

C2062 – Anorganická chemie II

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

Kontakt

- ▶ Zdeněk Moravec
- ▶ hugo@chemi.muni.cz
- ▶ Pro dotazy je možno využít i MS Teams
- ▶ Osobní konzultace: UKB C12/316 (po předchozí domluvě)
- ▶ Výukové materiály jsou dostupné online:
- ▶ is.muni.cz/www/moravec/c2062_anorganicka_chemie_ii/
- ▶ Prezentace jsou průběžně aktualizovány

1	H hydrogen 1.008 [1.0078, 1.0082]	2	IUPAC Periodic Table of the Elements												18																				
3	Li lithium 6.941 [6.938, 6.997]	4	Be beryllium 9.0122	5	Sc scandium 44.956 [40.078(4)]	6	Ti titanium 47.877 [50.942]	7	V vanadium 51.996 [51.996]	8	Cr chromium 54.938 [55.845(2)]	9	Mn manganese 55.933 [55.933]	10	Fe iron 55.845(2) [56.845(2)]	11	Co cobalt 58.933 [58.933]	12	Zn zinc 65.463(2) [65.463(2)]	13	B boron 10.806 [10.806, 10.821]	14	C carbon 12.039 [12.039, 12.012]	15	N nitrogen 14.009 [14.009, 14.009]	16	O oxygen 15.999 [15.999, 16.000]	17	F fluorine 18.998 [18.998]	10	Ne neon 20.180 [20.180]				
11	Na sodium 22.990 [24.304, 24.307]	12	Mg magnesium 24.320 [24.304, 24.307]	13	Al aluminum 26.982 [26.982]	14	Si silicon 28.084 [28.084, 28.086]	15	P phosphorus 30.974 [30.974]	16	S sulfur 32.069 [32.094, 32.076]	17	Cl chlorine 35.455(7) [35.448, 35.455(7)]	18	Ar argon 39.948 [39.948]																				
19	K potassium 39.098 [40.078(4)]	20	Ca calcium 40.956 [40.956]	21	Sc scandium 47.867 [47.867]	22	Ti titanium 50.942 [50.942]	23	V vanadium 51.996 [51.996]	24	Cr chromium 54.938 [54.938]	25	Mn manganese 55.845(2) [55.845(2)]	26	Fe iron 55.845(2) [56.845(2)]	27	Co cobalt 58.933 [58.933]	28	Ni nickel 58.933 [58.933]	29	Cu copper 63.546(3) [63.546(3)]	30	Zn zinc 66.38(2) [66.38(2)]	31	Ga gallium 69.723 [69.723]	32	Ge germanium 72.036(8) [72.036(8)]	33	As arsenic 74.922 [74.922]	34	Se selenium 78.971(8) [78.971(8)]	35	Br bromine 80.903 [79.903, 79.907]	36	Kr krypton 83.798(2) [83.798(2)]
37	Rb rubidium 85.468 [87.62]	38	Sr strontium 87.62 [87.62]	39	Y yttrium 88.906 [91.224(2)]	40	Zr zirconium 92.906 [92.906]	41	Nb niobium 95.95 [95.95]	42	Mo molybdenum 101.07(2) [101.07(2)]	43	Tc technetium 102.91 [102.91]	44	Ru ruthenium 106.42 [106.42]	45	Rh rhodium 107.87 [107.87]	46	Pd palladium 112.41 [112.41]	47	Ag silver 114.82 [114.82]	48	Cd cadmium 118.71 [118.71]	49	In indium 121.76 [121.76]	50	Sn tin 127.800 [127.800]	51	Sb antimony 127.800 [127.800]	52	Te tellurium 132.90 [132.90]	53	I iodine 136.90 [136.90]	54	Xe xenon 131.29 [131.29]
55	Cs caesium 132.91 [137.33]	56	Ba barium 137.33 [178.49(2)]	57-71	lanthanoids [178.49(2)]	72	Hf hafnium 180.95 [180.95]	73	Ta tantalum 183.84 [183.84]	74	W tungsten 186.21 [186.21]	75	Re rhenium 189.23(3) [189.23(3)]	76	Os osmium 192.22 [192.22]	77	Ir iridium 195.08 [195.08]	78	Pt platinum 196.97 [196.97]	79	Au gold 199.59 [199.59]	80	Hg mercury 204.38 [204.38, 204.39]	81	Tl thallium 207.2 [207.2]	82	Pb lead 208.66 [208.66]	83	Bi bismuth 212.7 [212.7]	84	Po polonium 216.93 [216.93]	85	At astatine 217.86 [217.86]	86	Rn radon 219.90 [219.90]
87	Fr francium 223.04	88	Ra radium 223.04 [89-103]	89-103	actinoids [89-103]	104	Rf rutherfordium 231.04 [231.04]	105	Db dubnium 232.04 [232.04]	106	Sg seaborgium 238.03 [238.03]	107	Bh bohrium 238.03 [238.03]	108	Hs hassium 238.03 [238.03]	109	Mt meitnerium 238.03 [238.03]	110	Ds darmstadtium 238.03 [238.03]	111	Rg roentgenium 238.03 [238.03]	112	Cn copernicium 238.03 [238.03]	113	Nh nihonium 238.03 [238.03]	114	Fl ferrovium 238.03 [238.03]	115	Mc moscovium 238.03 [238.03]	116	Lv livmorium 238.03 [238.03]	117	Ts tennessine 238.03 [238.03]	118	Og oganesson 238.03 [238.03]



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

57	La lanthanum 138.91 [140.91]	58	Ce cerium 140.91 [140.91]	59	Pr praseodymium 144.24 [144.24]	60	Nd neodymium 150.362 [150.362]	61	Pm promethium 151.96 [151.96]	62	Sm samarium 157.25(2) [157.25(2)]	63	Eu europium 158.93 [158.93]	64	Gd gadolinium 162.50 [162.50]	65	Tb terbium 164.93 [164.93]	66	Dy dysprosium 167.26 [167.26]	67	Ho holmium 168.93 [168.93]	68	Er erbium 173.05 [173.05]	69	Tm thulium 174.97 [174.97]	70	Yb ytterbium 175.05 [175.05]	71	Lu lutetium 176.05 [176.05]
89	Ac actinium 223.04	90	Th thorium 231.04 [231.04]	91	Pa protactinium 238.03 [238.03]	92	U uranium 238.03 [238.03]	93	Np neptunium 238.03 [238.03]	94	Pu plutonium 238.03 [238.03]	95	Am americium 238.03 [238.03]	96	Cm curium 238.03 [238.03]	97	Bk berkelium 238.03 [238.03]	98	Cf californium 238.03 [238.03]	99	Es einsteiniium 238.03 [238.03]	100	Fm fermium 238.03 [238.03]	101	Md mendelevium 238.03 [238.03]	102	No nobelium 238.03 [238.03]	103	Lr lawrencium 238.03 [238.03]

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 28 November 2016.
Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

Požadavky ke zkoušce

- ▶ Doporučuji si souběžně s přednáškou zapsat i seminář C2070.
- ▶ Termíny zkoušek vypíši v 15. týdnu.
- ▶ *Předtermíny* budou 22. – 24. 5.
- ▶ *Zkouškové období* 28. 5. – 8. 7.
- ▶ Zkouška bude probíhat ústně (max 30–45 minut).
- ▶ *Požadavky*
- ▶ Znalost obecné chemie v rozsahu přednášky C1020 Obecná chemie.
- ▶ Skupinové trendy, vč. prvků probíraných v Anorganické chemii I.
- ▶ Znalost základních vlastností prvků a jejich sloučenin (mimo prvky 7. periody).
 - ▶ Fyzikální a chemické vlastnosti.
 - ▶ Výskyt, získávání, výroba a využití.
 - ▶ Hydridy, oxidy, hydroxidy, chalkogenidy, soli, nitridy a další.
 - ▶ Komplexní sloučeniny.
 - ▶ Organokovové sloučeniny.

Materiály ke studiu

- ▶ Aktuální verze všech prezentací jsou dostupné na adrese:
 - ▶ <https://is.muni.cz/www/moravec/>
 - ▶ Pokud najdete v prezentacích chybu, dejte mi prosím vědět.
 - ▶ Prezentace pouze vymezují rozsah požadovaných znalostí, ke studiu využívejte knihy a učebnice se zaměřením na anorganickou chemii.
- ▶ GREENWOOD, N. N. a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.
- ▶ HOUSECROFT, Catherine E. a A. G. SHARPE. *Anorganická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-872-6.

Osnova

1. Úvod, koordinační sloučeniny, PSP a supertěžké prvky 7. periody
2. 13. skupina – Ga, In a Tl
3. 14. skupina – Ge, Sn a Pb
4. 15. skupina – As, Sb a Bi
5. 16. skupina – Se, Te a Po
6. 3. skupina – Sc, Y, La, Ac, lanthanoidy a aktinoidy
7. 4. skupina – Ti, Zr a Hf
8. 5. skupina – V, Nb a Ta
9. 6. skupina – Cr, Mo a W
10. 7. skupina – Mn, Tc a Rh
11. Triáda železa – Fe, Co a Ni
12. Lehké a těžké platinové kovy
13. 11. skupina – Cu, Ag a Au
14. 12. skupina – Zn, Cd a Hg
15. Bioanorganická chemie
16. Moderní anorganická chemie

Struktura prezentací

- ▶ Úvod
- ▶ Chemické a fyzikální vlastnosti prvků
- ▶ Výskyt a výroba
- ▶ Využití
- ▶ Sloučeniny
 - ▶ Hydridy
 - ▶ Oxidy
 - ▶ Halogenidy
 - ▶ Hydroxidy
 - ▶ Komplexní sloučeniny
 - ▶ Organokovové sloučeniny
- ▶ Biologická aktivita
- ▶ Zajímavosti, aktuality

V prezentacích jsou odkazy, ve formě poznámek pod čarou, na další literaturu a zdroje obrázků.

Literatura

Prezentace slouží jako studijní opora a základní informace pro studenty, ale neobsahují všechny požadované informace. K dalšímu studiu doporučuji:

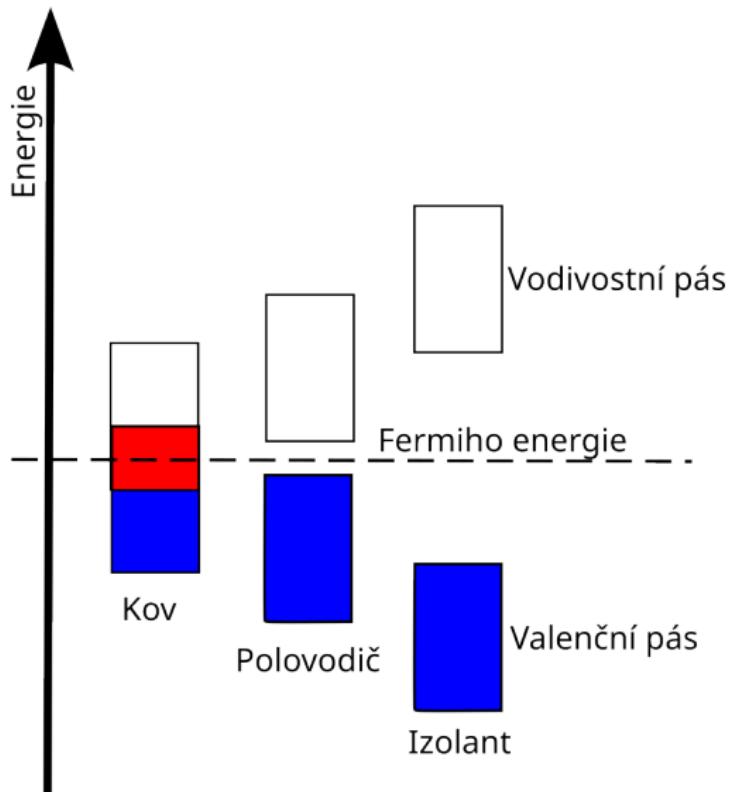
1. GREENWOOD, N. N. a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.
2. HOUSECROFT, Catherine E. a A. G. SHARPE. *Anorganická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-872-6.
3. Toužín, Jiří - Stručný přehled chemie prvků, Brno 2000.
4. C1441 Anorganická chemie I – online
5. Obecná chemie – online

Trocha teorie na úvod

1. Kovy
2. Koordinační sloučeniny
 - 2.1 Elektronová konfigurace přechodných a nepřechodných prvků
 - 2.2 Ligandy – denticita, hapticita
 - 2.3 Vazba v koordinačních sloučeninách
 - 2.4 Chelátový efekt
 - 2.5 Teorie krystalového a ligandového pole
 - 2.6 Jahnův–Tellerův efekt
3. Periodická soustava prvků
 - 3.1 Úvod
 - 3.2 Periodicita vlastností
 - 3.3 Allotropie, polymorfie
 - 3.4 Supertěžké prvky a jejich výzkum
4. VSEPR
5. Symetrie molekul
6. Magnetické vlastnosti látek

- ▶ Kovy jsou dobré vodiče elektřiny i tepla.
- ▶ Elektrická vodivost je způsobena přítomností volně se pohybujících valenčních elektronů, tzv. elektronového plynu.¹
 - ▶ Kovová mřížka se skládá z jader atomů s vnitřními elektrony, které jsou obklopeny volnými valenčními elektrony.
- ▶ Tepelná vodivost je způsobena také přítomností volně pohyblivých elektronů, které mají schopnost přenosu tepelné energie.
- ▶ Další důležité vlastnosti kovů jsou *kujnost a tažnost*.
- ▶ Kov je možno tvarovat působením mechanické síly, aniž by docházelo k jejich poškození.
- ▶ To je způsobeno pohybem *dislokací* (poruch) v krystalové mřížce.

