

Mineralogie I

Pro 1. ročník odborné geologie
přednáší Václav Vávra

Krystalová chemie

Krystalová chemie (chemická krystalografie)

Krystalová chemie (krystalochemie, chemická krystalografie) se zabývá stavbou pevných látek z hlediska chemických zákonitostí. Je podpůrnou disciplínou pro řadu oborů, např. fyziku pevných látek nebo mineralogii.

Minerály můžeme chápat jako chemické látky, jejichž složení se zpravidla snažíme zjistit. Chemické složení minerálů je jednou z jejich základních charakteristik a odvozují se od něho fyzikální vlastnosti. Fyzikální vlastnosti však nezávisí pouze na chemickém složení, ale i na geometrickém uspořádání atomů a ionů ve struktuře, na vazbě mezi nimi a na celkovém uspořádání elektrostatických sil ve struktuře. Krystalová chemie je obor, který nám umožňuje tyto zákonitosti studovat.

Základní stavební částice hmoty

- ✓ antičtí „atomisté“ měli představu, že dělení látky do nekonečna není možné a definovaly nejmenší nedělitelné částice – atomy.
- ✓ potvrzení této filosofické teorie přinesl až výzkum z konce 19. století. Byla potvrzena existence atomu, který se dále skládá z elementárních částic – protonu, neutronu a elektronu.
- ✓ během 20. století byla objevena řada dalších částic a s nimi souvisejících zákonitostí.
- ✓ ve 30. letech byla předpokládána a později objevena forma antičástic. Částice a antičástice představují dvě zrcadlové částice o stejné hmotnosti, ale s opačným elektrickým nábojem, momentem magnetického pole a některých kvantových čísel. První objevenou antičásticí byl v roce 1932 pozitron – kladný elektron.

Základní stavební částice hmoty

Elementární částice se třídí podle řady kritérií. Velkou skupinu tvoří tzv. hadrony, tj. částice, které mezi sebou působí silnými, jadernými silami. Hadrony jsou částice složené z kvarků, kterých se rozeznává šest – d, u, s, c, b, t (down, up, strange, charm, beauty, truth). Druhou velkou skupinu tvoří leptony, které mezi sebou působí slabými silami a jsou považovány za částice bez jakékoliv struktury.

Z jiného pohledu se mohou částice dělit podle hodnoty spinového čísla. Částice, jejichž spin lze vyjádřit polocelým číslem, jsou fermiony a podřizují se Pauliho principu, zatímco částice s celočíselným spinem jsou bosony a Pauliho principem se neřídí.

Většina těchto částic je nestabilních a jejich životnost se počítá zpravidla v nanosekundách. O jejich existenci víme pouze nepřímo, na základě účinků na ostatní částice.

Atom a jeho stavba

Atom je nejmenší část hmoty, která je schopna podržet si charakteristiky prvku. Skládá se z velmi malých částic, které tvoří jednak atomový obal a označují se jako elektrony a jednak jádro atomu a označují se jako nukleony. Jelikož je atom v základním stavu elektricky neutrální, musí být počet protonů s jednotkovým kladným nábojem stejný, jako počet elektronů s jednotkovým záporným nábojem.

Převážná většina hmotnosti atom je soustředěna do jeho jádra, protože hmotnost elektronu je pouhá $1/1837$ hmotnosti protonu. Ačkoliv jsou elektrony i jádro velmi malé, díky velmi rychlému pohybu elektronů kolem jádra, je výsledný rozměr atomu až 100 tisíckrát větší než je rozměr jádra. Velikost atomu je taková, že ho můžeme zaznamenat pomocí maximálního zvětšení na transmisním elektronovém mikroskopu - jako příklad uveďme atom vodíku, který má poloměr $0,46 \text{ \AA}$ (tj. 10^{-10} m) nebo atom cesia s poloměrem $2,72 \text{ \AA}$. Pro srovnání uveďme, že lidské oko je schopno rozlišit zrnka o velikosti $0,07 \text{ mm}$ a pod optickým mikroskopem můžeme za ideálních podmínek rozeznávat předměty o rozměru rovném polovině vlnové délky použitého světla, tj. něco kolem $2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$.

Hmotnost atomu, Avogadrova konstanta

Atom je hmotná částice a s jeho hmotností úzce souvisí atomová hmotnostní konstanta m_u , která je definována jako 1/12 klidové hmotnosti nuklidu uhlíku $^{12}_6\text{C}$. Od této konstanty se odvozují veškeré relativní atomové hmotnosti prvků A_r a relativní molekulové hmotnosti molekul M_r .

Klíčem ke stanovení hmotností a velikostí atomů je Avogadrova konstanta ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Její hodnota odpovídá jednomu molu, tj. tolika atomům, kolik jich obsahuje nuklid uhlíku $^{12}_6\text{C}$ o hmotnosti 0,012 kg.

Rozměr Avogadrovy konstanty lze ukázat na několika příkladech. Budeme-li kapku vody o objemu 1 mm³ odpařovat rychlostí milion molekul za sekundu, vydrží nám tato činnost asi milion let.

Nalijeme-li do světového oceánu (objem oceánů je asi 10¹⁵ l) jeden litr označených molekul vody, nalezneme po důkladném promíchání v každém litru 30 miliard našich molekul.

Jádro atomu I

Jádro atomu se skládá z nukleonů – protonů a neutronů. Každý proton nese jednotkový pozitivní náboj, neutron je elektricky neutrální. Mezi oběma částicemi se uplatňují obrovské přitažlivé síly na krátké vzdálenosti.

Při vzniku atomového jádra z protonů a neutronů se uvolňuje vazebná energie jádra. Tento proces probíhá např. ve Slunci. Jádro atomu je rovněž charakterizováno specifickou vazebnou energií, tj, energií připadající na jeden nukleon. Velikost této energie je závislá na hmotnostním čísle A . Nejvyšší hodnoty energie nukleonů (8,7 MeV) mají stabilní jádra v oblasti triády Fe.

Většina stabilních jader obsahuje sudý počet částic. Některá jádra mají tzv. „magický“ počet částic (2, 4, 20, 28, 50, 82, 126) a vyznačují se zvýšenou specifickou vazebnou energií. U lehkých prvků jsou stabilní jádra se stejným počtem protonů a neutronů, těžší prvky mají zpravidla vyšší počet neutronů vzhledem k počtu protonů.

Jádro atomu II

Základní rozdíl mezi atomy jednotlivých prvků spočívá v elektrickém náboji jádra. Pozitivní náboj odpovídá počtu protonů a tento počet je roven počtu elektronů (v elektricky neutrálním atomu) a označuje se jako *atomové (protonové) číslo Z*. Součet protonů a neutronů udává charakteristickou hmotnost - *hmotnostní číslo atomu A* daného prvku. Prvek, složený z atomů, které se vyznačují stejným atomovým a hmotnostním číslem, se označuje jako nuklid.

Částice prvku se stejným atomovým, ale odlišným hmotnostním číslem (s rozdílným počtem neutronů) se označují jako izotopy. Izotopy jednoho prvku mají stejné chemické a velmi podobné fyzikální vlastnosti. Jako příklad uveďme kyslík, který má osm protonů ($Z = 8$) a může existovat ve formě tří izotopů:

- ^{16}O obsahuje 8 neutronů (nejběžnější izotop kyslíku)
- ^{17}O obsahuje 9 neutronů
- ^{18}O obsahuje 10 neutronů

Radioaktivita

Jádra atomů jsou často nestabilní útvary, které se mohou samovolně nebo působením vnějších sil měnit. Samovolný rozpad atomových jader s nevýhodným poměrem neutronů a protonů se projevuje jako přírodní radioaktivita. Tento proces je doprovázen zářením alfa (heliová jádra), beta (svazek elektronů nebo pozitronů) a gama (krátkovlnné záření).

Rychlost rozpadu jádra atomu je pro daný prvek konstantní a není ovlivněna vnějším prostředím. Radioaktivní rozpad je definován počtem jader, která se rozpadnou za určitý časový úsek. Pro daný prvek je základní charakteristikou rozpadová konstanta.

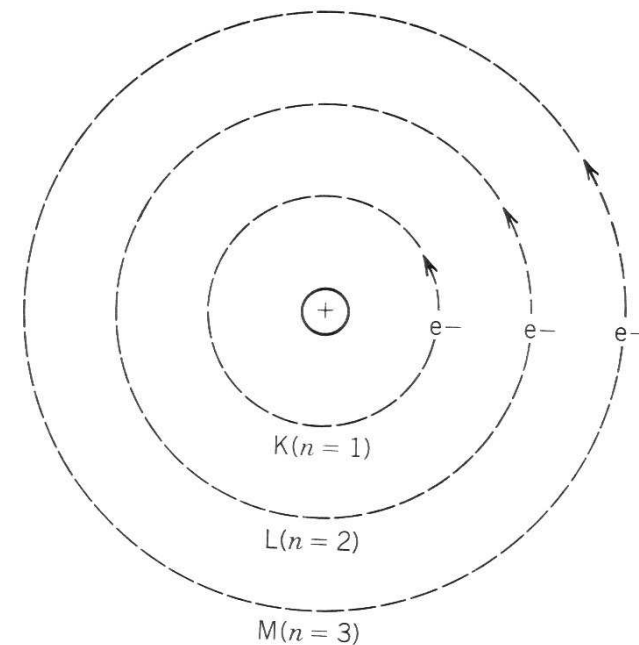
Měřítkem stability radioaktivního prvku je doba τ , za kterou se rozpadne právě polovina jader (poločas rozpadu). Poločasy rozpadu jader radioaktivních prvků se pohybují od zlomků vteřin až po desítky miliónů let.

Atomový obal

Atomový obal je objemem nejrozsáhlejší část atomu, ale z hlediska hmotnosti atomu zcela zanedbatelná. Z hlediska interakcí mezi atomy a následně pravidelného uspořádání částic v prostoru má atomový obal naprosto nezastupitelnou úlohu. Pro pochopení a vysvětlení souvisejících jevů bylo v průběhu let vytvořeno několik modelů atomu.

Bohrův model atomu

První akceptovatelný obraz atomu předložil v roce 1913 Niels Bohr. Odvodil, že se elektrony jednotlivých prvků vyskytují na specifických energetických hladinách v různé vzdálenosti od jádra. Předpokládal, že pokud elektron absorbuje energii, přejde do vyšší energetické hladiny a pokud energii ztratí klesne do nižší energetické hladiny. Byl vyvozen závěr, že se elektrony vyskytují pouze na diskrétních (kvantovaných) hladinách.



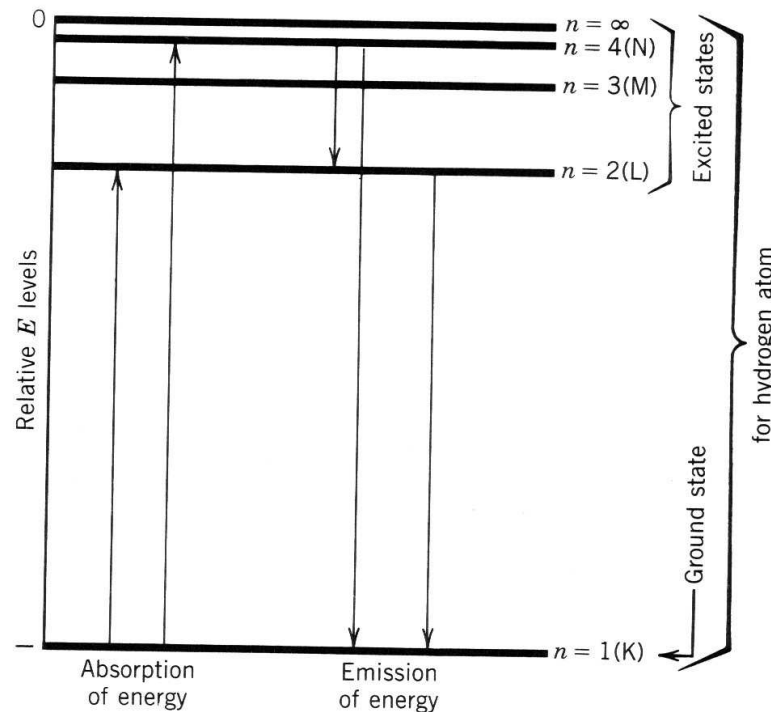
Bohrův model atomu

Pro energii emitovaného záření platí vztah

$$E = hc / \lambda$$

kde E je energie, c rychlost světla, h Planckova konstanta a λ vlnová délka emitovaného záření.

