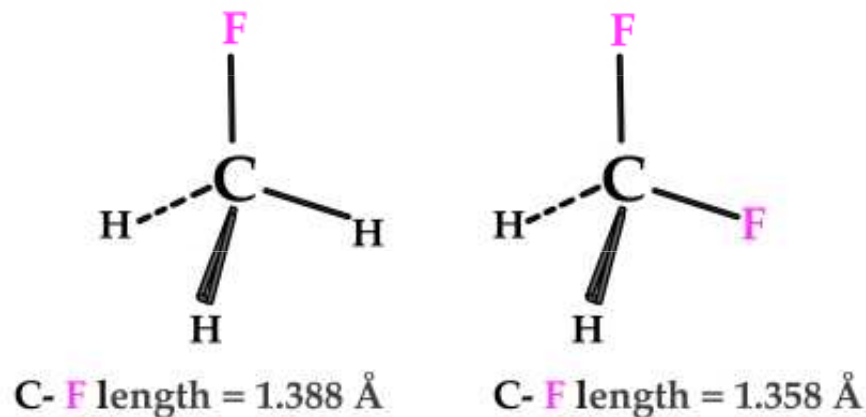
| Bond Type | Bond length(pm) | Bond Type | Bond length(pm) |
|-----------|-----------------|-----------|-----------------|
| C-H | 107 | C-O | 143 |
| C=O | 121 | C-C | 154 |
| C=C | 133 | C≡C | 120 |
| C-N | 143 | C=N | 138 |
| C≡N | 116 | N-O | 136 |
| N=O | 122 | O-H | 96 |

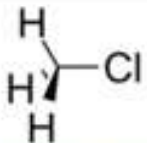
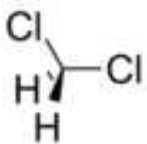
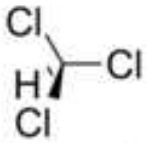
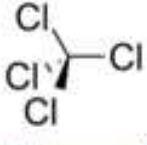
Bentovo pravidlo a délka vazby

Vazby s větším s-charakterem jsou obecně kratší.



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



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

Hybridizace a energie vazby

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

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

Model VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)

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

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

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

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

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

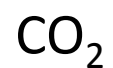
Sterické číslo

Stanoví se z Lewisova vzorce nebo výpočtem

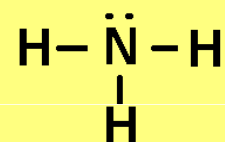
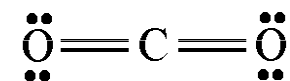
Steric number = no. of σ -bonds + no. of lone pairs

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

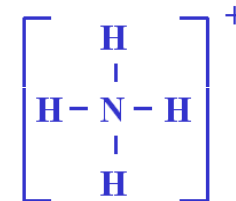
Odhad sterického čísla molekul z Lewisova vzorce



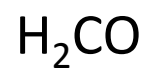
sterické číslo = 2



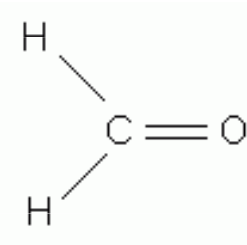
sterické číslo = 4



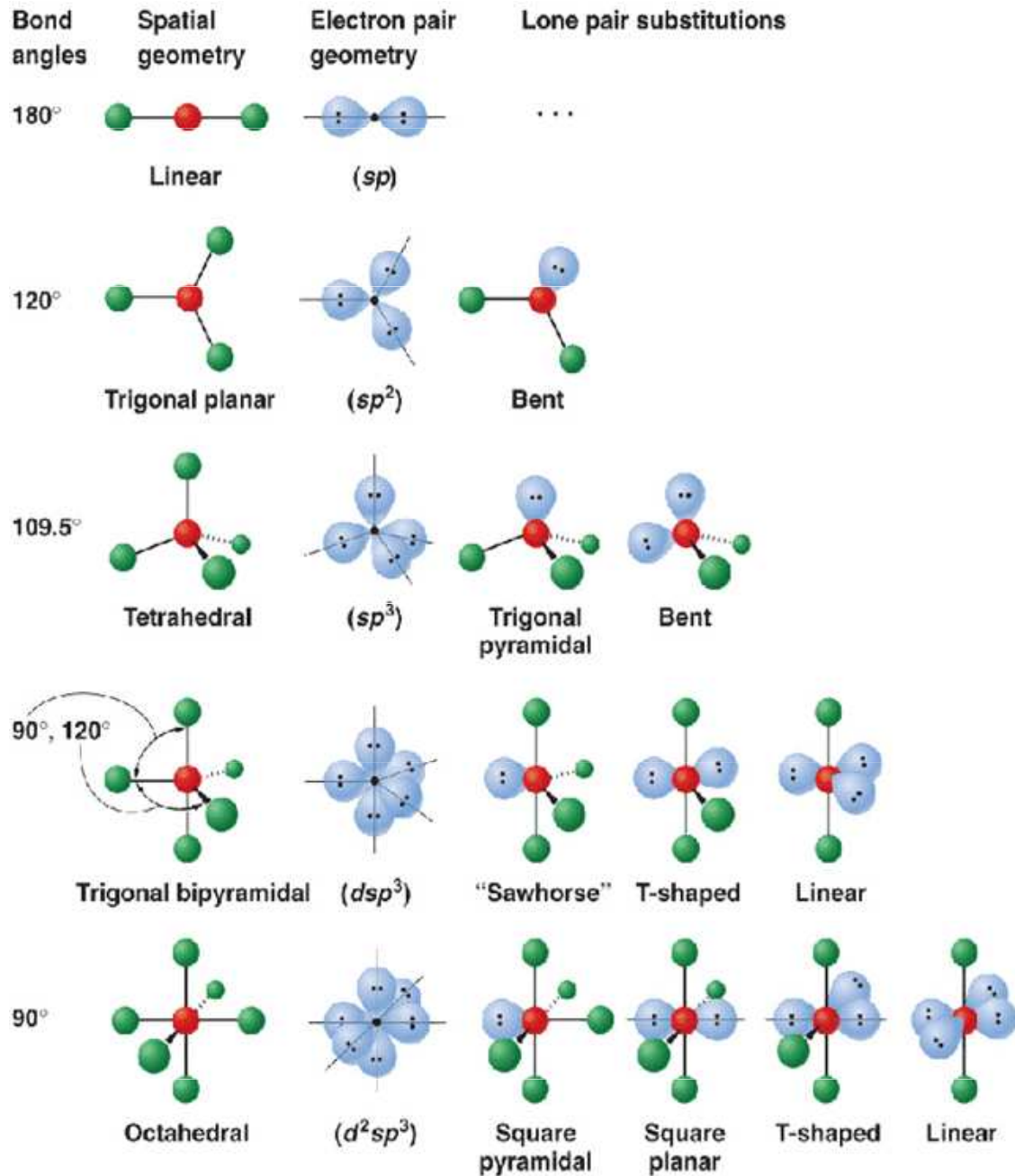
sterické číslo = 4



sterické číslo = 3



VSEPR



Tvary molekul odvozené z modelu VSEPR

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

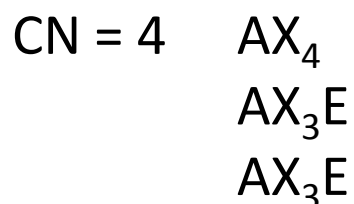
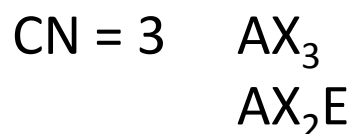
VSEPR: odhad tvaru molekuly bez Lewisova vzorce

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

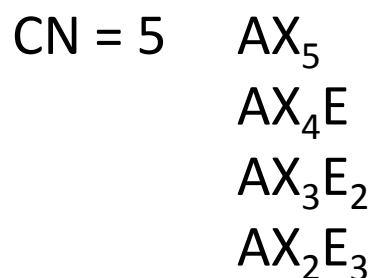
$$CN = (v/2) - 3n$$

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

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



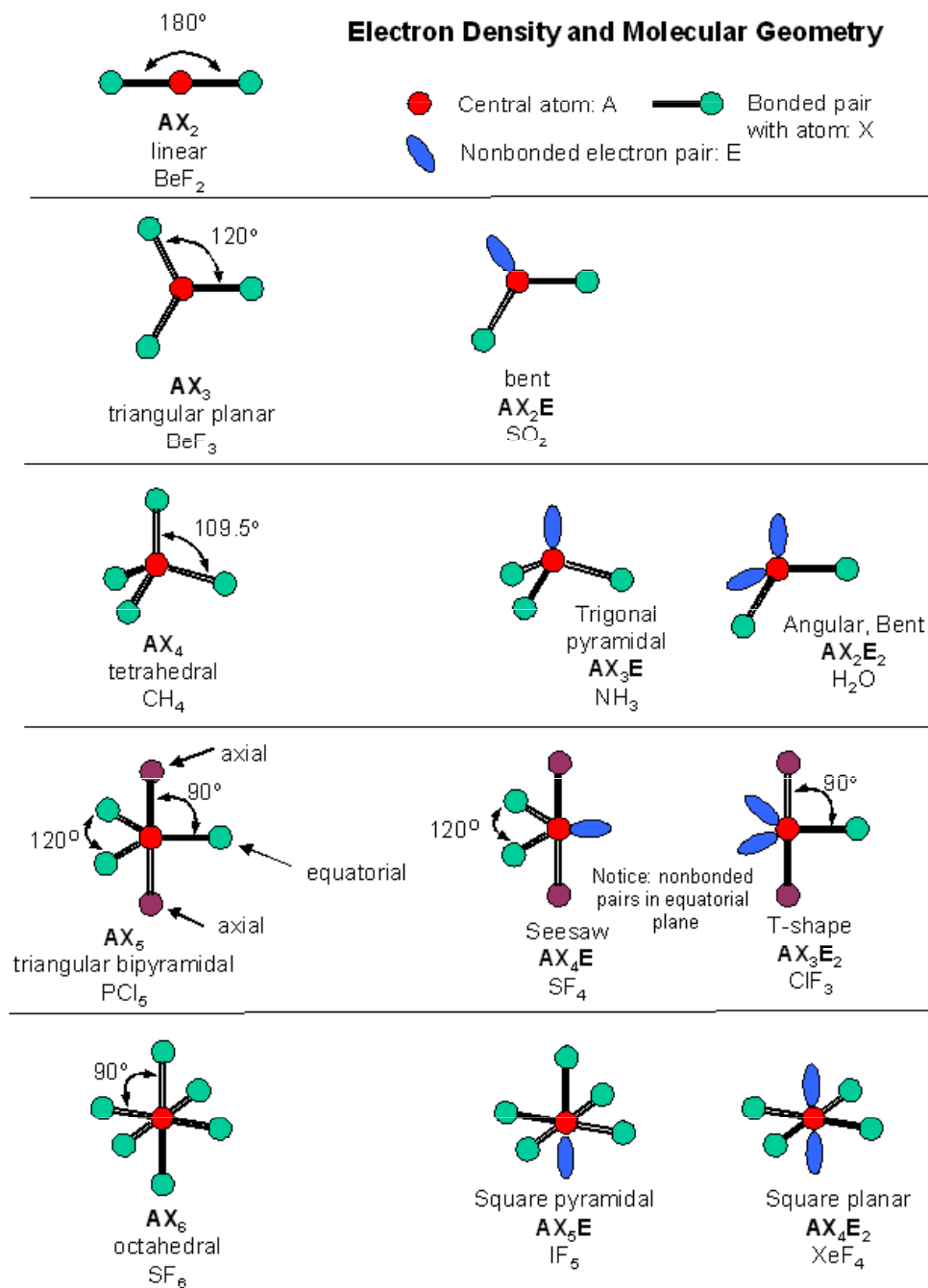
CN = 4 (čtvercově planární tvar u komplexních sloučenin)



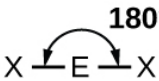
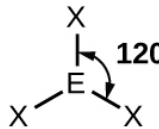
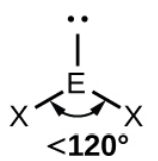
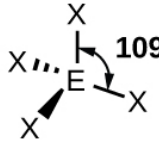
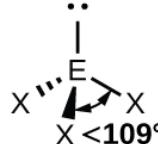

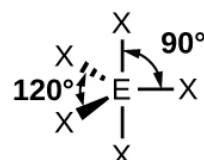
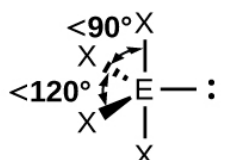
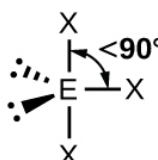
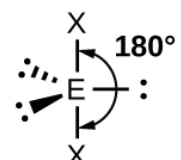
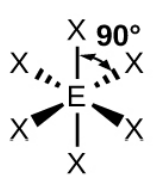
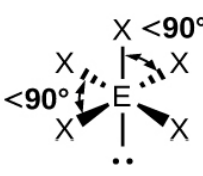
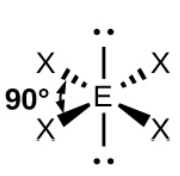
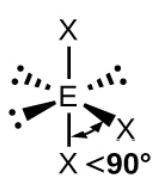

CN = 6 AX_6
 AX_5E
 AX_4E_2
 AX_3E_3
 AX_2E_4
 CN = 7 AX_7 (např. IF_7)

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

Electron Density and Molecular Geometry



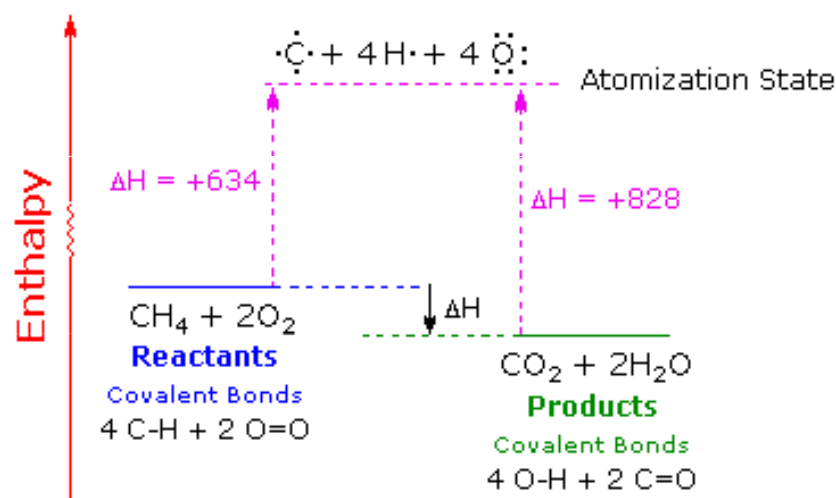
Vazebné úhly

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

Vazebná energie

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

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



Average Bond Energies

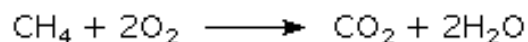
| | |
|-------------------------|--------------|
| O=O | 119 kcal/mol |
| C-H | 99 |
| O-H | 111 |
| C=O (in CO_2) | 192 |

Single Bond Energies (kJ/mol of bonds)

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

Multiple Bond Energies (kJ/mol of bonds)

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



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

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

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

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

Stabilita sloučenin

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



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

Stabilní:

Al_2O_3 : - 1675.7 kJ/mol

NaCl : - 411 kJ/mol

HF: - 271.1 kJ/mol

Nestabilní:

Cl_2O_7 : +75.73 kJ/mol

NCl_3 : + 230 kJ/mol

SnH_4 : +162.8 kJ/mol

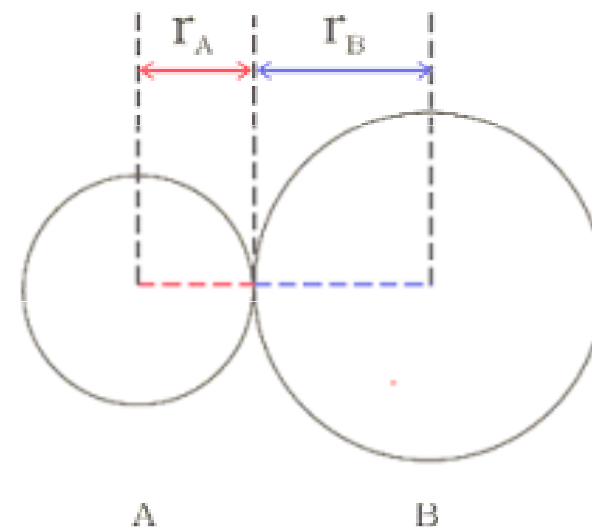
Stálé sloučeniny lze rozložit elektrolyticky, nestálé se rozkládají při mírném zahřátí nebo za chladu, někdy explozivně.

Délka vazby

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

Bond length and bond energies

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



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

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

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

Vliv elektronegativity

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

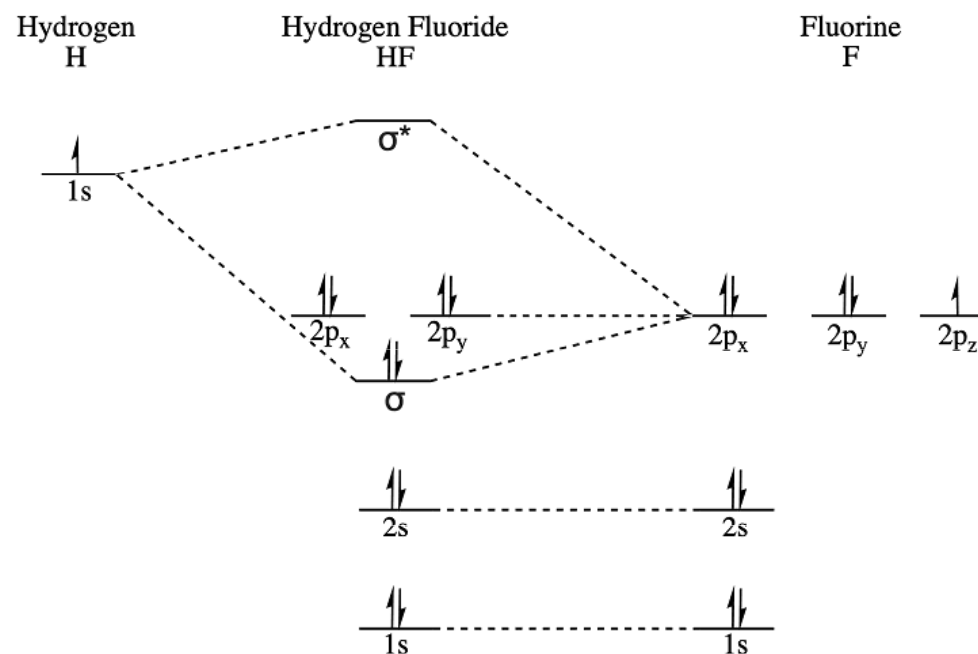
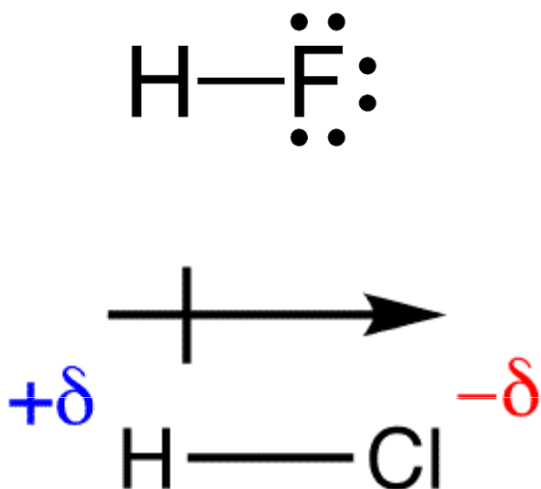
(Schoenmaker, Stevenson)

Polarita vazby

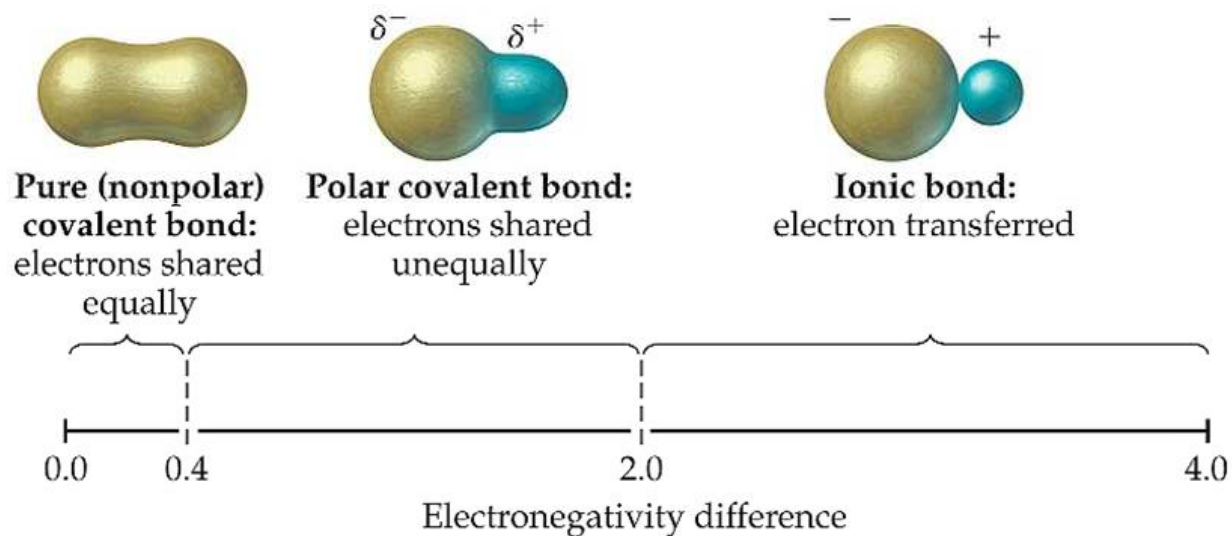
Distribuce elektronů bývá v heteronukleárních biatomických molekulách nerovnoměrně rozdělena mezi oba atomy. To vede ke vzniku polární vazby (nerovnoměrné sdílení elektronového páru dvěma atomy).

Příklad:

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



Polarita vazby

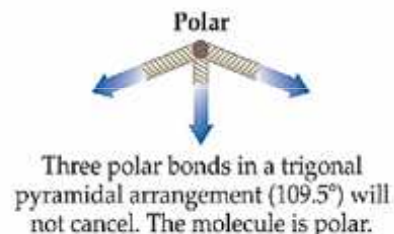
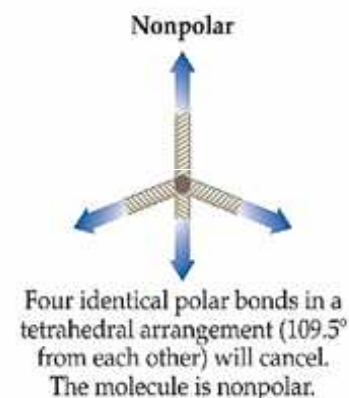
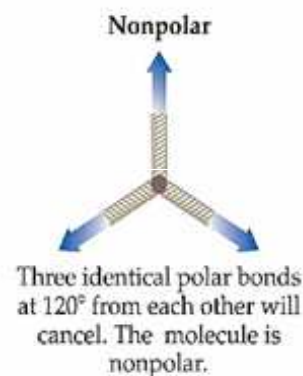
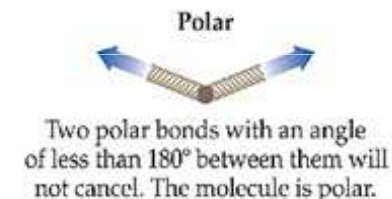
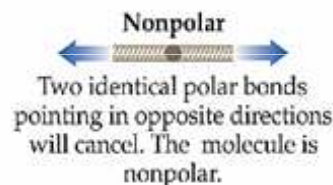


| Electronegativity Difference Between the Bonding Atoms | Bond Type | Covalent Character | Ionic Character |
|--|----------------|--------------------|-----------------|
| Zero | Covalent | Increases | Increases |
| Intermediate | Polar covalent | | |
| Large | Ionic | | |

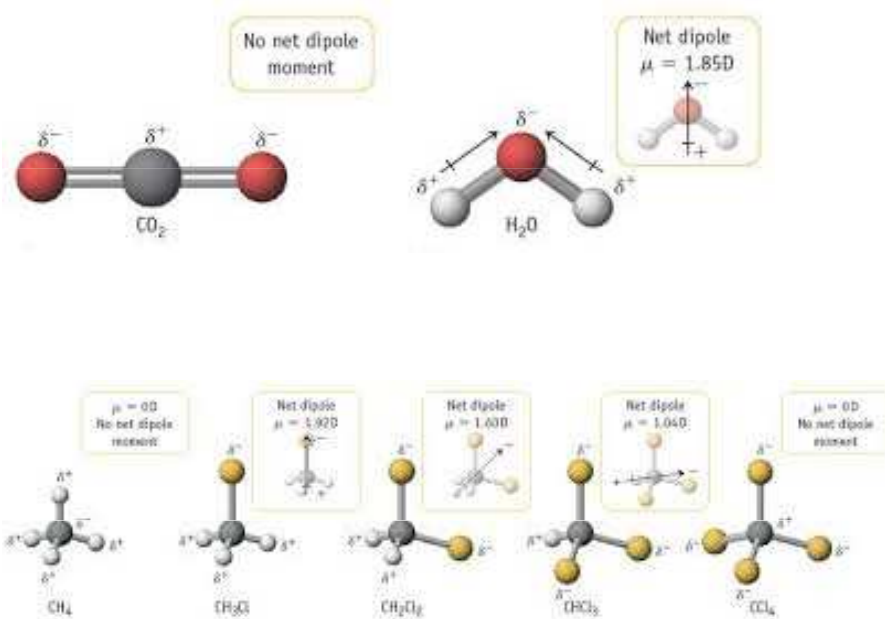
Polarita molekuly, dipólový moment

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

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

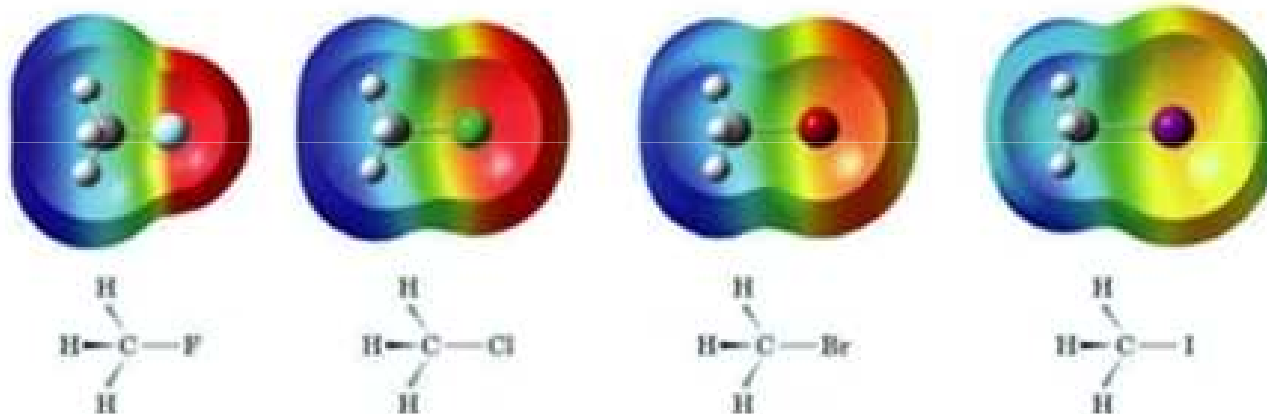
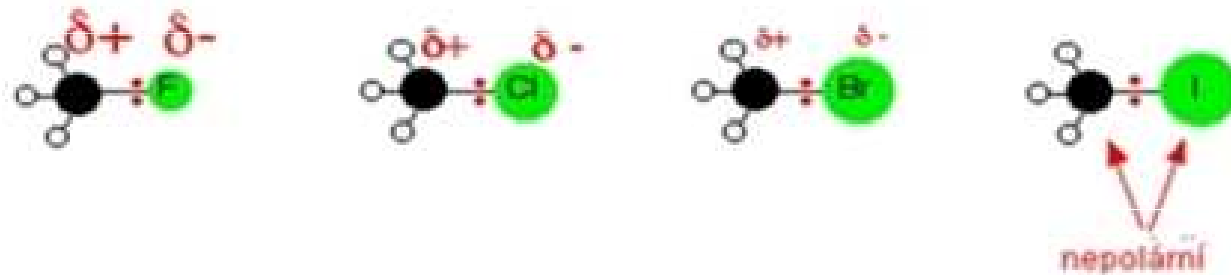


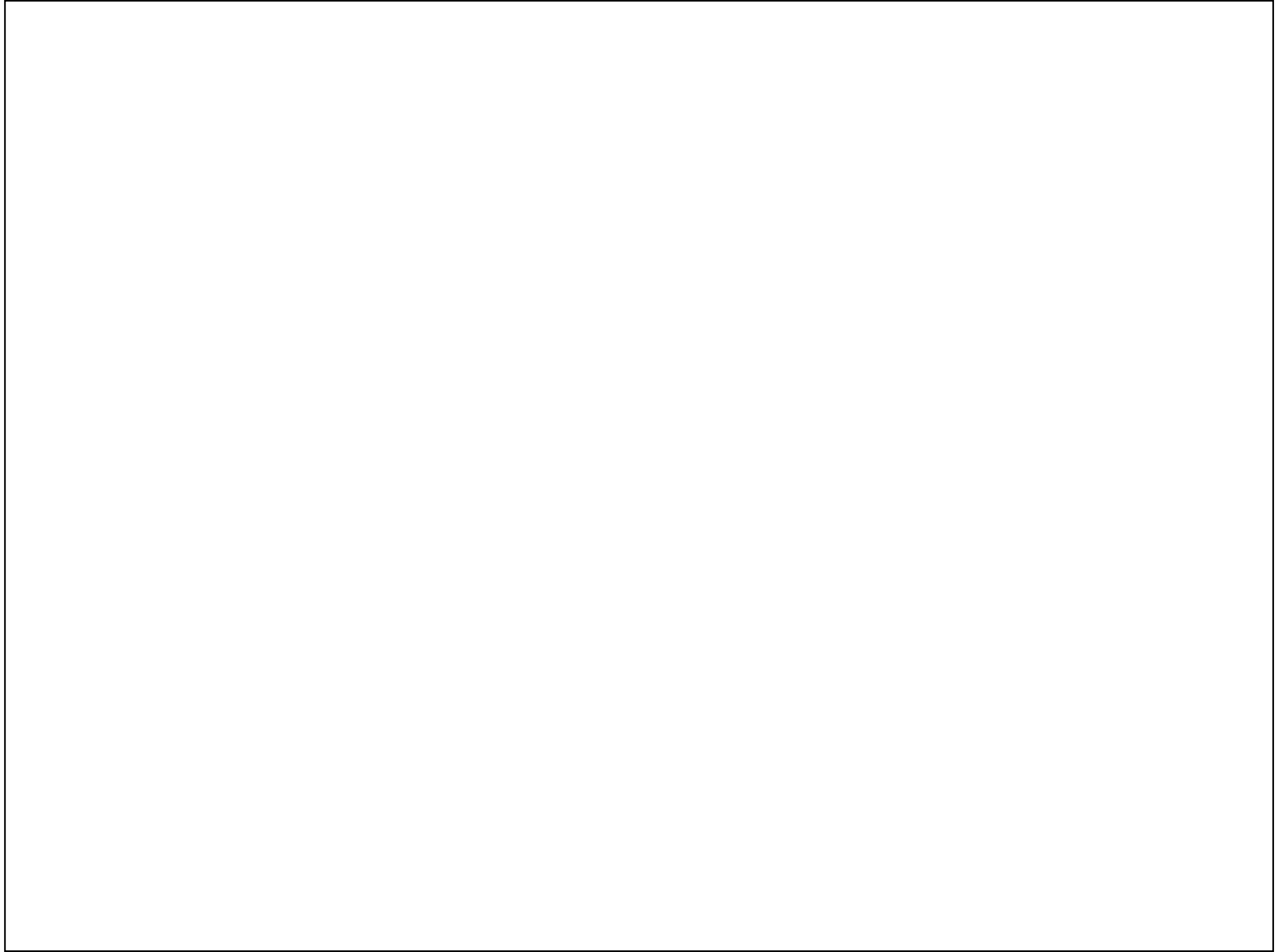
Note: In all cases where the polar bonds cancel, the bonds are assumed to be identical. If one or more of the bonds are different than the other(s), the bonds will not cancel and the molecule is polar.



Polarizovatelnost vazby

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

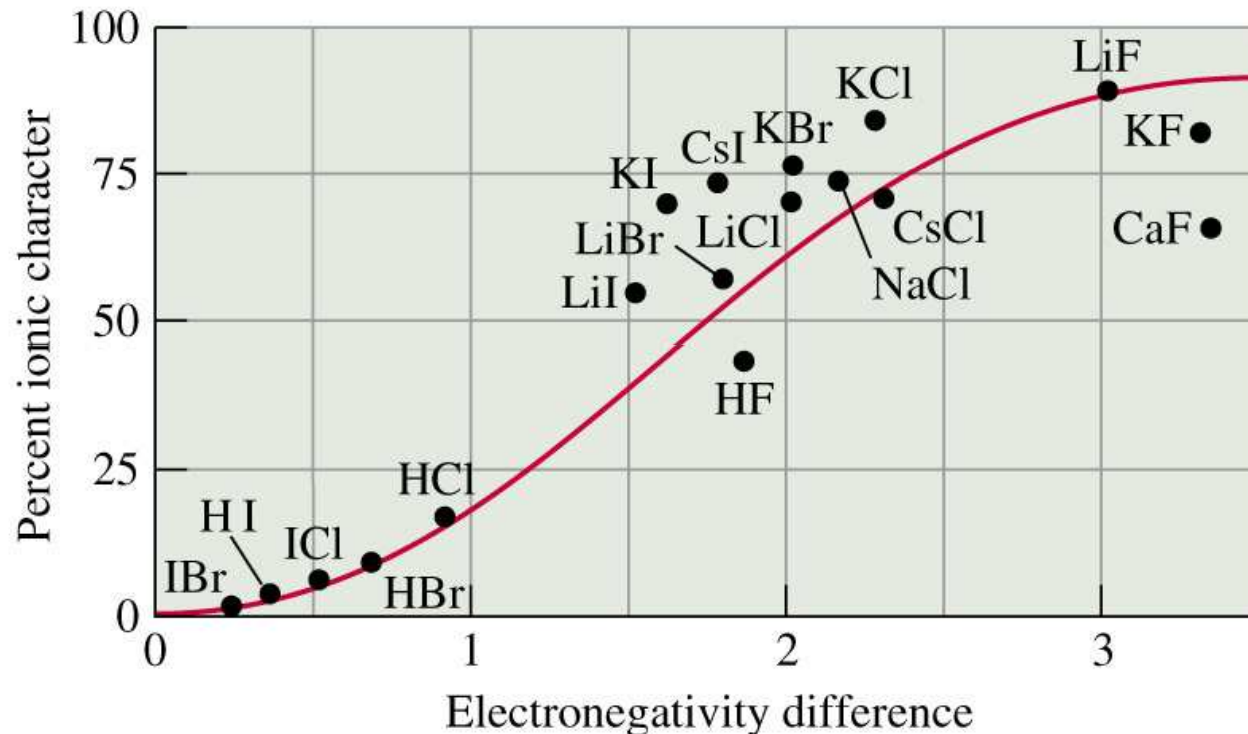




Iontovost vazby

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

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

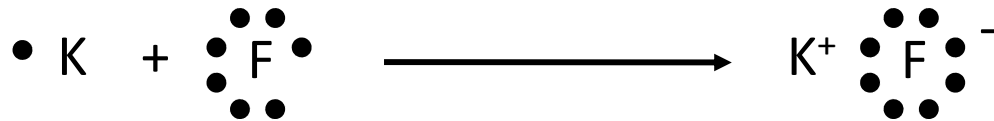
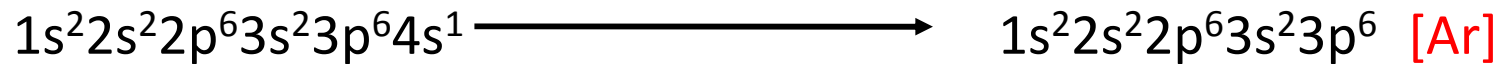


S rostoucím iontovým charakterem vazby se zpravidla mění fyzikální vlastnosti: roste teplota tání a varu, roste rozpustnost ve vodě, klesá rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech.

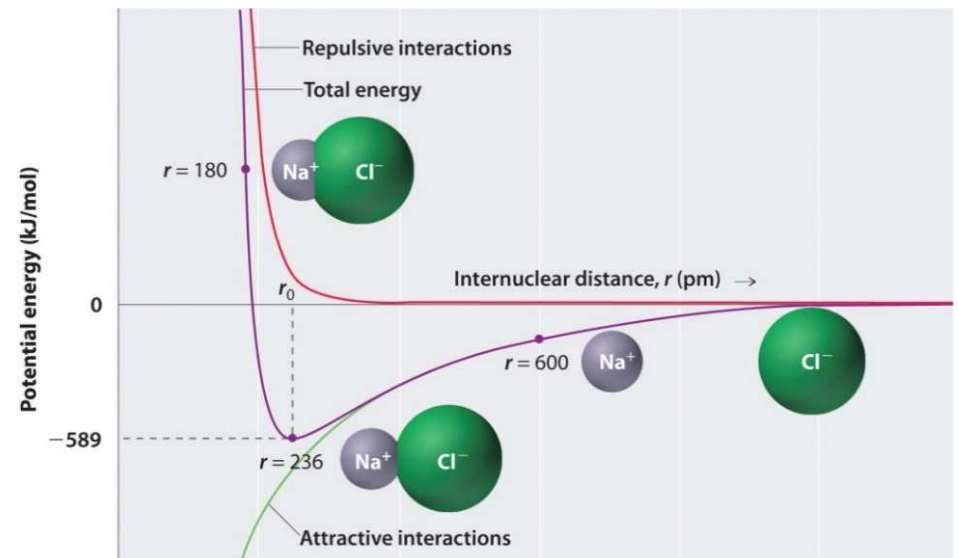
Iontová vazba

= založená na elektrostatickém přitahování opačně nabitých iontů.

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



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



Fajansova pravidla pro iontovou vazbu

Iontová vazba vzniká

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

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

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

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

Polarizace iontů

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

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

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

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

Polarizovatelnost aniontů (nestabilní anion je snadno polarizovatelný, deformovatelný)

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

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

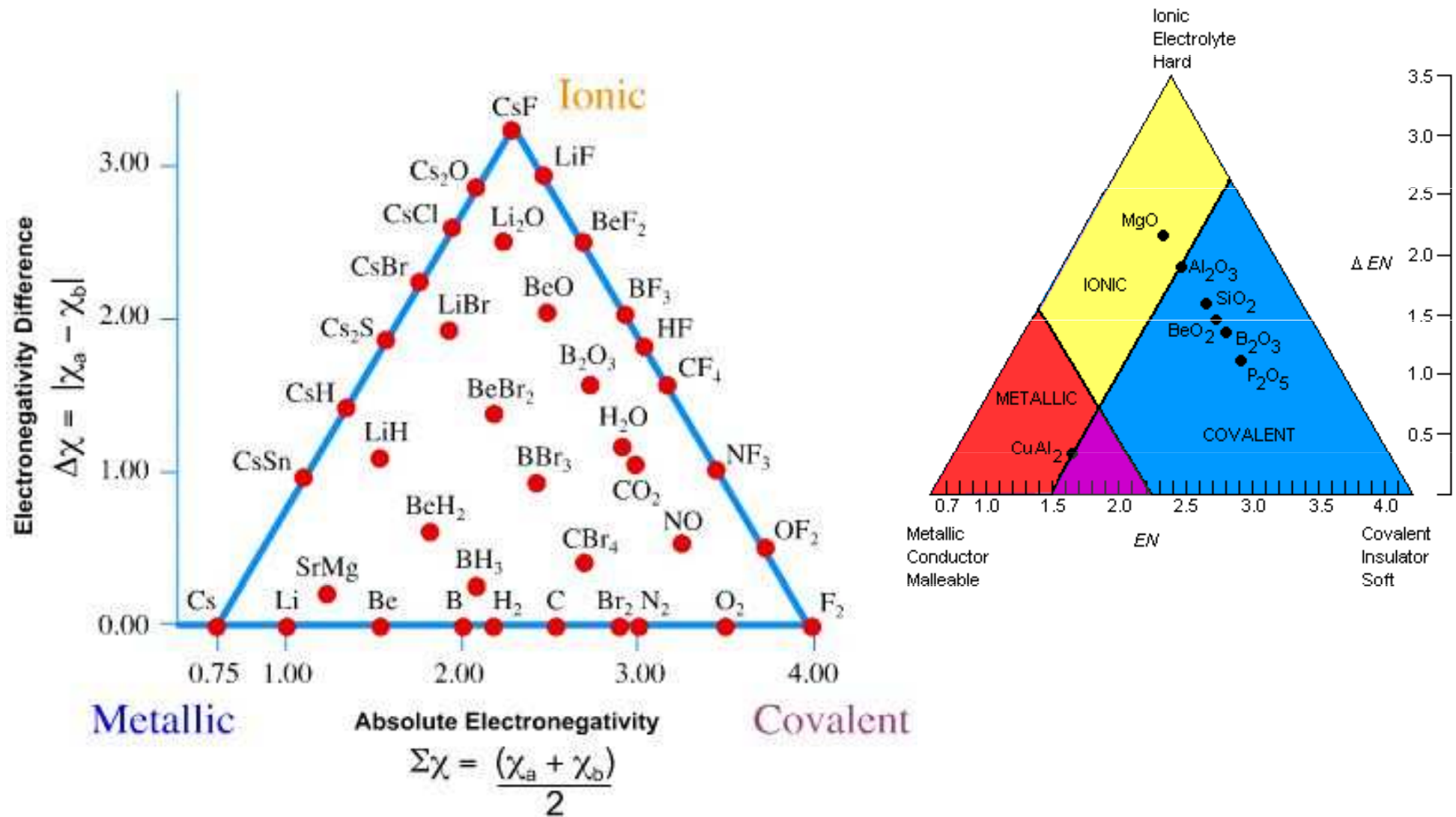
Vliv polarizace na zbarvení

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

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

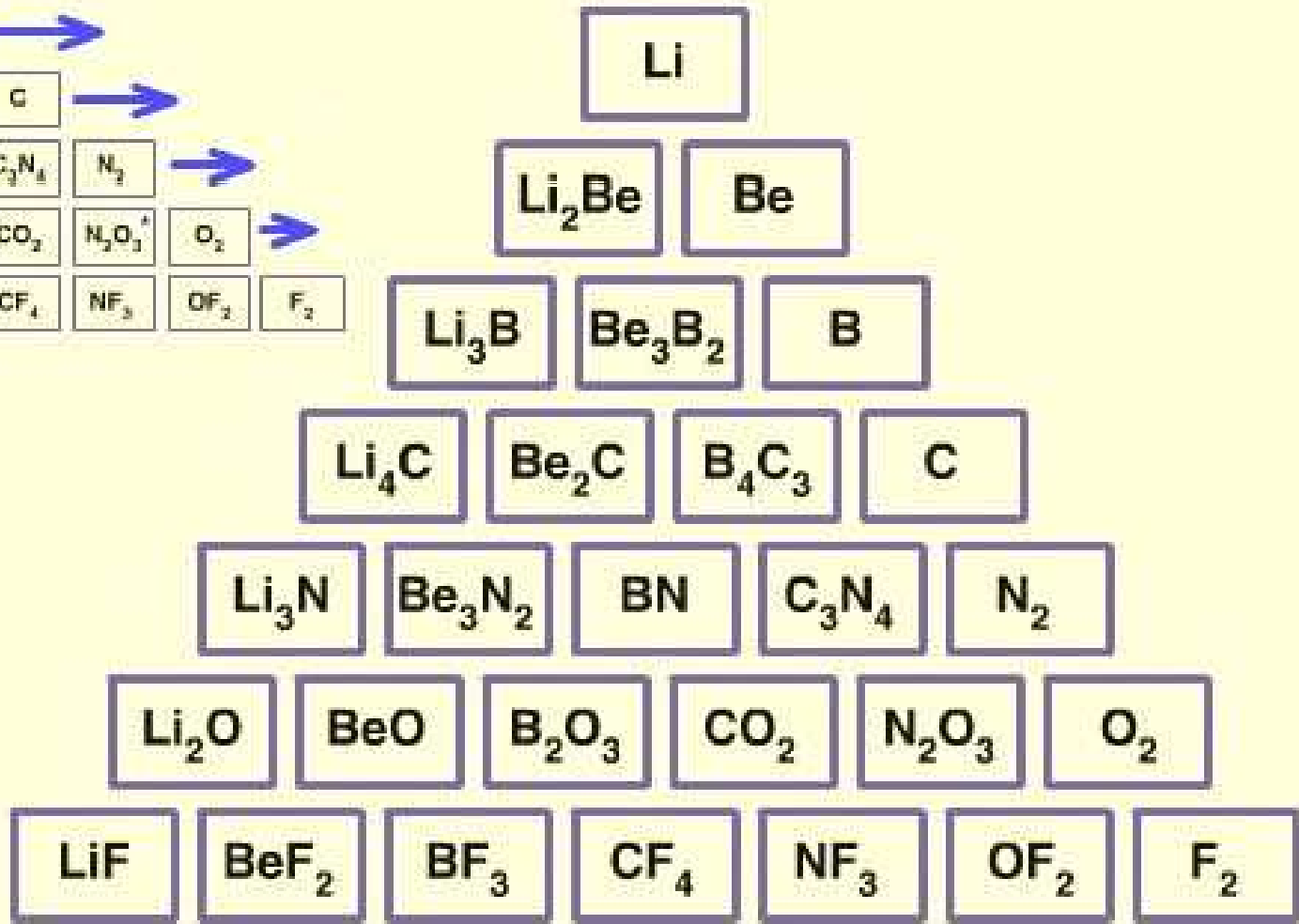
van Arkel – Ketelaarův trojúhelník

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



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

Metallic



Ionic

Covalent

Goldschmidtova pravidla

Goldschmidtova pravidla (Goldschmidt 1937)

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

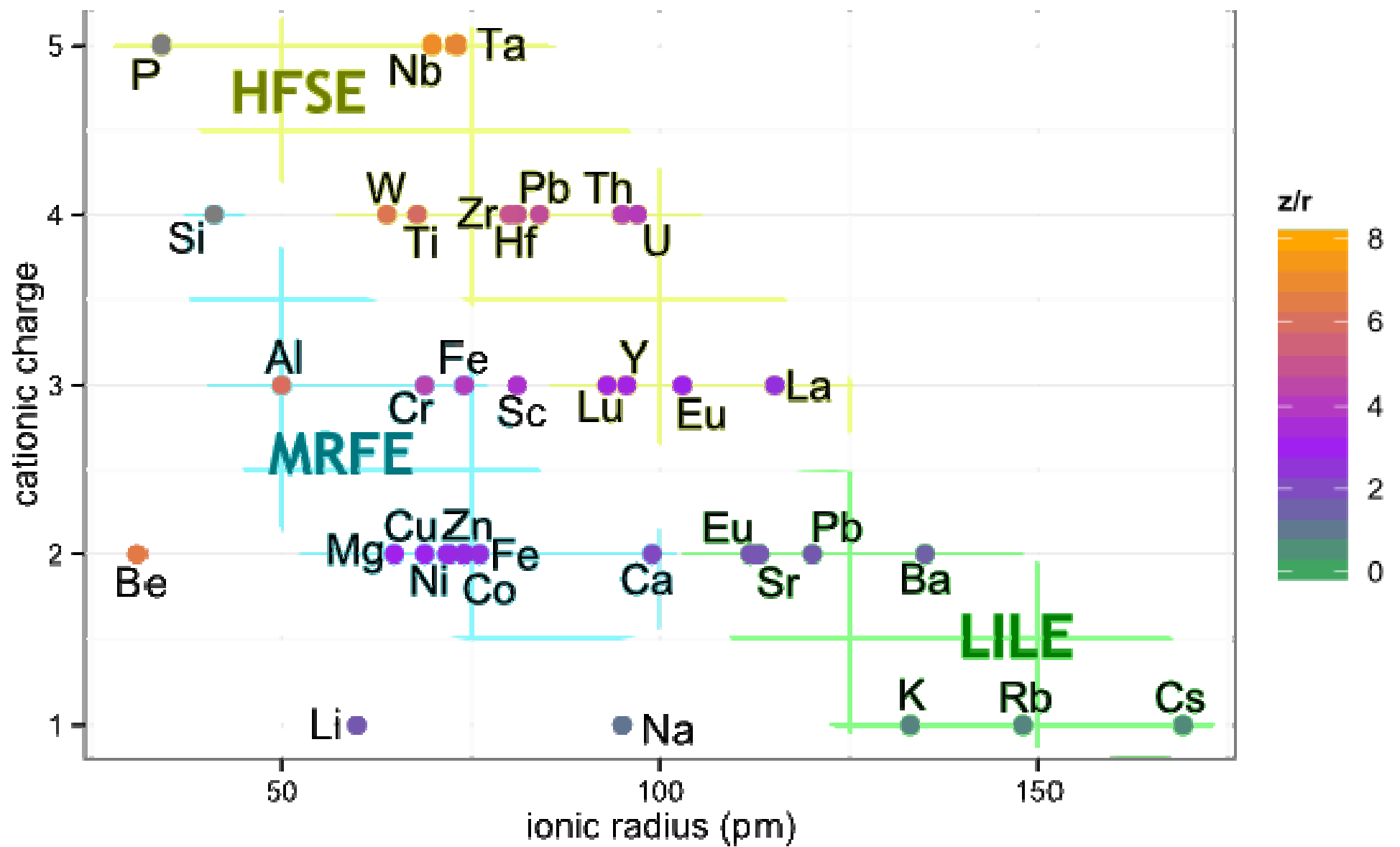
Příklad: náhrada Ca^{2+} místo Na^+ v nerostu plagioklasu je vyrovnána substitucí Al^{3+} místo Si^{4+}).

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

Ringwoodovo doplnění Goldschmidtových pravidel (Ringwood 1955)

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

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



High Field Strength Elements (HFSE)
 Large Ion Lithophile Elements (LILE)
 Mantle Rock Forming Elements (MRFE)

Stopové prvky v horninách

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

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

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

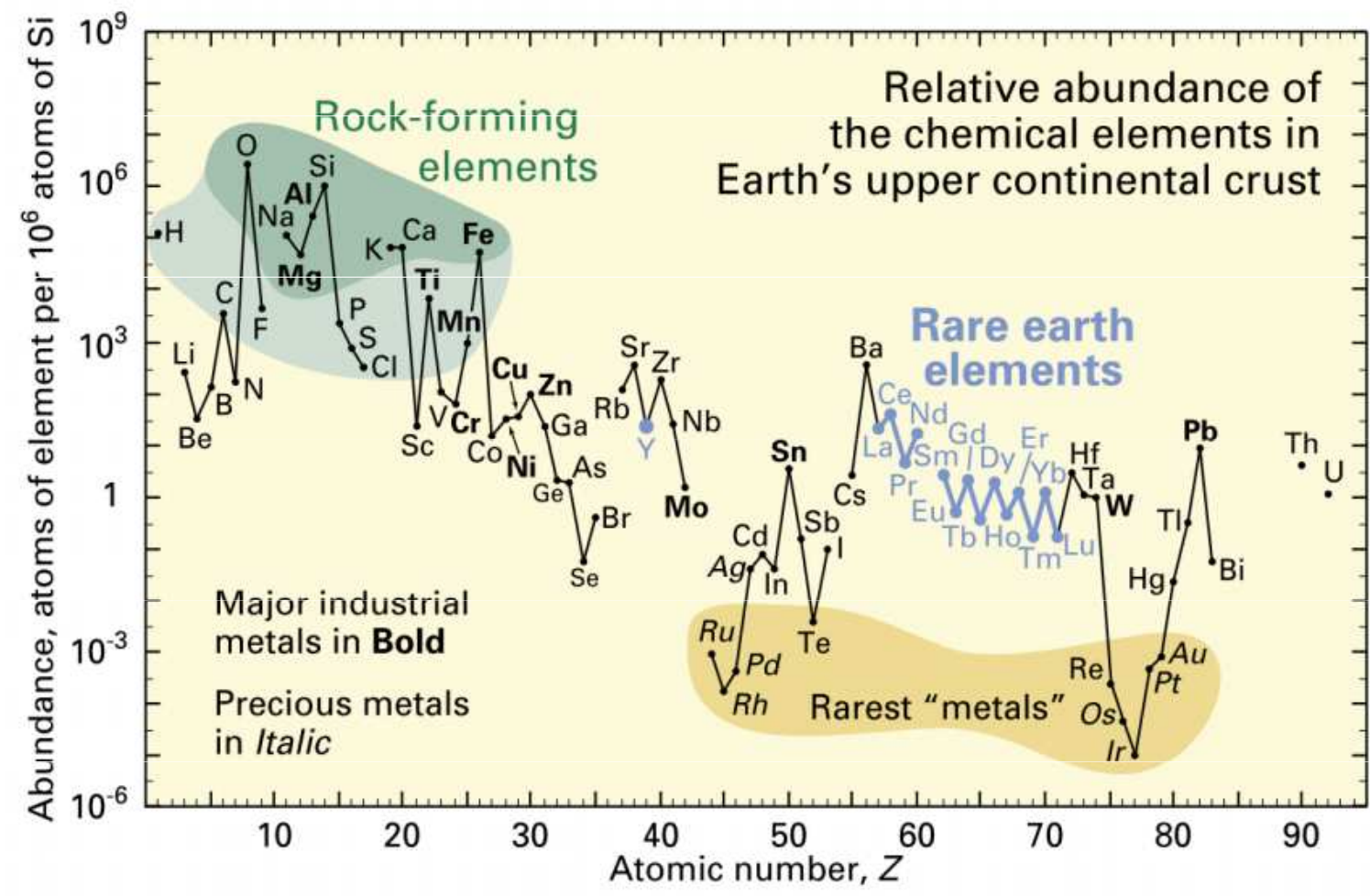
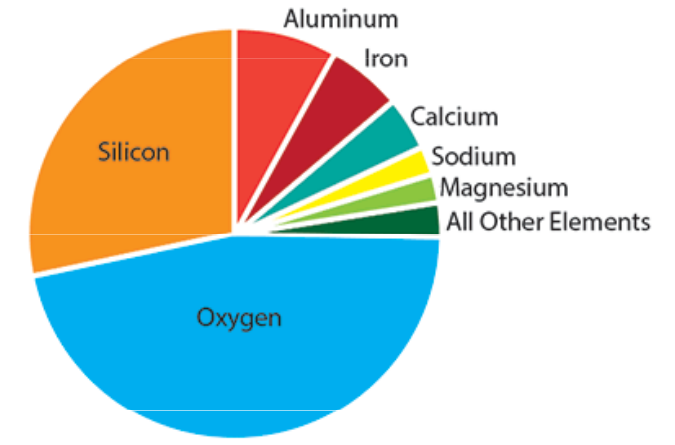
Inkompatibilní (hygromagmatofilní) prvky. Vzhledem ke své velikosti, náboji a valenci nemohou substituovat prvky tvořící zemskou kůru/plášť (viz. Goldschmidtova pravidla). Inkompatibilní prvky se dělí na 2 skupiny: prvky se silným polem (HFSE nebo HFS) a lithofilní prvky s velkými ionty (LILE, LIL nebo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

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

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

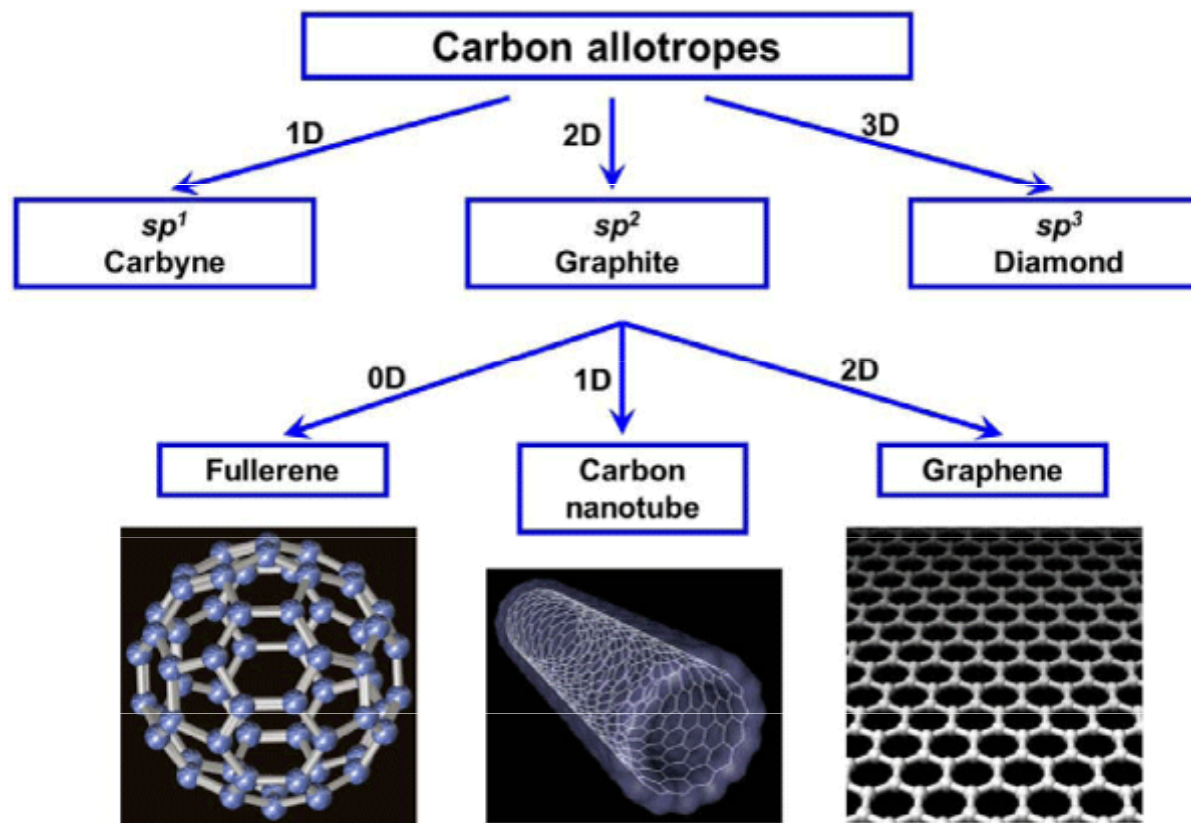
Chemické složení zemské kůry

Abundance of Elements in the Earth's Crust



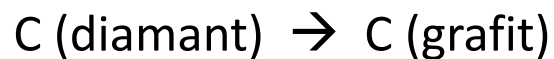
Alotropické modifikace

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



Příklad: Stabilita alotropických modifikací

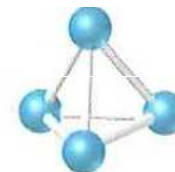
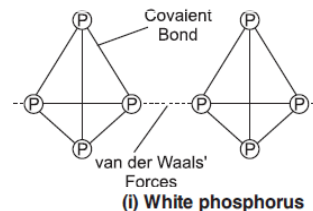
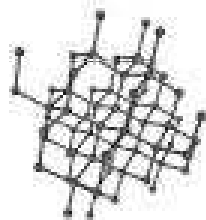
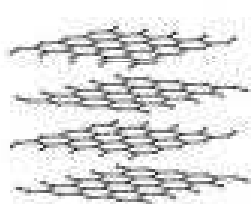
Stálé modifikaci je za standardních podmínek přiřazena nulová entalpie.



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



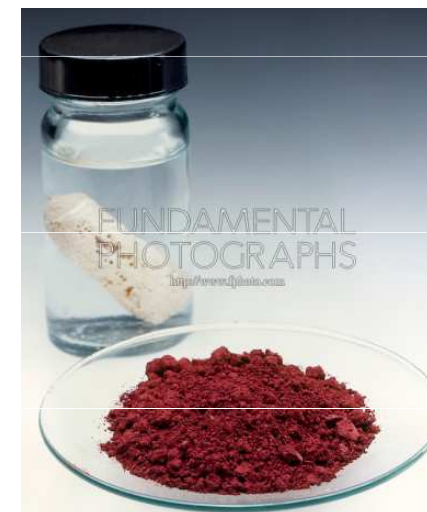
$$\Delta H_{298} = -17,57 \text{ kJ/mol}$$



White phosphorus



Red phosphorus

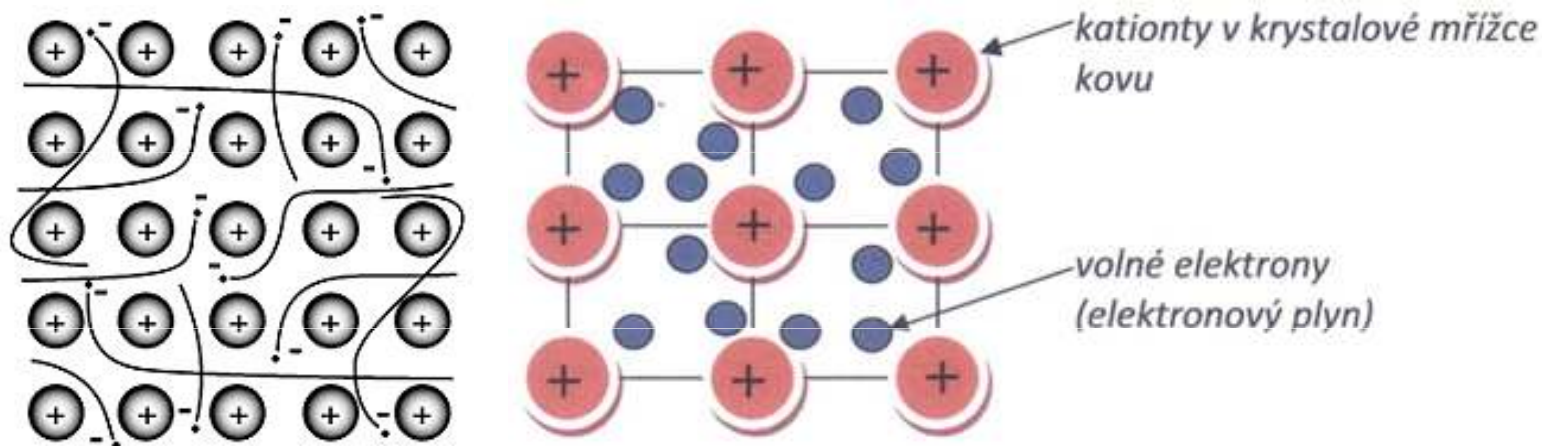


Přeměna diamantu na grafit může probíhat (termodynamická nestálost), je však neměřitelně pomalá (kinetická stálost).

Kovová vazba

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

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



Kovový charakter

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

Metal

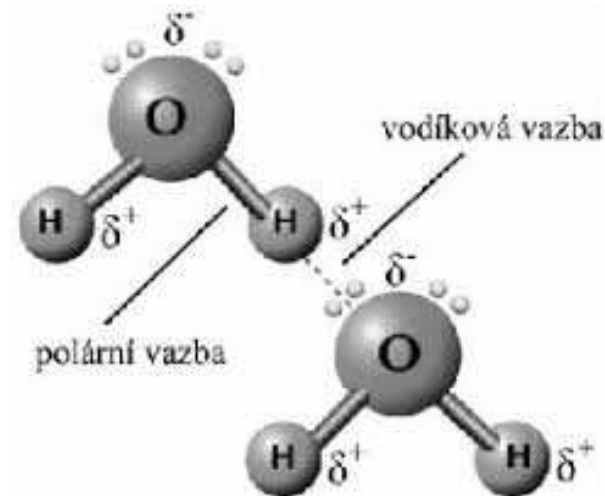
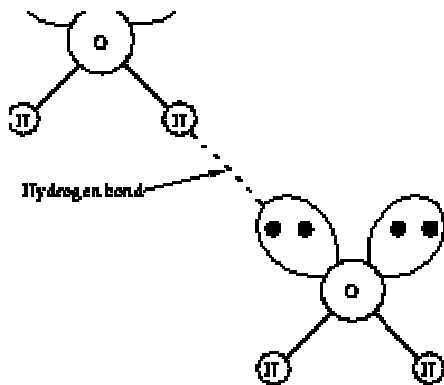
Metallloid

Nonmetal

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

Vodíkové můstky

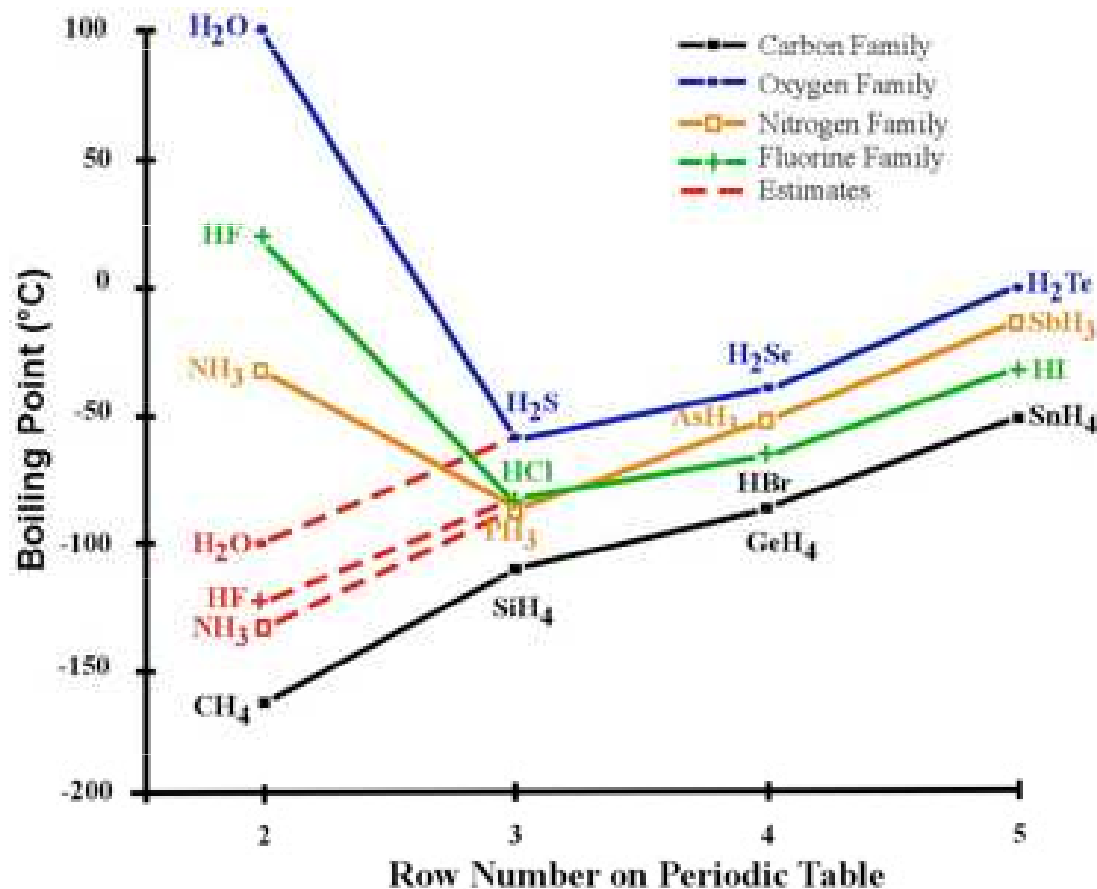
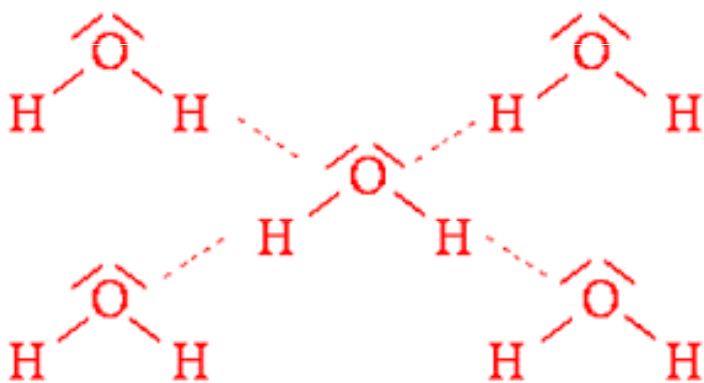
Vodíková vazba (často také vodíkový můstek) je nejsilnější z nevazebných interakcí. Je podstatně slabší než iontová nebo kovalentní vazba, ale silnější než většina ostatních mezimolekulárních sil. Vodíkovou vazbu tvoří na jedné straně skupina vodík + silně elektronegativní prvek (kyslík nebo dusík) a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



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

Vodíkové můstky

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



Mezimolekulové interakce

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

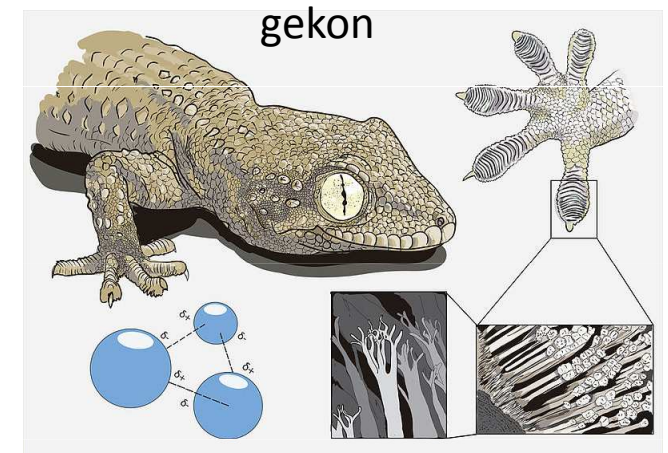
Indukční interakce (polarizační interakce, Debyeho efekt): interakce typu dipól-indukovaný dipól. Permanentní dipól jedné molekuly je schopen indukovat dipólový moment v druhé molekule. Pokud permanentní dipól přestane působit, zmizí také indukovaný dipól druhé molekuly. Energie interakce závisí na vzdálenosti,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

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

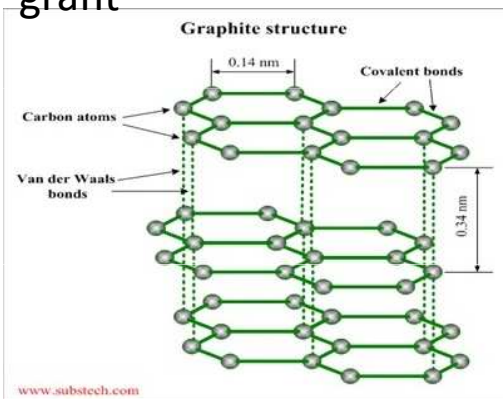
Repulzní interakce (Pauliho repulze): je způsobena repulzí vzájemně se překrývajících elektronových hustot a její podstatou je Pauliho princip vylučnosti dvou elektronů se stejným spinem ve stejném elektronovém obalu. Je vždy odpuzivá a její velikost roste s klesající vzdáleností.

