

Teoretická anorganická chemie

2. část

Magnetický moment

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \text{ B.M.}$$

B.M. = Bohrov magneton = jednotka magnetického momentu (μ_s)

n = počet nepárových elektronů.

1. Molekuly/ionty s počtem elektronů (1-3), (3-5), (5-7), (7-10) a (13-16)

$$\text{Počet nepárových elektronů } n = [|(ND - \text{total } e^-s)|]$$

ND = číslice následující za minimální hodnotou v daném rozsahu (t.j. 2, 4, 6, 8, 14)

total e^-s = suma Z obou prvků - náboj

'| |' = absolutní hodnota

He₂⁺ (3e⁻), celkový počet elektronů = 3, ND = 2, $n = |(ND - \text{total } e^-s)| = |(2-3)| = 1$. $\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \text{ B.M.} = \sqrt{1(1+2)} \text{ BM} = \sqrt{3} \text{ BM} = 1.73 \text{ BM}$.

2. Molekuly/ionty s počtem elektronů (10-13) a (16-19)

$$\text{Počet nepárových elektronů } n = [|(PD - \text{total } e^-s)|]$$

PD = předposlední číslice v daném rozsahu (t.j. 12, a 18)

total e^-s = suma Z obou prvků - náboj

'| |' = absolutní hodnota

C₂⁻ (13e⁻), celkový počet elektronů = 13, PD = 12, $n = |12 - \text{total } e^-s| = |12 - 13| = 1$,

Magnetic Moment $\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$ B.M. = $\sqrt{1(1+2)}$ BM = $\sqrt{3}$ BM = 1.73BM

F₂ (18e⁻), celkový počet elektronů = 18, PD = 18, $n = |18 - \text{total } e^-s| = |18 - 18| = 0$,

Magnetic Moment $\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$ B.M. = $\sqrt{0(0+2)}$ BM = 0 BM = diamagnetická.

3. Molekuly/ionty s počtem elektronů 20

$$\text{Počet nepárových elektronů } n = [|(20 - \text{total } e^-s)|]$$

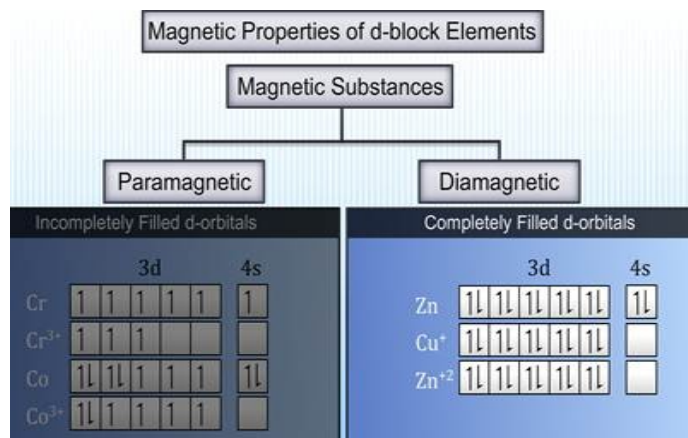
total e^-s = suma Z obou prvků - náboj

'| |' = absolutní hodnota

Ne₂ (20e⁻), celkový počet elektronů = 20, $n = |20 - \text{total } e^-s| = |20 - 20| = 0$

Magnetic Moment $\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$ B.M. = $\sqrt{0(0+2)}$ BM = 0 BM = diamagnetická.

Molecules or ions	Total Number of e ^s	n value (no of unpaired electrons)	Magnetic moment (μ_n) in BM	Remarks
H ₂ ⁺	1	1	1.73	Para magnetic
H ₂ , He ₂ ²⁺	2	0	0	Diamagnetic
H ₂ ⁻ , He ₂ ⁺	3	1	1.73	Para magnetic
He ₂	4	0	0	Diamagnetic
Li ₂ ⁺ , He ₂ ⁻	5	1	1.73	Para magnetic
Li ₂ , He ₂ ²⁻ , Be ₂ ²⁺	6	0	0	Diamagnetic
Be ₂ ⁺ , Li ₂ ⁻	7	1	1.73	Para magnetic
Be ₂ , Li ₂ ²⁻	8	0	0	Diamagnetic
Be ₂ , B ₂ ⁺	9	1	1.73	Para magnetic
B ₂ , Be ₂ ²⁻ , HF	10	2	2.82	Para magnetic
B ₂ ⁻ , C ₂ ⁺	11	1	1.73	Para magnetic
C ₂ , B ₂ ²⁻ , N ₂ ²⁺ , CN ⁺	12	0	0	Diamagnetic
C ₂ , N ₂ ⁺	13	1	1.73	Para magnetic
N ₂ , CO, NO ⁺ , C ₂ ²⁻ , CN ⁻ , O ₂ ²⁺	14	0	0	Diamagnetic
N ₂ ⁻ , NO, O ₂ ⁺	15	1	1.73	Para magnetic
NO ⁻ , O ₂	16	2	2.82	Para magnetic
O ₂ ⁻	17	1	1.73	Para magnetic
F ₂ , O ₂ ²⁻ , HCl	18	0	0	Diamagnetic
F ₂ ⁻	19	1	1.73	Para magnetic
Ne ₂	20	0	0	Diamagnetic



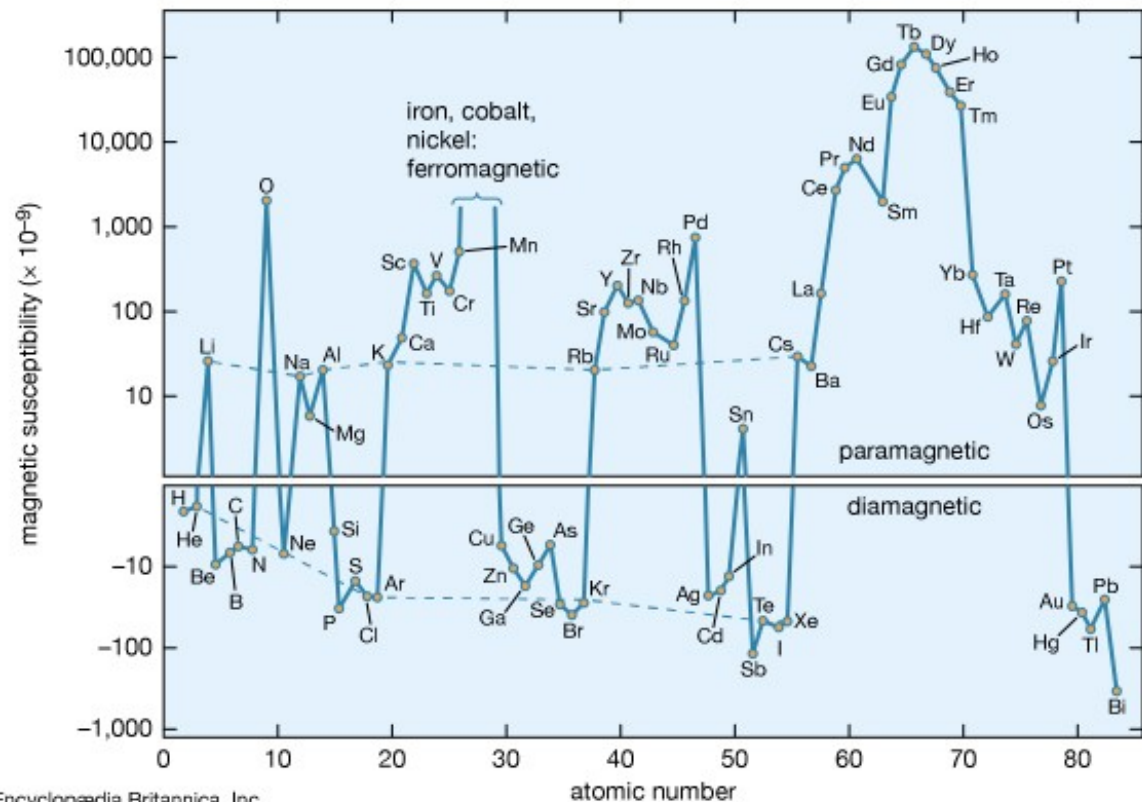
Magnetické vlastnosti

Diamagnetické látky: jsou složeny z částic (atomů), jejichž výsledný magnetický moment je nulový. Ve vnějším magnetickém poli vzniknou magnetické dipóly, jejichž magnetické pole působí proti vnějšímu magnetickému poli. V látce tak dochází k mírnému zeslabení vnějšího magnetického pole.

Paramagnetické látky: díky přítomnosti nepárových elektronů v atomovém orbitalu má atom trvalý magnetický moment. Magnetické momenty atomů jsou náhodně orientované kvůli tepelným kmitům mřížky a celkový magnetický moment je proto nulový. V přítomnosti vnějšího magnetického pole dojde k natočení dipólů ve směru vnějšího pole a celkový magnetický moment je orientovaný ve směru vnějšího pole. Paramagnetické látky vnější magnetické pole mírně zesilují.

	Dielektrická konstanta (ϵ)	Magnetická susceptibilita (κ)
diamagnetická	$\epsilon < 1$	$\kappa < 0$
paramagnetická	$\epsilon > 1$	$\kappa > 0$

Feromagnetické látky: jejich vnitřní magnetické momenty, které mají tendenci spolu silně interagovat. Všechny feromagnetické látky obsahují mikroskopické oblasti, tzv. domény. Uvnitř domén jsou magnetické momenty jednotlivých částic orientovány souhlasně. V nezmagnetovaných vzorcích jsou jednotlivé domény orientovány nahodile, výsledná magnetizace materiálu je nulová. V přítomnosti vnějšího magnetického pole dochází k orientaci domén. Zesílení magnetického pole a orientace domén ve feromagnetické látce je tedy závislé na intenzitě vnějšího pole .



1 H	■ Ferromagnetic	■ Antiferromagnetic	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 La	58	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 Ac																

↓

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
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

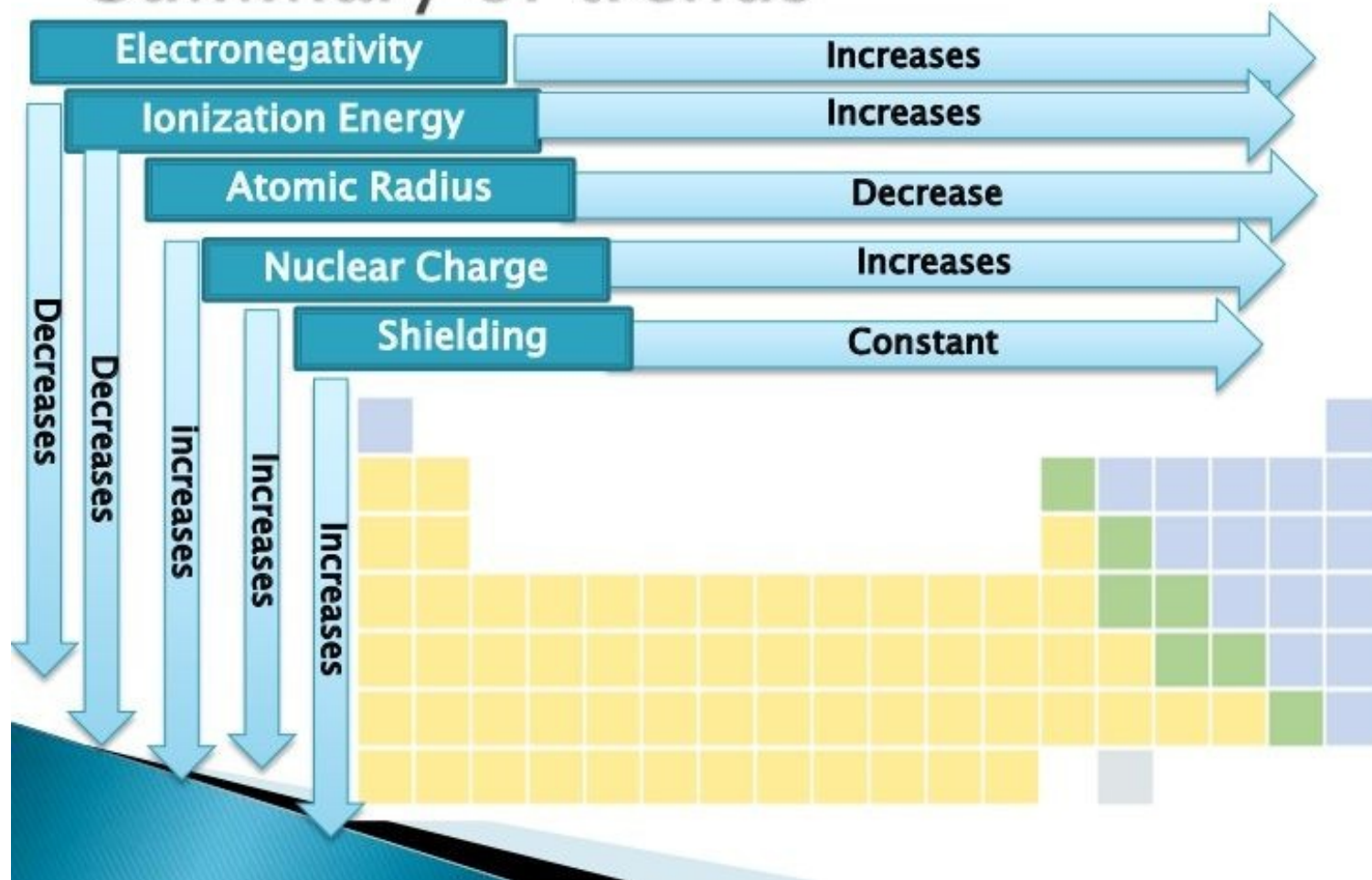
Magnetic Periodic Table

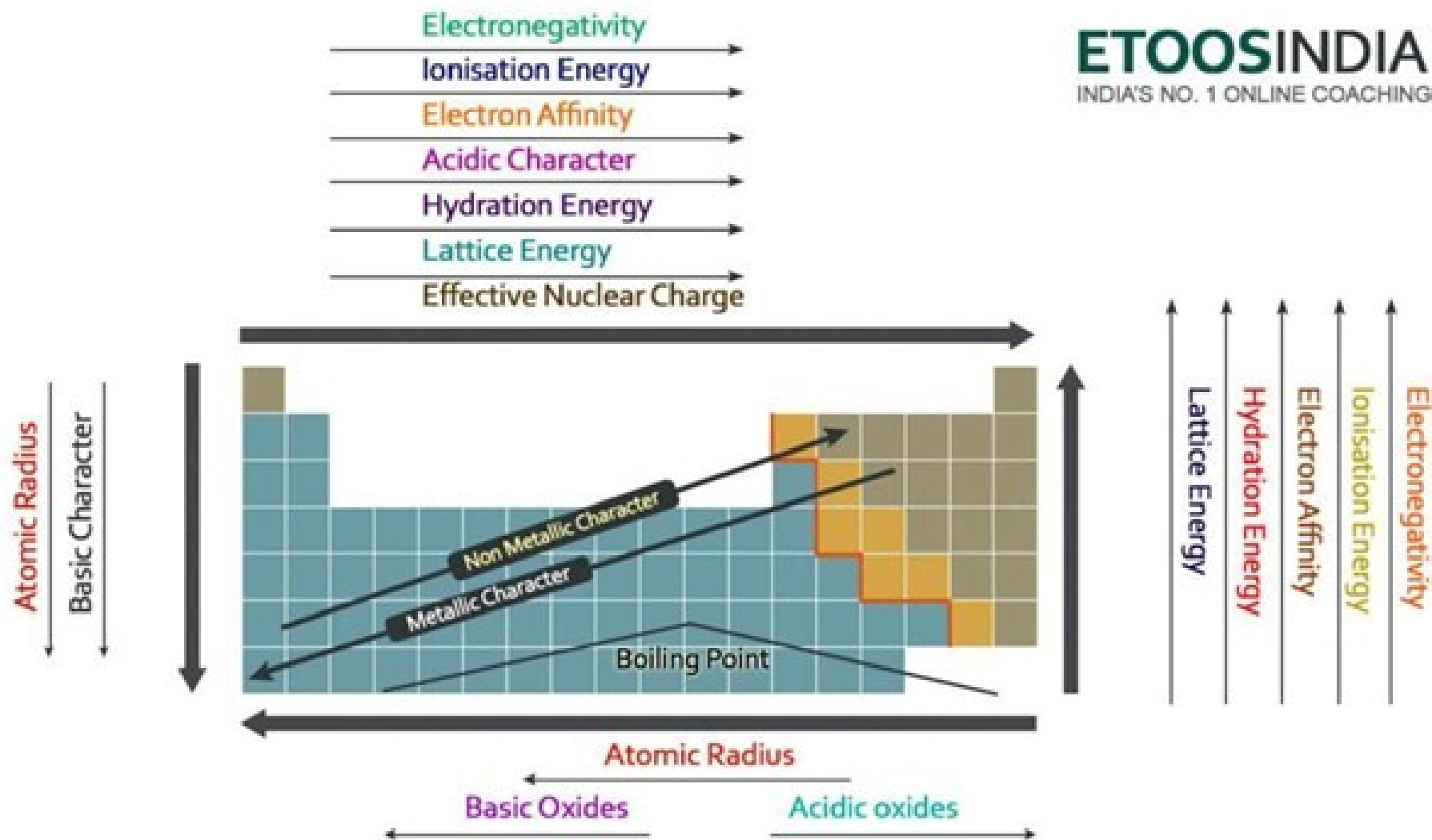
1 H 1.00																	2 He 4.00						
3 Li 6.94 1 + 2s ²	4 Be 9.01 2 + 2s ²											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00 35	9 F 19.00	10 Ne 20.18						
11 Na 22.99 1 + 3s ²	12 Mg 24.21 2 + 3s ²																	13 Al 26.98 3 + 2d ²	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10 1 + 4s ²	20 Ca 40.08 2 + 4s ²	21 Sc 44.96 3 + 3d ²	22 Ti 47.88 4 + 3d ²	23 V 50.94 3 + 3d ²	24 Cr 52.00 3 + 3d ⁵ 312	25 Mn 55.85 2 + 3d ⁵ 95	26 Fe 55.85 3 + 3d ⁶ 1043	27 Co 58.93 2 + 3d ⁷ 1390	28 Ni 58.69 2 + 3d ⁸ 629	29 Cu 63.55 2 + 3d ¹⁰	30 Zn 65.39 2 + 3d ¹⁰	31 Ga 69.72 3 + 3d ¹⁰	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80						
37 Rb 85.47 1 + 5s ²	38 Sr 87.62 2 + 5s ²	39 Y 88.91 2 + 4d ²	40 Zr 91.22 4 + 4d ²	41 Nb 92.91 5 + 4d ²	42 Mo 95.94 5 + 4d ⁵ 979	43 Tc 97.9	44 Ru 101.1 3 + 4d ⁶	45 Rh 102.4 3 + 4d ⁷	46 Pd 106.4 2 + 4d ⁸	47 Ag 107.9 1 + 4d ¹⁰	48 Cd 112.4 2 + 4d ¹⁰	49 In 114.8 3 + 4d ¹⁰	50 Sn 118.7 4 + 4d ¹⁰	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 83.80						
55 Cs 132.9 1 + 6s ²	56 Ba 137.3 2 + 6s ²	57 La 138.9 3 + 4f ⁰	72 Hf 178.5 4 + 5d ²	73 Ta 180.9 5 + 5d ²	74 W 183.8 6 + 5d ⁴	75 Re 186.2 4 + 5d ⁵	76 Os 190.2 3 + 5d ⁶	77 Ir 192.2 4 + 5d ⁷	78 Pt 195.1 2 + 5d ⁸	79 Au 197.0 1 + 5d ¹⁰	80 Hg 200.6 2 + 5d ¹⁰	81 Tl 204.4 3 + 5d ¹⁰	82 Pb 207.2 4 + 5d ¹⁰	83 Bi 209.0	84 Po 209	85 At 210	86 Rn 222						
87 Fr 223	88 Ra 226.0 2 + 7s ²	89 Ac 227.0 3 + 5f ⁰																					
			58 Ce 140.1 4 + 4f ¹ 13	59 Pr 140.9 3 + 4f ²	60 Nd 144.2 3 + 4f ³ 19	61 Pm 145	62 Sm 150.4 3 + 4f ⁶ 105	63 Eu 152.0 2 + 4f ⁷ 90	64 Gd 157.3 3 + 4f ⁷ 292	65 Tb 158.9 3 + 4f ⁹ 229 221	66 Dy 162.5 3 + 4f ¹⁰ 179 85	67 Ho 164.9 3 + 4f ¹¹ 132 20	68 Er 167.3 3 + 4f ¹² 85 20	69 Tm 168.9 3 + 4f ¹³ 59	70 Yb 173.0 3 + 4f ¹⁴	71 Lu 175.0 3 + 4f ¹⁴							
			90 Th 232.0 4 + 5f ⁰	91 Pa 231.0 5 + 5f ²	92 U 238.0 4 + 5f ³	93 Np 237.0 5 + 5f ⁴	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 260							

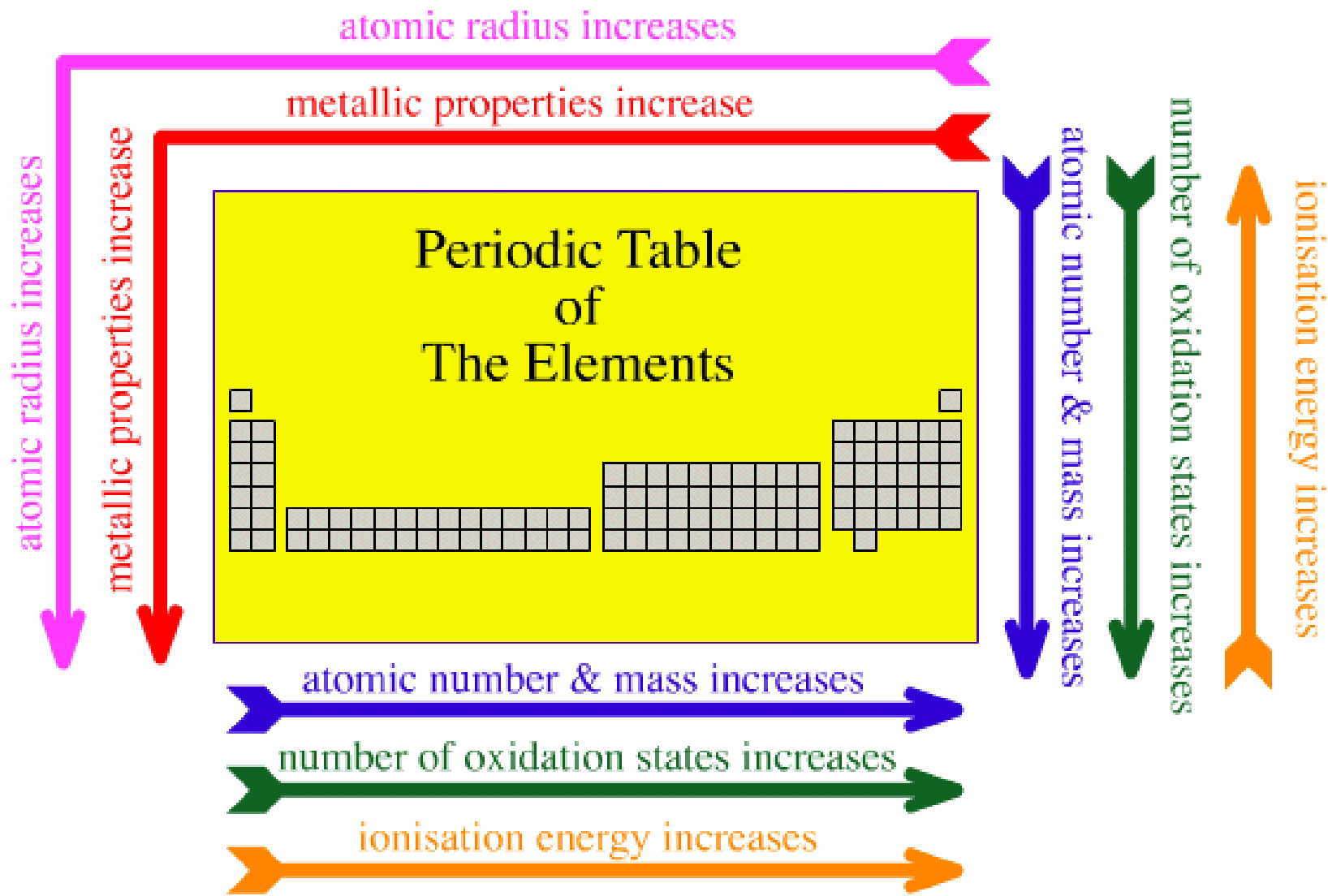
Atomic Number → 66 Dy
 Atomic symbol → Dy
 Atomic weight → 162.5
 Typical ionic charge → 3 + 4f⁹
 Antiferromagnetic T_N(K) → 179
 Ferromagnetic T_c(K) → 85

- Nonmetal
- Metal
- Radioactive
- Diamagnet
- Paramagnet
- Magnetic atom
- Ferromagnet T_c > 290K
- Antiferromagnet with T_N > 290K
- Antiferromagnet/Ferromagnet with T_N/T_c < 290 K

Summary of trends

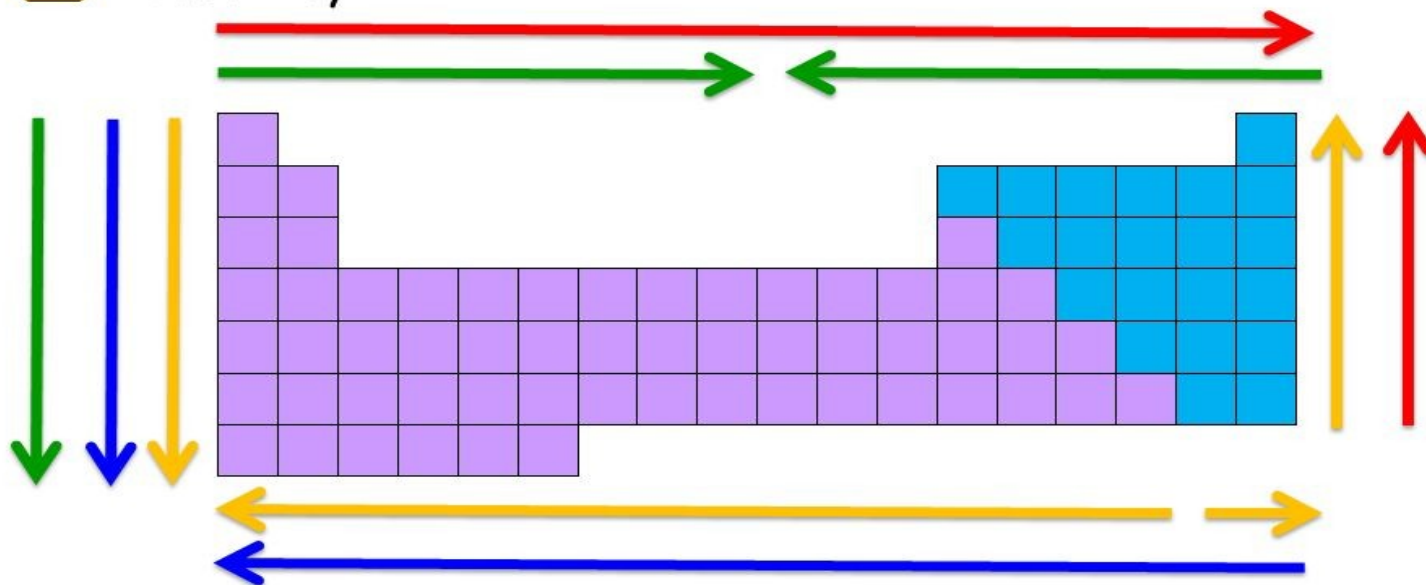




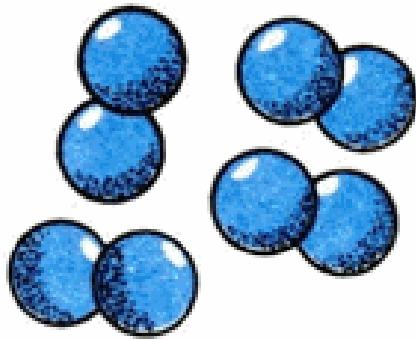


Periodic Trends: All Arrows point to increases

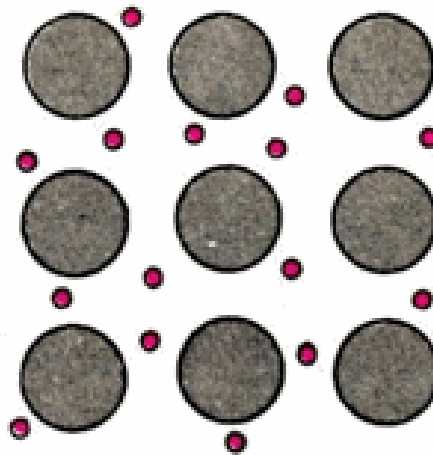
- Red: Electronegativity, Ionization Energy, Electron Affinity
- Blue: Atomic Radius, Ionic Radius, Metallic Character
- Green: Melting & Boiling Point
- Yellow: Reactivity



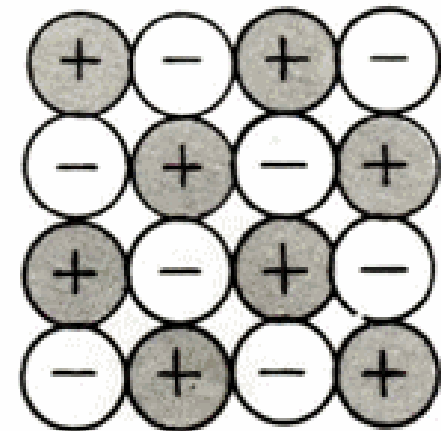
Chemická vazba



molekuly



kovy



ionty

Částice chemických látek

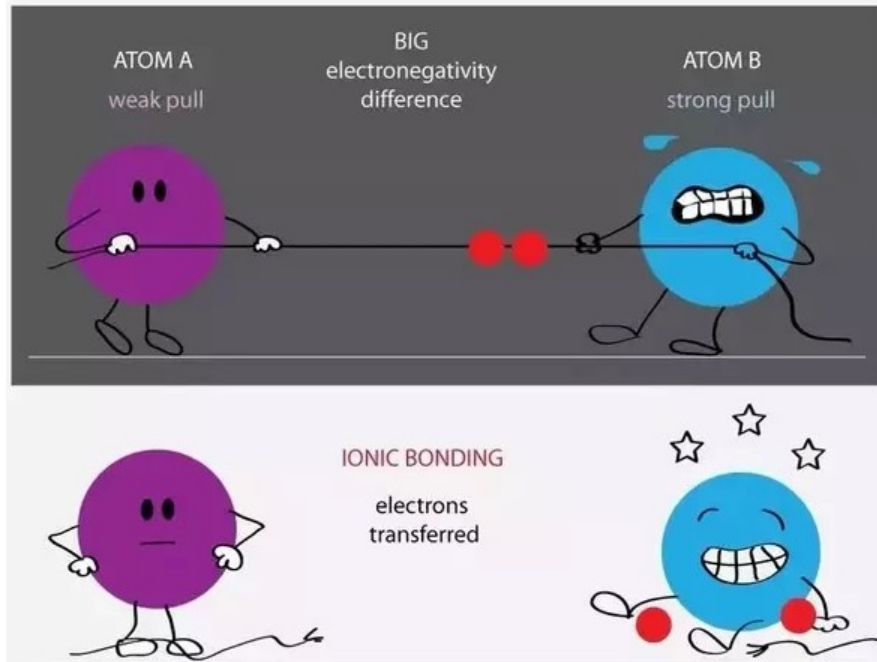
Chemická vazba

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).

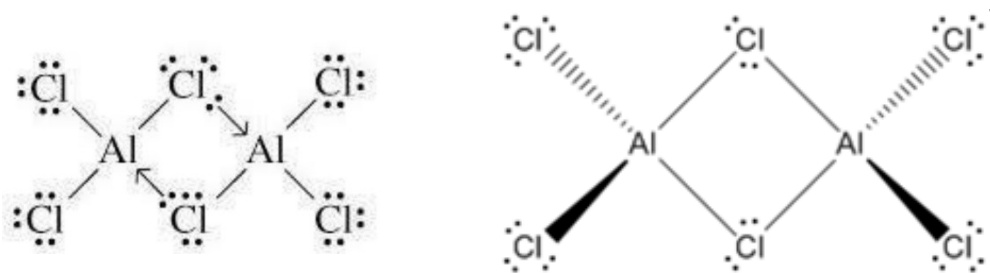


Koordinačně kovalentní (dativní vazba, donor-akceptorová)

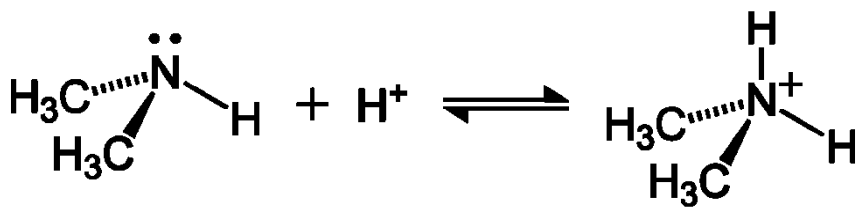
Jediný atom poskytne celý elektronový pár (tj. volný elektronový pár)

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

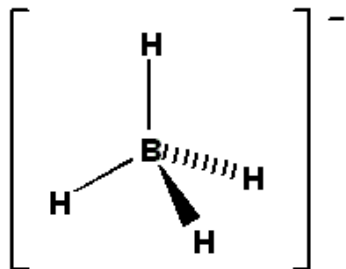
Donor = prvky (anionty) 5.-7. skupiny, H^-



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



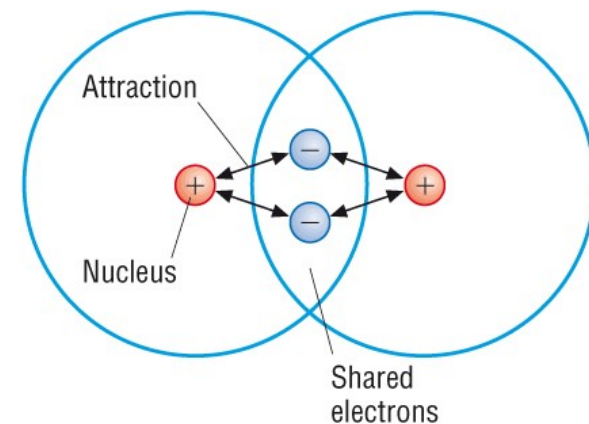
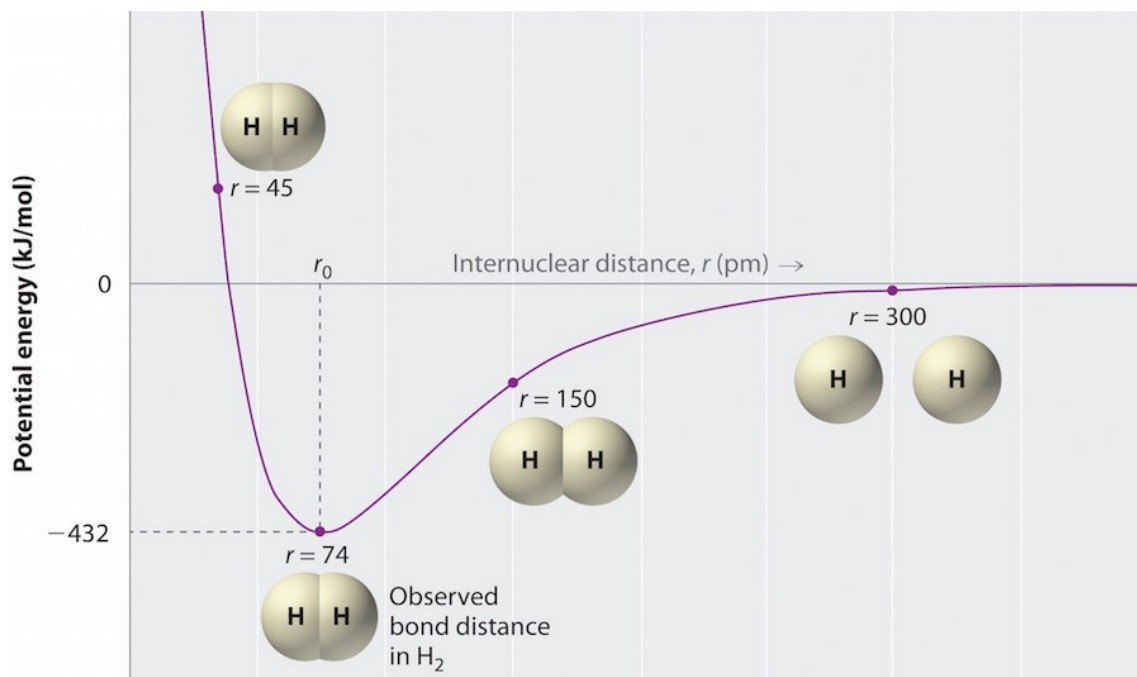
NH_4^+ v amonných solích
 H^+ = akceptor
 NH_3 = donor



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 orbitaly. Pokud atomy tvořící vazbu nemají k dispozici dostatek elektronů, může vzniknout násobná vazba ($O=O$, $-N\equiv N$)



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

Teorie kovalentní vazby

*Lewisova teorie
a
teorie valenční vazby*

Teorie molekulových orbitalů



VALENCE BOND THEORY VERSUS MOLECULAR ORBITAL THEORY

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

Does not give details about molecular orbitals

Explains hybrid orbitals

Explains the hybridization of molecular orbitals

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

Based on the molecular orbitals

Explains bonding molecular orbitals and antibonding molecular orbitals

Does not explain the hybridization of orbitals

Visit www.pediaa.com

Vaznost (covalence)

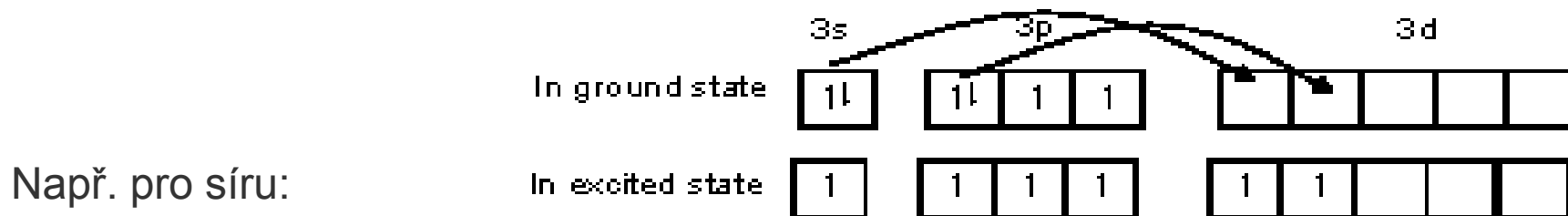
Vaznost je číslo, které udává, kolik vazeb je atom daného prvku schopen vytvořit. Souvisí s počtem valenčních elektronů.

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

Maximální kovalence prvku závisí na jeho poloze v periodické tabulce:

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

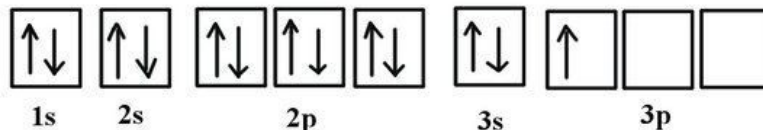
Prvky 3. a vyšší periody, s prázdnými d-orbitaly mohou rozšířit jejich oktet přenosem elektronů z volného páru do prázdného d-orbitalu.



V excitovaném stavu má síra 6 nepárových elektronů a má vaznost 6, např. v SF₆

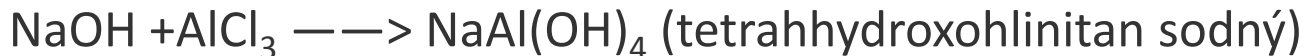
Hliník s elektronovou konfigurací $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ má prázdné 3 d orbitaly.
 Maximální vaznost = 1 (polozaplněný p-orbital) + 2 (prázdný p-orbital) + 5 (prázdný d-orbital) = 8.

Aluminum



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

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

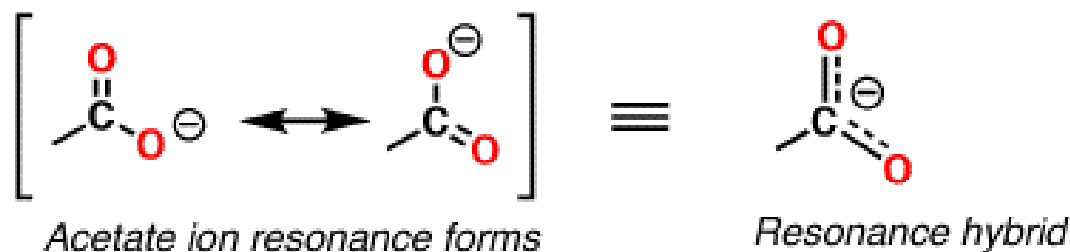


Protože Al má prázdné 3d orbitaly, ty se také mohou zapojit do vazby:

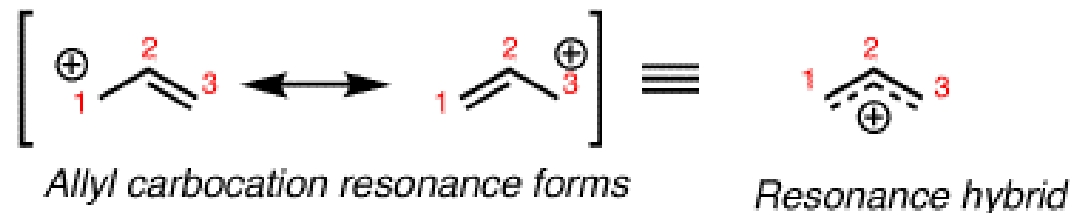


Resonance

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

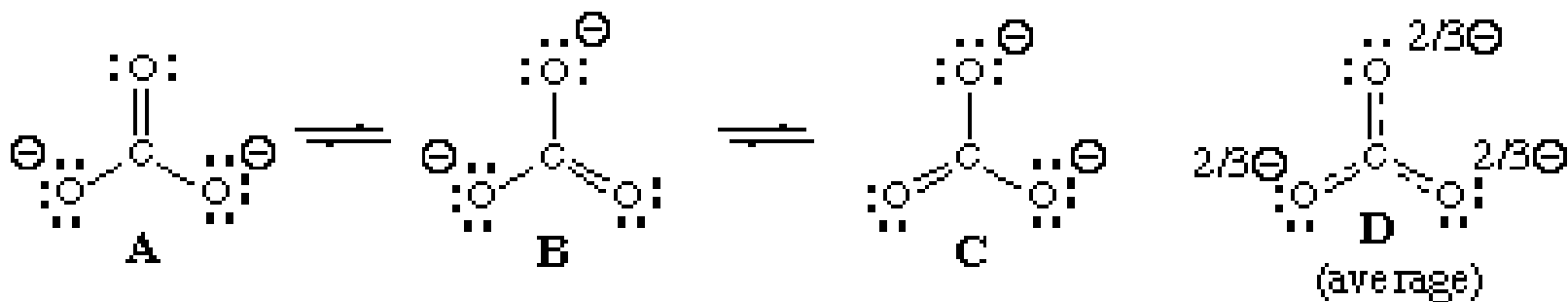


The "double-headed" arrow denotes that two molecules are resonance isomers (**NOT** in equilibrium)

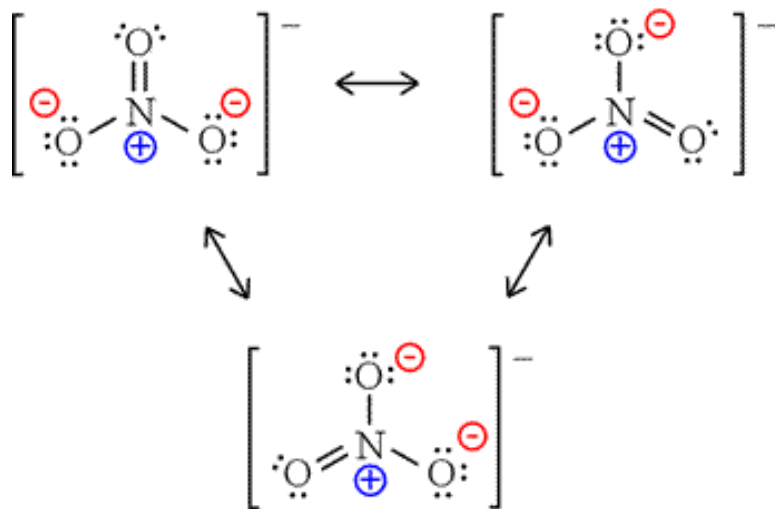


Rezonanční energie = energie o kterou je „skutečná“ struktura stabilnější než nejstabilnější z možných struktur. Resonance vysvětluje proč může kovalentní vazba poutat 2 atomy a ukazuje, že mohou existovat i částečně iontové /kovalentní vazby a že iontová a kovalentní vazba nejsou 2 vyhraněné typy. Energie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

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

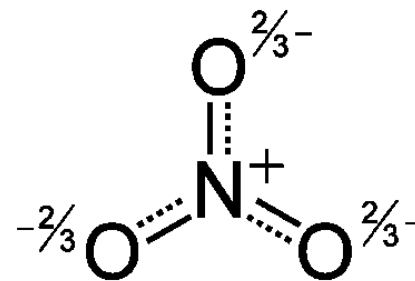


Podobně pro vazbu N-O v nitrátech:



Delokalizace

Řád vazby X-O není celé číslo.