V chemických prvcích s více než jedním elektronem jsou elektrony rozříděny do slupek označených n ($n = 1, n = 2, \dots$), kde n je hlavní kvantové číslo. Jednotlivé slupky se označují K, L, M, atd.



Schrödingerův model atomu

Ačkoliv Bohrov model atomu získal široké uznání, nedokáže vysvětlit řadu důležitých jevů. Nelze ho např. aplikovat na složitější atomy.

V roce 1923 fyzik Louis-Victor de Broglie demonstroval, že elektrony kromě svých vlastností částicových, mají i vlastnosti odpovídající vlnám. Vlnovou délku částice s hmotností m a rychlostí v , lze vyjádřit:

$$\lambda = h / mv,$$

kde h je Planckova konstanta.

Narozdíl od makroskopických těles, u kterých jsou jejich vlnové vlastnosti zanedbatelné, je nemožné přesně lokalizovat elektrony s vlnovými vlastnostmi v určitém prostoru. Tato představa, vyjádřená principem neurčitosti, byla uvedena Wernerem Heisenbergem. Podle něho nemůže být pohyb elektronů kolem jádra dostatečně popsán pomocí kruhového ani eliptického orbitalu. Platí, že čím přesněji stanovíme polohu částice v prostoru, tím větší chyby se dopouštíme ve stanovení hybnosti a naopak. Fyzikální jevy v mikrosystémech je tedy možné popsat pouze s určitou pravděpodobností.

Schrödingerův model atomu

V roce 1926 uvedl nový atomový model Erwin Schrödinger a vyjádřil ho jako vlnovou rovnici. V této rovnici je elektron popsán vlnovou funkcí a teoretický model je založen na kvantových vlastnostech energie, tzn. vychází z teorie kvantové mechaniky. Schrödingerova rovnice vyjadřuje pravděpodobnost přítomnosti elektronu v daný čas na daném místě vzhledem k hmotnosti a potenciální energii částice v tomtéž čase a místě.

Schrödingerovu rovnici lze vyjádřit např.:

$$\nabla^2\psi + (8\pi^2m/h^2)(E-V)\psi = 0,$$

kdy výraz $\nabla^2\psi$ souvisí s pravděpodobností výskytu elektronu v prostoru.

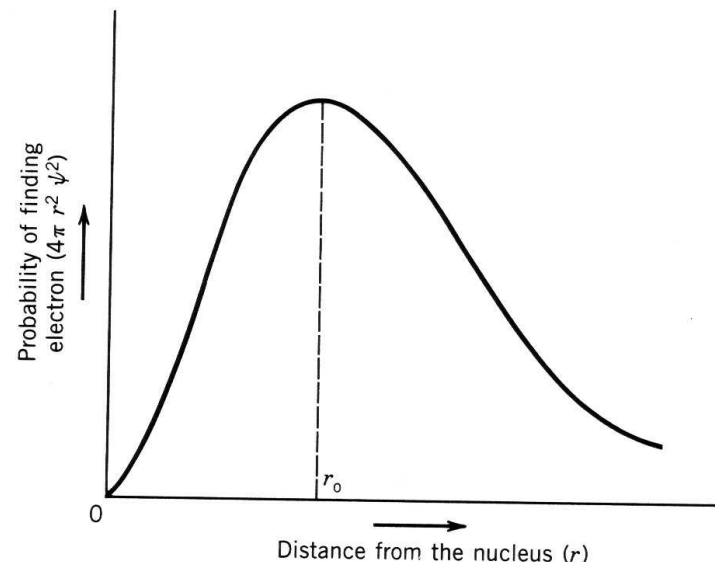
Atomové orbitaly

Pro stanovení pozice elektronů v prostoru je potřeba znát vlnovou funkci, která je určena třemi kvantovými čísly - hlavní kvantové číslo n , vedlejší kvantové číslo l a magnetické kvantové číslo m . Jsou jimi definovány tzv. atomové orbitaly.

Hlavní kvantové číslo (n) je funkcí vzdálenosti elektronu od jádra.

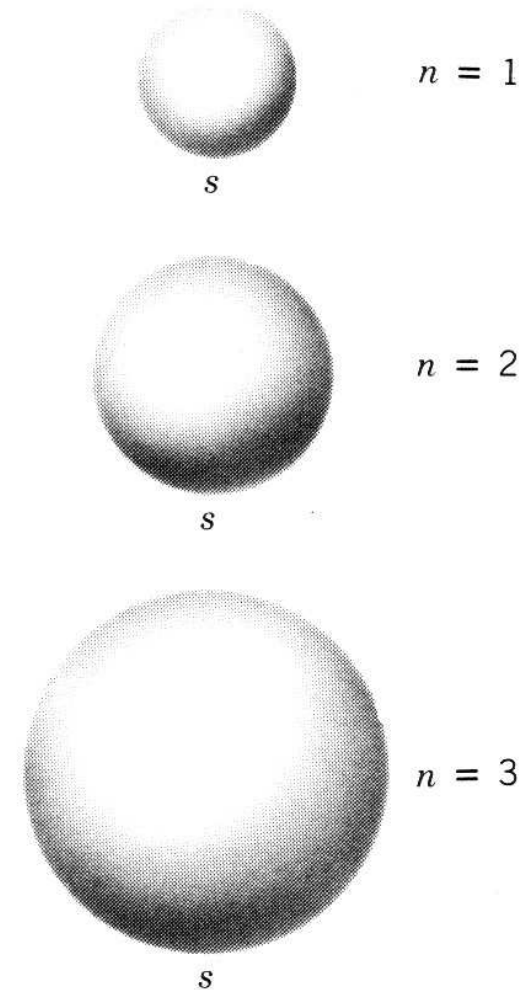
Pravděpodobnost přítomnosti elektronu ve vzdálenosti r od jádra je dána tzv. radiální částí vlnové funkce : $4\pi r^2 \psi^2$.

Pro s - orbital atomu vodíku platí následující obrázek.



Atomové orbitaly

Hlavní kvantové číslo odráží efektivní poloměr elektronového orbitalu a může nabývat pouze pozitivních celých hodnot od 1 do nekonečna. Zároveň se zde charakterizují energetické hladiny (vrstvy) v atomu. Čím vyšší hodnota n , tím vyšší je energetická úroveň odpovídající hladiny. Podobně jako v Bohrově modelu $n = 1$ definuje K hladinu, $n = 2$ definuje L hladinu atd. Hodnota n určuje také umístění prvku v rádcích periodické tabulky.



Atomové orbitály

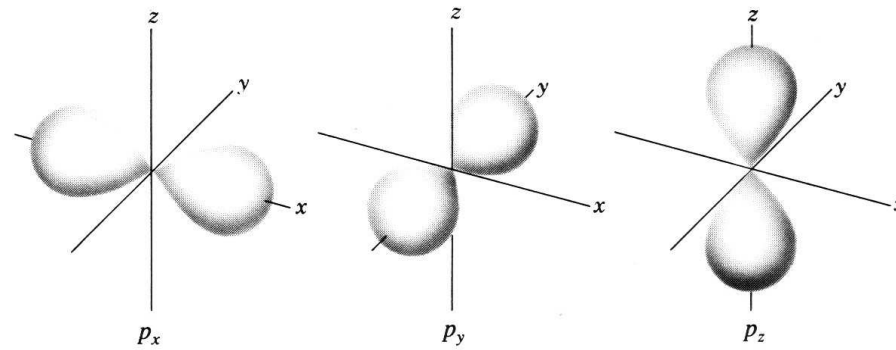
Vedlejší kvantové číslo (l) je definováno tzv. úhlovou částí vlnové funkce a určuje obecný tvar oblasti, ve které se elektron pohybuje (určuje tvar orbitalu) a zároveň určitý stupeň jeho energie. Pro danou energetickou hladinu může l nabývat hodnot 0, 1, 2, ... $n - 1$. Např. pro K hladinu ($n = 1$) je jediná možná hodnota $l = 0$; pro $n = 2$ může být hodnota $l = 0$ a 1.

Pro označení l hodnoty se používají písmena podle tohoto klíče: $l = 0$ (s); $l = 1$ (p); $l = 2$ (d); $l = 3$ (f). Tvar s - orbitalu je přibližně kulový, další orbitály mají komplikovanější tvary. Při označování podslupek se používá číslo n ve spojení s označením tvaru orbitalu (např. 2s je označení podslupky v druhé hladině s $l = 0$).

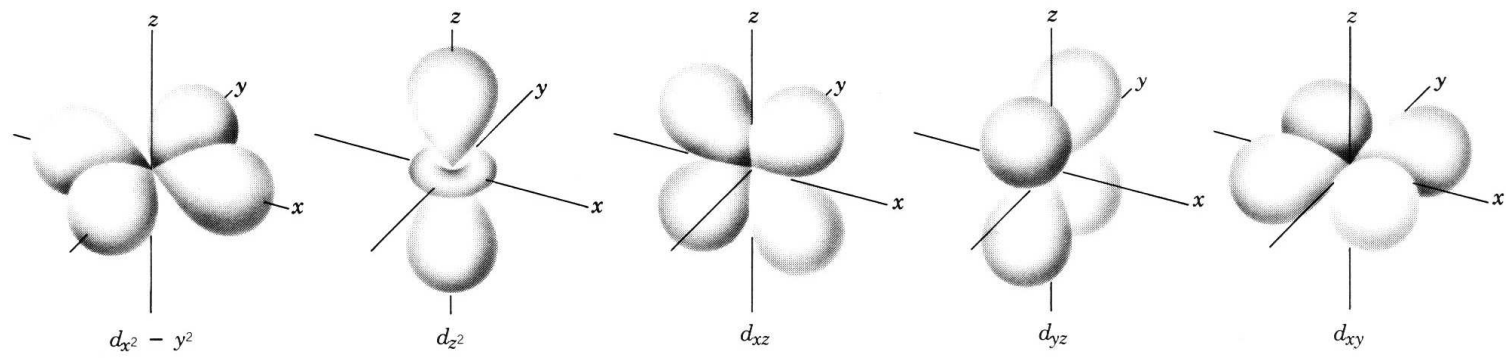
Rozložení jednotlivých orbitalů v prostoru je určeno radiální a úhlovou částí vlnové funkce. Kvantová čísla n a l udávají počet uzlových ploch, na kterých vlnová funkce mění znaménko a pravděpodobnost výskytu elektronu je zde nulová.

Atomové orbitály

Tvary atomových orbitalů definované vedlejším kvantovým číslem l pro vodíkový atom.