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

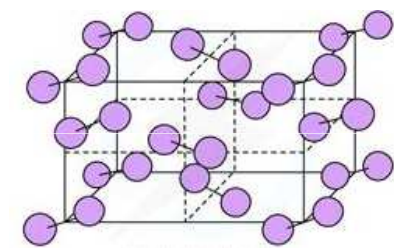
| interakce | síla | energie | $E_p / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|-----------------------------------|-----------|-----------|----------------------------|
| <i>ion - ion</i> | r^{-2} | r^{-1} | -700 |
| <i>ion - dipól</i> | r^{-3} | r^{-2} | -70 |
| <i>ion - (indukovaný dipól)</i> | r^{-5} | r^{-4} | -70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



grafit



skákováka



jod

Krystalová struktura

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

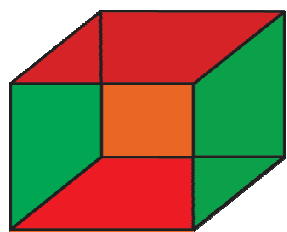
Eulerova rovnice

$$F + V - E = 2$$

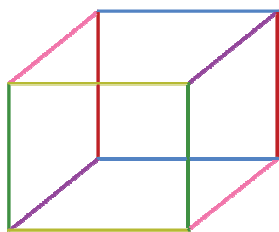
V = počet vrcholů (vertices)

E = počet hran (edges)

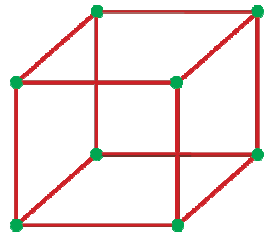
F = počet ploch (faces)



Faces = 6



Edges = 12



Vertices = 8

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

Příklad

$$F = 8$$

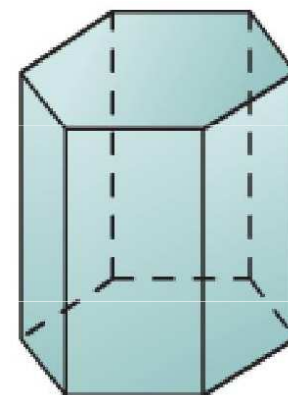
$$V = 12$$

$$E = 18$$

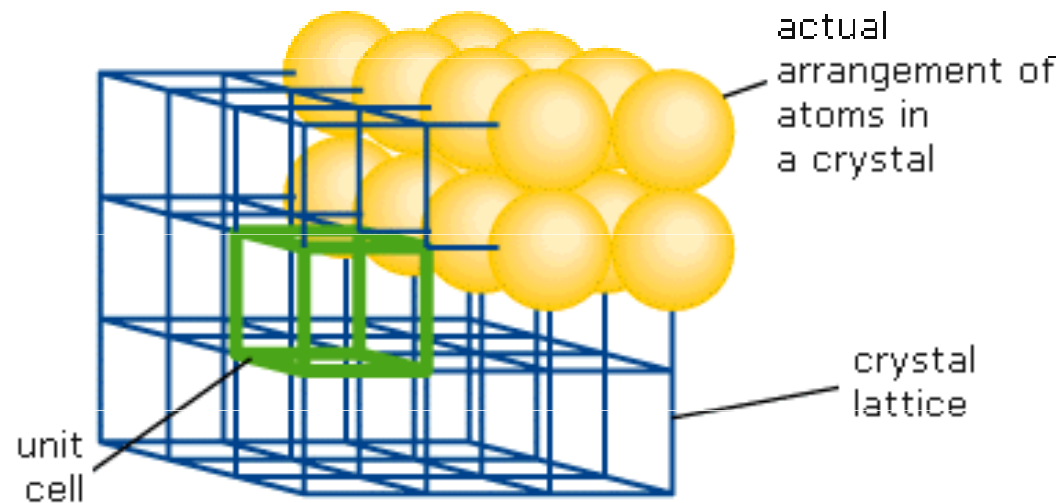
$$F + V = E + 2$$

$$8 + 12 = 18 + 2$$

$$20 = 20$$



Základní (elementární) buňka krystalu



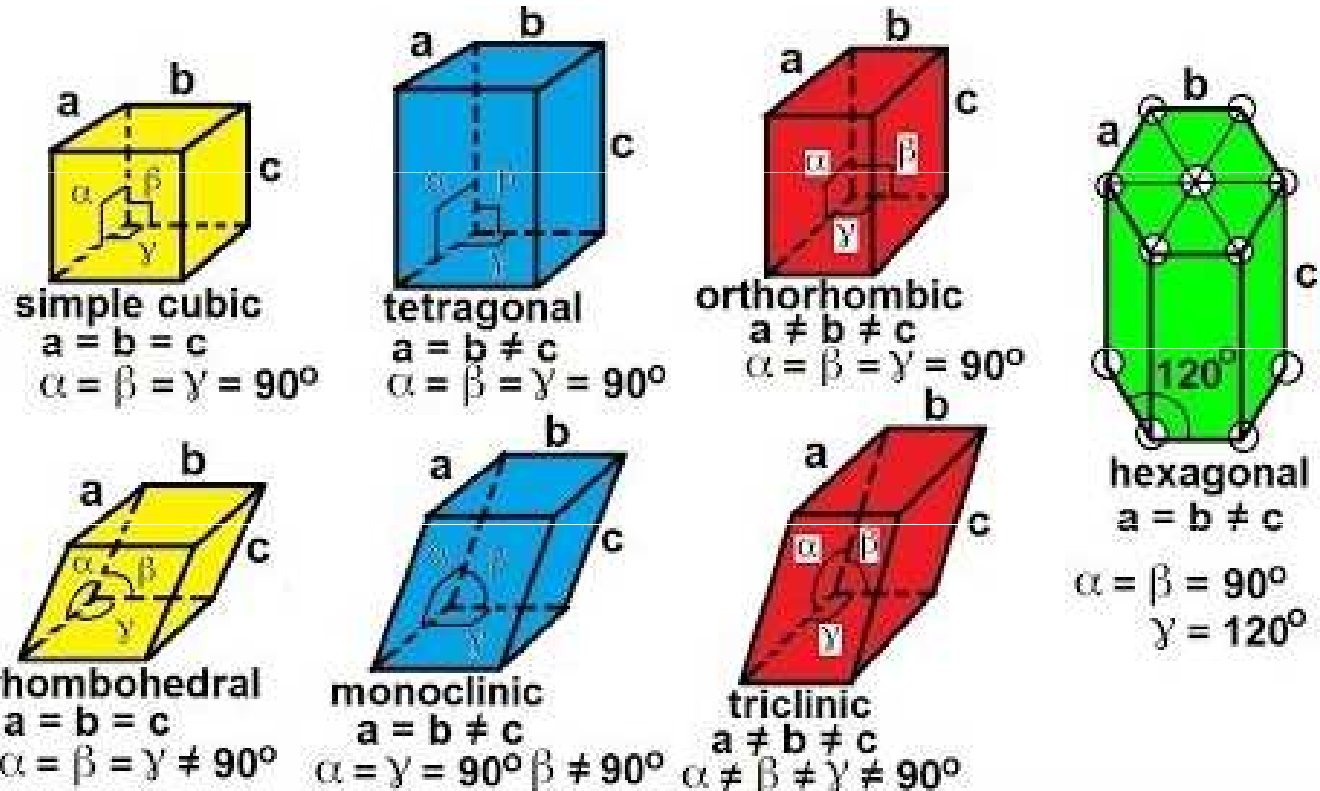
Prostorová mřížka – vychází z určitého bodu, jeho počátku a postupuje ve třech směrech po krocích o velikostech a , b , c ., - Tím se vytyčí určité body zvané uzlové body, – prostorová mřížka je souborem uzlových bodů v prostoru (v rámci krystalu)

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

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

Krystalografické soustavy

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

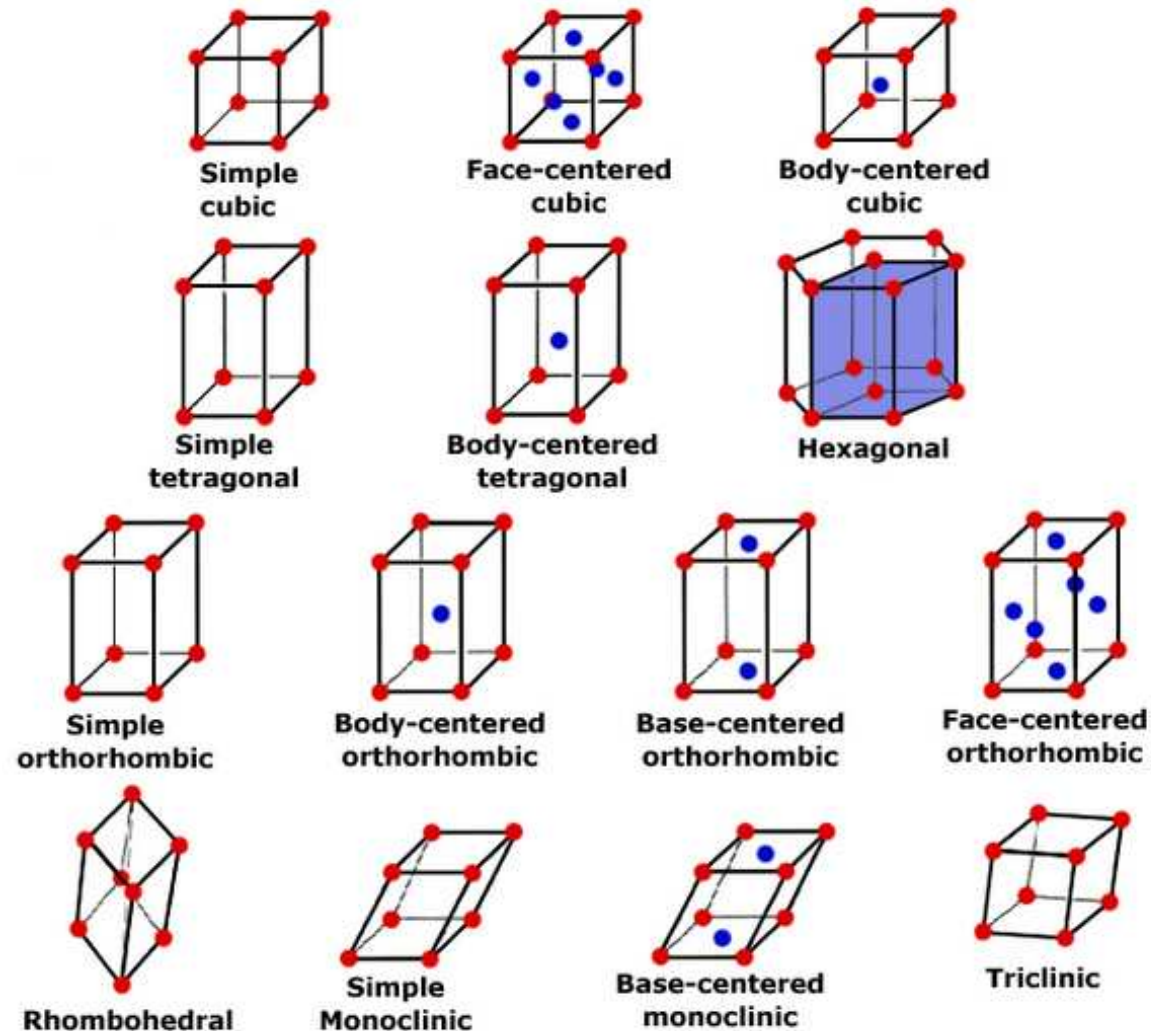


Stensenův zákon (zákon o stálosti úhlů hran): Pro každý krystalovaný minerál jsou charakteristické úhly krystalových hran, které svírají jeho jednotlivé plochy. U všech krystalů téhož nerostu jsou úhly krystalových hran stejné bez ohledu na velikost krystalu (je třeba vždy porovnávat úhly mezi stejnými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

Bravaisovy buňky

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

Bravais definoval 14 možných typů základních buněk.




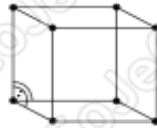
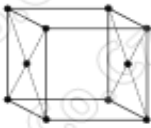
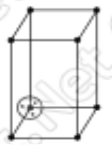
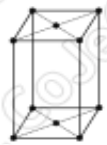
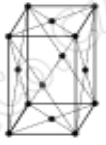


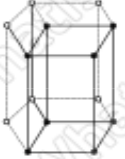
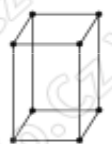
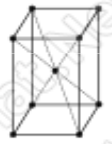
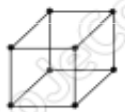


koordinální číslo

**počet nejbližších
sousedů**

koeficient zaplnění

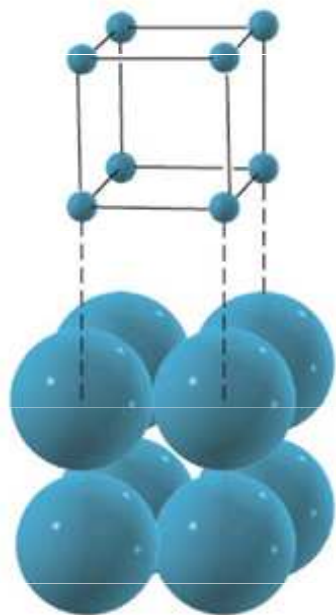
celkový objem atomů v buňce

celkový objem buňky

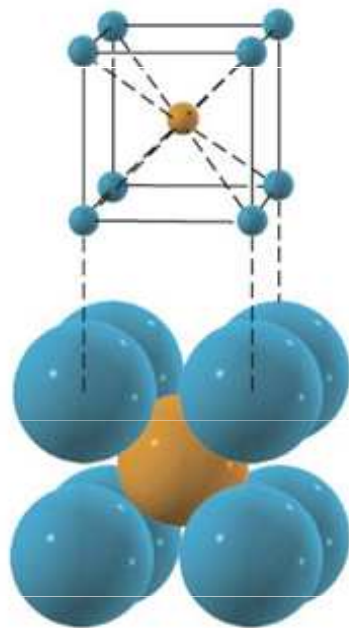
| Krystalografická soustava | Parametry | Primitivní (prostá) | Bazálně centrovaná | Plošně centrovaná | Objemově centrovaná |
|-------------------------------------|--|---|---|---|---|
| Trojklonná (Triklinická) | $a \neq b \neq c$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ |  | _____ | _____ | _____ |
|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

Počet atomů patřících elementární buňce

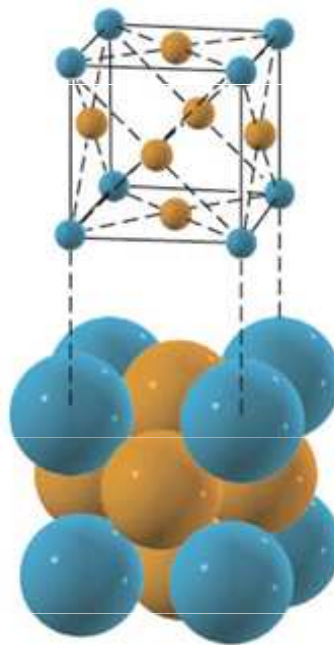
1. Atom v tělesném středu elementární buňky patří pouze této buňce.
2. Atom ve středu plochy elementární buňky je sdílen dvěma buňkami, každé z nich patří jeho jedna polovina.
3. Atom na hraně elementární buňky je sdílen čtyřmi buňkami, každé z nich patří jeho jedna čtvrtina.
4. Atom ve vrcholu elementární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



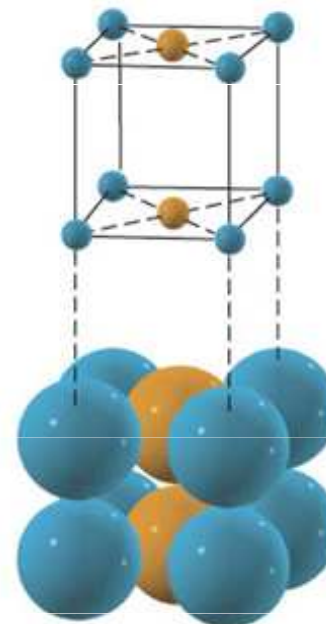
Simple



Body-centered



Face-centered



Base-centered

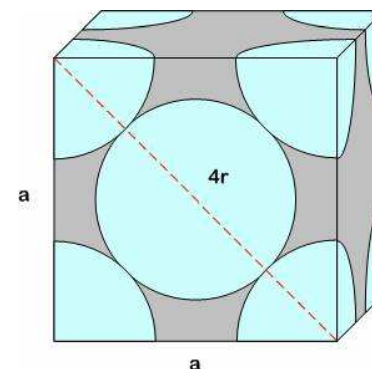
Iontový poloměr v krychlové soustavě

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

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

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

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



Two Dimensional Representation of a Simple Cubic Unit Cell

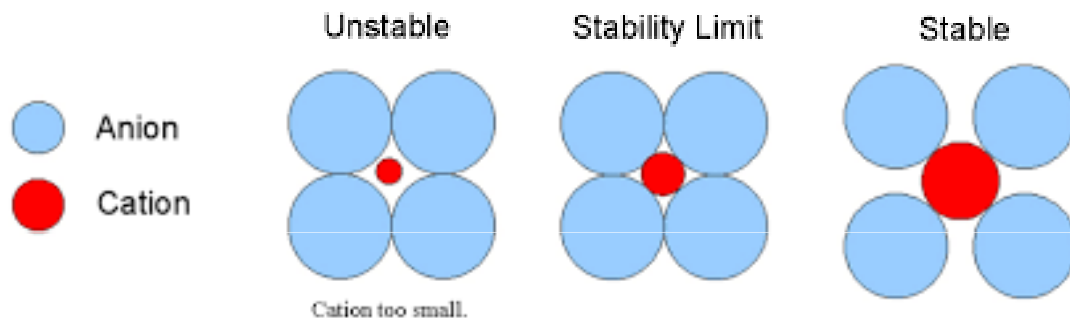
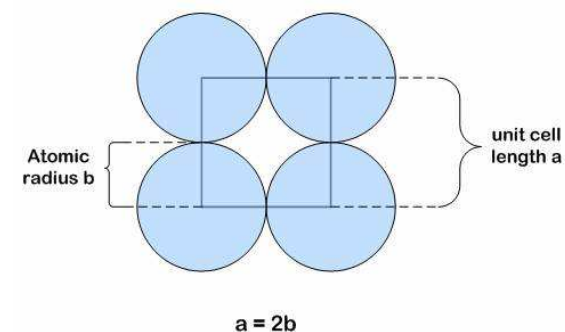
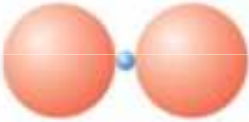


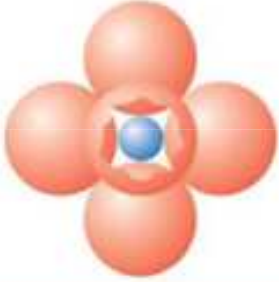
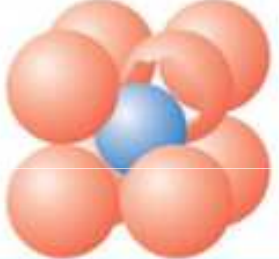

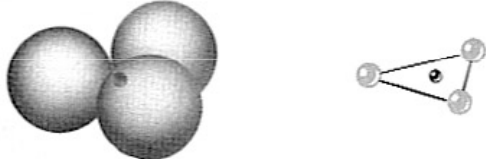
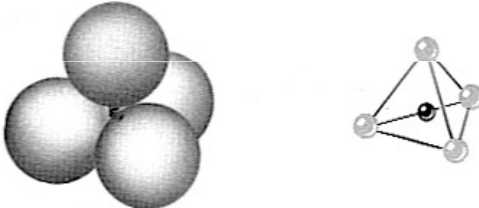
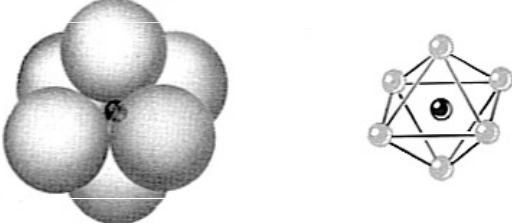
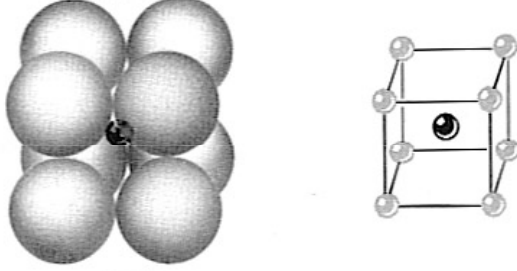
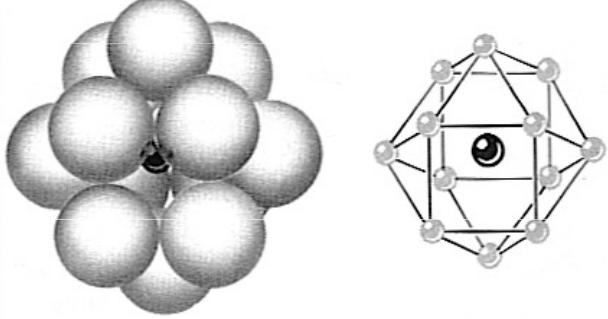


Table 12.2 Coordination Numbers and Geometries for Various Cation-Anion Radius Ratios (r_C/r_A)

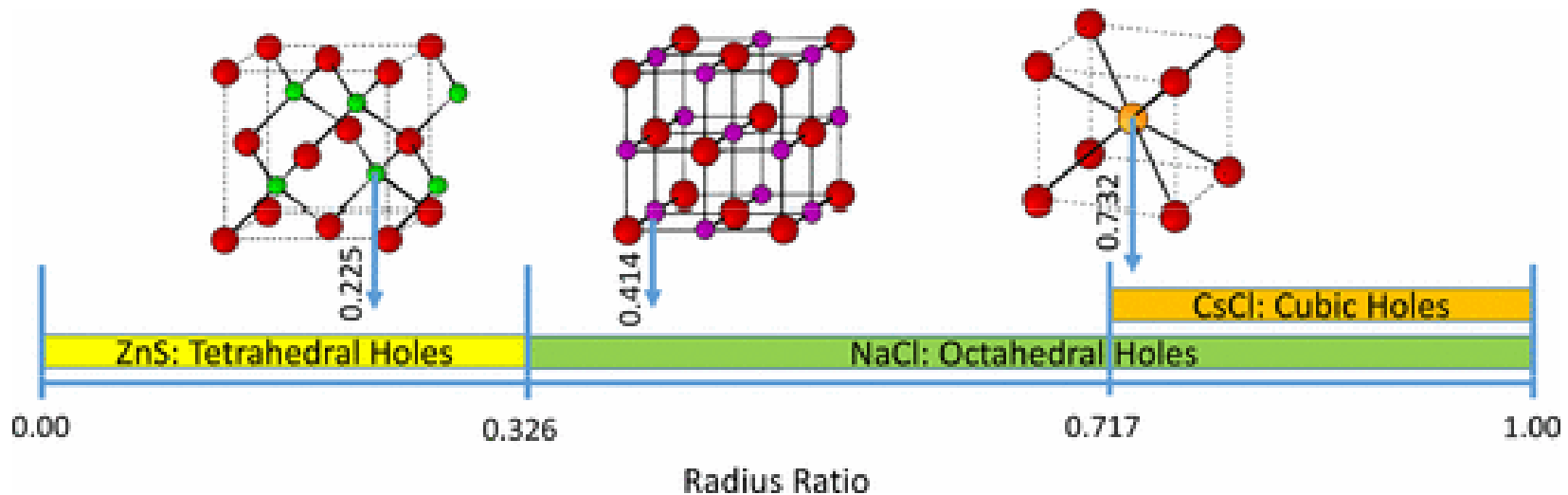
| CN | r_C/r_A | Geometry | Crystal structure/Namesake |
|----|-------------|--|---|
| 2 | <0.155 |  | |
| 3 | 0.155-0.225 |  | |
| 4 | 0.225-0.414 |  | "Zinc blend" (ZnS) "Diamond cubic" (Diamond) |
| 6 | 0.414-0.732 |  | "Rock salt" (NaCl) |
| 8 | 0.732-1.0 |  | For AX: "Cesium chloride" (CsCl) For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

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

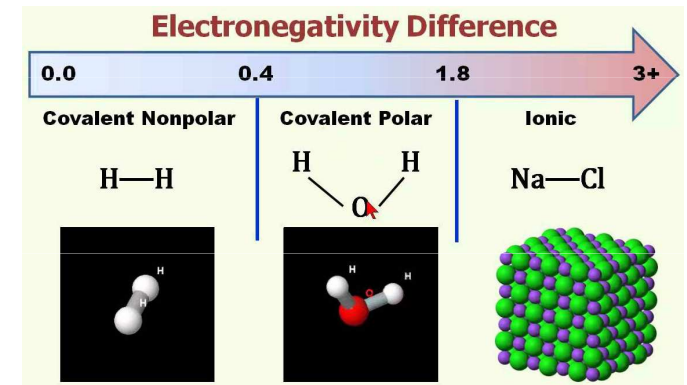
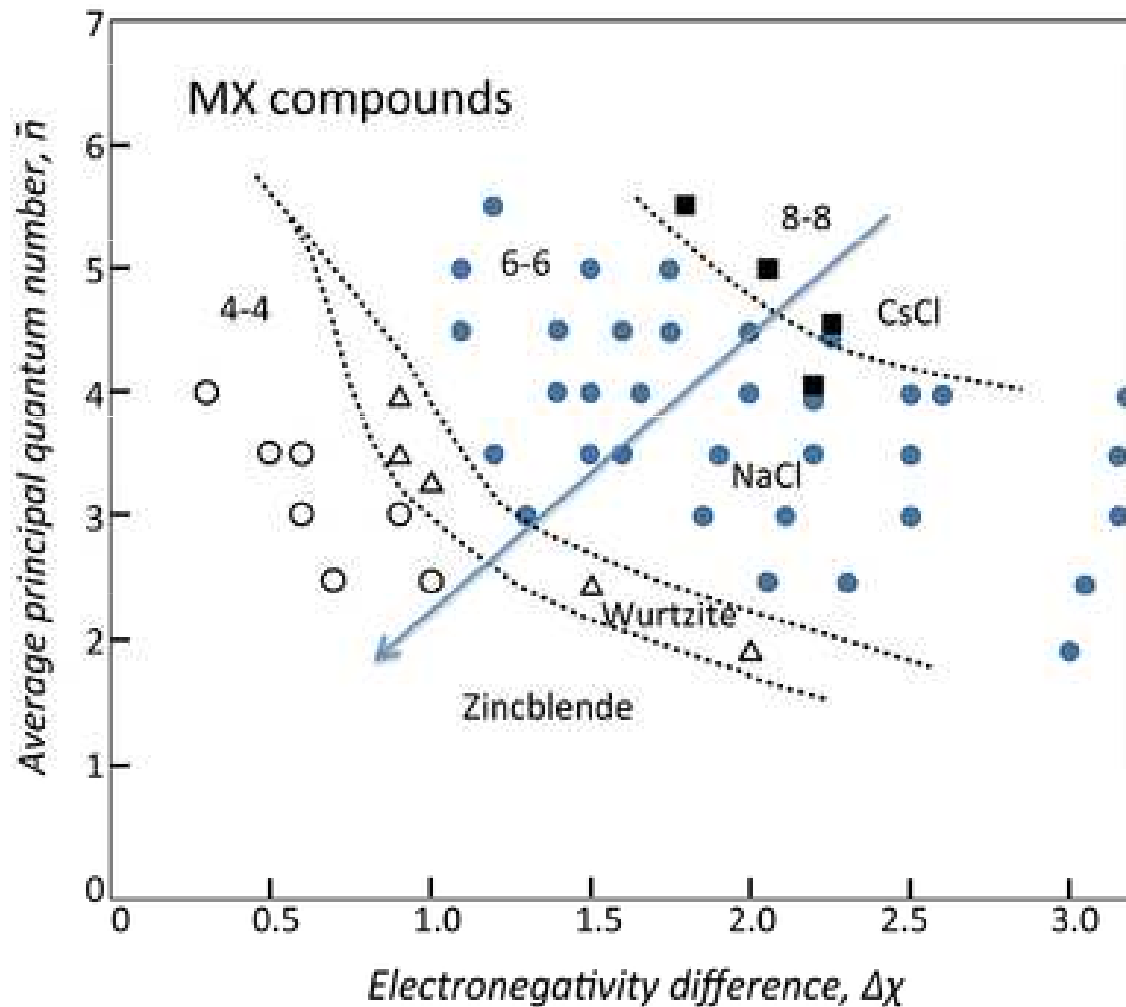
„Cation-anion radius ratio“

Huttig 1920
 Magnus 1922
 Goldschmidt 1927
 Pauling 1931

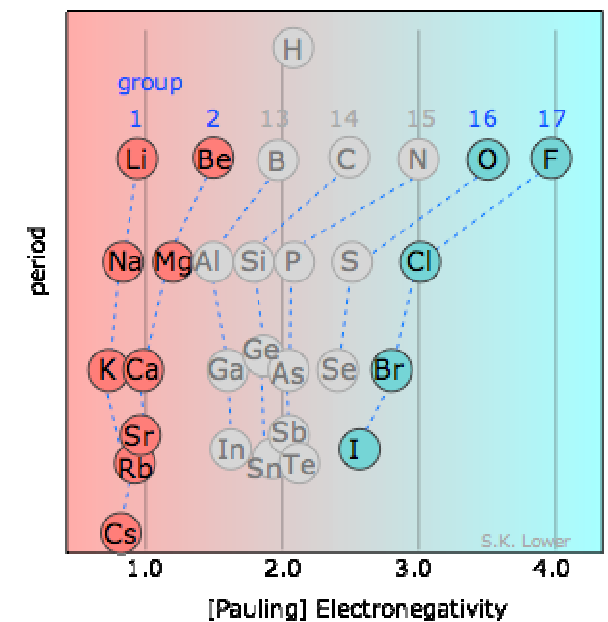
| Radius Ratio | Coordination number | Type of void | Example |
|---------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|
| < 0.155 | 2 | Linear | |
| 0.155 - 0.225 | 3 | Triangular Plana | B ₂ O ₃ |
| 0.225 - 0.414 | 4 | Tetrahedral | ZnS, CuCl |
| 0.414 - 0.732 |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



Moore – Pearsonův graf

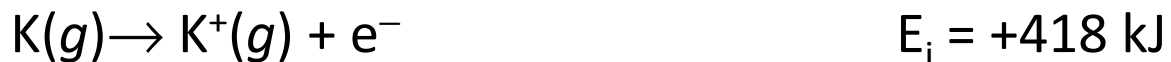


| Bond Type | Electronegativity Difference |
|----------------|------------------------------|
| pure covalent | < 0.4 |
| polar covalent | between 0.4 and 1.8 |
| ionic | > 1.8 |



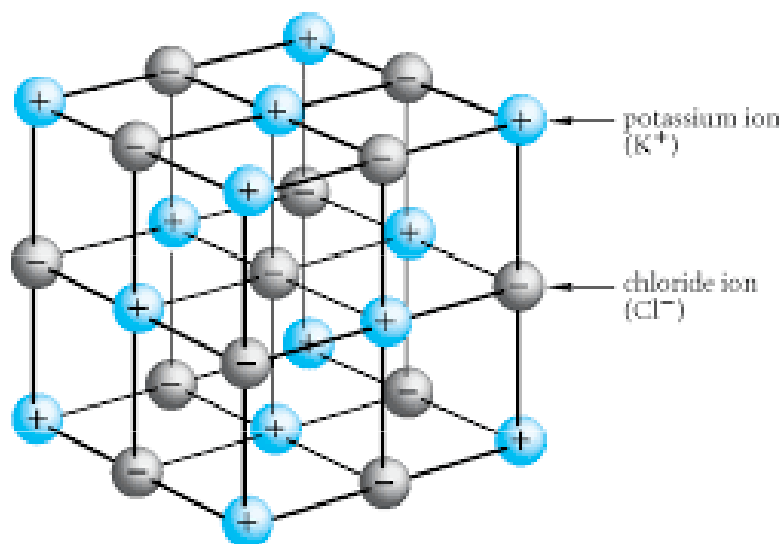
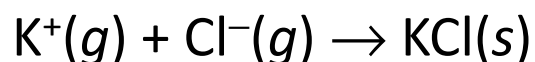
Energie iontové vazby

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



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

Hybnou silou procesu tudíž musí být tvorba krystalické tuhé fáze:



Mřížková energie

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

Mřížkovou energii lze určit z rovnic:

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

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

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

(zahrnuje i repulzní člen)

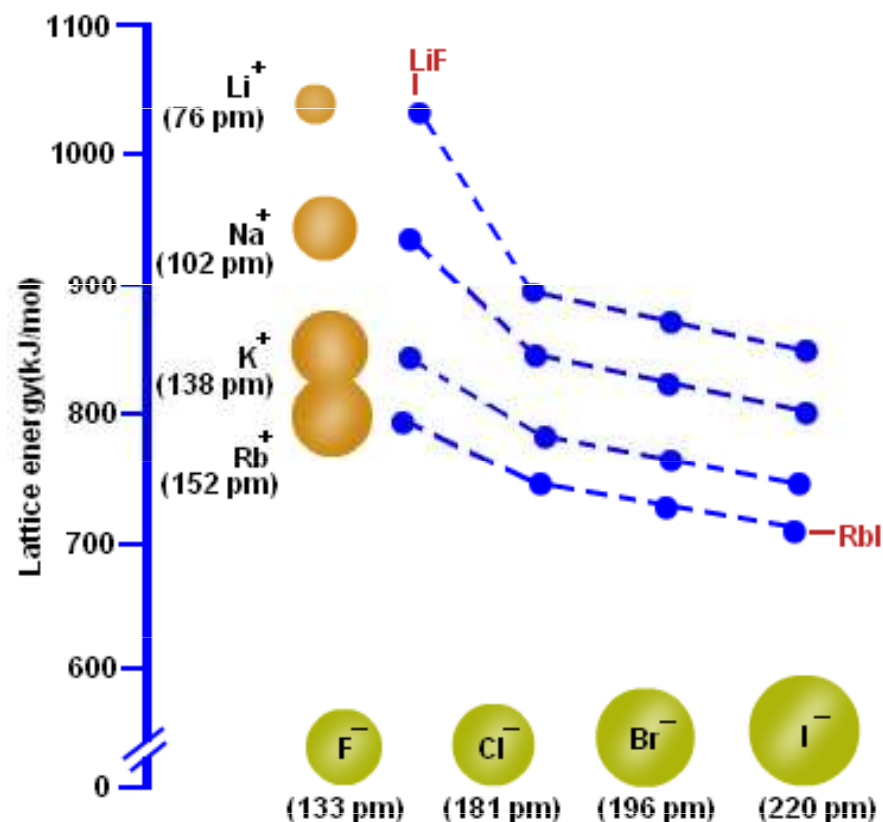
ρ = konstanta závislá na kompresibilitě krystalu; pro alkalické halogenidy je 30 pm)

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

Kapustinského rovnice

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

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



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

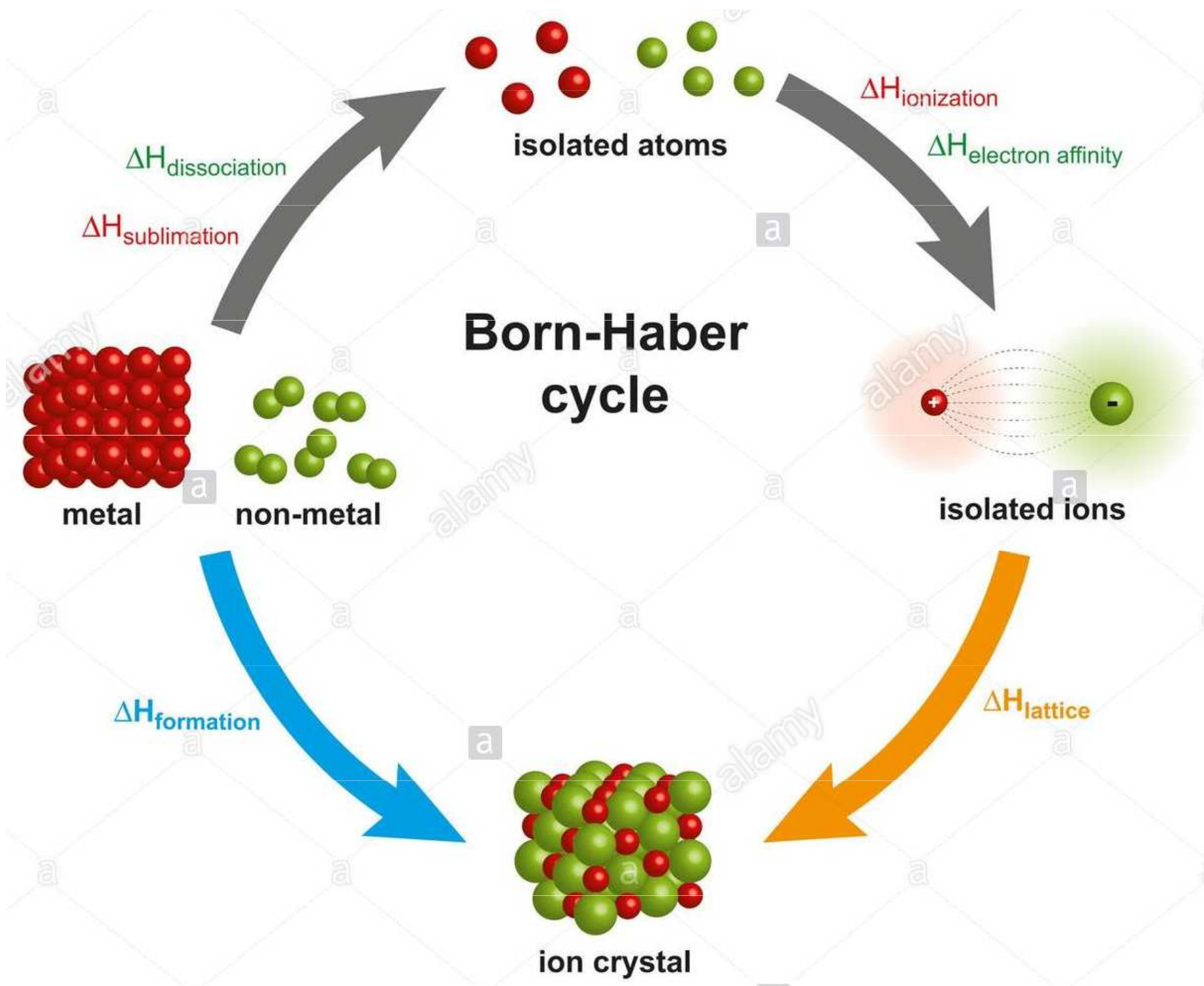
Bornův-Haberův cyklus a mřížková energie

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

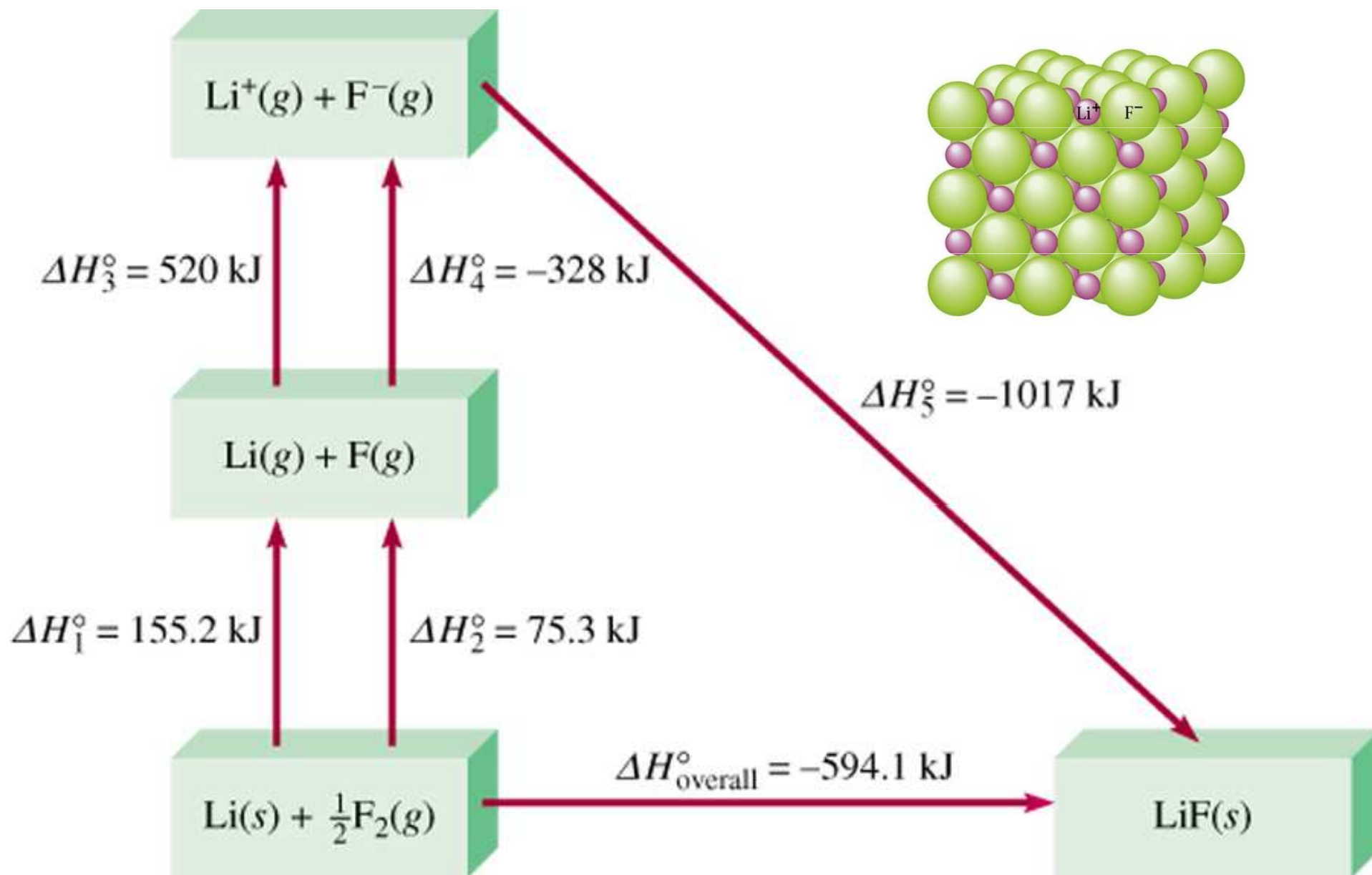
1. Sublimace draslíku
 2. Disociace chloru
 3. Ionizace draslíku (E_i)
 4. Vznik Cl^- aniontu (E_{ea})
 5. Vznik tuhého KCl
- Suma reakcí a energií

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

Born-Haber cycle



Bornův-Haberův cyklus pro určení mřížkové energie

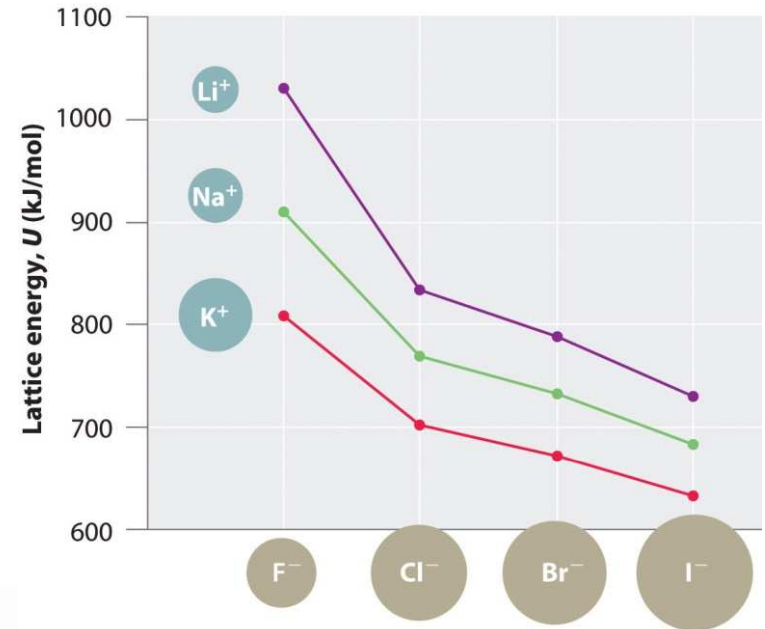


$$\Delta H_{\text{overall}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

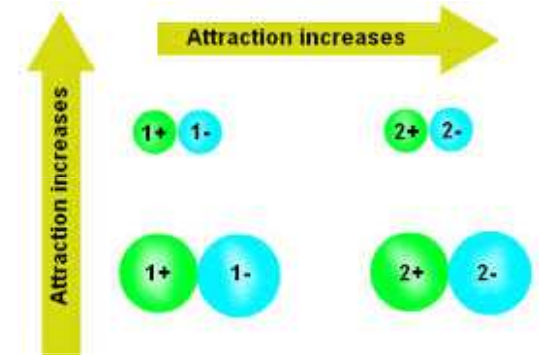
Mřížková energie

6. Explain the lattice energy and melting point trends:

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

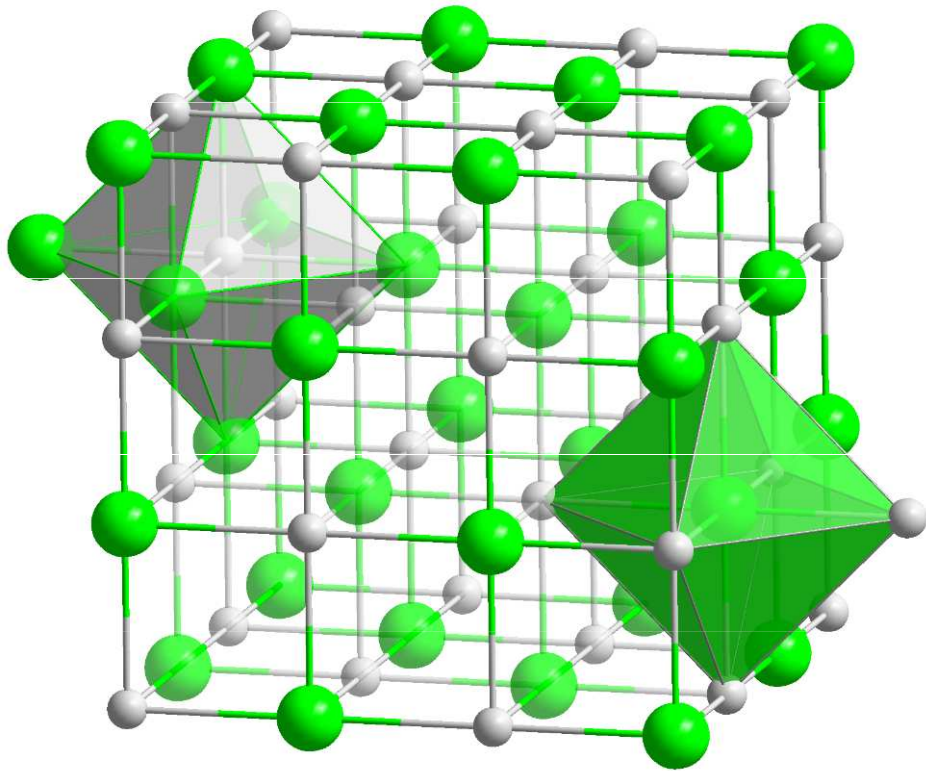


| IA | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | IX | |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--|--|--|--|----|--|
| 1 | 2A | | | | | | | | | | | 3A | 4A | 5A | 6A | 7A | 2 | | | | | | |
| H | He | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | | | | | | |
| 1.008 | 4.00 | | | | | | | | | | | 10.81 | 12.01 | 14.01 | 16.00 | 19.00 | 20.18 | | | | | | |
| 3 Li 6.94 | 4 Be 9.01 | | | | | | | | | | | 13 Al 26.98 | 14 Si 28.09 | 15 P 30.97 | 16 S 32.07 | 17 Cl 35.45 | 18 Ar 39.95 | | | | | | |
| 11 Na 22.99 | 12 Mg 24.31 | 3B | 4B | 5B | 6B | 7B | 8B | 8B | 8B | 10B | 2B | 31 Ga 69.72 | 32 Ge 72.61 | 33 As 74.92 | 34 Se 78.96 | 35 Br 79.90 | 36 Kr 83.80 | | | | | | |
| 19 K 39.10 | 20 Ca 40.08 | 21 Sc 44.96 | 22 Ti 47.88 | 23 V 50.94 | 24 Cr 52.00 | 25 Mn 54.94 | 26 Fe 55.85 | 27 Co 58.93 | 28 Ni 58.69 | 29 Cu 63.55 | 30 Zn 65.39 | 49 In 114.82 | 50 Sn 118.71 | 51 Sb 121.76 | 52 Te 127.60 | 53 I 126.90 | 54 Xe 131.29 | | | | | | |
| 37 Rb 85.47 | 38 Sr 87.62 | 39 Y 88.91 | 40 Zr 91.22 | 41 Nb 92.91 | 42 Mo 95.94 | 43 Tc (97.9) | 44 Ru 101.07 | 45 Rh 102.91 | 46 Pd 106.42 | 47 Ag 107.87 | 48 Cd 112.41 | 81 Tl 204.38 | 82 Pb 207.2 | 83 Bi 208.98 | 84 Po (209) | 85 At (210) | 86 Rn (222) | | | | | | |
| 55 Cs 132.91 | 56 Ba 137.33 | 57 La 138.91 | 72 Hf 178.49 | 73 Ta 180.95 | 74 W 183.85 | 75 Re 186.21 | 76 Os 190.2 | 77 Ir 192.22 | 78 Pt 195.08 | 79 Au 197.97 | 80 Hg 200.59 | 81 Tl 204.38 | 82 Pb 207.2 | 83 Bi 208.98 | 84 Po (209) | 85 At (210) | 86 Rn (222) | | | | | | |
| 87 Fr 223.02 | 88 Ra 226.03 | 89 Ac 227.03 | 104 Rf (261) | 105 Db (262) | 106 Sg (263) | 107 Bh (262) | 108 Hs (265) | 109 Mt (266) | 110 Ds (281) | 111 Rg (281) | 112 Cn (285) | | | | | | | | | | | | |

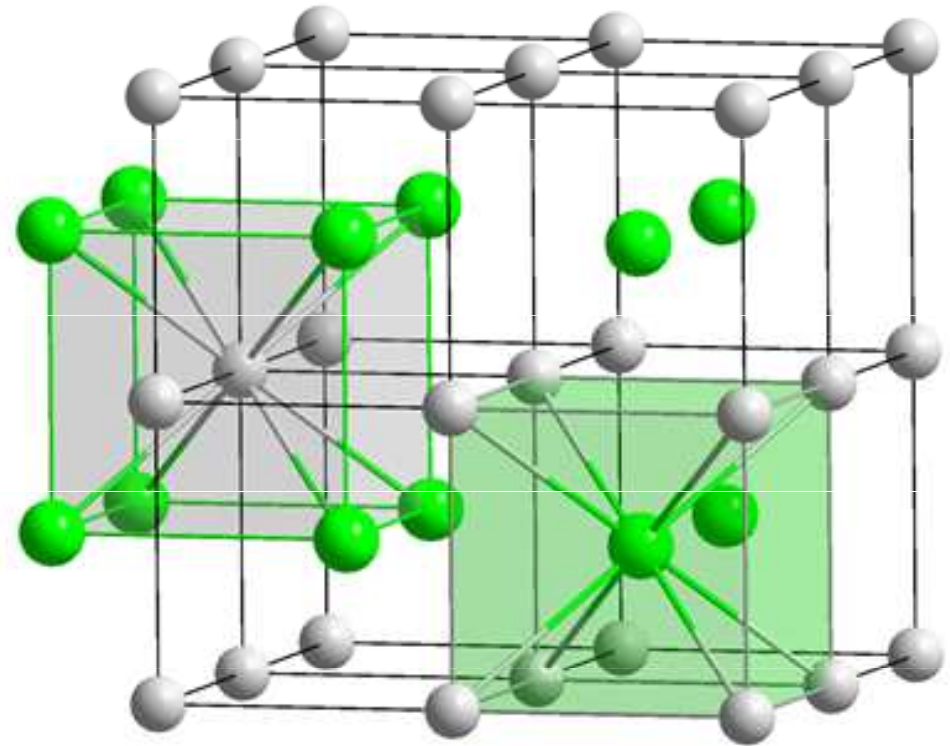


| | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| 58 Ce 140.12 | 59 Pr 140.91 | 60 Nd 144.24 | 61 Pm (145) | 62 Sm 150.36 | 63 Eu 152.07 | 64 Gd 157.25 | 65 Tb 158.93 | 66 Dy 162.5 | 67 Ho 164.93 | 68 Er 167.26 | 69 Tm 168.93 | 70 Yb 173.04 | 71 Lu 174.97 |
| 90 Th 232.04 | 91 Pa 231.04 | 92 U 238.03 | 93 Np 237.05 | 94 Pu (240) | 95 Am 243.06 | 96 Cm (247) | 97 Bk (248) | 98 Cf (251) | 99 Es 252.08 | 100 Fm 257.10 | 101 Md (257) | 102 No 259.10 | 103 Lr 262.11 |

Struktura iontových krystalů typu AX

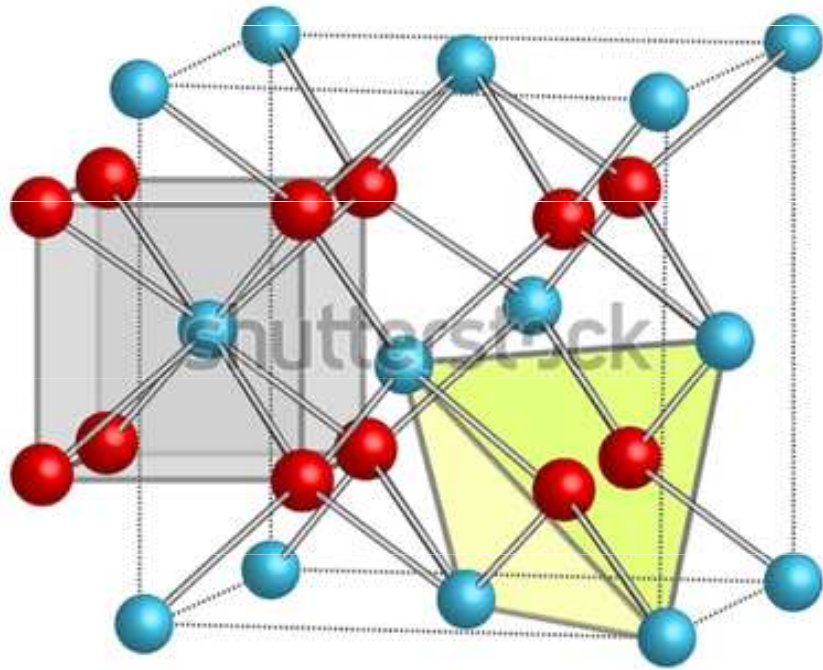


Struktura NaCl
(fcc)

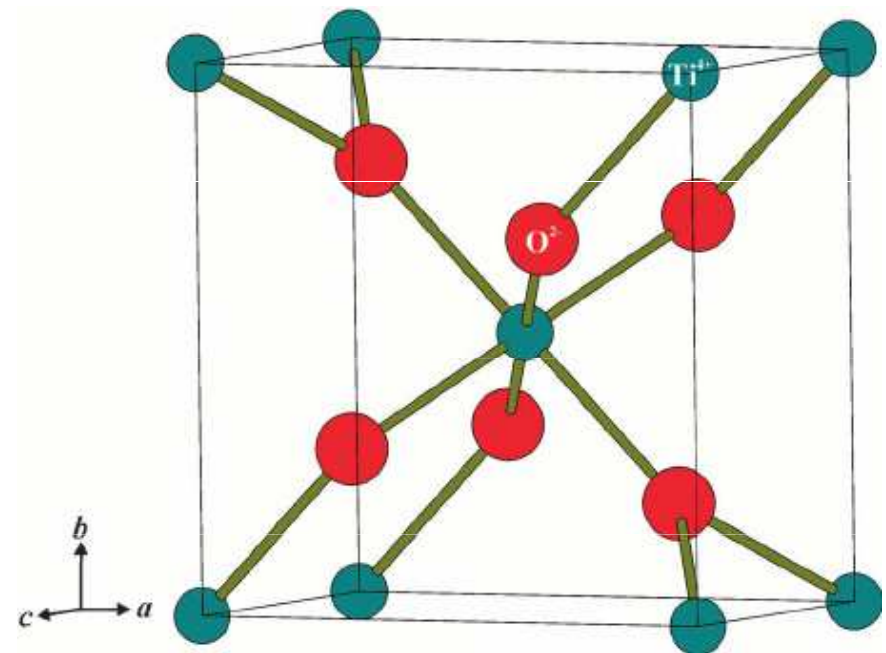


Struktura CsCl
(bcc)

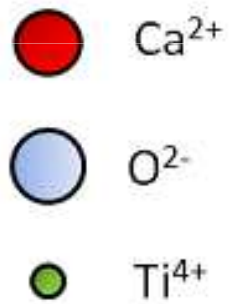
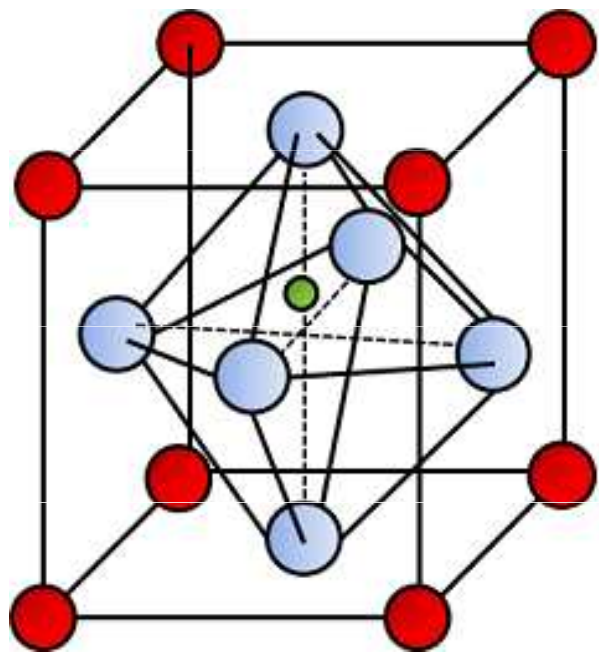
Struktura iontových krystalů typu AX_2



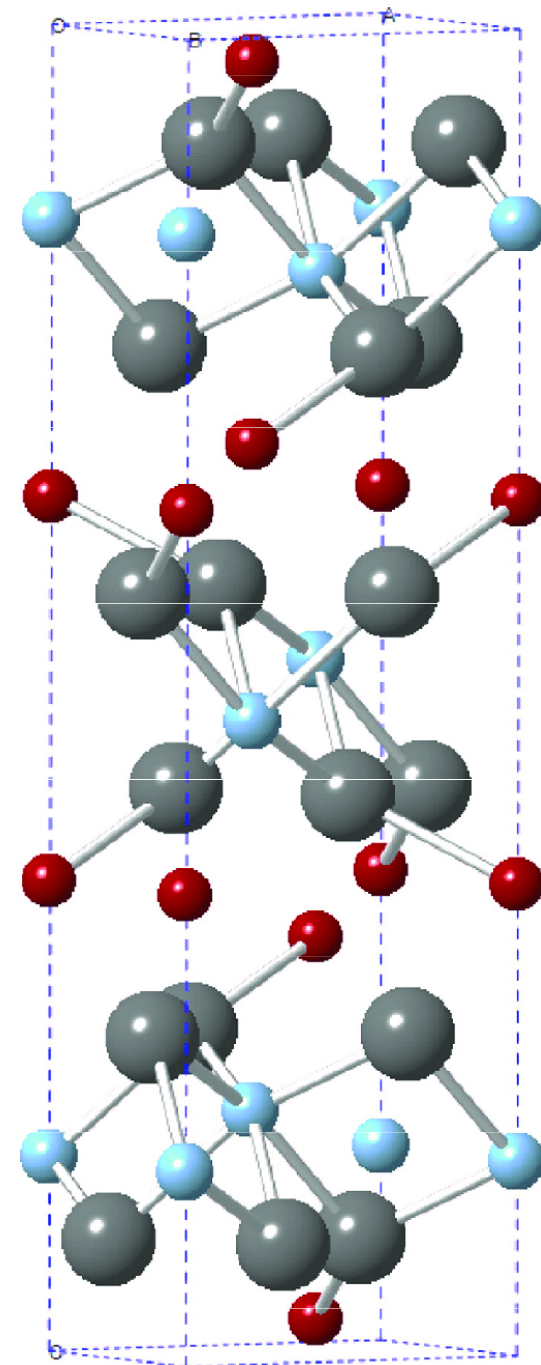
Struktura fluoritu CaF_2
(fcc)



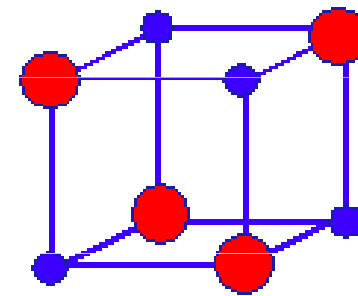
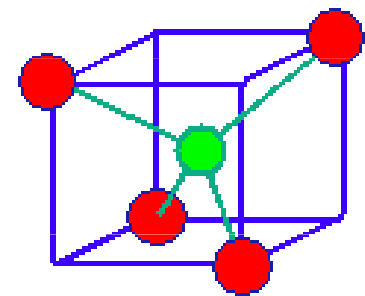
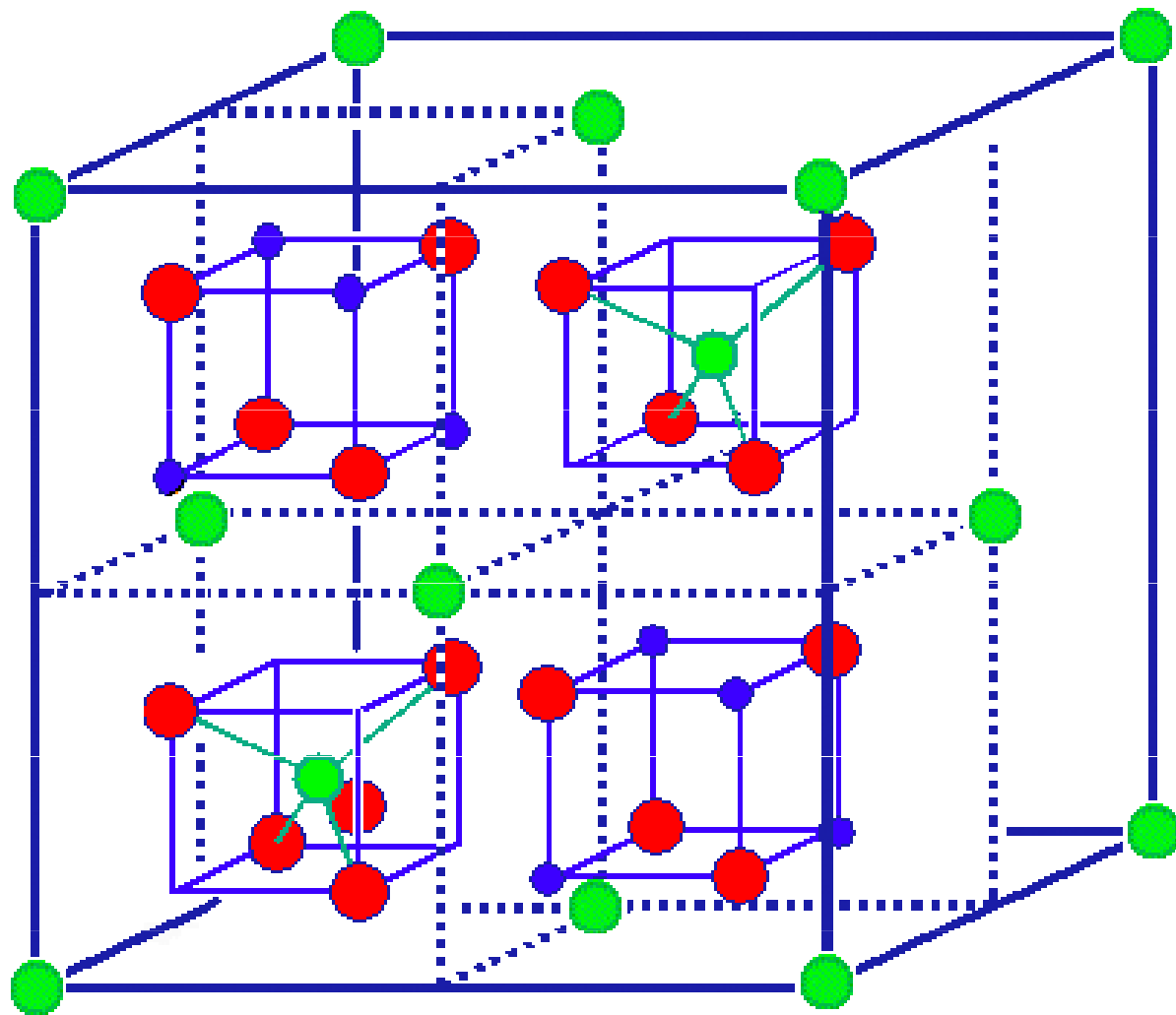
Struktura rutilu TiO_2
(bcc)






Perovskit (BaTiO_3 nebo CaTiO_3)

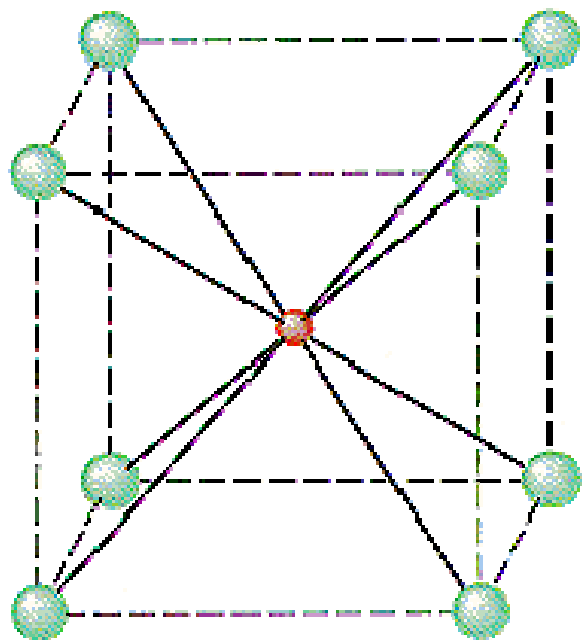


Ilmenit (FeTiO_3)

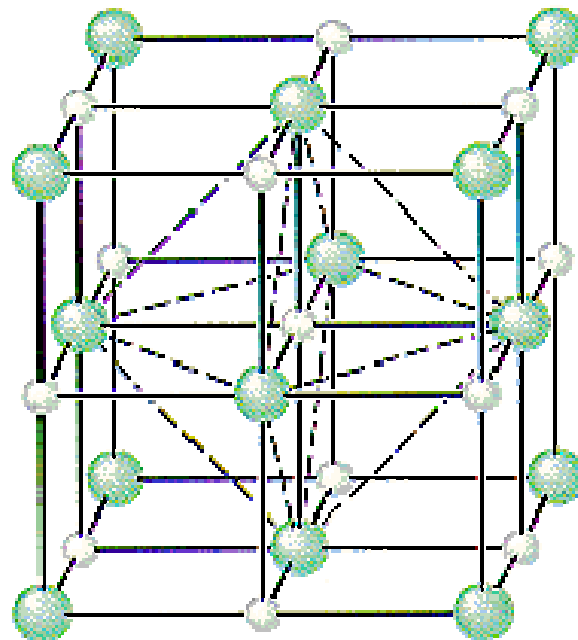


-  Oxygen
-  B (octahedral)
-  A (tetrahedral)

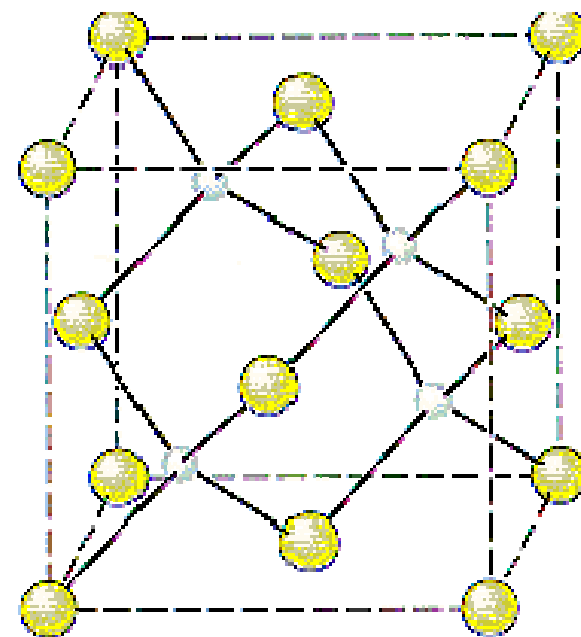
spinel (MgAl₂O₄)



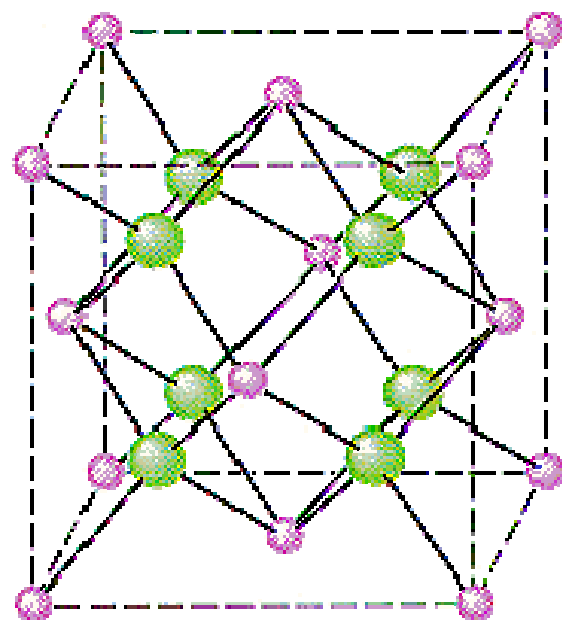
CsCl



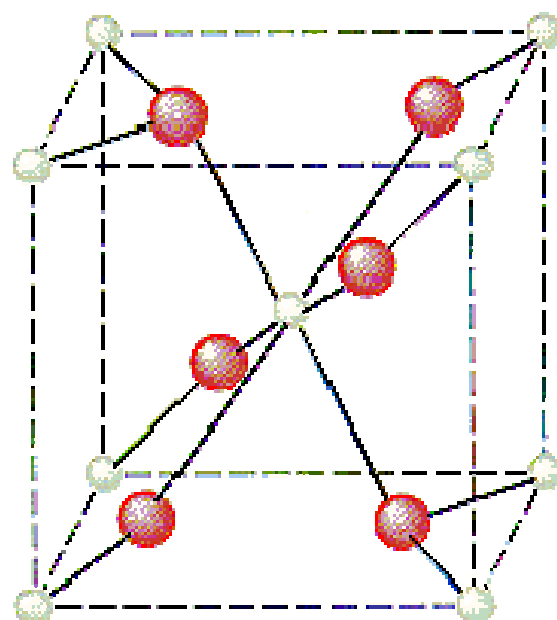
NaCl



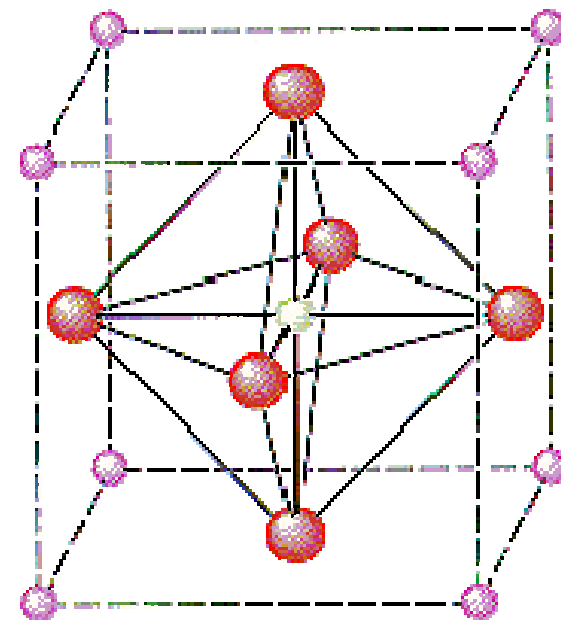
Zinc blende (cubic ZnS)



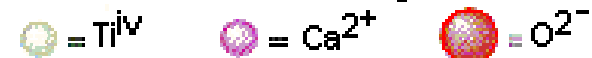
Fluorite (CaF_2)



Rutile (TiO_2)



Perovskite (CaTiO_3)



Izomorfie

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

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

Příklady:

1. Síran draselný a síran amonný jsou izomorfní. Oba krystalují v kosočtverečné soustavě.
2. K_2SO_4 , K_2SeO_4 , K_2CrO_4 a $KMnO_4$ jsou izomorfní. Mají stejný typ aniontu XO_4^{2-} .
3. LiCl a KCl nejsou izomorfní, netvoří směsné krystaly. Délka hrany elementární buňky je u KCl 0.626 nm, u LiCl 0.515 nm.
4. Olivín je kosočtverečný minerál s proměnlivým podílem železa (iontový poloměr 0,86 Å) a hořčíku (iontový poloměr 0,80 Å). Podobně existuje řada směsných krystalů také mezi fayalitem Fe_2SiO_4 a forsteritem Mg_2SiO_4 .

Izomorfní krystaly tvoří skalice, kamence, schoenity a spinely.