2. perioda- výjimečné postavení

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

- nejmenší velikost atomů a nejvyšší IE.

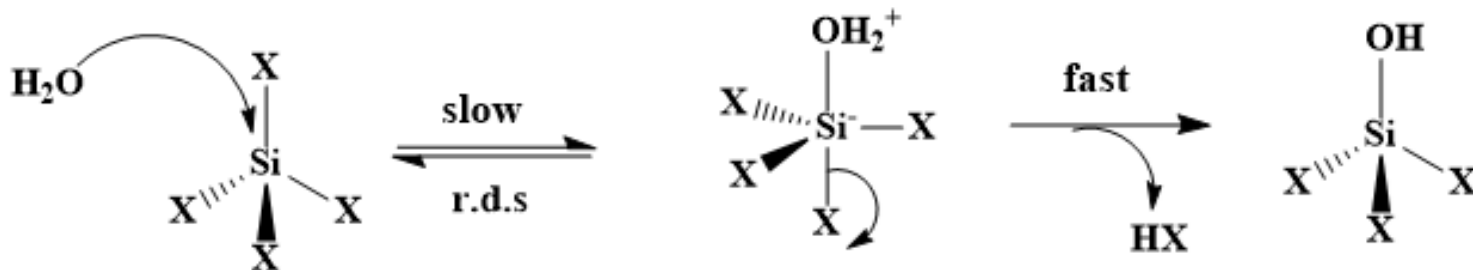
- menší vazebné možnosti (pouze 4 orbitaly). Maximální vaznost prvků 2. periody je **4** na rozdíl od **6** prvků 3. periody ($[\text{SiF}_6]^{2-}$, PCl_6^- , SF_6). Např. neexistuje NCl_5 , na rozdíl od PCl_5 , AsCl_5 a SbCl_5 . BiCl_5 je nestabilní v důsledku relativistického efektu.

- nejvyšší elektronegativitu, uplatnění H-vazby u elektronegativnějších členů periody. Fluor má ze všech prvků nejvyšší elektronegativitu, vyskytuje se ve sloučeninách pouze jako F^- .

- u prvků vyšších period se uplatňují d-orbitaly, které zvyšují reaktivnost

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

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



Elektronegativita

Elektronegativita χ = schopnost přitahovat vazebné elektrony.

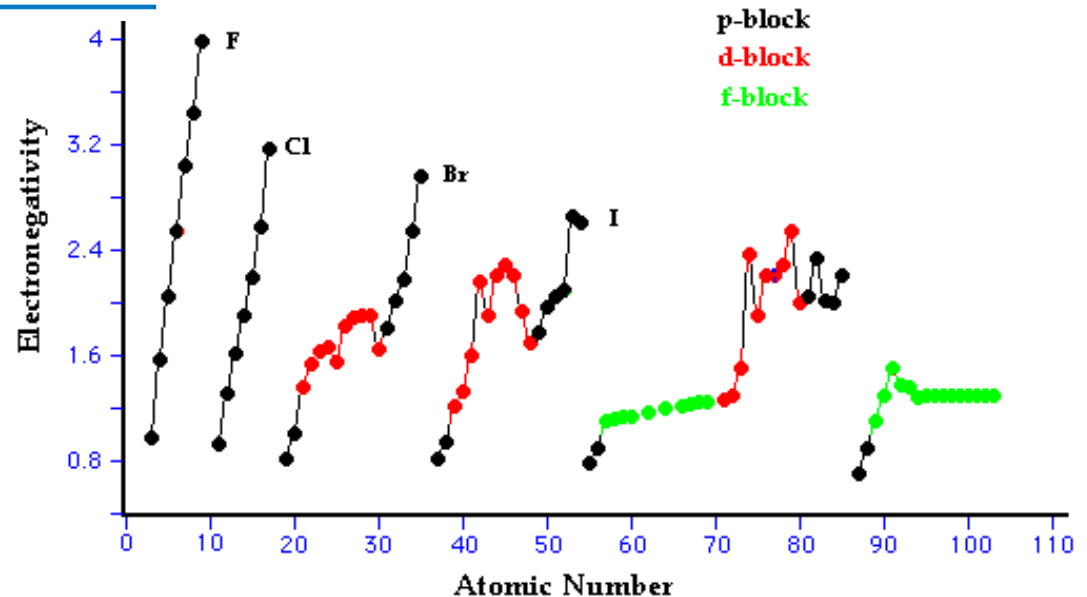
Electronegativity Scale	Defining Equation
Pauling ^a	$EN_A - EN_B = \sqrt{\frac{D_{A-B} - \frac{1}{2}(D_{A-A} + D_{B-B})}{1 \text{ eV}}}$
Mulliken ^{b,c}	$EN = 0.336 \times \left(\frac{E_i + E_{ea}}{2 \text{ eV}} \right) - 0.165$
Allred-Rochow ^c	$EN = \frac{3590 Z_{\text{eff}}}{(r_{\text{cov}}/1 \text{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

Pauling: disociační energie vazeb (D).

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

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

$$EN_M = 3.15 \times EN_p$$



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

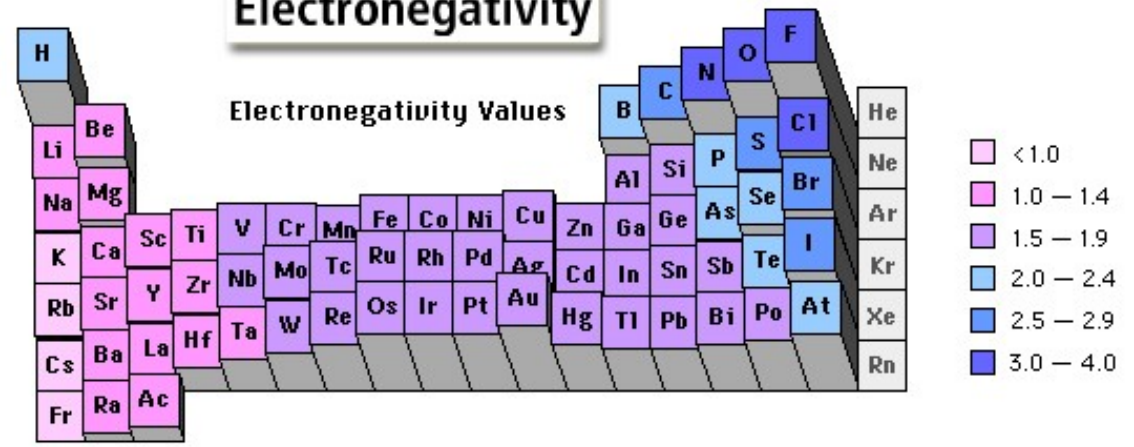
More unshielded protons makes greater attraction of electrons which makes electronegativity larger



More shells
give more
electron shielding
gives smaller
electronegativity

3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	Transition metals										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 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac											Halogens			Noble gases	

Electronegativity



Elektronegativita

Odhad hodnot elektronegativit (Pauling):

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

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

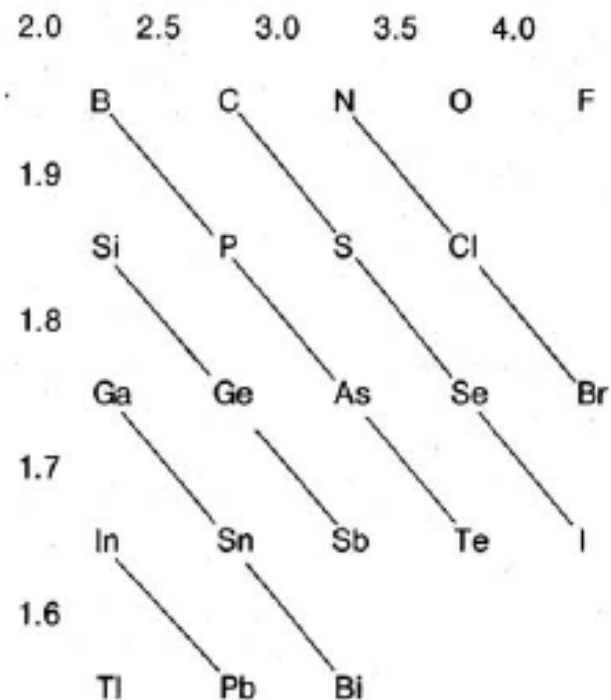
Kapellos S., Mavrides A.. *Journal of Chemical Education* 64, 1987, 941.

Odhad hodnot elektronegativit pro p-prvky:

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

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

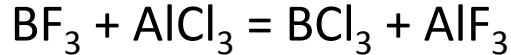
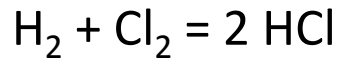
Pro další prvky lze použít přibližné hodnoty. H: 2.0; Skupina I a II: 1.0; Sc - Mn: 1.6; Fe - Cu: 1.8.



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

Elektronegativita a reaktivita

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



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

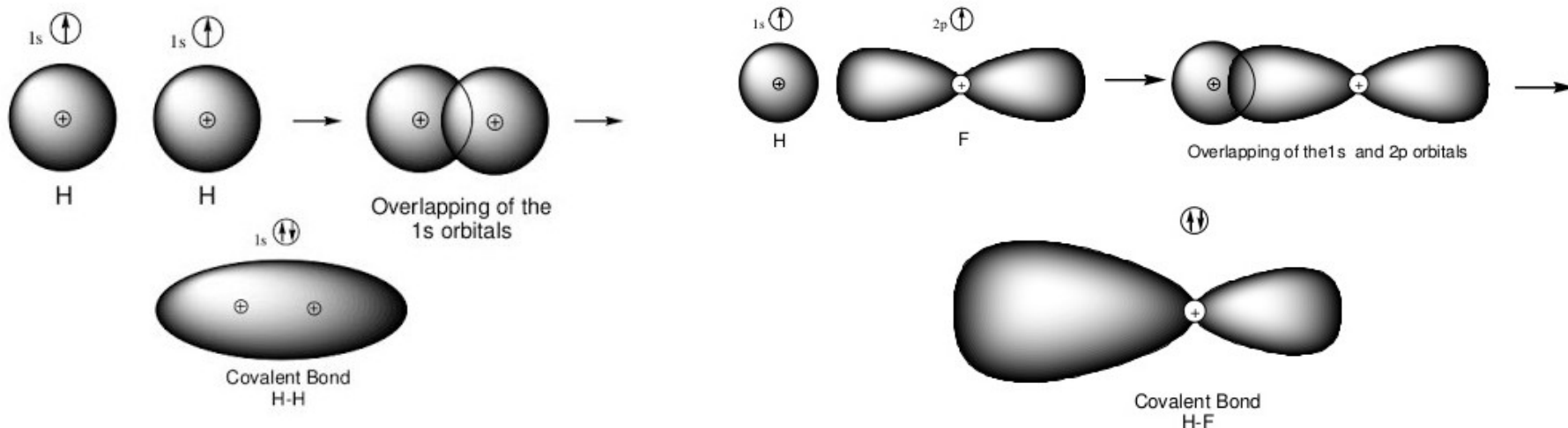
Kovy mají tendenci při reakcích ztrácet elektrony, ty s nižší hodnotou elektronegativity ztrácejí elektrony snadněji, takže jsou reaktivnější. Například draslík (K) má nižší elektronegativitu než měď (Cu), takže je reaktivnější. U kovů jsou prvky v nižších periodách reaktivnější než prvky na jejím konci (viz též hodnoty redoxních potenciálů a IE).

Nekovy mají tendenci při reakcích získávat elektrony a ty s vyšší hodnotou elektronegativity získávají elektrony snadněji, takže jsou reaktivnější. Například fluor (F) má vyšší elektronegativitu než kyslík (O), takže je reaktivnější. U nekovů jsou prvky v nižších periodách méně reaktivní než prvky na jejím konci (viz též hodnoty redoxních potenciálů a EA).

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 vsilovém poli jader obou atomů (již nerozliším původ elektronu); atomové orbitaly si ovšem zachovávají svůj původní charakter (jsou lokalizovány u příslušných jader atomů).

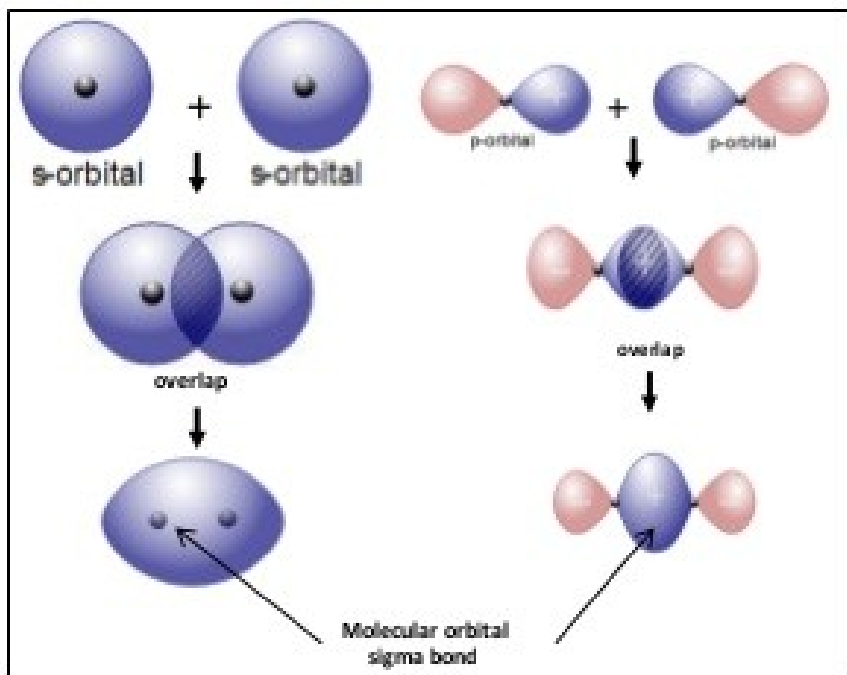


Valence Bond Theory

Sigma σ bond

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

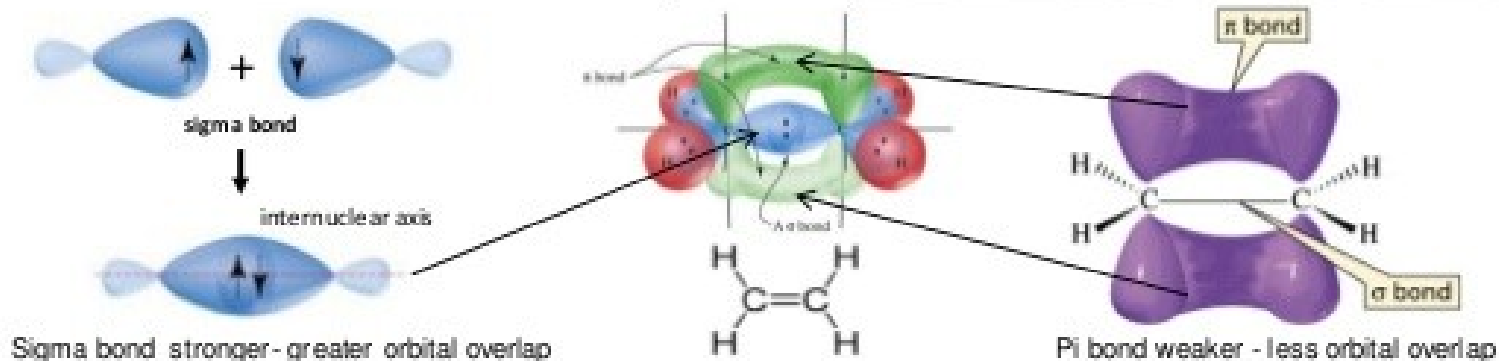
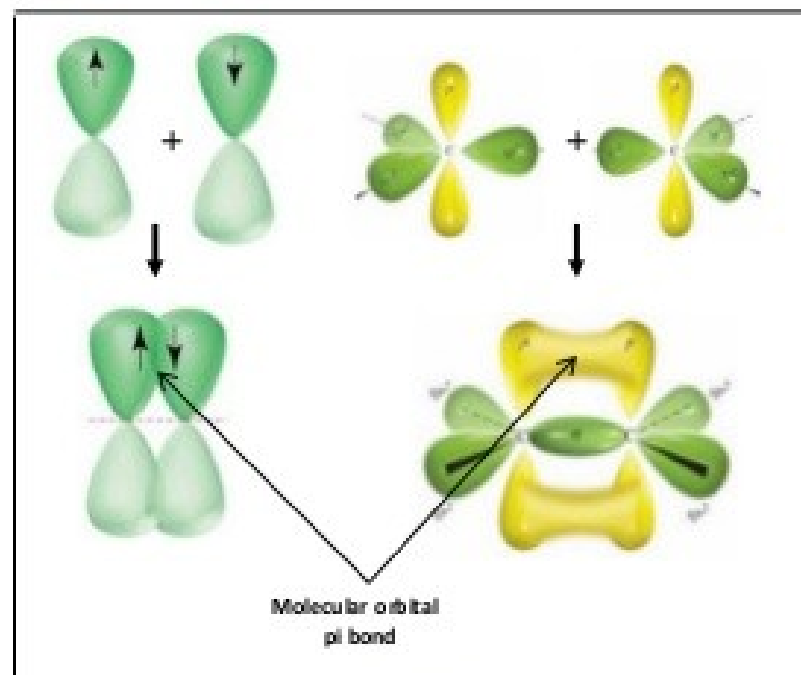
Atomic orbital overlap



Pi π bond

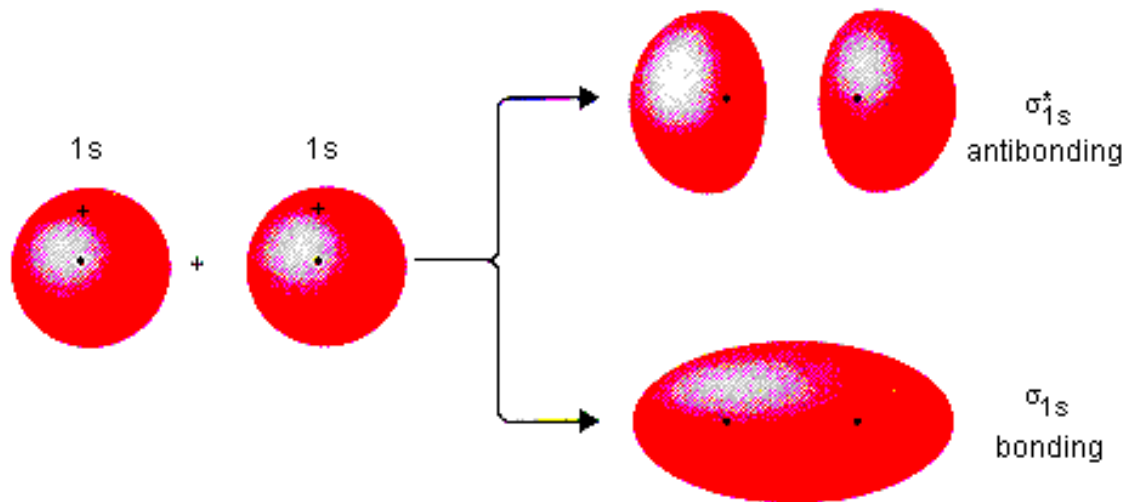
- 2 p orbital overlap sideways
- Overlap of unhybridized/parallel p orbital
- Parallel p orbital overlaps
- Sideway interaction of 2 p orbitals

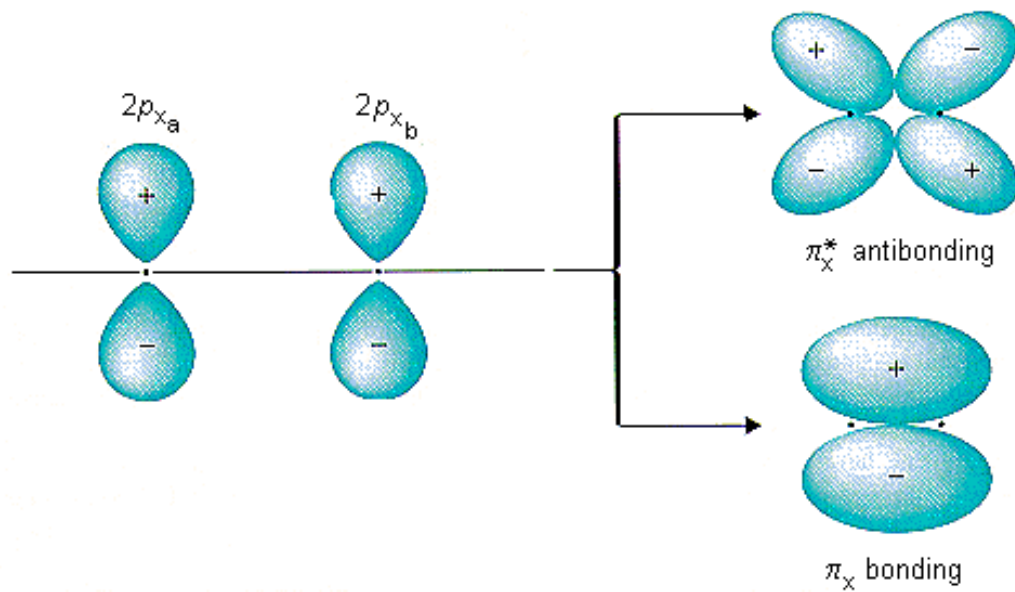
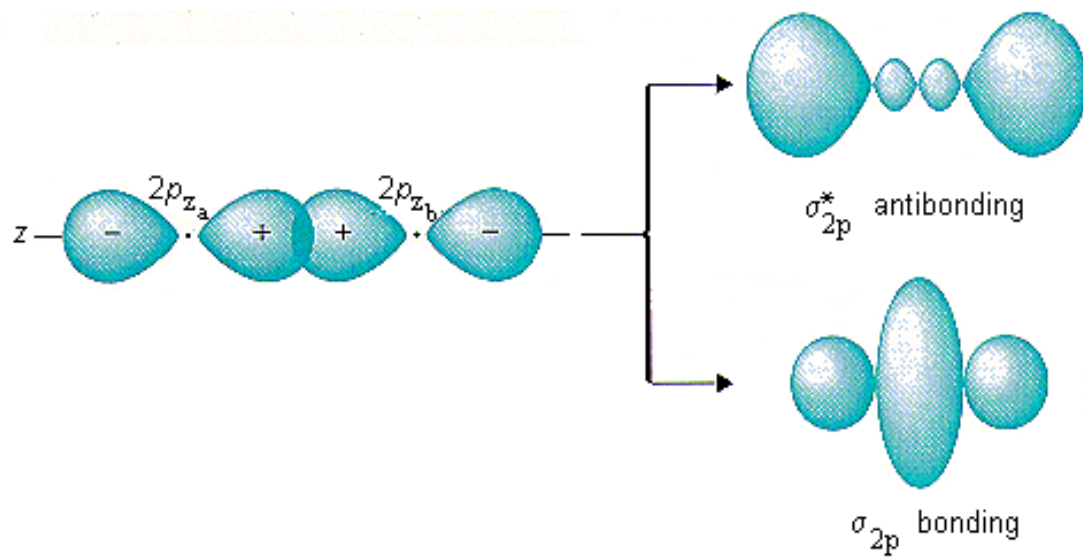
Atomic orbital overlap



Teorie molekulových orbitalů (MO-LCAO)

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



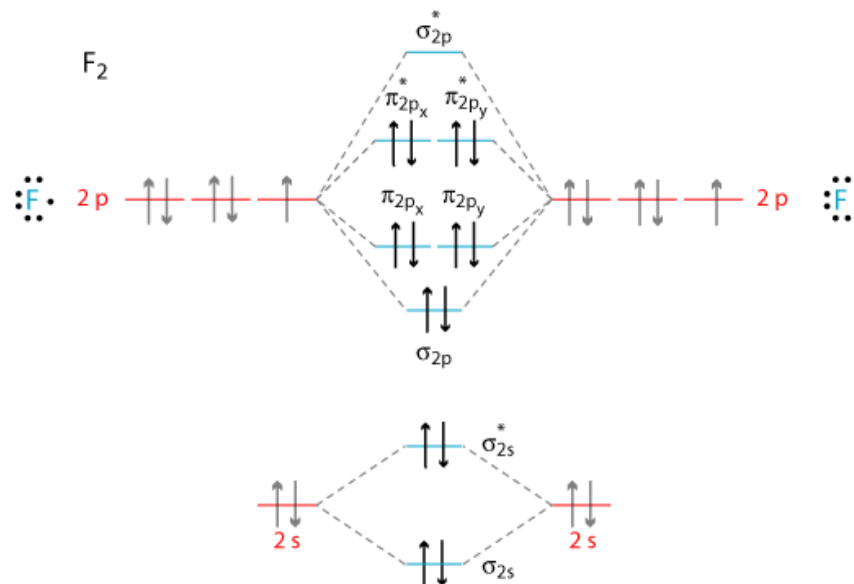


Výstavbový systém MO

Nejdříve se zaplňují MO s nejnižší energií

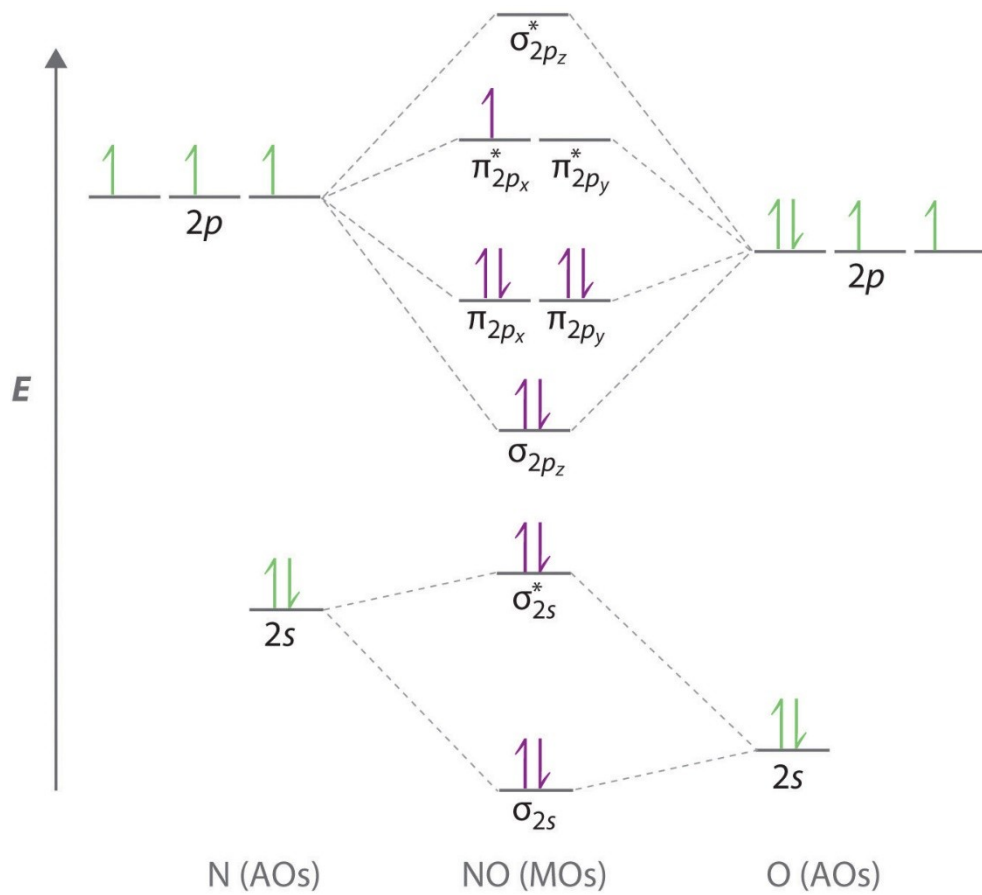
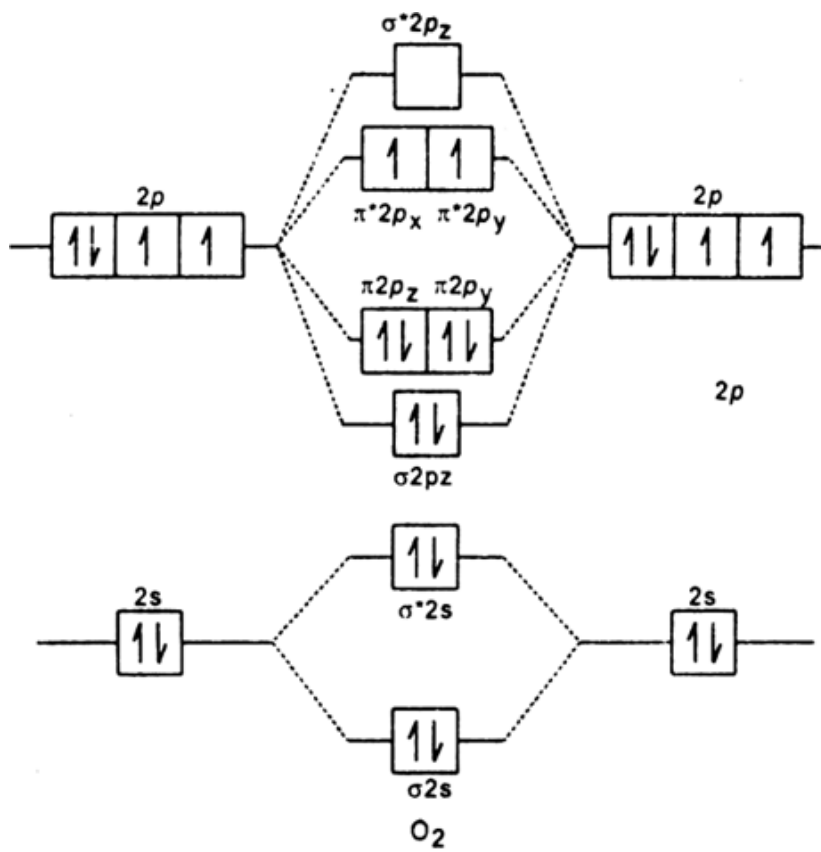
- Pauliho princip
- Obsazování degenerovaných MO se řídí Hundovým pravidlem
- Posloupnost MO se vyjadřuje graficky pomocí **diagramů molekulových orbitalů**

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



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

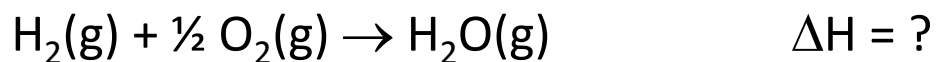
Bond Order = $\frac{1}{2} (2 - 2 + 2 + 4 - 4) = 1$ Single Bond



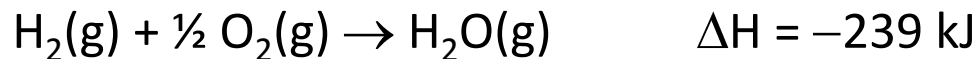
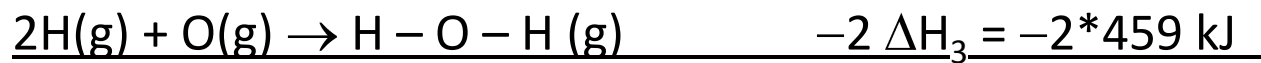
Disociační energie vazby

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

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



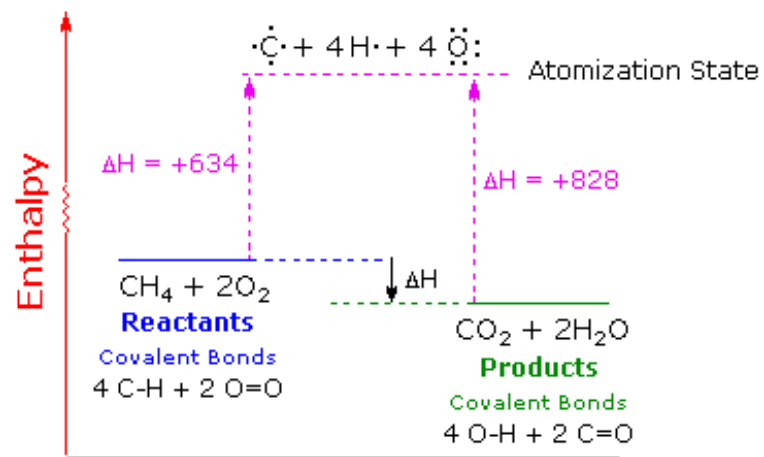
Hodnoty vazebných energií z tabulek:



Výpočet reakčních enthalpií z vazebných energií

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

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



Average Bond Energies

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

Single Bond Energies (kJ/mol of bonds)

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

Multiple Bond Energies (kJ/mol of bonds)

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



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

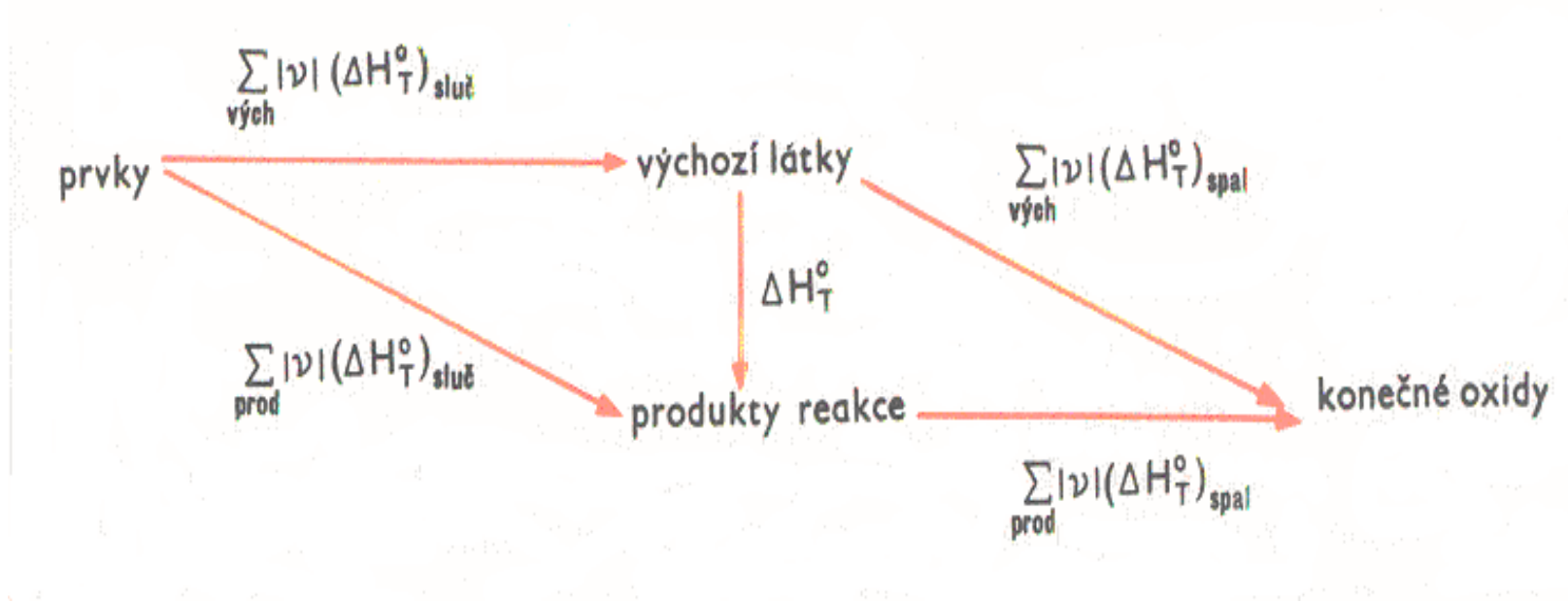
$$-\left[(444 + 384) - (396 + 238)\right] = -[828 - 634] = -194 \text{ kcal/mol}$$

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

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

Slučovací enthalpie, Hessův zákon

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



Slučovací:

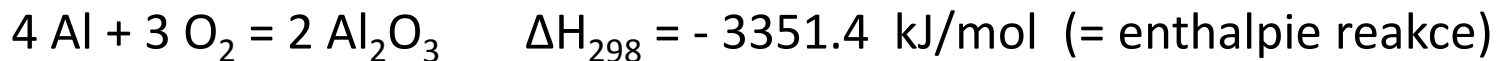
$$\Delta H_{298}^0 = \sum (\Delta H_{sl}^0)_{\text{prod.}} - \sum (\Delta H_{sl}^0)_{\text{reakt.}}$$

Spalné:

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

Stabilita sloučenin

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



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

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

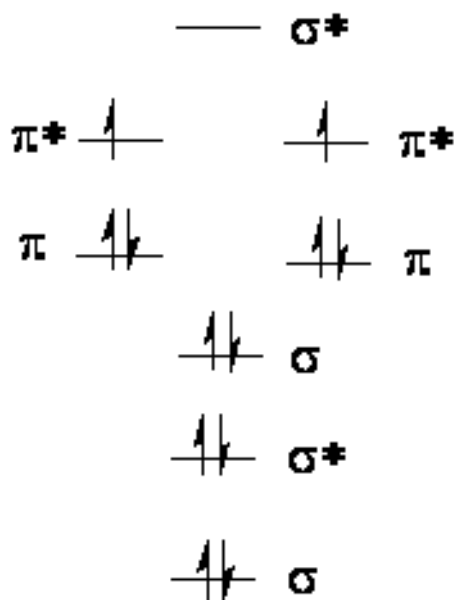
SnH_4 : +162.8 kJ/mol

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

Řád vazby

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

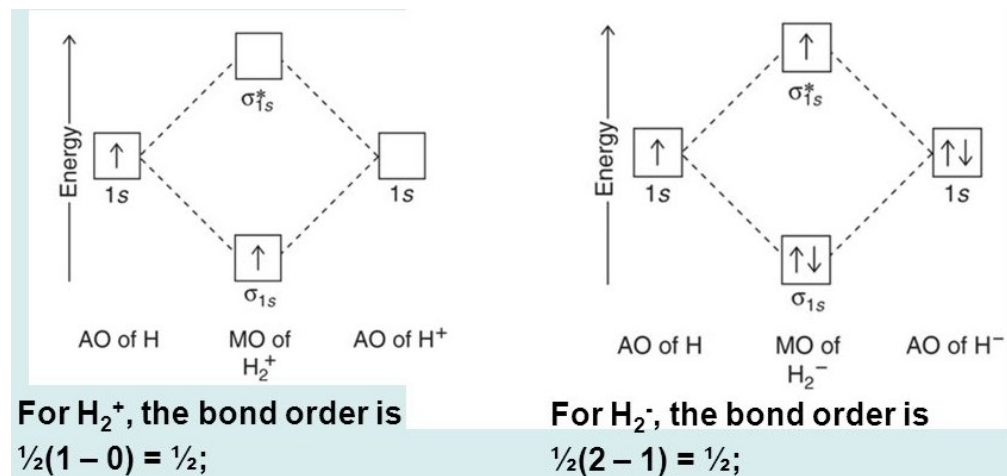
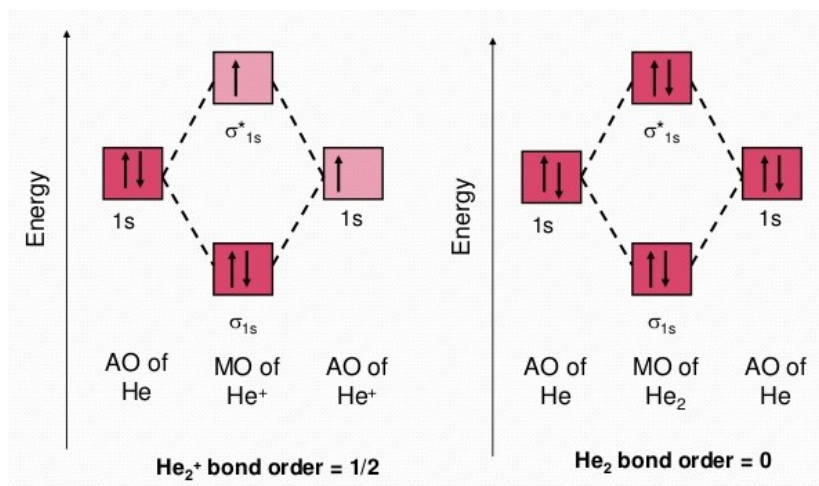
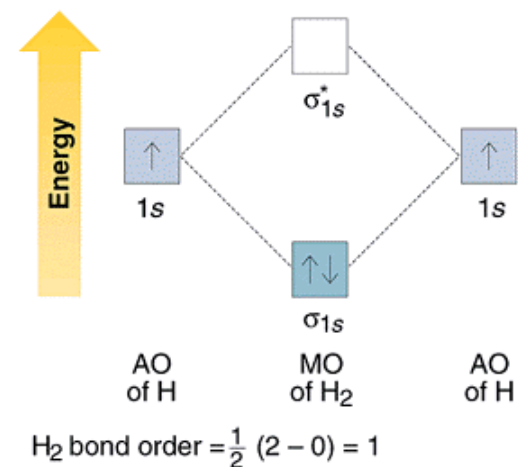
$$\text{BO} = \frac{\# \text{ bonding electrons} - \# \text{ antibonding electrons}}{2}$$

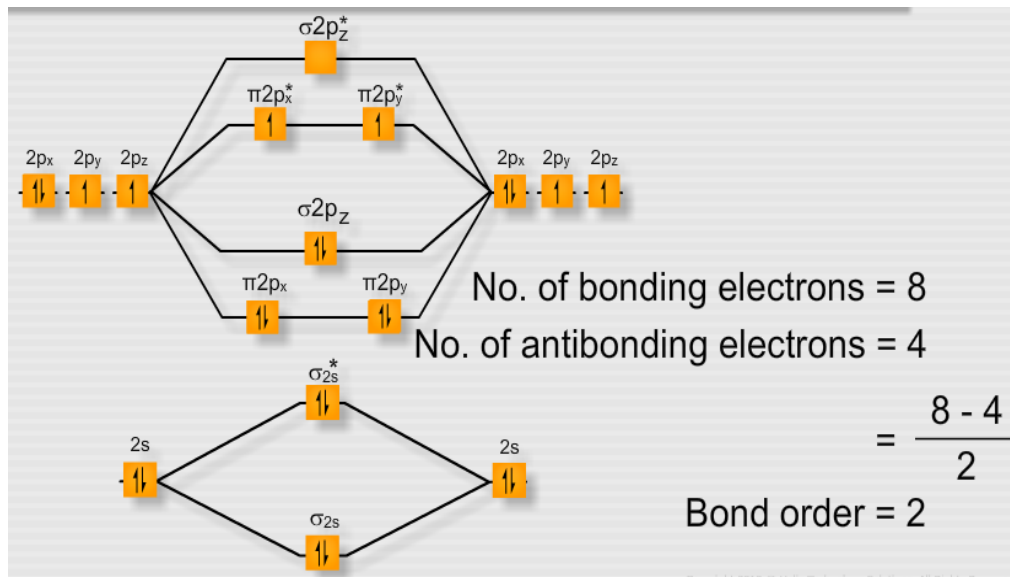
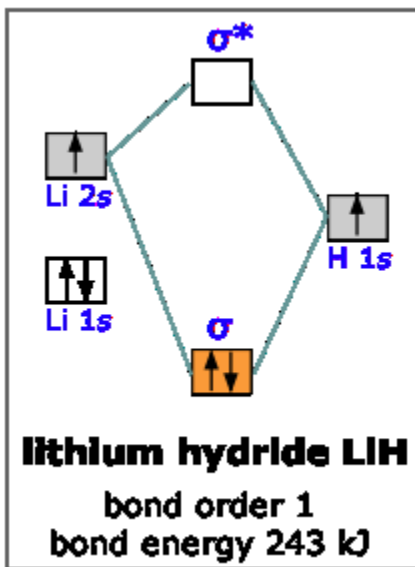


Bond	Symbol	Bond Order	Example
Single	—	1	F_2 $\text{:}\ddot{\text{F}}\text{—}\ddot{\text{F}}\text{:}$
Double	=	2	O_2 $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{=}\ddot{\text{O}}\text{:}$
Triple	≡	3	N_2 $\text{:}\ddot{\text{N}}\equiv\ddot{\text{N}}\text{:}$

Pro He_2 je $\text{BO} = (2 - 2)/2 = 0$ Tato molekula tudíž neexistuje.

