

Teoretická anorganická chemie

3. část

Izomorfie

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

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

Příklady:

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

Izomorfní krystaly tvoří skalice, kamence, schoenity a spinely.

Atomové kovalentní (valenční) krystaly

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

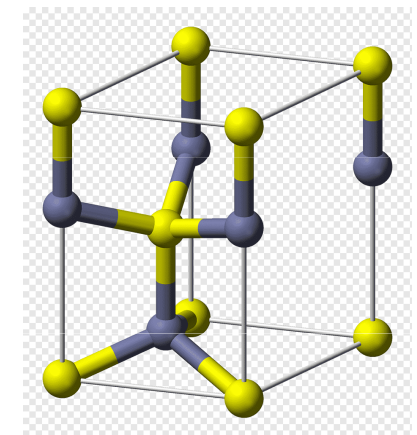
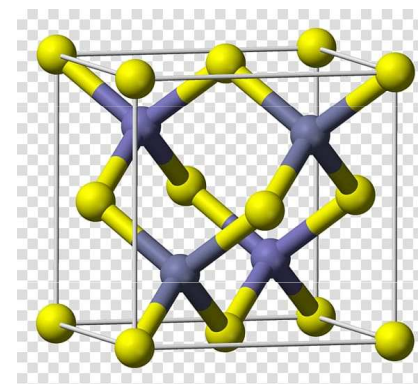
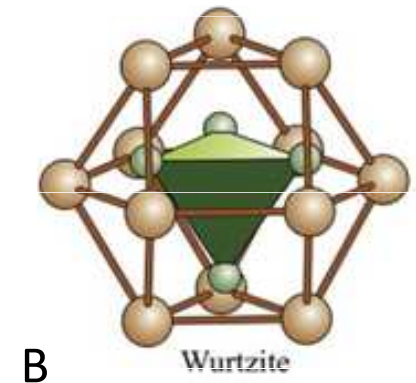
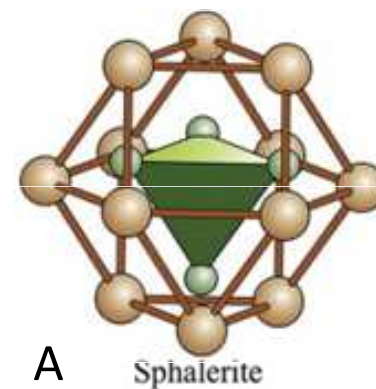
Diamant: b.t. > 3500 °C, b.v. = 4200 °C

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

Nitrid hliníku, AlN: sublimuje kolem 2000 °C

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

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



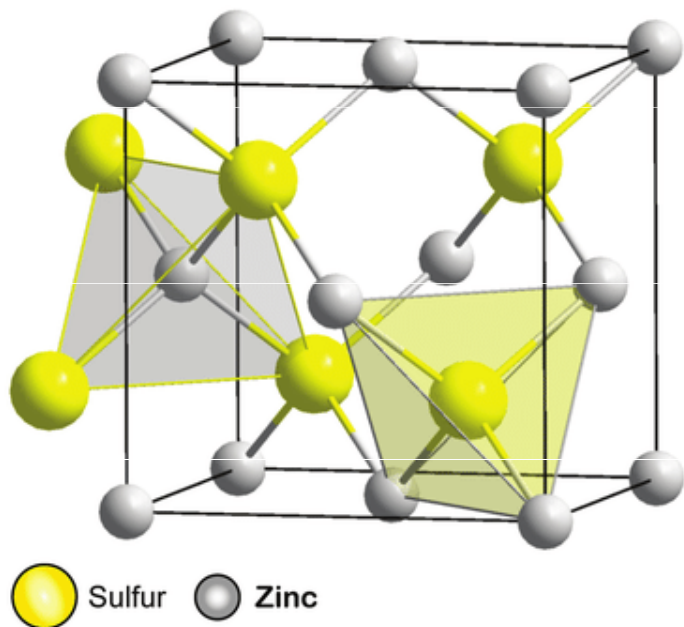
Typickými krystalovými strukturami jsou struktury s koordinačním číslem 4: sfalerit (diamant) a wurtzit.

A. kubická struktura sfaleritu.

B. hexagonální struktura wurtzitu

Struktura kovalentných krystalů typu AX

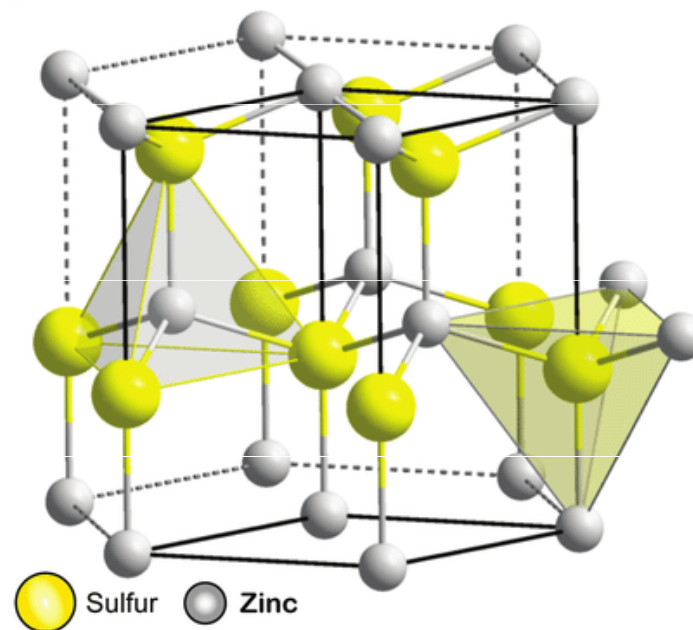
Struktura sfaleritu (fcc)



CN = 4

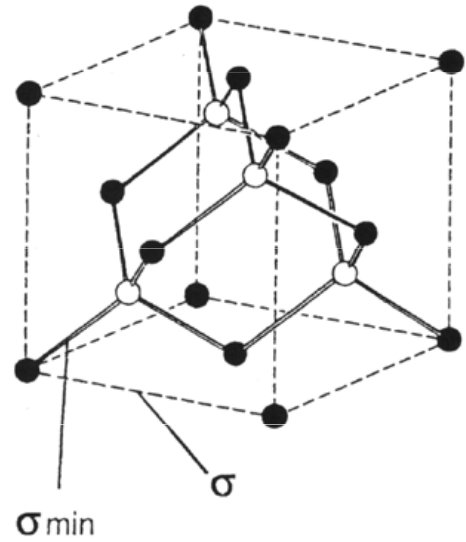
α -ZnS (sfalerit), C (diamant), γ -AgI (miersit), ZnO, AlAs, AlP, AlSb, BAs, c-BN, BP, BeS, BeSe, BeTe, CdS, CuBr, CuCl, CuF, CuI, GaAs, GaP, GaSb, HgS, HgSe, HgTe, InAs, InP, MnS, MnSe, β -SiC, ZnSe, ZnTe

Struktura wurtzitu (hexagonal)



CN = 4

β -ZnS (wurtzit), C (lonsdaleit), β -AgI (iodargyrit), ZnO, CdS, CdSe, α -SiC, AlN, w-BN, GaN



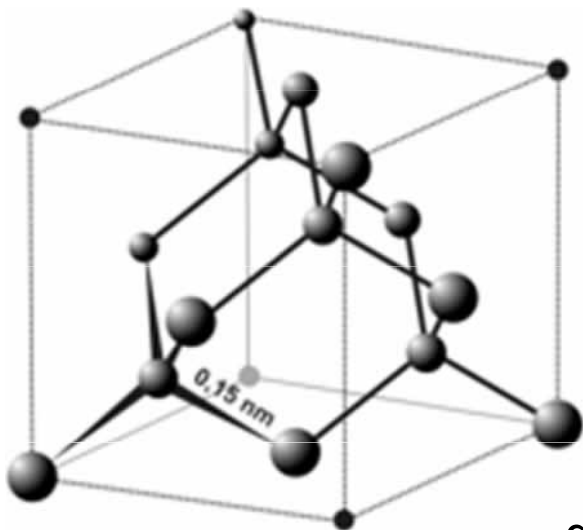
diamond lattice

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

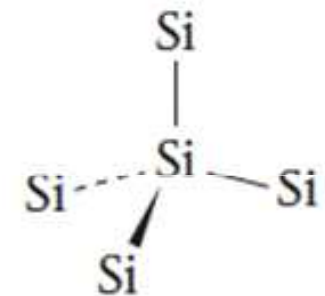
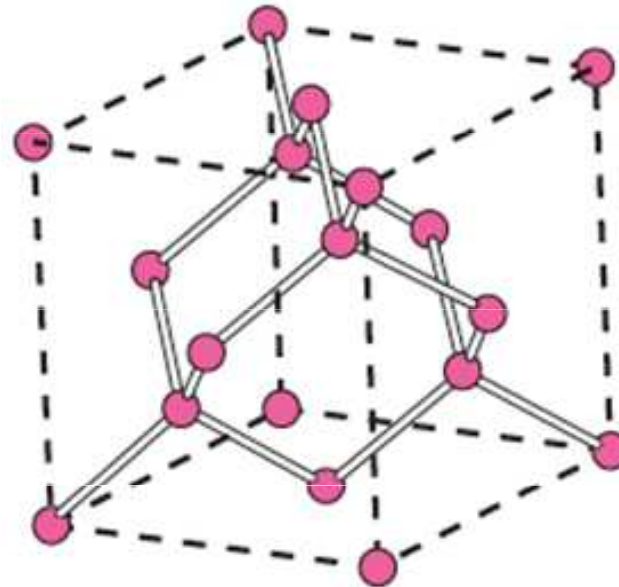
cubic zinc blende lattice

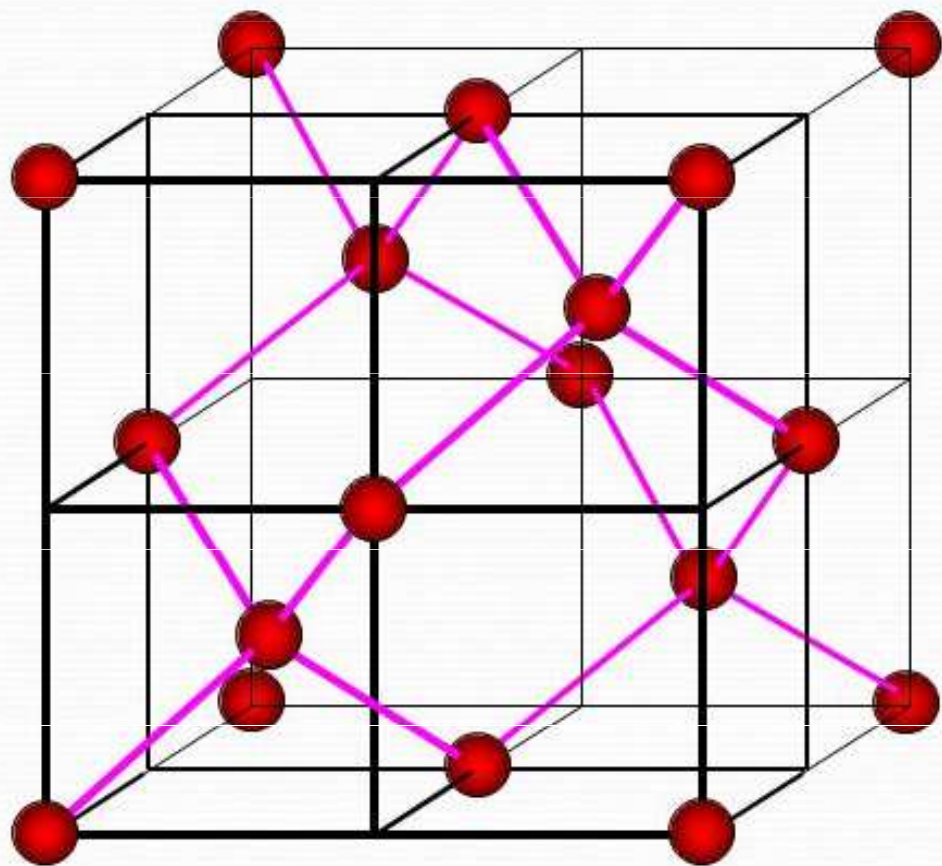
ZnS	0.541
β -SiC	0.435
GaAs	0.565

Látky s tetraedrickou koordinací atomů musí splňovat oktetové pravidlo.

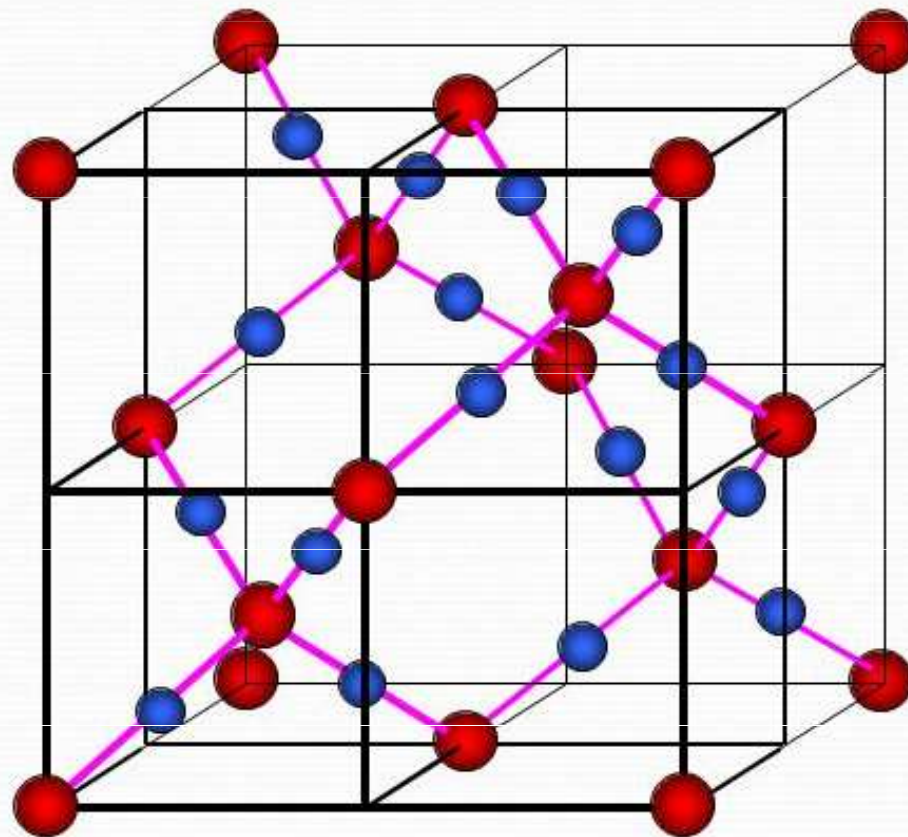


diamant





Křemík (Si)



Kristobalit (SiO₂)

Grimm – Sommerfeldovo pravidlo

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

Příklady:

IV. skupina: C, Si, Ge, SiC

III.-V. skupina: BN, InP, GaAs

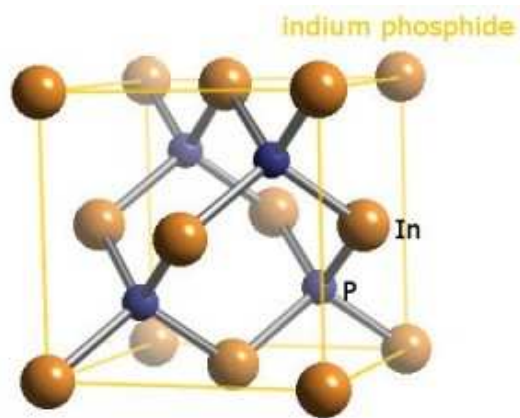
II.-VI. skupina: ZnS, CdS, CdSe

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

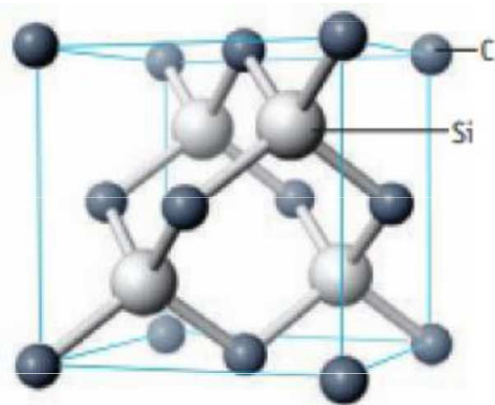
Např. vazba Ge–Ge v germaniu, vazba Ga–As v galium arsenidu, vazba Zn–Se v ZnSe a vazba Cu–Br v CuBr mají délky skoro stejné (v rozmezí 244.7 pm to 246 pm).

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

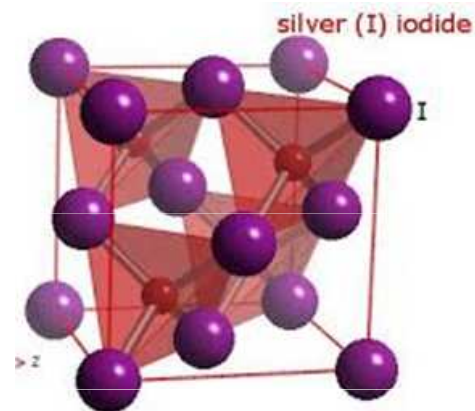
Např. CuGe_2P_3 má sfaleritovou strukturu.



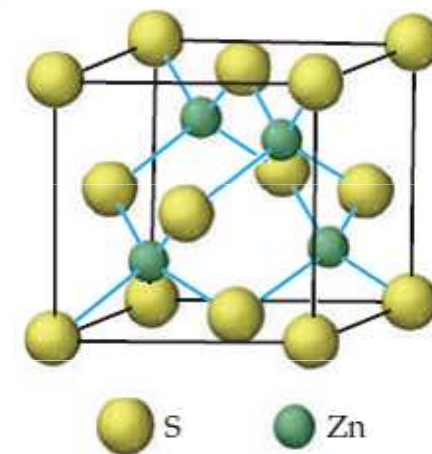
3:5



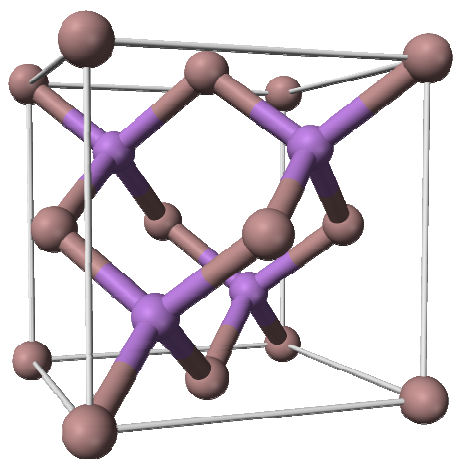
4:4



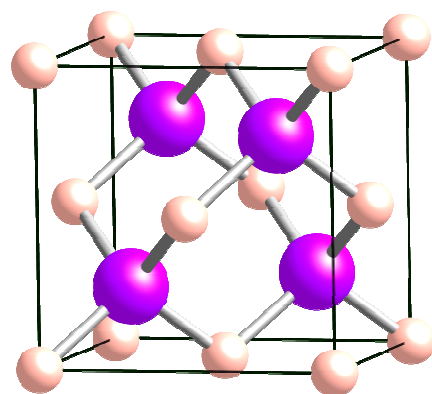
1:7



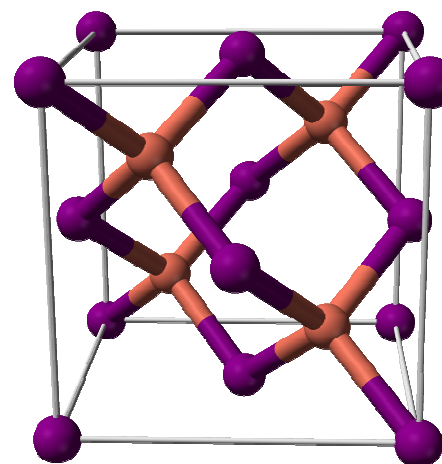
2:6



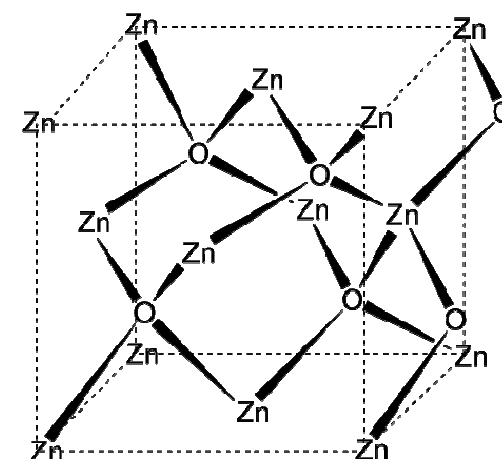
GaAs
3:5



BAs
3:5



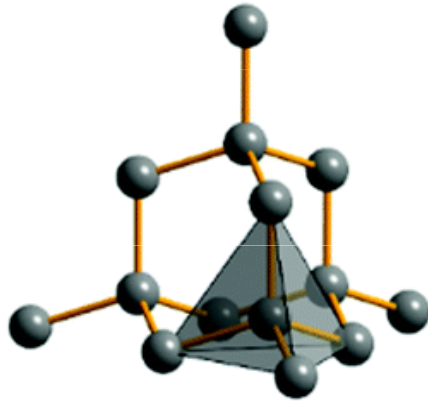
CuI
1:7



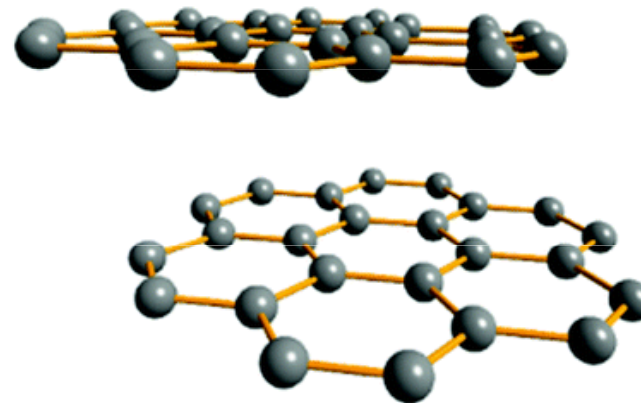
2:6

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

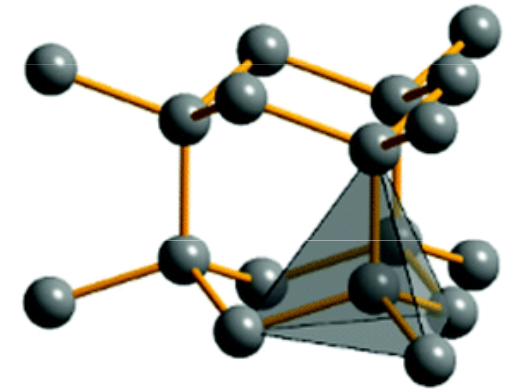
Carbon



Diamond
 $Fd\bar{3}m$



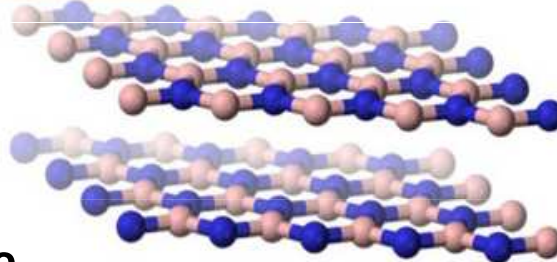
Graphite
 $P6_3/mmc$



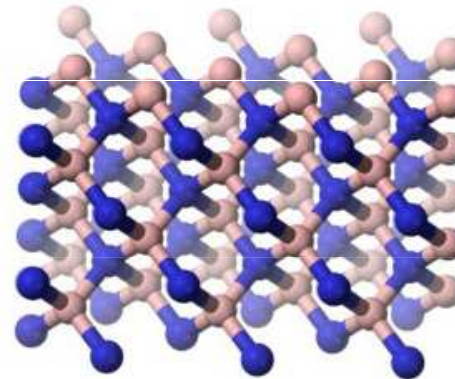
Lonsdaleite
 $P6_3/mmc$



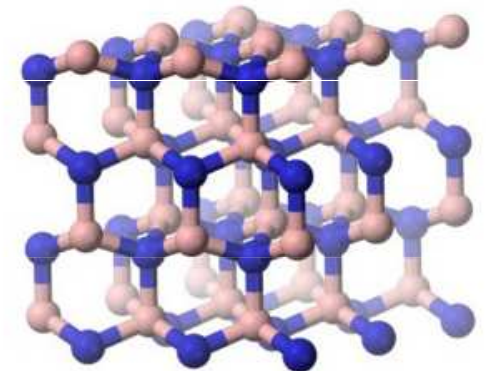
Boron nitride



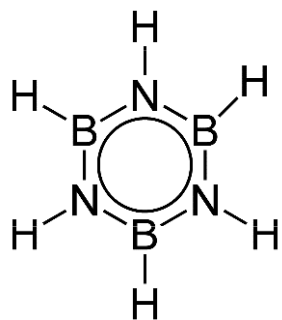
Hexagonal form (h-BN)
hexagonal
analogous to graphite



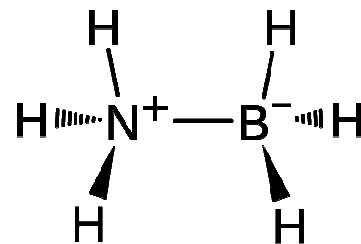
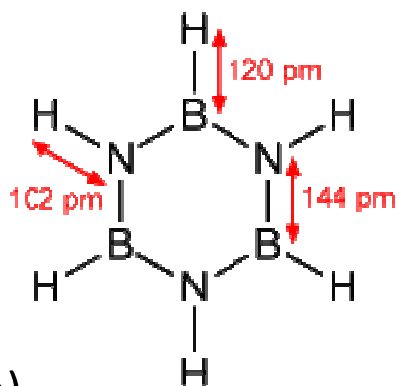
Cubic form (c-BN)
sphalerite structure
analogous to diamond



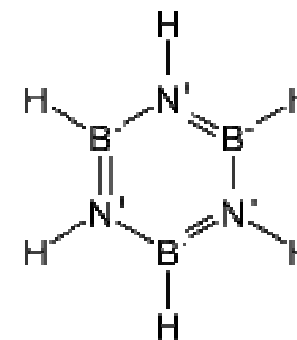
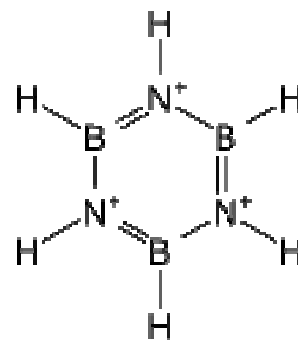
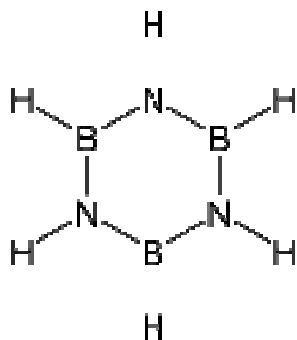
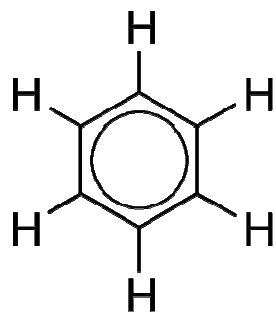
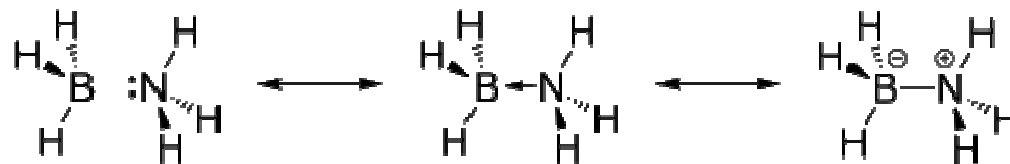
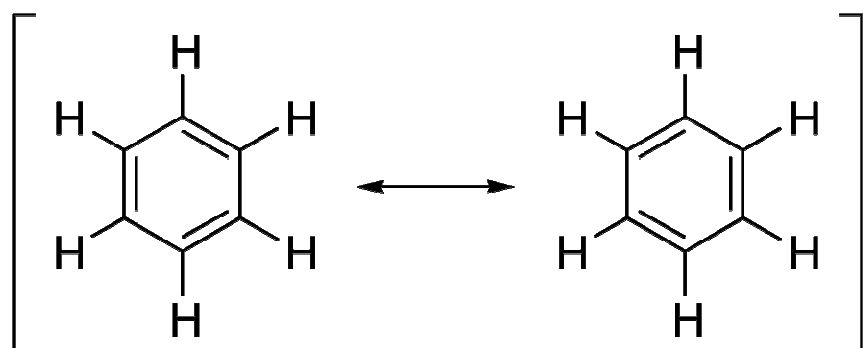
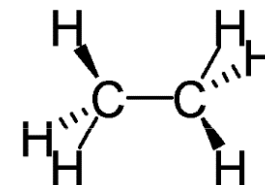
Wurtzite form (w-BN)
wurtzite structure
analogous to lonsdaleite



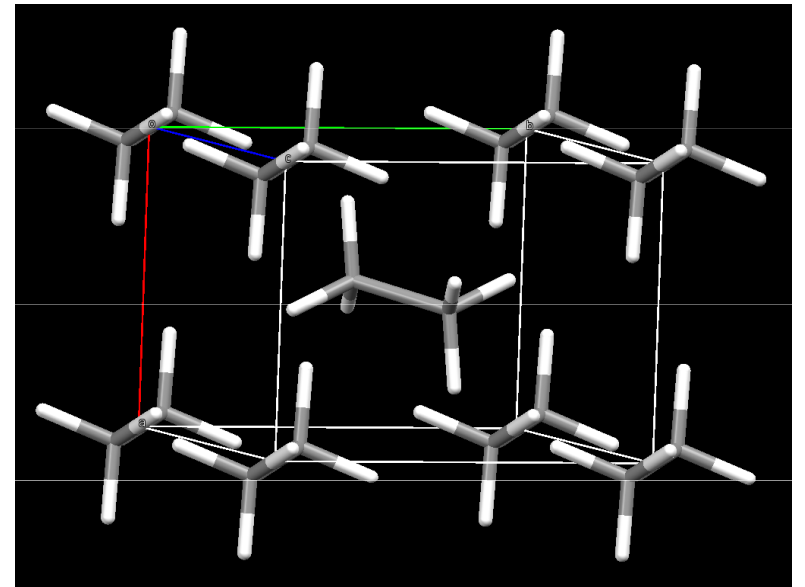
Borazol (borazin)



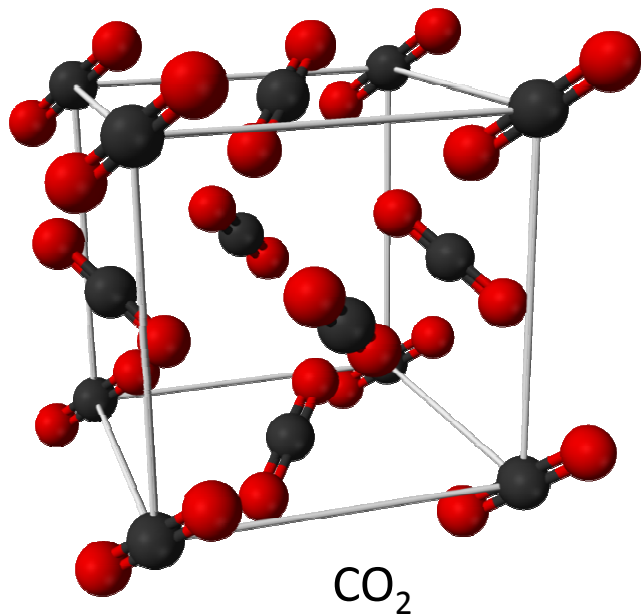
Borazan



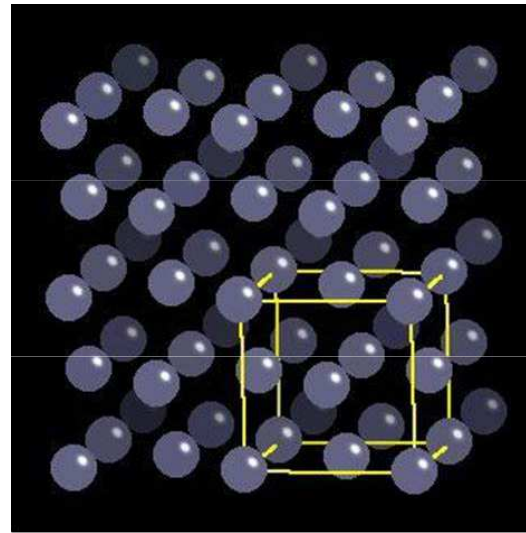
Krystaly s van der Waalsovými silami



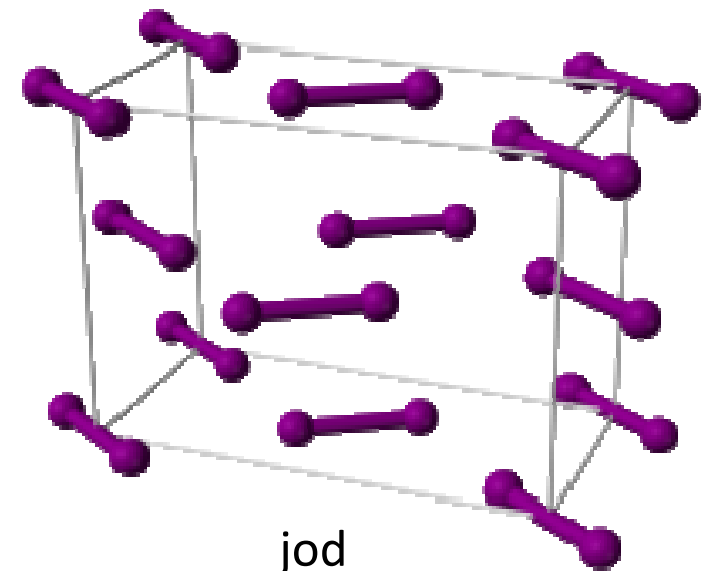
Ethan



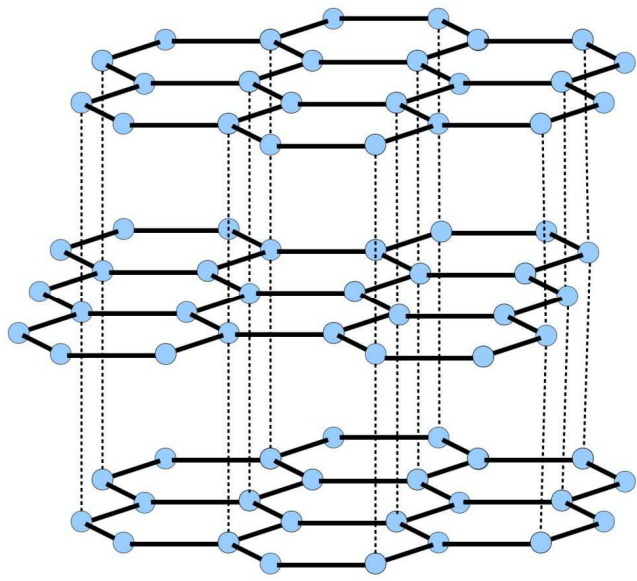
CO₂



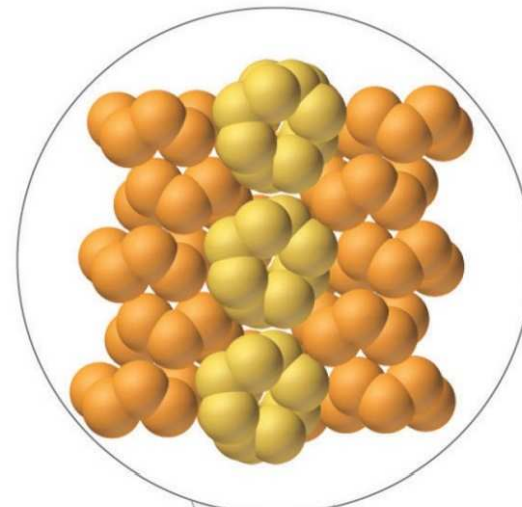
argon



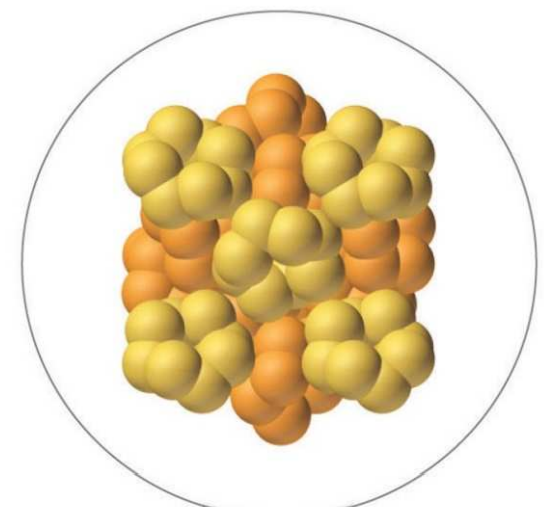
jod



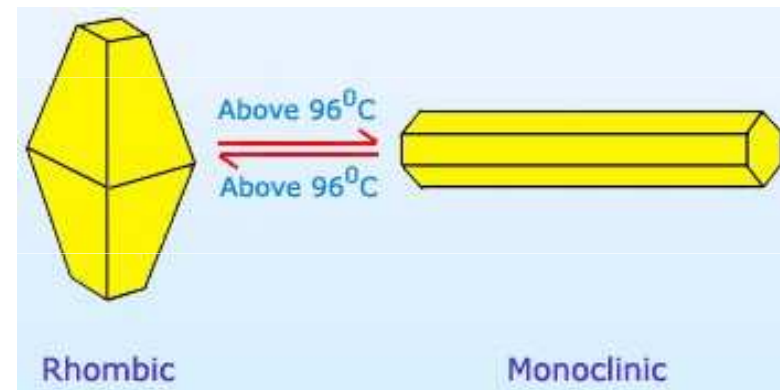
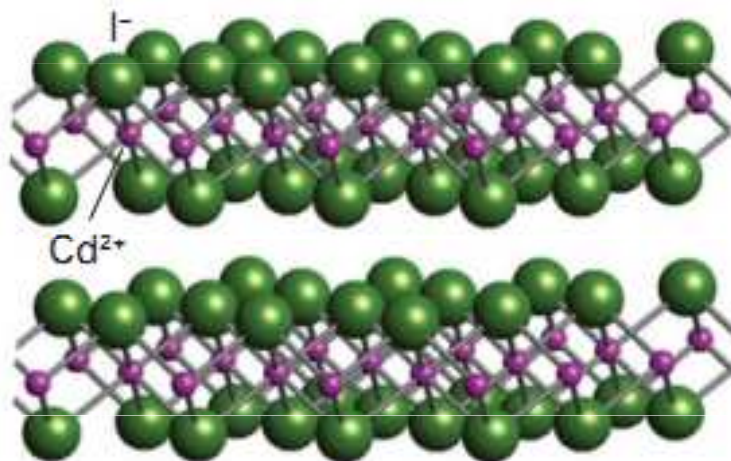
grafit



Orthorhombic sulfur (S_{α})

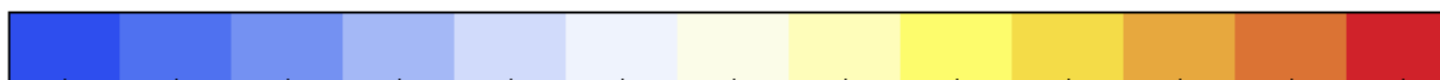


Monoclinic sulfur (S_{β})



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

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



base-centered monoclinic

base orthorhombic

body-centered cubic

centered tetragonal

face-centered cubic

face-centered orthorhombic

simple cubic

simple hexagonal

simple monoclinic

simple orthorhombic

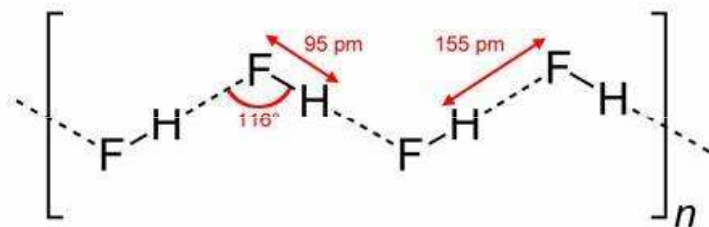
simple triclinic

simple trigonal

tetrahedral packing

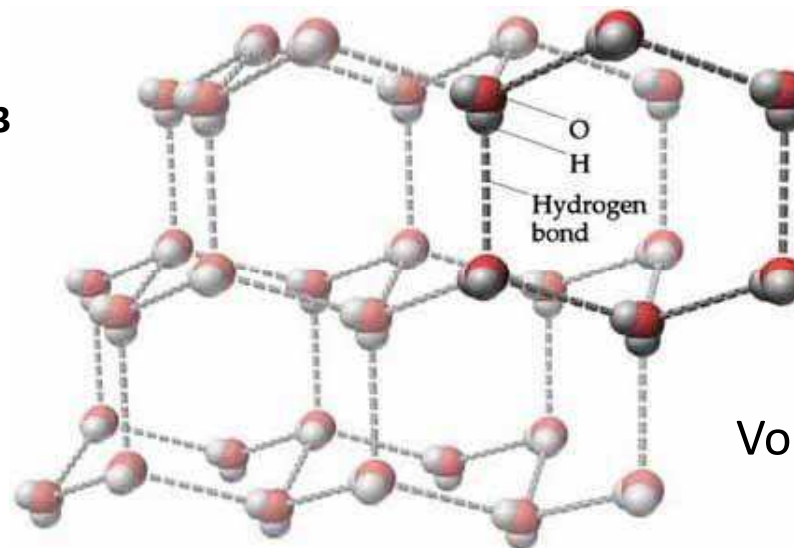
Crystal Structure

Molekulové krystaly s vodíkovou vazbou

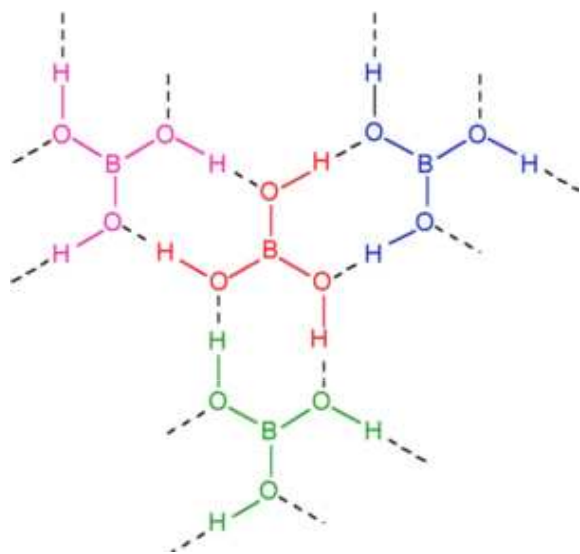


Fluorovodík

sp^3

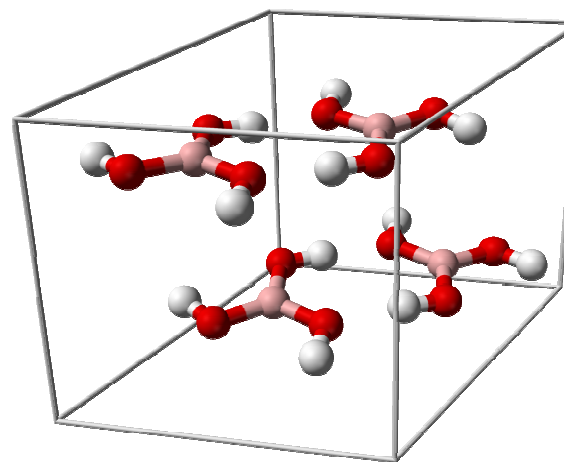


Voda (led)



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

sp^2



Typy krystalů vzhledem k periodické tabulce

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

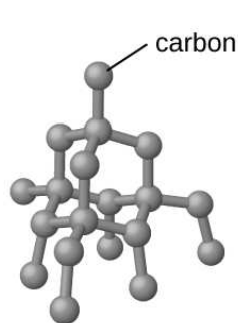
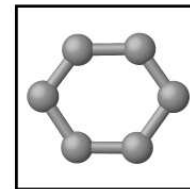
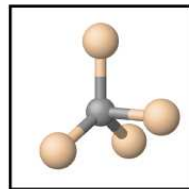
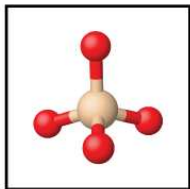
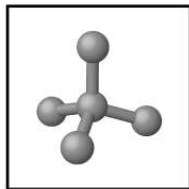
Metallic
Network Covalent
Molecular

Kovalentní pevné látky

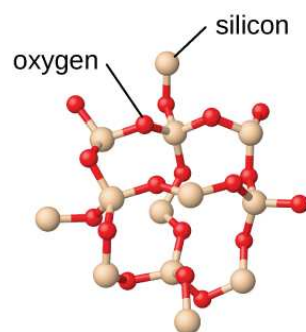
Amorfní: nemají velké oblasti pravidelného vnitřního uspořádání.

Krystalické: částice jsou pravidelně uspořádány v krystalické mřížce.

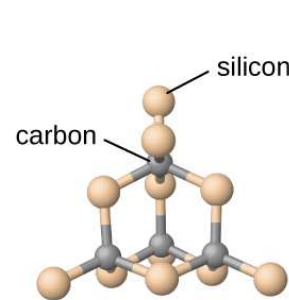
Kovalentní vazby často bývají v krystalické struktuře kombinovány s jiným typem vazeb (iontová, van der Waalsova, vodíková vazba)



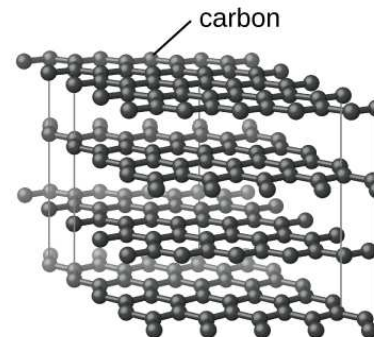
diamond



silicon dioxide



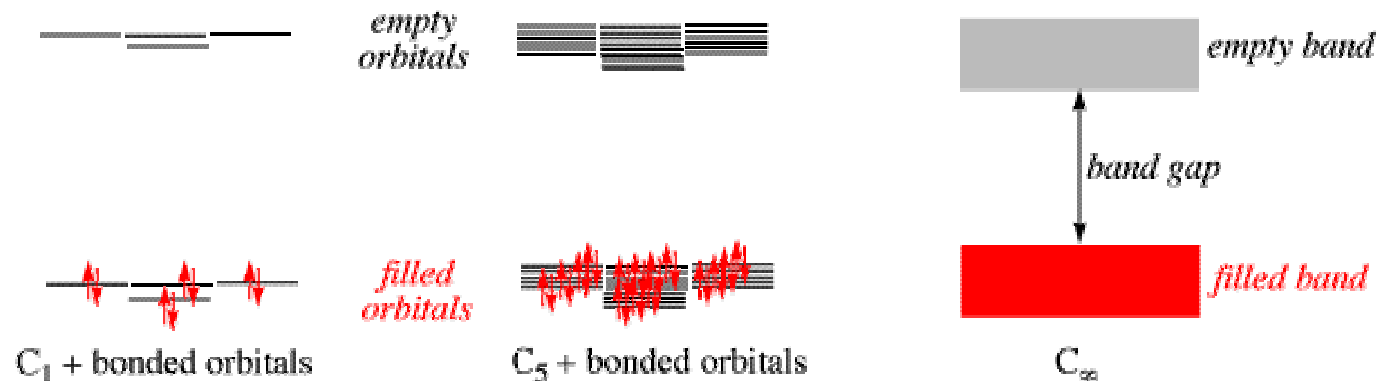
silicon carbide



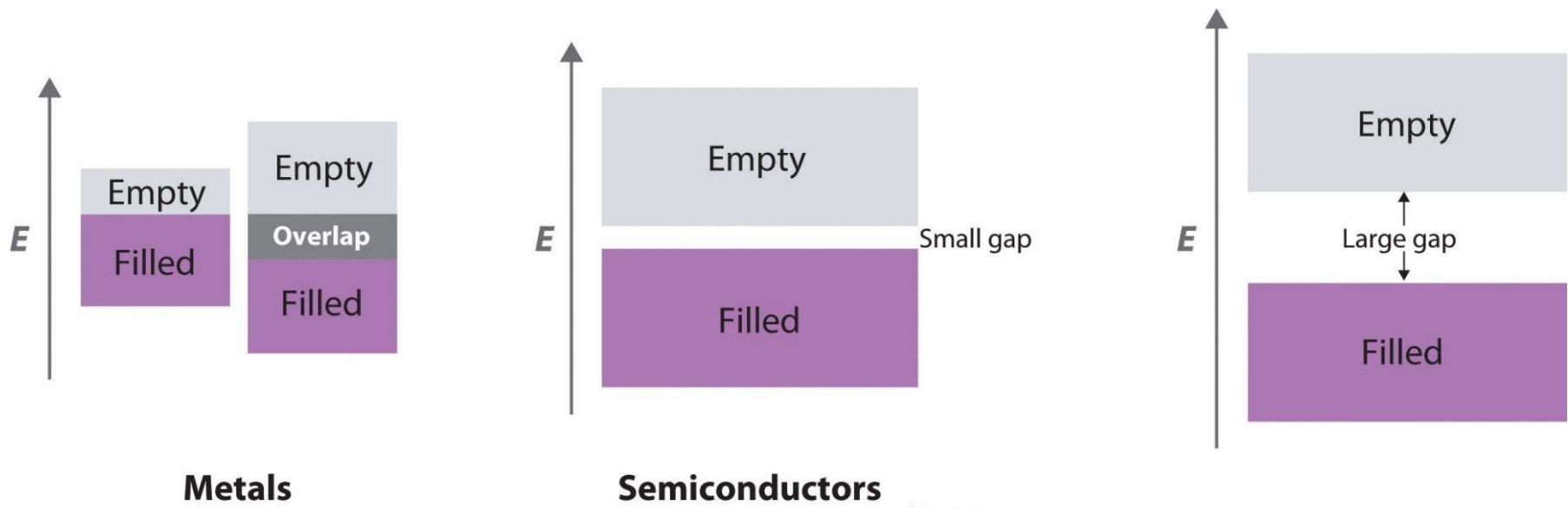
graphite

Pásový model (pásová struktura)

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

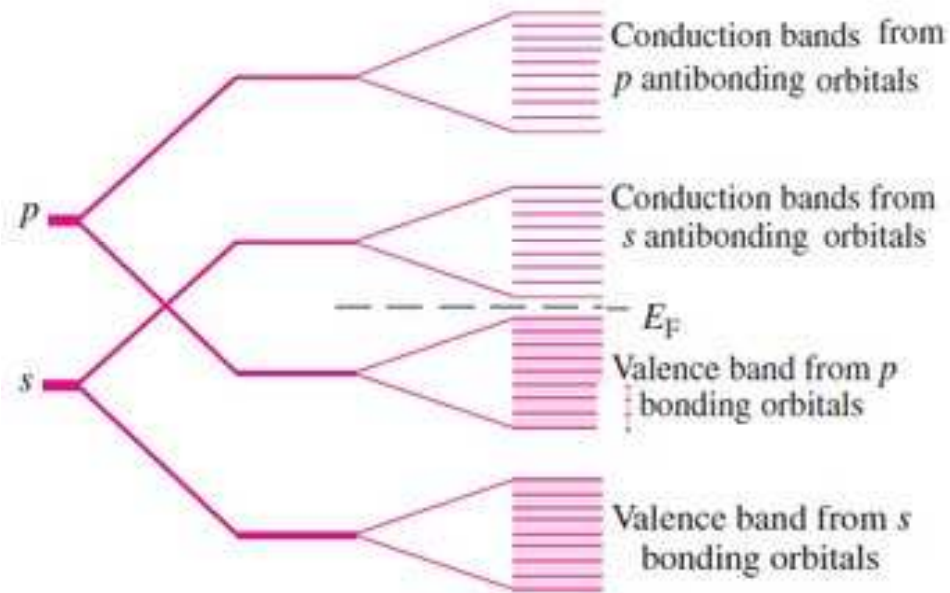


V pevné látce vzniká vždy mnoho elektronových pásů. Tyto pásy se mohou vzájemně překrývat nebo mezi nimi může být určitá mezera, kde se nevyskytuje žádný možný stav a tato mezera se nazývá **zakázaný pás**. Elektrony v látce pak zaplňují elektronové pásy od energeticky nejnižších (nejvýhodnějších) stavů.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

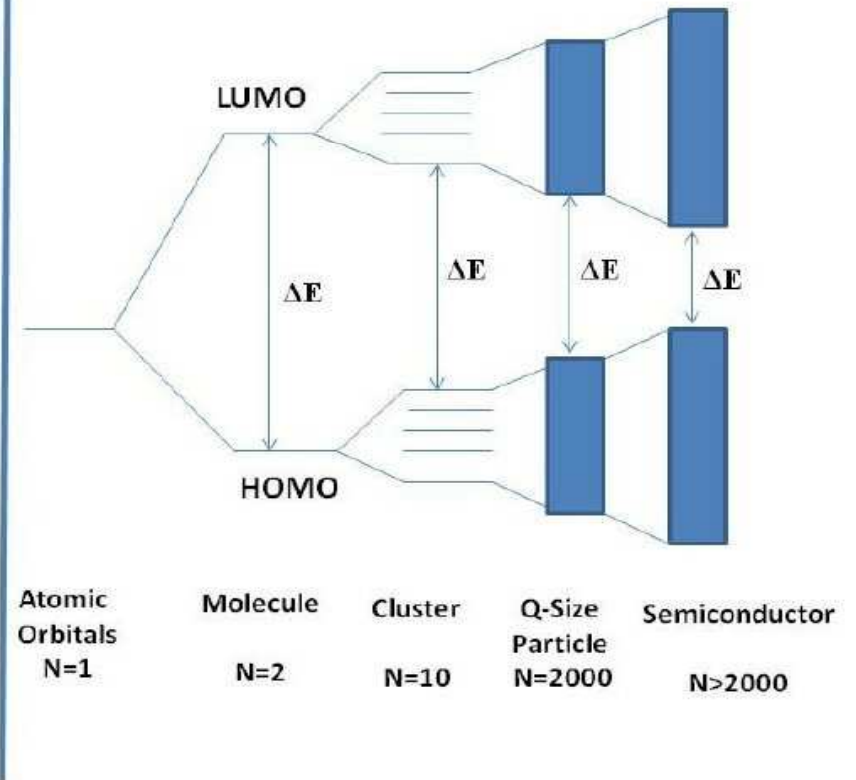


Metals

Semiconductors



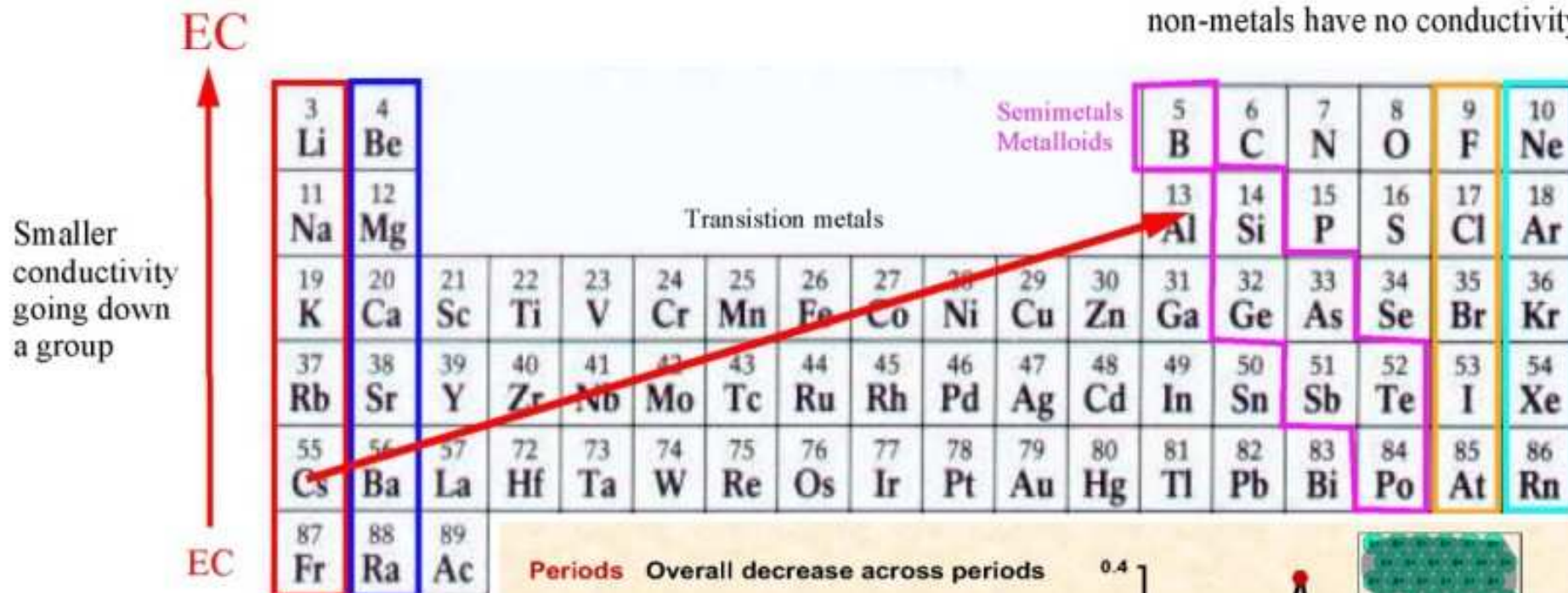
Energy



Electrical conductivity how well a material can conduct electricity

EC = 0

non-metals have no conductivity



Alkali metals
alkaline earth metals

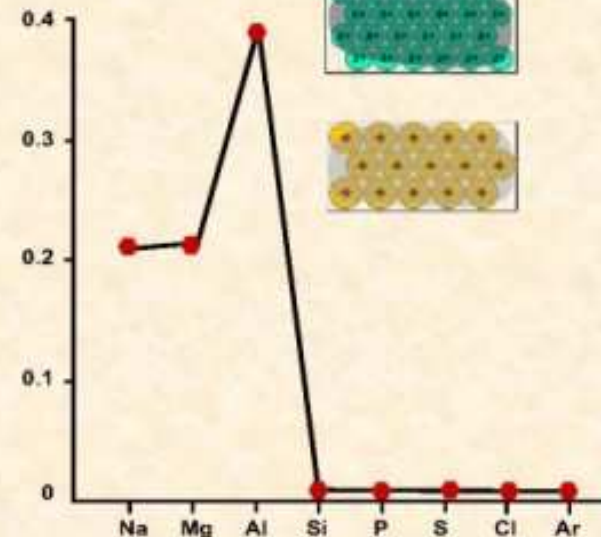
Periods Overall decrease across periods

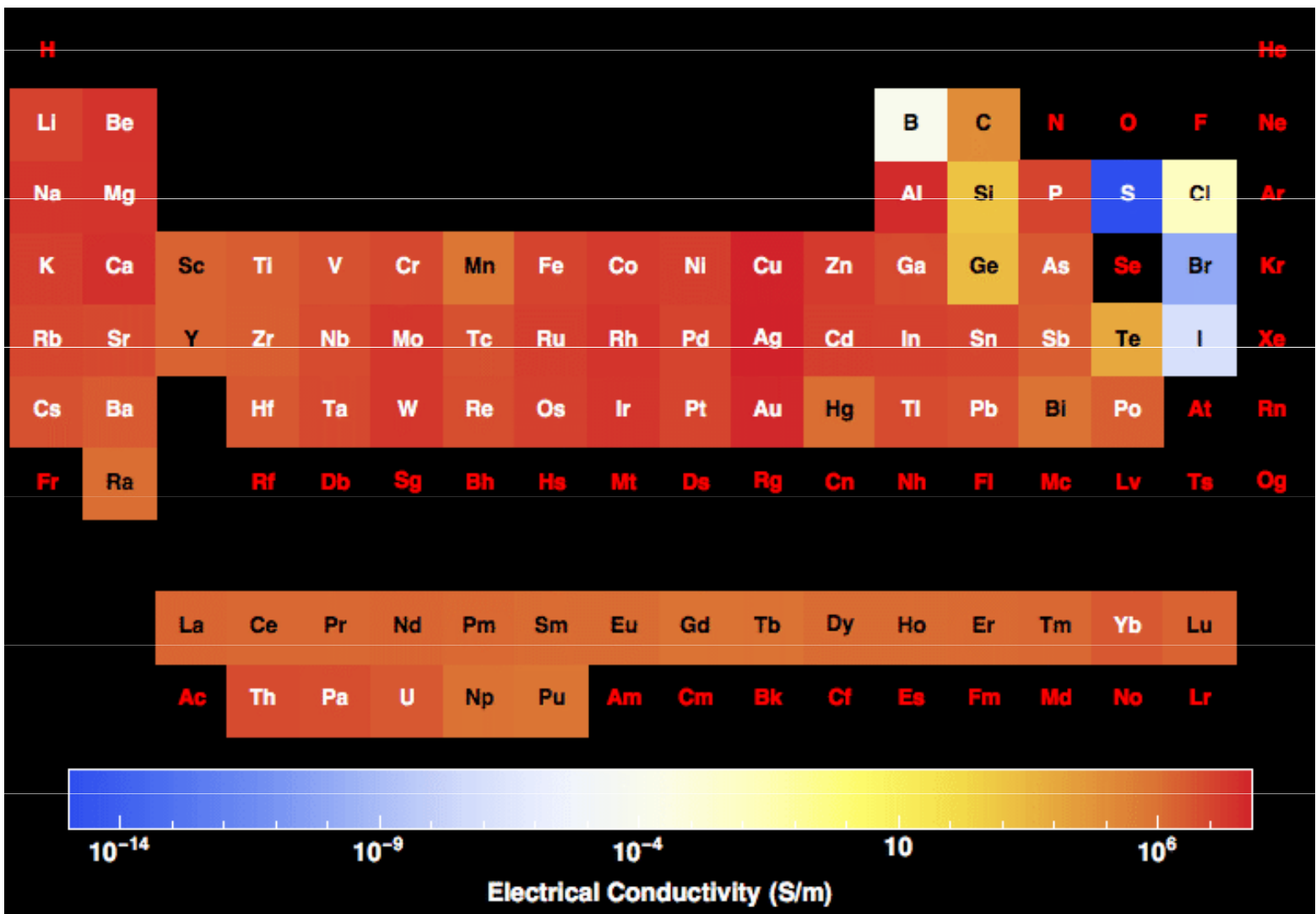
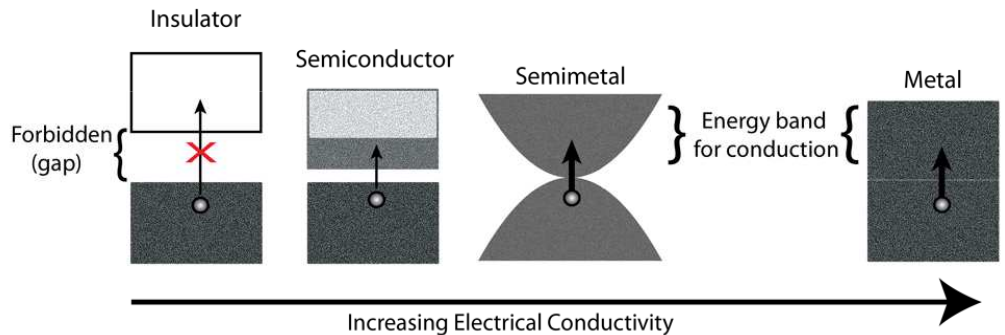
Na, Mg, Al metallic bonding with delocalised electrons

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

Ar monatomic - electrons are held very tightly

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



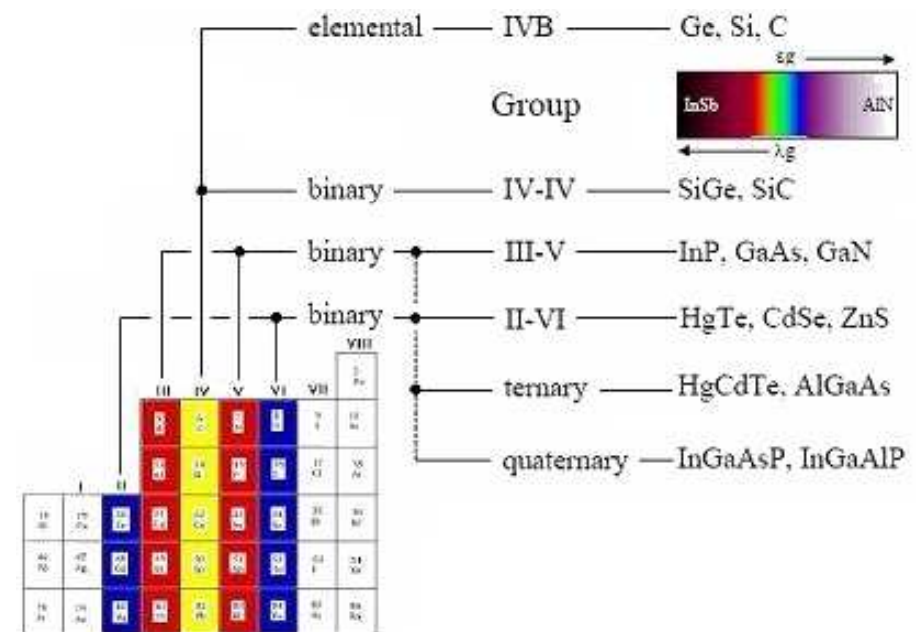
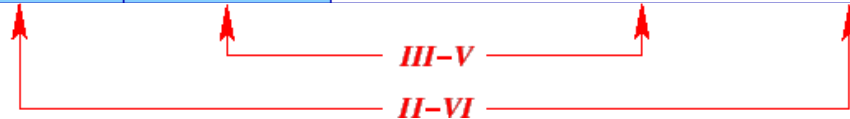


Polovodiče

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

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

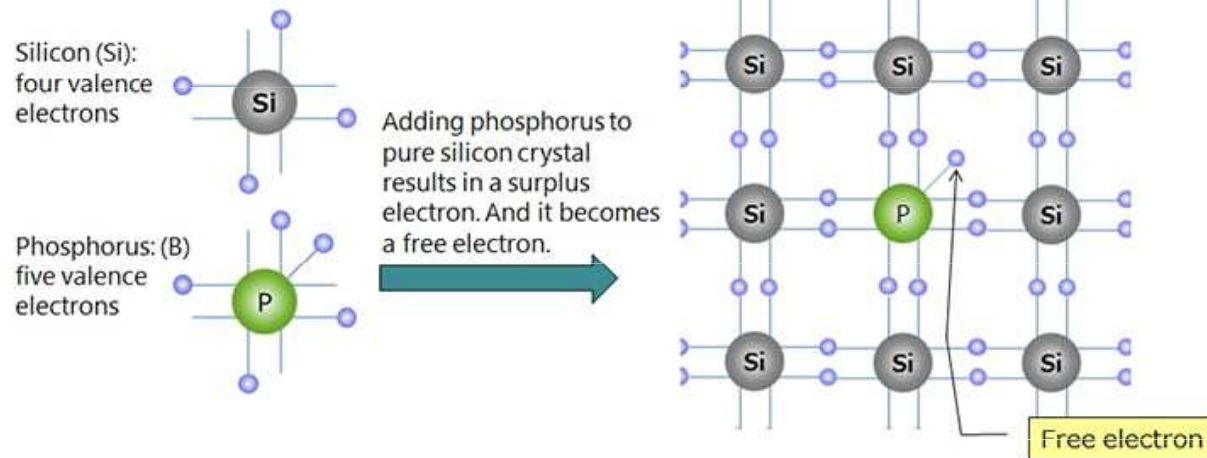
	<i>Group II</i>	<i>Group III</i>	<i>Group IV</i>	<i>Group V</i>	<i>Group VI</i>
	B Boron 5	C Carbon 6	N Nitrogen 7	O Oxygen 8	
Mg Magnesium 12	Al Aluminium 13	Si Silicon 14	P Phosphorus 15	S Sulphur 16	
Zn Zinc 30	Ga Gallium 31	Ge Germanium 32	As Arsenic 33	Se Selenium 34	
Cd Cadmium 48	In Indium 49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



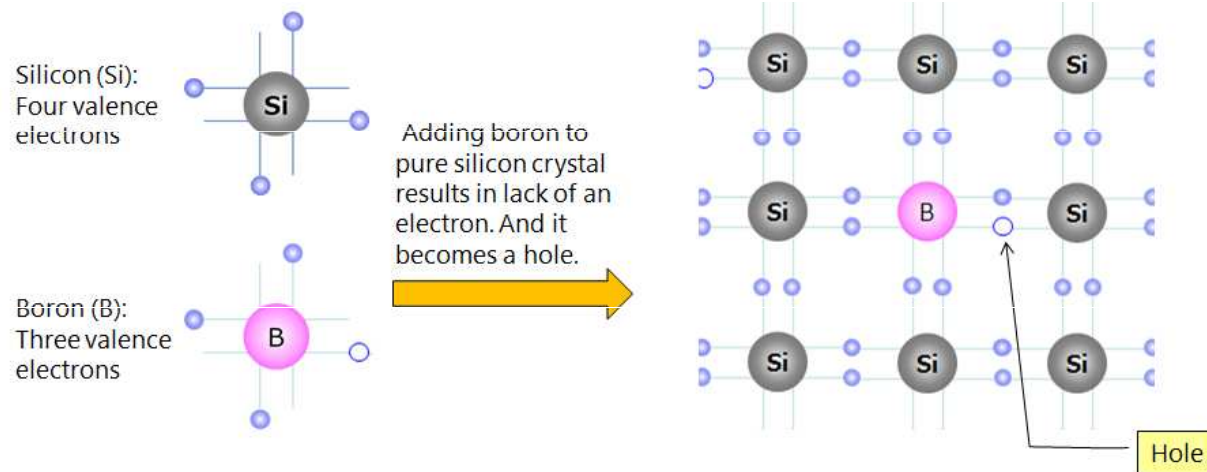
Nevlastní polovodiče

(nesplňují Grimm-Sommerfeldovo pravidlo)