(b)



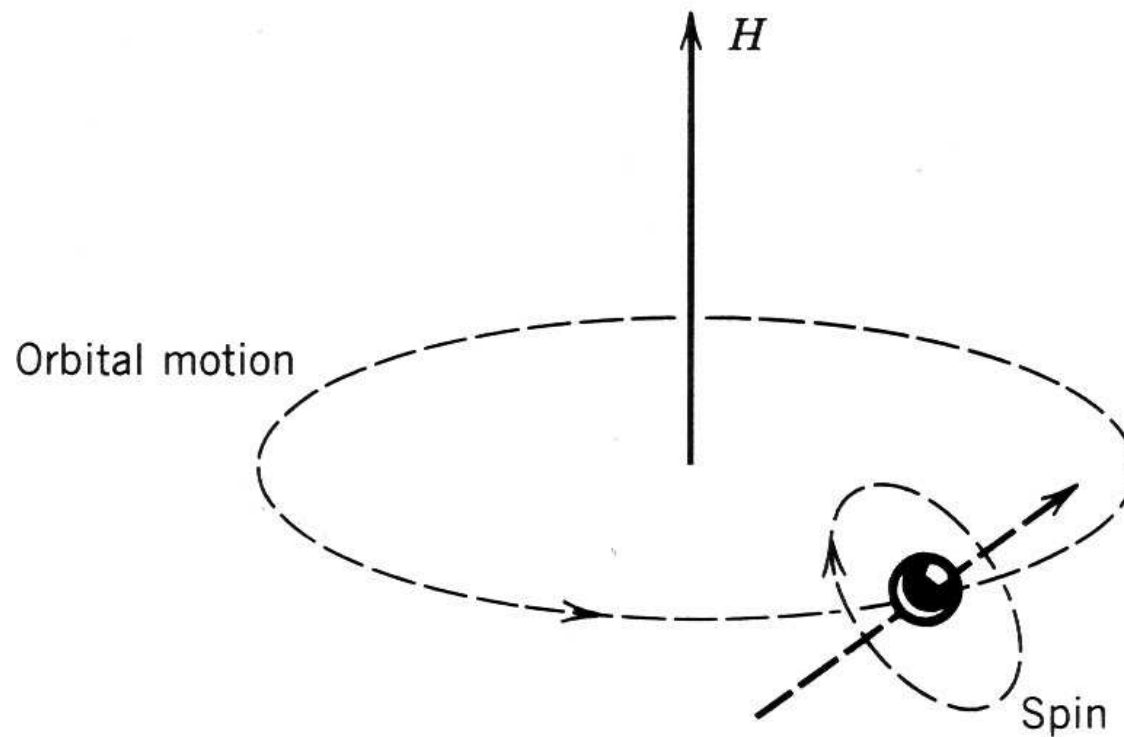
Atomové orbitaly

Magnetické kvantové číslo (m) vymezuje orientaci a tvar každého typu orbitalu. Má celočíselnou hodnotu v rozmezí hodnot $-l$ až $+l$. Je-li $l = 0$, je dovolena jediná hodnota $m = 0$; tím se míní, že podslupka s má pouze jeden orbital.

K uvedeným třem kvantovým číslům, která jsou nezbytná k řešení vlnové rovnice, přibývá ještě čtvrté - *spinové kvantové číslo*. To definuje směr rotace elektronu v prostoru. Jelikož jsou jen dvě možnosti, jak může elektron rotovat, nabývá toto číslo hodnot $+1/2$ a $-1/2$. Otáčející se elektron se chová jako magnet a může vyrábět magnetické pole.

Různé směry rotace se v textu nebo na obrázcích obvykle značí šipkami \uparrow nebo \downarrow . Dva elektrony spárované ve stejném orbitalu mají směr otáčení navzájem opačný - jejich magnetický moment se tak ruší, zatímco skutečný celkový magnetický moment je výsledkem přítomnosti nespárovaných elektronů ve vnějších orbitalech.

Spinový pohyb elektronu na atomovém orbitalu, jehož výsledkem je směr magnetického pole H .



Pauliho vylučovací princip

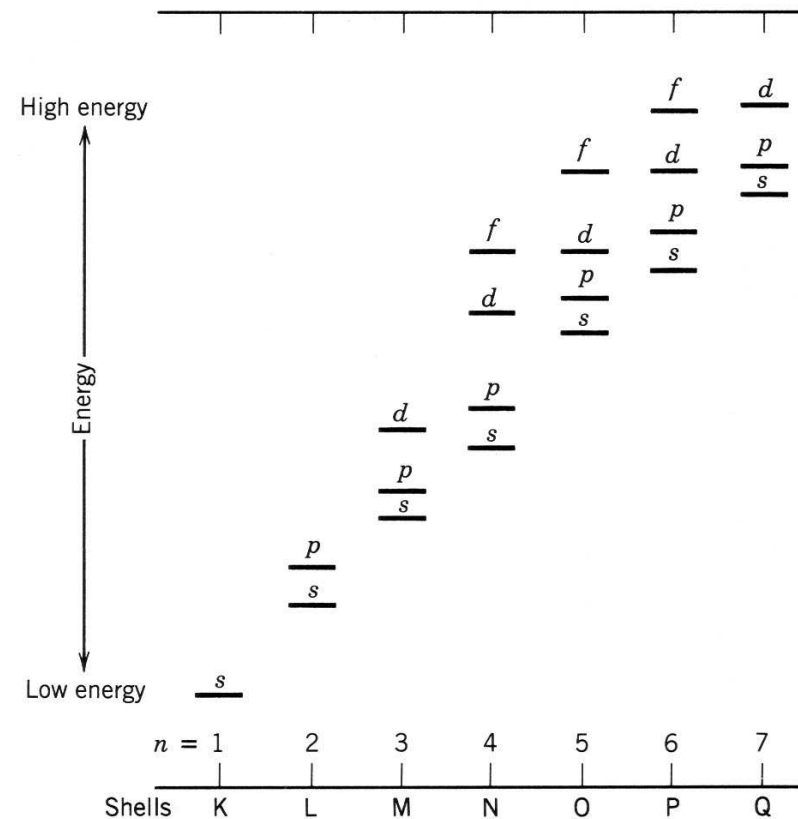
Existují jistá omezení v hodnotách kvantových čísel, která jsou definována Pauliho vylučovacím principem. Podle tohoto principu nemohou v atomu existovat dva elektrony, jejichž kvantová čísla budou stejná. Toto pravidlo omezuje počet elektronů v daném orbitalu na dva, s opačným spinovým kvantovým číslem – taková dvojice se pak označuje jako *párové elektrony*. Maximální počet elektronů v jednotlivých vrstvách je $2n^2$. Maximální počty jsou pro jednotlivé vrstvy následující: K – 2 elektrony, L – 8 elektronů, M – 18 elektronů a N – 32 elektronů.

Shell and Main Energy Levels (n)	Energy Sublevels	Number of Orbitals		Maximum Number of Electrons	
K ($n = 1$)	1s ($l = 0$)	1	1	2	2
L ($n = 2$)	2s ($l = 0$)	1	4	2	8
	2p ($l = 1$)	3		6	
M ($n = 3$)	3s ($l = 0$)	1	9	2	18
	3p ($l = 1$)	3		6	
	3d ($l = 2$)	5		10	
N ($n = 4$)	4s ($l = 0$)	1	16	2	32
	4p ($l = 1$)	3		6	
	4d ($l = 2$)	5		10	
	4f ($l = 3$)	7		14	
O ($n = 5$)	5s ($l = 0$)	1	16	2	50*
	5p ($l = 1$)	3		6	
	5d ($l = 2$)	5		10	
	5f ($l = 3$)	7		14	
P ($n = 6$)	6s ($l = 0$)	1	3	2	72*
	6p ($l = 1$)	3		6	
	6d ($l = 2$)	5		10	
Q ($n = 7$)	7s ($l = 0$)	1		2	98*

*This number is not reached in naturally occurring atoms.

Výstavbový princip

Jako výstavbový princip se označuje myšlený postup obsazování atomů do jednotlivých atomových orbitalů podle jejich rostoucí energie v souladu s Pauliho vylučovacím principem a to až do okamžiku, kdy je vyrovnán kladný náboj jádra. Tím získáme elektronovou konfiguraci daného atomu. Symbolika používaná pro vyjádření elektronové konfigurace atomu je taková, že symbol každého orbitalu má exponent, který označuje počet elektronů přítomných v orbitalu. Symbolika pro atom křemíku ($Z = 14$) je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.



Hundovo pravidlo

Pravidla pro obsazování elektronů do orbitalů s degenerovanou energetickou hladinou platí Hundovo pravidlo. V atomu v základním stavu obsazují elektrony degenerované orbitály tak, že dříve než začnou vznikat párové elektrony, je co nejvíce orbitalů obsazeno jedním elektronem. Nepárové elektrony v degenerovaném orbitalu mají souhlasný spin, protože v tomto případě je energie jejich vzájemné interakce nejvýhodnější.

Rozdělení prvků podle elektronové konfigurace

Periodická tabulka prvků je organizována tak, že vertikální sloupce obsahují atomy, v jejichž vnější slupce je stejný počet elektronů, který odpovídá římskému číslu sloupce. Např. prvky v prvním sloupci I ($Z = 1, 3, 11, 19, 37, 55, 87$) mají ve valenčním s-orbitálu pouze jeden elektron.

Horizontální řady, číslované 1, 2, .. 7, jsou ekvivalentní slupkám K, L, M, V pořadí zleva doprava je vnější slupka (valenční sféra) postupně zaplňována, počínaje s - orbitalem a dále p - orbital atd. Atomy se $Z = 21 - 30$ (4. řada), $Z = 39 - 48$ (5. řada) a $Z = 57 - 80$ (6. řada) jsou označovány jako přechodné (tranzitní) prvky, protože orbitalové elektrony, přítomné od vápníku ($Z = 20$) v nadbytku, zaplňují vnitřní slupky.

Vzácné plyny jsou atomy, které mají ve všech orbitalech úplný počet elektronů.

Nepřechodné prvky jsou atomy, které mají vnitřní orbitály beze zbytku zaplněné a obsazují se pouze s- a p-orbitály n-té vrstvy. Konfigurace vnějších vrstev je pak od $(ns)^1$ po $(ns)^2(np)^5$. Atomy se zaplněnými s orbitály se označují jako *s-prvky*, atomy se zaplněnými p orbitály jako *p-prvky*. Chemické vlastnosti těchto prvků je řízeno snahou odevzdat, přijmout nebo sdílet elektrony tak, aby jejich elektronová konfigurace dosáhla konfigurace nejbližšího vzácného plynu.

Rozdělení prvků podle elektronové konfigurace

Přechodné prvky jsou atomy, které mají po určitou n -tou vrstvu obsazené s -orbitaly a od vrstvy $n-1$ obsazují i d -orbitaly. Celkem jsou čtyři řady přechodných prvků, které obsazují $3d$ (první prvek Sc), $4d$ (Y), $5d$ (La) a $6d$ (Ac) orbitaly.

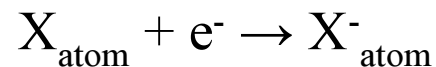
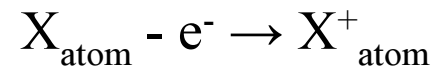
Vnitřně přechodné prvky jsou atomy, které mají tři od jádra nejvzdálenější vrstvy zcela obsazené a obsazují f -orbitaly vrstvy $n-2$. Obsazují se orbitaly $4f$ (lantanoidy) a $5f$ (aktinoidy).

Z uvedených skutečností vyplývá, že periodická tabulka dobře postihuje základní chemické vlastnosti prvků, které jsou závislé především na vnějších (valenčních) elektronech. Právě tyto elektrony jsou dostupné pro chemické vazby. Výsledkem podobnosti chemického charakteru (díky podobnosti vnější elektronové konfigurace) je podobnost chování prvků, které pak můžeme nalézt v podobných krystalografických pozicích různých minerálů.