¹Structure of metals and important lattice types (bcc, fcc, hcp)



Kovy

Slitiny

Slitiny

- ▶ Homogenní směsi dvou a více kovů.
- ▶ Mají odlišné vlastnosti od čistých kovů.
- ▶ První využívanou slitinou bylo pravděpodobně meteoritické železo, což je slitina železa a niklu.
- ▶ Později člověk objevil výrobu bronzu ($Cu+Sn$) a oceli ($Fe+C$).
- ▶ Podle počtu složek se dělí na binární, ternární a kvartérní.



Meteoritické železo.²

²Zdroj: Geoking42/Commons

Kovy

Slitiny

Amalgámy	Hg a jiný kov
Bronz	Cu, Sn, ...
Dural	Al, Cu, ...
Elektrum	Ag, Au
Fieldův kov	Bi, In, Sn
Galinstan	Ga, In, Sn
Invar	Fe, Ni
Konstantan	Cu, Ni
Manganin	Cu, Mn, Ni
Monel	Ni, Cu
Mosaz	Cu, Zn
NaK	Na, K
Newtonův kov	Bi, Pb, Sn
Ocel	Fe, C
Pájky	Sn, Pb, ...
Woodův kov	Bi, Pb, Sn, Cd



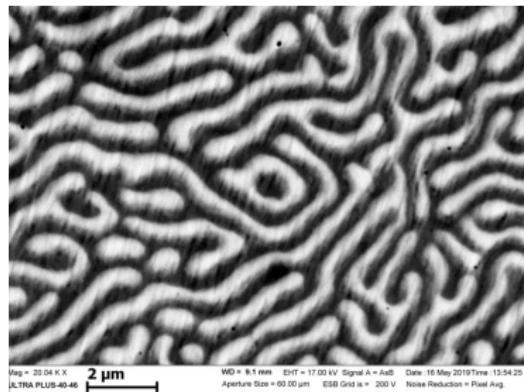
Bronzové klepadlo.³

³Zdroj: Alfred Löhr/Commons

Kovy

Slitiny

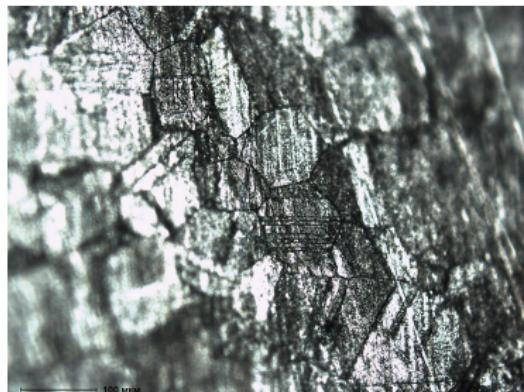
- ▶ Nejčastěji se připravují sléváním tavenin kovů.
- ▶ Jejich vlastnosti jsou odlišné od vlastností čistých kovů, liší se teplotou tání, chemickou stabilitou i mechanickými vlastnostmi.
- ▶ Cílené přidávání dalšího kovu k jinému kovu nebo slitině se nazývá *legování*.



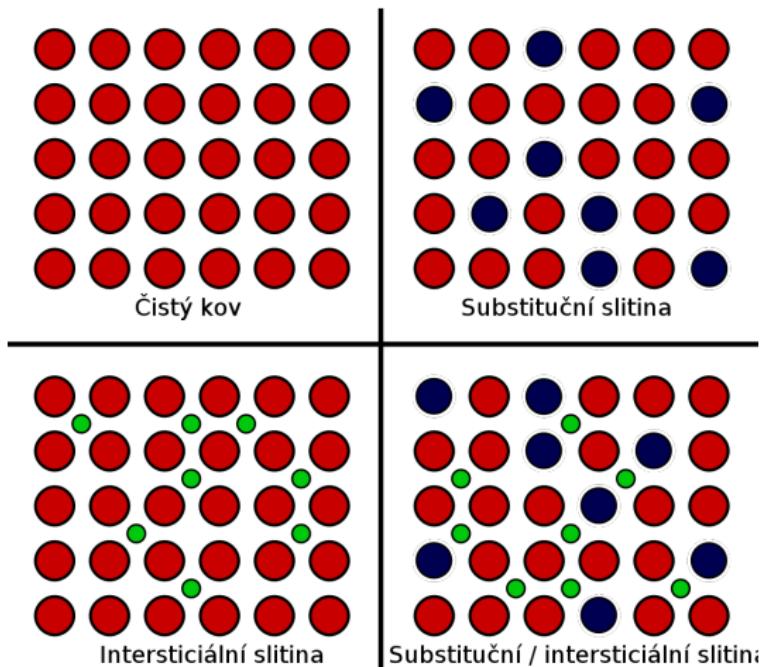
SEM snímek eutektika.⁴

⁴Zdroj: Nina Sachkova/Commons

⁵Zdroj: Alfiya Gibadullina/Commons



SEM snímek Ni slitiny po žíhání.⁵

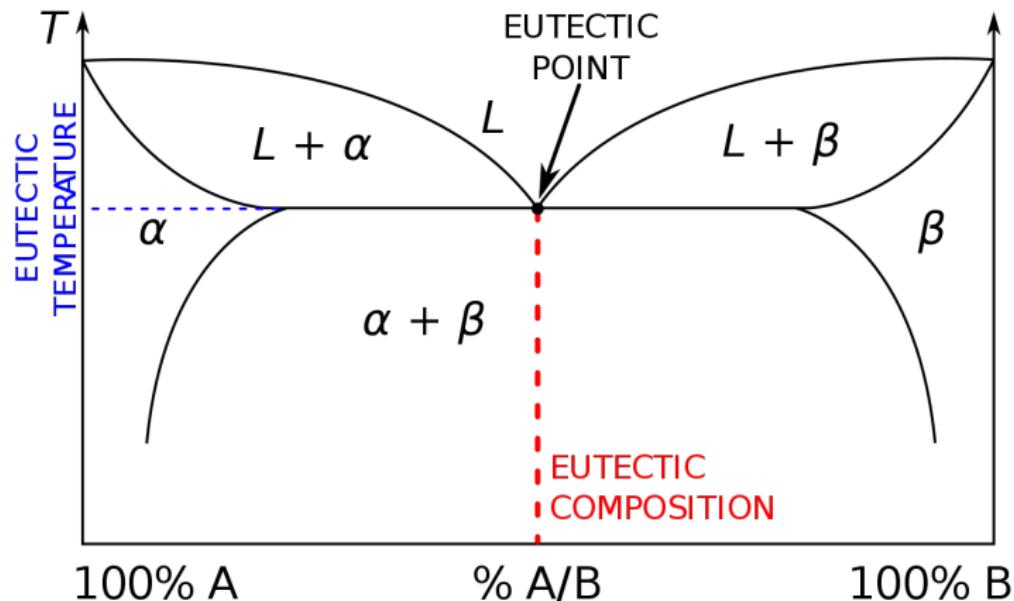


Typy slitin.⁶

⁶Zdroj: Jorts/Commons

Eutektika

- ▶ Tuhá směs dvou látek s nejnižší teplotou tání.
- ▶ Aby mohly dva kovy vytvořit eutektikum musí být splněny tyto podmínky:
 1. V pevném skupenství jsou kovy vzájemně nerozpustné, nebo částečně rozpustné.
 2. V kapalném skupenství jsou kovy vzájemně mísitelné.
 3. Teploty tání obou kovů jsou si dostatečně blízké.
 4. Eutektická teplota je nižší než teploty tání obou kovů.
- ▶ Příkladem jsou pájky, slitiny cínu s olovem nebo mědí. Jejich teplota tání se pohybuje okolo 183 °C, zatímco teplota tání cínu je 232 °C a olova 328 °C.
- ▶ Příkladem nekovového eutektika je směs NaCl+H₂O, která se využívá při solení silnic. Při koncentraci 23,3 % je její teplota tání -21,2 °C.



Fázový diagram binární slitiny s eutektikem.⁷

⁷Zdroj: Dr. Báder Imre/Commons

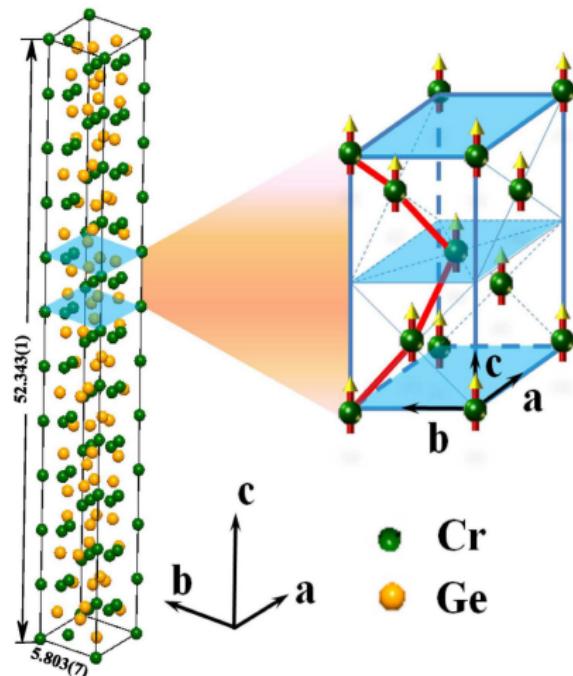
Intermetalika

- ▶ Pevné fáze obsahující dva nebo více kovových prvků a volitelně jeden nebo více nekovových prvků. Její krystalová struktura je odlišná od struktury jednotlivých složek.
- ▶ Mezi jednotlivými prvky jsou chemické vazby.
- ▶ Vyrábí se tavbou prvků nebo práškovou metalurgií.
- ▶ Jsou zpravidla křehké a těžko opracovatelné, ale mají vysokou teplotní stabilitu, zajímavé magnetické vlastnosti a vysokou pevnost.



Krystaly Cr₁₁Ge₁₉.⁸

⁸Zdroj: Hui Han/Commons



Krystalová struktura $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$.⁹

⁹Zdroj: Hui Han/Commons

Kovy

Slitiny

- ▶ **Oceli** jsou slitiny železa s uhlíkem a dalšími prvky, které obsahují méně než 2,14 % uhlíku.
- ▶ Při vyšším obsahu uhlíku se slitiny označují jako **litiny**.
- ▶ Vyrábí se v ocelárnách ze surového železa nebo železného šrotu snižováním obsahu uhlíku a dalších prvků (S, P, N) a přidáváním vhodných legujících prvků.
- ▶ Surové železo se získává ve vysokých pecích redukcí železné rudy ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) koksem v přítomnosti struskotvorné přísady.



Ocelárna.¹⁰



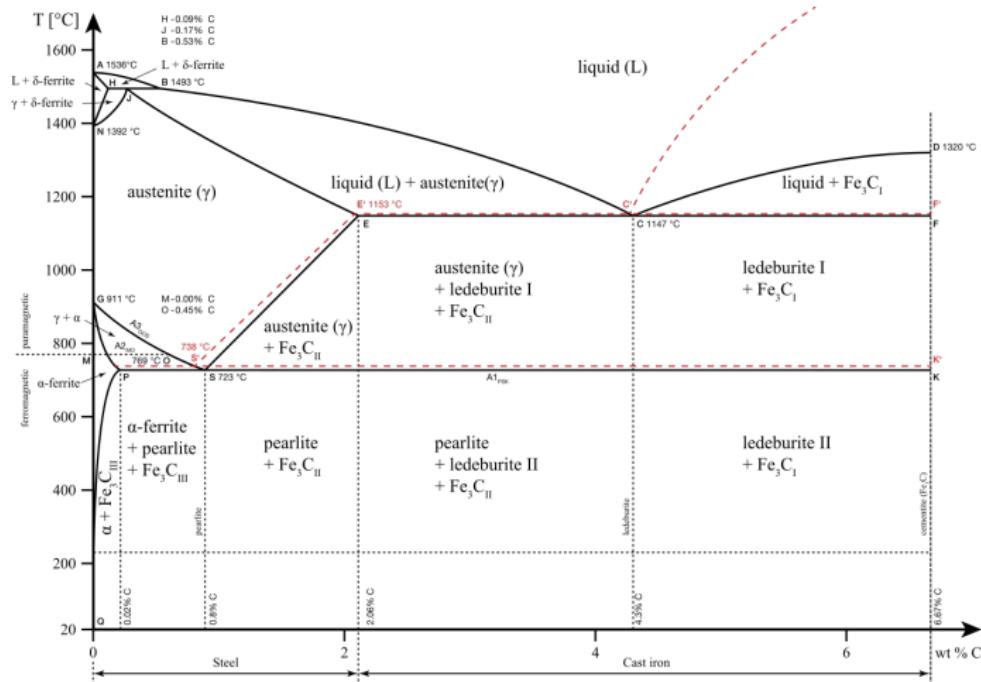
Ocelový most v Argentině.¹¹

¹⁰Zdroj: Payton Chung/Commons

¹¹Zdroj: Alicia Nijdam/Commons

Kovy

Slitiny

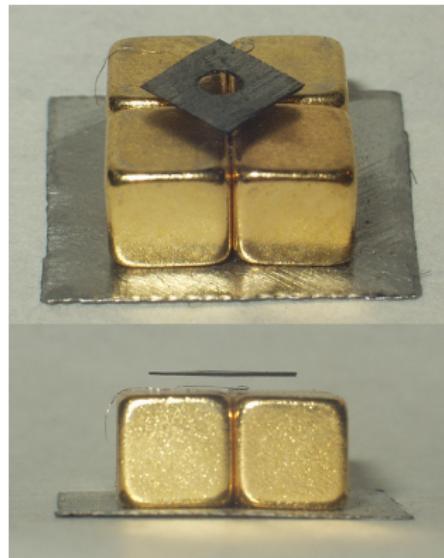


Fázový diagram Fe-C.¹²

¹²Zdroj: AG Caesar/Commons

Magnetické vlastnosti látek

- ▶ Podle chování v magnetickém poli rozlišujeme látky:¹³
 - ▶ diamagnetické
 - ▶ paramagnetické
 - ▶ feromagnetické
 - ▶ ferimagnetické
 - ▶ antiferomagnetické
 - ▶ altermagnetické
- ▶ *Diamagnetické látky vypuzují magnetické pole ze svého objemu.*
- ▶ Jsou složeny z atomů, které neobsahují nepárové elektrony.
 - ▶ Ideálními diamagnetiky jsou supravodiče I. typu.
- ▶ Diamagnetické jsou zlato, měď nebo rtuť. Za laboratorní teploty je jedním z nejsilnějších diamagnetických materiálů pyrolytický uhlík.¹⁴