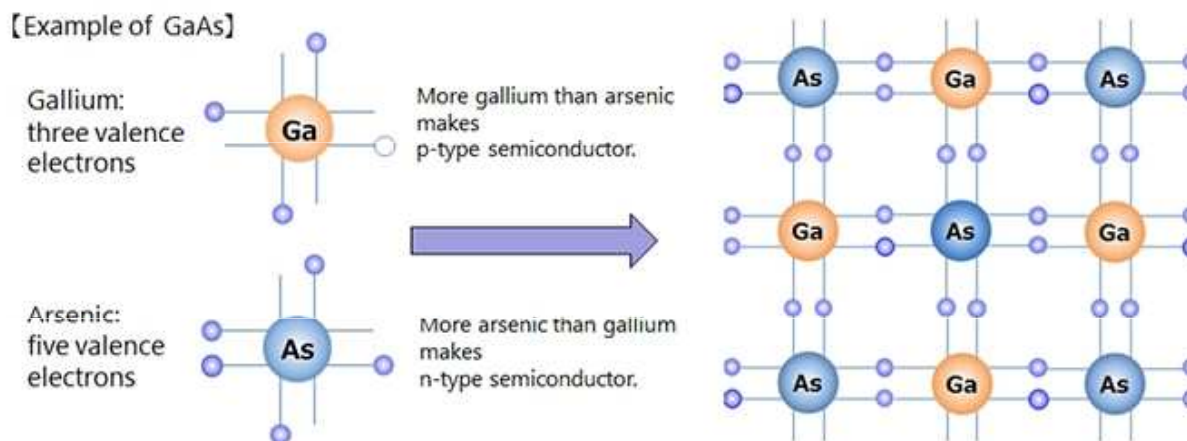
polovodič typu N



polovodič typu P



polovodiče typu P nebo polovodič typu N



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

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

Elemental semiconductors
C(diamond), Si, Ge

B
P-type dopant for C

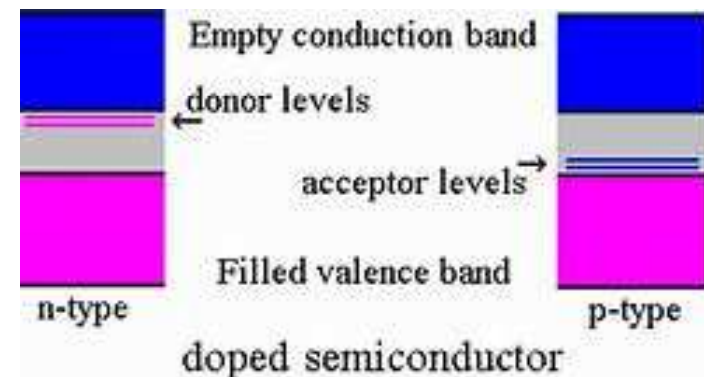
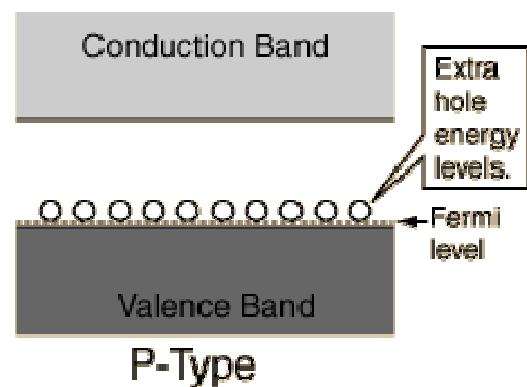
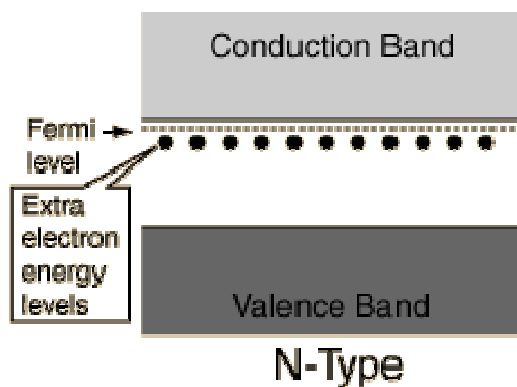
B, Al, Ga, In
P-type dopant for Si

Al, Ga, In
P-type dopant for Ge

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

N, P
N-type dopant for C

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



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

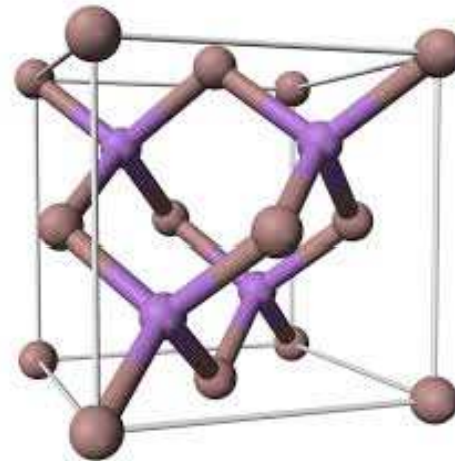
Material	Symbol	Band gap (eV) at 302K
Silicon	<i>Si</i>	1.11
Selenium	<i>Se</i>	1.74
Germanium	<i>Ge</i>	0.67
Silicon carbide	<i>SiC</i>	2.86
Aluminium phosphide	<i>AlP</i>	2.45
Aluminium arsenide	<i>AlAs</i>	2.16
Aluminium antimonide	<i>AlSb</i>	1.6
Aluminium nitride	<i>AlN</i>	6.3
Diamond	<i>C</i>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

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

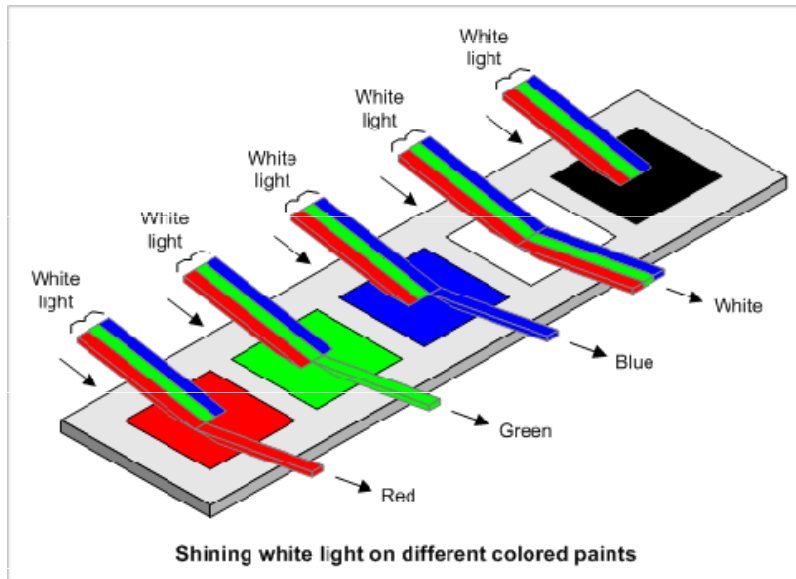
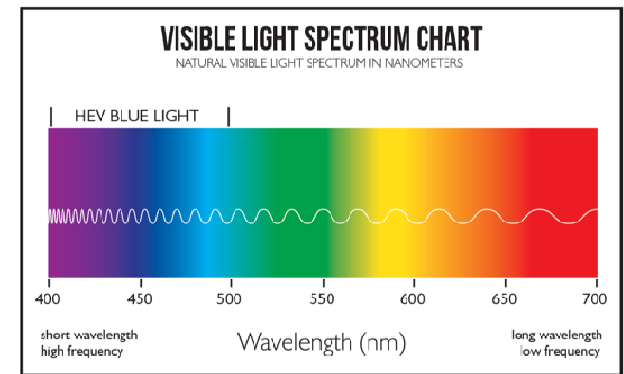
$$E_g = 1.42 \text{ eV} = 1.42 \times 1.602177 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2.27 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (h = \text{Planckova konstanta})$$

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

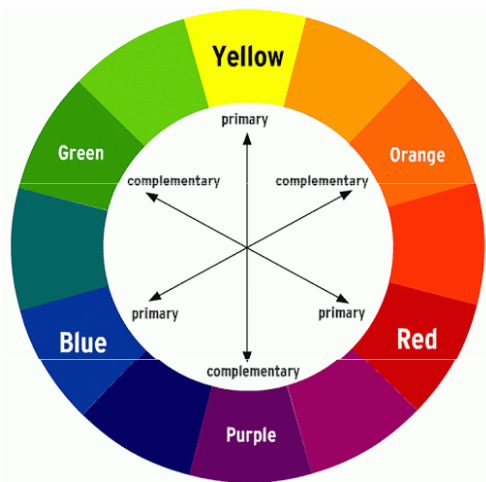
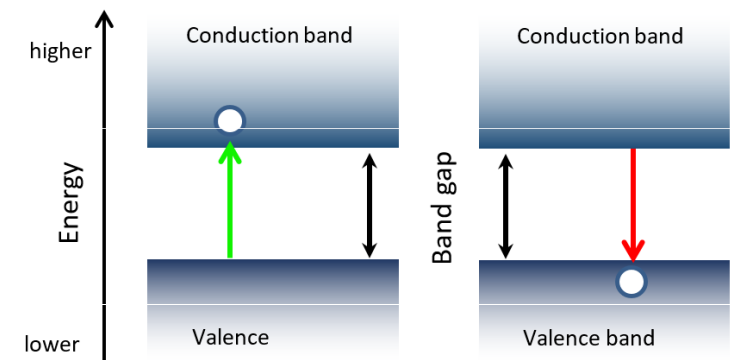
$$\lambda_{\max} = c/\nu_{\min} = 299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / 3.42 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = \underline{876 \text{ nm}} \quad (\text{infračervená oblast})$$



Pásová struktura a barva



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

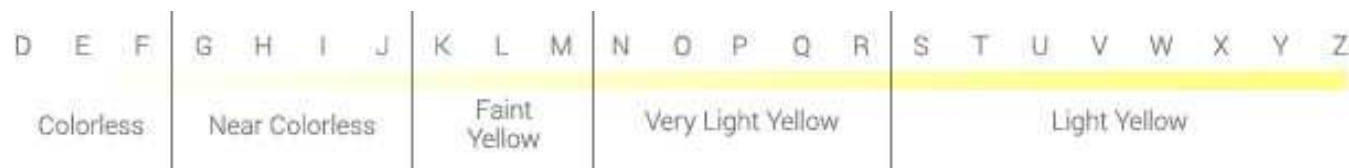


červenofialová	žlutozelená
červená	zelená
červenooranžová	modrozelená
oranžová	modrá
žlutooranžová	modrofialová
žlutá	fialová

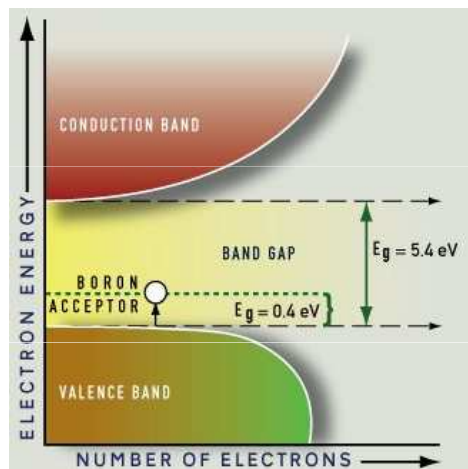
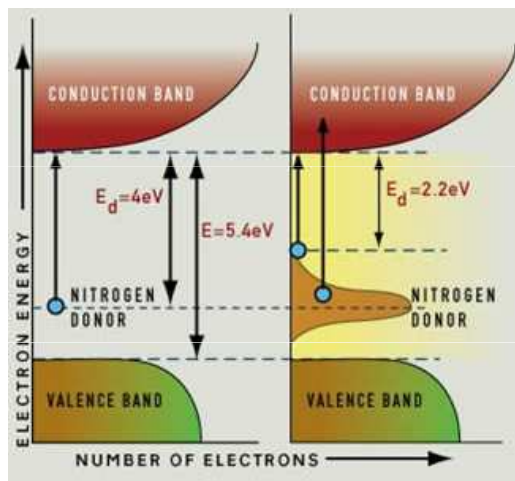
Semiconductor Material	Band Gap Energy, eV
Si	1.11
AlP	2.43
GaP	2.26
Ge	0.67
GaAs	1.43
ZnSe	2.58
CuBr	3.05
Sn (grey)	0.08
InSb	0.18
CdTe	1.5

Zbarvení diamantů

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



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



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

Příklad:

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

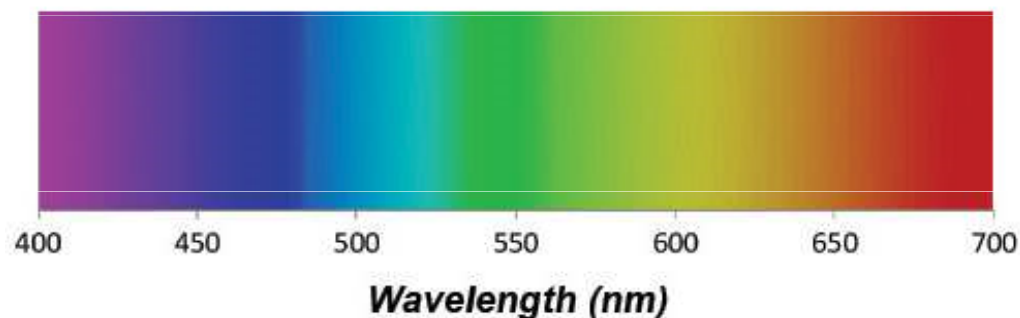
Řešení:

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

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

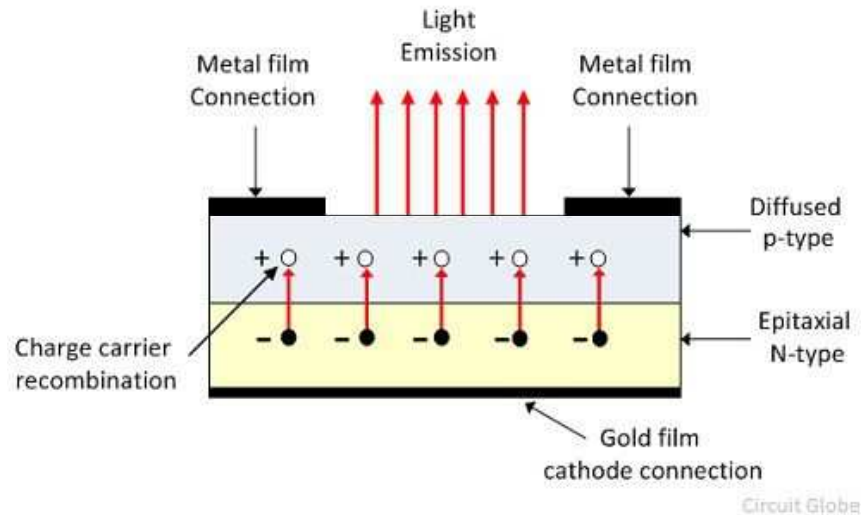
$$\lambda_{\max} = c/\nu_{\min} = 299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / 5.8 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 517 \text{ nm} \quad \Rightarrow \text{zelená barva}$$

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



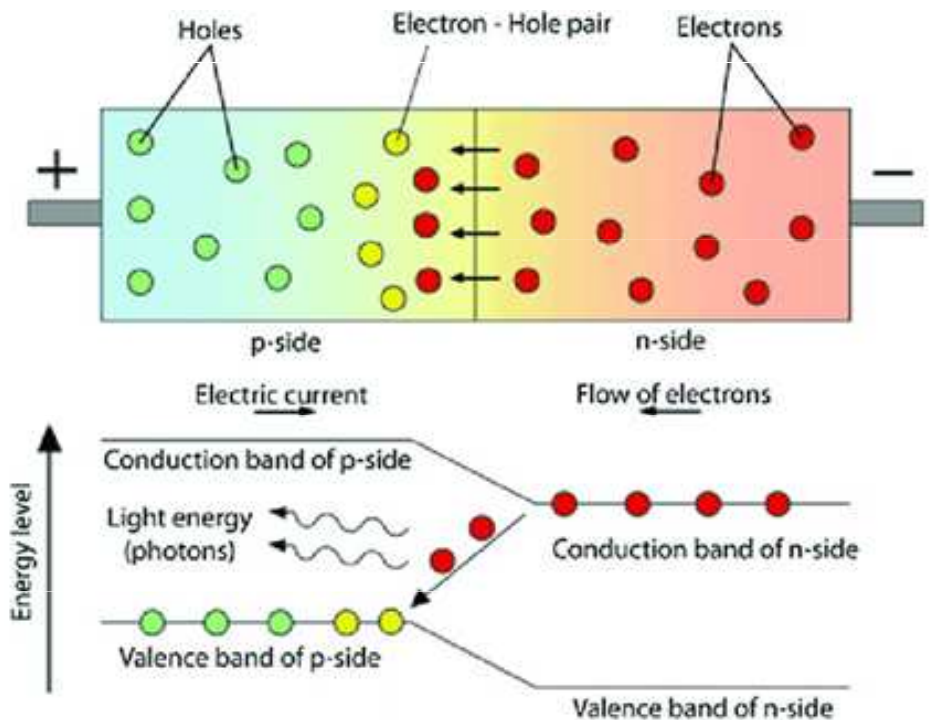
LED diody

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



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

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



LED Color Guide

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

Vegardův zákon

Vegard (1921):

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

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

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

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

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

Vegardův zákon u polovodičů

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

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

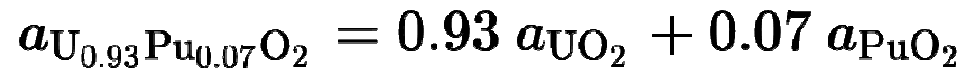
V případech, že vztah mezi energií zakázaného pásu a složením není přesně lineární, přidává se empirický parametr b , reprezentující nelinearitu:

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

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

Příklad

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



Příklad

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

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

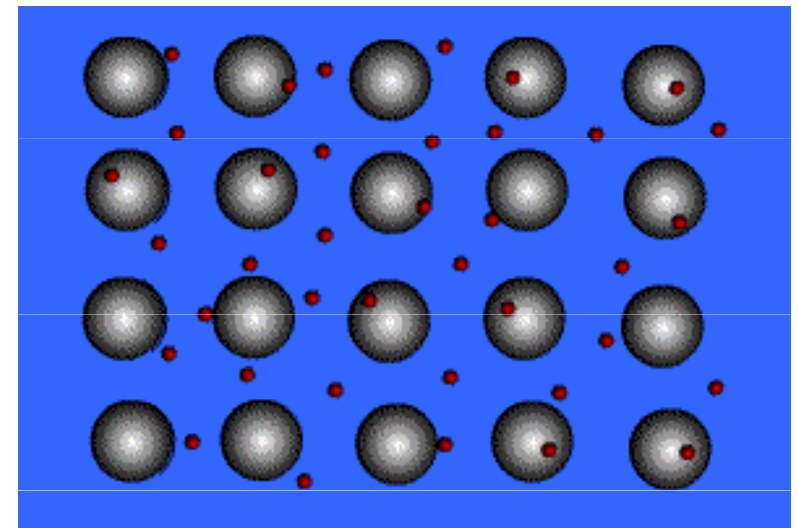
$$1.42x + 2.16(1 - x) = 1.9$$

$$x = 0.35$$

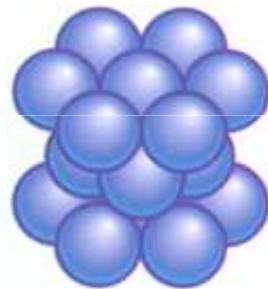
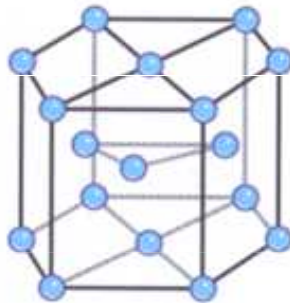
Stechiometrie polovodič je tudíž $\text{Ga}_{0.35}\text{Al}_{0.65}\text{As}$.

Kovy a jejich struktura

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

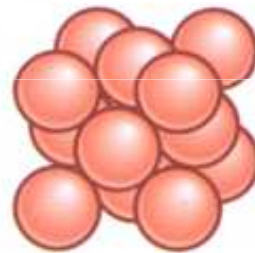
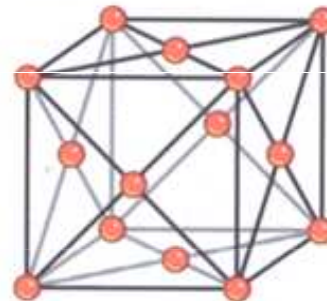


Close-packed hexagonal structure CPH



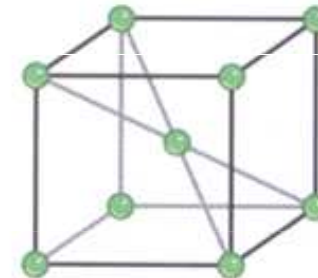
Zinc, magnesium, cadmium

Face-centred cubic structure FCC

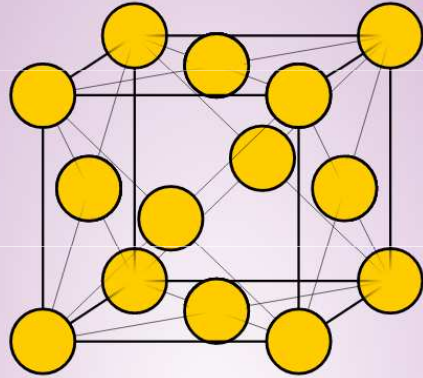


Aluminium, copper, silver

Body-centred cubic structure BCC

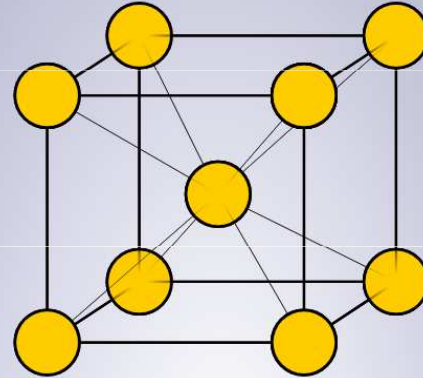


Chromium, tungsten, iron



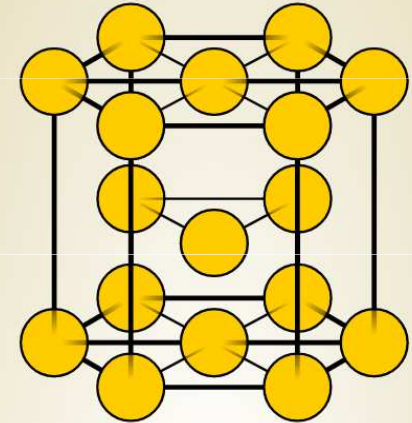
Examples of **FCC**
elements at room
temperature:

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



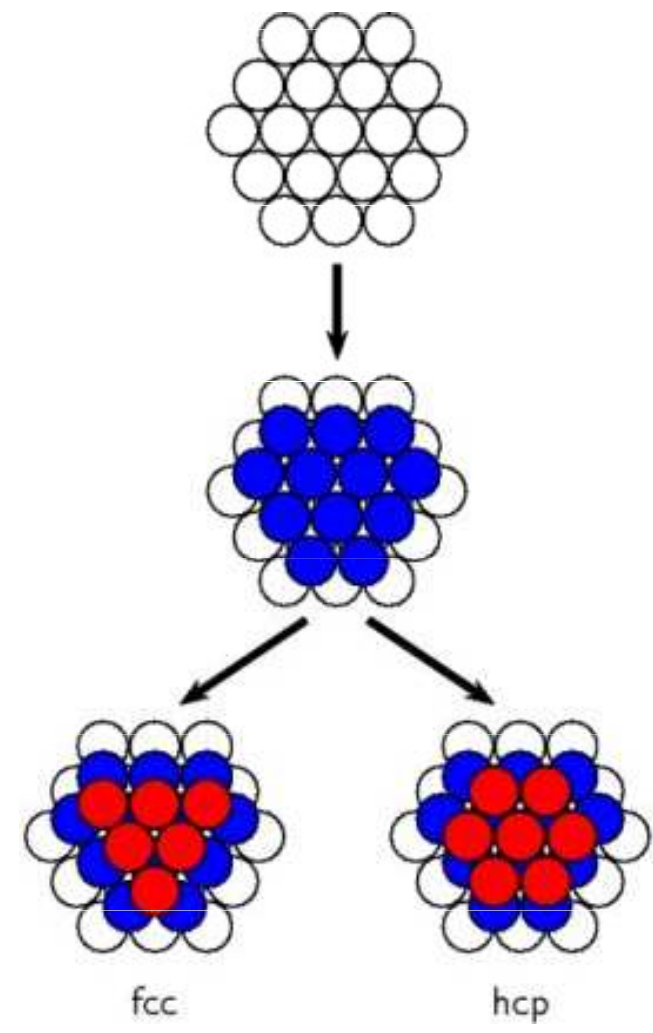
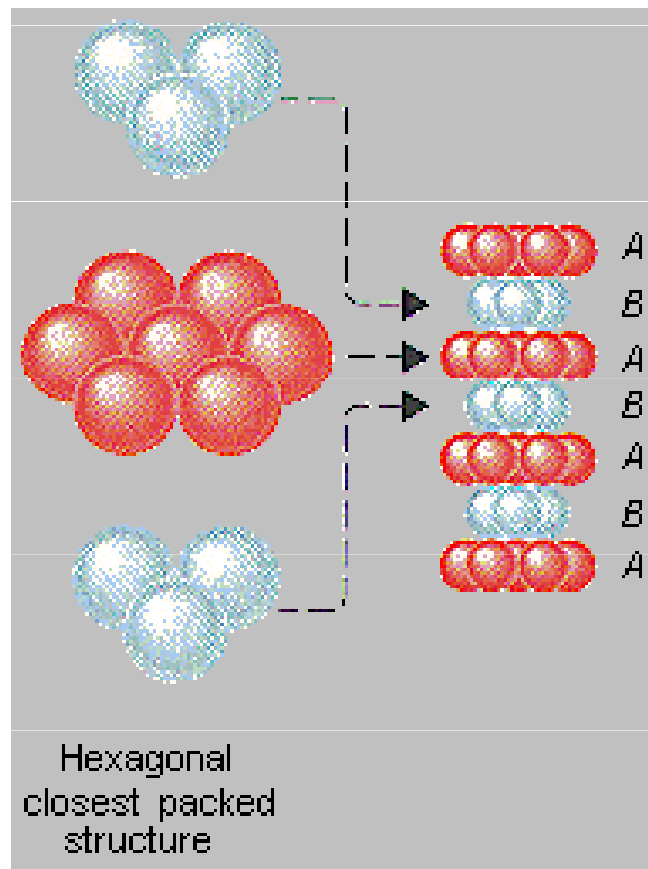
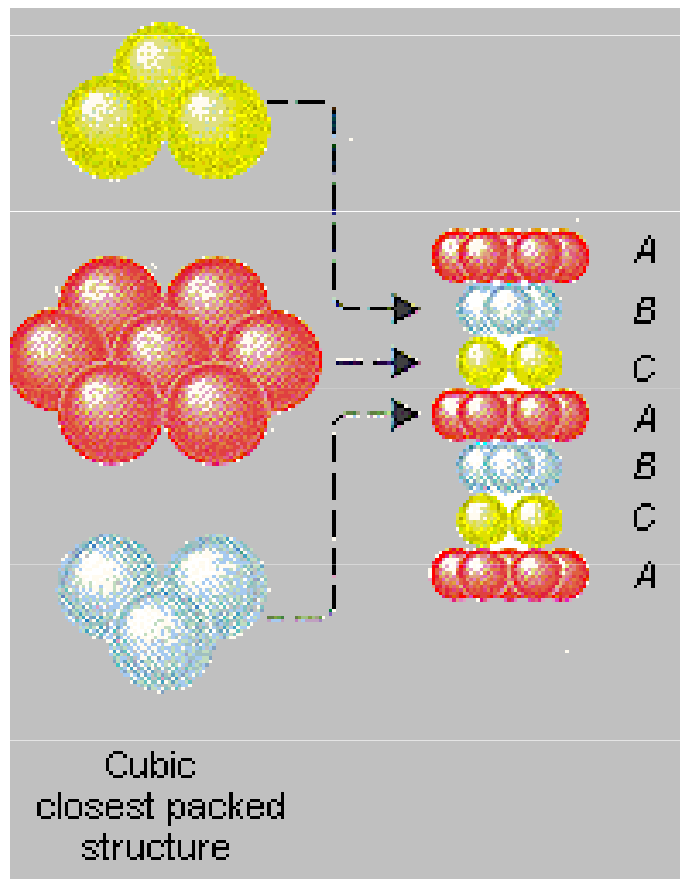
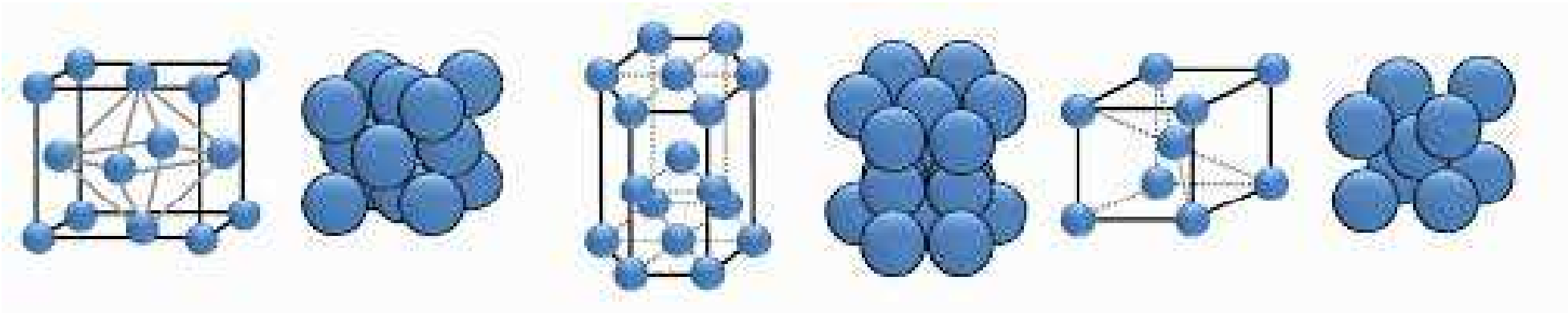
Examples of **BCC**
elements at room
temperature:

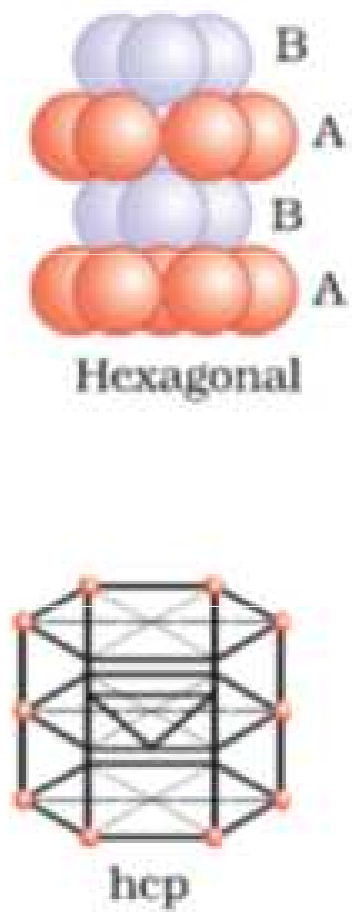
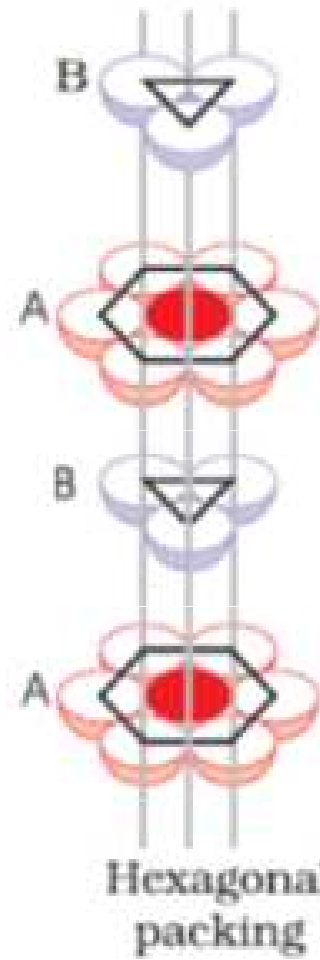
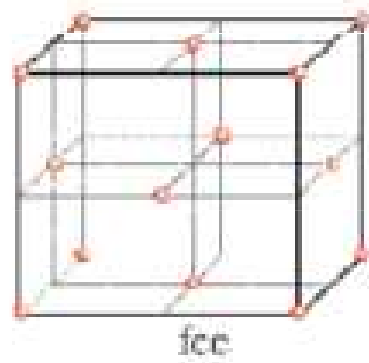
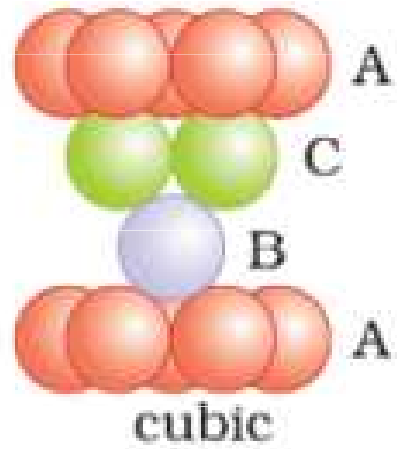
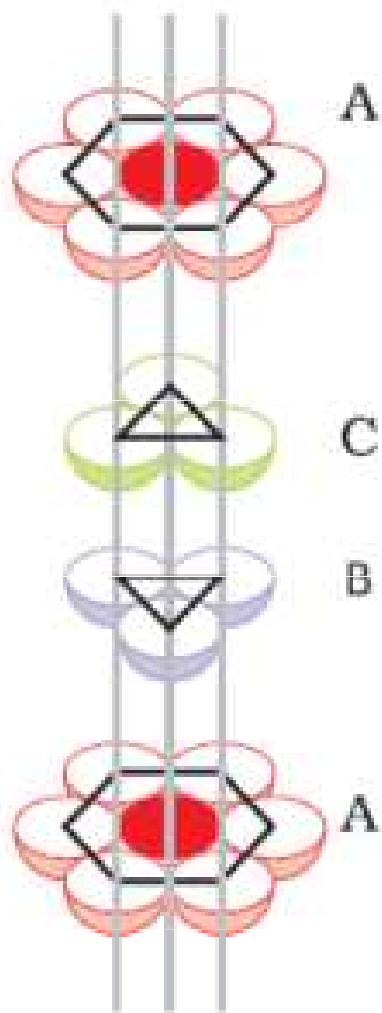
Li, Na, K, V, Cr, Mn, Fe,
Rb, Nb, Mo, Cs, Ba, Eu,
Ta, W, Ra

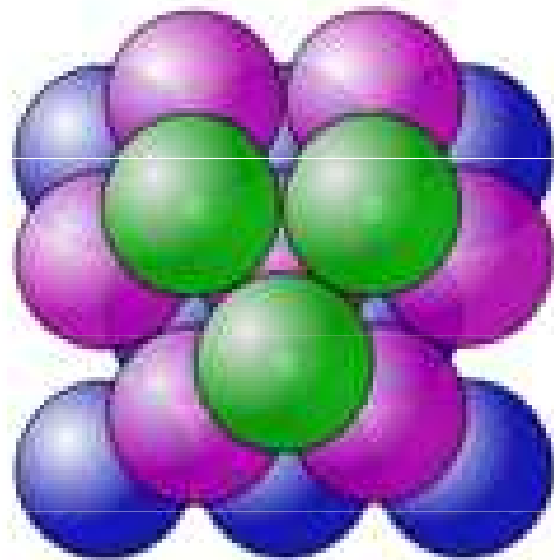
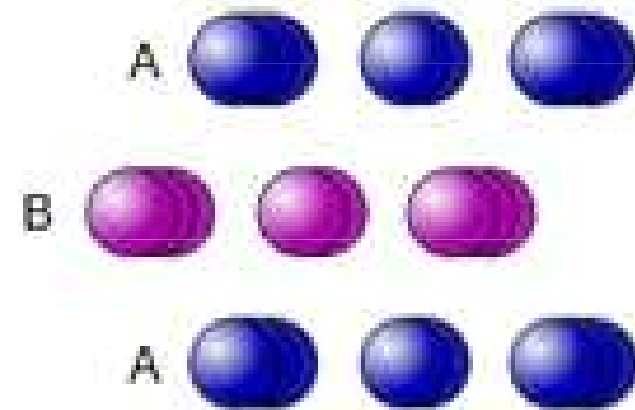
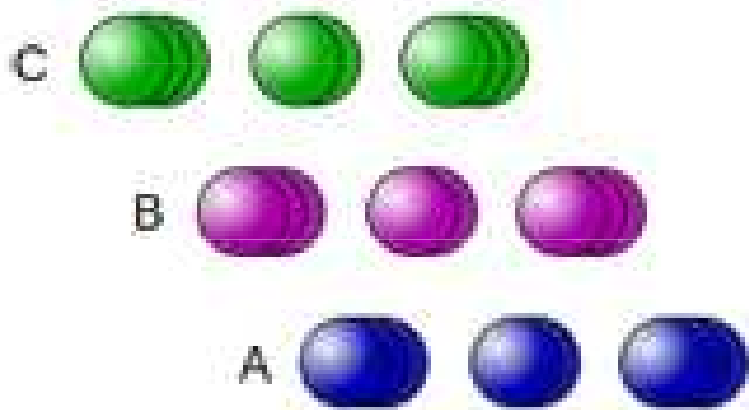


Examples of **HCP**
elements at room
temperature:

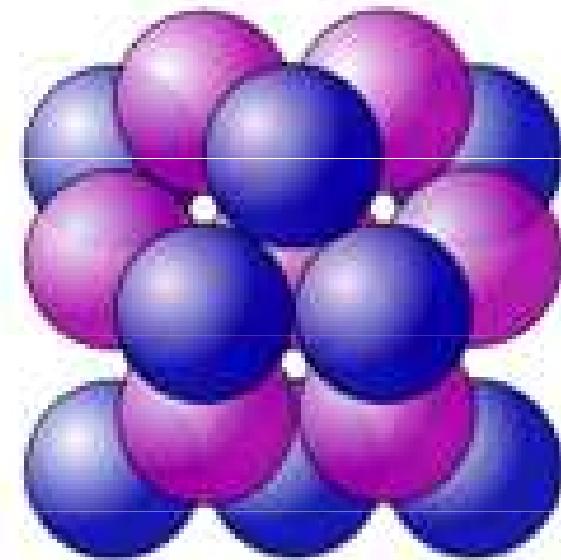
Be, Mg, Sc, Ti, Co, Zn,
Y, Zr, Tc, Ru, Cd, Gd,
Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu,
Hf, Re, Os, Tl



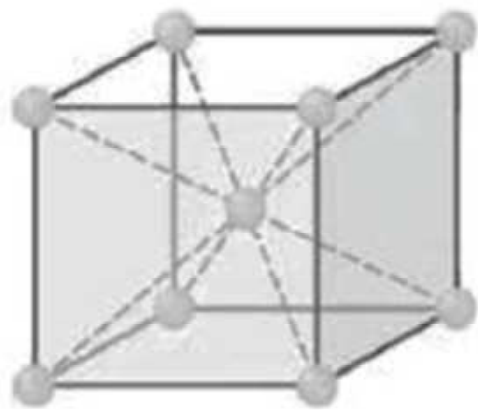




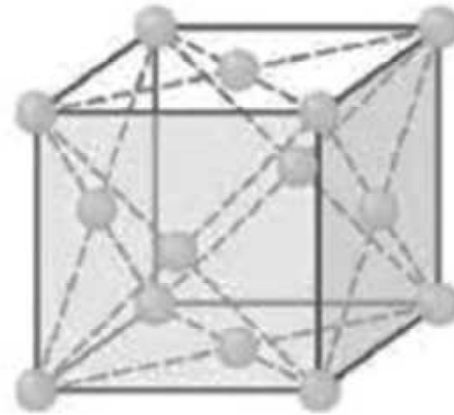
face-centered cubic (fcc)
 (also called cubic close packed (ccp))
 three repeating layers ABCABC....



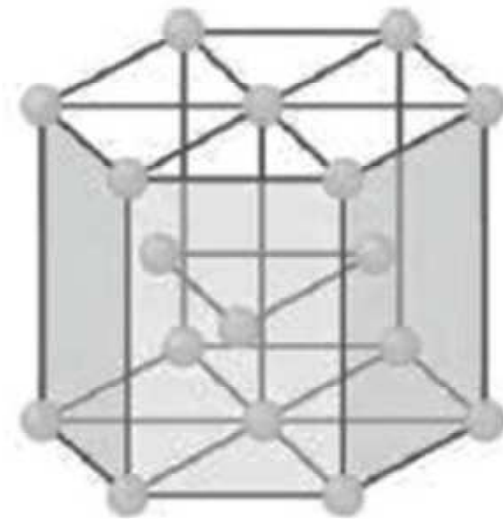
hexagonal close-packed (hcp)
 two repeating layers ABABAB...



BCC



FCC



HCP

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



Primitive Cubic



Cubic close packing
(Face centered cubic)

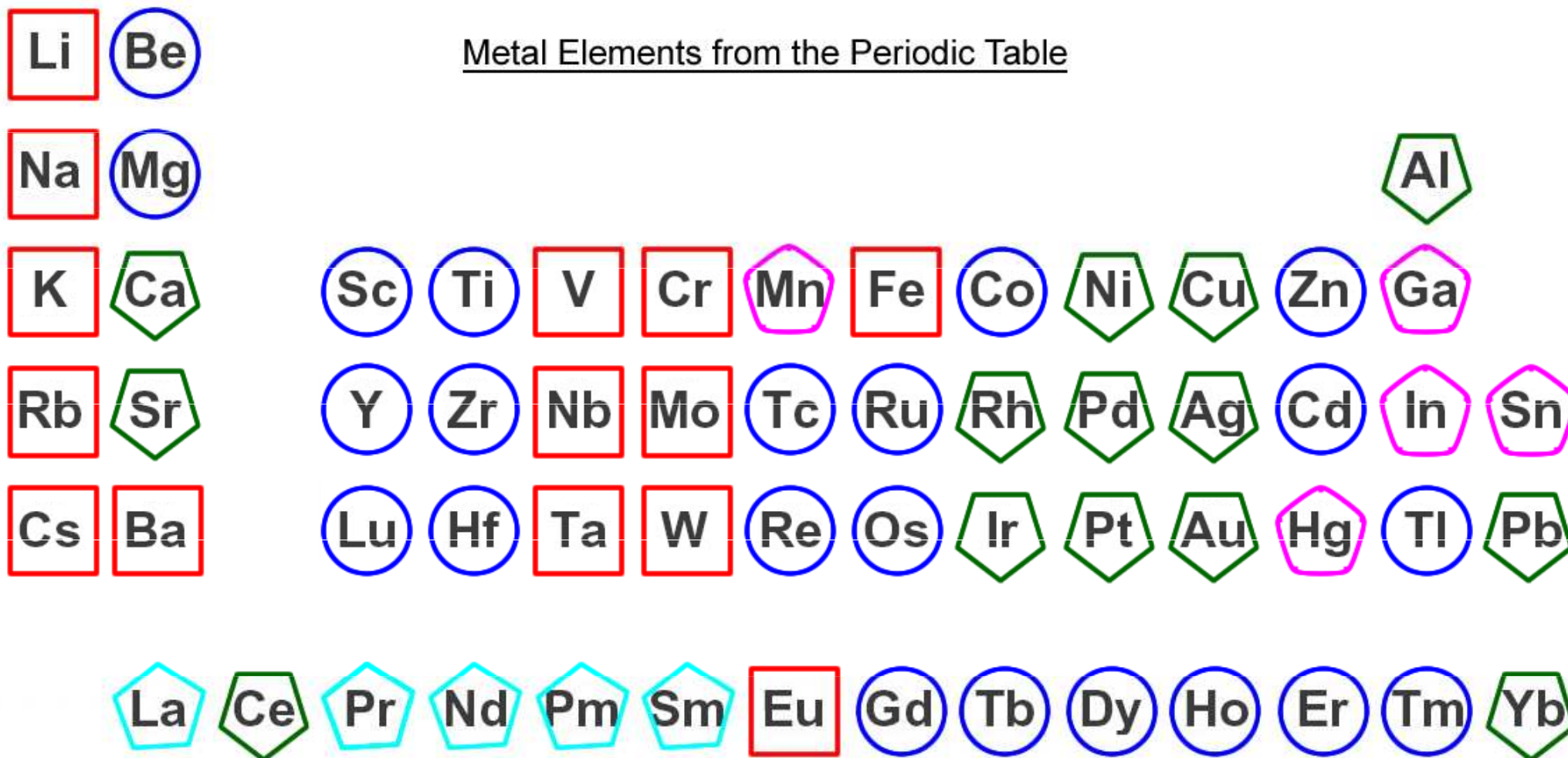


Body Centered Cubic



Hexagonal close packing

Metal Elements from the Periodic Table



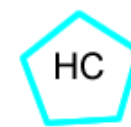
(Cubic Close Packing)



(Hexagonal Close Packing)



(Body Centered Cubic)



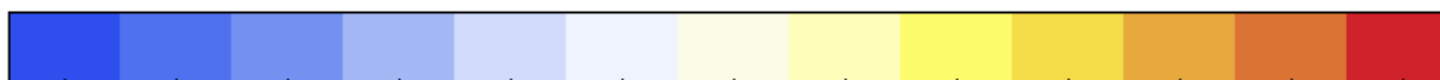
(4H)



(Other)

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

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



base-centered monoclinic

base orthorhombic

body-centered cubic

centered tetragonal

face-centered cubic

face-centered orthorhombic

simple cubic

simple hexagonal

simple monoclinic

simple orthorhombic

simple triclinic

simple trigonal

tetrahedral packing

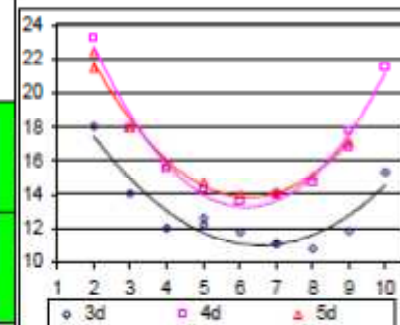
Crystal Structure

Engel – Brewerův model

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

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

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



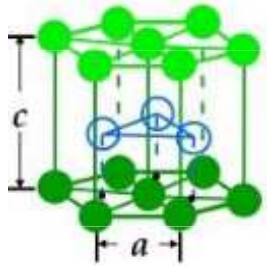
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

bcc

hcp

ccp (fcc)

APF for HCP



A sites

$$C = 1.633a$$

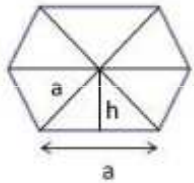
B sites

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

A sites

$$\begin{aligned} \text{Vol. of HCP unit cell} &= \text{area of the hexagonal face} \times \text{height of the hexagonal} \\ \text{Area of the hexagonal face} &= \text{area of each triangle} \times 6 \end{aligned}$$

$$a = 2r$$



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

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

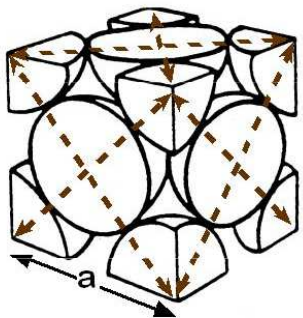
$$\text{Volume of HCP} = 6 \cdot \frac{a^2\sqrt{3}}{4} \cdot C = 6 \cdot \frac{a^2\sqrt{3}}{4} \cdot 1.633a$$

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

$$\text{APF} = 0.74$$

ATOMIC PACKING FACTOR: FCC

- APF for a body-centered cubic structure = 0.74



$$\begin{aligned} \text{Close-packed directions:} \\ \text{length} &= 4R \\ &= \sqrt{2} a \end{aligned}$$

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

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

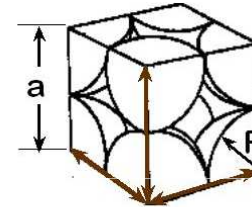


ATOMIC PACKING FACTOR

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

*assume hard spheres

- APF for a simple cubic structure = 0.52



close-packed directions
contains $8 \times 1/8 = 1$ atom/unit cell

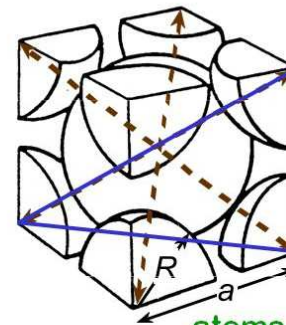
Adapted from Fig. 3.19,
Callister 6e.

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

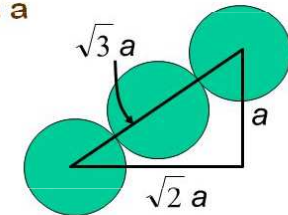


ATOMIC PACKING FACTOR: BCC

- APF for a body-centered cubic structure = 0.68



$$\begin{aligned} \text{Close-packed directions:} \\ \text{length} &= 4R \\ &= \sqrt{3} a \end{aligned}$$

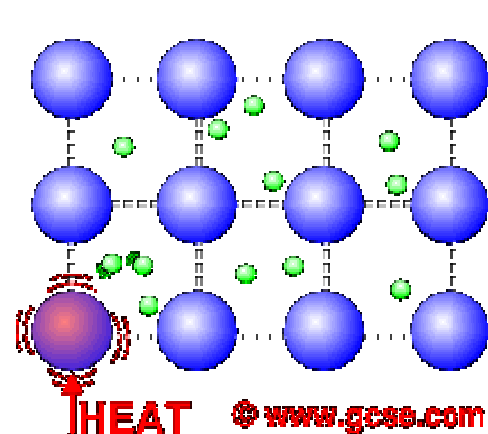
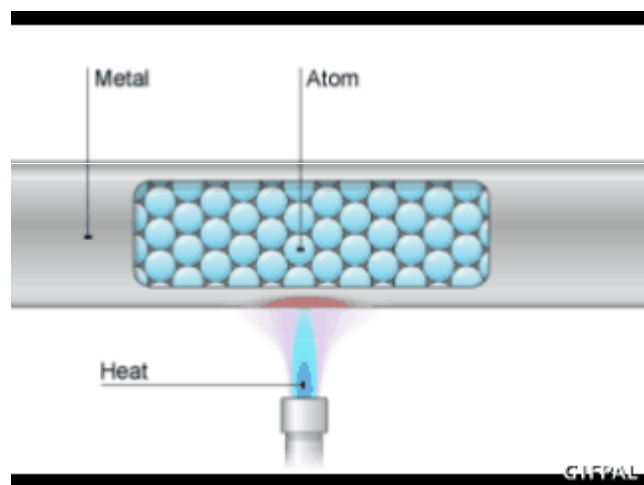


$$\text{APF} = \frac{\text{atoms/unit cell} \cdot \frac{4}{3} \pi (\frac{\sqrt{3}a}{4})^3}{\text{volume/unit cell}} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi (\frac{\sqrt{3}a}{4})^3}{a^3}$$



Tepelná a elektrická vodivost

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

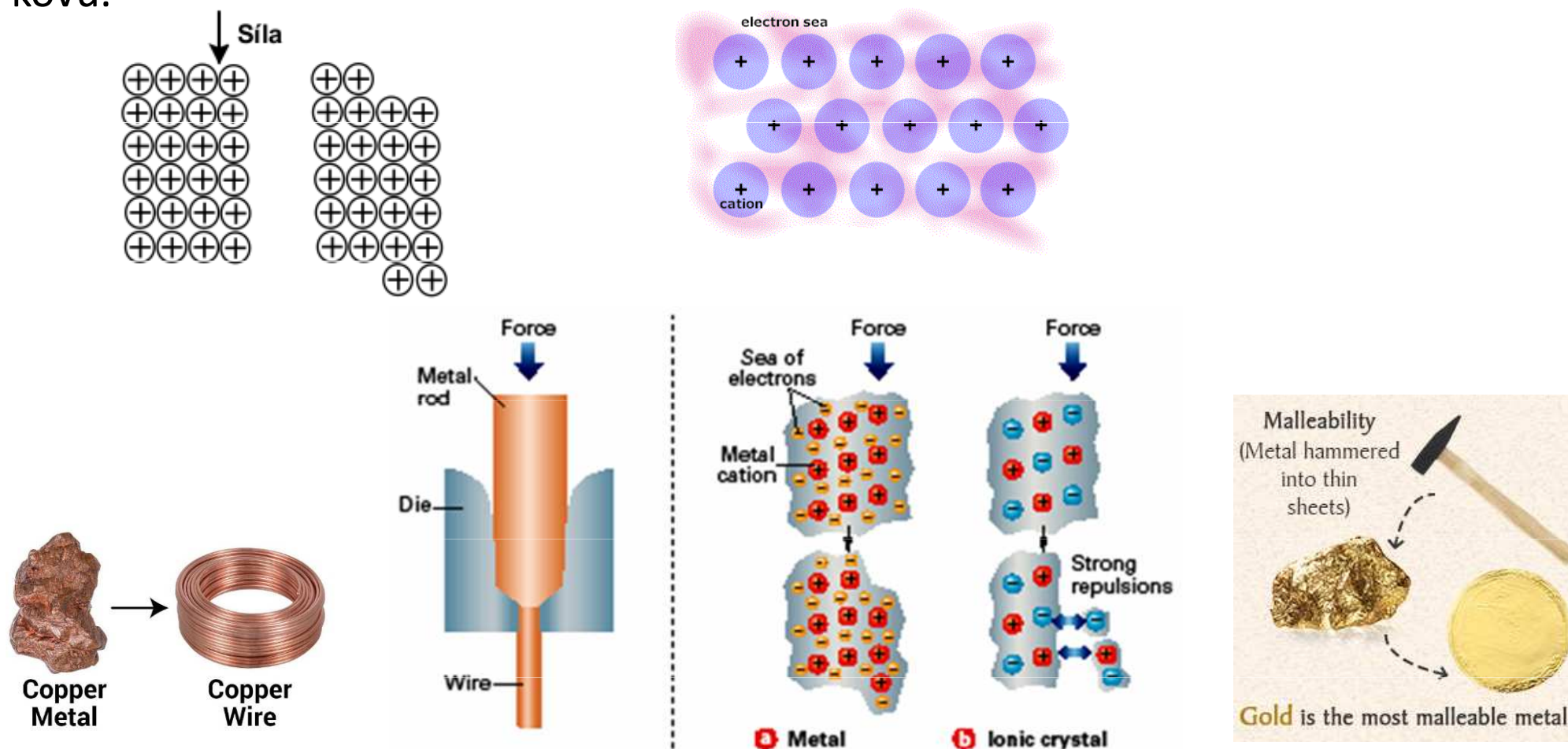


Electrical Conductivity of Various Metals

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

Kujnost

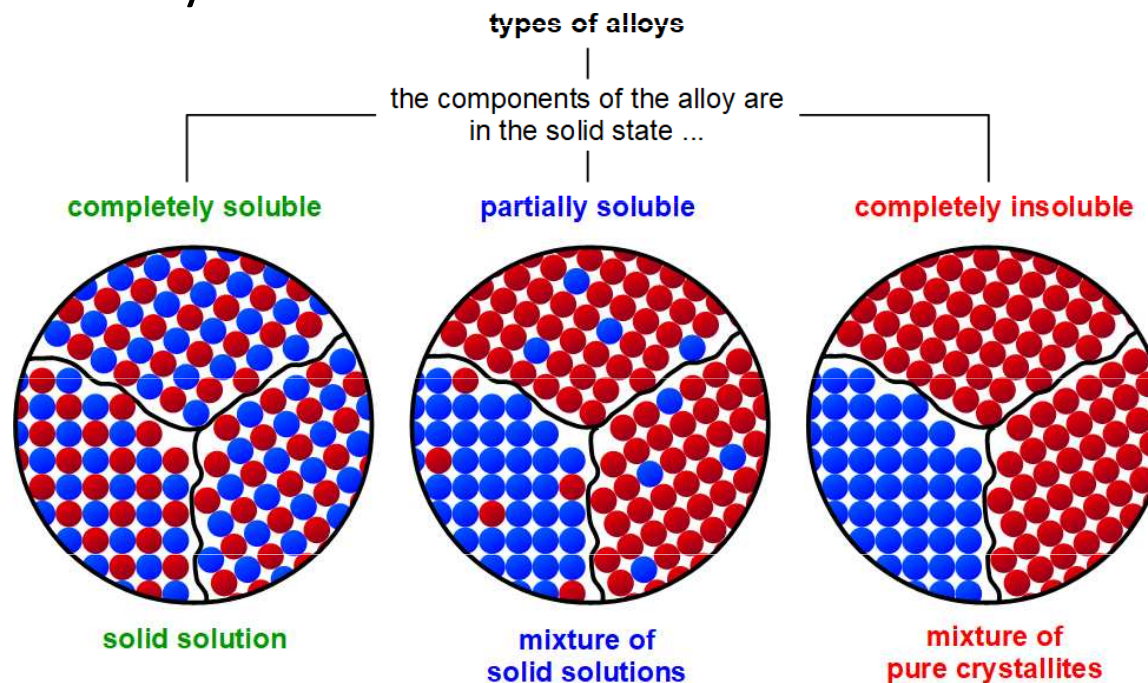
Při kování nebo tváření se díky delokalizaci vazebných elektronů jednotlivé vrstvy krystalové mřížky po sobě volně posouvají. Kujnost je ovlivněna vzdáleností uzlových bodů. Čím jsou uzlové body více u sebe tím je kov tvrdší, ale křehčí. V opačném případě je kov měkčí a snadno se upravuje. Podle Frenkelovy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



Mísitelnost roztavených kovů

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

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

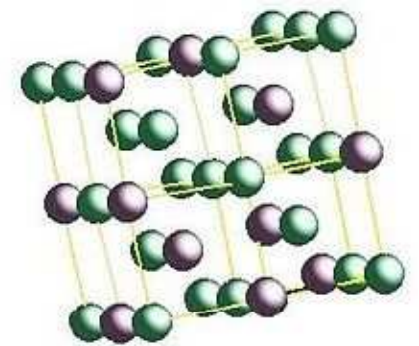


Tuhé roztoky

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

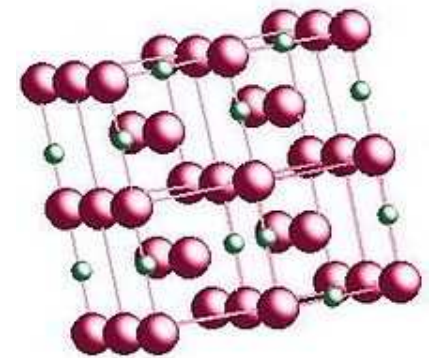
Tuhý roztok substituční

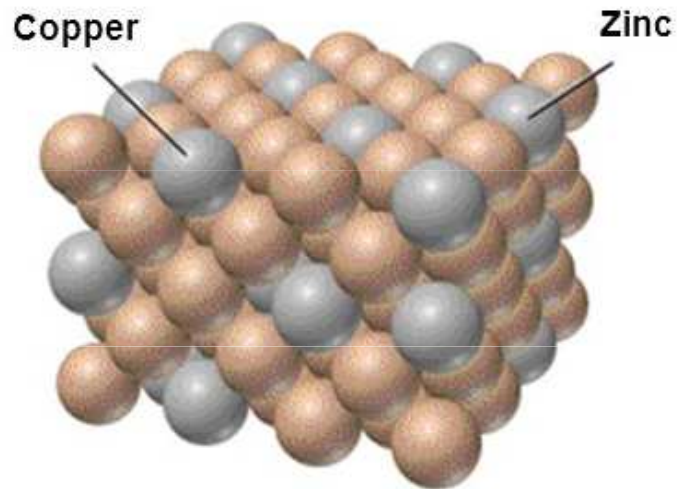
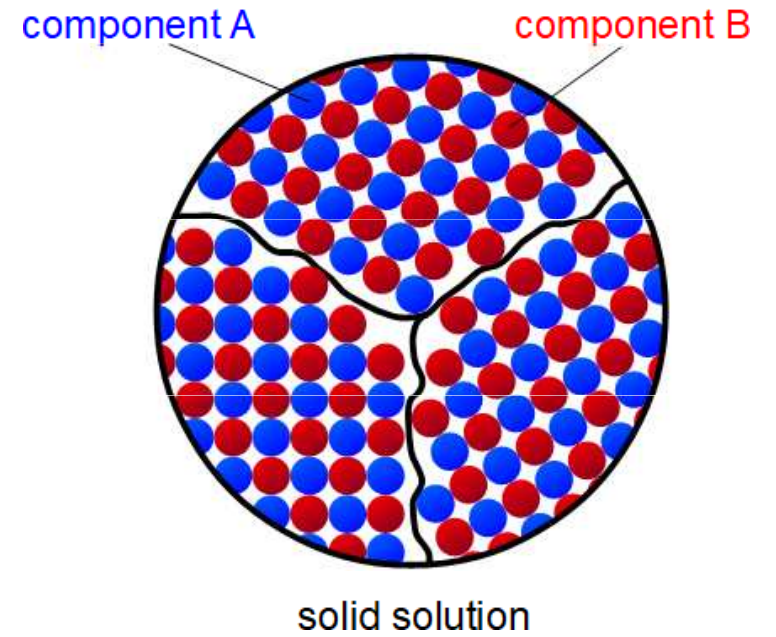
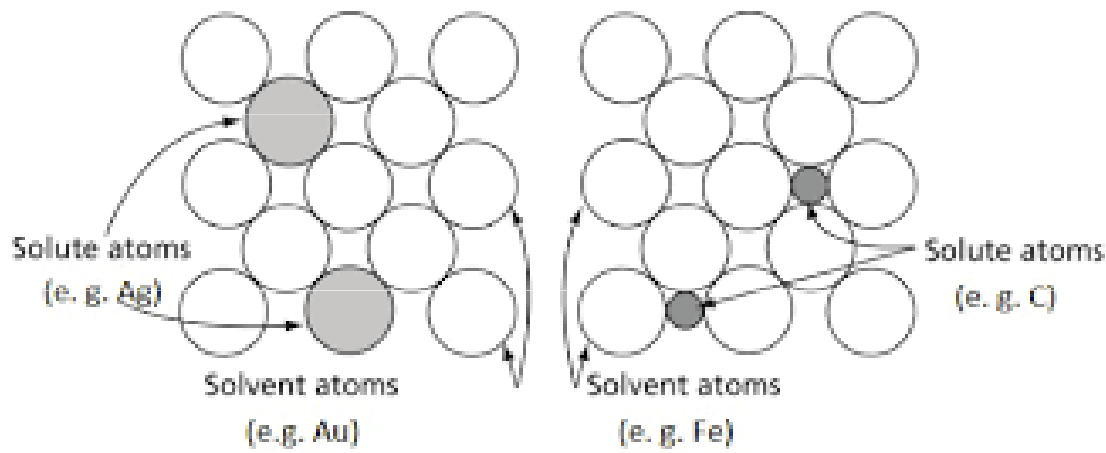
- velikosti a vlastnosti atomů legujících prvků a základního kovu jsou podobné. Atomy základního kovu a přídavného prvku se v atomové mřížce mohou vzájemně zastupovat. Substituční tuhé roztoky tvoří kupříkladu nikl, mangan, chrom, křemík se železem, nebo zlato se stříbrem, měď s niklem ap.



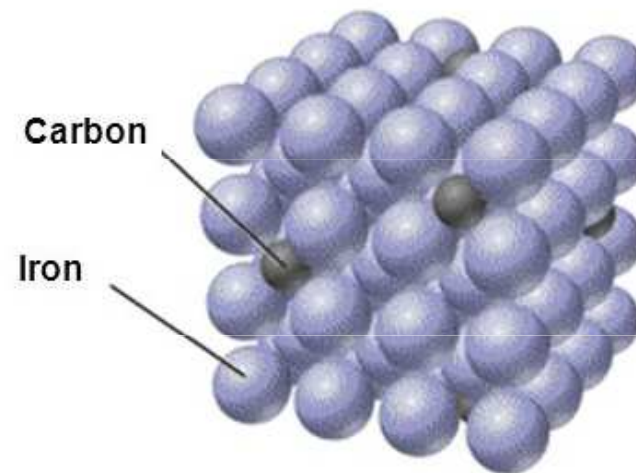
Tuhý roztok intersticiální

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





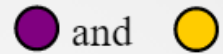
Brass
a substitutional alloy



Carbon steel
an interstitial alloy

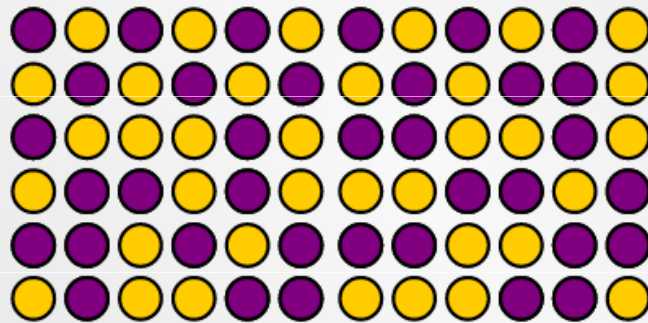
Substitutional Alloy

(solid solution)



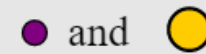
like each other equally.

They can randomly replace each other.



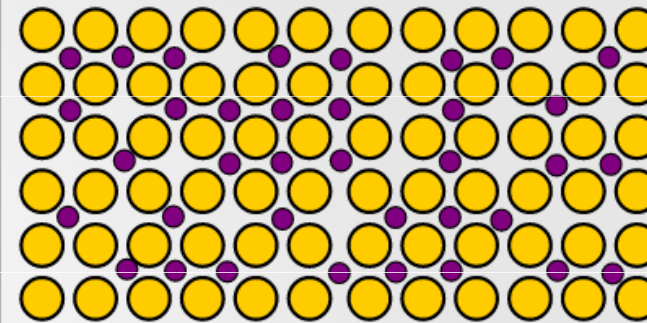
Interstitial Alloy

(solid solution)

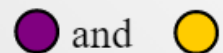


like each other equally.

Small atoms randomly squeeze between big atoms.

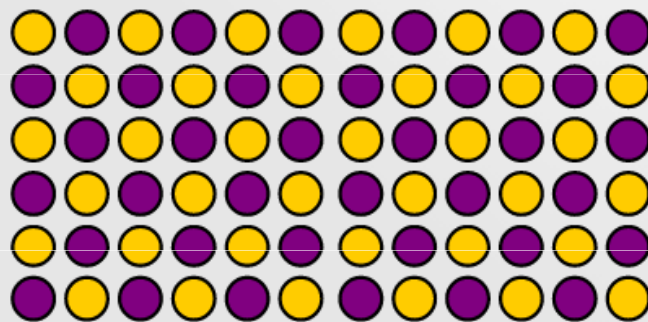


Intermetallic Compound

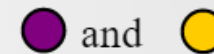


like each other more than themselves

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

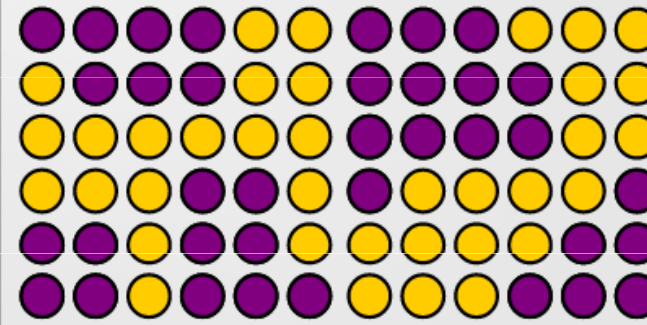


Two-Phase Alloy



like each other less than themselves

They stay in distinct phases to minimize contact



Hume-Rotheryho pravidla

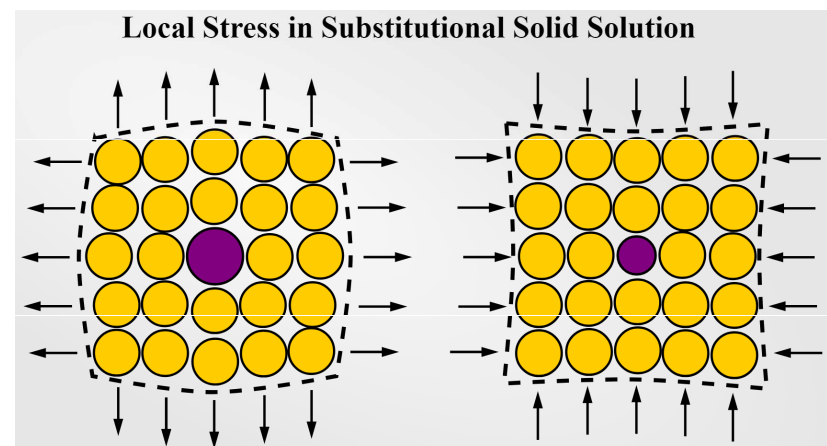
- popisují podmínky za kterých se prvek rozpouští v kovu za vzniku tuhého roztoku, existuje řada výjimek.

Pravidla pro substituční tuhé roztoky

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

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

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



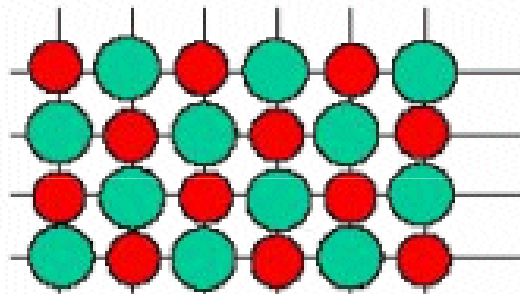
3. Úplná rozpustnost nastává když základní a přídavný prvek mají stejnou valenci. Přídavný prvek s nižší valencí se rozpustí spíše v základním prvku s vyšší valencí než naopak.