Iony , vznik ionu

Většinu prvků periodické tabulky lze rozdělit do dvou skupin: jedny mají tendenci odevzdat elektron a druhé naopak jsou schopny elektron přijmout. Ty prvky, které elektron darují se označují jako kovy a ty, které elektron přijímají, jako nekovy.

Pokud atom odevzdá jeden nebo více elektronů, vzniká kation, pokud jeden nebo více elektronů přijme, vznikne anion podle schématu:



Aby mohli podobné procesy probíhat, je zapotřebí určité množství energie.

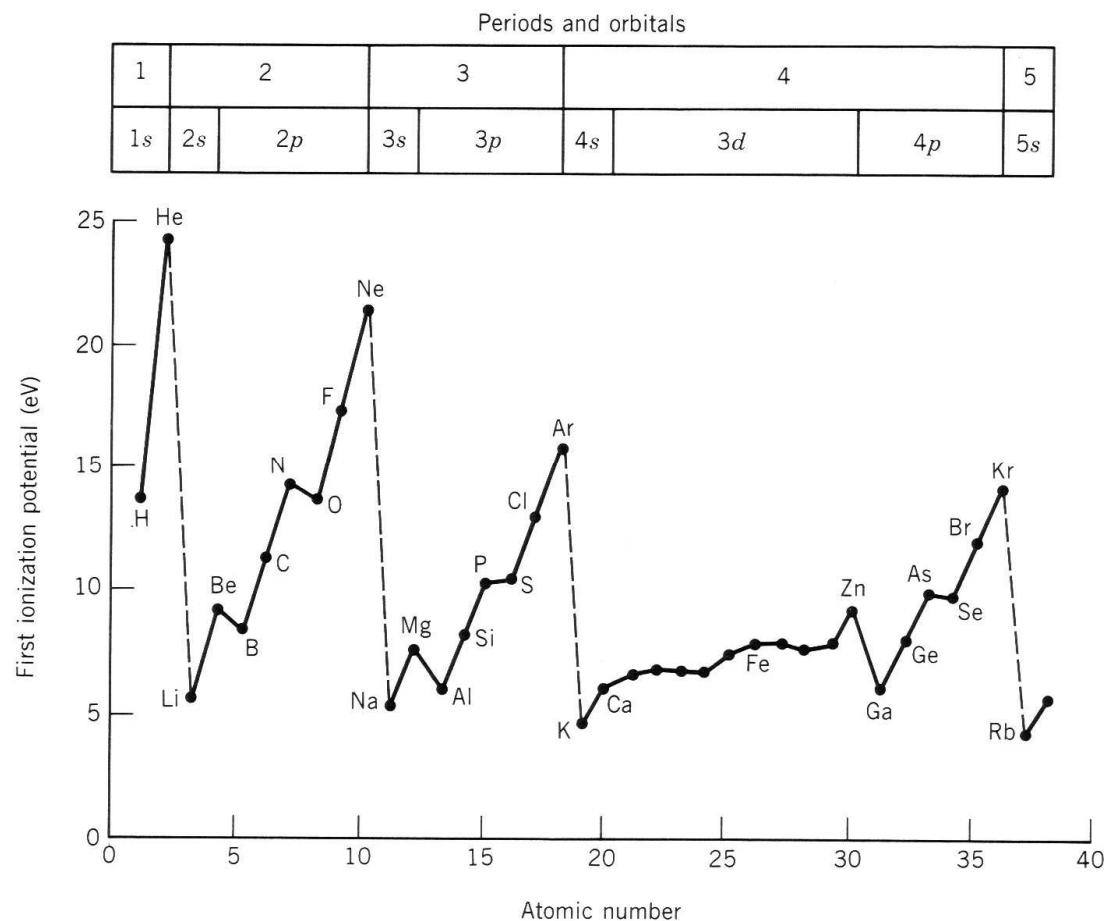
Ionizační energie

Energie, potřebná k uvolnění nejslaběji vázaného elektronu z neutrálního atomu v plynném stavu, je označována jako první ionizační energie. Její hodnota vyjadřuje, jakou silou přitahuje jádro neutrálního atomu elektron v částečně zaplněném orbitalu. Hodnota ionizační energie vzrůstá s atomovým číslem v rámci každé periody. Tento vzrůst odpovídá postupnému zaplňování elektronových orbitalů a vyjadřuje odpor atomu vůči ztrátě elektronu z orbitalu, který je kompletně zaplněn. Nejvyšší hodnoty najdeme u vzácných plynů (He, Ne, Ar, Kr, Xe), naopak nejnižší hodnoty první ionizační energie mají alkalické kovy (Li, Na, K, Rb) - elektronová konfigurace inertních plynů je tedy mnohem stabilnější než konfigurace alkalických kovů.

Druhá ionizační energie (resp. třetí atd.) vyjadřuje energii potřebnou k vyjmutí dalšího elektronu z atomového obalu. Je mnohem vyšší než hodnota první ionizační energie. Čím méně elektronů má daný atom nebo ion, tím větší musí být energie potřebná k odtržení dalšího elektronu. Vzhledem k těmto vysokým energetickým bariérám, mají prvky v chemických reakcích tendenci ztrácet pouze elektrony z valenční vrstvy.

Ionizační energie

Prvky v prvním sloupci (Li, Na, K, ...) snadno ztrácejí jeden valenční elektron. Výsledkem je vznik jednomocného kationu Li^+ , Na^+ atd. Prvky druhého sloupce II (Be, Mg, Ca, ...) mají hodnoty ionizačních energií, které umožňují vznik dvojmocných kationtů Be^{+2} , Mg^{+2} atd. Některé prvky se vyskytují ve více mocenstvích (oxidačních stavech). Např. Fe může figurovat jako Fe^{+2} nebo jako více oxidované Fe^{+3} .



Elektronová afinita

Ionizační energie charakterizuje míru snadnosti, resp. nesnadnosti tvorby kationu. Elektronová afinita charakterizuje energii, která je spjata s tvorbou anionu. Je to energie uvolněná při vzniku anionu z atomu v plynném stavu. Obecně mají vysokou elektronovou afinitu atomy s elektronovou konfigurací s^2p^5 , které při přijetí elektronu dosáhnou stabilní konfigurace některého ze vzácných plynů.

Elektronegativita

Podle ionizační energie lze usuzovat na chemické vlastnosti prvku, což Linus Pauling rozpracoval v pojmu *elektronegativita*. Je to vlastně míra schopnosti atomu přitahovat elektrony do své vnější slupky. Tato schopnost se označuje bezrozměrným číslem, které se vypočte z vazebné síly mezi atomy v molekule. Prvky s nízkou elektronegativitou jsou dárci elektronu, zatímco prvky s vysokou hodnotou elektronegativity jsou příjemci elektronu.

Obecně lze říci, že vazebná síla (vazebná energie) mezi jádrem a prvním valenčním elektronem prvku (v dané grupě) klesá se stoupajícím objemem atomu; větší atomy poutají své valenční elektrony mnohem slaběji než atomy menší.

Pojem elektronegativity slouží k odhadu typu vazby mezi dvěma rozdílnými atomy. Prvky s velmi rozdílnými hodnotami elektronegativity mají tendenci vytvářet převážně ionové vazby, zatímco prvky s podobnou elektronegativitou tvoří vazby převážně kovalentní.

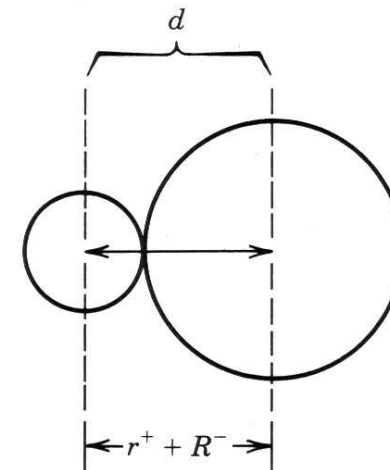
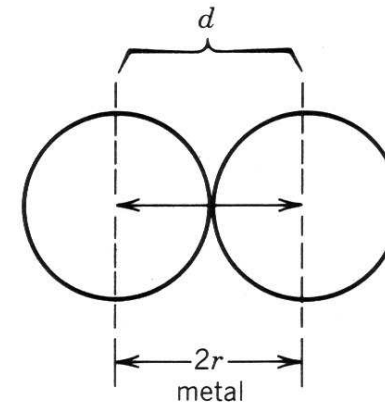
Atomový a ionový poloměr

Absolutní velikost atomů a ionů se těžko definuje, protože jejich experimentální měření je velmi obtížné.

Atomový poloměr se definuje jako poloměr maximální hustoty náboje vnější orbitalové slupky atomu.

Efektivní poloměr atomu nebo ionu však závisí na typu a počtu okolních atomů nebo ionů a na náboji atomu nebo ionu.

V krystalech, kde jsou navzájem vázány stejné atomy, lze poloměr jednotlivých atomů předpokládat jako jednu polovinu vazebné délky.



Atomový a ionový poloměr

V ionových krystalech, které se skládají z opačně nabitých ionů, je vzájemná vzdálenost součtem ionových poloměrů kationtu a aniontu. Tato vzdálenost je určena elektrostatickými silami. Mezi dvěma opačně nabitými iony existují přitažlivé elektrostatické síly, které jsou přímo úměrné součinu jejich nábojů a nepřímo úměrné čtverci vzdáleností středů ionů. To se uvádí jako Coulombův zákon:

$$F = k [(q^+) (q^-) / d^2],$$

kde F je přitažlivá síla mezi opačně nabitými ionty, q^+ a q^- jsou náboje ionů, d je vzdálenost mezi nimi a k je konstanta úměrnosti. Sílu lze také vyjádřit pomocí energie E .

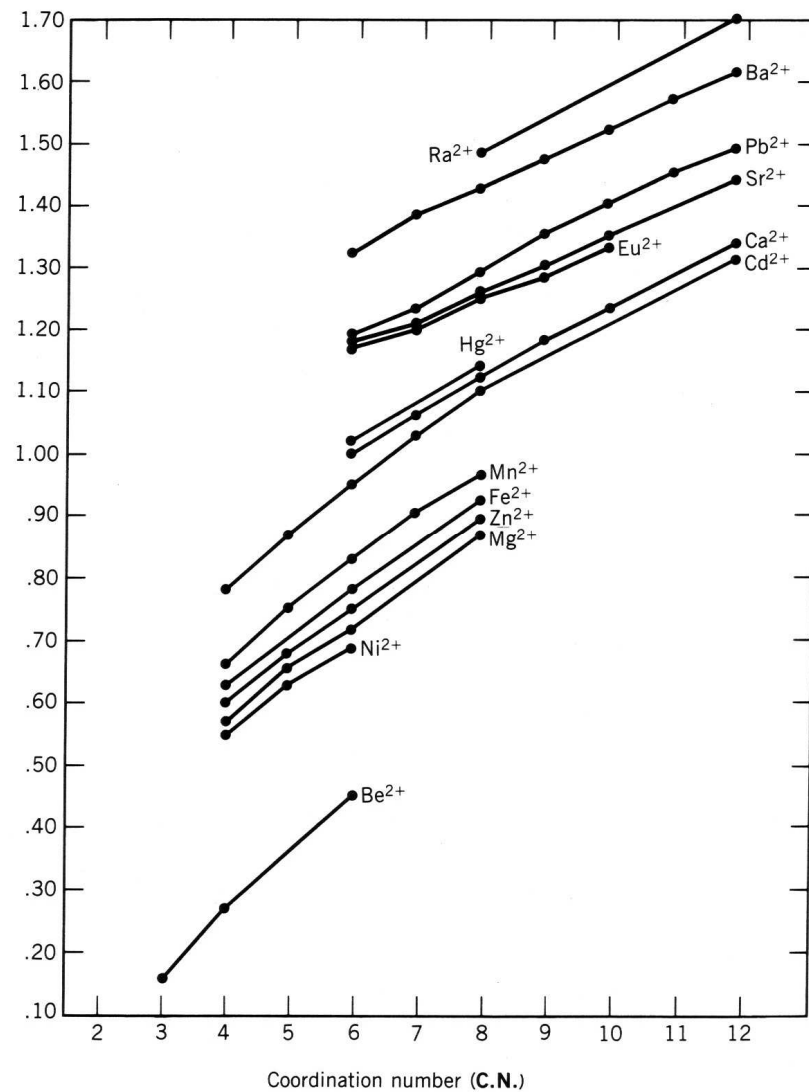
Atomový a ionový poloměr

Pokud je ionový poloměr jednoho z ionů znám z předchozích experimentů nebo měření, lze získat i poloměr dalšího ionu. Například známe-li poloměr O^{2-} v šestičetné koordinaci (1,4 Å), poloměry ostatních kationů které jsou ionově vázány s kyslíkem získáme odečtením hodnoty 1,4 Å od změřené vazebné délky kation - kyslík. Ionový poloměr každého ionu však nemusí být stálý a může se měnit od struktury ke struktuře. To bývá zpravidla způsobeno změnou typu vazby nebo změnou koordinačního čísla (počet částic v nejbližším okolí ionu).