Atomové kovalentní (valenční) krystaly

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

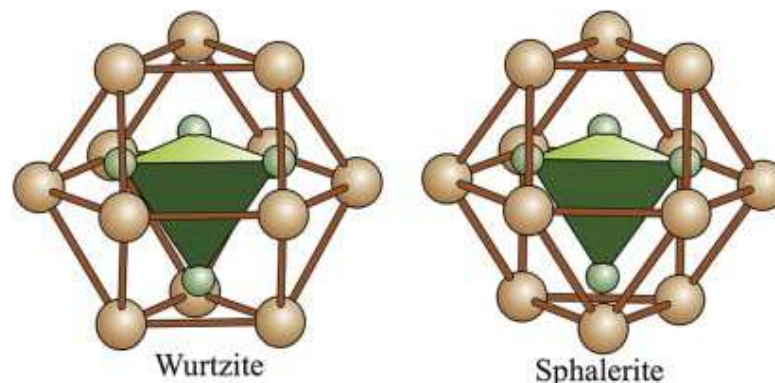
Diamant: b.t. > 3500 °C, b.v. = 4200 °C

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

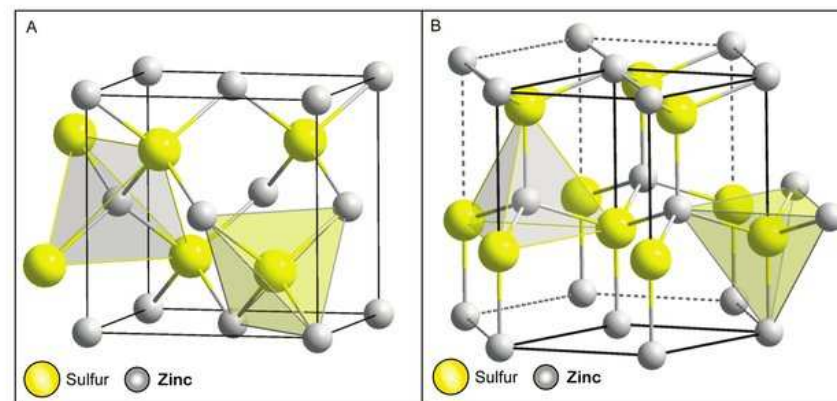
Nitrid hliníku, AlN: sublimuje kolem 2000 °C

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

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



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



A. kubická struktura sfaleritu.

B. hexagonální struktura wurtzitu

Pravidlo 8 – N

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

Platí pouze tehdy, je-li splněno oktetové pravidlo.

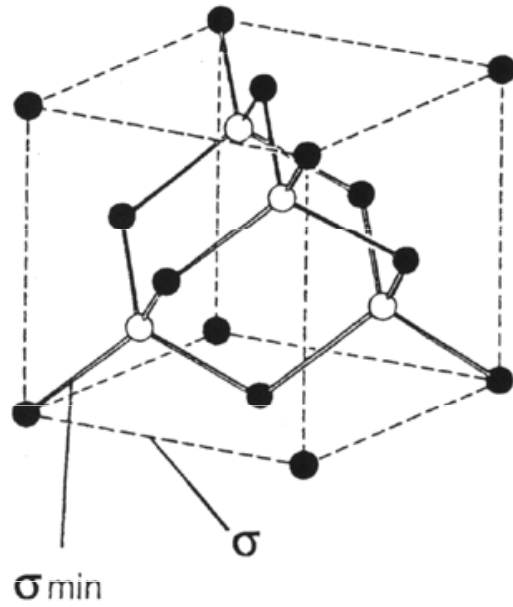
Vzácné plyny: existují pouze v atomární formě ($8 - N = 8 - 8 = 0$).

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

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

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

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

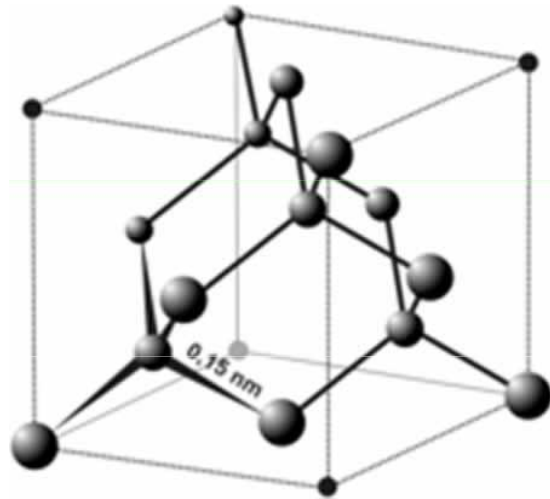


diamond lattice

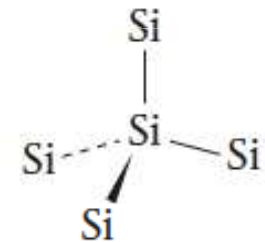
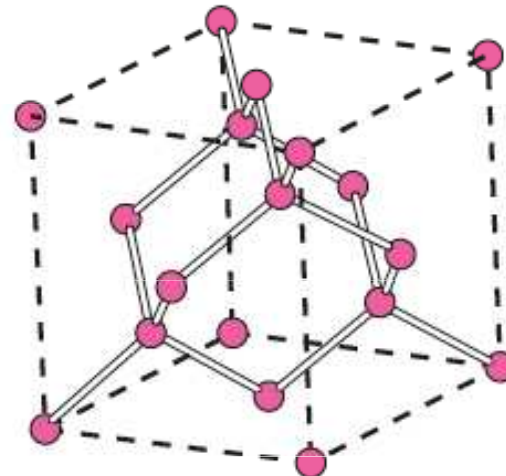
| | σ [nm] | σ_{\min} [nm] |
|-----------|---------------|----------------------|
| diamond | 0.357 | 0.154 |
| silicon | 0.543 | 0.235 |
| germanium | 0.565 | 0.245 |
| tin | 0.646 | 0.281 |

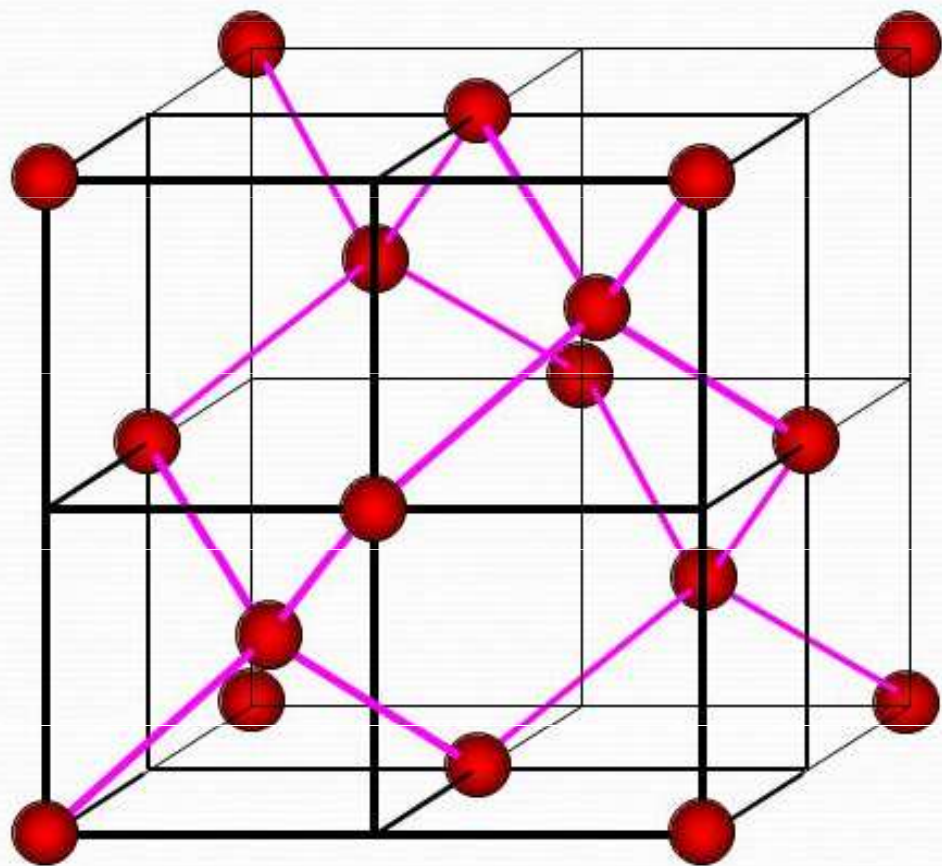
cubic zinc blende lattice

| | |
|--------------|-------|
| ZnS | 0.541 |
| β -SiC | 0.435 |
| GaAs | 0.565 |

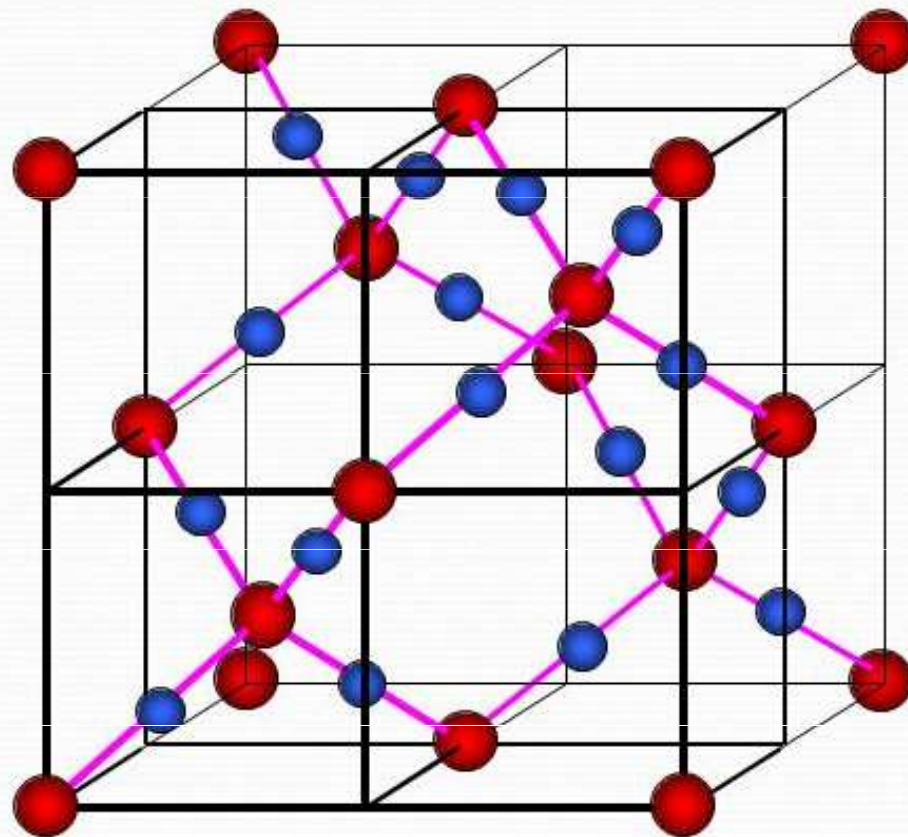


diamant





Křemík (Si)



Kristobalit (SiO₂)

Grimm–Sommerfeldovo pravidlo

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

Příklady:

IV. skupina: SiC,

III.-V. skupina: InP, GaAs

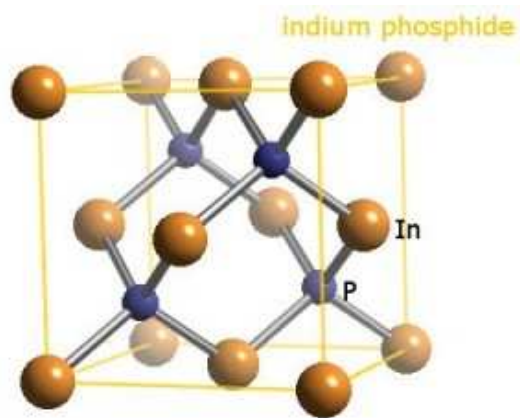
II.-VI. skupina: CdS, CdSe

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

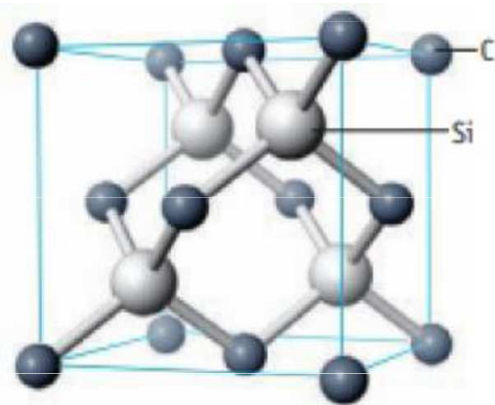
Např. vazba Ge–Ge v germaniu, vazba Ga–As v galium arsenidu, vazba Zn–Se v ZnSe a vazba Cu–Br v CuBr mají délky skoro stejné (v rozmezí 244.7 pm to 246 pm).

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

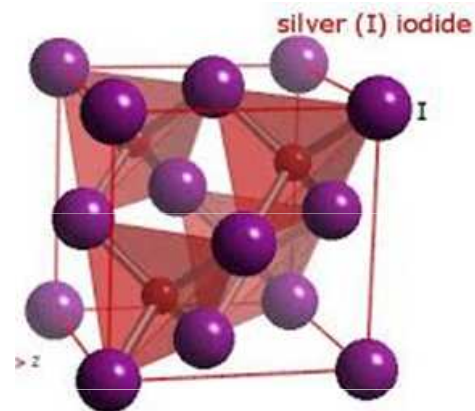
Např. CuGe_2P_3 má sfaleritovou strukturu.



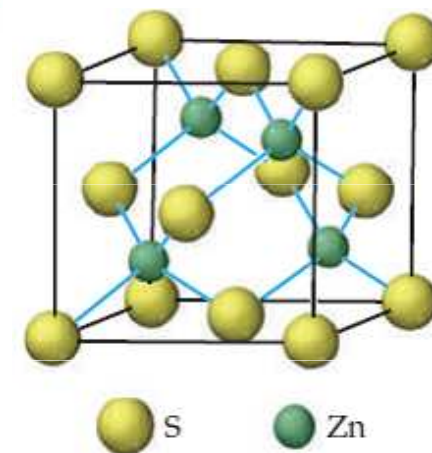
3:5



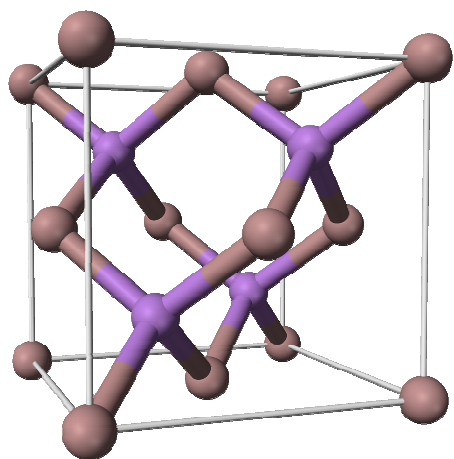
4:4



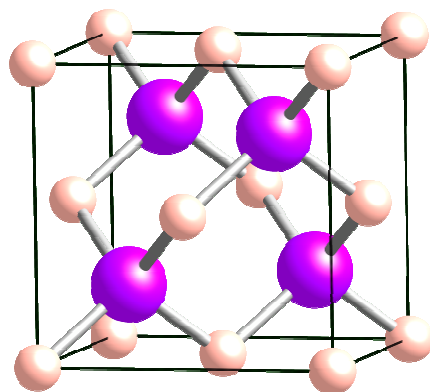
1:7



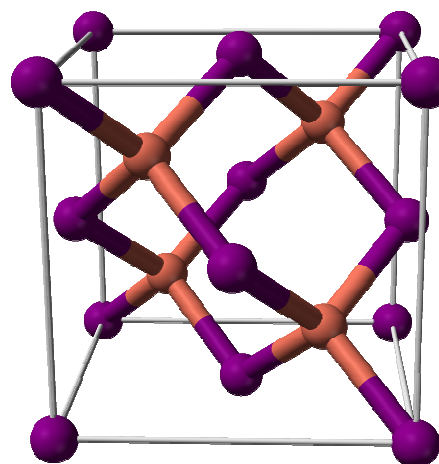
2:6



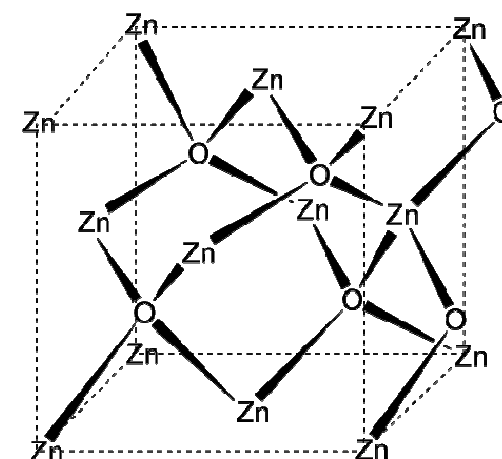
GaAs
3:5



BAs
3:5



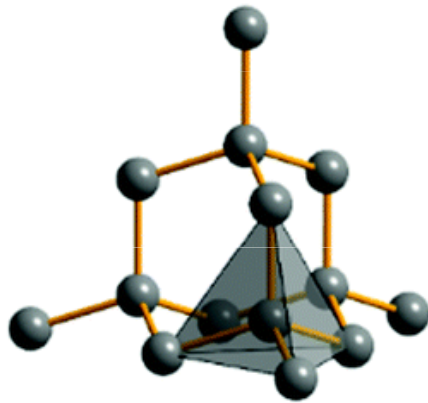
CuI
1:7



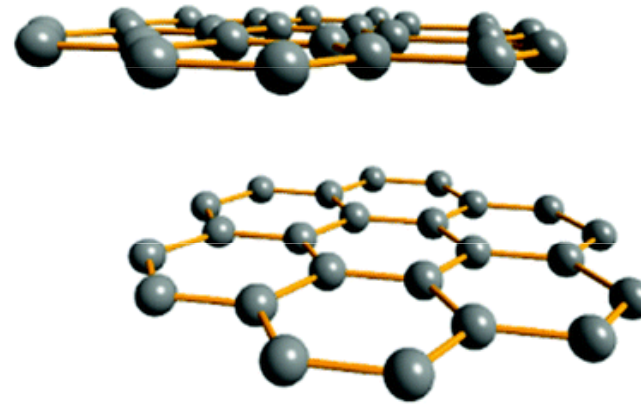
2:6

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

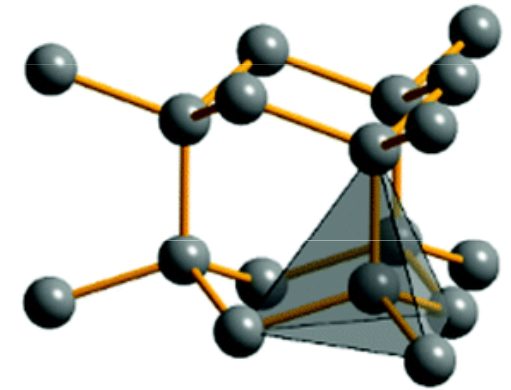
Carbon



Diamond
 $Fd\bar{3}m$



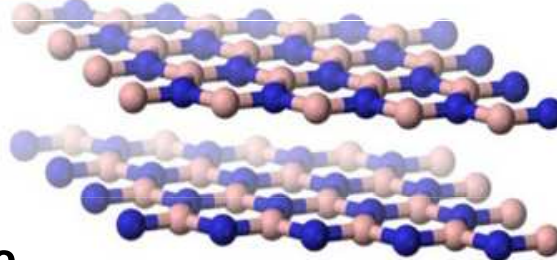
Graphite
 $P6_3/mmc$



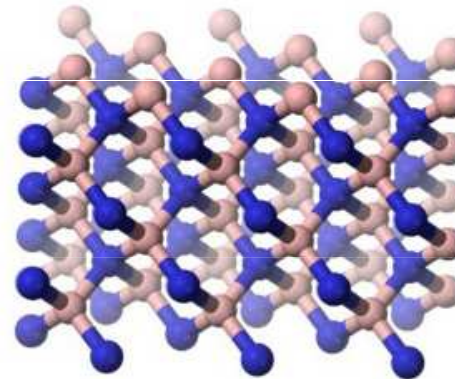
Lonsdaleite
 $P6_3/mmc$



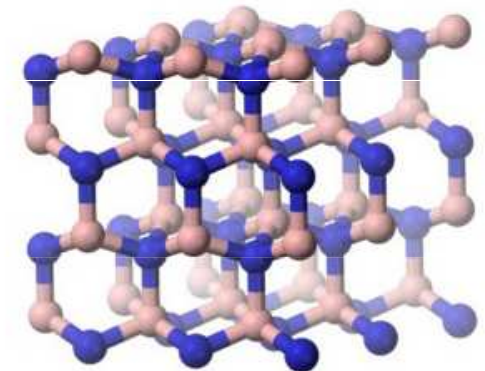
Boron nitride



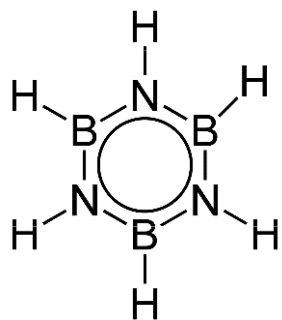
Hexagonal form (h-BN)
hexagonal
analogous to graphite



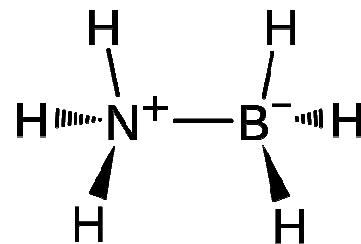
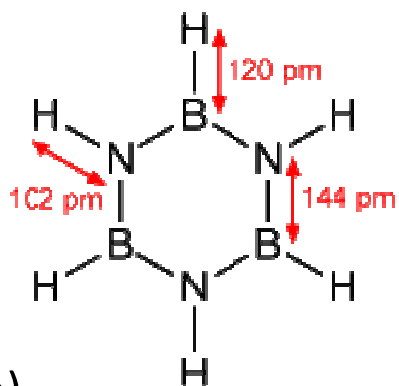
Cubic form (c-BN)
sphalerite structure
analogous to diamond



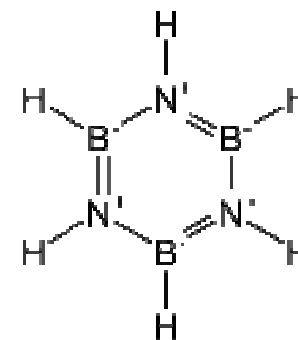
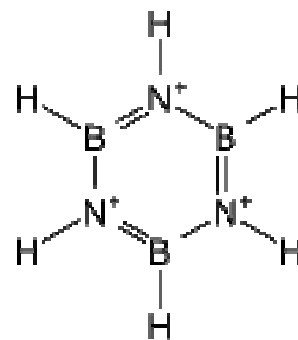
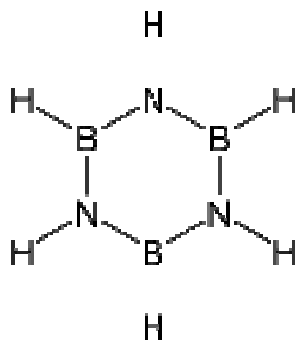
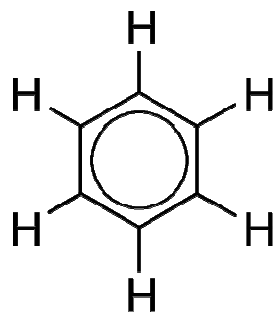
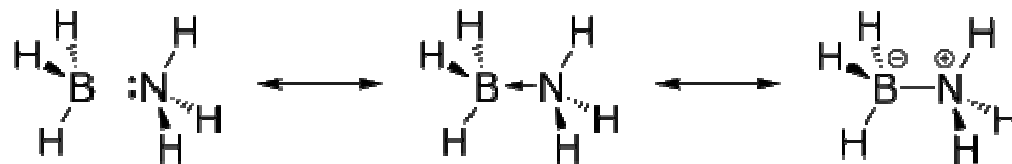
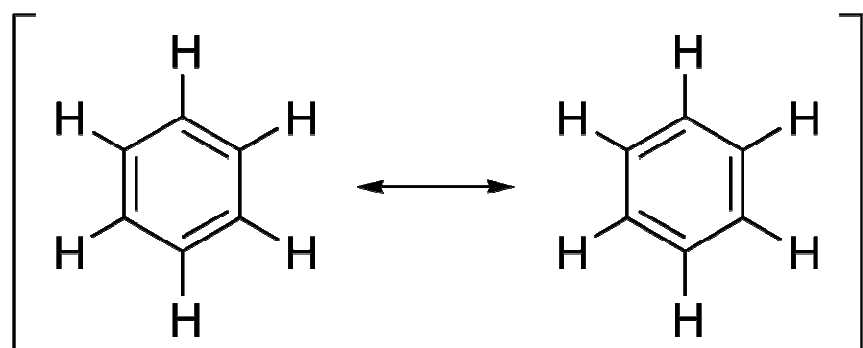
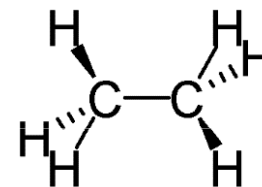
Wurtzite form (w-BN)
wurtzite structure
analogous to lonsdaleite



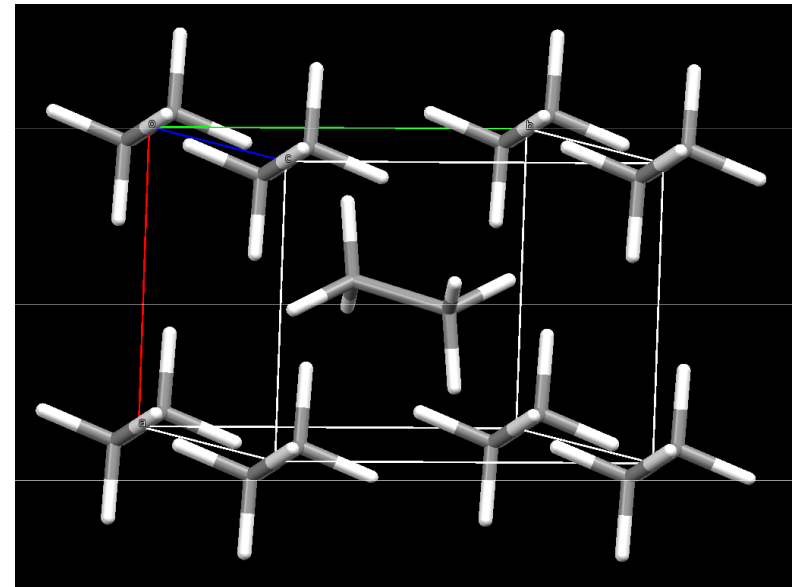
Borazol (borazin)



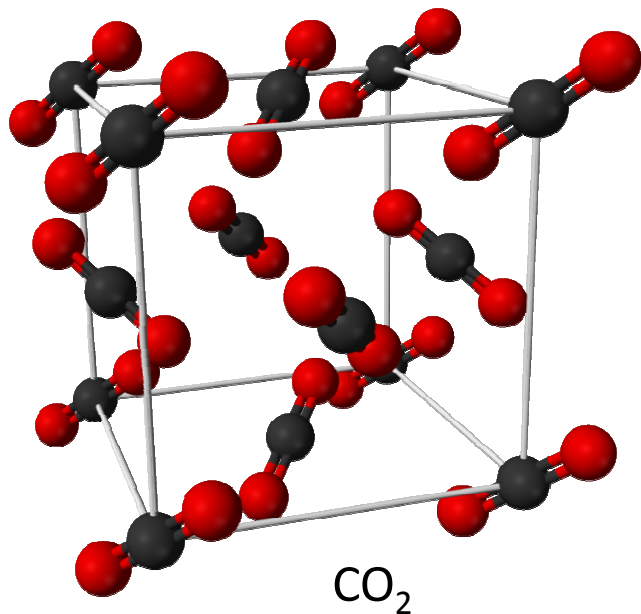
Borazan



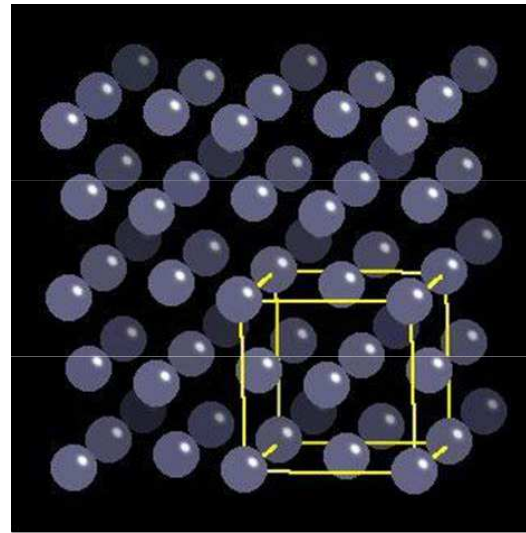
Krystaly s van der Waalsovými silami



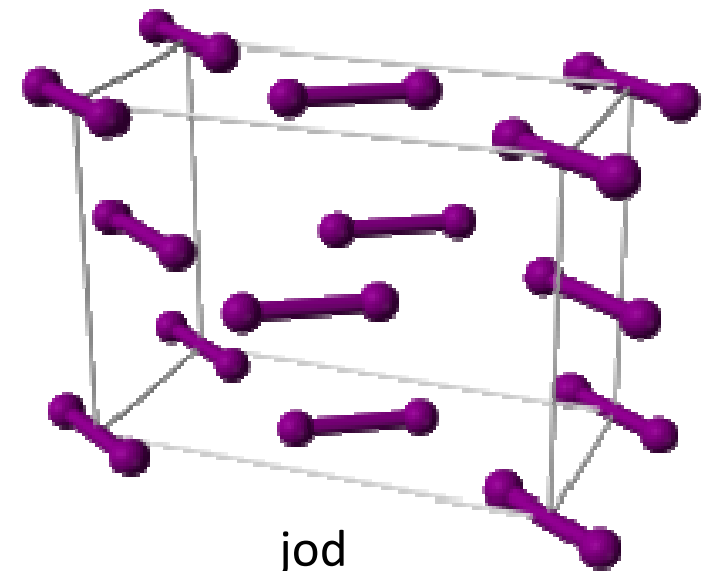
Ethan



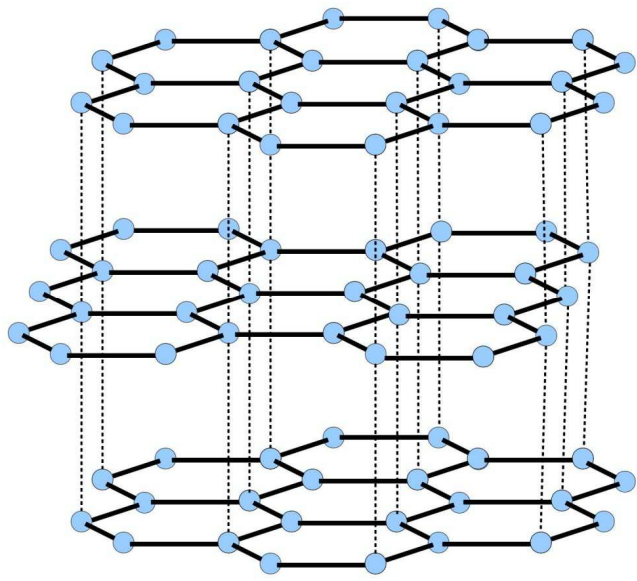
CO₂



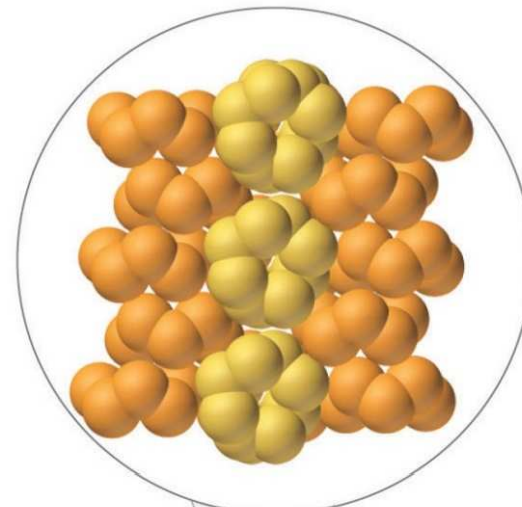
argon



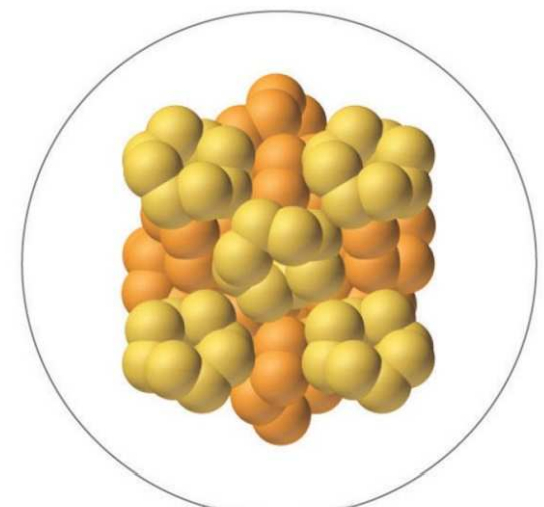
jod



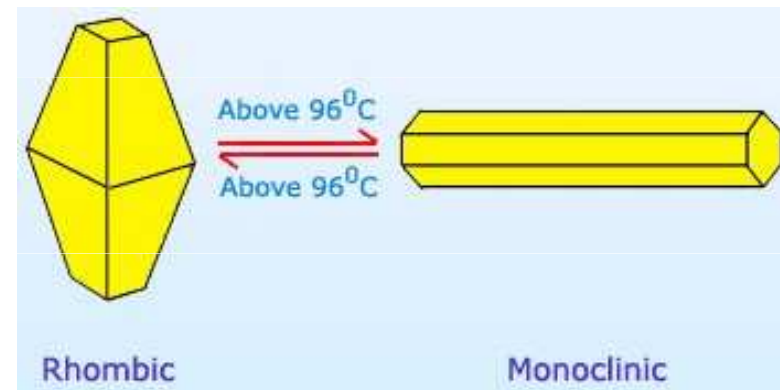
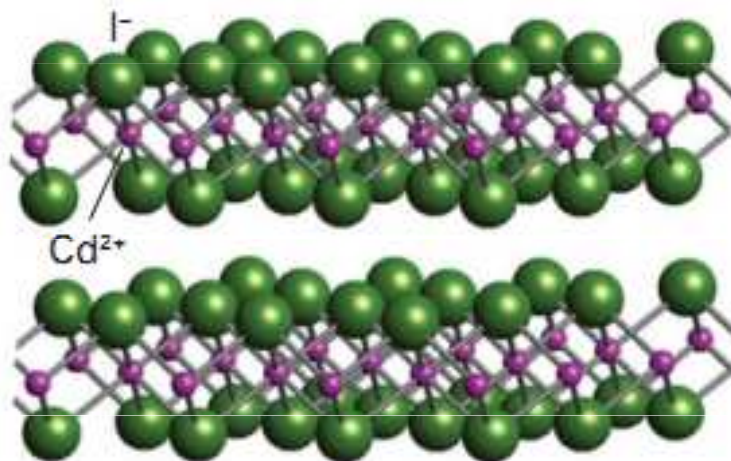
grafit



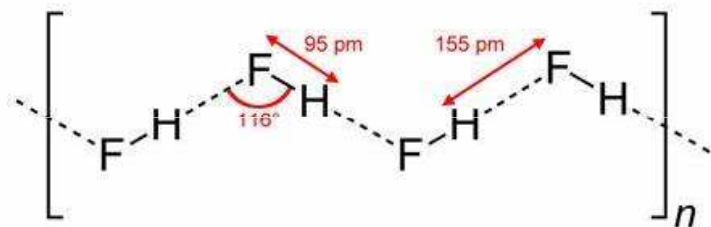
Orthorhombic sulfur (S_α)



Monoclinic sulfur (S_β)

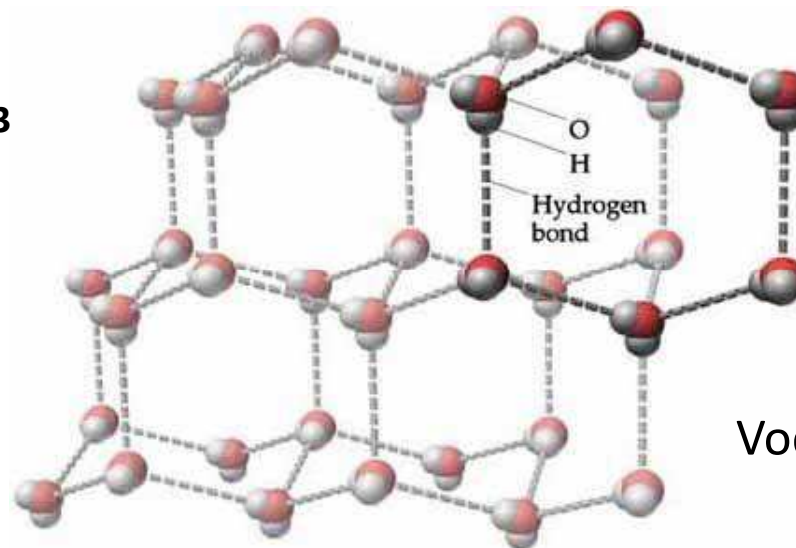


Molekulové krystaly s vodíkovou vazbou

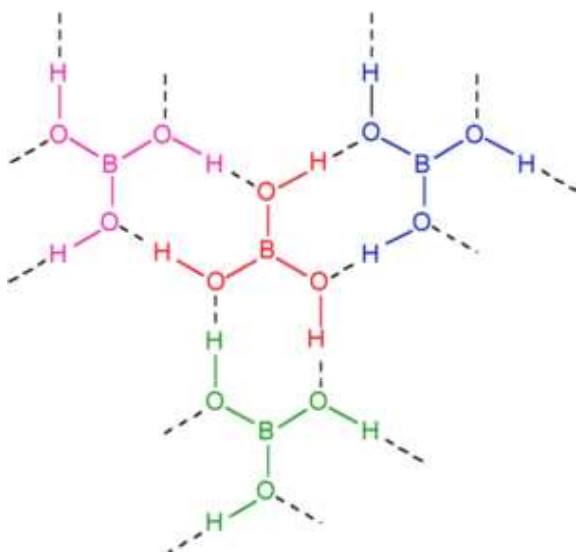


Fluorovodík

sp^3

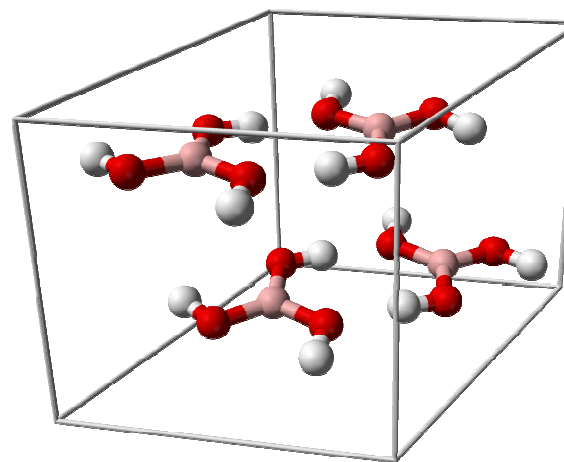


Voda (led)



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

sp^2



Typy krystalů vzhledem k periodické tabulce

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

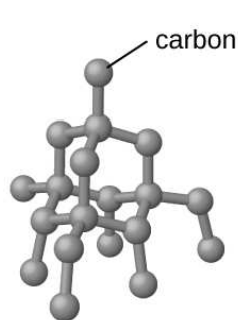
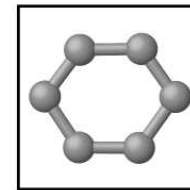
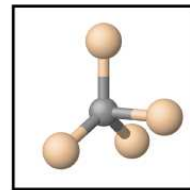
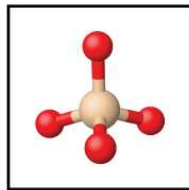
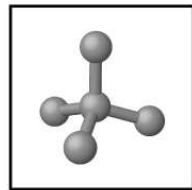
| |
|-------------------------|
| Metallic |
| Network Covalent |
| Molecular |

Kovalentní pevné látky

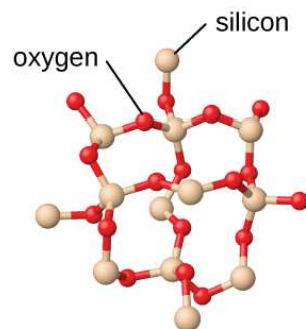
Amorfní: nemají velké oblasti pravidelného vnitřního uspořádání.

Krystalické: částice jsou pravidelně uspořádány v krystalické mřížce.

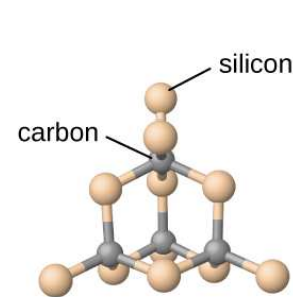
Kovalentní vazby často bývají v krystalické struktuře kombinovány s jiným typem vazeb (iontová, van der Waalsova, vodíková vazba)



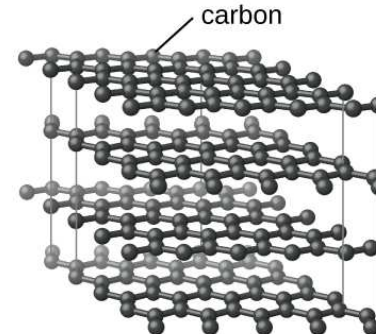
diamond



silicon dioxide



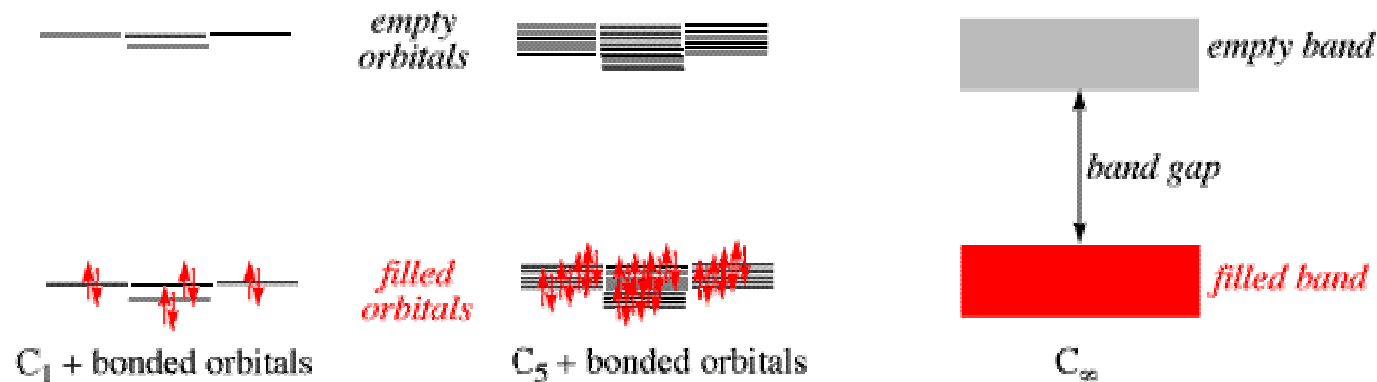
silicon carbide



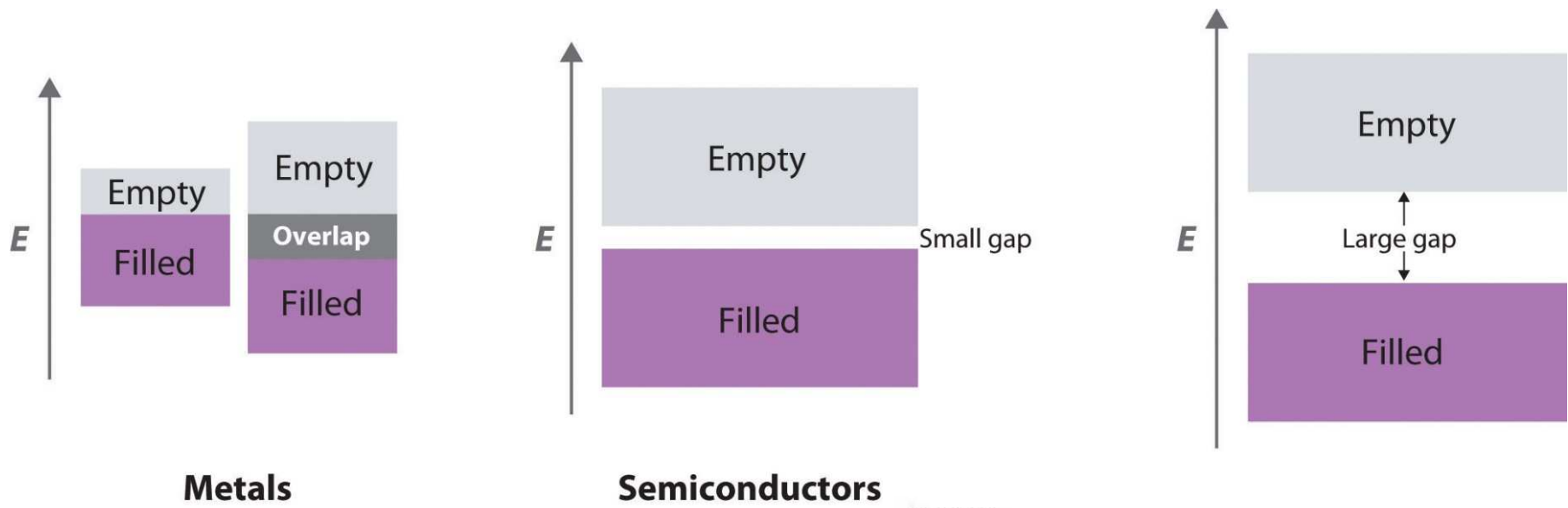
graphite

Pásový model (pásová struktura)

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

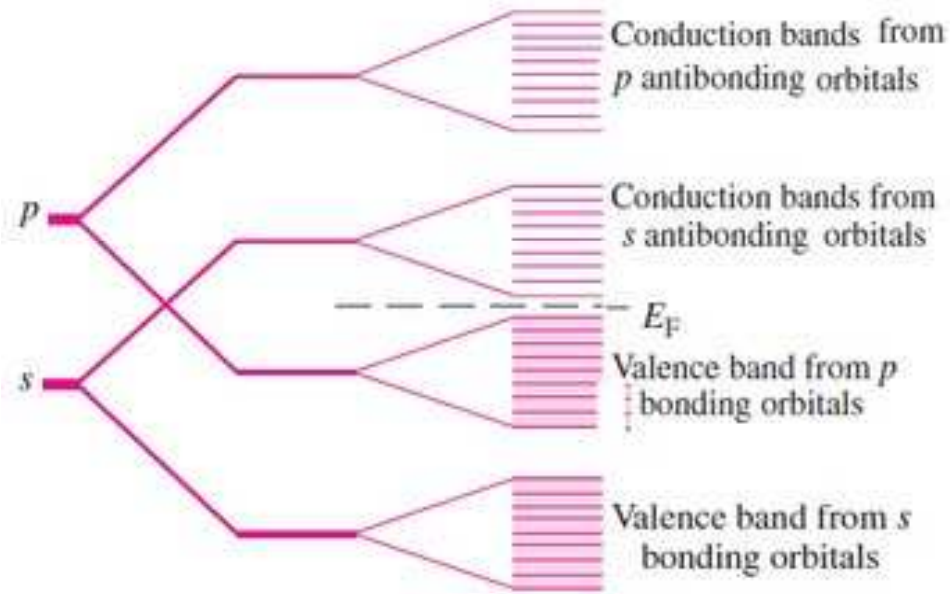


V pevné látce vzniká vždy mnoho elektronových pásů. Tyto pásy se mohou vzájemně překrývat nebo mezi nimi může být určitá mezera, kde se nevyskytuje žádný možný stav a tato mezera se nazývá **zakázaný pás**. Elektrony v látce pak zaplňují elektronové pásy od energeticky nejnižších (nejvýhodnějších) stavů.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

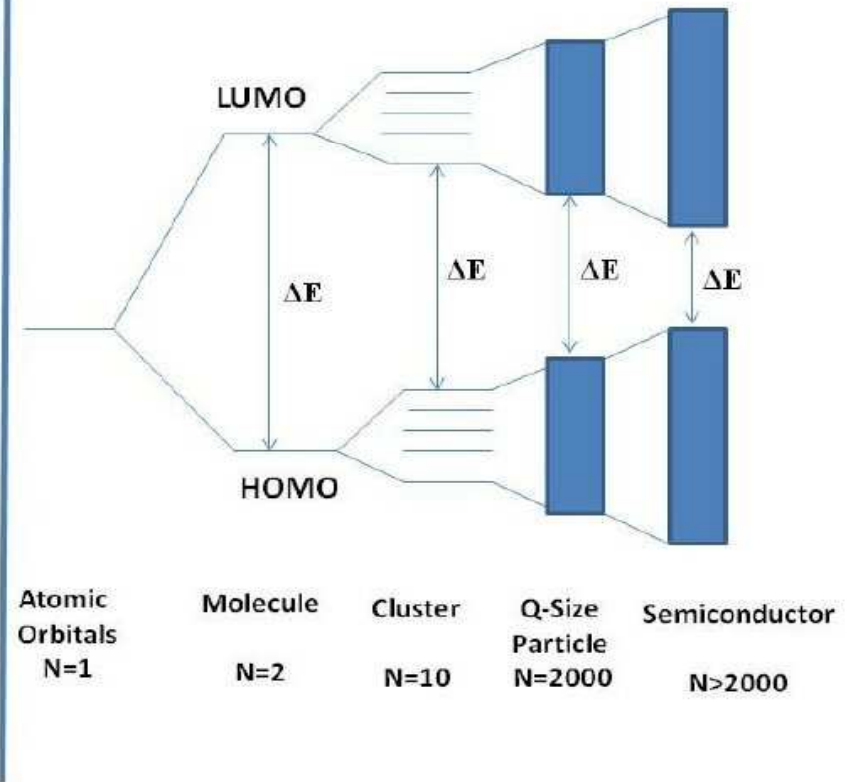


Metals

Semiconductors



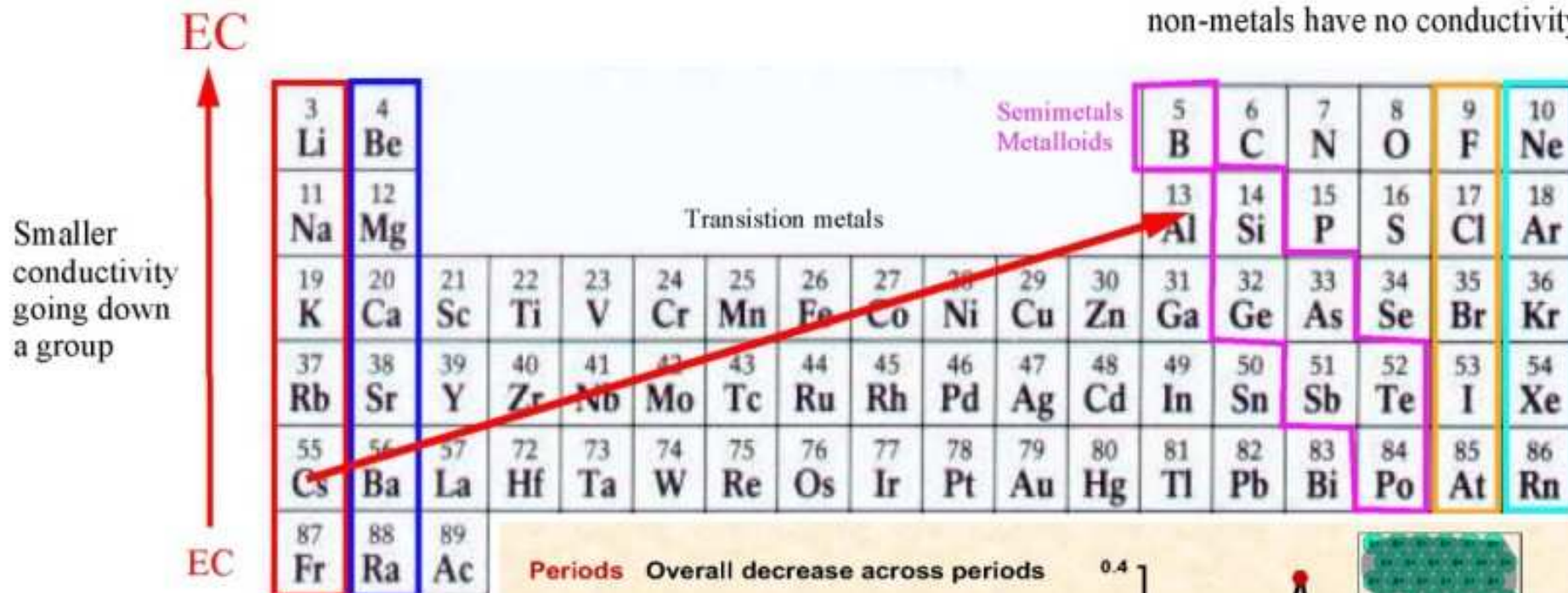
Energy



Electrical conductivity how well a material can conduct electricity

EC = 0

non-metals have no conductivity



Alkali metals
alkaline earth metals

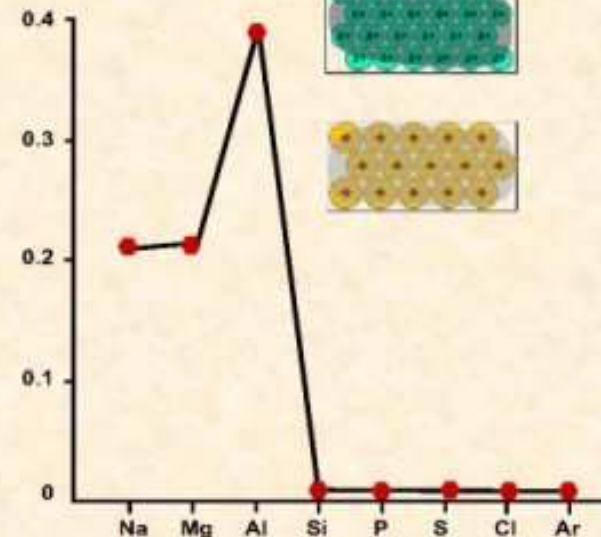
Periods Overall decrease across periods

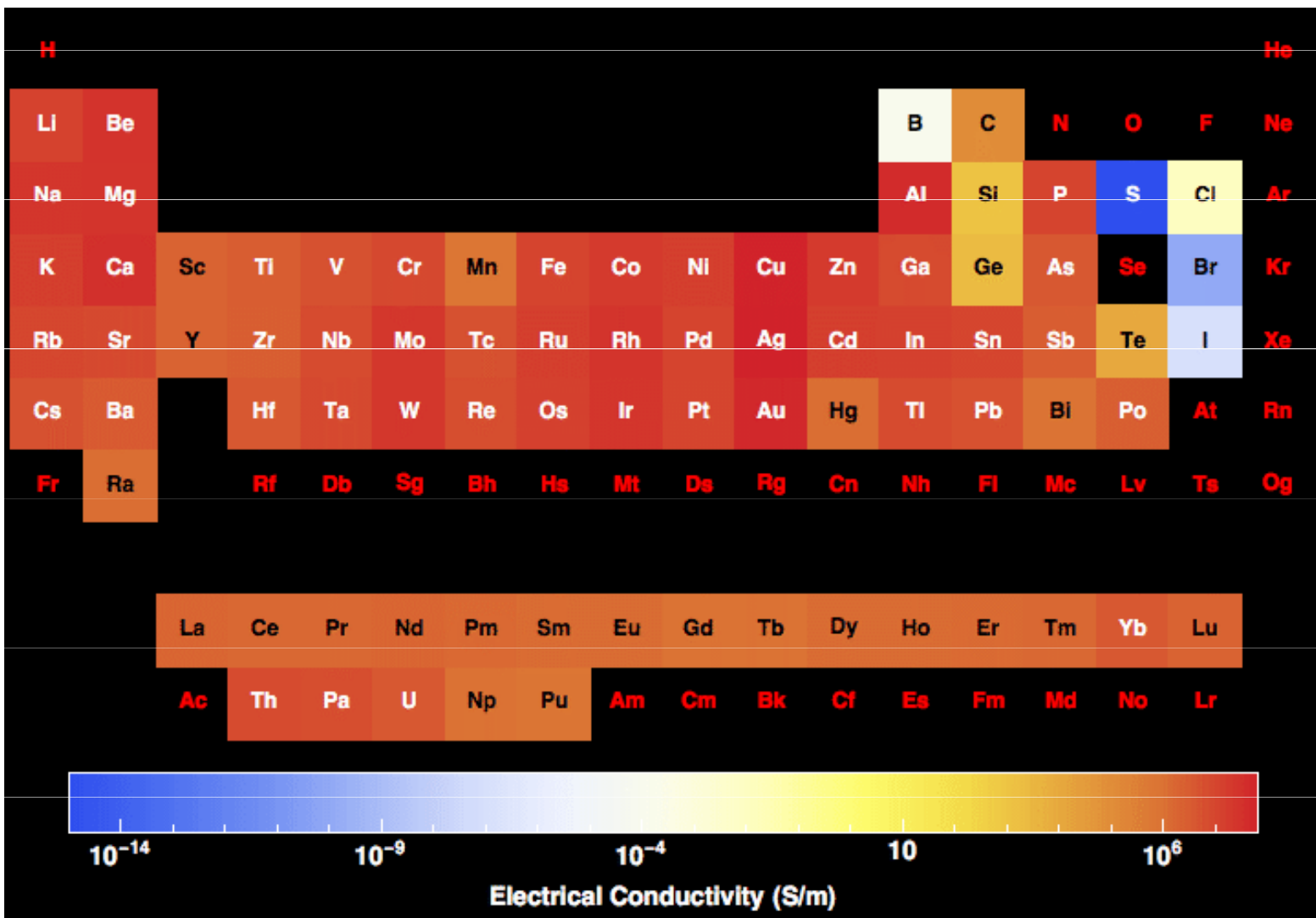
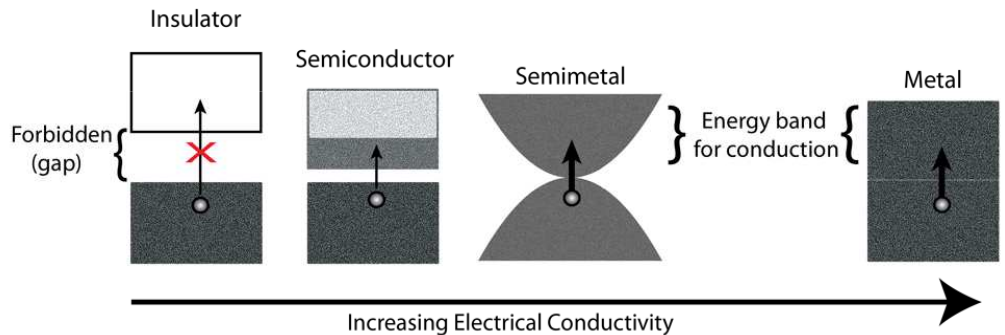
Na, Mg, Al metallic bonding with delocalised electrons

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

Ar monatomic - electrons are held very tightly

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



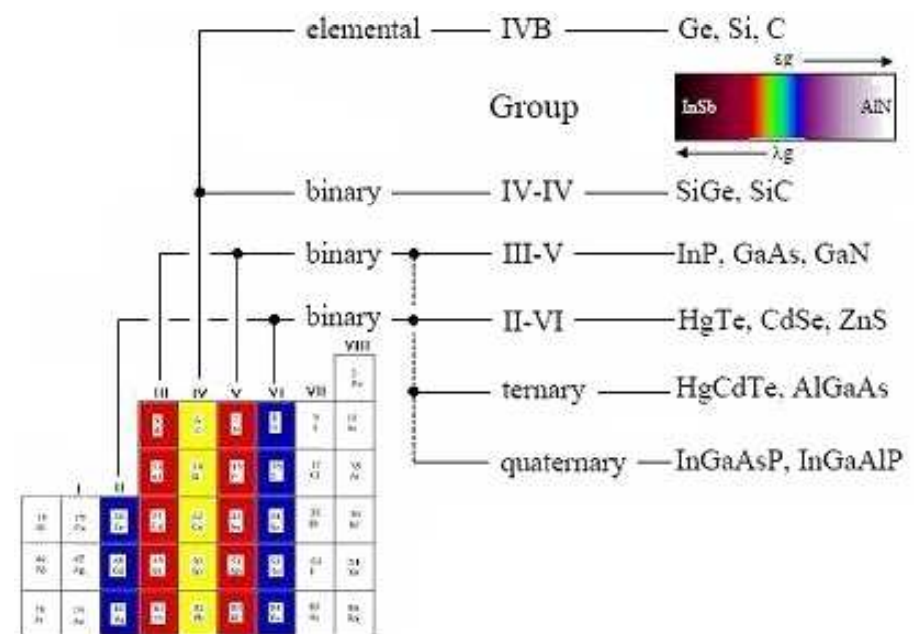
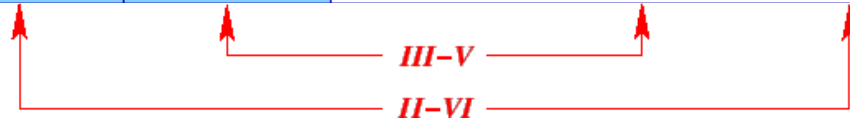


Polovodiče

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

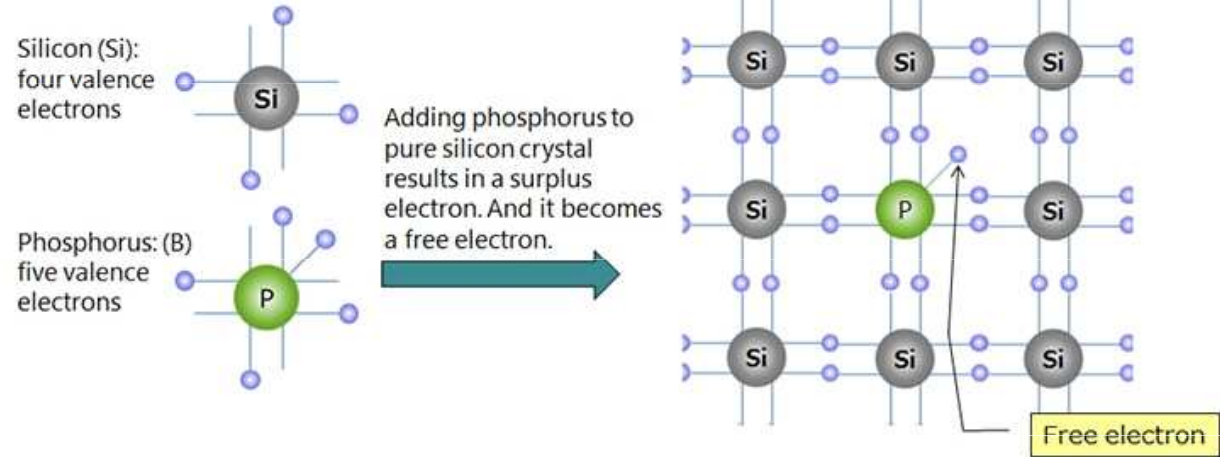
Vlastní polovodiče: Si, Ge, InP, GaAs, CdSe, ... (splňují Grimm-Sommerfeldovo pravidlo)

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

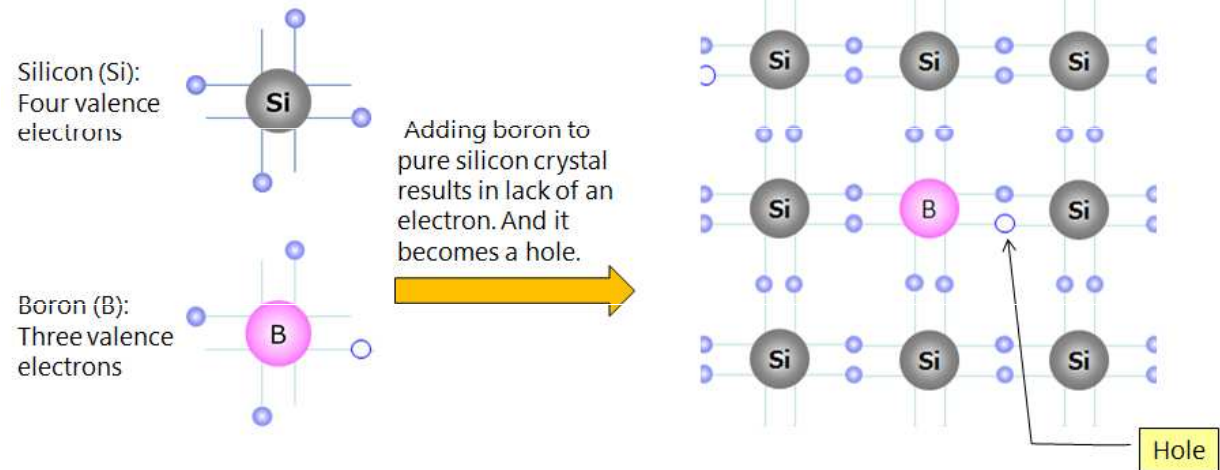


Nevlastní polovodiče

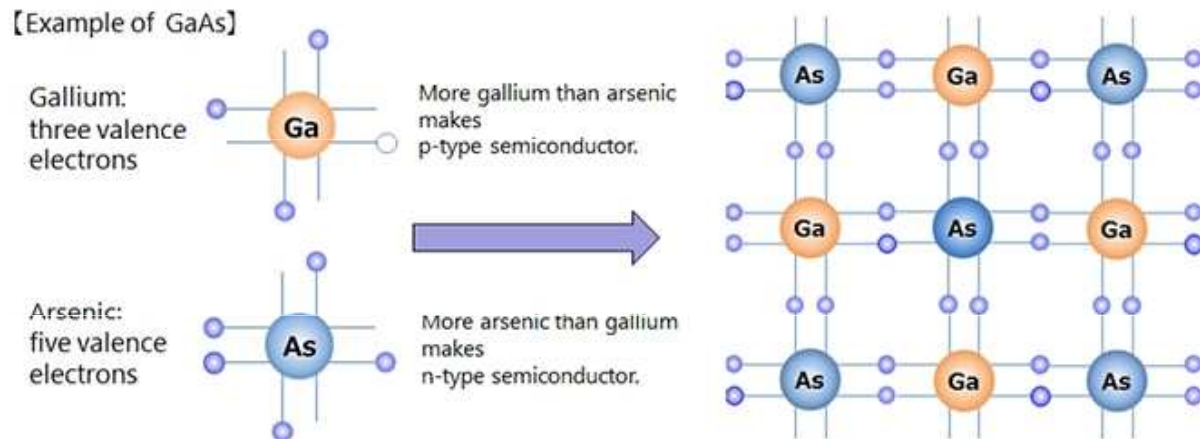
polovodič typu N



polovodič typu P



polovodiče typu P nebo polovodič typu N



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

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

Elemental semiconductors
C(diamond), Si, Ge

B
P-type dopant for C

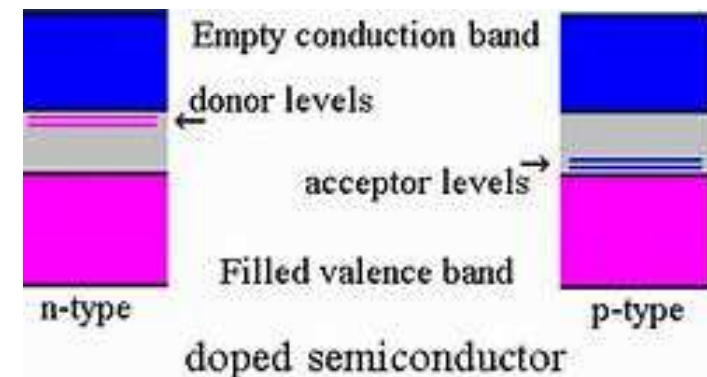
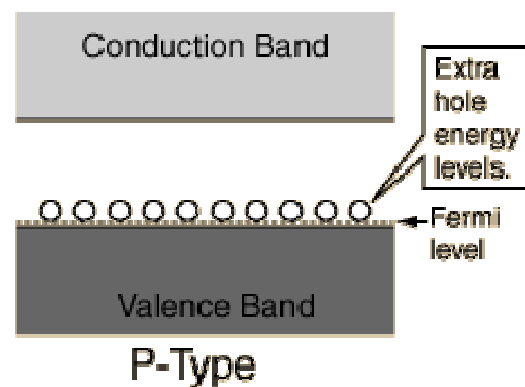
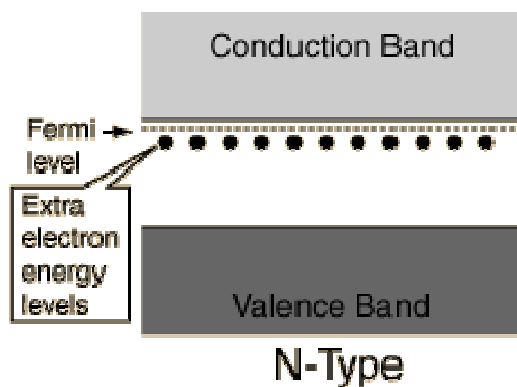
B, Al, Ga, In
P-type dopant for Si

Al, Ga, In
P-type dopant for Ge

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

N, P
N-type dopant for C

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



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

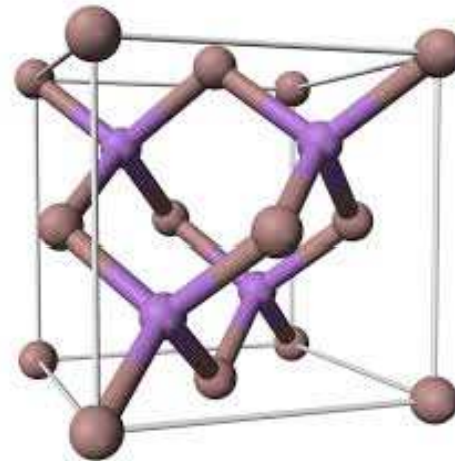
| Material | Symbol | Band gap (eV) at 302K |
|------------------------|------------------------|-----------------------|
| Silicon | <i>Si</i> | 1.11 |
| Selenium | <i>Se</i> | 1.74 |
| Germanium | <i>Ge</i> | 0.67 |
| Silicon carbide | <i>SiC</i> | 2.86 |
| Aluminium phosphide | <i>AlP</i> | 2.45 |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

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

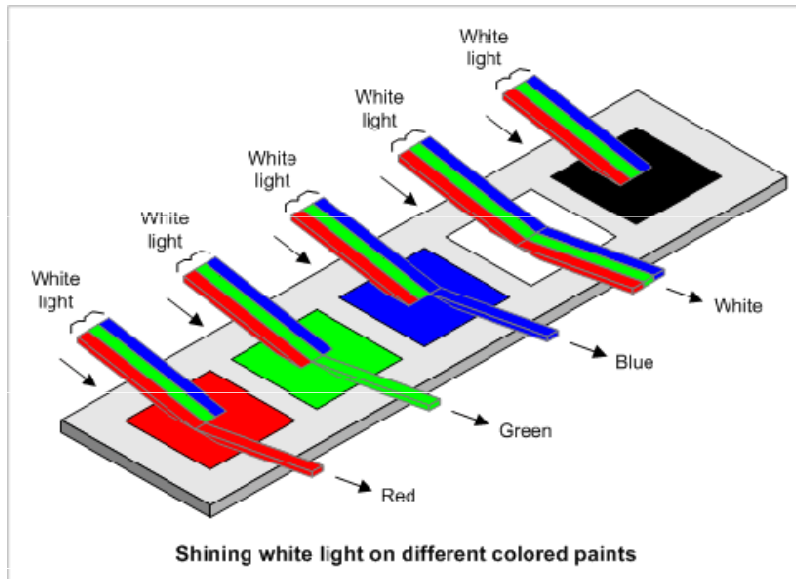
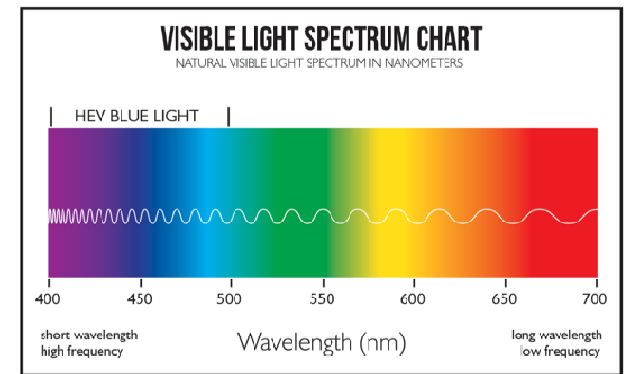
$$E_g = 1.42 \text{ eV} = 1.42 \times 1.602177 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2.27 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (h = \text{Planckova konstanta})$$