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

Pravidla pro intersticiální tuhé roztoky

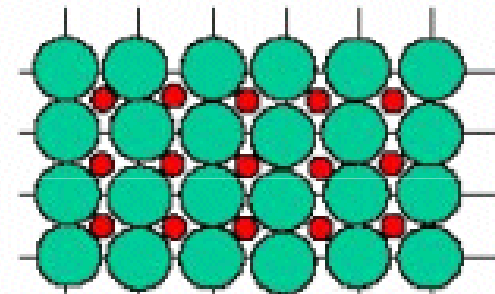
1. Atomy přídavného prvku by neměly mít poloměr větší než 15 % poloměru základního atomu.
2. Základní a přídavný prvek by měly mít podobnou hodnotu elektronegativity.
3. Intersticiální tuhé roztoky vykazují široké rozpětí pokud jde o složení.
4. Základní a přídavný prvek by měly mít stejnou valenci.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

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



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

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



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

Příklad

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

Fe a Cu

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

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

Ni a Cu

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

Neomezeně se navzájem rozpouští.

Al a Ag

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

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

Darken-Gurryho mapa

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

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

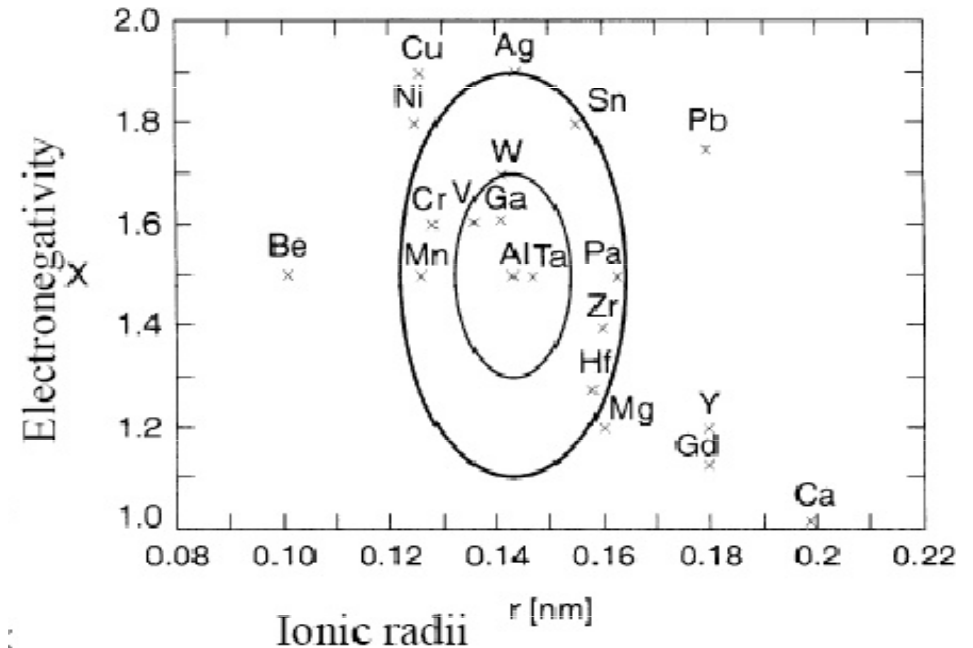
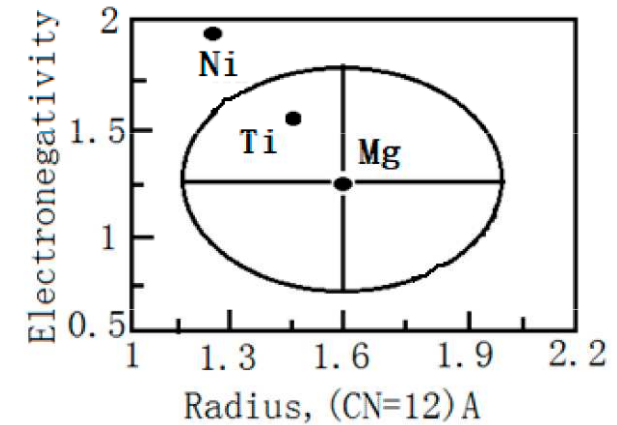
Rozpustnost > 5 % se očekává, pokud atom rozpouštěného prvku je uvnitř vnější elipsy (< 0.4 rozdíl ΔX a < 15 % rozdíl Δr mezi rozpouštěným prvkem a rozpouštědlem).

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

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

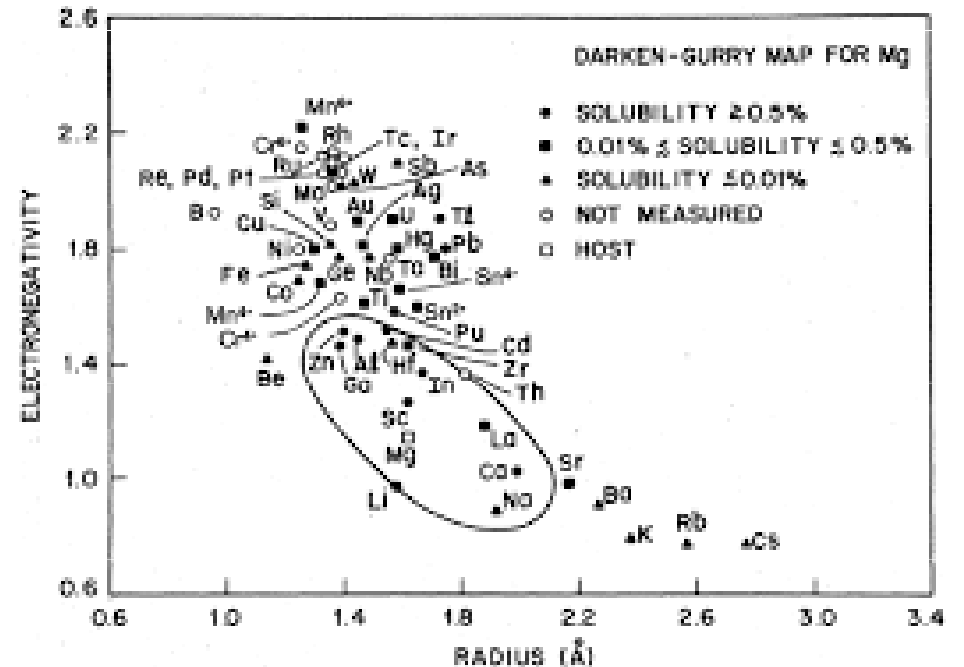
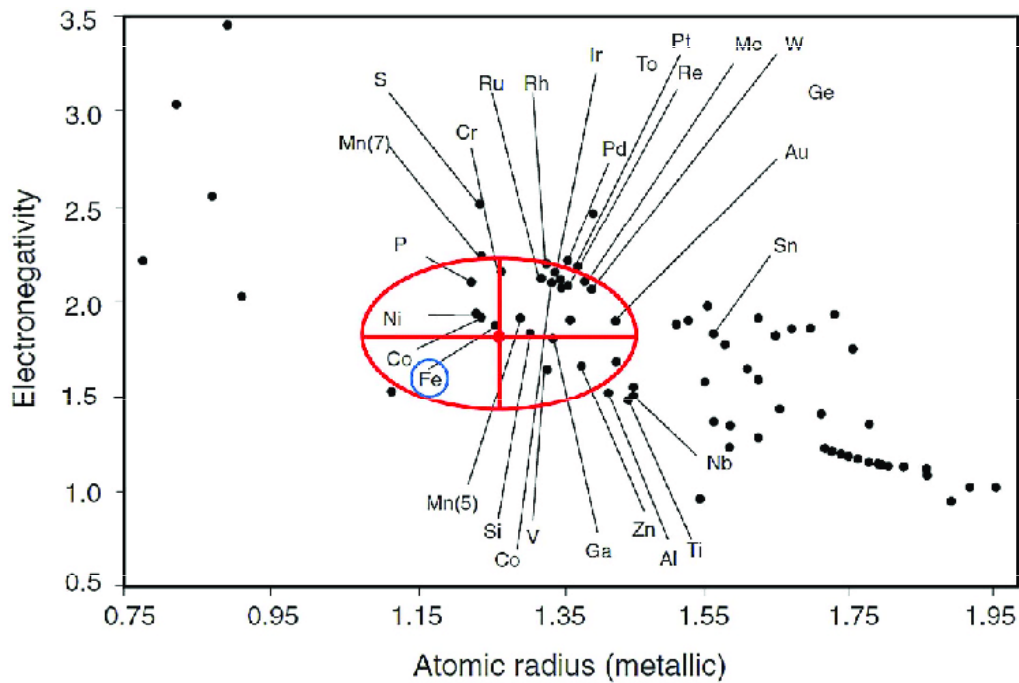
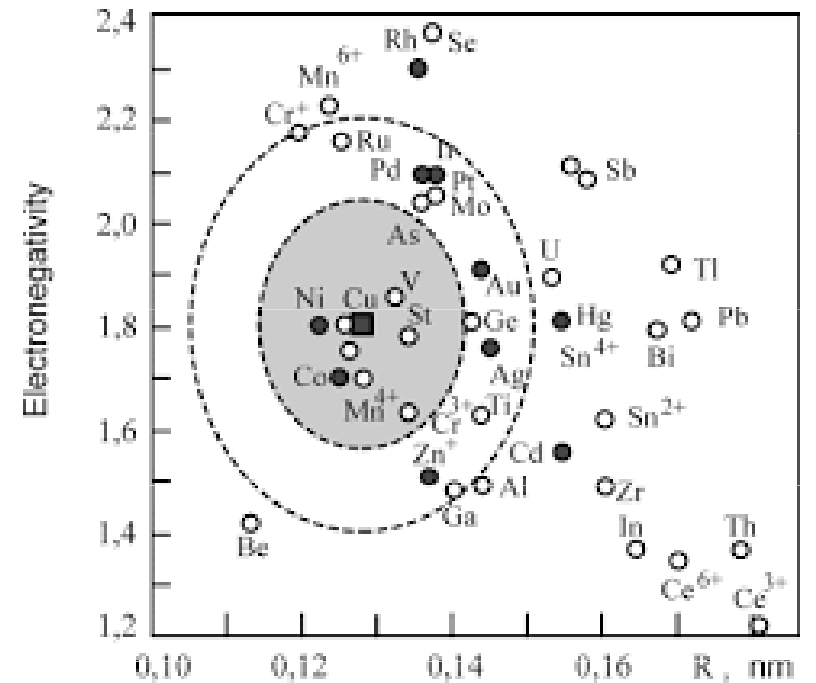
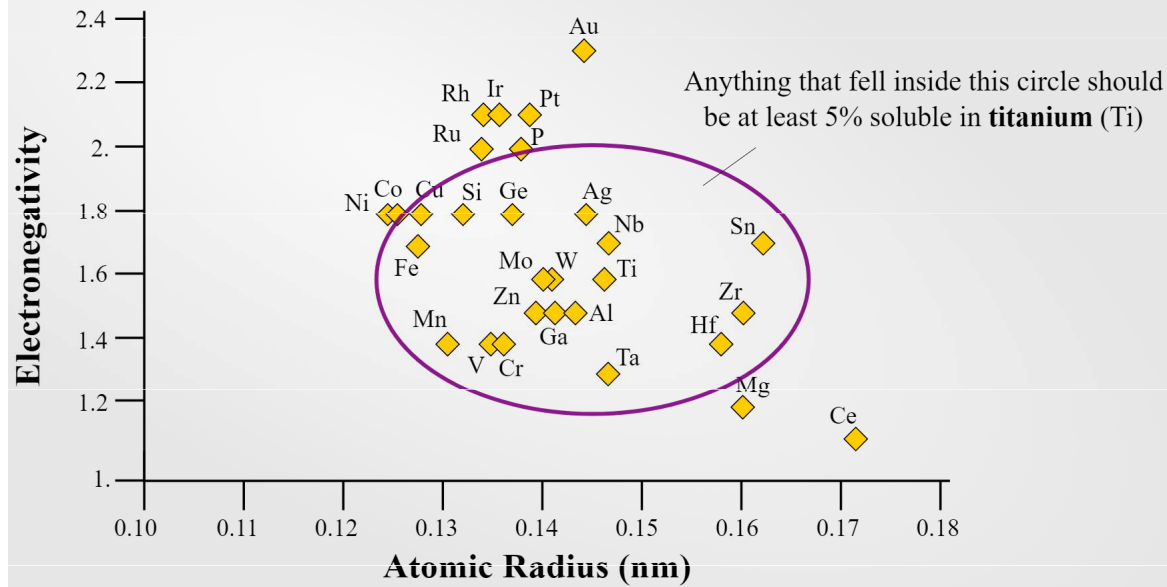
$$r_{Ti} = 0.145 \text{ nm}, E_{Ti} = 1.54$$

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



Darken-Gurryho mapa pro Al

Darken-Gurry Map for Titanium



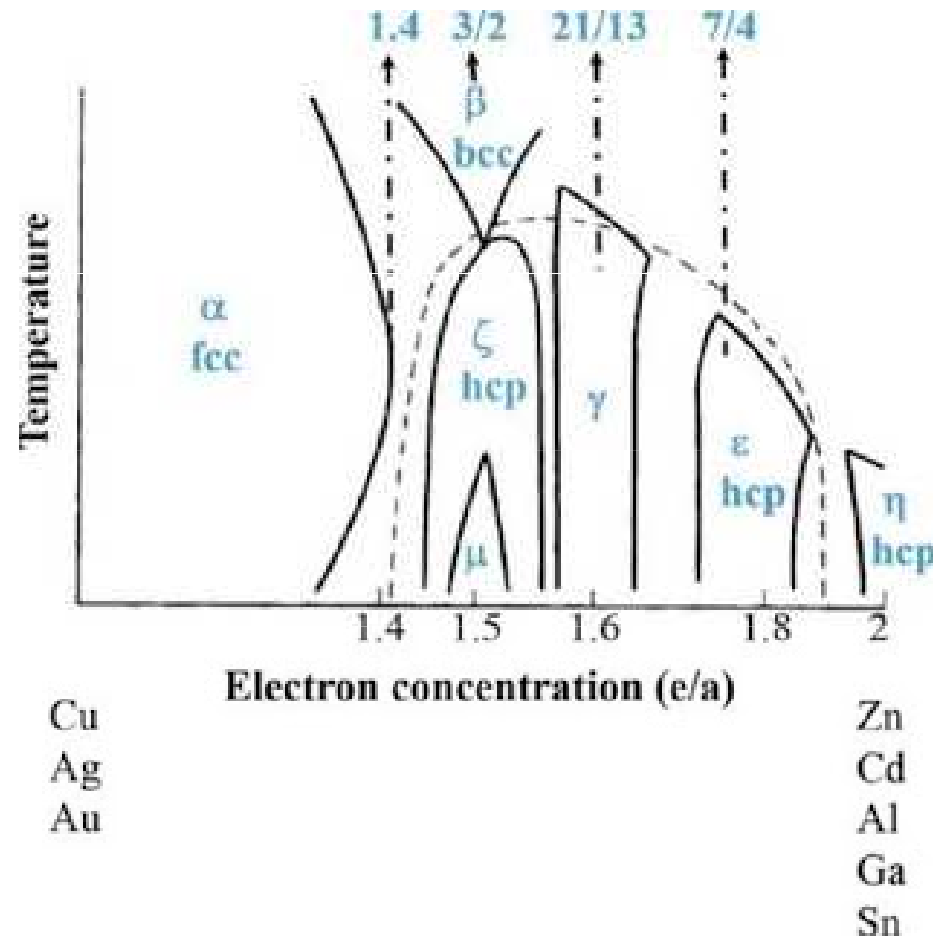
Intermetalické fáze

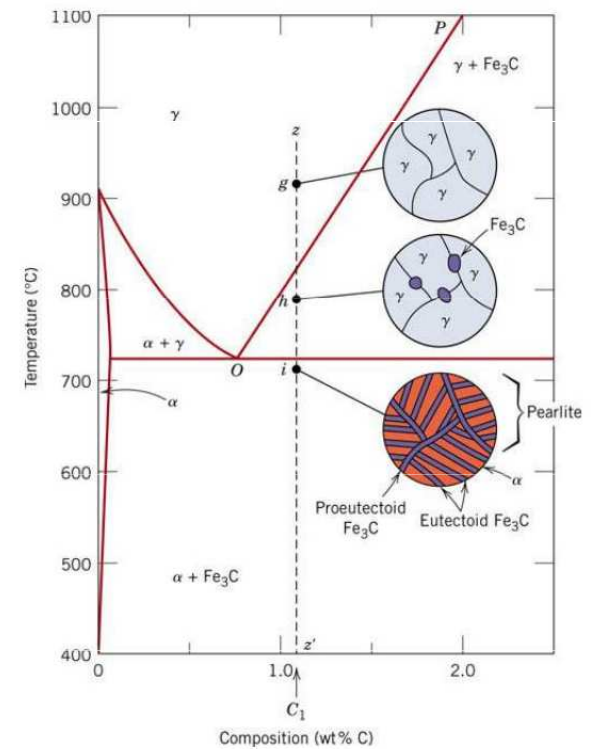
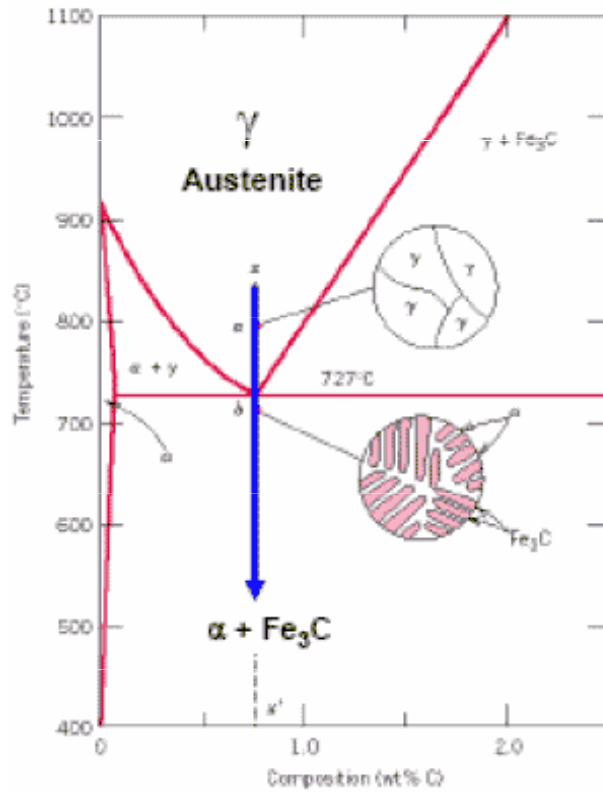
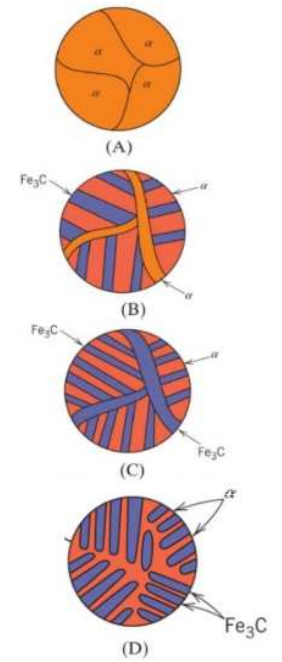
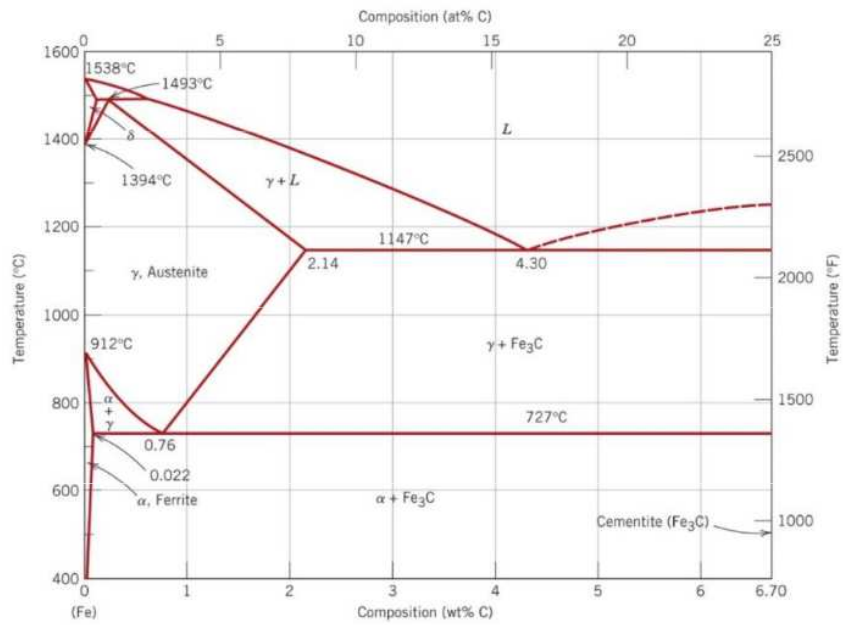
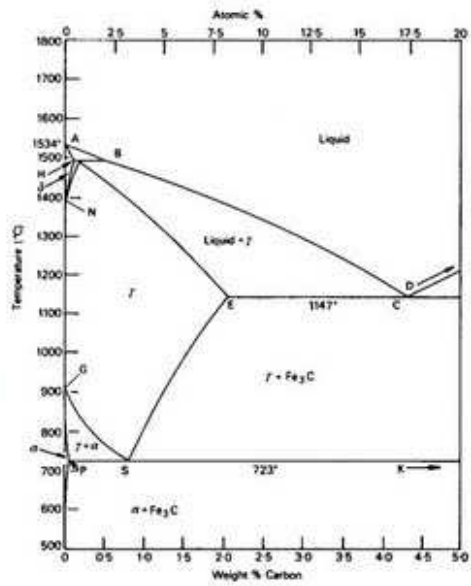
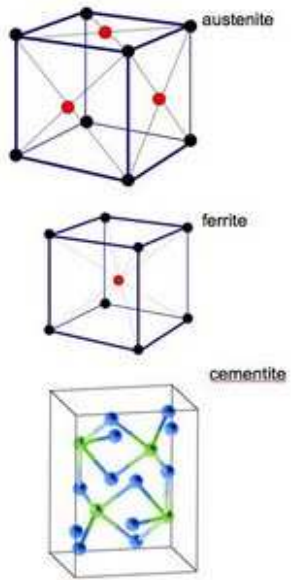
Pro danou krystalovou strukturu je poměr celkového počtu valenčních elektronů k počtu atomů (e/a) prakticky konstantní.

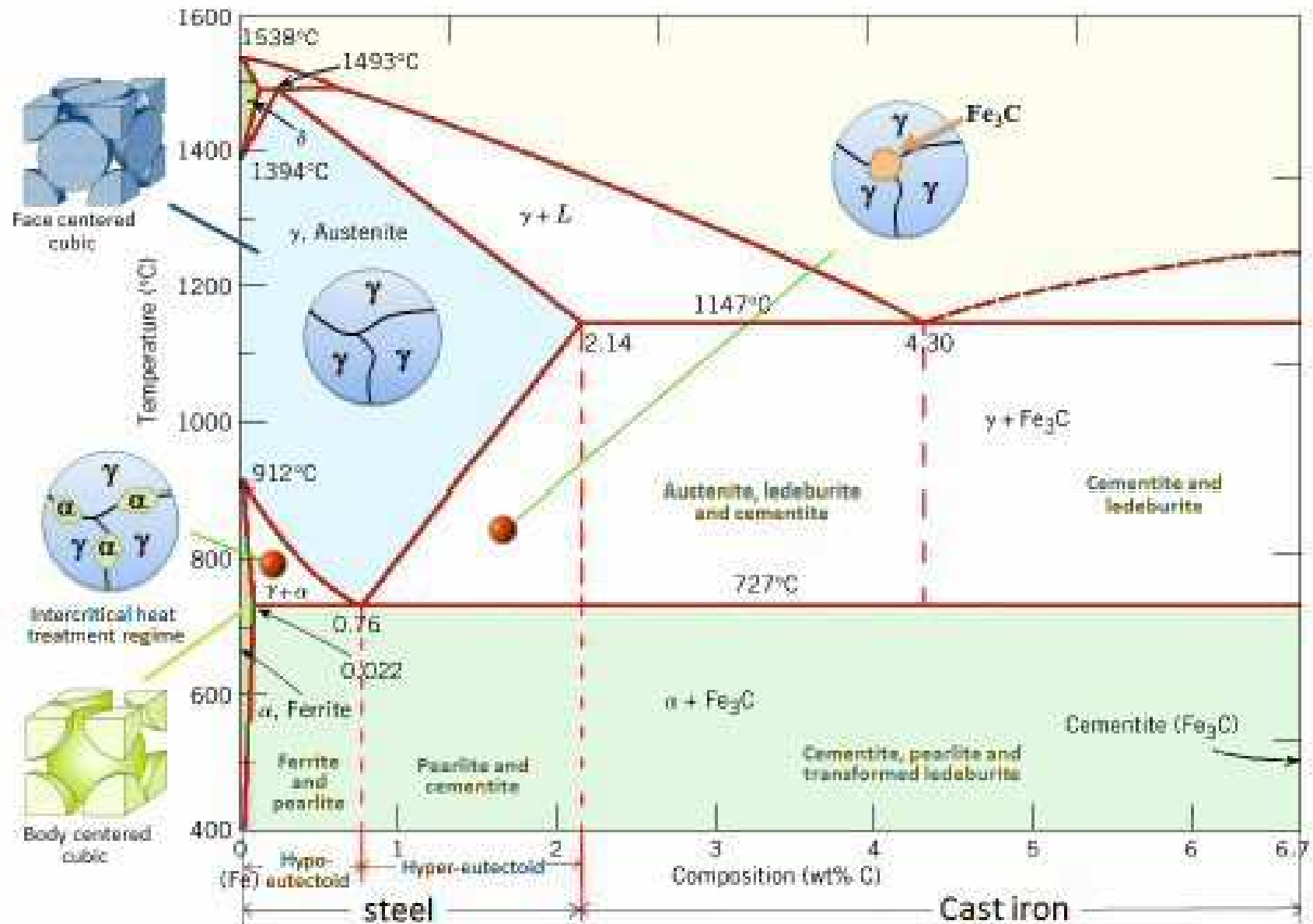
$$e/a = (v_1 m_1 + v_2 m_2 + \dots + v_n m_n) / 100$$

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

m_n = molární % n-tého prvku.

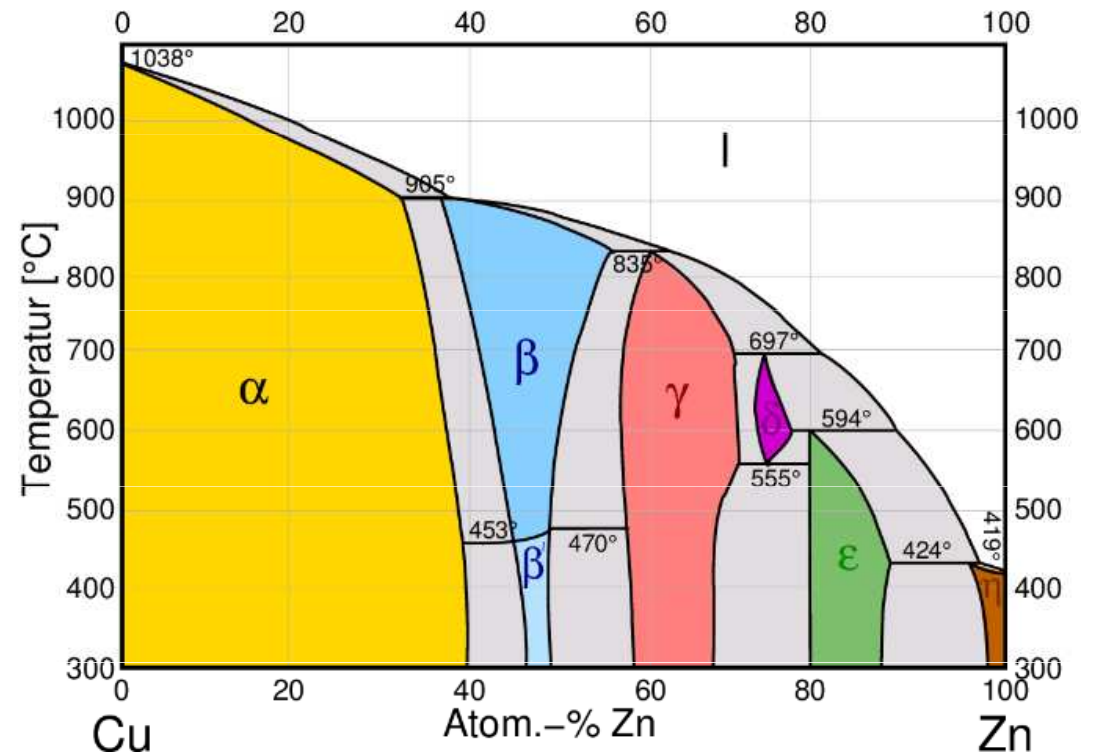
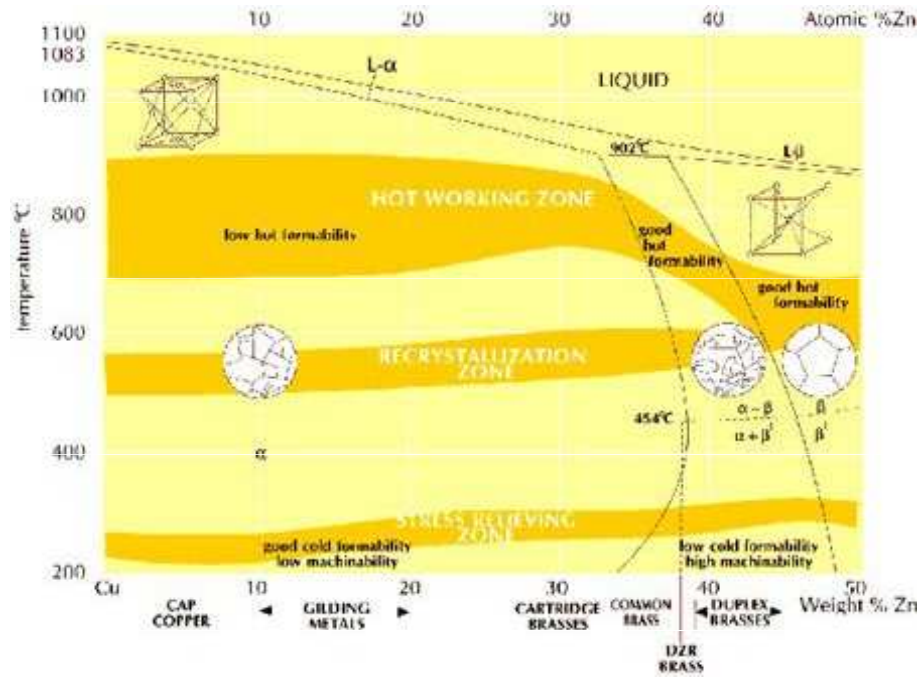




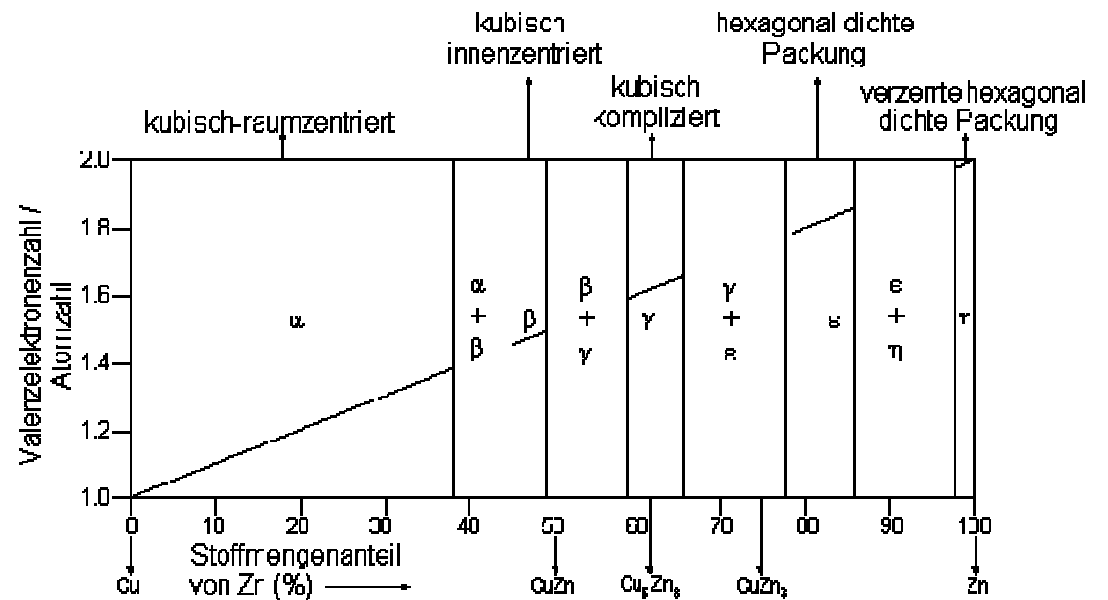
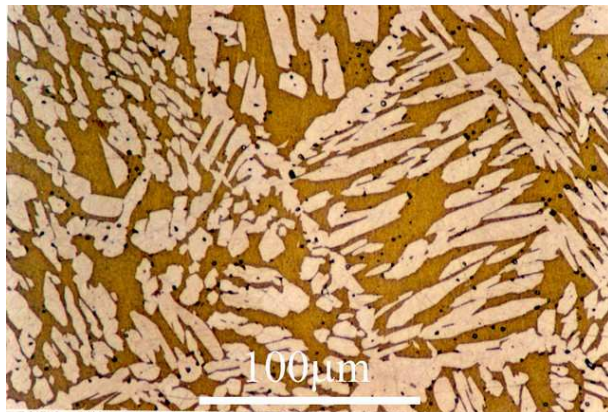


- A_1 : Eutectoid temperature, minimum temperature of austenite
- A_2 : Lower-temperature border of austenite region at low carbon contents; i.e. gamma / gamma + ferrite border
- A_{c1} : Temperature at which austenite begins to form during heating
- A_{c3} : Temperature at which transformation of ferrite to austenite is completed during heating
- A_{r1} : Temperature at which transformation of austenite to ferrite or to ferrite plus cementite is completed during cooling
- A_{r3} : Temperature at which austenite begins to transform to ferrite during cooling

Intermetallické fáze



Mosaz: Cu 60 wt% + Zn 40 wt%
Widmanstättenova mikrostruktura

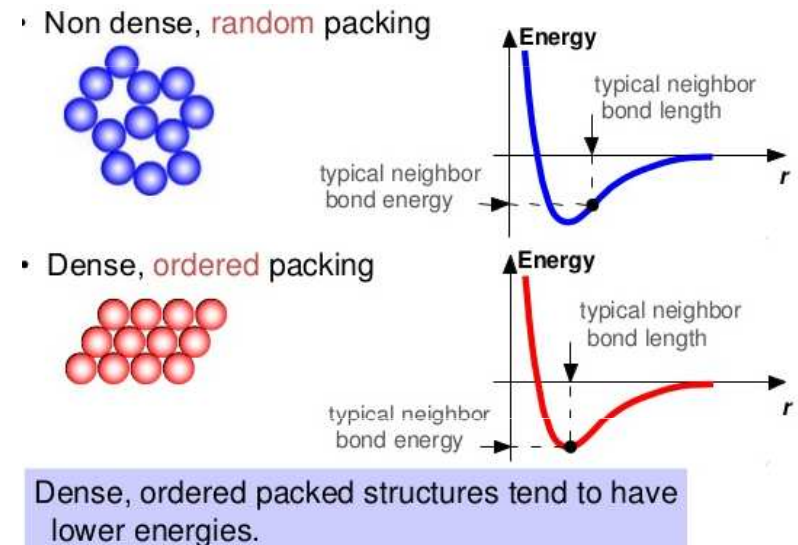
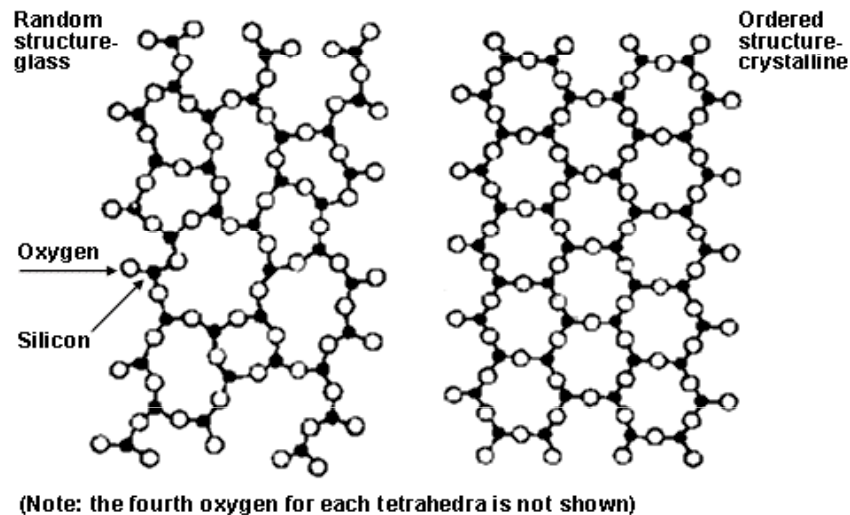


Sklo

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

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

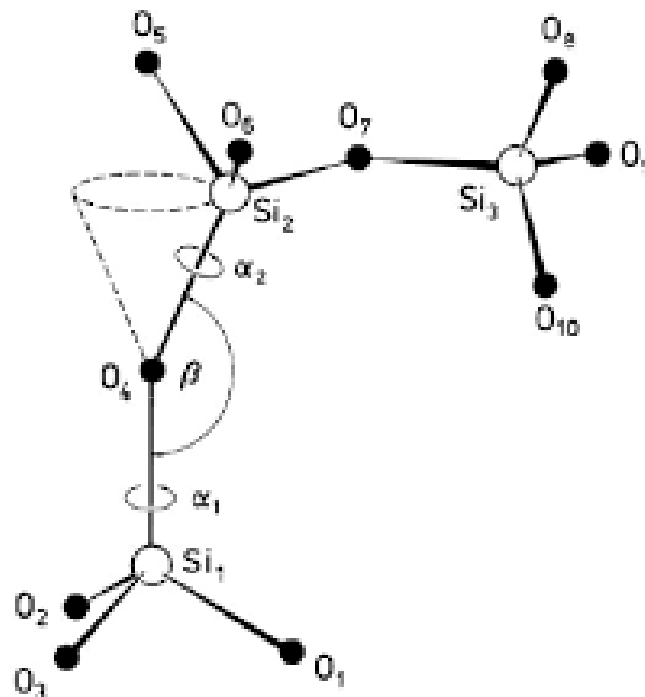
Technicky nejvýznamnější skla tvoří oxidy (SiO_2 , B_2O_3 , v menší míře i oxidy prvků z 3., 4. a 5. skupiny) a některé oxo- soli (křemičitany, boritany a fosforečnany alkalických kovů, kovů alkalických zemin, olova a často též hliníku). V polovodičové technice se uplatňují skla ze sloučenin chalkogenů,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



Zachariasenova pravidla

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

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



Příklad

1. Consider Silica:

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

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

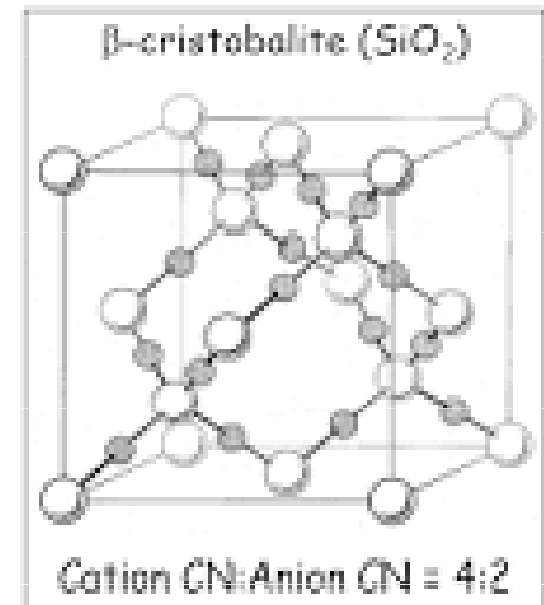
- satisfies Zachariasen's rule #2.

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

- satisfies Zachariasen's rule #1.

Crystal structure: sharing four corners:

All Rules are Satisfied: SiO_2 forms a glass.



2. Consider Magnesia (MgO):

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

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

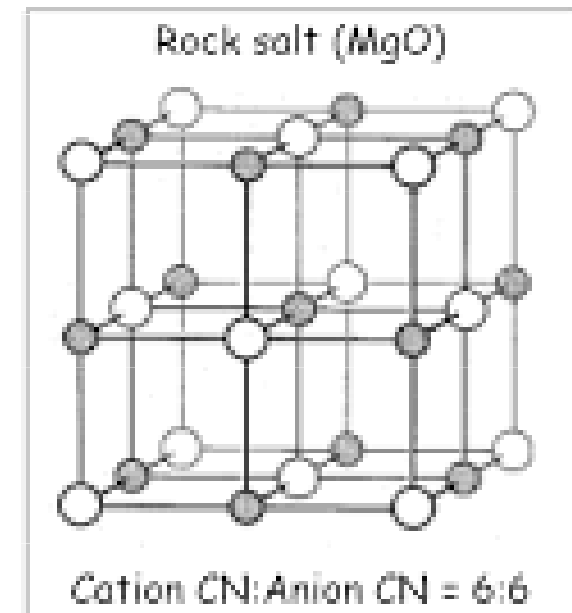
- violates Zachariasen's rule #2.

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

- violates Zachariasen's rule #1.

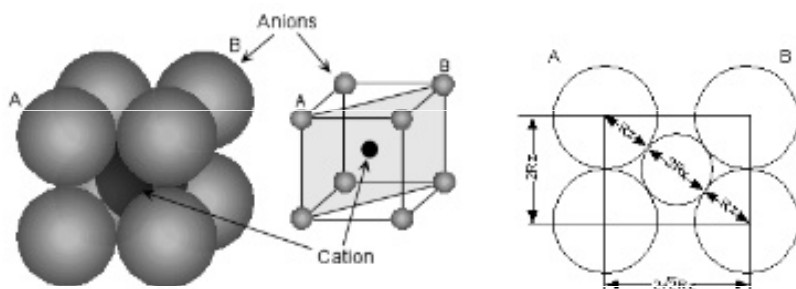
Crystal structure: edge-sharing polyhedra;

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

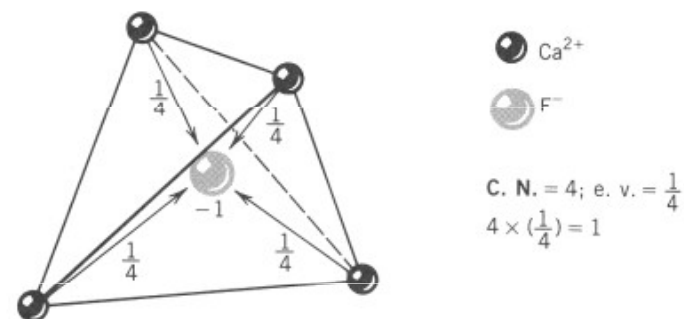
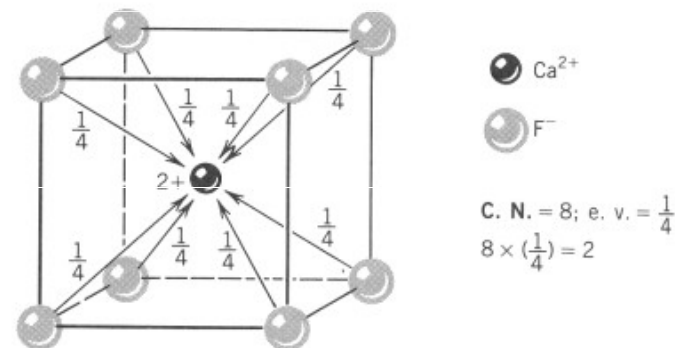
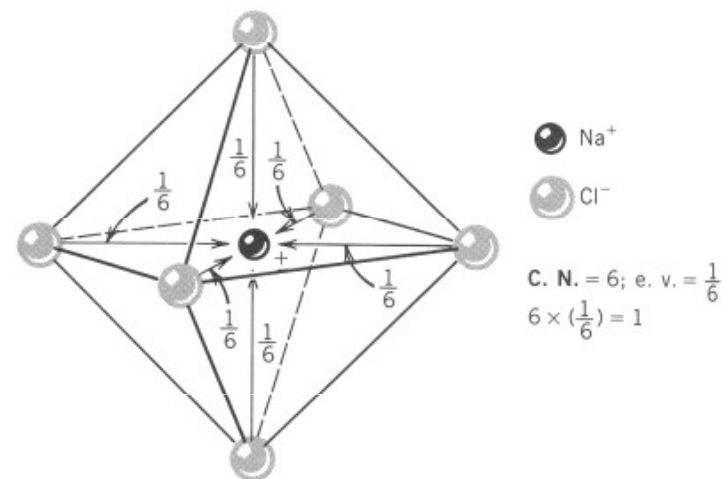


Paulingova pravidla

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



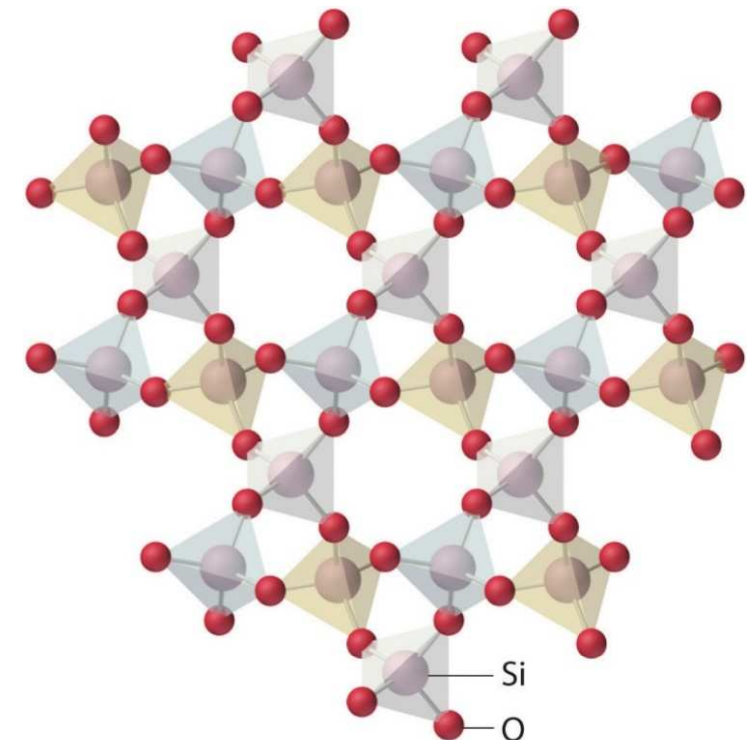
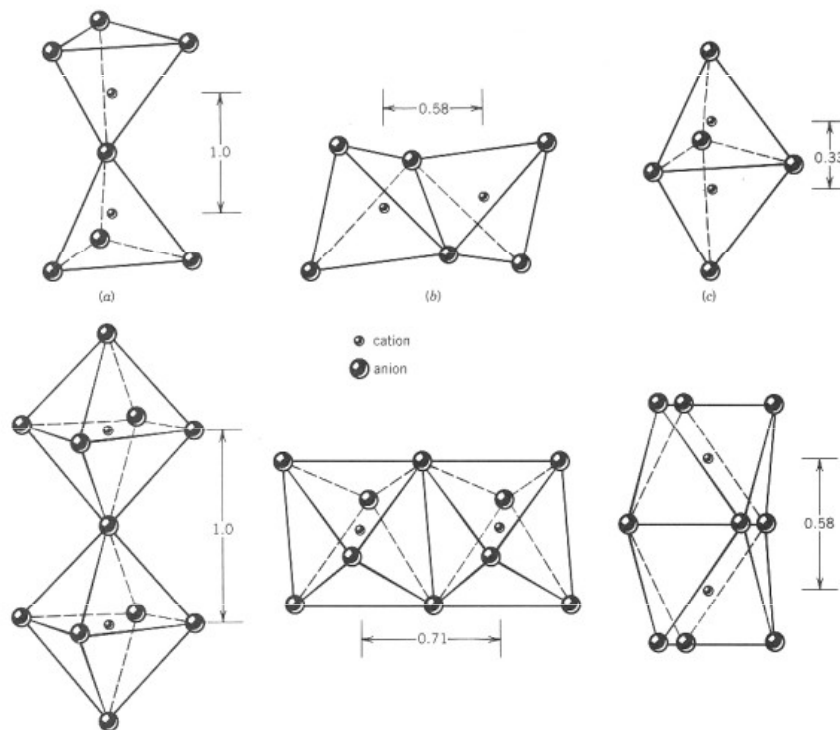
2. *Princip elektrostatické valence.* Ve stabilních krystalových strukturách je celková pevnost valenčních vazeb, které sahají k okolním aniontům, rovna náboji aniontu. Pevnost elektrostatické vazby lze definovat jako náboj iontu dělený koordinačním číslem (elektrostatická valence). Krystaly, ve kterých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



Paulingova pravidla

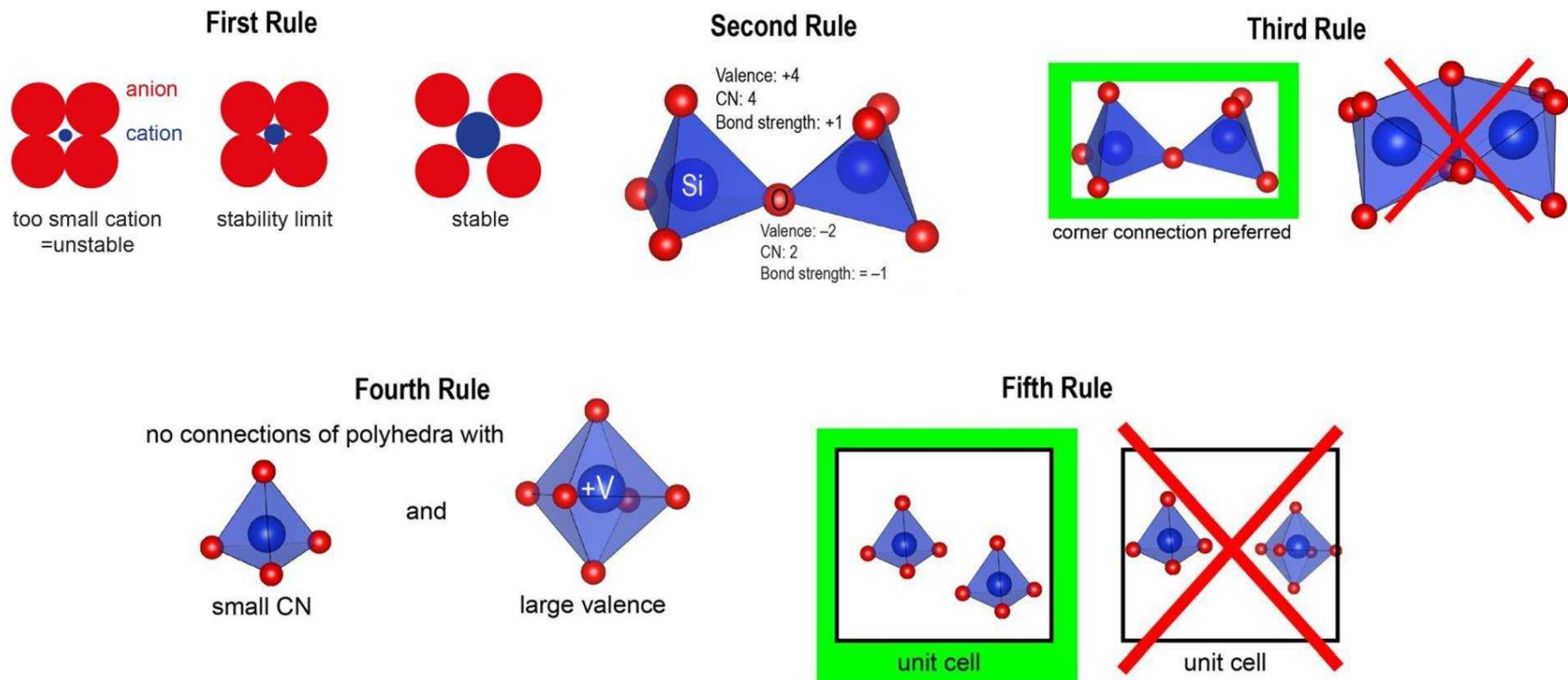
3. Existence společných hran a nebo stěn dvou polyedrů snižuje celkovou stabilitu struktury. Tento efekt je větší pro velké kationty s vysokou valencí a nízkým koordinačním číslem a také v případech, kdy se poměr iontů blíží dolnímu limitu stability koordinačních polyedrů.

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

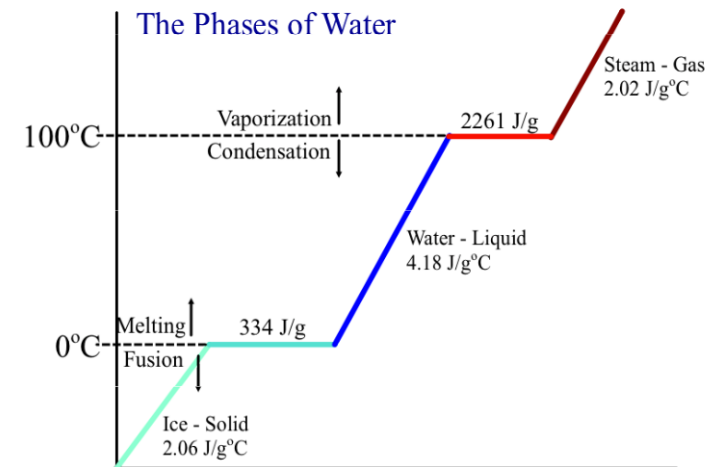
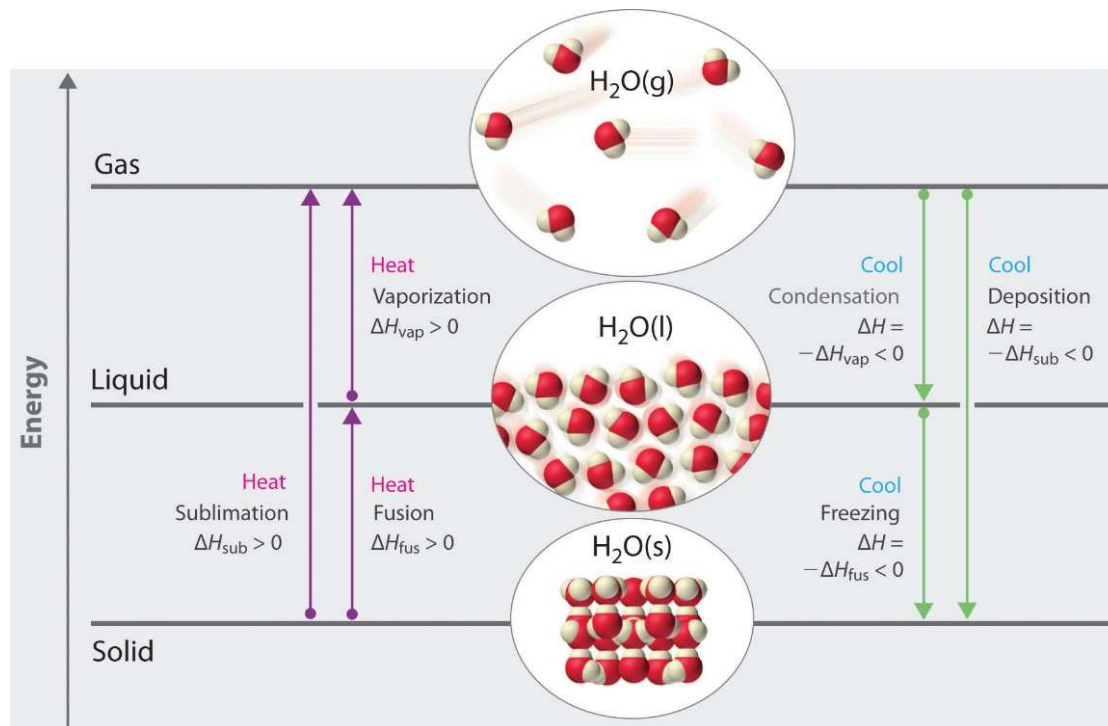
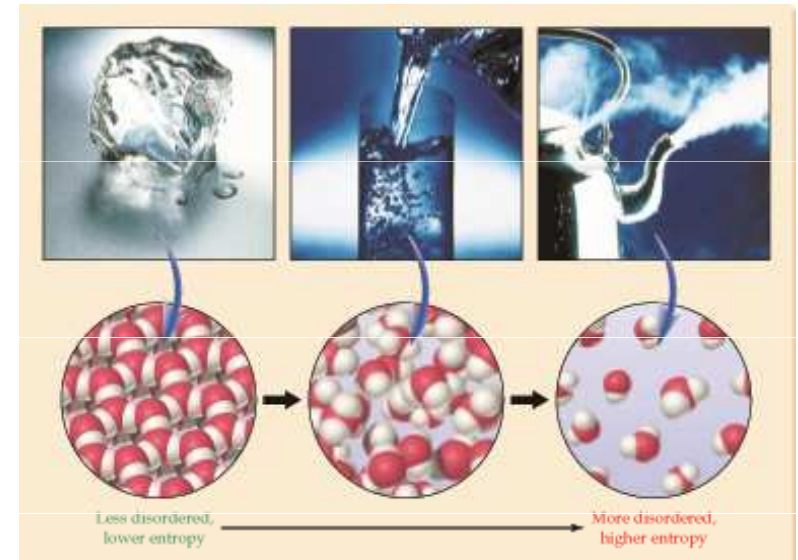
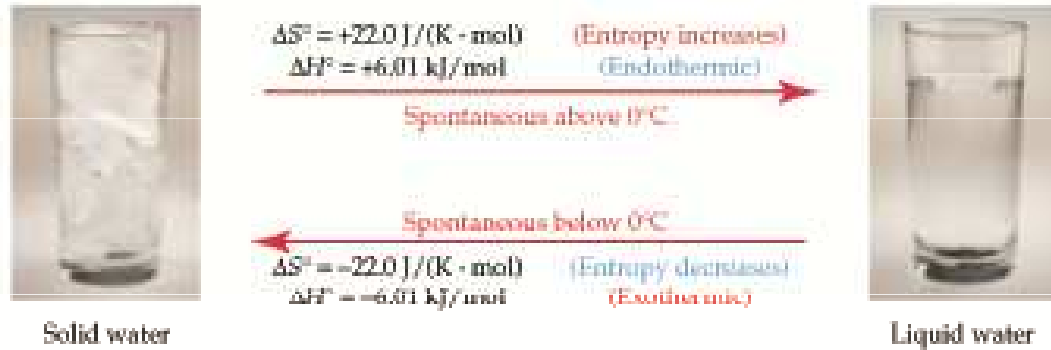


Paulingova pravidla

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

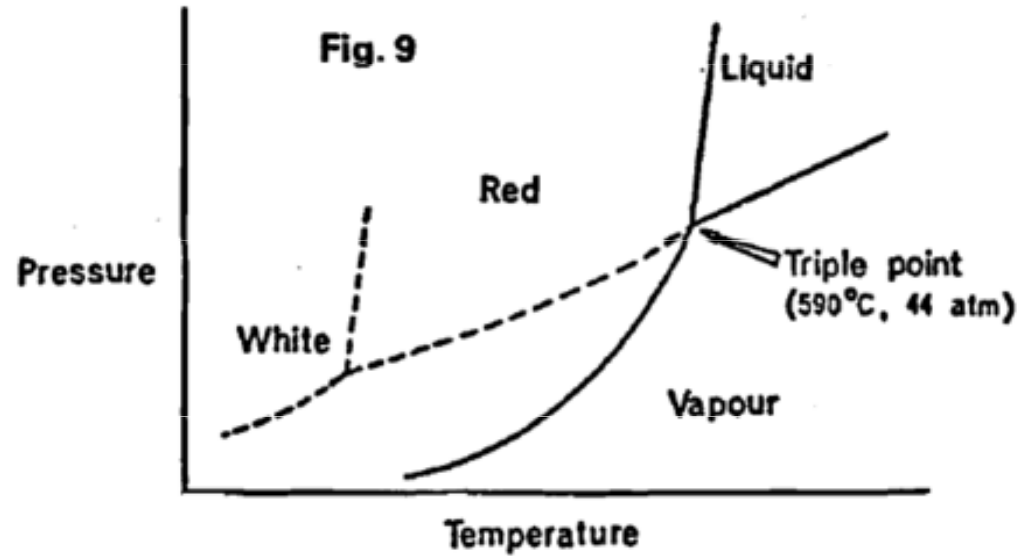
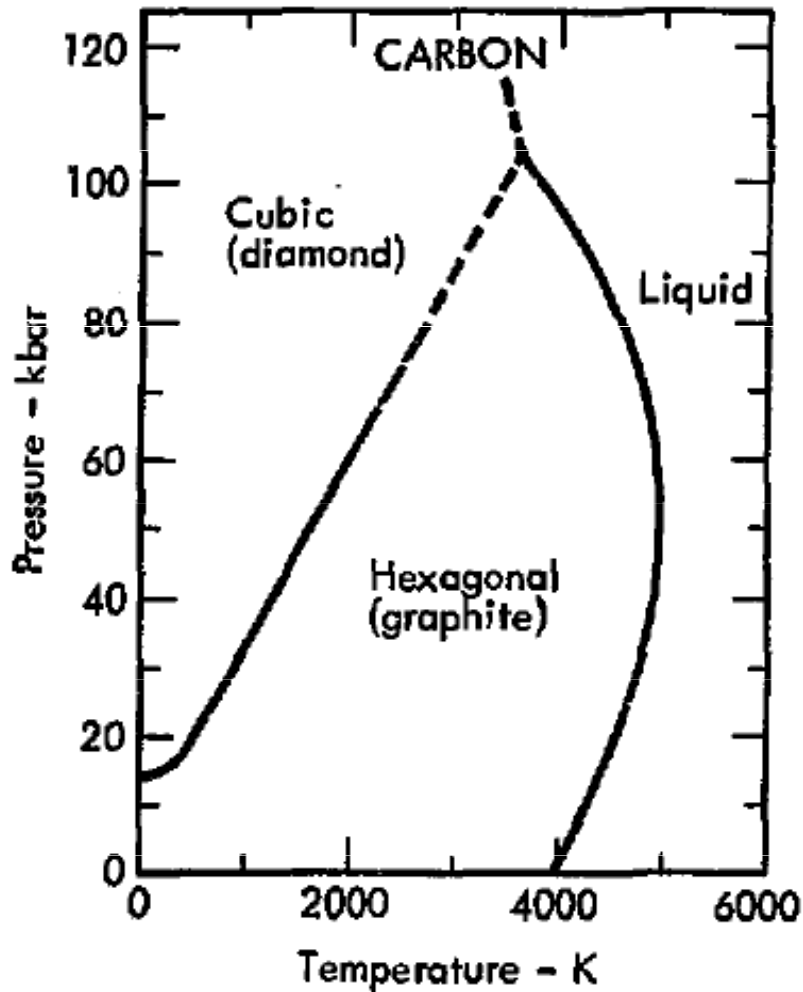


Fázová přeměna

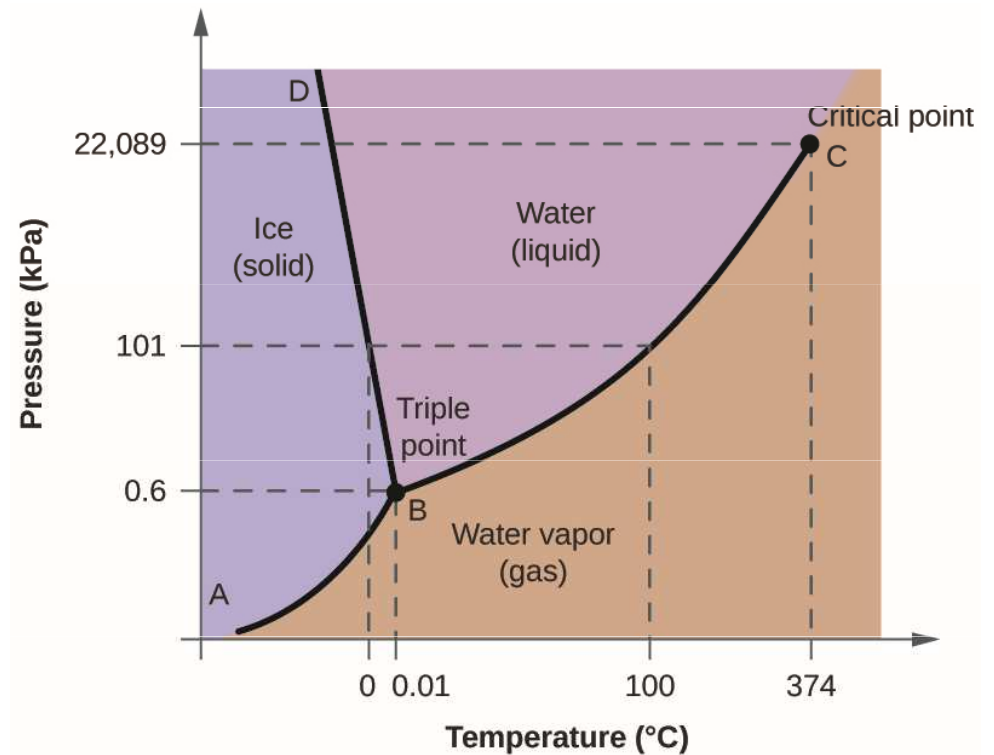


Fázový diagram

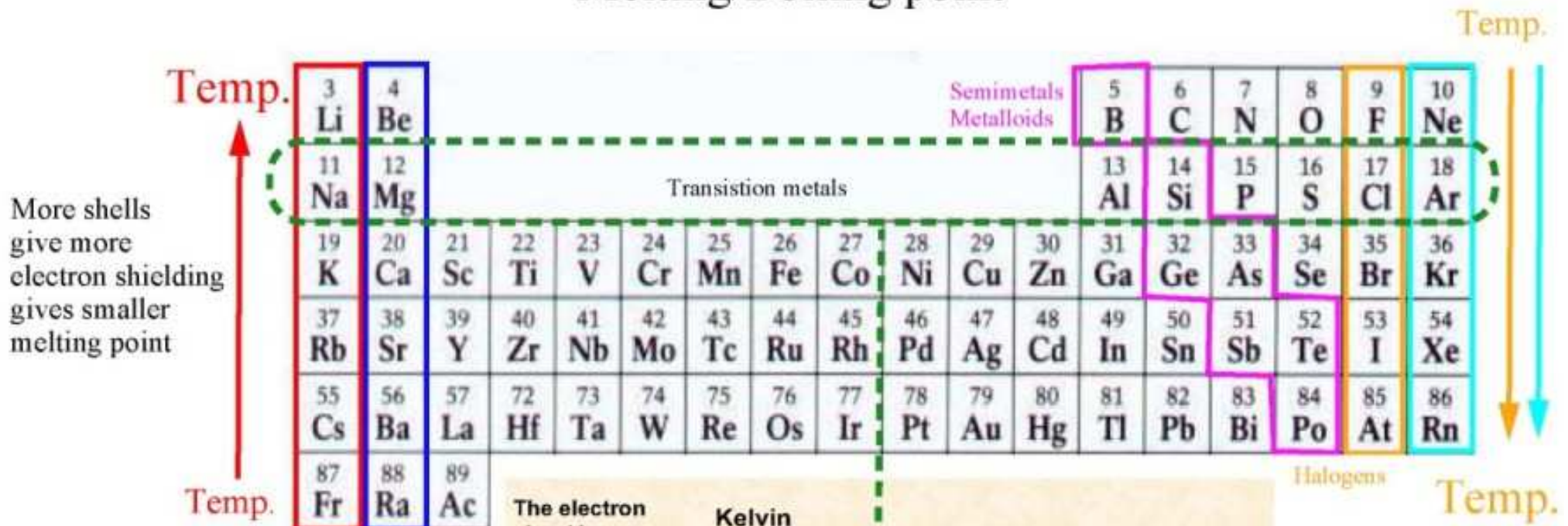
Rovnovážné stavy dané látky mezi různými skupenstvími a modifikacemi lze znázornit v tzv. fázovém diagramu.