Pyrolytický grafit levitující nad magnetem.¹⁵

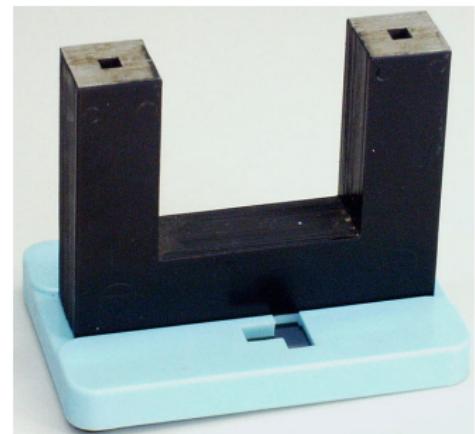
¹³ Magnetické vlastnosti látek

¹⁴ Diamagnetism and Levitation

¹⁵ Zdroj: Splarka/Commons

Magnetické vlastnosti látek

- ▶ *Paramagnetické látky* mají ve své struktuře nepárové elektrony.
- ▶ Jsou přitahovány vnějším magnetickým polem.
- ▶ Příkladem je hliník, vápník nebo hořčík.
- ▶ *Feromagnetické látky* jsou složeny z paramagnetických atomů uspořádaných do magnetických domén.
- ▶ Ty jsou orientovány náhodně, ale v přítomnosti magnetického pole se všechny orientují shodně s vnějším polem.
- ▶ Dokáží si udržet magnetismus i v nepřítomnosti magnetického pole.
- ▶ Feromagnetické látky se využívají při konstrukci jader cívek v elektromagnetech a transformátorech.¹⁶



Jádro transformátoru.¹⁷

¹⁶Transformátory

¹⁷Zdroj: Zátoky Sándor/Commons

Magnetické vlastnosti látek

- ▶ Při zahřátí nad tzv. *Curieovu teplotu* dojde k rozpadu domén a materiál přestane být feromagnetikem.

Materiál	Curieova teplota [°C]
Kobalt	1115
Železo	770
Oxid železitý	675
Nikl	354
Gadolinium	19
Terbium	-54
Dysprosium	-185

Magnetické vlastnosti látek

- ▶ Ferimagnetické látky mají menší část spinů orientovanou opačným směrem než působí magnetické pole.
- ▶ Mají také vyšší elektrický odpor než feromagnetické látky.
- ▶ Jde např. o Fe_2O_3 nebo MnO .
- ▶ Antiferomagnetické látky mají také magnetické domény, ale ty jsou orientovány opačně a navzájem se nulují.¹⁸
- ▶ Po překročení tzv. Néelovy teploty se mění na paramagnetické látky.¹⁹
- ▶ Většina látek vykazuje antiferomagnetismus za nízkých teplot.
- ▶ Jediným antiferomagnetickým prvkem za laboratorní teploty je chrom.²⁰

¹⁸Antiferromagnetism and Other Magnetic Order)

¹⁹Difference Between Curie Temperature and Neel Temperature

²⁰Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium)

Magnetické vlastnosti látek

- ▶ *Altermagnetické látky* jsou kombinací ferromagnetických a antiferomagnetických látek.
- ▶ Střídají se nejen směry magnetických momentů na sousedních atomech, ale také se střídá prostorová orientace atomů v krystalu.²¹
- ▶ Altermagnetismus byl teoreticky popsán v roce 2019 a prakticky prokázán v roce 2023 vědci z AV ČR.²²

²¹Altermagnetism Then and Now

²²Vědci experimentálně potvrdili altermagnetismus

Periodická soustava prvků

1	H hydrogen [1.0079, 1.0082]	2	IUPAC Periodic Table of the Elements												18																																					
3 Li lithium [6.938, 6.997] 9.0122	4 Be beryllium 9.0122	5 C carbon [12.009, 12.012] 12.011	6 N nitrogen [14.006, 14.008] 14.007	7 O oxygen [15.999, 16.000] 16.000	8 F fluorine [18.998] 18.998	9 Ne neon [20.190] 20.190	10 Ar argon [39.949] 39.949	11 Na sodium [22.990] [24.304, 24.307]	12 Mg magnesium [24.318] [24.304, 24.307]	13 B boron [10.806, 10.821] 10.811	14 S sulfur [32.066, 32.076] 32.066	15 P phosphorus [31.000] 31.000	16 Cl chlorine [35.448, 35.457] 35.457	17 Br bromine [79.907] 79.907	18 K potassium [39.098] [40.0784] 40.0784	19 Ca calcium [40.098] 40.098	20 Sc scandium [44.958] 44.958	21 Ti titanium [47.867] 47.867	22 V vanadium [50.942] 50.942	23 Cr chromium [51.996] 51.996	24 Mn manganese [54.938] 54.938	25 Fe iron [55.8452] 55.8452	26 Co cobalt [58.933] 58.933	27 Ni nickel [63.5463] 63.5463	28 Cu copper [65.38(2)] 65.38(2)	29 Zn zinc [69.723] 69.723	30 Ga gallium [72.656(6)] 72.656(6)	31 Ge germanium [74.922] 74.922	32 As arsenic [75.97(5)] 75.97(5)	33 Se selenium [75.991, 79.907] 75.991, 79.907	34 Br bromine [85.466] 85.466	35 Kr krypton [85.7982] 85.7982																				
37 Rb rubidium [85.468] 85.468	38 Sr strontium [87.62] 87.62	39 Y yttrium [88.906] 88.906	40 Zr zirconium [91.224(2)] 91.224(2)	41 Nb niobium [92.996] 92.996	42 Mo molybdenum [95.95] 95.95	43 Tc technetium [101.07(2)] 101.07(2)	44 Ru ruthenium [102.91] 102.91	45 Rh rhodium [106.42] 106.42	46 Pd palladium [107.87] 107.87	47 Ag silver [112.41] 112.41	48 Cd cadmium [114.82] 114.82	49 In indium [118.71] 118.71	50 Sn tin [121.76] 121.76	51 Sb antimony [127.93(2)] 127.93(2)	52 Te tellurium [128.90] 128.90	53 I iodine [131.29] 131.29	54 Xe xenon [132.91] 132.91	55 Cs caesium [137.33] 137.33	56 Ba barium [178.49(2)] 178.49(2)	57-71 lanthanoids [180.95] 180.95	72 Hf hafnium [183.84] 183.84	73 Ta tantalum [186.21] 186.21	74 W tungsten [190.23(3)] 190.23(3)	75 Re rhenium [192.22] 192.22	76 Os osmium [195.98] 195.98	77 Ir iridium [196.97] 196.97	78 Pt platinum [199.59] 199.59	79 Au gold [204.38, 204.39] 204.38, 204.39	80 Hg mercury [206.59] 206.59	81 Tl thallium [208.86] 208.86	82 Pb lead [207.2] 207.2	83 Bi bismuth [208.98] 208.98	84 Po polonium [208.98] 208.98	85 At astatine [210.98] 210.98	86 Rn radon [222.01] 222.01	87 Fr francium [223.04] 223.04	88-103 actinoids [232.04] 232.04	104 Rf rutherfordium [231.04] 231.04	105 Db dubnium [233.03] 233.03	106 Sg seaborgium [233.03] 233.03	107 Bh bohrium [234.03] 234.03	108 Hs hassium [235.03] 235.03	109 Mt meitnerium [235.03] 235.03	110 Ds darmstadtium [236.03] 236.03	111 Rg roentgenium [237.03] 237.03	112 Cn copernicium [238.03] 238.03	113 Nh nihonium [239.03] 239.03	114 Fl ferrovium [240.03] 240.03	115 Mc moscovium [241.03] 241.03	116 Lv livmorium [242.03] 242.03	117 Ts tennessine [243.03] 243.03	118 Og oganesson [244.03] 244.03



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

57 La lanthanum [138.91] 138.91	58 Ce cerium [140.12] 140.12	59 Pr praseodymium [140.91] 140.91	60 Nd neodymium [144.24] 144.24	61 Pm promethium [150.36(2)] 150.36(2)	62 Sm europium [151.96] 151.96	63 Eu europium [157.25(2)] 157.25(2)	64 Gd gadolinium [158.90] 158.90	65 Tb terbium [162.93] 162.93	66 Dy dysprosium [164.20] 164.20	67 Ho holmium [167.26] 167.26	68 Er erbium [165.93] 165.93	69 Tm thulium [173.05] 173.05	70 Yb ytterbium [174.07] 174.07	71 Lu lutetium [174.97] 174.97
89 Ac actinium [223.04] 223.04	90 Th thorium [231.04] 231.04	91 Pa protactinium [233.03] 233.03	92 U uranium [234.03] 234.03	93 Np neptunium [235.03] 235.03	94 Pu plutonium [236.03] 236.03	95 Am americium [237.03] 237.03	96 Cm curium [238.03] 238.03	97 Bk berkelium [239.03] 239.03	98 Cf californium [240.03] 240.03	99 Es einsteinium [241.03] 241.03	100 Fm fermium [242.03] 242.03	101 Md mendelevium [243.03] 243.03	102 No nobelium [244.03] 244.03	103 Lr lawrencium [245.03] 245.03

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 28 November 2016.
Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

Periodická soustava prvků

- ▶ Prvky jsou uspořádány podle vzrůstajícího atomového čísla.
- ▶ Jsou uspořádány do skupin a period.
- ▶ Ve *skupinách* jsou prvky se stejným počtem valenčních elektronů. Díky podobné elektronové konfiguraci mají podobné chemické vlastnosti. Skupin je celkem 18.
- ▶ V *periodách* jsou prvky jejichž valenční elektrony obsazují stejnou energetickou hladinu. Všechny dosud známé prvky jsou v periodách 1—8.
- ▶ Dále můžeme prvky rozdělit do čtyřech *bloků*, podle typu orbitalu, který obsadil poslední elektron. Známe čtyři bloky - s, p, d a f.
- ▶ Podle fyzikálních a chemických vlastností rozdělujeme prvky do tří velkých skupin — kovy, polokovy a nekovy.

Periodická soustava prvků

Skupiny

- ▶ 1. skupina (Alkalické kovy): **Hana Líbá Na Křižovatce Robustního Cestáře Frantu**
- ▶ 2. skupina (Kovy alkalických zemin): **Běžela Magda Caňonem, Srazila Banán Ramenem**
- ▶ 13. skupina (Triely): **Byl Alexej Gagarin Indickým Tlumočníkem?**
- ▶ 14. skupina (Tetrely): **Copak Si Gertruda Snědla Plombu**
- ▶ 15. skupina (Pentely): **Náš Pan Asistent Sbírá Bikiny**
- ▶ 16. skupina (Chalkogeny): **Ó Slečny Sejměte Tenké Podkolenky**
- ▶ 17. skupina (Halogeny): **Franta Cloumal Bromem Jako Atlet**
- ▶ 18. skupina (Inertní plyny): **Helena Nese Arašídy Králi Xenonu Ráno**

Elektronová konfigurace

- ▶ Popisuje zaplnění atomových orbitalů elektrony
- ▶ Orbitaly jsou zaplňovány v pořadí: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p
- ▶ d-orbitaly se zaplňují až po zaplnění s-orbitalu s hlavním kvantovým číslem ($n+1$), např. 3d orbital se začne plnit až po 4s
- ▶ Zápis elektronové konfigurace: C: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$; P: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$
- ▶ Zkrácený zápis elektronové konfigurace: C: [He] $2s^2\ 2p^2$; P: [Ne] $3s^2\ 3p^3$
- ▶ U nepřechodných prvků (s a p blok PSP) je zaplňování orbitalů dáno jejich energetickým pořadím. Sb: [Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3$
- ▶ U přechodných (d blok) a vnitřně přechodných (f blok) prvků načázíme výjimky a nepravidelnosti v pořadí zaplňování orbitalů

Elektronová konfigurace

► Změna pořadí energetických hladin

K	[Ar] 4s ¹ (3d ⁰ 4p ⁰)
Ca	[Ar] 4s ² (3d ⁰ 4p ⁰)
Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ² (4p ⁰)
Ti	[Ar] 3d ² 4s ² (4p ⁰)