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

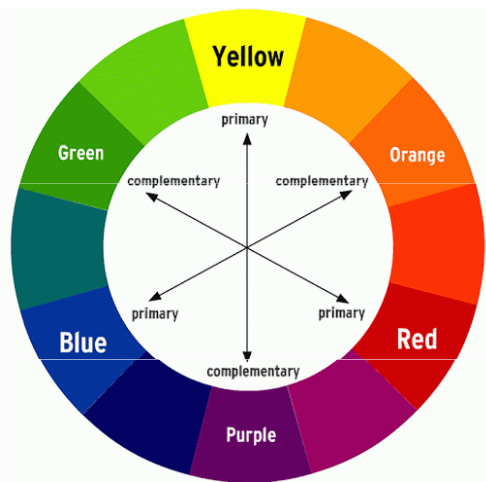
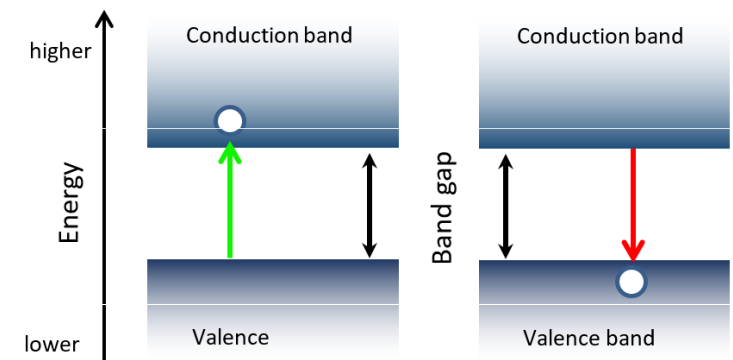
$$\lambda_{\max} = c/\nu_{\min} = 299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / 3.42 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = \underline{876 \text{ nm}} \quad (\text{infračervená oblast})$$



Pásová struktura a barva



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

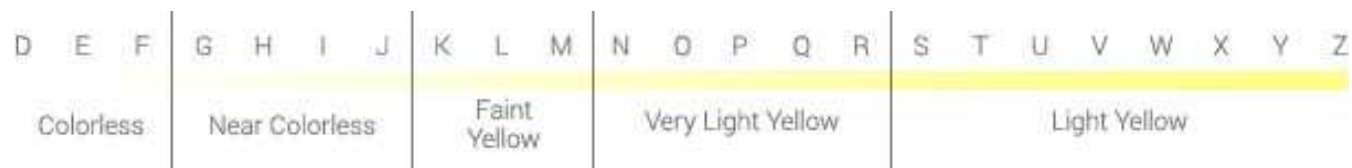


| | |
|-----------------|--------------|
| červenofialová | žlutozelená |
| červená | zelená |
| červenooranžová | modrozelená |
| oranžová | modrá |
| žlutooranžová | modrofialová |
| žlutá | fialová |

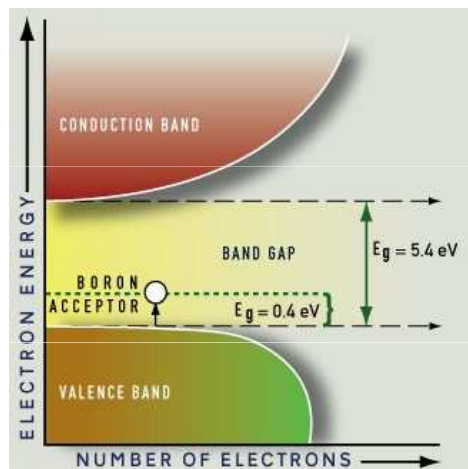
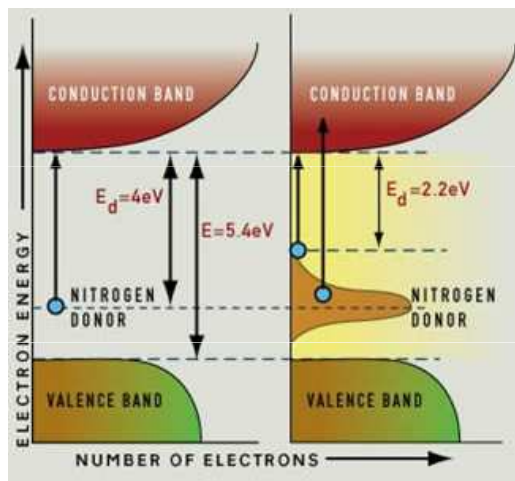
| Semiconductor Material | Band Gap Energy, eV |
|------------------------|---------------------|
| Si | 1.11 |
| AlP | 2.43 |
| GaP | 2.26 |
| Ge | 0.67 |
| GaAs | 1.43 |
| ZnSe | 2.58 |
| CuBr | 3.05 |
| Sn (grey) | 0.08 |
| InSb | 0.18 |
| CdTe | 1.5 |

Zbarvení diamantů

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



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



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

Příklad:

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

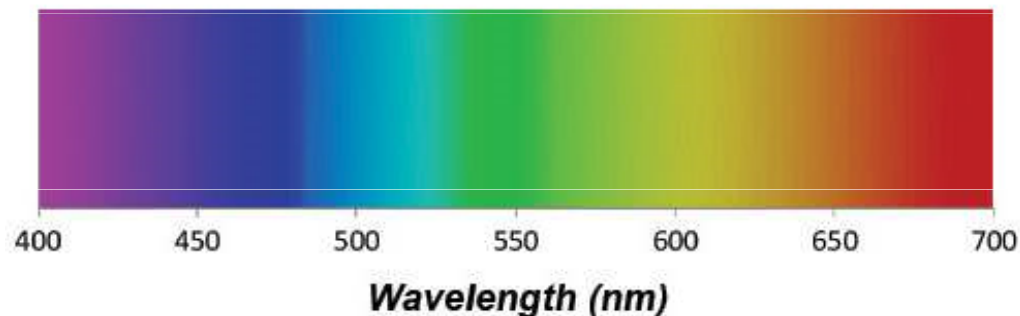
Řešení:

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

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

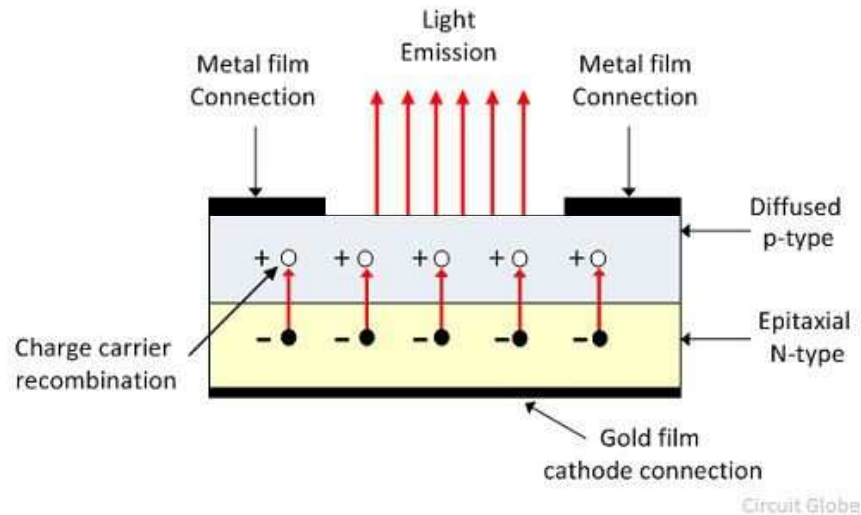
$$\lambda_{\max} = c/\nu_{\min} = 299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / 5.8 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 517 \text{ nm} \quad \Rightarrow \text{zelená barva}$$

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



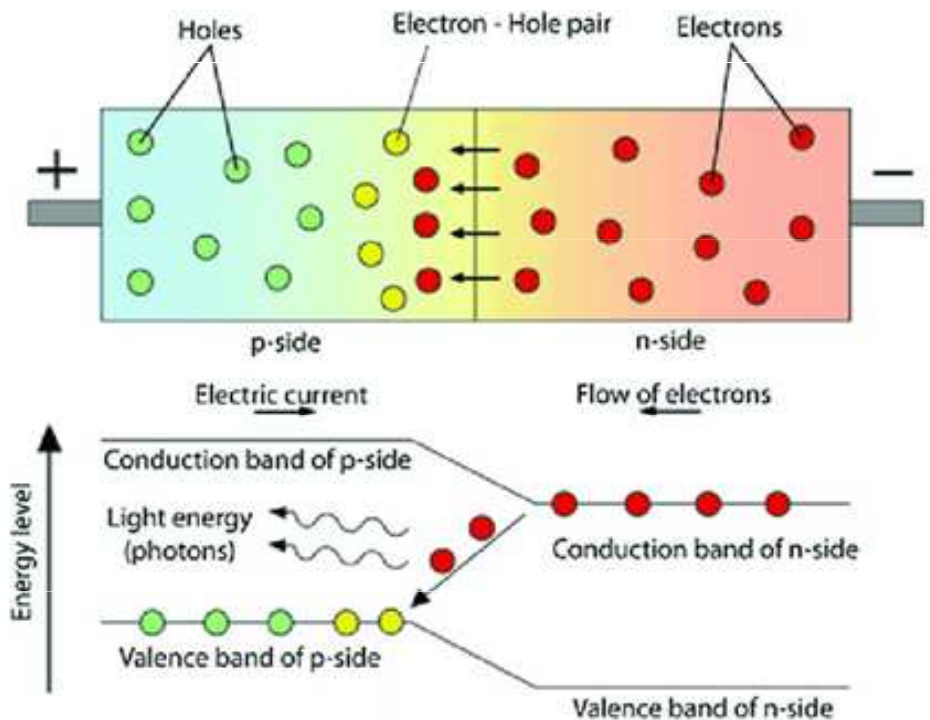
LED diody

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



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

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



Vegardův zákon

Vegard (1921):

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

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

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

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

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

Vegardův zákon u polovodičů

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

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

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

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

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

Příklad

MOX (Mixed oxide fuel) je směsné oxidické palivo do lehkovodních jaderných reaktorů. Nejčastěji se využívá uran-plutoniový MOX, směs oxidu uraničitého UO_2 a oxidu plutoničitého PuO_2 .

$$a_{\text{U}_{0.93}\text{Pu}_{0.07}\text{O}_2} = 0.93 a_{\text{UO}_2} + 0.07 a_{\text{PuO}_2}$$



Příklad

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

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

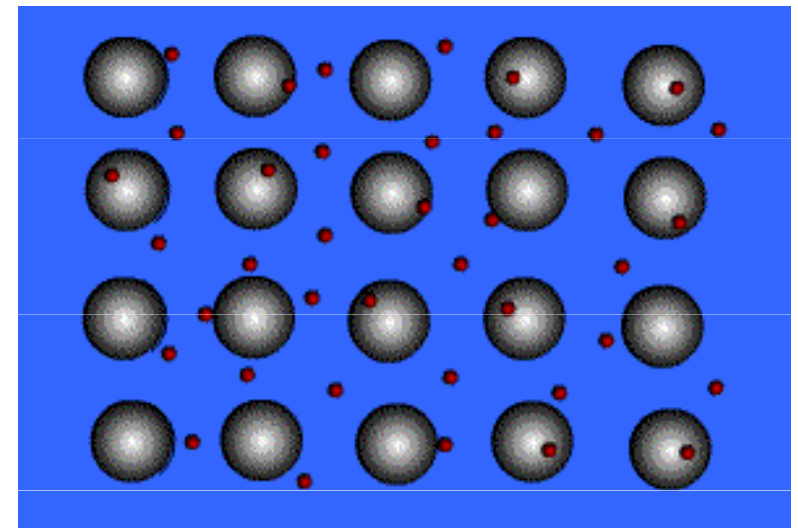
$$1.42x + 2.16(1 - x) = 1.9$$

$$x = 0.35$$

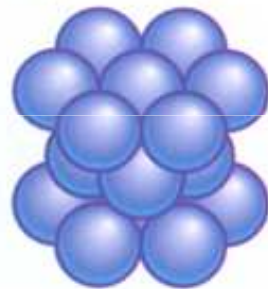
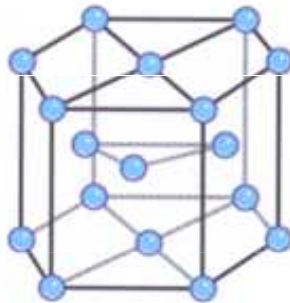
Stechiometrie polovodič je tudíž $\text{Ga}_{0.35}\text{Al}_{0.65}\text{As}$.

Krystalická struktura kovů

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

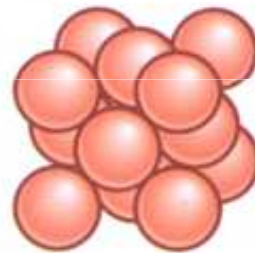
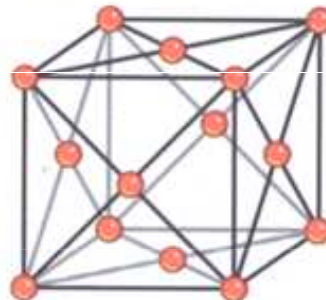


Close-packed hexagonal structure CPH



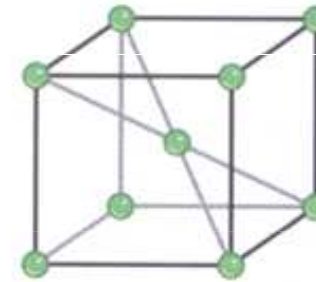
Zinc, magnesium, cadmium

Face-centred cubic structure FCC

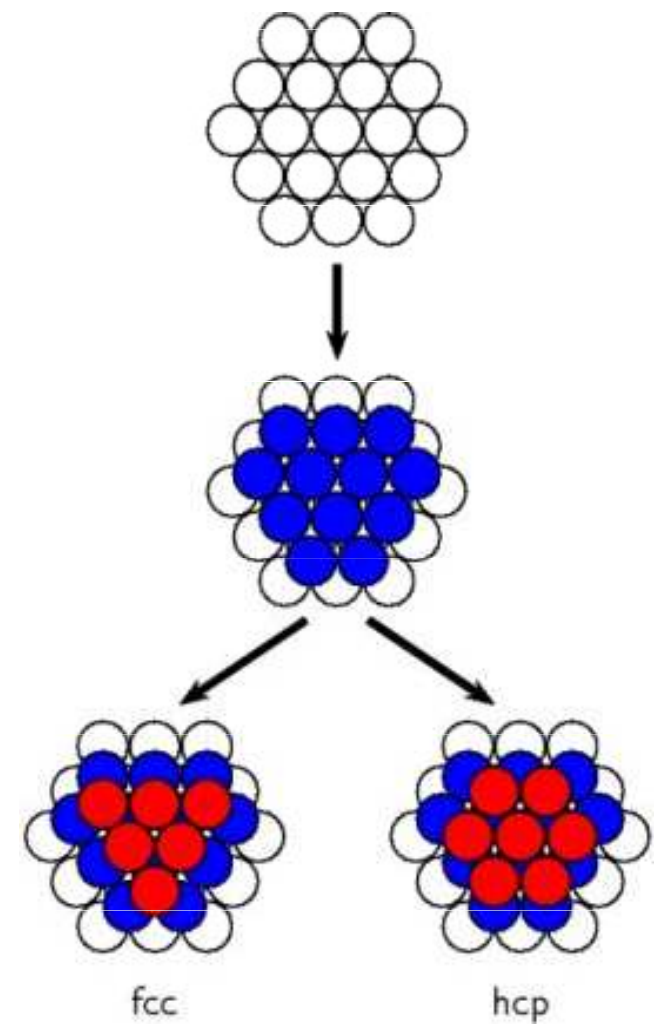
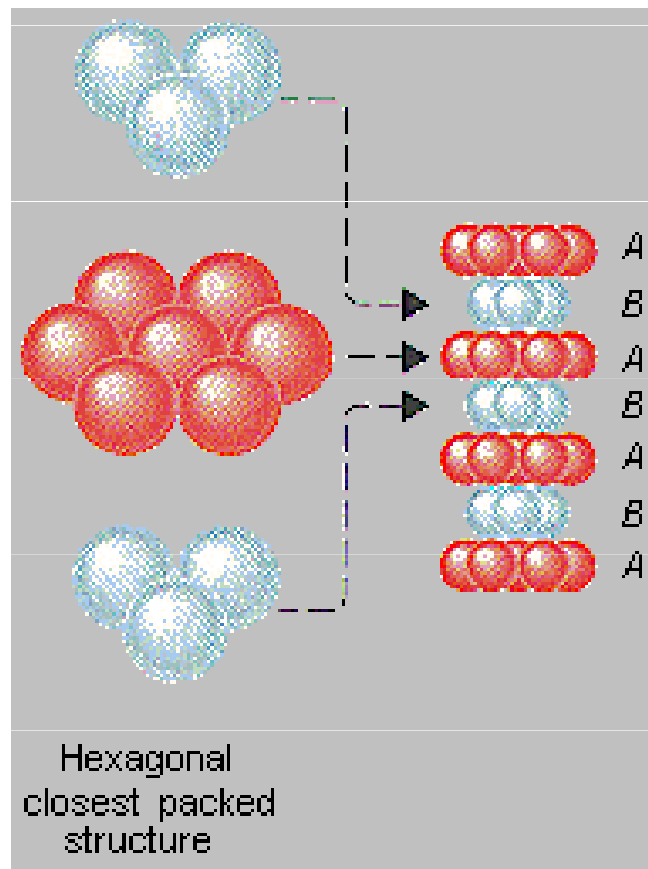
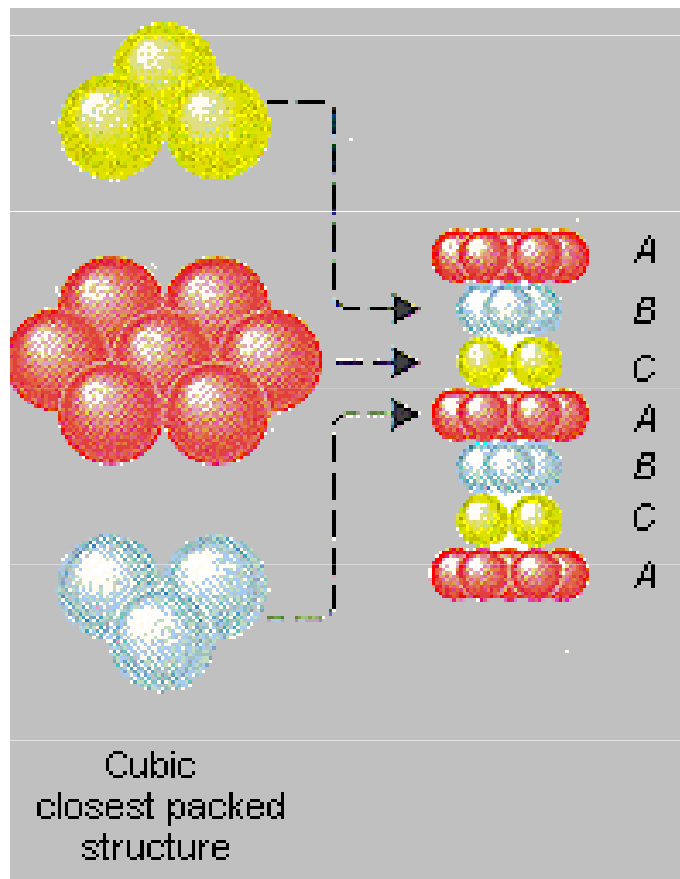
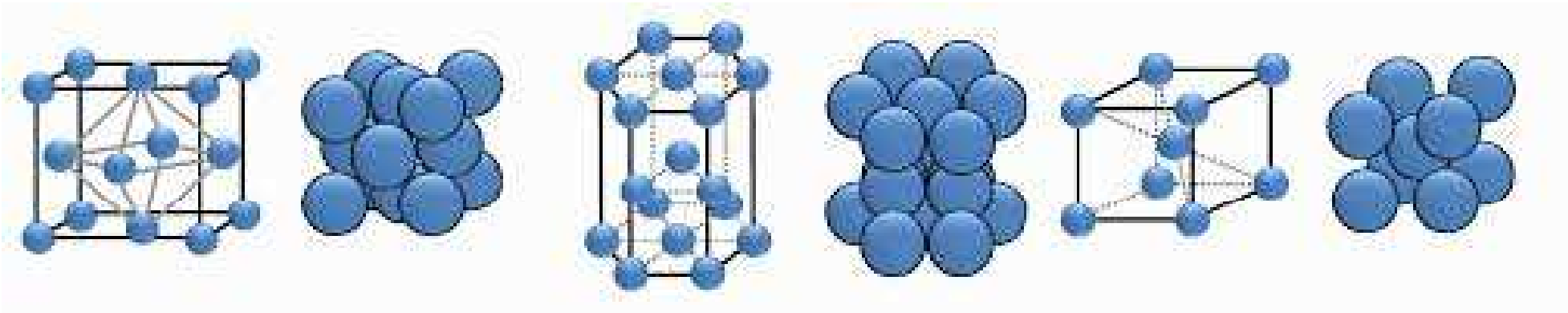


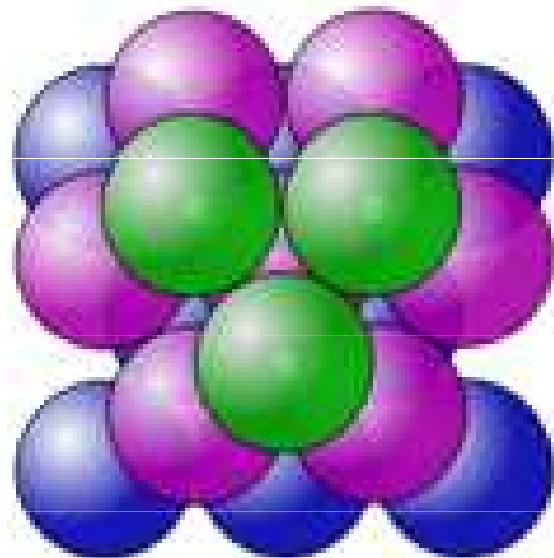
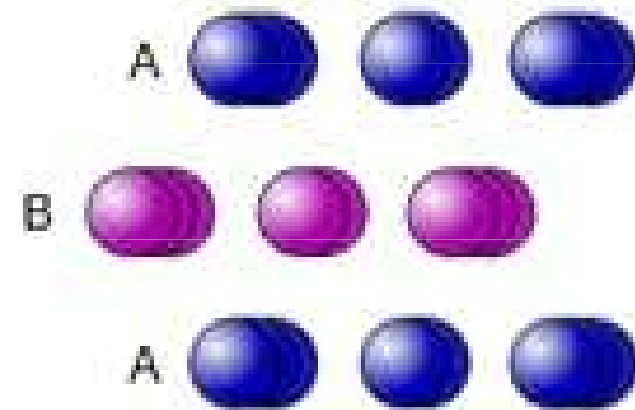
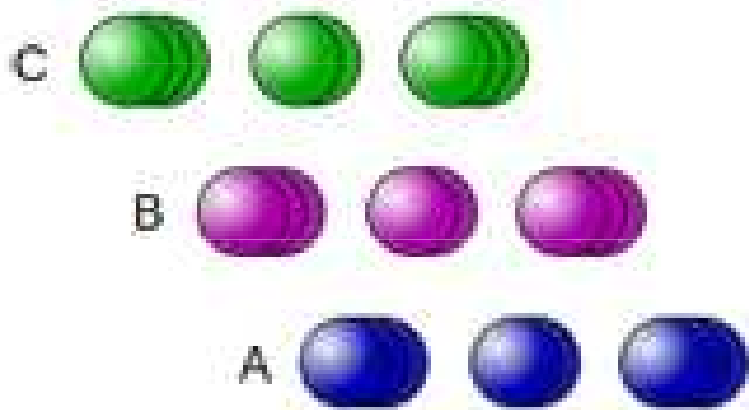
Aluminium, copper, silver

Body-centred cubic structure BCC

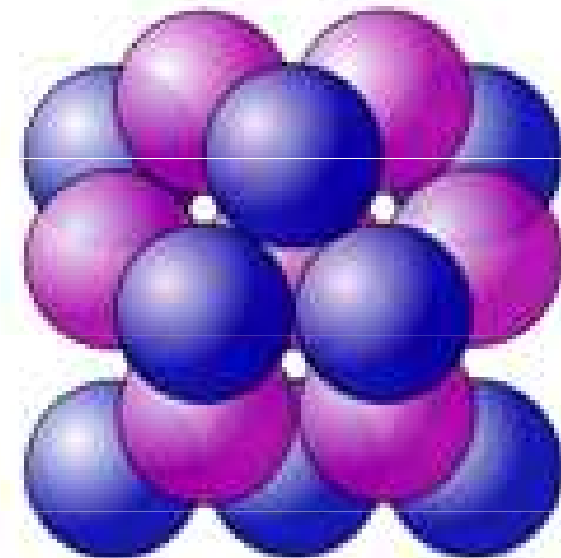


Chromium, tungsten, iron

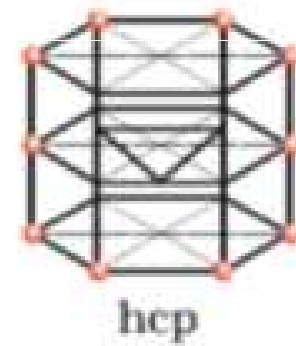
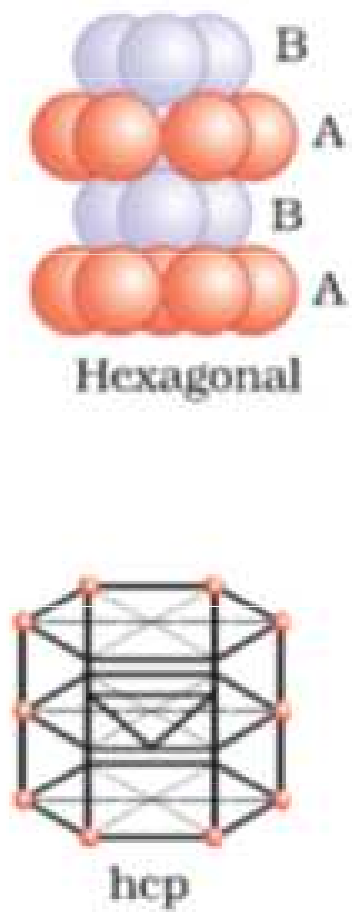
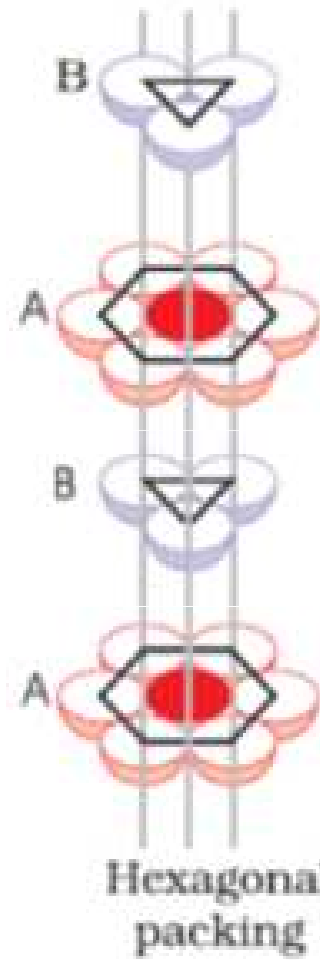
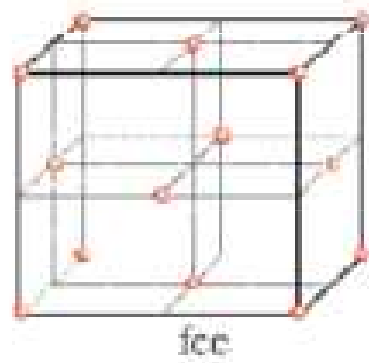
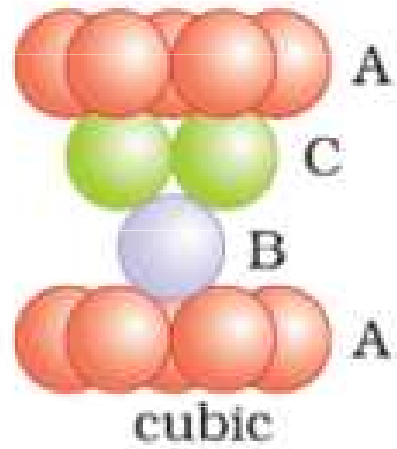
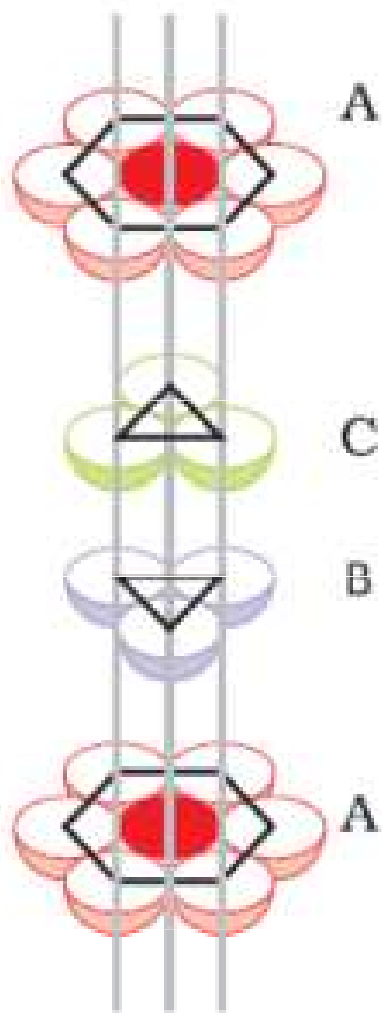


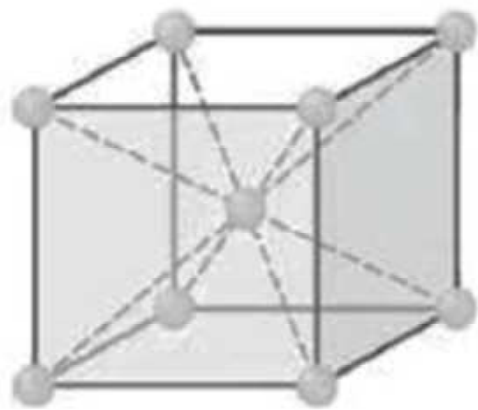


face-centered cubic (fcc)
 (also called cubic close packed (ccp))
 three repeating layers ABCABC....

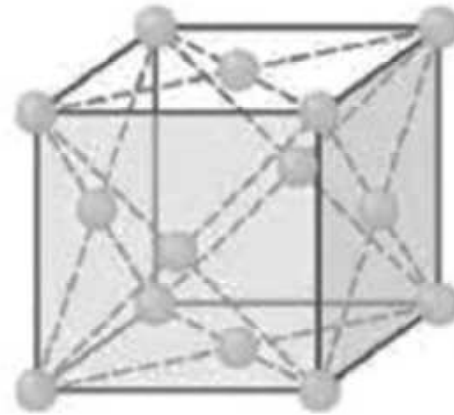


hexagonal close-packed (hcp)
 two repeating layers ABABAB...

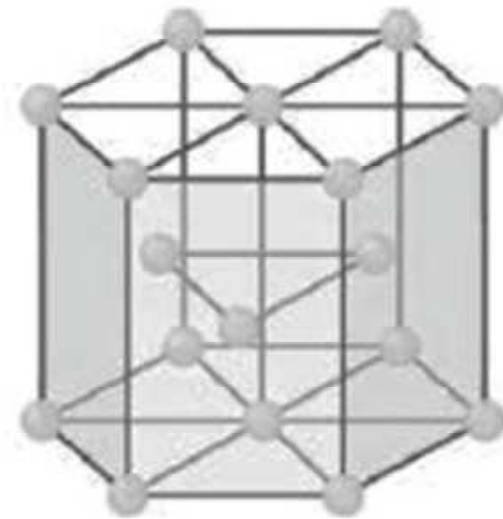




BCC



FCC



HCP

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



Primitive Cubic



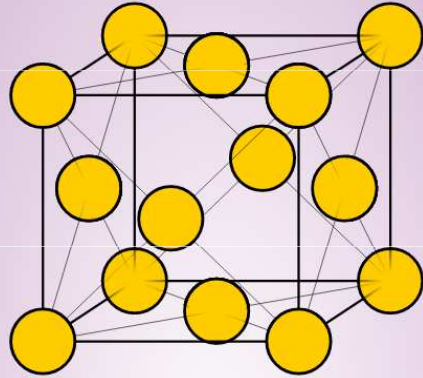
Cubic close packing
(Face centered cubic)



Body Centered Cubic

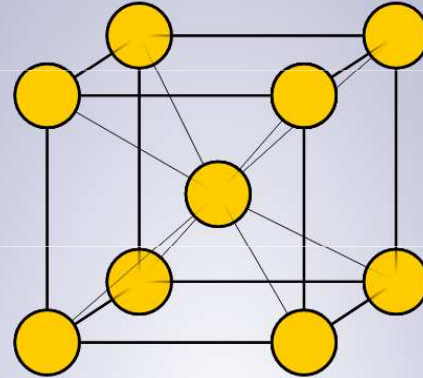


Hexagonal close packing



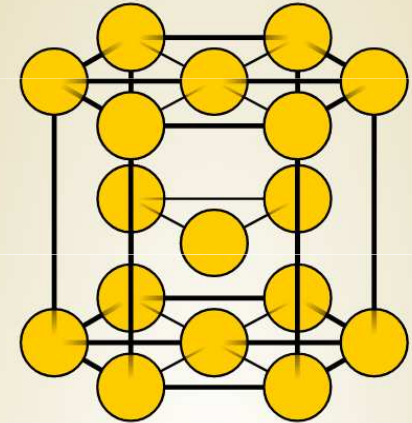
Examples of **FCC**
elements at room
temperature:

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



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

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



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

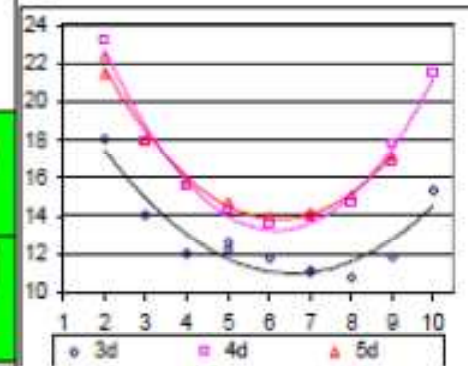
Be, Mg, Sc, Ti, Co, Zn,
Y, Zr, Tc, Ru, Cd, Gd,
Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu,
Hf, Re, Os, Tl

Engel – Brewerův model

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

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

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



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

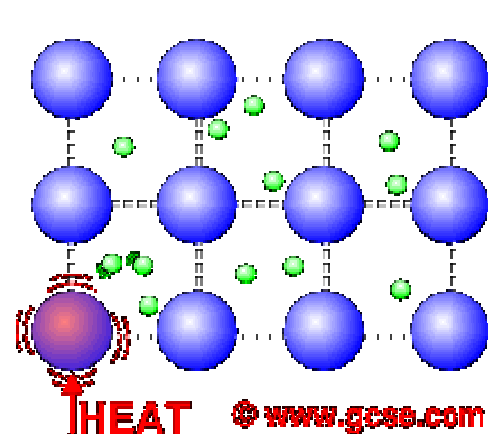
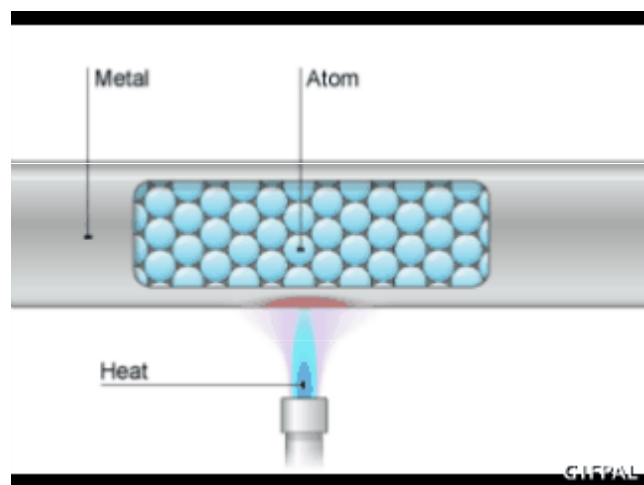
bcc

hcp

ccp (fcc)

Tepelná a elektrická vodivost

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

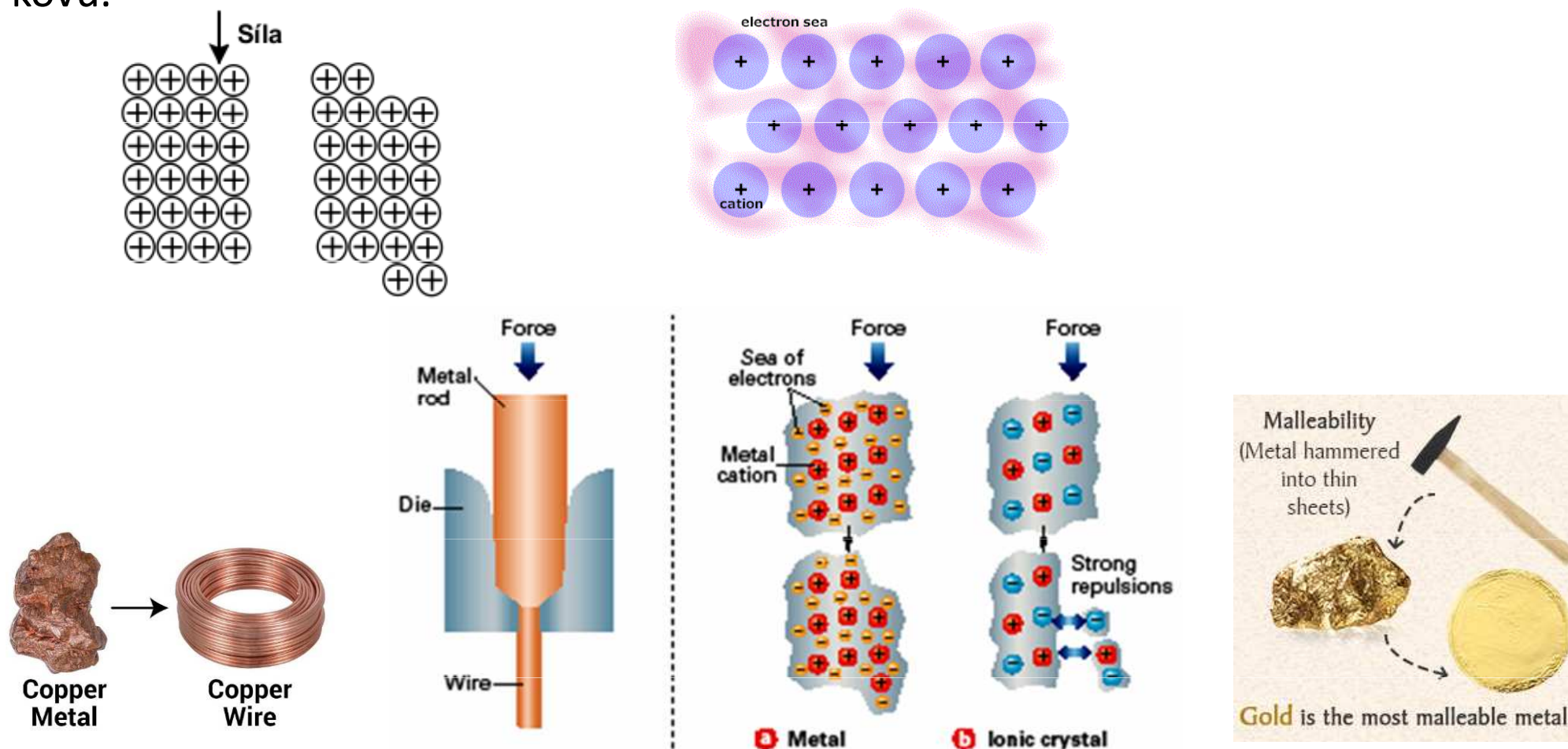


Electrical Conductivity of Various Metals

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

Kujnost

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

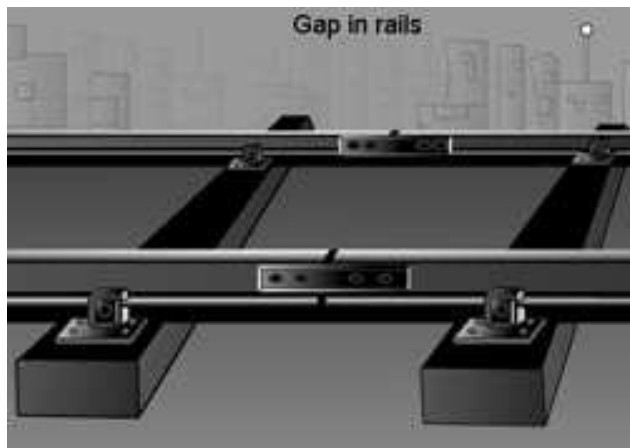
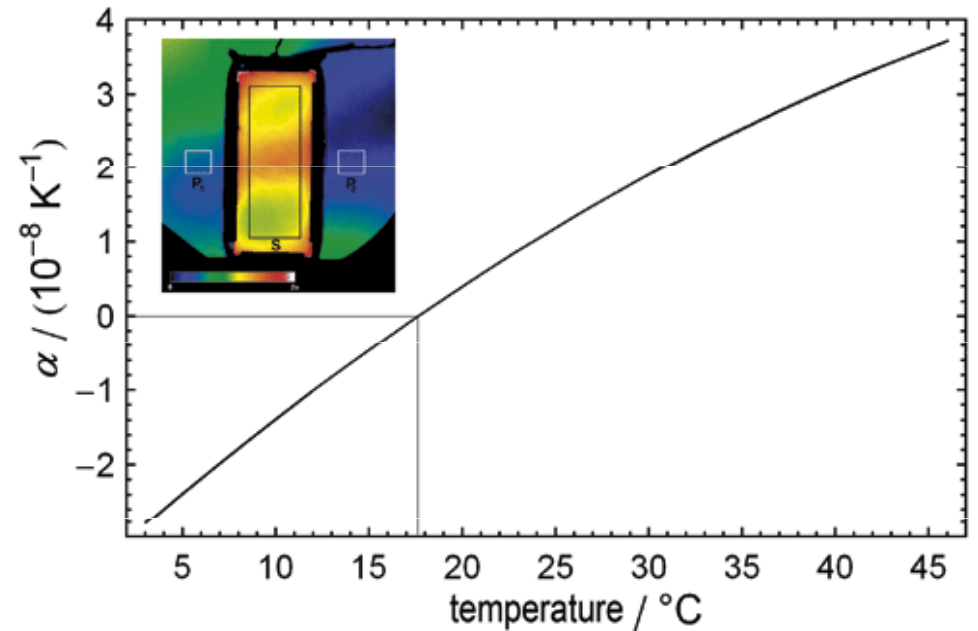


Tepelná roztažnost

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

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

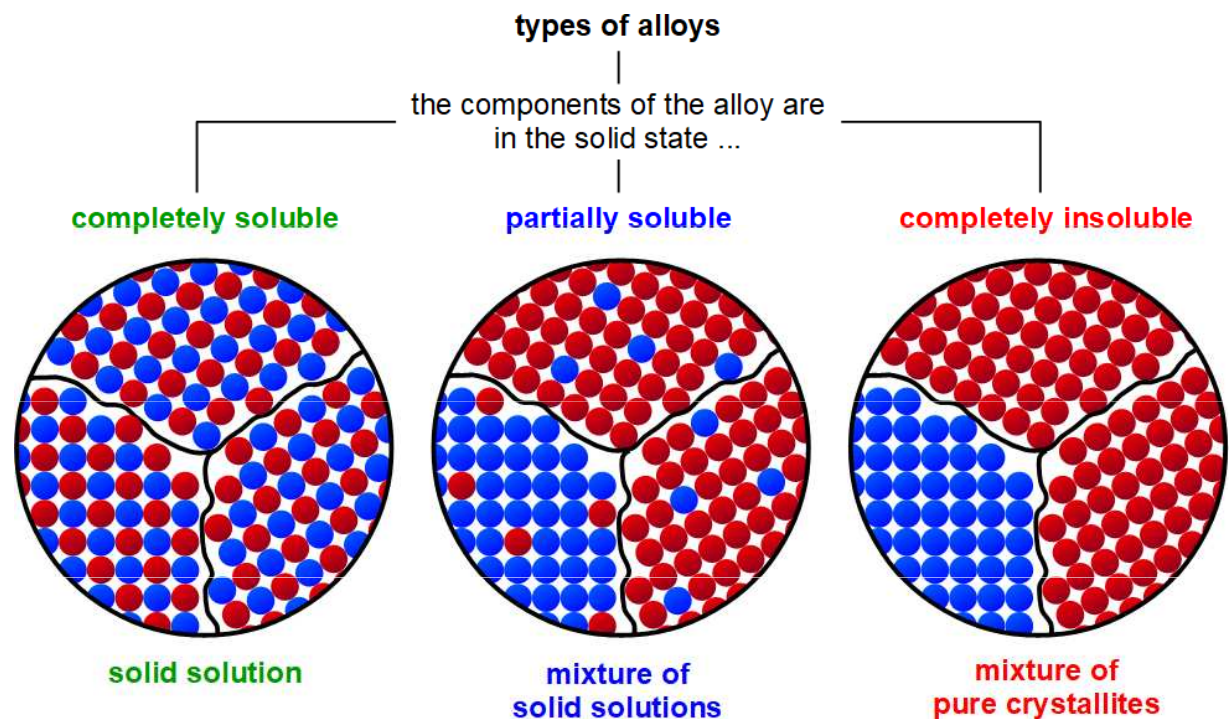
α je teplotní součinitel délkové roztažnosti



Mísitelnost roztavených kovů

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

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

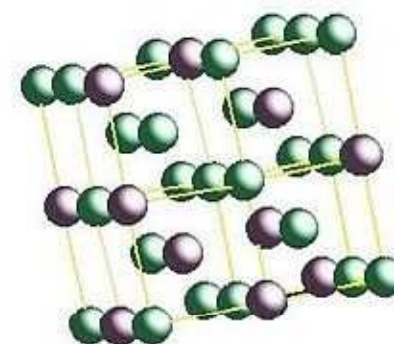


Tuhé roztoky

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

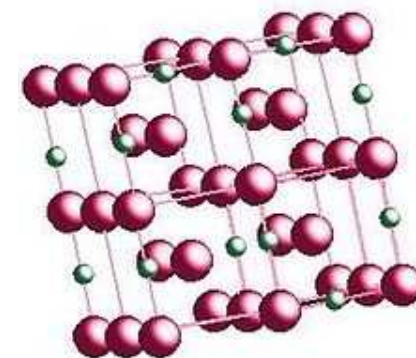
Tuhý roztok substituční

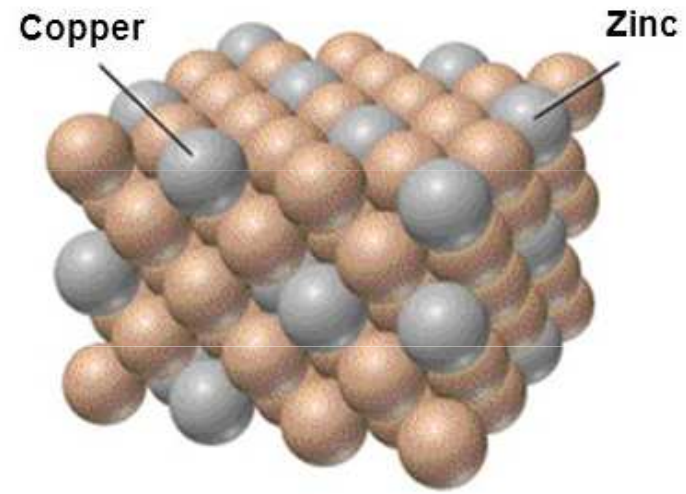
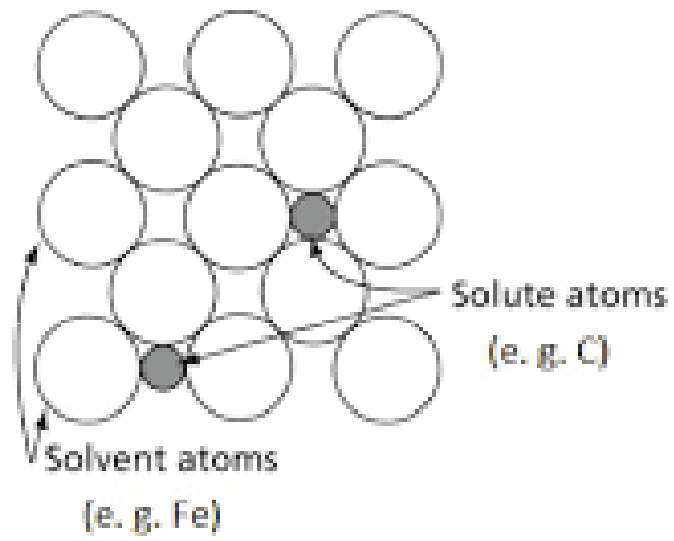
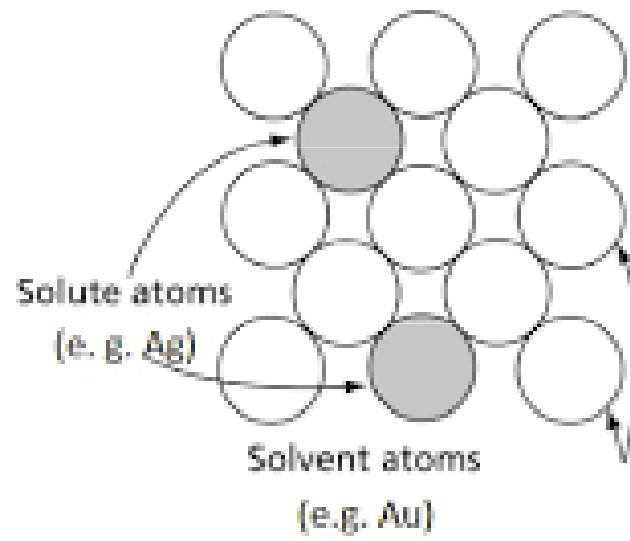
- velikosti a vlastnosti atomů legujících prvků a základního kovu jsou podobné. Atomy základního kovu a přídavného prvku se v atomové mřížce mohou vzájemně zastupovat. Substituční tuhé roztoky tvoří kupříkladu nikl, mangan, chrom, křemík se železem, nebo zlato se stříbrem, měď s niklem ap.



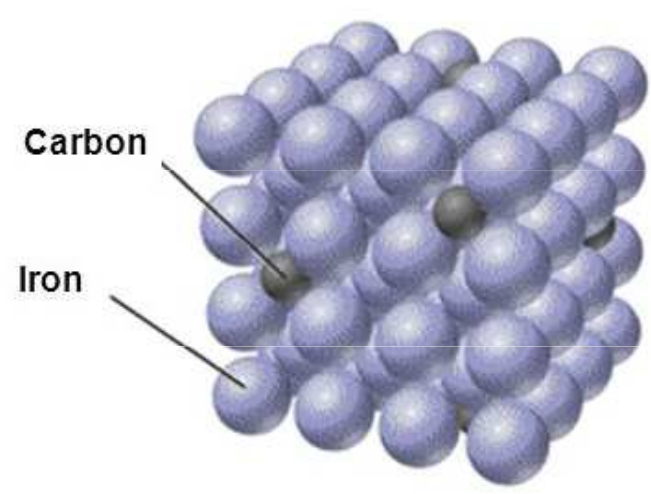
Tuhý roztok intersticiální

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





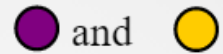
Brass
a substitutional alloy



Carbon steel
an interstitial alloy

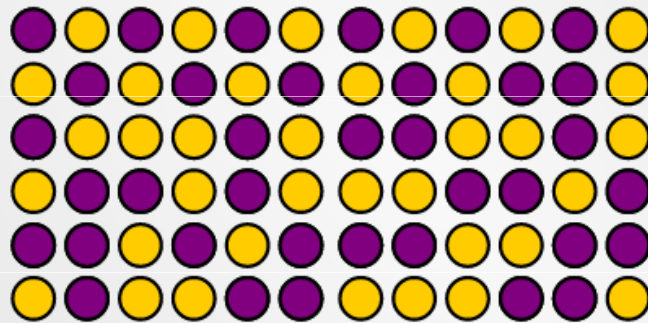
Substitutional Alloy

(solid solution)



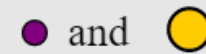
like each other equally.

They can randomly replace each other.



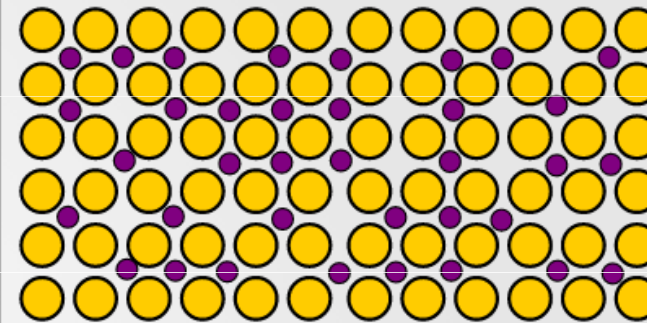
Interstitial Alloy

(solid solution)



like each other equally.

Small atoms randomly squeeze between big atoms.

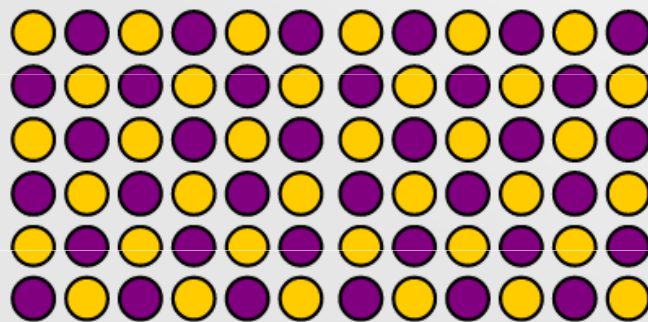


Intermetallic Compound

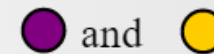


like each other more than themselves

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

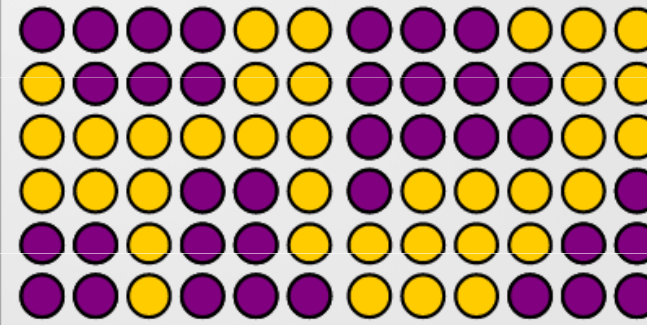


Two-Phase Alloy



like each other less than themselves

They stay in distinct phases to minimize contact



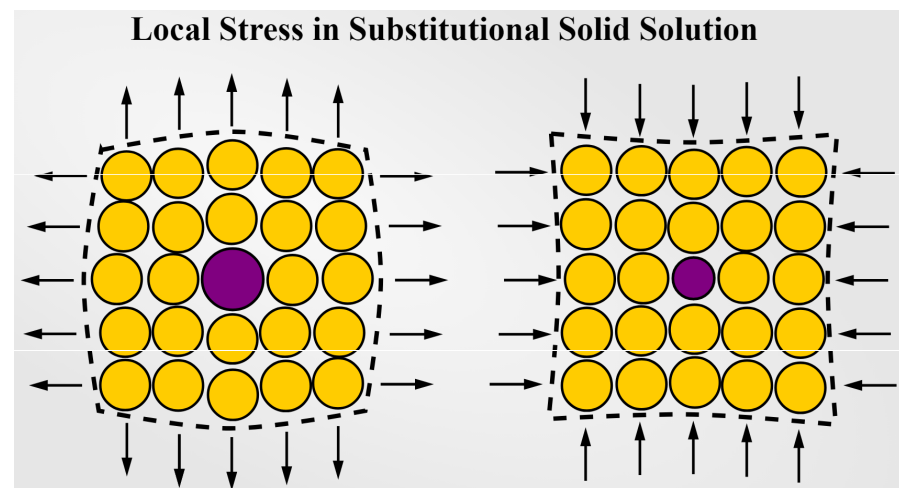
Hume-Rotheryho pravidla

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

Pravidla pro substituční tuhé roztoky

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

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



2. Krystalová struktura základního a přídavného prvku musí být podobná.
3. Úplná rozpustnost nastává když základní a přídavný prvek mají stejnou valenci. Přídavný prvek s nižší valencí se rozpustí spíše v základním prvku s vyšší valencí než naopak.
4. Základní a přídavný prvek by měly mít podobnou hodnotu elektronegativity. Pokud je rozdíl elektronegativit příliš velký, je tendence tvořit **intermetalické fáze** namísto tuhých roztoků.

Pravidla pro intersticiální tuhé roztoky

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

Příklad

Pomocí Hume-Rotheryho pravidel odhadněte, zda se tyto kovy budou, či nebudou, navzájem rozpouštět.

Fe a Cu

$r_{\text{Cu}} = 0.128 \text{ nm}$, $r_{\text{Fe}} = 0.126 \text{ nm}$; Fe = BCC, Cu = FCC; $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$

Nebudou se navzájem rozpouštět za pokojové teploty, budou se mírně rozpouštět za vysoké teploty.

Ni a Cu

$r_{\text{Cu}} = 0.128 \text{ nm}$, $r_{\text{Ni}} = 0.125 \text{ nm}$; Ni = FCC, Cu = FCC; Ni^{2+} , $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$

Neomezeně se navzájem rozpouští.

Al a Ag

$r_{\text{Al}} = 0.143 \text{ nm}$, $r_{\text{Ag}} = 0.144 \text{ nm}$; Al = FCC, Cu = FCC; Al^{3+} , Ag^{1+}

Al je rozpustný v Ag, Ag je mírně rozpustné v Al.

Darken-Gurryho mapy

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

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

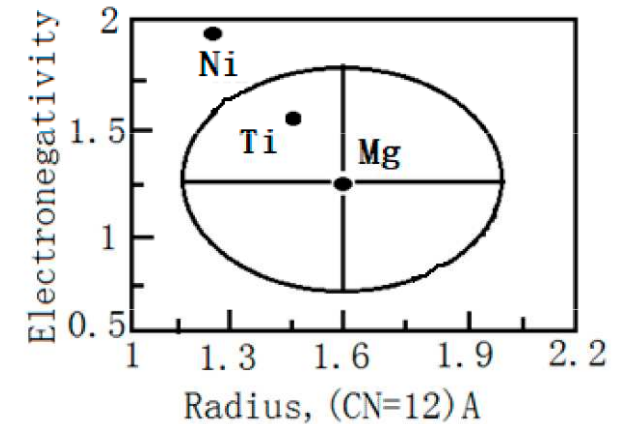
Rozpustnost > 5 % se očekává, pokud atom rozpouštěného prvku je uvnitř vnější elipsy (< 0.4 rozdíl ΔX a < 15 % rozdíl Δr mezi rozpouštěným prvkem a rozpouštědlem).

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

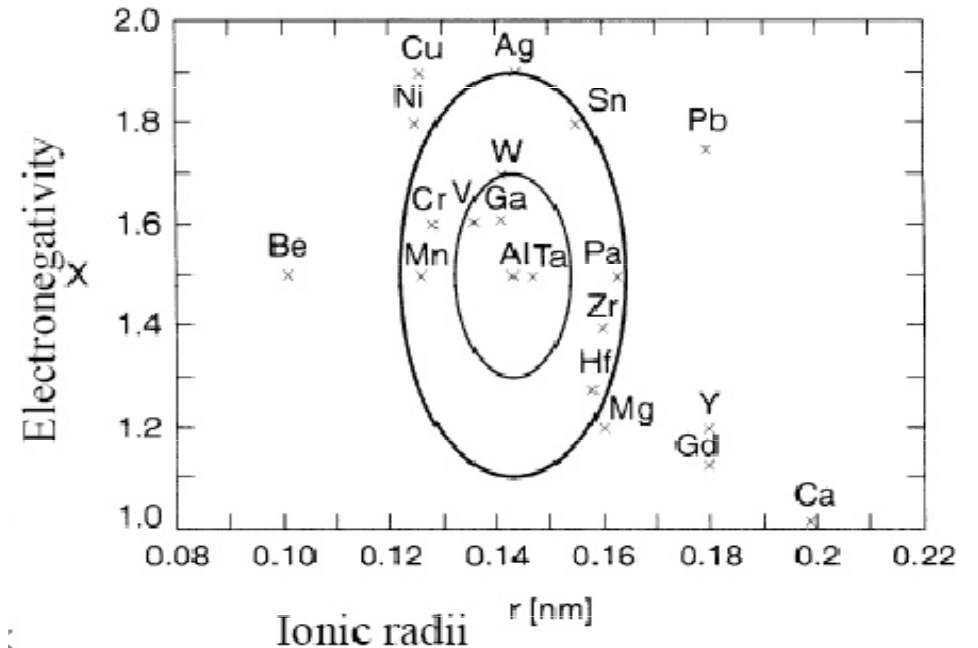
$$r_{Mg} = 0.16 \text{ nm}, E_{Mg} = 1.31$$

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

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



Darken-Gurryho mapa pro Mg



Darken-Gurryho mapa pro Al

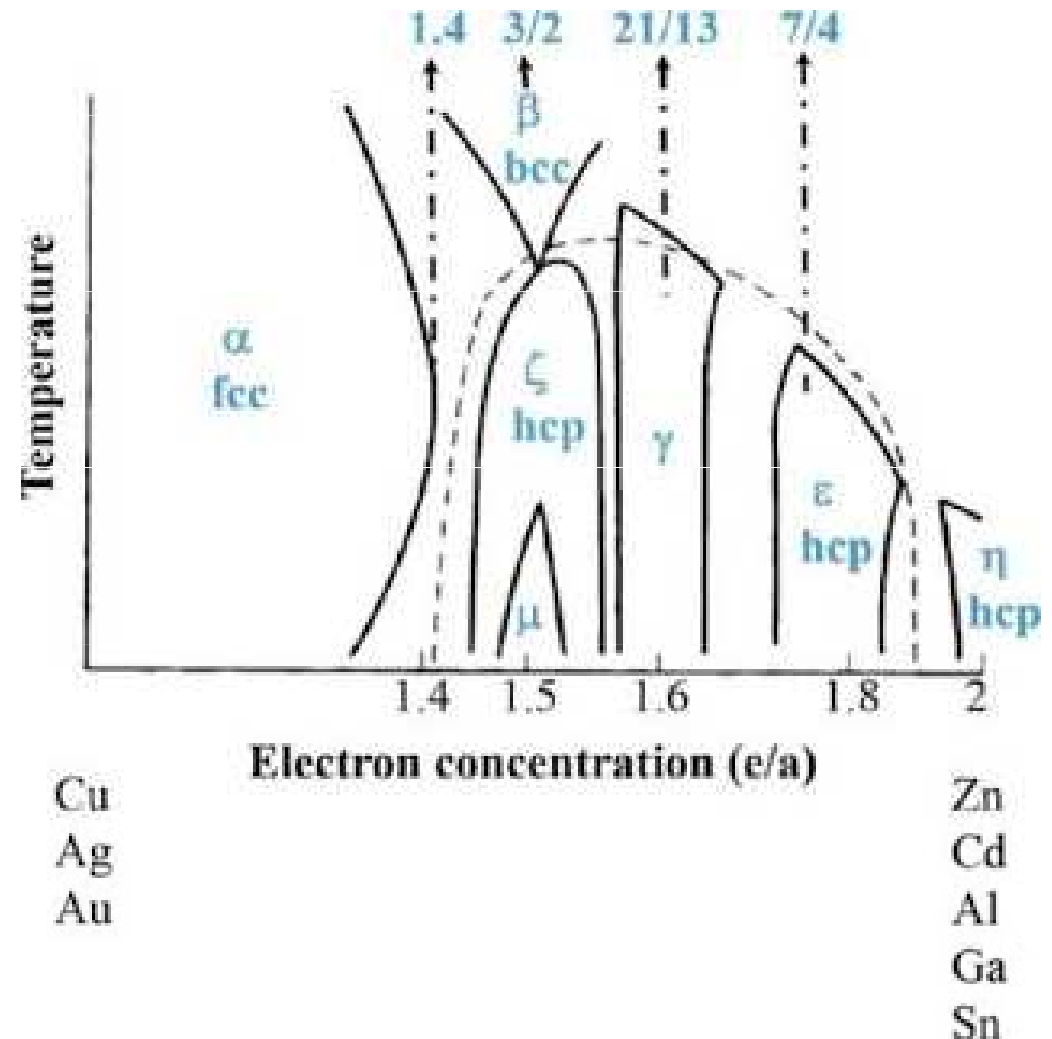
Intermetalické fáze

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

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

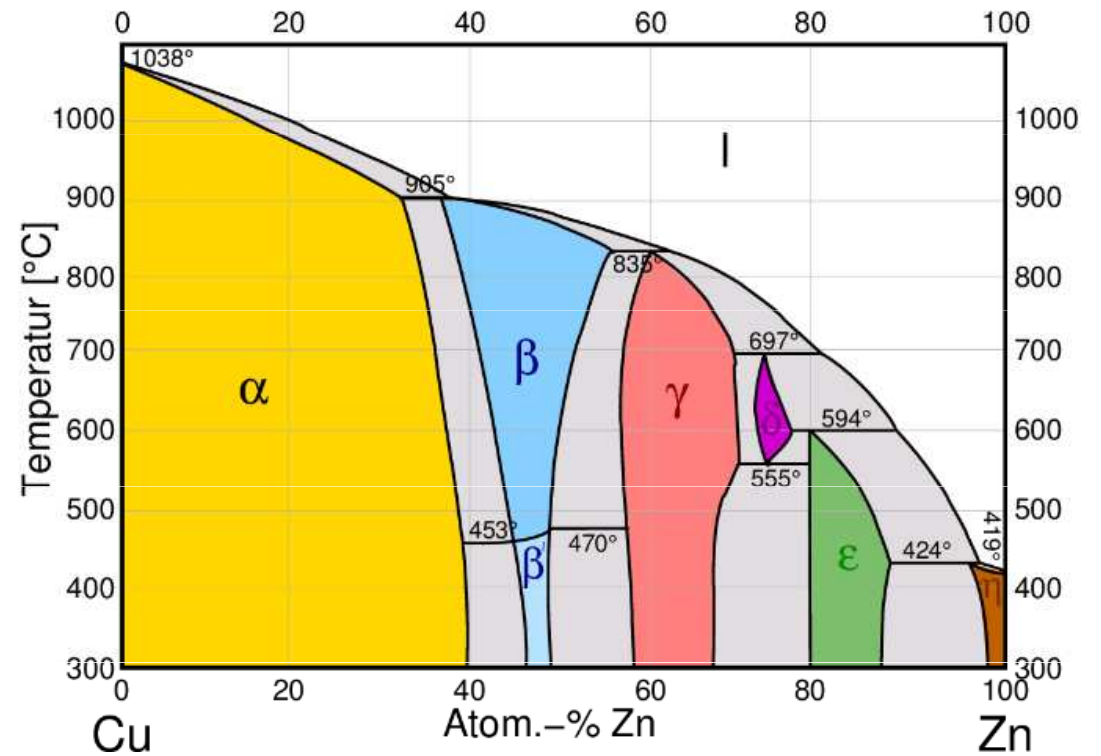
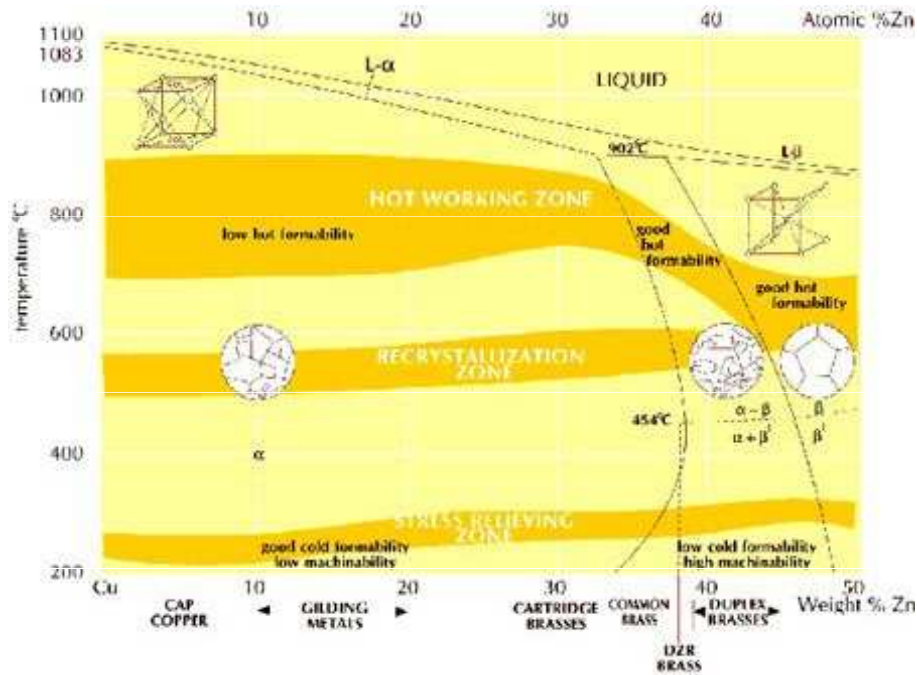
v_n = celkový počet valenčních elektronů ve valenční sféře n-tého prvku.

m_n = molární % n-tého prvku.