Pressure-temperature diagram for phosphorus

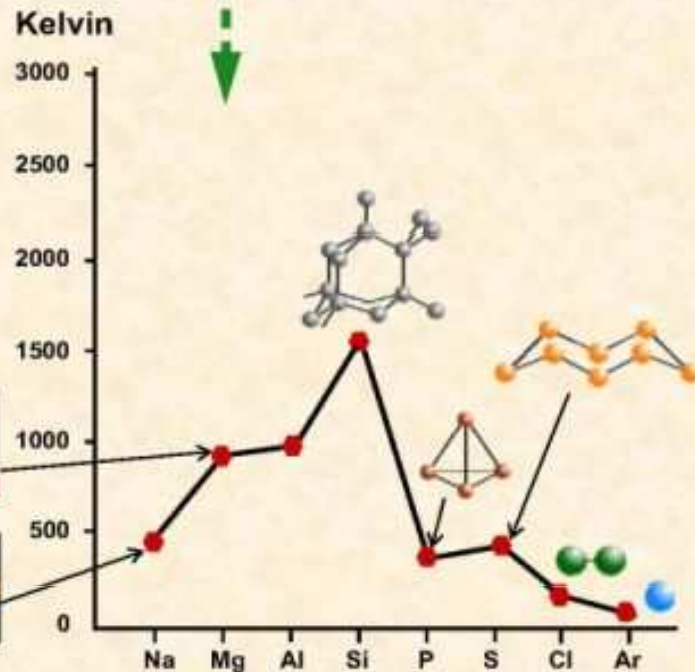
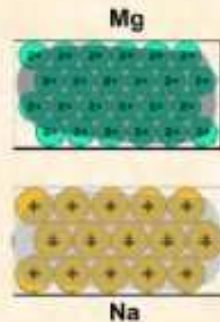


Melting/Boiling point



Alkali metals
alkaline earth metals

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



Temp. ↓

More electrons in outer shell gives larger melting point

Změna Gibbsovy energie

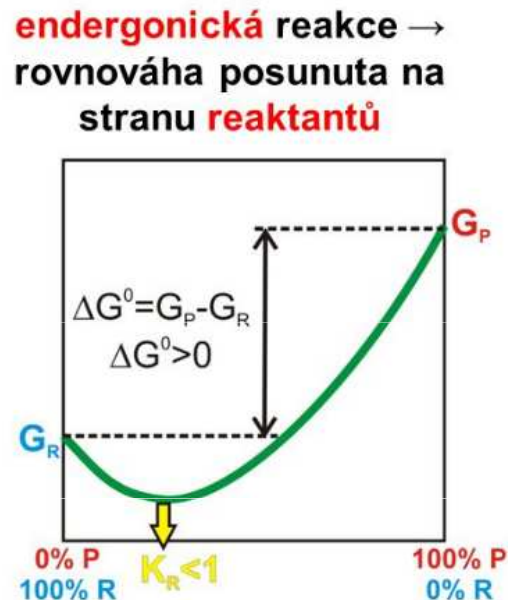
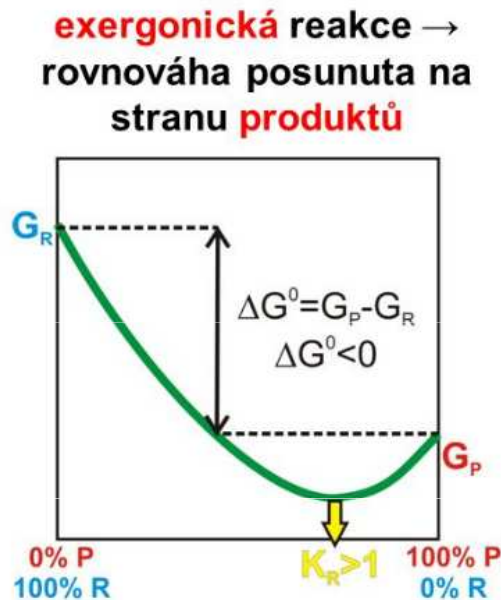
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

H = enthalpie

T = termodynamická teplota

S = entropie

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



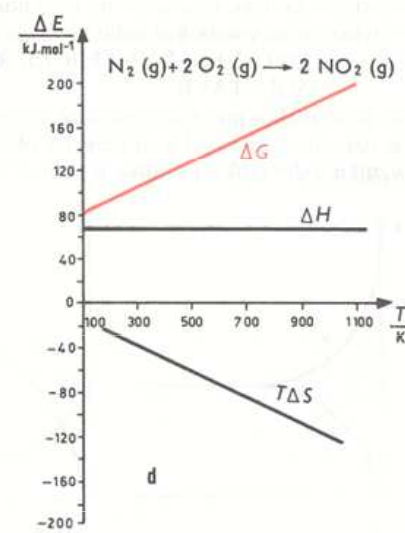
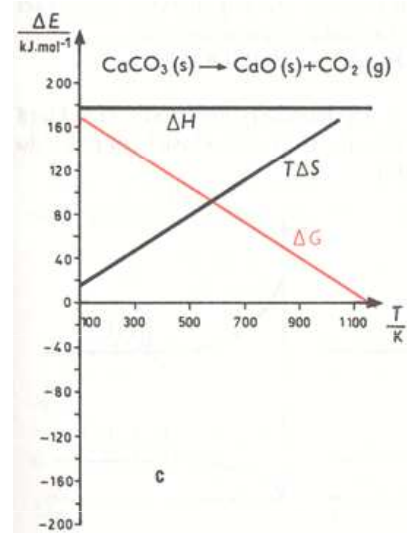
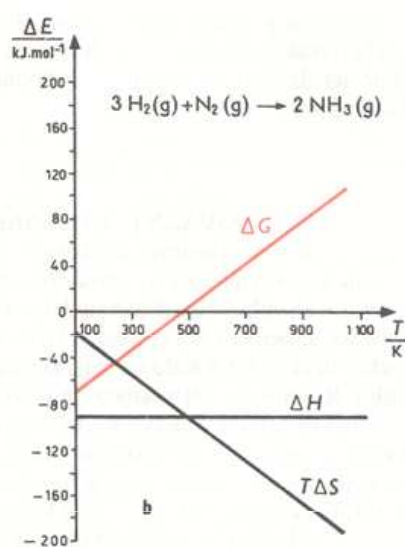
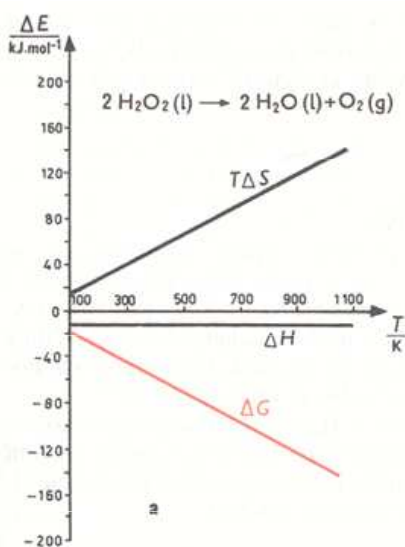
Změna Gibbsovy energie je mírou vychýlení se od rovnovážného stavu.

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

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

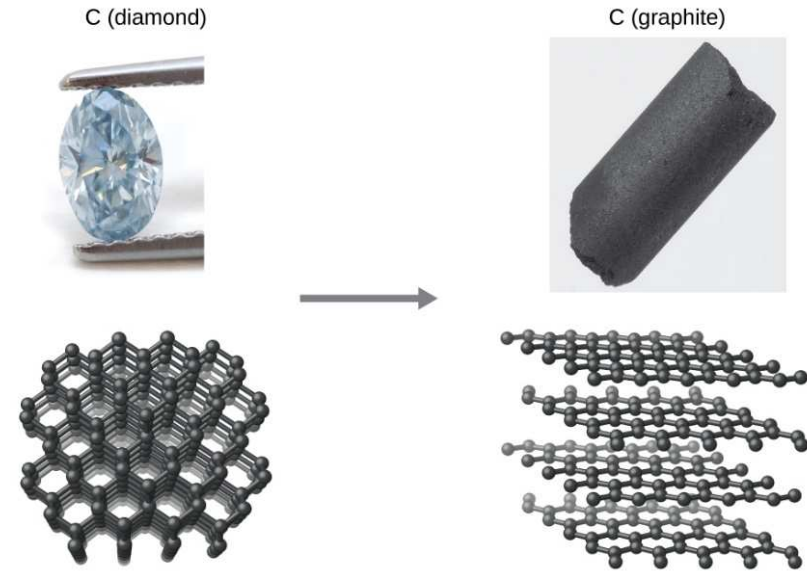
ΔH	ΔS	ΔG	průběh reakce / děje
+	-	+	vždy nesamovolný
-	+	-	samovolný
+	+	+ nebo -	samovolný pouze za podmínky: $\Delta H < T\Delta S$
-	-	+ nebo -	samovolný pouze za podmínky: $ \Delta H > T\Delta S $
$\Delta H = T\Delta S$		$\Delta G = 0$	system je v rovnováze

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

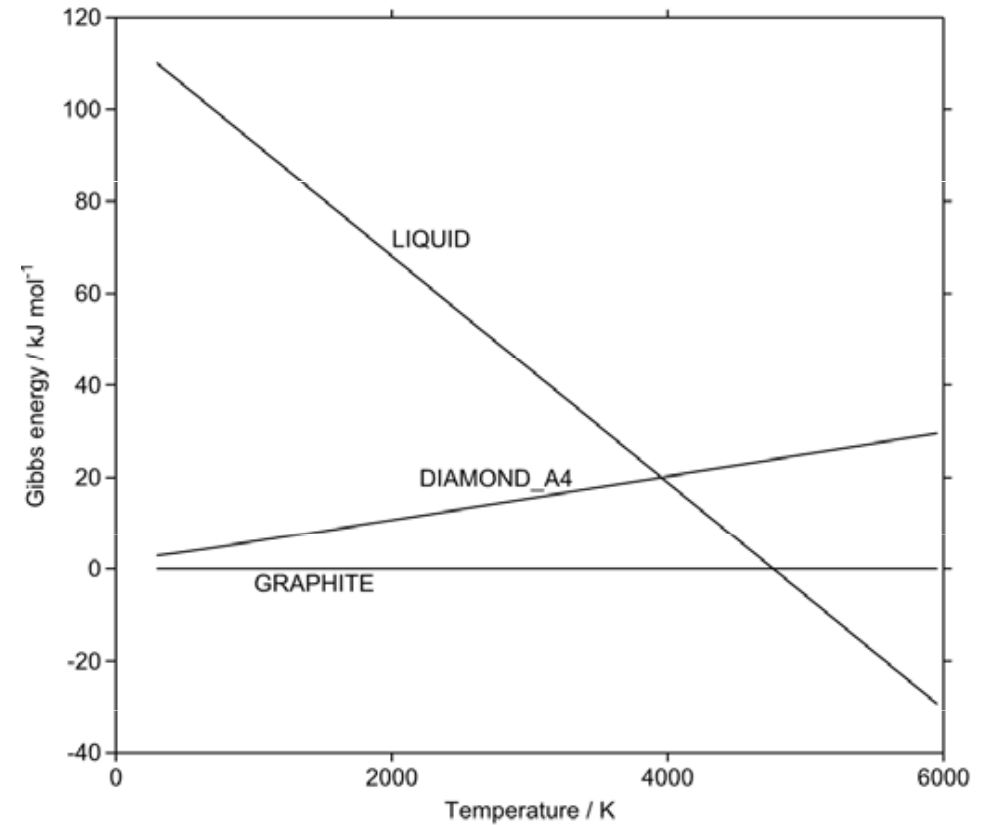
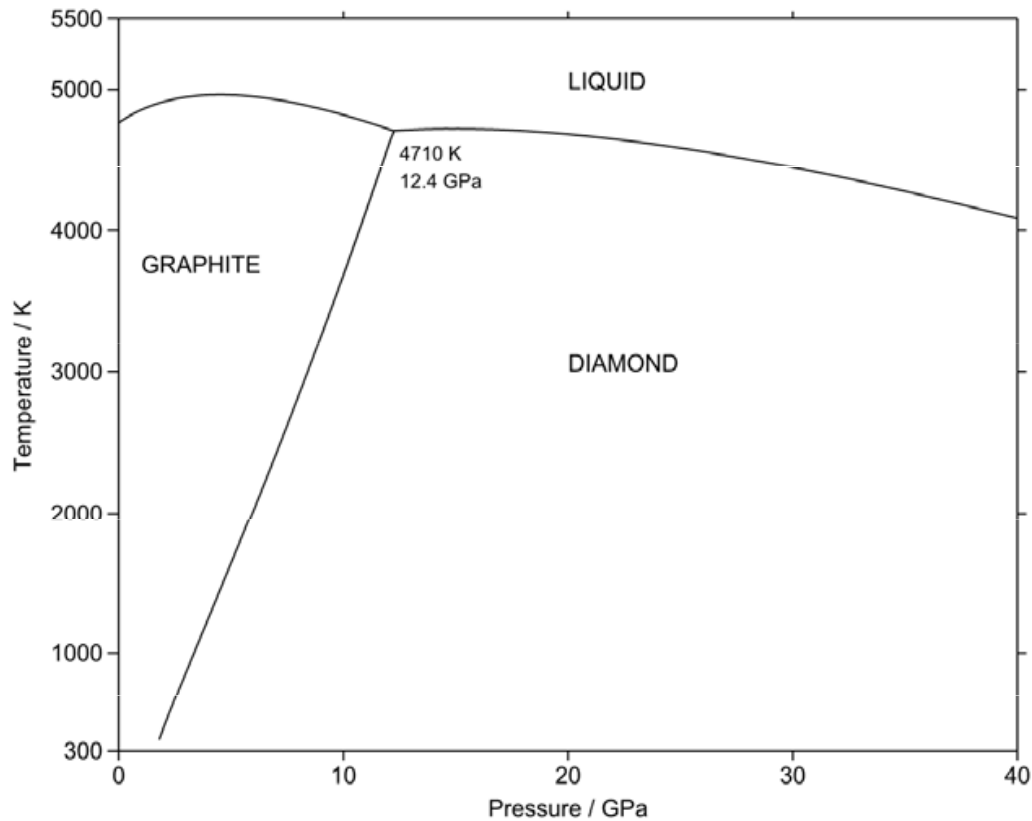


a) Exotermický rozklad, b) Exotermické slučování, c) Endotermický rozklad, d) Endotermické slučování

Allotropy uhlíku



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



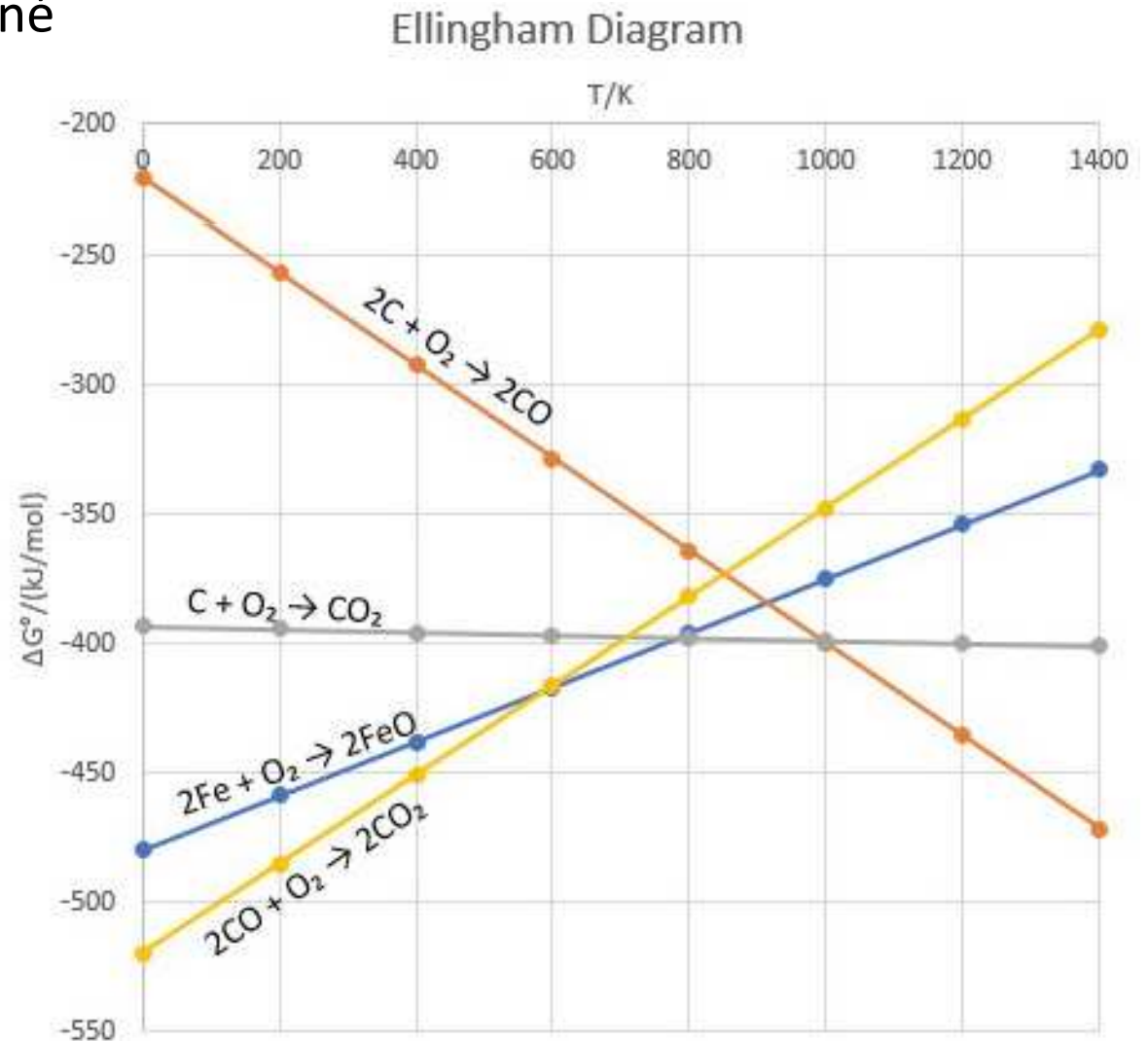
Ellinghamovy diagramy

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

V průsečíku přímek mají příslušné reakce stejné ΔG .

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

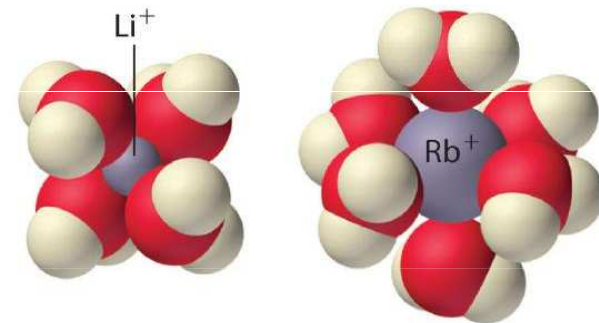
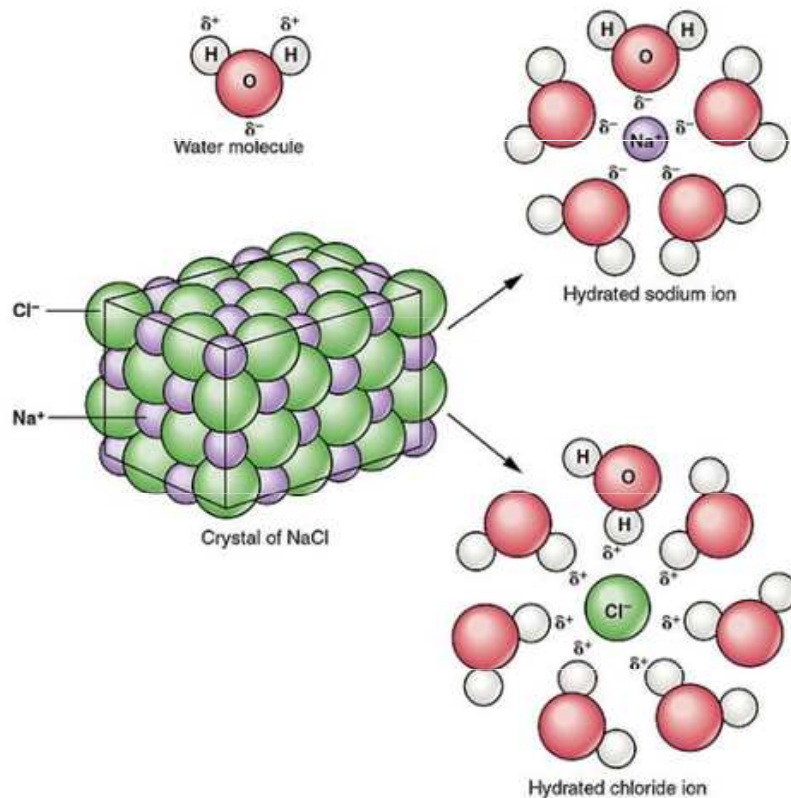
Pro redukci FeO, je pro $T < 600$ K lepším redukovadlem CO, C je lepším redukovadlem pro $T > 800$ K.



Rozpouštění a hydratace iontů

Rozpouštění solutu (rozpouštěná látka) :

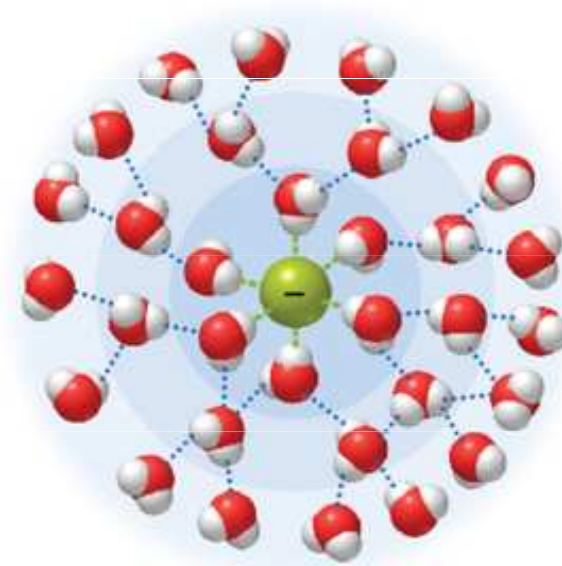
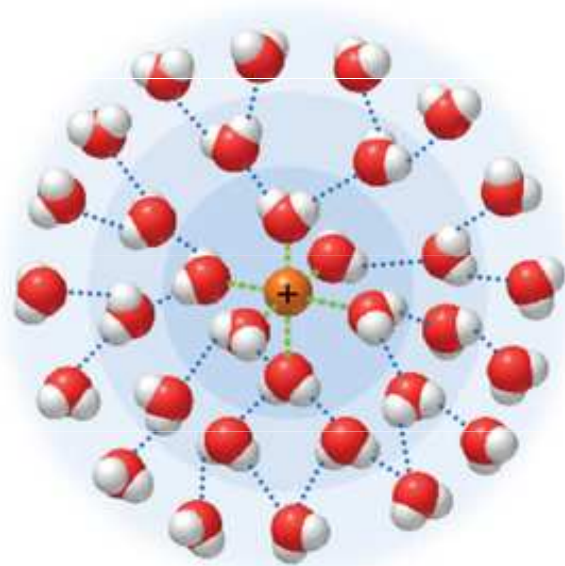
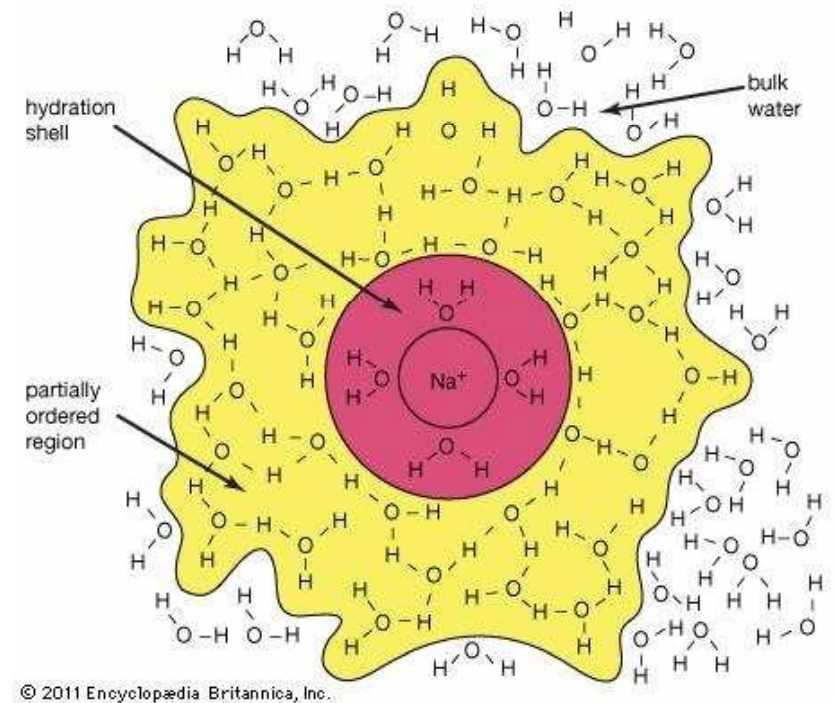
1. Částice solutu se navzájem oddělí.
2. Částice rozpouštědla se navzájem oddělí, aby umožnily částicím solutu proniknout mezi ně.
3. Částice solutu a rozpouštědla spolu navzájem interagují (dipól – dipólová interakce) a vytvářejí roztok. Pokud je rozpouštědlem voda, mluvíme o hydrataci



Iont Li⁺ je tak malý, že kolem sebe může pojmout pouze čtyři molekuly vody, ale větší kationty alkalických kovů mají tendenci vázat šest molekul vody.

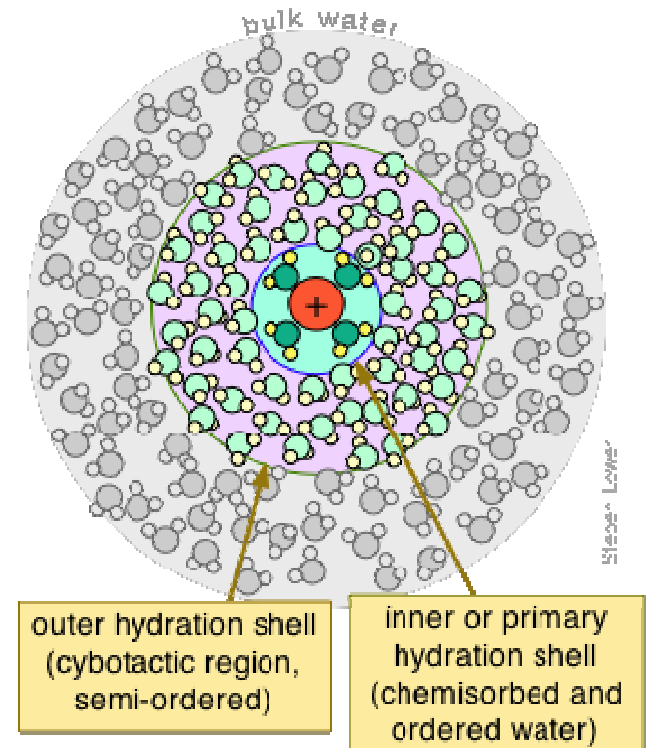
Hydratační obal (slupka)

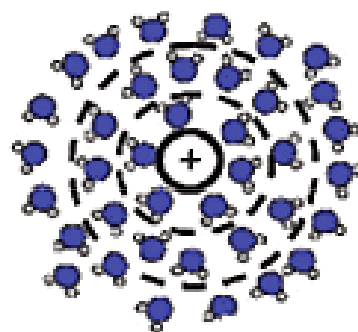
Hydratační obal = skupina molekul vody orientovaná okolo iontu s celkovým nábojem vně tohoto obalu jako náboj ve středu hydratačního obalu.



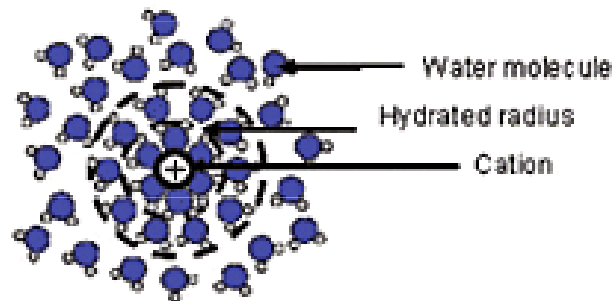
- Inner sphere of hydration
- Outer sphere of hydration
- Bulk water

- Ion-dipole interaction
- Dipole-dipole interaction



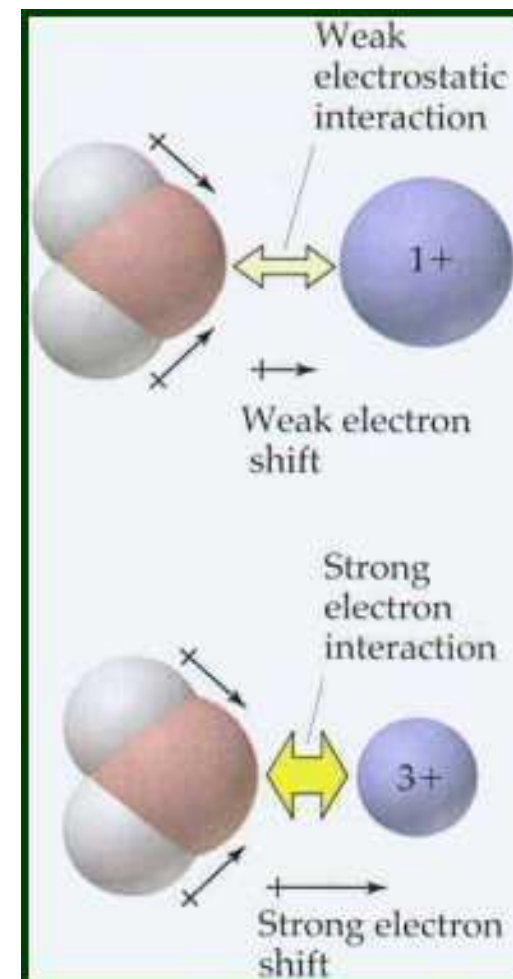


Large hydrated radius



Small hydrated radius

Ion	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Ionic radius (pm)	76	102	138	152	167
Hydrated radius (pm)	340	276	232	228	226
Ionic mobility (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	33.5	43.5	64.5	67.5	68.0



Cation	Hydrated radius (nm) ^a	Ionic radius (nm) ^b	Hydration free energy (kJ mol ⁻¹) ^b
Na ⁺	0.358	0.102	-365
Ba ²⁺	0.404	0.136	-1250
Sr ²⁺	0.412	0.125	-1380
Ca ²⁺	0.412	0.100	-1505
Mg ²⁺	0.428	0.072	-1830

Rozpustnost

Rozpustnost vzhledem k pozici prvku v periodické tabulce

Podle Coulombova zákona by měla rozpustnost uvnitř skupiny postupně narůstat, vzhledem k rostoucímu iontovému poloměru vzhledem ke konstantnímu náboji.

Rozpustnost (mol.l⁻¹) solí za pokojové teploty:

LiF	NaF	KF
0,10	1,0	11,6
CaF₂	SrF₂	BaF₂
$1,9 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$
Li₂CO₃	Li₂CO₃ · 10 H₂O	K₂CO₃ · 1,5 H₂O
0,18	2,0	6,0
KCl	RbCl	CsCl
4,0	5,7	7,5

V mnoha případech ovšem dochází k opačnému jevu. Souvisí to s odstíněním náboje iontu solvatačním obalem a také větší polarizovatelností velkých iontů

Rozpustnost vzhledem k hydrataci

Ionty se během rozpouštění v závislosti na iontovém poloměru a náboji obklopují molekulami vody za vzniku hydratačního obalu – malé kationty se obklopují 4-6 molekulami vody, anionty a větší kationty 1-2 molekulami. Stabilita a rozsah hydratačního obalu v dané skupině postupně klesá spolu s klesajícím stíněním a rovněž klesající rozpustností

Rozpustnost (mol.l⁻¹) solí za pokojové teploty:

LiCl	NaCl	KCl
0,10	1,0	11,6
CaCl₂ · 6 H₂O	SrCl₂ · 6 H₂O	BaCl₂ · 2 H₂O
5,5	3,1	1,6
Li₂SO₄ · H₂O	Li₂SO₄ · 10 H₂O	K₂SO₄
2,9	1,3	0,63
CaSO₄ · 2 H₂O	SrSO₄	BaSO₄
1,5 · 10 ⁻²	6,2 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁵

Podobné chování je známo také u bromidů, jodidů a dusičnanů těchto kationtů. Podobně se chovají také halogenidy Zn²⁺, Cd²⁺ a Hg²⁺.

Vliv polarizace na rozpustnost

V tomto případě je posun v rozpustnosti doprovázen posunem v barevnosti.

Jednoduché anionty jako Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CN^- , O^{2-} a S^{2-} mají díky nadbytku elektronů relativně velký elektronový obal, který může být kationty snadno polarizován.

Symetrické anionty jako ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} se polarizují obtížně.

Elektronový obal kationtů může být polarizován aniontem, avšak v mnohem menší míře.

Rozpustnost klesá s velikostí aniontu.

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

Pro silně polarizovatelný aniont klesá rozpustnost v důsledku rostoucí polarizace elektronového obalu kationtů.

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

Podobné řady lze nalézt u halogenidů Cu^+ , Tl^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} a Pb^{2+} .

Vliv polarizace na rozpustnost

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

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

Vliv polarizace na rozpustnost

Sulfidy

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

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

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

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

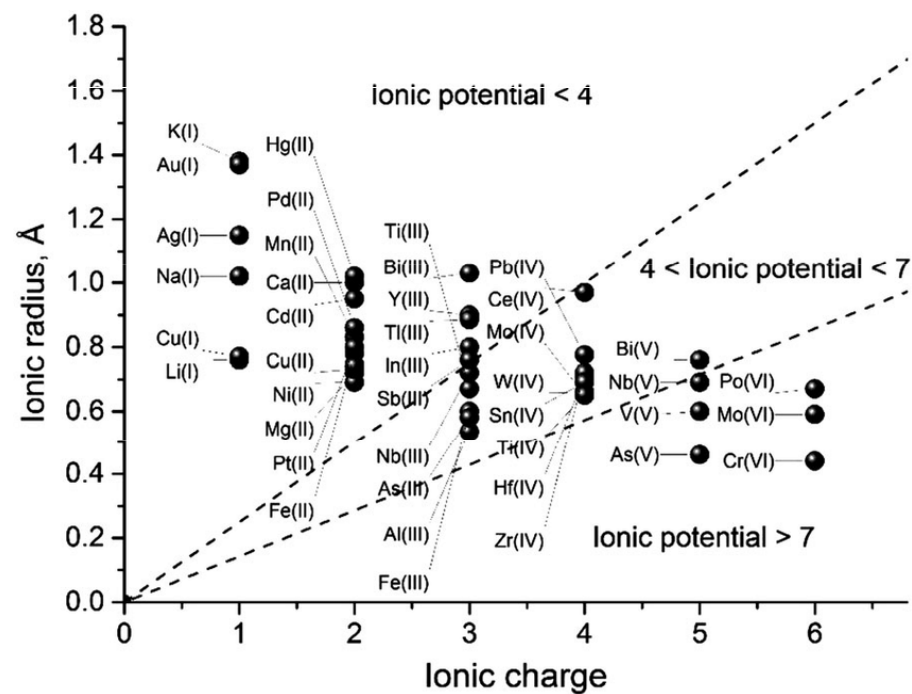
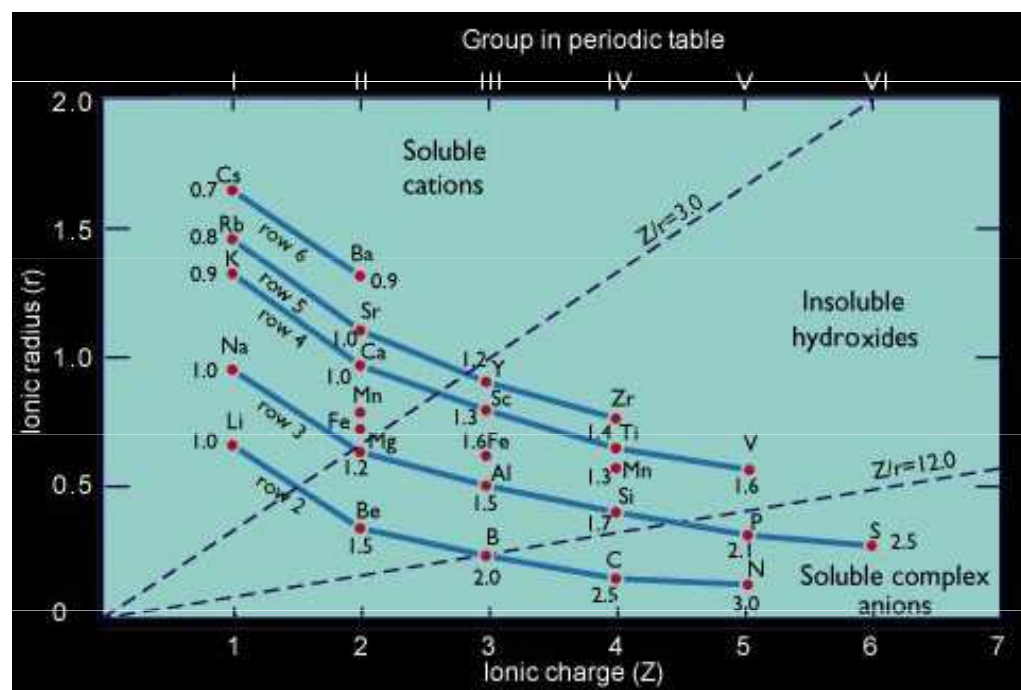
Uhličitany

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

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

Hydroxidy

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

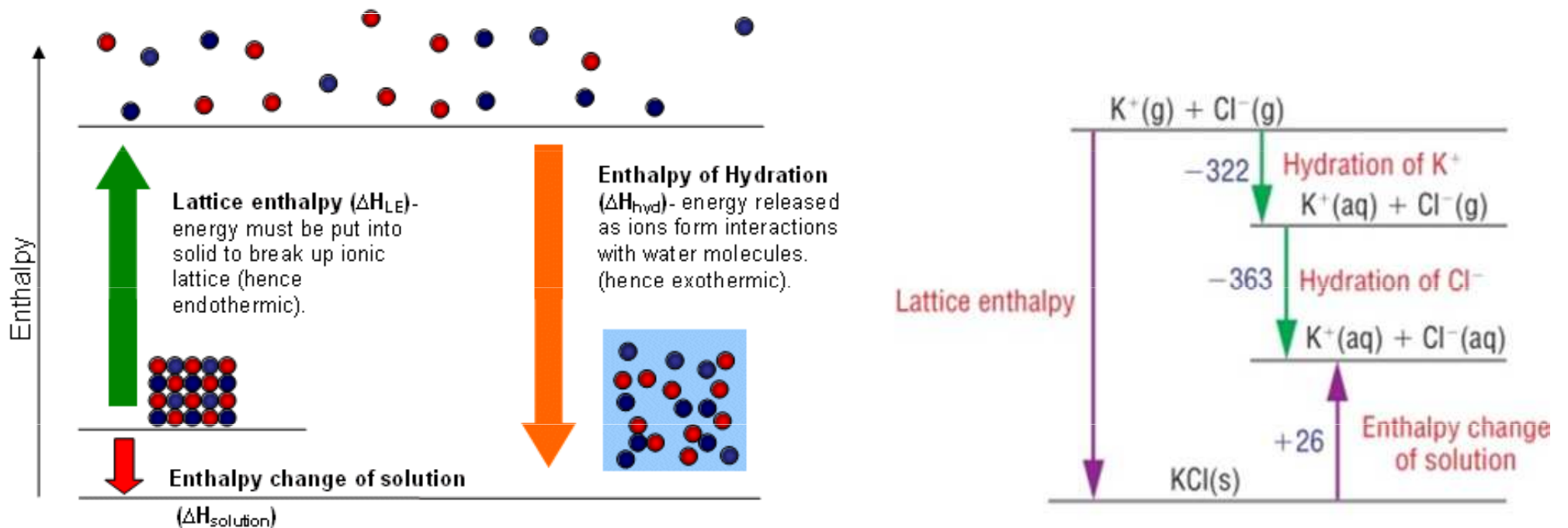
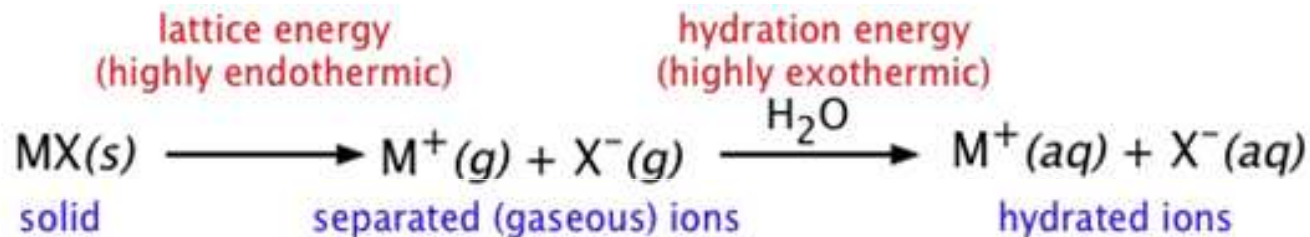


Hydratační enthalpie iontu

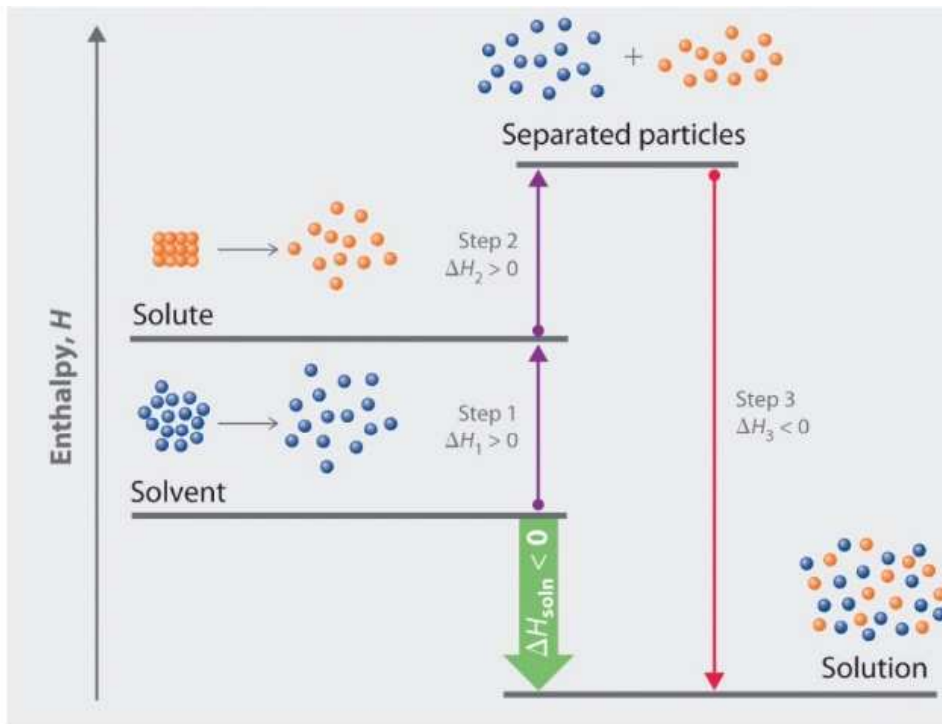
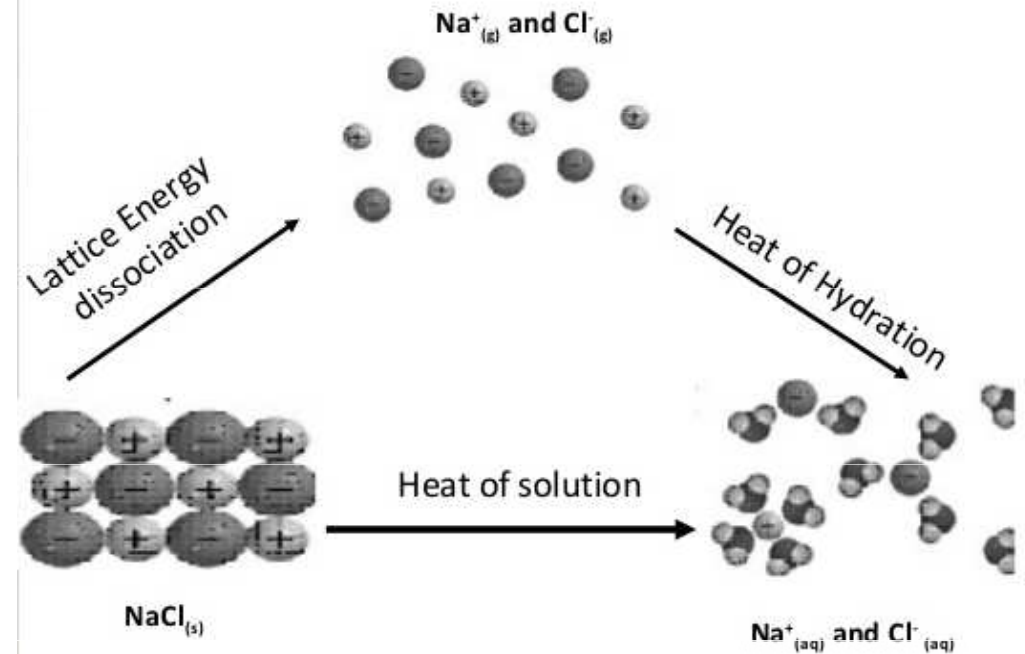
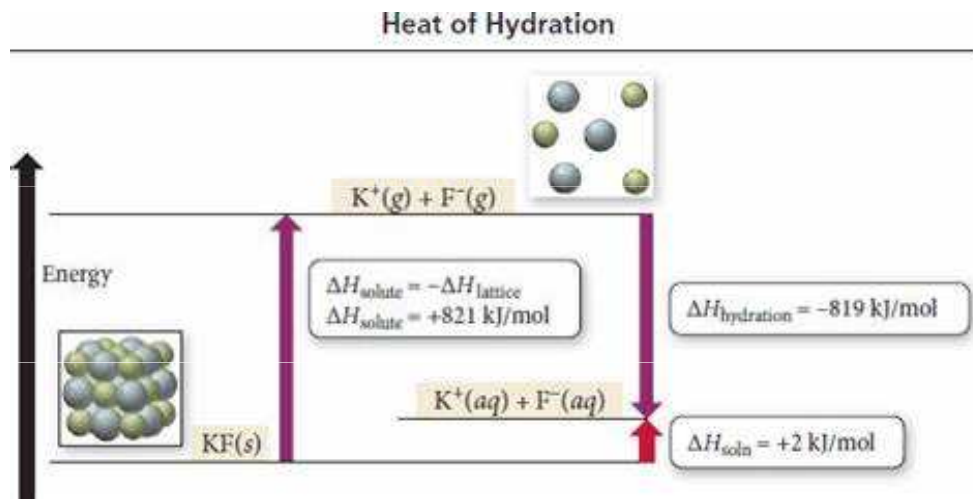
Hydratační enthalpie iontu: energie uvolněná rozpuštěním 1 molu iontů v plynném stavu ve velkém množství vody.



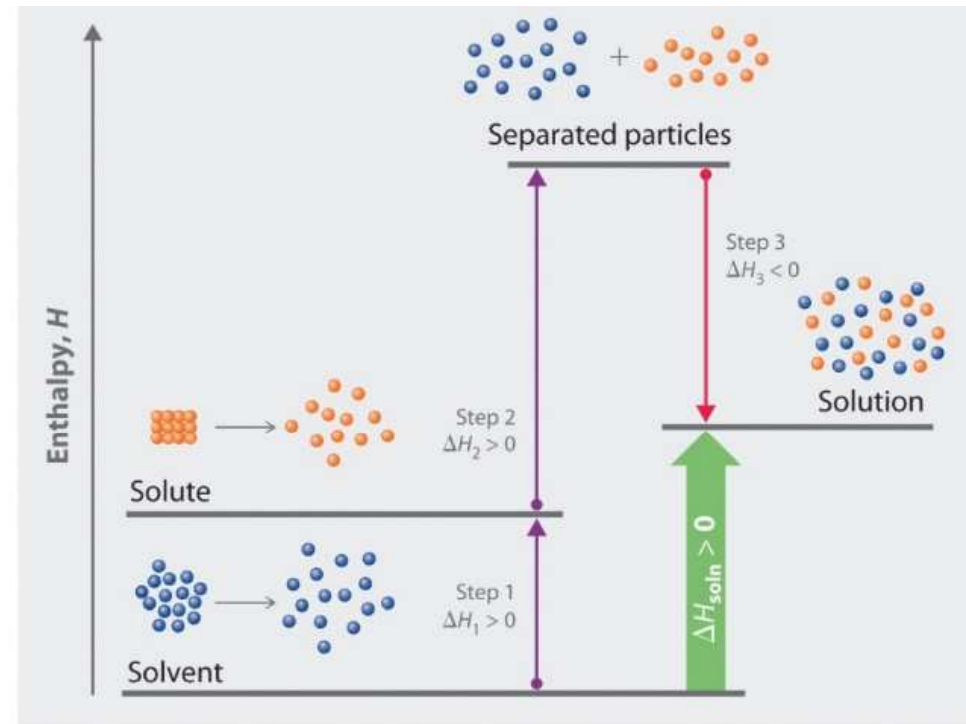
kde $M^{X+}(aq)$ reprezentuje ionty obklopené molekulami vody a rozptýlené v roztoku.



Hydratační enthalpie iontu



(a) Exothermic solution formation



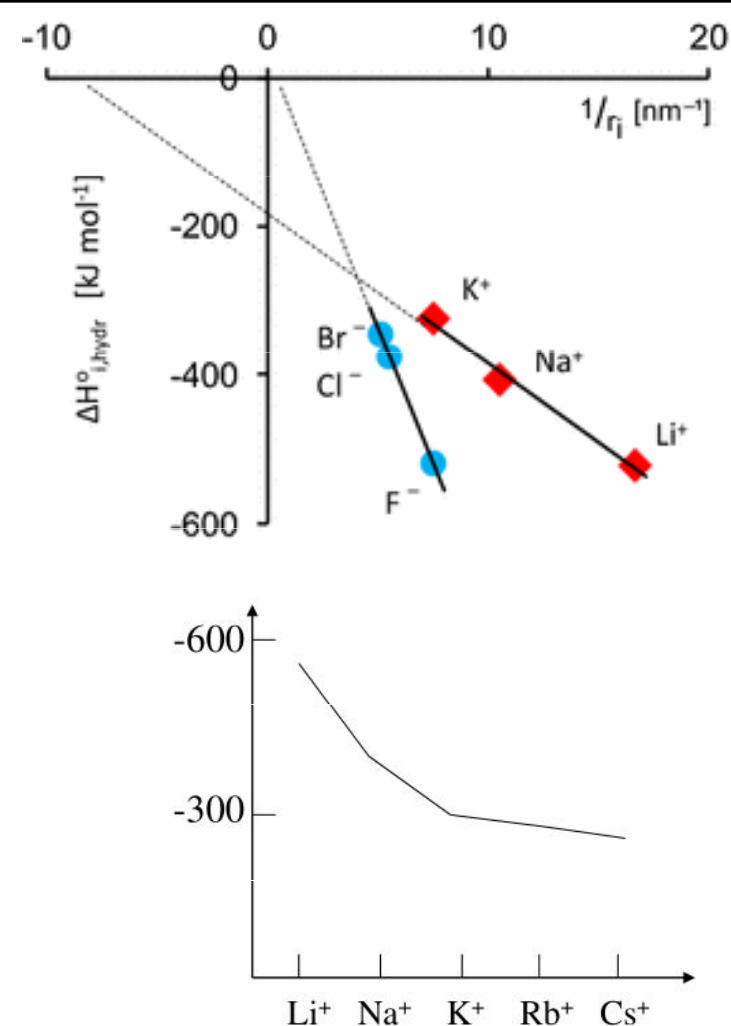
(b) Endothermic solution formation

Hydratační enthalpie iontu

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

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

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



Hydratační enthalpie vybraných iontů ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

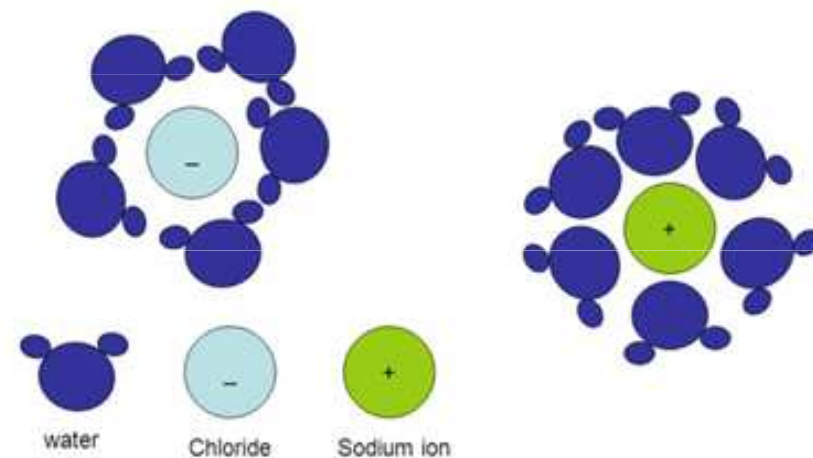
Group 1 cations		Group 2 cations		Halide anions	
Li^+	-519			F^-	-504
Na^+	-404	Mg^{2+}	-1931	Cl^-	-361
K^+	-321	Ca^{2+}	-1586	Br^-	-330
Rb^+	-296	Sr^{2+}	-1456	I^-	-285
Cs^+	-271	Ba^{2+}	-1316		

Enthalpies of hydration for selected ions

Cation	$\Delta H^\circ_{\text{hyd}}$ (kJ mol^{-1})	Anion	$\Delta H^\circ_{\text{hyd}}$ (kJ mol^{-1})
Li^+	-510	F^-	-460
Na^+	-400	Cl^-	-380
K^+	-315	Br^-	-350
Mg^{2+}	-1900	I^-	-305
Ca^{2+}	-1590	OH^-	-460
Al^{3+}	-4600		

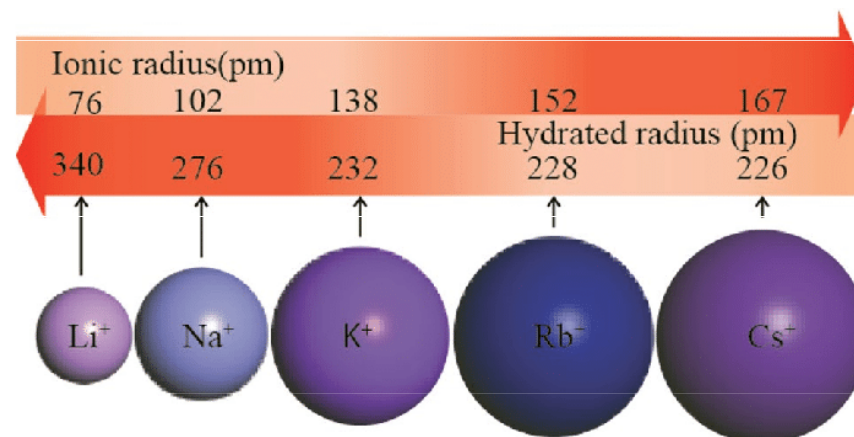
Efektivní hydratovaný poloměr iontu v roztoku

(Stokesův poloměr, Stokes–Einsteinův poloměr) je poloměr tuhé kuličky, která difunduje stejnou rychlostí jako hydratovaný ion rozpuštěné látky. Zohledňuje velikost iontu i rozpouštědlové efekty. Menší ion se silnější hydratací může mít větší Stokesův poloměr než větší ion s menší hydratací.



Gibbs free energy of the hydration of the ion²⁴

Cation	Ionic radii, r/nm	Hydration energy, $\Delta G_{\text{hyd}}^{\circ}/\text{kJ mol}^{-1}$	Anion	Ionic radii, r/nm	Hydration energy, $\Delta G_{\text{hyd}}^{\circ}/\text{kJ mol}^{-1}$
Li ⁺	0.069	-475	F ⁻	0.133	-465
Na ⁺	0.102	-365	Cl ⁻	0.181	-340
K ⁺	0.138	-295	Br ⁻	0.196	-315
Rb ⁺	0.149	-275	SCN ⁻	0.213	-280
Cs ⁺	0.170	-250	ClO ₄ ⁻	0.250	-205



Ion	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺
Ion radius, Å	1.36	1.81	1.95	2.64	2.90	0.95	1.33	1.48	0.99
Hydrated radius, Å	3.52	3.32	3.30	3.35	3.79	3.58	3.31	3.31	4.12
Hydration ratio, —	2.59	1.83	1.69	1.27	1.31	3.77	2.49	2.24	4.16

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

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

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

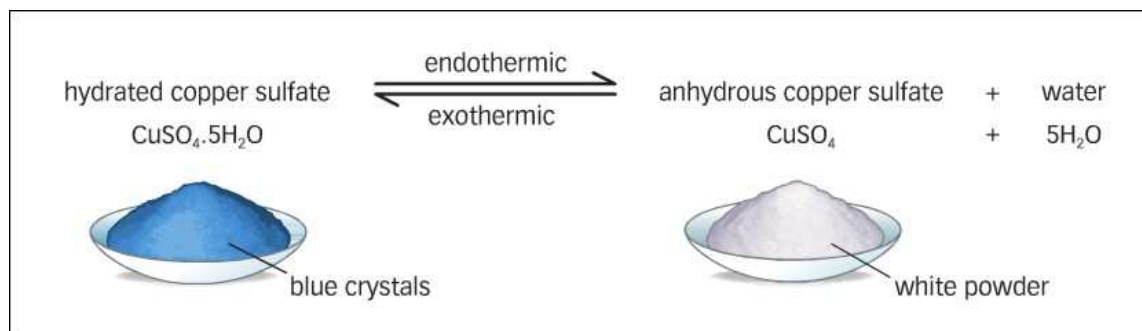
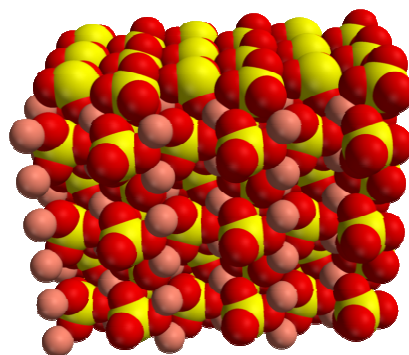
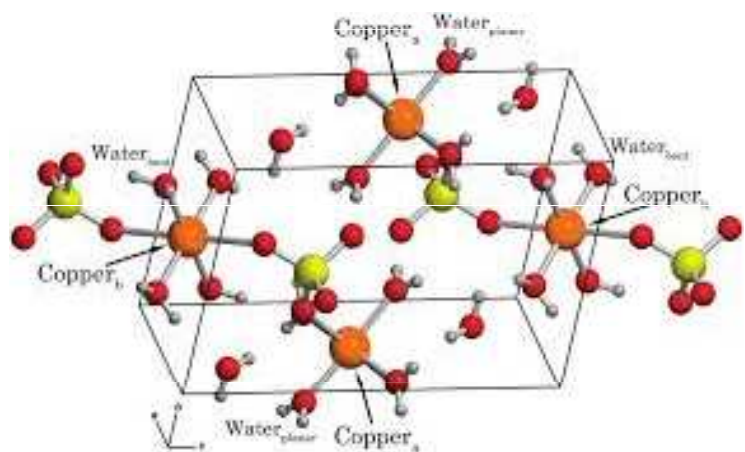
TABLE 5D.3 Limiting Enthalpies of Solution, $\Delta H_{\text{sol}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$, at 25 °C*

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

Hydráty a aquakomplexy

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

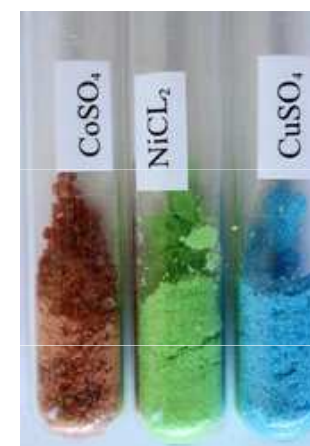
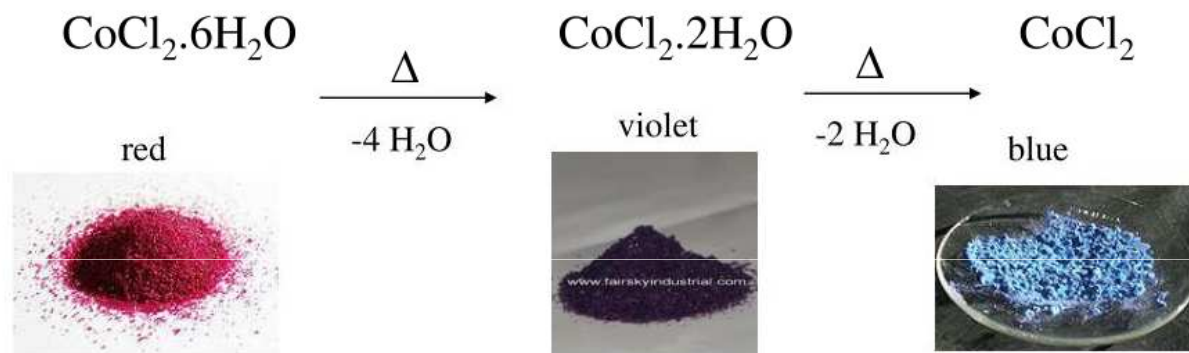
Aquakomplexy jsou koordinační sloučeniny obsahující ion přechodného kovu pouze s vodou jako ligandem.



Compound

Formula

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



$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Formula of hydrate	Color of hydrate	Formula of anhydrous salt	Color of anhydrous salt
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	White	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	White or colorless
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	deep blue	CuSO_4	White
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	White	MgSO_4	White
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Green	FeSO_4	Brown
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Colorless, White, gray, impurities makes it color yellow, red, brown and green.	CaSO_4	White
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	White	Na_2CO_3	White



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

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

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

Table..... Hydration energies and Ionic radii

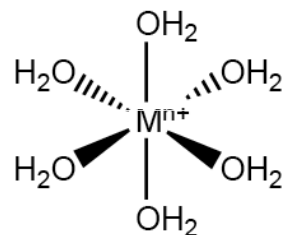
Cation	Ionic radius / pm (Six-coordinate)	Enthalpy of hydration / kJ mol ⁻¹
Be ²⁺	31	- 2494
Mg ²⁺	72	- 1921
Ca ²⁺	100	- 1577
Sr ²⁺	118	- 1443
Ba ²⁺	135	- 1305

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

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

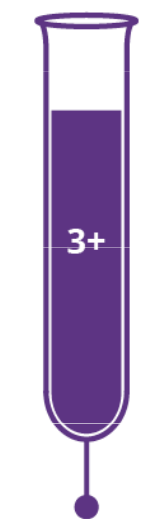
TRANSITION METAL ION COLOURS

Transition metals form coloured compounds and complexes. These colours can vary depending on the charge on the metal ion, and the number and type of groups of atoms (called ligands) attached to the metal ion. In aqueous solutions, the ions form complexes with the colours shown to the right.

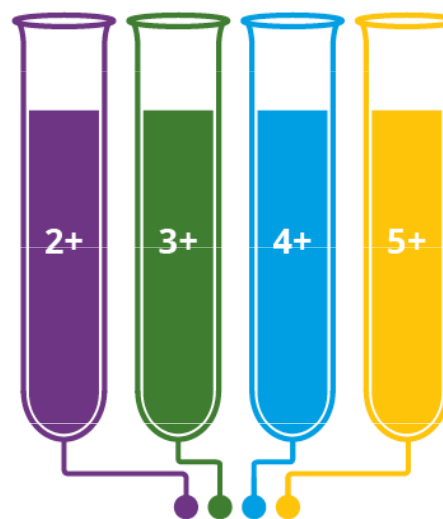


HYDRATED TRANSITION METAL ION

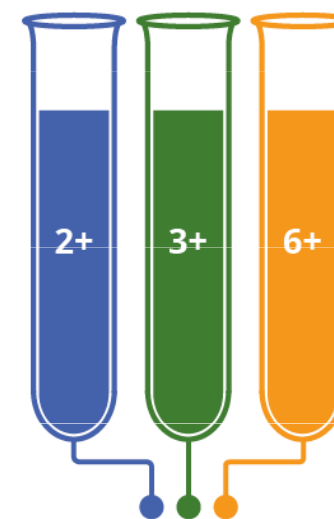
Electrons are arranged around the nucleus of the metal atom in orbitals. Transition metals, unlike other metals, have partially filled d orbitals, which can hold up to 10 electrons. When ligands are present, some d orbitals become higher in energy than before, and some become lower. Electrons can then move between these higher and lower d orbitals by absorbing a photon of light. This absorption of light affects the perceived colour of the compound or complex. The wavelength of the light absorbed is affected by the size of the energy gap between the d orbitals, which is in turn affected by the type of ligand and the charge on the metal ion.



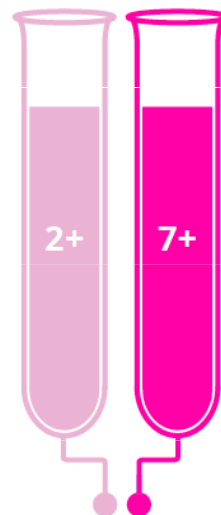
TITANIUM
Ti



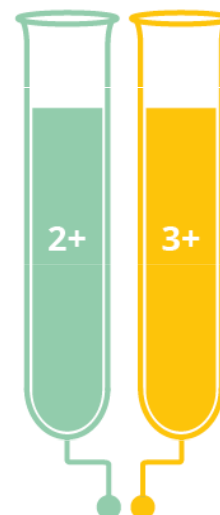
VANADIUM
V



CHROMIUM
Cr



MANGANESE
Mn



IRON
Fe



COBALT
Co



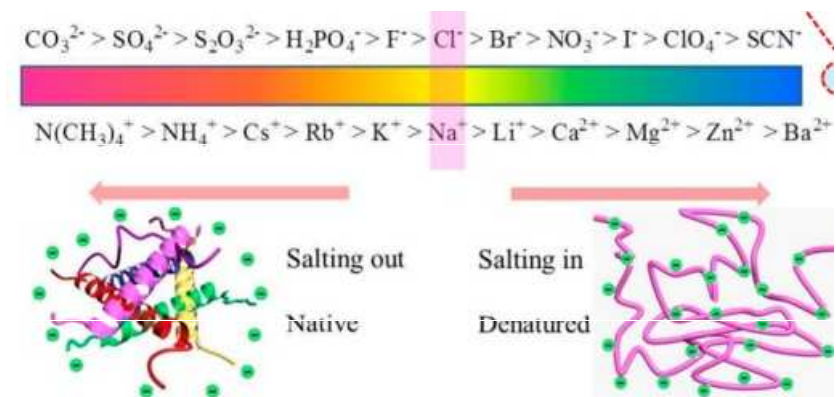
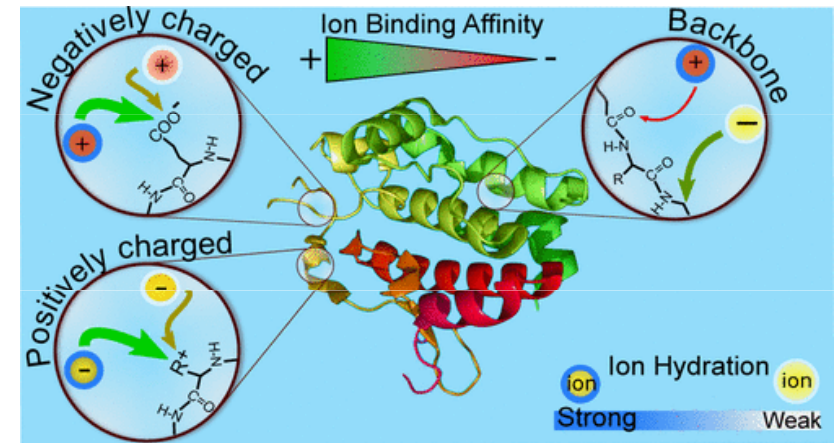
NICKEL
Ni



COPPER
Cu

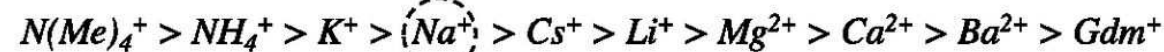
Hofmeisterovy (lyotropní) řady

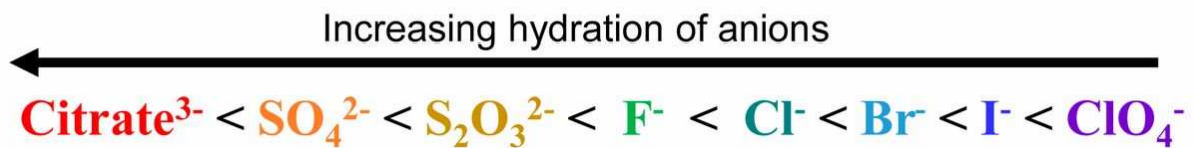
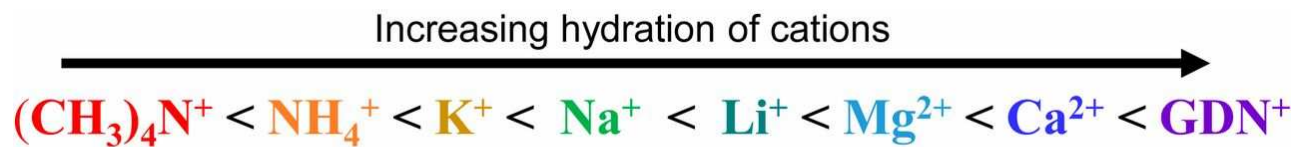
Tzv. **lyotropní (Hofmeisterova) řady** iontů solí (kationtů a aniontů) byly vytvořeny podle schopnosti iontů vysolovat vaječné bílkoviny z vodného roztoku. Hofmeisterova řada je používána k vysvětlení celé řady dalších efektů solí na biomolekuly, včetně denaturace bílkovin a změn enzymatické aktivity.