Byla stanovena závislost poloměru některých ionů na koordinačním čísle (Shannon Prewitt, 1969). Např. ionový poloměr O^{2-} v závislosti na koordinačním čísle se pohybuje od 1,35 Å pro 2-četnou koordinaci až po 1,45 Å pro 8-četnou koordinaci. V této souvislosti se často používá termín efektivní ionový poloměr, protože uváděná data byla získána z velkého množství přesně proměřených struktur a dobře charakterizují skutečné vzdálenosti.

Atomový a ionový poloměr

Rovněž pro kationy platí vztah mezi ionovým poloměrem a koordinačním číslem - např. poloměr iontu K^+ může být 1,38 Å (6-četná koordinace), 1,51 Å (8-četná koordinace) a 1,59 Å (10-četná koordinace).



Atomový a ionový poloměr

Porovnáme-li poloměr atomu prvku v základním stavu s poloměrem ionu tohoto prvku zjistíme, že ionový poloměr kationu je značně menší. To je způsobeno ztrátou valenčních elektronů při vzniku kationu. Na druhé straně anion, jelikož elektrony přijímá, má hodnotu ionového poloměru vyšší než atom prvku v základním stavu.

Pravidelné změny v ionovém poloměru se odrážejí i v uspořádání prvků v periodické tabulce. Pro prvky jednoho sloupce vzrůstá ionový poloměr se vzrůstem atomového čísla. Např. ve sloupci II je nejmenší ion Be^{+2} (0,16 Å - 0,45 Å podle koordinace), zatímco největší rozměry má poslední prvek Ba^{+2} (1,35 - 1,61 Å podle koordinace).

Atomový a ionový poloměr

Pro kationy se stejnou elektronovou strukturou klesá ionový poloměr se vzrůstem náboje. Vezmeme-li např. kovové prvky 3. periody v 6-četné koordinaci, je poloměr Na^+ 1,02 Å a poloměr P^{+5} 0,38 Å.

Pro prvek který existuje v několika valencích (mocenstvích) platí, že čím vyšší je pozitivní náboj, tím menší je poloměr daného ionu. Příkladem je $\text{Mn}^{+2} = 0,83 \text{ Å}$, $\text{Mn}^{+3} = 0,65 \text{ Å}$, $\text{Mn}^{+4} = 0,53 \text{ Å}$.

Při kolísání rozměrů atomů a ionů jako funkce koordinačního čísla a typu vazby, mohou existovat i významné změny ve tvaru některých atomů či ionů. Velký počet okolních ionů (vyšší koordinační číslo viz dále) dává možnost centrálnímu ionu se více „roztáhnout“. Některé deformace tvaru mohou doprovázet zvětšení ionů - tento efekt je obecně označován jako polarizace a má velký význam v krystalových strukturách. Pokud je tvar a rozměr silně ovlivněn strukturou okolí, říkáme že ion má vysokou polaritu. Obecně patří mezi snadno polarizovatelné velké jednomocné anionty.

Koordinace iontů

Pokud opačně nabité iony tvoří krystalovou strukturu, ve které převažují elektrostatické vazebné síly, každý ion má tendenci obklopit se tolika iony opačného znaménka, kolik dovolí prostor. Jsou-li atomy vázány jednoduchými elektrostatickými silami, můžeme jejich tvar chápat jako přibližně kulový. Koordinující se iony jsou seskupeny kolem centrálního ionu tak, že jejich střed leží ve vrcholech myšleného koordinačního polyedru. Ve stabilní krystalové struktuře leží každý kation v přibližném středu koordinačního polyedru aniontů.

Koordinační číslo

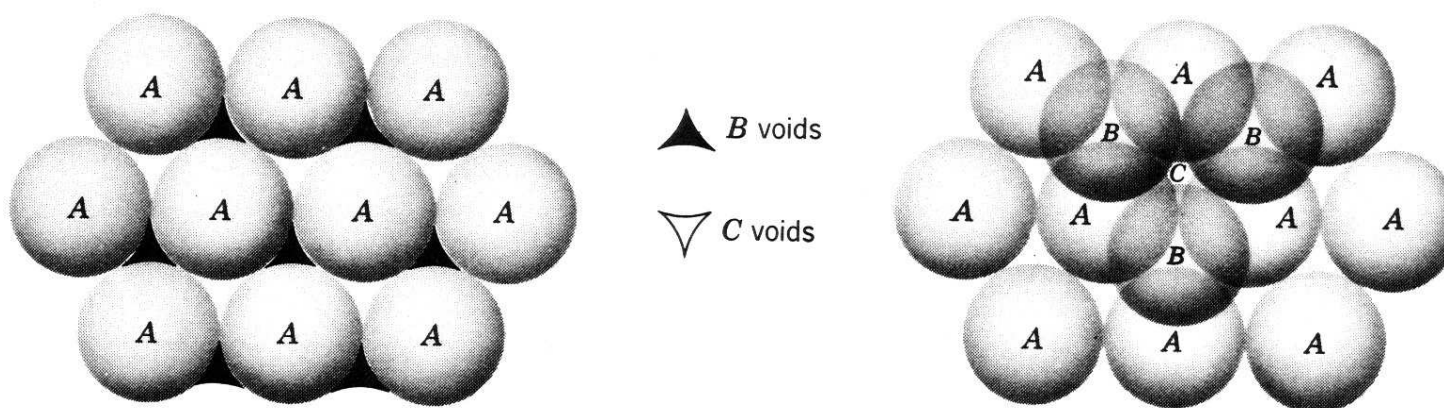
Počet anionů v koordinačním polyedru udává koordinační číslo kationu a s ohledem na daný anion je určeno jeho relativní velikostí. Stejně tak si můžeme představit aniony umístěné ve středu koordinačních polyedrů, které jsou tvořeny kationy.

Celkový počet ionů všech druhů ve stabilní ionové struktuře musí být takový, že krystal je navenek elektricky neutrální. Jinak řečeno celkový počet negativních a pozitivních nábojů si je roven.

Každý ion v krystalu ovlivňuje v určitém rozsahu jiné iony; nejsilnější vazby existují mezi nejbližšími iony. Říkáme, že tvoří první koordinační slupku. Geometrické uspořádání této slupky (a koordinační číslo) je funkcí relativní velikosti koordinačních ionů. Jelikož efektivní poloměr ionů není konstantní a závisí na řadě faktorů, nelze v reálné struktuře považovat atomy a iony za stabilní tvary s konstantními poloměry. Proto v neznámých strukturách používáme přibližné hodnoty velikosti částic pro určení přibližných meziatomových vzdáleností.

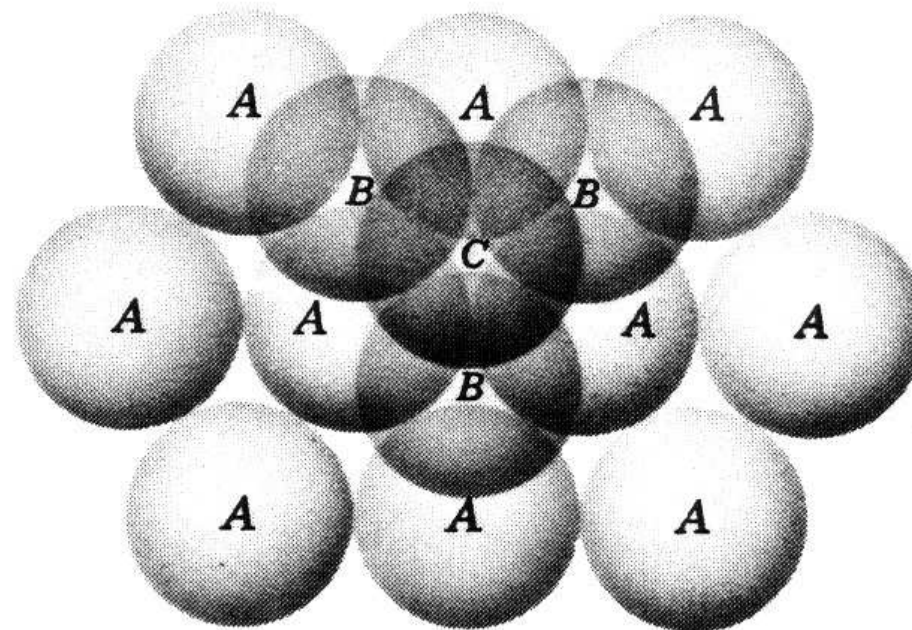
Uspořádání ionů v prostoru

Pokusíme-li se uspořádat v prostoru iony stejné velikosti co možná nejtěsněji, dojdeme pouze k dvěma možnostem, jak maximálně využít prostor. V obou případech je každý ion v kontaktu s dvanácti dalšími (koordinační číslo 12). Vybraný ion je obklopena šesti iony, které leží v téže rovině. Mezi iony lze rozlišit dva typy dutin (B a C) podle orientace jejich trojúhelníkového tvaru. Pokud je druhá vrstva nejtěsněji uspořádaných ionů položena nad dutiny B a třetí vrstvu uložíme nad druhou tak, že iony spočívají v dutinách druhé vrstvy nad iony A vrstvy první, získáme sekvenci ABA, která může být dále rozšiřována dalšími vrstvami za vzniku uspořádání ABABAB..., což se běžně označuje jako nejtěsnější hexagonální uspořádání ionů (zkratka hcp).



Uspořádání ionů v prostoru

Pokud vybereme při kladu třetí vrstvy dutiny ležící nad dutinami C první vrstvy, vytvoří se trojvrstevná sekvence ABCABC..., která se označuje jako nejtěsnější kubické uspořádání ionů (značení ccp).