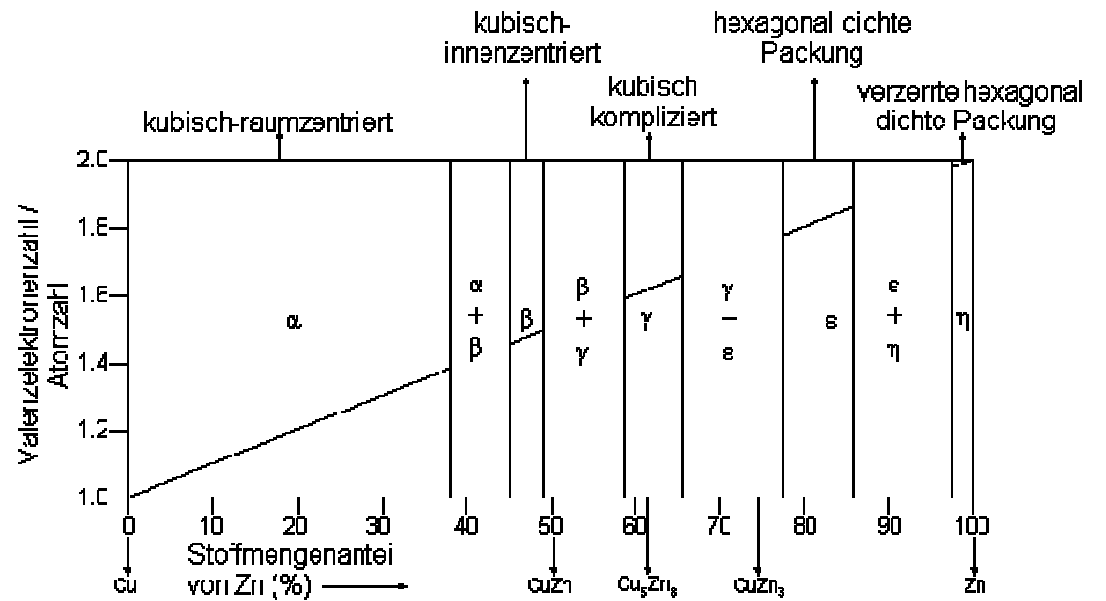
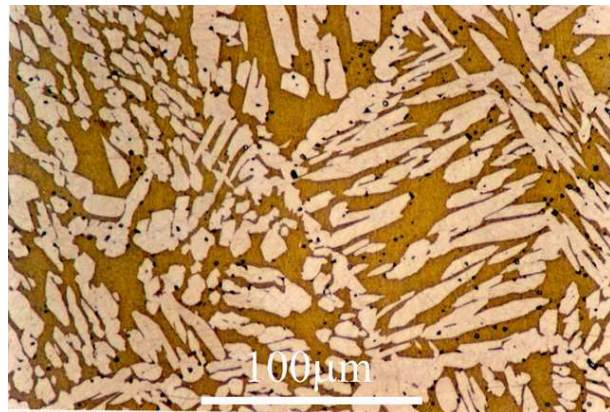
Intermetallické fáze

mosaz (Cu + Zn)



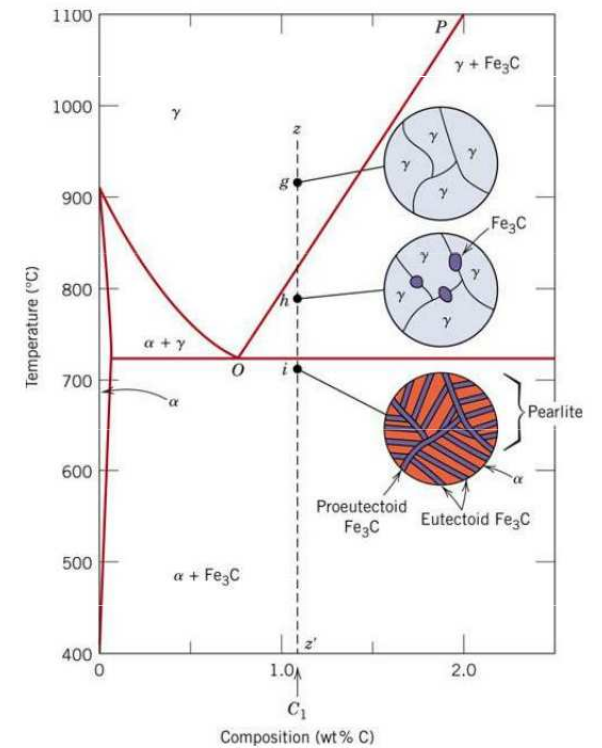
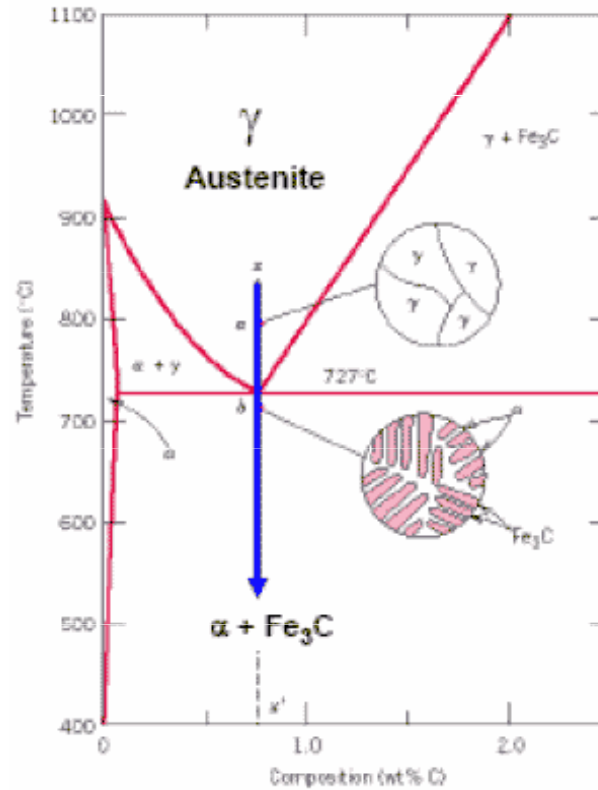
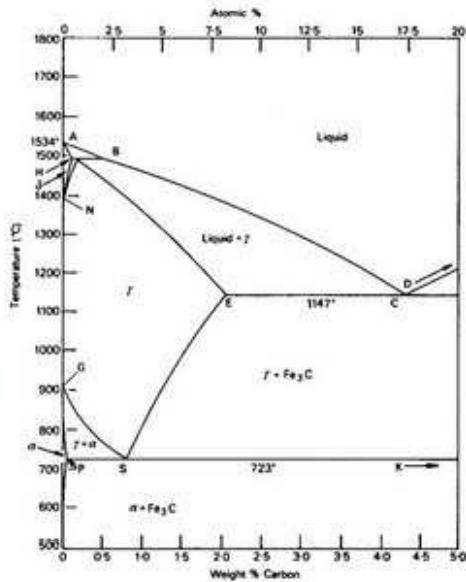
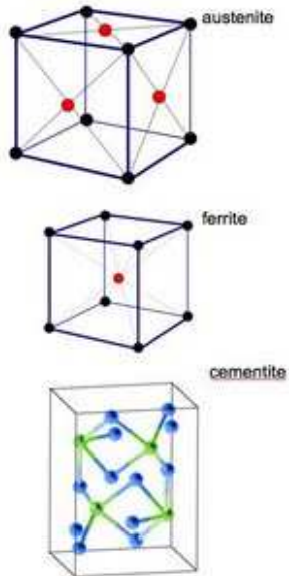
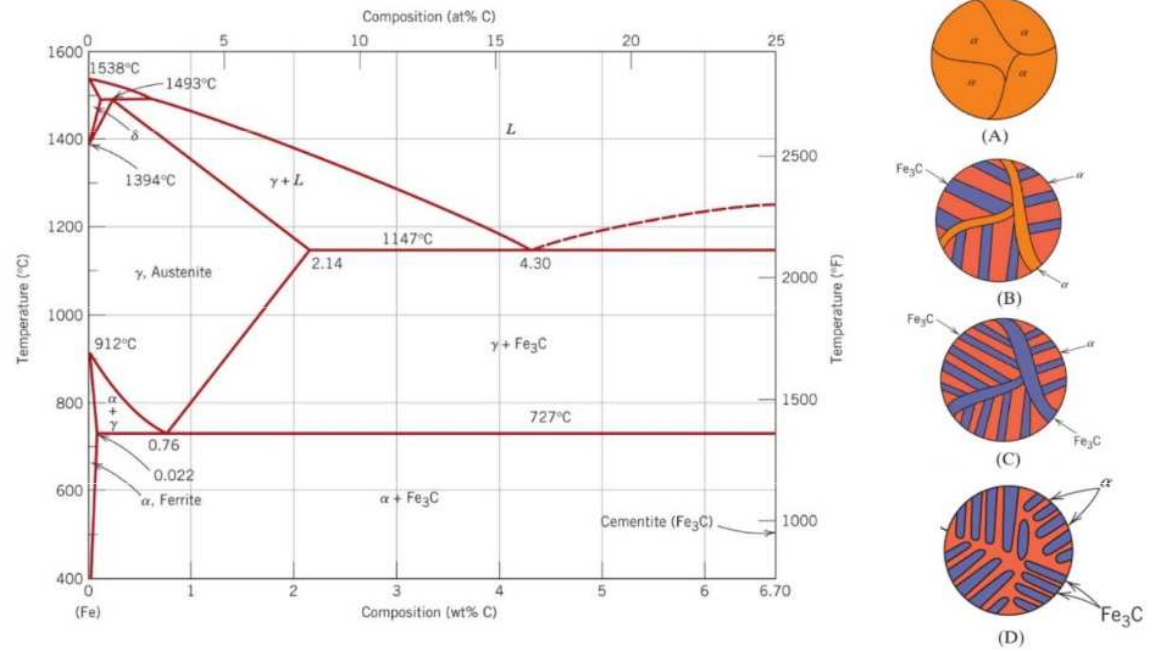
Cu 60 wt% + Zn 40 wt%

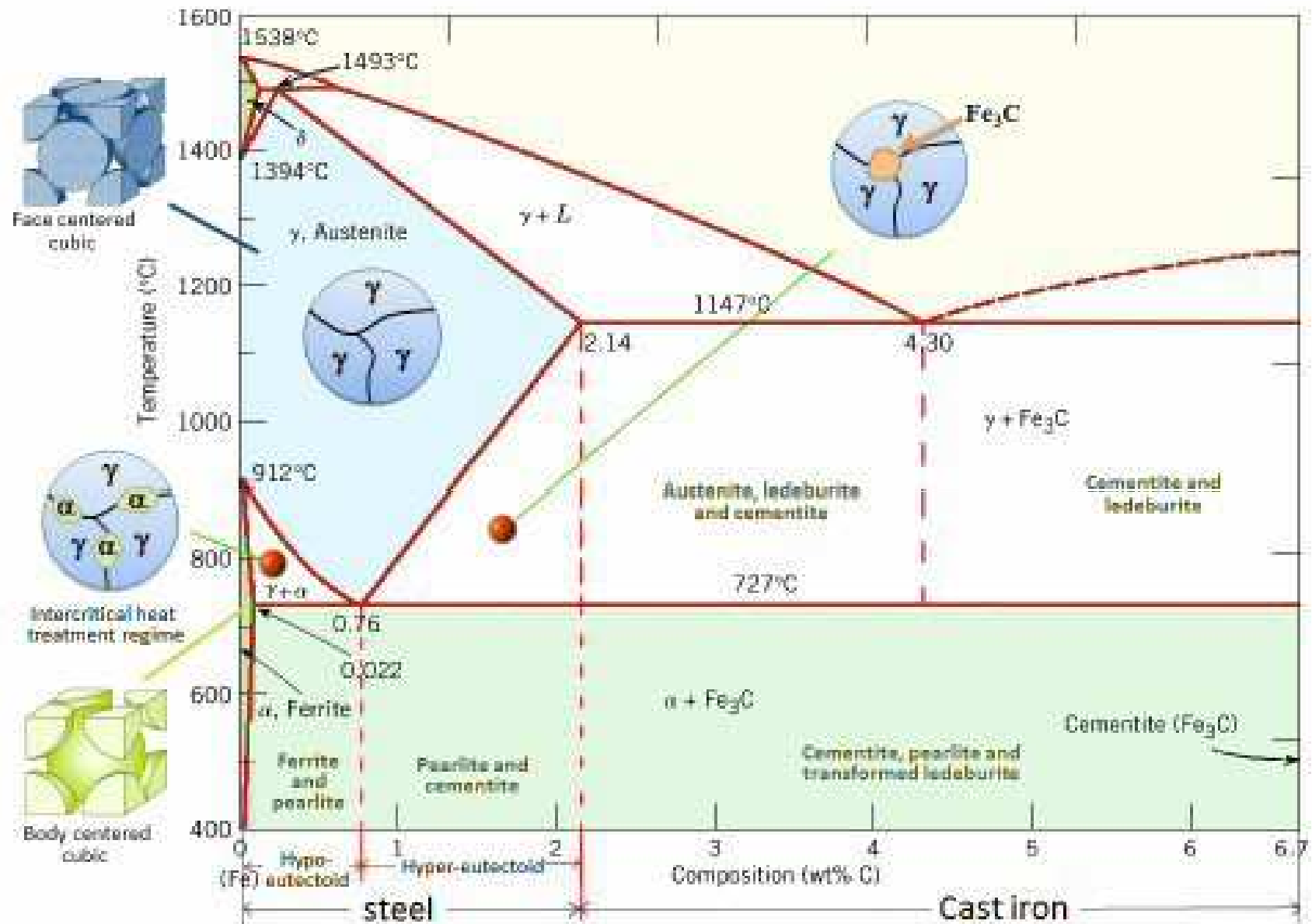
Widmanstättenova mikrostruktura



Intermetalické fáze

ocel a litina (Fe + C)





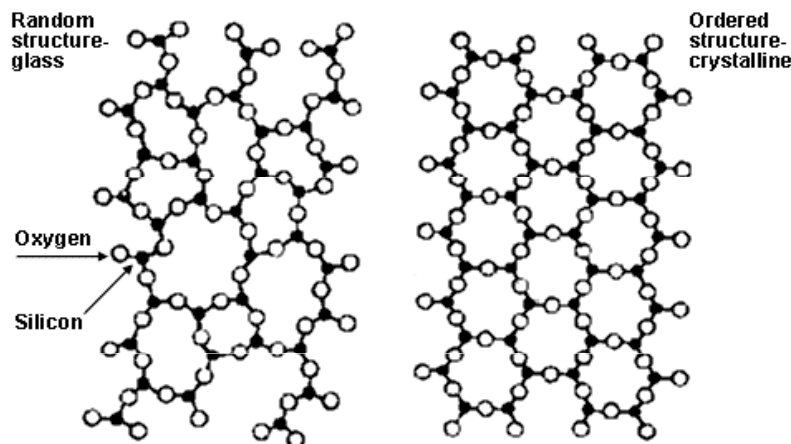
- A_1 : Eutectoid temperature, minimum temperature of austenite
- A_3 : Lower-temperature border of austenite region at low carbon contents; i.e. gamma / gamma + ferrite border
- A_{c1} : Temperature at which austenite begins to form during heating
- A_{c3} : Temperature at which transformation of ferrite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

Sklo

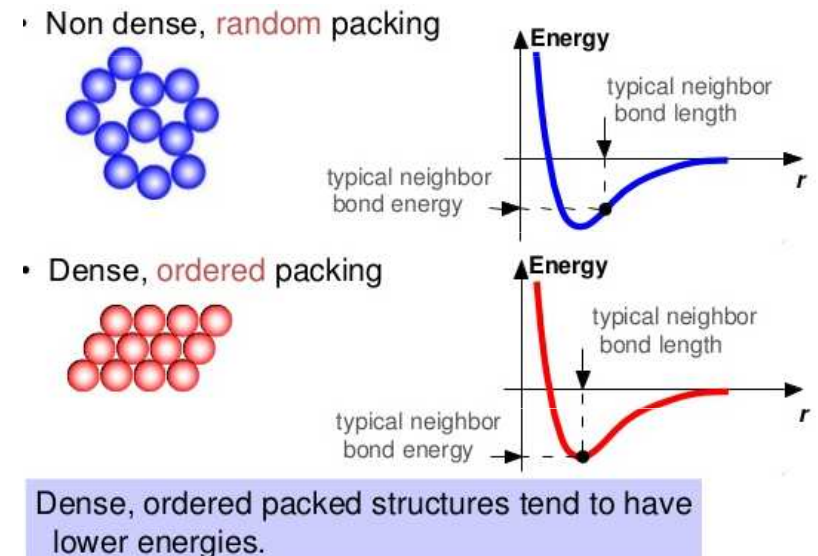
Podchlazená, extrémně viskozní kapalina, s malou ochotou krystalizovat (= metastabilní agregátní stav).

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

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



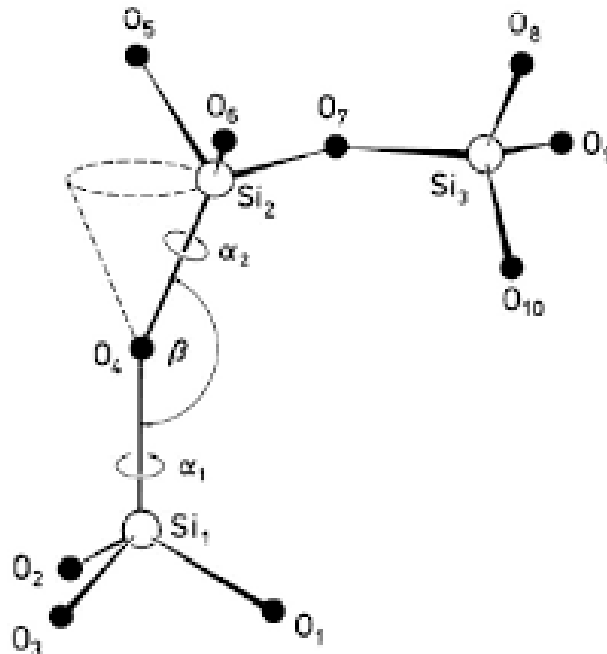
(Note: the fourth oxygen for each tetrahedra is not shown)



Zachariasenova pravidla

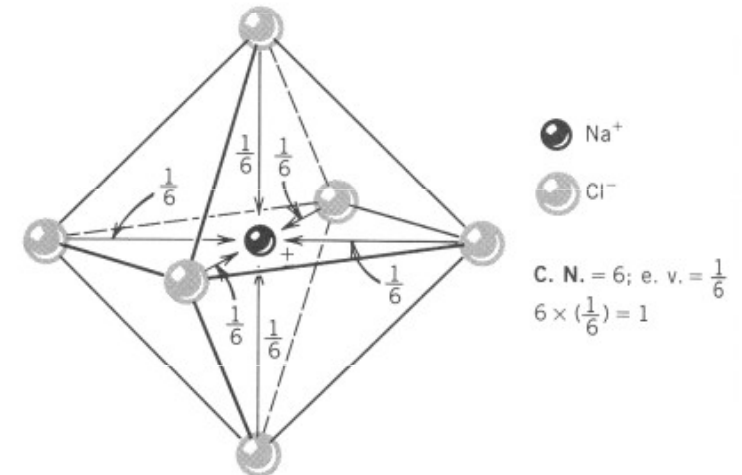
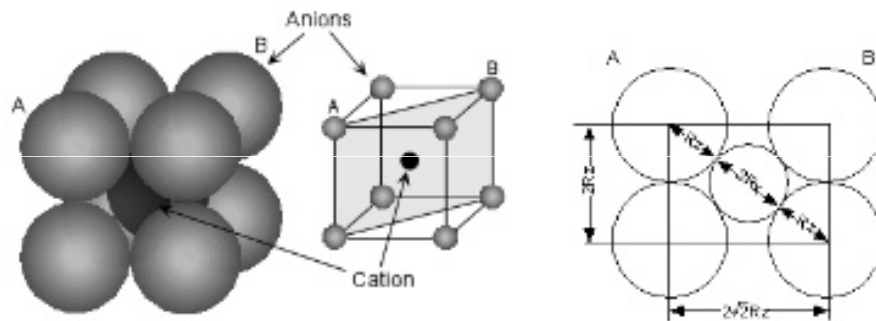
Zachariasenova pravidla tvorby skel (na základě empirických pozorování oxidů):

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

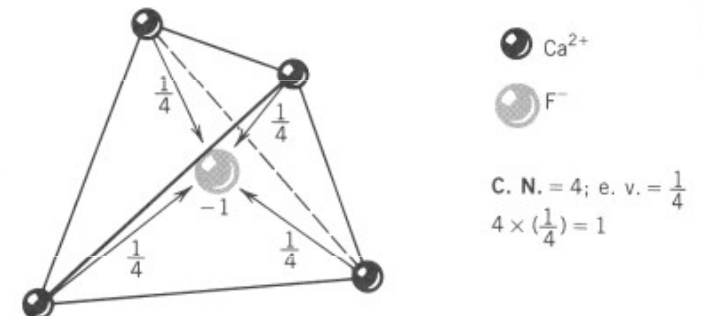
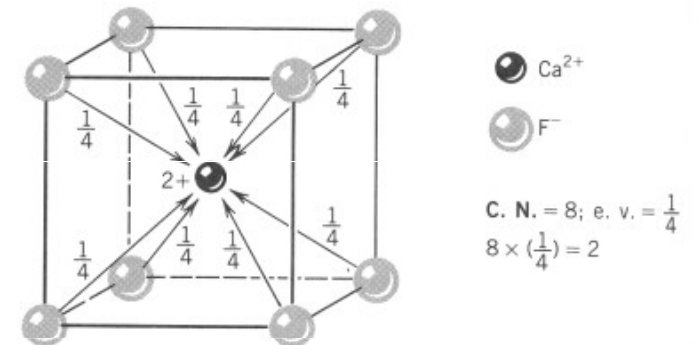


Paulingova pravidla

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



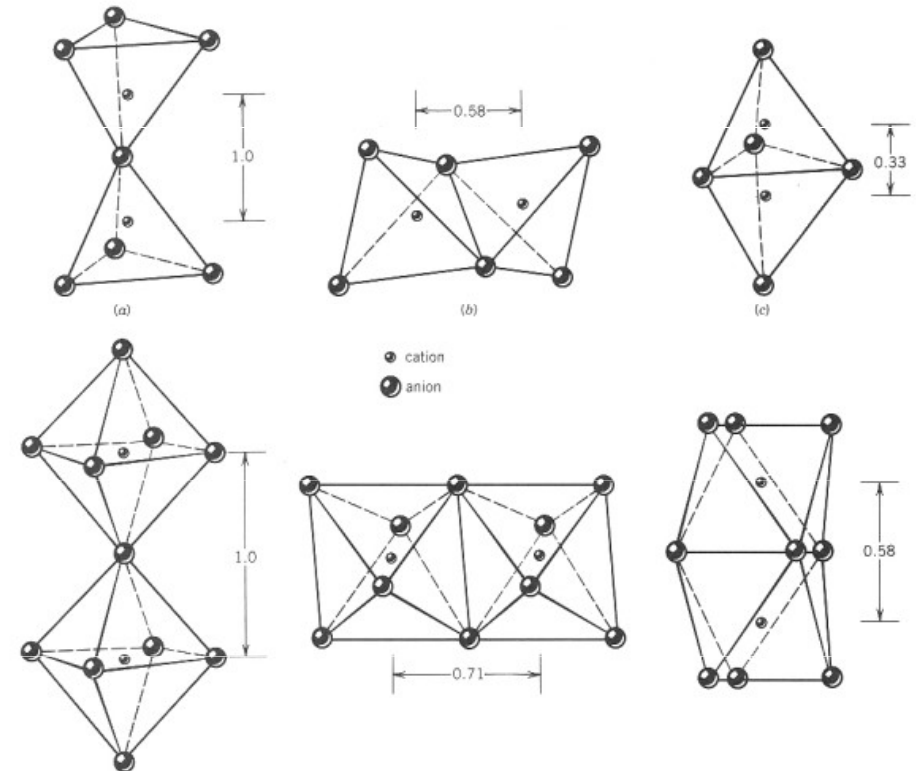
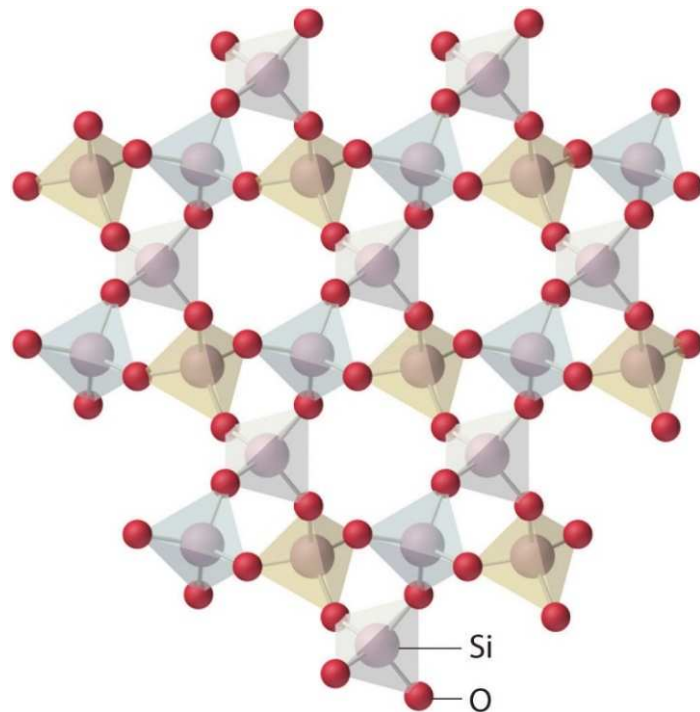
2. Princip elektrostatické valence. Ve stabilních krystalových strukturách je celková pevnost valenčních vazeb, které sahají k okolním aniontům, rovna náboji aniontu. Pevnost elektrostatické vazby lze definovat jako náboj iontu dělený koordinačním číslem (elektrostatická valence). Krystaly, ve kterých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



Paulingova pravidla

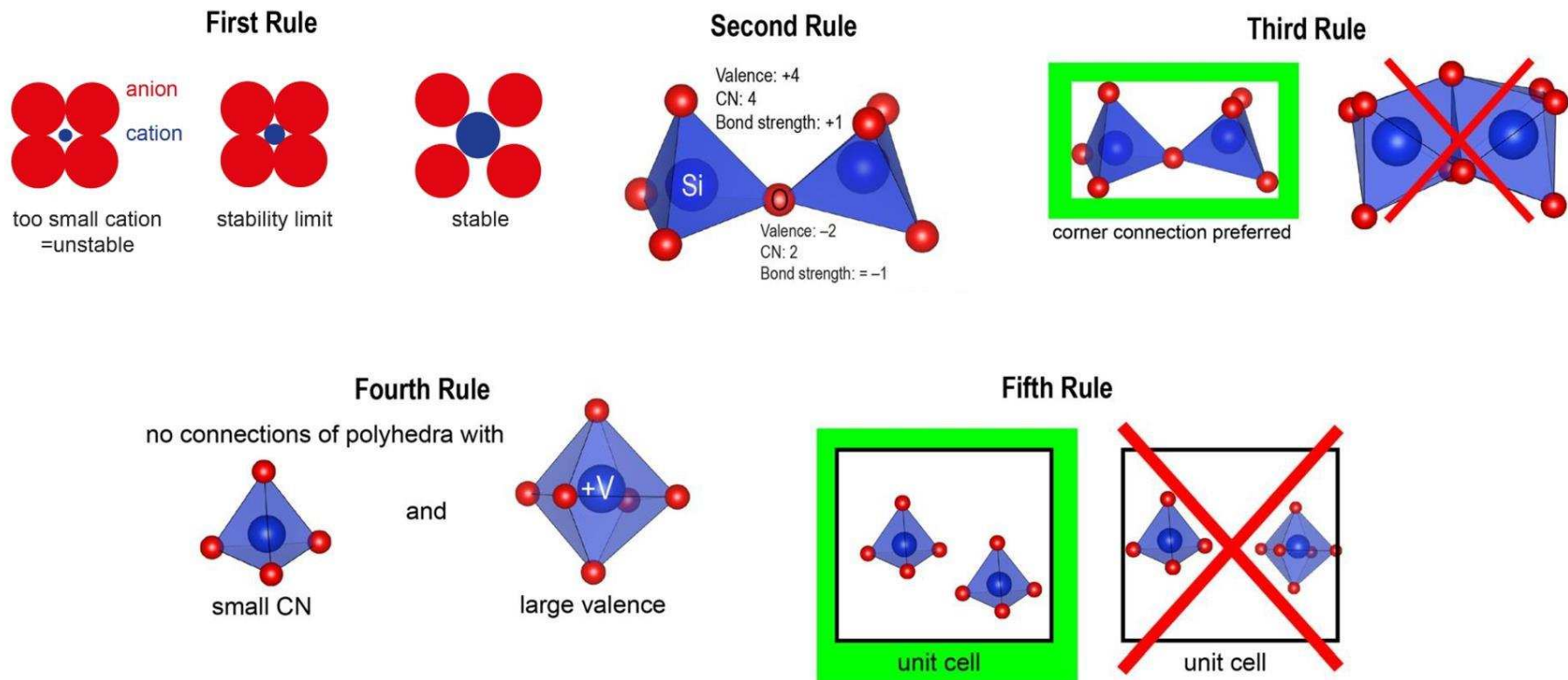
3. Existence společných hran a nebo stěn dvou polyedrů snižuje celkovou stabilitu struktury. Tento efekt je větší pro velké kationty s vysokou valencí a nízkým koordinačním číslem a také v případech, kdy se poměr iontů blíží dolnímu limitu stability koordinačních polyedrů.

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



Paulingova pravidla

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



Příklad

1. Consider Silica:

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

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

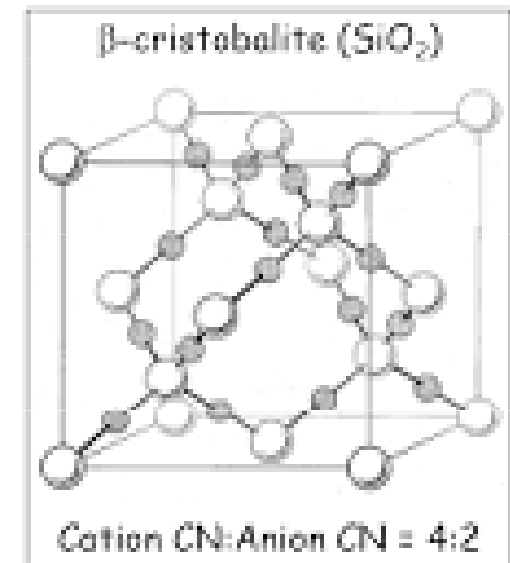
- satisfies Zachariasen's rule #2.

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

- satisfies Zachariasen's rule #1.

Crystal structure: sharing four corners:

All Rules are Satisfied: SiO_2 forms a glass.



2. Consider Magnesia (MgO):

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

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

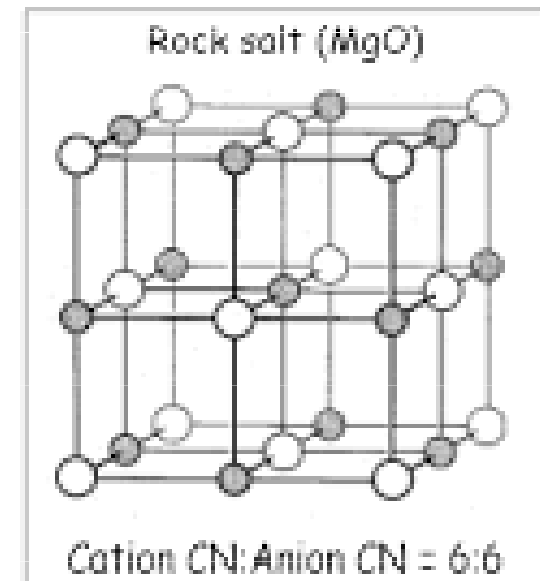
- violates Zachariasen's rule #2.

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

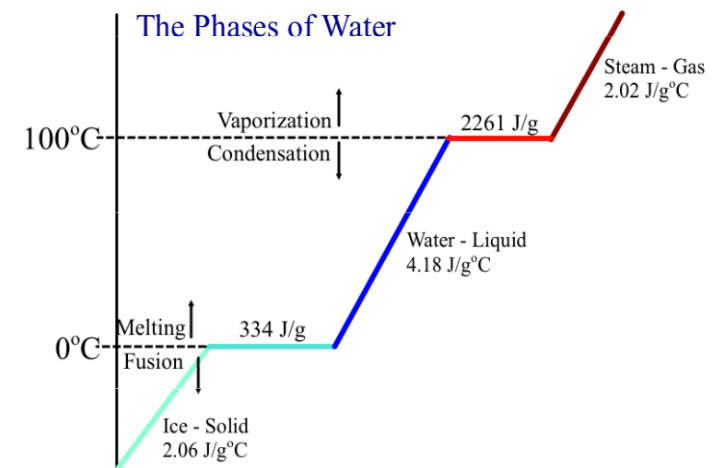
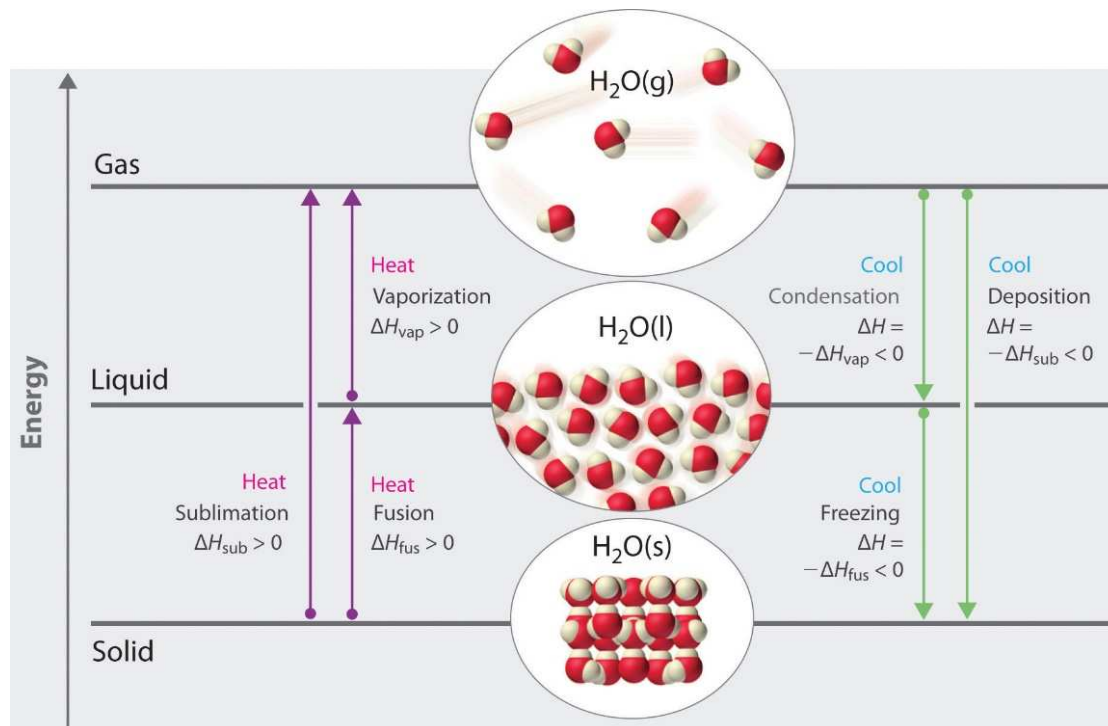
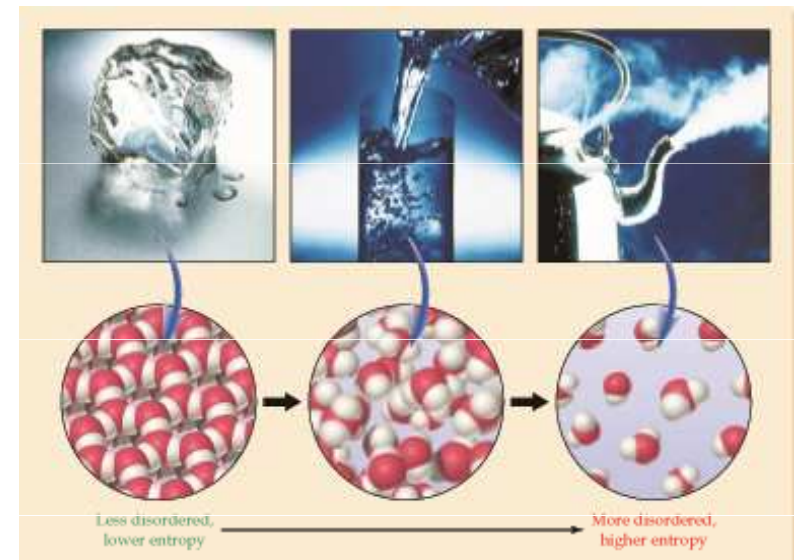
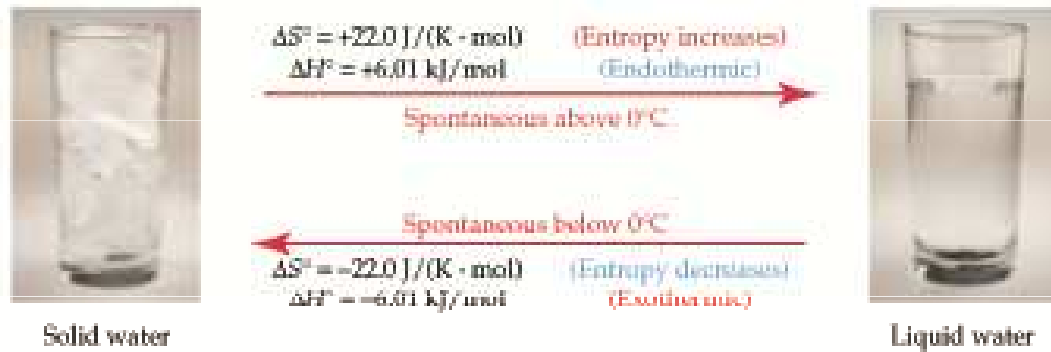
- violates Zachariasen's rule #1.

Crystal structure: edge-sharing polyhedra;

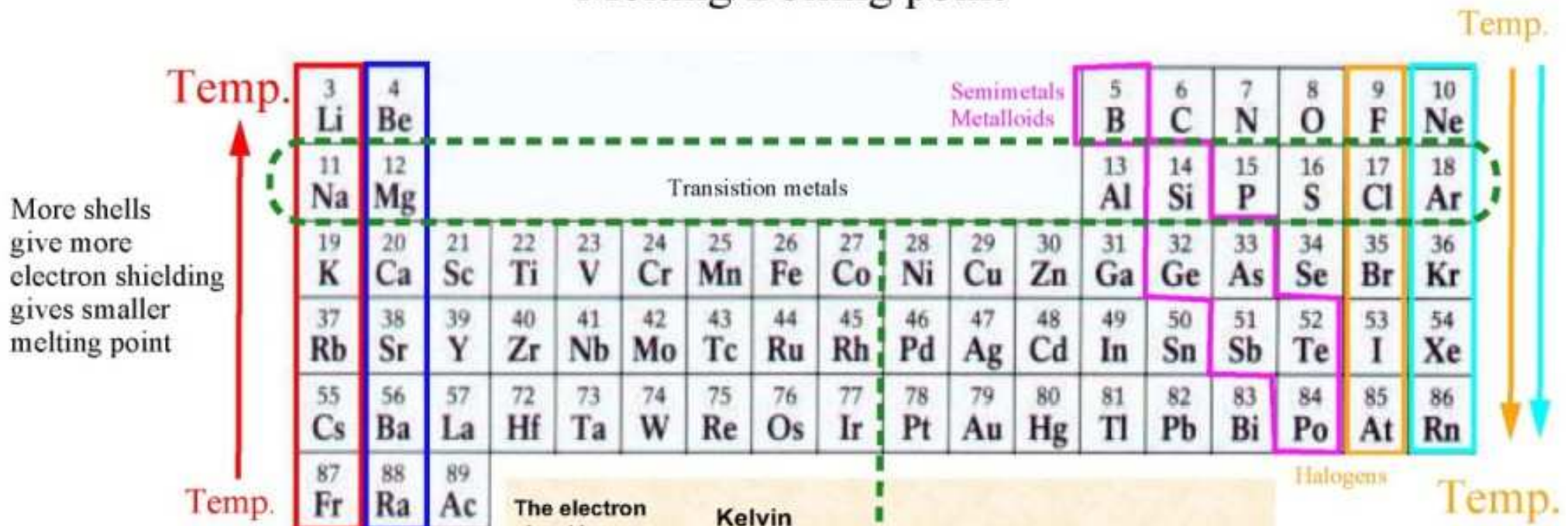
Rules are Not Satisfied: MgO does not form a glass.



Fázová přeměna



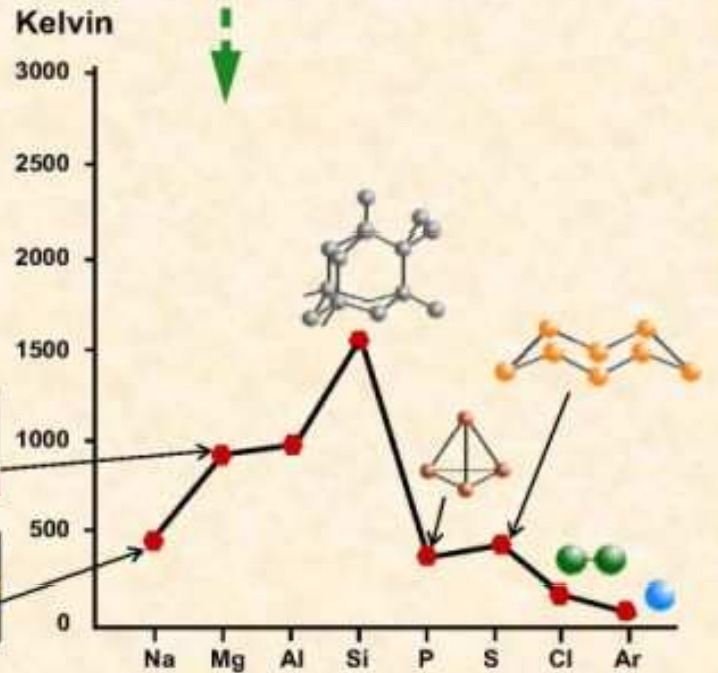
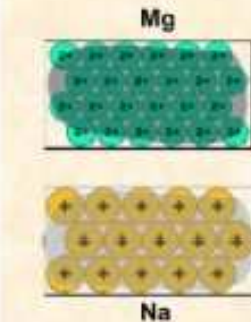
Melting/Boiling point



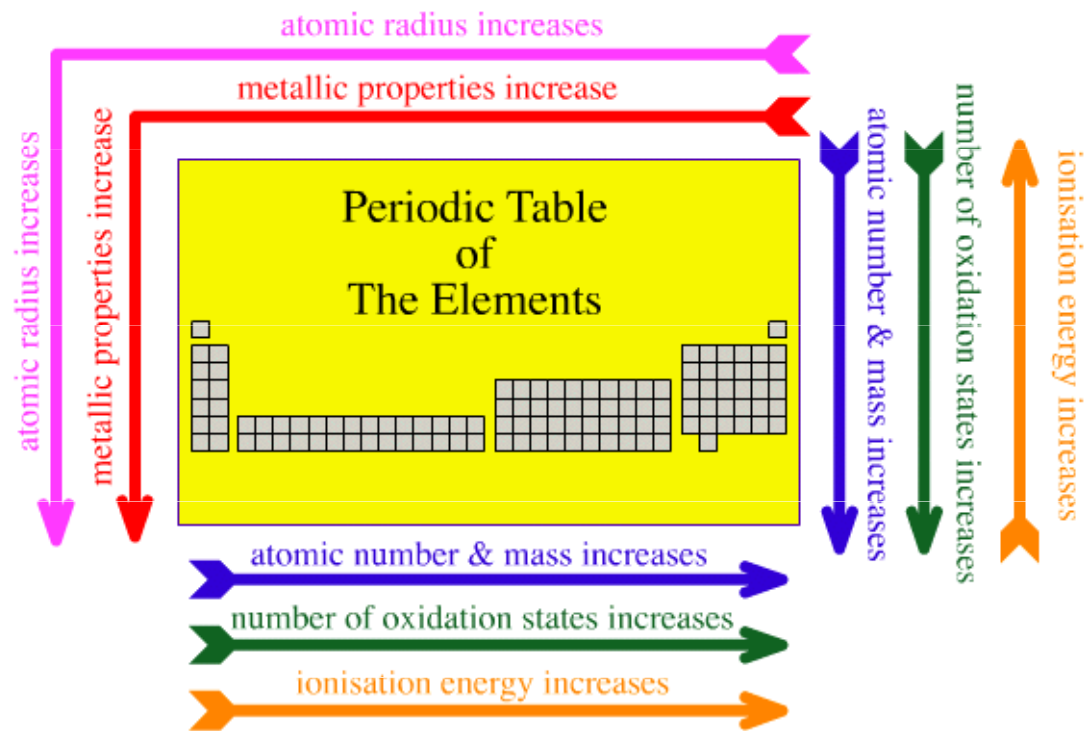
More shells give more electron shielding gives smaller melting point

Alkali metals
alkaline earth metals

The electron cloud in magnesium is denser than in sodium so more energy is required to separate the 'ions'

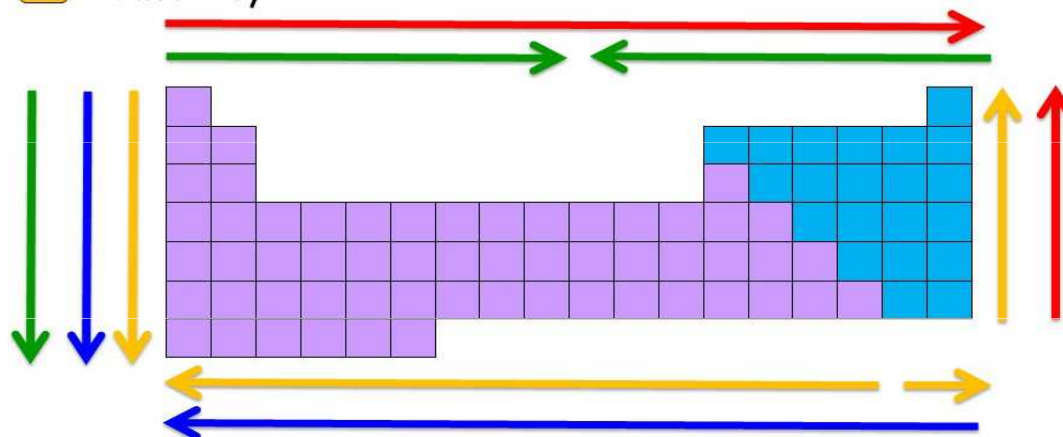


More electrons in outer shell gives larger melting point



Periodic Trends: All Arrows point to increases

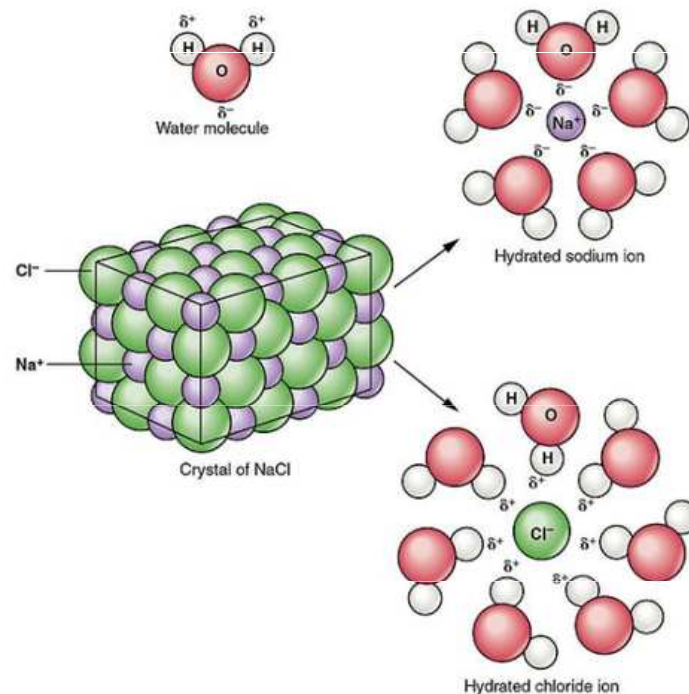
- Electronegativity, Ionization Energy, Electron Affinity
- Atomic Radius, Ionic Radius, Metallic Character
- Melting & Boiling Point
- Reactivity



Rozpouštění a hydratace iontů

Rozpouštění solutu (rozpouštěná látka) :

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



Hydratační enthalpie iontu

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

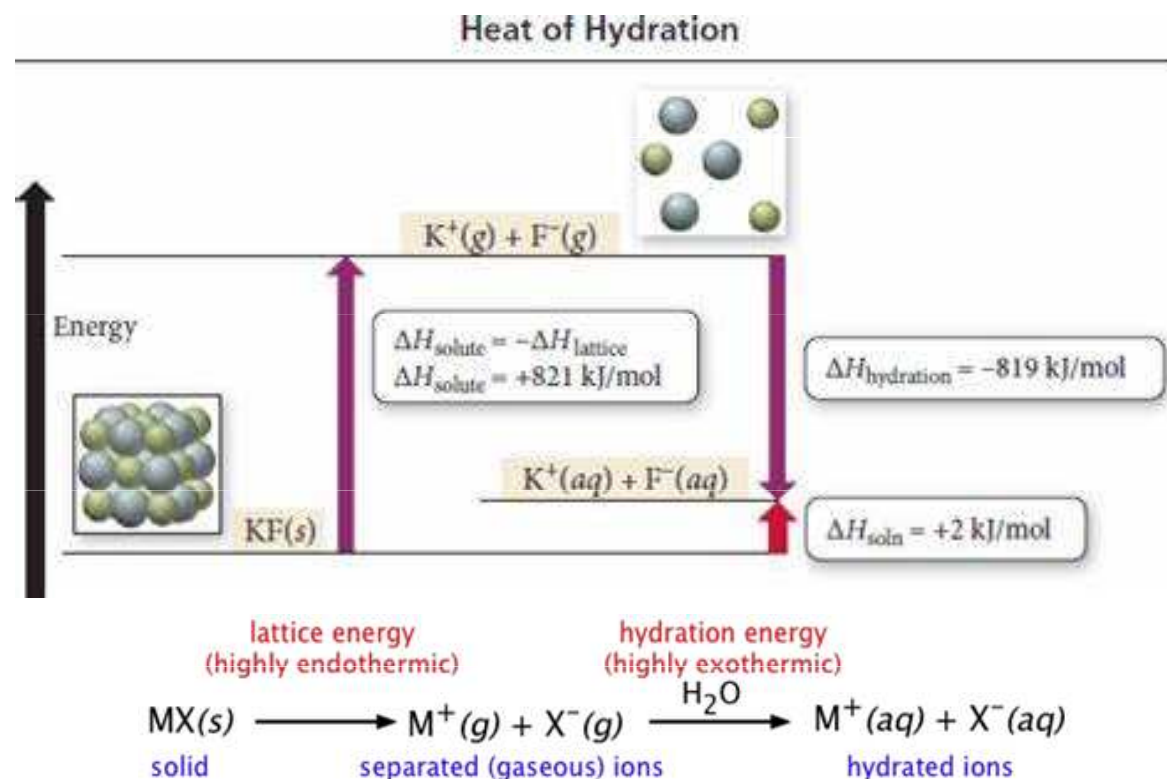


where $M^{x+}_{(aq)}$ reprezentuje ionty obklopené molekulami vody a rozptýlené v roztoku.

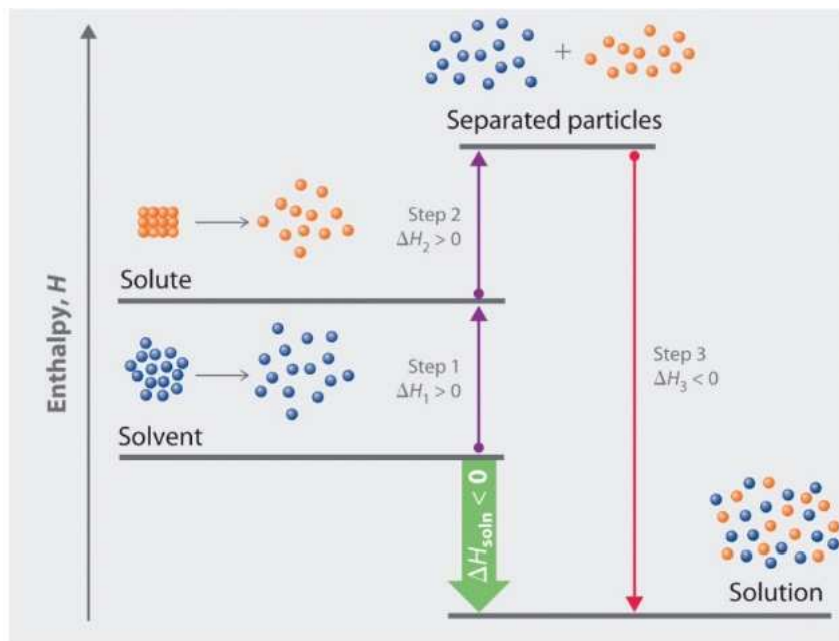
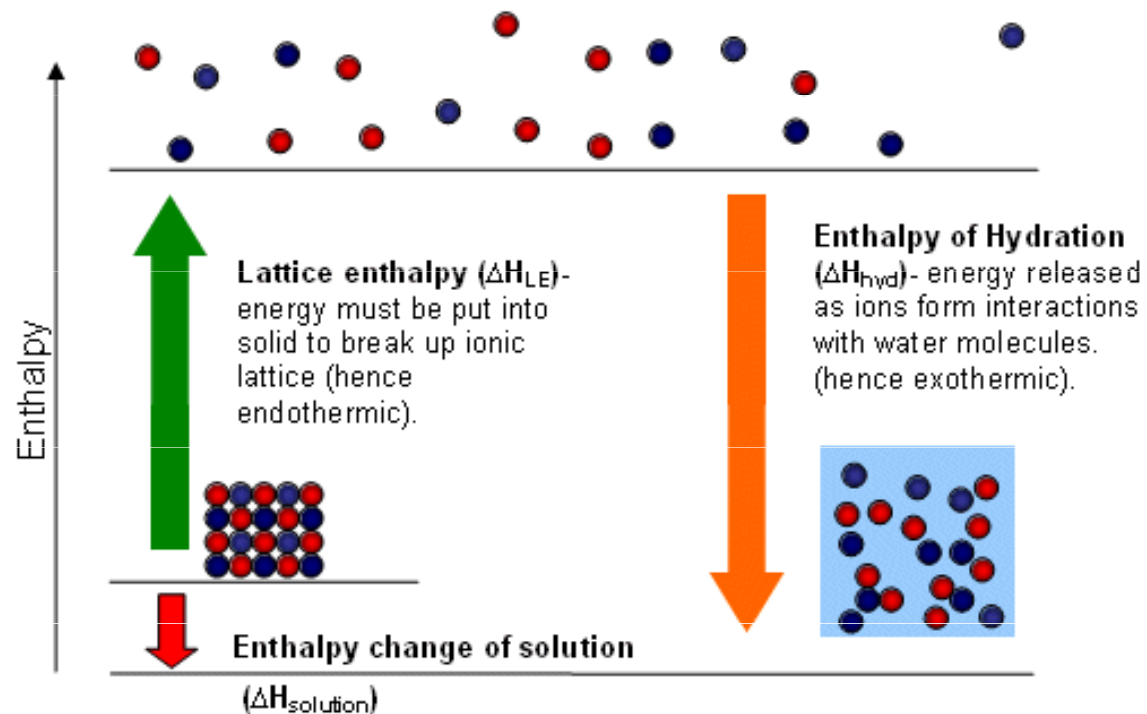
S klesajícím atomovým poloměrem kationtu hydratační enthalpie roste, protože interakce mezi iontem a vodou je silnější a při hydrataci se proto uvolňuje více energie.

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

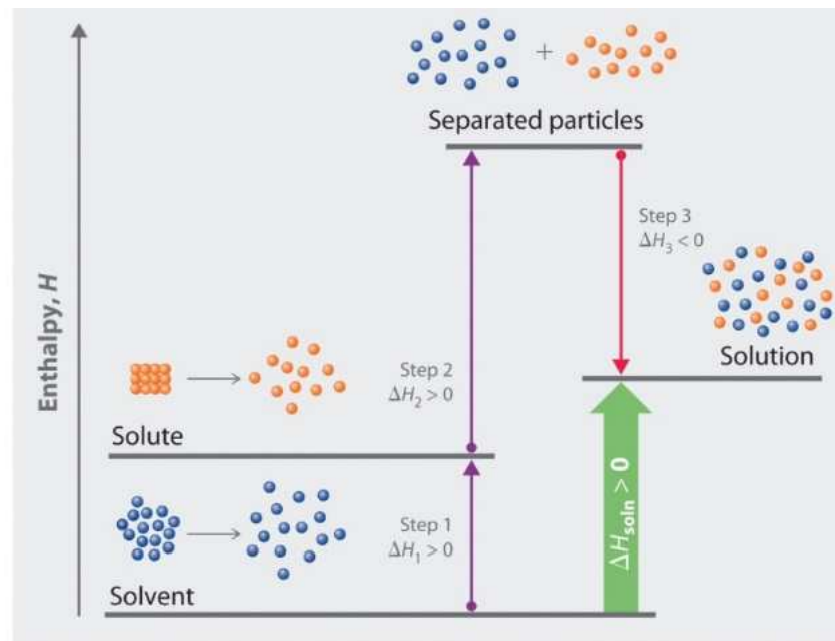
Podle Coloumbova zákona je $E \approx 1/r$



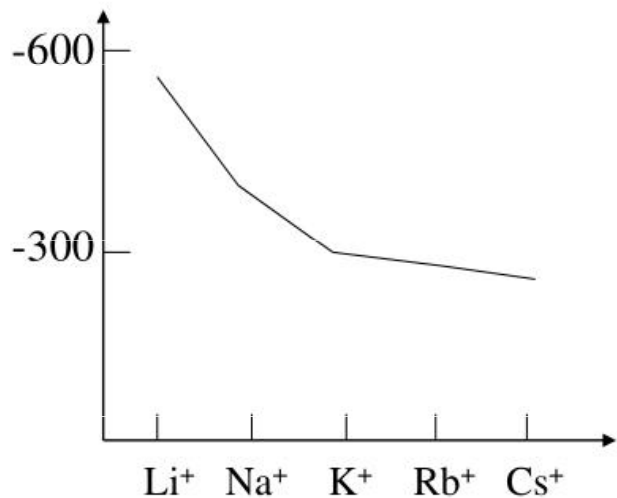
Hydratační enthalpie iontu



(a) Exothermic solution formation



(b) Endothermic solution formation



Group 1 cations

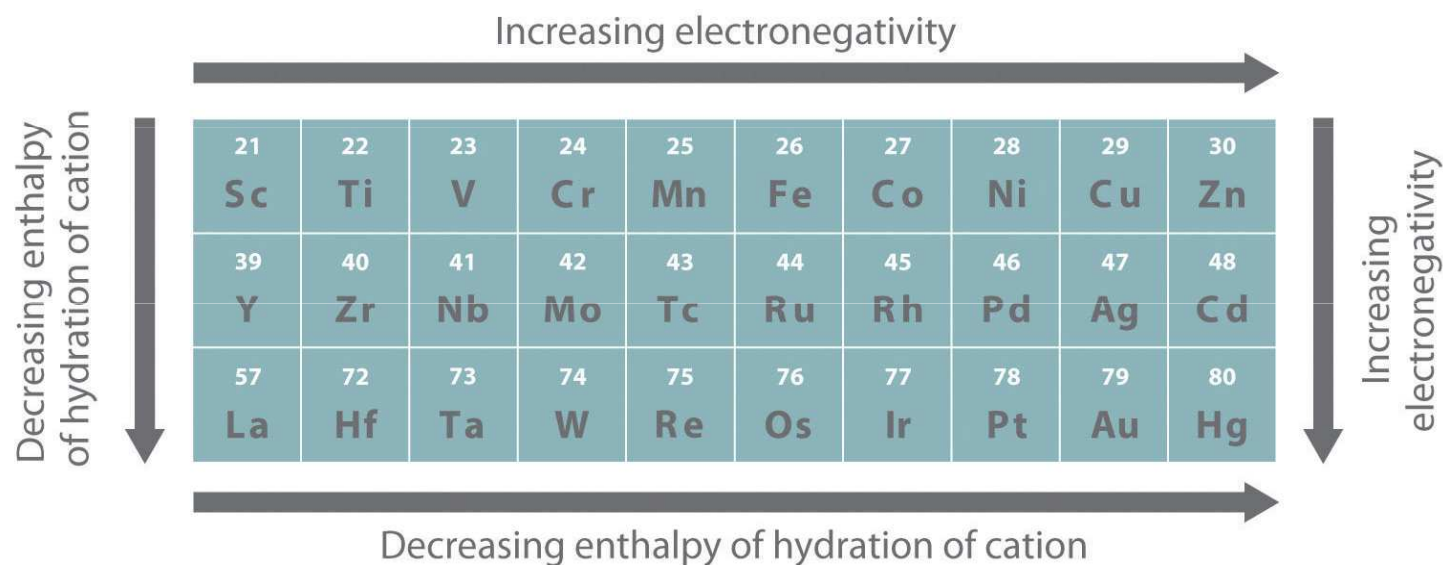
| | |
|-----------------|------|
| Li ⁺ | -519 |
| Na ⁺ | -404 |
| K ⁺ | -321 |
| Rb ⁺ | -296 |
| Cs ⁺ | -271 |

Group 2 cations

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

Halide anions

| | |
|-----------------|------|
| F ⁻ | -504 |
| Cl ⁻ | -361 |
| Br ⁻ | -330 |
| I ⁻ | -285 |



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

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

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

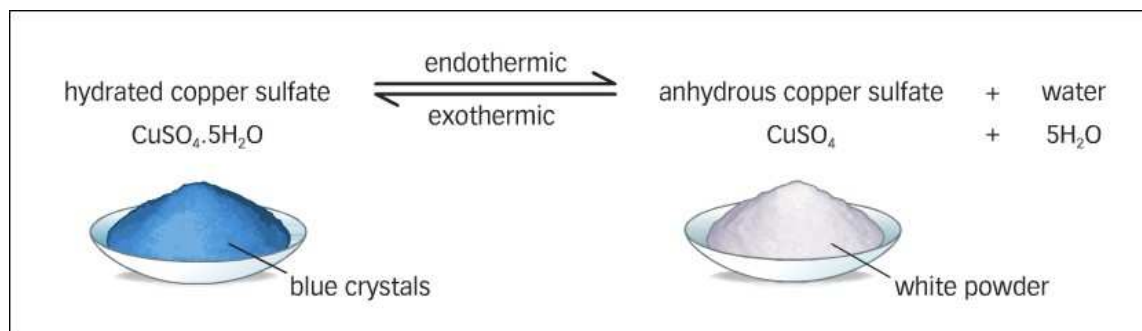
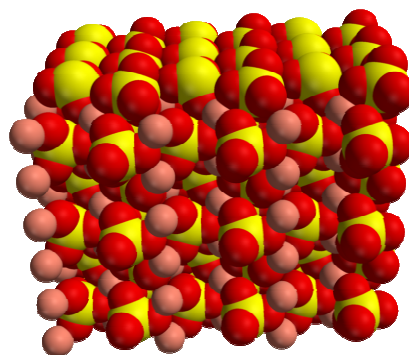
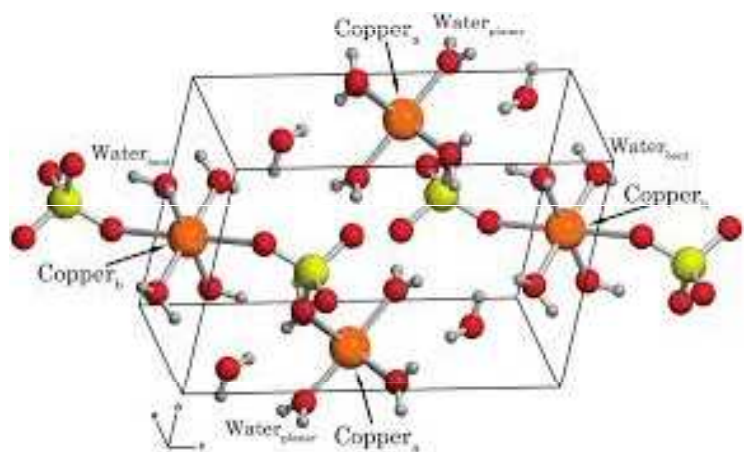
TABLE 5D.3 Limiting Enthalpies of Solution, $\Delta H_{\text{sol}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$, at 25 °C*

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

Hydráty a aquakomplexy

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

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



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 (II) acetate tetrahydrate | $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 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 |

Rozpustnost iontových látek ve vodě

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

Solubility Table

Common Ionic Compounds

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

sol — soluble >1g/100 mL

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

insol — insoluble <0.1g/100 mL

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

FLINN

SCIENTIFIC

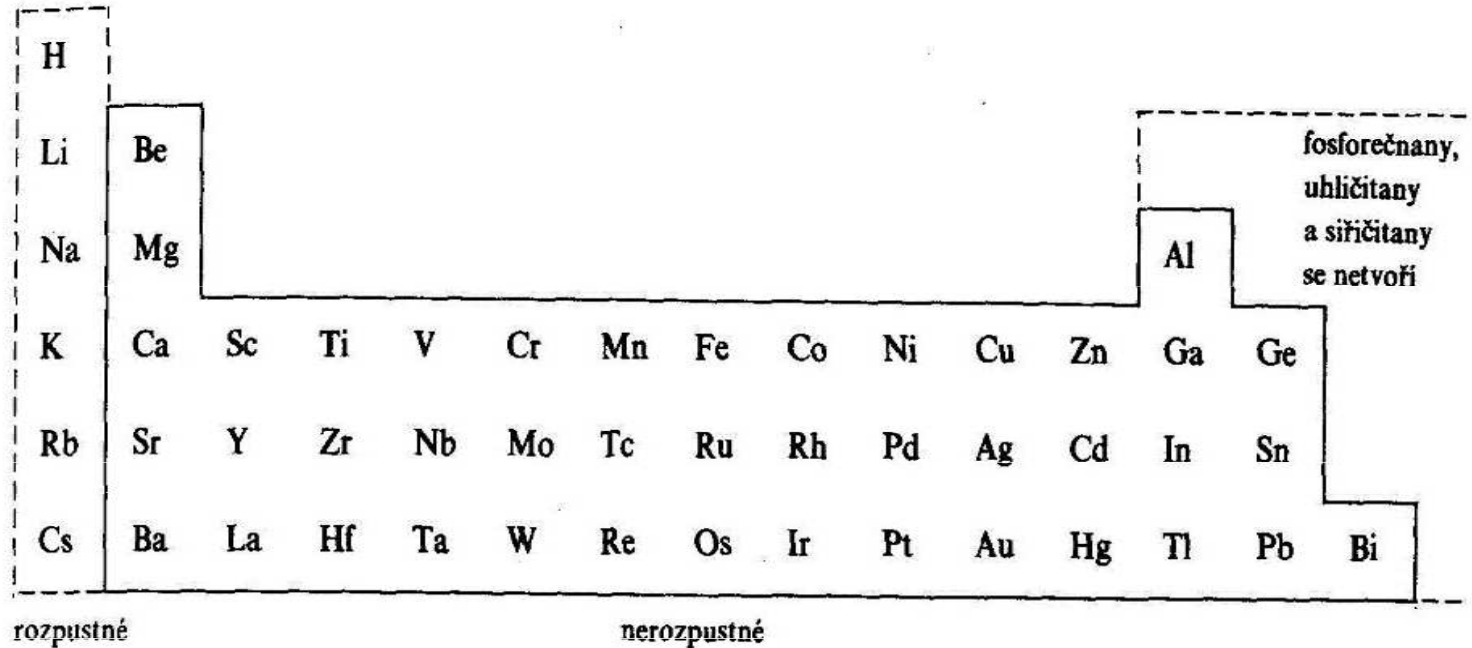
"Your Safer Source for Science"

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

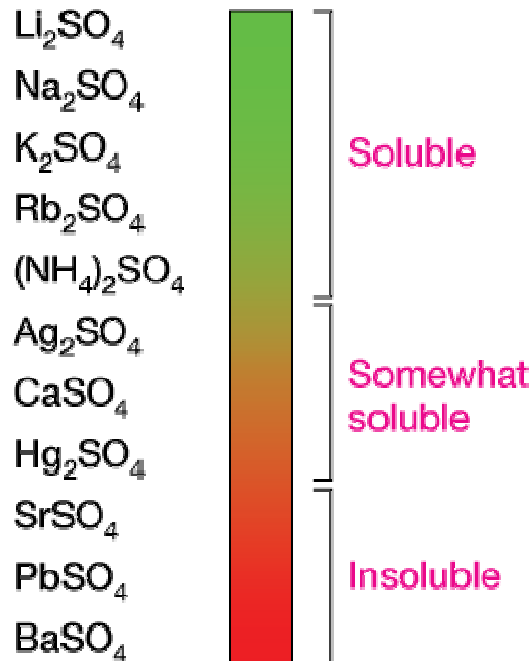
| | |
|---|---|
| Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ salts | All soluble |
| Nitrates – NO ₃ ⁻ | All soluble |
| Chlorides, bromides, iodides – Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ | All soluble, except for Pb ²⁺ and Ag ⁺ |
| Sulfates – SO ₄ ²⁻ | All soluble, except for Pb ²⁺ , Ba ²⁺ , and Ca ²⁺ |
| Carbonates – CO ₃ ²⁻ | All insoluble,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

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

Rozpustnost fosforečnanů, uhličitanů a siřičitanů



Rozpustnost síranů



Solubility Rules for Ionic Compounds

| Soluble Ionic Compounds | Important Exceptions |
|---|---|
| Compounds containing | |
| NO_3^- and CH_3COO^- (acetate) | None |
| Cl^- , Br^- , I^- | Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} |
| SO_4^{2-} | Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} |

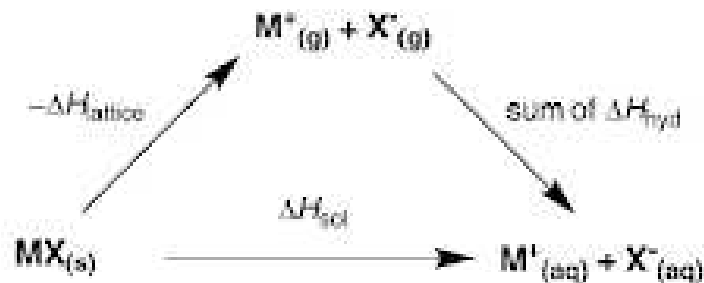
| Insoluble Ionic Compounds | Important Exceptions |
|---------------------------|---|
| Compounds containing | |
| S^{2-} | NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} |
| CO_3^{2-} | NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ |
| PO_4^{3-} | NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ |
| OH^- | NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{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.

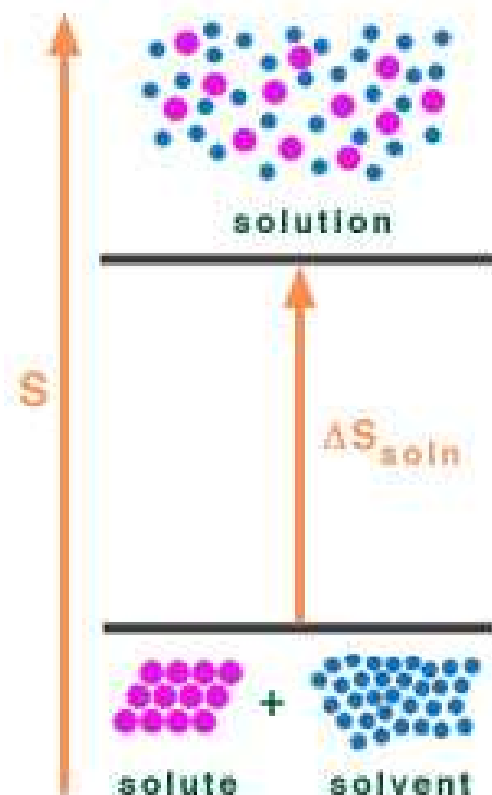
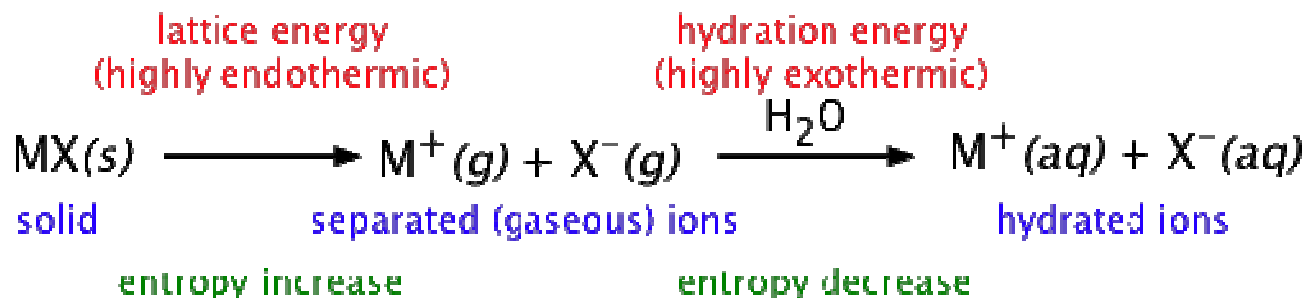
Příklad: Rozpustnost CsF a CsI. Větší hydratační enthalpie CsF (F^- je anion s menším poloměrem) indikuje, že CsF je rozpustnější než CsI, přestože CsF má větší mřížkovou enthalpii.



| | $-\Delta H_{\text{lattice}}$ | $\Delta H_{\text{hyd}} (\text{M}^+)$ | $\Delta H_{\text{hyd}} (\text{X}^-)$ | 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

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



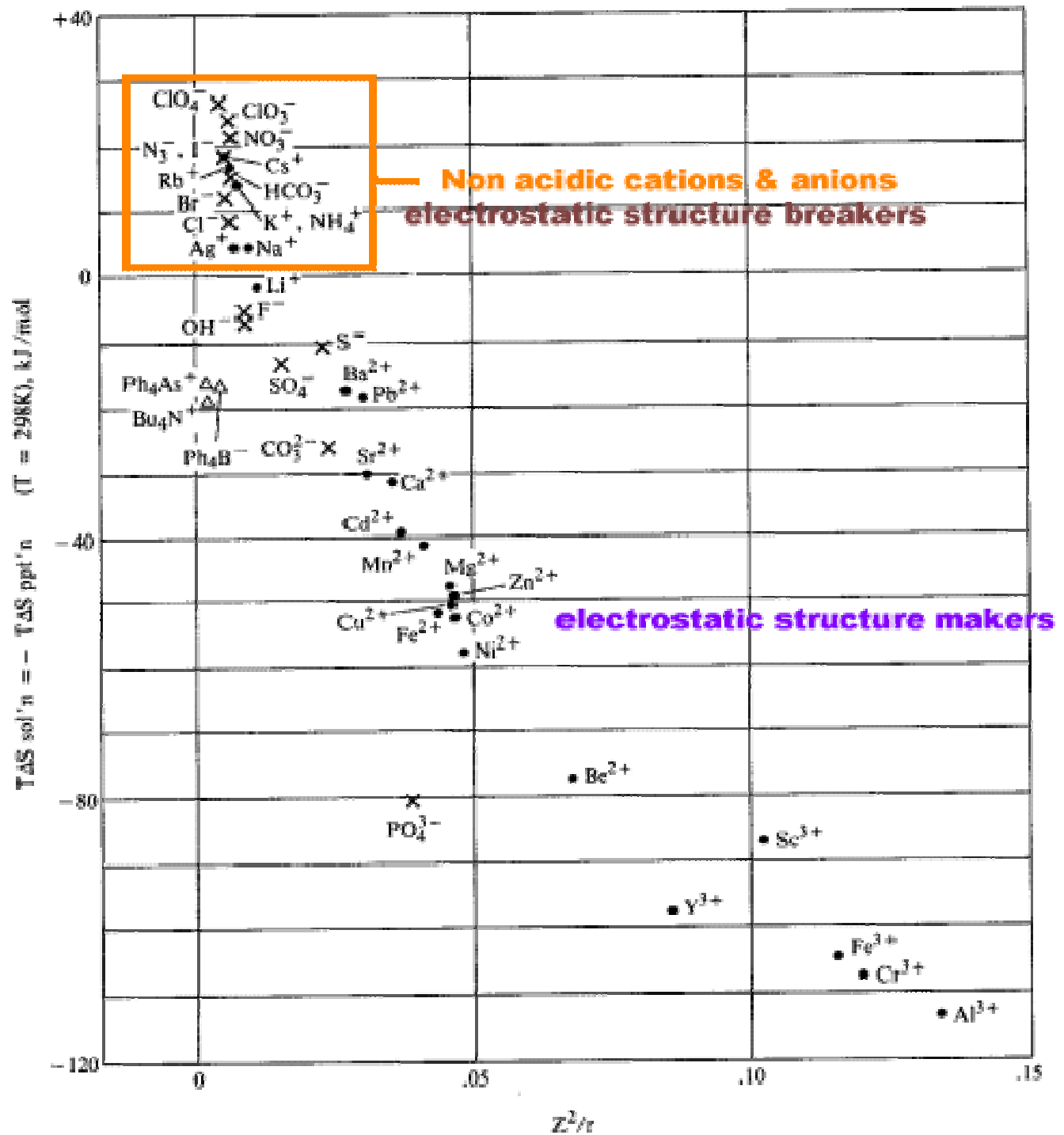
Vznik sraženin

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 H ₂ O) |
|---|------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| 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 |

Reakce iontových sloučenin

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

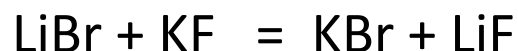
Příklad:



KMgF₃ krystaluje v perovskitové struktuře (prostorově úsporná).