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

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

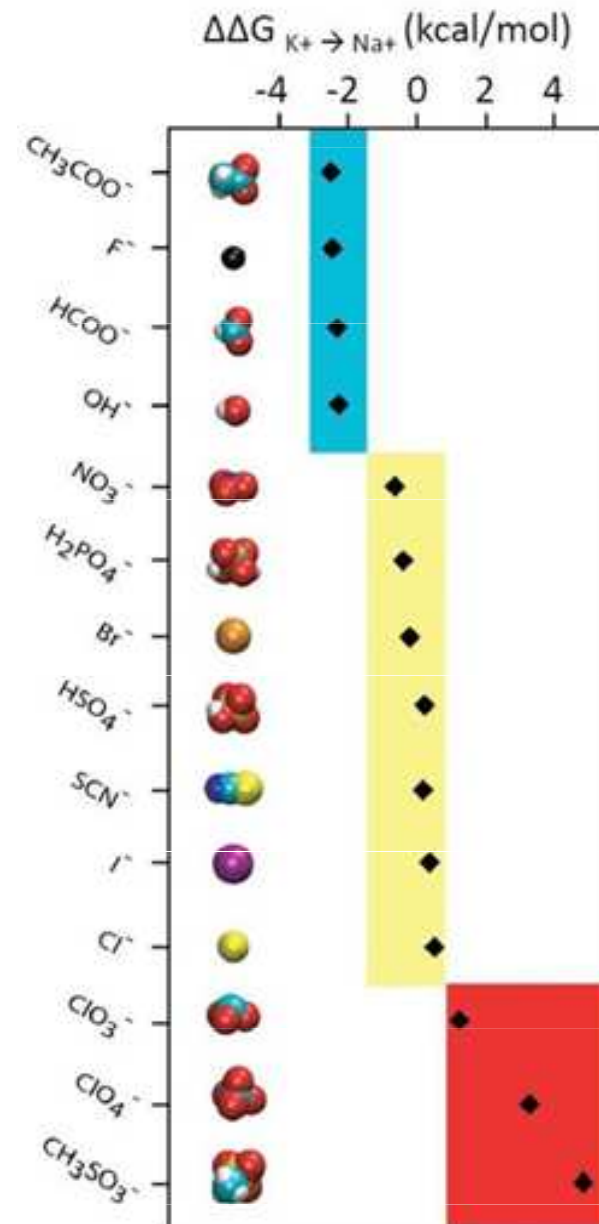




Ordering of both series with respect to several phenomena:

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

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



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

Rozpustnost iontových látek ve vodě

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

Solubility Table

Common Ionic Compounds

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

sol — soluble >1g/100 mL

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

insol — insoluble <0.1g/100 mL

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

FLINN

SCIENTIFIC

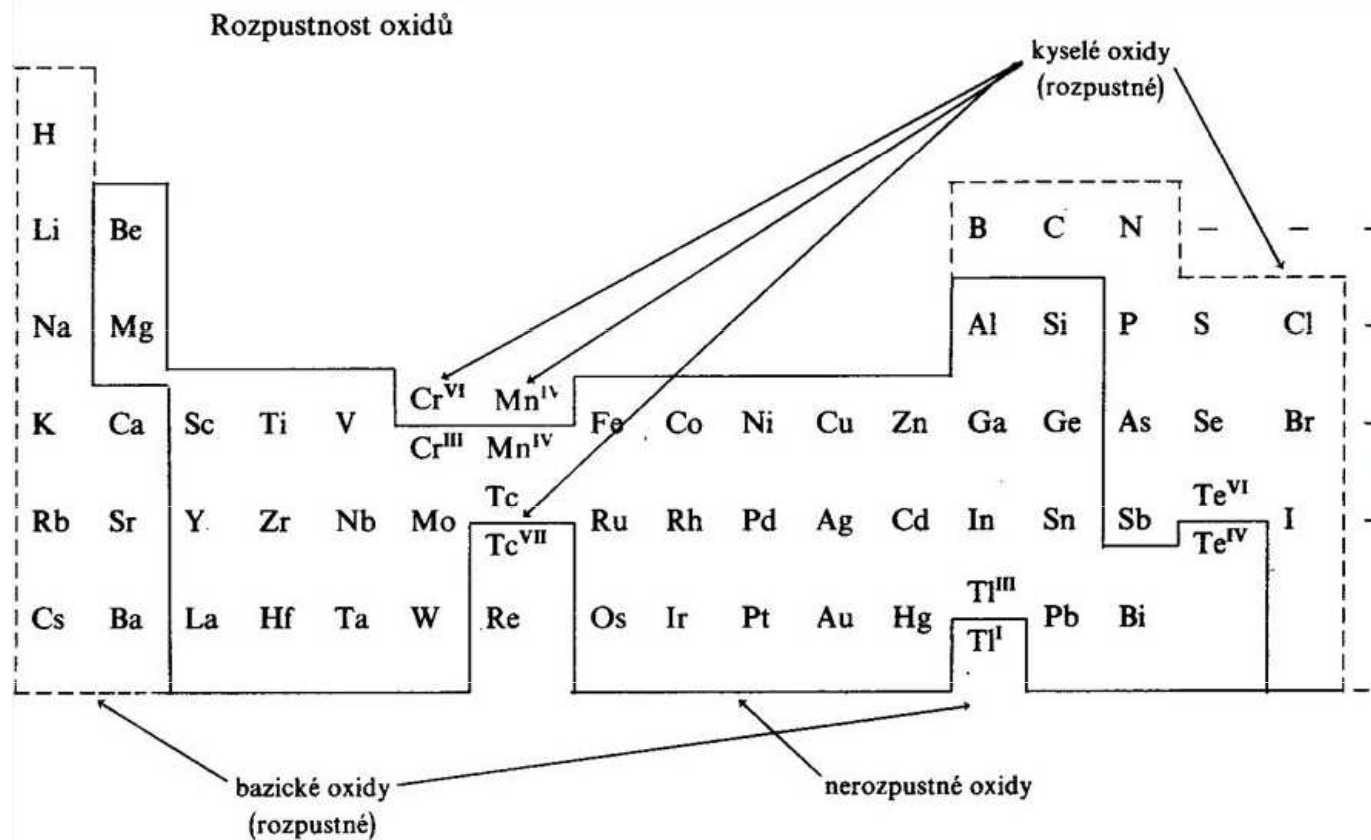
"Your Safer Source for Science"

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

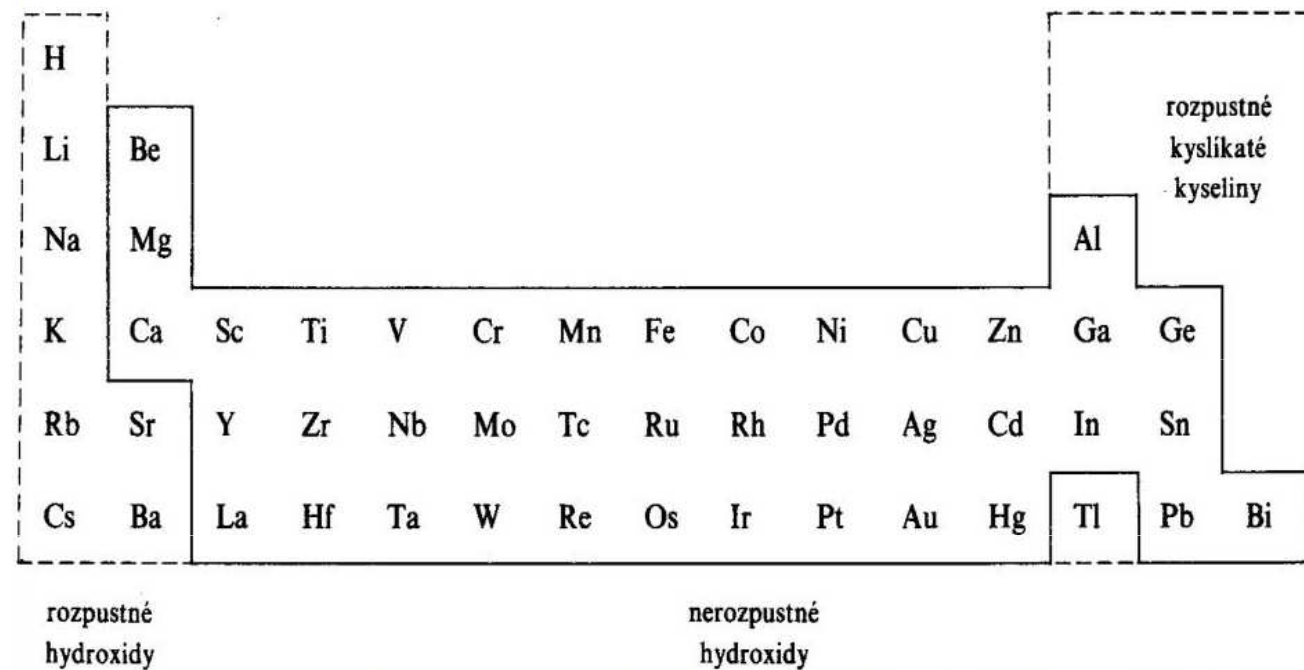
Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ salts	All soluble
Nitrates – NO ₃ ⁻	All soluble
Chlorides, bromides, iodides – Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	All soluble, except for Pb ²⁺ and Ag ⁺
Sulfates – SO ₄ ²⁻	All soluble, except for Pb ²⁺ , Ba ²⁺ , and Ca ²⁺
Carbonates – CO ₃ ²⁻	All insoluble, except for Na ⁺ , K ⁺ , and NH ₄ ⁺
Hydroxides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

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

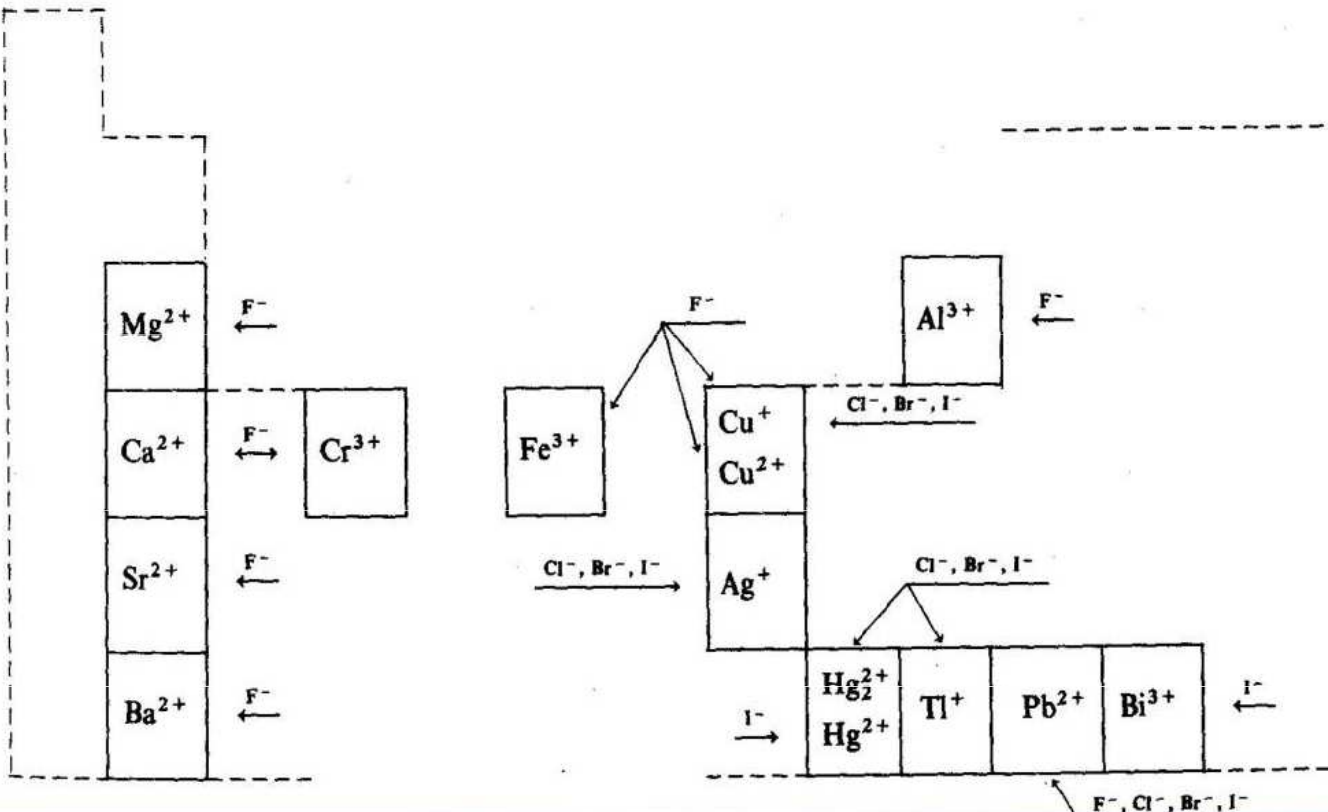
Rozpustnost oxidů



Rozpustnost hydroxidů



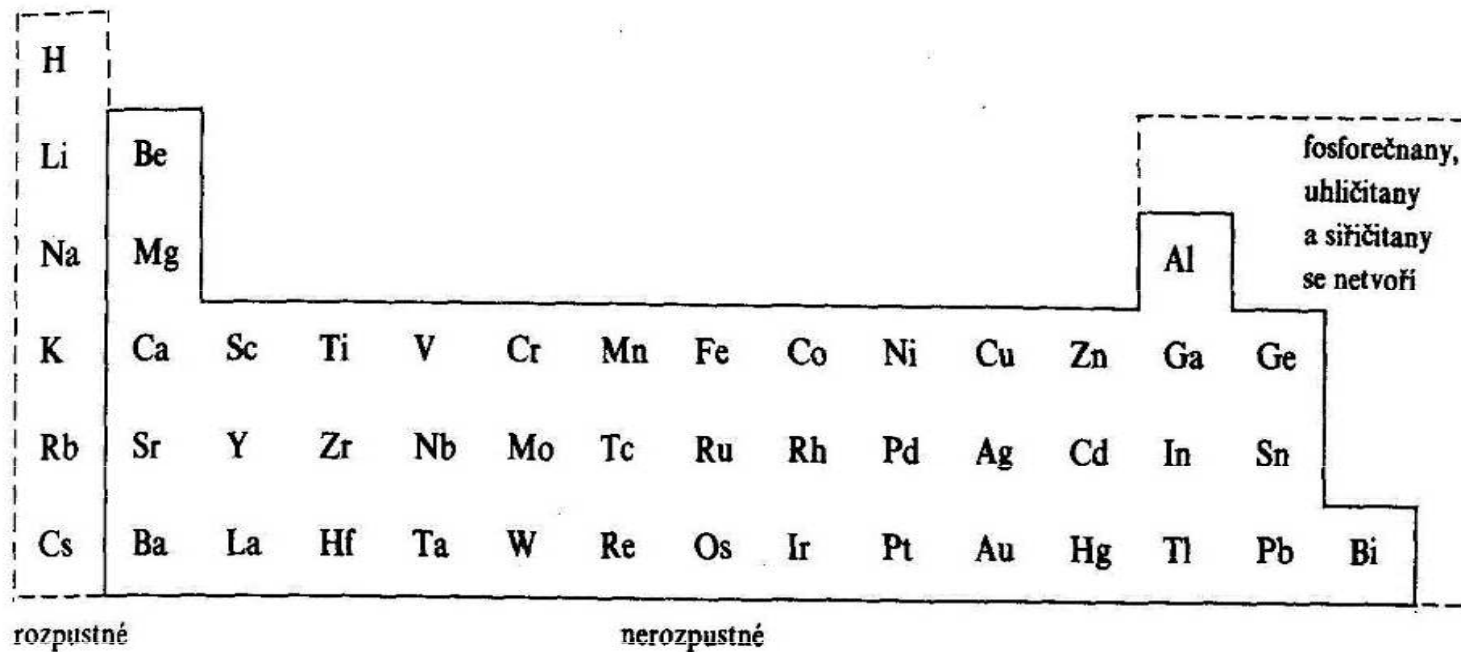
Rozpustnost halogenidů



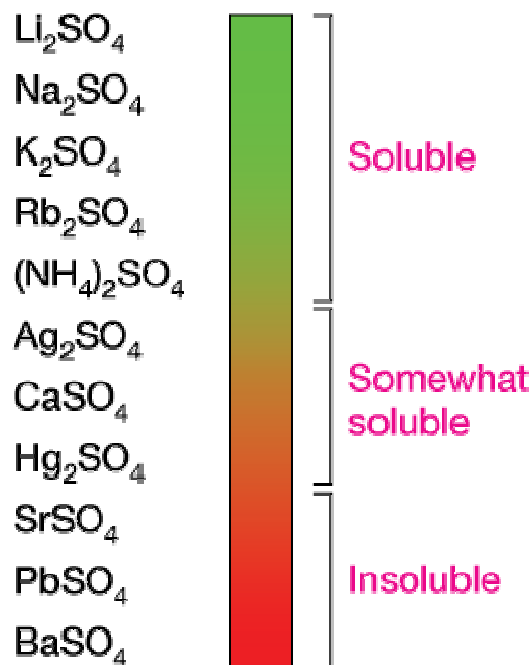
Rozpustnost sulfidů

H																				(NH ₄ ⁺)
Li	Be																			
Na	Mg												Al							
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi						
		rozpustné													nerozpustné					

Rozpustnost fosforečnanů, uhličitany a siřičitanů



Rozpustnost síranů



Solubility Rules for Ionic Compounds

Soluble Ionic Compounds	Important Exceptions
Compounds containing	
NO ₃ ⁻ and CH ₃ COO ⁻ (acetate)	None
Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Pb ²⁺
SO ₄ ²⁻	Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Pb ²⁺

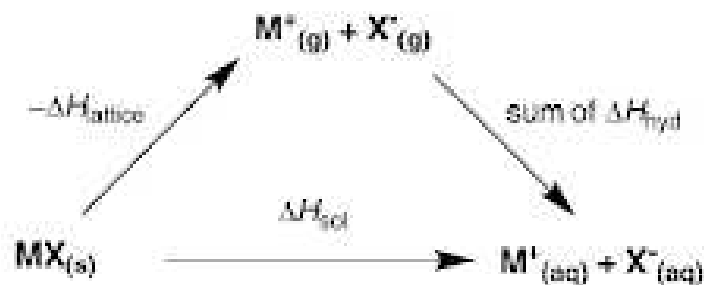
Insoluble Ionic Compounds	Important Exceptions
Compounds containing	
S ²⁻	NH ₄ ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺
CO ₃ ²⁻	NH ₄ ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺
PO ₄ ³⁻	NH ₄ ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺
OH ⁻	NH ₄ ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺

Rozpustnost iontových látek

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

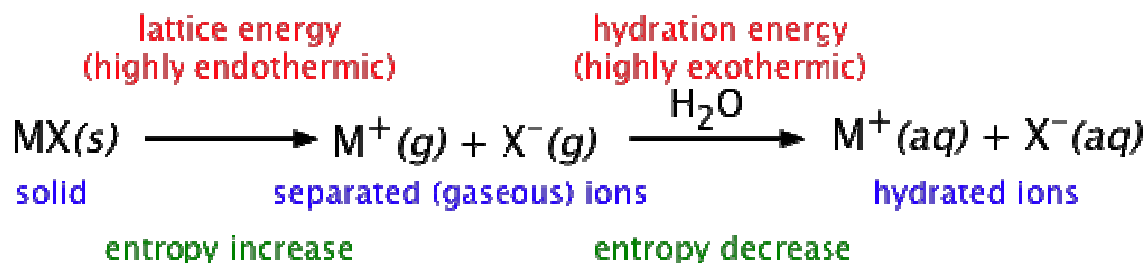
Soli tvořené ionty velmi rozdílné velikosti mají sklon být maximálně rozpustné, zatímco soli s ionty podobné velikosti budou mít tendenci k mnohem menší rozpustnosti.

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

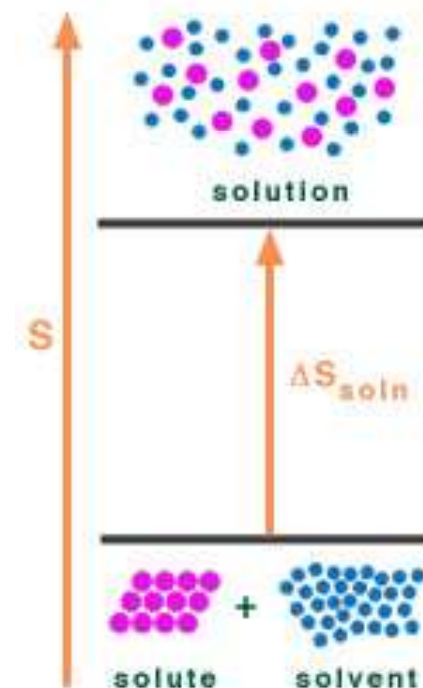


	$-\Delta H_{\text{lattice}}$	$\Delta H_{\text{hyd}} (\text{M}^+)$	$\Delta H_{\text{hyd}} (\text{X}^-)$	ΔH_{sol}	Solubility per 100g H_2O
CsF	740	-271	-504	-35	367 g
CsI	604	-271	-288	+45	74 g

Gibbsova energie a rozpouštění iontových solí



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



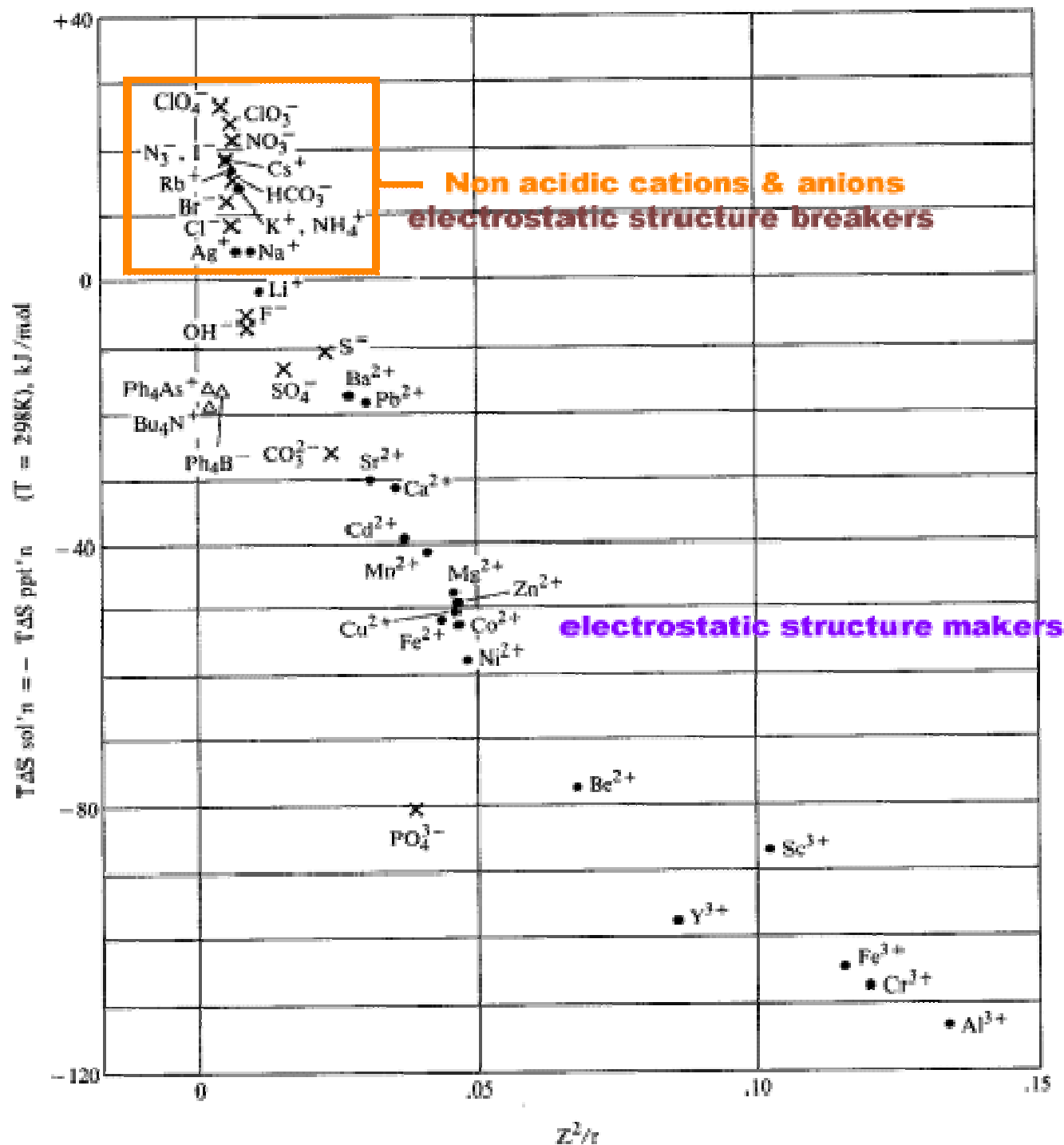
Vznik sraženin

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

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

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

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



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

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

Reakce iontových sloučenin

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

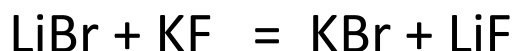
Příklad:



KMgF_3 krystaluje v perovskitové struktuře (prostorově úsporná).

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

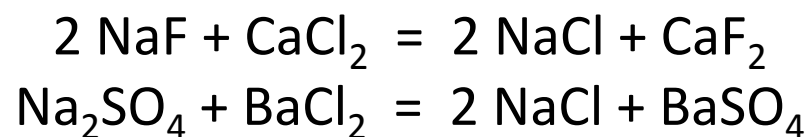
Příklad:



(souvislost s hodnotami mřížkových energií)

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

Příklad:

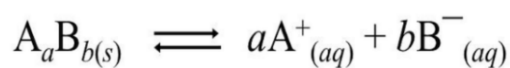


U kationtů s *vysoce obsazenými d-slupkami* (Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+}) klesá rozpustnost s *polarizovatelností koordinačního partnera* ($\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$), patrně v důsledku výrazného podílu polarizačních a disperzních sil na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

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

Součin rozpustnosti

Parametr rozpustnosti špatně rozpustných sloučenin (mol.l^{-1}).



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

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



Table 5-7

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

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

^aAs Hg₂²⁺ ion. $K_{sp} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{X}^-]^2$

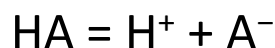
Příklad

V jakém pořadí se budou ze společného roztoku dusičnanu vápenatého, strontnatého, barnatého a olovnatého srážet sírany jednotlivých prvků?

Pořadí srážení	Síran	Ks (mol.l ⁻¹)
1	BaSO ₄	1 . 10 ⁻¹⁰
2	PbSO ₄	2 . 10 ⁻⁸
3	SrSO ₄	3 . 10 ⁻⁷
4	CaSO ₄	6 . 10 ⁻⁵

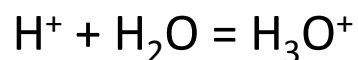
Acidobazické chování

Arrheniova teorie



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

Brønstedova–Lowryho teorie



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

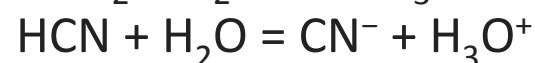
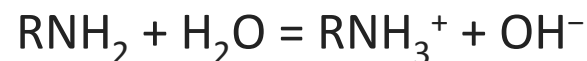
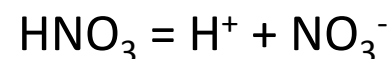
Teorie se týkala pouze protických rozpouštědel, předpokládala solvataci uvolněných protonů molekulami rozpouštědla.

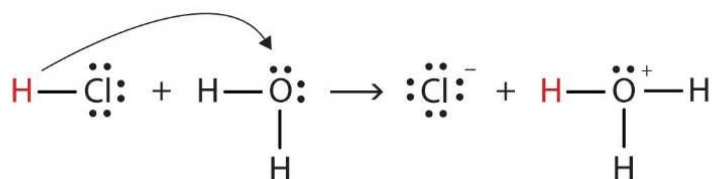
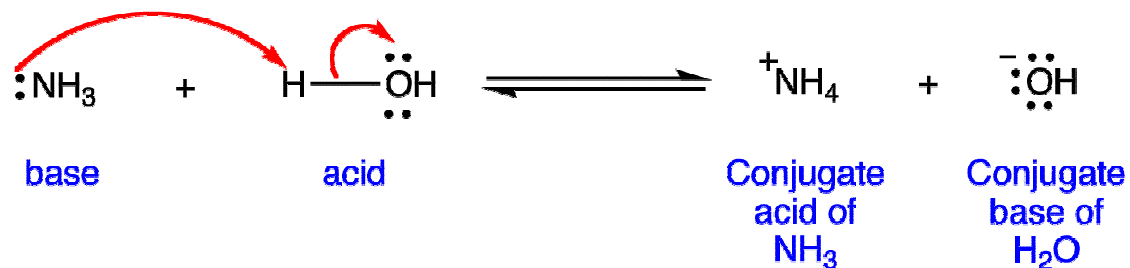
kyseliny = donory protonu

zásady = akceptory protonu

Stronger Brønsted base

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



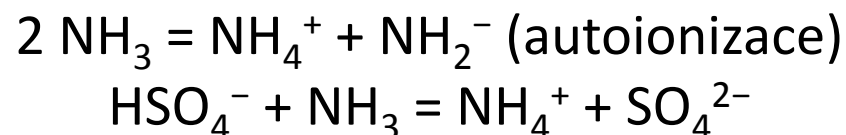


Solvotomie

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

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

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



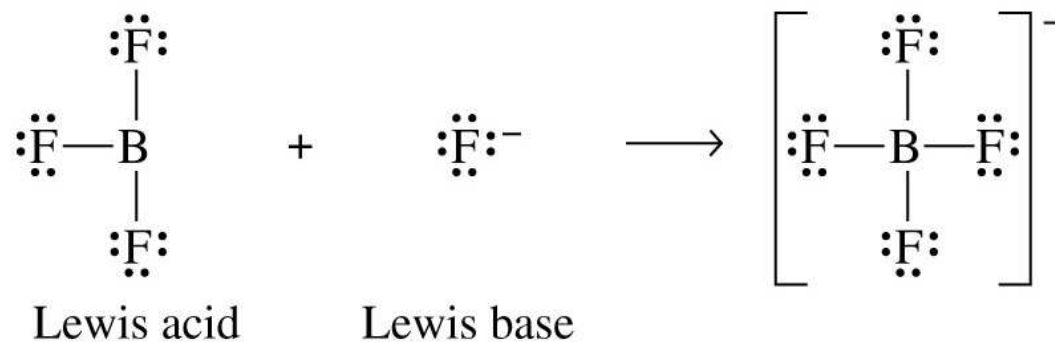
Lewisova teorie

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

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

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

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



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

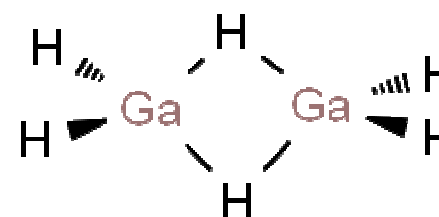
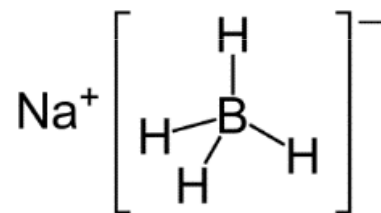
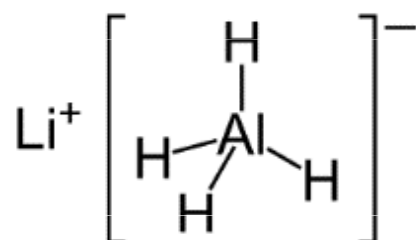
Lewisova teorie

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

Lewis acid/base complex

 Lewis acid

 Lewis base



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

Pearson 1963

In short, Hard acids and bases are small and non-polarizable, whereas Soft acids and bases are larger and more polarizable.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Měkké Lewisovy zásady (SB) mají velké atomové poloměry, středně velké hodnoty elektronegativity, jsou silně polarizovatelné a mají s nízkou energií nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO).

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

HARD-SOFT ACIDS & BASES
CHARACTERISTICS & DIFFERENCES

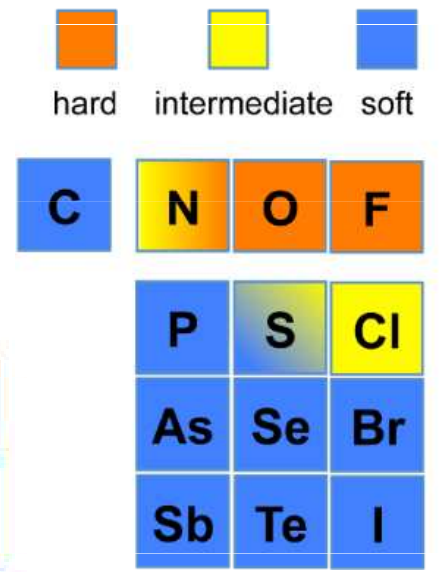
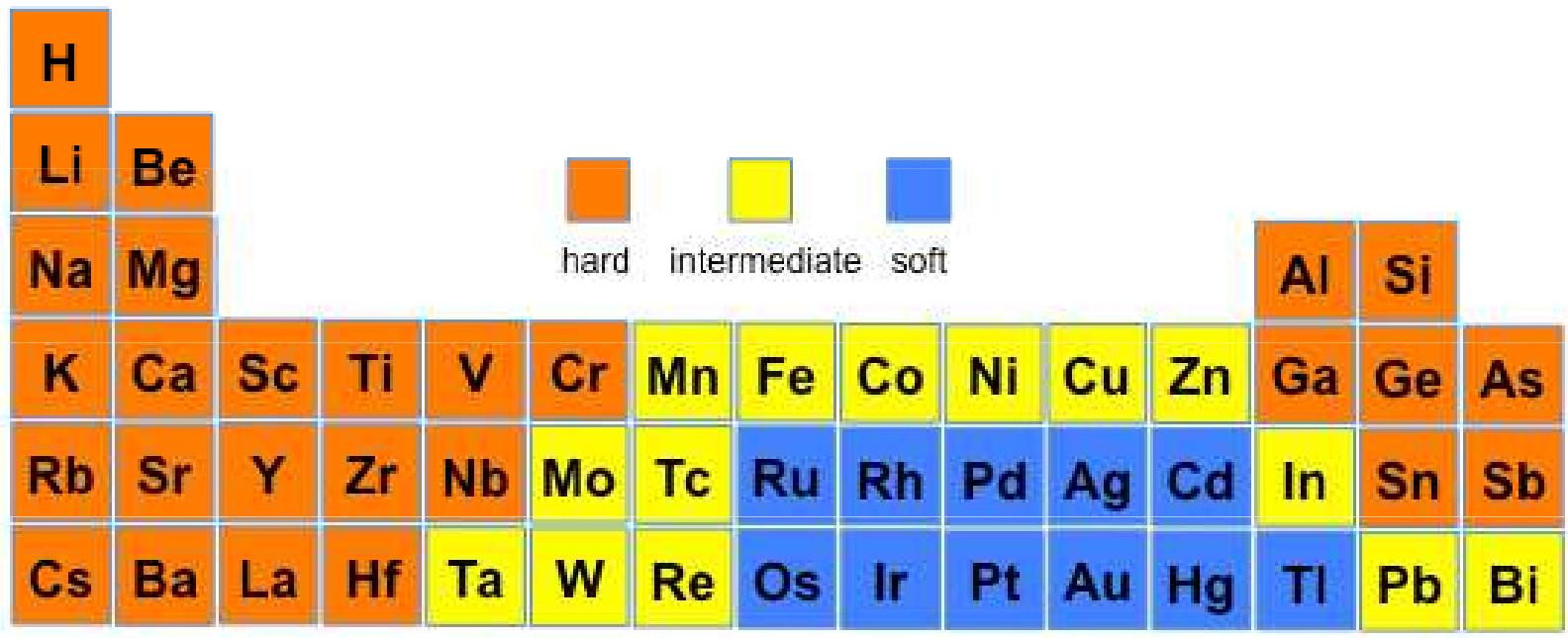
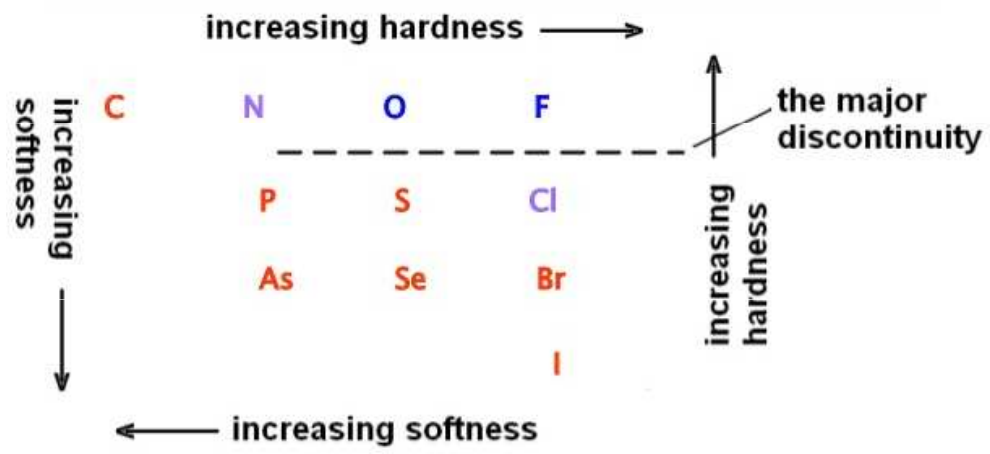
<p style="text-align: center;">HARD ACID</p> <p>Small ionic radius High positive charge Low electronegativity High energy LUMO</p>	<p style="text-align: center;">SOFT ACID</p> <p>Large ionic radius Low positive charge Intermediate electronegativity Low energy LUMO</p>
<p style="text-align: center;">HARD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

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

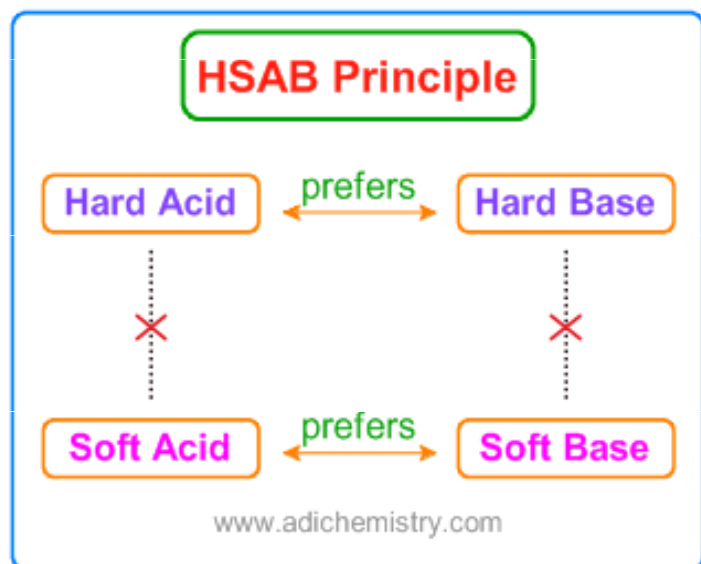
Hard acids			Hard bases		
Harte Säuren (ger.) Acido duro (spa.)	Acide dur (fra.) Acidi duri (ita.)	трудно кислота (rus.) twarde kwasy (pol.)	Harte Basen (ger.) Base duro (spa.)	Base dur (fra.) Basi duri (ita.)	трудно основание (rus.) twarde zasady (pol.)
$H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Be^{2+}, Me_2Be,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

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

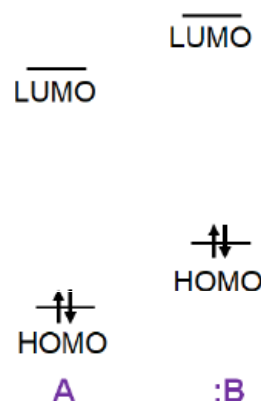
Soft acids			Soft bases		
Weiche Säuren (ger.) Acido blando (spa.)	Acide mou (fra.) Acidi moli (ita.)	мягкое кислота (rus.) miękkie kwasy (pol.)	Weiche Basen (ger.) Base blando (spa.)	Base mou (fra.) Basi moli (ita.)	мягкое Основание (rus.) miękkie zasady (pol.)
$[Co(CN)_5]^{3-}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}, Cu^+, Ag^+, Au^+, Cd^{2+}, Hg^+, Hg^{2+}, [MeHg]^+, BH_3, Me_3Ga, GaCl_3, GaBr_3, GaI_3, Me_3Tl, CH_2, Carbene, H_3C^+$			$H^-, R^-, C_2H_4, C_6H_6, [CN]^- , RNC, CO, [SCN]^- , R_3P, (RO)_3P, R_3As, R_2S, RSH, [RS]^- , [S_2O_3]^{2-}, I^-$		



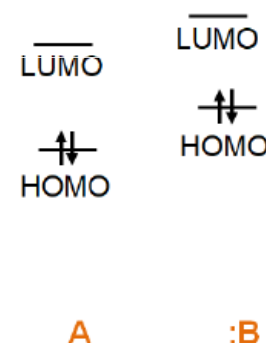
Podle HSAB tvrdé kyseliny (hard acids, HA) preferují vazbu s tvrdými bázemi (hard bases, HB) za vzniku iontových sloučenin, zatímco měkké kyseliny (soft acids, SA) preferují vazbu s měkkými bázemi (soft bases, SB) za vzniku kovalentních sloučenin.



Typical Frontier Orbitals for Hard Acids and Bases



Typical Frontier Orbitals for Soft Acids and Bases



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

Absolutní tvrdost (absolute hardness) je definována jako

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

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

HSAB a elektronegativita

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

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

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

Sirovodíková srážecí metoda kvalitativní analýzy

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

1. vysrážení kationtů I. třídy roztokem kyseliny chlorovodíkové

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

2. vysrážení kationtů II-IV. třídy sulfanovou vodou

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

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

Qualitative Analysis Separation

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

SOLUTION OF CATIONS, GROUPS 1-5

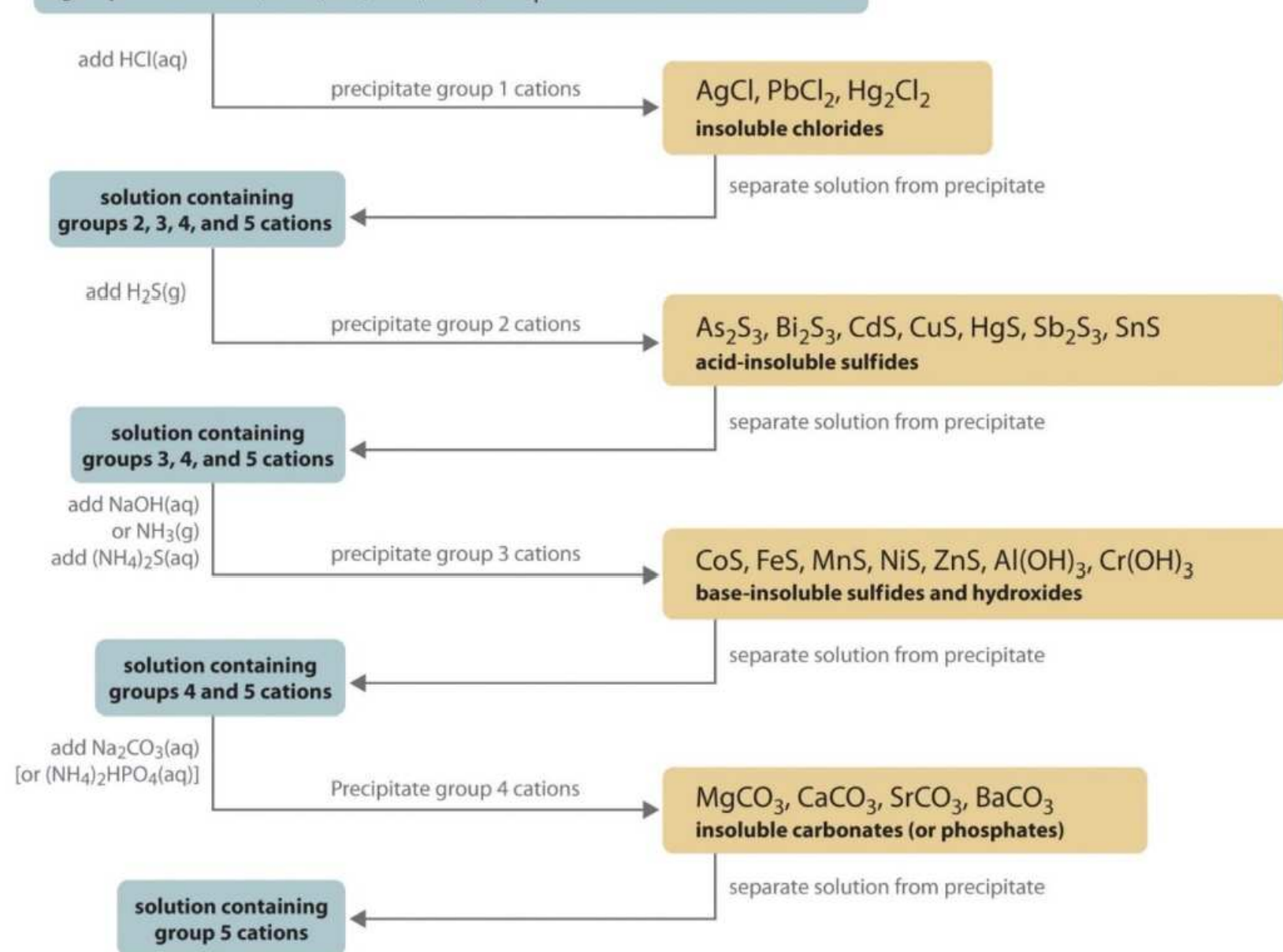
group 1 cations: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}

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

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

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

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



Barevnost solí

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

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

Yellow Lead monoxide
(Massicot)



Red Lead Monoxide
(Litharge)



Galenit (PbS)



Katalytické jedy

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

Fajansova pravidla, elektronegativita a HSAB

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

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

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

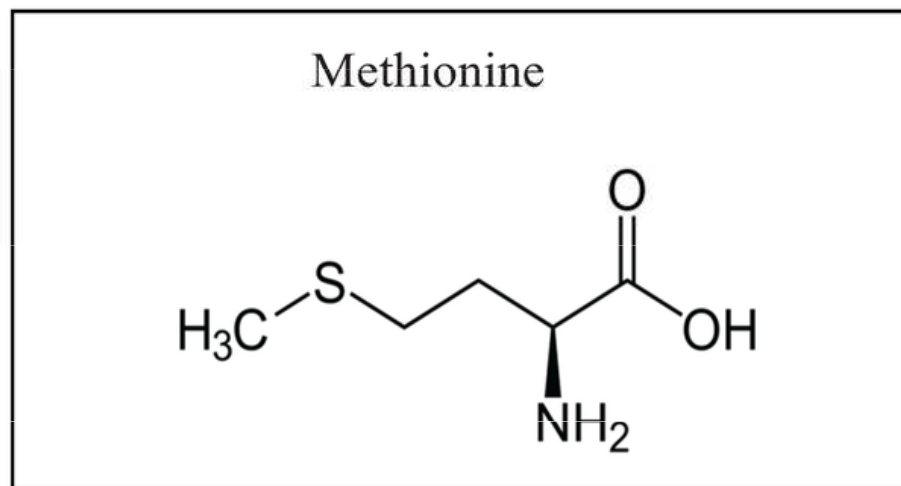
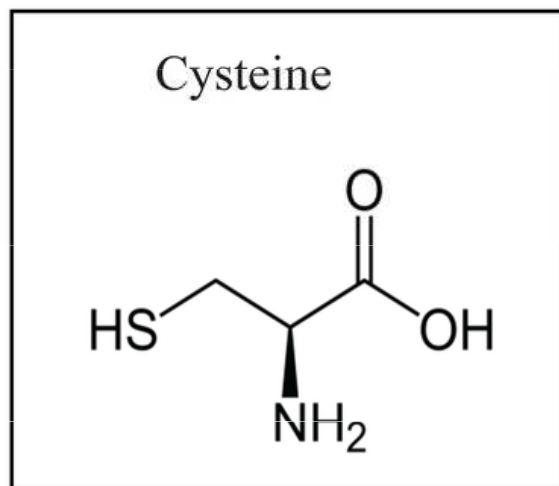
Příklad

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

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

Řešení

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



Příklad

Navrhněte vzorec jednoduchého minerálu, obsahujícího daný prvek:

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

Řešení

ZrO_2 (minerál *baddeleyit*)

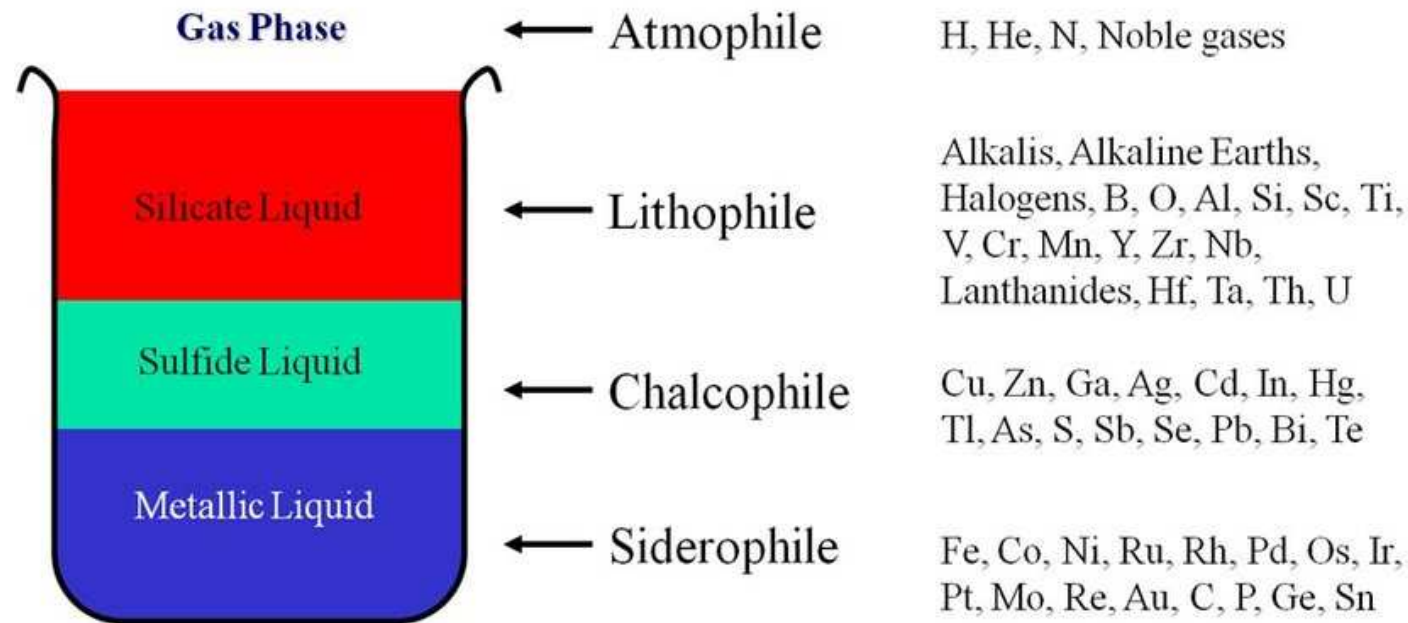
CdS (minerály *greenockit* a *hawleyit*)

WO_3 (minerály *tungstit* a *meymacit*)

ZnS (minerály *sfalerit* a *wurtzit*)

Cu_2S (minerál *chalkocit*)

Goldschmidtova klasifikace prvků

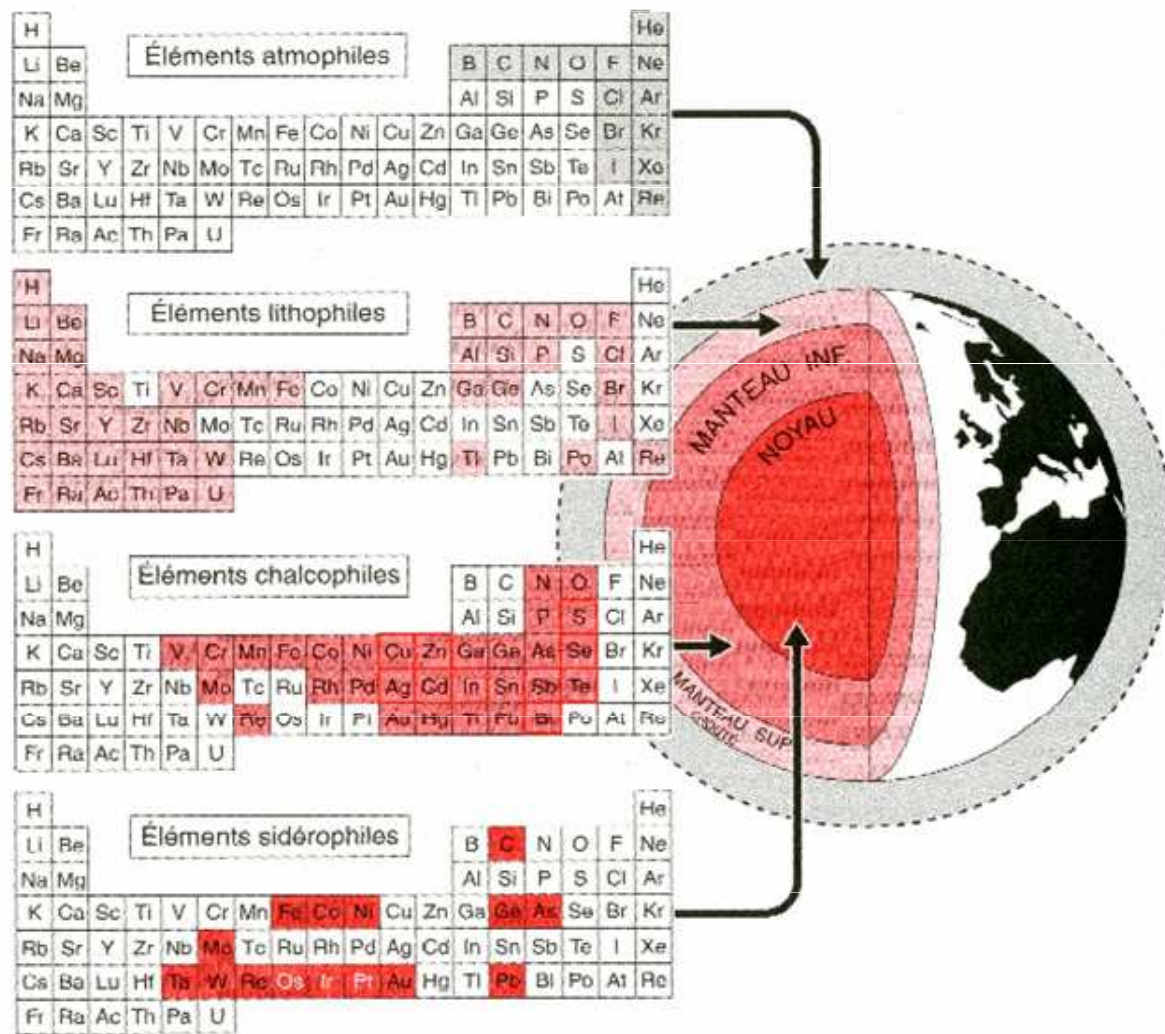
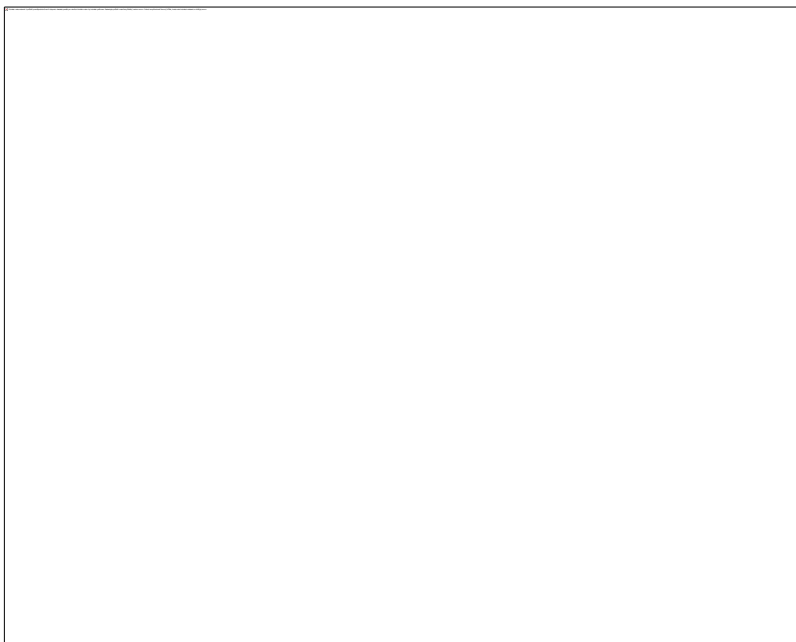


Litofilní prvky vykazují silnou afinitu ke kyslíku, vyskytují se v silikátových minerálech, případně jako halogenidy. Litofilní prvky tedy tvoří kationty, které považujeme za tvrdé Lewisovy kyseliny (HA). Ty se vážou s kyslíkem jakožto π -donorem.

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

Goldschmidtova klasifikace prvků

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



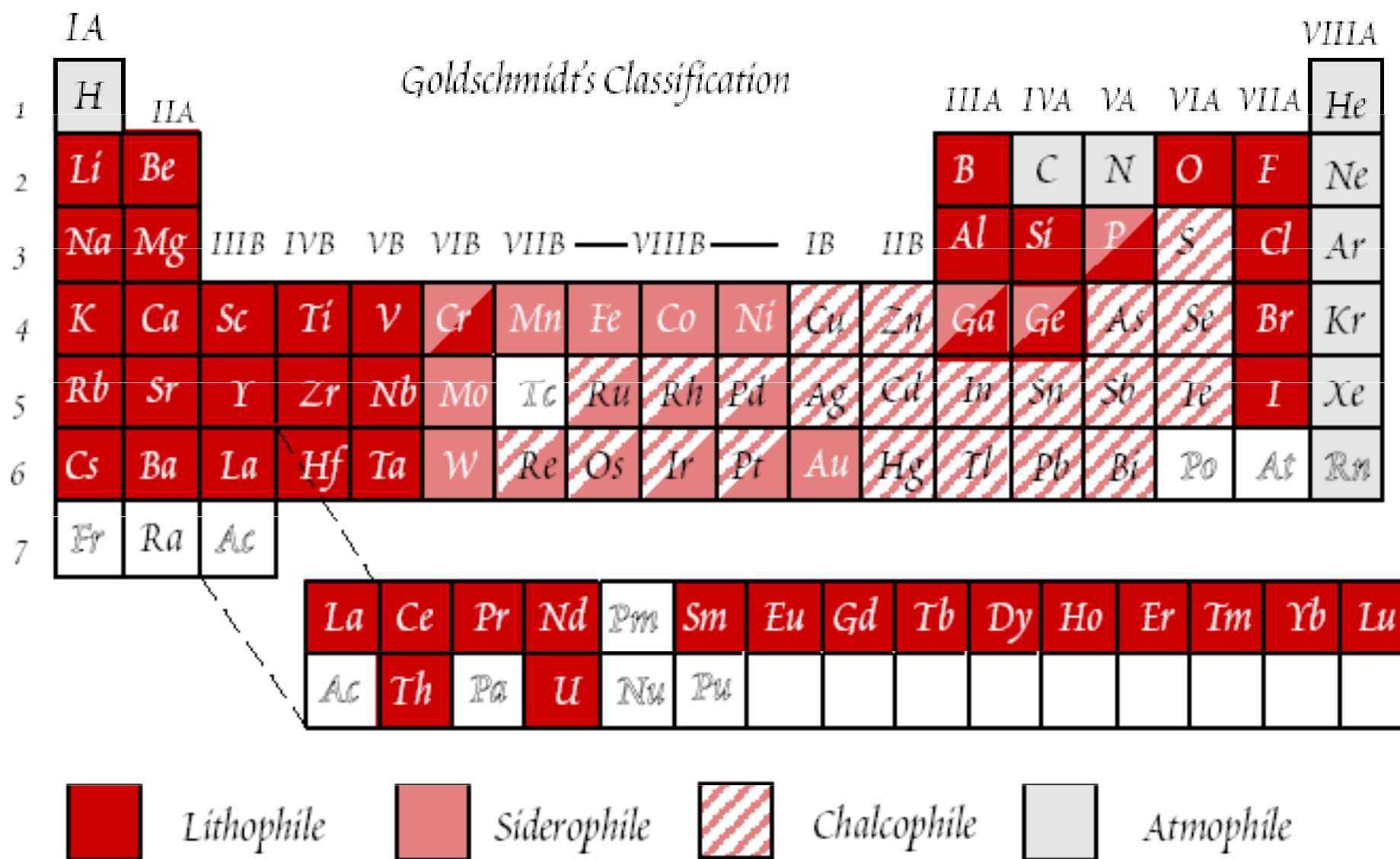
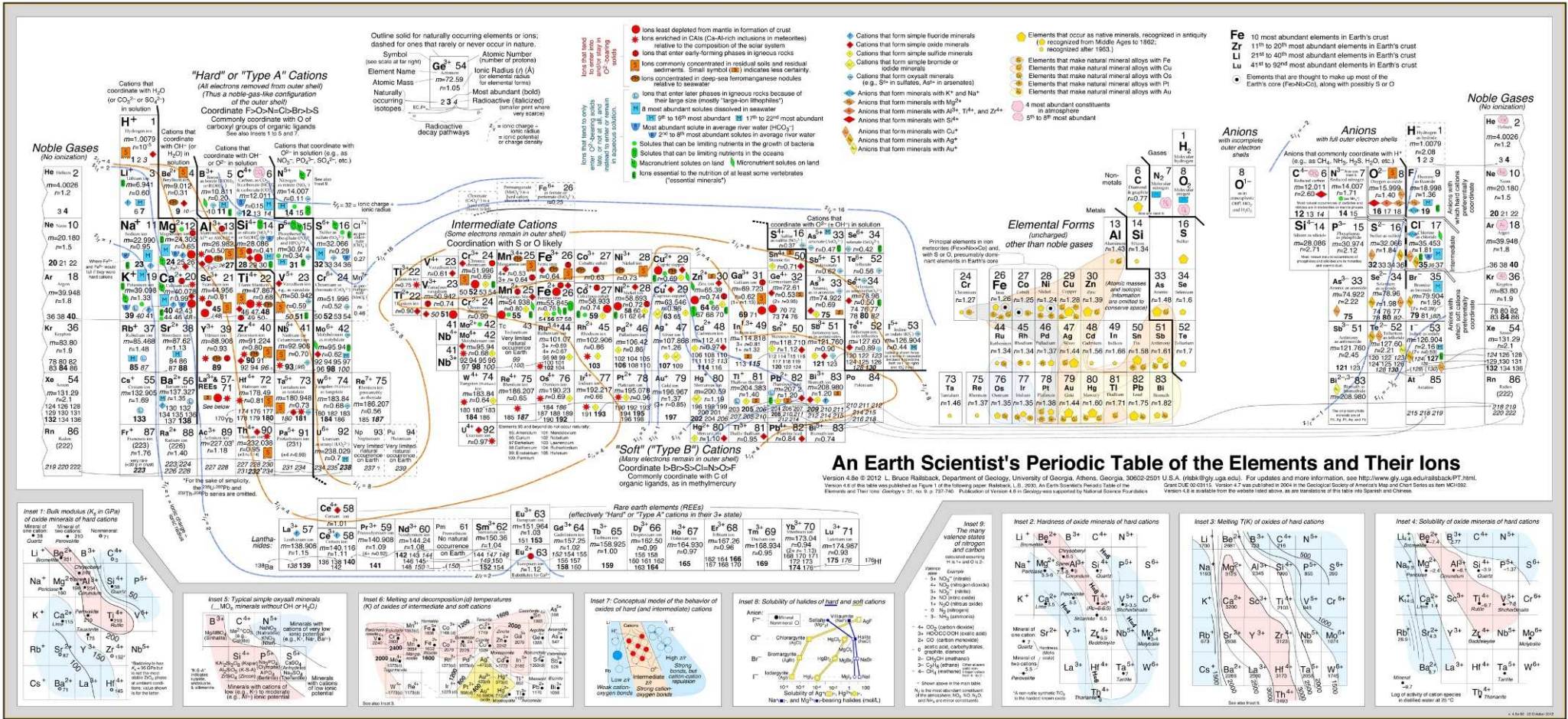


Figure 7.2. Goldschmidt's classification of the elements.

Goldschmidtova klasifikace prvků



Rozpustnost a HSAB

Rozpustnost ve vodě

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

Příklady

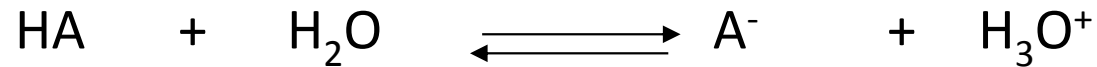
Sulfid olovnatý není rozpustný ve vodě (sulfidový anion je měkčí zásadou než oxidový anion; olovnatý kation je měkkou Lewisovou kyselinou).

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

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

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

Disociace kyselin ve vodě a pKa



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

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

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

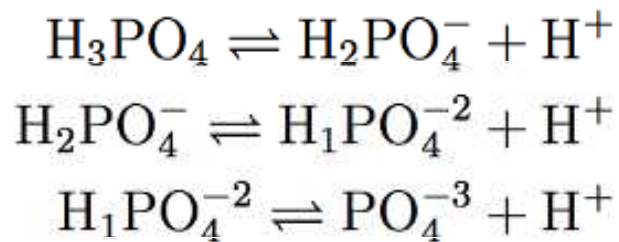
$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

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

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

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

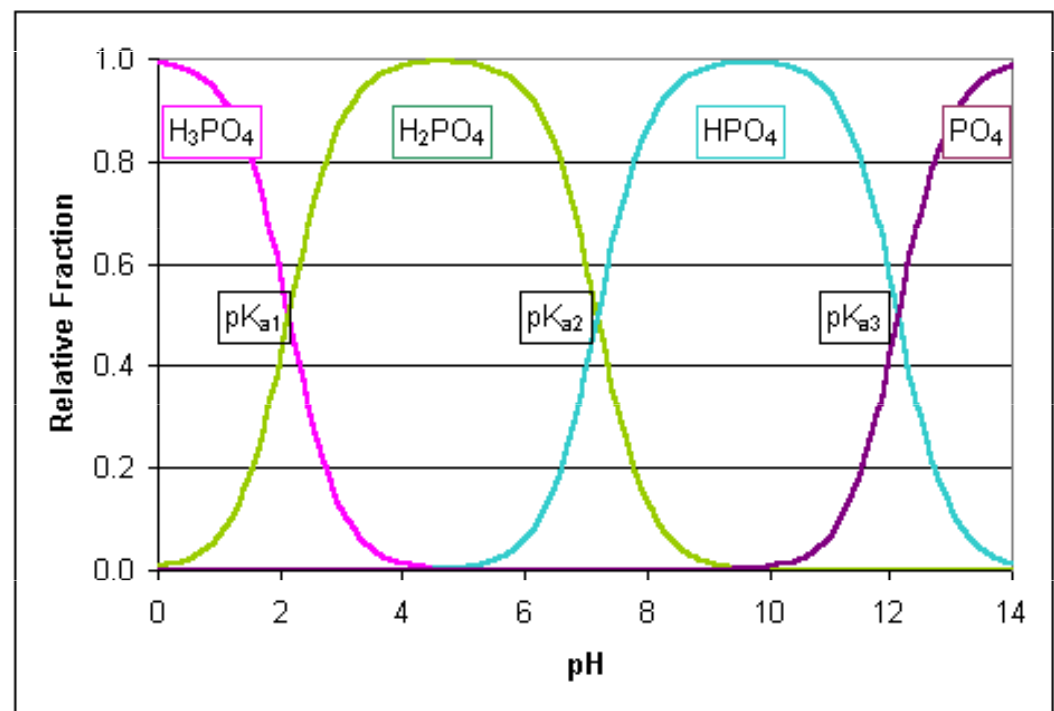
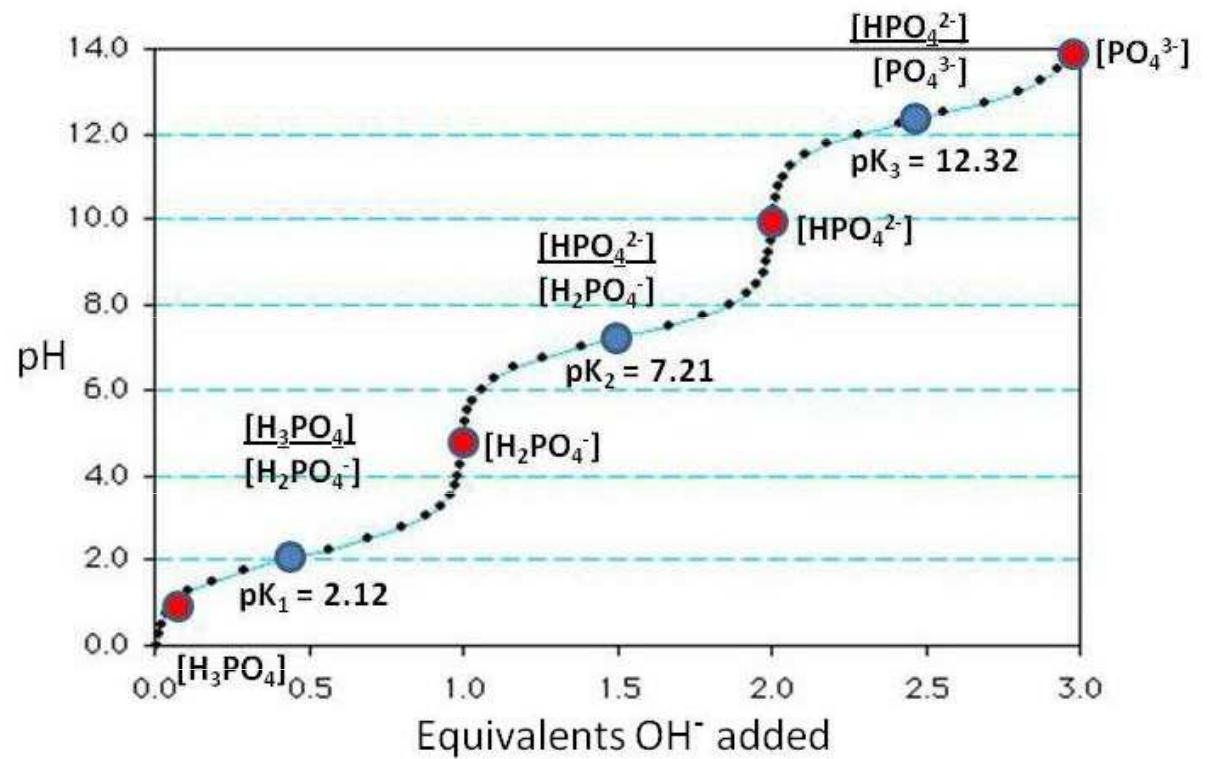
Nižší pKa u vyšších stupňů souvisí s tím, že k uvolnění protonu ze záporně nabité částice je třeba více energie.



$$pK_a = 2.12$$

$$pK_a = 7.21$$

$$pK_a = 12.3$$



silné kyseliny: $K_A > 10^{-2}$

ve vodě jsou úplně disociovány na oxoniové ionty a příslušné anionty

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

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

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

příklady: HF , H_3PO_4 , HNO_2

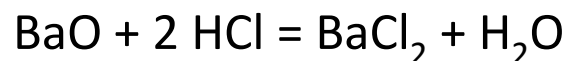
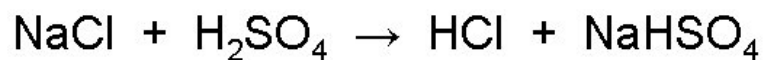
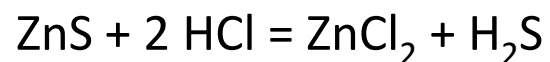
slabé kyseliny: $K_A < 10^{-4}$

ve vodě jsou disociovány velmi málo, převažují nedisociované molekuly

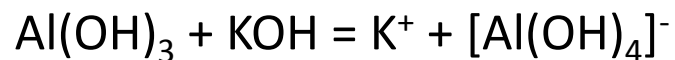
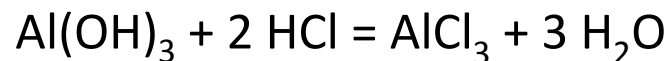
příklady: H_2CO_3 , H_2S , HCN , HOCl , H_3BO_3

Síla kyselin a reaktivita

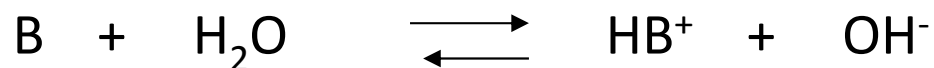
1. Silnější kyselina má schopnost vytěsnit slabší kyselinu (tedy její anion) z její soli.