	H ₂	H ₂ ⁺	He ₂ ⁺	He ₂
$E \uparrow$ $\sigma_g(1s^2)$ $\sigma_u^*(1s^2)$				
Magnetism	Dia-	Para-	Para-	-
Bond order	1	1/2	1/2	0
Bond energy (kJ/mol)	436	225	251	-
Bond length (pm)	74	106	108	-

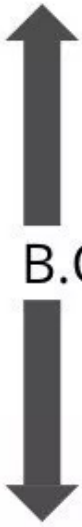




Molecule	Electron Configuration	Bond Order
Li ₂	$(\sigma_{2s})^2$	1
Be ₂ (unstable)	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2$	0
B ₂	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2py}, \pi_{2pz})^2$	1
C ₂	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2py}, \pi_{2pz})^4$	2
N ₂	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2py}, \pi_{2pz})^4(\sigma_{2px})^2$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

Řád vazby

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

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

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

Příklad

CO

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

B.O. = 3

O₂²⁻

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

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

O₂²⁺ 14 elektronů, B.O. = 3

O₂⁻ 17 elektronů, B.O. = 1.5

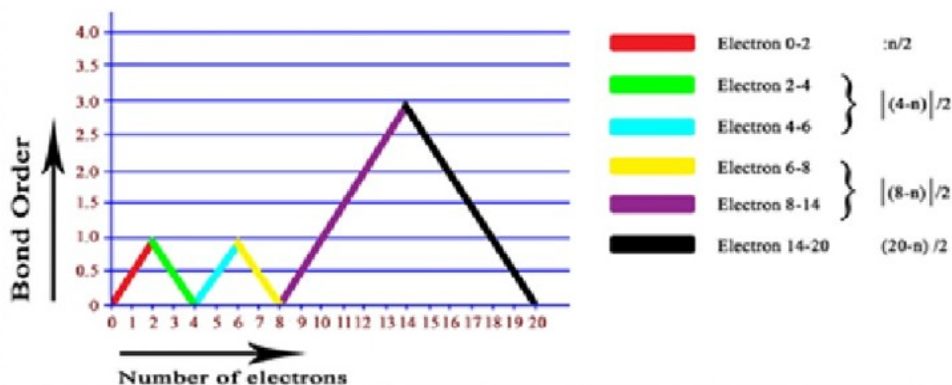
O₂ 16 elektronů, B.O. = 2

O₂⁺ 15 elektronů, B.O. = 2.5

O₂²⁻ 18 elektronů. B.O. = 1.

Řád vazby

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



n = celkový počet elektronů v molekule (iontu)

$|x|$ = absolutní hodnota x

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

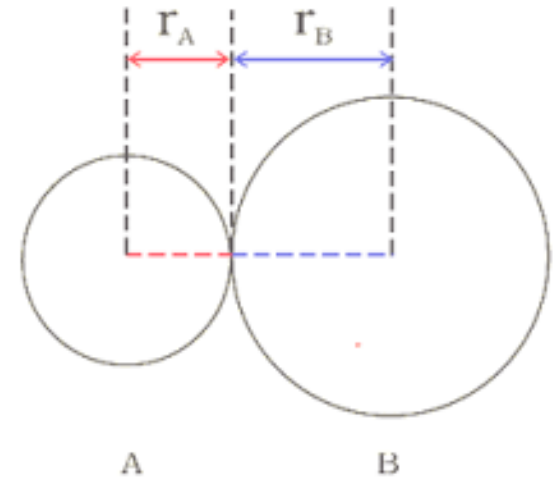
Species (Molecules or ions)	Total Number of e's (n)	Bond-Order (B.O.)
Bond-Order Values for the species having (1-2)e's ; Bond order = n/2		
H ₂ ⁺	1	0.5
H ₂ , He ₂ ²⁺	2	1
Bond-Order Values for the species having (2-6)e's ; Bond order = 4 - n / 2		
H ₂ ⁻ , He ₂ ⁺	3	0.5
He ₂	4	0
Li ₂ ⁺ , He ₂ ⁻	5	0.5
Li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

Délka vazby

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

Bond length and bond energies

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



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

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

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

Vliv elektronegativity

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

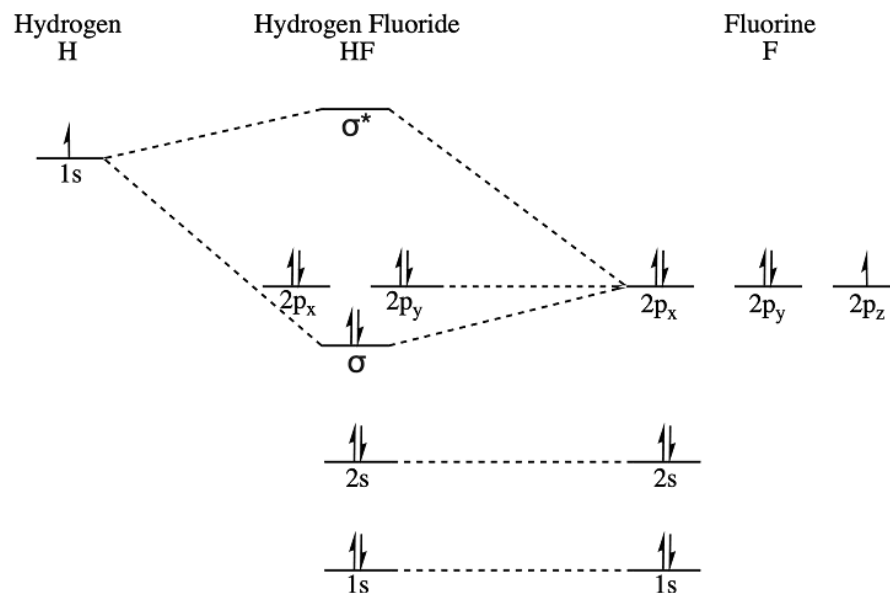
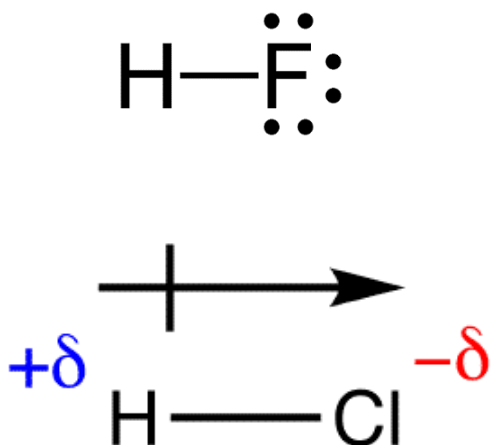
(Schoenmaker, Stevenson)

Polarita vazby

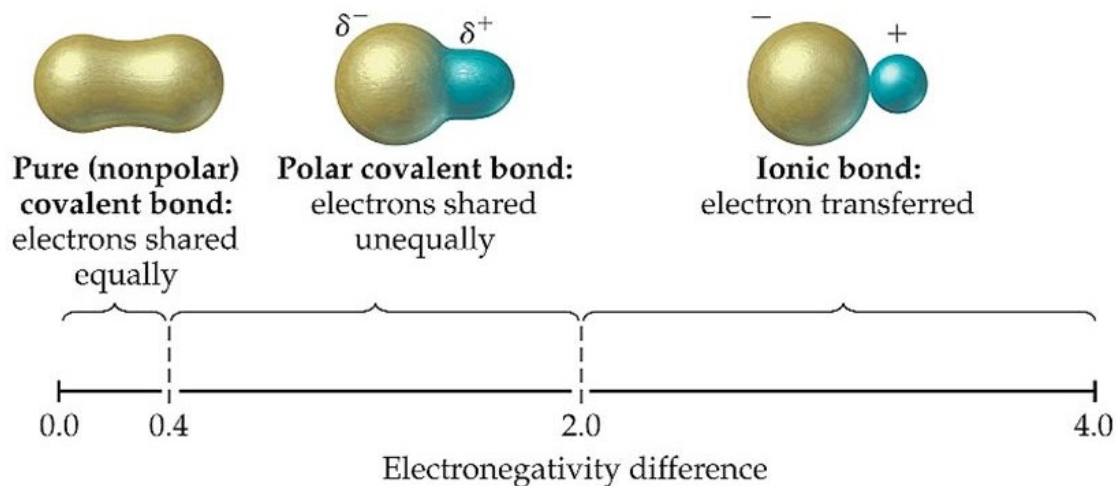
Distribuce elektronů bývá v heteronukleárních biatomických molekulách nerovnoměrně rozdělena mezi oba atomy. To vede ke vzniku polární vazby (nerovnoměrné sdílení elektronového páru dvěma atomy).

Příklad:

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



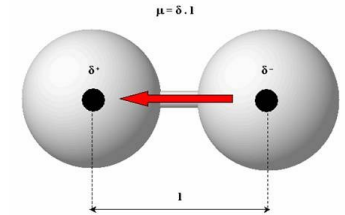
Polarita vazby



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

Kovalentní/iontový charakter vazby

= z rozdílu elektronegativit



Elektronegativita χ = schopnost přitahovat vaz. elektrony (Pauling)

Iontovost vazby NaCl:

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

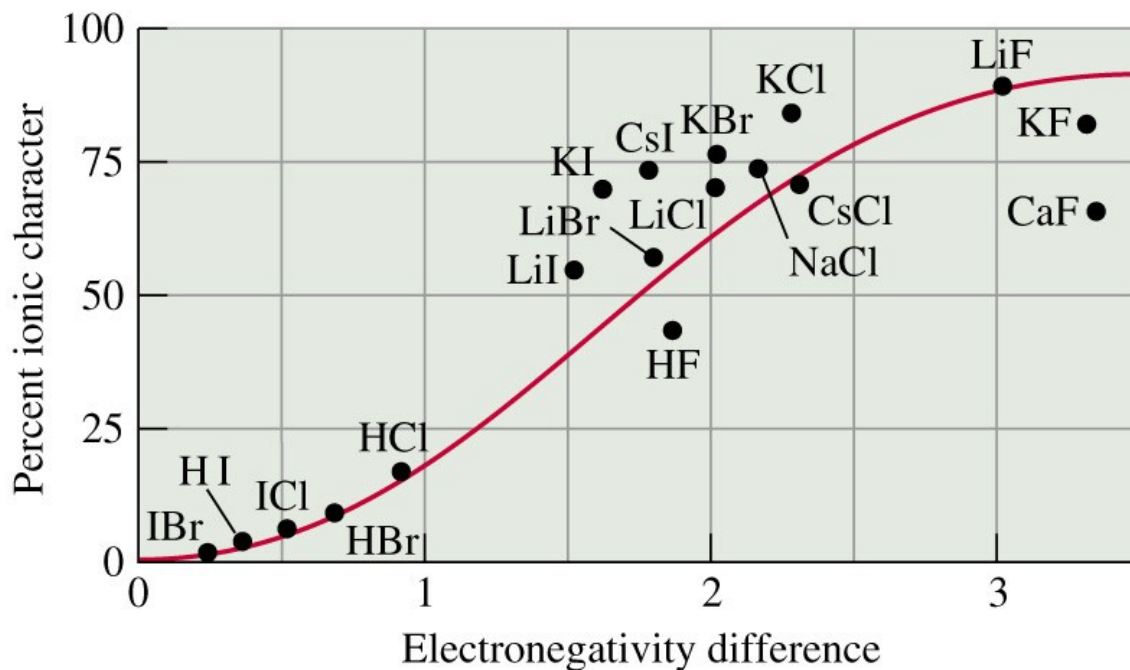
Iontovost vazby HCl:

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

Iontovost vazby

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

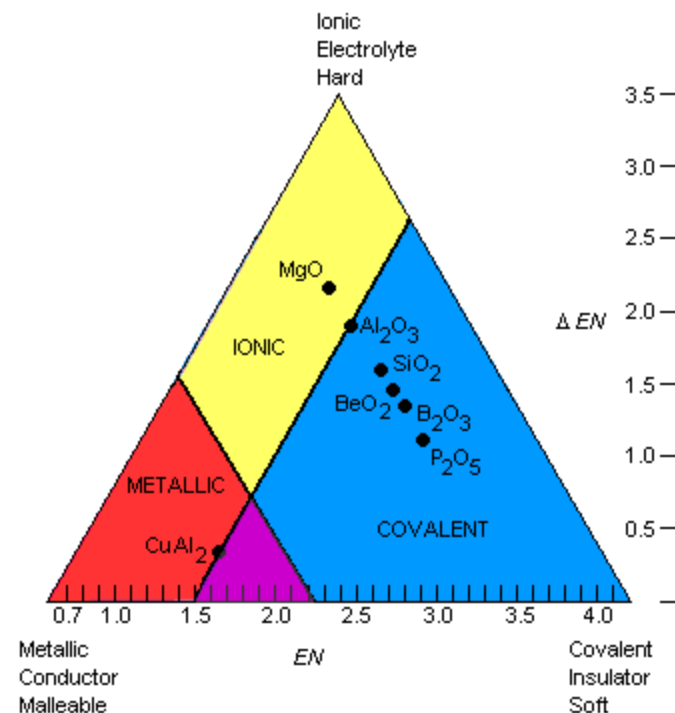
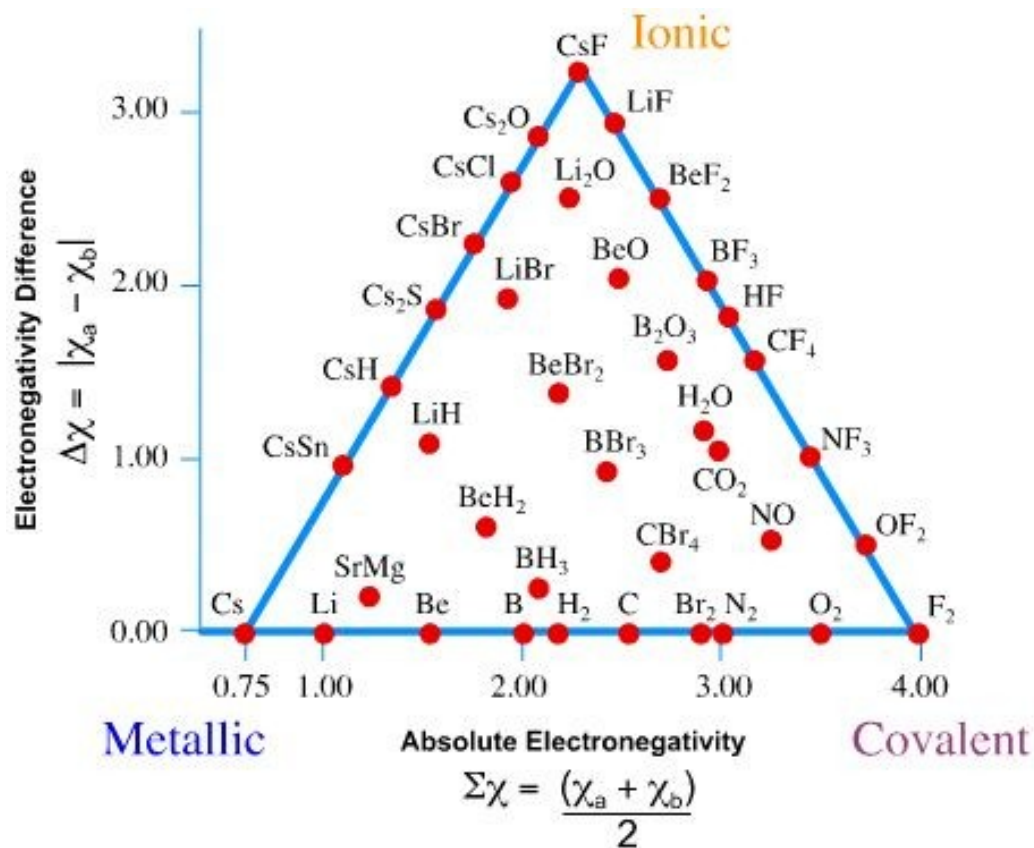
$$i = \exp[-0.21(X_A - X_B)^2]$$

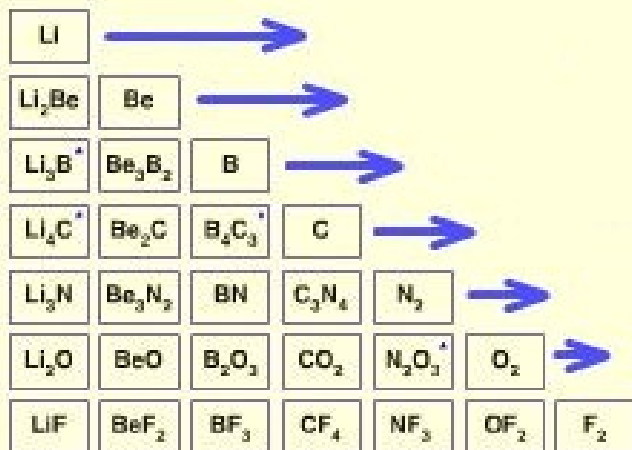


S rostoucím iontovým charakterem vazby se zpravidla mění fyzikální vlastnosti: roste teplota tání a varu, roste rozpustnost ve vodě, klesá rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech.

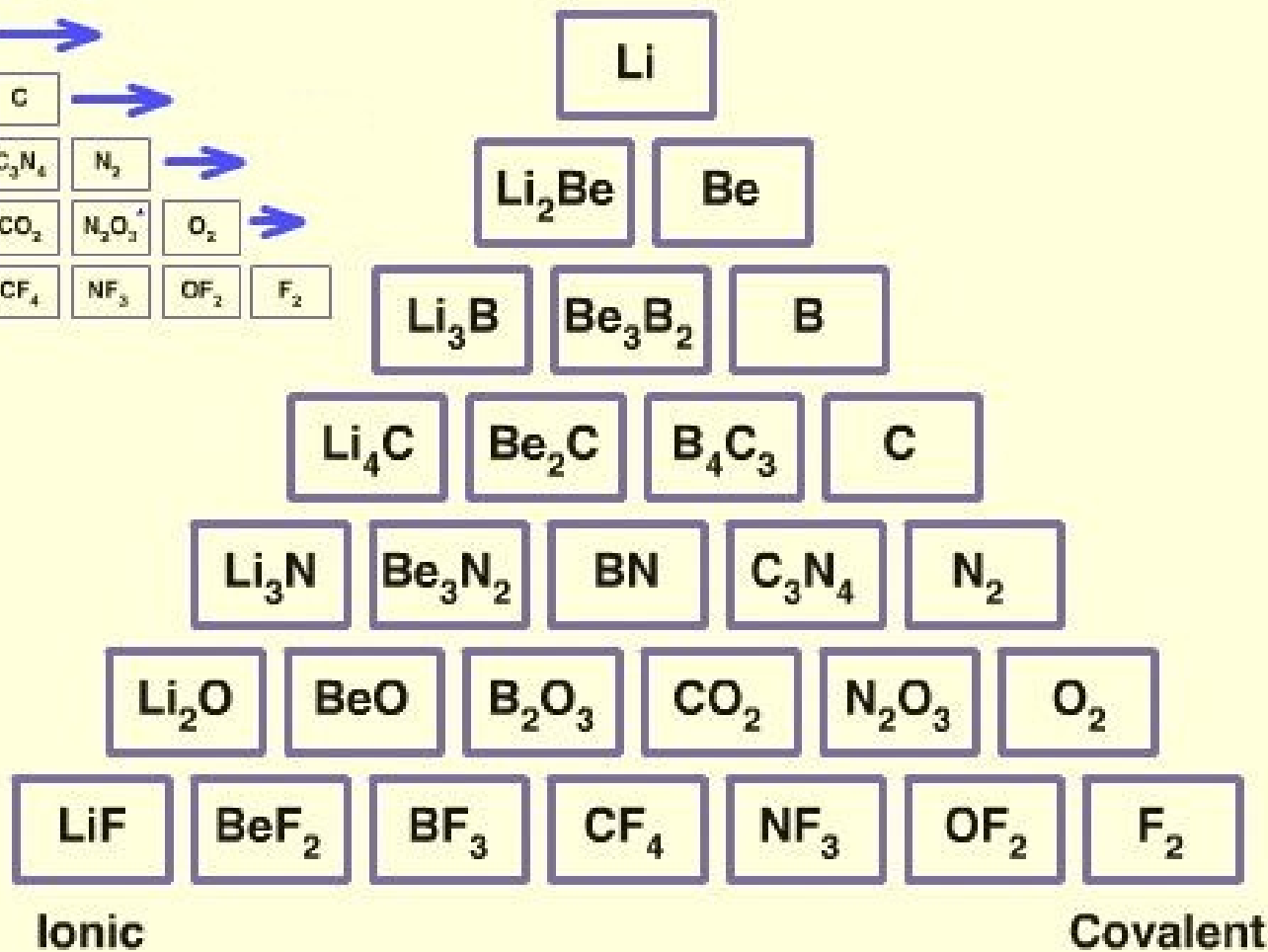
van Arkel – Ketelaarův trojúhelník

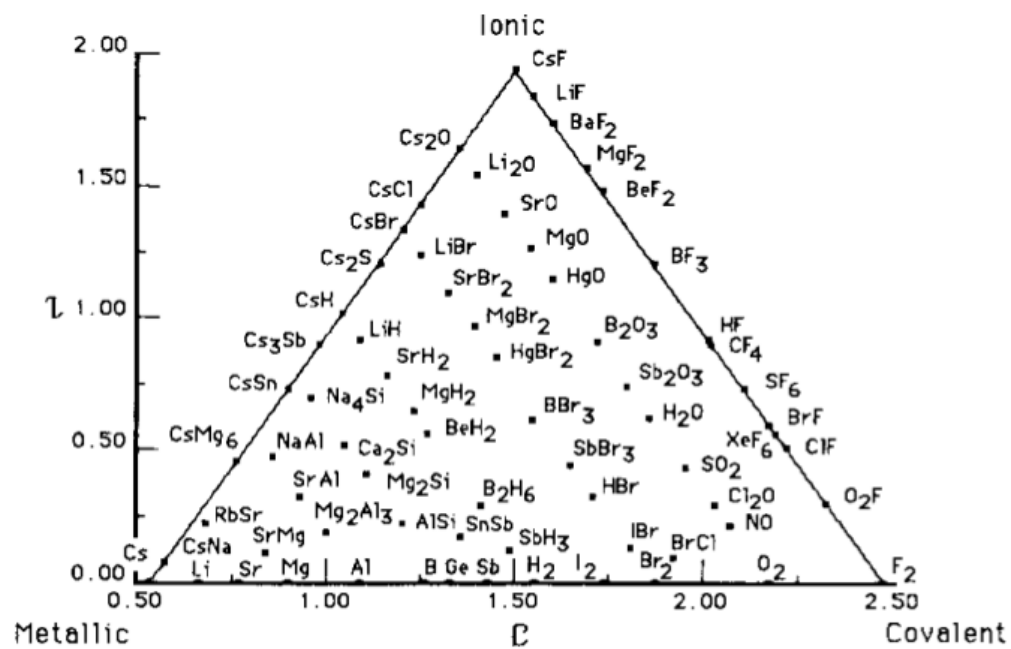
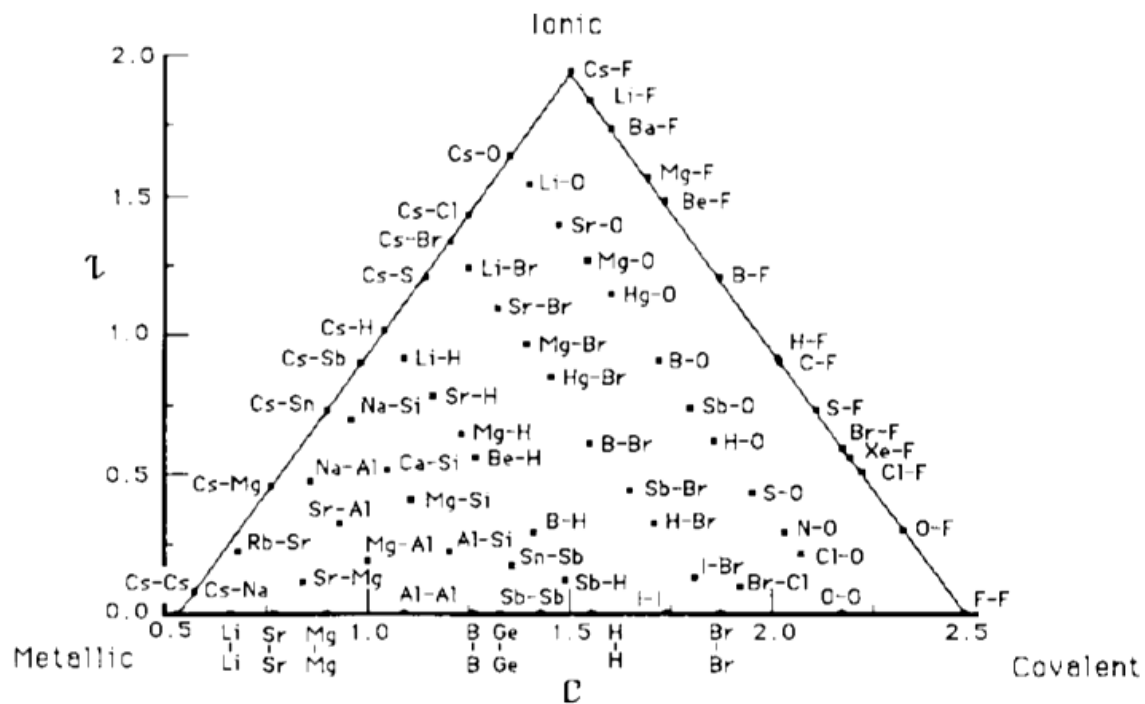
Vztah mezi elektronegativitou a typem vazby. Platí pouze pro s- a p-prvky.





Metallic

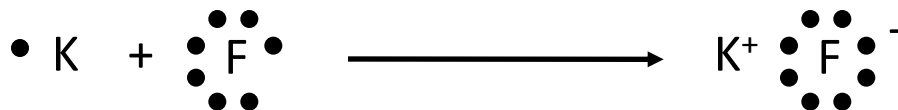
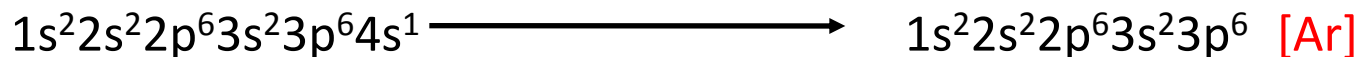




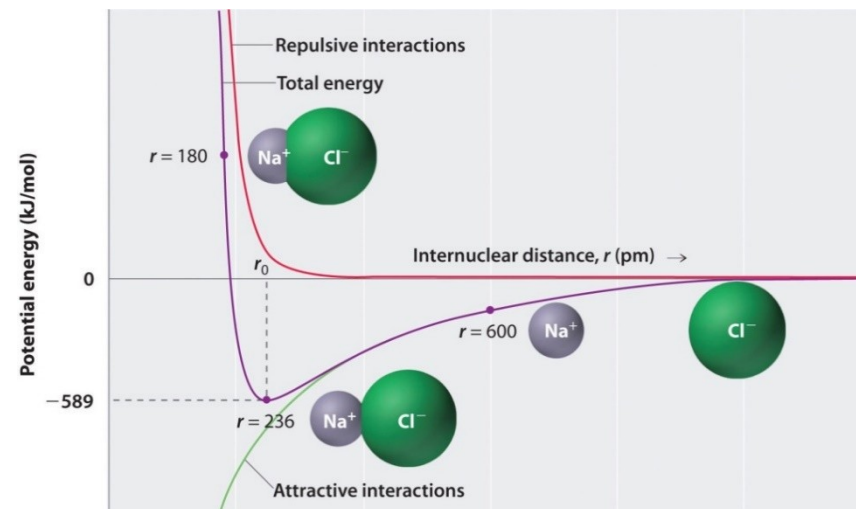
Iontová vazba

= 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 solí, tvořící za běžných podmínek krystaly s vysokou teplotou tání.



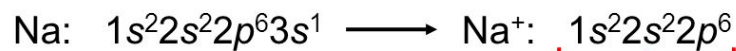
Ionizace

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

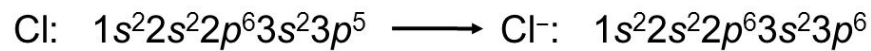
1. kationt vzniká tak, že z elektroneutrálního atomu je odtržen jeden nebo více elektronů; v atomovém obalu má tedy kationt příslušného prvku o daný počet elektronů méně, než má elektroneutrální atom.

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

Ionty nepřechodných prvků nabývají konfigurace nejbližšího vzácného plynu.

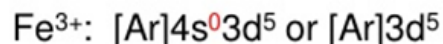
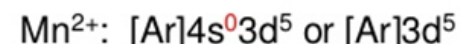


10 electrons total,
isoelectronic with Ne



18 electrons total,
isoelectronic with Ar

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$n = 3$: Ga^+

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

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

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

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

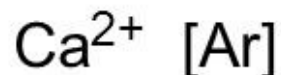
$n = 3$: Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , aj.

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

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

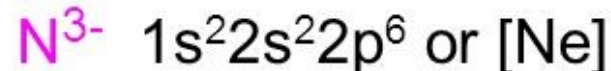
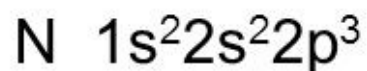
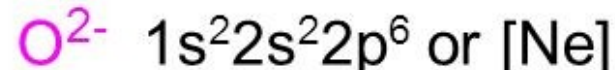
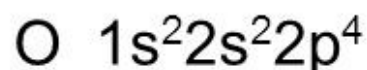
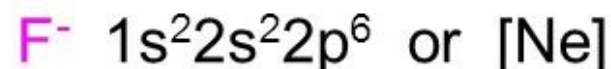
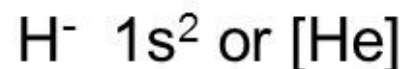
Electron Configurations of Cations and Anions

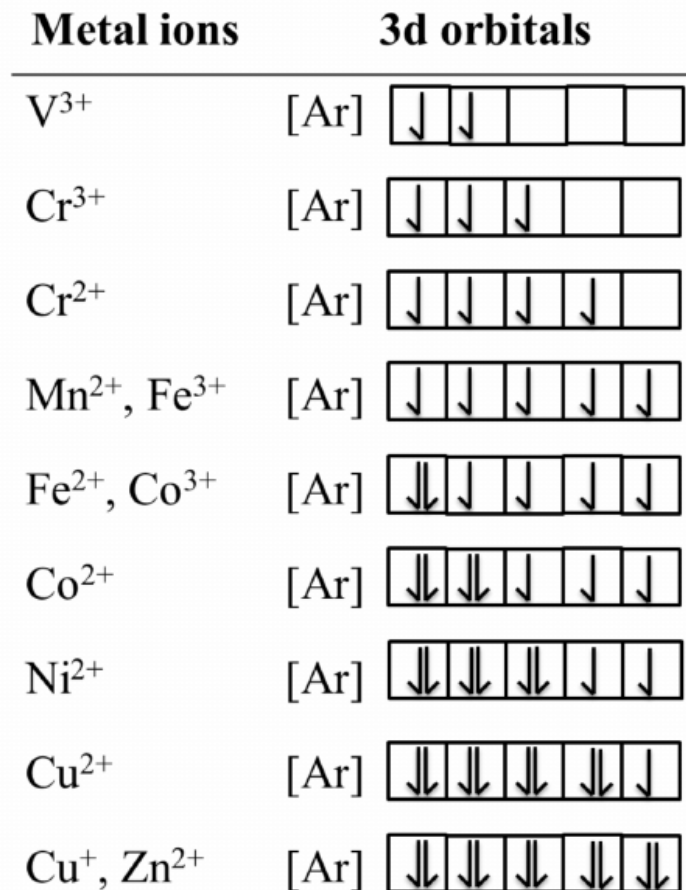
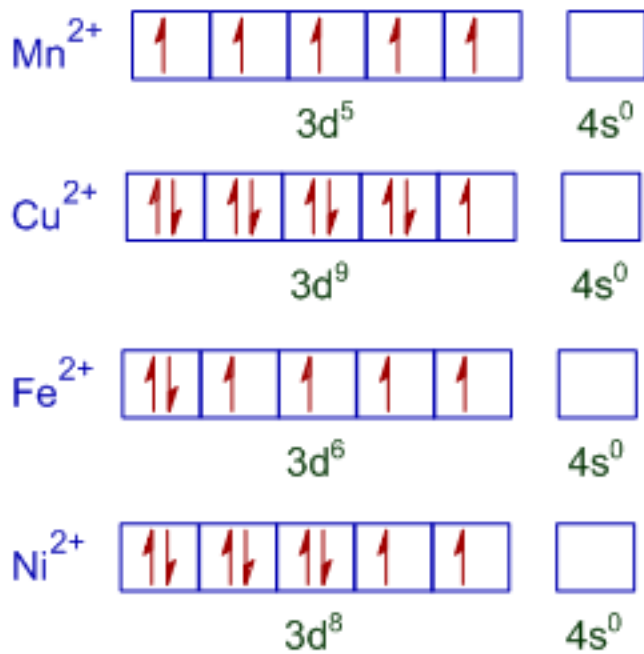
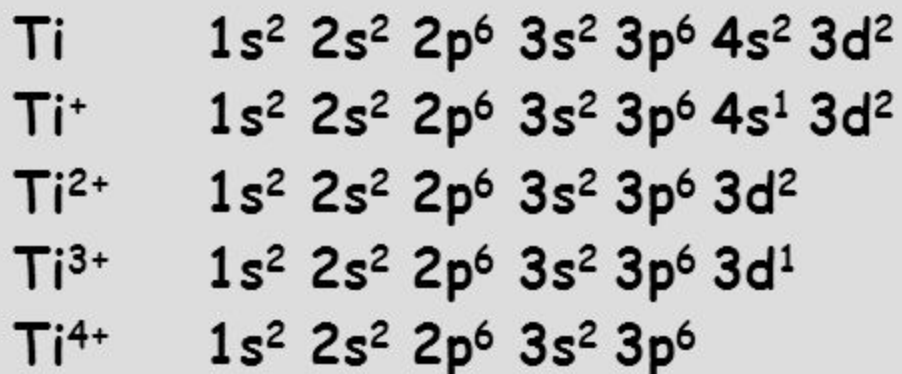
Representative Elements



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

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





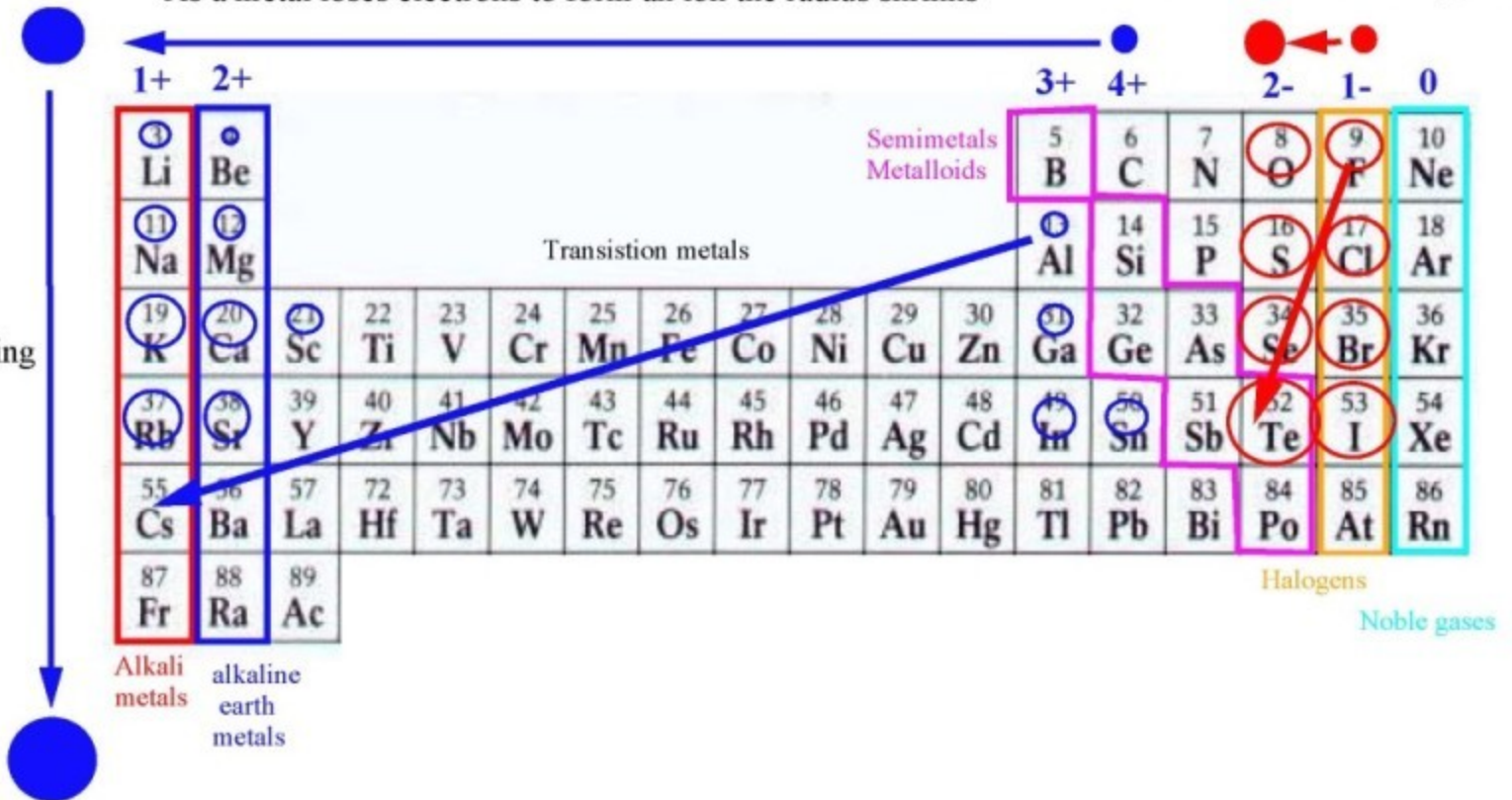
Iontový poloměr

Ionic radius

As a metal loses electrons to form an ion the radius shrinks

As a non-metal gains electrons to form an ion the radius grows

More shells give more electron shielding gives larger radius



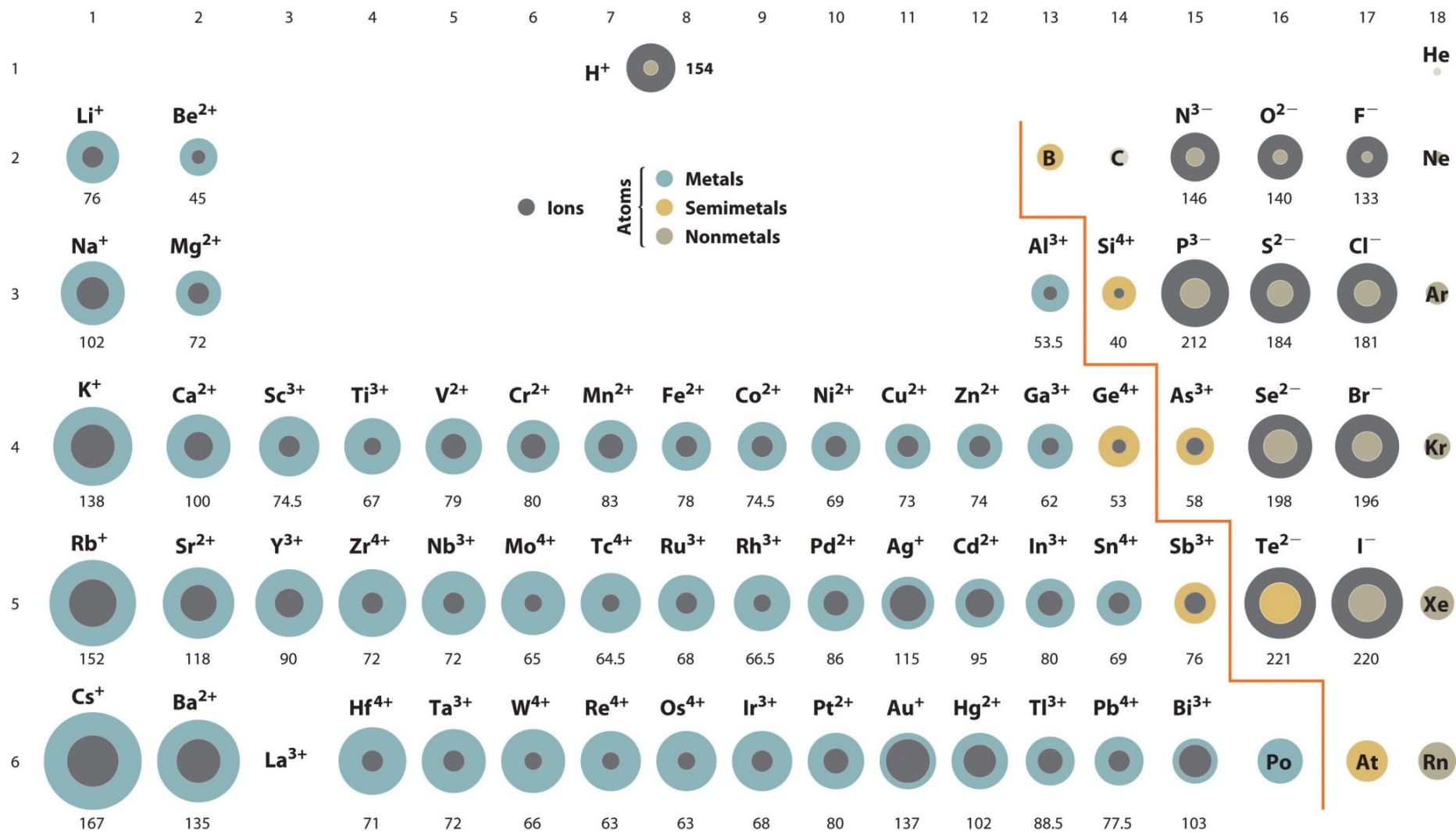
Ionic Radius

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	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo	
8	Lanthanides		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
9	Actinides		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		



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														Ga	Ge	As	Se	Br	
K	Ca	Sc	Ti												In	Sn	Sb	Te	I		
Rb	Sr	Y	Zr											Tl	Pb	Bi	Po	At			
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd-Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Hg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	
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

Goldschmidtova pravidla

Goldschmidtova pravidla (Goldschmidt 1937)

1. Ionty jednoho prvku mohou v iontových krystalech extenzívně nahrazovat jiné prvky, pokud 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.

Na^+ ion má tutéž velikost jako ion Ca^{2+} , v důsledku odlišného náboje je však nezbytná dvojitá substituce. To řeší další dvojitá substituce: Si^{4+} má také podobnou velikost jako Al^{3+} .

Živcovitý minerál *plagioklas* se vyskytuje ve variantách s různými chemickými vzorci, od $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anorthit) až po $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albit), tyto dvě formy se vyskytují ve společných tuhých roztocích. Živcovitý minerál *ortoklas* se normalně vyskytuje jako KAlSi_3O_8 , zpravidla neobsahuje žádný Na nebo Ca. Živce obsahující Ba jsou poměrně vzácné, nicméně mohou tvořit tuhé roztoky s ortoklasem.

Stopový Rb^+ může v krystalové mřížce minerálů bohatých na draslík (jako jsou draselný živec a slída) nahrazovat K^+ .

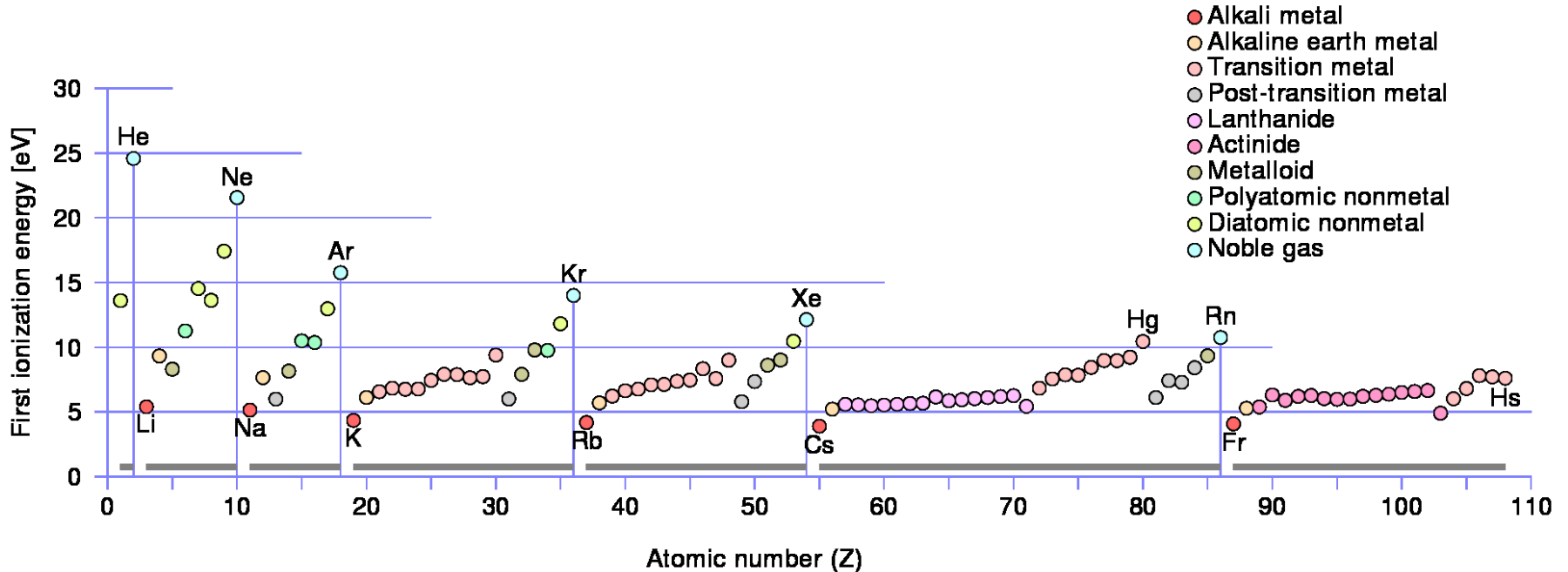
Cr^{3+} a Ni^{2+} mohou v krystalové mřížce minerálů bohatých na hořčík (jako jsou olivín a pyroxeny) substituovat Mg^{2+} .