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

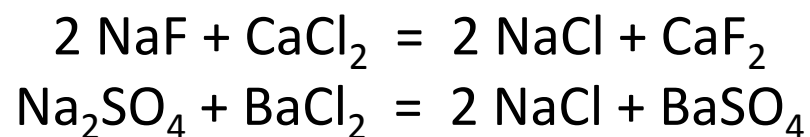
Příklad:



(souvislost s hodnotami mřížkových energií)

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

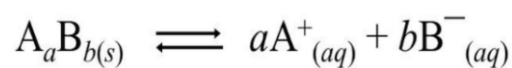
Příklad:



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

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

Součin rozpustnosti



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

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



Table 5-7

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

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

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

Vliv polarizace na rozpustnost

Sulfidy

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

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

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

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

Uhličitany

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

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

Hydroxidy

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

Vliv polarizace na rozpuštnost

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

X

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

Vliv polarizace na rozpustnost

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

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

Vliv polarizace na rozpustnost

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

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

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

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

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

Vliv polarizace na zbarvení

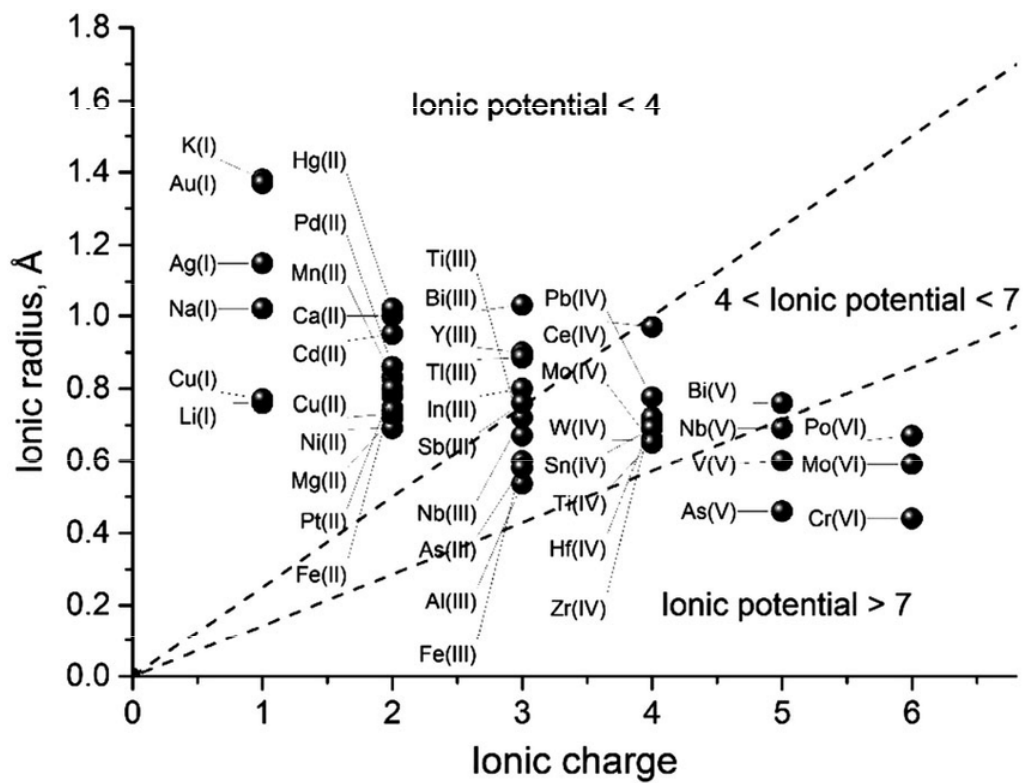
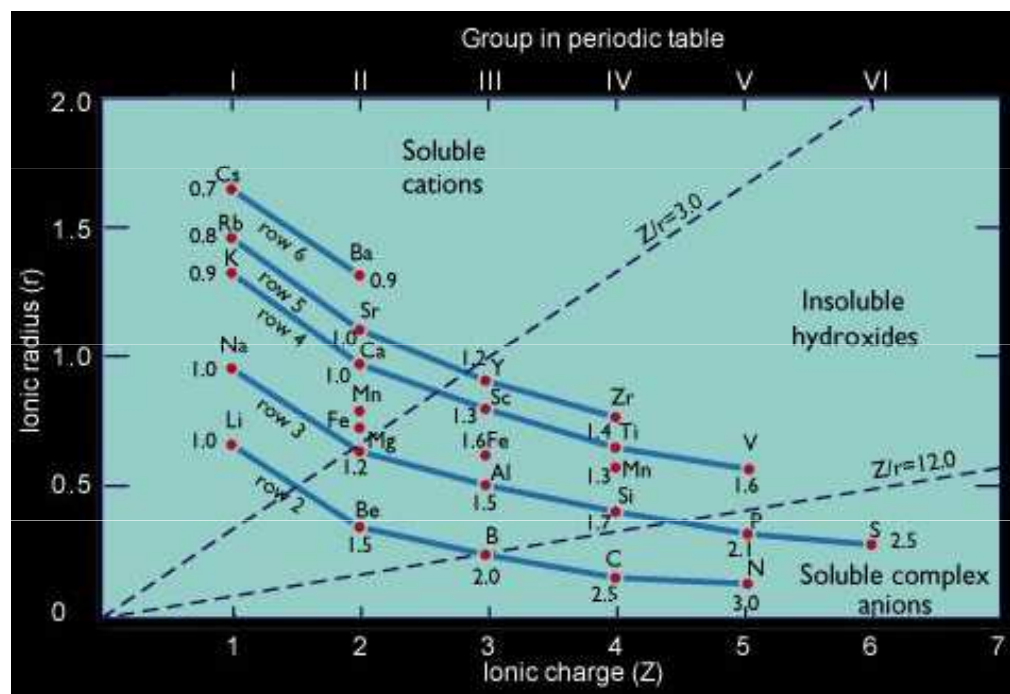
| | F ⁻ | Cl ⁻ | Br ⁻ | I ⁻ |
|------------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| Ag⁺ | - | bílá | nažloutlá | žlutá |
| Tl⁺ | - | bílá | nažloutlá | žlutá |
| Hg₂²⁺ | - | bílá | bílá | žlutá |
| Hg²⁺ | bílá | bílá | bílá | oranžovo- červená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

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

Vliv polarizace na zbarvení

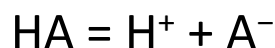
| | AgCl | AgBr | AgI |
|-------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Rozpustnost | $1,4 \cdot 10^{-5}$ | $8,1 \cdot 10^{-7}$ | $1,1 \cdot 10^{-8}$ |
| barva | bílá | světle žlutá | žlutá |

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



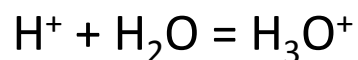
Acidobazické chování

Arrheniova teorie



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

Brønstedova–Lowryho teorie



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

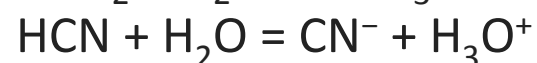
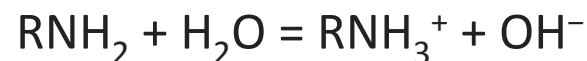
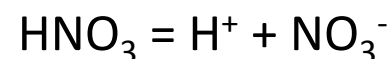
Teorie se týkala pouze protických rozpouštědel, předpokládala solvataci uvolněných protonů molekulami rozpouštědla.

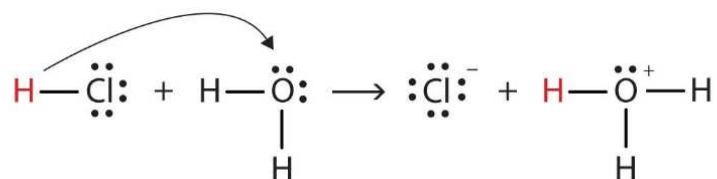
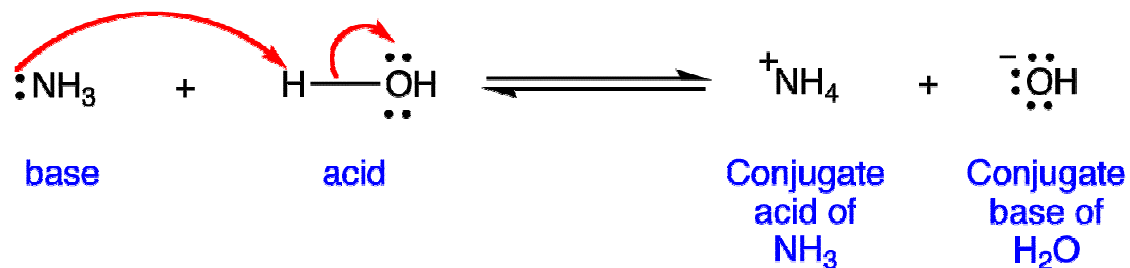
kyseliny = donory protonu

zásady = akceptory protonu

Stronger Brønsted base

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



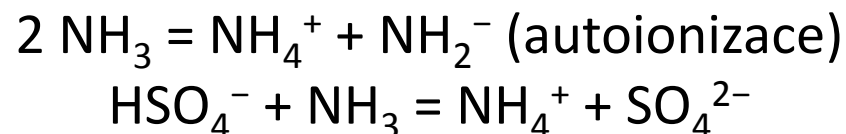


Solvoteorie

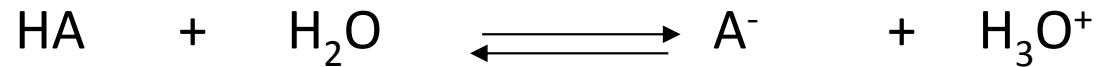
rozšíření Brønstedovy teorie pro aprotická rozpouštědla, požadavkem této teorie je autoionizace rozpouštědla.

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

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



Disociace kyselin ve vodě a pKa



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

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

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

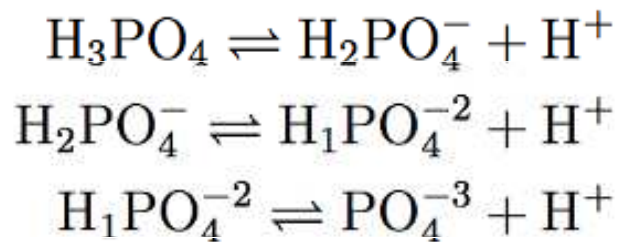
$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

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

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

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

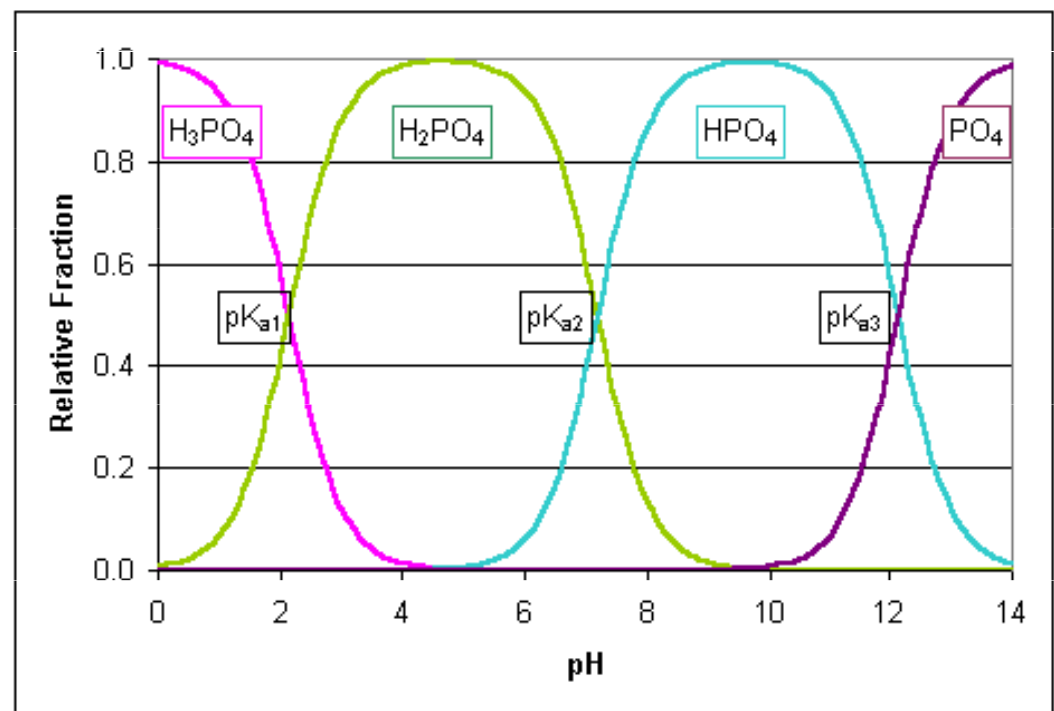
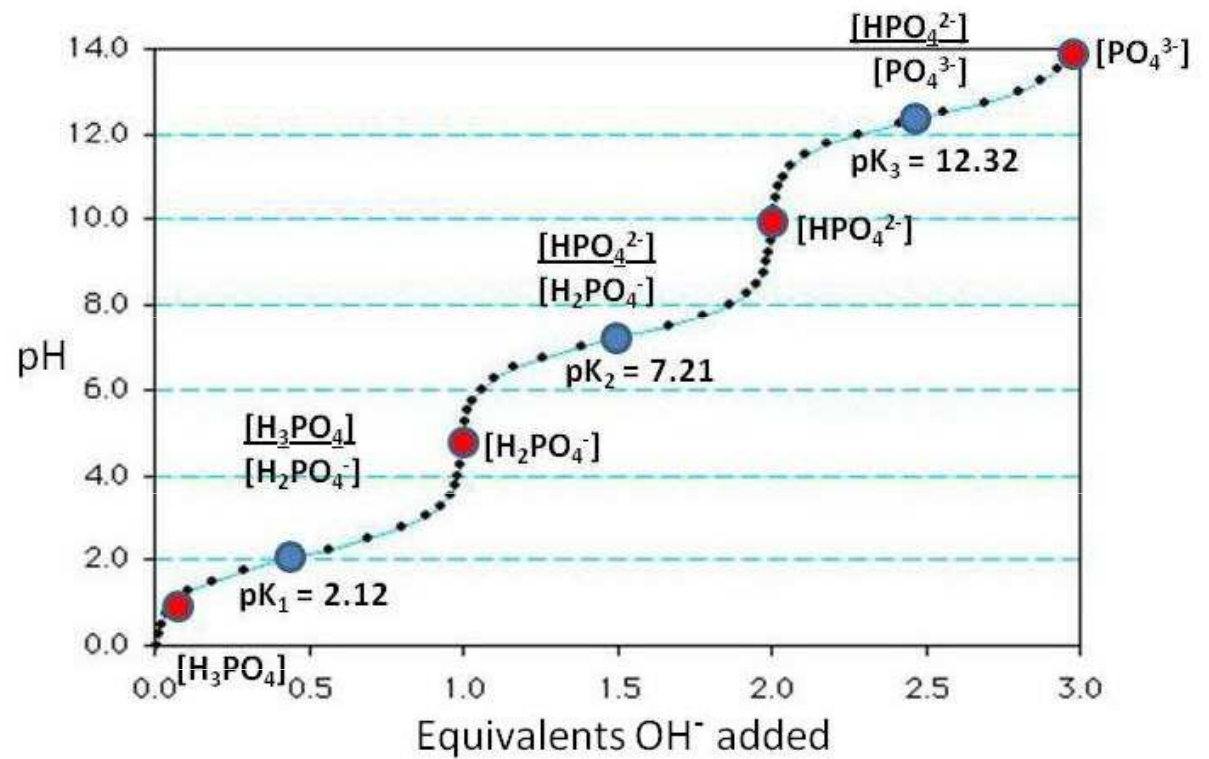
Nižší pK_a u vyšších stupňů souvisí s tím, že k uvolnění protonu ze záporně nabité částice je třeba více energie.



$$pK_a = 2.12$$

$$pK_a = 7.21$$

$$pK_a = 12.3$$



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

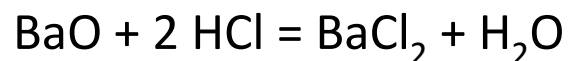
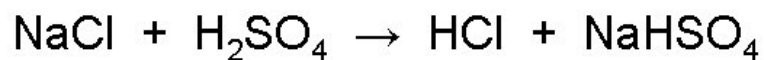
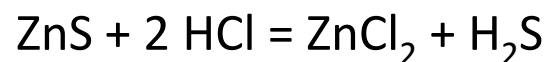
slabé kyseliny: $K_A < 10^{-4}$

ve vodě jsou disociovány velmi málo, převažují nedisociované molekuly

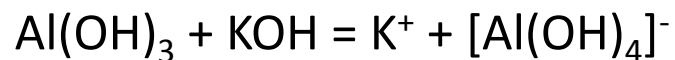
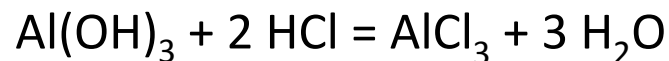
příklady: H_2CO_3 , H_2S , HCN , HOCl , H_3BO_3

Síla kyselin a reaktivita

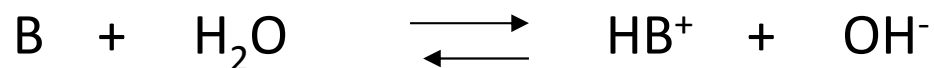
1. Silnější kyselina má schopnost vytěsnit slabší kyselinu (tedy její anion) z její soli.



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



Disociace zásad ve vodě a pK_b



Disociační konstanta K_B : obdobně jako pro kyseliny



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

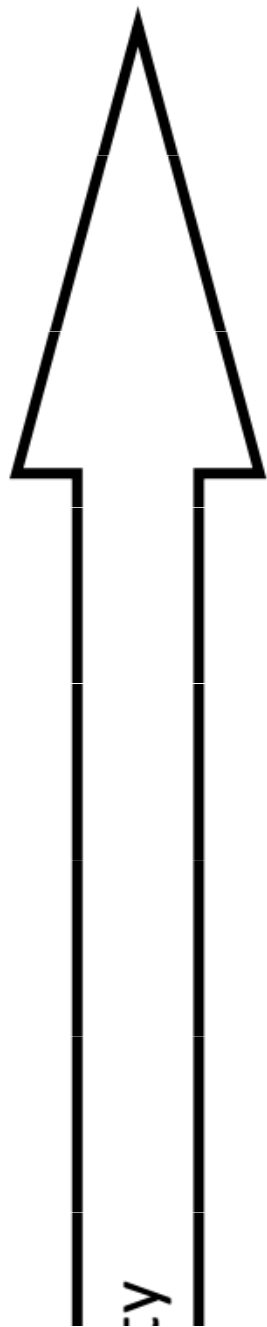
$$pK_a + pK_b = 14$$

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

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

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

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

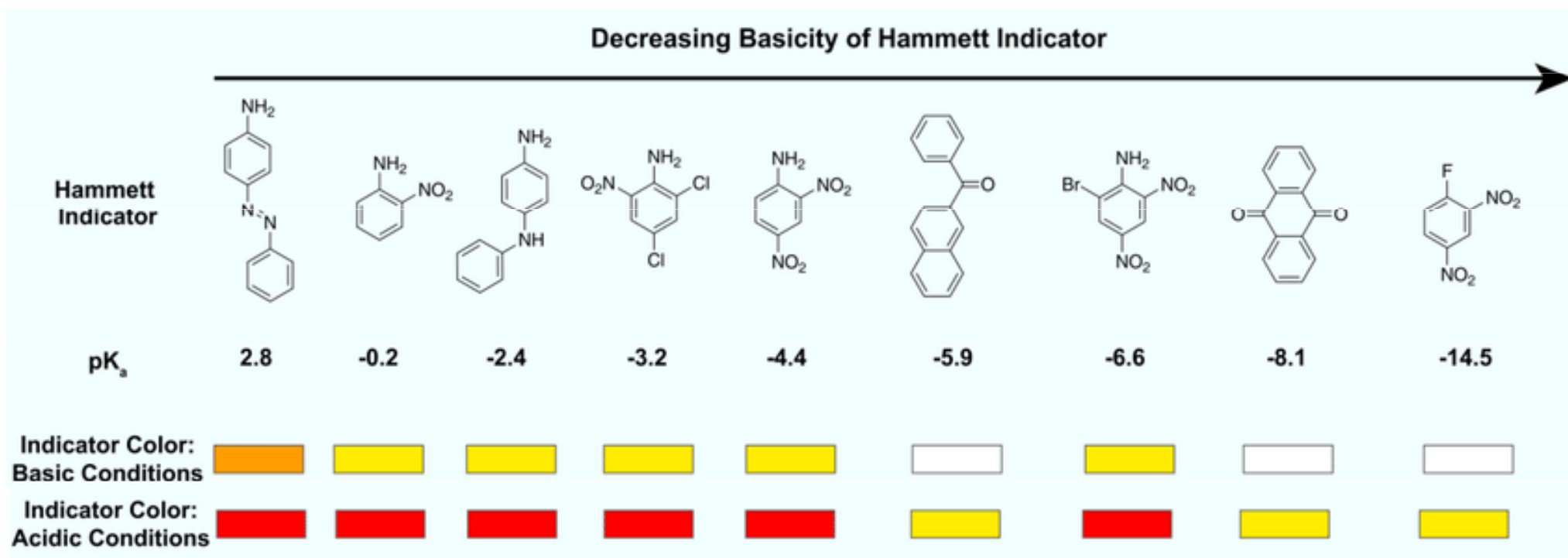
Hammettova funkce kyselosti (H_0) je míra kyselosti, která se používá pro velmi koncentrované roztoky silných kyselin (včetně tzv. superkyselin), nevodná či směsná prostředí (včetně organických rozpouštědel) nebo pro pevné látky (např. zeolity, pevné kyselé katalyzátory, apod.). Je zobecněním klasické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

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_2SO_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

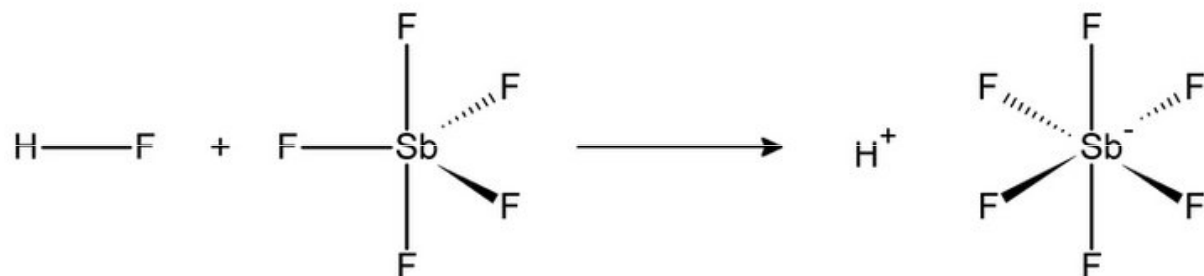


| Indicator | Basic color | Acid color | pK _a | Acid strength/ wt% H ₂ SO ₄ |
|---------------------------|-------------|------------|-----------------|--|
| Natural red | Yellow | Red | +3.3 | 8 × 10 ⁻⁸ |
| Phenylazonaphthylamine | Yellow | Red | +4.0 | 5 × 10 ⁻⁵ |
| Butter yellow | Yellow | Red | +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 |

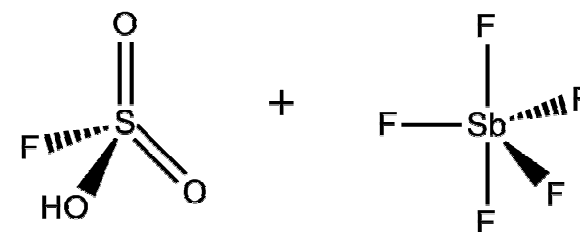
Superkyseliny

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

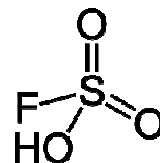
Kyselina fluoroantimoničná (nejsilnější) ($H_0 = -31,3$)



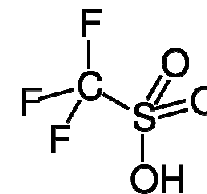
Magická kyselina (směs kyseliny fluorsírové a fluoridu antimoničného, molární poměr 1:1) ($H_0 = -19,2$)



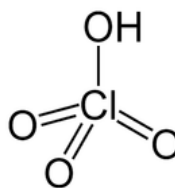
Kyselina fluorosírová ($H_0 = -15,1$)



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

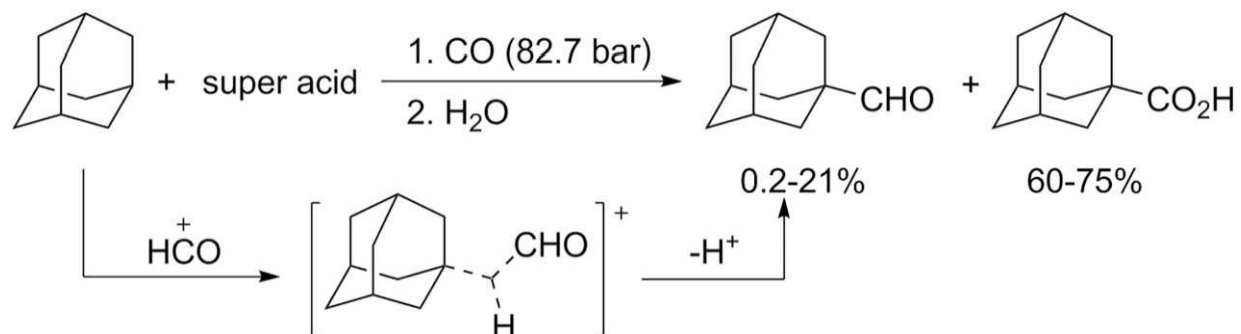
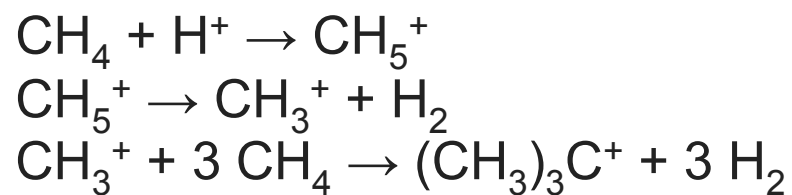
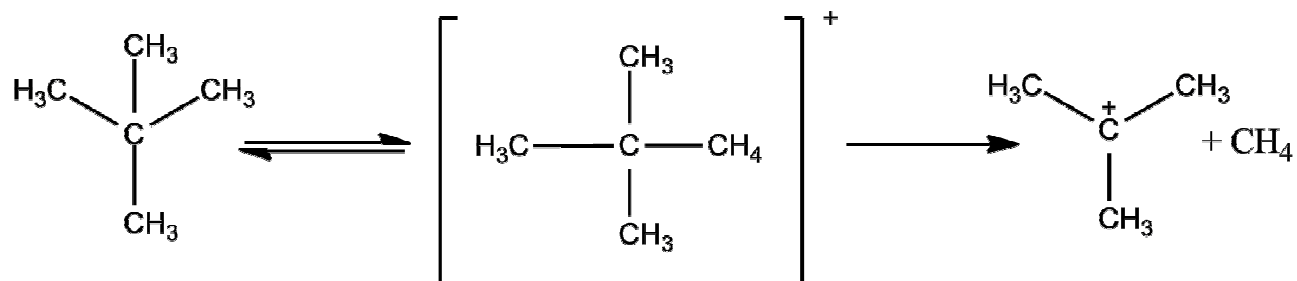


Kyselina chloristá ($H_0 = -13,0$)



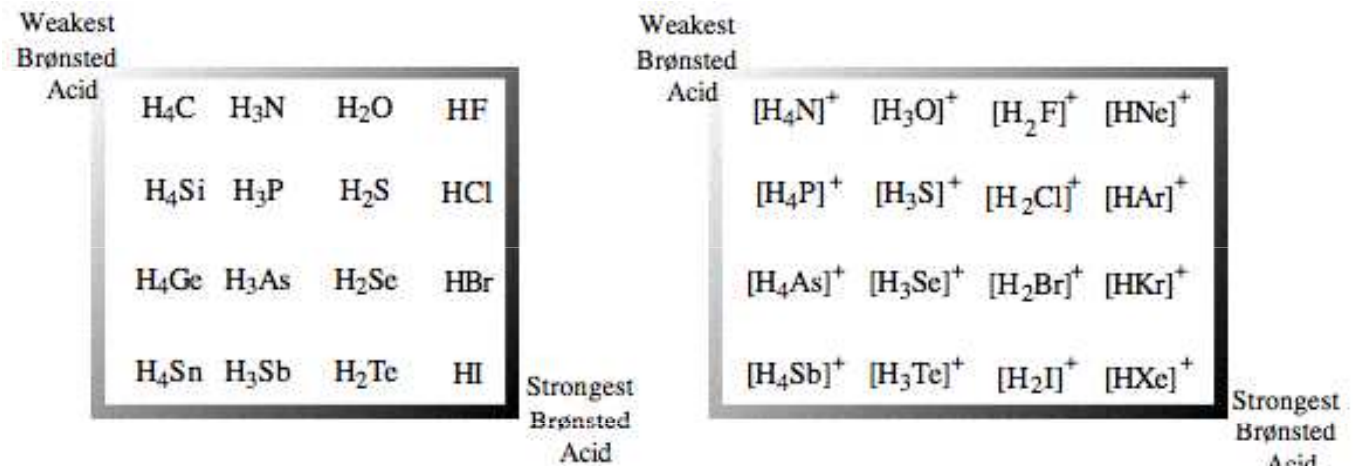
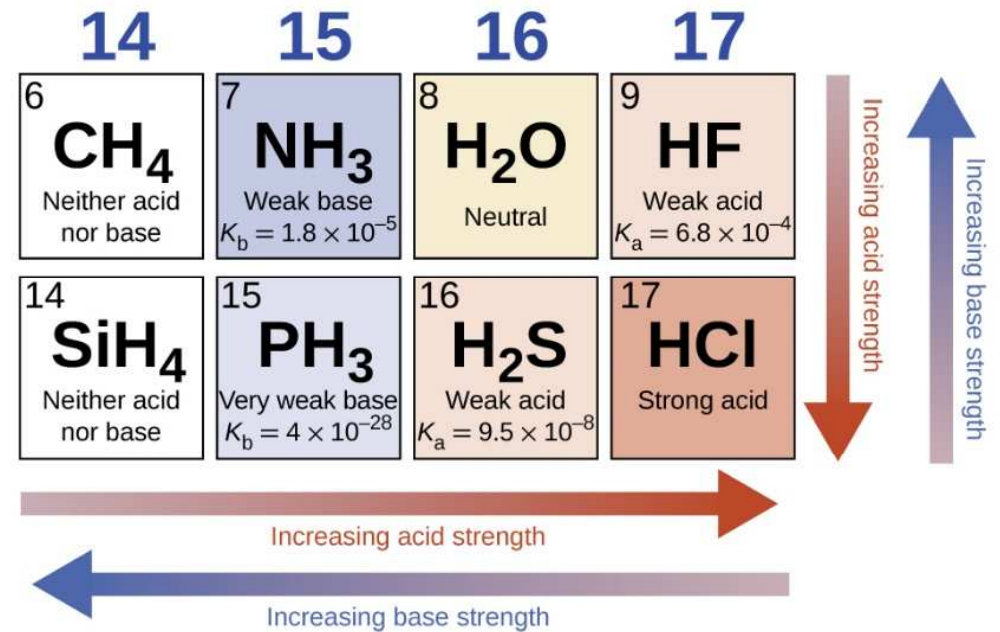
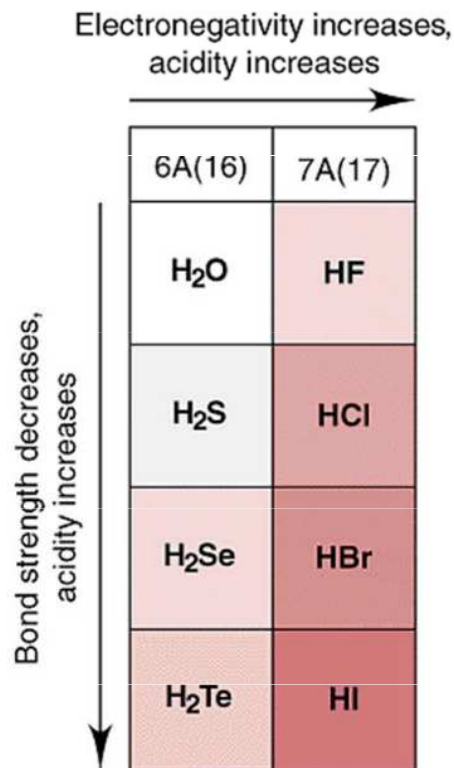
Superkyseliny

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

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

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

Acidobazické chování oxidů

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

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

→ acidity increases

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

■ Strongly basic

■ Weakly basic

■ Amphoteric

■ Strongly acidic

■ Moderately acidic

■ Weakly acidic

Acidobazické chování oxokyselin

Čím slabší je O-H 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.

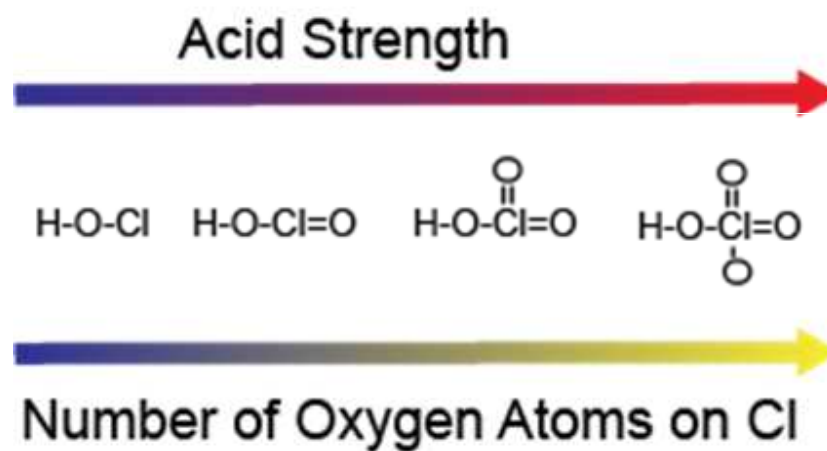
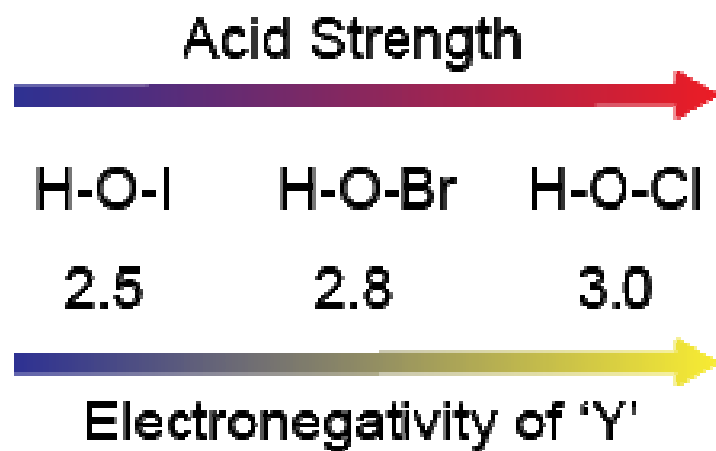
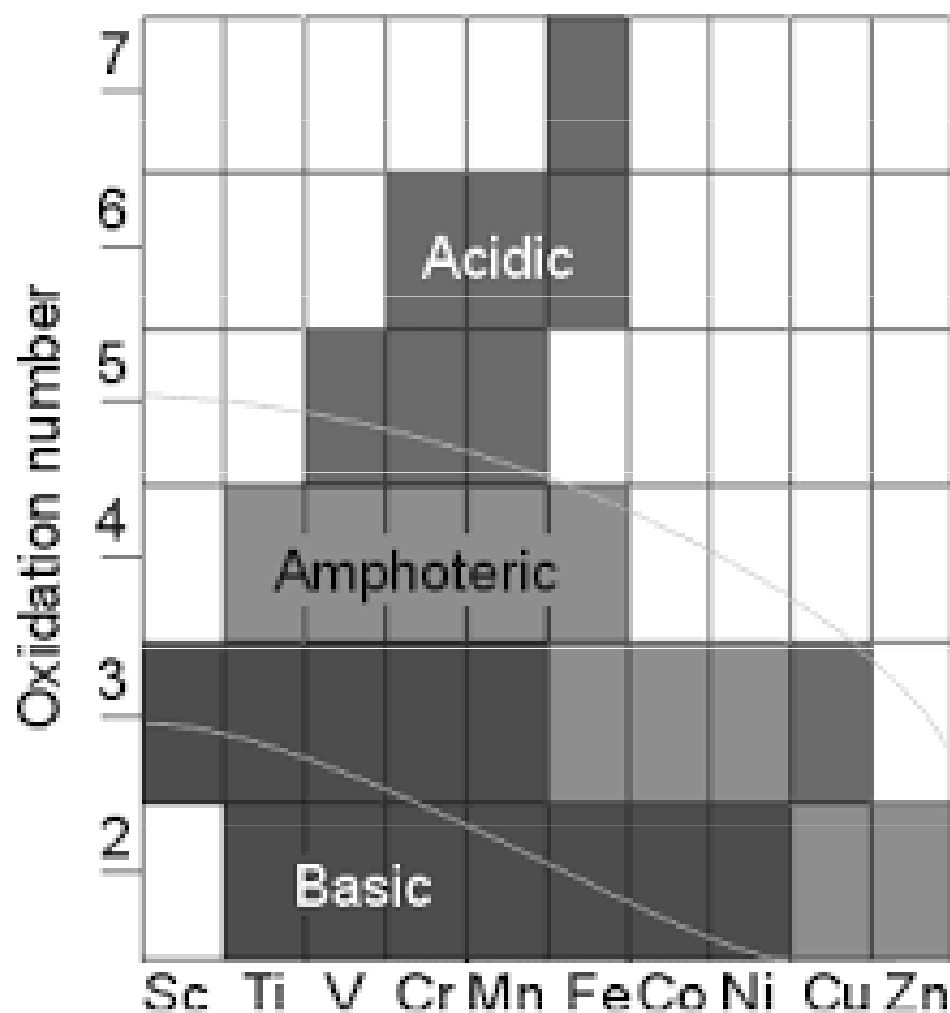


TABLE 16.6 Electronegativity Values (EN) of Y and Acid-Dissociation Constants (K_a) of the Hypohalous Acids, H—O—Y

| 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.

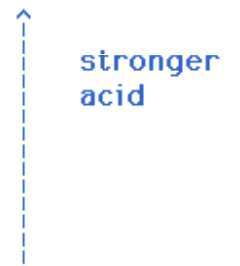
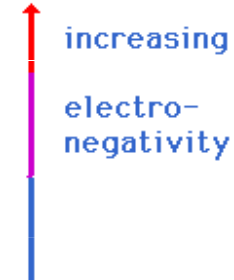
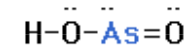
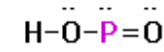
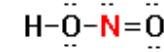
Síla kyseliny roste s vyšším poměrem kyslíků vzhledem k vodíkům:

- 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 |
| Si | P | S | | |
| Ge | As | Se | | |
| Sn | Sb | Te | | |
| Pb | Bi | Po | | |



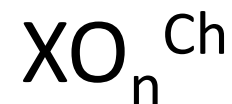
Vazebný řád vazeb v oxokyselinách

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

V_x = valence vybraného periferního atomu

Ch_A = náboj aniontu

n_A = celkový počet periferních atomů



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

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

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

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

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

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

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

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

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

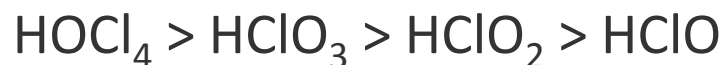
$$\text{SiO}_4^{4-} \quad V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -4, n_A = 4, \text{B.O.} = 2 + (-4/4) = 1$$

Pravidla pro odhad hodnot pK_a

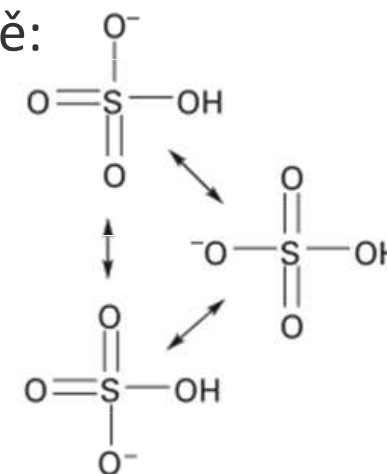
Paulingova pravidla

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

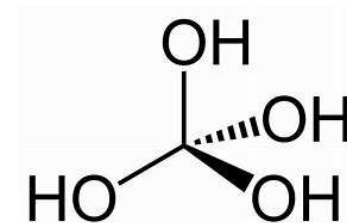
H_2SeO_4

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

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

Příklad

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



Ricciho pravidla



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

$$n = a - b$$

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



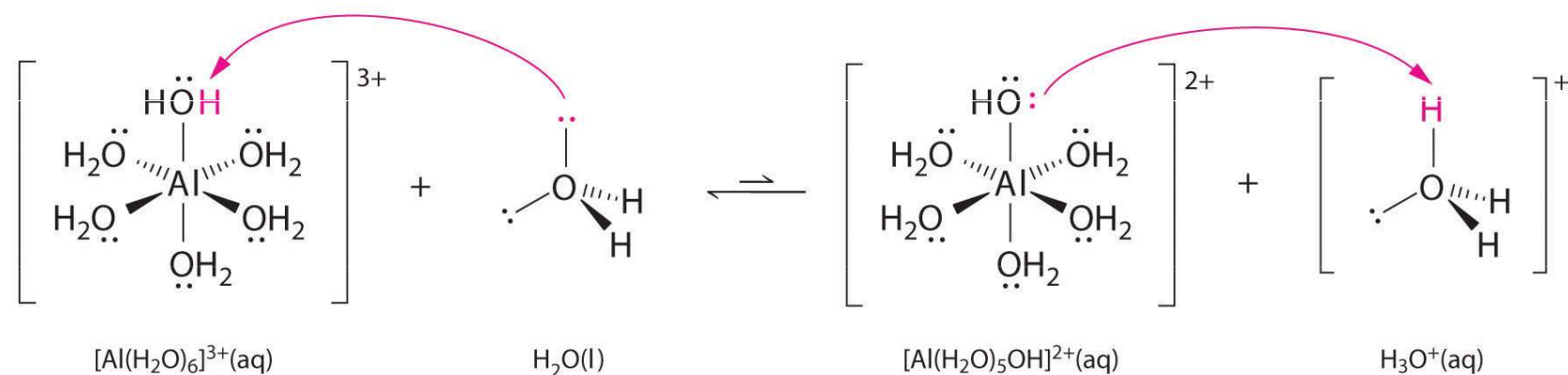
$$\text{pK}_a = 2.1 + 4.9(n - 1), \text{ kde } n = 1, 2, 3 \text{ pro } K_1, K_2, K_3$$

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

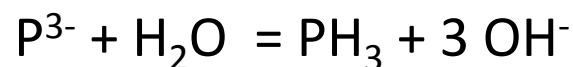
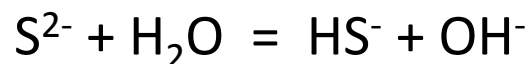
Polarizace iontů a acidobazické vlastnosti

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

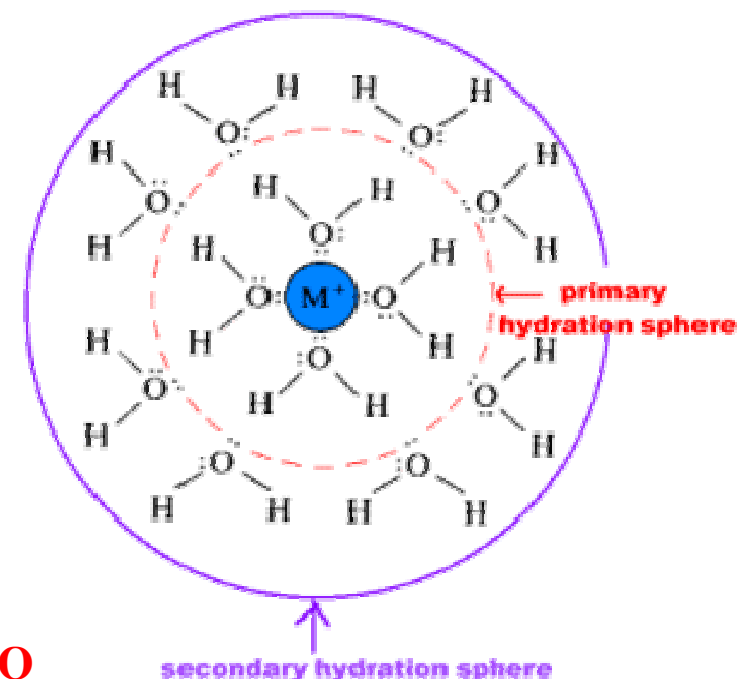
1) Nestabilní kationty vytvářejí ve vodném prostředí aquakationty, které reagují jako bronstedovské kyseliny



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



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



Vznik sraženiny je provázen uvolněním velkého množství molekul vody

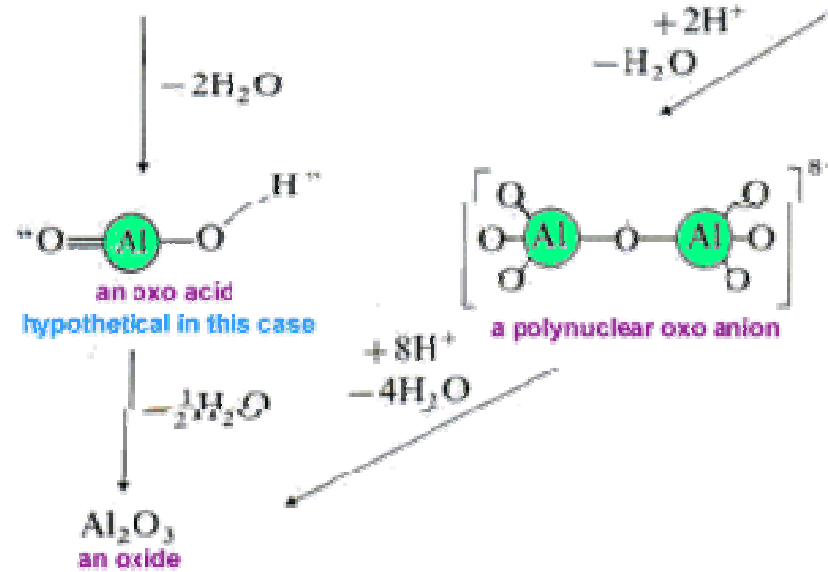
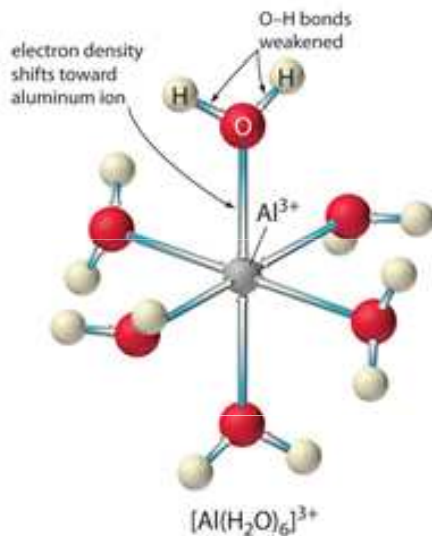
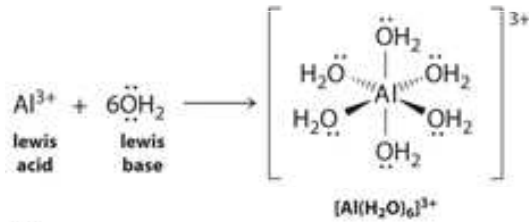
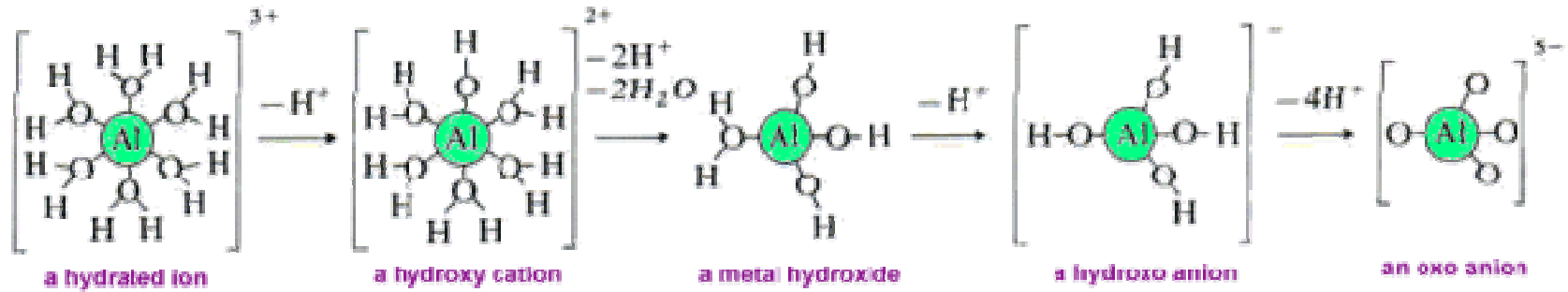
Hydration Numbers and Hydrated Radii of Some Hydrated Ions

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

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

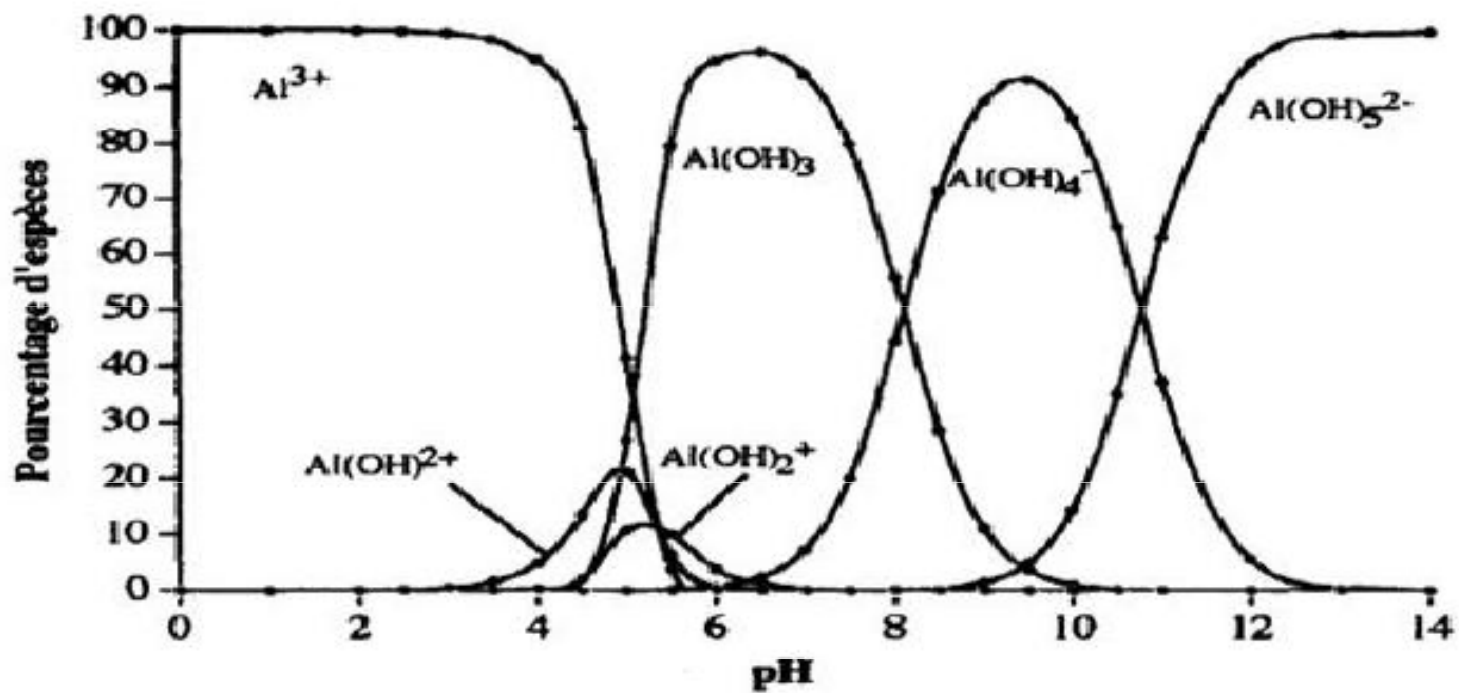
NOTE: Z^2/r ratios corrected for electronegativity using equation (2.11).

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

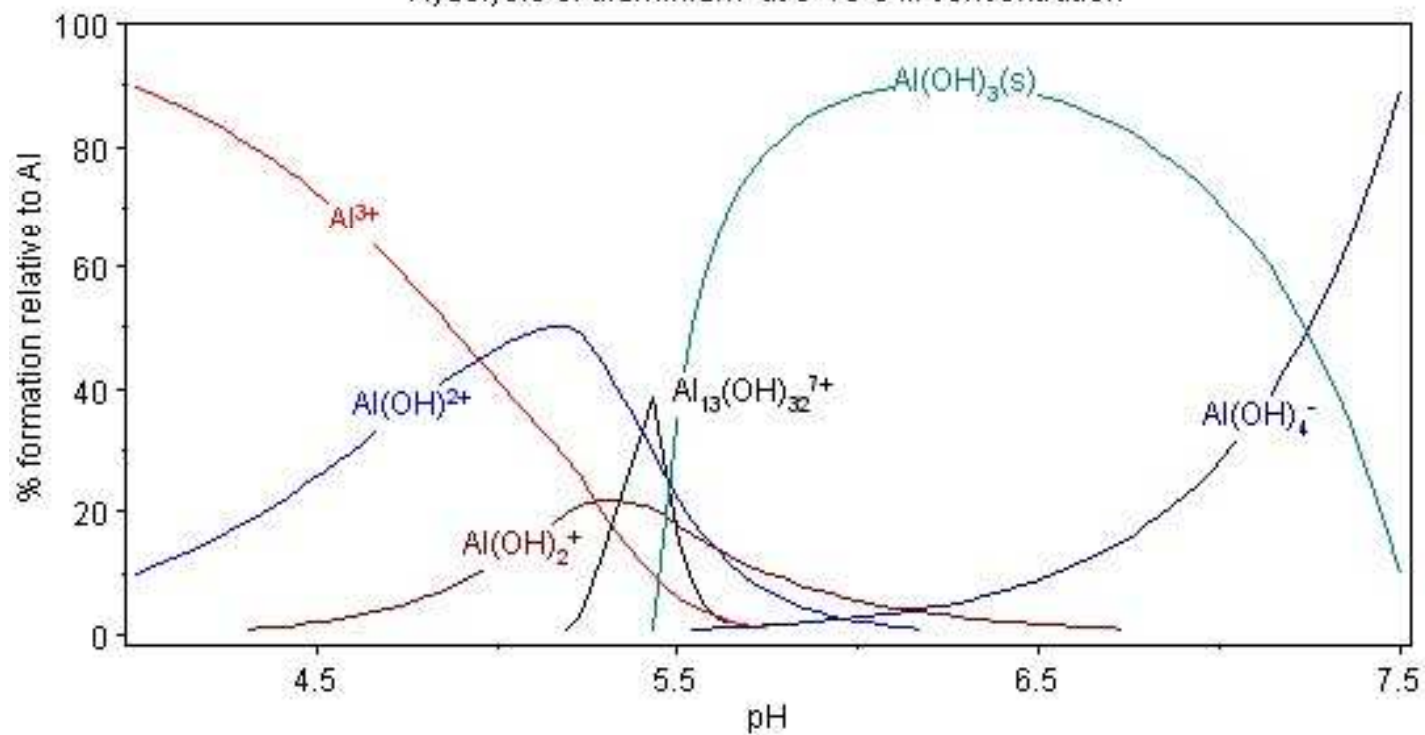


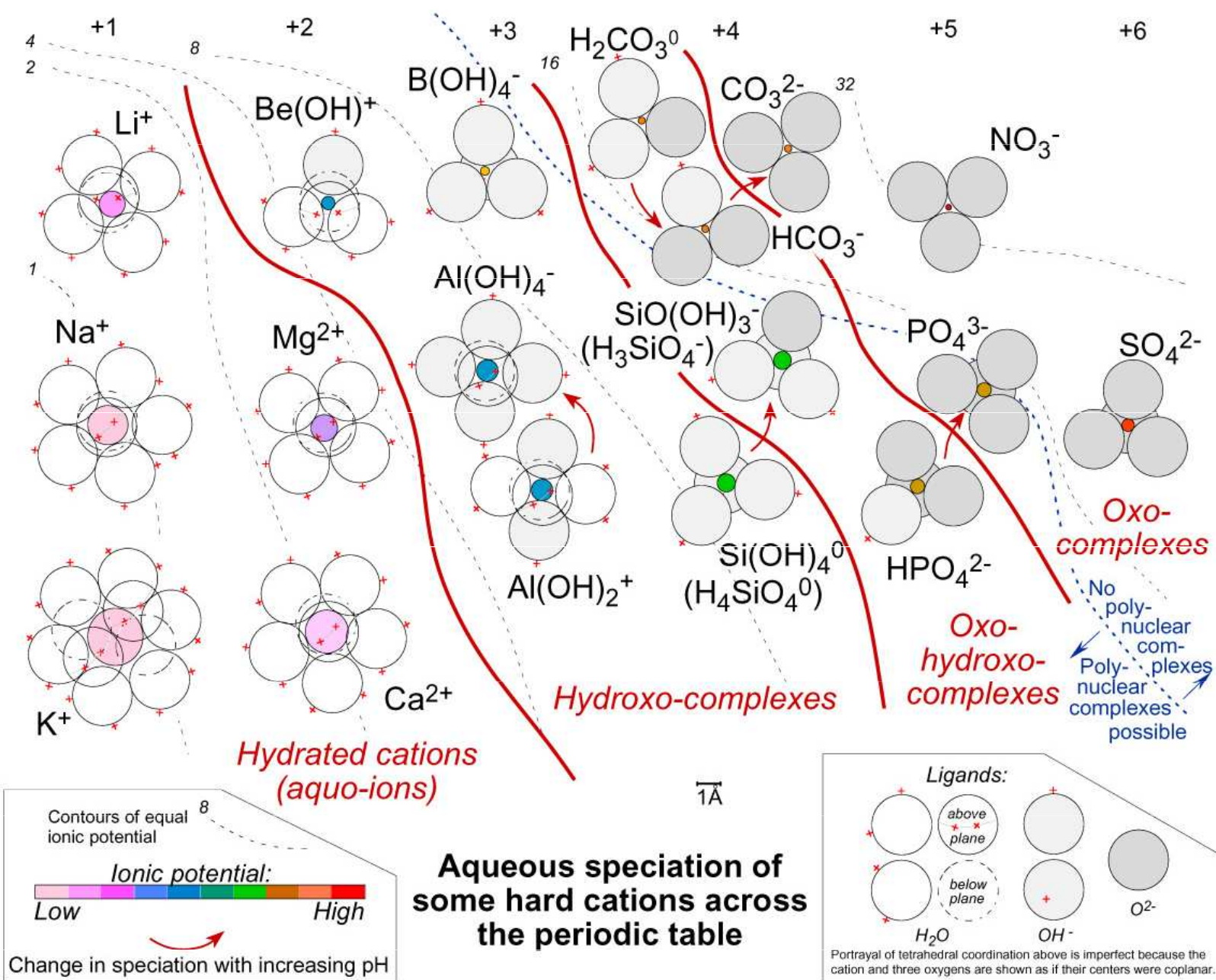
pH při kterém se sráží hydroxid:

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



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







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

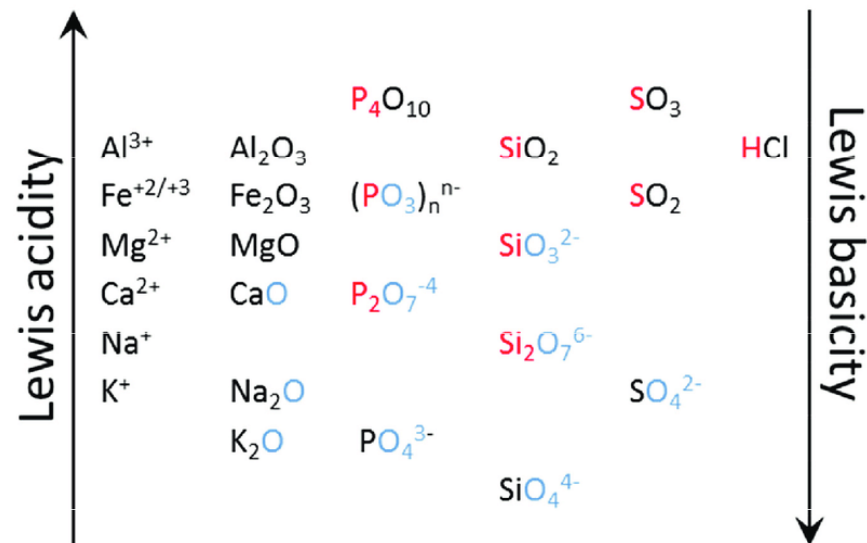
The effect of the charge on the metal ion on acidity:

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


increasing metal ion charge

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


increasing metal ion acidity



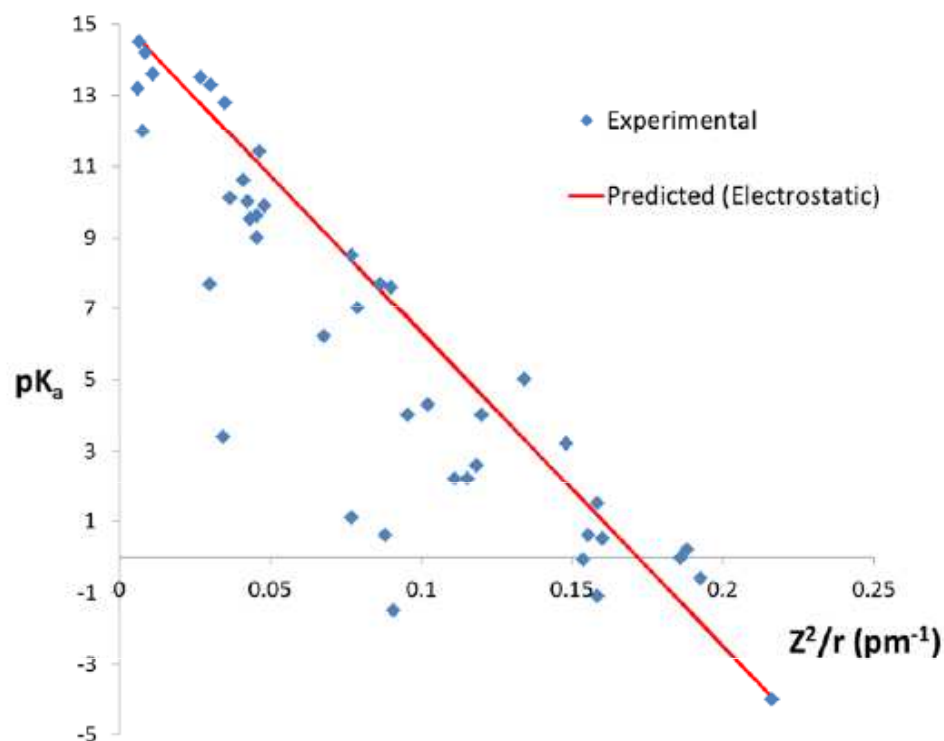
| | | | | | | | | | | |
|-----------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Metal ion | Ni ²⁺ | Cu ²⁺ | Zn ²⁺ | Ag ⁺ | Cd ²⁺ | Ba ²⁺ | Ce ³⁺ | Hg ²⁺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

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

pK_a kovových iontů ve vodných roztocích

Wulfsbergův vzorec:

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



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

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

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

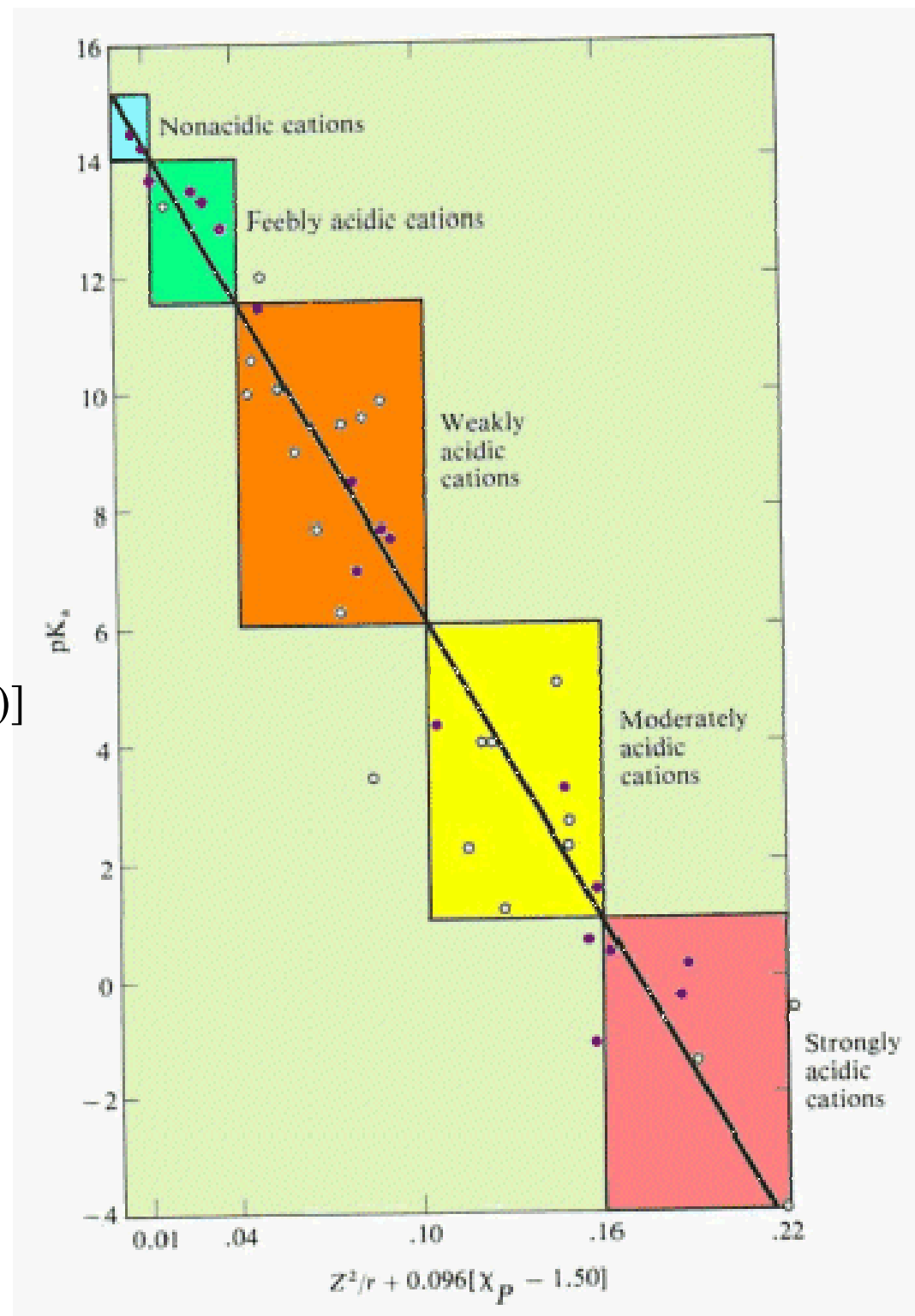
Vliv elektronegativity

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

Wulfsbergův vzorec:

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

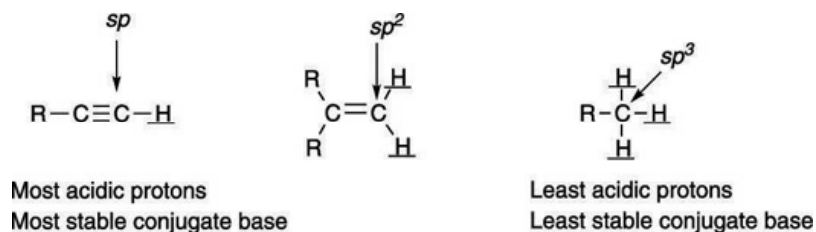
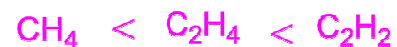
Platí jen pro prvky jejichž Paulingova elektronegativita je větší než 1,5)



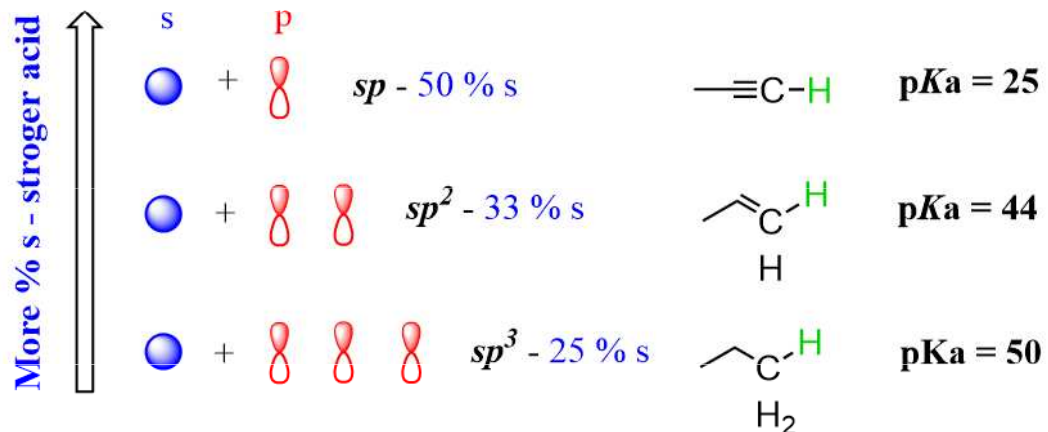
Hybridizace a acidobazické vlastnosti

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

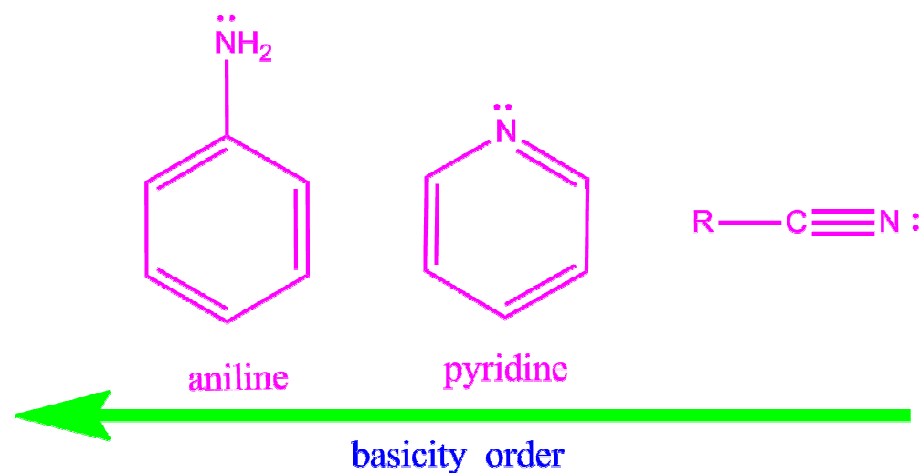
| | CH ₄ methane | H ₂ C=CH ₂ ethylene | HC≡CH acetylene |
|---------------------------|----------------------------|--|--------------------|
| molecules | | | |
| hybrid orbitals of carbon | sp ³ | sp ² | sp |
| % of s character | 25% | 33% | 50% |
| electronegativity | 2.48 | 2.75 | 3.29 |



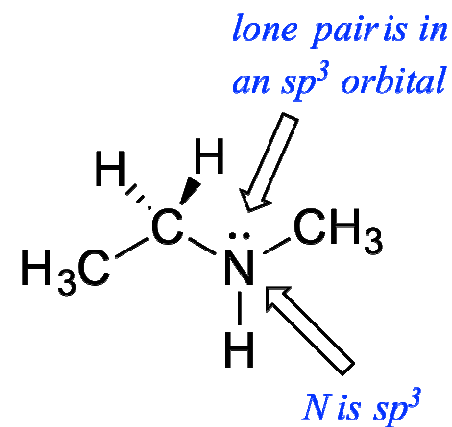
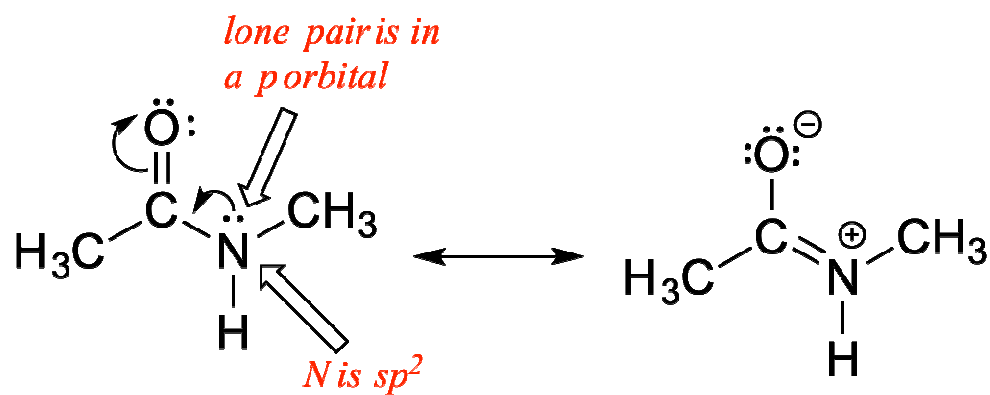
Hybridization Effect on the Acidity of Hydrocarbons



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



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



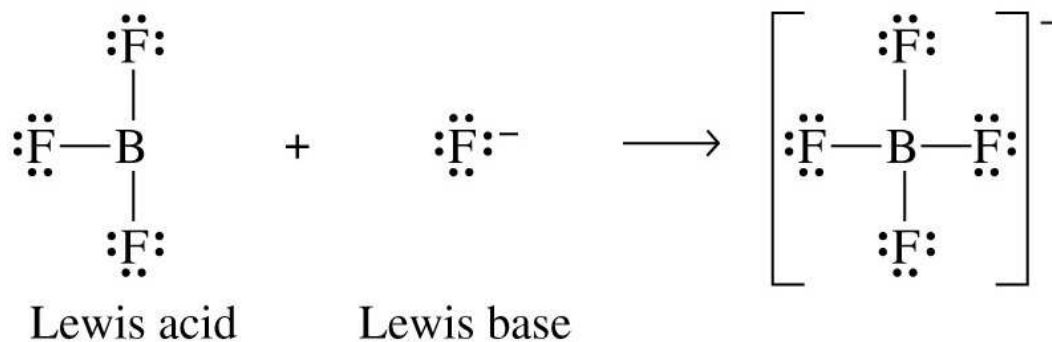
Lewisova teorie

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

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

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

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



Lewisova teorie

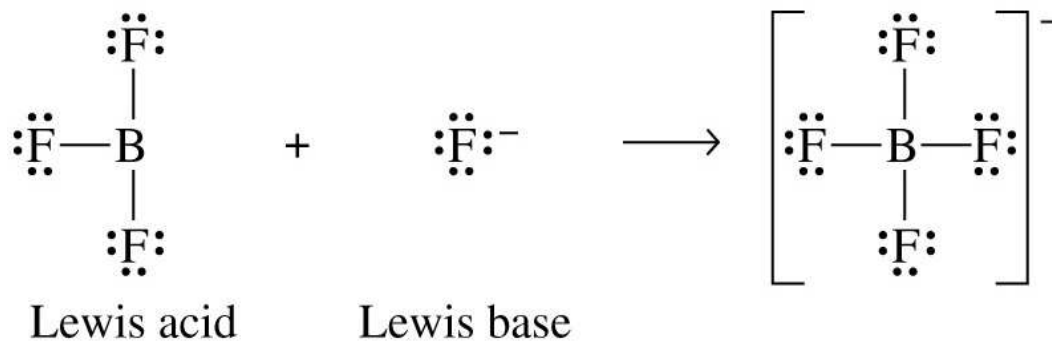
Ize ji aplikovat i na sloučeniny, které neobsahují kyselý proton.