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



Disociace zásad ve vodě a pK_b



Disociační konstanta K_B : obdobně jako pro kyseliny

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

$$pK_a + pK_b = 14$$

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

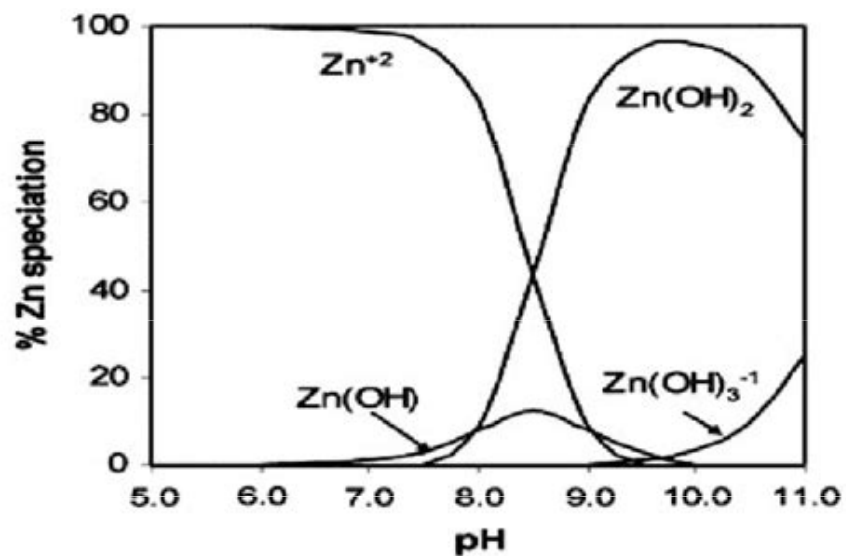
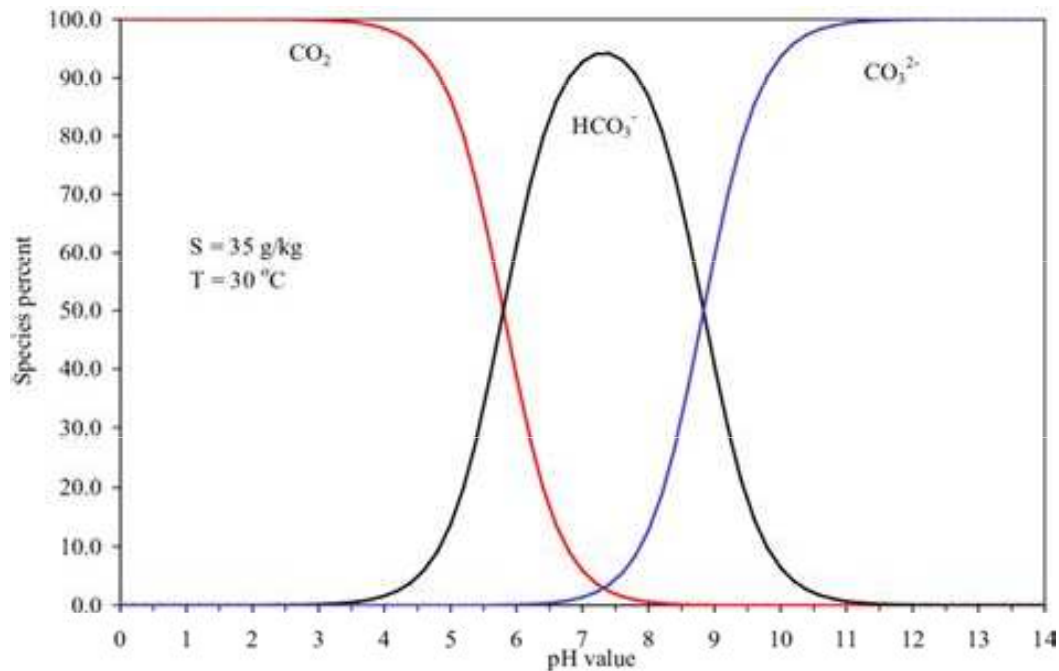
středně silné zásady $K_B = 10^{-4} - 10^{-2}$ *ve vodě jsou částečně disociovány*
příklady: fosforečnany a uhličitany alkalických kovů

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

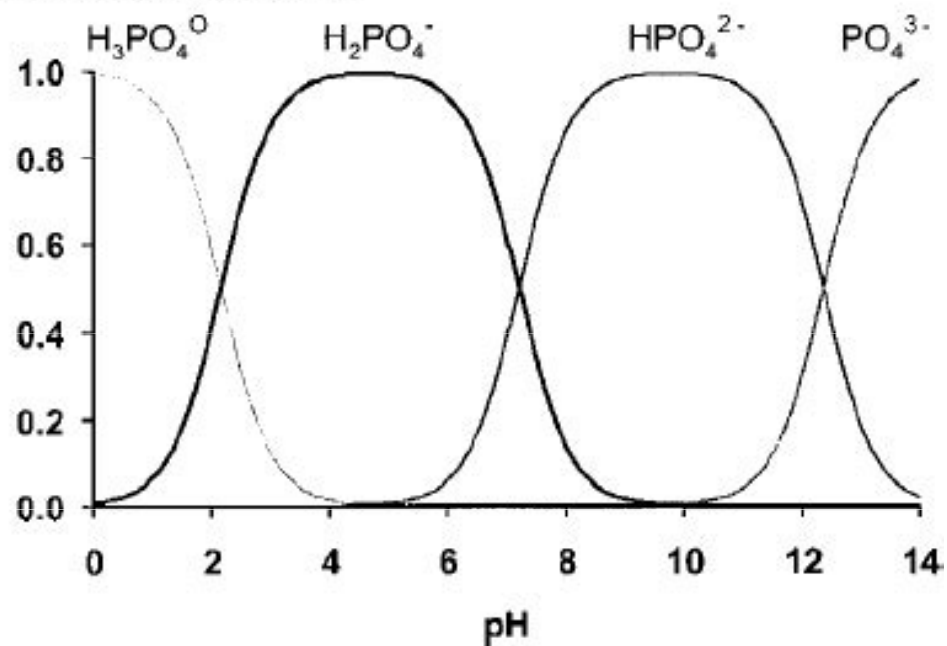
Speciační diagram

Distribuce různých forem kyseliny/báze v závislosti na pH.



Používá se v analytické chemii, environmentální chemii a geochemii.

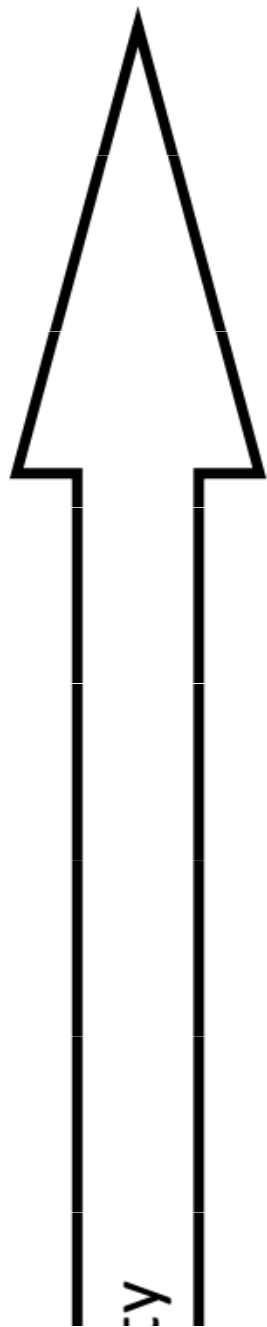


Mole fraction of total P



Síla konjugovaných párů kyselina - báze

Acid		Base					
 Increasing acid strength	perchloric acid	HClO ₄	} Undergo complete acid ionization in water	Do not undergo base ionization in water	ClO ₄ ⁻	perchlorate ion	 Increasing base strength
	sulfuric acid	H ₂ SO ₄			HSO ₄ ⁻	hydrogen sulfate ion	
	hydrogen iodide	HI			I ⁻	iodide ion	
	hydrogen bromide	HBr			Br ⁻	bromide ion	
	hydrogen chloride	HCl			Cl ⁻	chloride ion	
	nitric acid	HNO ₃			NO ₃ ⁻	nitrate ion	
	hydronium ion	H ₃ O ⁺	H ₂ O	water			
	hydrogen sulfate ion	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	sulfate ion			
	phosphoric acid	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	dihydrogen phosphate ion			
	hydrogen fluoride	HF	F ⁻	fluoride ion			
	nitrous acid	HNO ₂	NO ₂ ⁻	nitrite ion			
	acetic acid	CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ CO ₂ ⁻	acetate ion			
	carbonic acid	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	hydrogen carbonate ion			
	hydrogen sulfide	H ₂ S	HS ⁻	hydrogen sulfide ion			
	ammonium ion	NH ₄ ⁺	NH ₃	ammonia			
	hydrogen cyanide	HCN	CN ⁻	cyanide ion			
	hydrogen carbonate ion	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	carbonate ion			
	water	H ₂ O	OH ⁻	hydroxide ion			
	hydrogen sulfide ion	HS ⁻	S ²⁻	sulfide ion	} Undergo complete base ionization in water		
ethanol	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ O ⁻	ethoxide ion				
ammonia	NH ₃	NH ₂ ⁻	amide ion				
hydrogen	H ₂	H ⁻	hydride ion				
methane	CH ₄	CH ₃ ⁻	methide ion				



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

Hammettova kyselostní funkce


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

















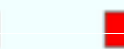

In je slabě bázický indikátor, např. trinitroanilin, InH^+ je jeho protonizovaná forma, H_0 – udává hodnotu pK_A , kterou by měl mít indikátor, aby v daném prostředí byl poměr obou jeho forem jednotkový.

Indicator	Basic color	Acid color	pK_a	Acid strength/ wt% H_2SO_4
Natural red	Yellow	Red	+3.3	8×10^{-8}
Phenylazonaphthylamine	Yellow	Red	+4.0	5×10^{-5}
Butter yellow	Yellow	Red	+3.3	3×10^{-4}
4-Benzeneazodiphenylamine	Yellow	Purple	+1.5	2×10^{-2}
Dicinnamalacetone	Yellow	Red	-3.0	48
Benzalacetophenone	Colorless	Yellow	-5.6	71
Anthraquinone	Colorless	Yellow	-8.2	9

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

Hammettova kyselostní funkce

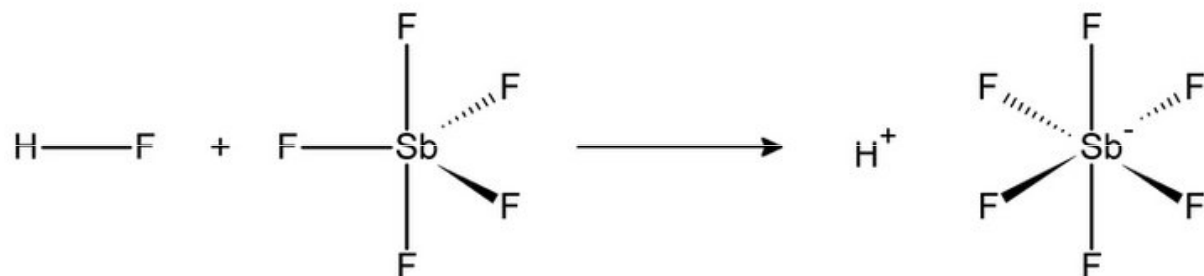
Decreasing Basicity of Hammett Indicator 

Hammett Indicator	<chem>Nc1ccc(N=Nc2ccccc2)cc1</chem>	<chem>Nc1ccccc1[N+](=O)[O-]</chem>	<chem>Nc1ccc(Nc2ccccc2)cc1</chem>	<chem>Nc1c(Cl)c(Cl)cc1[N+](=O)[O-]</chem>	<chem>Nc1cc([N+](=O)[O-])cc([N+](=O)[O-])cc1</chem>	<chem>O=C(c1ccccc1)c2ccc3ccccc3c2</chem>	<chem>Nc1c(Br)cc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]</chem>	<chem>O=C1C(=O)c2ccccc2c3ccccc13</chem>	<chem>Fc1cc([N+](=O)[O-])ccc1[N+](=O)[O-]</chem>
pK _s	2.8	-0.2	-2.4	-3.2	-4.4	-5.9	-6.6	-8.1	-14.5
Indicator Color: Basic Conditions									
Indicator Color: Acidic Conditions									

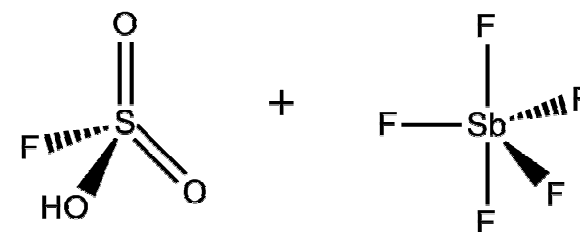
Superkyseliny

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

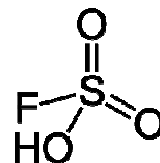
Kyselina fluoroantimoničná (nejsilnější) ($H_0 = -31,3$)



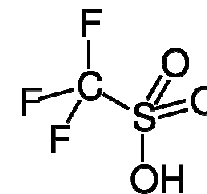
Magická kyselina (směs kyseliny fluorsírové a fluoridu antimonického, molární poměr 1:1) ($H_0 = -19,2$)



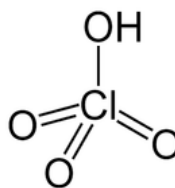
Kyselina fluorosírová ($H_0 = -15,1$)



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

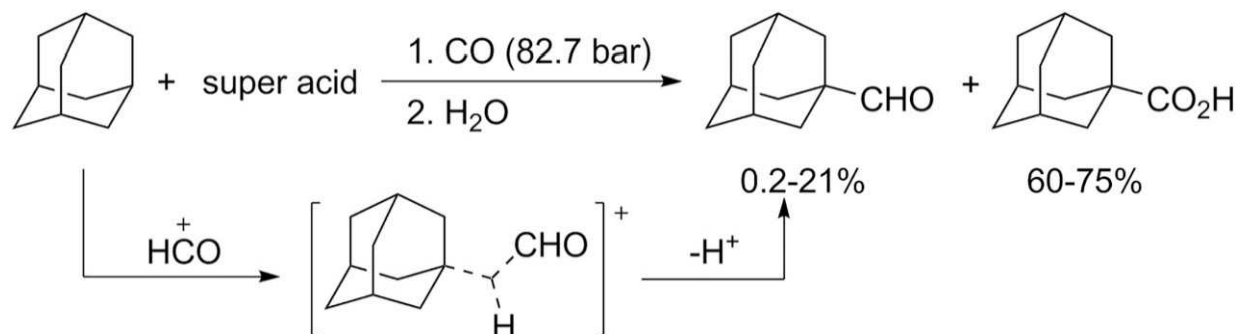
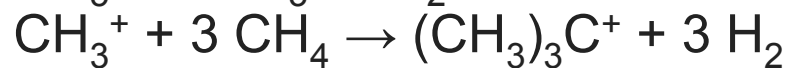
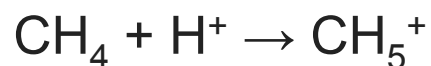
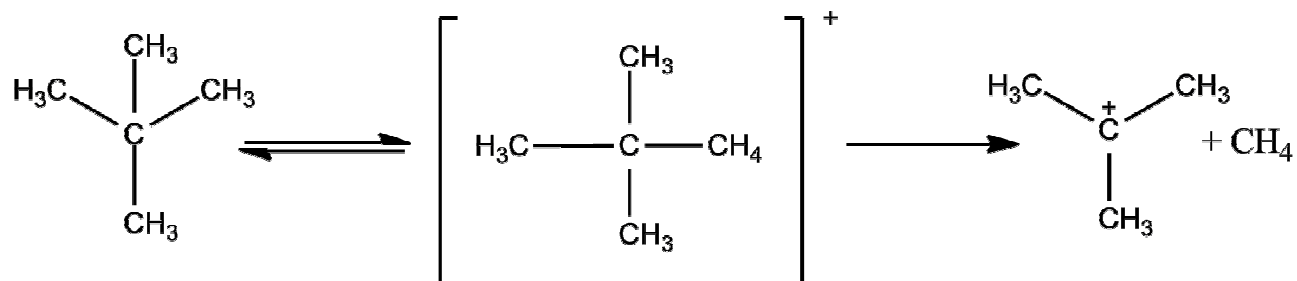


Kyselina chloristá ($H_0 = -13,0$)



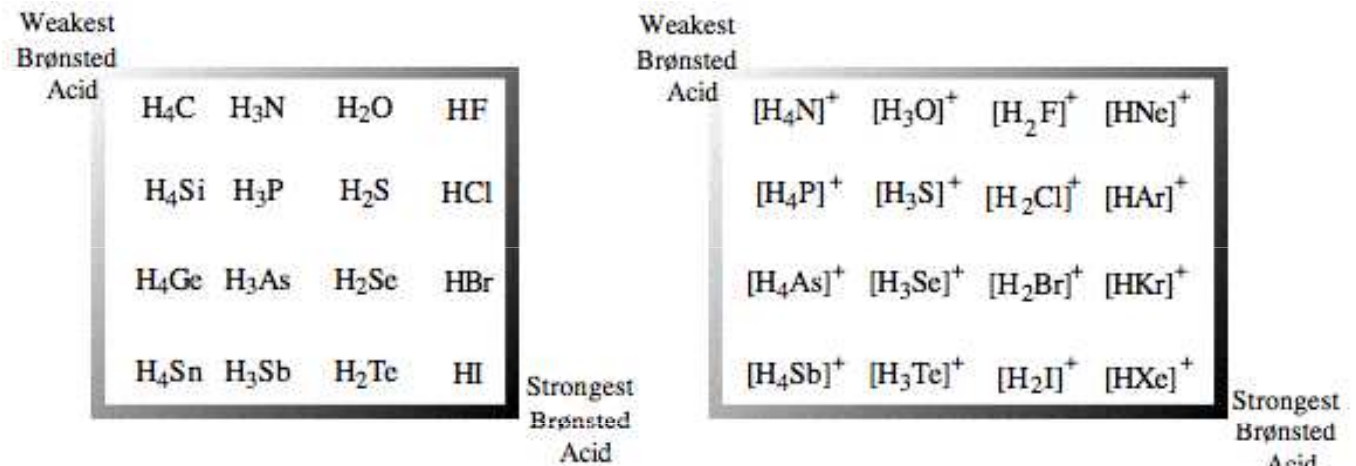
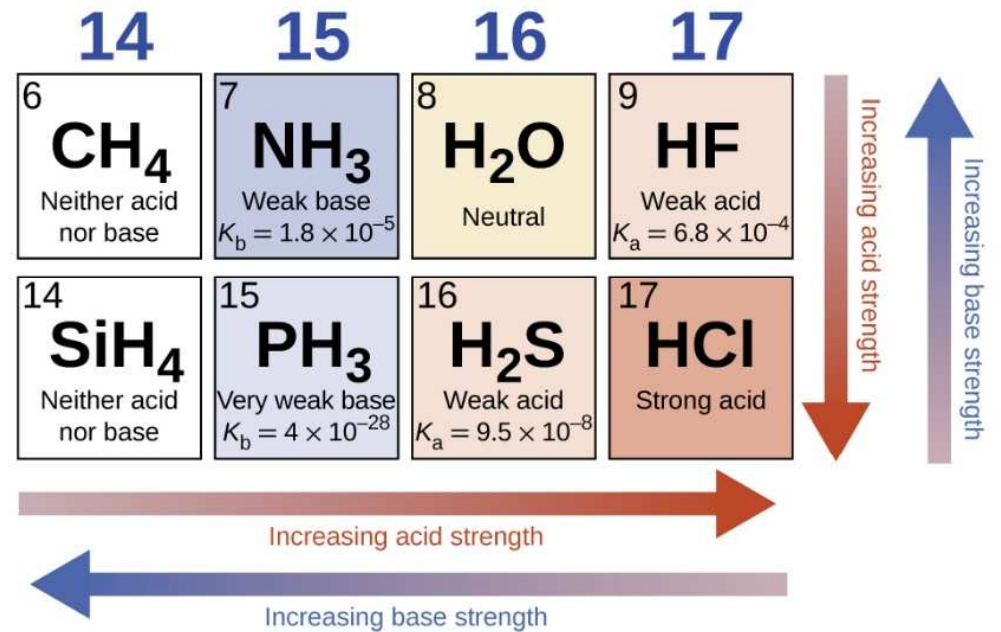
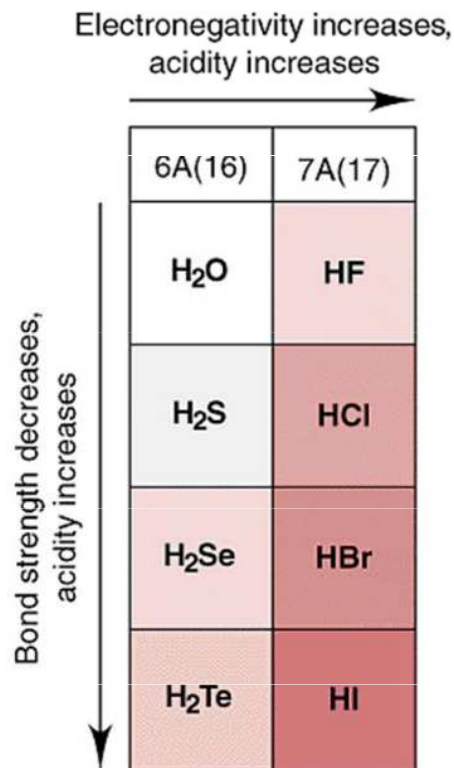
Superkyseliny

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



Acidobazické chování hydridů

s atomovým číslem vzrůstá ve skupinách i periodách kyselý charakter hydridů



Faktory ovlivňující relativní sílu X-H kyselin a zásad

Polarita X - H vazeb

Disociace H-X na ionty H^+ a X^- je tím snazší, čím polárnější je vazba H-X a tím silnější je kyselina H-X. Např. kyselost hydridů nekovů 2. periody roste s rozdílem elektronegativit atomů X a H. HF je nejsilnější a CH_4 je jedna z nejslabších Bronstedovských kyselin. —

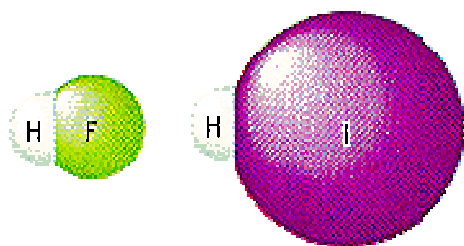
0.1 M roztok HF je mírně kyselý. Voda je mnohem méně kyselá a u amoniaku v roztoku zcela převládá jeho schopnost působit jako báze.

HF	$K_a = 7.2 \times 10^{-4}$	$\Delta EN = 1.8$	HF	pH = 2.1
H_2O	$K_a = 1.8 \times 10^{-16}$	$\Delta EN = 1.2$	H_2O	pH = 7
NH_3	$K_a = 1 \times 10^{-33}$	$\Delta EN = 0.8$	NH_3	pH = 11.1
CH_4	$K_a = 1 \times 10^{-49}$	$\Delta EN = 0.4$		

Velikost atomu X

Kyselina je tím silnější, čím slabší je vazba X-H, přičemž síla této vazby klesá s rostoucí velikostí atomu X (náboj jádra je odstíněn větším počtem elektronů).

Hodnoty K_a pro HF, HCl, HBr a HI odráží skutečnost, že disociační enthalpie (BDE) vazby X-H je tím menší, čím je atom X větší.



HF	$K_a = 7.2 \times 10^{-4}$	BDE = 569 kJ/mol
HCl	$K_a = 1 \times 10^6$	BDE = 431 kJ/mol
HBr	$K_a = 1 \times 10^9$	BDE = 370 kJ/mol
HI	$K_a = 3 \times 10^9$	BDE = 300 kJ/mol

Acidity increases within a given row
(electronegativity effect)

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

Acidity increases within a
given column
(bond strength effect)

Ch. 3 - 46

Short pK_a table

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

Weaker acid (top) and **Stronger acid** (bottom)

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

	K_a
H ₂ C ₂	1 x 10 ⁻²⁵
H ₂ O ₂	2.4 x 10 ⁻¹²
HCN	4 x 10 ⁻¹⁰
HN ₃	1.8 x 10 ⁻⁵

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

Acidobazické chování oxidů

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

basicity increases ↓

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

→ acidity increases

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

■ Strongly basic

■ Weakly basic

■ Amphoteric

■ Strongly acidic

■ Moderately acidic

■ Weakly acidic

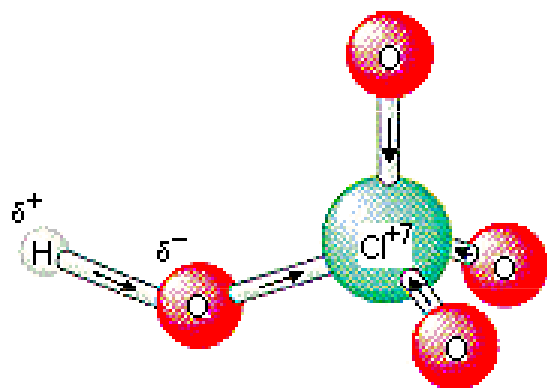
Acidobazické chování oxokyselin

Kyselost oxokyselin výrazně roste s rostoucím oxidačním číslem centrálního atomu.

Např. H_2SO_4 je mnohem silnější kyselina než H_2SO_3 , HNO_3 je mnohem silnější kyselina než HNO_2 .

H_2SO_4 :	$K_a = 1 \times 10^3$	HNO_3 :	$K_a = 28$
H_2SO_3 :	$K_a = 1.7 \times 10^{-2}$	HNO_2 :	$K_a = 5.1 \times 10^{-4}$

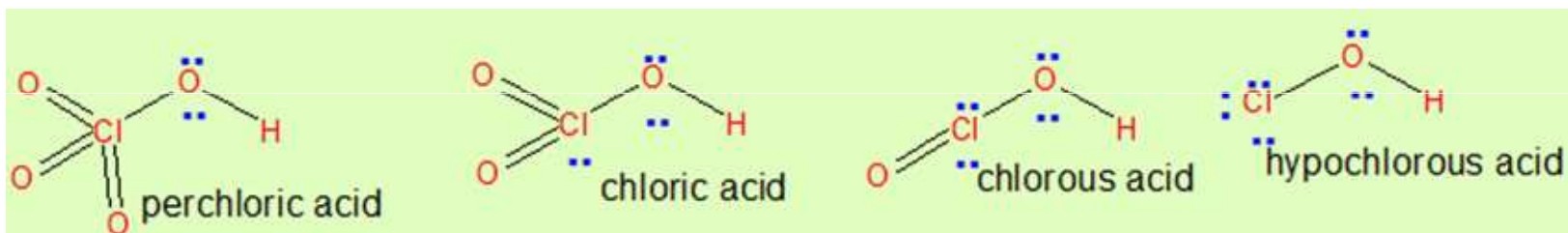
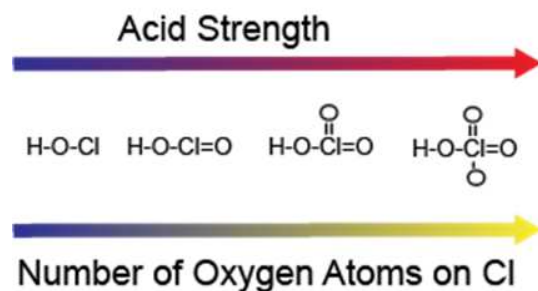
Tento trend je patrný také u oxokyselin chloru.



<i>Oxokyselina</i>	K_a	<i>Oxidační číslo chloru</i>
HOCl	2.9×10^{-8}	+1
HOClO	1.1×10^{-2}	+3
HOClO ₂	5.0×10^2	+5
HOClO ₃	1×10^3	+7

Rozdíl v hodnotách K_a pro kyselinu chlornou (HOCl) a kyselinu chloristou (HOClO₃) souvisí s tím, že, tendence atomu přitahovat elektrony roste s jeho oxidačním číslem (i když je hodnota elektronegativity prvku stejná). S rostoucím oxidačním číslem se atom chloru stává více elektronegativním, přitahuje elektrony i ze sousedních atomů kyslíku, čímž je činí více elektronegativními, tím roste polarita O-H vazby a sloučenina se stává více kyselou.

Zvýšení počtu atomu kyslíku zvyšuje oxidační číslo centrálního atomu. Vyšší oxidační číslo na centrálním atomu reprezentuje pozitivní náboj na atomu.



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

More polar bond – more ΔEN of the bonded atoms.
More polar bond – more acidic H

Higher the oxidation number

1. higher is the EN
2. more is the acidity

3. High K_a value

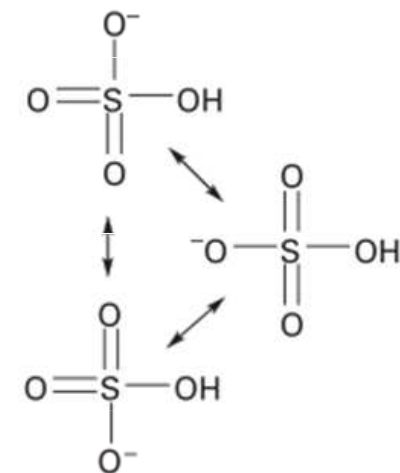
4. Low p_ka value

Paulingova pravidla pro odhad hodnot pK_a

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

To dovoluže vysvětlit pokles acidity oxokyselin chloru v řadě: $HOCl_4 > HClO_3 > HClO_2 > HClO$

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



Příklad

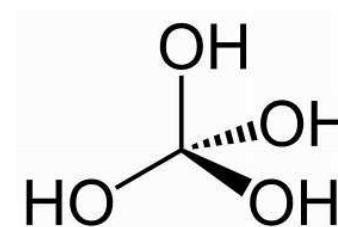
H_2SeO_4

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

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

Příklad

Rozpuštěním CO₂ ve vodě vzniká kyselina uhličitá, jejíž experimentální hodnota pK_a = 6.4, zatímco pravidla predikují hodnotu pK_a = 3. Chyba je v předpokladu, že veškerý CO₂ rozpuštěný ve vodě existuje jako kyselina uhličitá, ve skutečnosti je to pouze 1 - 2 %.



Ricciho pravidla



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

$$n = a - b$$

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



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

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

Vazebný řád vazeb v oxokyselinách a jejich aniontech

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

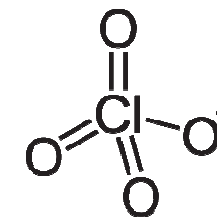
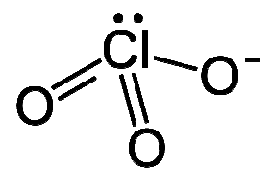
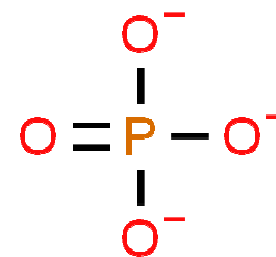
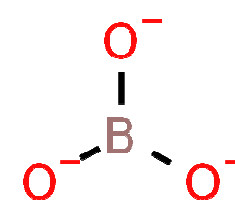
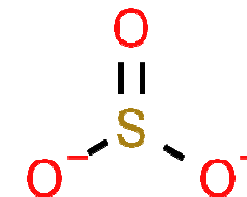
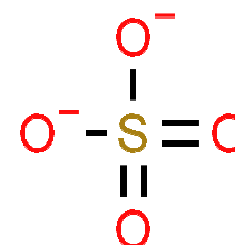
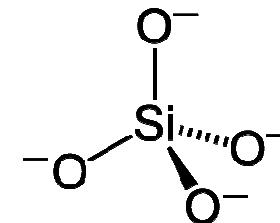
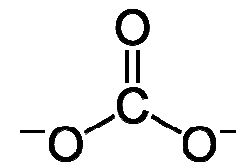


V_x = valence vybraného periferního atomu

Ch_A = náboj aniontu

n_A = celkový počet periferních atomů

SO_4^{2-}	$V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -2, n_A = 4, \text{B.O.} = 2 + (-2/4) = 1.5$
SO_3^{2-}	$V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -2, n_A = 3, \text{B.O.} = 2 + (-2/3) = 1.33$
PO_4^{3-}	$V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -3, n_A = 4, \text{B.O.} = 2 + (-3/4) = 1.5$
NO_3^-	$V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -1, n_A = 3, \text{B.O.} = 2 + (-1/3) = 1.5$
NO_2^-	$V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -1, n_A = 2, \text{B.O.} = 2 + (-1/2) = 1.5$
BO_3^{3-}	$V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -3, n_A = 3, \text{B.O.} = 2 + (-3/3) = 1.0$
CO_3^{2-}	$V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -2, n_A = 3, \text{B.O.} = 2 + (-2/3) = 1.33$
ClO_4^-	$V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -1, n_A = 4, \text{B.O.} = 2 + (-1/4) = 1.75$
ClO_3^-	$V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -1, n_A = 3, \text{B.O.} = 2 + (-1/3) = 1.66$
SiO_4^{4-}	$V_{\text{O}} = 2, \text{Ch}_A = -4, n_A = 4, \text{B.O.} = 2 + (-4/4) = 1$



Náboj na molekule

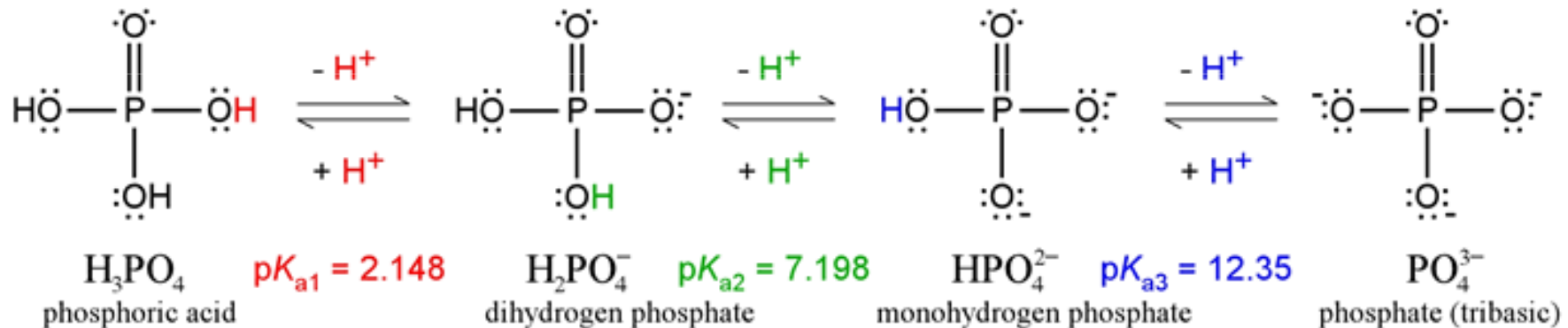
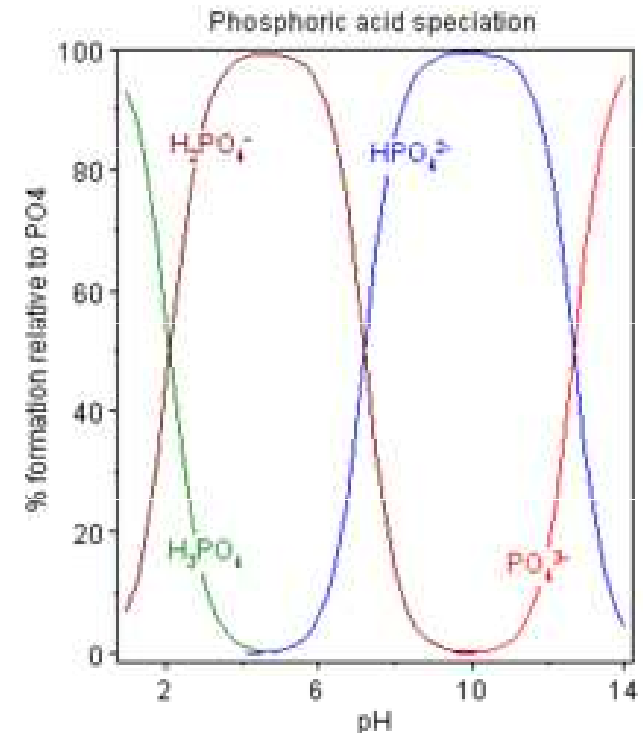
Náboj na molekule nebo iontu může ovlivnit její schopnost působit jako kyselina nebo báze.

Např. srovnání pH 0.1 M roztoků H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , a PO_4^{3-} ukazuje, že látka je méně kyselá a více zásaditá se vzrůstajícím negativním nábojem.

H_3PO_4	pH = 1.5
H_2PO_4^-	pH = 4.4
HPO_4^{2-}	pH = 9.3
PO_4^{3-}	pH = 12.0

Acidita: $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-}$

Bazicita: $\text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{HPO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$

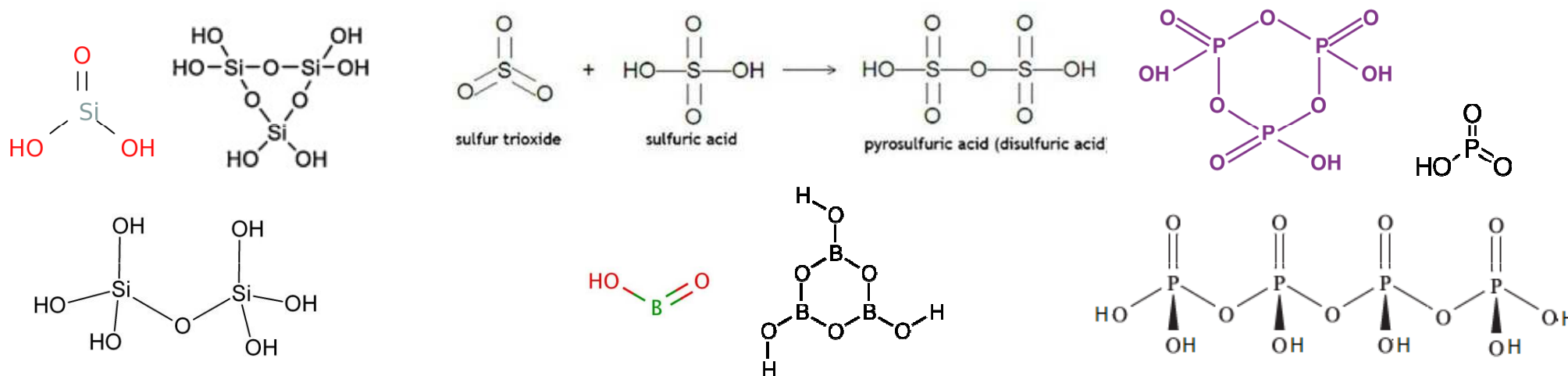


Koordinační číslo oxokyselin

Pro ortho-kyseliny atomů v maximálním oxidačním stavu (viz číslo skupiny) a jejich anionty platí

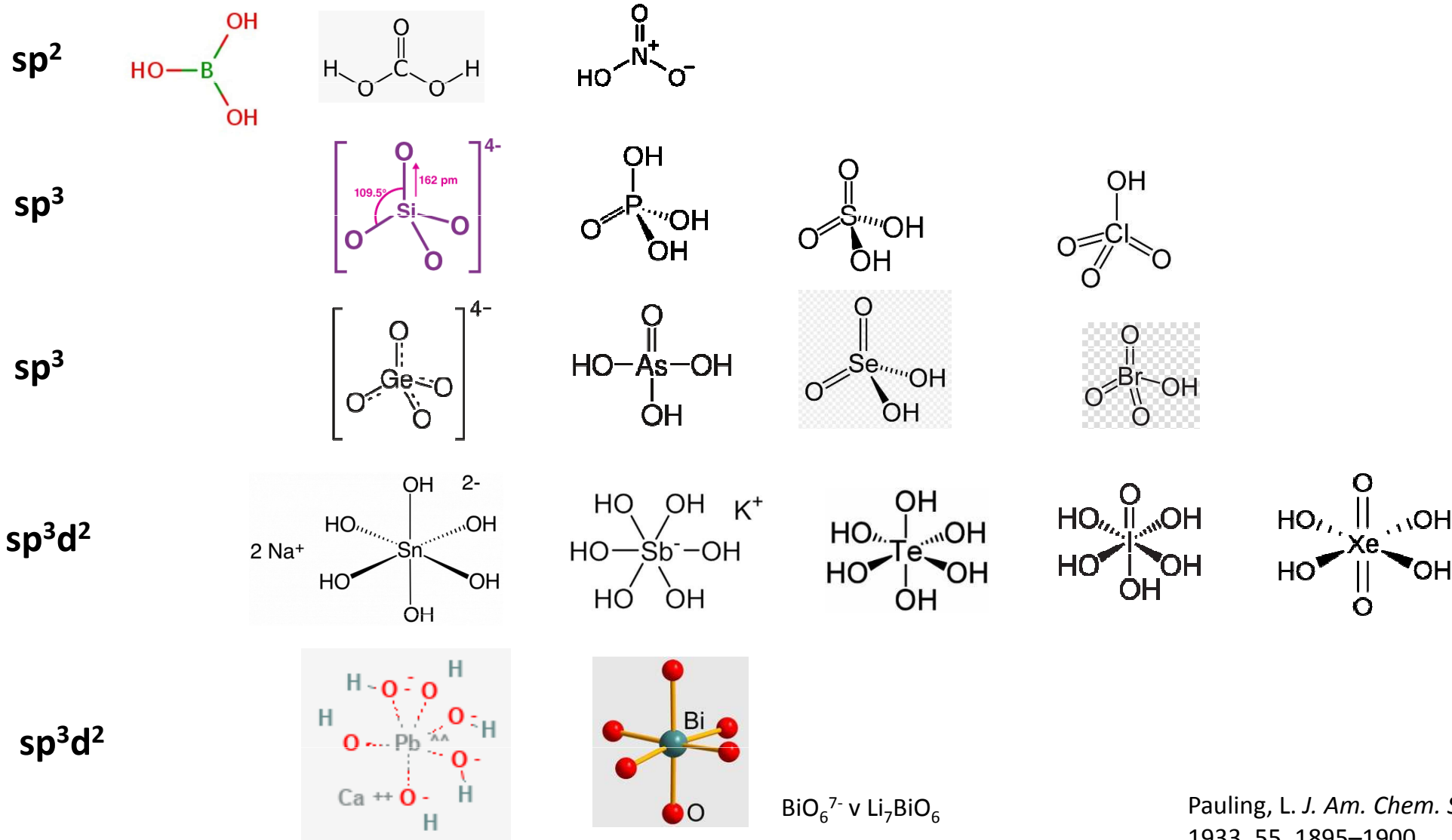
Perioda	Koordinační číslo	Tvar molekuly	Příklad
2	3	trojúhelník	H_3BO_3 , H_2CO_3 , HNO_3
3	4	tetraedr	H_4SiO_4 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4
4	4	tetraedr	H_4GeO_4 , H_3AsO_4 , H_2SeO_4 , HBrO_4
5	6	oktaedr	H_8SnO_6 , H_7SbO_6 , H_6TeO_6 , H_5IO_6 , H_4XeO_6
6	6	oktaedr	H_8PbO_6 , H_7BiO_6

Meta-kyseliny (a jejich anionty) dosahují obdobné koordinace tím, že polymerují:



Koordinační číslo ortho-oxokyselin

Koordinační číslo souvisí s velikostí iontového poloměru centrálního atomu vzhledem k velikosti iontovému poloměru kyslíku. V případě H_4GeO_4 , H_8SnO_6 , H_8PbO_6 , H_7SbO_6 a H_7BiO_6 jsou známy hydratované kyselinotvorné oxidy a soli (germaničitany, cíničitany, olovičitany, antimonany a bismuthany). Kovy Sn, Pb a Bi v nižších oxidačních stavech tvoří hydroxidy.

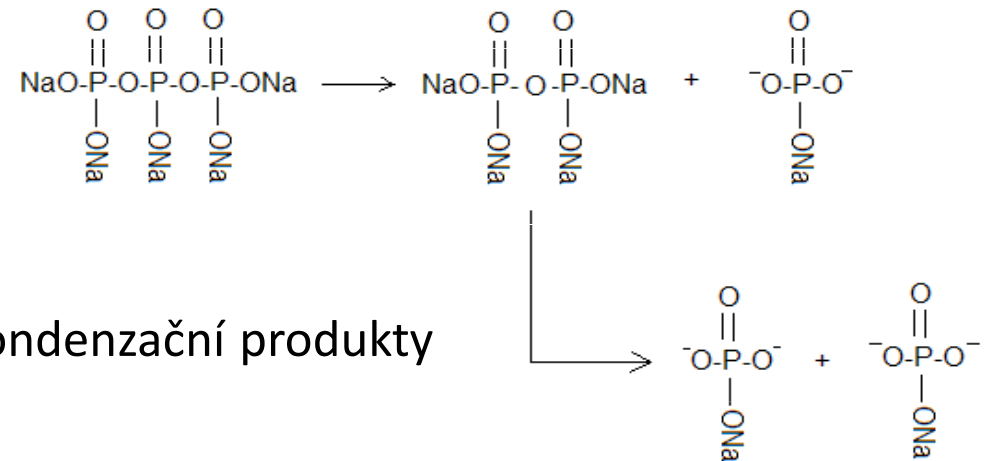


Síla kyselin a vznik polykyselin

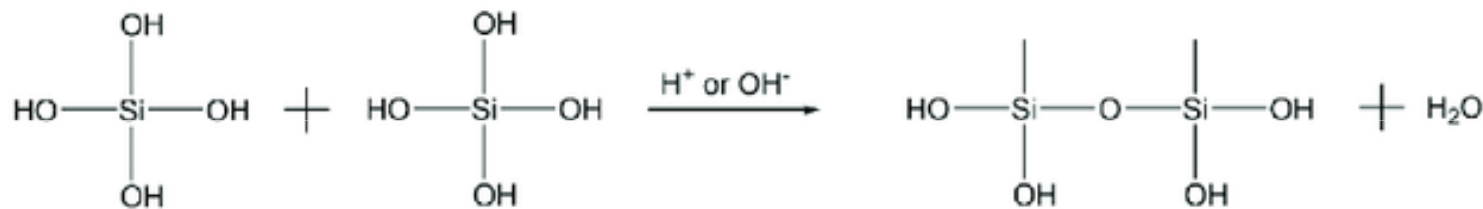
Velmi silné kyseliny (HClO_4) kondenzují velmi neochotně, kondenzační produkty (Cl_2O_7) jsou velmi nestabilní.

Méně silné kyseliny (H_2SO_4) kondenzují velmi neochotně, kondenzační produkty ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$) vznikají zahřátím na vyšší teplotu a nejsou stabilní ve vodných roztocích.

Středně silná H_3PO_4 tvoří snadno difosfáty a další kondenzované fosfáty, které se ve vodných roztocích snadno hydrolyzují na orthofosfáty.



Slabé kyseliny jako H_2SiO_3 nebo H_3BO_3 tvoří kondenzační produkty velmi snadno.

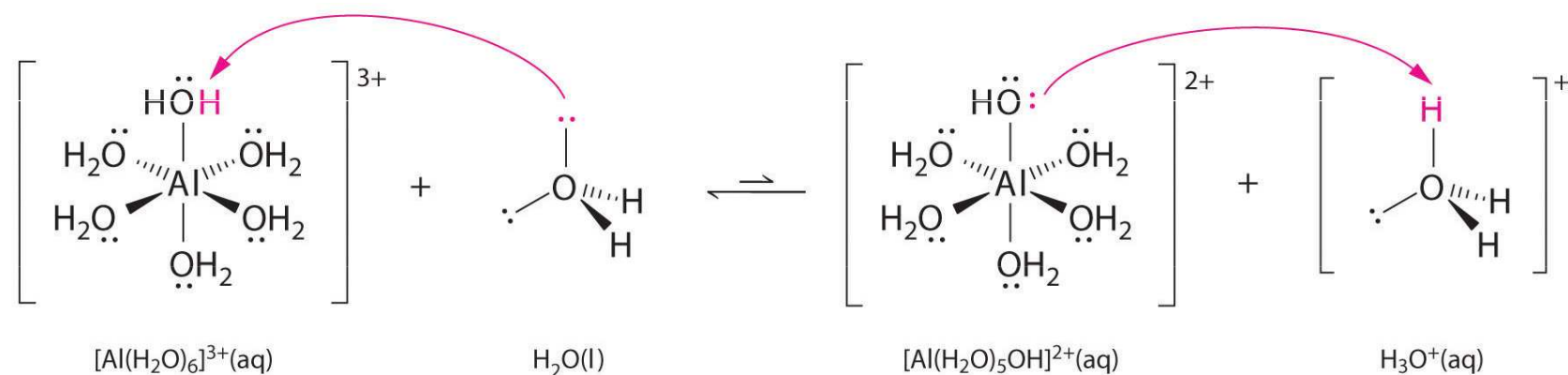


Kyseliny přechodných prvků (Cr, Mo, W, V, ...) také tvoří kondenzační produkty, včetně heteropolykyselin (k. fosfomolybdenová, fosfowolframová, křemičitowolframová).

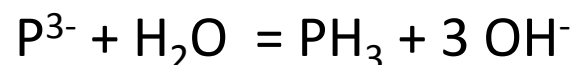
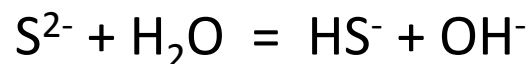
Polarizace iontů a acidobazické vlastnosti

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

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

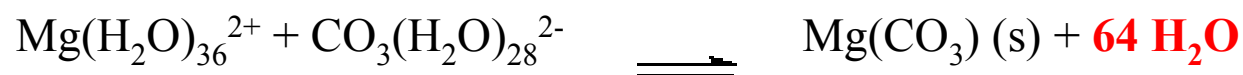
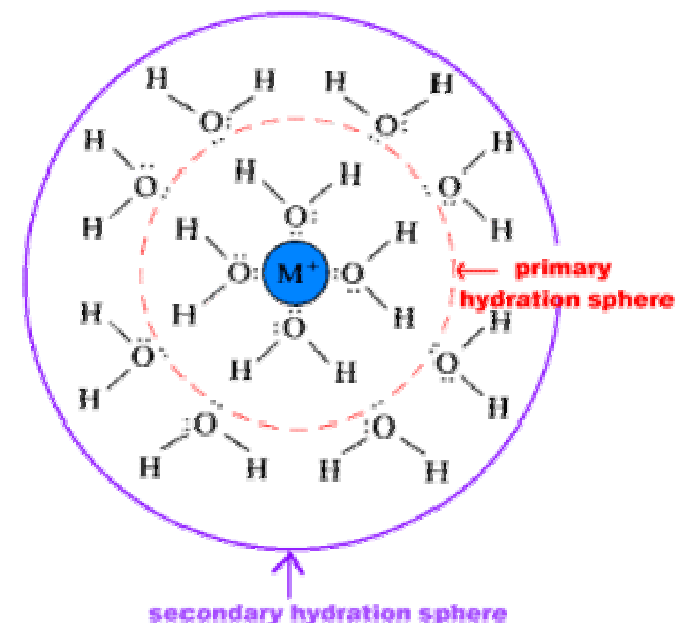


2) Nestabilní anionty budou vázat protony z molekul vody, vodné roztoky těchto aniontů proto budou reagovat zásaditě.



Hydratace

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



Vznik sraženiny je provázen uvolněním velkého množství molekul vody

Hydration Numbers and Hydrated Radii of Some Hydrated Ions

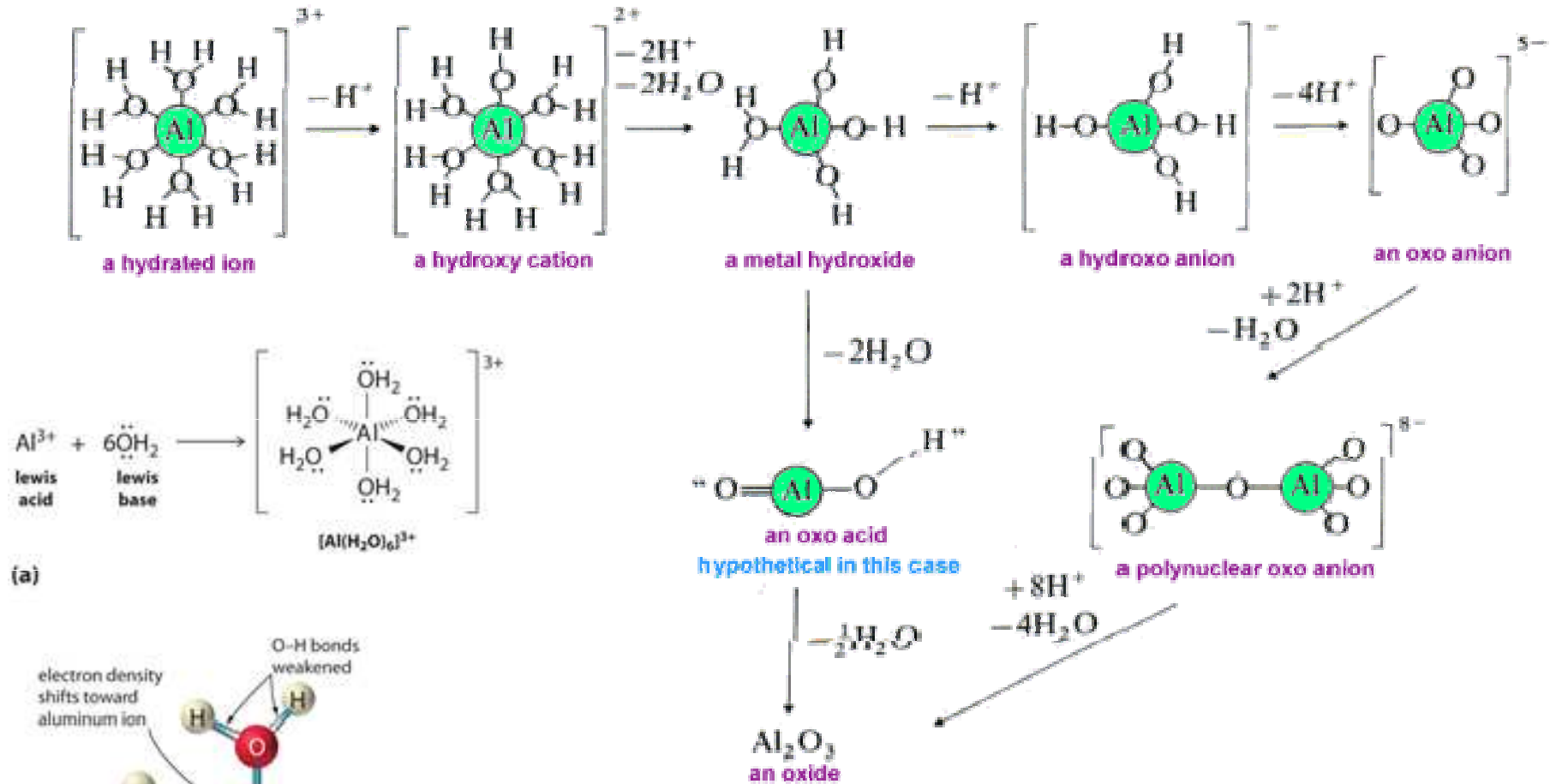
Ion	Z^2/r	Hydration Number	Hydrated Radius (pm)
Cs ⁺	0.0055	6	228
K ⁺	0.0066	7	232
Na ⁺	0.0088	13	276
Li ⁺	0.0111	22	340
Ba ²⁺	0.0268	28	
Sr ²⁺	0.0303	29	
Ca ²⁺	0.0351	29	
Mg ²⁺	0.0465	36	
Cd ²⁺	0.0549	39	
Zn ²⁺	0.0599	44	

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

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

Hydratace

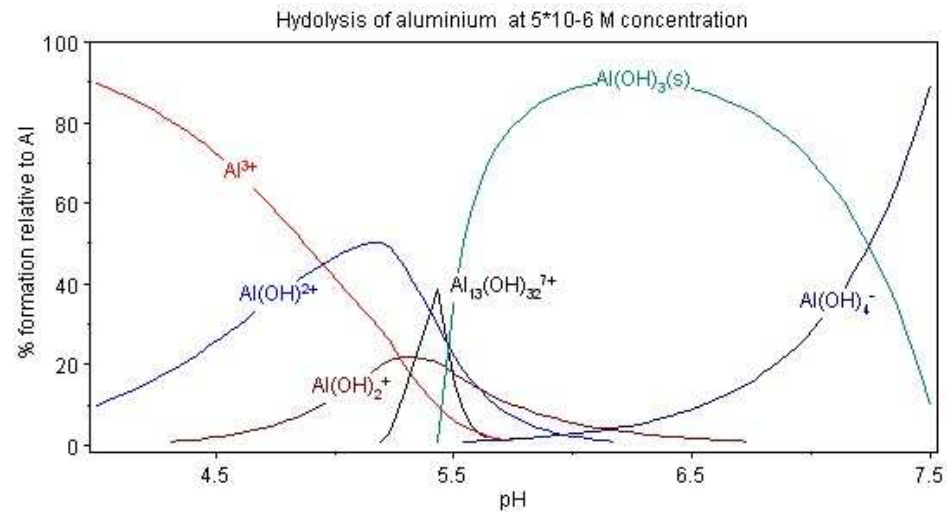
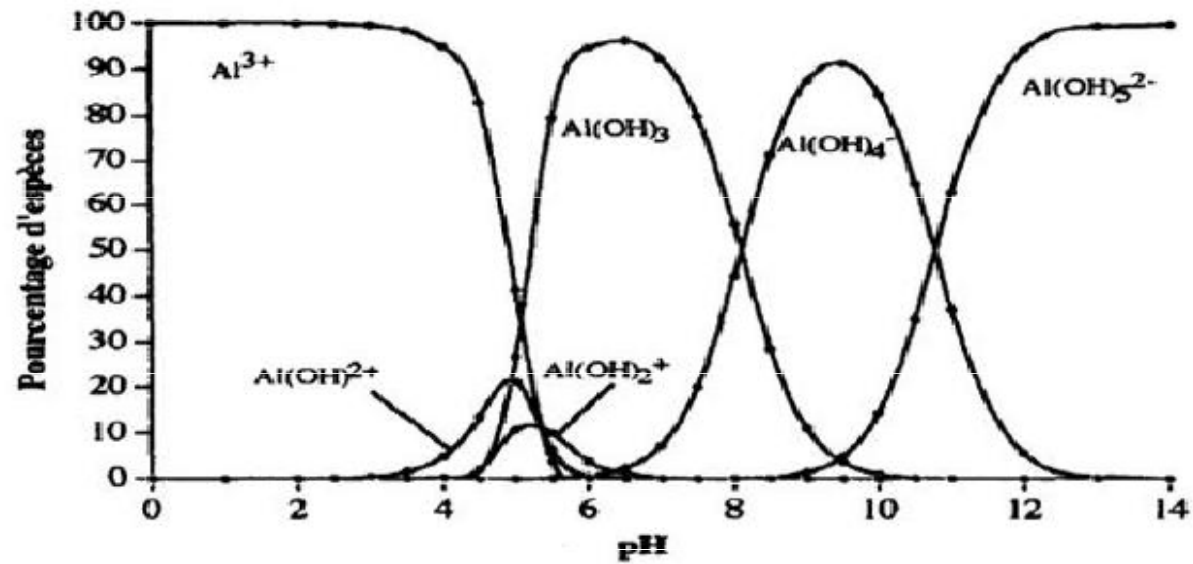
Higher pH (more basic solutions)
 or, more acidic cations (at a given pH)

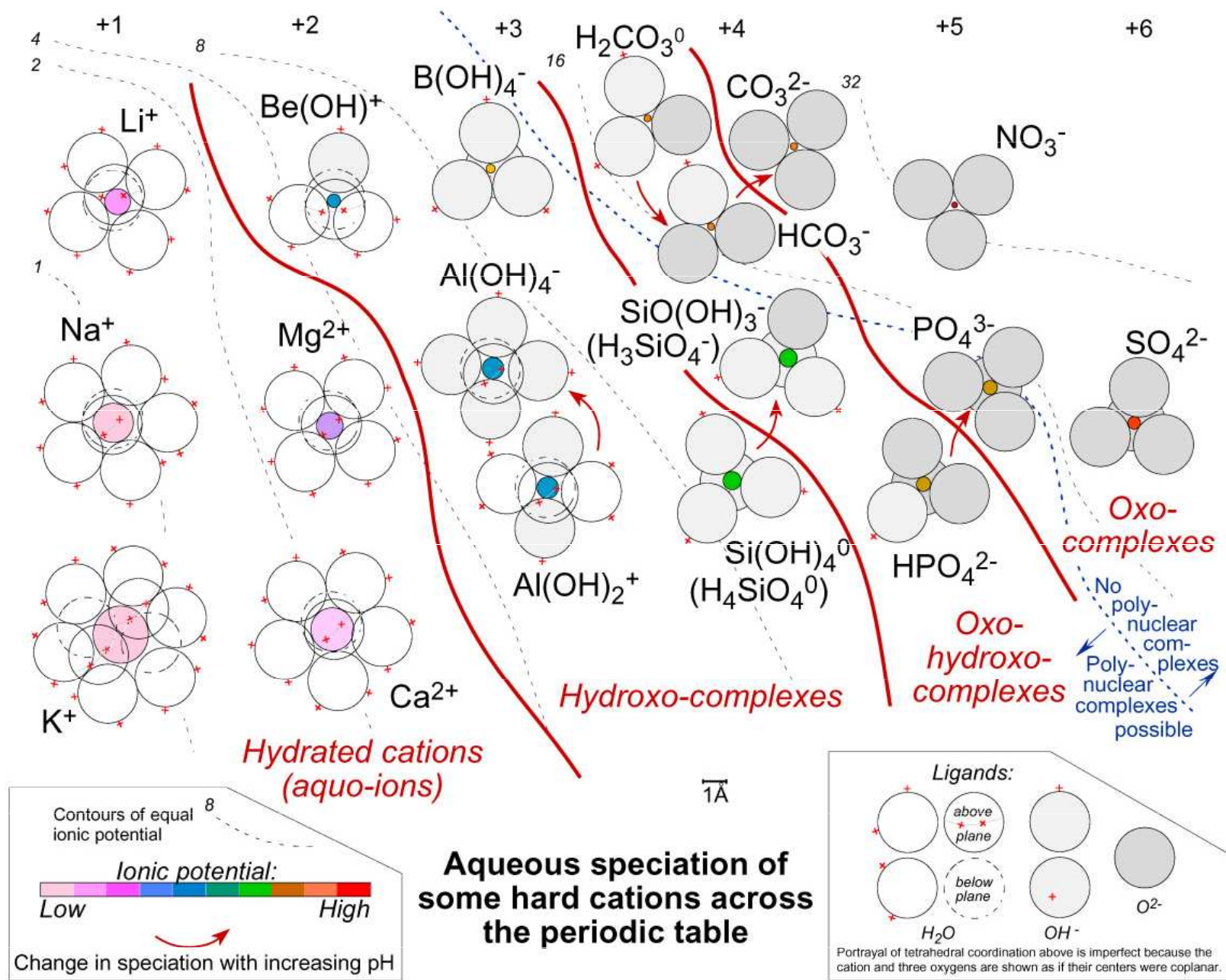


pH při kterém se sráží hydroxid:

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

Speciační diagram iontů hliníku






Aqueous speciation of some hard cations across the periodic table


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

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

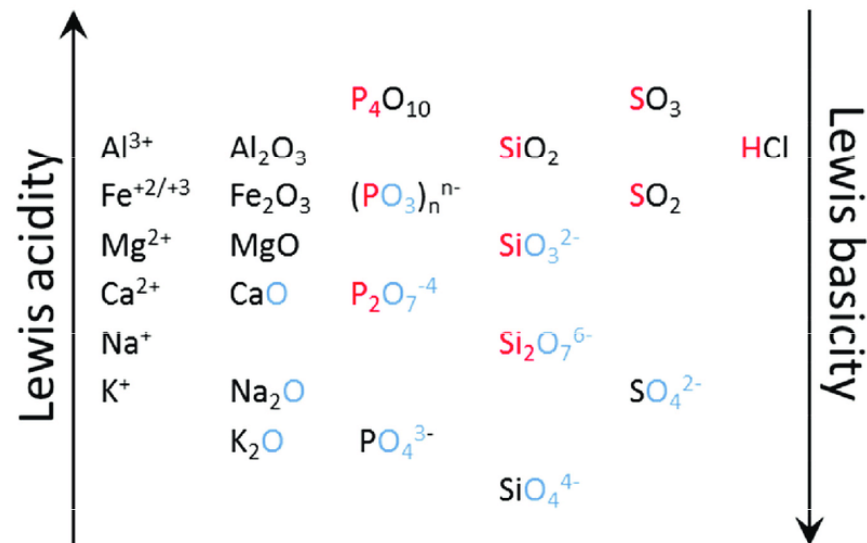
The higher the charge on metal ions of about the same size, the more acidic will the metal ion be:


increasing metal ion charge

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


increasing metal ion acidity

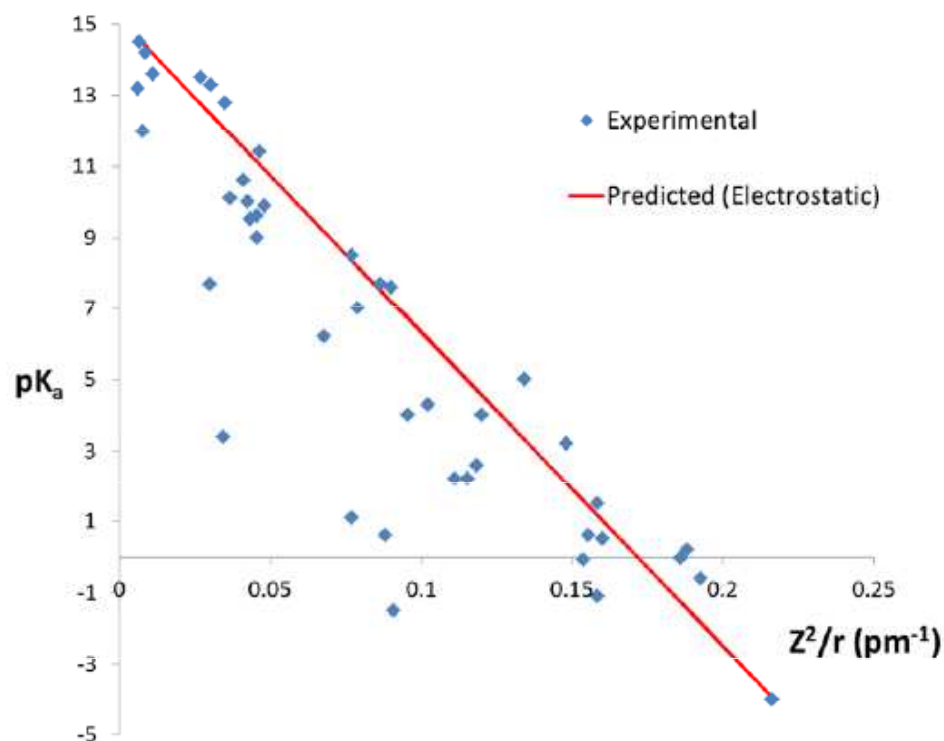
Metal ion	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Cd ²⁺	Ba ²⁺	Ce ³⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺
r / Å	0.69	0.72	0.74	1.26	0.97	1.34	1.034	1.10	1.32	0.96
ρ	1.45	1.28	1.18	0.12	0.52	0.20	0.65	0.36	0.21	0.81
Metal ion	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺
r / Å	0.97	0.66	0.535	1.33	0.99	0.69	0.80	0.55	0.74	0.72
ρ	0.26	1.66	4.68	0.10	0.49	2.18	0.93	4.30	1.18	1.28



pK_a kovových iontů ve vodných roztocích

Wulfsbergův vzorec:

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



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

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

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

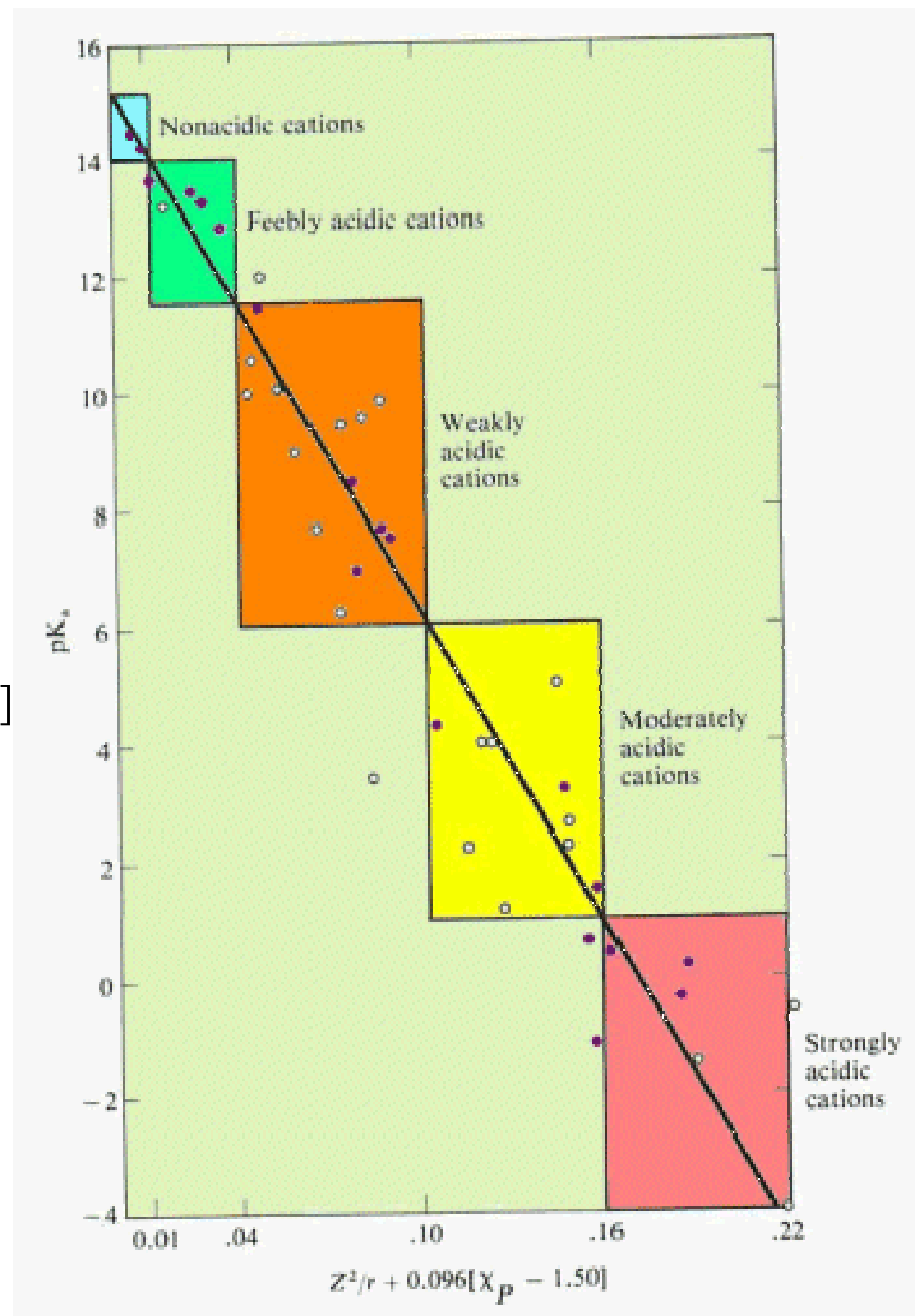
Vliv elektronegativity

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

Wulfsbergův vzorec:

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

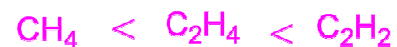
Platí jen pro prvky jejichž Paulingova elektronegativita je větší než 1,5)



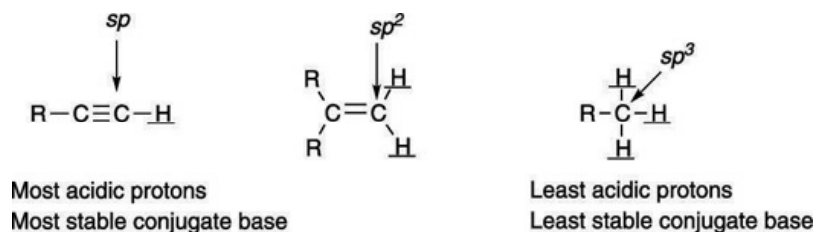
Hybridizace a acidobazické vlastnosti

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

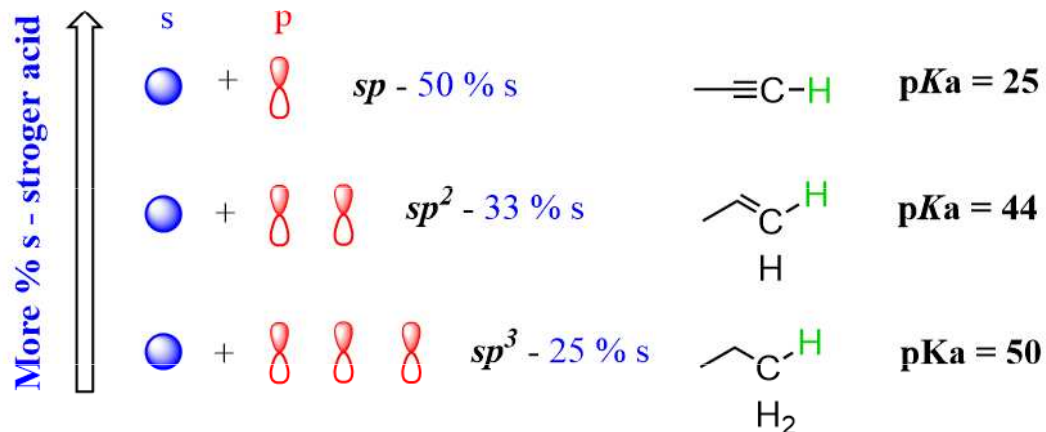
	CH ₄ methane	H ₂ C=CH ₂ ethylene	HC≡CH acetylene
molecules			
hybrid orbitals of carbon	sp ³	sp ²	sp
% of s character	25%	33%	50%
electronegativity	2.48	2.75	3.29



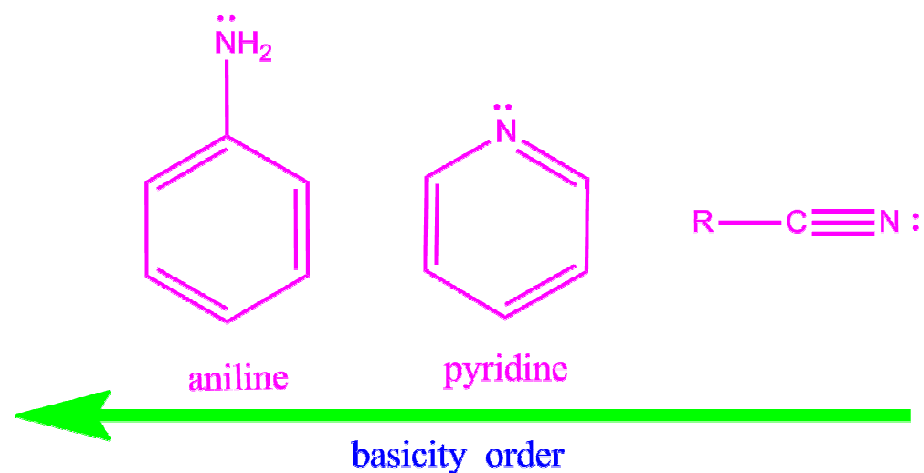
acidity order



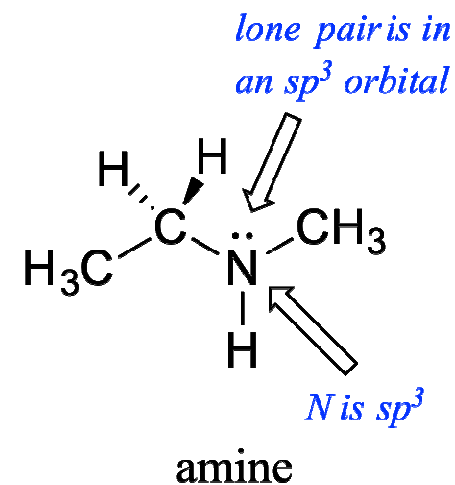
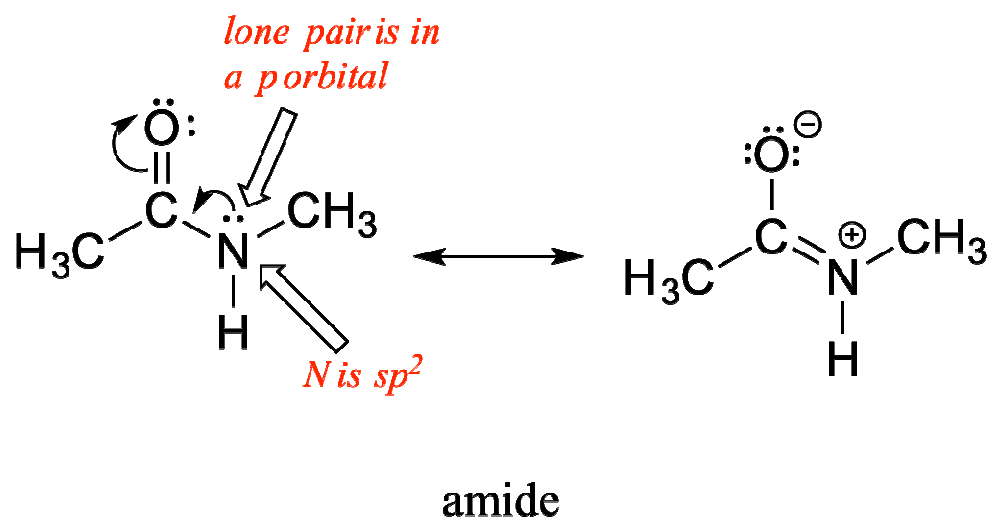
Hybridization Effect on the Acidity of Hydrocarbons



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



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



Hydratace iontů a standardní elektrodový potenciál

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

Vznik iontů v roztoku zahrnuje:

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

Pokud je tento proces sledován

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

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

měří se srovnáním vůči vodíkovému systému

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

Vztah mezi standardním elektrodovým potenciálem a Gibbsovou energií:

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

z je počet elektronů zúčastněných v oxidačně-redukčním procesu

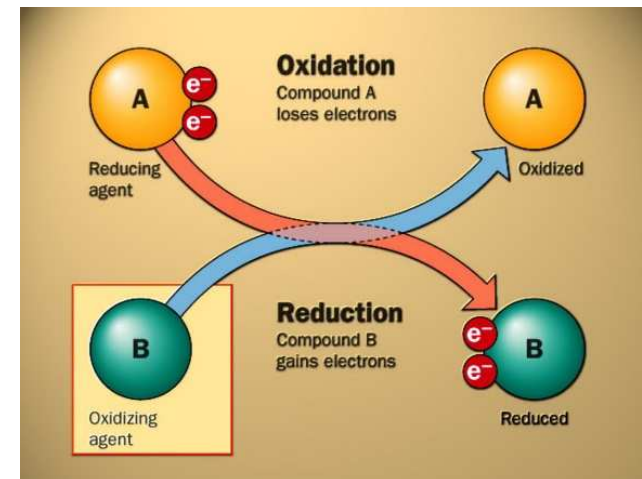
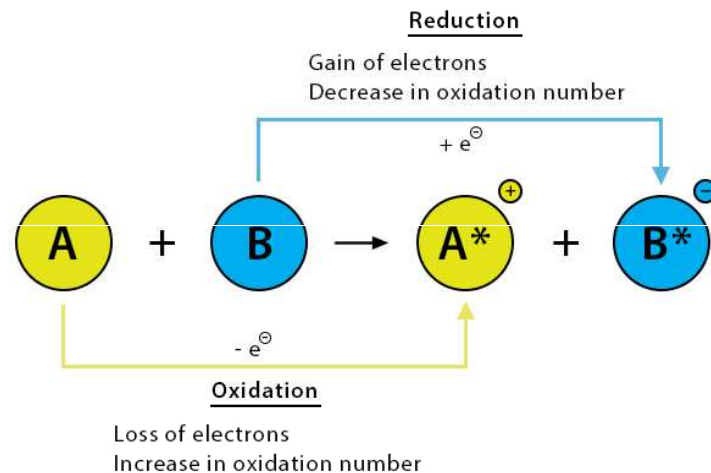
F je Faradayova konstanta (96487 C/mol)

Oxidace a redukce

Oxidace – děj spojený se ztrátou elektronů, zvyšuje se oxidační číslo prvku.

Redukce – děj spojený s přijímáním elektronů, snižuje se oxidační číslo prvku.

Oxidace a redukce probíhají současně, přičemž počet elektronů který byl jednou či více látkami přijatý, se musí rovnat počtu elektronů jinou či jinými látkami odevzdaných.



Oxidační činidla (oxidovadla) – látky, které v průběhu reakce elektrony přijímají a snižují své oxidační číslo (redukují se).



Redukční činidla (redukovadla) – látky, které v průběhu reakce elektrony odevzdávají a zvyšují své oxidační číslo (oxidují se).

Standardní redoxní potenciál (oxidačně-redukční potenciál)

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

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

TABLE 17.1 Standard Reduction Potentials at 25 °C

	Reduction Half-Reaction	E° (V)	
Stronger oxidizing agent 	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	2.87	Weaker reducing agent 
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78	
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51	
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36	
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33	
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23	
	$Br_2(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09	
	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80	
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77	
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70	
	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54	
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40	
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34	
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15	
	2 H⁺(aq) + 2 e⁻ → H₂(g)	0	
$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	- 0.13		
$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	- 0.26		
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	- 0.40		
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	- 0.45		
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	- 0.76		
$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	- 0.83		
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	- 1.66		
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	- 2.37		
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	- 2.71		
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	- 3.04		
Weaker oxidizing agent			Stronger reducing agent

Oxidační a redukční činidla

Jako **oxidační činidla** se používají oxidované formy dané látky s vyššími pozitivními hodnotami redoxních potenciálů. Čím více má činidlo $E^\circ > 0$, tím je silnějším oxidačním činidlem

$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

Redukčními činidly jsou redukované formy látek s negativními hodnotami redoxních potenciálů. Čím více má $E^\circ < 0$, tím je silnějším redukčním činidlem.

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$$

Z hodnot redoxních potenciálů lze získat informaci o možnosti průběhu a rozsahu reakce spojené s výměnou elektronů. U samovolně probíhající reakce je E° oxidačního činidla vždy vyšší než E° redukčního činidla.

Např. Fe^{2+} sice dokáže redukovat Br_2 na Br^- , ale již nedokáže redukovat SO_4^{2-} na SO_2

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}, E(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,065 \text{ V}, E(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 0,172 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) < E(\text{Br}_2/\text{Br}^-),$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2)$$

Čím je rozdíl potenciálů reagujících látek větší, tím účinnější bude jejich vzájemné oxidačně-redukční působení.

Jedna a tatáž látka může jednou působit jako oxidační činidlo, jindy jako činidlo redukční, v závislosti na potenciálu látky se kterou bude reagovat.

Peroxid vodíku (H_2O_2) působí na většinu látek jako oxidační činidlo (redukuje se na H_2O), silnými oxidačními činidly (např. KMnO_4) se bude oxidovat na O_2 .

Příklad

Rozhodněte, zda je dichroman schopen v kyselém prostředí oxidovat železnaté ionty na železité. $E^\circ_{\text{Fe}(2+/3+)} = 0,77 \text{ V}$ a $E^\circ_{\text{Cr}(0/3+)} = 1,33 \text{ V}$

$E^\circ_{\text{Fe}(2+/3+)} < E^\circ_{\text{Cr}(0/3+)} \Rightarrow$ dichroman oxiduje železnaté ionty na železité

Lutherův vzorec

E° různých oxidačních stavů téhož prvku lze vypočítat ze vzorce

$$E^\circ_{\text{M}(n+/m+)} = (m \cdot E^\circ_{\text{M}(0/m+)} - n \cdot E^\circ_{\text{M}(0/n+)}) / (m - n)$$

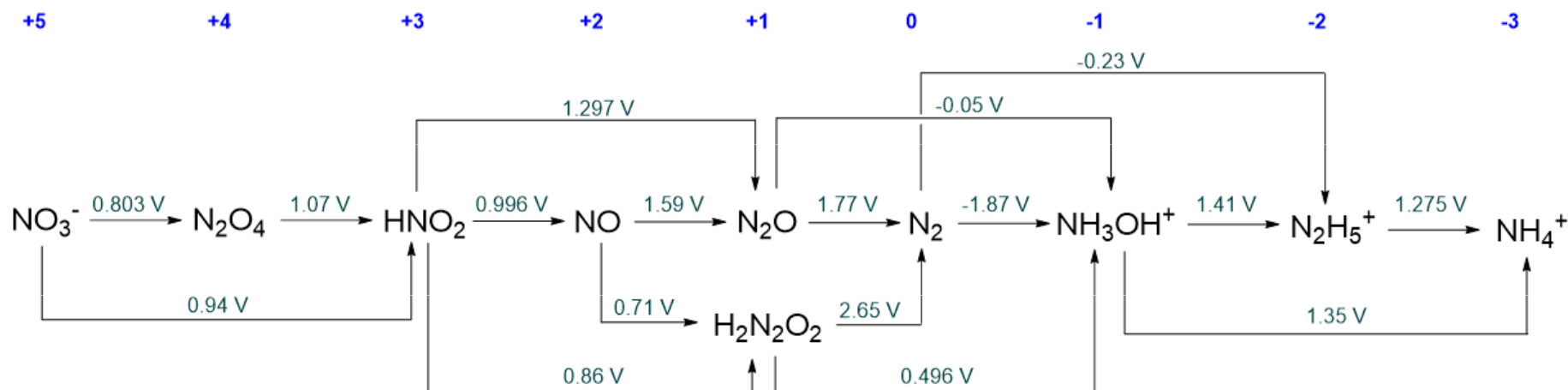
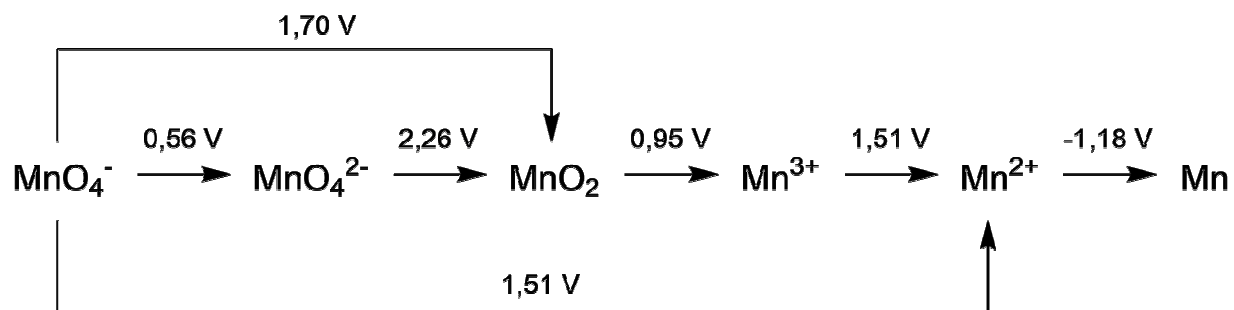
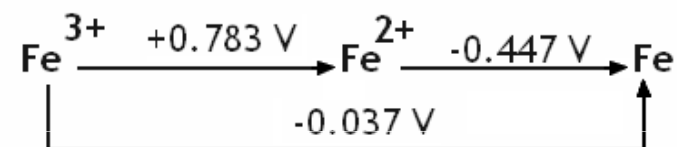
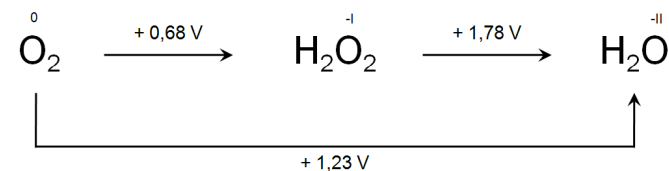
Příklad

Jaký je standardní potenciál $E^\circ_{\text{Cr}(3+/2+)}$? $E^\circ_{\text{Cr}(0/3+)} = -0,51 \text{ V}$ a $E^\circ_{\text{Cr}(0/2+)} = -0,56 \text{ V}$

$$E^\circ_{\text{Cr}(3+/2+)} = (3 \cdot E^\circ_{\text{Cr}(0/3+)} - 2 \cdot E^\circ_{\text{Cr}(0/2+)}) / (3 - 2) = \underline{\underline{-0,41 \text{ V}}}$$

Latimerův diagram

Zobrazuje data standardních elektrodových potenciálů pro různé redoxní stavy daného prvku.



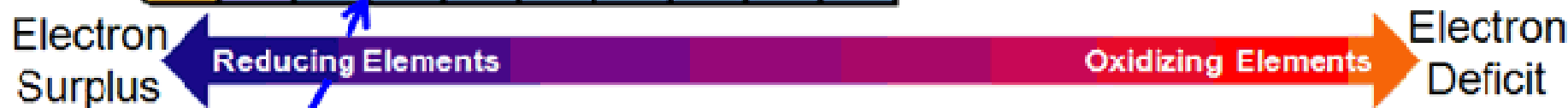
Periodic Table of the Elements

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

Periods ↓ 1 2 3 4 5 6 7

1	H																2	He
2	Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	Y	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	+Ac	Rf	Ha	106	107	108	109	110								

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



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

Lanthanides

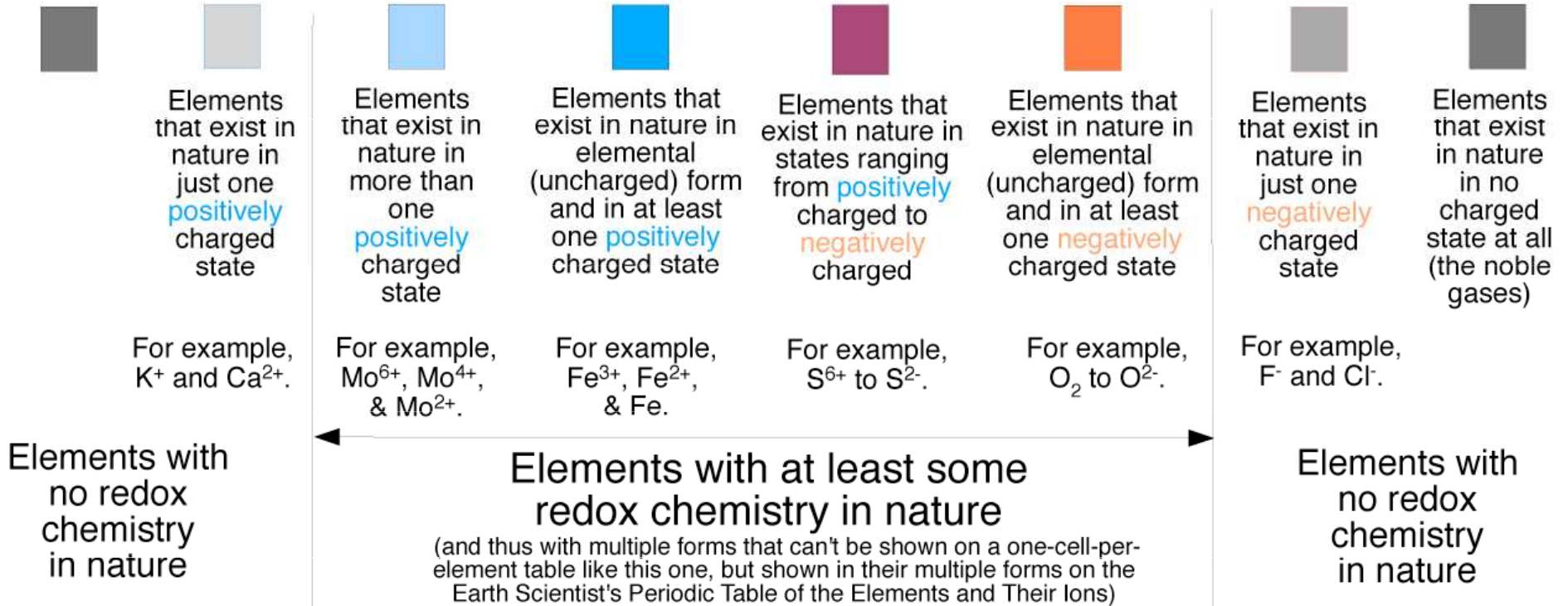
Actinides

A periodic table of redox behavior

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

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

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

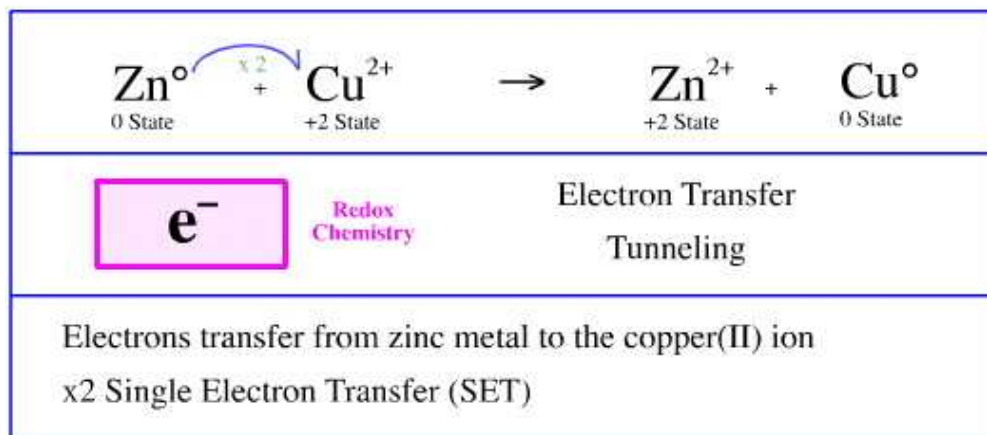
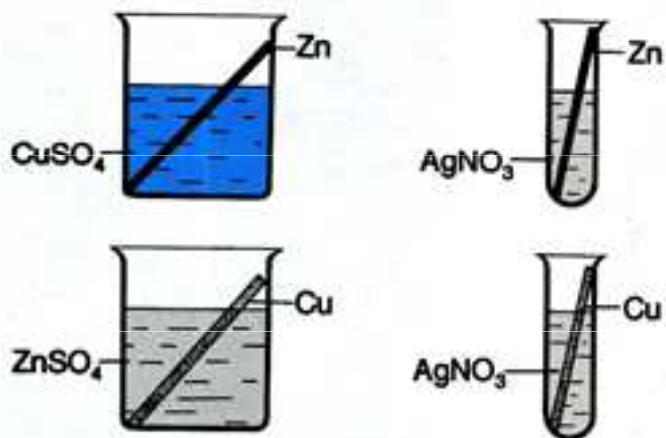


Vytěšňování kovů z roztoků jejich solí

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

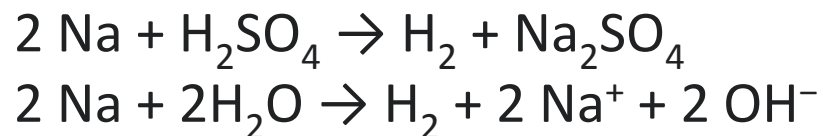
	Metal	Metal Ion		
↑ increasing ease of reduction	metals that react with water	K Ca	K ⁺ Ca ²⁺	↓ increasing ease of oxidation
		Na Mg	Na ⁺ Mg ²⁺	
	metals that react with acids	Al Zn	Al ³⁺ Zn ²⁺	
		Fe Ni	Fe ²⁺ Ni ²⁺	
		Sn Pb	Sn ²⁺ Pb ²⁺	
		H ₂	H ⁺	
	metals that are highly unreactive	Cu Hg	Cu ²⁺ Hg ²⁺	
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

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



Reakce kovů s kyselinami

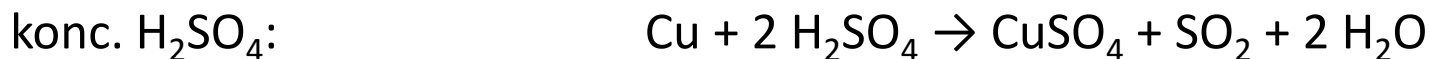
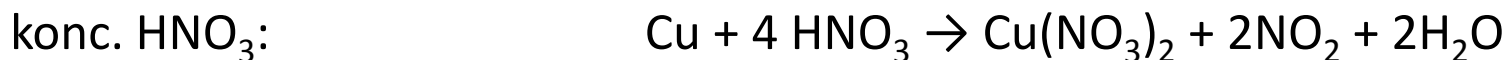
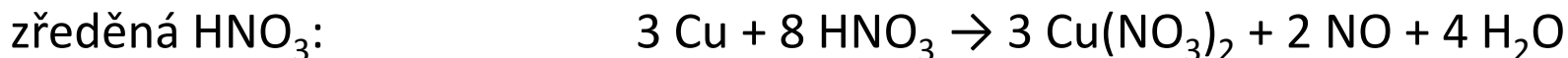
Kov stojící v řadě napětí před vodíkem, tj. od vodíku nalevo (zde nahoře nad vodíkem), je schopen redukovat vodík a sám sebe oxidovat (kovy stojící daleko před vodíkem jsou schopny zredukovat vodík dokonce i z vody).



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

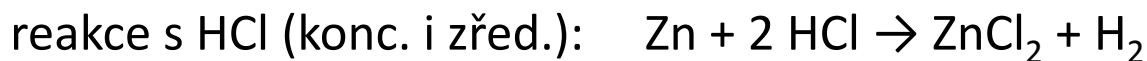
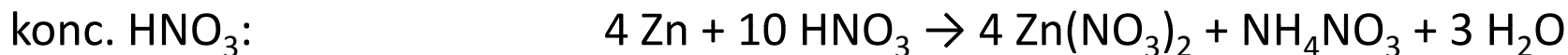
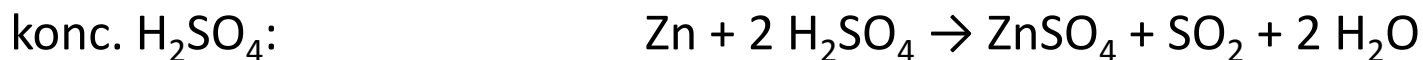


reakce Cu:



V neoxidujících kyselinách se měď nerozpouští.

reakce Zn:



Elektrochemická řada napětí

s kyselinou → vodík + sůl

s vodní parou → vodík + oxid

se studenou vodou → vodík + hydroxid

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

neušlechtilé ušlechtilé

redukční účinky

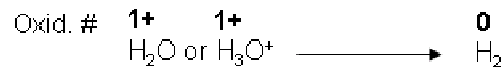
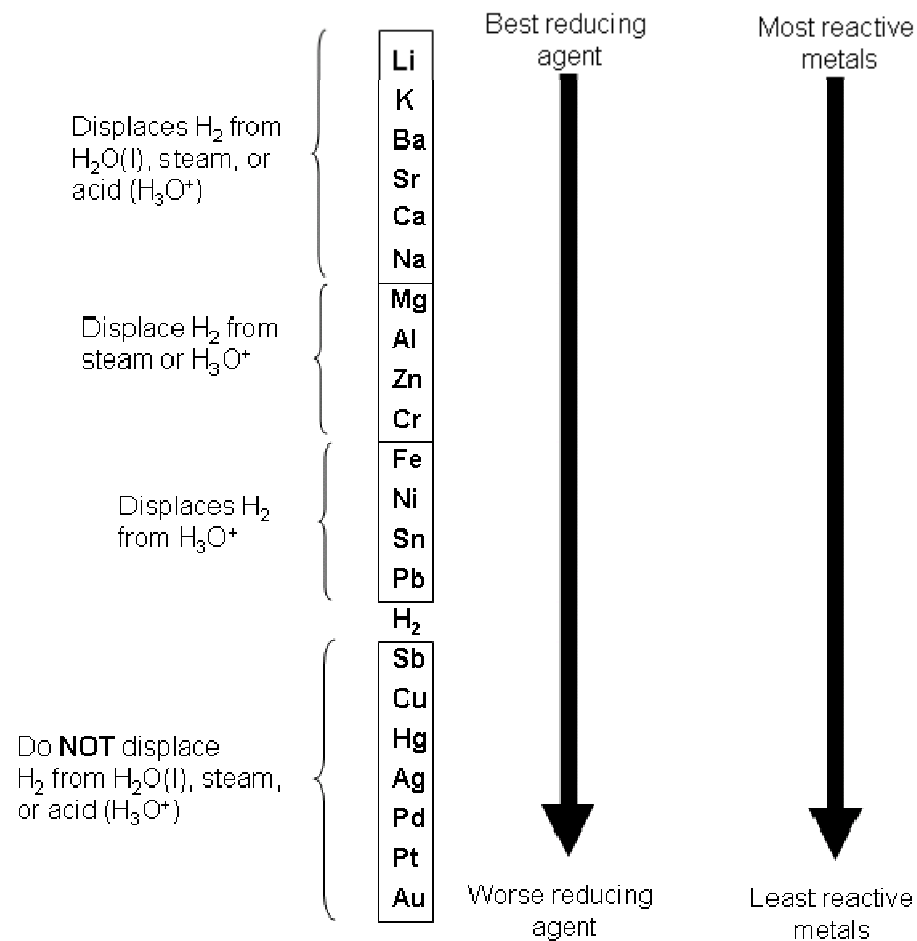


Řada aktivity kovů

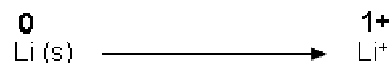
1. Snadnost se kterou kov v roztoku ztrácí elektrony a tvoří pozitivní ionty klesá v řadě shora dolů t.j. od Cs po Pt.
2. Kovy z horní části řady mají schopnost vytěsnit kovy umístěné níže z roztoků jejich solí.
3. Řada aktivity kovů charakterizuje míru jejich reaktivity.
4. Kovy v horní části řady je obtížné získat z jejich rud.

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

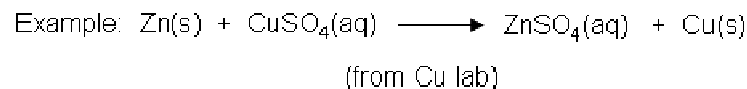
ACTIVITY SERIES OF METALS



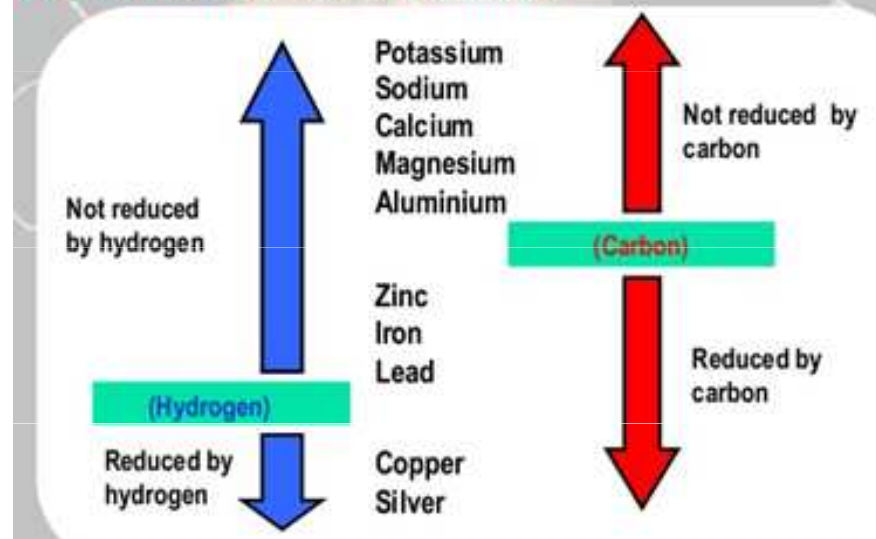
- H gains e⁻ and is reduced;
- Hence metals are reducing agents
- metals become oxidized



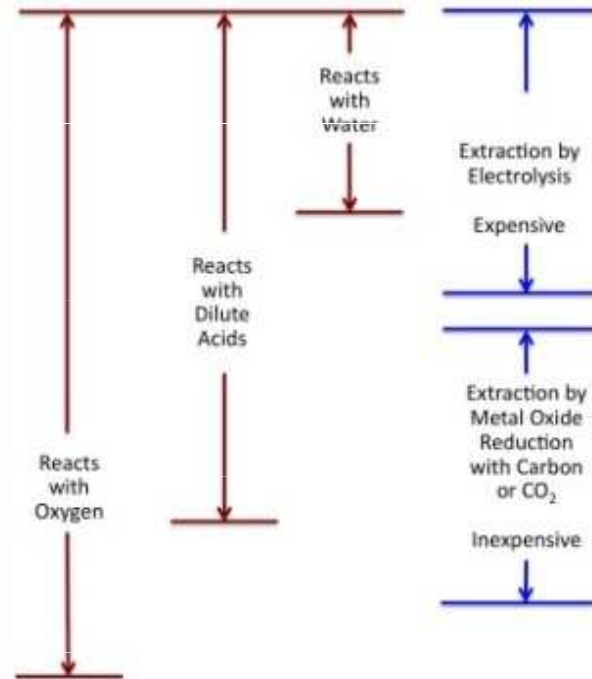
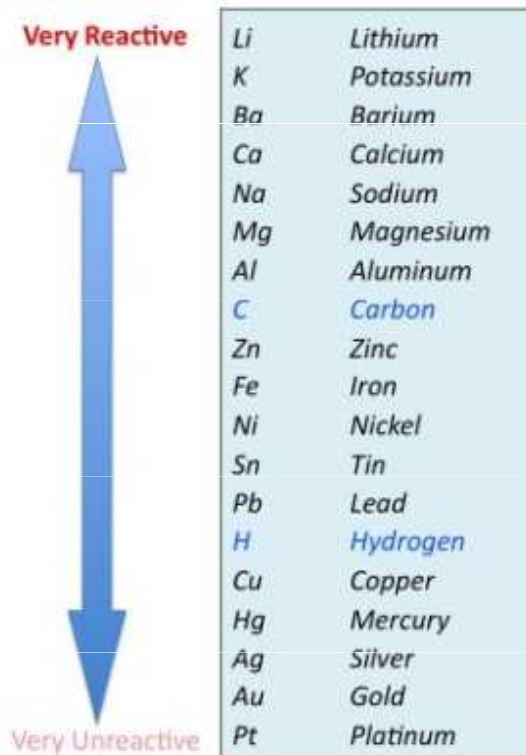
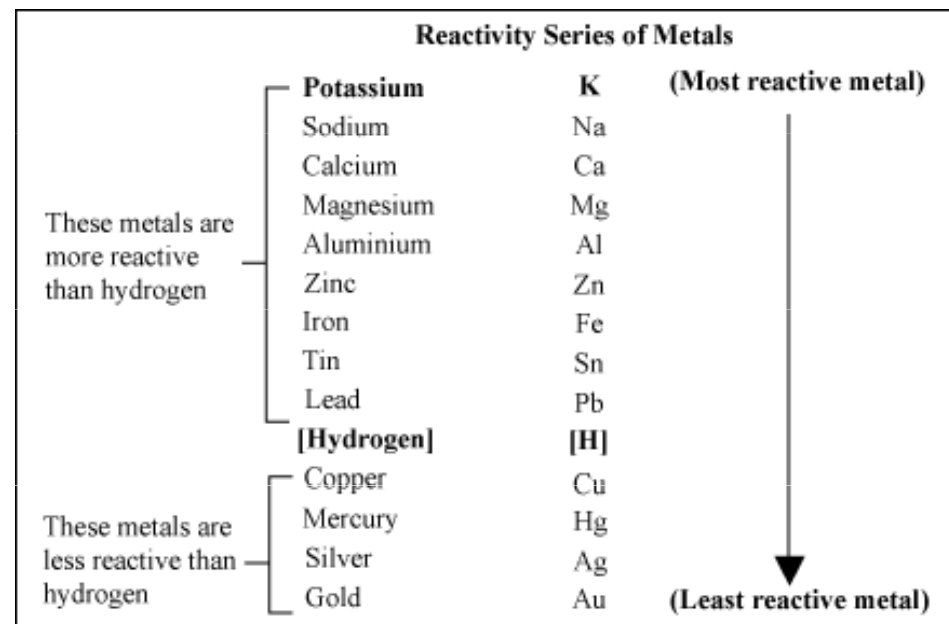
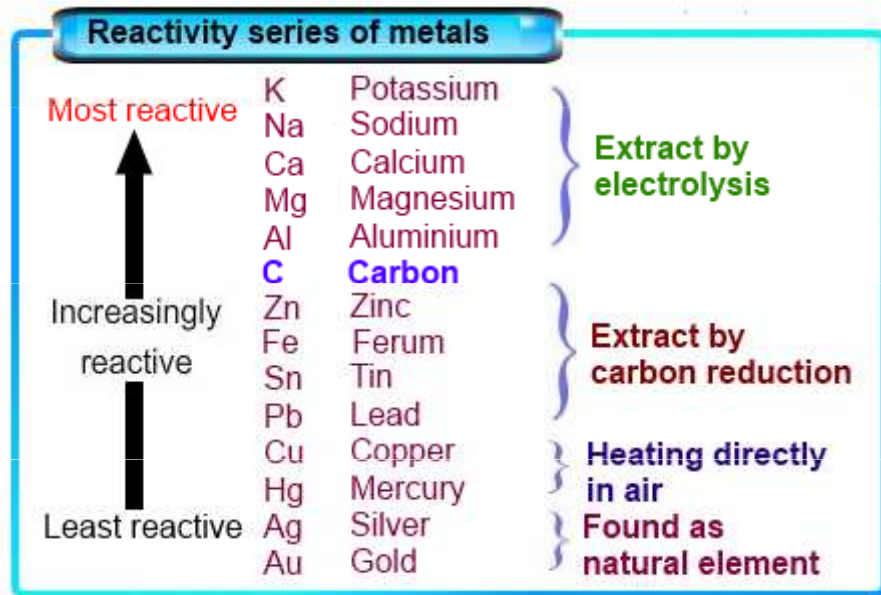
• A metal higher in the series will displace an element below it in the series.



Reduction of metal oxides

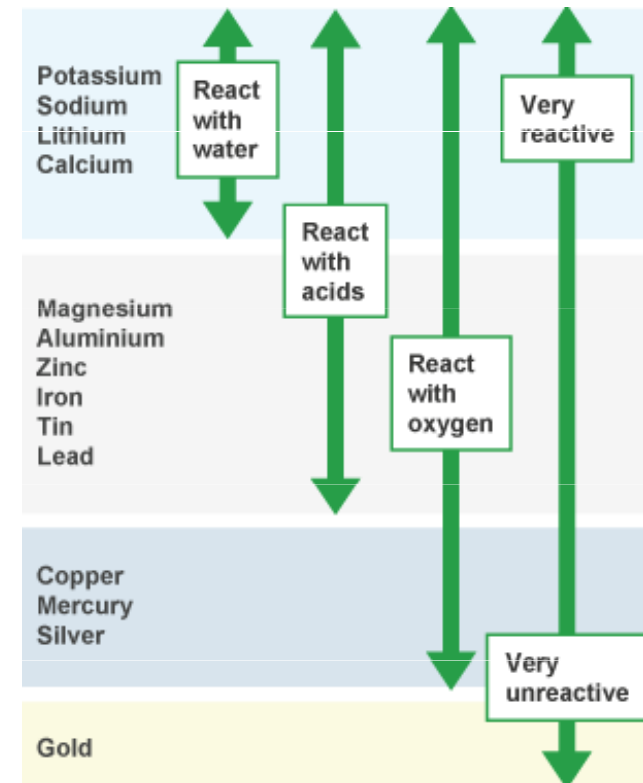


	Reduction with Carbon	Reduction with Hydrogen
Potassium	Oxides are not reduced by carbon	Oxides are not reduced by hydrogen
Sodium		
Calcium		
Magnesium		
Aluminium		
(Carbon)	Oxides reduced by heating with carbon	Oxides are reduced by heating with hydrogen
Zinc		
Iron		
Tin		
Lead		
(Hydrogen)	Oxides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



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

Copyright © 2012 F.L. Givens

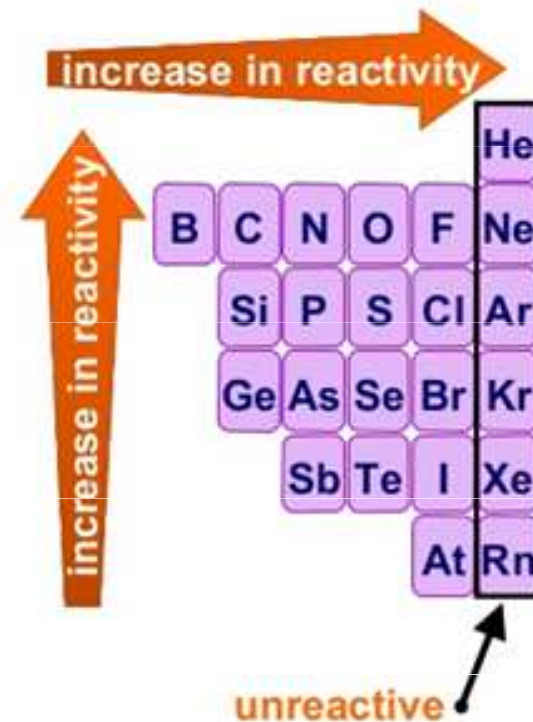



Metal Name		Symbol	Reactivity with Oxygen	Reactivity with Water	Reactivity with Acids
Cesium	Highly Reactive	Cs	Cs, Fr, Rb, K, Na, Li, Ba, Ra, Sr & Ca Reacts with oxygen at ordinary temperature to forms oxides	Cs, Fr, Rb & K Violent Reaction with Cold Water	Cs, Fr, Rb, K, Na, Li, Ba, Ra, Sr React explosively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

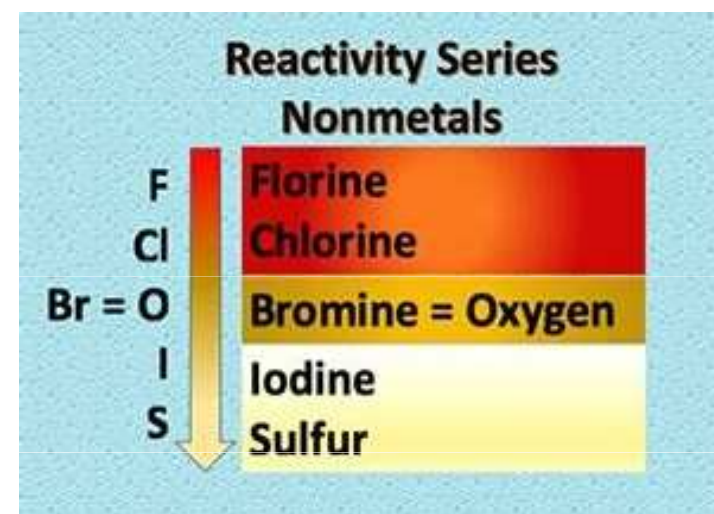
Reaktivita nekovů

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

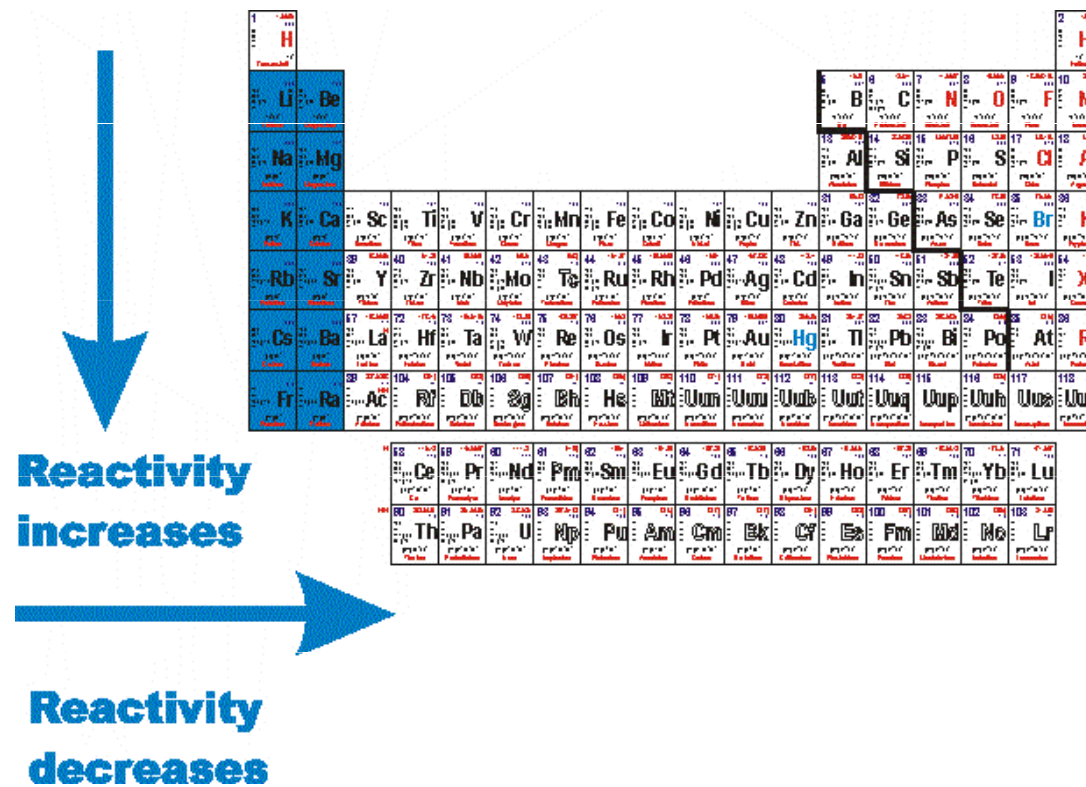
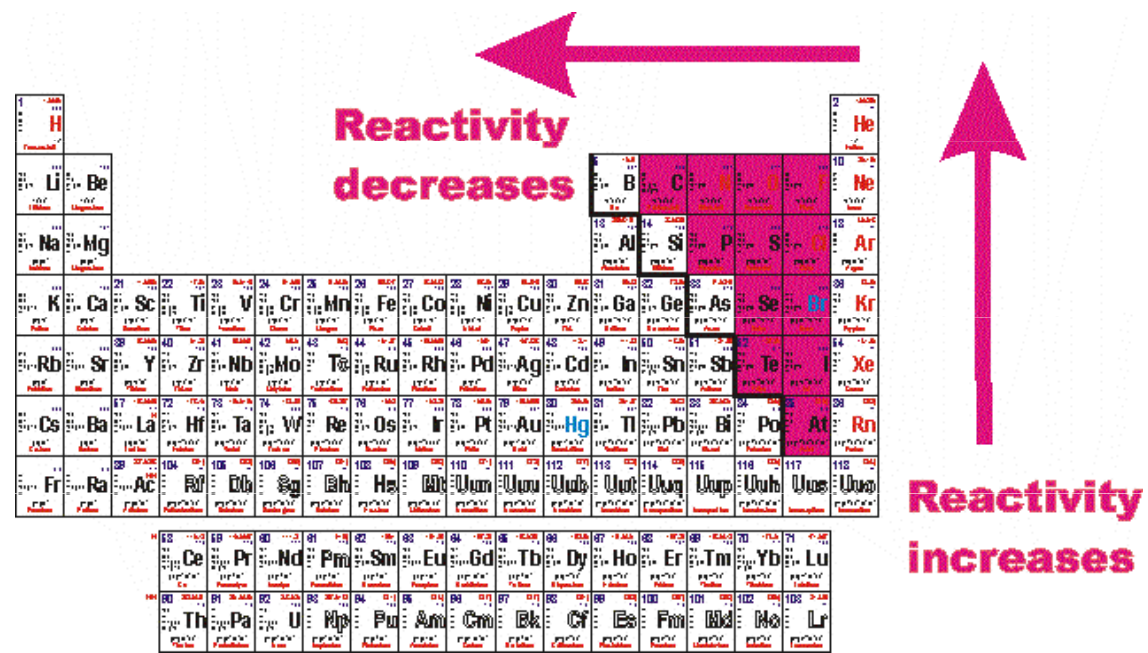
Aktivita nekovů závisí na jejich schopnosti přijímat z roztoku elektrony, za tvorby pozitivních iontů. Čím snadněji nekov přijímá elektrony, tím je aktivnější, a tím výše je v řadě reaktivity nekovů.



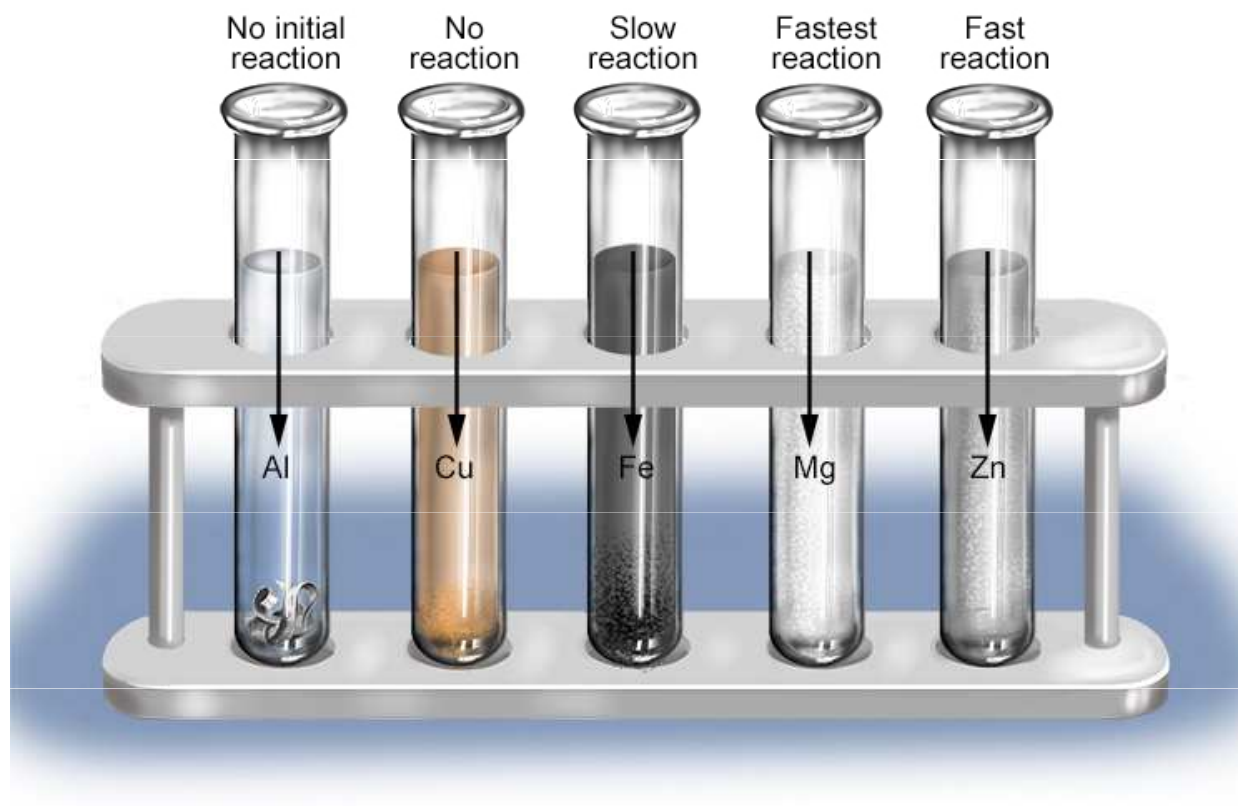
Activity Series of Non-Metals		
Most reactive	fluorine	F
	chlorine	Cl
	oxygen	O
	bromine	Br
	iodine	I
	sulfur	S
Least reactive	(red) phosphorus	P



Reaktivita

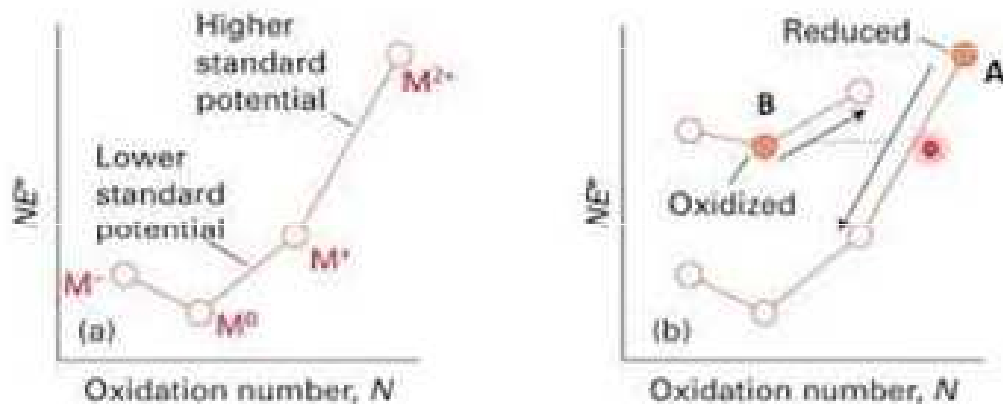


Element	Reaction with dilute hydrochloric acid
potassium	very violent- very explosive
sodium	very violent- explosive
calcium	very rapid- lots of hydrogen produced
magnesium	rapid- bubbles of hydrogen produced steadily
zinc	slow- bubbles of hydrogen produced slowly
iron	slow reaction- some bubbles produced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

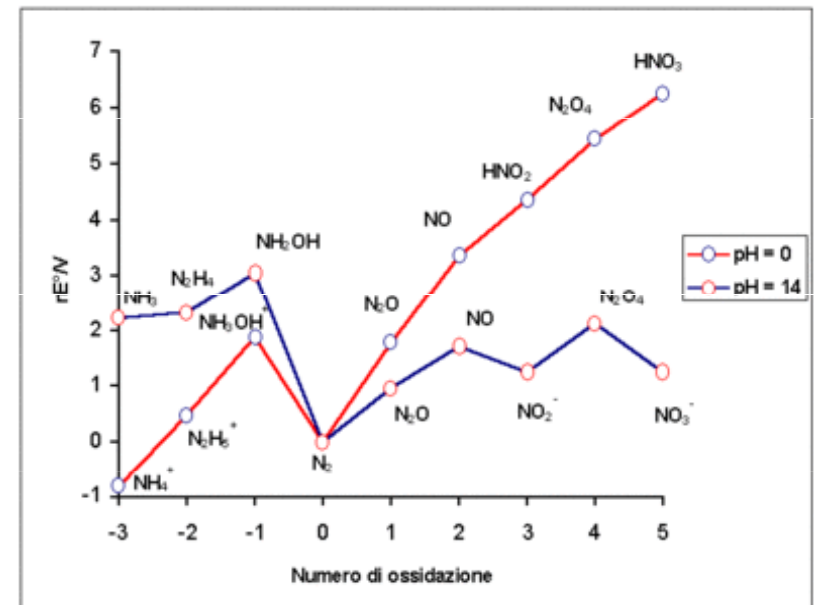
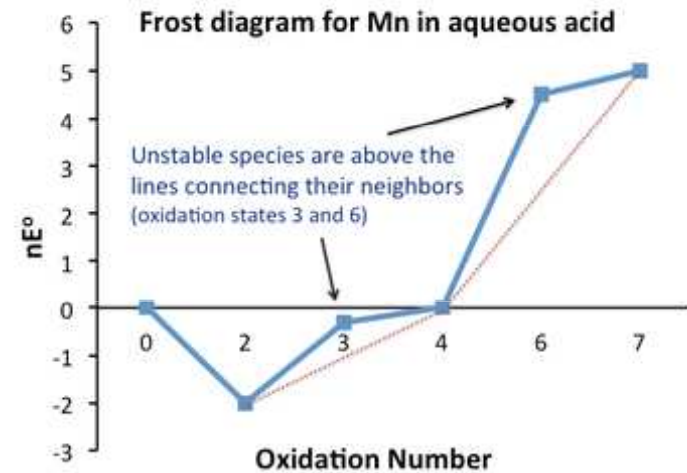


Frostův diagram

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



A je lepší oxidovadlo, má větší tendenci se redukovat. B je slabší redukovadlo, má menší tendenci se oxidovat.

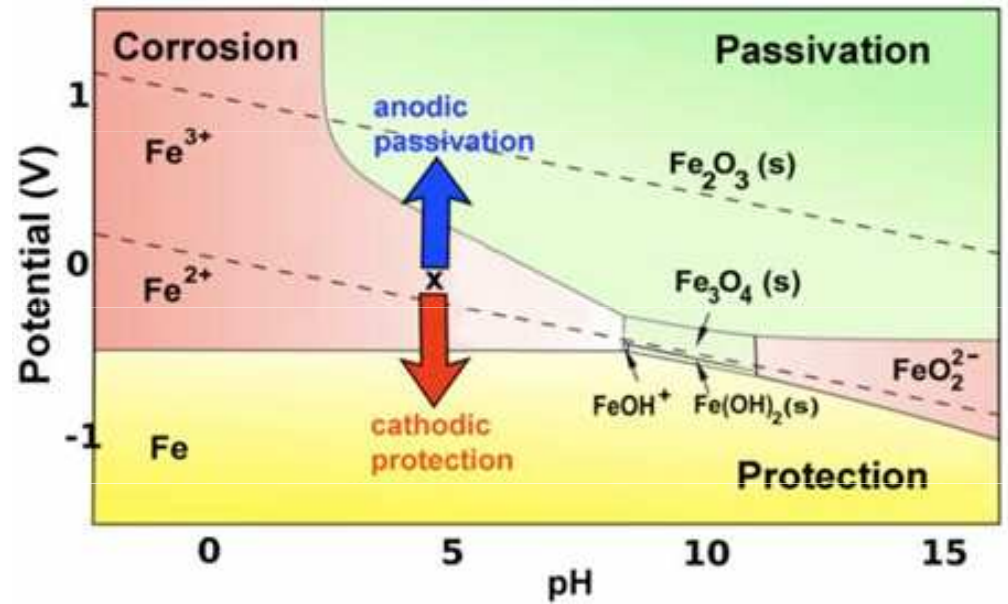


Gradient přímky mezi 2 body odpovídá ΔE° redoxního páru (poloreakce) tvořeného danými sloučeninami.

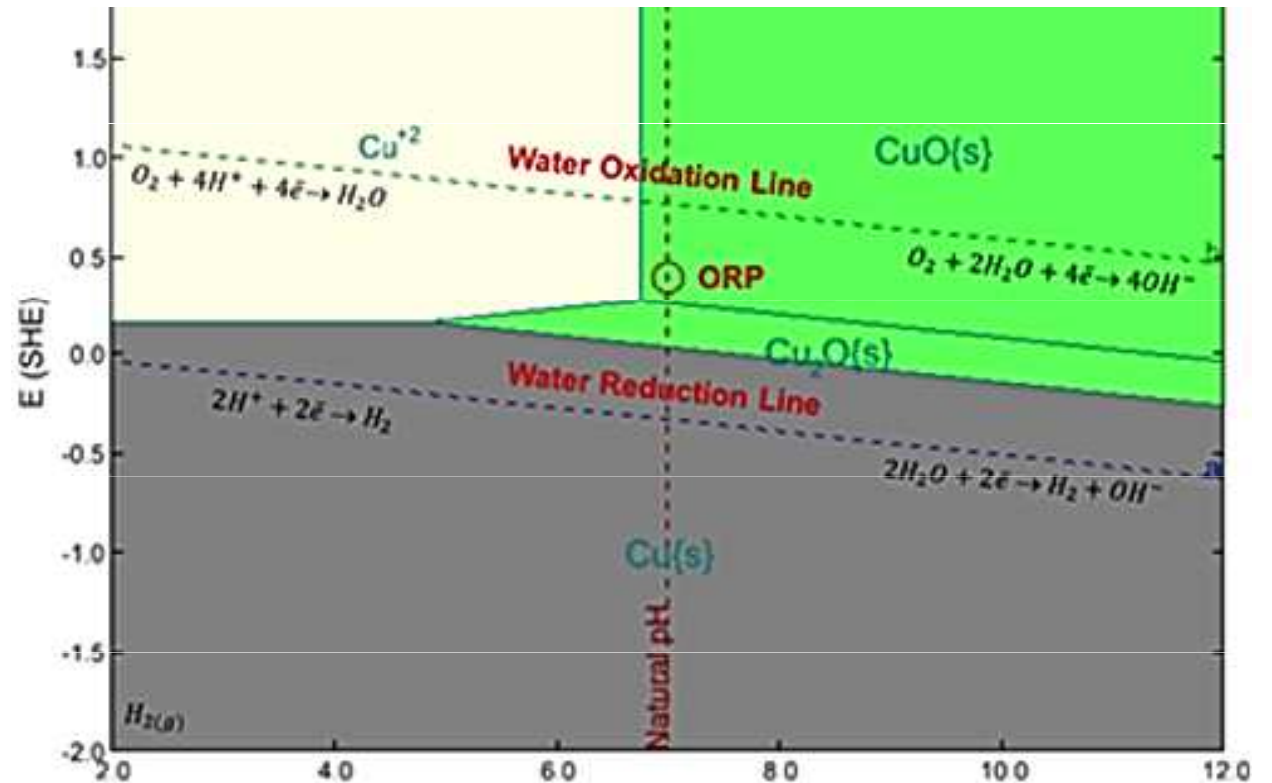
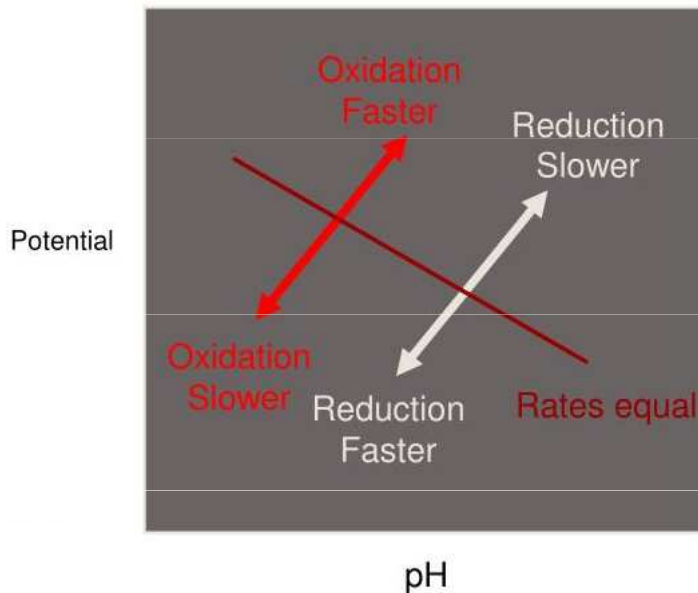
- Čím větší je směrnice přímky, tím silnější je oxidační činidlo.
- Čím nižší, resp. více záporná, je směrnice přímky, tím silnější je redukční činidlo.

Pourbaixův diagram

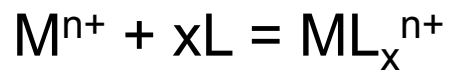
Pourbaixův diagram (potenciálový/pH diagram, EH-pH diagram) je graf možných termodynamicky stabilních fází (tj. v chemické rovnováze) vodného elektrochemického systému.



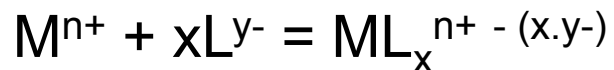
Používá se zejm. v geochemii a při studiu koroze.