Poměr ionových poloměrů

Relativní velikost ionů se obecně vyjadřuje jako poměr poloměrů $R_A : R_X$, kde R_A je poloměr kationu a R_X je poloměr anionu. Jako příklad uveďme halit:

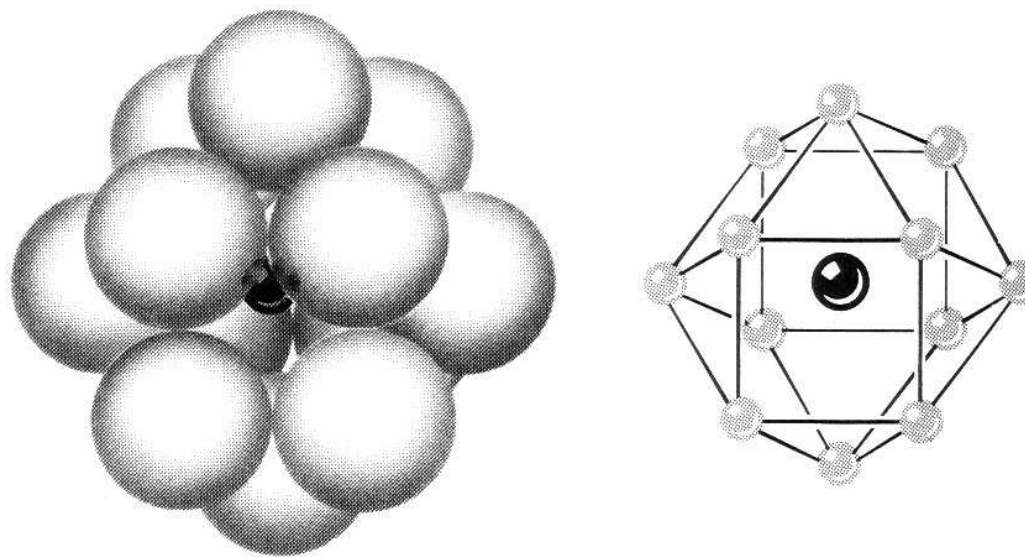
$$R_{\text{Na}^+} = 1,02 \text{ \AA} \qquad R_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}$$

$$R_{\text{Na}^+} : R_{\text{Cl}^-} = 1,02 / 1,81 = 0,56$$

Pokud jsou dva iony stejného rozměru, poměr je 1.

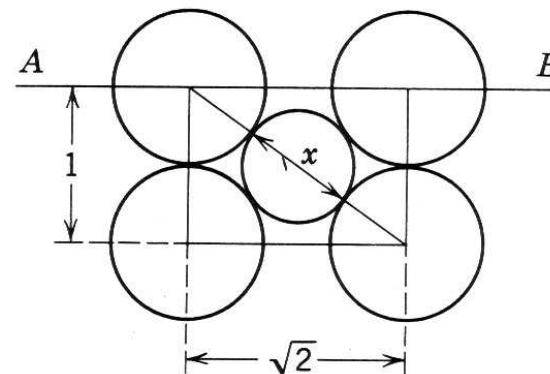
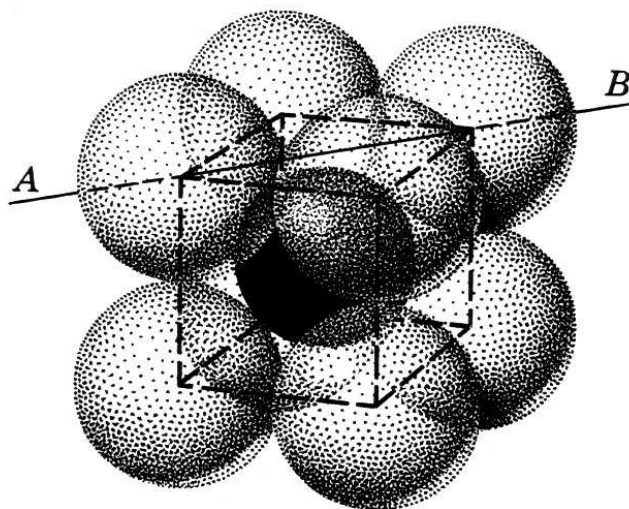
Tvary koordinačních polyedrů

Při prostorovém uspořádání stejně velkých ionů je poměr jejich poloměrů kation - anion roven 1. Koordinační číslo je 12 a koordinační polyedr má tvar dvanáctistěnu.



Tvary koordinačních polyedrů

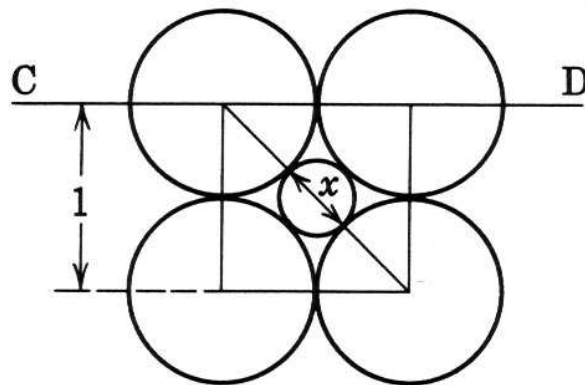
Pokud předpokládáme koordinační polyedr ve tvaru krychle, ve kterém se aniony dotýkají navzájem a rovněž i centrální kation, lze vypočítat limitní hodnotu poměru poloměrů pro koordinační číslo 8. Označme poloměr aniontu jako jednotkový potom minimální poloměr kationtu je 0,732. Pro kubickou (8-četnou) koordinaci je vypočtený stabilní poměr poloměrů kation - anion mezi 0,732 a 1.



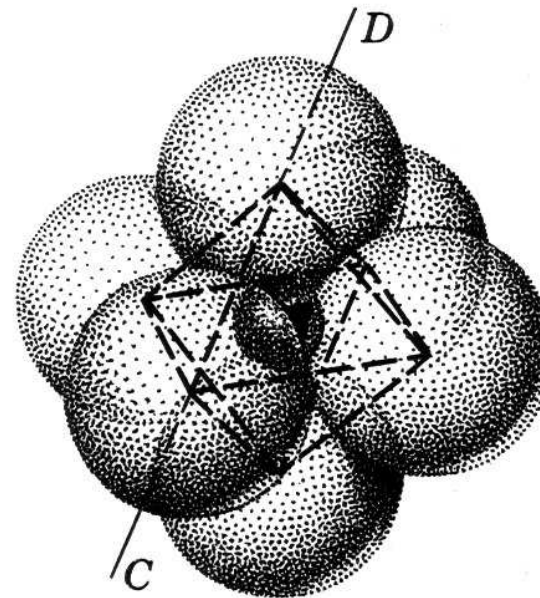
$$\begin{aligned}(1 + x)^2 &= (1)^2 + (\sqrt{2})^2 \\ 1 + x &= \sqrt{1 + 2} = 1.732 \\ x &= 0.732\end{aligned}$$

Tvary koordinačních polyedrů

Pro hodnoty poměru poloměrů kation - anion menší než 0,732 je stabilnější 6-četná (oktaedrická) koordinace, ve které leží centrální kation mezi 6 aniony, které tvoří svými středy oktaedr. V případě oktaedrické koordinace je dolní limit stability poměr 0,414. Jinak řečeno oktaedrická koordinace je stabilní, pokud je poměr poloměrů mezi 0,732 a 0,414. Příkladem této koordinace jsou např. Na a Cl v halitu.

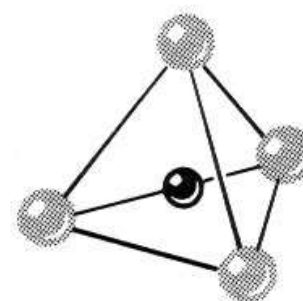
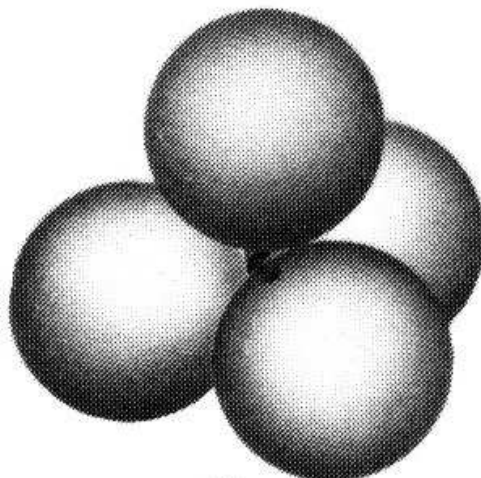


$$\begin{aligned}(1+x)^2 &= (1)^2 + (1)^2 \\ 1+x &= \sqrt{2} = 1.414 \\ x &= 0.414\end{aligned}$$



Tvary koordinačních polyedrů

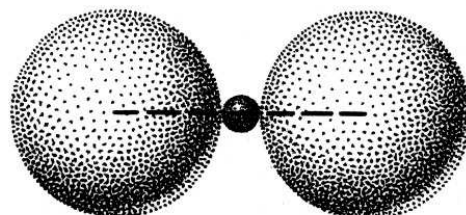
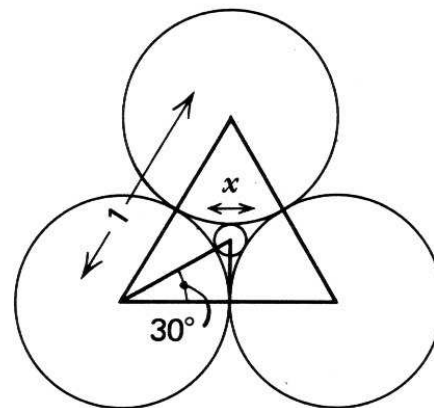
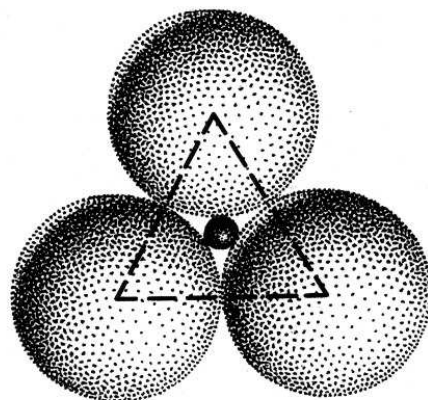
Při hodnotách poměru poloměrů pod 0,414 není 6-četná koordinace tak stabilní jako 4-četná koordinace. V této koordinaci leží centrální kation ve středu pomyslného tetraedru anionů. Běžně se tato koordinace označuje jako tetraedrická. Výpočtem opět můžeme stanovit dolní mez stability této koordinace - výsledkem je hodnota poměru poloměrů 0,225, tzn. že 4-četná koordinace je stabilní v rozpětí poměru poloměrů 0,414 až 0,225. Tetraedrická koordinace je typická pro Si ve skupině SiO_4 v silikátech.



Tvary koordinačních polyedrů

Trojúhelníková koordinace je 3-četná koordinace s poměry poloměrů kationt - aniont mezi 0,225 a 0,155. Je běžná např. u skupin CO_3 a BO_3 .

Lineární nebo 2-četná koordinace je v iontových krystalech poměrně vzácná. Příkladem je uranylová skupina UO_2^{+2} .



$$\cos 30^\circ = \frac{\frac{1}{2}}{\frac{1}{2} + \frac{1}{2} x}$$

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} x = \frac{\frac{1}{2}}{\cos 30^\circ} = \frac{\frac{1}{2}}{0.8660} = 0.5774$$

$$\frac{1}{2} x = 0.5774 - 0.50 = 0.0774$$

$$x = 0.155$$

Tvary koordinačních polyedrů

Existují také 5-, 7-, 9- a 10-četné koordinace, které jsou možné v komplexních strukturách, kde aniony nejsou v nejtěsnějším uspořádání. Koordinační polyedry nejsou v těchto případech pravidelná geometrická tělesa.

Na základě experimentálního určování struktur lze tvrdit, že koordinační polyedry jsou většinou deformovány. V závislosti na více či méně polarizovaném kationu nebo anionu dochází k většímu či menšímu odchylkám od teoretických hodnot ionových poloměrů. Pokud vazba ve struktuře není převážně ionová, nelze s jistotou použít poměru ionových poloměrů k určení koordinace.

Příkladem mohou být skupiny SiO_4 a SiF_6 , kdy poměr ionových poloměrů je prakticky totožný, přesto jsou koordinace Si různé.