► Vyšší stabilita z pola zaplněných d-orbitalů

- U prvků 6. a 11. skupiny dochází k přeskoku jednoho elektronu z orbitalu s do orbitalu d, tím vzniká konfigurace se z pola nebo zcela zaplněným d-orbitalem.
- Cr: [Ar] 3d⁵ 4s¹
- Cu: [Ar] 3d¹⁰ 4s¹

Elektronová konfigurace

- ▶ U f-prvků, **lanthanoidů**, je elektronová konfigurace $4f^{1-14} \ 5d^0 \ 6s^2$
- ▶ Výjimkou je cer, který má konfiguraci $4f^1 \ 5d^1 \ 6s^2$. To je dáno malým rozdílem energií mezi 4f a 5d orbitalem.
- ▶ Druhou výjimkou je gadolinium s konfigurací $4f^7 \ 5d^1 \ 6s^2$, to je způsobeno vyšší stabilitou konfigurace $4f^7$.
- ▶ Elektronová konfigurace **aktinoidů** se řídí složitějšími pravidly.
- ▶ Orbitaly 5f se začínají zaplňovat až od protaktinia.
- ▶ Ac: $6d^1 \ 7s^2$
- ▶ Th: $6d^2 \ 7s^2$
- ▶ Pa: $5f^2 \ 6d^1 \ 7s^2$ nebo $5f^1 \ 6d^2 \ 7s^2$
- ▶ Cf: $5f^{10} \ 7s^2$

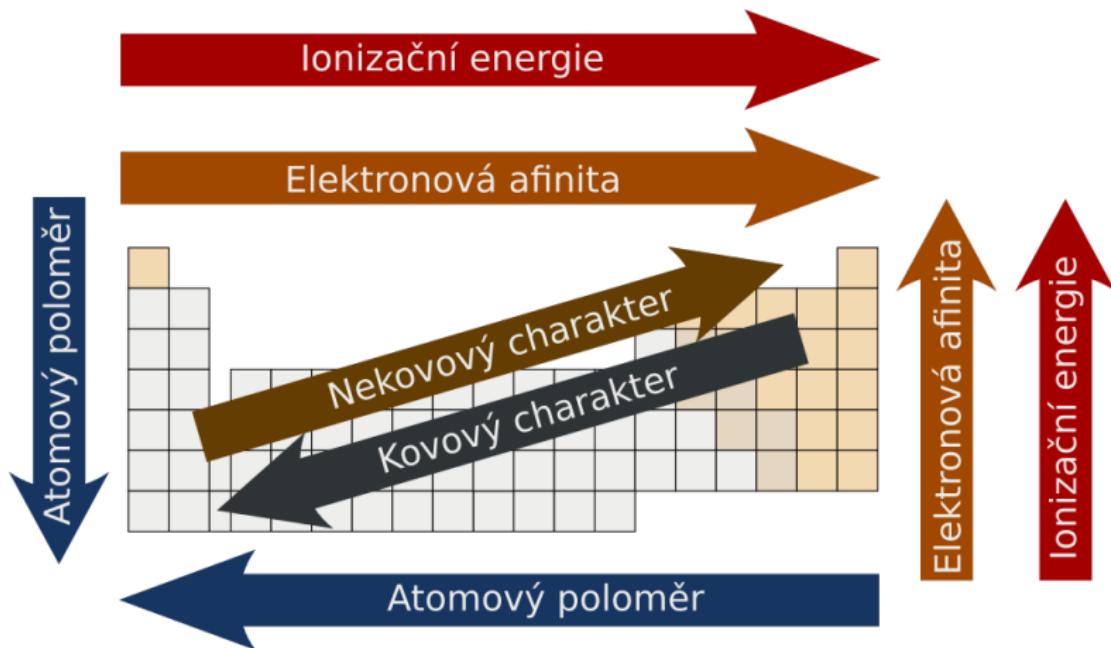
57 La lanthanum 138.91	58 Ce cerium 140.12	59 Pr praseodymium 140.91	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium 150.36(2)	62 Sm samarium 151.96	63 Eu europium 157.25(3)	64 Gd gadolinium 158.93	65 Tb terbium 162.50	66 Dy dysprosium 164.93	67 Ho holmium 167.26	68 Er erbium 168.93	69 Tm thulium 173.05	70 Yb ytterbium 174.97	71 Lu lutetium 174.97
89 Ac actinium 223.04	90 Th thorium 231.04	91 Pa protactinium 238.03	92 U uranium 238.03	93 Np neptunium 239.03	94 Pu plutonium 244.03	95 Am americium 243.03	96 Cm curium 247.03	97 Bk berkelium 247.03	98 Cf californium 251.03	99 Es einsteinium 252.03	100 Fm fermium 253.03	101 Md mendelevium 253.03	102 No nobelium 255.03	103 Lr lawrencium 257.03

Periodicitu vlastností prvků

- ▶ Vlastnosti prvků odpovídají umístění prvku v PSP. Podobnost prvků v rámci skupiny PSP je dána podobnou konfigurací valenční elektro-nové vrstvy.²³
- ▶ **Atomový poloměr** v periodě klesá s rostoucím protonovým číslem, je to dáno zvyšujícím se nábojem jádra, které pak silněji přitahuje elektrony zaplňující valenční slupku. V rámci skupiny roste se stou-pajícím protonovým číslem.
- ▶ **Elektronegativita** v periodě narůstá, ve skupině postupně klesá.
- ▶ **Ionizační energie** klesá v rámci skupiny, v rámci periody roste.
- ▶ **Redoxní vlastnosti** v levé části tabulky jsou redukční činidla (H, Na, Ca, Mg) a v pravé oxidační (F, O, Cl).
- ▶ **Acidobazické vlastnosti** v levé části tabulky jsou zásadotvorné prvy (Na, K, Ca, Mg) a v pravé kyselinotvorné (F, Cl, S).

²³Periodic Trends na UCDavis Chemwiki

Periodicitá vlastností prvků

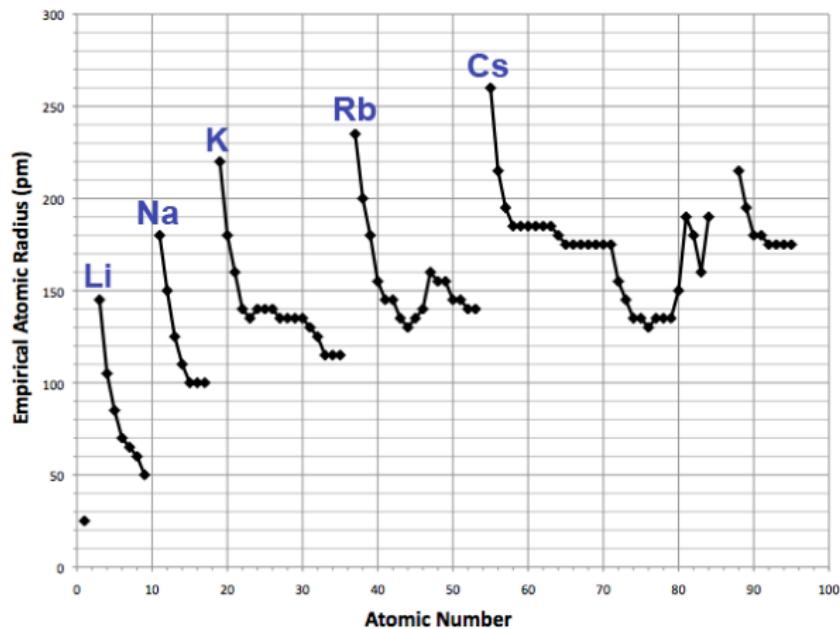


Periodicitá vlastností prvků.²⁴

²⁴Zdroj: Mirek2/Commons

Periodicitá vlastností prvků

Atomové poloměry

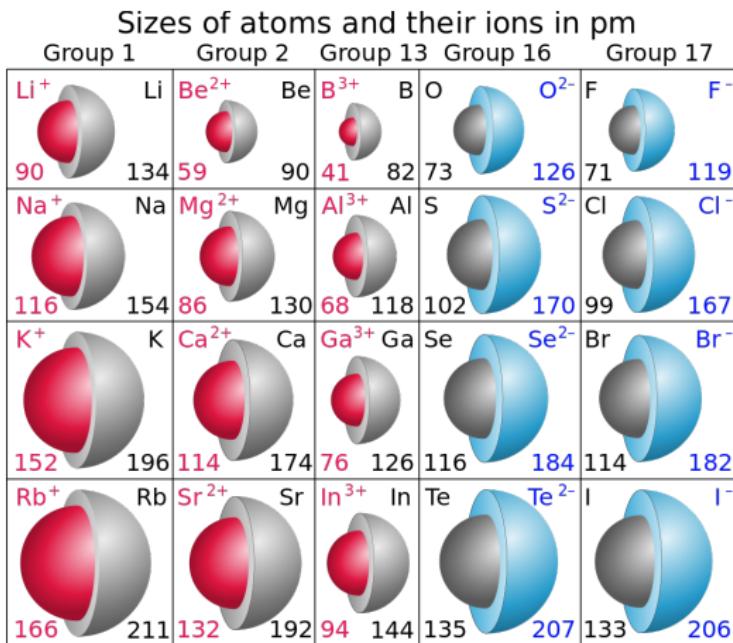


Závislost atomového poloměru na protonovém čísle.²⁵

²⁵Zdroj: StringTheory11/Commons

Periodicitá vlastností prvků

Atomové a iontové poloměry



Atomové a iontové poloměry.²⁶

²⁶Zdroj: Popnose/Commons

Periodicitá vlastností prvků

Lanthanoidová a aktinoidová kontrakce

- ▶ Lanthanoidová kontrakce je jev, kdy dochází se stoupajícím protonovým číslem lanthanoidů ke zmenšování iontového poloměru.
- ▶ Tento jev je způsoben slabším stíněním elektronů v orbitalech $4f$.
- ▶ S přibývajícím počtem protonů v jádře tak roste přitažlivá síla působící na jednotlivé elektrony.
- ▶ Iontový poloměr La^{3+} je 103 pm, zatímco pro Lu^{3+} je to jen 86 pm.

Prvek	La	Ce	Pr	Pm	Eu	Tb	Ho	Lu
Ion. polom. M^{3+} [pm]	103	102	99	97	94,7	92,3	90,1	86,1

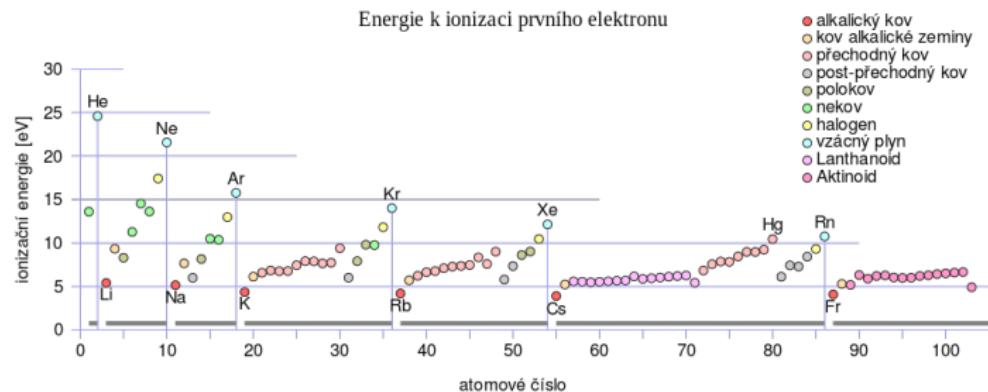
- ▶ Tento vliv lze pozorovat i v jiných skupinách prvků, např. iontový poloměr Zr^{4+} je 79 pm a pro Hf^{4+} je 78 pm.
- ▶ Podobný jev pozorujeme i u aktinoidů, kde se označuje jako aktinoidová kontrakce.

Prvek	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf
Ion. polom. M^{3+} [pm]	104	102,5	101	100	97,5	97	96	95
Ion. polom. M^{4+} [pm]	90	89	87	86	85	85	83	82,1

Periodicitá vlastností prvků

První ionizační energie

- ▶ Ionizační energie atomu je energie, kterou musíme vynaložit na odtržení elektronu.
- ▶ Hodnota první ionizační energie ve skupinách klesá s rostoucím protonovým číslem, v periodách pak roste.
- ▶ Ionizační energie je dána z velké části energií orbitalu, ve kterém je elektron umístěn.



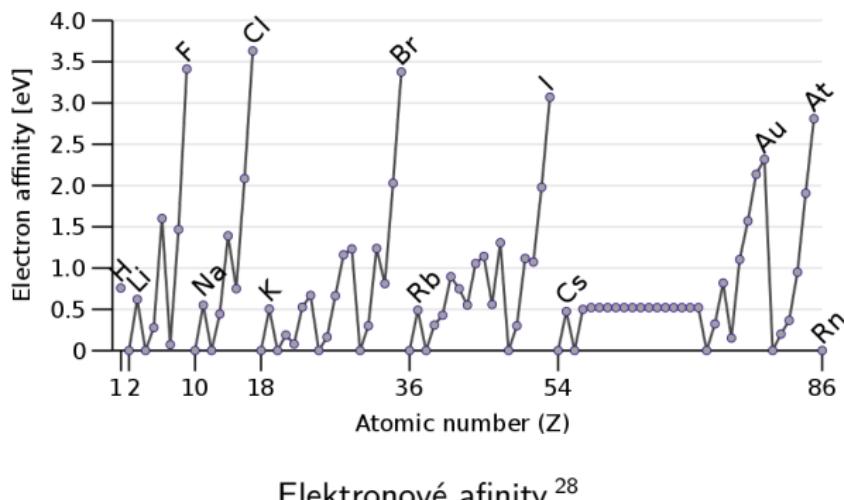
První ionizační energie.²⁷

²⁷Zdroj: Sponk/Commons

Periodicitá vlastností prvků

Elektronová afinita

- ▶ Elektronová afinita je energie, která se uvolní při vzniku aniontu.
- ▶ $A(g) + e^- \longrightarrow A^-(g)$
- ▶ Čím je anion stabilnější, tím je i vyšší hodnota elektronové afinity.
- ▶ Elektronová afinita roste v rámci periody, což je způsobeno postupným zaplňováním elektronové slupky.