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

1. ionizační energie atomu

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

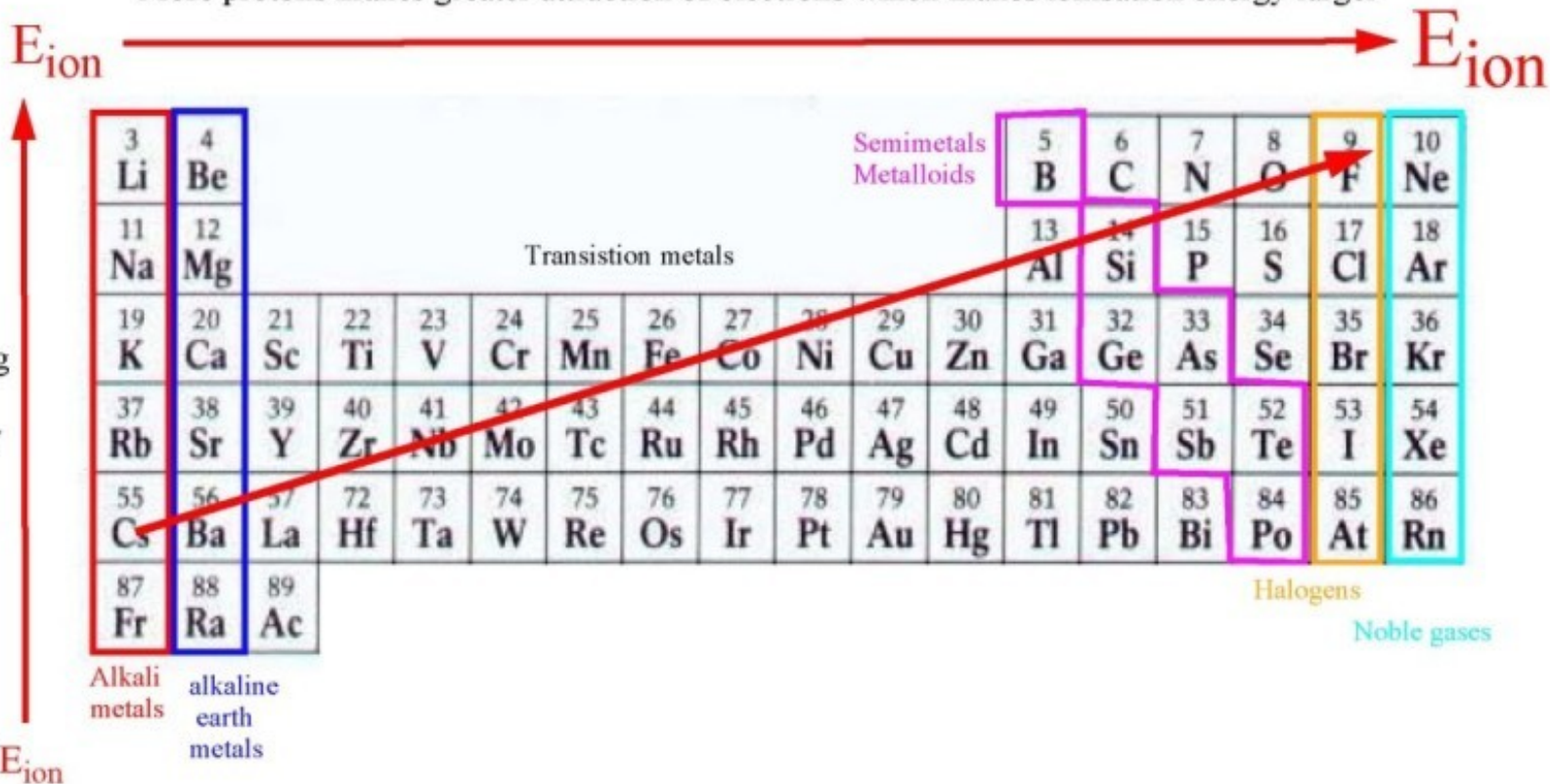
= energie nejvyššího obsazeného orbitalu ovlivněna atom. číslem a elektron. konfigurací valenční sféry → periodický průběh
závislosti IE na atomovém čísle



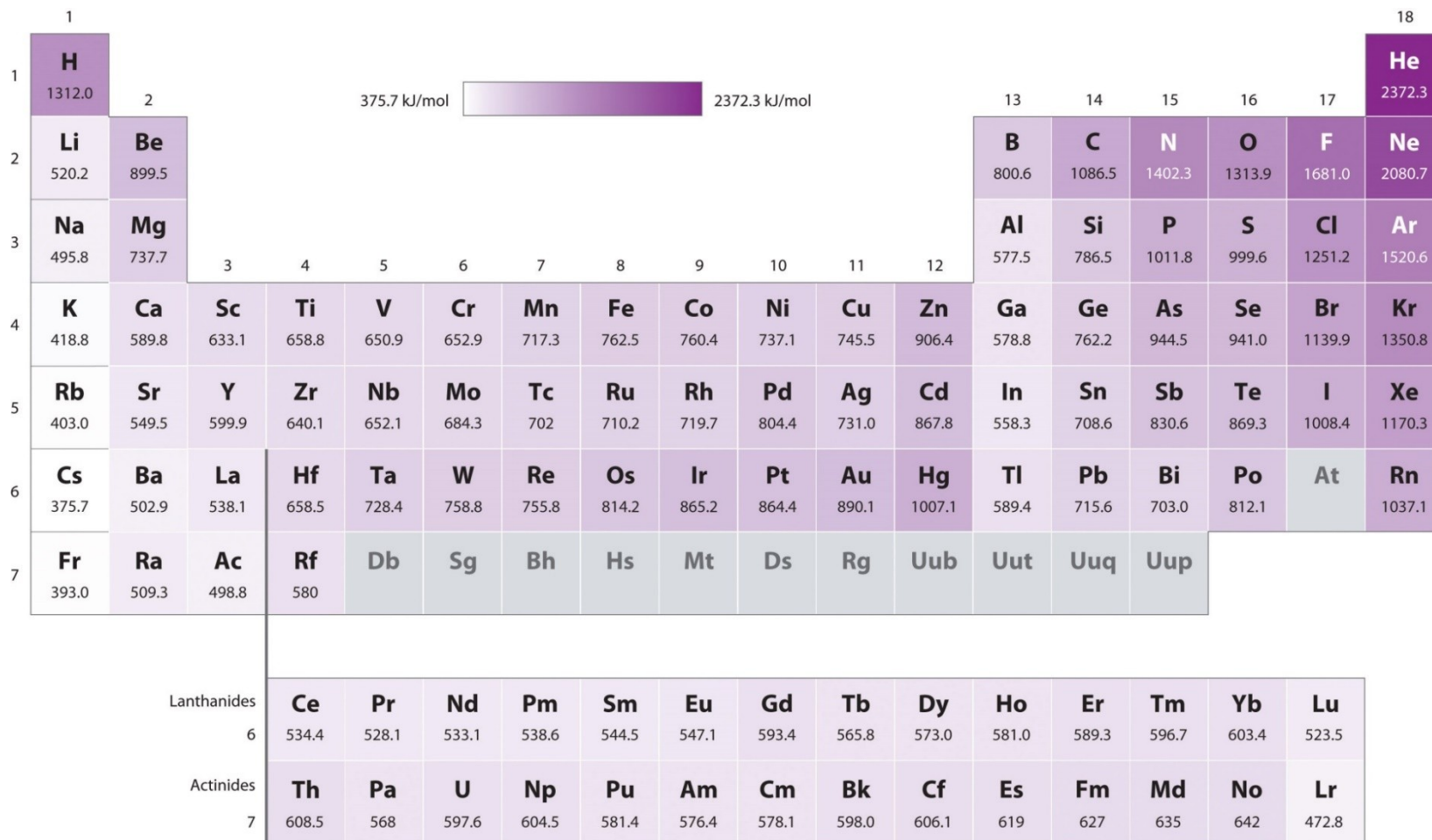
- a) vzrůst IE v periodách (zvyšuje se náboj jádra)
- b) pokles IE ve skupinách (zvyšuje se vzdálenost valenčních elektronů od jádra)
- c) podružná maxima důsledkem úplného nebo polovičního zaplnění orbitalů

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

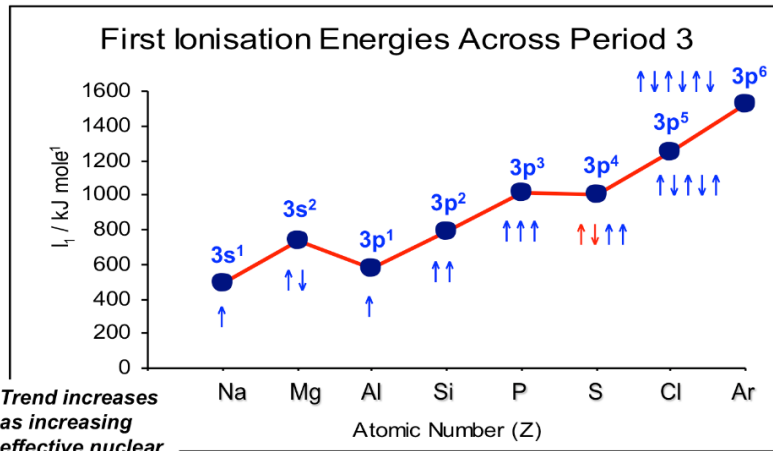
More protons makes greater attraction of electrons which makes ionisation energy larger



1. ionizační energie



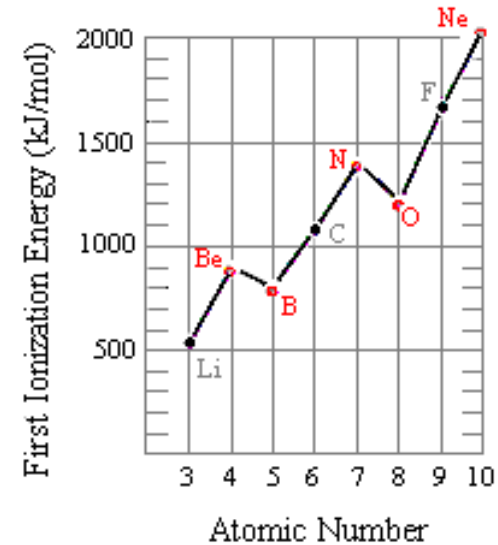
1. ionizační energie



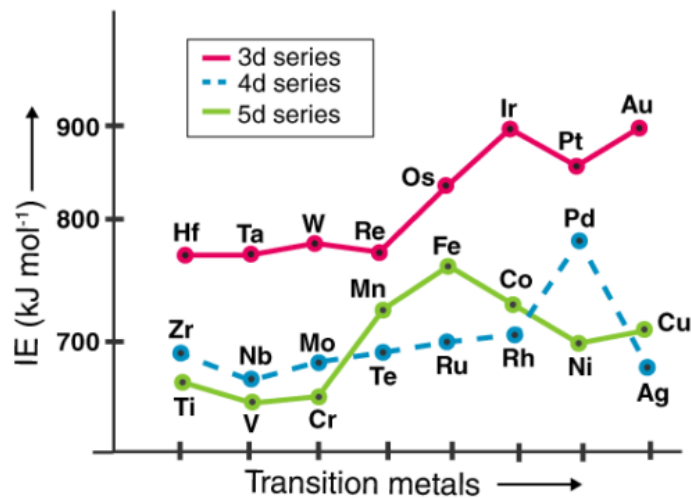
Trend increases as increasing effective nuclear charge density

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

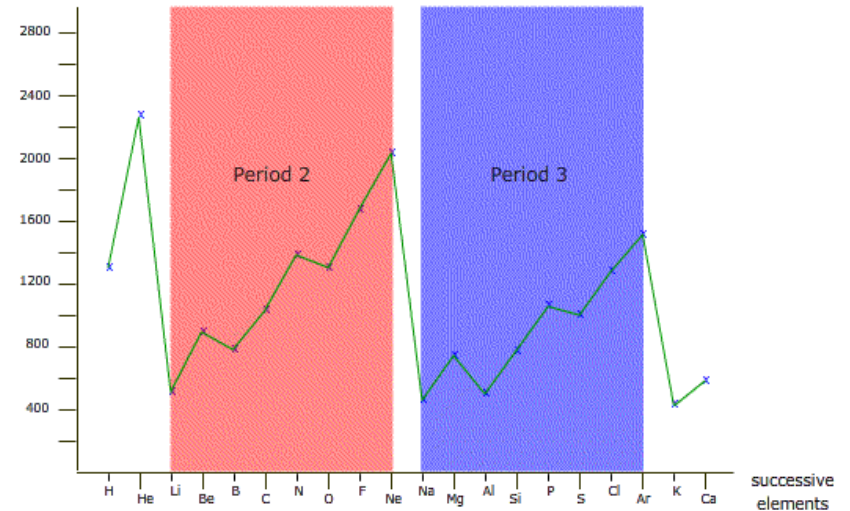
Decrease S as there is repulsion between the electron pair occupying the 3p orbital subshell in Sulfur



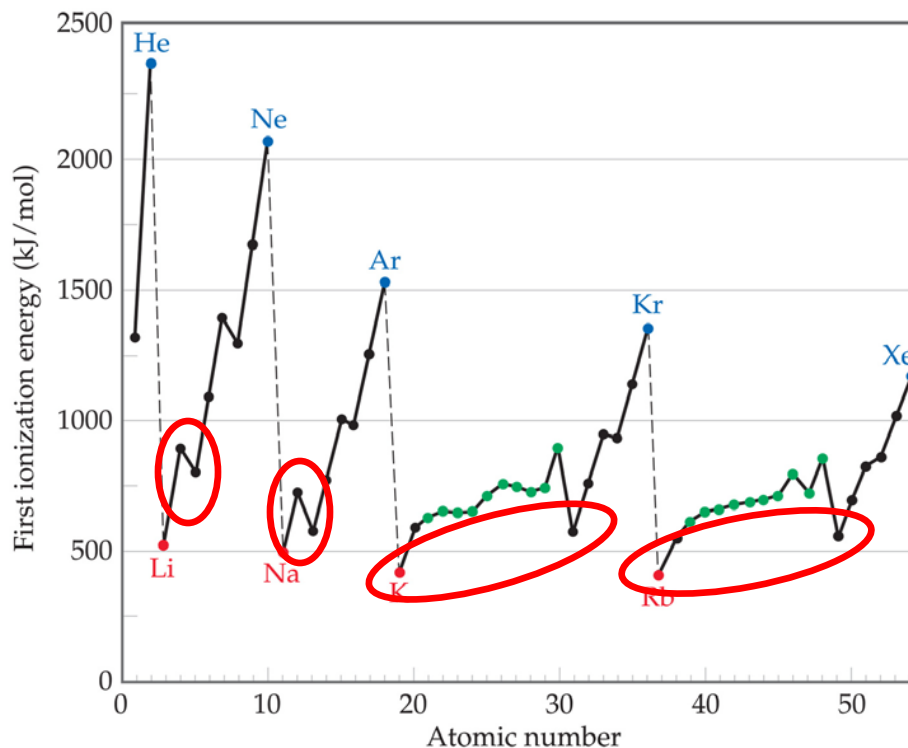
1st ionisation energy of the first 20 elements



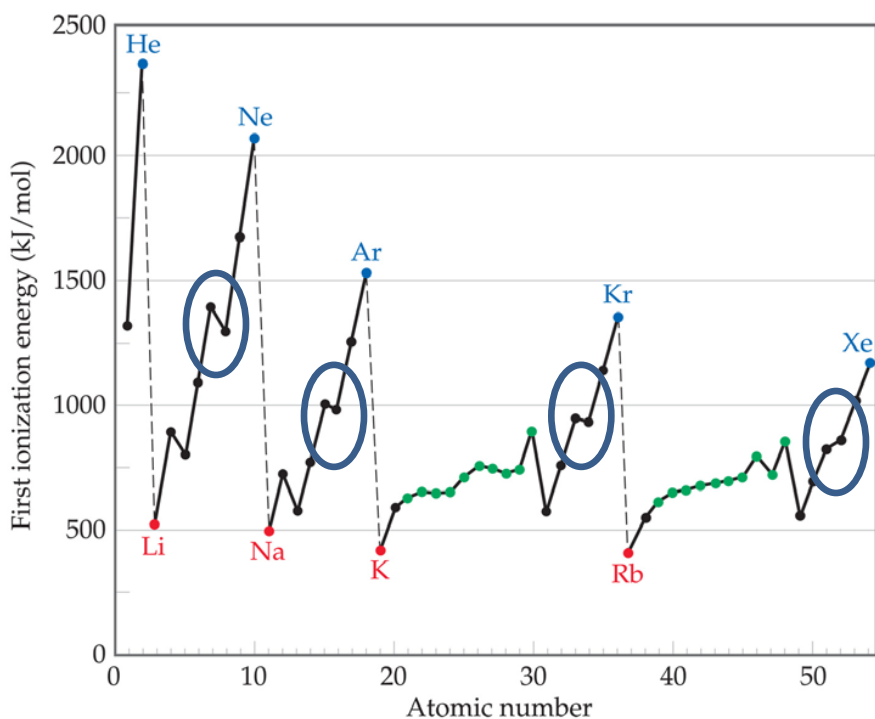
1st ionisation energy / kJ mol⁻¹



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



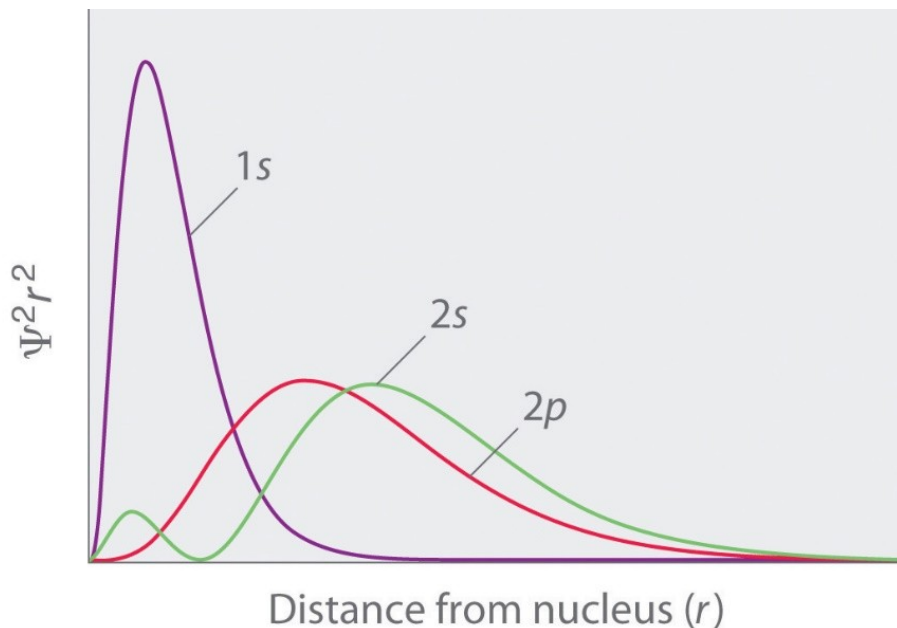
Diskontinuita mezi skupinami VA a VIA: elektron je odebrán z dvojmo obsazeného orbitalu. Repulze ostatních elektronů napomáhá odstranění elektronu.



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

The IE lithia je menší ze dvou důvodů:

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



The ionization energies (kJ/mol)

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

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

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

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

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



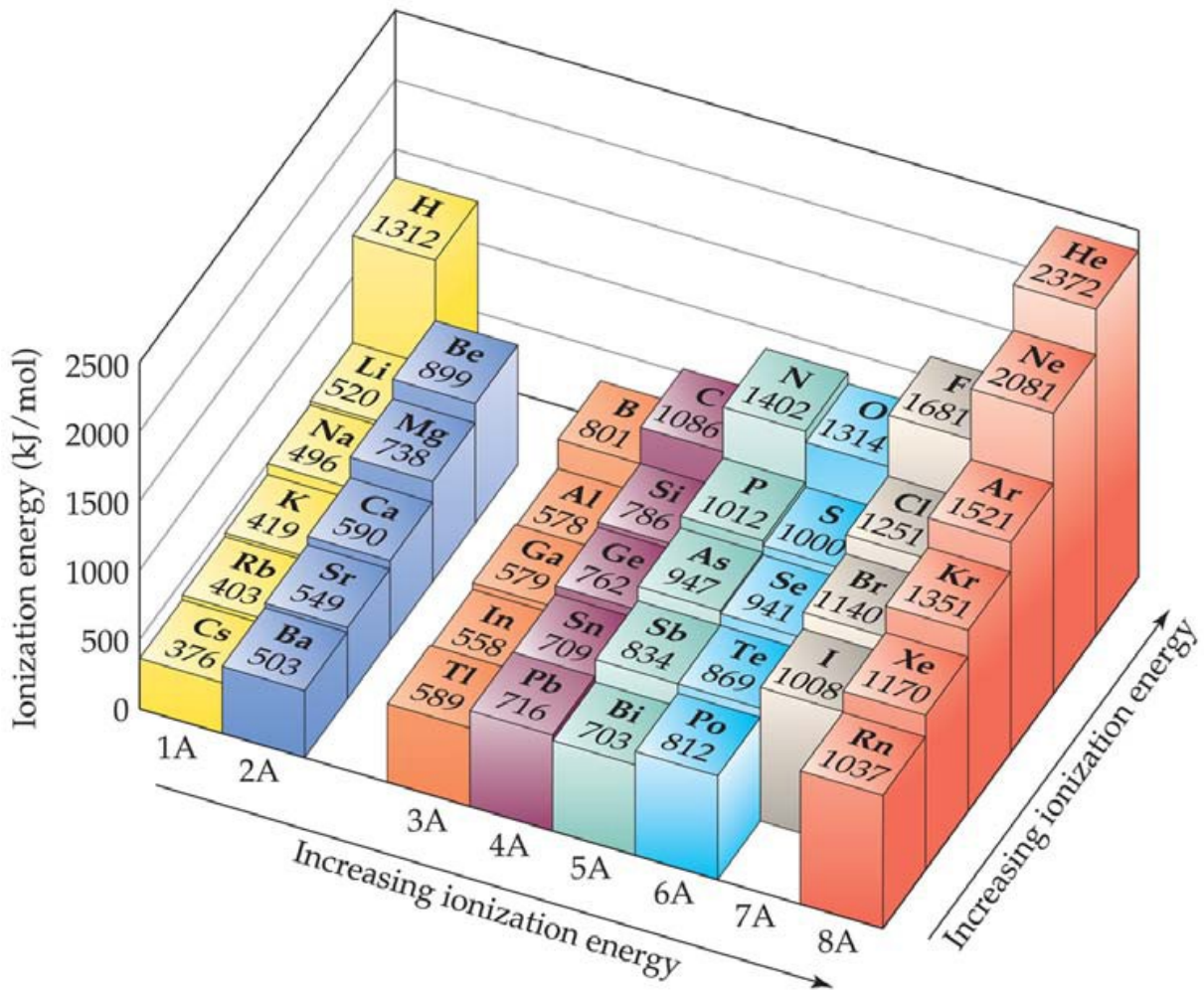
Ionizační energie

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

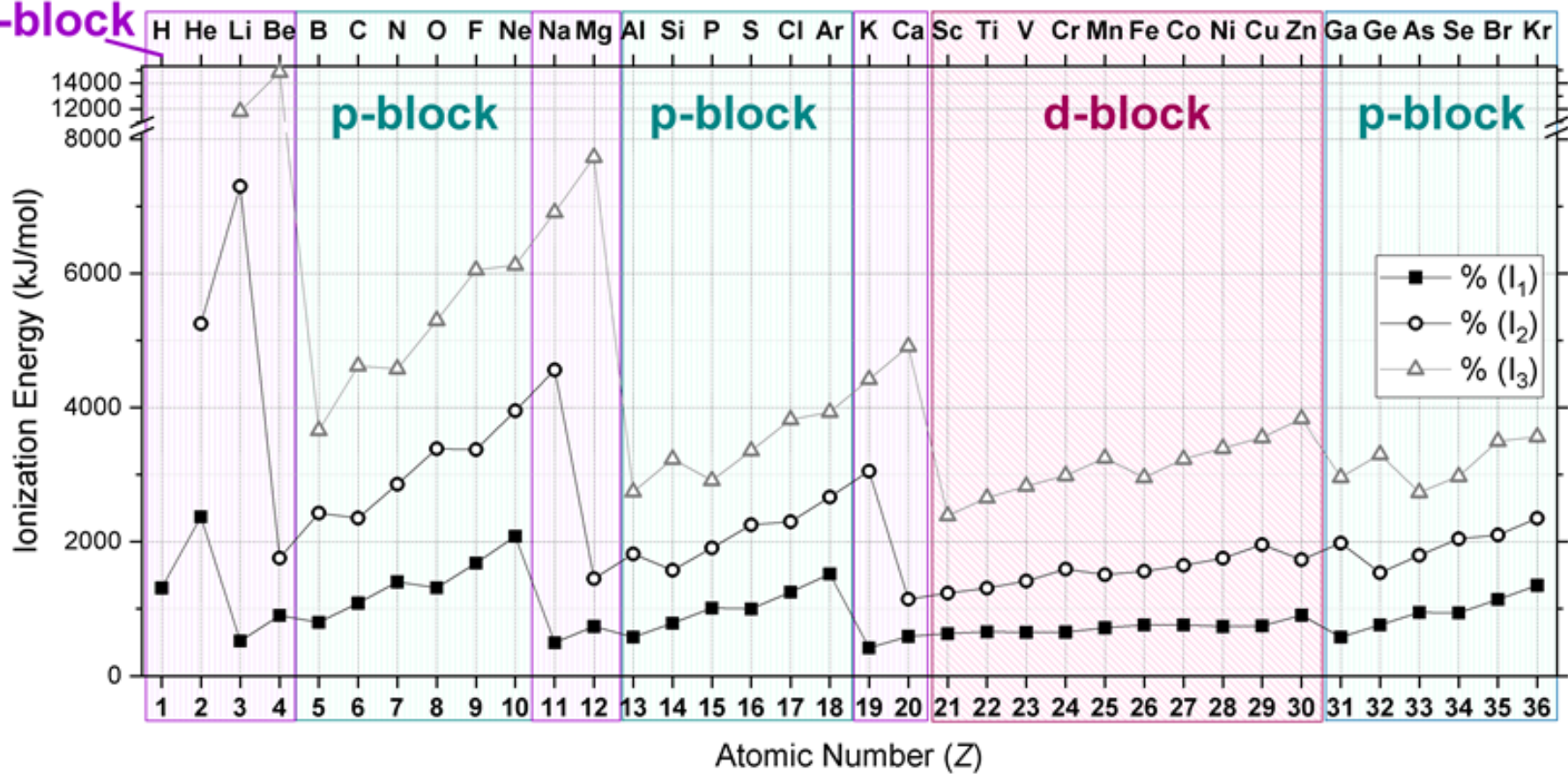
Ionization Energies (in kilojoules per mole)						
Element	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th
H	1312.1					
He	2372.5	5250.7				
Li	520.3	7298.5	11 815.6			
Be	899.5	1752.2	14 849.5	21 007.6		
B	800.7	2427.2	3 660.0	25 027.0	32 828.3	
C	1086.5	2352.8	4 620.7	6 223.0	37 832.4	47 279.4

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

(inner-shell electrons)

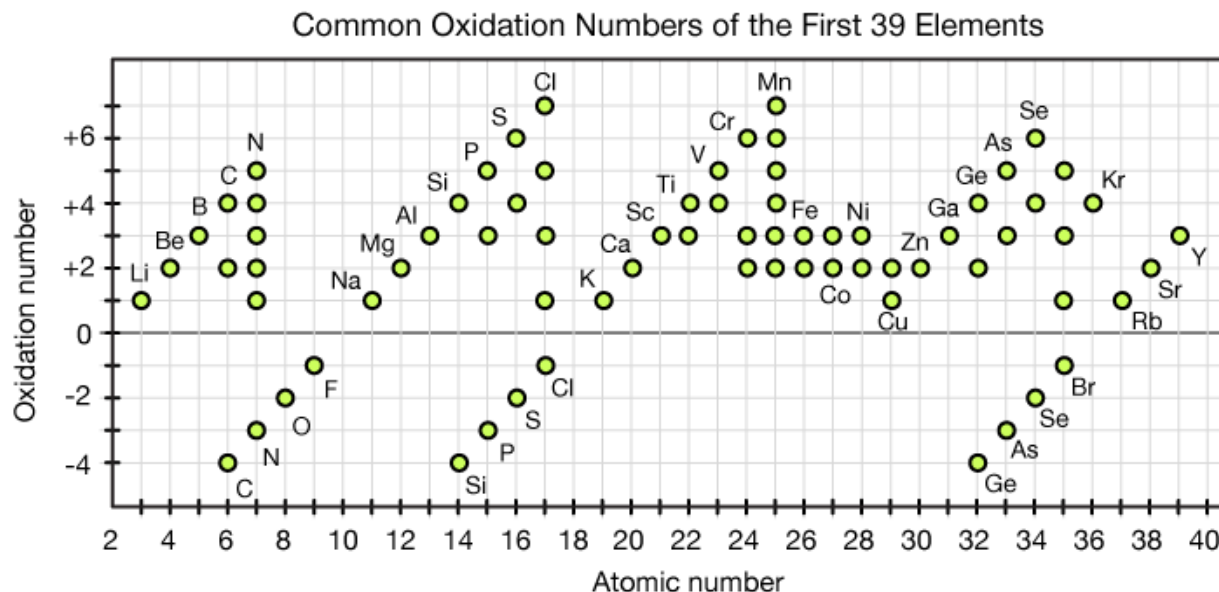


s-block



Oxidační číslo

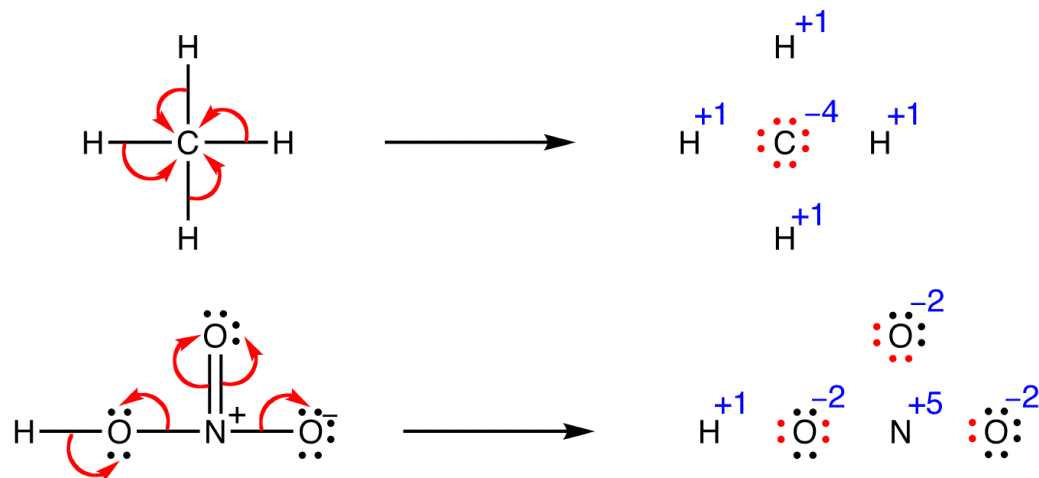
Oxidační číslo prvku ve sloučenině je výslednému náboji (skutečnému nebo myšlenému), který by daný atom získal při úplné polarizaci všech svých vazeb. Jde o formální pojem, často neodpovídá skutečné elektronové konfiguraci v molekule. píše se římskou číslicí, vpravo nahoře od značky prvku.



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

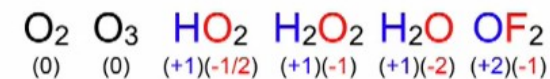
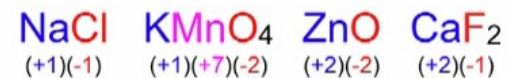
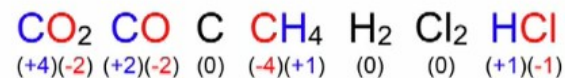
!! Součet oxidačních čísel všech atomů v iontu je roven jeho náboji.

Volný atom má oxidační číslo nula.



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

Examples



Oxidační číslo

Je dáno el. konfigurací, prvky se snaží zaujmout elektronovou konfiguraci:

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

Oxidoredukční chování

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



nestálé nižší oxidační číslo = reduční účinky

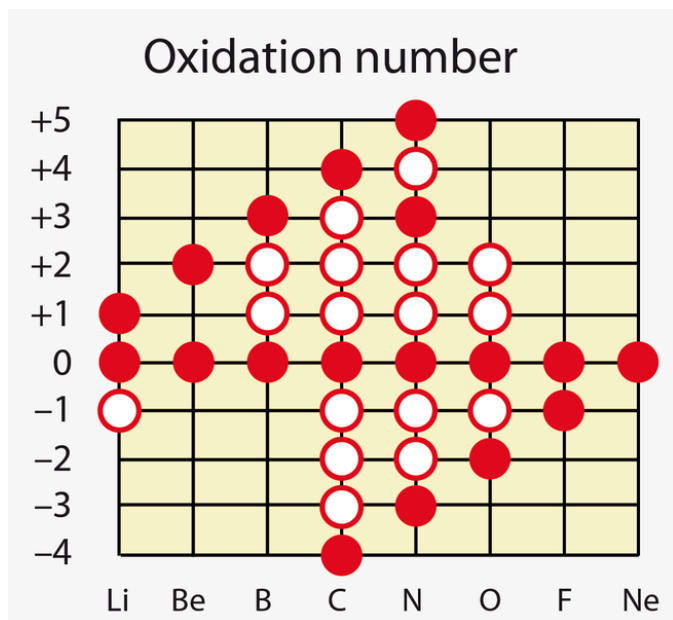
nestálé vyšší oxidační číslo = oxidační účinky

Oxidační číslo negativně koresponduje s iontovým poloměrem daného prvku.

Oxidační čísla nepřechodných prvků

Přehled oxidačních čísel vybraných prvků ve sloučeninách

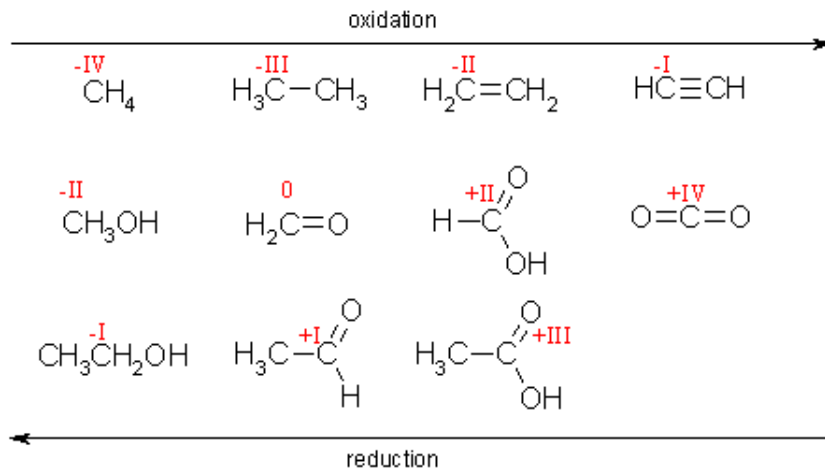
Symbol prvku	Hodnota oxidačního čísla	
	záporná	kladná
H	-I	I
O	-I, -II	
Li, Na, K, Rb, Cs, Ag		I
Mg, Ca, Sr, Ba, Zn		II
Cu, Hg		I, II
Au		III
Fe, Co		II, III
Al		III
Cr		III, VI
C	-IV	II, IV
Si	-IV	IV
Sn, Pb		II, IV
N	-III	I, II, III, IV, V
S	-II	IV, VI
P, As, Sb	-III	III, V
Mn		II, III, IV, VI, VII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



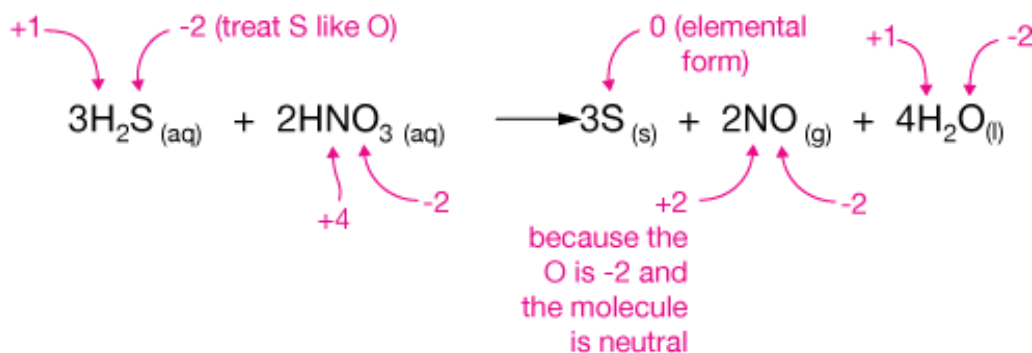
Proměnlivost negativních oxidačních čísel je známa u C, N a O.

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

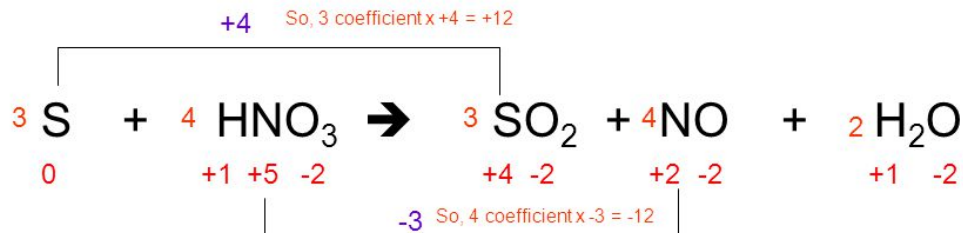
Snižování oxidačního čísla během reakce odpovídá **redukci**.



Příklad



Příklad



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

Sekundární periodicitá

Sekundární periodicitá:

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

Příklad:

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

Pravidlo osmi

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

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

Příklad:

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

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

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

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

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

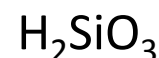
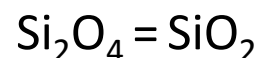
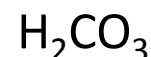
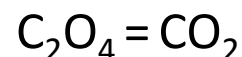
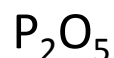
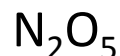
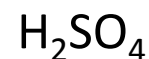
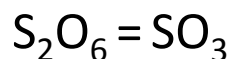
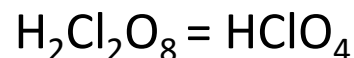
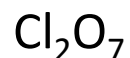
Maximální oxidační číslo je u nekovů rovno číslu skupiny.

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

Group 5A	Group 6A	Group 7A
		ClO ₄ ⁻ +7
	SO ₄ ²⁻ +6	Cl ₂ O ₆ +6
NO ₃ ⁻ +5	S ₂ O ₆ ²⁻ +5	ClO ₃ ⁻ +5
N ₂ O ₄ +4	SO ₃ ²⁻ +4	ClO ₂ +4
NO ₂ ⁻ +3	S ₂ O ₄ ²⁻ +3	ClO ₂ ⁻ +3
NO +2	S ₂ O ₃ ²⁻ +2	+2
N ₂ O +1	S ₂ Cl ₂ +1	ClO ⁻ +1
N ₂ 0	S ₈ 0	Cl ₂ 0
NH ₂ OH -1	H ₂ S ₂ -1	Cl ⁻ -1
N ₂ H ₄ -2	H ₂ S -2	
NH ₃ -3		

Tvoří-li prvek sloučeninu **RH_n**, potom oxid s nejvyšším oxidačním číslem odpovídá **R₂O_{8-n}**

Příklad:



Periodic Table of the Elements

with Oxidation Numbers

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

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



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

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

Oxidační číslo

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

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



Oxidační čísla a elektronová konfigurace d-prvků

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

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

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

showing oxidation number (ON) trends

Pre-transition metals (inc. Al)										Nonmetals									
Group names*																			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19		
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20		
4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21		
5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22		
6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23		
7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24		
1	H																He		
2	Li	Be										B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg										Al	Si	P ⁺⁵	S ⁺⁶	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc									Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr ⁺²	
5	Rb	Sr	Y	T								47	48	49	50	51	52	53	54
												Ag ⁺¹	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe ⁺⁸
6	Cs	Ba	La ⁺	Lu	Hf ⁺⁴	Ta ⁺⁵	W ⁺⁶	Re	Os	Ir	Pt	79	80	81	82	83	84	85	86
												Au ⁺³	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn ⁺⁶
7	Fr	Ra	Ac ⁺	Lr	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
					Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Transition metals (ions with incomplete d-subshell)

Post-transition metals (excl. Al)

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

Inner transition metals

Highest, most stable ON is the group number; lower ON compounds are less stable

Compounds of higher ON become increasingly **more** stable in any group with increasing Z

Compounds of higher ON become increasingly **less** stable in any group with increasing Z

Most stable ON is +3

Most stable ON increases from +4 to +6

Most stable ON decreases from +5 to +3

Most stable ON is +2

+n Highest ON

+n Most stable ON

T Bifurcation

Oxidační čísla a názvosloví anorganických sloučenin

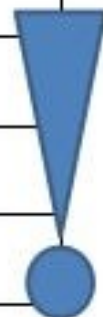
oxidační číslo	zakončení příd. jména	příklady oxidů		poměr atomů
		název	vzorec	
I	-ný	oxid dusný	N_2O	2 : 1
II	-natý	oxid vápenatý	CaO	1 : 1
III	-itý	oxid hlinitý	Al_2O_3	2 : 3
IV	-ičitý	oxid uhličitý	CO_2	1 : 2
V	-ečný	oxid fosforečný	P_2O_5	2 : 5
	-ičný	oxid dusičný	N_2O_5	
VI	-ový	oxid sírový	SO_3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

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

Pojmenování sloučenin

Oxidační číslo
určuje název
sloučeniny!

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

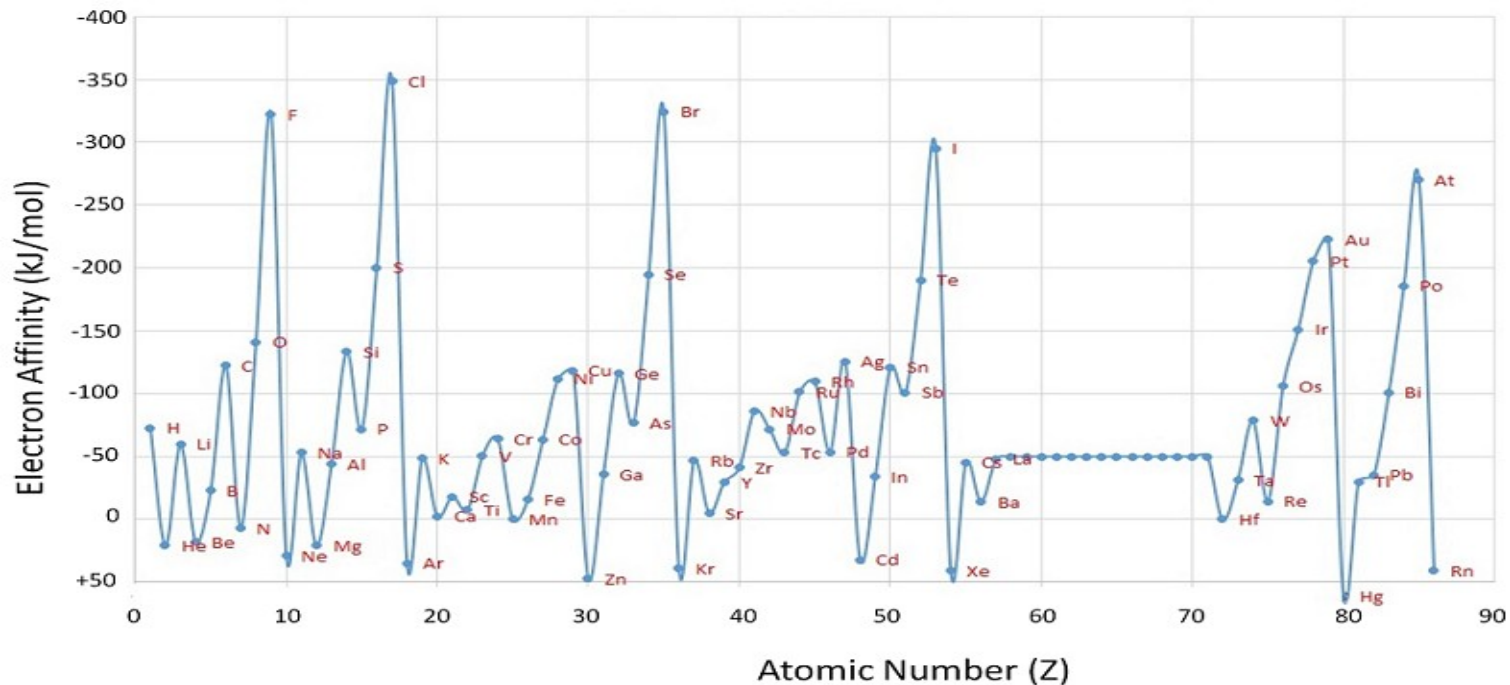


Elektronová afinita

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

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

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



Elektronová afinita

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

The periodic table is color-coded to show trends in electron affinity. A vertical red arrow on the left points upwards, indicating that electron affinity increases from bottom to top within each group. A horizontal red arrow at the top points to the right, indicating that electron affinity increases from left to right within each period. A diagonal red arrow points from the bottom-left towards the top-right, showing the overall trend of increasing electron affinity across the periodic table.