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

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

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

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



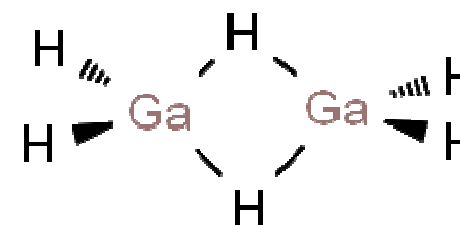
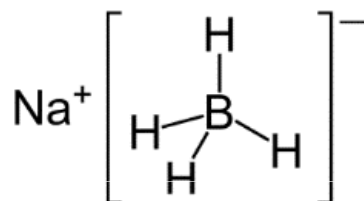
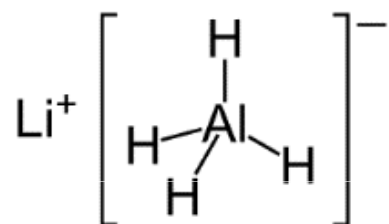
| Lewis acids | Lewis bases |
|---|---|
| Electron deficient molecules such as $\text{BF}_3, \text{AlCl}_3, \text{BeF}_2$ etc... | Molecules with one (or) more lone pairs of electrons. $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{R-O-H}, \text{R-O-R}, \text{R-NH}_2$ |
| All metal ions Examples: $\text{Fe}^{2+},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

Lewisova teorie

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

Lewis acid
 Lewis base

Lewis acid/base complex



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

Pearson 1963

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

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

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

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

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

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

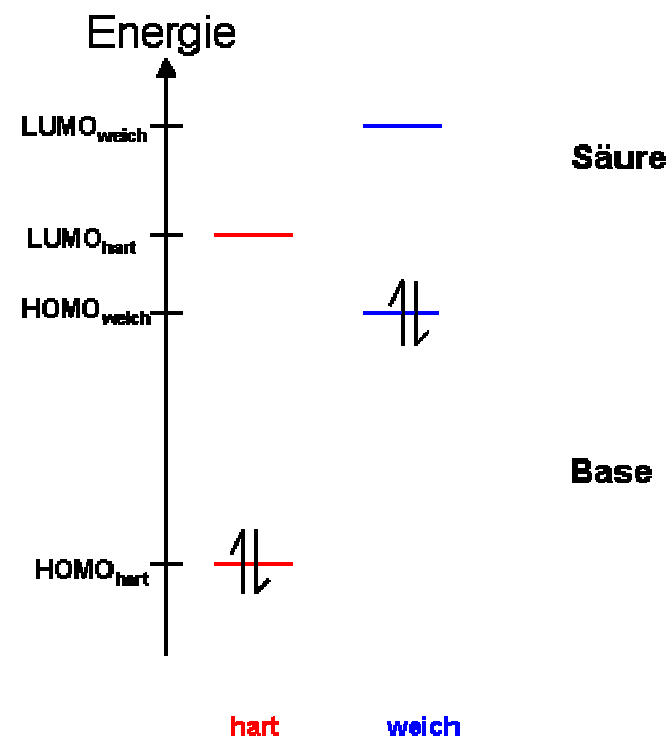
Příklady: Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Pt^{4+} , Pd^{2+} , Ag^+ , BH_3 , *p*-chloranil, ryzí kovy (v oxidačním stavu 0)

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

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



HARD-SOFT ACIDS & BASES
CHARACTERISTICS & DIFFERENCES

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

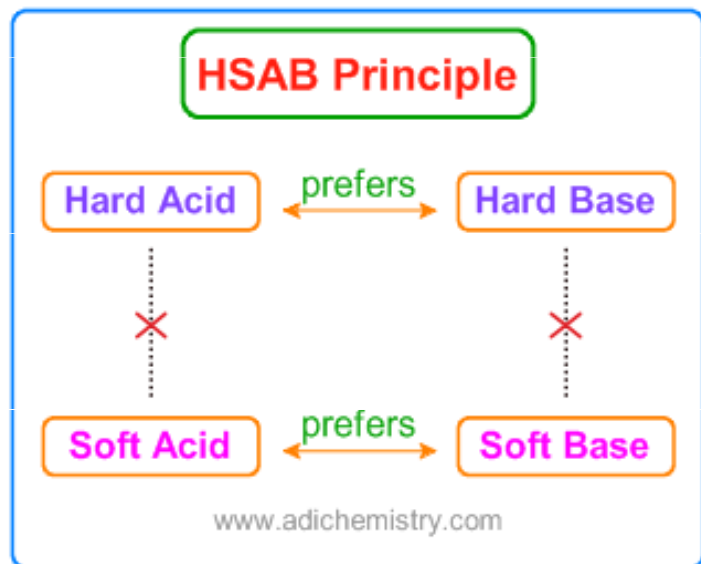
| Hard acid | Soft acid | Hard base | Soft base |
|---|---|--------------------------------|------------------------------------|
| Small size, high positive charge, not easily distorted, polarized | Large size, small or zero positive charge, several valence electrons-easily distorted | Valence electrons 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^-) . | | |

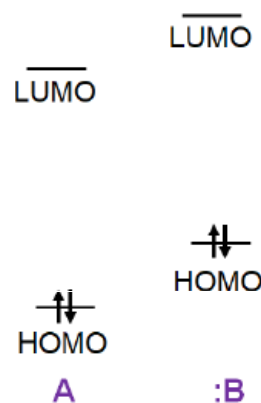
| Borderline acids | | Borderline bases | |
|---|---|--|---|
| Säuren im grenzbereich (ger.) Acido fronterizo (spa.) Acide à la limite (fra.) | Acidi di frontiera (ita.) пограничные кислота (rus.) pograniczne kwasy (pol.) | Basen im grenzbereich (ger.) Base fronterizo (spa.) Base à la limite (fra.) |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

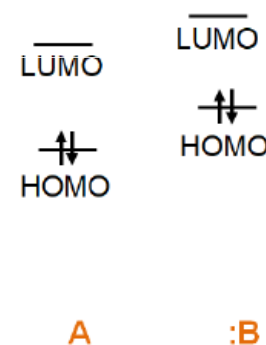
Podle HSAB tvrdé kyseliny (hard acids, HA) preferují vazbu s tvrdými bázemi (hard bases, HB) za vzniku iontových sloučenin, zatímco měkké kyseliny (soft acids, SA) preferují vazbu s měkkými bázemi (soft bases, SB) za vzniku kovalentních sloučenin.



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

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

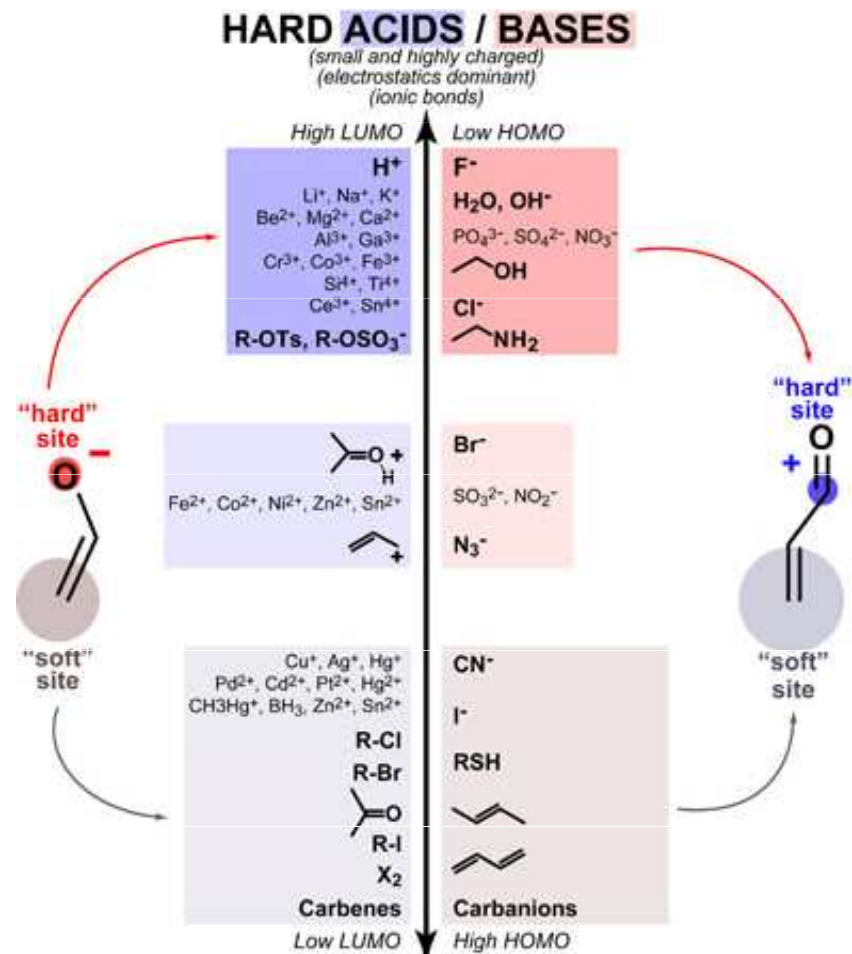
$$\eta = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2}$$

HSAB a regioselektivita

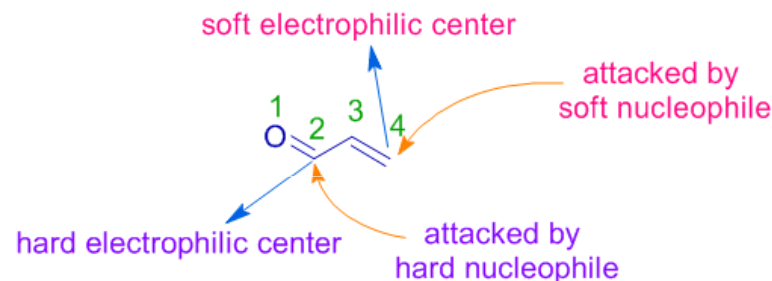
HSAB hraje roli i ve studiu regioselektivity u molekul s více než jedním centrem reaktivity, kde kyselina působí jako elektrofil a báze jako nukleofil.

Např. u enolů a enonů:

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



Hard Soft Interactions



HSAB a elektronegativita

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

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

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

Klopman-Salemova rovnice

Kvantifikuje energetickou změnu při reakci Lewisových hard/soft kyselin.

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

The diagram illustrates the Klopman-Salem equation for the energy change (ΔE) in a Lewis acid-base reaction. It consists of two terms:

- hard term (electrostatics):** $\frac{Q_{acid} \cdot Q_{base}}{\epsilon R}$. This term is highlighted in a pink box. Labels indicate that Q_{acid} and Q_{base} are related to *charges*, and ϵR is related to *size/polarizability*.
- soft term (orbital overlap):** $\frac{(C_{acid} \cdot C_{base} \cdot \beta)^2}{HOMO_{base} - LUMO_{acid}}$. This term is highlighted in a grey box. Labels indicate that C_{acid} and C_{base} are related to *size/polarizability*, and $HOMO_{base} - LUMO_{acid}$ is related to *energy match*.

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

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

Sirovodíková srážecí metoda kvalitativní analýzy

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

1. vysrážení kationtů I. třídy roztokem kyseliny chlorovodíkové

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

2. vysrážení kationtů II-IV. třídy sulfanovou vodou

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

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

Qualitative Analysis Separation

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

SOLUTION OF CATIONS, GROUPS 1-5

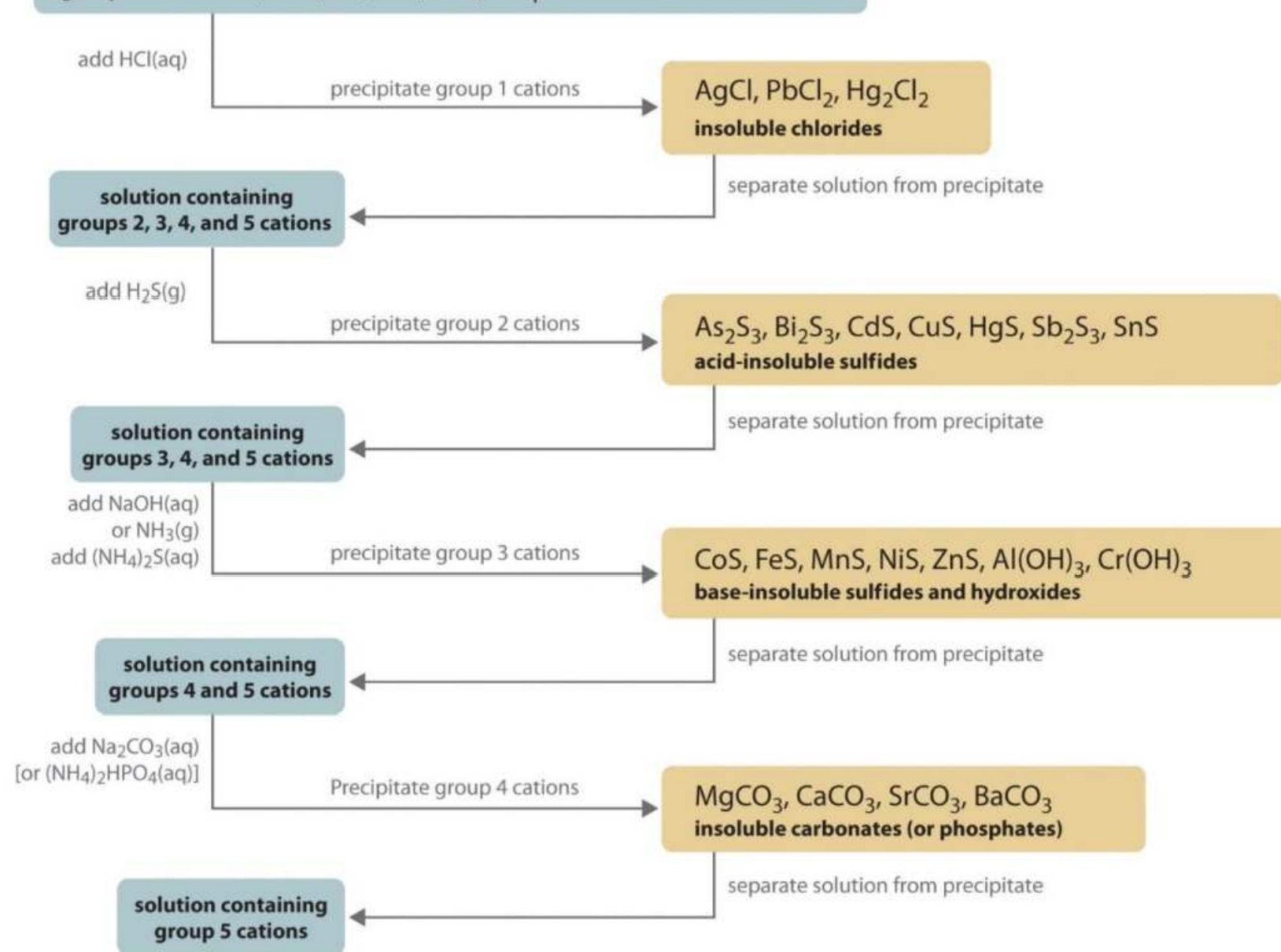
group 1 cations: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}

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

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

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

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



Barevnost solí

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

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

Yellow Lead monoxide
(Massicot)



Red Lead Monoxide
(Litharge)



Galenit (PbS)



Katalytické jedy

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

Fajansova pravidla, elektronegativita a HSAB

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

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

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

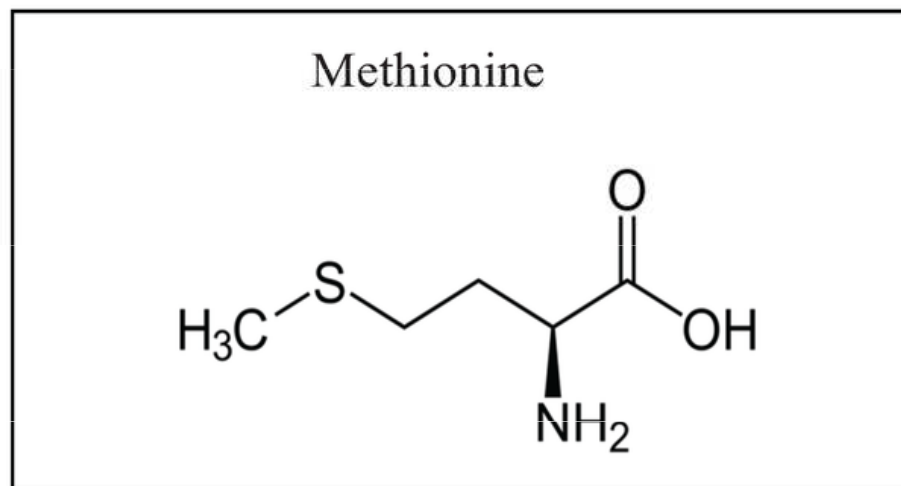
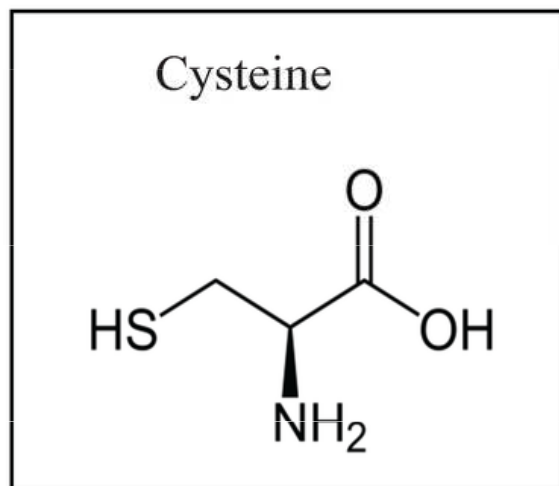
Příklad

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

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

Řešení

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



Příklad

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

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

Řešení

ZrO_2 (minerál *baddeleyit*)

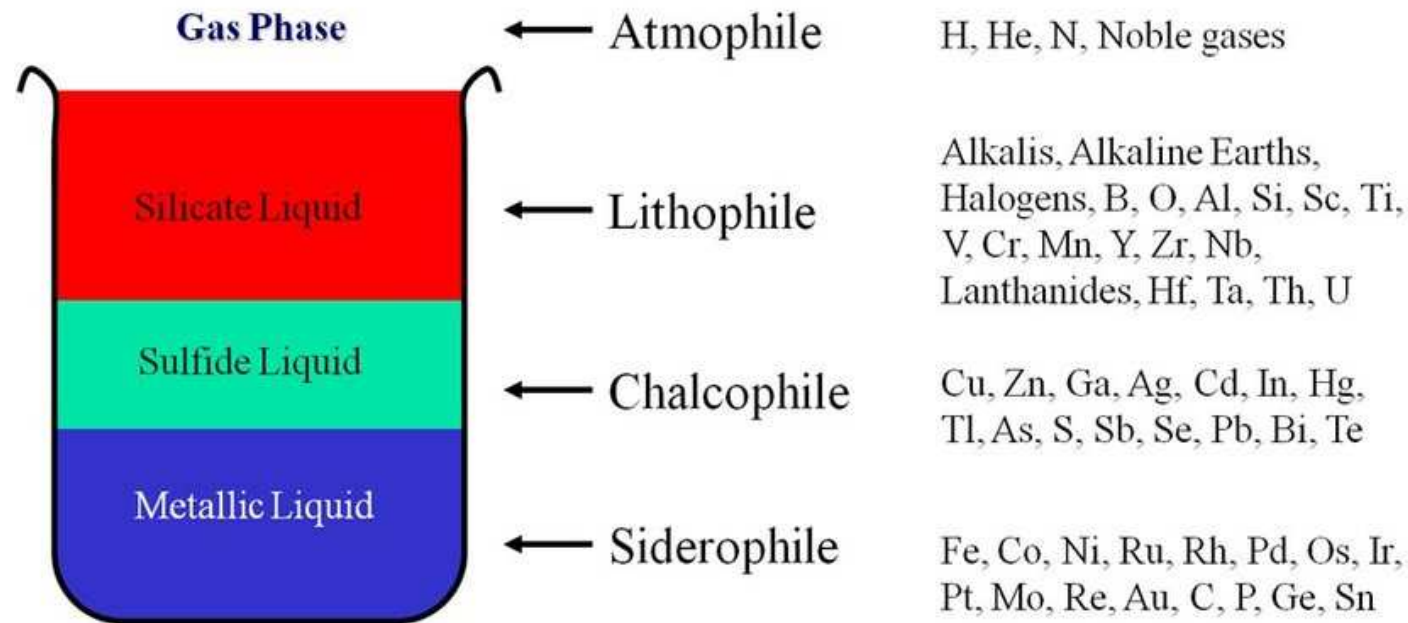
CdS (minerály *greenockit* a *hawleyit*)

WO_3 (minerály *tungstit* a *meymacit*)

ZnS (minerály *sfalerit* a *wurtzit*)

Cu_2S (minerál *chalkocit*)

Goldschmidtova klasifikace prvků

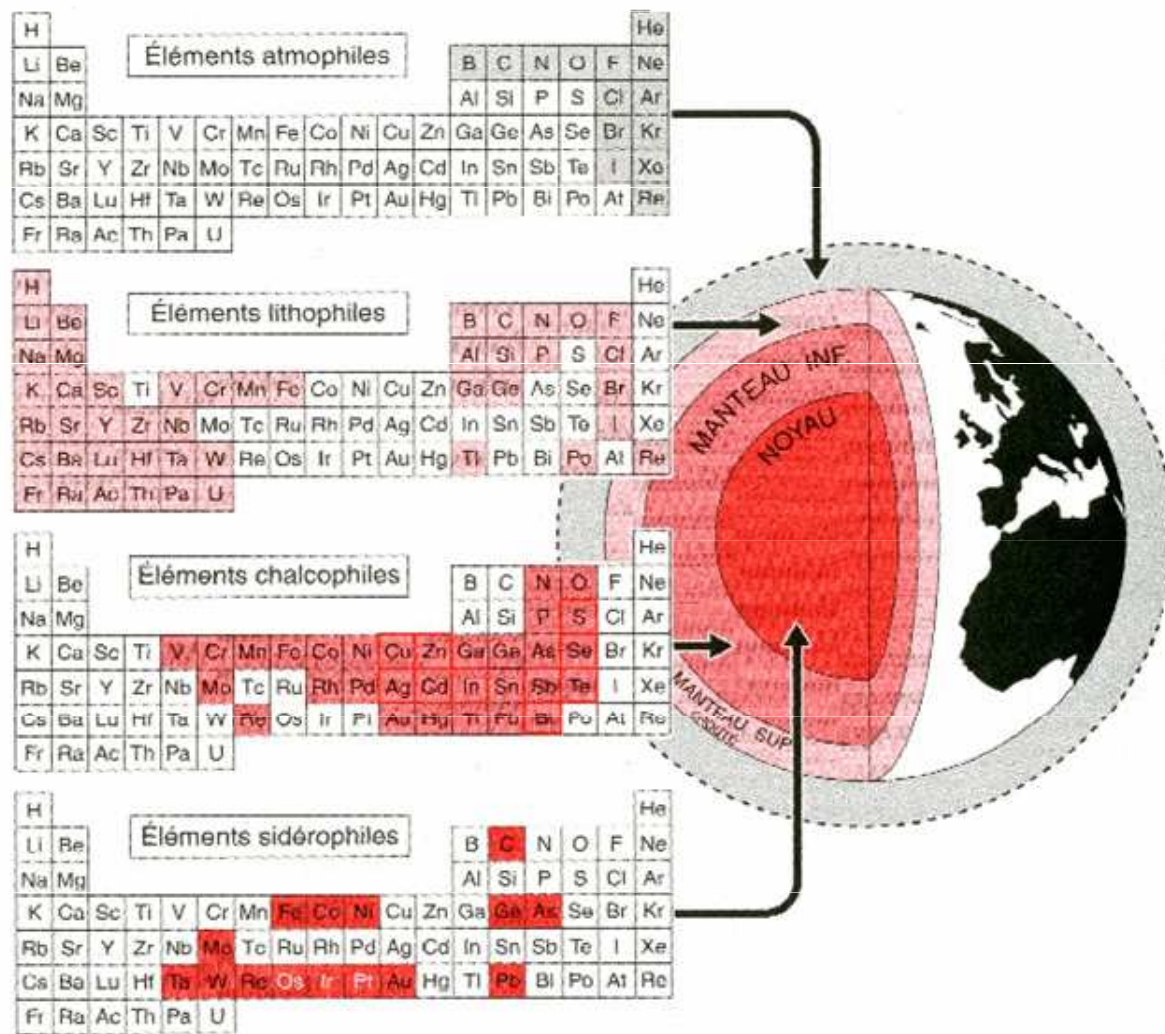
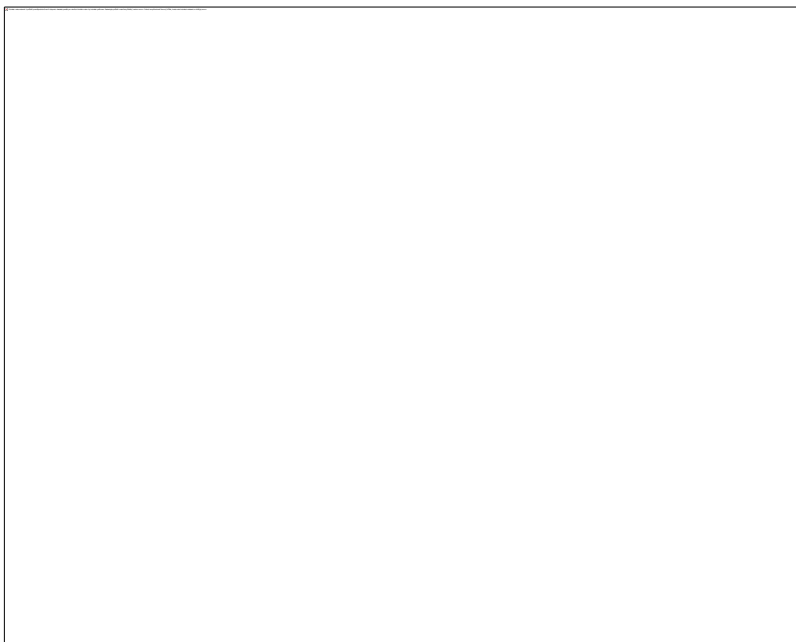


Litofilní prvky vykazují silnou afinitu ke kyslíku, vyskytují se v silikátových minerálech, případně jako halogenidy. Litofilní prvky tedy tvoří kationty, které považujeme za tvrdé Lewisovy kyseliny (HA). Ty se vážou s kyslíkem jakožto π -donorem.

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

Goldschmidtova klasifikace prvků

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



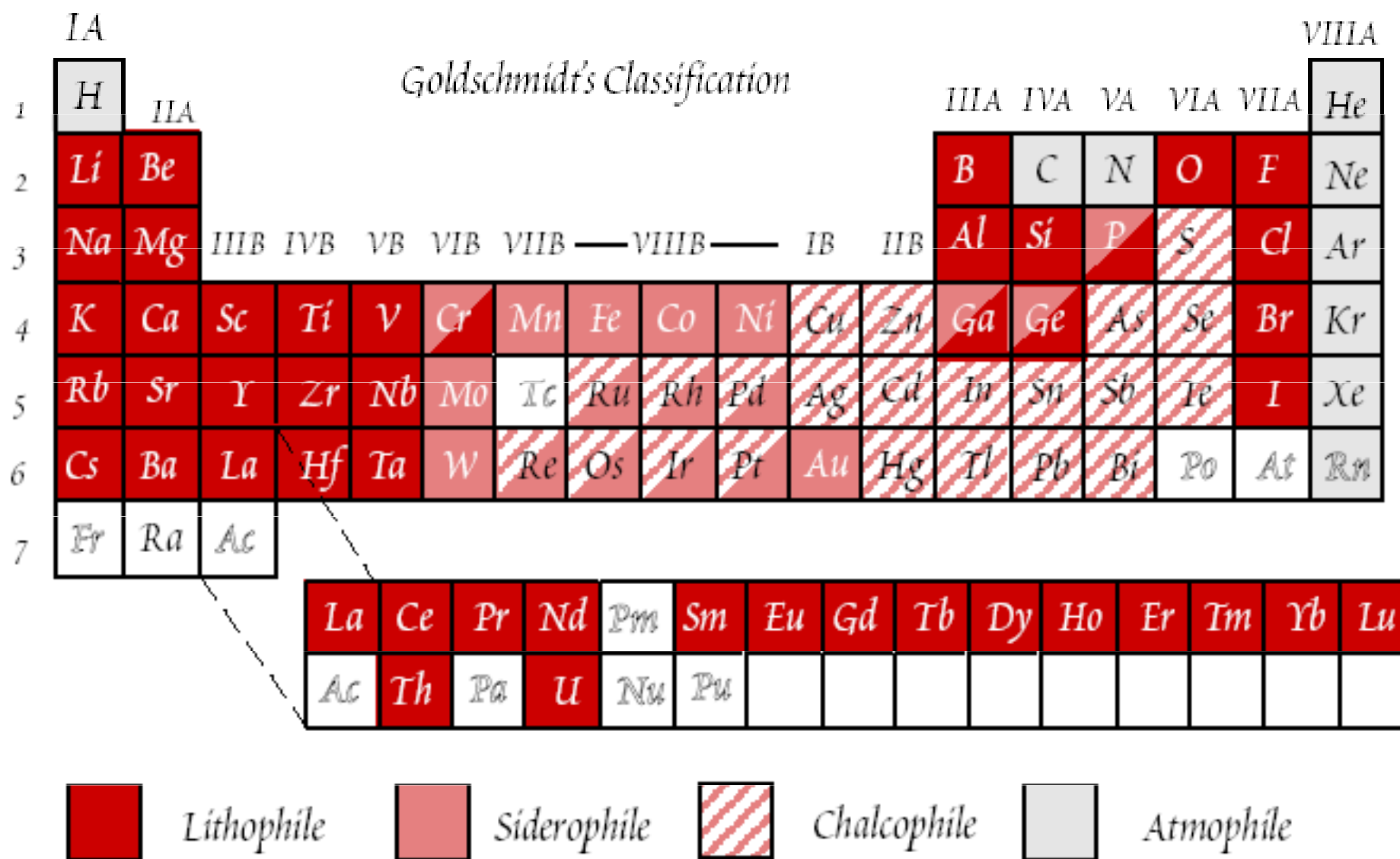
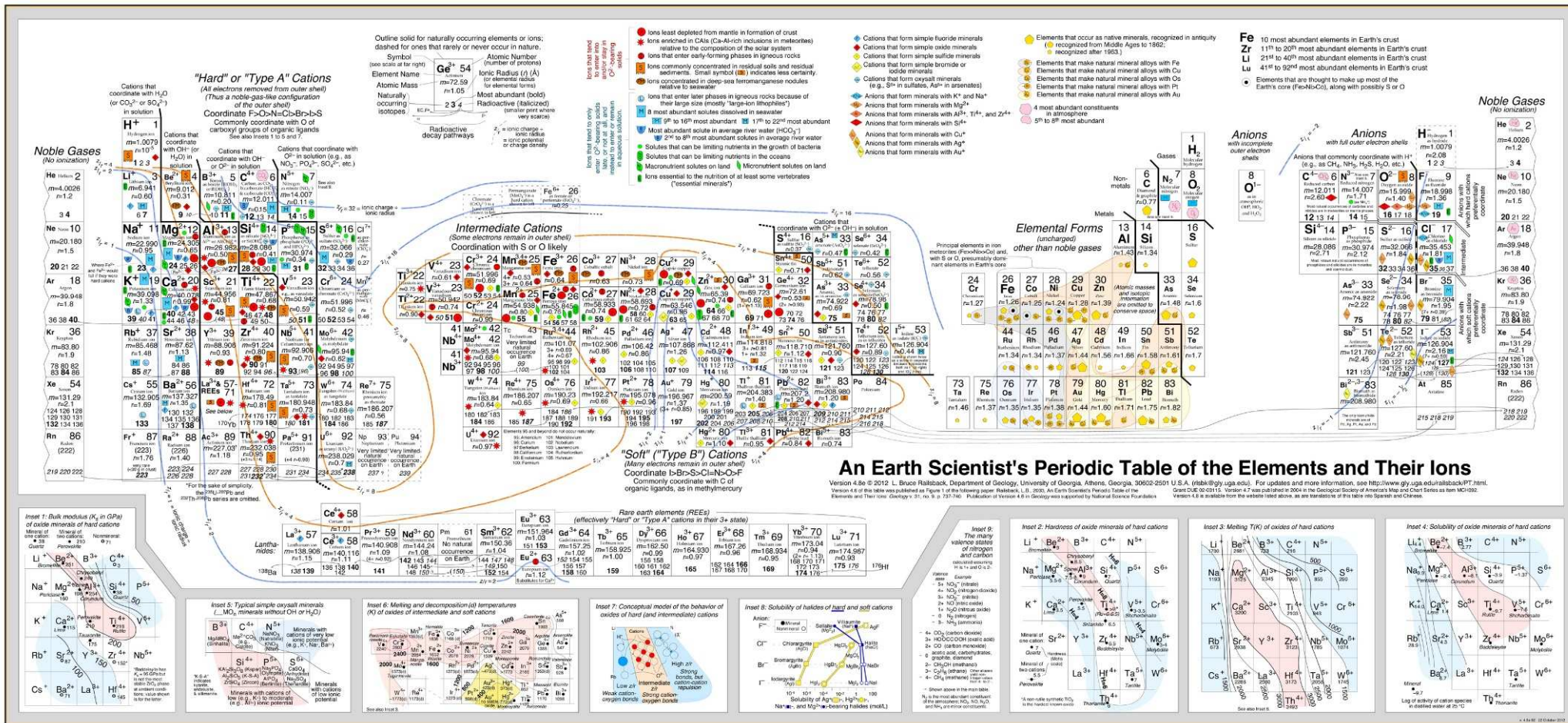


Figure 7.2. Goldschmidt's classification of the elements.

Goldschmidtova klasifikace prvků



Rozpustnost a HSAB

Rozpustnost ve vodě

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

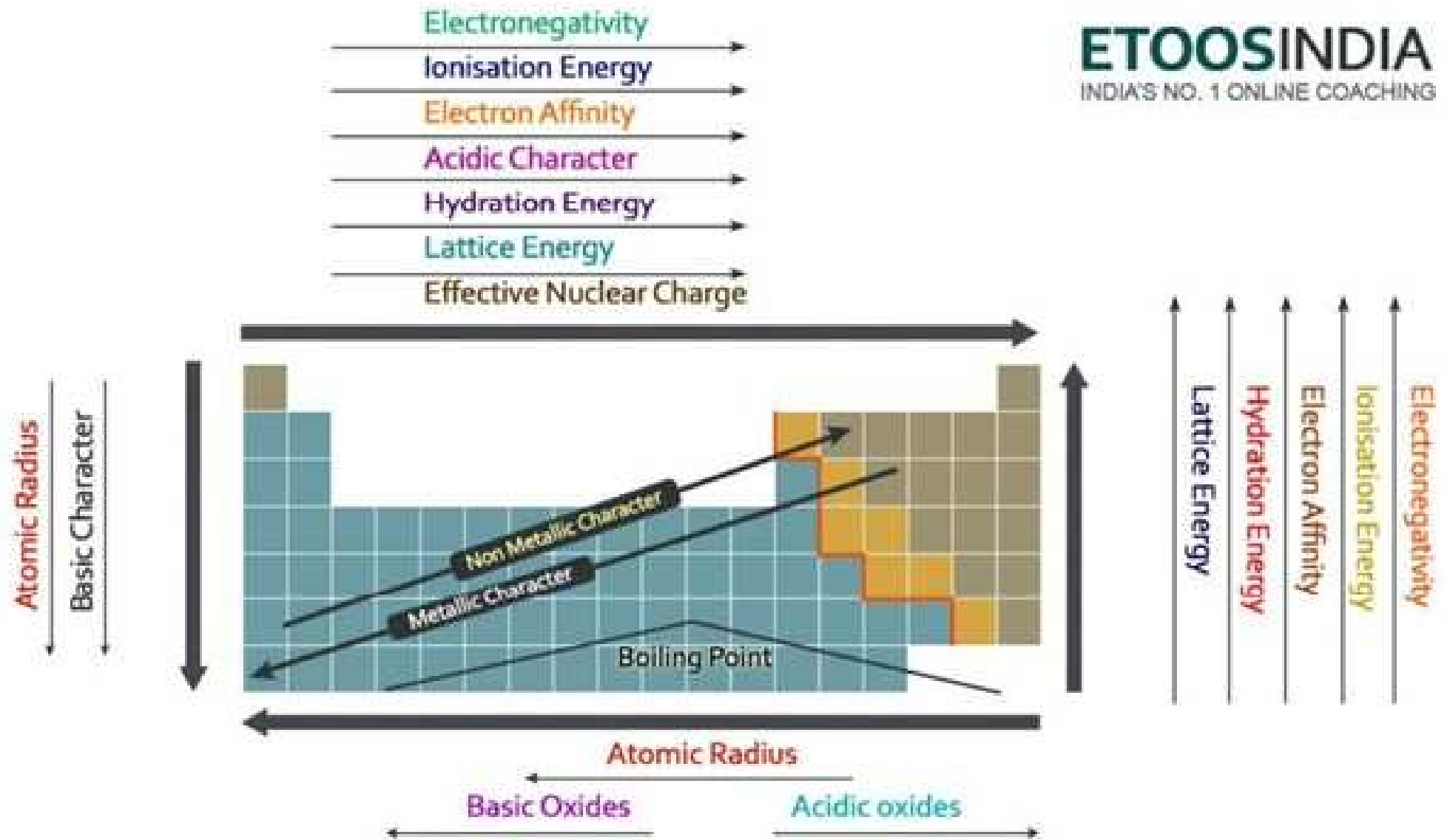
Příklady

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

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

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

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



Hydratace iontů a standardní elektrodový potenciál

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

Vznik iontů v roztoku zahrnuje:

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

Pokud je tento proces sledován

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

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

měří se srovnáním vůči vodíkovému systému

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

Vztah mezi standardním elektrodovým potenciálem a Gibbsovou energií:

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

z je počet elektronů zúčastněných v oxidačně-redukčním procesu




F je Faradayova konstanta (96487 C/mol)

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

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

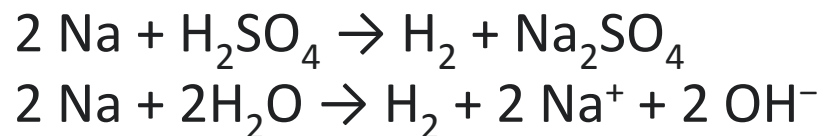
Čím má kov zápornější hodnotu redoxního potenciálu, tím má větší schopnost uvolňovat elektrony.

TABLE 17.1 Standard Reduction Potentials at 25 °C

| | Reduction Half-Reaction | E° (V) | |
|--|---|---------------|---|
|  <p>Stronger oxidizing agent</p> | $F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$ | 2.87 |  <p>Weaker reducing agent</p> |
| | $H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$ | 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 | |
| | $2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$ | | |
| | $Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$ | - 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 | |
|  <p>Weaker oxidizing agent</p> | | | <p>Stronger reducing agent</p> |

Reakce kovů s kyselinami

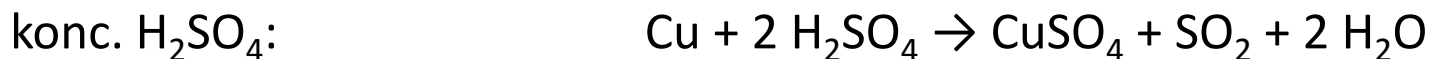
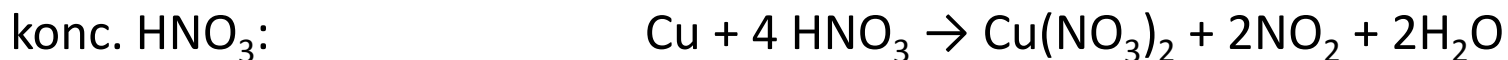
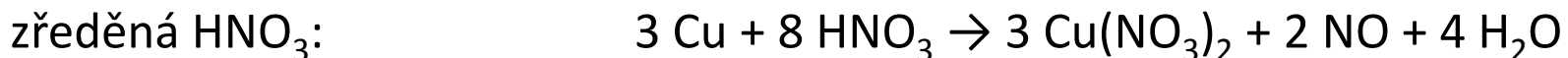
Kov stojící v řadě napětí před vodíkem, tj. od vodíku nalevo (zde nahoře nad vodíkem), je schopen redukovat vodík a sám sebe oxidovat (kovy stojící daleko před vodíkem jsou schopny zredukovat vodík dokonce i z vody).



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

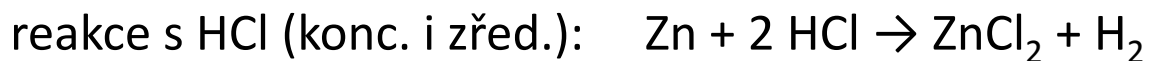
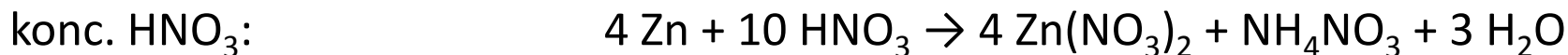
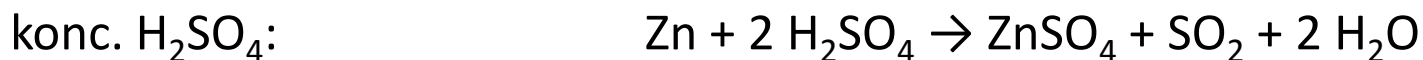


reakce Cu:



V neoxidujících kyselinách se měď nerozpouští.

reakce Zn:

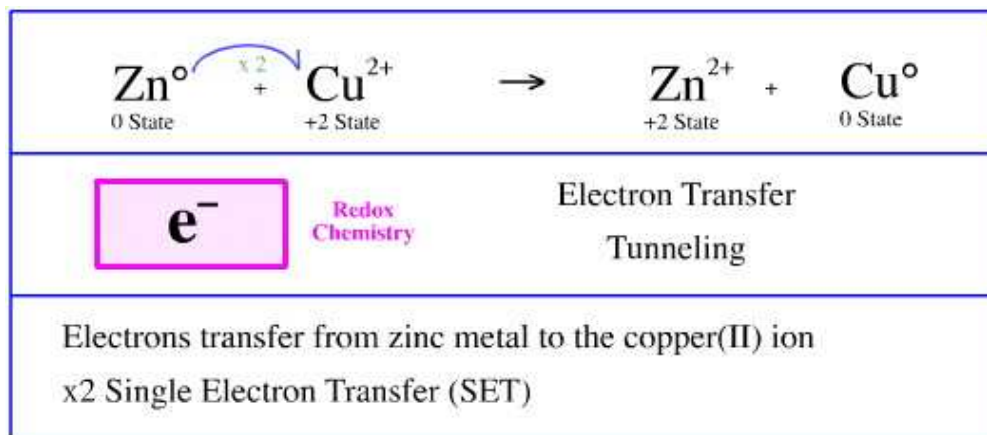
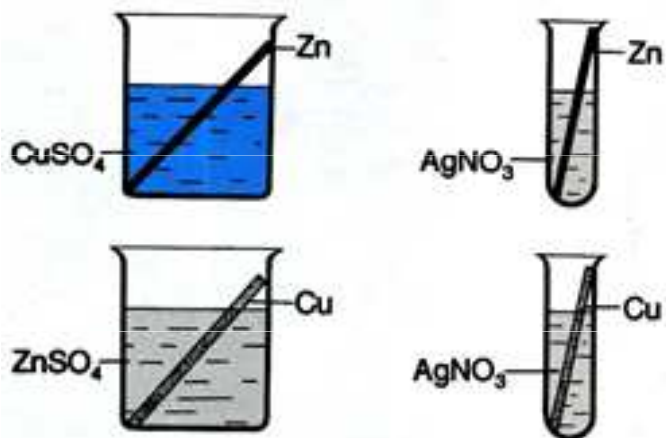


Vytěšňování kovů z roztoků jejich solí

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



Periodic Table of the Elements

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

Periods ↓

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

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

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 t.j. od Cs po Pt.

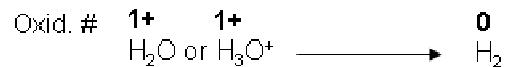
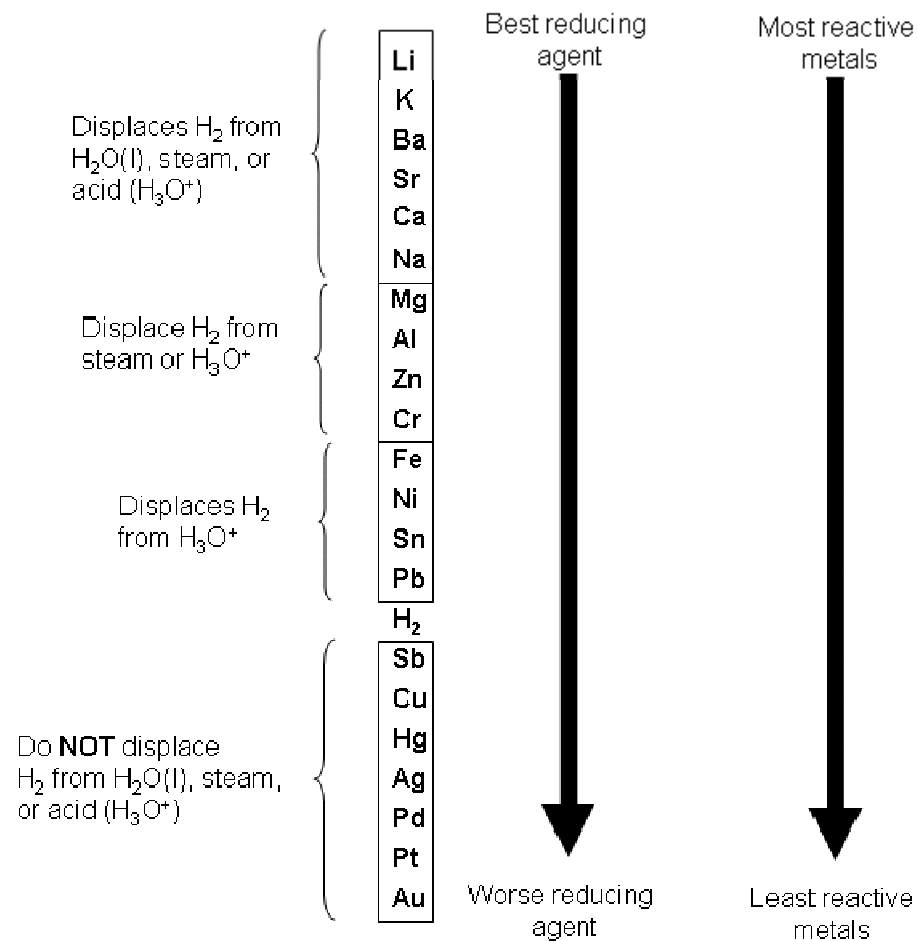
2. Kovy z horní části řady mají schopnost vytěsnit kovy umístěné níže z roztoků jejich solí.

3. Řada aktivity kovů charakterizuje míru jejich reaktivity.

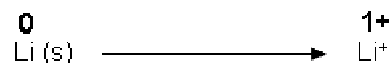
4. Kovy v horní části řady je obtížné získat z jejich rud.

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

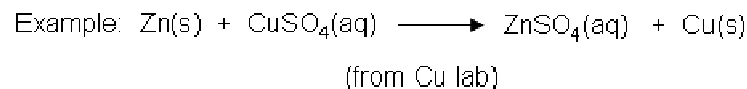
ACTIVITY SERIES OF METALS



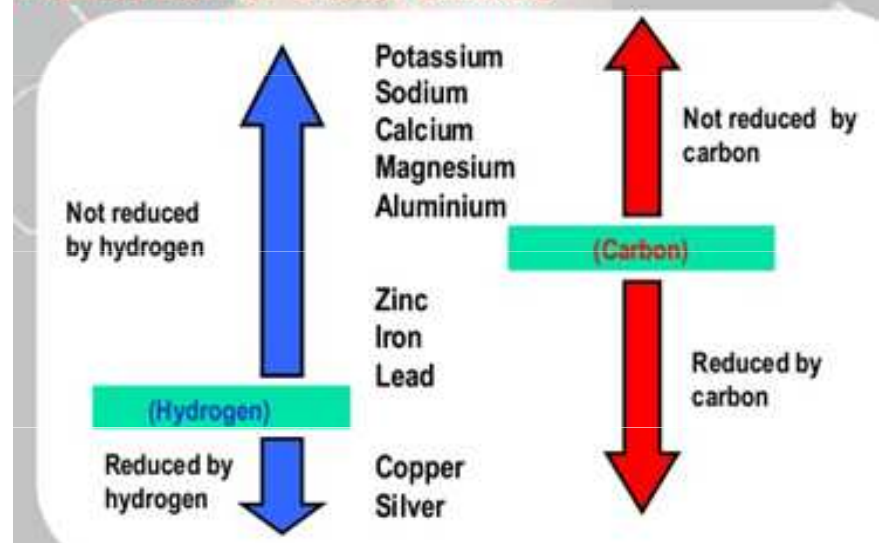
- H gains e⁻ and is reduced;
- Hence metals are reducing agents
- metals become oxidized



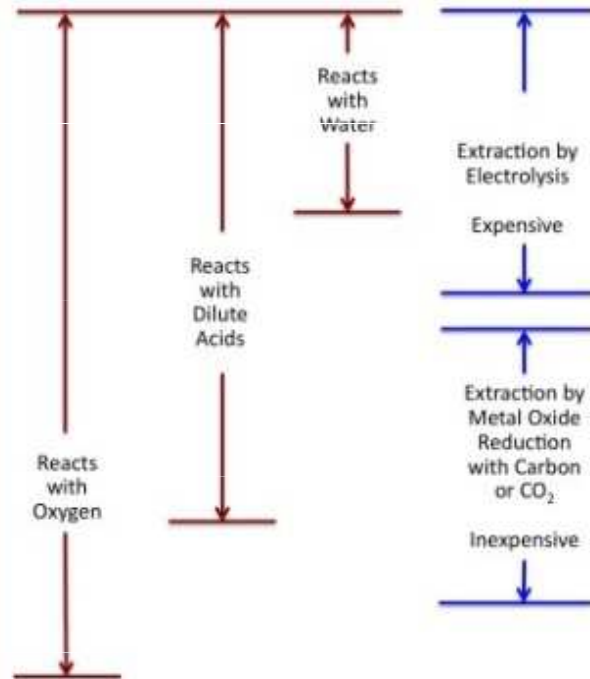
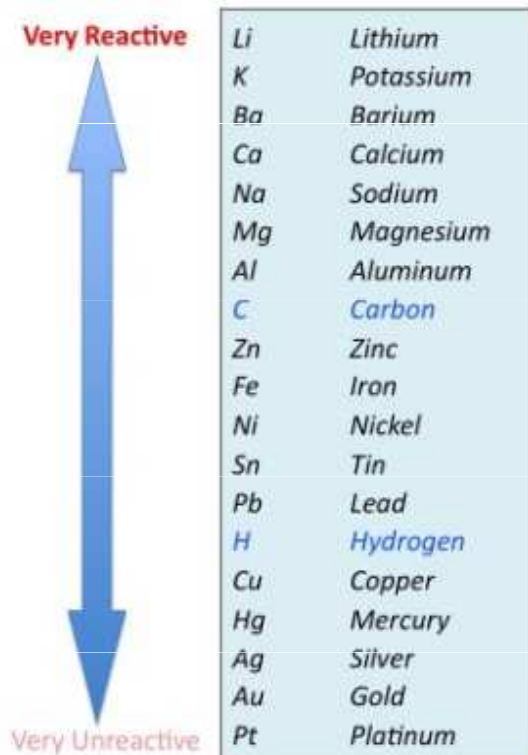
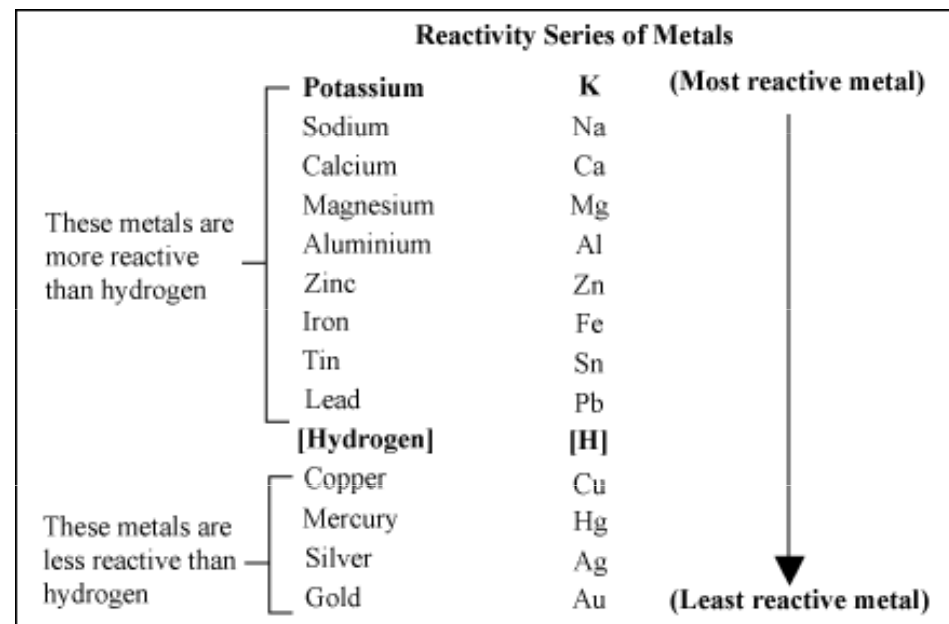
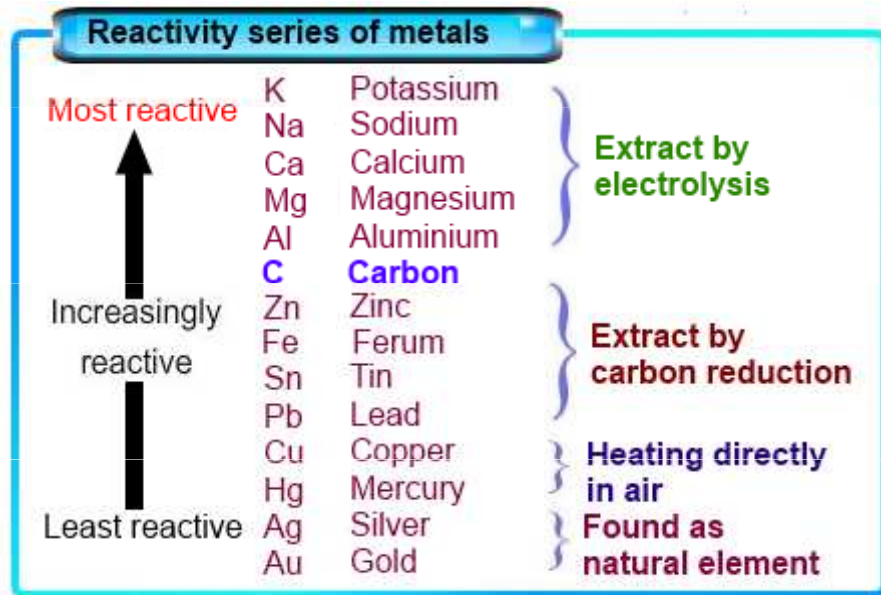
• A metal higher in the series will displace an element below it in the series.



Reduction of metal oxides

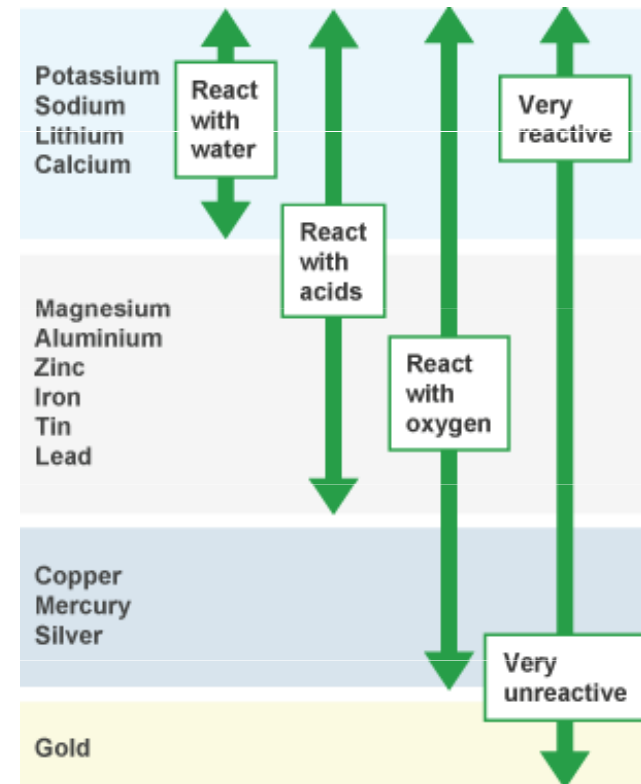


| | Reduction with Carbon | Reduction with Hydrogen |
|------------|--|---|
| Potassium | Oxides are not reduced by carbon | Oxides are not reduced by hydrogen |
| Sodium | | |
| Calcium | | |
| Magnesium | | |
| Aluminium | | |
| (Carbon) | Oxides reduced by heating with carbon | Oxides are reduced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



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

Copyright © 2012 F.L. Glavin

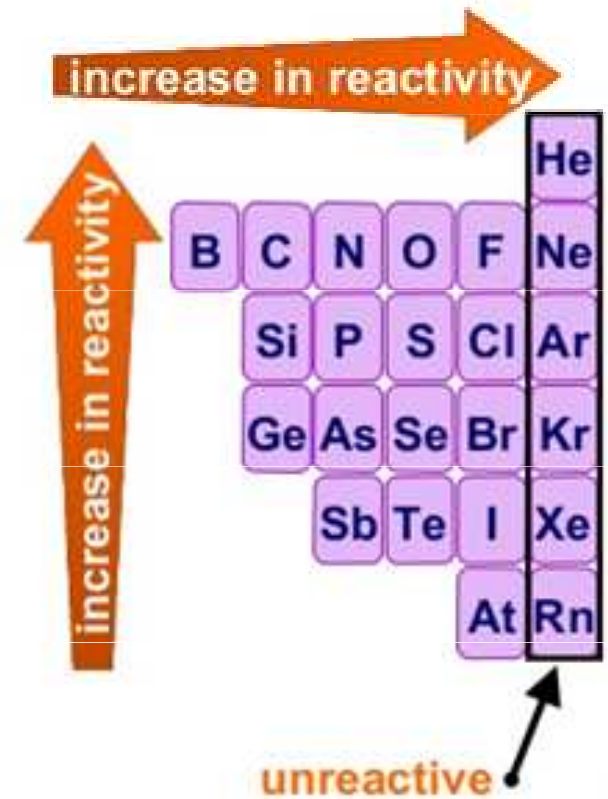



| Metal Name | | Symbol | Reactivity with Oxygen | Reactivity with Water | Reactivity with Acids |
|------------|-----------------|---------------------|--|--|---|
| Cesium | Highly Reactive | Cs | Cs, Fr, Rb, K, Na, Li, Ba, Ra, Sr & Ca Reacts with oxygen at ordinary temperature to forms oxides | Cs, 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 | | | |

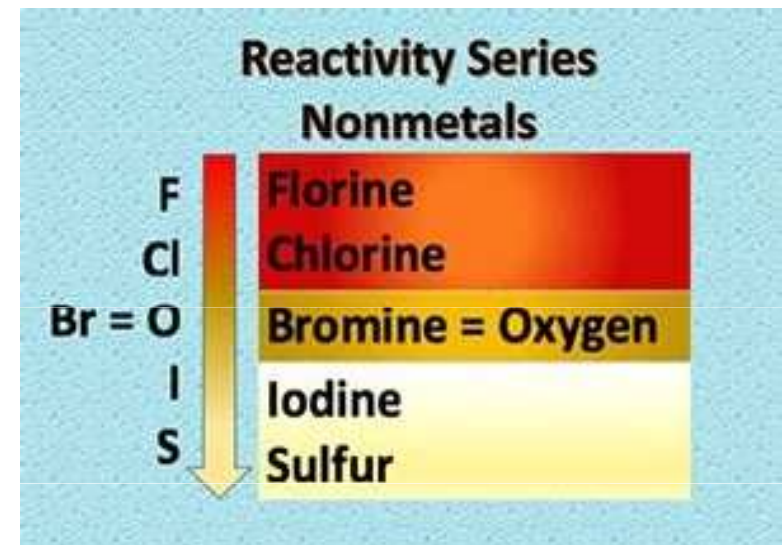
Reaktivita nekovů

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

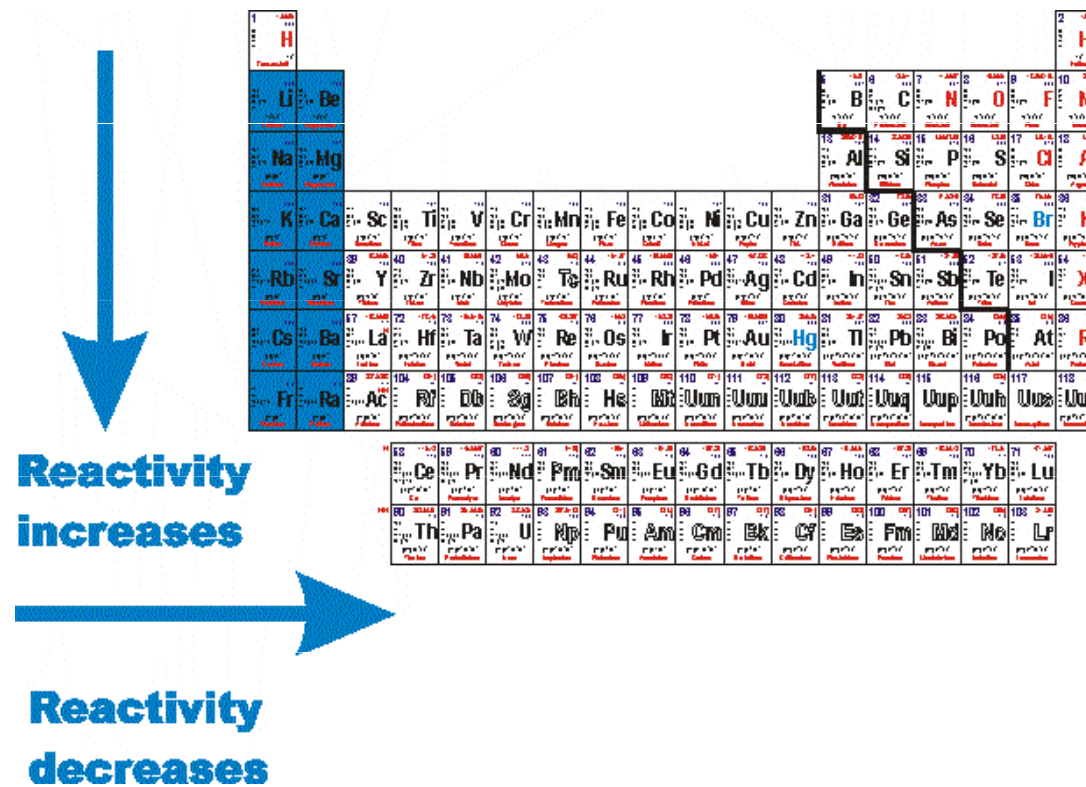
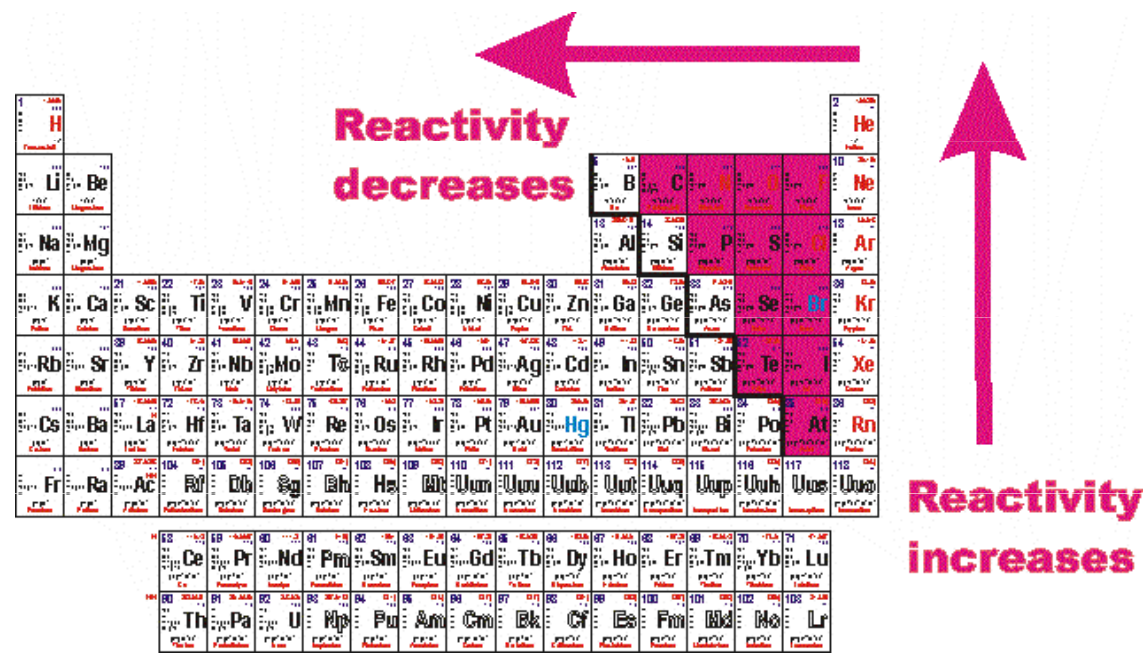
Aktivita nekovů závisí na jejich schopnosti přijímat z roztoku elektrony, za tvorby pozitivních iontů. Čím snadněji nekov přijímá elektrony, tím je aktivnější, a tím výše je v řadě reaktivity nekovů.