Elektronové afinita.²⁸

Periodicitá vlastností prvků

Inertní elektronový pár

- ▶ Efekt inertního páru je jev, kdy se elektrony v orbitalu s valenční slupky nezapojují do tvorby chemických vazeb.²⁹
- ▶ Projevuje se to vyšší stabilitou nižšího oxidačního stavu oproti lehčím prvkům.
- ▶ Efekt pozorujeme u těžších prvků skupin 13–16.
- ▶ Prvky p bloku ve 4.-6. periodě mají díky vlivu d-a f-orbitalů pevněji vázané s-elektrony valenční slupky.
- ▶ Efekt můžeme ilustrovat nízkou stabilitou sloučenin Pb^{IV} oproti Sn^{IV} .
- ▶ Efekt se může projevovat i nízkou sterickou aktivitou tohoto elektronového páru, tzn. že pár neovlivňuje geometrii sloučeniny (nelze pak použít teorii VSEPR).

²⁹Oxidation state trends in group 4

Periodicitá vlastností prvků

Allotropie prvků

- ▶ Koncept *alotropie* navrhl v roce 1841 Jöns Jakob Berzelius, termín je odvozen z řeckého pro variabilitu.³⁰
- ▶ Alotropy prvku jsou rozdílné strukturní modifikace daného prvku, mají odlišné fyzikální i chemické vlastnosti.³¹
- ▶ S allotropy se setkáváme např. u uhlíku, fosforu, síry a mnoha dalších prvků.
 - ▶ *Uhlík*: diamant, grafit, grafen, fullereny, uhlíkové nanotrubice, ...
 - ▶ *Fosfor*: bílý, červený, černý, fialový
 - ▶ *Selen*: červený, šedý, černý
 - ▶ *Kobalt*: α -kobalt, β -kobalt



Černý a červený selen.³²

³⁰The Origin of the Term Allotrope

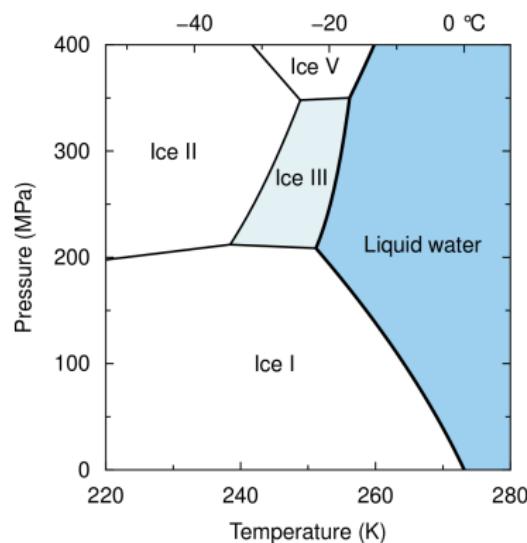
³¹Allotropes

³²Zdroj: W. Oelen/Commons

Periodicitá vlastností prvků

Polymorfie

- ▶ *Polymorfie* (mnohotvarost) je ekvivalent allotropie u sloučenin. Je to schopnost látek krystalovat ve více krystalových strukturách.
- ▶ *Polymorfní přechod* je reverzibilní přechod mezi polymorfními modifikacemi. Nedochází tedy ke změně chemického složení, ale pouze uspořádání v krystalu.
- ▶ Polymorfii pozorujeme u organických (benzamid, kyselina maleinová) i anorganických sloučenin (křemen, oxid hlinitý, oxid chromitý).

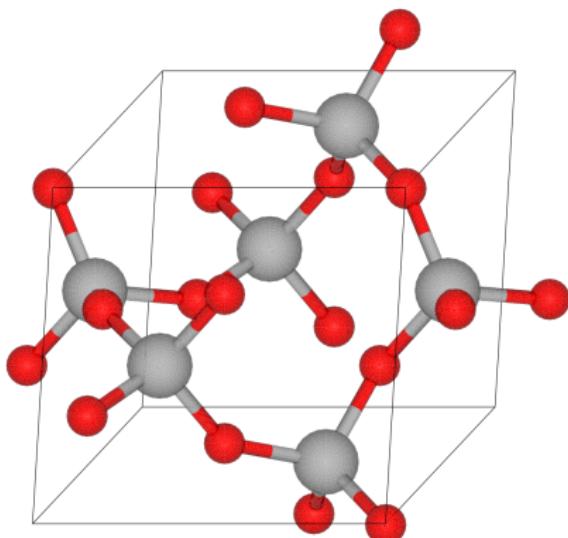


Fázový diagram vody.³³

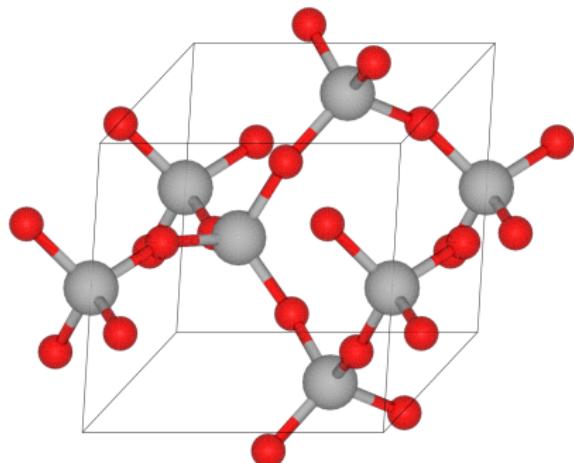
³³Zdroj: Cavit/Commons

Periodicitá vlastností prvků

Polymorfie



α -křemen (trigonální).³⁴



β -křemen (hexagonální).³⁵

³⁴Zdroj: Materialscientist/Commons

³⁵Zdroj: Materialscientist/Commons

- ▶ **Valence Shell Electron Pair Repulsion**
- ▶ Tvar molekuly určíme na základě rozmístění elektronových párů v okolí centrálního atomu tak, aby jejich vzájemné odpuzování bylo co nejmenší.
- ▶ Tento model je vhodný převážně pro sloučeniny nepřechodných prvků.
- ▶ Uvažujeme pouze nevazebné elektronové páry - n a vazebné elektronové páry σ .
- ▶ **Základní pravidla VSEPRu**
 1. Elektronové páry centrálního atomu se v prostoru rozmístí tak, aby byly co nejdále od sebe a měly minimální energii.
 2. Nevazebný elektronový pár odpuzuje ostatní elektronové páry nejvíce, odpuzování vazebných elektronových párů je slabší a klesá v pořadí trojná vazba > dvojná vazba > jednoduchá vazba.
 3. Tvar molekuly je dán pouze polohou vazebných elektronových párů.
- ▶ Pro určení tvaru klastrů se využívá teorie PSEPT (Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory).³⁶

³⁶Clusters with interstitial atoms from the p-block: How do Wade's rules handle them?

► Postup pro určení tvaru molekuly pomocí teorie VSEPR:

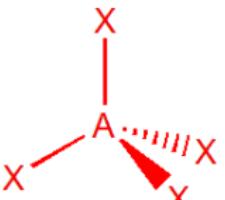
1. Vytvoříme elektronový strukturní vzorec molekuly nebo iontu.
2. Určíme počet σ vazeb vycházejících z centrálního atomu (n_σ).
3. Určíme počet nevazebných elektronových párů na centrálním atomu (n_{nev}).
4. Určíme obecný vzorec molekuly ve tvaru $AX E_{nev}$.
5. Podle obecného vzorce zvolíme tvar a poté určíme deformace molekuly od ideálního tvaru.

► Deformace molekuly jsou dány:

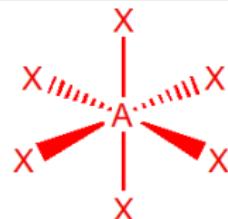
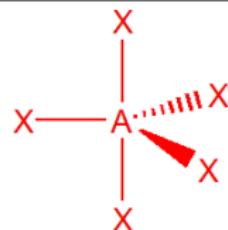
1. rozdílným řádem vazby.
2. rozdílnou elektronegativitou atomů tvořících vazby, čímž dochází k nerovnoměrnému rozmístění elektronové hustoty ve vazbě.

VSEPR

Výchozí tvary

Počet elektronových párů	Tvar	
2	lineární	X—A—X
3	trojúhelník	
4	tetraedr	

Počet elektronových párů	Tvar
5	trigonální bipyramida
6	oktaedr



VSEPR

Dva elektronové páry na centrálním atomu

Pokud centrální atom (A) nese dva elektronové páry, je tvar molekuly vždy lineární. Pokud jsou oba vazebné (X), označujeme molekulu jako AX_2 , pokud je jeden nevazebný (E), označení je AXE.



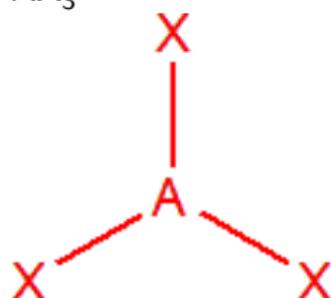
Tvar: lineární; $\angle XAX = 180^\circ$; Příklad: CO_2 , BeF_2



Tvar: lineární; $\angle EAX = 180^\circ$; Příklad: CO

VSEPR

Tři elektronové páry na centrálním atomu

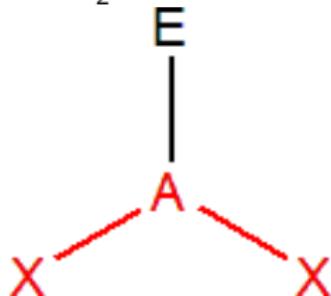


Tvar: rovnostranný trojúhelník; $\angle XAX = 120^\circ$ Příklad: BCl_3

VSEPR

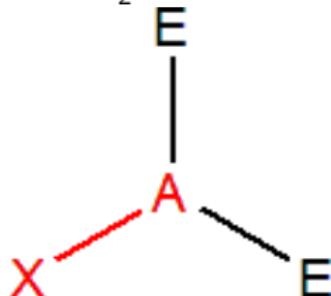
Tři elektronové páry na centrálním atomu

AX_2E



Tvar: lomený; $\angle XAX < 120^\circ$ Příklad: SO_2

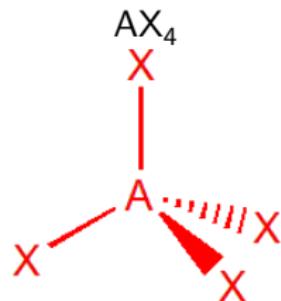
AXE_2



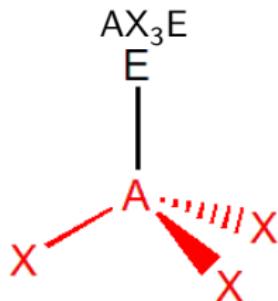
Tvar: lineární; Příklad: O_2

VSEPR

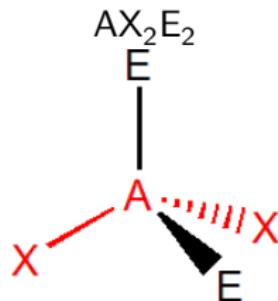
Čtyři elektronové páry na centrálním atomu



Tvar: tetraedr
 $\angle XAX = 109.5^\circ$
Příklad: SO_4^{2-}



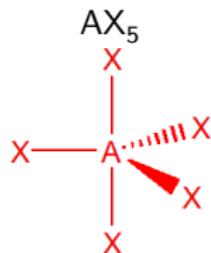
trigonální pyramida
 $\angle XAX < 109.5^\circ$
 PH_3



lomený
 $\angle XAX << 109.5^\circ$
 SeBr_2

VSEPR

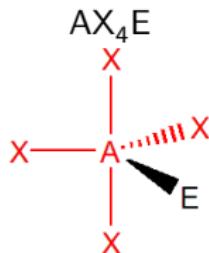
Pět elektronových párů na centrálním atomu