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	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus			Uuo
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Elektronová afinita

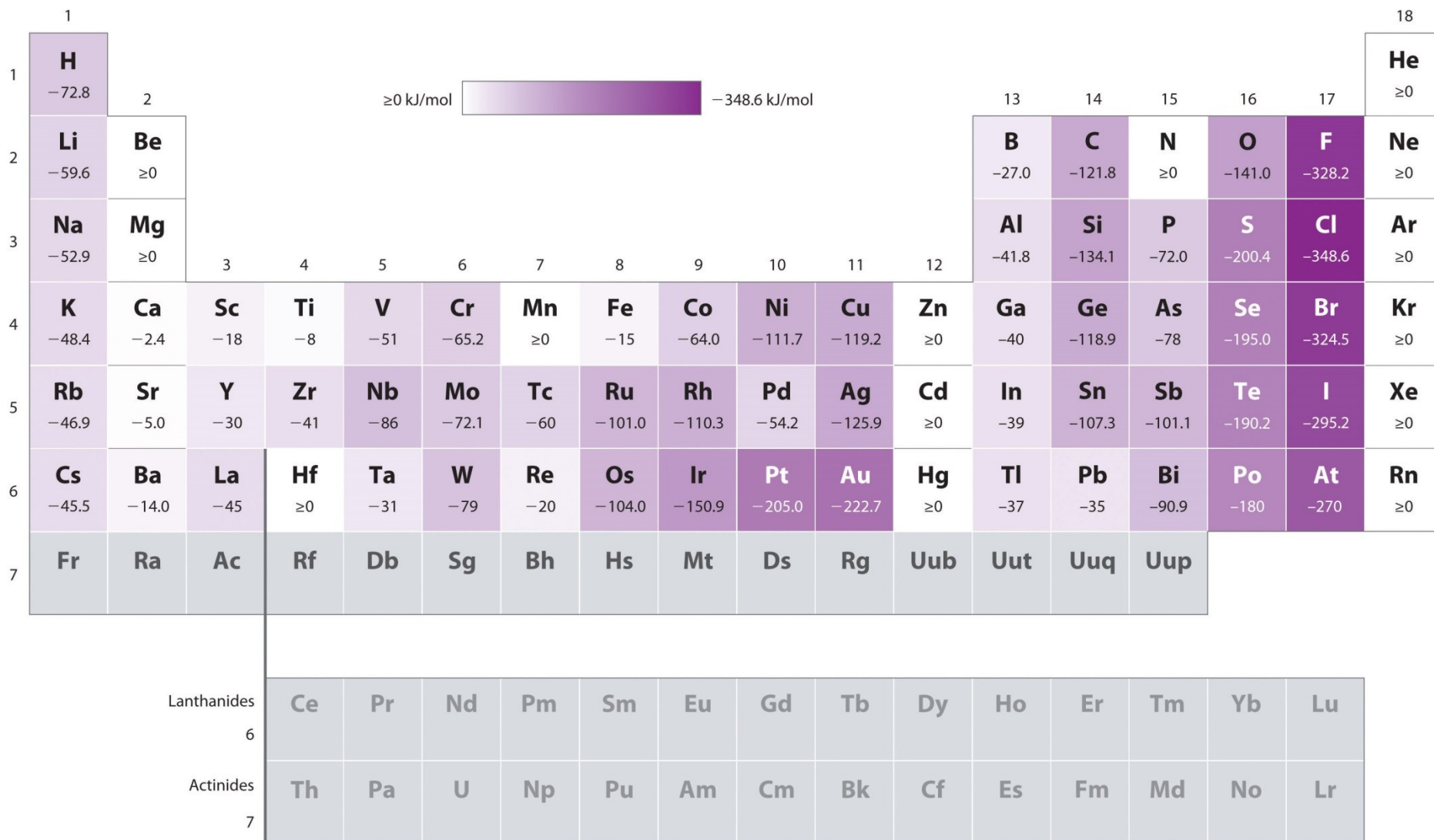
Existují dvě diskontinuity v trendu elektronové afinity:

Diskontinuita mezi skupinami IA a IIA. Přidaný elektron musí přijít do p -orbitalu, nikoliv do s -orbitalu. Elektron je 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



Fajansova pravidla pro iontovou vazbu

Iontová vazba vzniká

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

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

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

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

Polarizační schopnost a polarizovatelnost iontů

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

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

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

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

Polarizovatelnost aniontů (nestabilní anion je snadno polarizovatelný, deformovatelný)

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

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

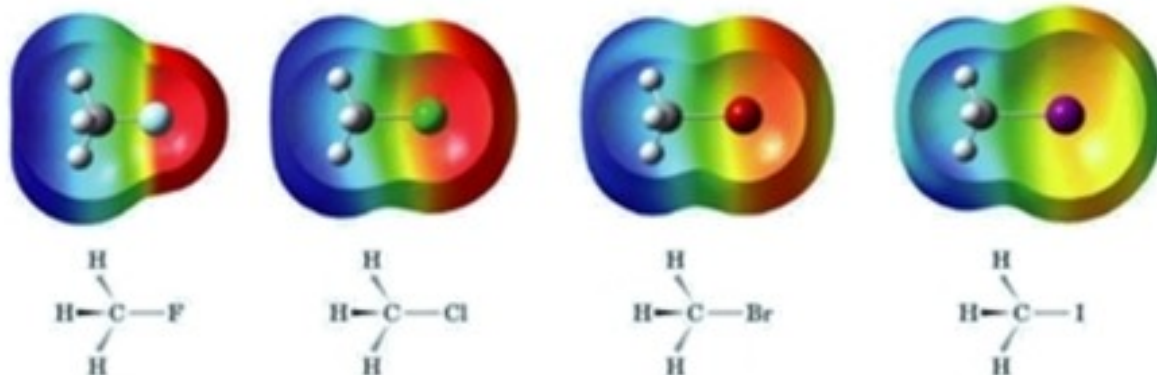
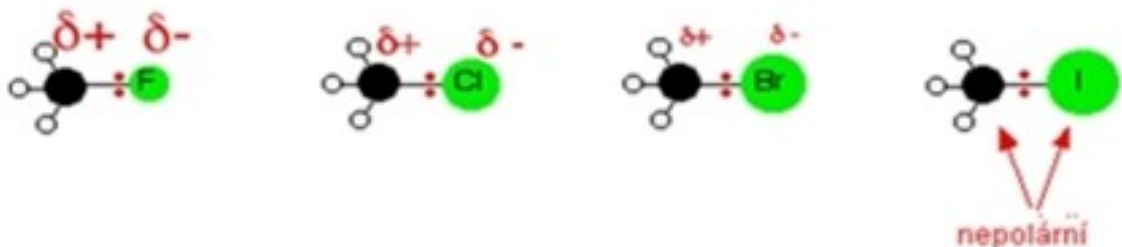
Vliv polarizace na zbarvení

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

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

Polarizovatelnost vazby

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



Stopové prvky v horninách

Prvky tvořící zemský plášť (Mantle Rock Forming Elements, MRFE). Zemský plášť je složen z minerálů, jako olivín, pyroxen, anorthit, spinel a granát, tvořených především prvky jako Si, Al, Fe, Mg a Ca. Stopové prvky tvoří 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 za 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 prvky mohou, kromě MRFE prvků, stávat také K, Na a Ti.

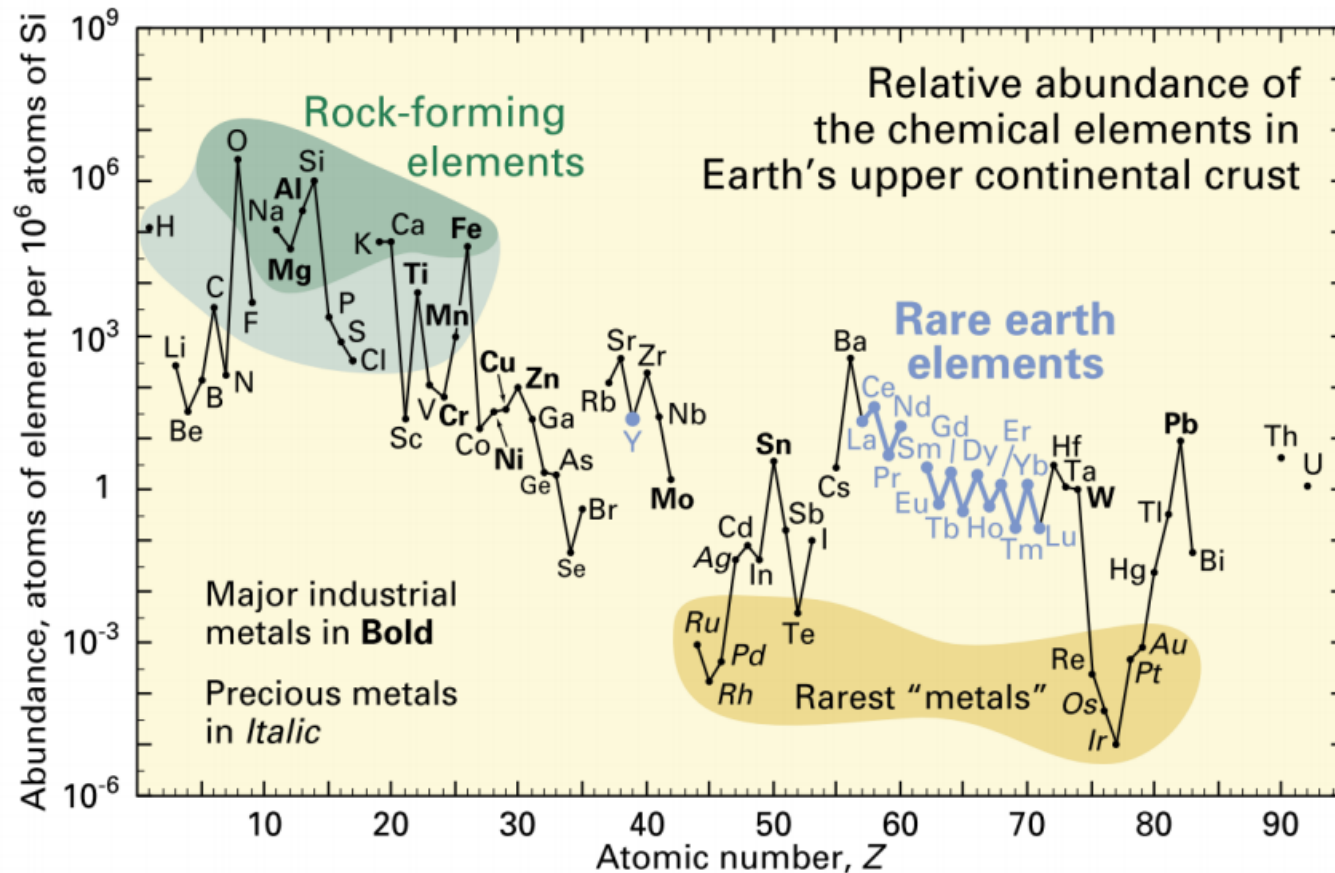
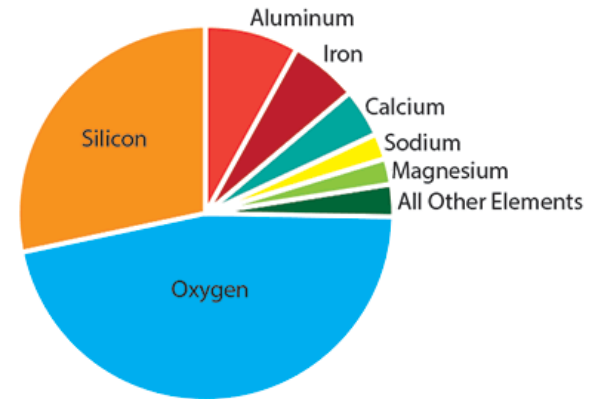
Inkompatibilní (hygromagmatofilní) prvky. Vzhledem ke své velikosti, náboji a valenci nemohou substituovat prvky tvořící zemskou kůru/plášť (viz. Goldschmidtova pravidla). Inkompatibilní prvky se dělí na 2 skupiny: prvky se silným polem (HFSE nebo HFS) a lithofilní prvky s velkými ionty (LILE, LIL nebo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

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

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

Chemické složení zemské kůry

Abundance of Elements in the Earth's Crust



Periodic Table of the Chemical Elements

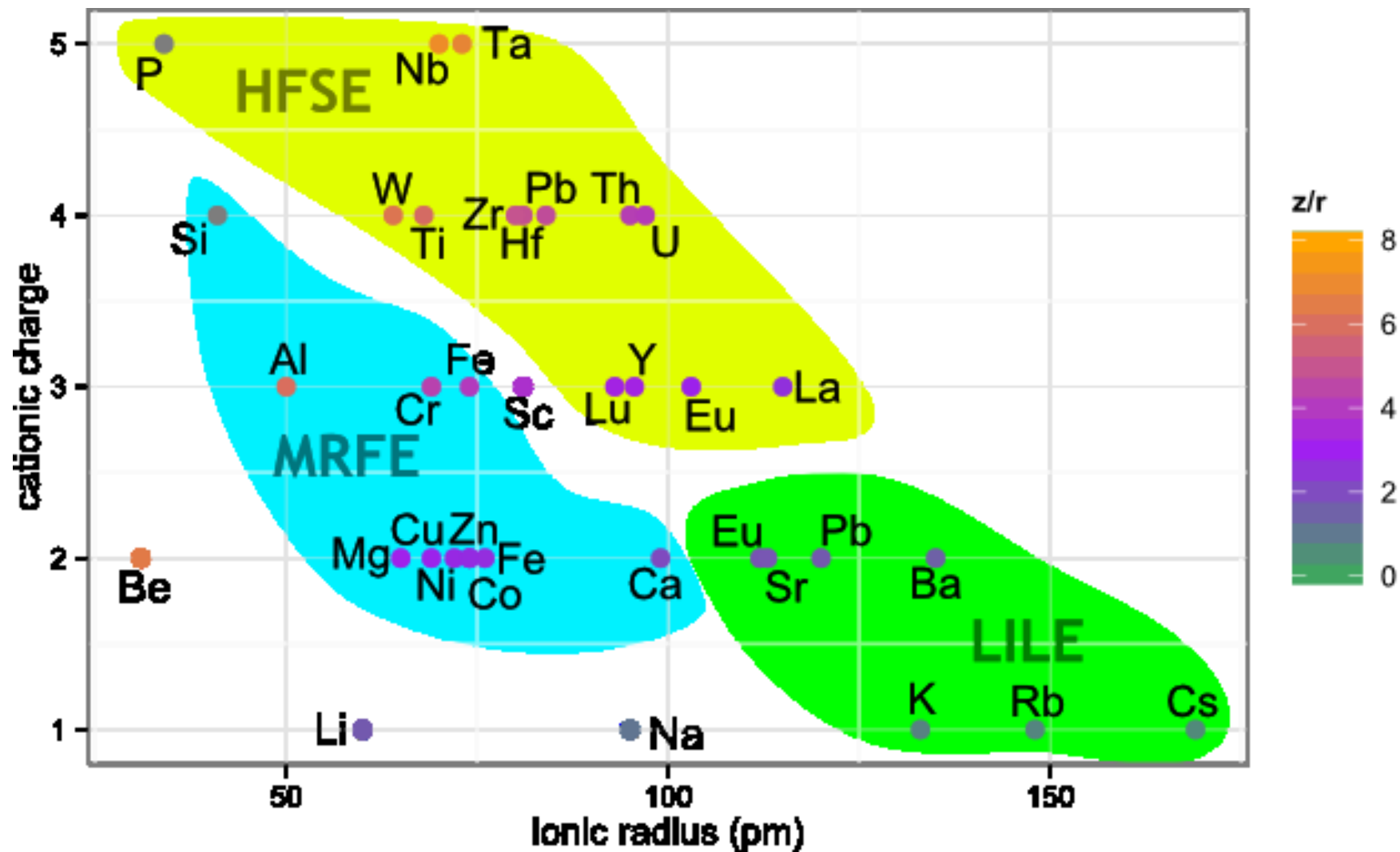
1 H	The first two columns contain elements filling the s-subshell (2 electrons). Helium might be put in this column, but because its electrons are in the n=1 shell, 2 electrons fill the shell. Therefore, helium is traditionally put in the last column, with the other inert or noble gases.															2 He		
3 Li	4 Be	← p-subshell filling: 6 electrons →										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg	← d-subshell filling: 10 electrons →										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 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	Lanthanide Rare Earths; 4f-subshell filling: 14 electrons															
			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		
			Actinide Rare Earths; 5f-subshell filling: 14 electrons															
			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		

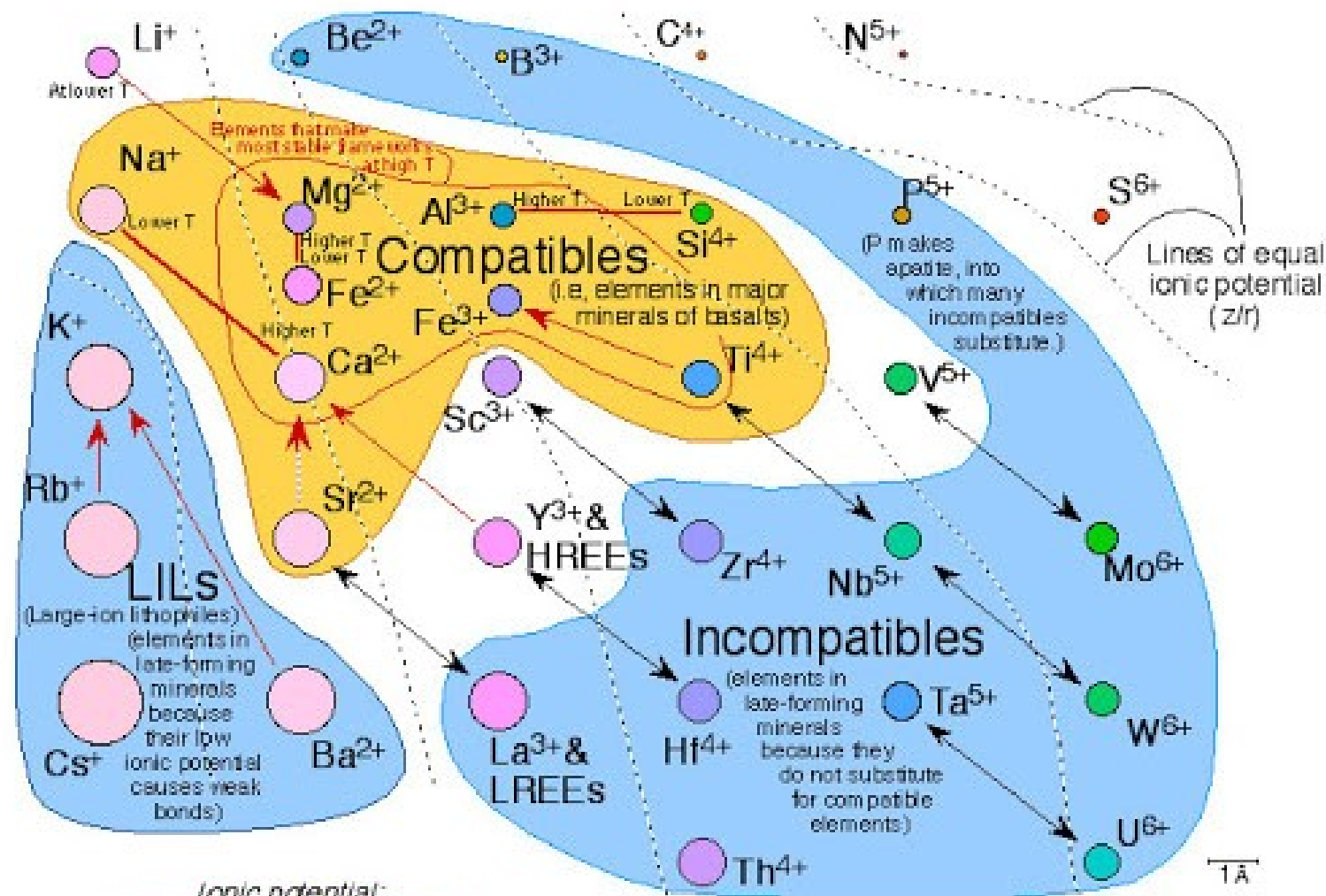
Chemical elements shown in red are contained in major minerals of the earth's mantle and crust. Those shown in blue are surely, or likely to remain in the gas phase while solid minerals or rocky materials are forming early in the history of the solar system.

Inkompatibilní (hygromagmatofilní) prvky

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

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





Ionic potential:
 Low High

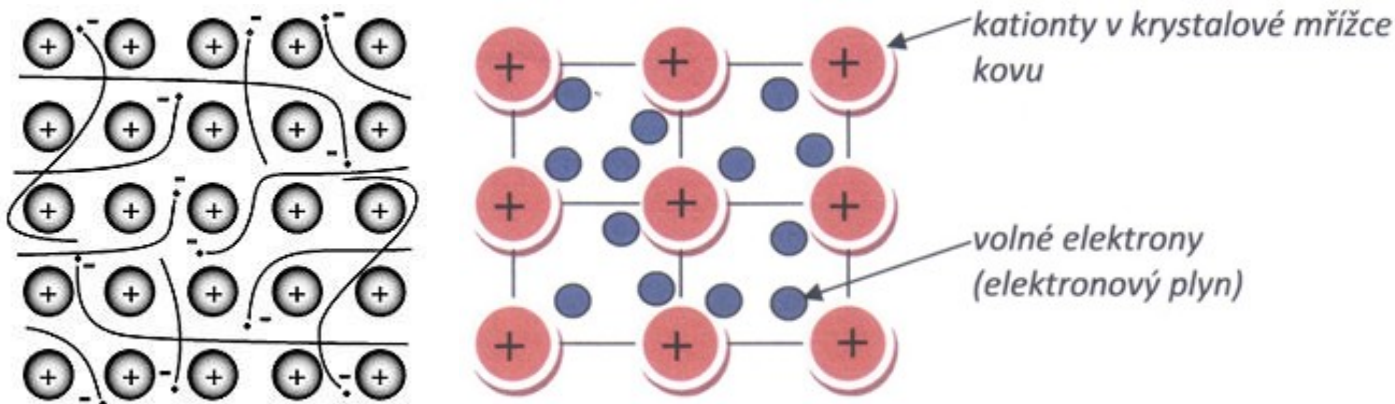
Substitutions possible by rules of size and charge, but neither element is common \leftrightarrow Commonly observed substitutions \rightarrow

Categorization of elements in igneous rocks
 L.B. Fallsback 2/2001 rev. 3/2001
 With many thanks to Jim Wright

Kovová vazba

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

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



Kovový charakter

1 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

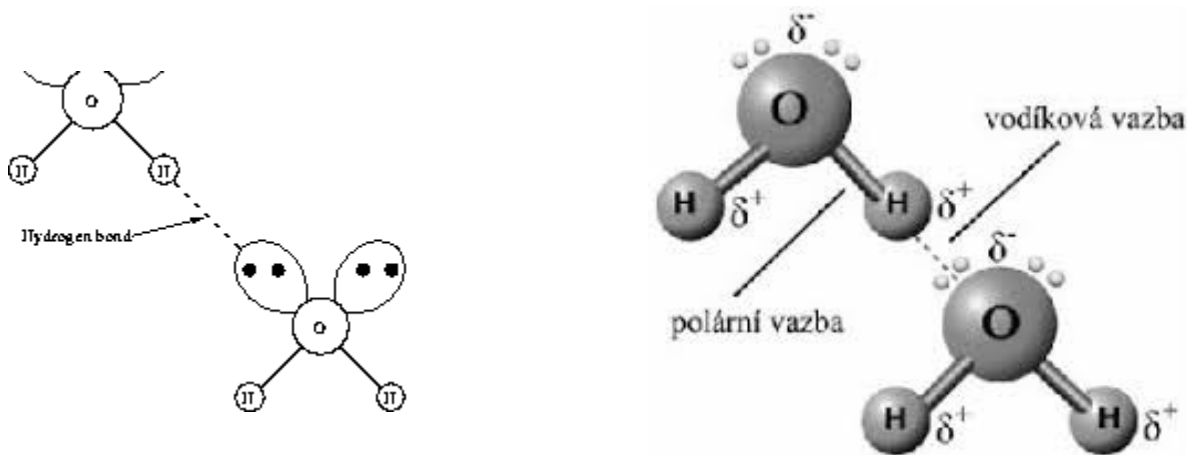
Metalloid

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

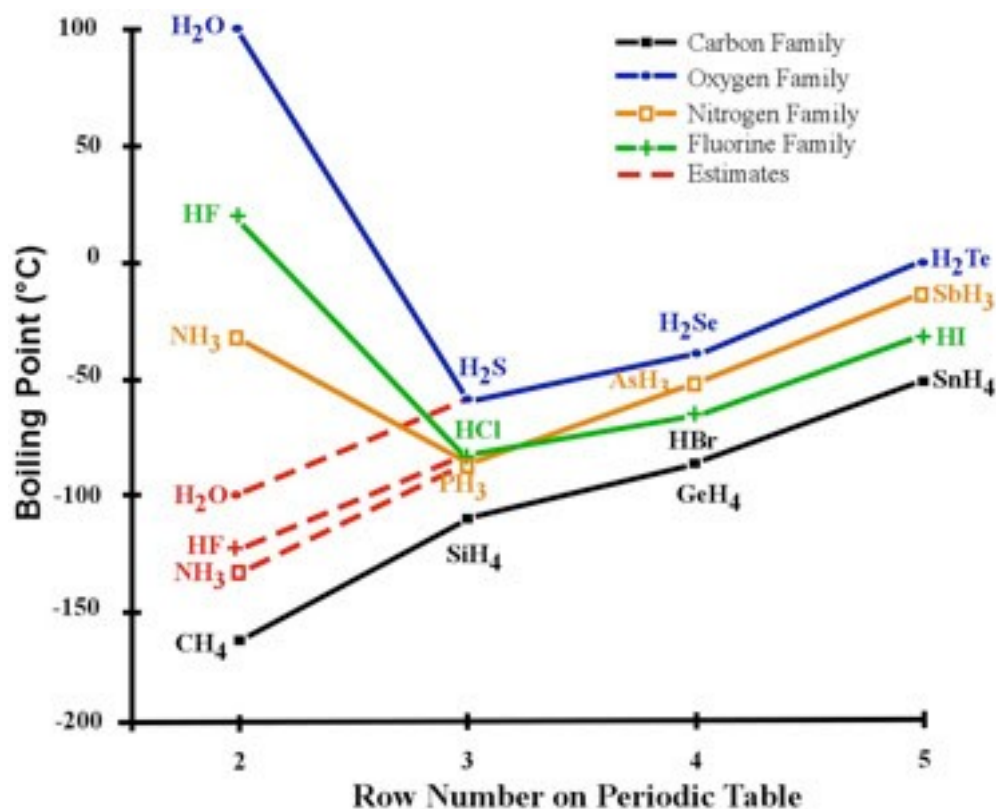
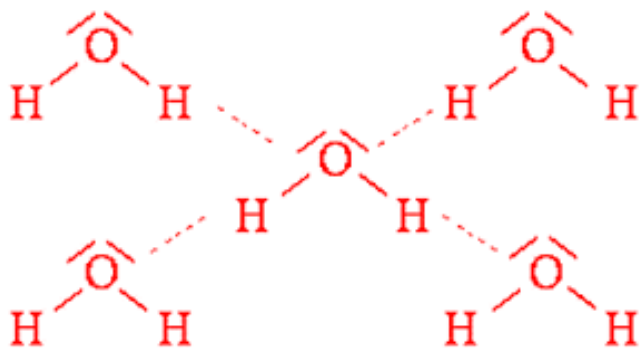
Vodíková vazba (často také vodíkový můstek) je nejsilnější z nevazebných interakcí. Je podstatně slabší než iontová nebo kovalentní vazba, ale silnější než většina ostatních mezimolekulárních sil. Vodíkovou vazbu tvoří na jedné straně skupina vodík + silně elektronegativní prvek (kyslík nebo dusík) a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

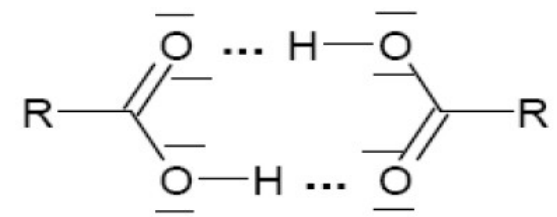
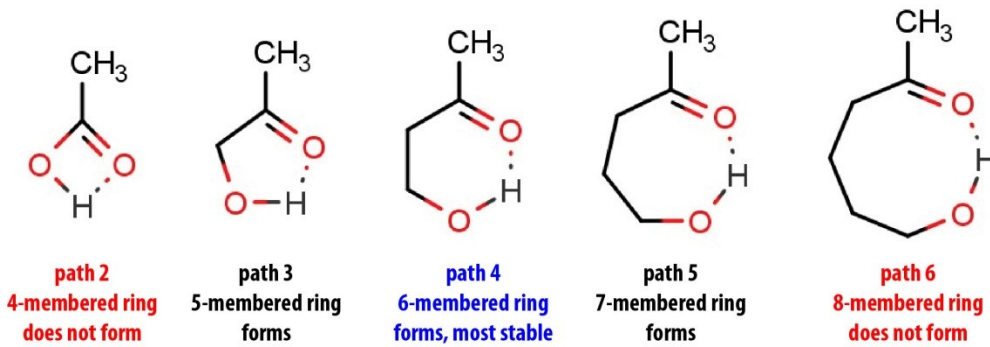
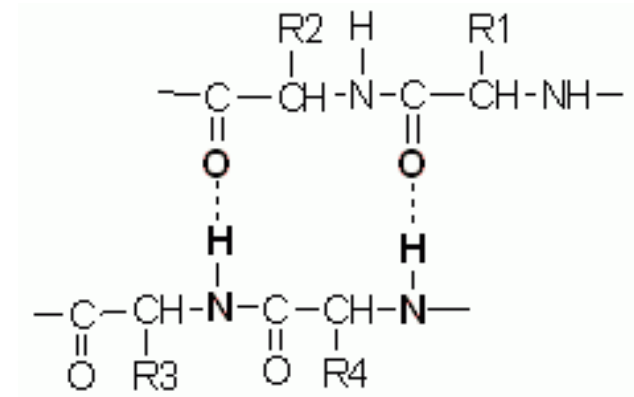
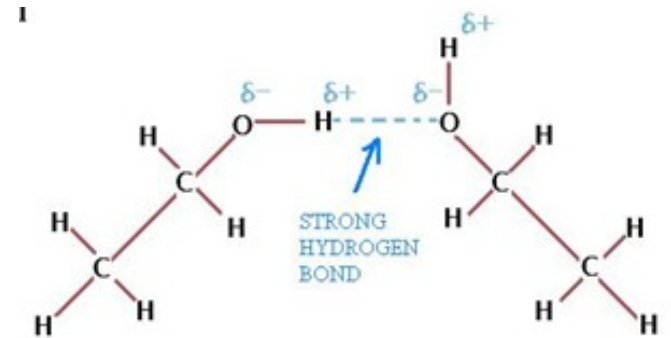
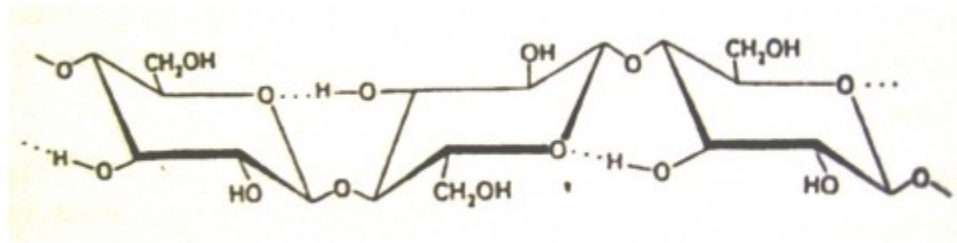
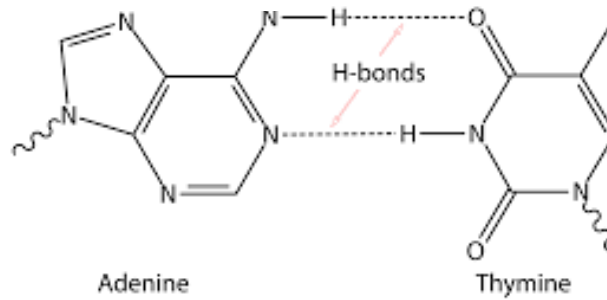
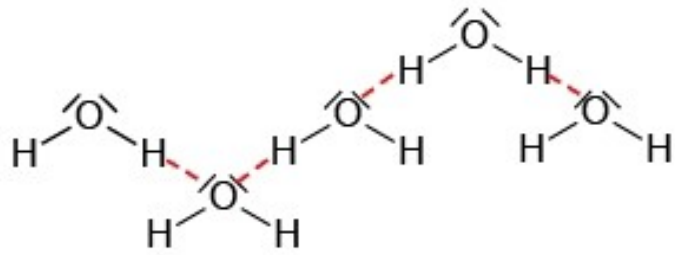


Protože má atom vodíku pouze jeden elektron, dojde při vytvoření vazby k výrazně elektronegativnímu prvku ke značnému odhalení jeho atomového jádra, tedy kladně nabitého protonu. Vzniklý parciální kladný náboj na atomu vodíku může poutat nevazebné elektronové páry okolních molekul (v případě intramolekulární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

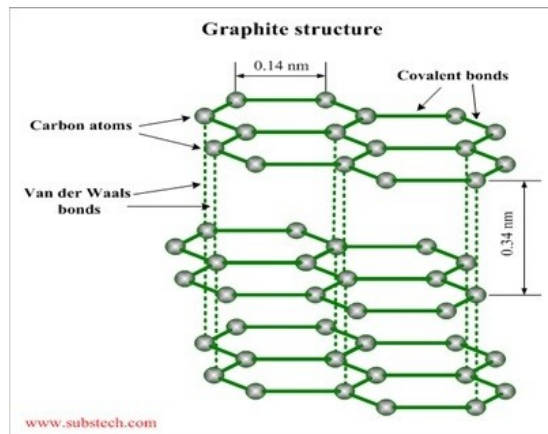
Indukční interakce (polarizační interakce, Debyeho efekt): interakce typu dipól-indukovaný dipól. Permanentní dipól jedné molekuly je schopen indukovat dipólový moment v druhé molekule. Pokud permanentní dipól přestane působit, zmizí také indukovaný dipól druhé molekuly. Energie interakce závisí na vzdálenosti, 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 oscilací, 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 překrývajícími elektronovými hustotami 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}	



Tvar molekul

Lewisovy vzorce

Elektronová konfigurace mnoha iontů odpovídá konfiguraci vzácného plynu.

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

Např. elektronová konfigurace obou částic v KCl je:

K^+ má konfiguraci [Ar]

Cl^- má konfiguraci [Ar]

Další elektrony v atomu se obvykle chemické vazby neúčastní.

Bez výjimek platí oktetové pravidlo pouze pro prvky 2. periody.

Počet sigma vazeb

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

Počet valenčních elektronů

Počet valenčních elektronů je číselně pořadí skupiny

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

Počet volných elektronových párů

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

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

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

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

Formální náboj

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

Formální náboje by měly být co nejbližší nule.

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

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



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

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

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

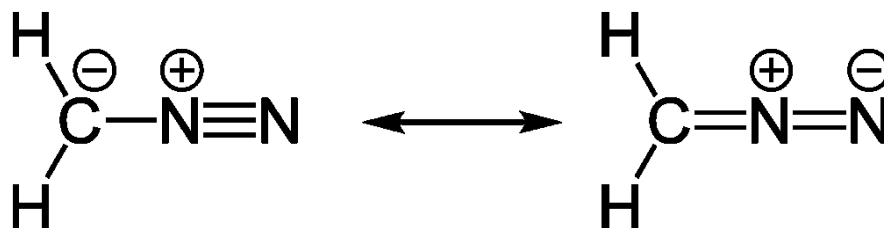


$$\text{For Cl, FC} = 7 - (1 + 6) = 0$$

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

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

diazomethan



Počet cyklů a násobných vazeb

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Cykly a násobné vazby

Obecný vzorec i pro molekuly s hypervalentními atomy.

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

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

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

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

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

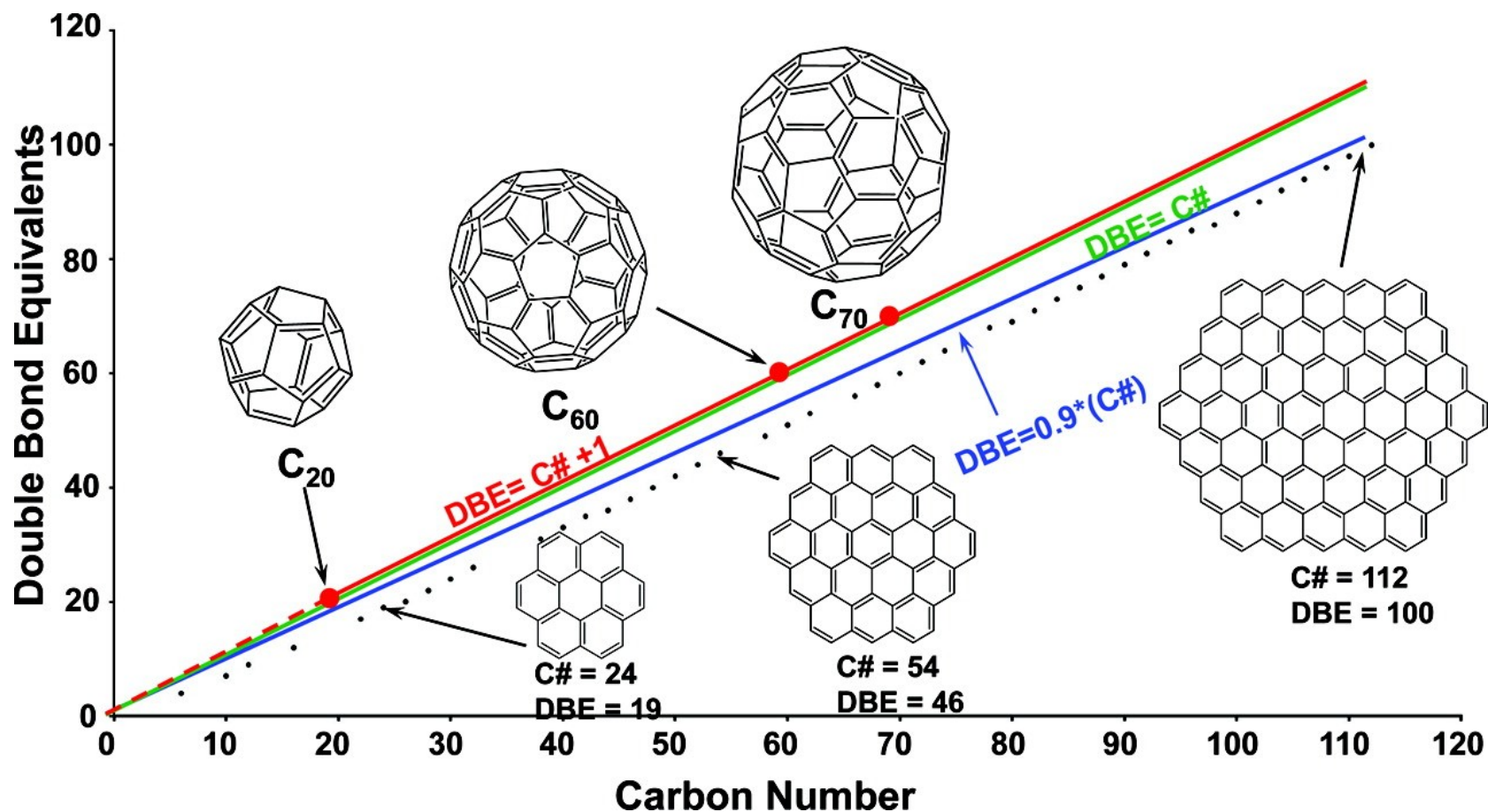
kde a, c, d, e, f = počet 1, 3, 4, 5 a 6 valentních atomů

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

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

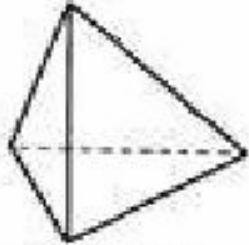
Pellegrin V. : *J. Chem. Educ.* 60, 1983, 626-633

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



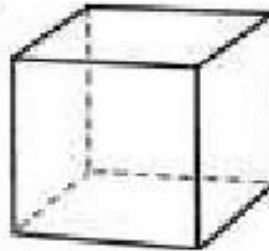
Eulerův vzorec

$$F + V - E = 2$$



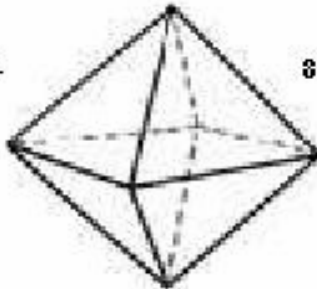
Tetrahedron

4 vertices. 6 edges. 4 faces.



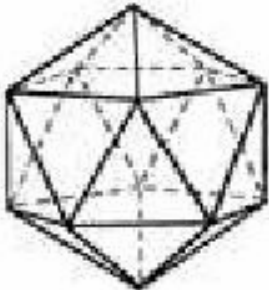
Cube

8 vertices. 12 edges. 6 faces.



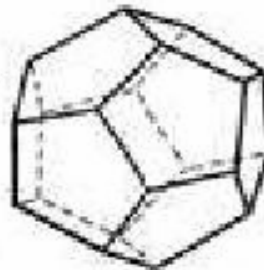
Octahedron

6 vertices. 12 edges. 8 faces.



Icosahedron

12 vertices. 30 edges. 20 faces.



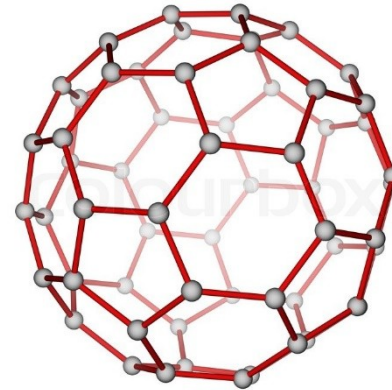
Dodecahedron

20 vertices. 30 edges. 12 faces.