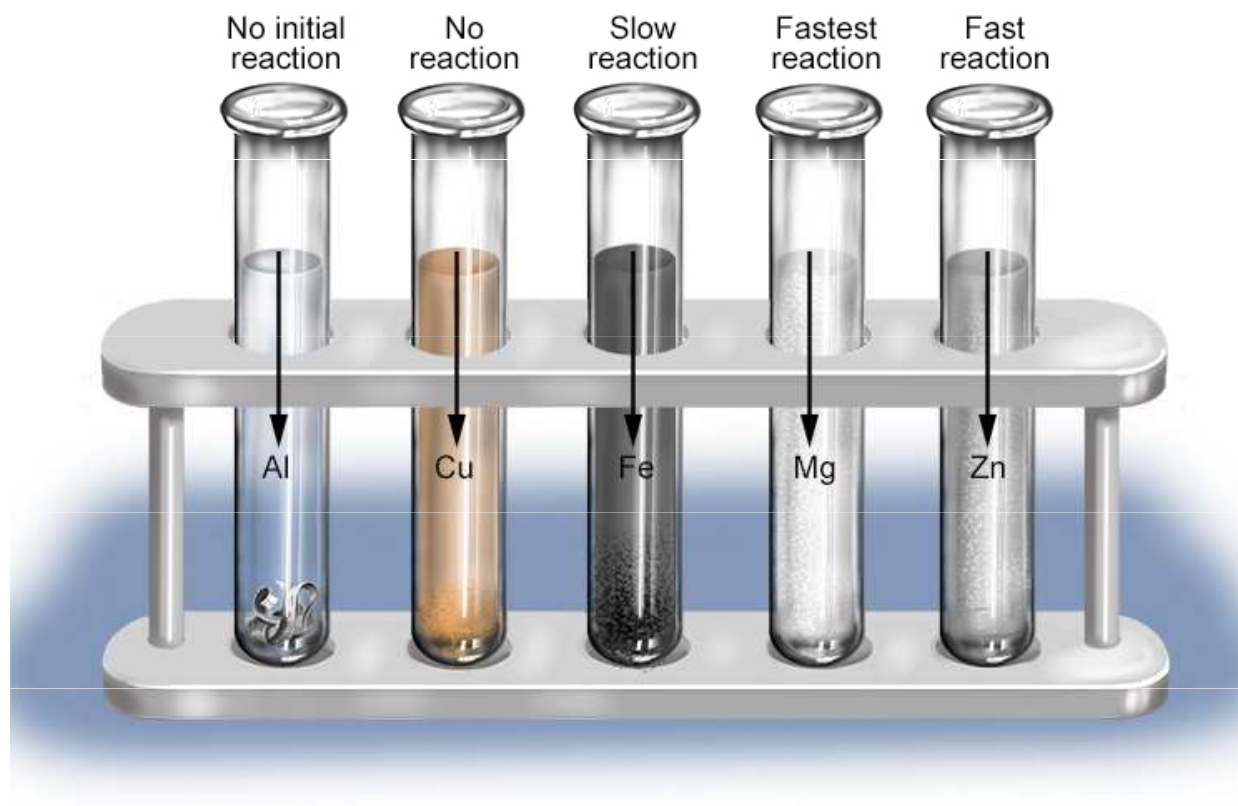
| Activity Series of Non-Metals | | |
|---|----------------|------------------|
| Most reactive | fluorine | F |
|  | chlorine | Cl |
| | oxygen | O |
| | bromine | Br |
| | iodine | I |
| | sulfur | S |
| | Least reactive | (red) phosphorus |



Reaktivita

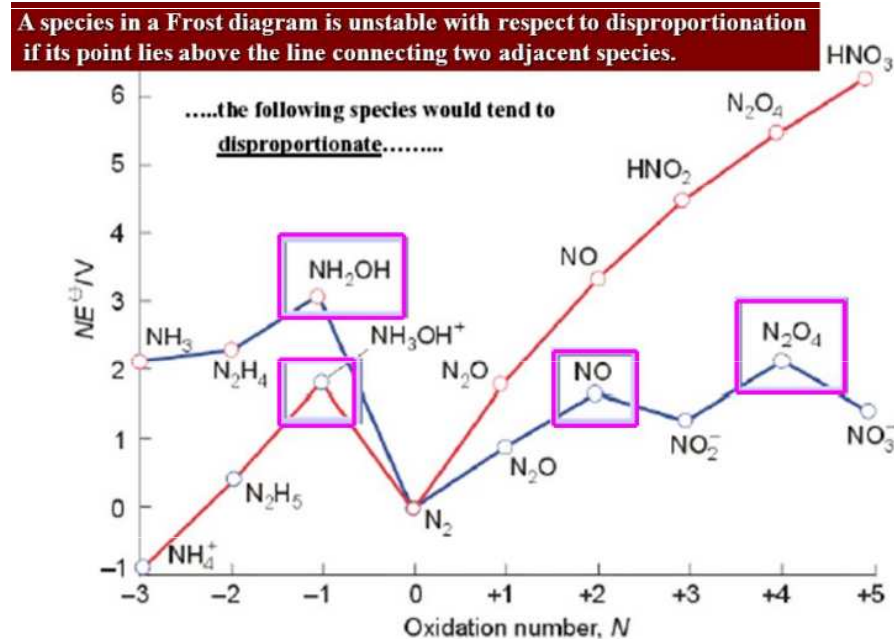
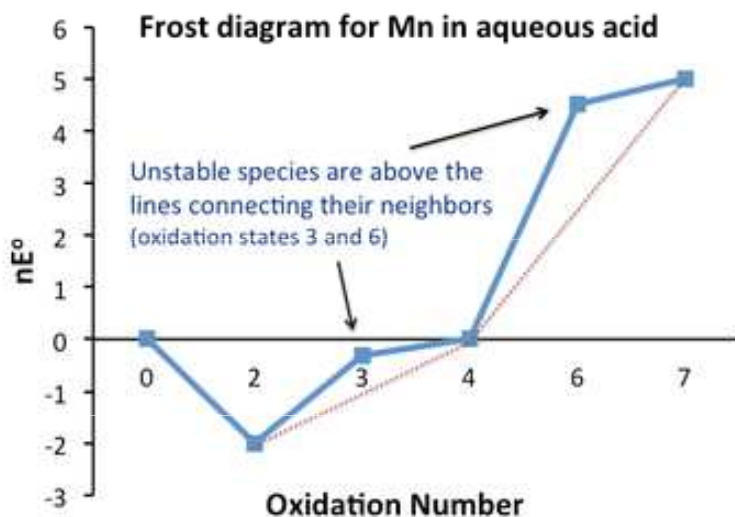
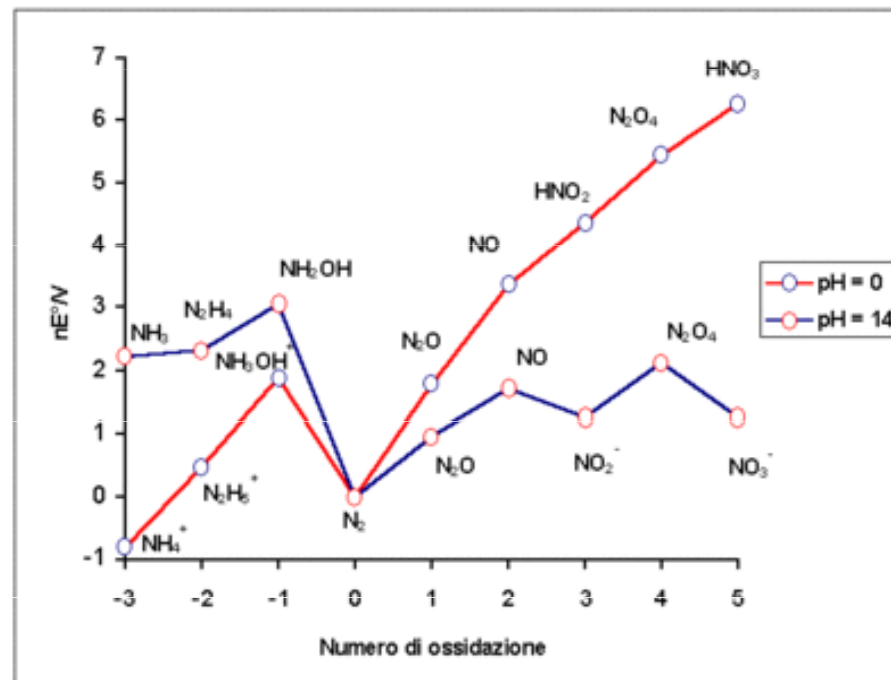


| Element | Reaction with dilute hydrochloric acid |
|-----------|--|
| potassium | very violent- very explosive |
| sodium | very violent- explosive |
| calcium | very rapid- lots of hydrogen produced |
| magnesium | rapid- bubbles of hydrogen produced steadily |
| zinc | slow- bubbles of hydrogen produced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

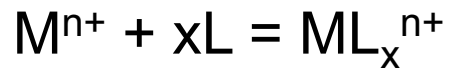


Frostův diagram

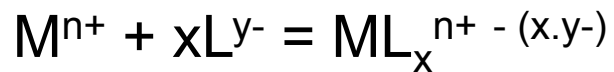
Tendence dvou látek k **synproporcionaci** či **disproporcionaci** lze vyjádřit Frostovým diagramem oxidačních čísel; pokud je u látek hodnota $\Delta G/F$ níže než čára spojující příslušná oxidační čísla na obou stranách, pak tyto látky, jsou-li společně přítomny v roztoku, podléhají synproporcionaci.



Koordinační sloučeniny

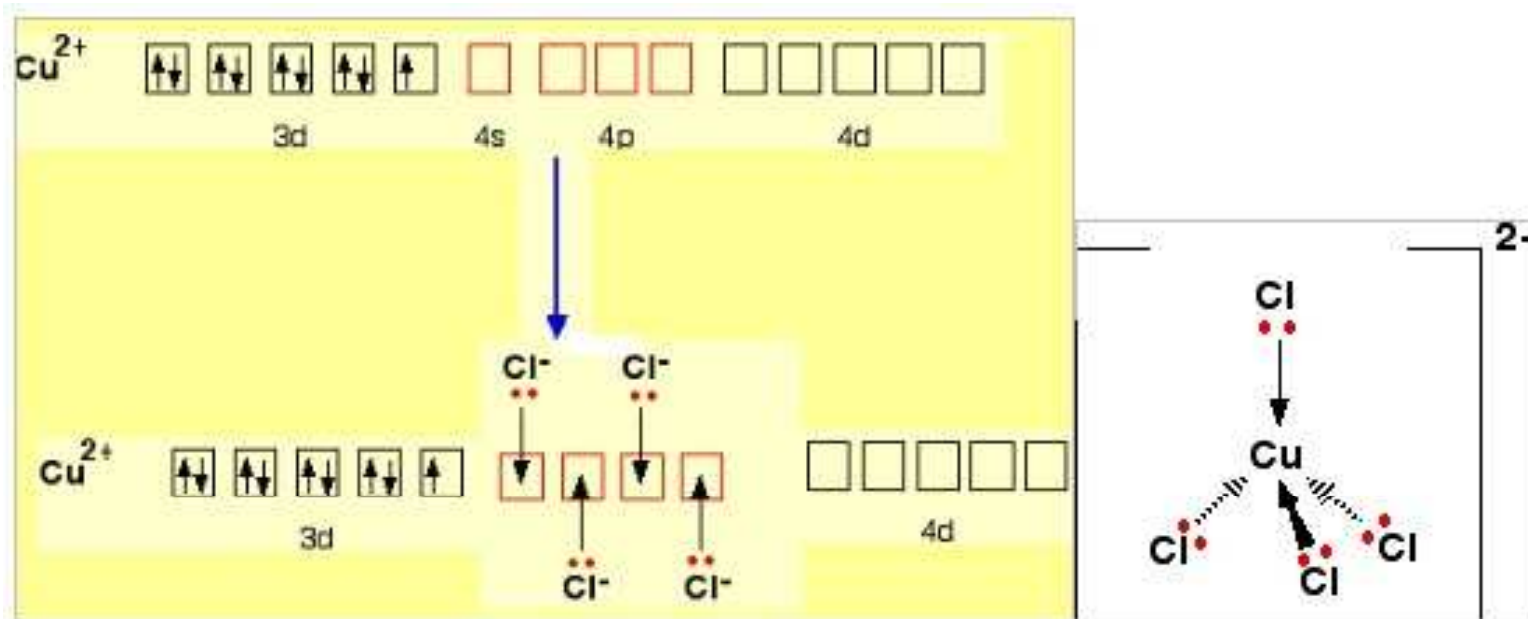


(M = centrální atom, L= neutrální ligand)



(L= aniontový ligand)

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

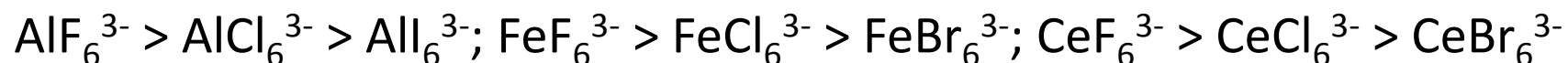


Stabilita komplexů

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



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



U neutrálních jednovazných (monodentate) ligandů, tvoří stabilnější komplexy ligandy s menší velikostí a větším dipólovým momentem.

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 vytvářejí stabilnější komplexy.

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

d^3 : Cr^{3+} ,

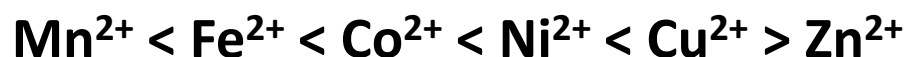
d^6 : Co^{3+} , Pt^{4+}

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

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

Irwing-Williamsova řada stability

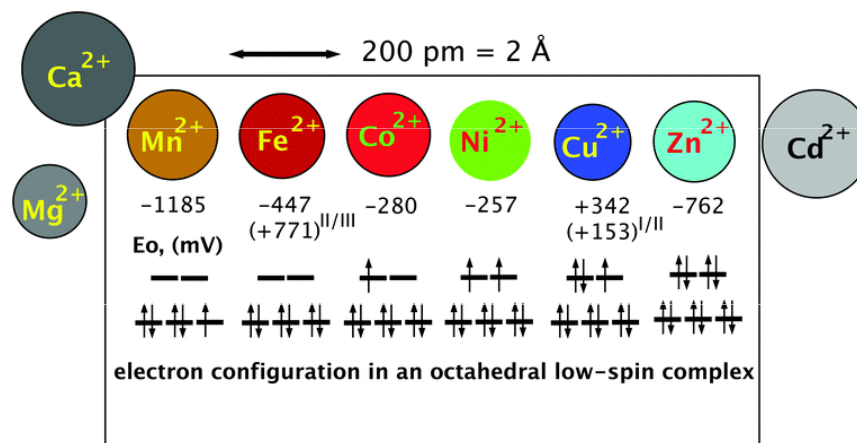
Stabilita vysokospinových komplexů 3d prvků s běžnými ligandy se zvyšuje v řadě



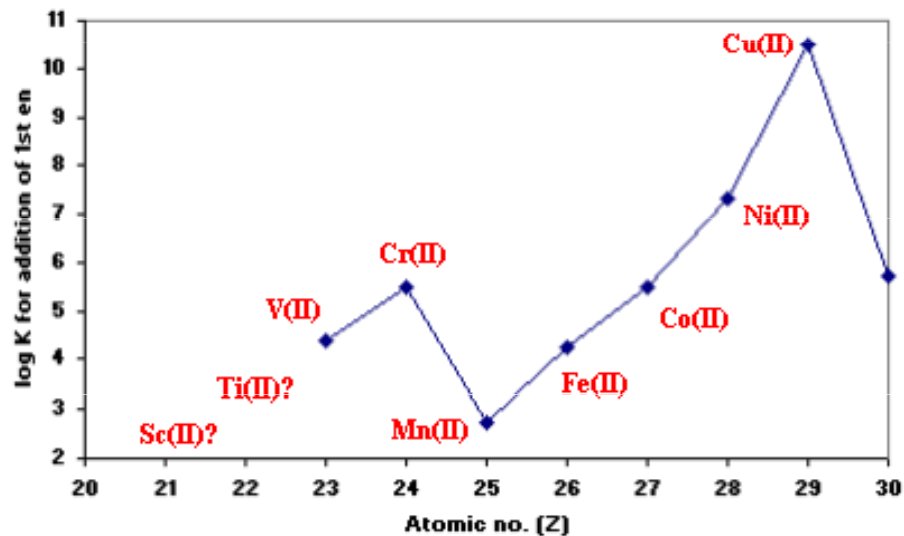
Vyšší stabilita komplexů Cu^{2+} oproti Ni^{2+} je důsledkem Jahnova-Tellerova jevu.

Periodic Table of the Elements

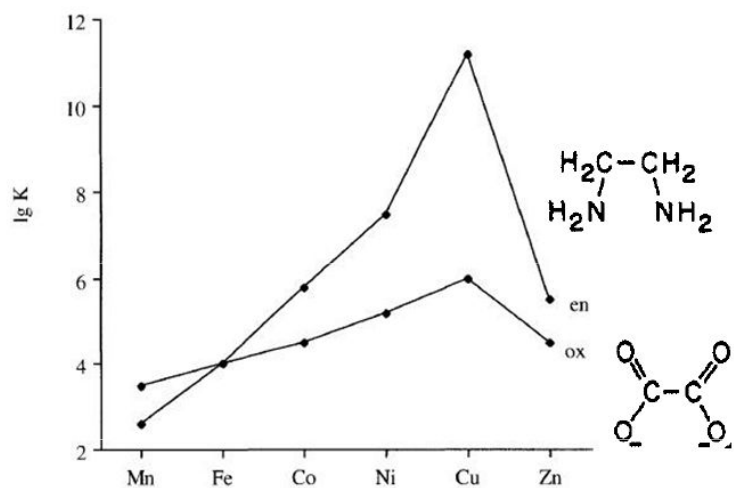
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1 | 2 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | | | | | | | | | | |
| H | He | B | C | N | O | F | Ne | | | | | | | | | | |
| Li | Be | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | | | | | | |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



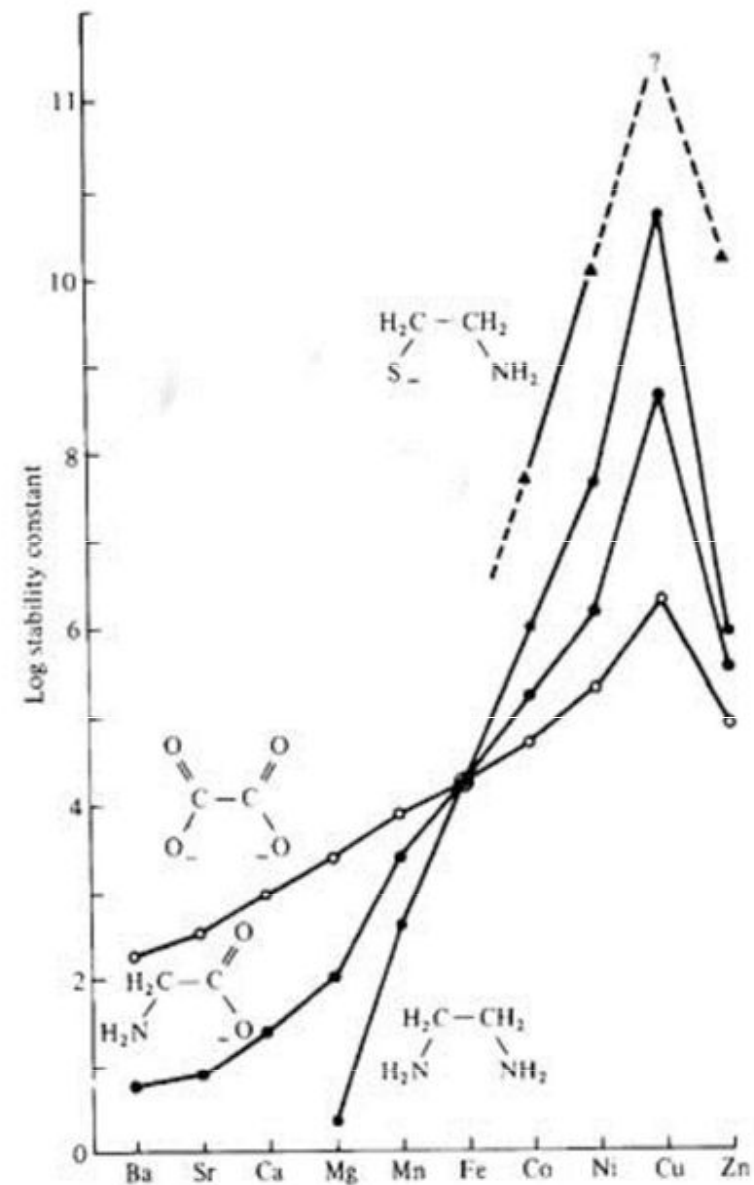
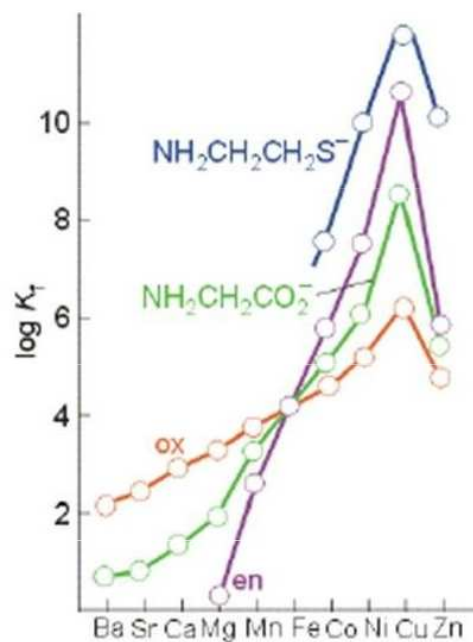
log K versus Z



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



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** $[\text{HgI}_3]^-$

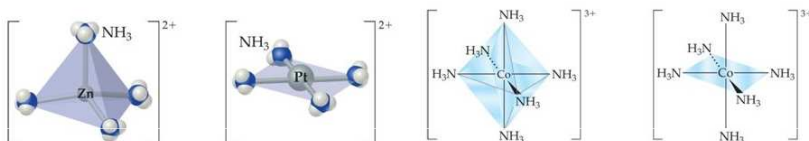
koord. č. 4 (často) - **tetraedr** $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ nebo **čtverec** $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

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

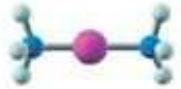





koord. č. 6 (nejčastější) - **oktaedr** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

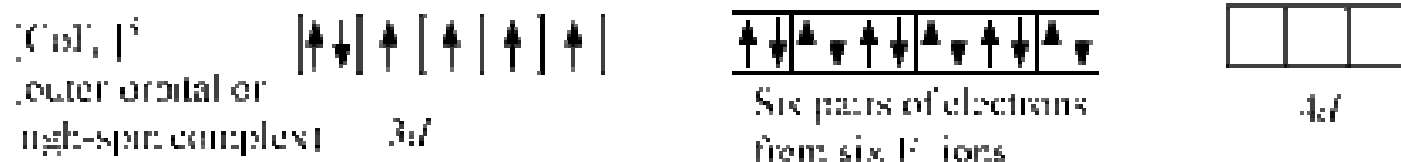
koord. č. 7 (zřídka) – **pentagonální bipyramida** $[\text{ZrF}_7]^{2-}$

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

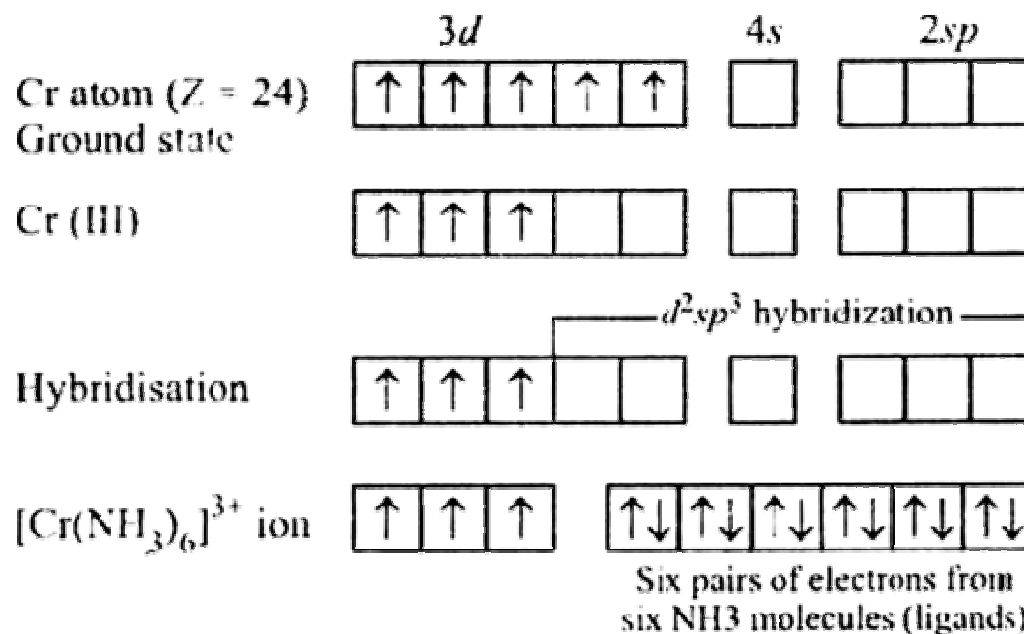


| Co-ordination number | 2 | 4 | 4 | 6 |
|----------------------|--------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|--|
| Shape | linear | tetrahedral | square planar | octahedral |
| Bond angles | 180° | $109\frac{1}{2}^\circ$ | 90° | 90° |
| Occurrence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

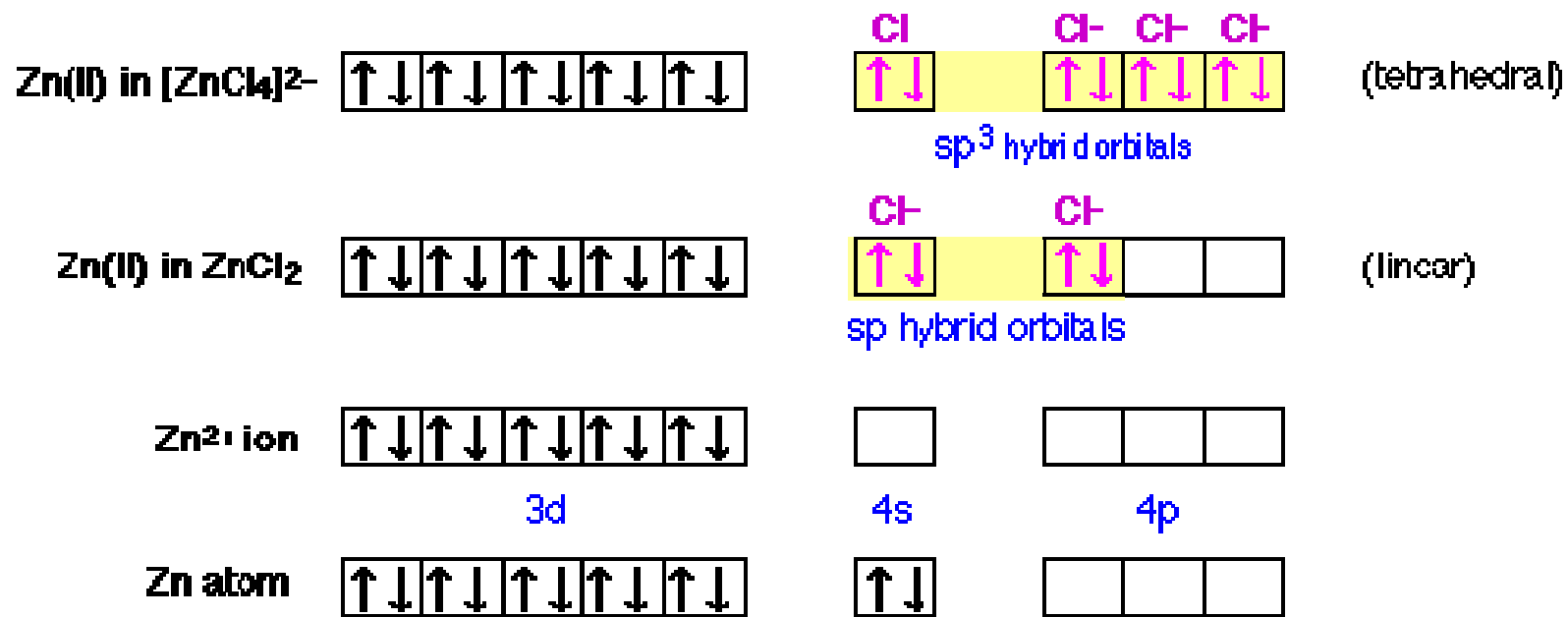
| CN | Geometry | | Hybridization | Example |
|----|--------------------|--|---------------|-----------------------------------|
| 2 | Linear |  | sp | $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ |
| 4 | Tetrahedral |  | sp^3 | $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ |
| 4 | square planar |  | sp^2d | $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ |
| 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 | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ |



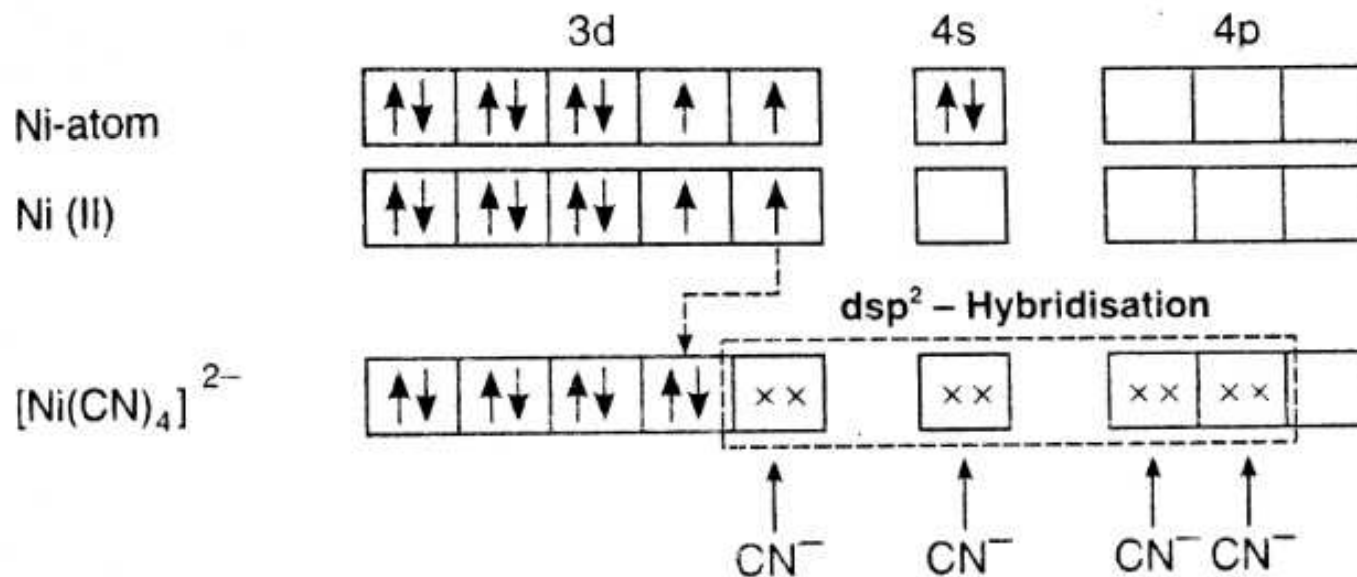
d^2sp^3

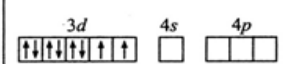

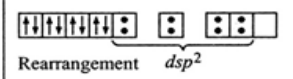

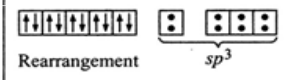
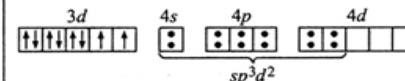
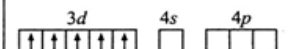
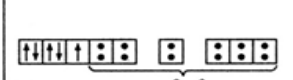
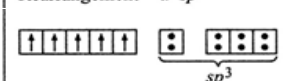
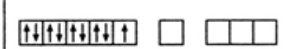
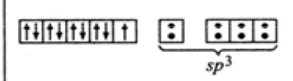
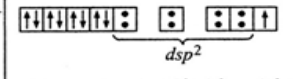



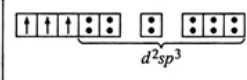
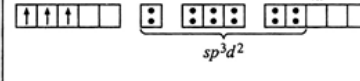
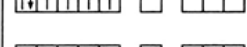
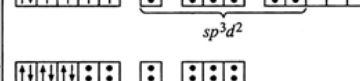
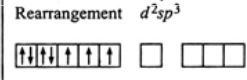
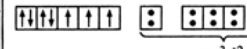
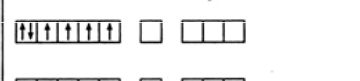
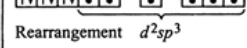
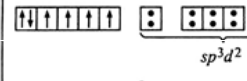

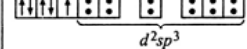

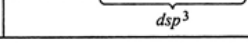

sp^3



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 |
| $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2+}$ |  Rearrangement dsp^2 | +2 | dsp^2 | Square planar | 0 | Diamagnetic |
| Ni |  | 0 | | | 2 | Paramagnetic |
| $\text{Ni}(\text{CO})_4$ |  Rearrangement sp^3 | 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 |
| $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ |  Rearrangement d^2sp^3 | +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 |
| $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ |  One electron is shifted from 3d- to 4p-orbital | +2 | dsp^2 | Square planar | 1 | Paramagnetic |

| (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 |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ |  Rearrangement d^2sp^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 |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ |  Rearrangement d^2sp^3 | +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 |
| $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ | Same | +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* uvažuje pouze elektrostatické interakce, teorie *ligandového pole* je zobecněním předchozí teorie, zahrnuje i jiné typy interakcí.

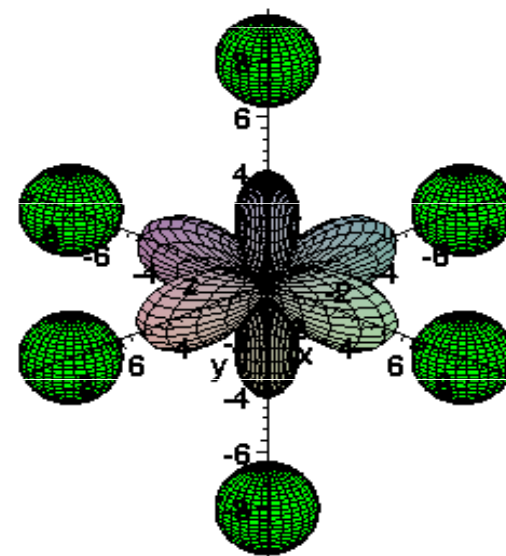
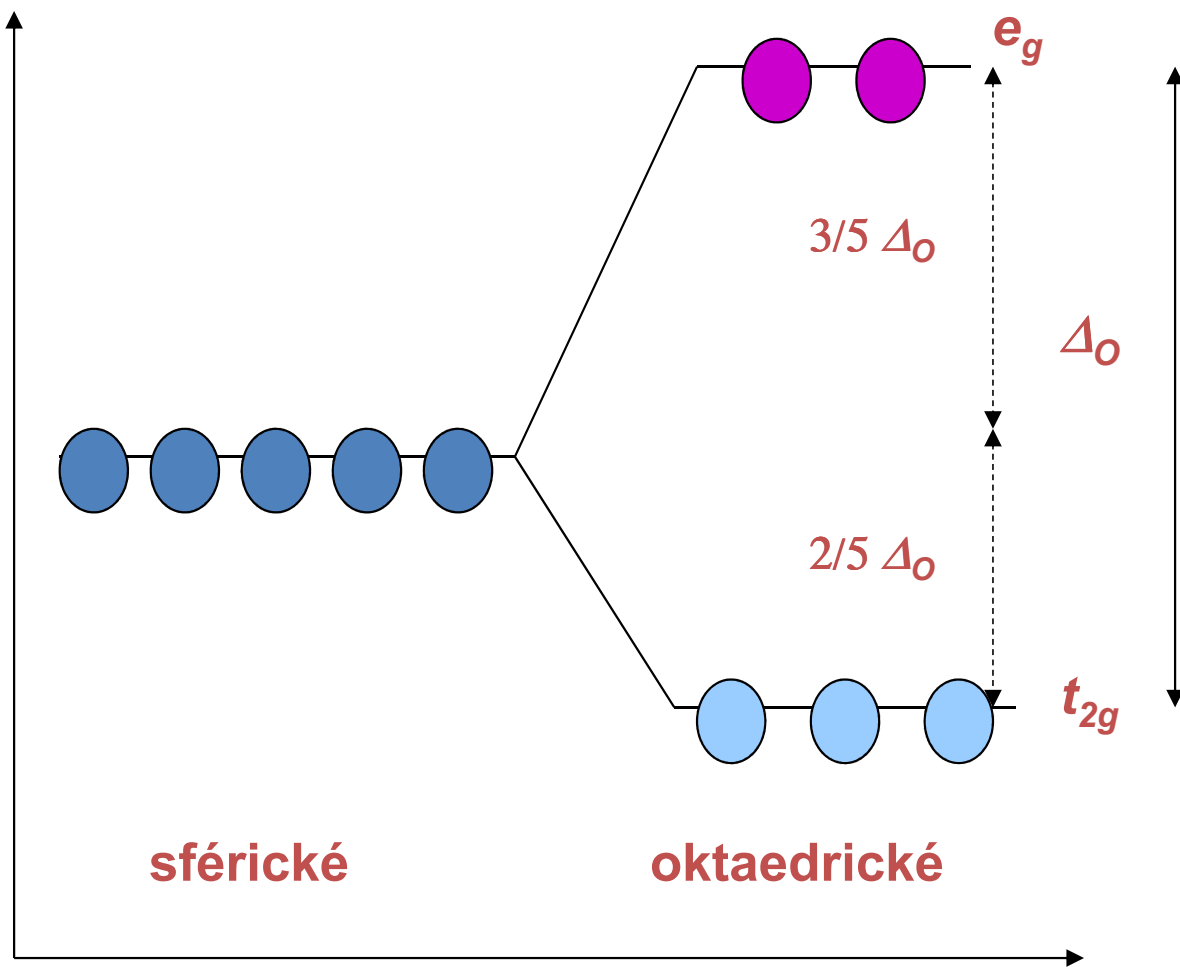
- vysvětlují elektronovou konfiguraci (a s tím související vlastnosti komplexu) centrálního atomu o dané symetrii obklopujících ligandů

Nejčastější je **oktaedrická symetrie** \Rightarrow

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



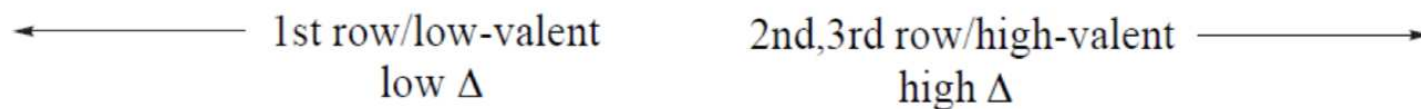
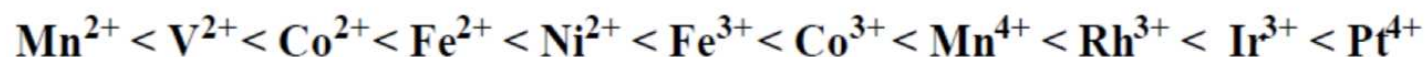
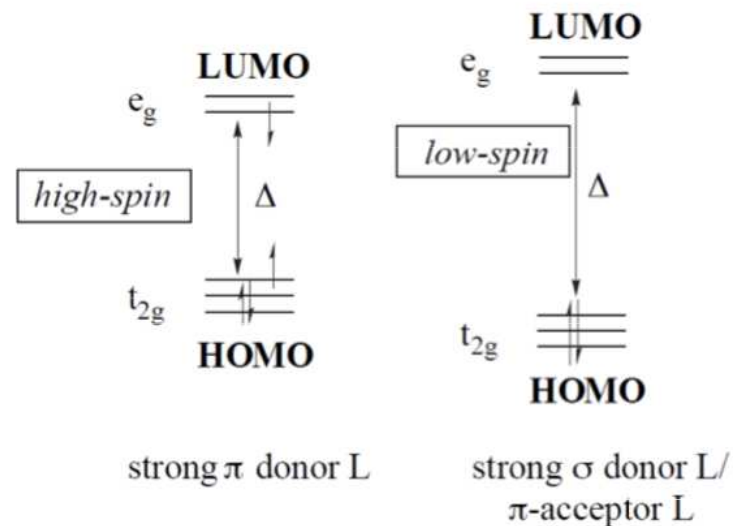
Energetický rozdíl mezi těmito podhladiny se nazývá **síla ligandového pole**, označuje se **D** a udává se v cm^{-1} .



Velikost Δ závisí:

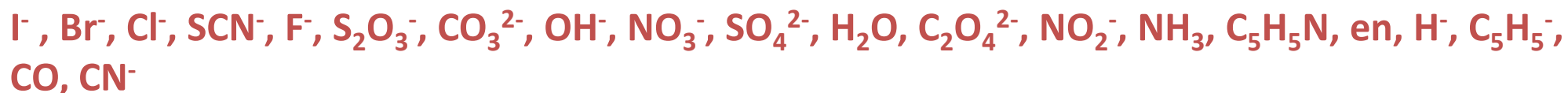
I) na povaze centrálního atomu

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



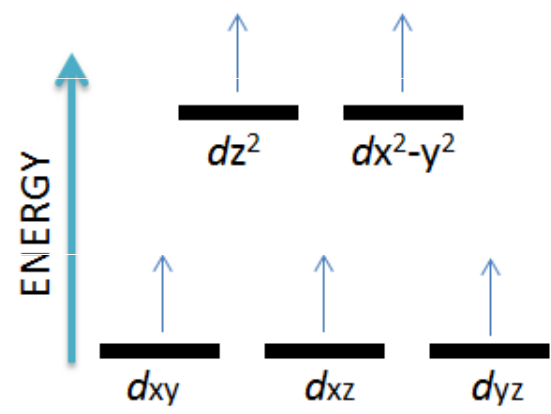
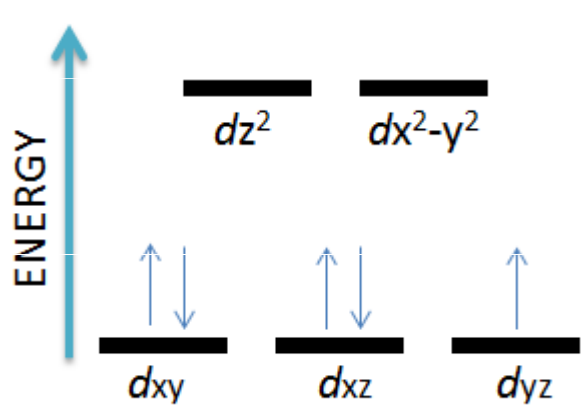
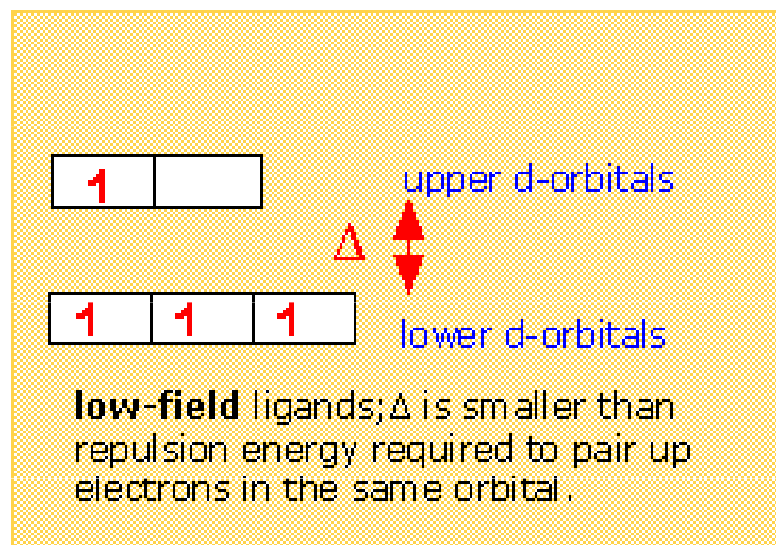
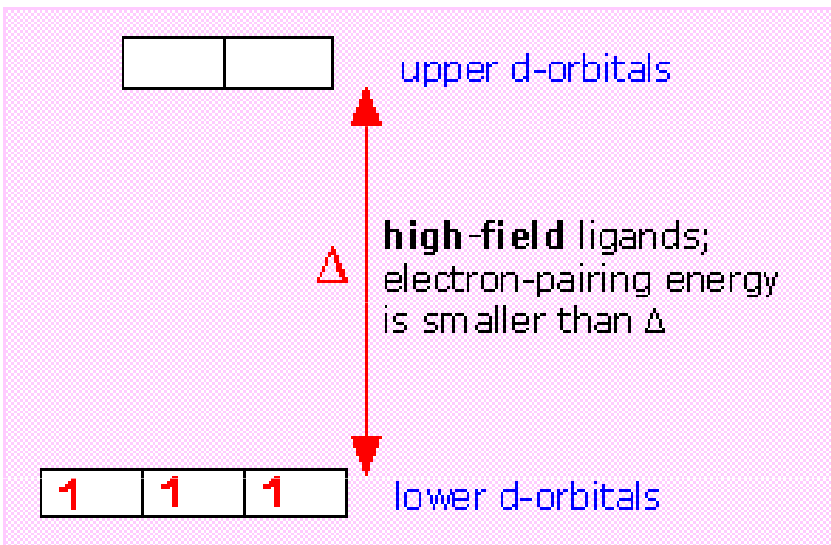
II) na povaze ligandu

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



zhruba platí pořadí:



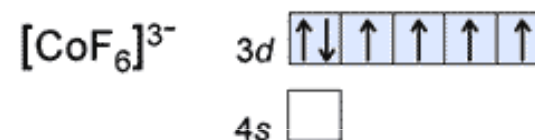
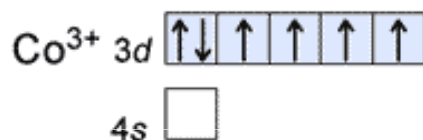
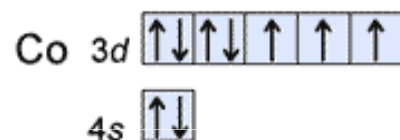


← strong weak →

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

Relative ligand field strengths

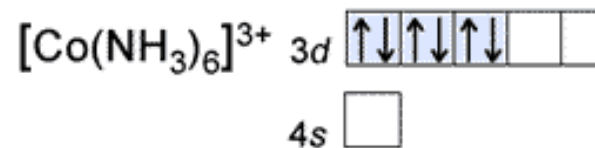
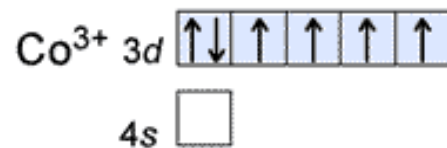
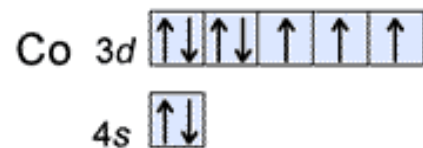
$[\text{CoF}_6]^{3-}$ Octahedral complex sp^3d^2



Outer orbital complex
High spin complex
4 unpaired electrons

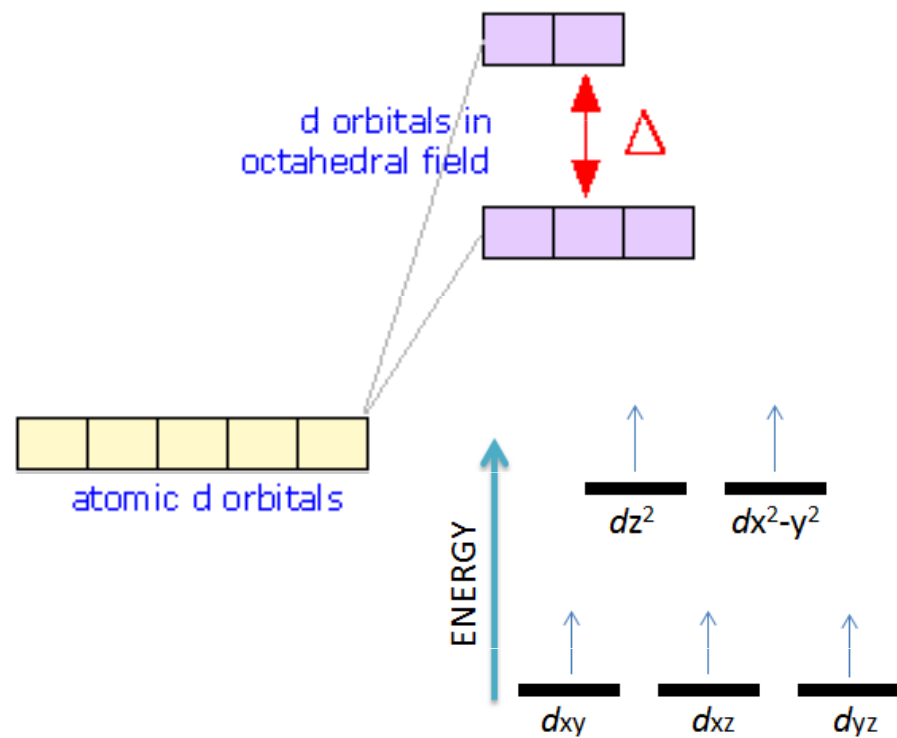
©NCSSM 2003

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

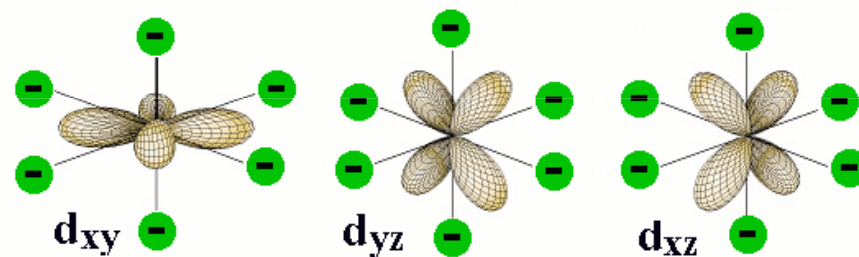


Inner orbital complex
Low spin complex
No unpaired electrons

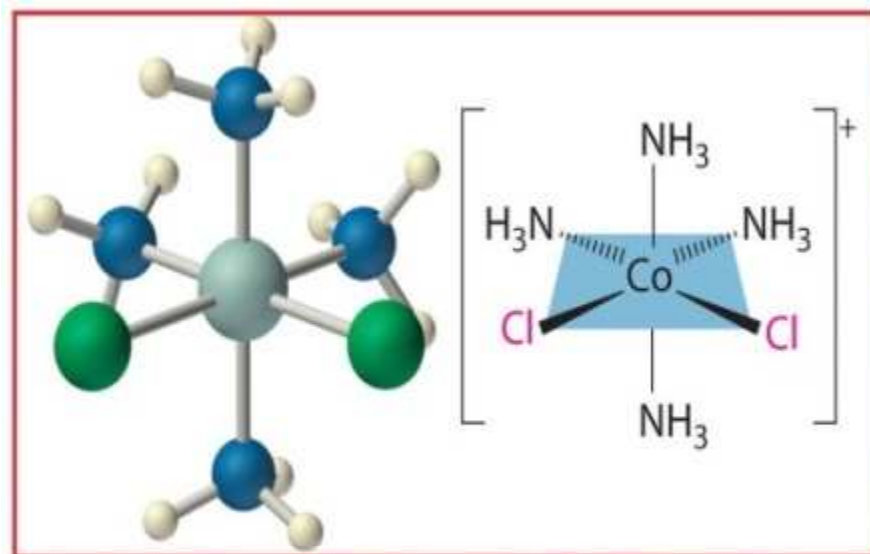
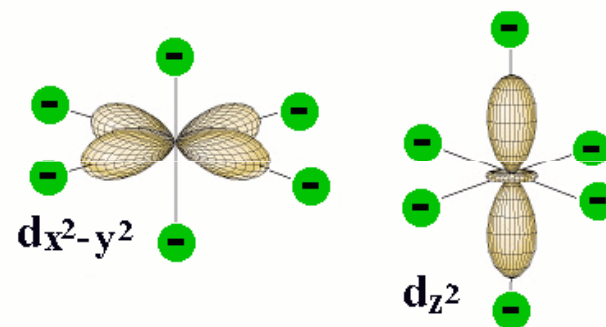
©NCSSM 2003



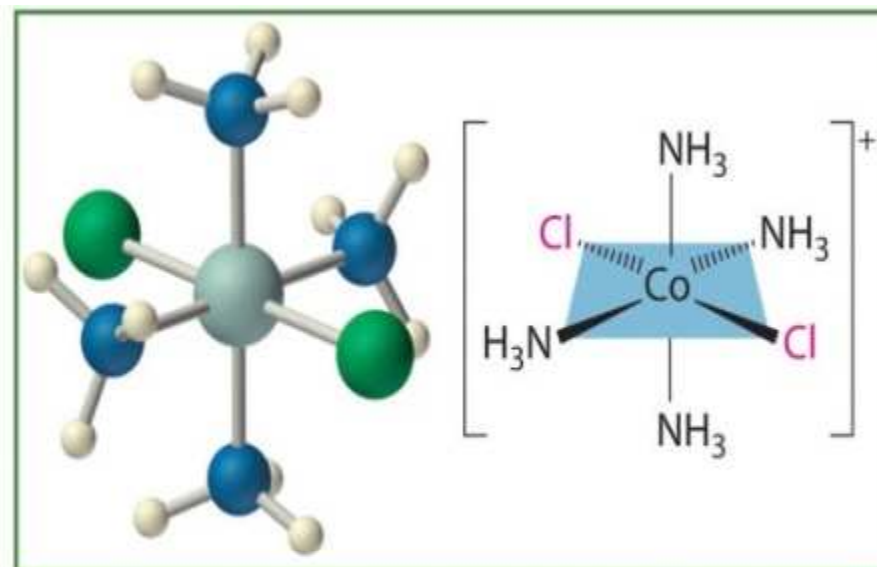
Lower Energy Levels



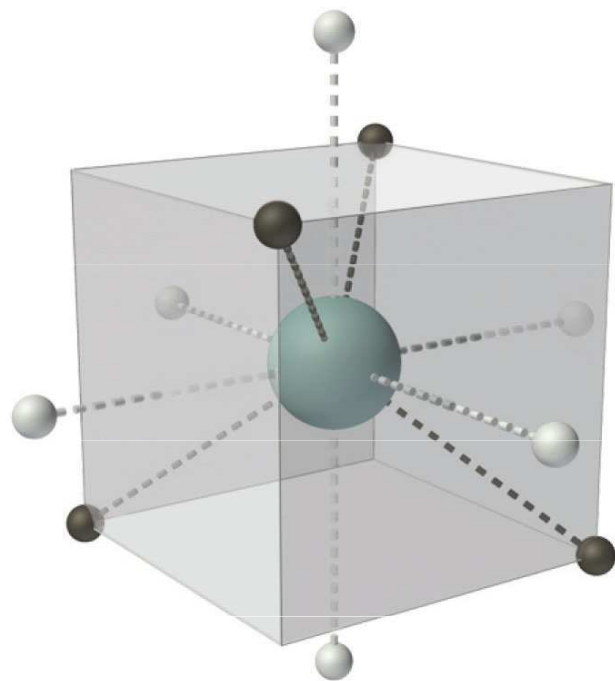
Higher Energy Levels



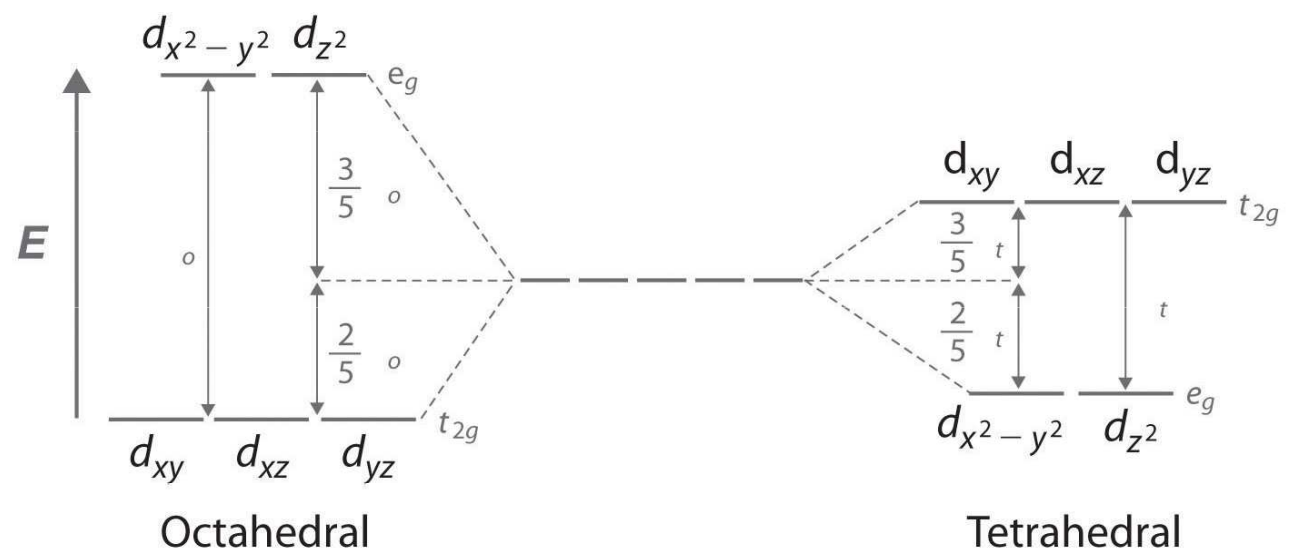
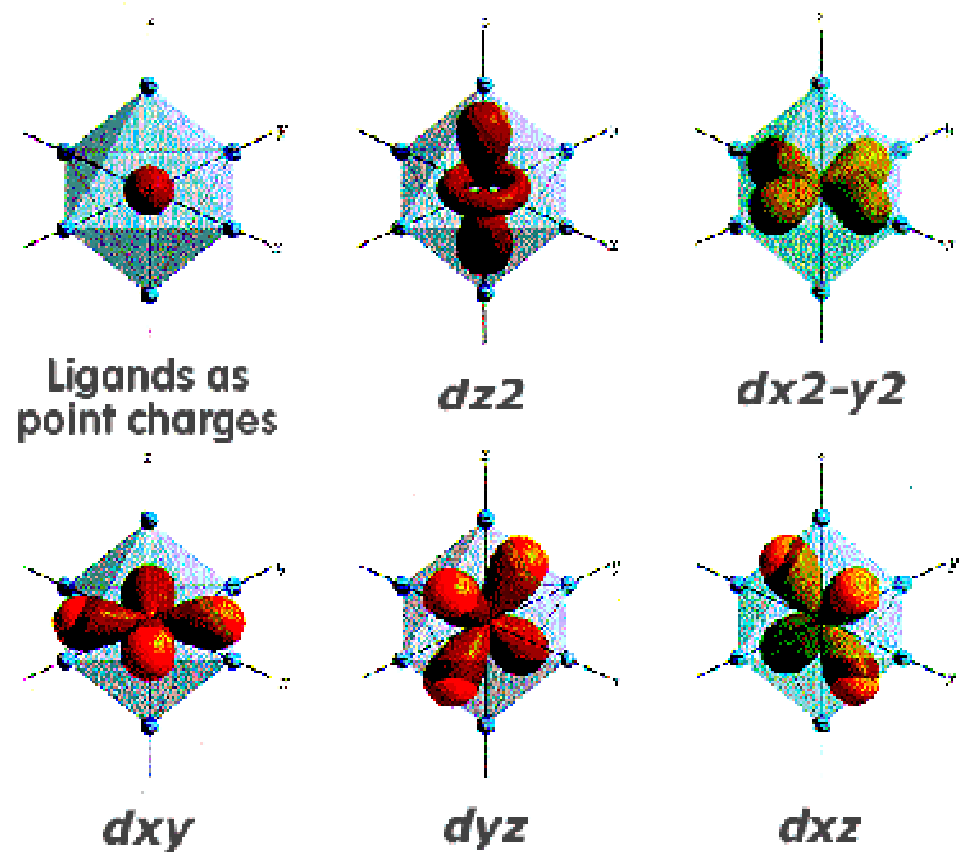
(a) Red form



(b) Green form



(a)



(b)

Aplikace teorie ligandového pole

Magnetické vlastnosti

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

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

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

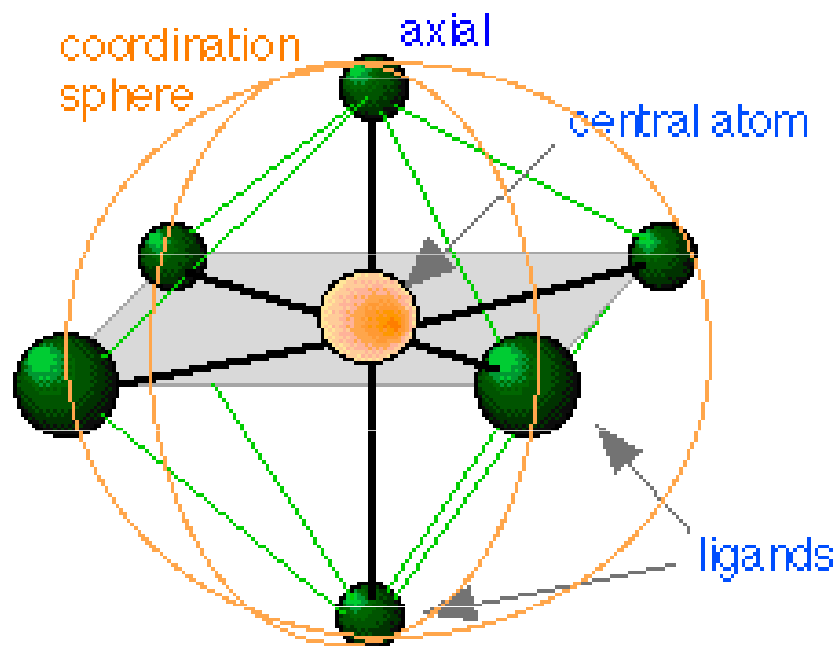
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ = nízkospinový komplex ($D > p$)

(vliv ligandu, postavení ve spektr. řadě)

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

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

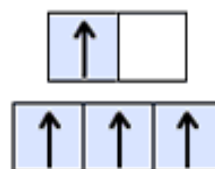
(vliv ox. čísla centrálního atomu)



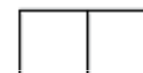
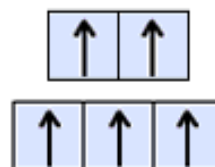
High spin:
weak-field ligand

Low spin:
strong-field ligand

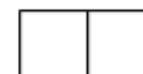
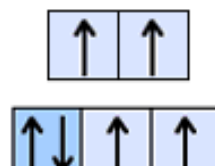
d^4



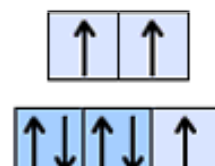
d^5



d^6



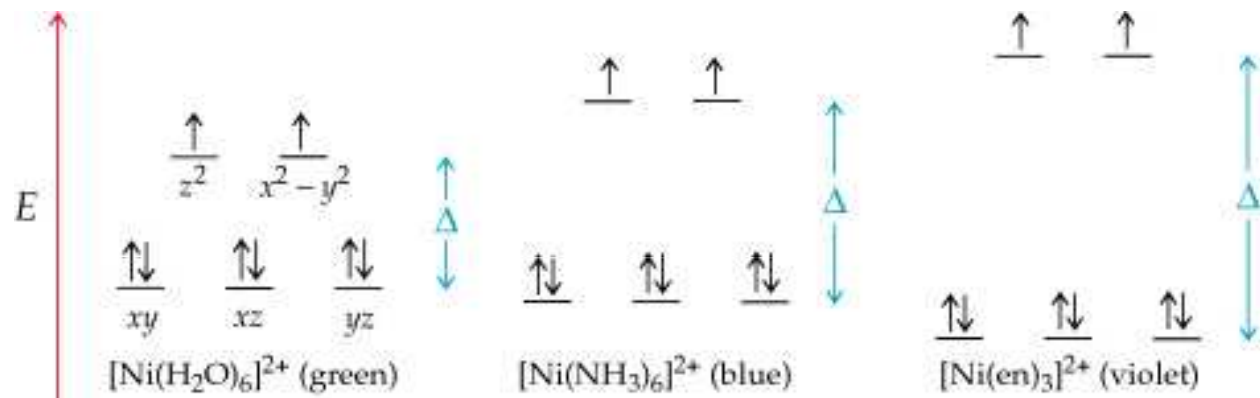
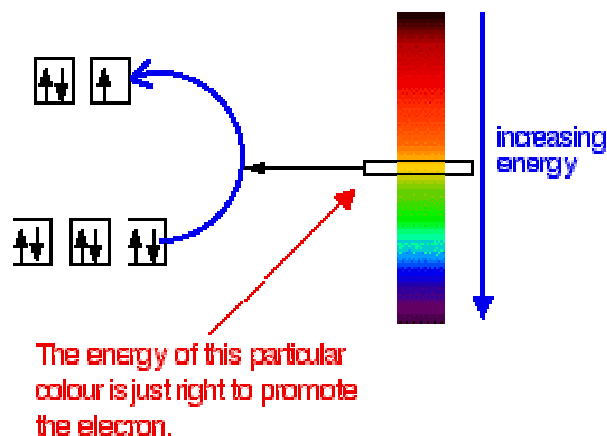
d^7



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

Elektronová spektra a zbarvení komplexů

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



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

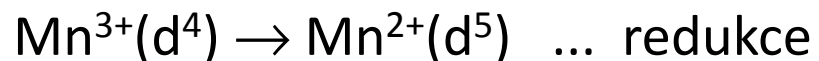
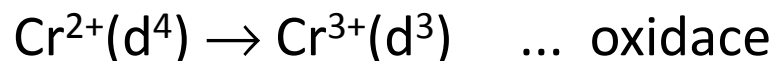
| | |
|--|---------|
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | žlutý |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ | červený |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ | fialový |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ | modrý |

Oxidačně-redukční stálost komplexů

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

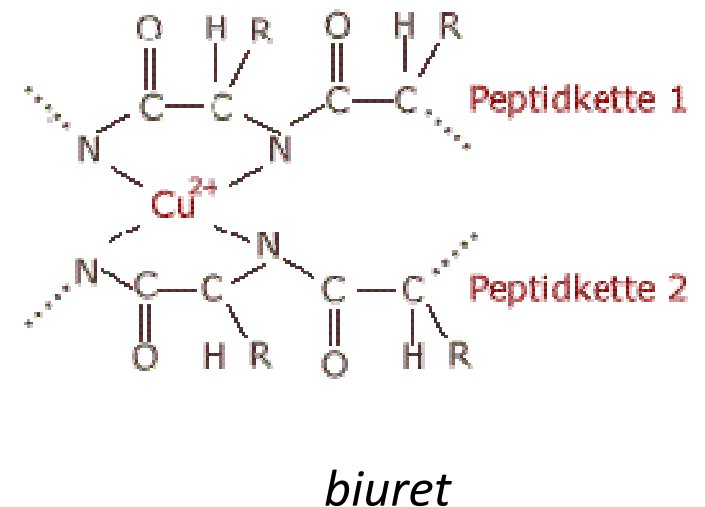
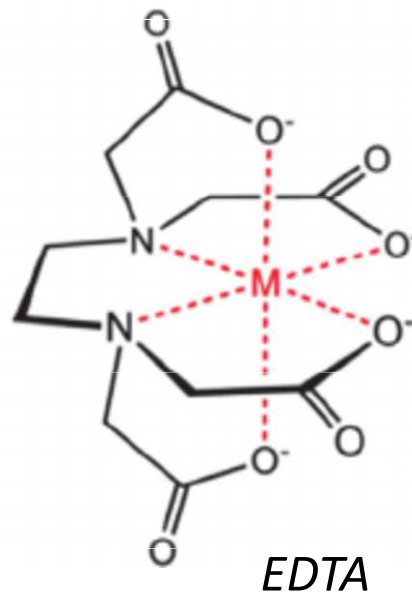
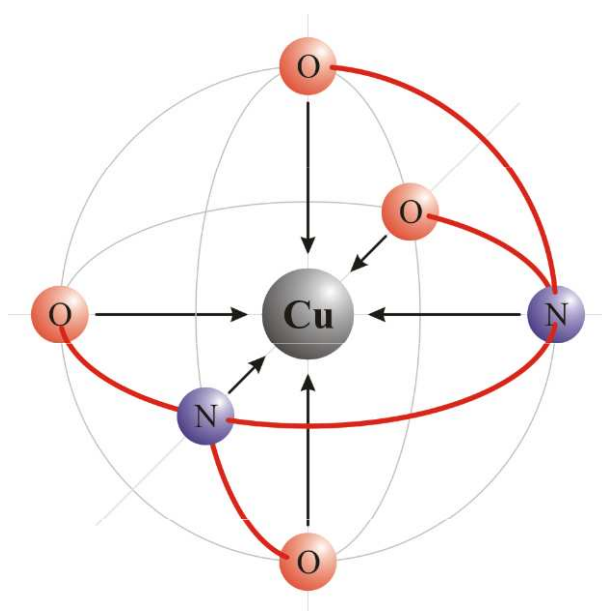
Např. pro oktaedrické komplexy se slabým ligandovým polem je velmi stálá konfigurace d^5 s vysokospinovým uspořádáním (Mn^{2+} , Fe^{3+}), nebo d^3 (Cr^{3+}).

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



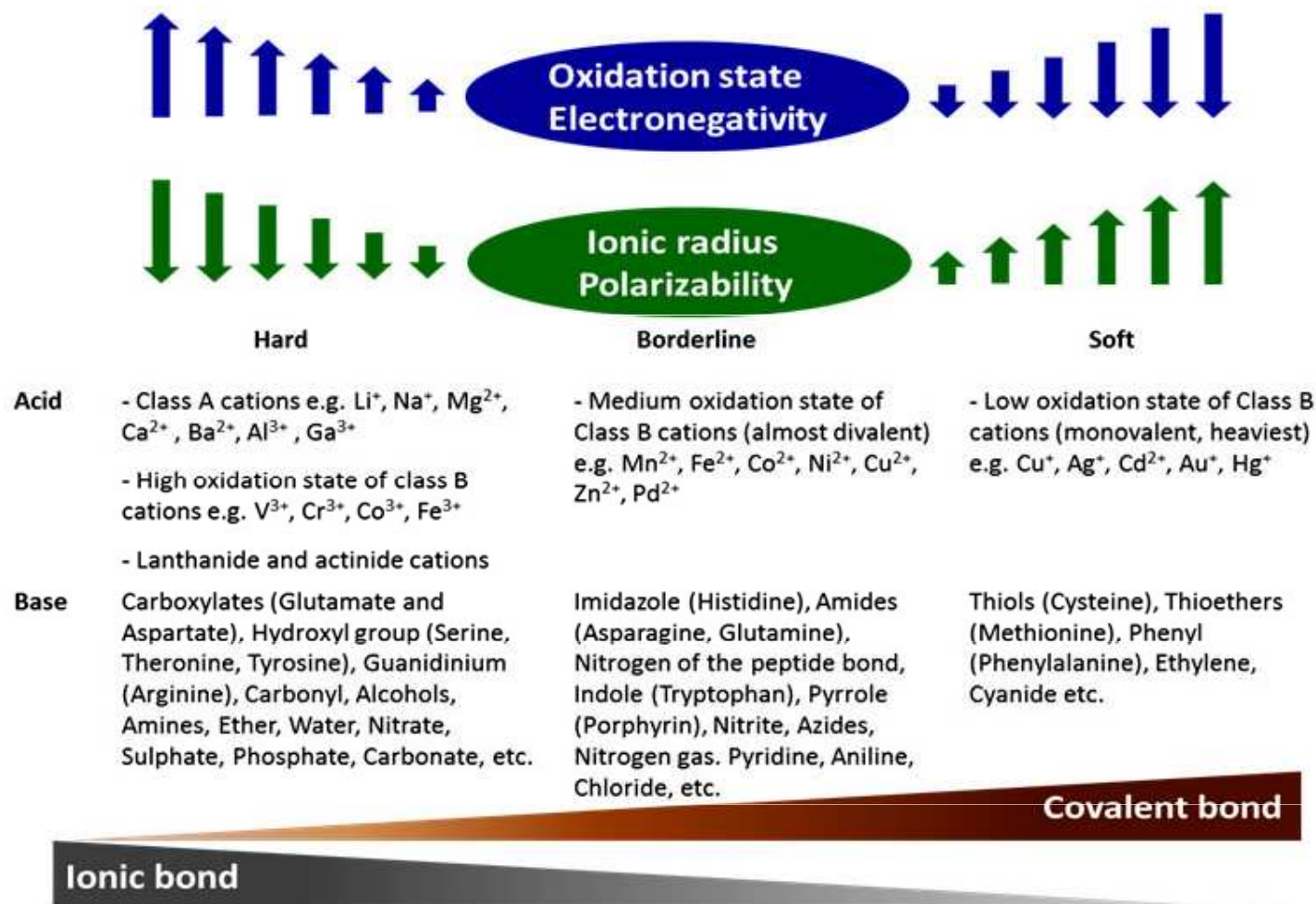
Cheláty

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



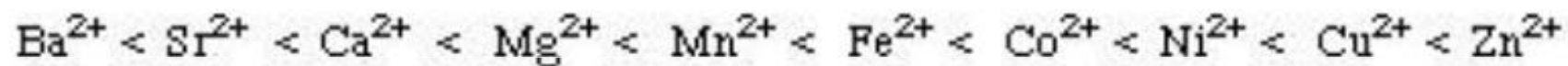
Popis vazby mezi ligandy a centrální částicí v koordinační chemii pomocí HSAB

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



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

1. Irving-Williamsova řada stability:



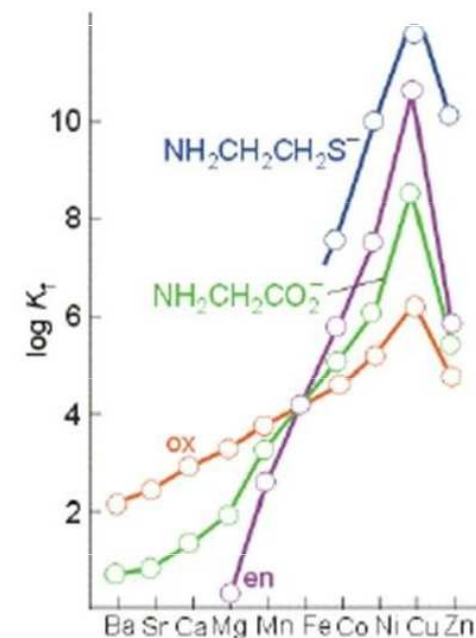
hard acids



soft acids

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

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



Příklad

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

Řešení

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