Tvar: trigonální
bipyramida

$$\angle XAX = 90^\circ \text{ a } 120^\circ$$

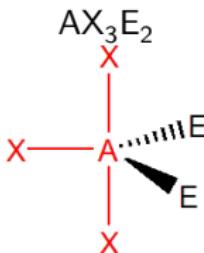
Příklad: AsF_5



houpačka

$$\angle XAX < 90^\circ \text{ a } < 120^\circ$$

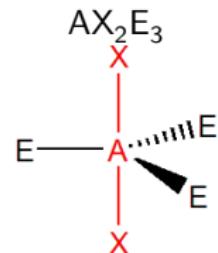
SeH_4



tvar T

$$\angle XAX = 90^\circ$$

ICl_3



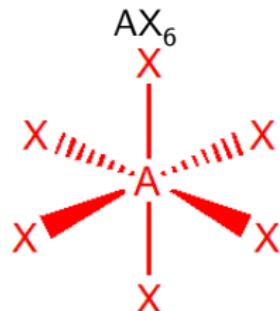
lineární

$$\angle XAX = 180^\circ$$

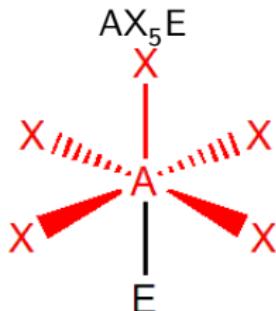
BrF_2^-

VSEPR

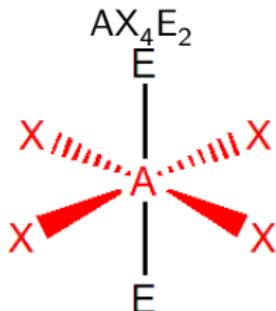
Šest elektronových páru na centrálním atomu



Tvar: oktaedr
 $\angle \text{XAX} = 90^\circ$
Příklad: SF_6



čtvercová pyramida
 $\angle \text{XAX} < 90^\circ$
 IF_5



čtverec
 $\angle \text{XAX} = 90^\circ$
 XeF_4

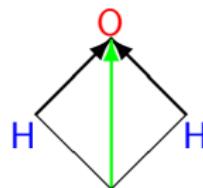
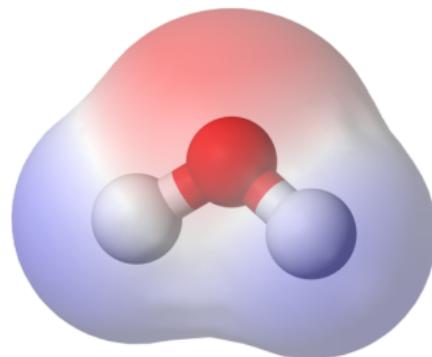
Symetrie molekul

- ▶ **Operace symetrie** - geometrická operace, jejímž provedením dostaneme objekt do polohy nerozlišitelné od výchozí.
- ▶ **Prvek symetrie** - body, jejichž poloha se v průběhu provádění operace symetrie nemění.
- ▶ U molekul existuje pět prvků symetrie.

Operace symetrie	Symbol	Prvek symetrie
Identita	E	Celý objekt
Rotace	C_n	Rotační osa
Zrcadlení	σ	Rovina symetrie
Inverze	i	Střed symetrie
Nevlastní osa	S_n	Rotačně-reflexní osa

Dipólový moment

- ▶ Vektor popisující rozložení elektrického náboje v molekule.
- ▶ Výsledný dipólmoment získáme vektorovým součtem dipólmomentů jednotlivých vazeb.
- ▶ Pro dvojatomové molekuly je definován jako součin parciálního náboje na kladně nabitém atomu a mezijaderné vzdálenosti:
- ▶ $\vec{\mu} = \delta \cdot l$ [C.m]



Rozložení elektronové hustoty v molekule vody.³⁷

³⁷Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

Koordinační sloučeniny

- ▶ Koordinační sloučeniny jsou známy již dlouho, např. pruská modř.
- ▶ Ve své struktuře obsahují alespoň jednu koordinační vazbu mezi centrálním kovem a ligandem.
- ▶ Koordinační vazba je dvouelektronová chemická vazba, kde oba elektrony pocházejí z jednoho atomu (*donoru*), druhý atom (*akceptor*) poskytuje pro tyto elektrony volný orbital.
- ▶ Jejich struktura byla ale dlouho neznámá, o její objasnění se zasloužil švédský chemik *Alfred Werner*.³⁸
- ▶ Studoval solváty chloridu kobaltitého s amoniakem. Zjistil, že existuje řada sloučenin, s rozdílnou barvou.
- ▶ Tyto sloučeniny také poskytují rozdílná množství AgCl při reakci s AgNO_3 .



Alfred Werner.³⁹

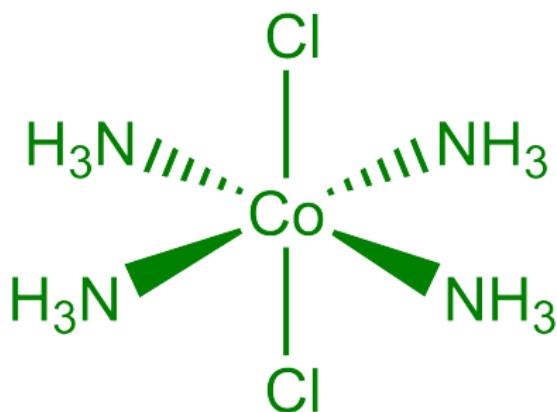
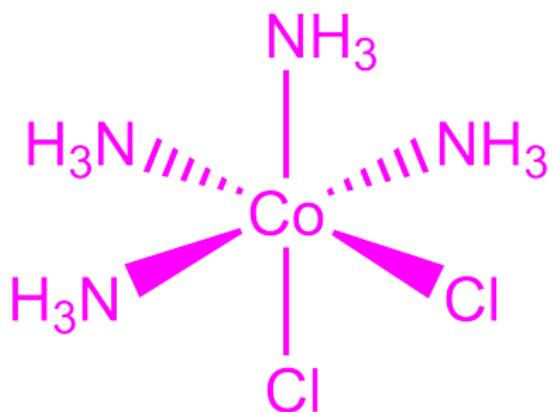
³⁸ Alfred Werner

³⁹ Zdroj: UZH Archives/Commons

Koordinační sloučeniny



Sloučenina	Barva	Molů AgCl	Komplexní sloučenina
$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{ NH}_3$	Fialová	1	cis- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{ NH}_3$	Zelená	1	trans- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{ NH}_3$	Purpurová	2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{ NH}_3$	Žlutá	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$



Koordinační sloučeniny

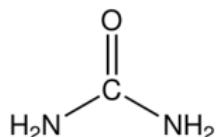
Názvosloví koordinačních sloučenin

Vzorec	Ion	Ligand
SO_4^{2-}	Síran	Sulfato-
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Thiosíran	Thiosulfato-
PO_4^{3-}	Fosforečnan	Fosfato-
CH_3COO^-	Octan	Acetato-
F^-	Fluorid	Fluoro-
O^{2-}	Oxid	Oxido-
H^-	Hydrid	Hydrido-
CN^-	Kyanid	Kyano-
SCN^-	Thiokyanatan	Thiokyanato-

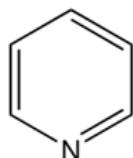
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ hexakyanoželezitan draselný
 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ hexakyanoželeznatan draselný
 $\text{Na}_3[\text{CrF}_6]$ hexafluorochromitan sodný

Koordinační sloučeniny

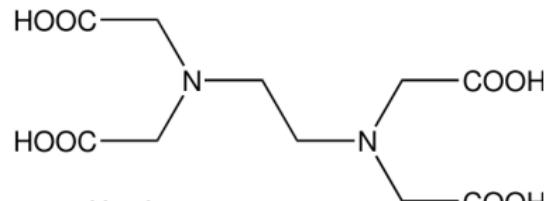
Názvosloví koordinačních sloučenin



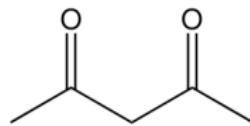
ur
močovina



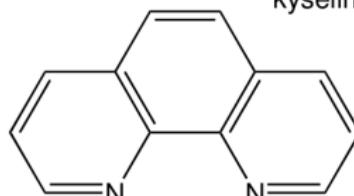
py
pyridin



H₄edta
Chelaton 2
kyselina ethylendiamintetraoctová



Hacac
acetylaceton
2,4-pentadion



phen
1,10-fenantrolin

Koordinační sloučeniny

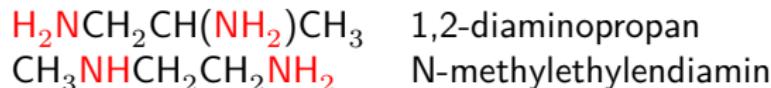
Názvosloví koordinačních sloučenin

Izomerie

a) Ligand se koordinuje k centrálnímu atomu různými donorovými atomy. Jev se nazývá **vazebná izomerie** a izomery rozlišujeme rozdílnými názvy ligandů

$-NO_2$	nitro	$-ONO$	nitrito
$-SCN$	thiokyanato	$-NCS$	isothiokyanato
$-SeCN$	selenokyanato	$-NCSe$	isoselenokyanato

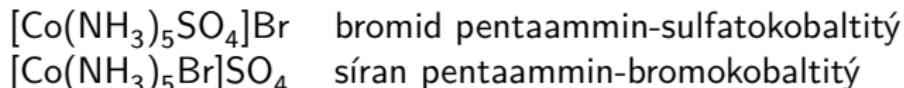
b) Koordinují se izomerní ligandy za vzniku **polohových izomerů**. I tento případ se vystihne rozdílným názvem ligandů



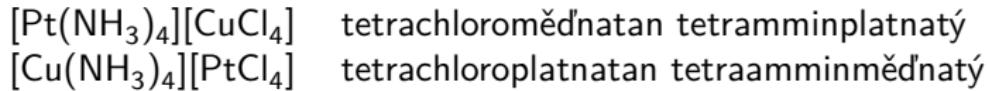
Koordinační sloučeniny

Názvosloví koordinačních sloučenin

c) Komplex má zaměněny ionty v koordinační a iontové sféře. Tuto situaci, nazývanou **ionizační izomerie**, řeší název komplexu

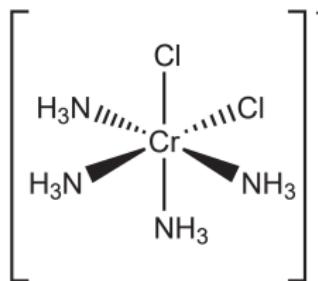


d) U koordinačních sloučenin s komplexním kationem i anionem se může měnit rozdělení ligandů mezi koordinačními sférami obou centrálních atomů (**koordinační izomerie**)

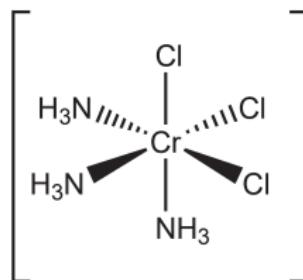
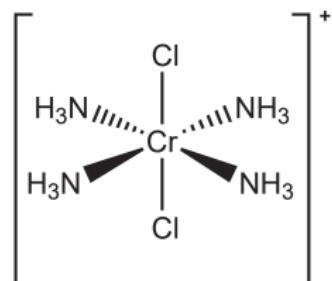


Koordinační sloučeniny

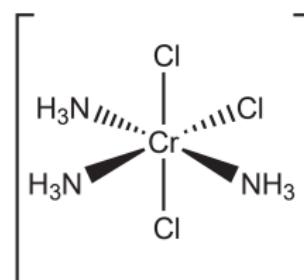
Názvosloví koordinačních sloučenin



cis-dichloro-tetramminochromitan *trans*-dichloro-tetramminochromitan



fac-trichloro-triamminochromity komplex



mer-trichloro-triamminochromity komplex

Koordinační sloučeniny

Názvosloví koordinačních sloučenin

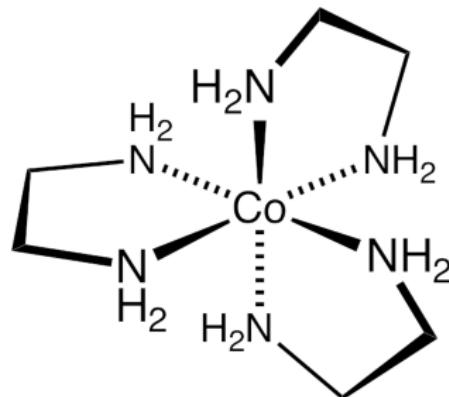
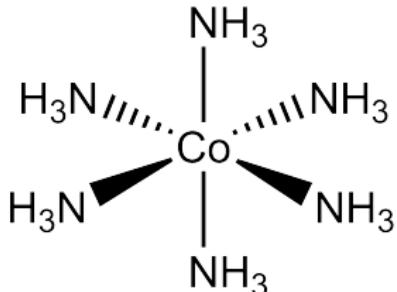
- ▶ Při vzniku *kationů* se uvolňují elektrony z energeticky nejvyššího obsazeného orbitalu.
- ▶ Při vzniku *anionů* elektrony vstupují do energeticky nejnižšího volného orbitalu.