V = počet vrcholů (vertices)

E = počet hran (edges)

F = počet ploch (faces)



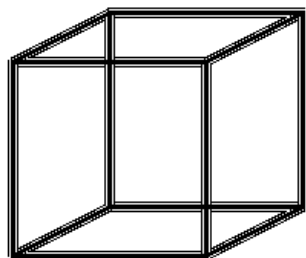
32 faces
(20 hexagonal)
(12 pentagonal)
90 edges
60 vertices

Fulleren C_{60}

Konvexní polyedry (Platónovská tělesa)

Eulerův vzorec

3D



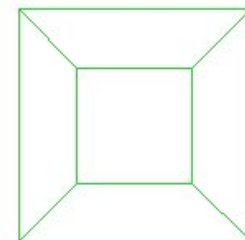
$$E = e$$

$$V = v$$

$$F - 1 = f$$



2D



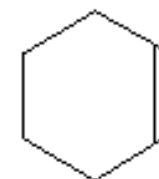
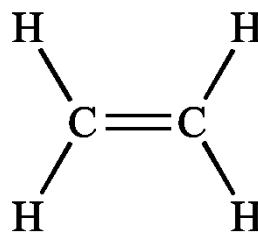
Cyklické a nenasycené molekuly

$$v - e + f = 1$$

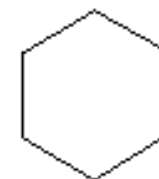
v = počet vrcholů (vertices)

e = počet hran (edges)

f = počet ploch (faces)



cyclohexene



cyclohexane

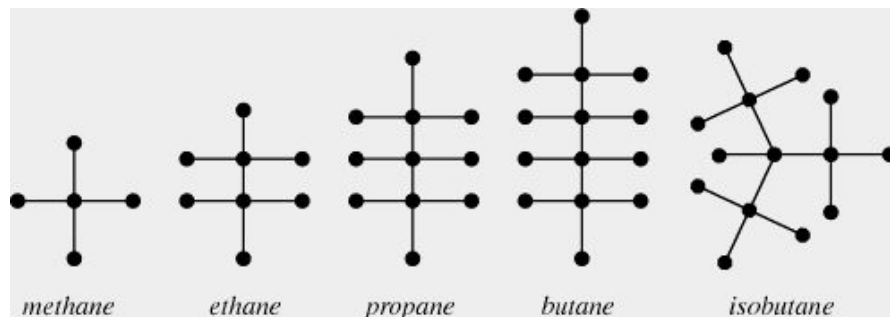
Alifatické nasycené molekuly

$$v - e + 0 = 1$$

v = počet vrcholů (vertices)

e = počet hran (edges)

f = počet ploch (faces) = 0



Počet valenčních elektronů

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

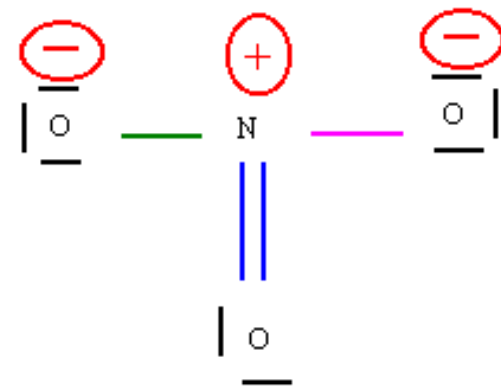
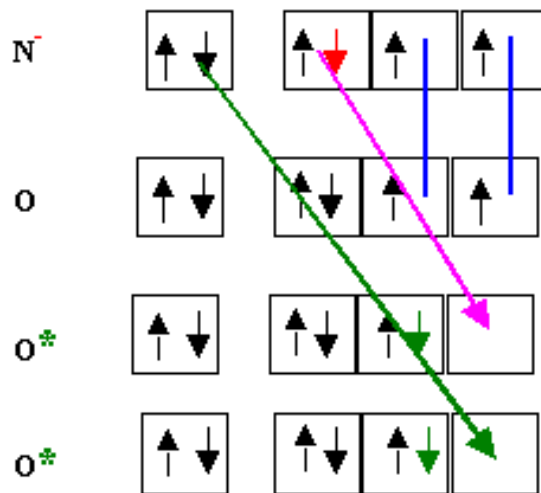
Group	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
<i>Number of electrons in valence shell</i>	1	2	3	4	5	6	7	8 (except He)
Period 1	H ·							He :
Period 2	Li ·	Be :	·B·	·C·	·N·	·O·	·F·	:Ne:
Period 3	Na ·	Mg :	·Al·	·Si·	·P·	·S·	·Cl·	:Ar:
Period 4	K ·	Ca :	·Ga·	·Ge·	·As·	·Se·	·Br·	:Kr:
Period 5	Rb ·	Sr :	·In·	·Sn·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



Určování Lewisových struktur

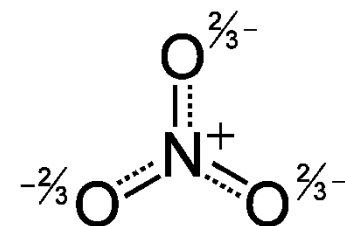
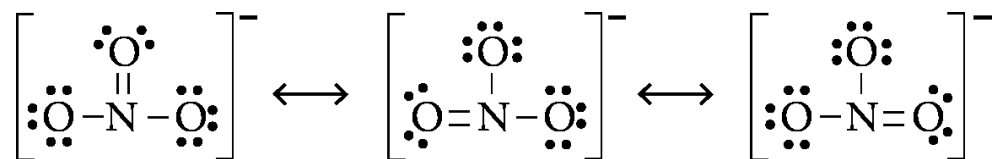
1. Určit celkový počet valenčních elektronů každého atomu.
2. Shromáždit atomy kolem centrálního atomu (tj. atomu s nejnižší elektronegativitou).
3. Naplnit oktet u atomů vázaných na centrální atom.
4. Naplnit oktet u centrálního atomu přiřazením zbylých elektronů do nevazebných elektronových párů, případně 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	•O•
F	[He]2s ² 2p ⁵	•F•
Ne	[He]2s ² 2p ⁶	•Ne•



Rezonanční struktury

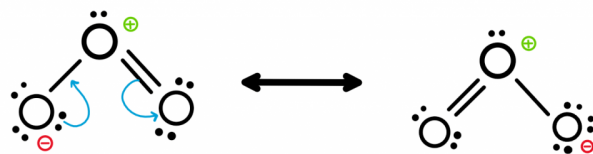
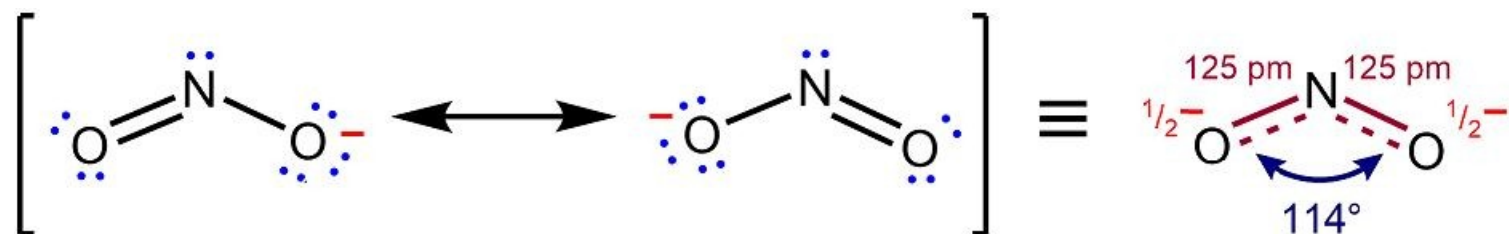
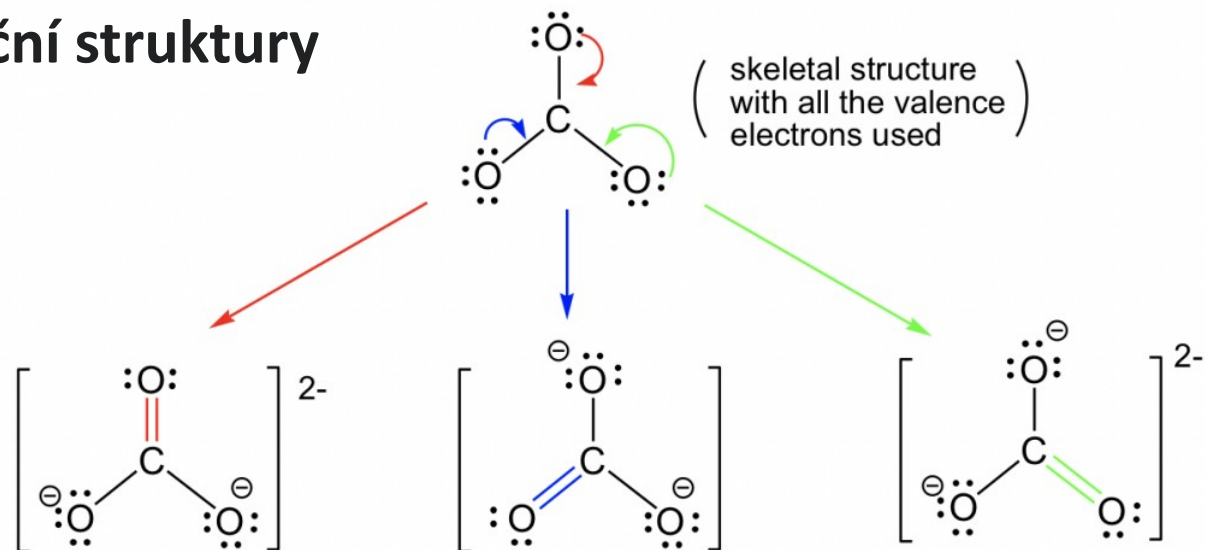
Rezonanční struktura je vzorec jedné z hraničních struktur dané sloučeniny. Rezonanční struktury se používají pro sloučeniny, jejichž strukturu nelze spolehlivě vyjádřit jedním vzorcem. Jednotlivé rezonanční struktury mezi sebe neustále přecházejí (což se značí obousměrnou šipkou \leftrightarrow).



Pravidla psaní rezonančních struktur

1. Ve strukturních vzorcích je nutné vyznačit vazby, nepárové elektrony, náboje a nejlépe i volné elektronové páry.
2. Nelze měnit polohu atomů a jejich vazebné umístění (tzn. nelze přesouvat σ -vazby).
3. Mohou se přemísťovat pouze π -elektrony, nepárové elektrony a volné elektronové páry.
4. Součet všech π -elektronů, nespárovaných elektronů a volných elektronových párů musí být stejný. Také celkový náboj molekuly musí být stejný.
5. Musí být dodrženo „oktetové pravidlo“: součet všech elektronů v „širokém“ okolí atomu musí být ≤ 8 .

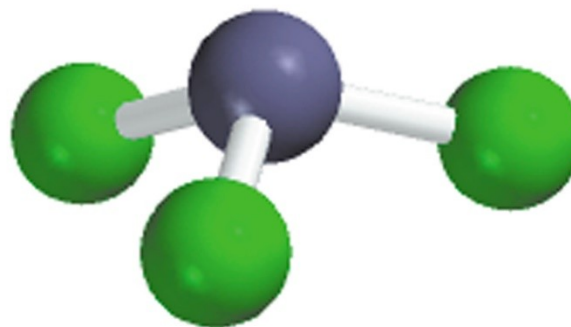
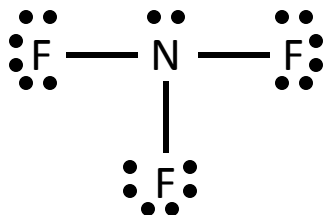
Rezonanční struktury



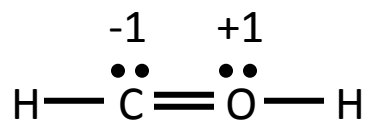
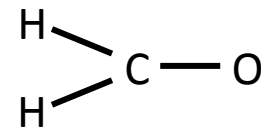
Příklad: Lewisova struktura NF_3

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 (CH_2O) vyberte pravděpodobnější z nich. Rozlišení proveďte pomocí formálního náboje jednotlivých atomů.



$$\text{C} - 4 e^-$$

$$\text{O} - 6 e^-$$

$$\underline{2\text{H} - 2 \times 1 e^-}$$

$$12 e^-$$

$$2 \text{ jednoduché v. } (2 \times 2) = 4$$

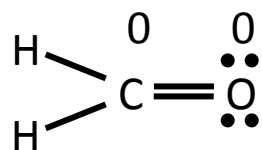
$$1 \text{ dvojná v. } = 4$$

$$\underline{2 \text{ volné páry } (2 \times 2) = 4}$$

$$\text{celkem} = 12$$

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

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



$$\text{C} - 4 e^-$$

$$\text{O} - 6 e^-$$

$$\underline{2\text{H} - 2 \times 1 e^-}$$

$$12 e^-$$

$$2 \text{ jednoduché v. } (2 \times 2) = 4$$

$$1 \text{ dvojná v. } = 4$$

$$\underline{2 \text{ volné páry } (2 \times 2) = 4}$$

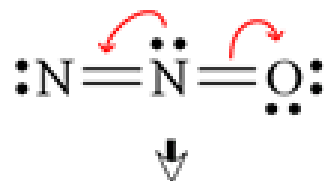
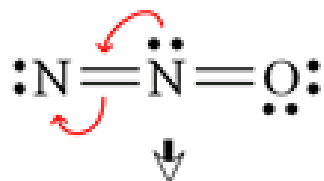
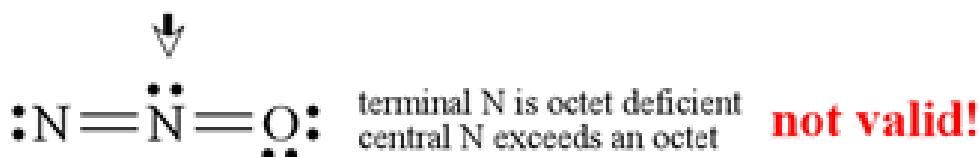
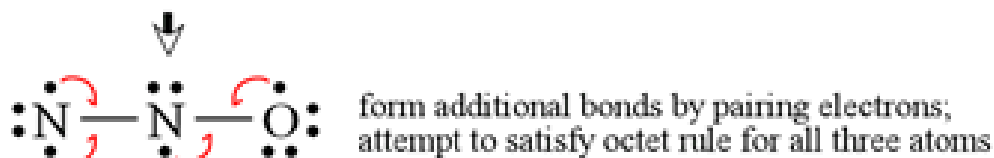
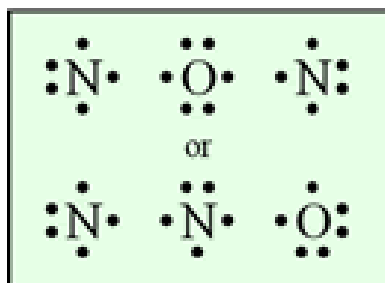
$$\text{celkem} = 12$$

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

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

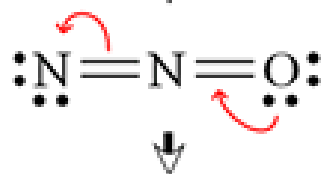
Z hlediska formálního náboje je pravděpodobnější druhá varianta.

choose skeletal structure



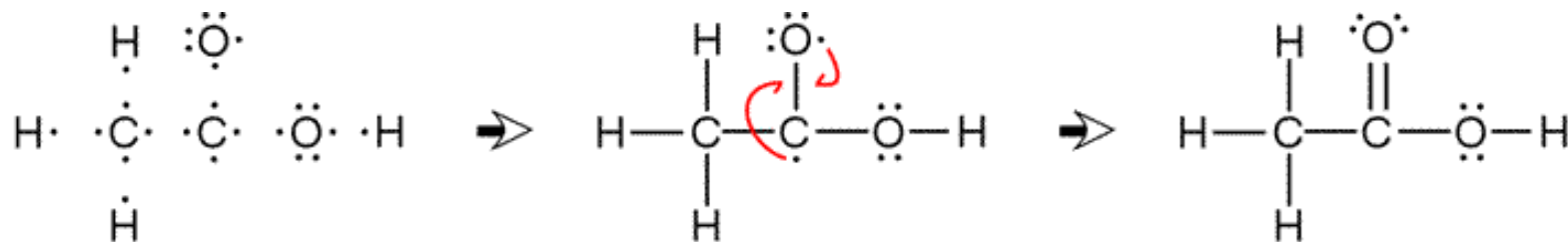
move electrons,
usually in pairs, to
generate valid structure(s)

valid!



valid!

valid!



Výjimky z oktetového pravidla

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

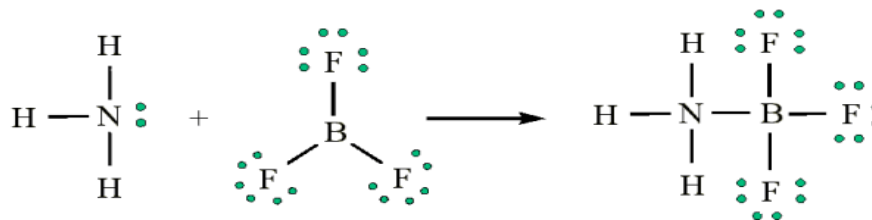
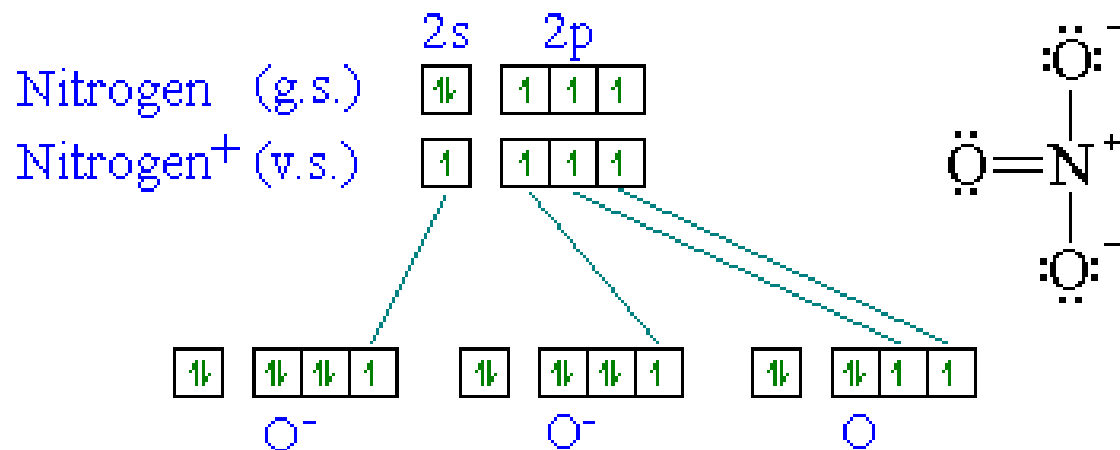


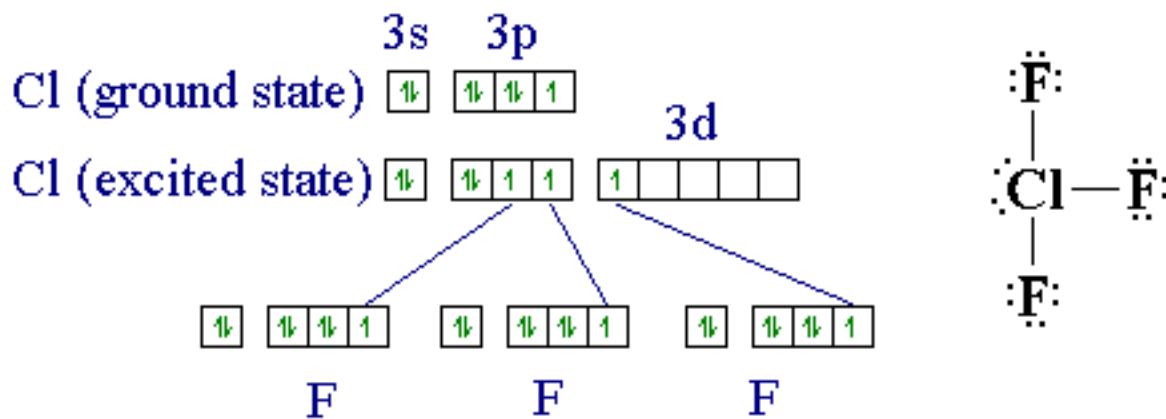
Table 9.7 Lewis Structures in Which the Central Atom Exceeds an Octet

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

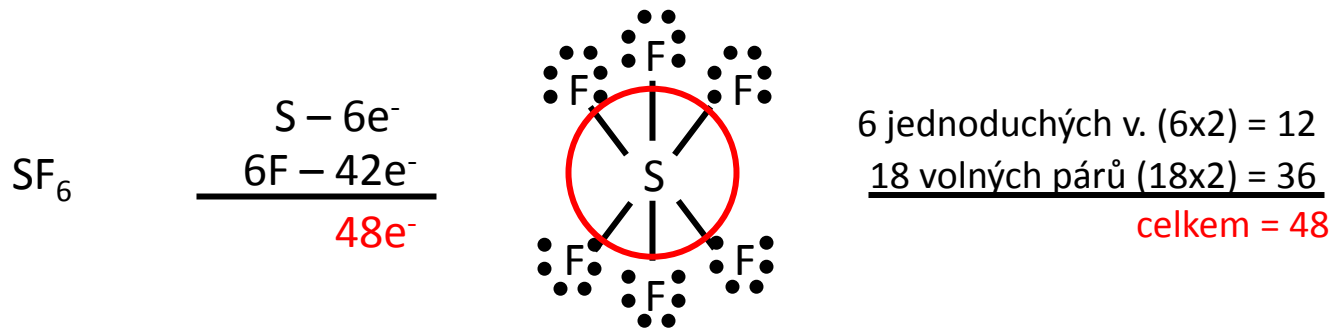
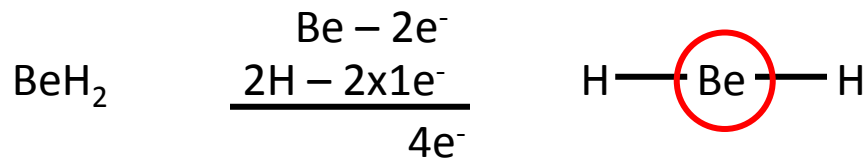
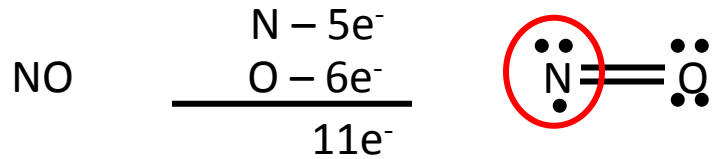
Splňuje oktetové pravidlo



Nesplňuje oktetové pravidlo



Příklad: Výjimky z oktetového pravidla



Počet vazebných elektronů

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

Pravidlo 8 – N

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

Platí pouze tehdy, je-li splněno oktetové pravidlo.

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

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

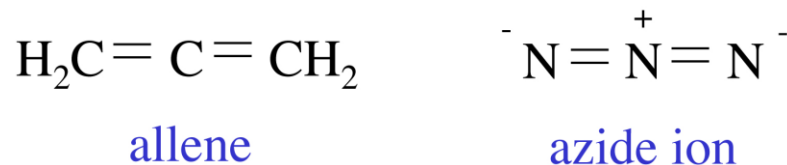
Chalkogeny: v molekule kyslíku O_2 je jedna dvojná vazba, zatímco atom síry je v molekule S_8 , resp. v řetězcích $-S-S-S-S-$, vázána dvěma jednoduchými vazbami ($8 - N = 8 - 6 = 2$).

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

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

Izoelektronové částice

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



Příklad:

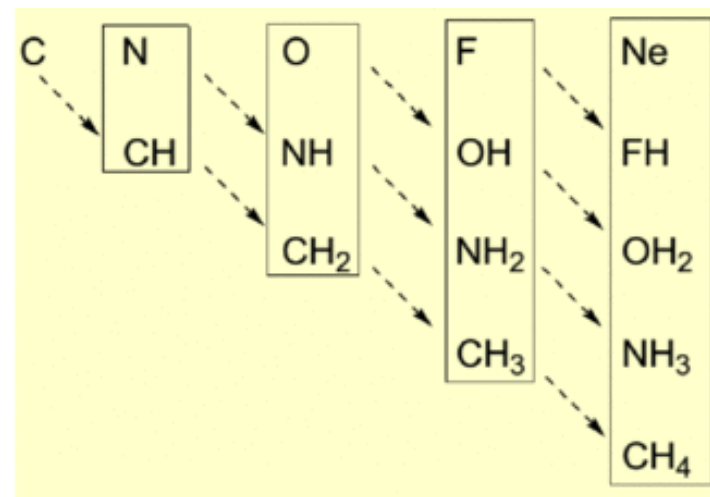
- 1) Na^+ má 10 elektronů, Ca^{2+} má také 10 elektronů. Jsou tedy izoelektronové.
- 2) CO (oxid uhelnatý) má $6 + 8 = 14$ elektronů, N_2 (dusík) has $2 \times 7 = 14$ elektronů. jsou tedy izoelektronové.
- 3) CH_3COCH_3 a $\text{H}_3\text{CN}=\text{NCH}_3$ mají tentýž počet elektronů, ale různou elektronovou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

Grimmovo pravidlo posuvu

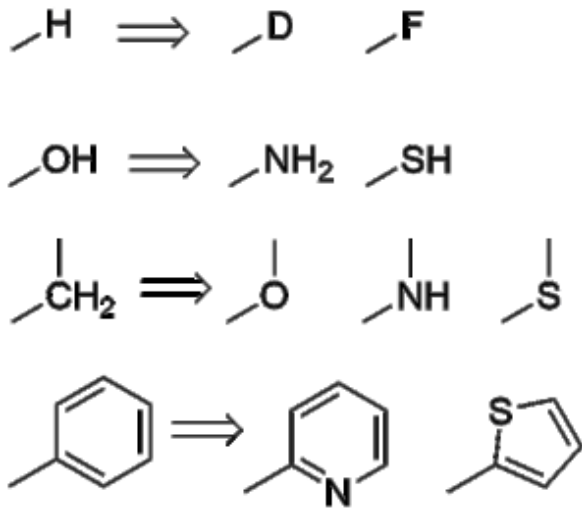
Grimm (1925): Atom prvku, který stojí před vzácným plynem o 1-4 místa (skupiny IV.A – VII.A), mění své vlastnosti sloučením s atomy vodíku v počtu $n \leq 4$ tak, že vzniklý komplex se chová jako **pseudoatom**, analogický prvku, jenž stojí v periodické soustavě o n míst napravo.

	Group 4A	Group 5A	Group 6A	Group 7A	Group 8A	
N° of e ⁻	6	7	8	9	10	11
	C	N	O	F	Ne	Na ⁺
	H ⁻ ↘ 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 ⁺



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



Monovalent bioisosteres

F, H

OH, NH

F, OH, NH, or CH₃ for H

SH, OH

Cl, Br, CF₃

Divalent bioisosteres

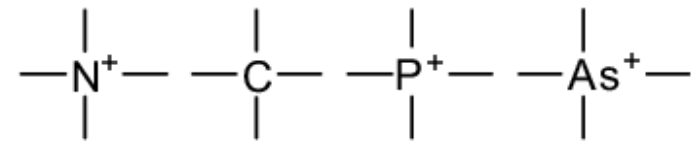
—C=S, —C=O, —C=NH, —C=C—

Trivalent atoms or groups

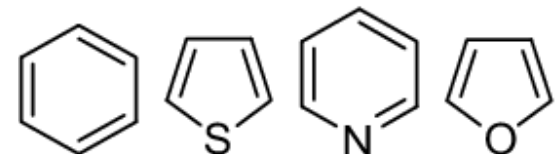
—CH=, —N=

—P=, —As=

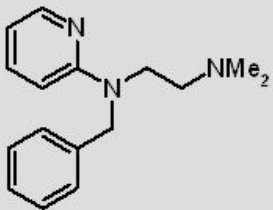
Tetrasubstituted atoms



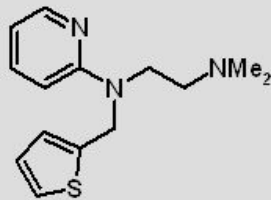
Ring equivalents



Hinsberg's Ring Equivalents



Tripelennamine



Methaphenilene

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

Teorie hybridizace

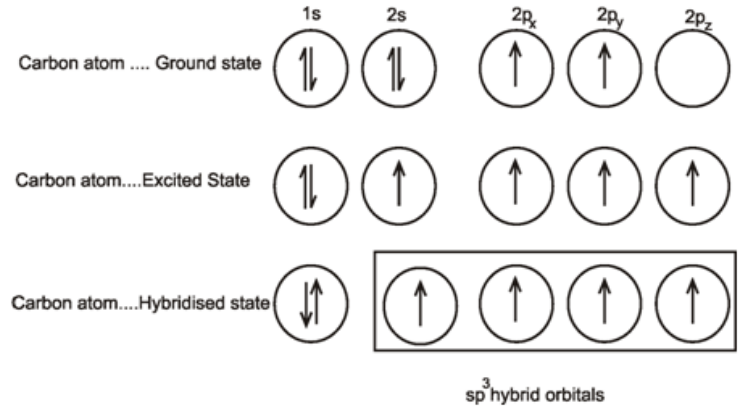
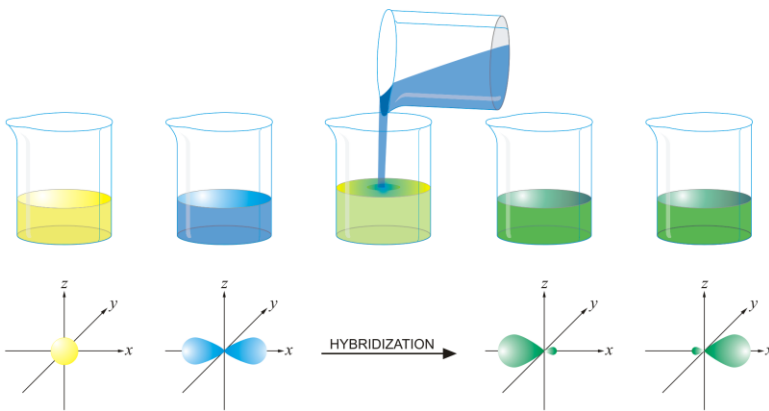
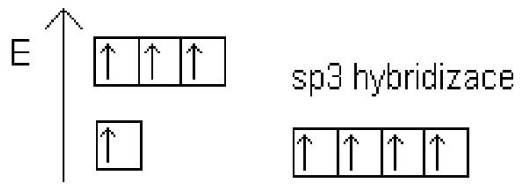
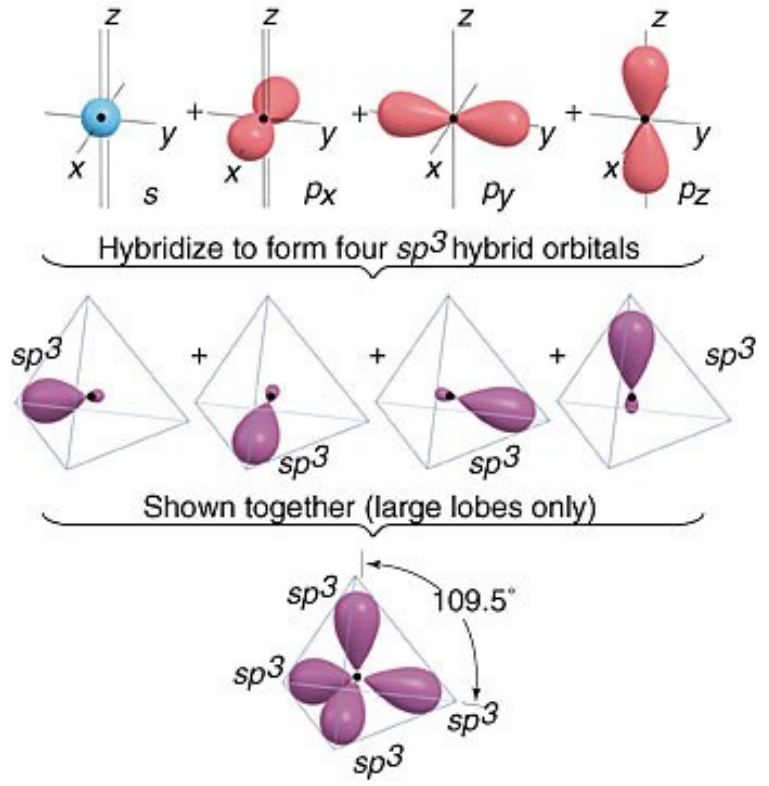
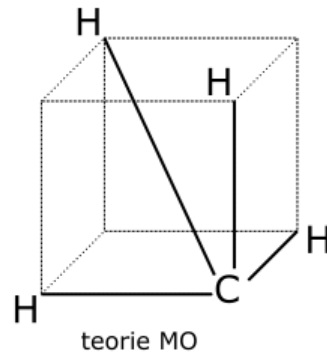
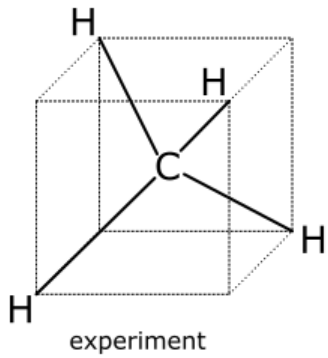
= založena na představě hybridizace (směšování AO) - opět vychází z teorie superpozice stavů \Rightarrow lineární kombinace AO nalezených řešením Schrödingerovy rovnice jsou pro umístění elektronů právě tak vhodnými orbitaly jako původní AO. Umožňuje vysvětlit i případy, geometrie AO atomů jež vytvářejí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

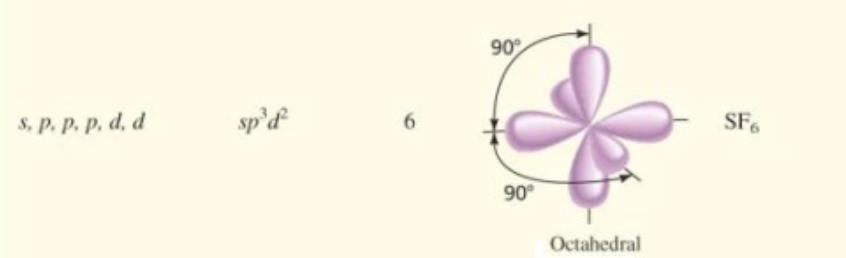
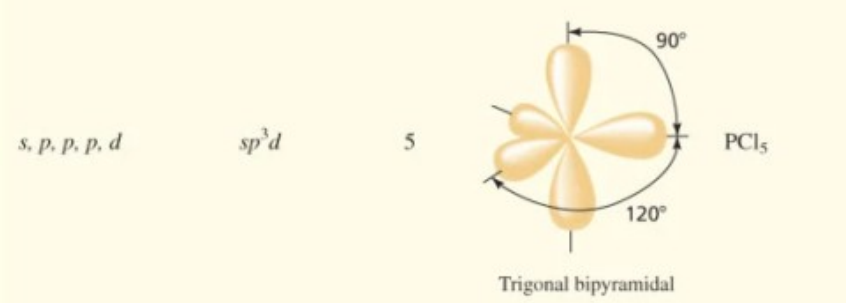
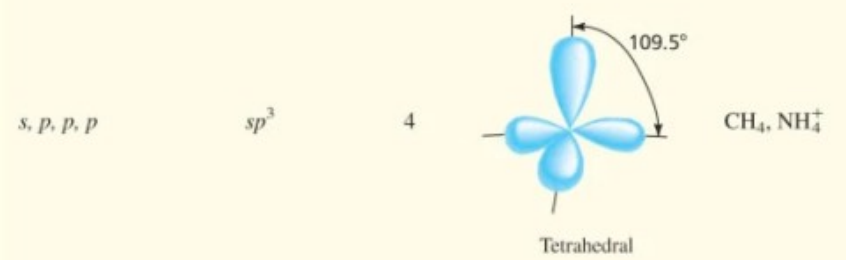
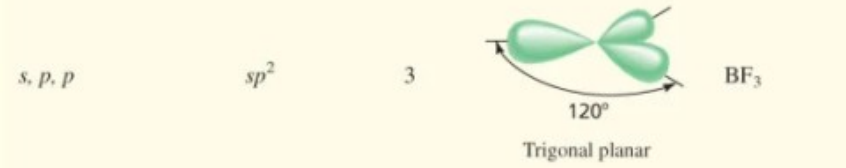
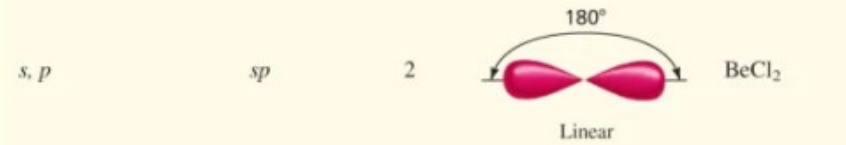
Podmínky:

- 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



Pure Atomic Orbitals of the Central Atom	Hybridization of the Central Atom	Number of Hybrid Orbitals	Shape of Hybrid Orbitals	Examples
--	-----------------------------------	---------------------------	--------------------------	----------



Počet orbitalů zahrnutých do hybridizace

Počet orbitalů zahrnutých do hybridizace (H):

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

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

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

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

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

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

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

Počet orbitalů zahrnutých do hybridizace

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

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

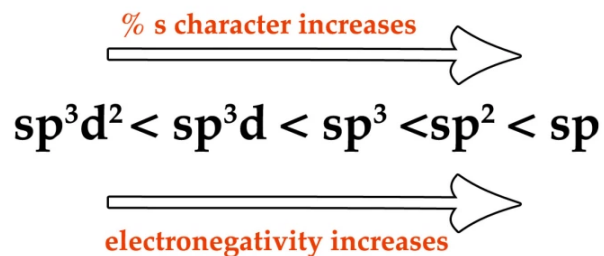
HP = hybridization power

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

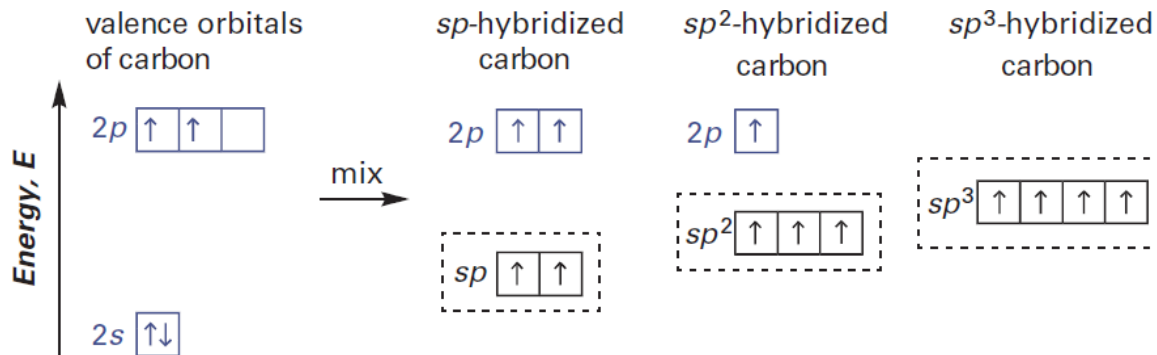
s- a p-charakter hybridních orbitalů

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

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



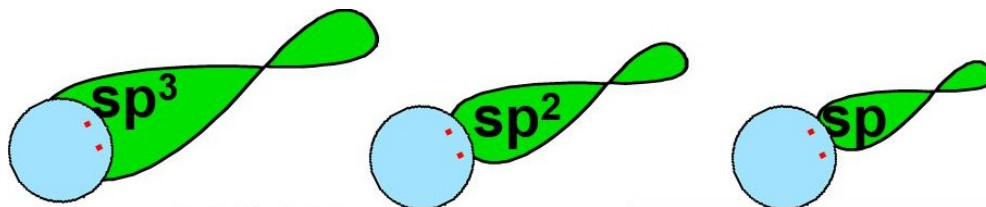
s-orbitaly mají nižší energii než p-orbitaly. Větší s-charakter hybridního orbitalu snižuje energii hybridních orbitalů a proto se více podobají s-orbitalům. Větší p-charakter zvyšuje energii hybridních orbitalů a proto se tyto více podobají p-orbitalům.



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

Elektronegativita a hybridizace

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



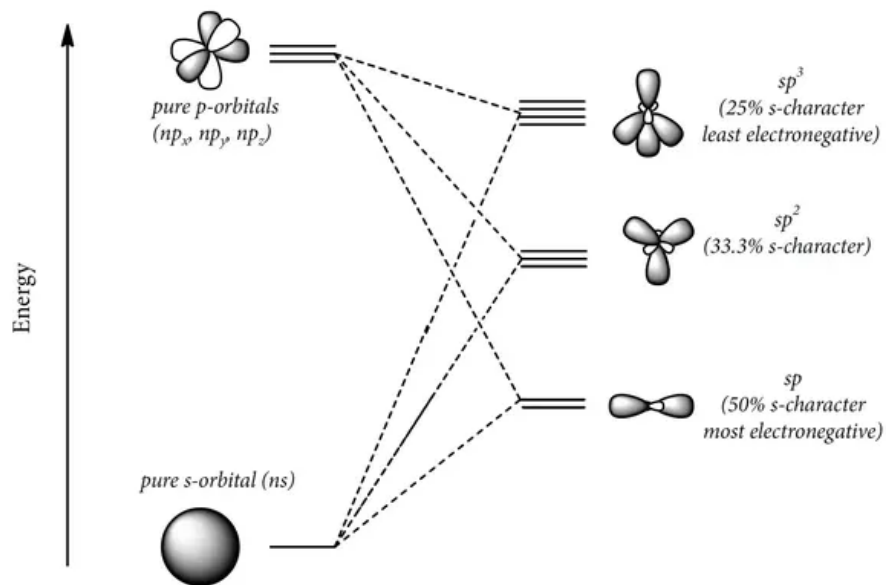
Orbital Size order :
 $sp^3 > sp^2 > sp$
Electronegativity order:
 $sp > sp^2 > sp^3$

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

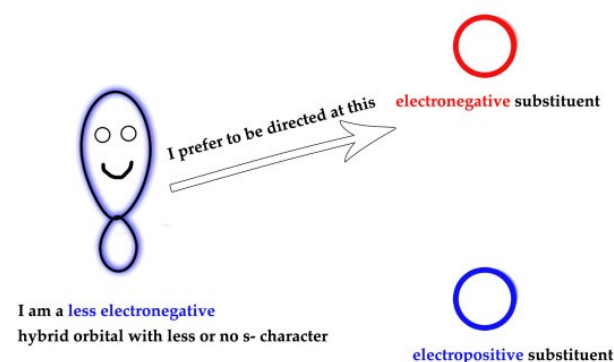
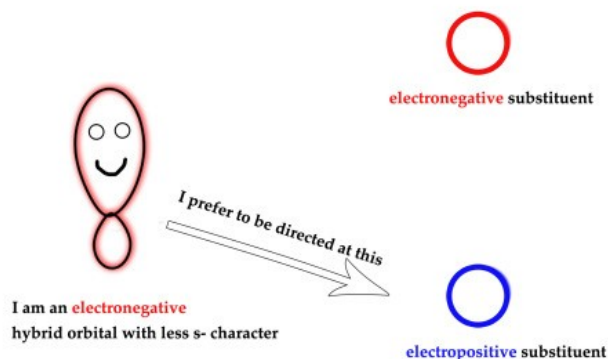
Bentovo pravidlo

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

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



© 2016 Aniruddha Mukherji

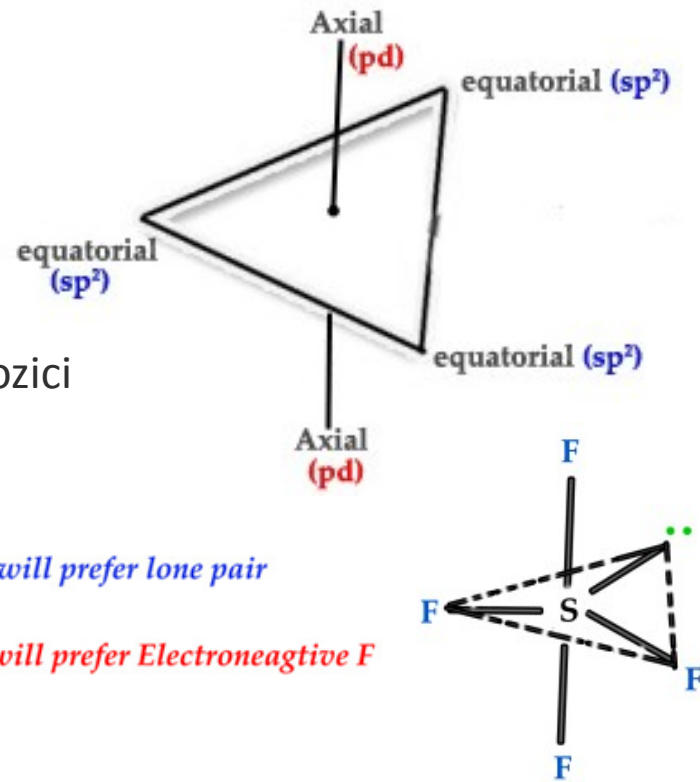


Příklad

Fluorid siřičitý (SF_4)

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

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



According to Bent's rule,

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

Axial position $pd \rightarrow$ no s character \rightarrow will prefer Electronegative F

Difluorid trichlorid fosforečný (PCl_3F_2)

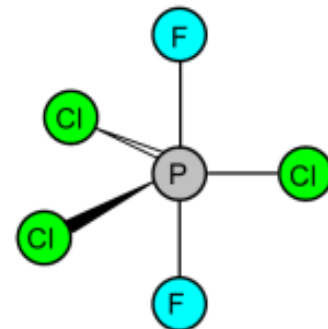
Molekula PCl_3F_2 má obsahuje 3 atomy chloru a 2 atomy fluoru, hybridizaci sp^3d a geometrii trigonální bipyramidy (TBP).