Paulingova pravidla

- Každý ion má ve struktuře vliv na okolní iony - jsou přitahovány, pokud mají opačné náboje, nebo odpuzovány, pokud mají stejné náboje.
- Každý ion má i tendenci se v rámci struktury seskupovat a to tak, že kationy jsou co možná nejdál od sebe s ohledem na koordinaci anionů a výsledkem je elektrická neutralita.
 - Pokud kationy sdílí anion mezi sebou, jsou od sebe tak daleko jak jen je to možné. Pokud je kation obklopen koordináčním polyedrem, jsou tyto polyedry navzájem propojeny rohy, hranami nebo plochami.
 - Koordináční polyedry kationů mají tendenci vzájemně sdílet co možná nejmenší počet anionů, takže sdílení tří a více anionů je poměrně vzácné. Vztahy mezi kationy a aniony v ionových strukturách definují Paulingova pravidla.

Vazebné síly a vazby

Síly, které vážou částice (atomy, iony, molekuly) v krystalických látkách, mají převážně elektrický charakter, síly magnetické se uplatňují jen zanedbatelně. Chemická vazba je interakce dvou nebo více atomů, která podmiňuje existenci víceatomových soustav. Typ vazby a její síla se široce odráží na chemických a fyzikálních vlastnostech látek. Např. čím pevnější vazba, tím vyšší tvrdost, vyšší bod tání a menší koeficient teplotní roztažnosti celé struktury.

Elektrostatické síly (chemické vazby) se zpravidla rozdělují do pěti typů: ionové, kovalentní, kovové, van der Waalovy a vazba vodíkovým můstkem. Toto rozdělení je pouze účelové, ve skutečnosti existuje řada různých přechodů mezi jednotlivými typy. Např. vazebné síly propojující křemík a kyslík ve struktuře křemene vykazují přibližně stejné množství ionového a kovalentního charakteru vazby.

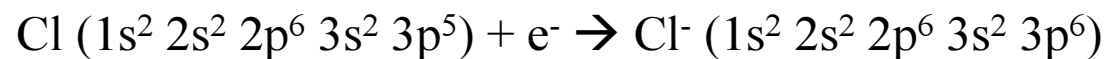
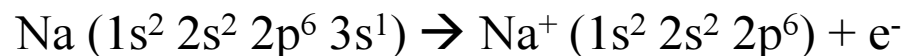
Vznik vazby

Při vzniku chemické vazby dochází ke změnám v potenciálních a kinetických energiích elektronů. Důležitou podmínkou vzniku vazby je, aby nová soustava měla nižší vnitřní energii než je součet energií původně zúčastněných částic. Pevnost vzniklé vazby je charakterizována vazebnou energií, kterou musíme vynaložit na rozbití vazby. Další charakteristikou je délka vazby, která uvádí vzdálenost mezi jádry zúčastněných atomů. Zpravidla rozhodující charakteristikou vazby je její typ.

Ionová vazba

Odhad chemické aktivity prvků ve vztahu k obsazování vnějších orbitalů valenčními elektrony se odvíjí od skutečnosti, že každý atom má silnou tendenci dosáhnout elektronové konfigurace nejbližšího vzácného plynu. Vzácné plyny (helium, argon, krypton, xenon) mají valenční orbitály kompletně zaplněné elektrony a jsou inertní.

Ionová vazba vzniká, když jeden nebo více elektronů valenční sféry atomu přejde do valenční sféry jiného atomu tak, že oba dosáhnou konfigurace inertního plynu. Například sodík s jedním valenčním elektronem má tendenci odevzdat tento elektron a jako jednomocný kation tak dosáhnout elektronové konfigurace neonu. Naopak atom chloru zase potřebuje k dosažení elektronové konfigurace argonu přijmout jeden elektron. Schématicky znázorněno:



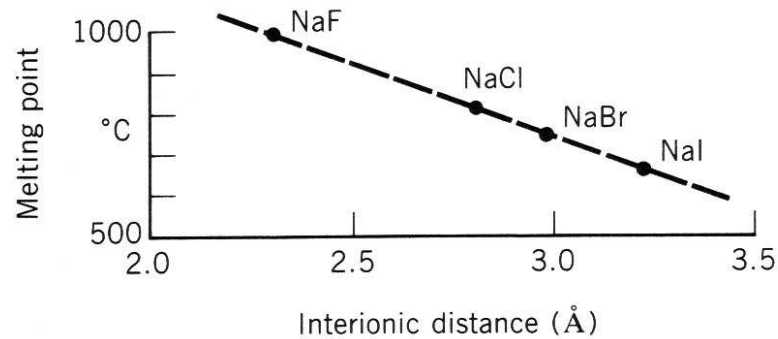
Ionová vazba

Elektron uvolněný sodíkem je využit chlorem, za vzniku dvou ionů opačného náboje, které se vzájemně přitahují. Tato přitažlivost mezi opačně nabitými iony dává vzniknout ionové (elektrostatické) vazbě. Vznik vazby je založen na výměně elektronu(ů) kovového atomu (vznikne kation) a nekovového atomu (vznikne anion).

Obecně mají ionově vázané krystaly střední hodnoty tvrdosti a hustoty, poměrně vysoký bod tání a slabou elektrickou a tepelnou vodivost. Jelikož elektrostatický náboj, tvořící ionovou vazbu, je rovnoměrně rozmístěn mezi iony, má kation tendenci obklopit se tolika aniony, kolik se jich kolem vejde. To znamená, že iontová vazba není směrová a symetrie výsledných krystalů je relativně vysoká.

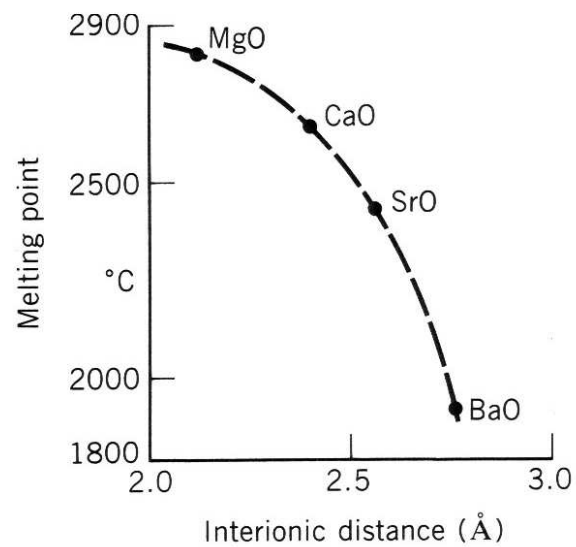
Síla ionové vazby závisí na vzdálenosti středů ionů a na jejich náboji. Vazba tvořená vícemocnými iony je silnější.

Ionová vazba



Compound	Interionic distance (Å)	M.P. (°C)
NaF	2.35	988
NaCl	2.83	801
NaBr	2.97	755
NaI	3.22	651

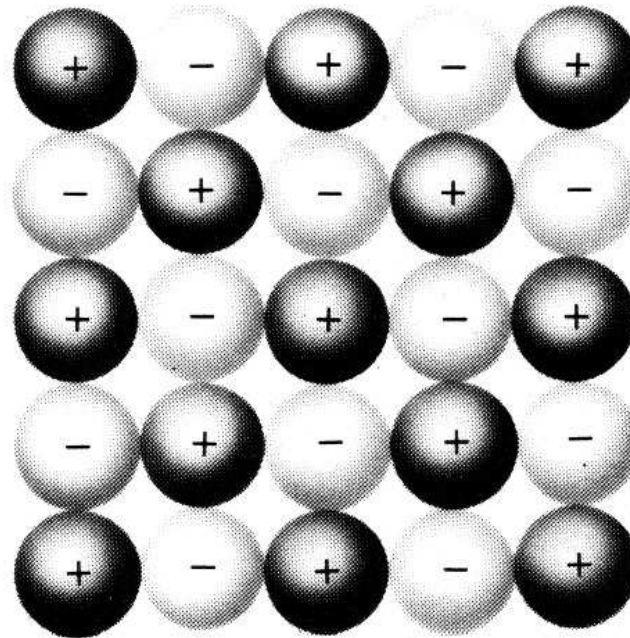
(a)



MgO	2.12	2820
CaO	2.40	2580
SrO	2.56	2430
BaO	2.76	1923

Ionová vazba

Idealizovaný dvojrozměrný model ionové struktury



Kovalentní vazba

Jednotlivý atom chloru s nekompletním valenčním orbitalem je velmi reaktivní. Zpravidla se v jeho okolí nalézá jiný atom chloru a tak když každý z nich uvolní po jednom elektronu, vytvoří elektronový pár, který se nachází ve valenčních orbitalech obou atomů a tím oba dosáhnou elektronové konfigurace vzácného plynu. Výsledkem tohoto sdílení elektronů je pevná vazba mezi atomy chloru a vznik molekuly Cl_2 .

Počet kovalentních vazeb, které atom může vytvořit, lze stanovit podle počtu elektronů, které atom požaduje k dosažení stabilní elektronové konfigurace. Např. uhlík má ve valenční sféře čtyři elektrony, takže sdílením čtyř elektronů může dosáhnout konfigurace neonu.

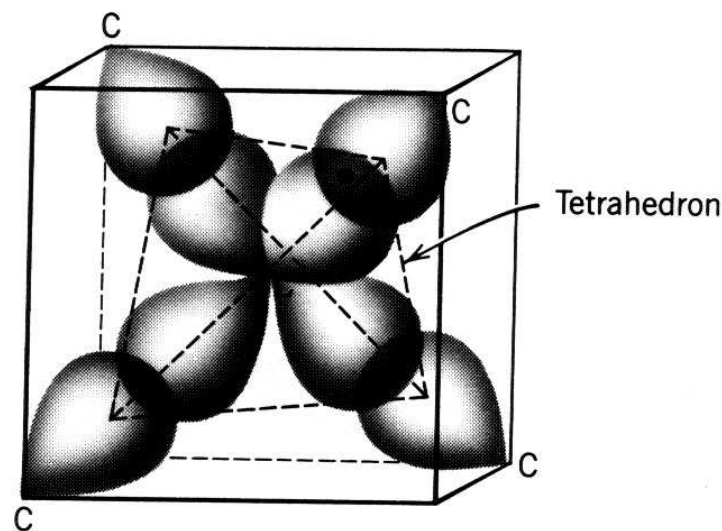
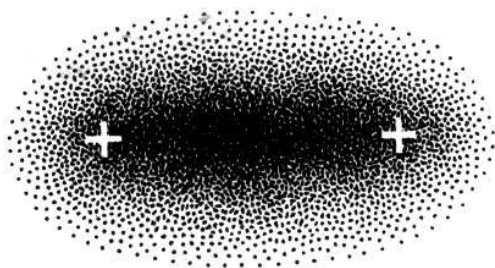
Sdílení elektronů - kovalentní vazba - je nejsilnější z chemických vazeb. Látky s touto vazbou se obecně vyznačují nerozpustností, vysokou stabilitou a vysokým bodem tání. Jsou nevodivé jak v pevném stavu, tak v roztoku. Protože elektrické síly tvořící vazbu jsou lokalizovány v blízkosti sdílených elektronů, vazba je vysoce směrová a výsledná symetrie látek je relativně nízká.

Kovalentní vazba

Prvky ve středu periodické tabulky se dvěma až čtyřmi elektrony ve valenčním orbitalu, mohou tvořit až čtyři kovalentní vazby s okolními atomy. Mohou tak vznikat velmi stabilní skupiny, které se dále spojují do komplexů (např. Si, C).