Na	[Ne] 3s ¹	Na ⁺	[Ne] (3s ⁰)
Ba	[Xe] 6s ²	Ba ²⁺	[Xe] (6s ⁰)
Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	Fe ³⁺	[Ar] 3d ⁵
Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	Cu ²⁺	[Ar] 3d ⁹
S	[Ne] 3s ² 3p ⁴	S ²⁻	[Ne] 3s ² 3p ⁶ ≡ [Ar]
Cl	[Ne] 3s ² 3p ⁵	Cl ⁻	[Ne] 3s ² 3p ⁶ ≡ [Ar]

Koordinační sloučeniny

Ligandy

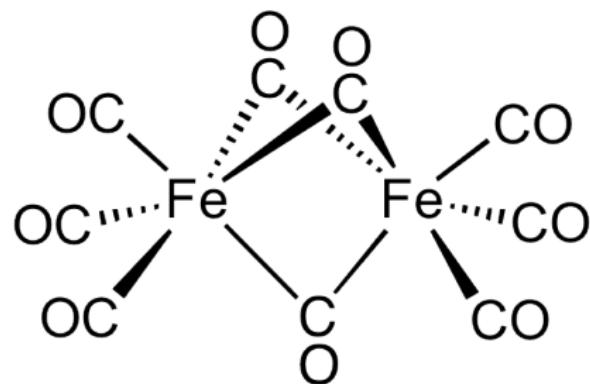
- ▶ Ligandy jsou ionty nebo molekuly, které se váží na centrální atom.
Nejčastěji vystupují jako *Lewisovy báze*.
- ▶ *Denticita* - počet donorových atomů, kterými je ligand vázán k centrálnímu atomu.
 - ▶ *Monodentátní ligandy* jsou vázány jedním atomem k centrálnímu kovu, např. NH_3
 - ▶ *Bidentátní ligandy* jsou vázány dvěma atomy k centrálnímu kovu, např. ethylendiamin (en) nebo acetylacetone (acac).



Koordinační sloučeniny

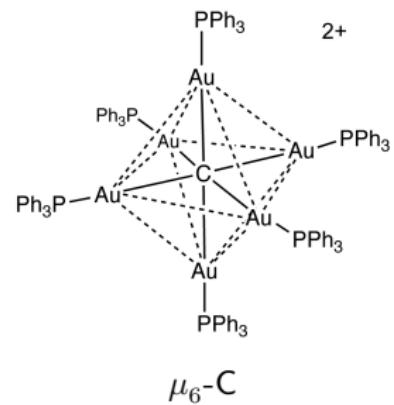
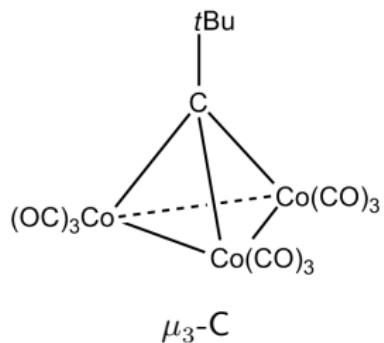
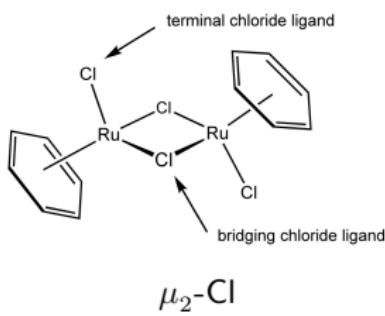
Ligandy

- ▶ *Můstkový ligand* - propojuje dva nebo více centrálních atomů.
- ▶ Ve vzorci a názvu je před můstkovým ligandem vloženo písmeno μ s indexem vyjadřujícím počet propojených centrálních atomů.
- ▶ tri- μ_2 -karbonyl-bis(trikarbonylželezo)



Koordinační sloučeniny

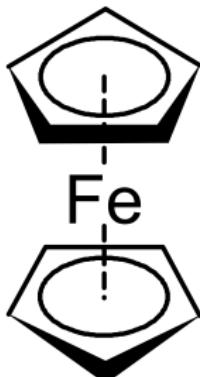
Ligandy



Koordinační sloučeniny

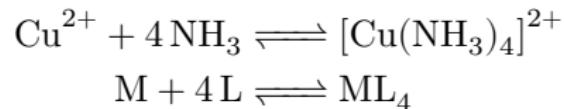
Ligandy

- ▶ *Hapticita* - vyjadřuje velikost (počet atomů) π -systému ligandu, kterým je vázán k centrálnímu atomu. Značí se řeckým písmenem eta (η).
- ▶ Ve ferrocenu je železnatý ion komplexován dvěma cyklopentadienylovými kruhy, vazba je vytvářena mezi železnatým iontem a celým π -systémem aniontu. Ligand pak označujeme jako η^5 -cyklopentadienyl.



Koordinační sloučeniny

Konstanta stability



$$K_1 = \frac{[\text{ML}_4]}{[\text{ML}_3][\text{L}]}$$

$$K_3 = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{ML}][\text{L}]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{ML}_3]}{[\text{ML}_2][\text{L}]}$$

$$K_4 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}$$

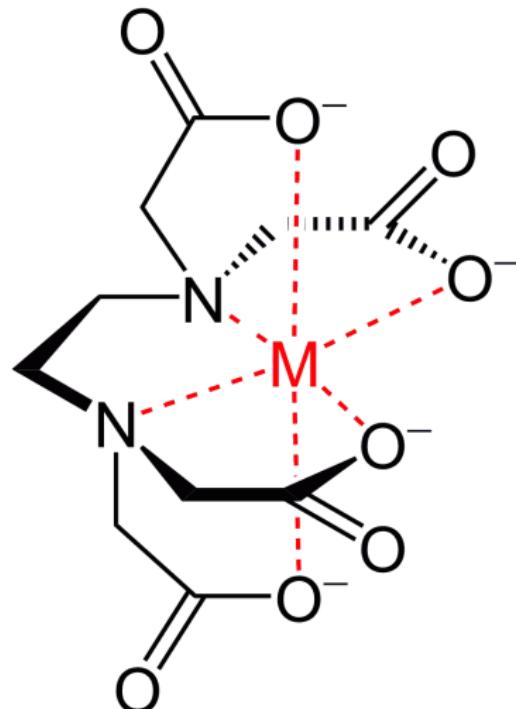
$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = \prod_{i=1}^n K_i = \frac{[\text{ML}_4]}{[\text{M}][\text{L}]^4}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K$$

Koordinační sloučeniny

Chelátový efekt

- ▶ Komplexy s vícedentátními ligandy jsou řádově stabilnější než komplexy s monodentátními ligandy.⁴⁰
- ▶ Tyto komplexy se označují jako *chelátové*, z řeckého *chelos* – klepeto.
- ▶ Konstanta stability komplexu s vícevaznými ligandy je vyšší než u komplexu s jednovaznými ligandy.
- ▶ Nejvýraznější je tento efekt, pokud vznikají pěti- a šestičlenné cykly.⁴¹
- ▶ Při vzniku chelátového komplexu nahrazením monodentátních ligandů vícedentátními dochází k výraznému zvýšení entropie systému ($+ΔS$).



⁴⁰Der Chelateffekt

⁴¹Koordinační sloučeniny

Koordinační sloučeniny

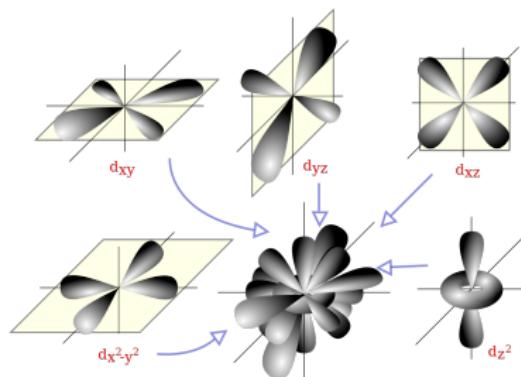
Teorie krystalového pole (CFT)

- ▶ Popisuje vazebné poměry v koordinačních sloučeninách.
- ▶ Interakce mezi ligandem a centrálním kovem je popisována pomocí elektrostatiky, ligandy jsou chápány jako negativní bodové náboje a kov jako kladný náboj.
- ▶ Vazba je realizována pomocí d-orbitalů kovu, které jsou v nezáporném iontu energeticky *degenerované*, tzn. mají stejnou energii.
- ▶ Po vytvoření komplexu dojde, v závislosti na tvaru komplexu, k jeho rozštěpení na dvě skupiny. Velikost rozštěpení (rozdíl energií) je dána několika faktory:
 - ▶ povahou a oxidačním stavem kovového iontu, čím je vyšší oxidační stav kovu, tím pozorujeme i silnější štěpení
 - ▶ geometrickým uspořádáním ligandů okolo centrálního kovu
 - ▶ povahou ligandu, čím silněji ovlivňuje ligand centrální kov, tím bude štěpení silnější
- ▶ Sílu štěpení můžeme odhadnout pomocí spektrochemické řady ligandů, což je výčet ligandů seřazený podle síly generovaného pole:
 - ▶ $S^{2-} < SCN^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3 < CN^- < CO$

Koordinační sloučeniny

Teorie krystalového pole (CFT)

- ▶ Existuje pět atomových d-orbitalů, podle symetrie je můžeme rozdělit na dvě skupiny:
 - ▶ t_{2g} – sem patří tři orbitaly, jejichž laloky leží mezi osami souřadného systému, tj. d_{xy} , d_{yz} a d_{xz}
 - ▶ e_g – dva orbitaly, jejichž laloky leží v osách souřadného systému, tj. d_{z^2} a $d_{x^2-y^2}$.



Tvary d-orbitalů.⁴²

⁴²Zdroj: Sven/Commons

Koordinační sloučeniny

Teorie ligandového pole

- ▶ Kombinace CFT a teorie molekulových orbitalů.⁴³
- ▶ Byla formulována roku 1957 Griffithem a Orgellem.[2]
- ▶ Teorie využívá elektrostatické interakce pro popis chování kovových iontů v roztoku a molekulových orbitalů pro popis rozdílů v interakcích mezi ligandy a kovem.
- ▶ Umožňuje odvodit barevnost a magnetické vlastnosti komplexů.
 - ▶ Barevnost je způsobena absorpcí části viditelného spektra. Během ní dochází k excitaci elektronu z t_{2g} orbitalu do e_g .
 - ▶ Magnetické vlastnosti závisí na přítomnosti (*paramagnetické komplexy*) nebo nepřítomnosti (*diamagnetické komplexy*) nespárovaných elektronů.

⁴³Ligand Field Theory

Koordinační sloučeniny

Teorie ligandového pole

Multiplicita

- ▶ Popisuje počet nepárových elektronů v komplexu.
- ▶ Je dána vztahem: $M = 2S + 1$, kde S je celkový spin komplexu.

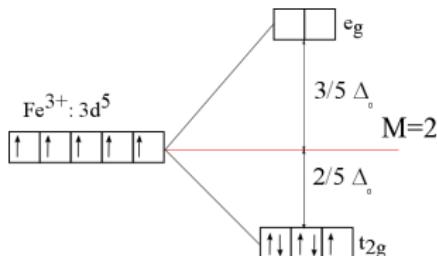
Počet nespárovaných elektronů	S	M	Označení
0	0	1	singlet
1	$\frac{1}{2}$	2	dublet
2	1	3	triplet
3	$\frac{3}{2}$	4	kvartet
4	2	5	kvintet
5	$\frac{5}{2}$	6	sextet
6	3	7	septet

Koordinační sloučeniny

Teorie ligandového pole

Štěpení v oktaedrickém poli

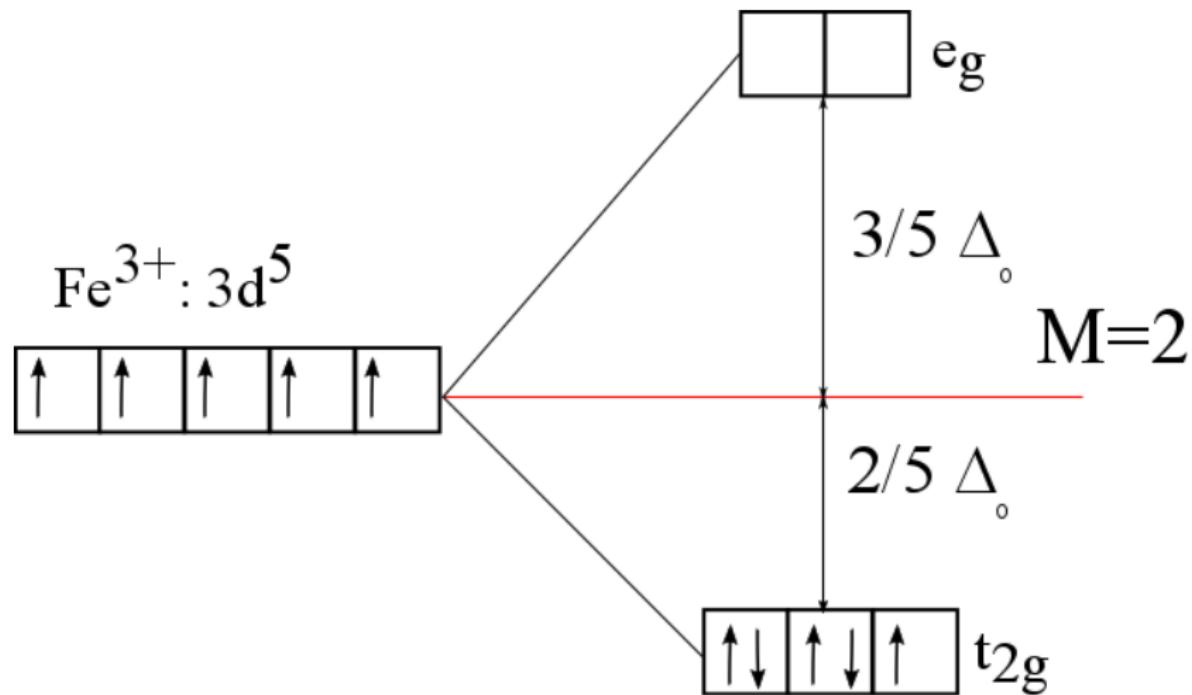
- Komplex se skládá z centrálního atomu a šesti ligandů, které jsou umístěny ve vrcholech oktaedru.
- Orbitaly e_g si zvýší energii oproti neštěpeným d-orbitalům a orbitaly t_{2g} si ji naopak sníží.⁴⁴
- Rozdíl mezi energetickými hladinami označujeme jako stabilizační energii oktaedrického pole (Δ_O).
- V případě silných ligandů je hodnota Δ_O vyšší než hodnota párovací energie v d-orbitalech, proto se nejprve zcela zaplní orbitaly t_{2g} a až poté se začnou plnit orbitaly e_g , vznikají tzv. *nízkospinové komplexy*.