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

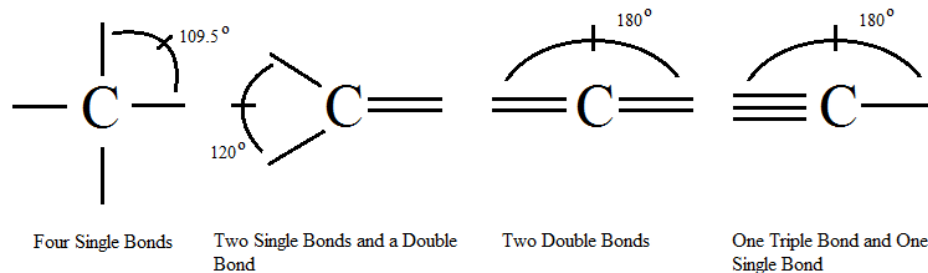
According to Bent's rule,

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

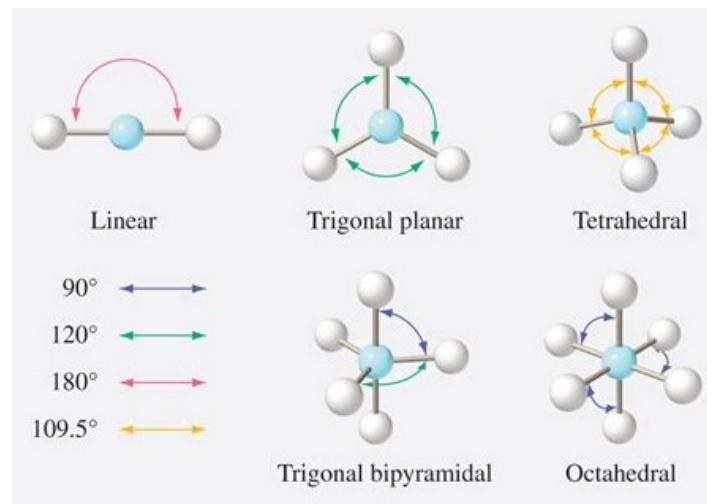
Axial position $pd \rightarrow$ no s character \rightarrow will prefer Electronegative F



Hybridizace a vazebný úhel



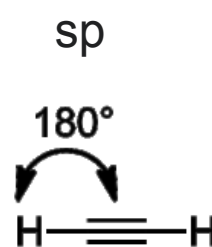
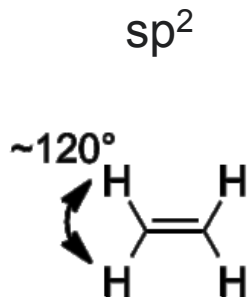
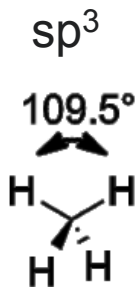
Hybridizace	% p-charakter	Vazebný úhel
bez	100 %	90°
sp^3	75 %	$109,5^\circ$
sp^2	66,6 %	120°
sp	50 %	180°



Bentovo pravidlo a vazebný úhel

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

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



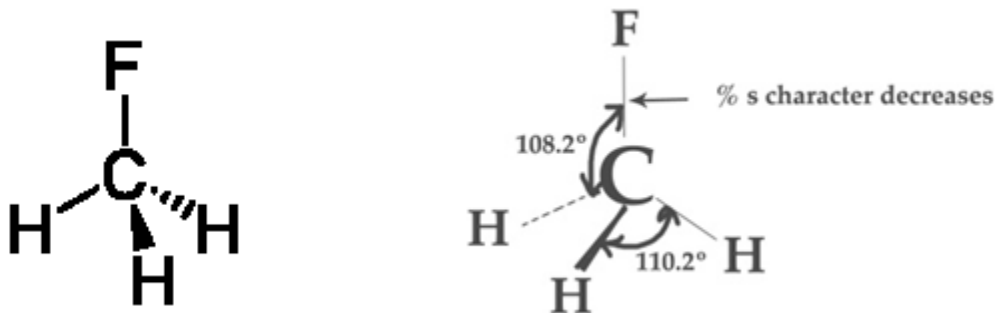
Příklad

Methyl fluorid (CH₃F)

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

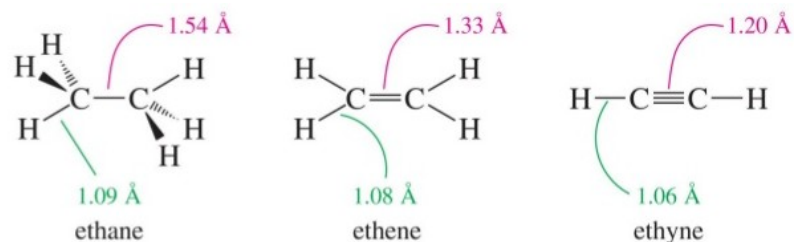
Podle Bentova pravidla orbital s menším s-charakterem bude orientován směrem k více elektronegativnímu prvku – tudíž vazba C-F má menší s-charakter ve srovnání s C-H vazbami a vazebný úhel se zmenší (experimentálně je H-C-F 108.2°) oproti vazebnému úhlu v methanu (109.5°).

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



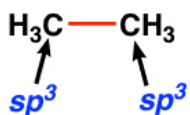
Hybridizace a délka vazby

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

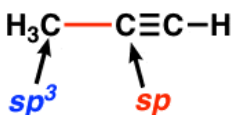


The six types of carbon-carbon σ -bonds

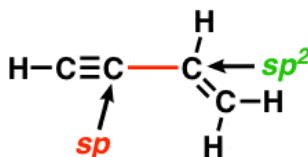
sp^3-sp^3 σ -bond



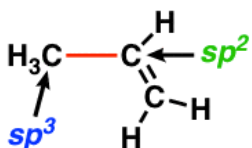
sp^3-sp σ -bond



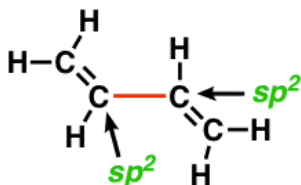
$sp-sp^2$ σ -bond



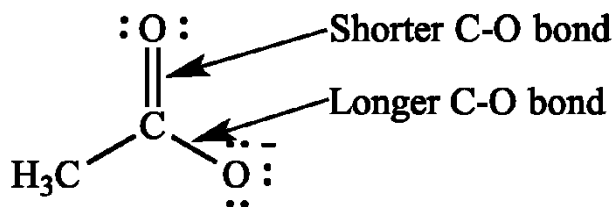
sp^3-sp^2 σ -bond



sp^2-sp^2 σ -bond



$sp-sp$ σ -bond



Representative bond lengths:

sp^3-sp^3 154 pm (1.54 Å)

sp^3-sp^2 150 pm (1.50 Å)

sp^3-sp 146 pm (1.46 Å)

sp^2-sp^2 147 pm (1.47 Å)

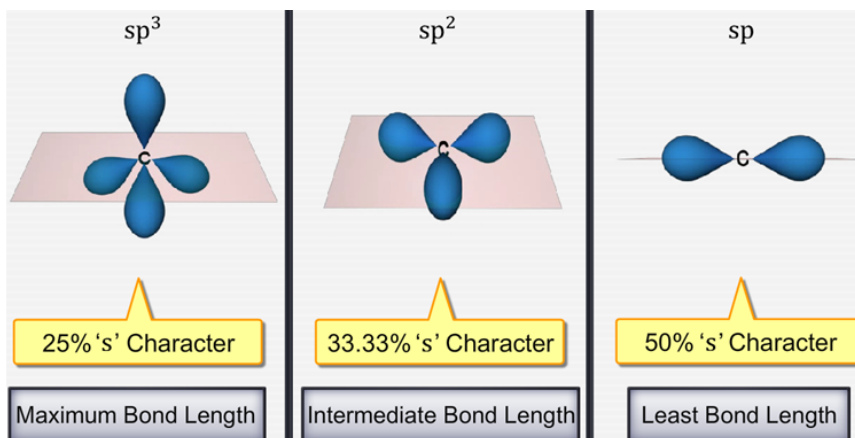
sp^2-sp 143 pm (1.43 Å)

$sp-sp$ 137 pm (1.37 Å)

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

Bentovo pravidlo a délka vazby

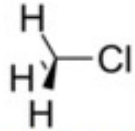
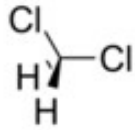
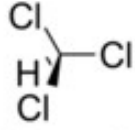
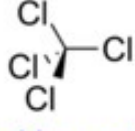
Vazby s větším s-charakterem jsou obecně kratší, s větším p-charakterem delší.



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.

C-C

	s- character	Bond Length (Å)
sp^3	$\frac{1}{4} = 25\%$	1.54
sp^2	$\frac{1}{3} = 33.33\%$	1.34
sp	$\frac{1}{2} = 50\%$	1.2

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

U vazeb s větším s-charakterem jsou obecně vyšší vazebné energie, ve srovnání s příslušnými vazbami s větším p-charakterem.

Model VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)

- model vycházející z elektrostatického 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

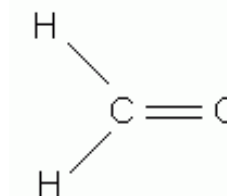
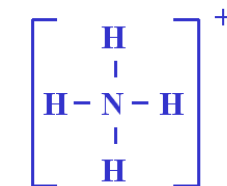
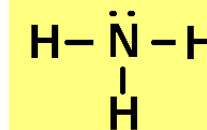
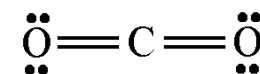
Steric number	hybridization	Structure
2	sp	linear
3	sp ²	trigonal planar
4	sp ³	tetrahedral
5	sp ³ d	trigonal bipyramidal
6	sp ³ d ²	octahedral
7	sp ³ d ³	pentagonal bipyramidal

CO₂ sterické číslo = 2

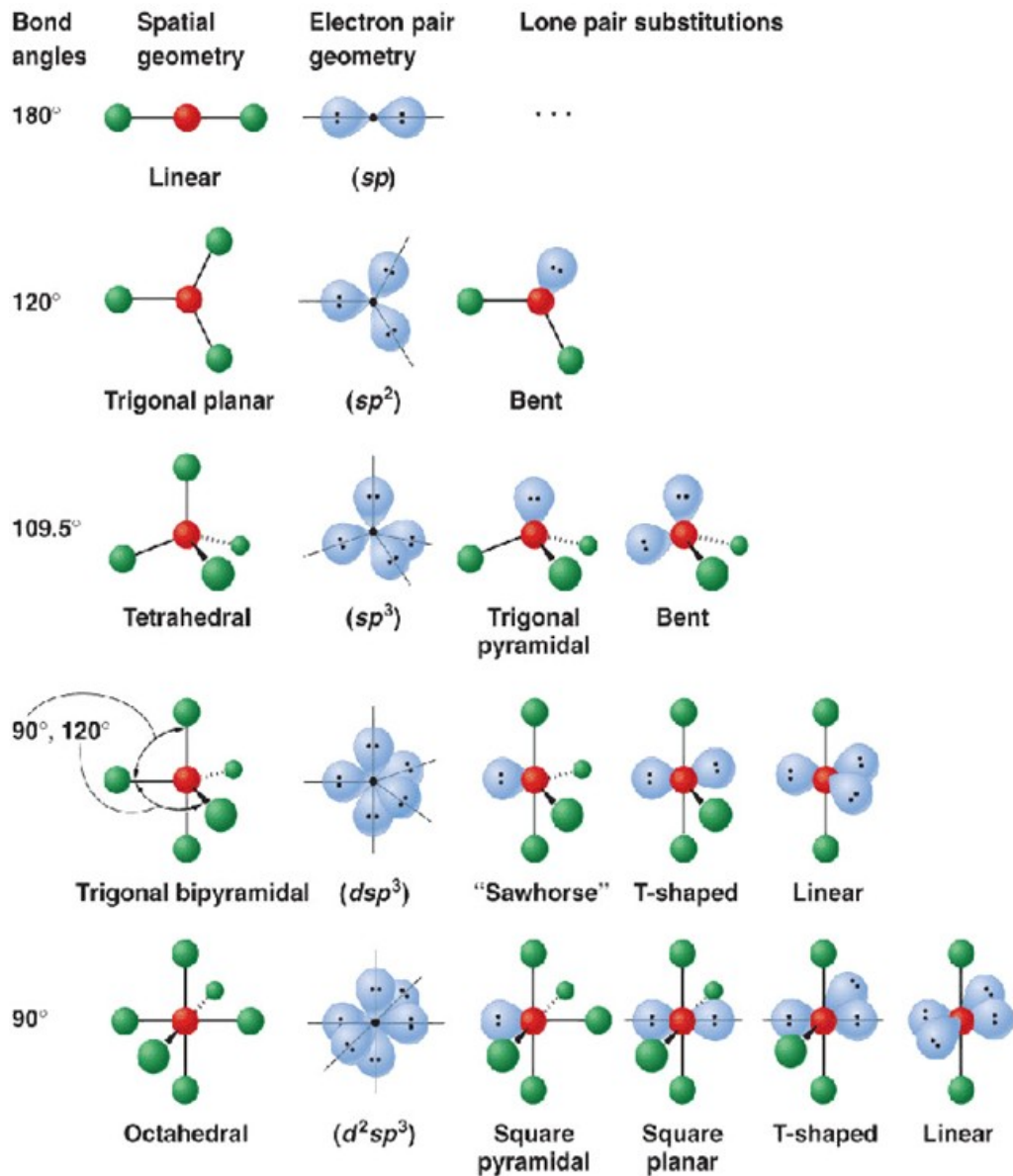
NH₃ sterické číslo = 4

NH₄⁺ sterické číslo = 4

H₂CO 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 elektronové páry	lineární ABE	1	lineární B—A—B	2
		1	AB ₂	0
rovnoběžný trojúhelník 3 elektronové páry	lineární ABE ₂	1	lomený AB ₂ E	2
		2	trojúhelník AB ₃	3
		2		0
tetraedr 4 elektronové páry	lineární ABE ₃	1	lomený AB ₂ E ₂	2
		3		2
	trigonální pyramida AB ₃ E	3	tetraedr AB ₄	4
		1		0
trigonální bipyramida 5 elektronových párů	lineární ABE ₄	1	lineární AB ₂ E ₃	2
		4	tvar T AB ₃ E ₂	3
	deformovaný tetraedr AB ₄ E	4	trigonální bipyramida AB ₅	5
		1		0
		4		0
oktaedr 6 elektronových párů	lineární ABE ₅	1	lineární AB ₂ E ₄	2
		5	tvar T AB ₃ E ₃	3
	čtverec AB ₄ E ₂	4	tetragonální pyramida AB ₅ E	5
	2	oktaedr AB ₆	6	
		1		0

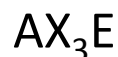
VSEPR: odhad tvaru molekuly bez Lewisova vzorce

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

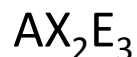
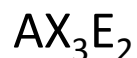
$$CN = (v/2) - 3n$$

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)

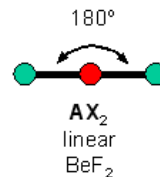


CN = 6 AX_6
 AX_5E
 AX_4E_2
 AX_3E_3
 AX_2E_4

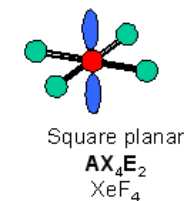
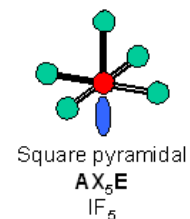
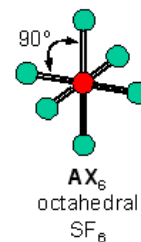
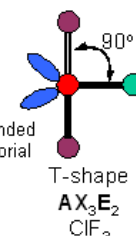
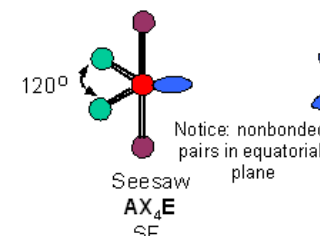
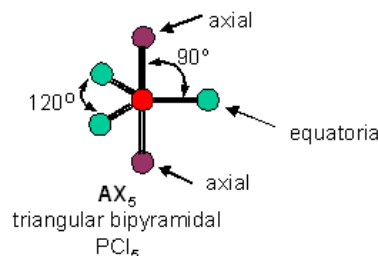
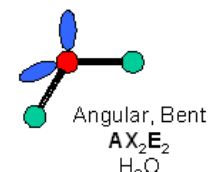
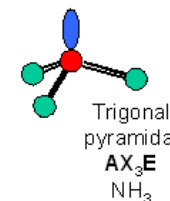
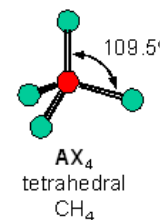
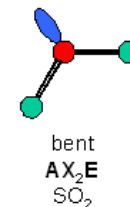
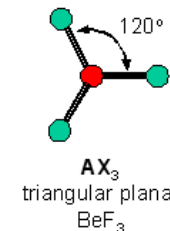
CN = 7 AX_7 (např. IF_7)

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°

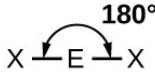
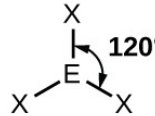
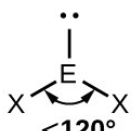
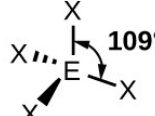
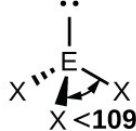

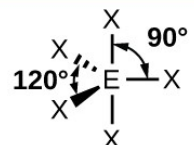
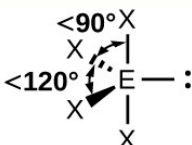
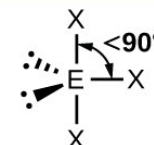
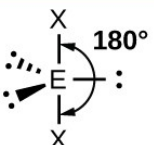
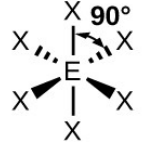
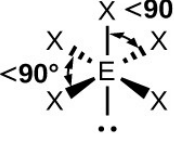
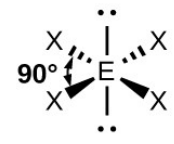
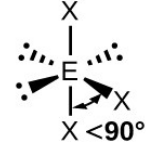
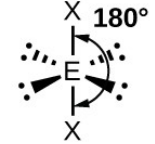
Electron Density and Molecular Geometry



● Central atom: A —● Bonded pair with atom: X
 ● Nonbonded electron pair: E



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 pyramidal</p>	 <p><<109° Bent or angular</p>		
5	 <p>120° 90° 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° <90° Square pyramid</p>	 <p>90° Square planar</p>	 <p><90° T-shape</p>	 <p>180° Linear</p>

Polarita molekuly, dipólový moment

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

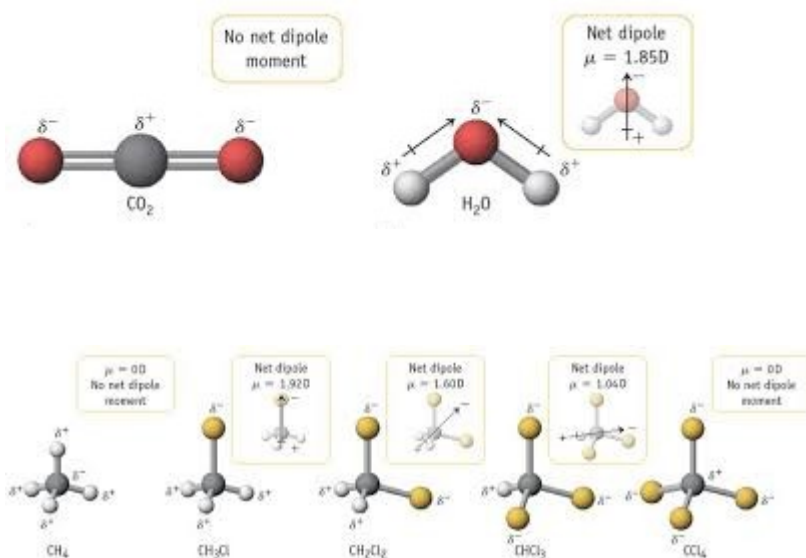
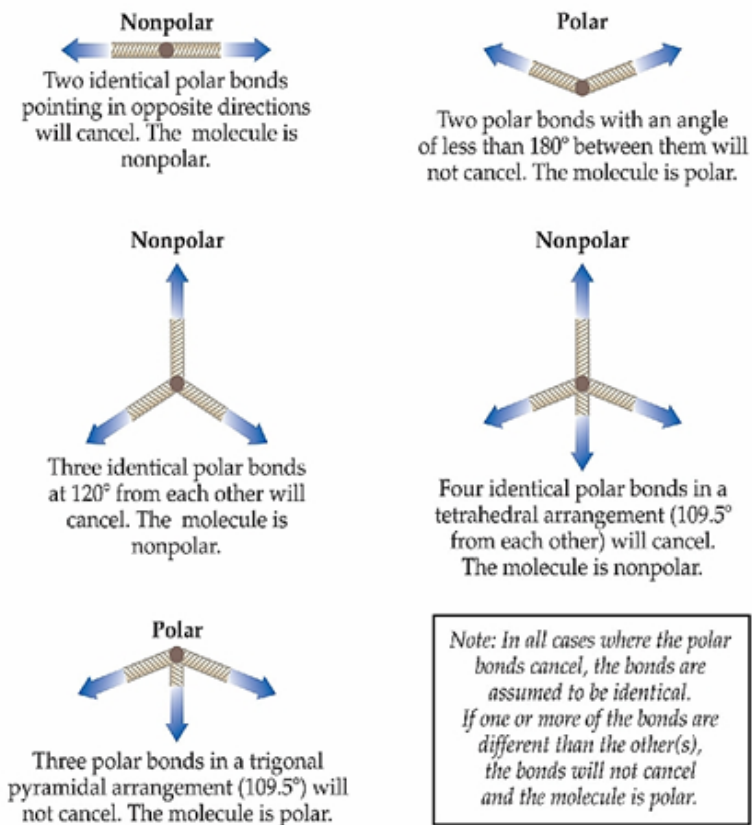


TABLE 10.3 Common Cases of Adding Dipole Moments to Determine Whether a Molecule Is Polar



Zachariasenovo pravidlo (= předchůdce VSEPR, zastaralé)

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

$2p = v$	lineární molekula typu AX_2
$2p < v$	lomená (angulární) molekula typu AX_2

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

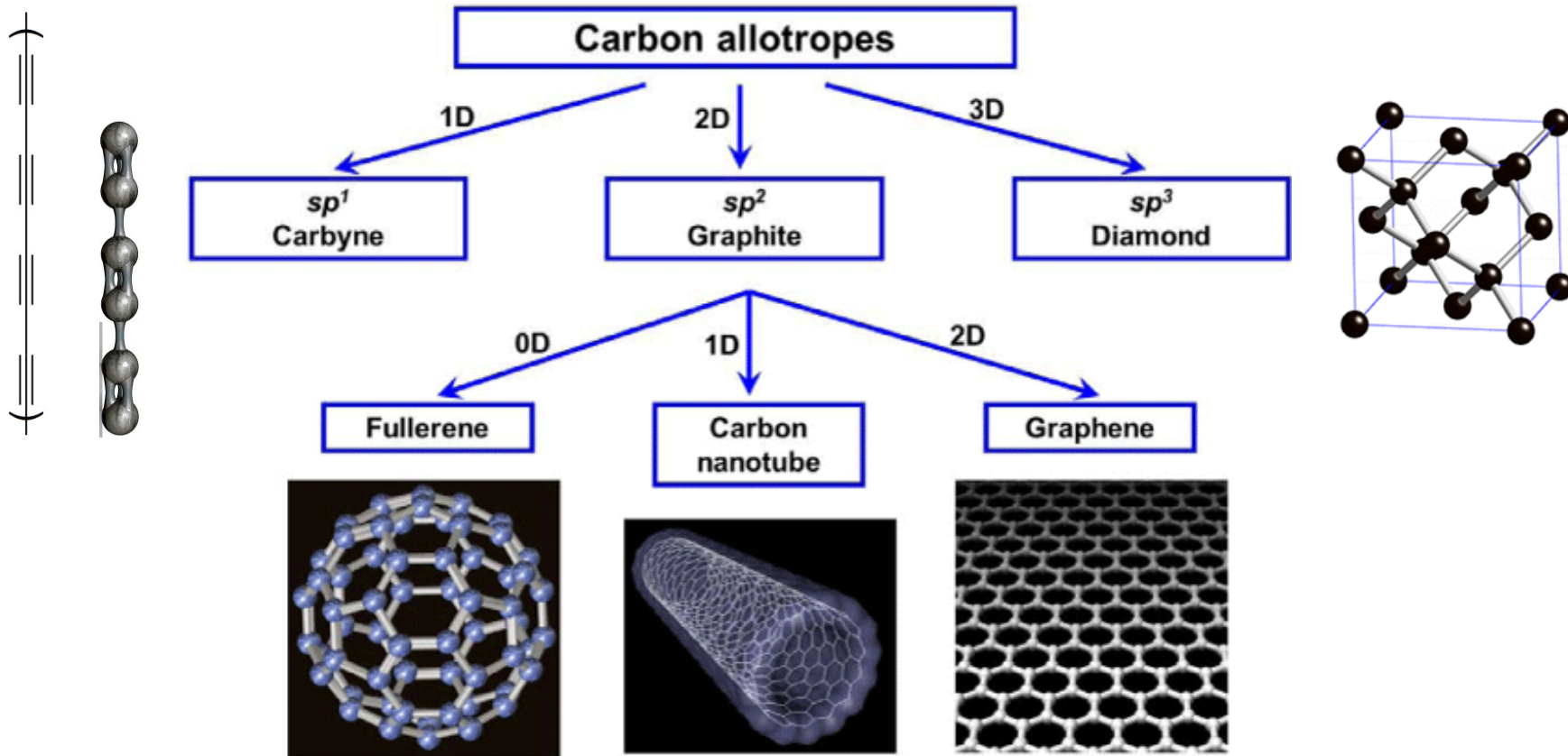
$3p = v$	planární molekula typu AX_3
$3p < v$	prostorová (pyramidální) molekula typu AX_3

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

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

Alotropické modifikace

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



Příklad: Stabilita alotropických modifikací

Stálé modifikaci je za standardních podmínek přiřazena nulová entalpie.

C (diamant) \rightarrow C (grafit)

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

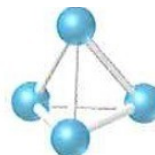
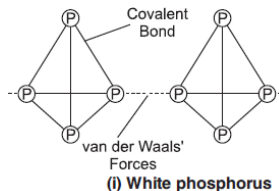
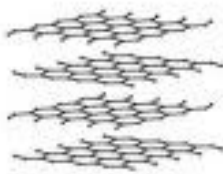
P (bílý) \rightarrow P (červený)

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

Grafit



Diamant



White phosphorus



Red phosphorus



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

Krystaly

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.

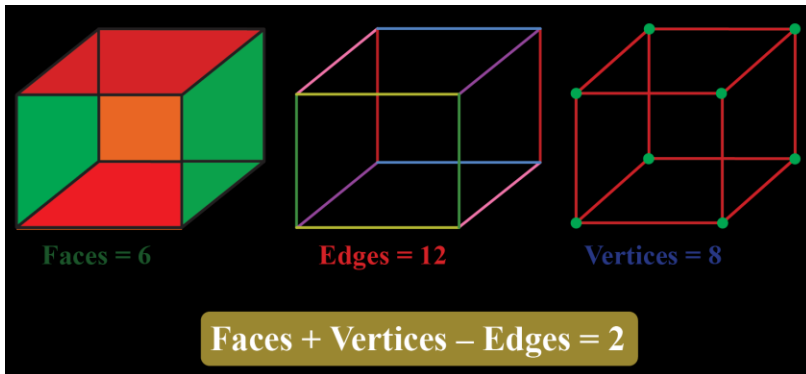
Eulerova rovnice

$$F + V - E = 2$$

V = počet vrcholů (vertices)

E = počet hran (edges)

F = počet ploch (faces)



Příklad

$$F = 8$$

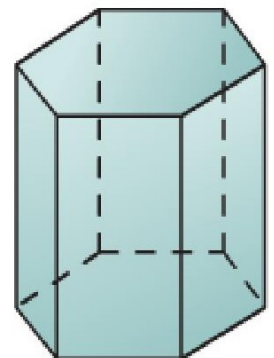
$$V = 12$$

$$E = 18$$

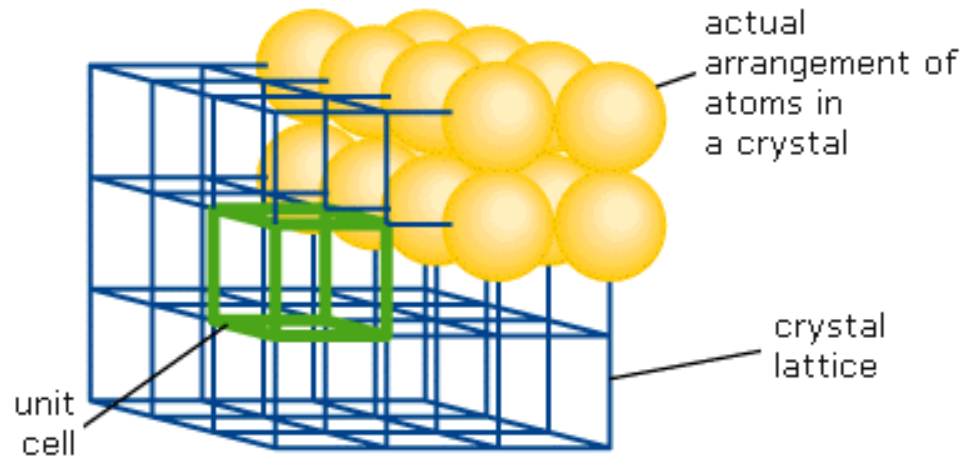
$$F + V = E + 2$$

$$8 + 12 = 18 + 2$$

$$20 = 20$$



Základní (elementární) buňka (krystalu krychlové soustavy)



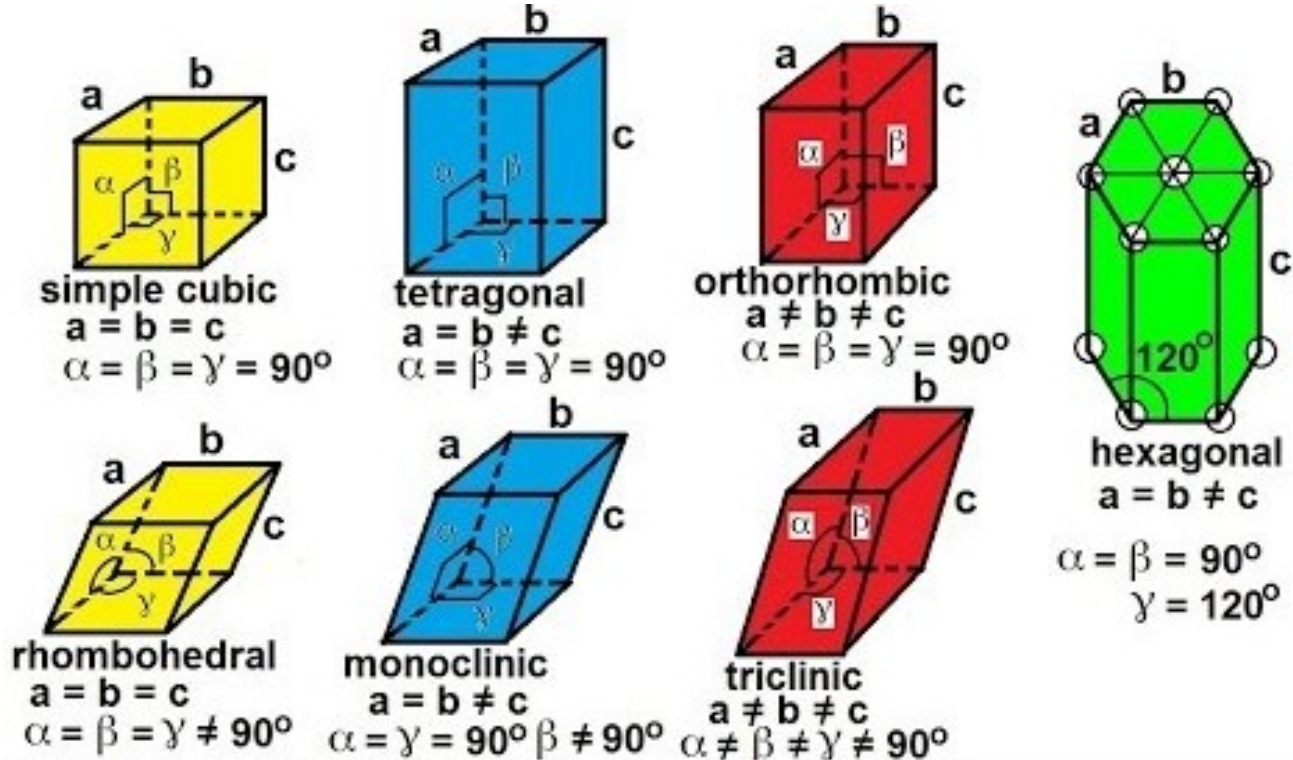
Prostorová mřížka – vychází z určitého bodu, jeho počátku a postupuje ve třech směrech po krocích o velikostech a , b , c , - Tím se vytyčí určité body zvané uzlové body, – prostorová mřížka je souborem uzlových bodů v prostoru (v rámci krystalu)

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

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

Krystalografické soustavy

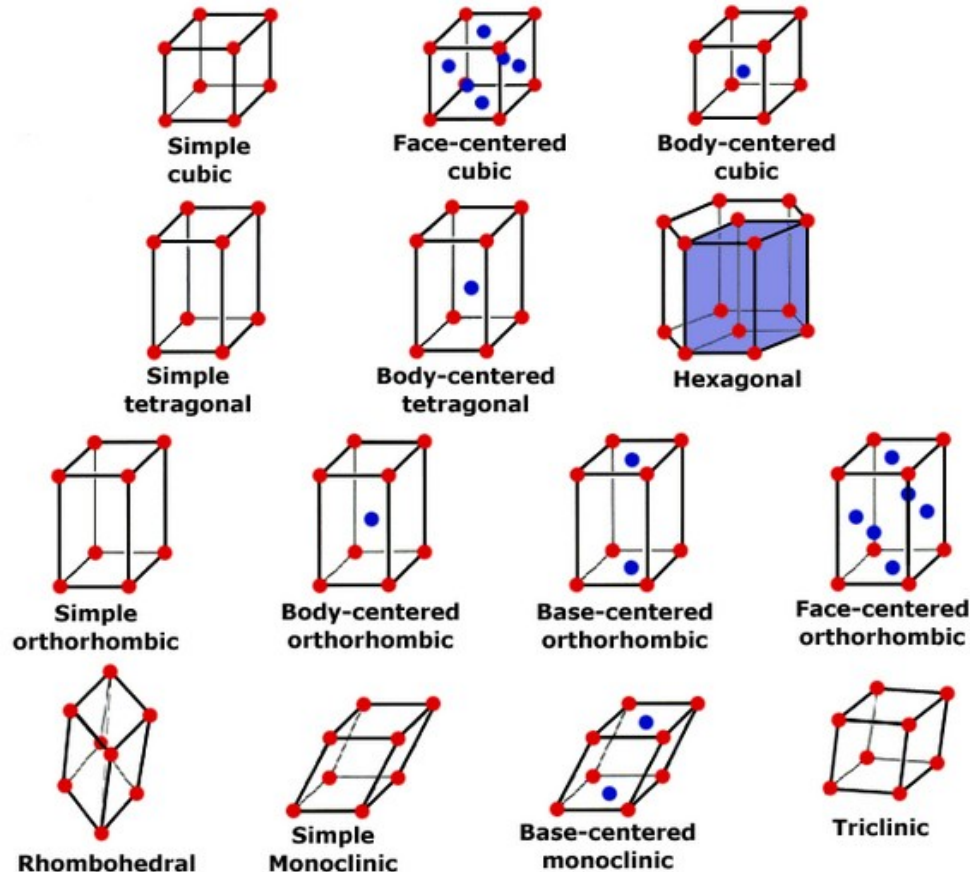
Krystalografické soustavy – 7 rovnoběžnostěnů, lišících se velikostí hran a úhlů.


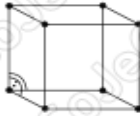
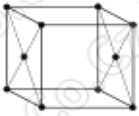
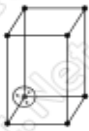






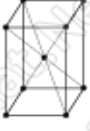





Bravaisovy buňky

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.

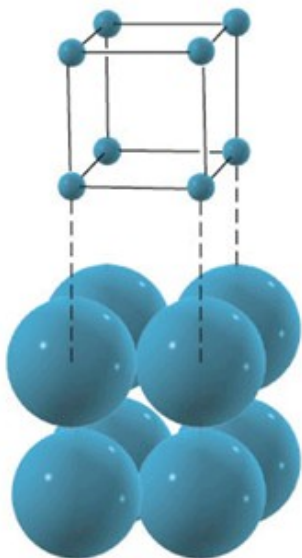
Bravais definoval 14 možných typů základních buněk.



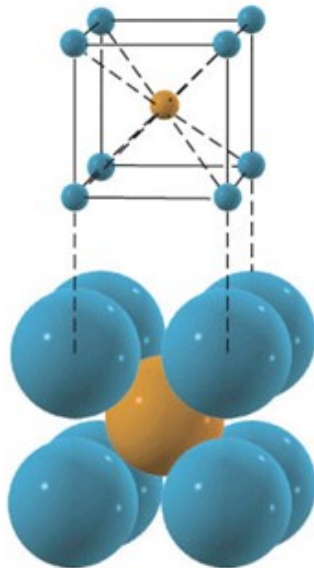
Krystalografická soustava	Parametry	Primitivní (prostá)	Bazálně centrovaná	Plošně centrovaná	Objemově centrovaná
Trojklonná (Triklinická)	$a \neq b \neq c$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$		_____	_____	_____
Jednoklonná (Monoklinická)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$			_____	_____
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

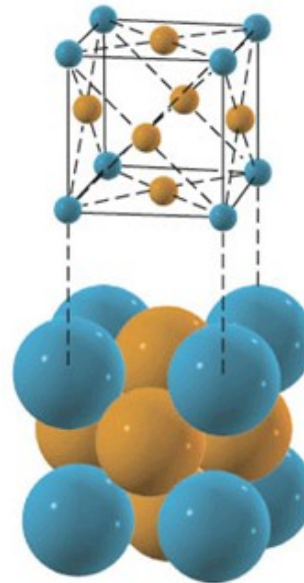
1. Atom v tělesném středu elementární buňky patří pouze této buňce.
2. Atom ve středu plochy elementární buňky je sdílen dvěma buňkami, každé z nich patří jeho jedna polovina.
3. Atom na hraně elementární buňky je sdílen čtyřmi buňkami, každé z nich patří jeho jedna čtvrtina.
4. Atom ve vrcholu elementární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



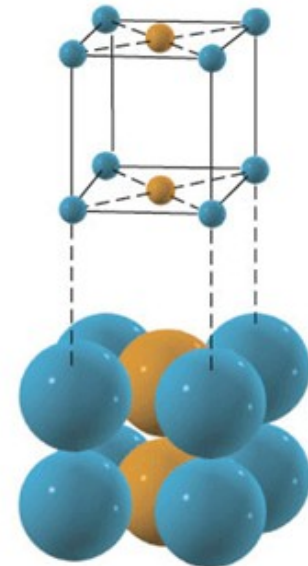
Simple



Body-centered



Face-centered



Base-centered

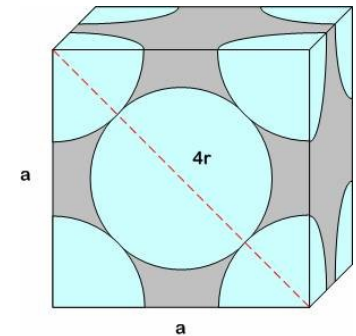
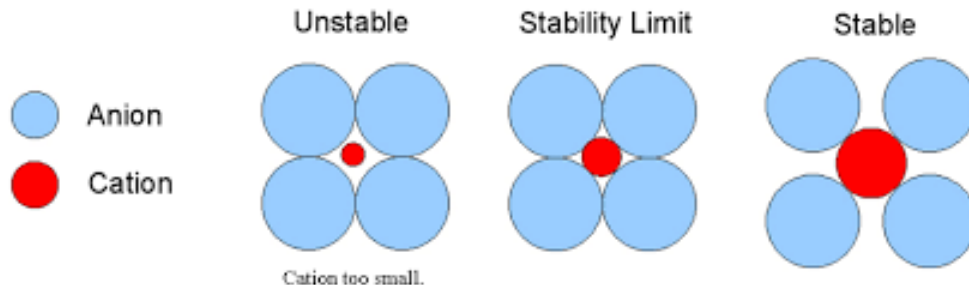
Iontový poloměr v krychlové soustavě

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

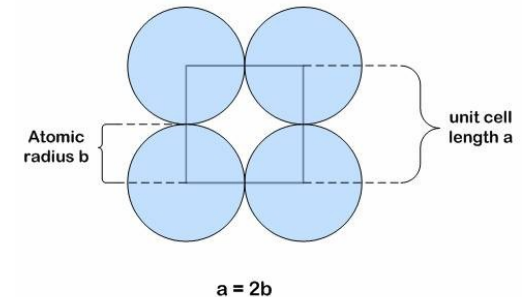
Plošně-centrovaná krychlová struktura: $r = a/(2\sqrt{2})$, atomy se dotýkají podél diagonály na ploše krychle.