Koordinální sloučeniny

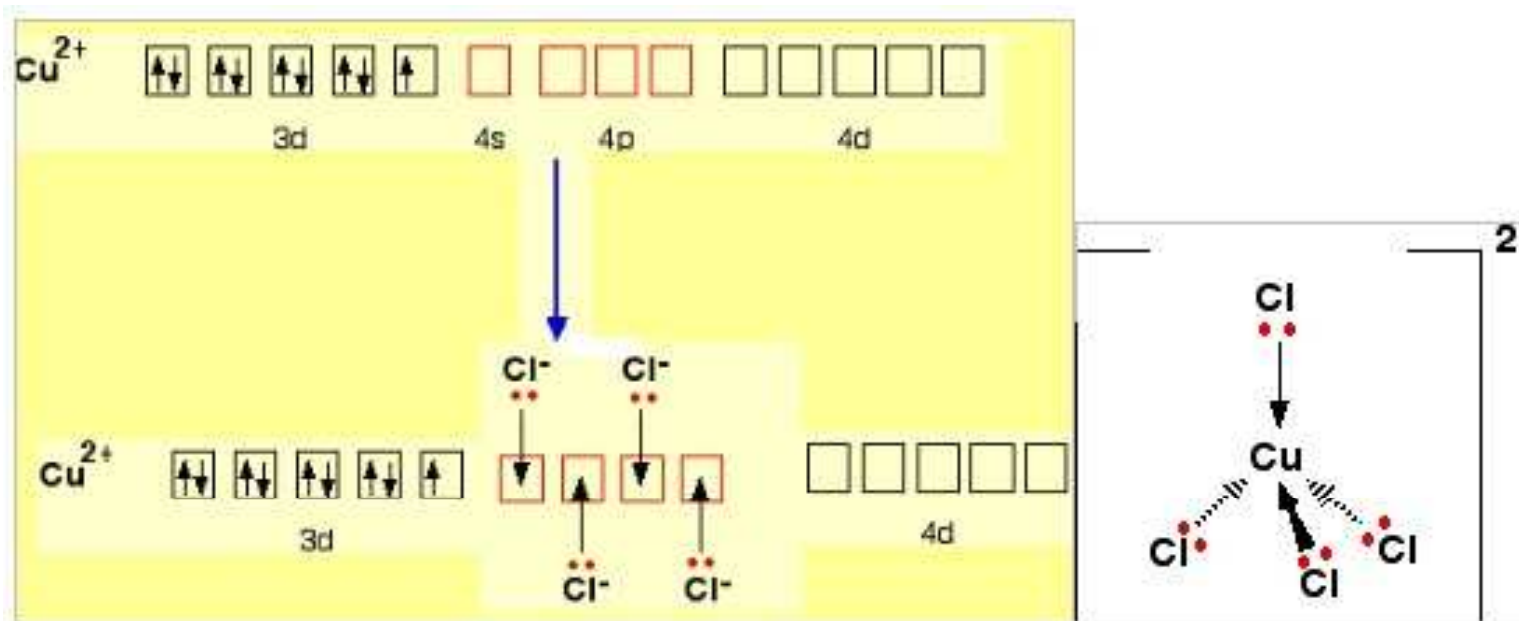


(M = centrální atom, L= neutrální ligand)



(L= aniontový ligand)

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



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

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

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

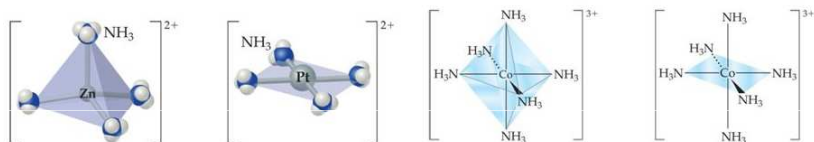
koord. č. 4 (často) - **tetraedr** $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ nebo **čtverec** $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

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

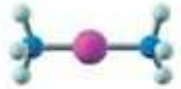

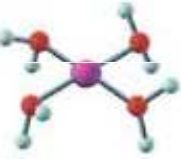



koord. č. 6 (nejčastější) - **oktaedr** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

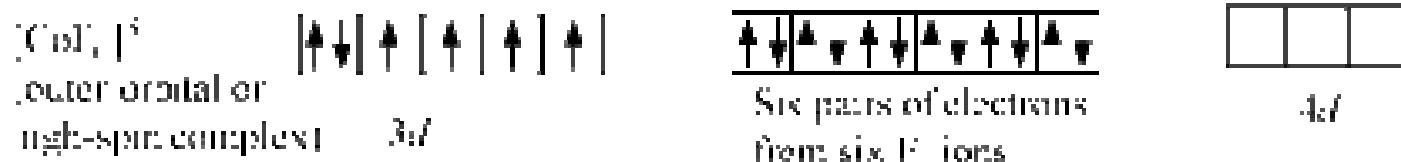
koord. č. 7 (zřídka) – **pentagonální bipyramida** $[\text{ZrF}_7]^{2-}$

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

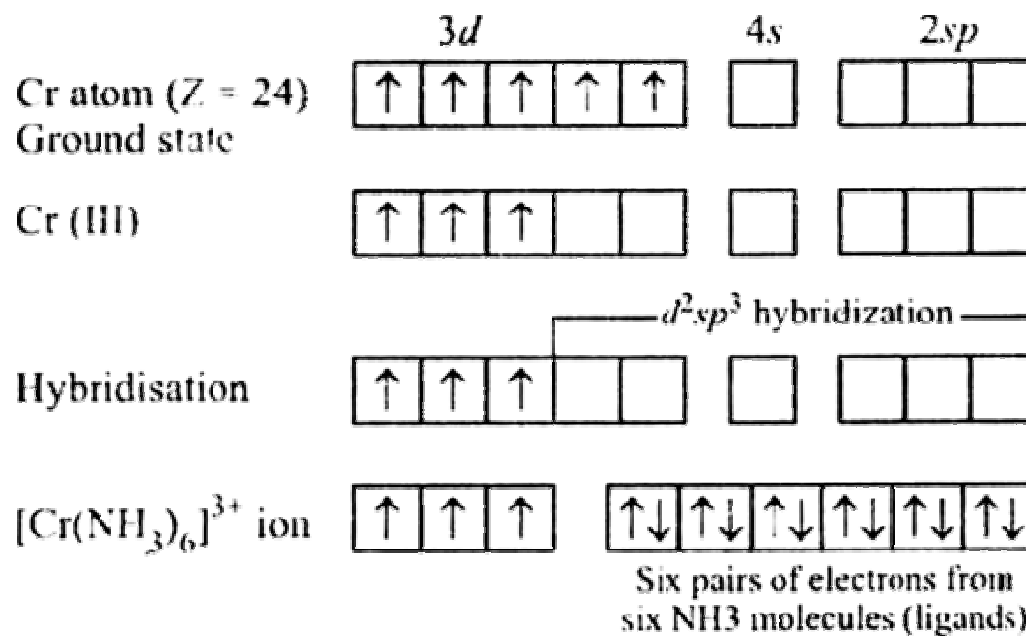


Co-ordination number	2	4	4	6
Shape	linear 	tetrahedral 	square planar 	octahedral
Bond angles	180°	109½°	90°	90°
Occurrence	Ag ⁺ complexes	Large ligands (e.g. Cl ⁻)	Pt ²⁺ complexes	Commonest
e.g.	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

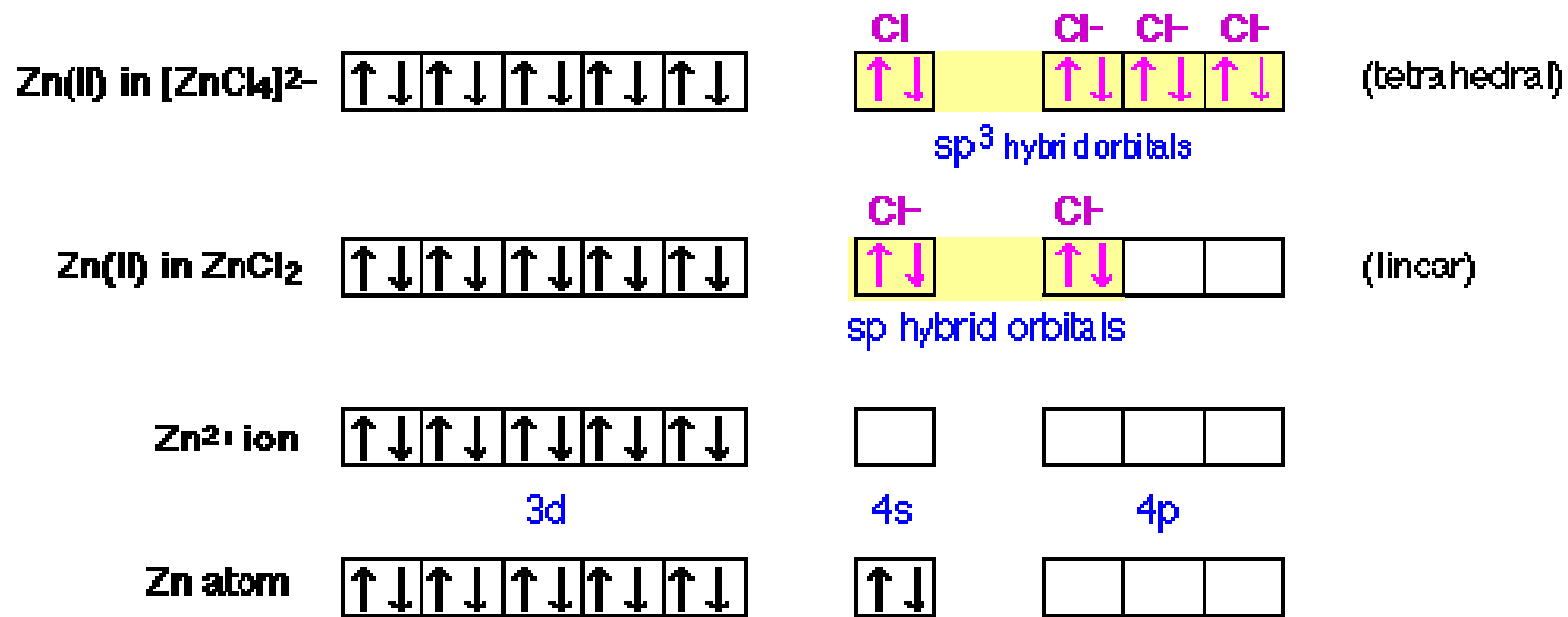
CN	Geometry		Hybridization	Example
2	Linear		sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	Tetrahedral		sp^3	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	square planar		sp^2d	$[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$
5	trigonal bipyramid		sp^3d	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
5	Square pyramidal		sp^2d^2	$[\text{Mn}(\text{Cl})_5]^{3-}$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



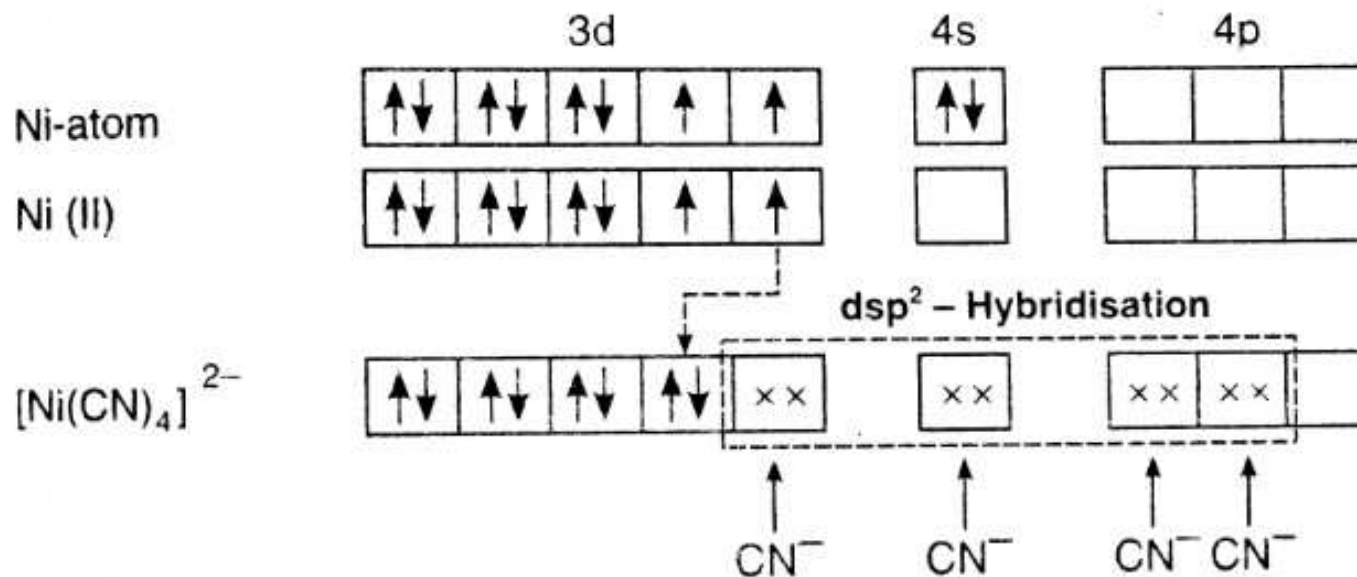
d^2sp^3



sp^3



dsp^2



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

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

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

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

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

Teorie krystalového a teorie ligandového pole

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

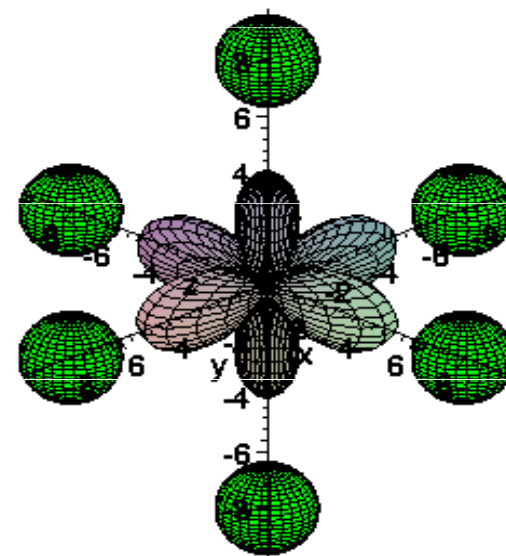
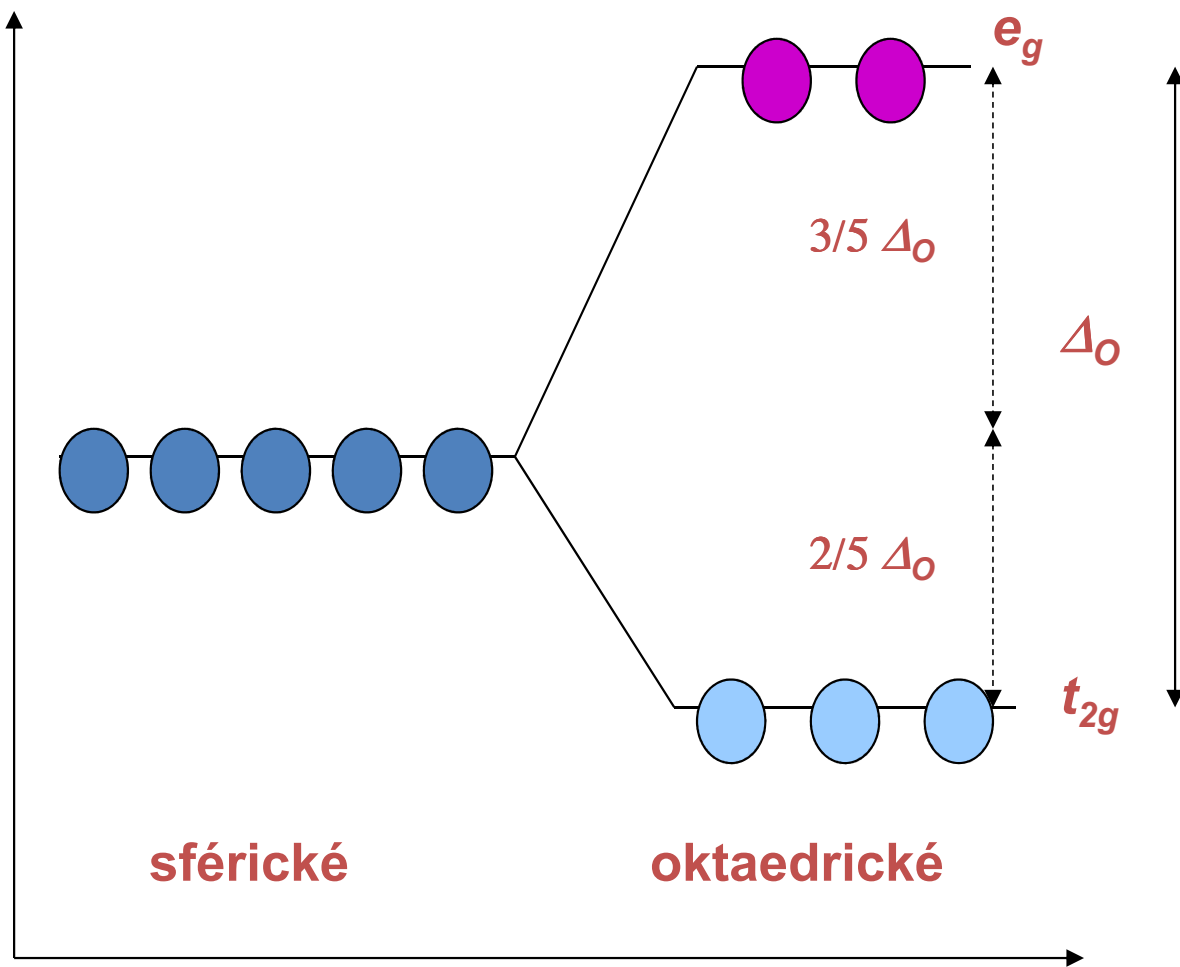
- vysvětlují elektronovou konfiguraci (a s tím související vlastnosti komplexu) centrálního atomu o dané symetrii obklopujících ligandů

Nejčastější je **oktaedrická symetrie** \Rightarrow

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

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

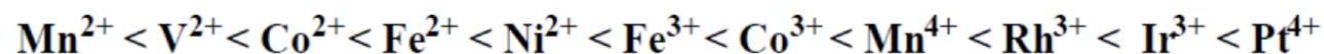
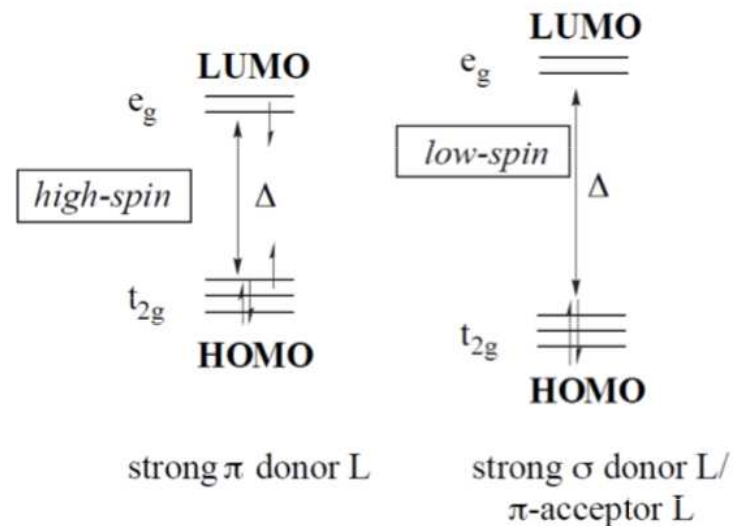
Energetický rozdíl mezi těmito podhladiny se nazývá **síla ligandového pole**, označuje se **D** a udává se v cm^{-1} .



Velikost Δ závisí:

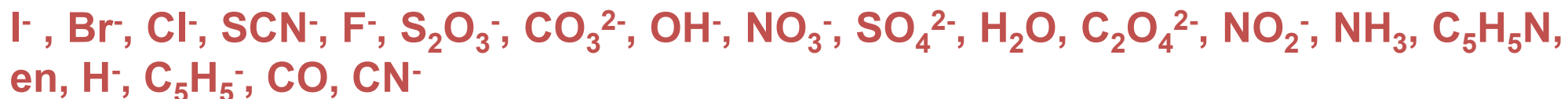
I) na povaze centrálního atomu

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



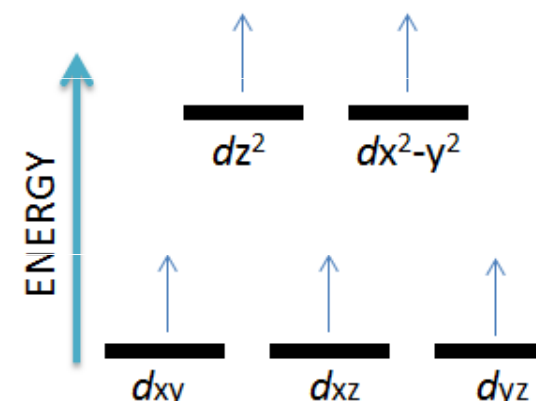
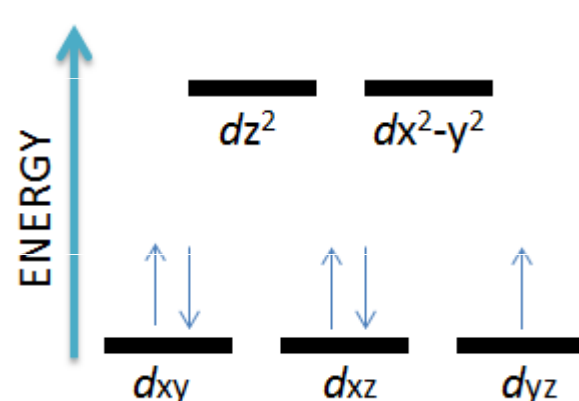
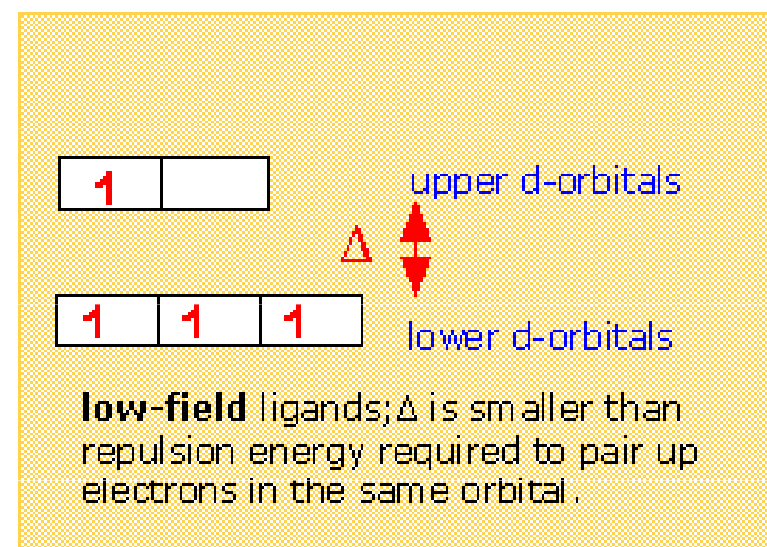
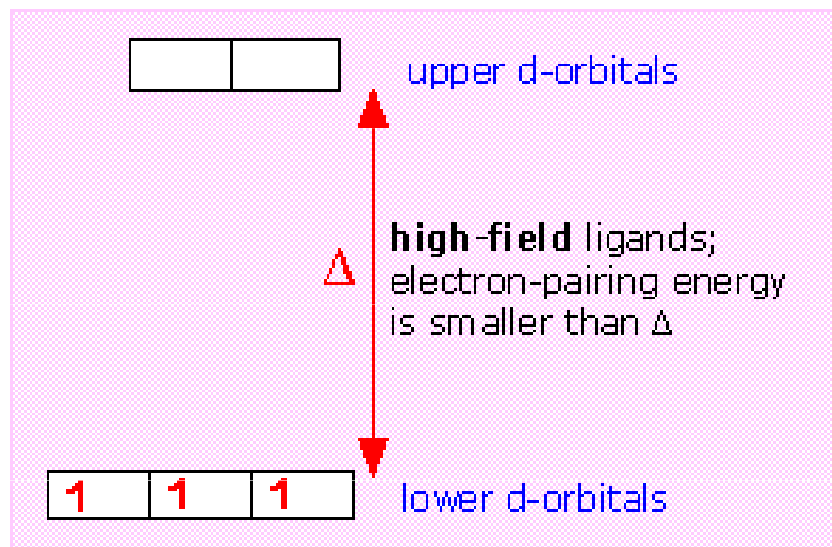
II) na povaze ligandu

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



zhruba platí pořadí:



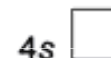
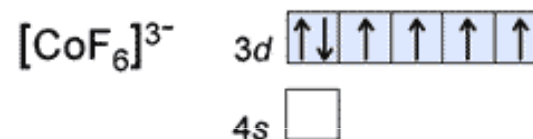
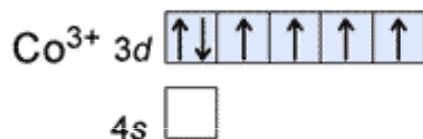
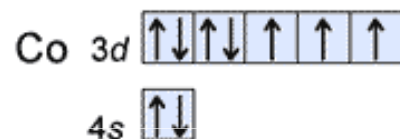


← strong weak →

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

Relative ligand field strengths

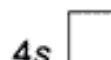
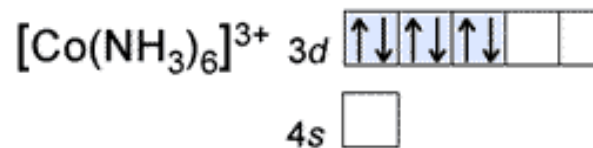
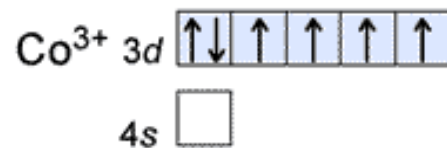
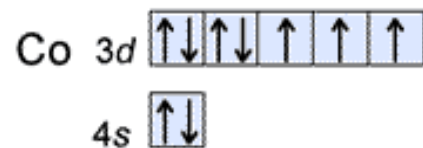
$[\text{CoF}_6]^{3-}$ Octahedral complex sp^3d^2



Outer orbital complex
High spin complex
4 unpaired electrons

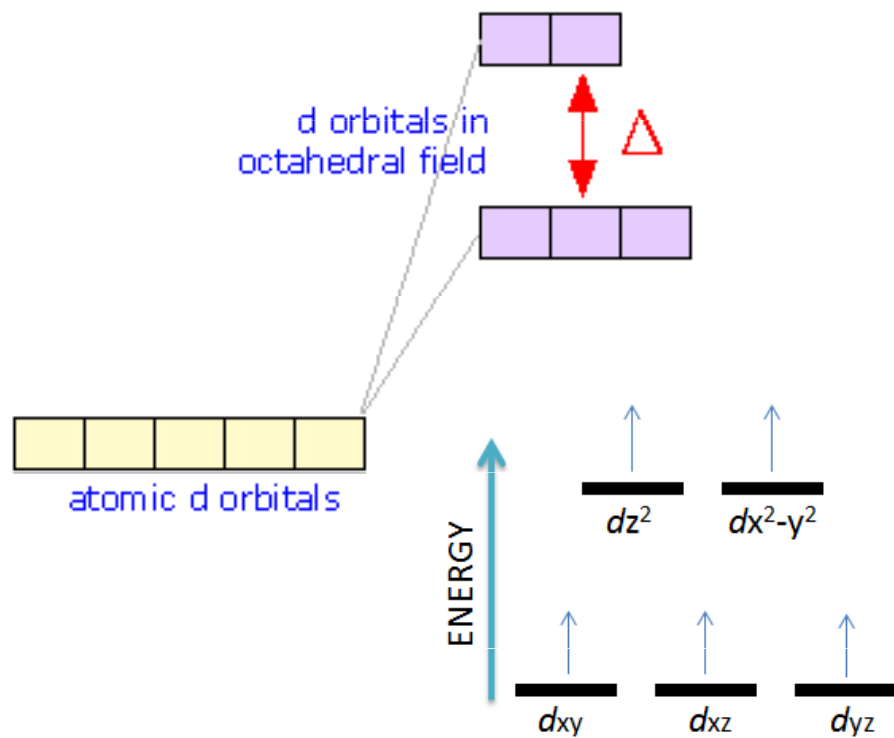
©NCSSM 2003

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

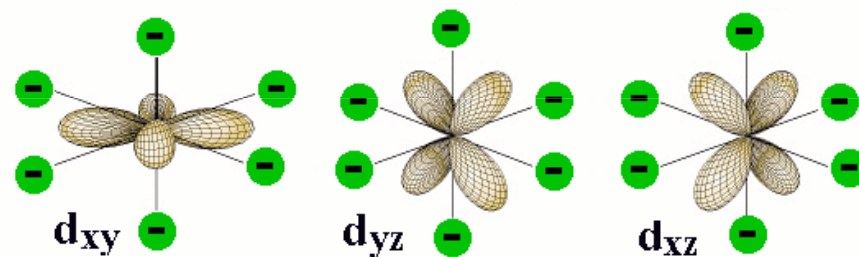


Inner orbital complex
Low spin complex
No unpaired electrons

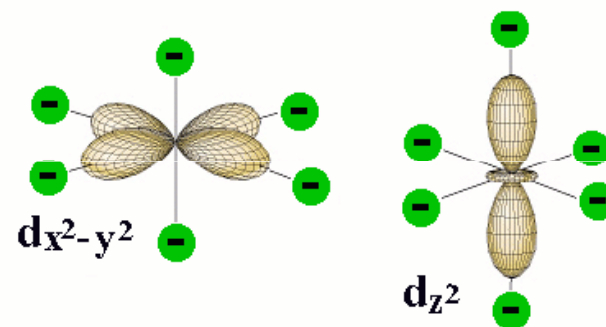
©NCSSM 2003



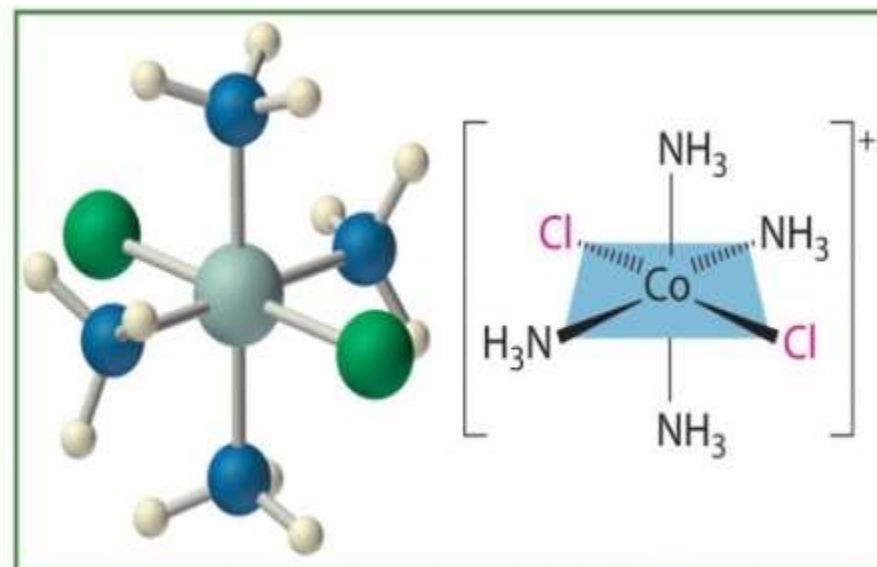
Lower Energy Levels



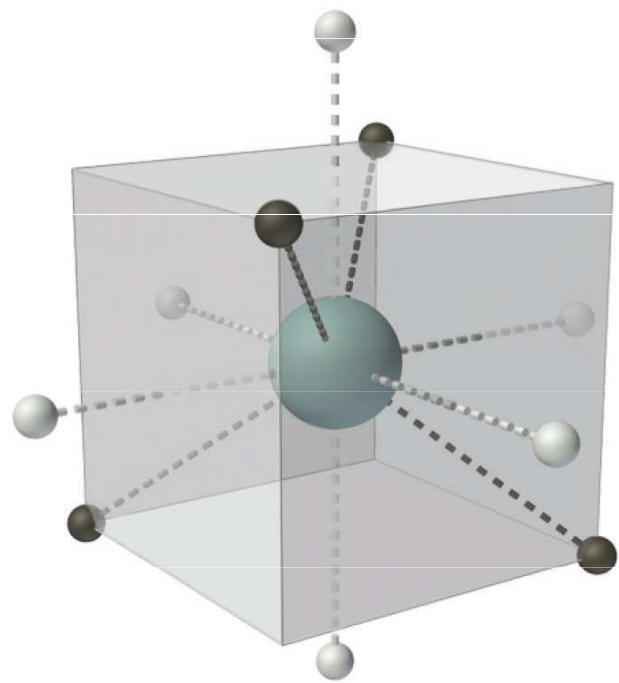
Higher Energy Levels



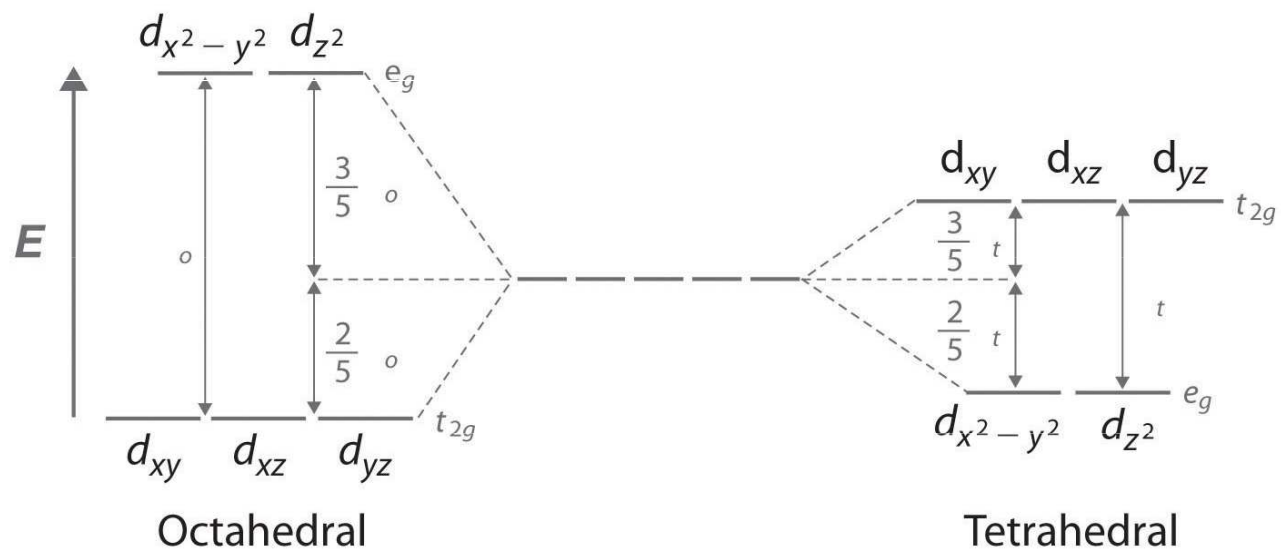
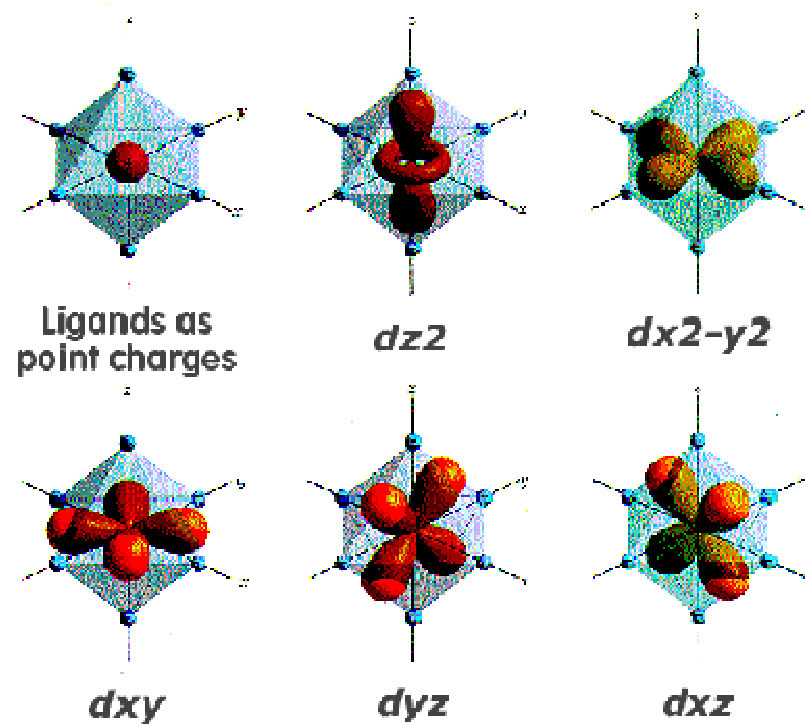
(a) Red form



(b) Green form



(a)



(b)

Aplikace teorie ligandového pole

Magnetické vlastnosti

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

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

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

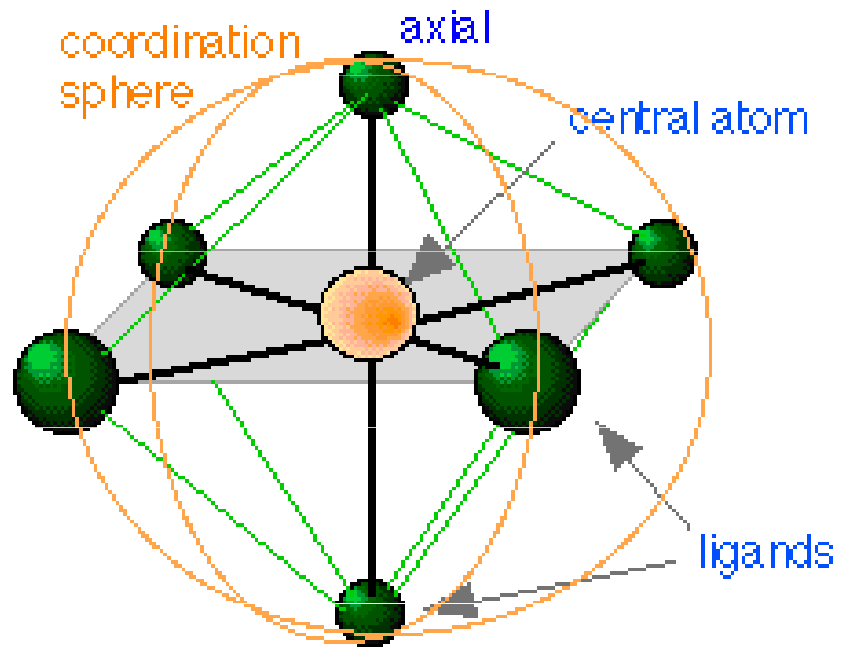
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ = nízkospinový komplex ($D > p$)

(vliv ligandu, postavení ve spektr. řadě)

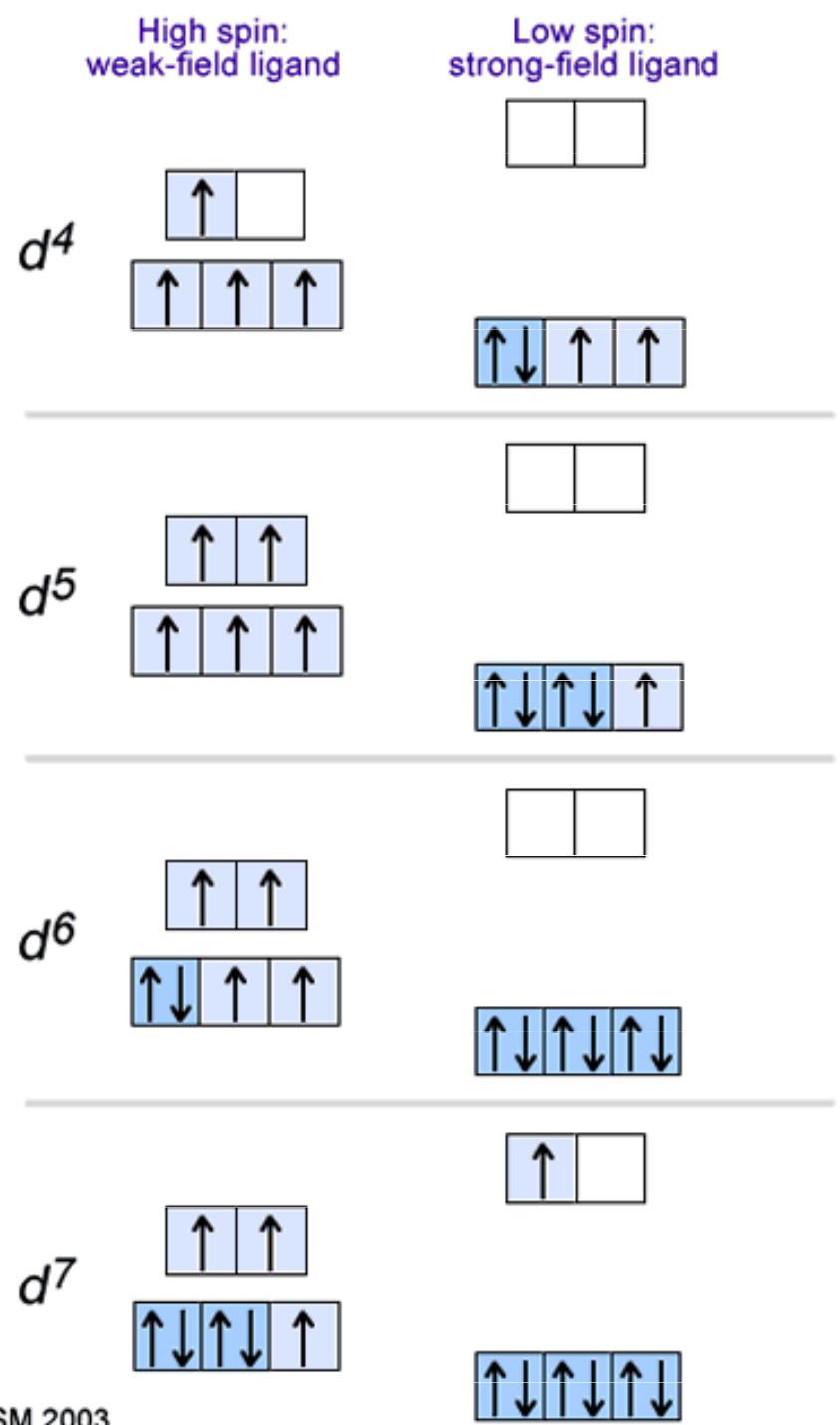
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ = vysokospinový komplex

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

(vliv ox. čísla centrálního atomu)

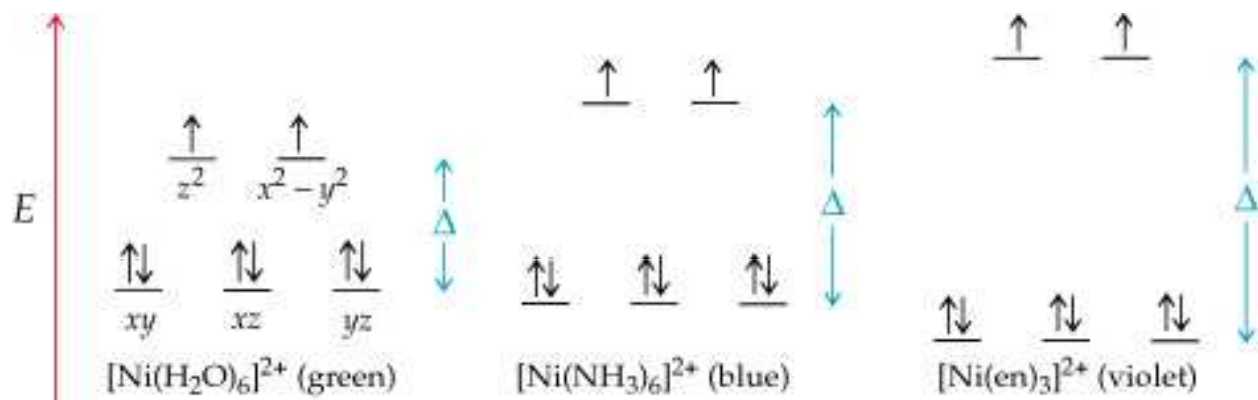
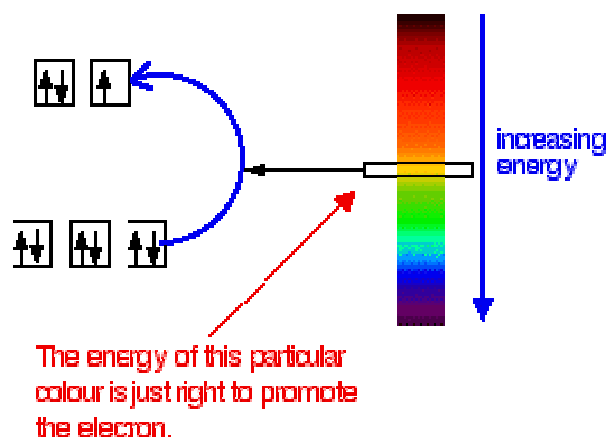


d1	d2	d3	d4	d5	d6	d7	d8	d9	d10
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12



Elektronová spektra a zbarvení komplexů

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



Např. zbarvení derivátů kationtu [Co(NH₃)₆]³⁺, ve kterých je molekula NH₃ substituována ligandem, který stojí ve spektrochemické řadě vlevo od NH₃. S klesající silou průměrného ligandového pole se mění zbarvení:

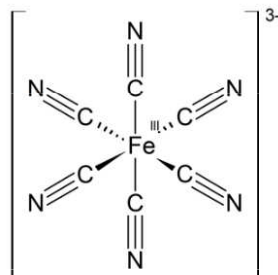
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	žlutý
[Co(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺	červený
[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺	fialový
[Co(NH ₃) ₃ Cl ₃]	modrý

Krevní soli

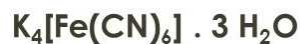
Fe^{III}:



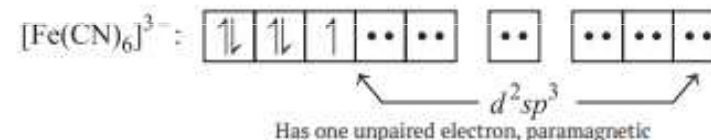
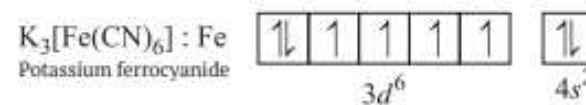
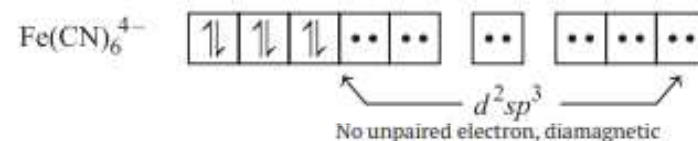
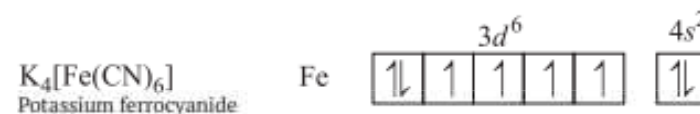
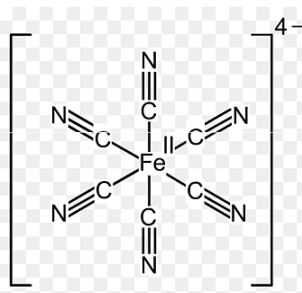
červená krevní sůl



Fe^{II}:



žlutá krevní sůl

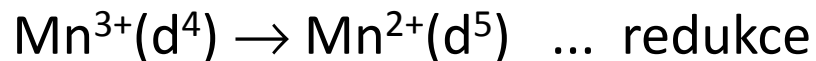
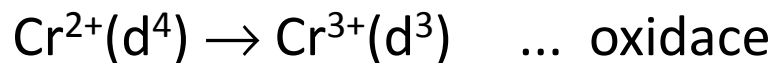


Oxidačně-redukční stálost komplexů

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

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

Při silném ligandovém poli je stálá konfigurace d^6 . V ostatních případech může být el. konfigurace nestálá např.:

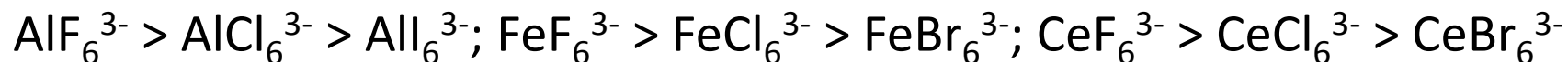


Stabilita komplexů

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



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



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



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

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

d^3 : Cr^{3+} ,

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

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

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

Další faktory ovlivňující stabilitu komplexu:

Malé kationty s velkým kladným nábojem vytvářejí stabilnější komplexy.

Malé ligandy s velkým záporným nábojem vytvářejí stabilnější komplexy (např. F^- tvoří stabilnější komplexy než Cl^-).

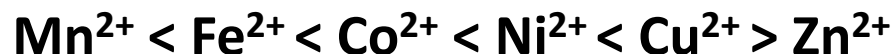
Vyšší bazicita ligandu vede ke stabilnějším komplexům.

U jednoduchých neutrálních ligandů tvoří stabilnější komplexy malé ligandy s velkým dipólovým momentem.

Chelatační činidla tvoří stabilnější komplexy ve srovnání s jednoduchými ligandy.

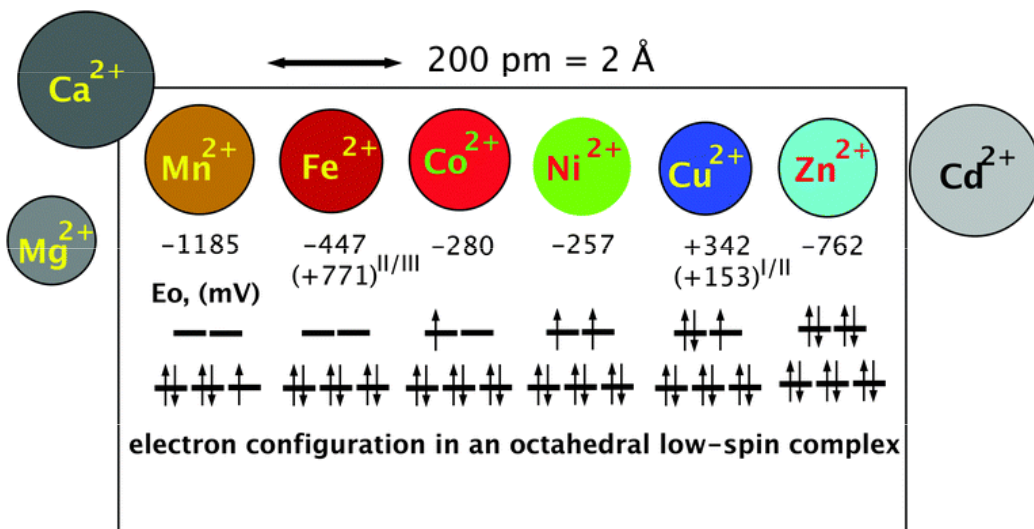
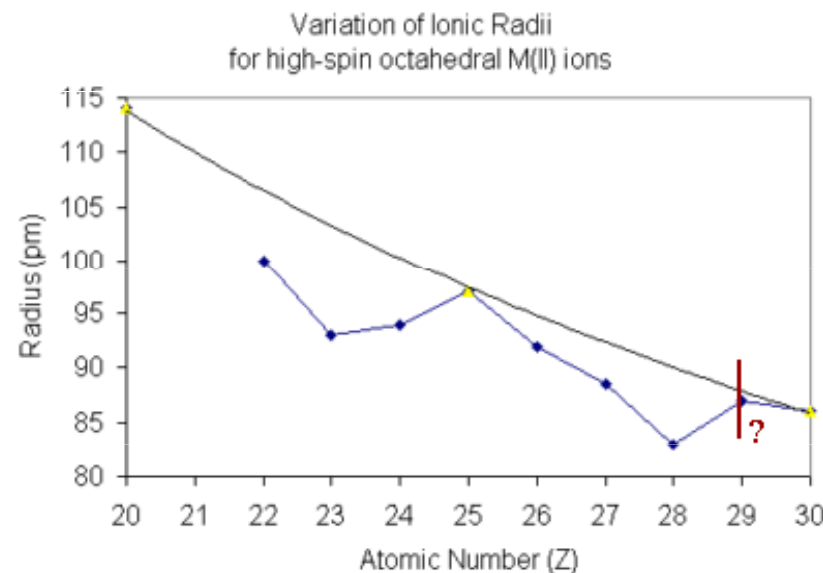
Irwing-Williamsova řada stability

Stabilita vysokospinových komplexů 3d prvků roste podle tzv. „přirozené posloupnosti stability“):



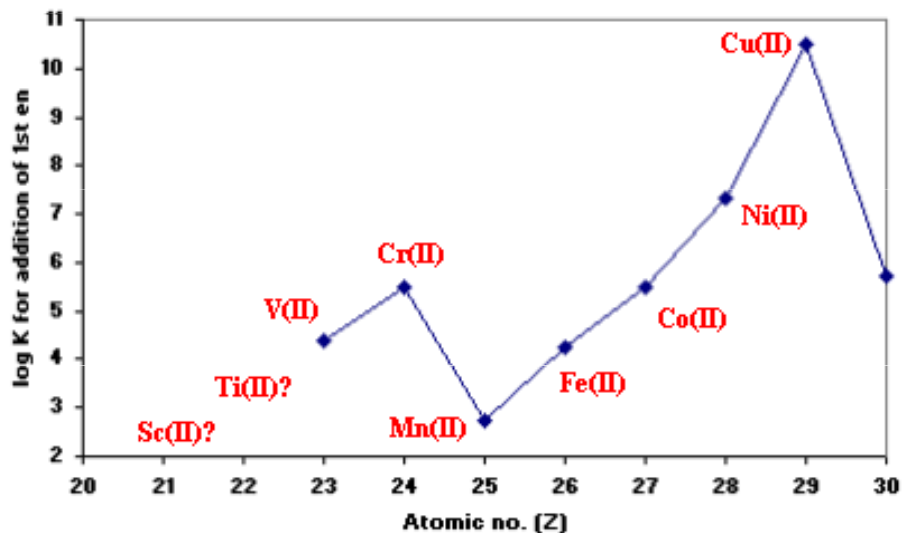
která respektuje iontový poloměr velikost atomů ($\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$) s výjimkou Cu^{2+} . Tato odchylka je důsledkem tzv. *Jahn-Tellerova efektu*.

Periodic Table of the Elements

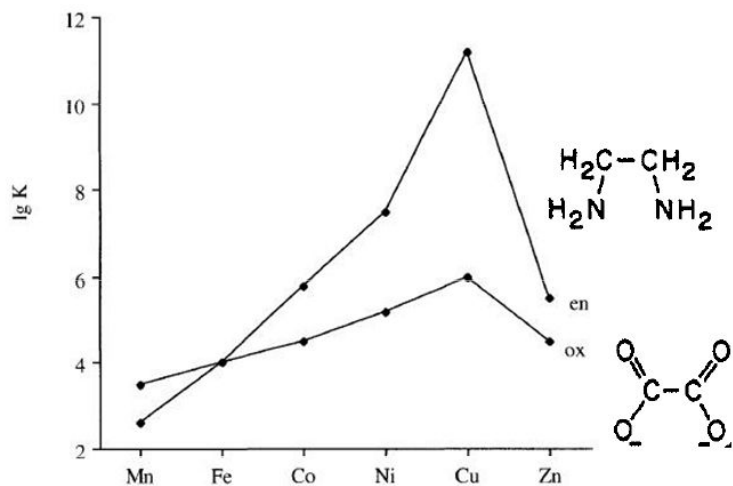


Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Scandium	Titanium	Vanadium	Chromium	Manganese	Iron	Cobalt	Nickel	Copper	Zinc

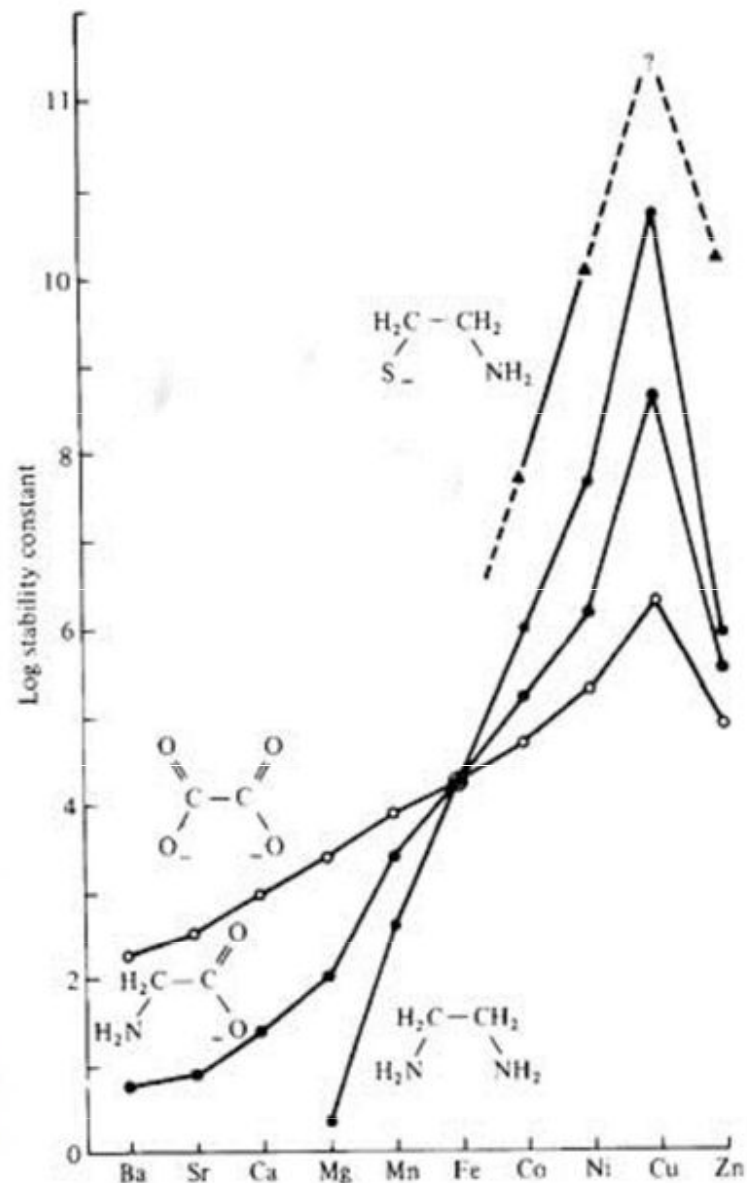
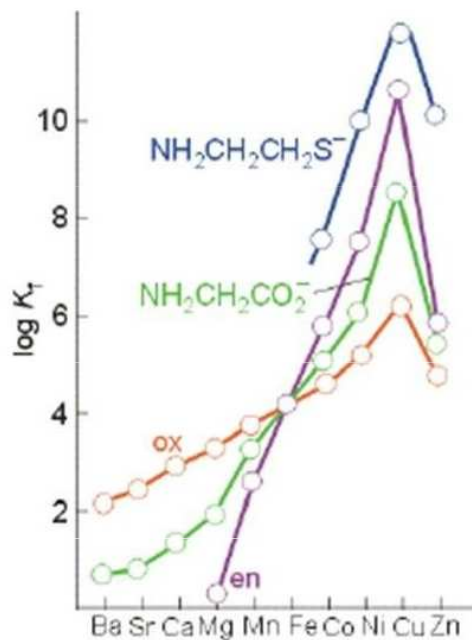
log K versus Z



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



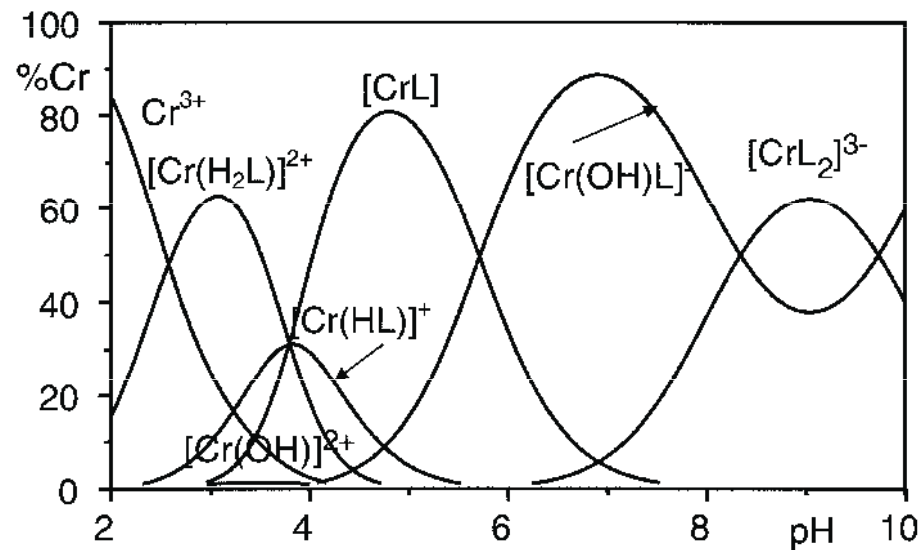
Stability constant ($\log K_1$) of divalent metal ions



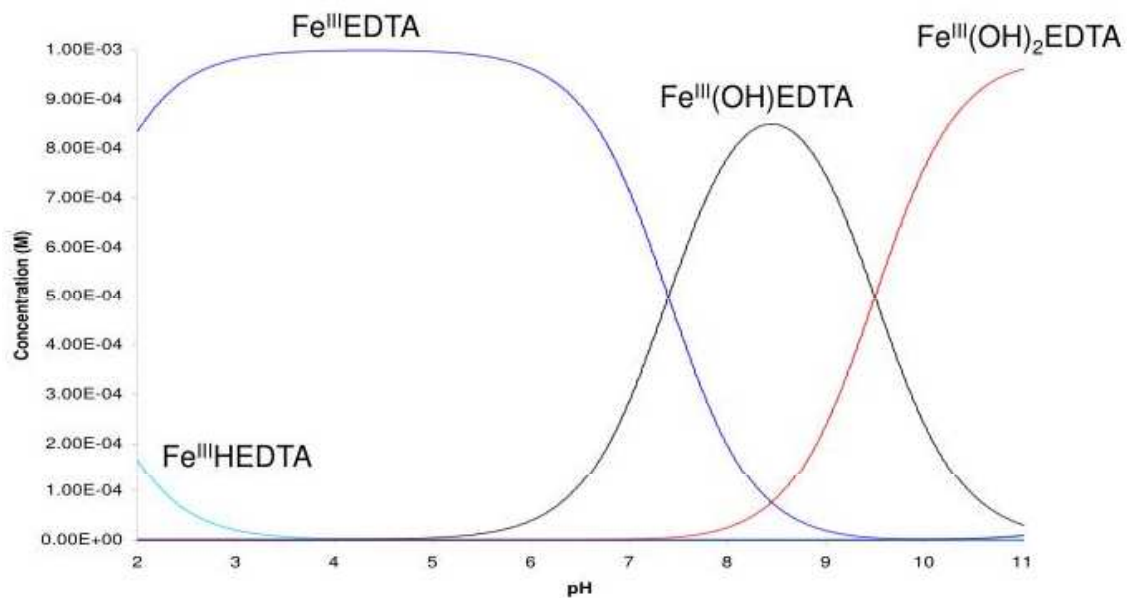
Speciační diagram

distribuce různých forem
komplexu v závislosti na pH

Cr^{3+} + glutathion

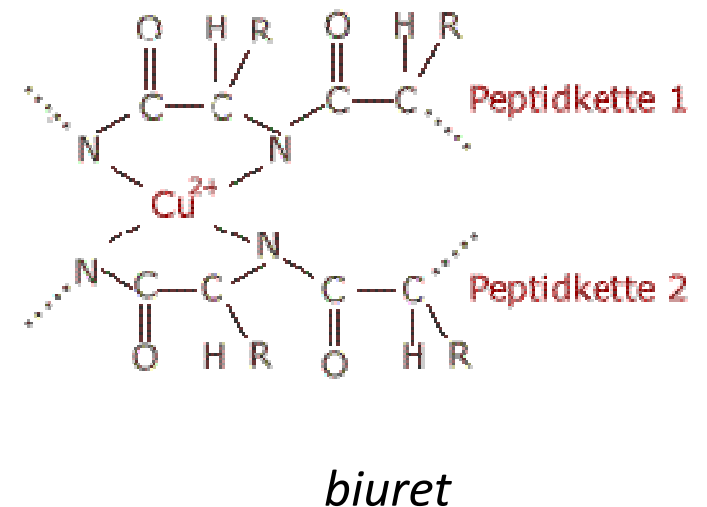
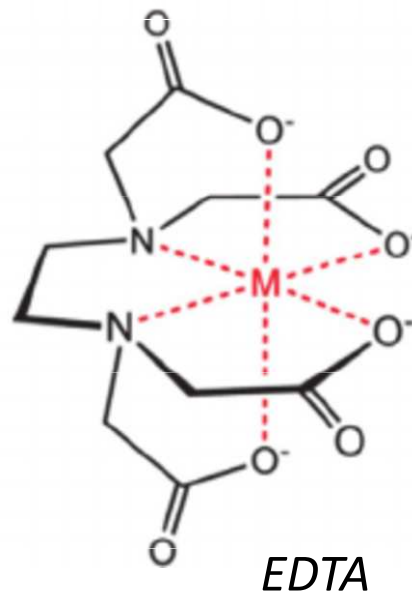
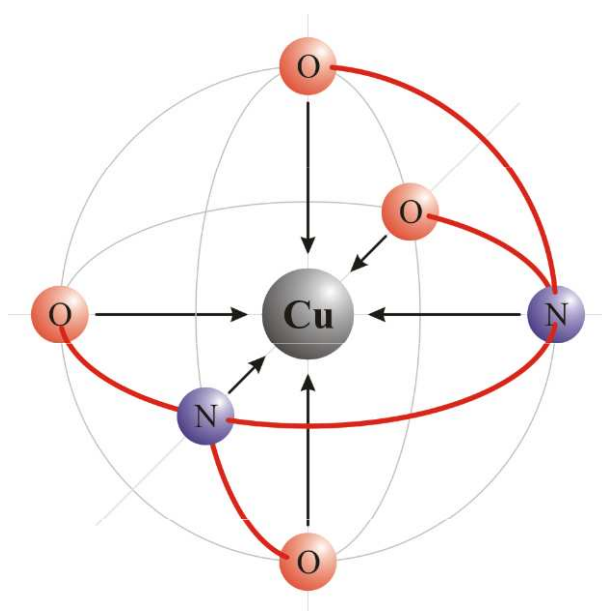


Fe^{3+} + EDTA



Cheláty

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



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

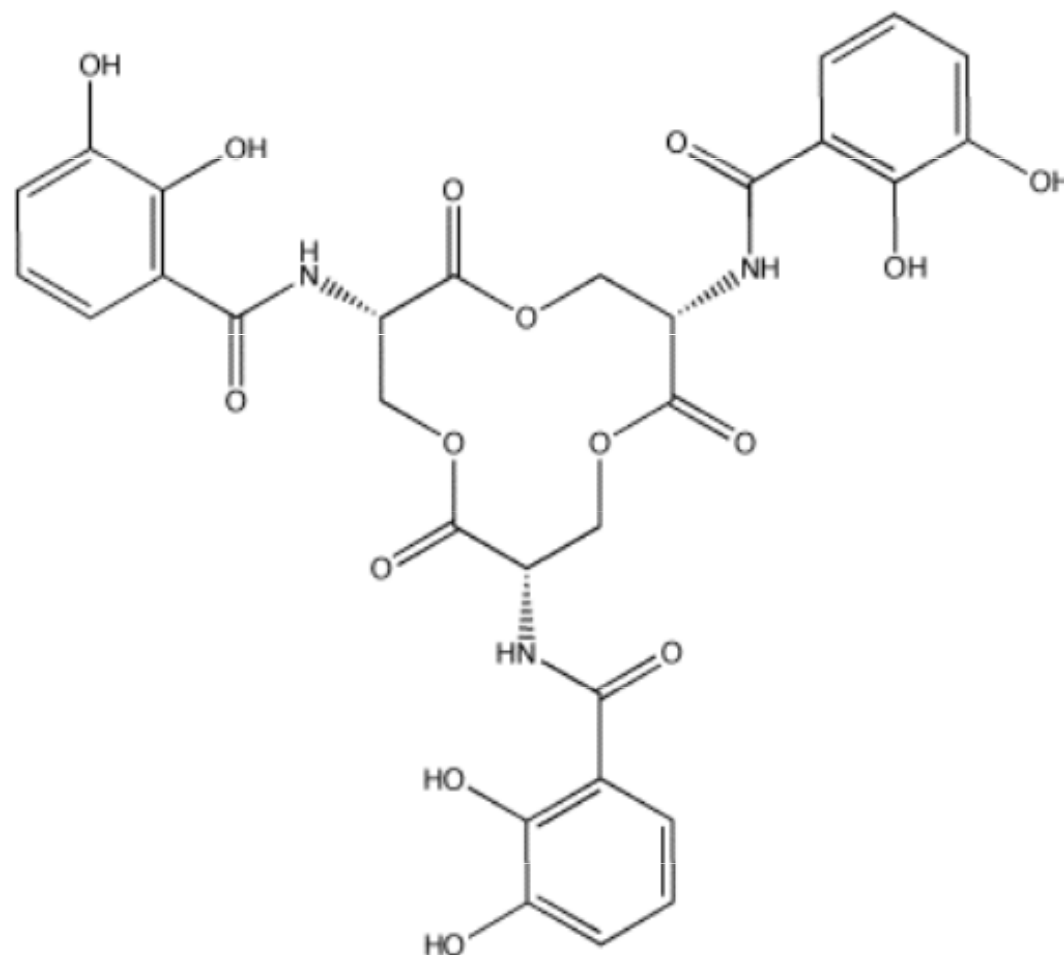
Teorie HSAB dobře popisuje výběr ligandů k centrálním částicím v komplexních (koordinačních) sloučeninách. Obecně platí, že centrální částice (atom přechodného kovu, případně jeho kation) je Lewisovou kyselinou a ligandy pak Lewisovými zásadami. Stabilní jsou takové komplexy, v nichž se váže tvrdá Lewisovou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

HARD Acids	BORDERLINE Acids	SOFT Acids
H^+ $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ $Be^{+2} > Mg^{+2} > Ca^{+2} > Sr^{+2} > Ba^{+2}$ $Al^{+3} > Ga^{+3}$ $Sc^{+3} > Y^{+3}; REE^{+3} (Lu^{+3} > La^{+3})$ $Ce^{+4} > Sn^{+4}$ $Ti^{+4} > Ti^{+3} > Zr^{+4} \sim Hf^{+4}$ $Cr^{+6} > Cr^{+3}; Mo^{+6} > Mo^{+5} > Mo^{+4};$ $W^{+6} > W^{+4}; Nb^{+5}, Ta^{+5}, Re^{+4};$ $Re^{+6} > Re^{+4}; V^{+6} > V^{+5} > V^{+4}$ $Mn^{+4}; Fe^{+3}; Co^{+3}; As^{+5} \sim Sb^{+5}$ $Th^{+4}; U^{+6}; U^{+4}$ $PGE^{+5} > PGE^{+4}$	$Fe^{+2} > Mn^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2} >$ $Cu^{+2}, Zn^{+2}, Pb^{+2}, Sn^{+2},$ $As^{+3}, Sb^{+3}, Bi^{+3}$	$Au^+ > Ag^+ > Cu^+ >$ $Hg^{+2} > Cd^{+2}$ $Pt^{+2} > Pd^{+2} > \text{other PGE}^{+2}, Tl^{+3} > Tl^+$
Bases	Bases	Bases
$F^- > H_2O, OH^-, O^{-2}; NH_3 > NO_3^-;$ $CO_3^{-2} > HCO_3^{-2} > SO_4^{-2} > HSO_4^{-1};$ $PO_4^{-3} > HPO_4^{-2} > H_2PO_4^-;$ Carboxylates (acetate, oxalate, etc) $MoO_4^{-2} > WO_4^{-2}$	Cl^-	$I^- > Br^-, CN^-; CO;$ $S^{-2} > HS^{-1} > H_2S;$ Organic phosphines (R_3P), organic thiols (RP); polysulphide, thiosulphate, sulphite $HSe^-, Se^{-2}, HTe^-, Te^{-2};$ $AsS_2^-; SbS_2^-$

Příklad

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

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



Teorie HSAB a toxikologie