Kovalentní atomový poloměr je meziatomová vzdálenost v kovalentně vázaných strukturách. Jeho velikost je přibližně rovna aritmetickému průměru meziatomové vzdálenosti kovového prvku. Je-li vzdálenost C-C v diamantu 1,54 Å a kovový křemík má vzdálenost Si-Si 2,34 Å, pak v SiC bude vzdálenost 1,94 Å.

Schematická distribuce elektronů mezi dvěma kovalentně vázanými atomy.
Schematické překryvání atomových orbitalů uhlíku ve struktuře diamantu.



Stanovení charakteru vazebného mechanismu

V ionové vazbě může docházet k částečnému sdílení elektronového páru a naopak kovalentně vázané atomy mohou mít určitý elektrostatický náboj. Stanovení relativního poměru ionového a kovalentního charakteru vazby je založeno na polarizačních silách a polarizovatelnosti ionu.

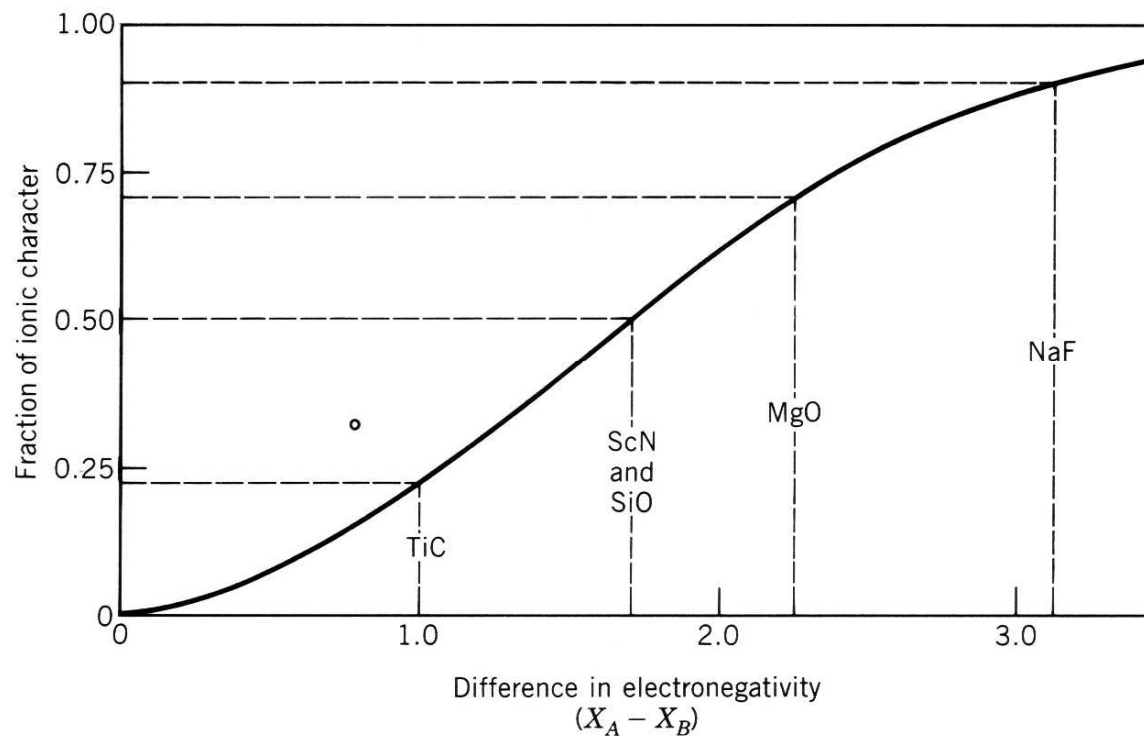
Vazby mezi prvky první a sedmé skupiny periodické tabulky a mezi prvky druhé a šesté skupiny jsou převážně ionové. Prvky ze středu tabulky budou mít vazby převážně kovalentní.

Základem pro procentuelní stanovení ionového podílu ve vazbě je hodnota elektronegativity prvku. Prvky s nízkou elektronegativitou jsou dárci elektronu, prvky s vysokou elektronegativitou jsou příjemci. Rozdíly v hodnotách elektronegativity prvků vyjadřují ionový charakter vazby vzniklé mezi atomy. Vyjadřuje se to jako $X_A - X_B$, kde X_A je elektronegativita prvku A vázaného s prvkem B, jehož elektronegativita je X_B . Linus Pauling vyjádřil rovnici pro stanovení ionového charakteru jednoduché vazby takto:

$$\text{množství ionového charakteru} = 1 - e^{-1/4(X_A - X_B)}$$

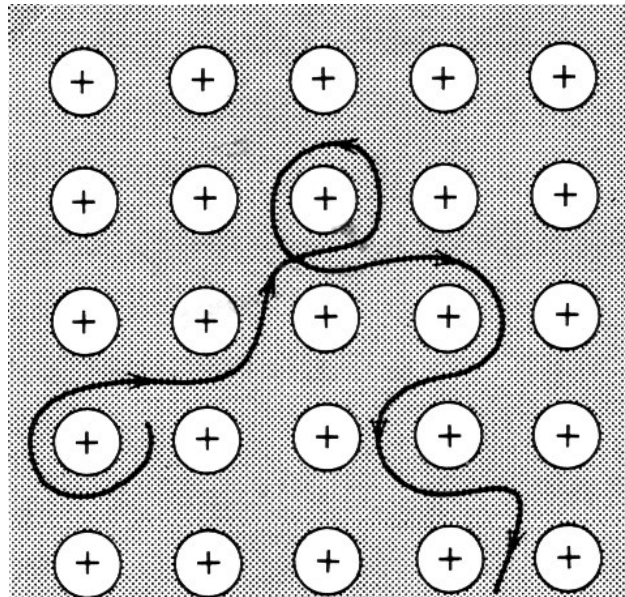
Stanovení charakteru vazebného mechanismu

Celou závislost lze vyjádřit i graficky. Např. u sloučeniny NaF (elektronegativita Na = 0,9; F = 4,0) je vazba z 92% ionová. U TiC (elektronegativita Ti = 1,5; C = 2,5) je vazba ionová jen z asi 25%. Velmi důležitá vazba mezi Si - O má z 50% ionový charakter, Al - O je ionová z 63% a B - O pouze ze 44%.



Vazba kovová

Vlastnosti kovů se výrazně liší od vlastností solí, takže je velmi pravděpodobné, že vazebný mechanismus je zcela odlišný. Především jejich velmi dobrá tepelná a elektrická vodivost předpokládají snadný pohyb elektronů strukturou. Elektrony jsou v kovové struktuře velmi slabě vázány - lze tedy říci, že strukturní jednotka kovů se skládá z atomových jader spolu s nevalenčními orbitaly a z agregátu elektrického náboje ve formě „mraku“ valenčních elektronů. Mnoho z těchto elektronů nemá žádný vztah k jádru a může se volně pohybovat po struktuře bez poškození vazeb.



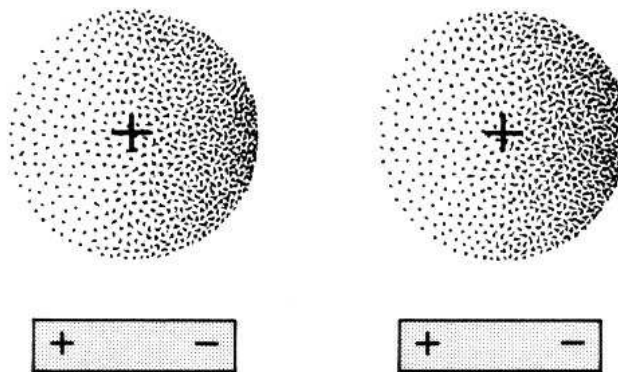
Vazba kovová

Přitažlivé síly mezi jádry atomů, jejich zaplněnými orbitaly a mrakem negativně nabitých elektronů udržují celistvost struktury. Sloučeniny s kovovou vazbou mají nízkou tvrdost, vysokou plasticitu, pevnost a vodivost.

Vazba van der Waalsova

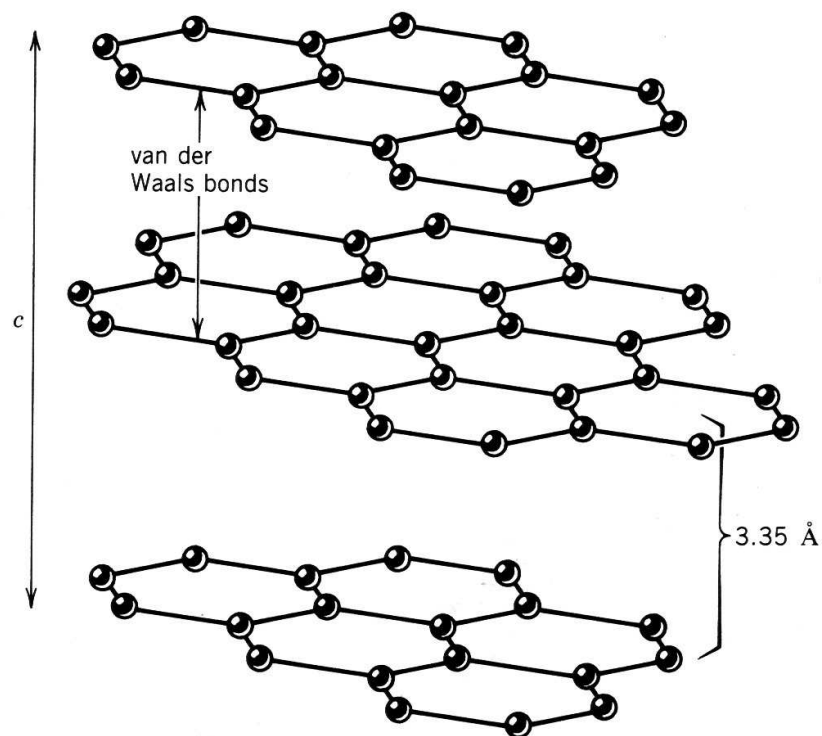
Molekuly jako N_2 , O_2 a Cl_2 tvoří molekulové látky bez ohledu na fakt, že všechny valenční orbitály jsou obsazeny nevazebnými elektrony nebo použity v kovalentní vazbě tvořící dimer.

Budeme-li např. ochlazovat plyn Cl_2 až na $-102^\circ C$ jednotlivé molekuly zaujmou přibližně stacionární stav a mezi nimi vzniknou velmi slabé vazebné síly. I v neutrální molekule Cl_2 může vzniknout na jedné její straně malý kladný náboj a na straně druhé odpovídající náboj záporný. Tento slabý dipól může vyvolat podobný efekt v okolních atomech, takže celá molekulová struktura bude spojena tímto slabým dipólovým efektem. Hlavní uplatnění této vazby je na delší vzdálenosti v molekulových strukturách.



Vazba van der Waalsova

Při tvorbě krystalů takových molekul jsou částice uspořádány negativními a pozitivními póly proti sobě. Tyto slabé vazby, které váží molekuly a strukturní jednotky malým zbytkovým nábojem na povrchu se označují jako van der Waalsovy síly. Jsou to nejslabší vazebné síly, které v minerálech definují směr štěpnosti nebo nízké tvrdosti. Příkladem je jejich přítomnost v grafitu, kde váží navzájem jednotlivé vrstvy kovalentně vázaných atomů uhlíku.



Vazba vodíkovým můstkem

Polární molekuly mohou vytvářet krystalové struktury díky přitažlivosti mezi opačně nabitými konci molekul. Vodíkový můstek (vodíková vazba) je elektrostatická vazba mezi pozitivně nabitým vodíkovým iontem a negativně nabitým iontem kyslíku nebo dusíku. Příkladem může být vznik takové vazby mezi molekulami vody (ledu). Obecně je tento typ vazby pevnější než je vazba van der Waalsova.