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



„Cation-anion radius ratio“ (r_c/r_a)

Kovalentní podle Fajansových pravidel

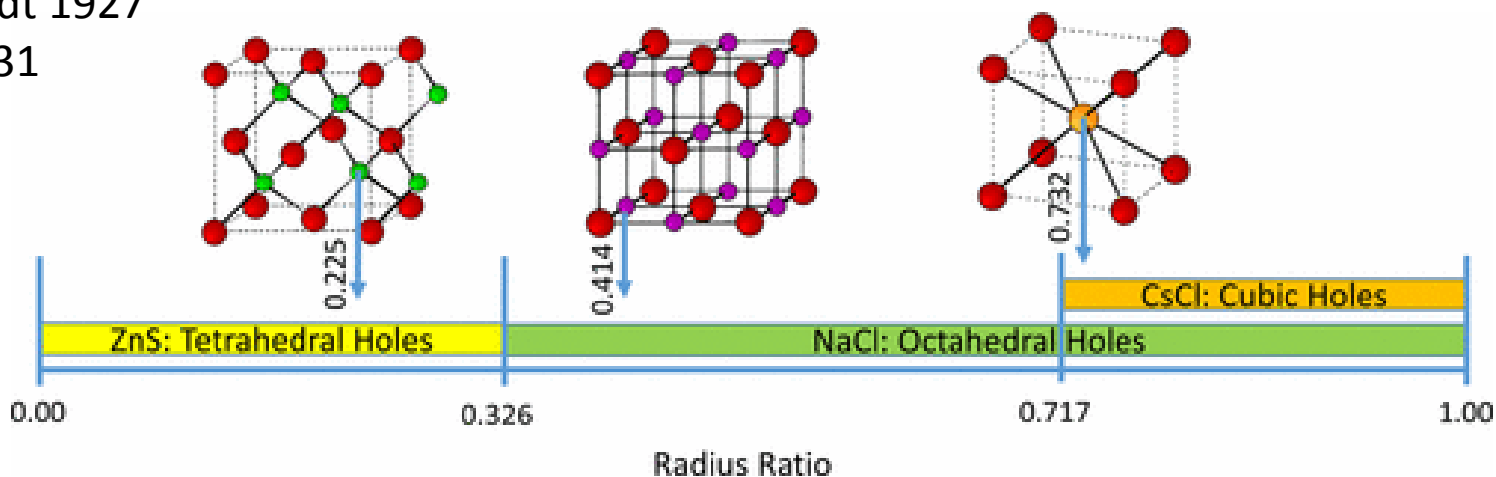
Radius Ratio	Coordination number	Type of void	Example
< 0.155	2	Linear	
0.155 - 0.225	3	Triangular Plana	B_2O_3
0.225 - 0.414	4	Tetrahedral	ZnS, CuCl
0.414 - 0.732	6	Octahedral	NaCl, MgO
0.732 - 1.000	8	Cubic	CsCl, NH_4Br

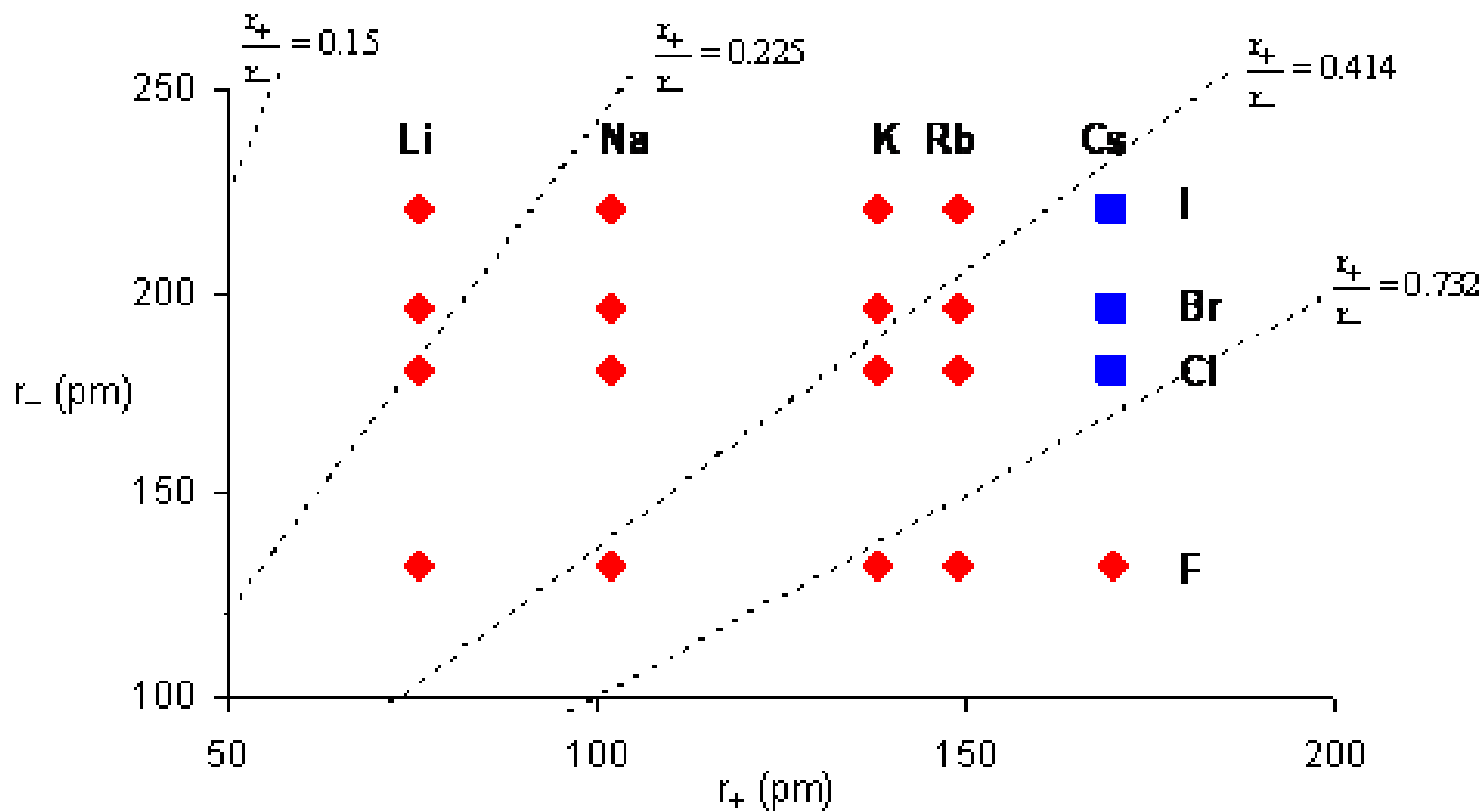
Huttig 1920

Magnus 1922

Goldschmidt 1927

Pauling 1931





Poměr iontových poloměrů a koordinační číslo

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

CN je koordinační číslo

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

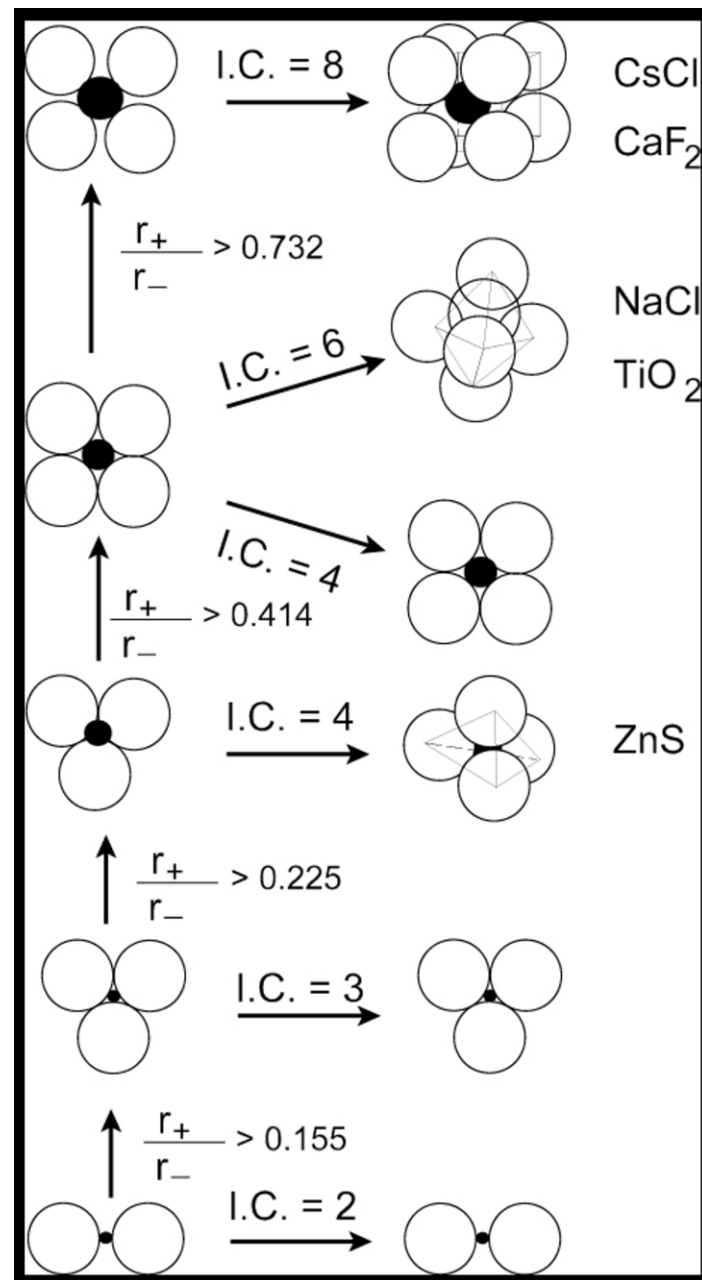
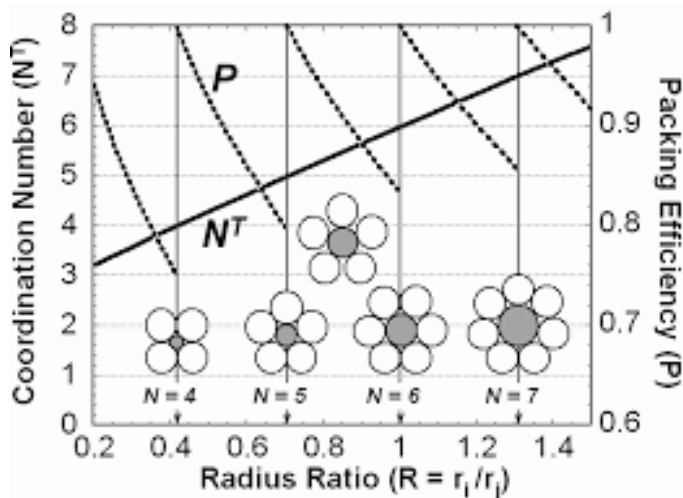
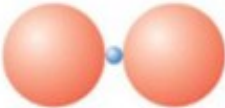
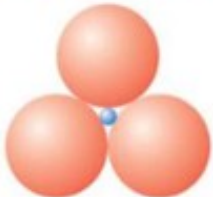


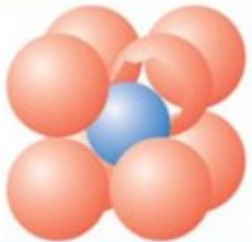
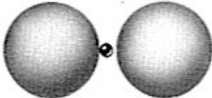

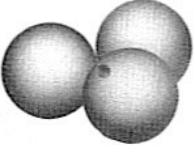

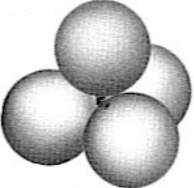
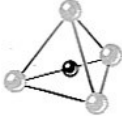
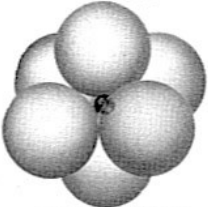
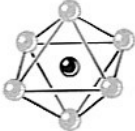
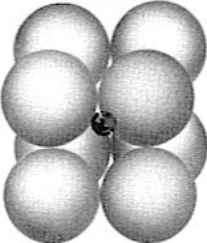
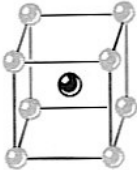
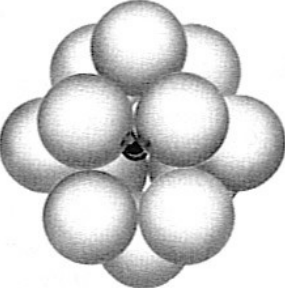

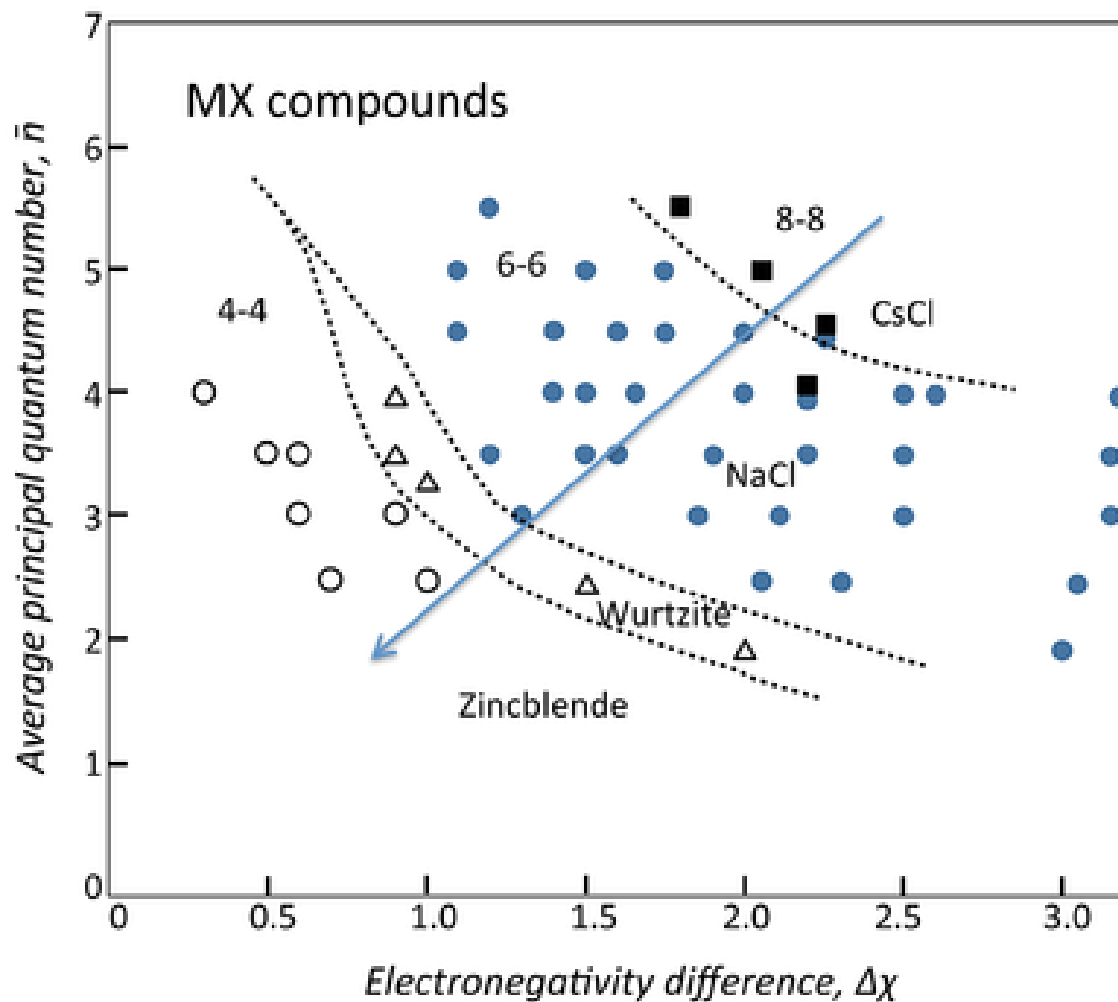


Table 12.2 Coordination Numbers and Geometries for Various Cation-Anion Radius Ratios (r_c/r_A)

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"

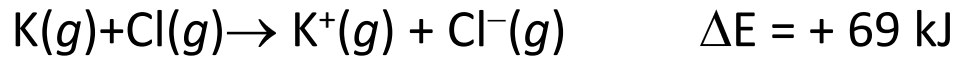
Minimum Radius Ratio R_c / R_a	Coordination Number C. N.		Packing Geometry	
< 0.155	2	Linear		
0.155	3	Corners of an equilateral triangle (triangular coordination)		
0.225	4	Corners of a tetrahedron (tetrahedral coordination)		
0.414	6	Corners of an octahedron (octahedral coordination)		
0.732	8	Corners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

Moore – Pearsonův graf



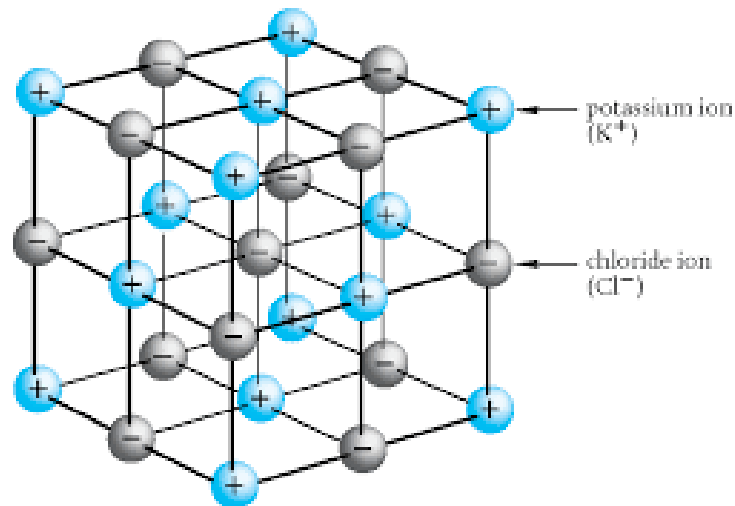
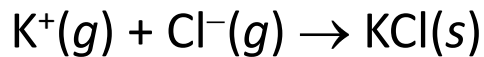
Energie iontové vazby

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



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

Hybnou silou procesu tudíž musí být tvorba krystalické tuhé fáze:



Mřížková energie

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

Mřížkovou energii lze určit z rovnic:

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

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

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

(zahrnuje i repulzní člen)

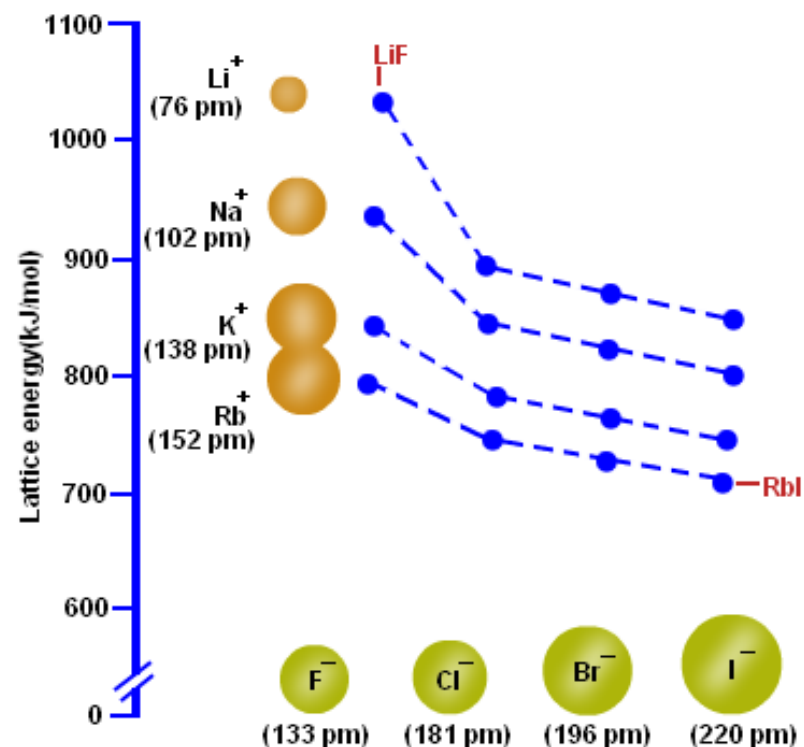
ρ = konstanta závislá na kompresibilitě krystalu; pro alkalické halogenidy je 30 pm)

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

Kapustinského rovnice

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

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



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

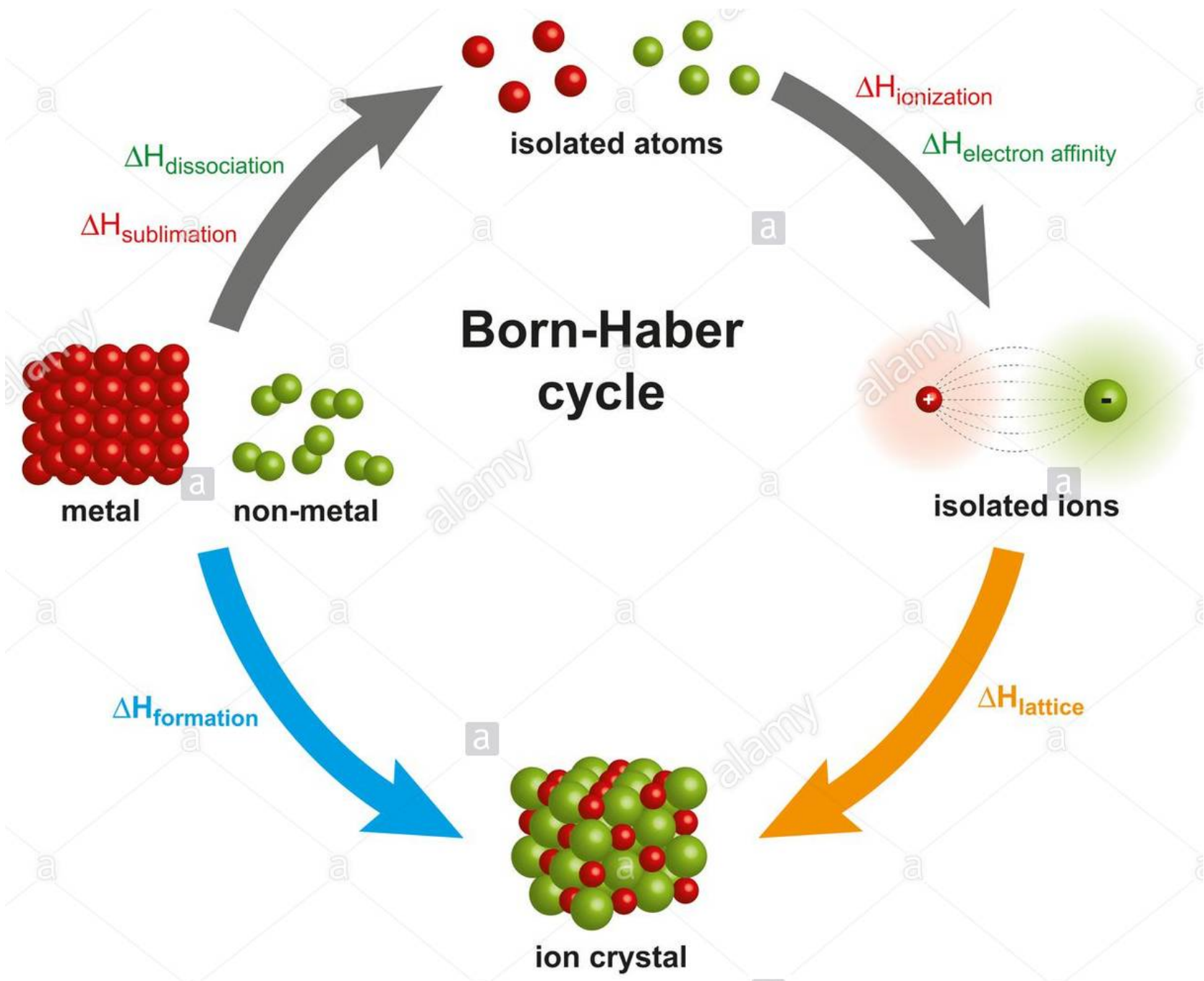
Bornův-Haberův cyklus a mřížková energie

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

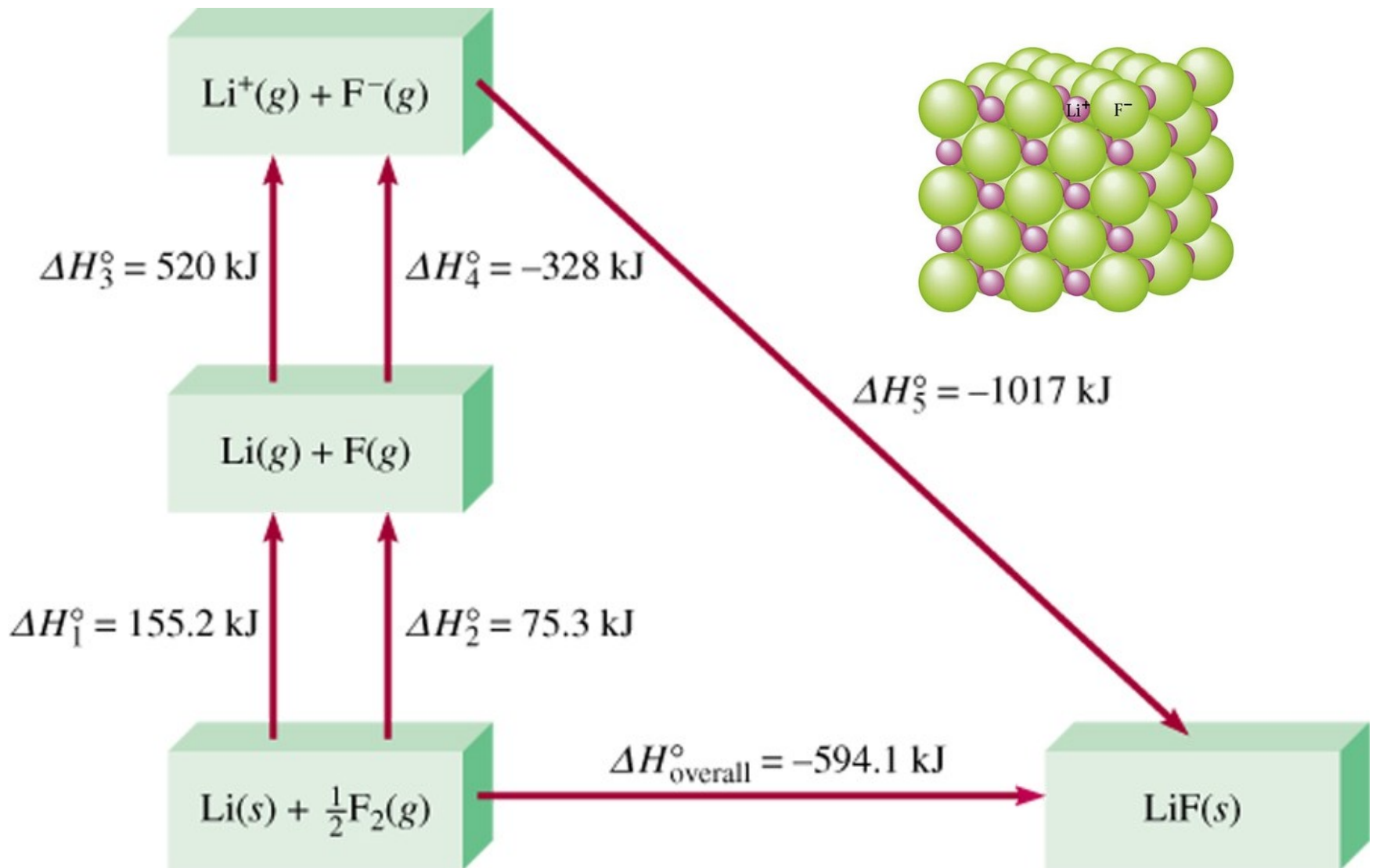
1. Sublimace draslíku
 2. Disociace chloru
 3. Ionizace draslíku (E_i)
 4. Vznik Cl^- aniontu (E_{ea})
 5. Vznik tuhého KCl
- Suma reakcí a energií

Celková energie -434 kJ/mol potvrzuje že jde o energeticky výhodný proces.

Energie 5. kroku je (záporná) mřížková energie.

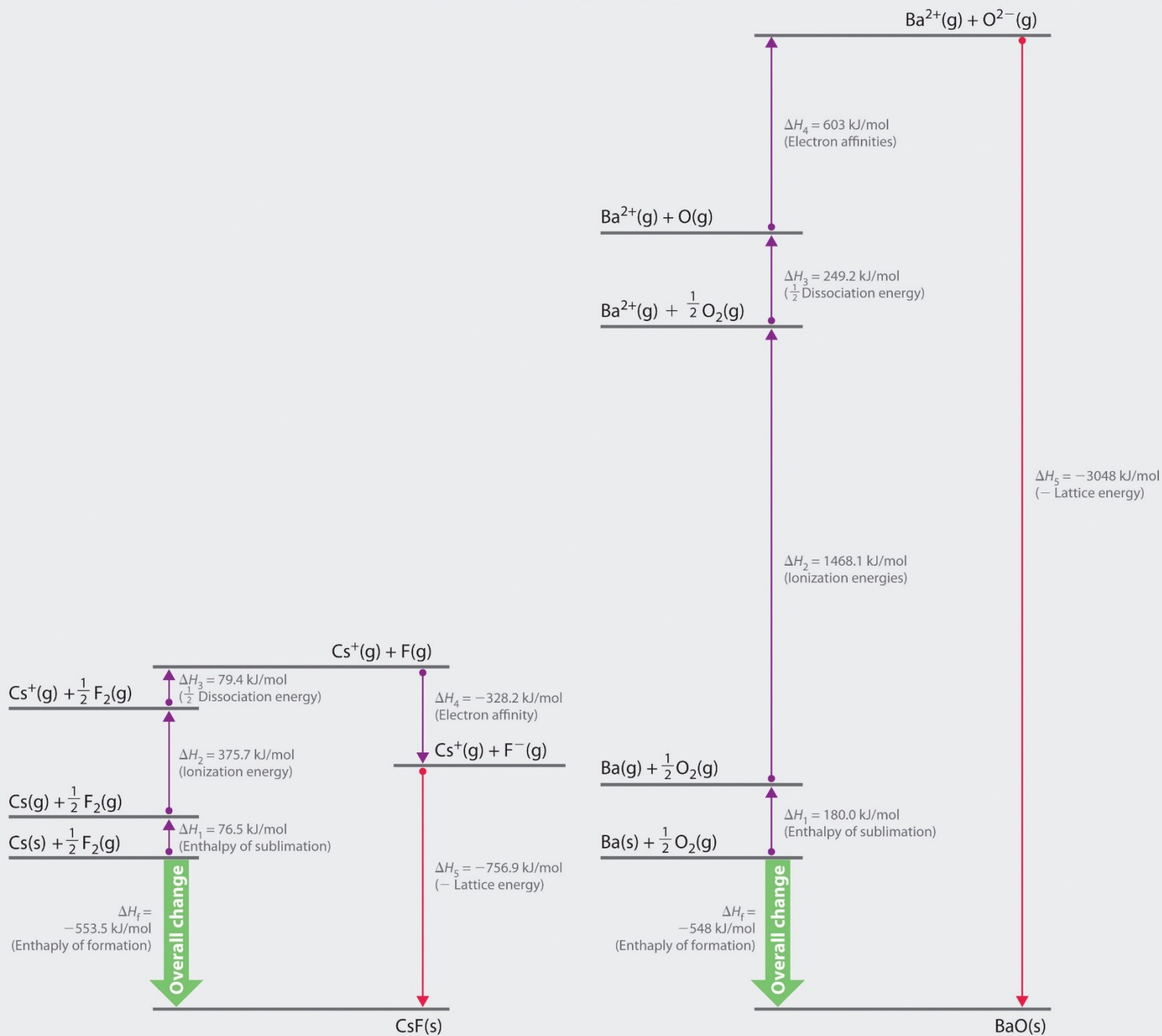


Bornův-Haberův cyklus pro určení mřížkové energie



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

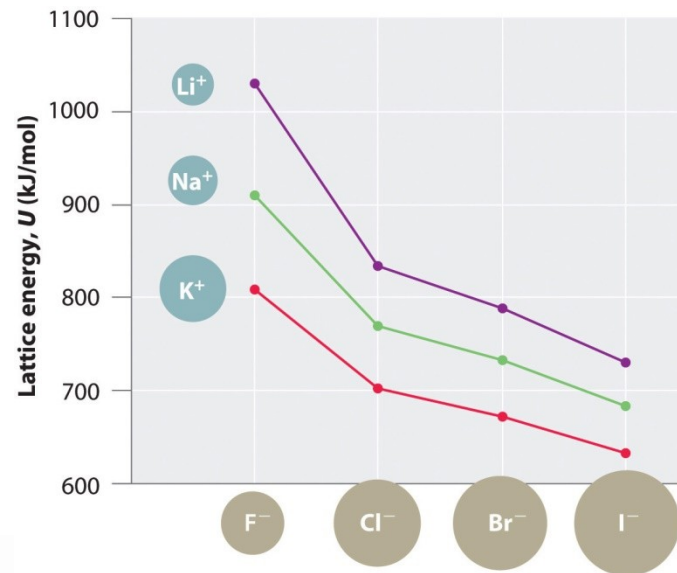
Enthalpy, H



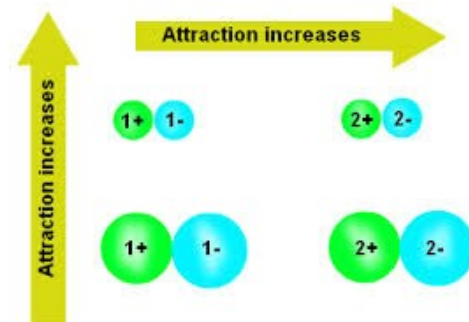
Mřížková energie

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



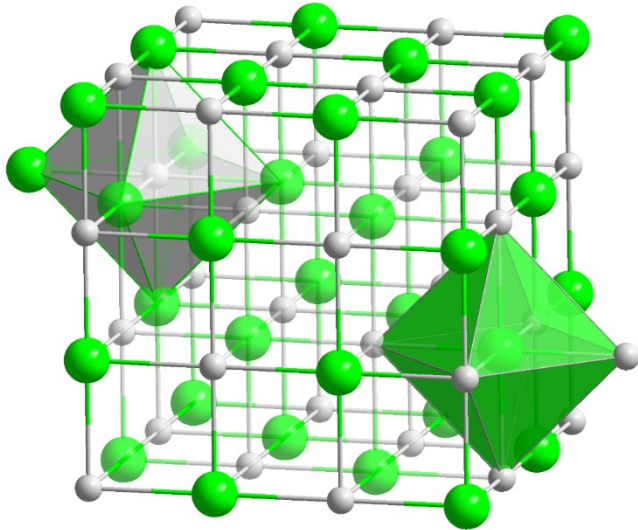
1A										18									
1	2A											3A	4A	5A	6A	7A	2		
H	2											13	14	15	16	17	He		
1.008	2											10.81	12.01	14.01	16.00	19.00	4.00		
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18		
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8	8B 9	8B 10	1B 11	2B 12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95		
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80		
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	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29		
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 152.97	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

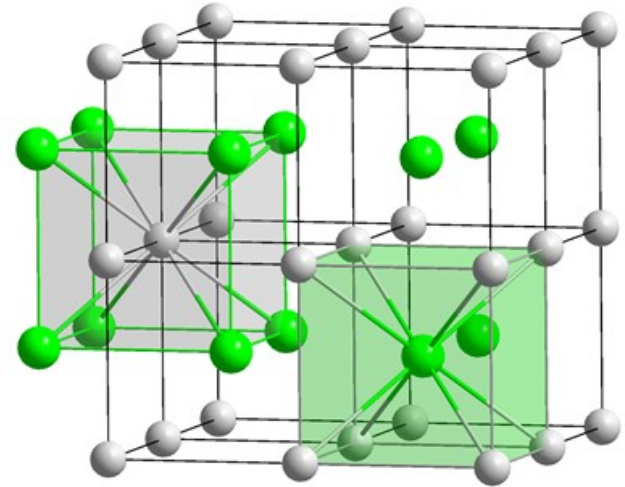
Struktura NaCl
(fcc)



CN = 6

NaCl (halit), LiCl, NaBr, KBr, LiF, NaF,
RbF, CsF, AgF, AgCl, MgO, CaO, SrO,
BaO, CoO, NiO, ZrO a SrS

Struktura CsCl
(bcc)



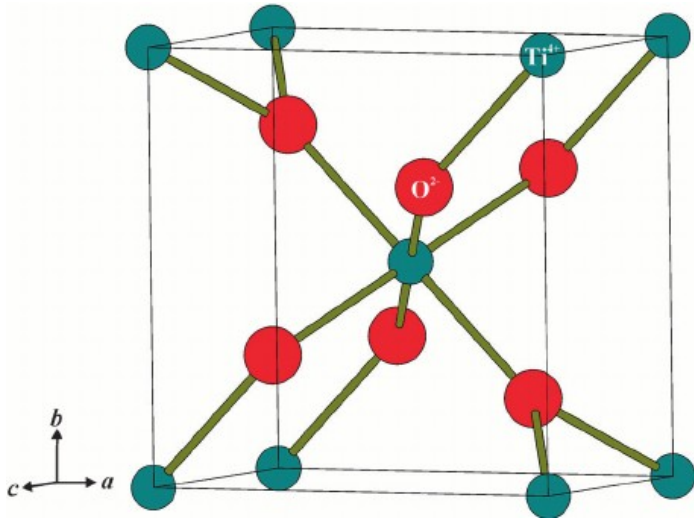
CN = 8

CsCl, CsBr, CsI, RbCl

Struktura iontových krystalů typu AX₂

X = F, O

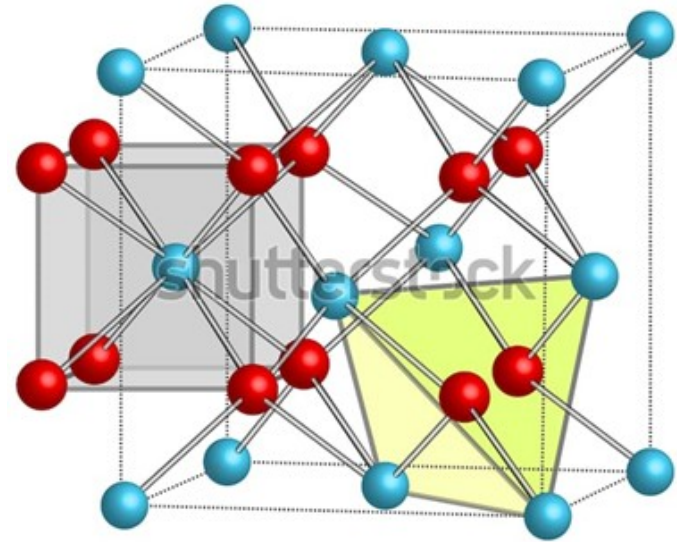
Struktura rutilu TiO₂
(bcc)



CN = 6

TiO₂ (rutil), CoF₂, MgF₂, MnF₂, NiF₂, ZnF₂, GeO₂, IrO₂, MoO₂, PbO₂, SiO₂ (stishovit), SnO₂ (kassiterit), β-MnO₂ (pyrolusit), TaO₂, WO₂, NbO₂, RuO₂ a IrO₂

Struktura fluoritu CaF₂
(fcc)

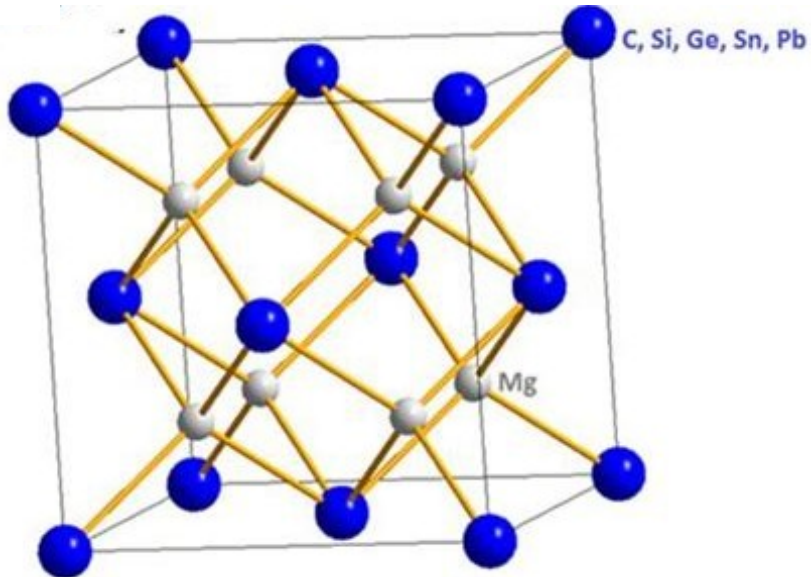


CN = 8

CaF₂ (fluorit), SrF₂, SrCl₂, BaF₂, CdF₂, β-PbF₂, UO₂, ThO₂, ZrO₂, PrO₂, NpO₂, PuO₂ a CeO₂.

Struktura krystalů typu A_2X

Struktura antifluoritu (fcc)



A = Be, Mg

X = C, Si, Ge, Sn, Pb

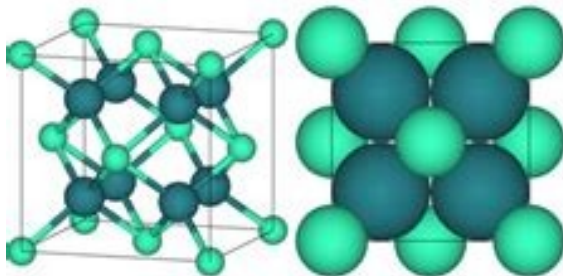
MgSi, Be_2C ,

A = Li, Na, K, Rb

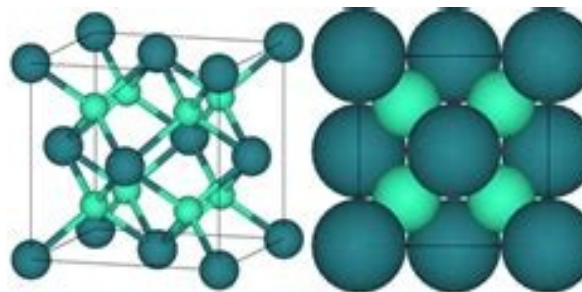
X = O, S, Se, Te

Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Li_2S , K_2S , Rb_2S ,
 Li_2Te , K_2Te a Na_2S

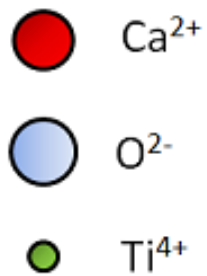
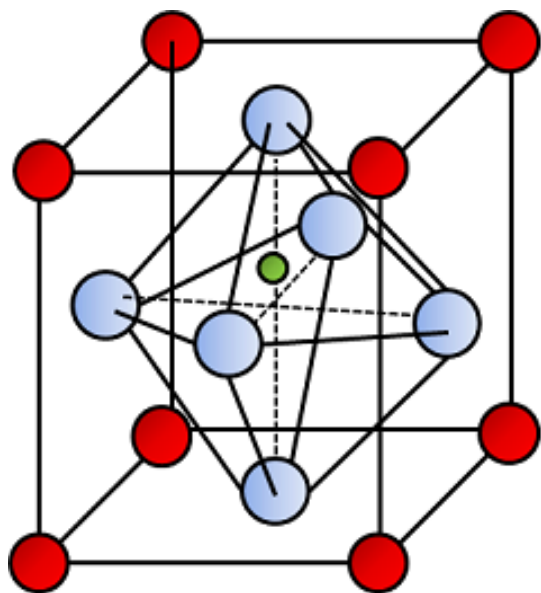
K_2SO_4 ,



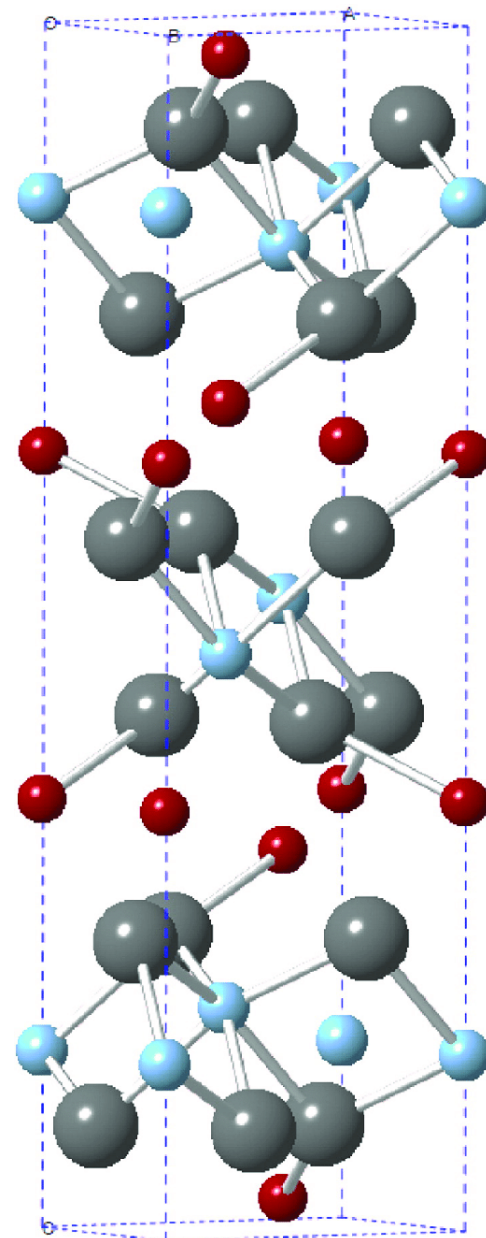
Struktura fluoritu



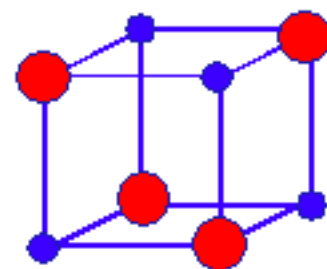
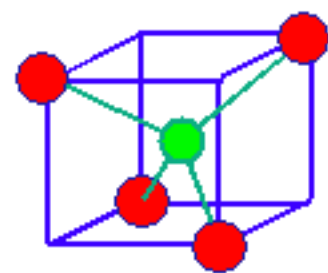
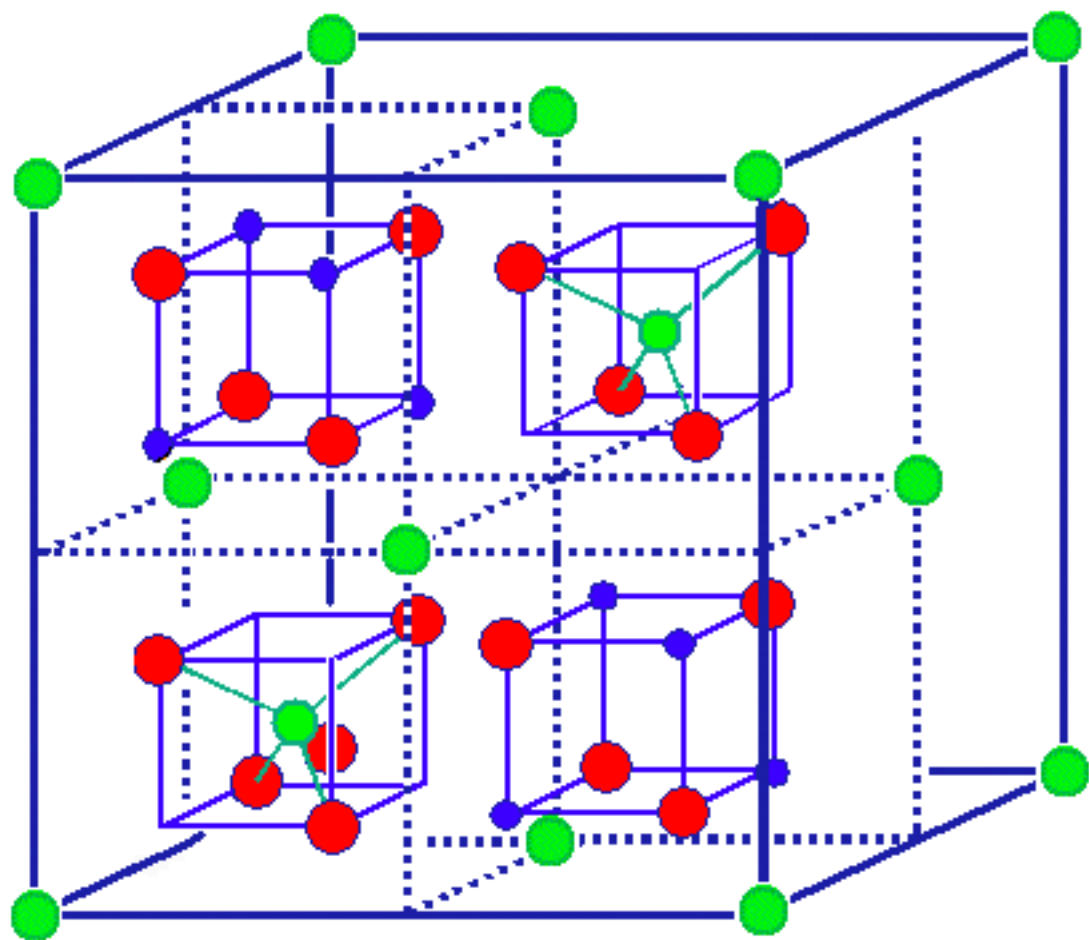
Struktura antifluoritu



Perovskit (BaTiO_3 nebo CaTiO_3)



Ilmenit (FeTiO_3)



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

spinel (MgAl_2O_4)