⁴⁴Bonding in Octahedral Complex Ions: Crystal Field Theory

Koordinační sloučeniny

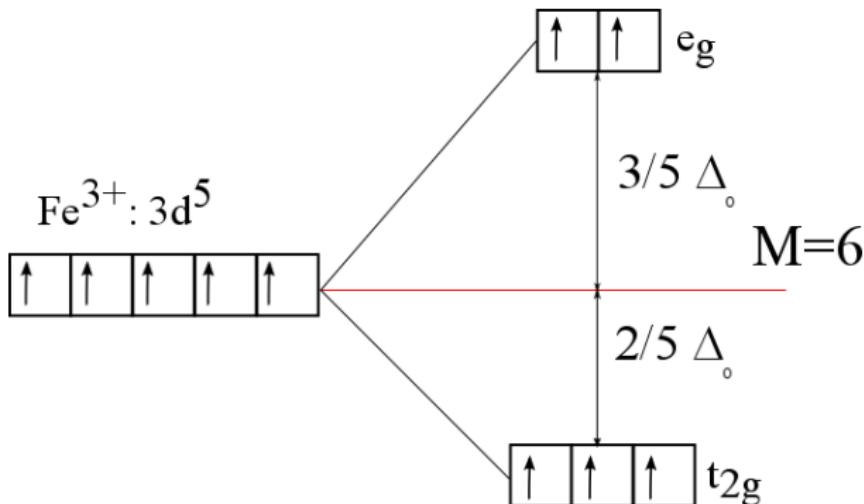
Teorie ligandového pole



Koordinační sloučeniny

Teorie ligandového pole

- V případě slabých ligandů je hodnota Δ_O nižší než hodnota párovací energie v d-orbitalech, pak je pro elektrony výhodnější nejprve zpola zaplnit všech pět orbitalů a až poté doplňovat elektronové páry v orbitalech. Vznikají tzv. *vysokospinové komplexy*.

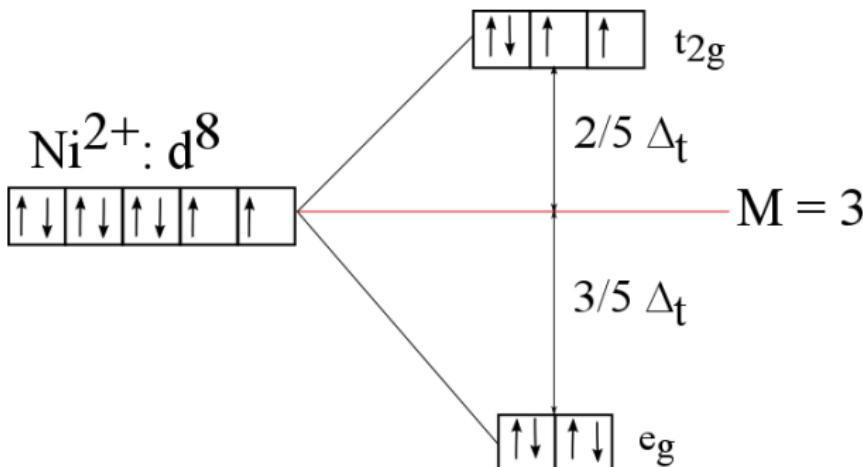


Koordinační sloučeniny

Teorie ligandového pole

Štěpení v tetraedrickém poli

- Komplex se skládá z centrálního atomu a čtyř ligandů, které jsou umístěny ve vrcholech tetraedru.
- Štěpení orbitalů je opačné, e_g jdou energeticky dolů a t_{2g} nahoru.
- Síla tetraedrického pole (Δ_t) je menší než polovina oktaedrického pole (přesně jde o $\frac{4}{9}\Delta_O$), proto jsou všechny tetraedrické komplexy vysokospinové.



Koordinační sloučeniny

Jahnův-Tellerův efekt

“Každá nelineární molekula, která má elektrony v degenerovaném stavu, bude nestálá a bude se deformovat tak, aby vznikl systém o nižší energii, v němž bude degenerace odstraněna.”

— Jahnův-Tellerův teorém

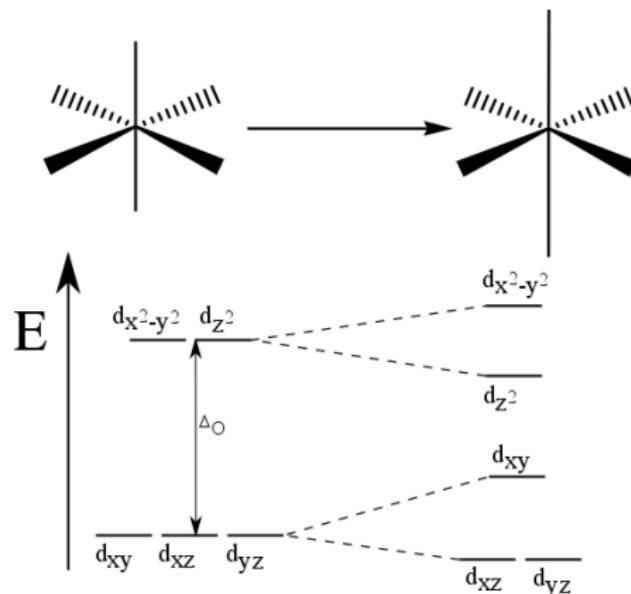
- ▶ S tímto jevem se můžeme setkat např. u oktaedrických komplexů iontů d^4 a d^9 , např. u CuF_2 , který je tvořen oktaedrickými jednotkami CuF_6 .⁴⁵
- ▶ V tomto oktaedrickém komplexu jsou d-orbitaly rozštěpeny na dvě sady, t_{2g} a e_g , vlivem tohoto efektu dojde k dalšímu štěpení d-orbitálů a tím, k jejich energetické stabilizaci.
- ▶ U oktaedrických komplexů může dojít buď k jejich protažení zkrácení.

⁴⁵The Crystal Structure of Copper(II) Fluoride

Koordinační sloučeniny

Jahnův-Tellerův efekt

- V případě protažení axiálních vazeb (ležících v ose z), dojde ke snížení energie d-orbitalů s komponentou z (d_{xz} , d_{yz} a d_z^2), zbylé orbitaly si energii zvýší. V případě zkrácení to bude naopak.



Supertěžké prvky

Supertěžké prvky mají protonové číslo vyšší než 103.

Z	Značka	Název	$T_{\frac{1}{2}}$
104	Rf	Rutherfordium	1,3 h
105	Db	Dubnium	28 h
106	Sg	Seaborgium	14 min
107	Bh	Bohrium	11,5 min
108	Hs	Hassium	110 s
109	Mt	Meitnerium	67 s
110	Ds	Darmstadtium	14 s
111	Rg	Roentgenium	306 s
112	Cn	Copernicium	28 s
113	Nh	Nihonium	9,5 s
114	Fl	Flerovium	19 s
115	Mc	Moscovium	650 ms
116	Lv	Livermorium	57 ms
117	Ts	Tennessine	51 ms
118	Og	Oganesson	181 ms

Supertěžké prvky

1	H hydrogen [1.0079, 1.0082]	2	IUPAC Periodic Table of the Elements												18			
3 Li lithium [6.938, 6.997] 9.0122	4 Be beryllium 9.0122	5	Sc scandium 44.956	6 Ti titanium 47.867	7 V vanadium 50.942	8 Cr chromium 51.996	9 Mn manganese 54.938	10 Fe iron 55.845(2)	11 Co cobalt 58.933	12 Ni nickel 58.993	13 Ru ruthenium 101.07(2)	14 Pd palladium 102.91	15 Ag silver 106.42	16 Cd cadmium 107.87	17 Zn zinc 112.41	18 Ga gallium 114.82	19 K potassium 39.098 40.078(4)	20 Ca calcium 40.078(4)
37 Rb rubidium 85.468	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.905	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.996	42 Mo molybdenum 95.95	43 Tc technetium 95.95	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.91	46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 106.42	48 Cd cadmium 107.87	49 In indium 112.41	50 Sn tin 114.82	51 Sb antimony 116.71	52 Te tellurium 121.76	53 I iodine 127.93(2)	54 Xe xenon 131.29	
55 Cs caesium 132.91	56 Ba barium 137.33	57-71 lanthanoids 178.49(2)	72 Hf hafnium 180.95	73 Ta tantalum 183.84	74 W tungsten 186.21	75 Re rhenium 190.23(3)	76 Os osmium 192.22	77 Ir iridium 195.98	78 Pt platinum 196.97	79 Au gold 196.97	80 Hg mercury 200.59	81 Tl thallium 204.38, 204.39	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 208.98	84 Po polonium 208.98	85 At astatine 212.90	86 Rn radon 213.29	
87 Fr francium 223.04	88 Ra radium 223.04	89-103 actinoids 223.04	104 Rf rutherfordium 231.04	105 Db dubnium 231.04	106 Sg seaborgium 233.03	107 Bh bohrium 233.03	108 Hs hassium 233.03	109 Mt meitnerium 233.03	110 Ds darmstadtium 233.03	111 Rg roentgenium 233.03	112 Cn copernicium 233.03	113 Nh nihonium 233.03	114 Fl ferovium 233.03	115 Mc moscovium 233.03	116 Lv livmorium 233.03	117 Ts tennessine 233.03	118 Og oganesson 233.03	
57 La lanthanum 138.91	58 Ce cerium 140.91	59 Pr praseodymium 144.24	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium 150.36(2)	62 Sm samarium 151.96	63 Eu europium 157.25(2)	64 Gd gadolinium 158.90	65 Tb terbium 162.93	66 Dy dysprosium 164.20	67 Ho holmium 167.26	68 Er erbium 169.93	69 Tm thulium 173.05	70 Yb ytterbium 174.07	71 Lu lutetium 174.07				



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

89 Ac actinium 223.04	90 Th thorium 232.04	91 Pa protactinium 231.04	92 U uranium 233.03	93 Np neptunium 233.03	94 Pu plutonium 233.03	95 Am americium 233.03	96 Cm curium 233.03	97 Bk berkelium 233.03	98 Cf californium 233.03	99 Es einsteinium 233.03	100 Fm fermium 233.03	101 Md mendelevium 233.03	102 No nobelium 233.03	103 Lr lawrencium 233.03			
--	---	--	--	---	---	---	--	---	---	---	--	--	---	---	--	--	--

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 28 November 2016.
Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

Supertěžké prvky

Dokončení 7. periody

- ▶ Organizace IUPAC vydala 9.6. 2016 návrh na pojmenování nových čtyř prvků s protonovými čísly 113, 115, 117 a 118.⁴⁶
- ▶ 28. 11. 2016 byly tyto názvy schváleny.^{47,48}
- ▶ Všechny tyto nově připravené prvky jsou nestabilní, jejich poločasy rozpadu se pohybují ve zlomcích sekund.
- ▶ Kromě metod přípravy jsou studovány i jejich chemické vlastnosti.⁴⁹

Protonové číslo	Původní název	Schválený název
113	Ununtrium (Uut)	Nihonium (Nh)
115	Ununpentium (Uup)	Moscovium (Mc)
117	Ununseptium (Uus)	Tennessine (Ts)
118	Ununoctium (Uuo)	Oganesson (Og)

⁴⁶ IUPAC is naming the four new elements nihonium, moscovium, tennessine, and oganesson

⁴⁷ IUPAC announces the names of the elements 113, 115, 117, and 118

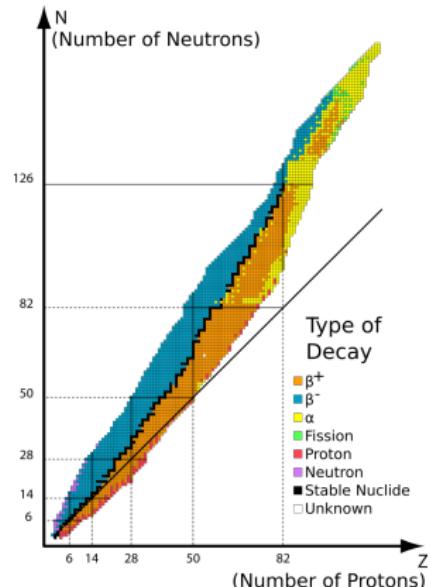
⁴⁸ Další čtyři supertěžké prvky mají svá jména

⁴⁹ Five decades of GSI superheavy element discoveries and chemical investigation

Supertěžké prvky

Hledání dalších supertěžkých prvků

- ▶ Struktura atomového jádra je podobná struktuře elektronového obalu.
- ▶ Protony mají svůj systém hladin, stejně tak neutrony. Z toho důvodu existují velmi stabilní kombinace počtu protonů a neutronů, tzv. *magická čísla*, kdy jsou tyto slupky zcela zaplněny.
- ▶ 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126⁵⁰
- ▶ U těchto číselných kombinací se očekává zvýšená stabilita jader.
- ▶ Stabilitu jader dále zvyšuje sudý počet protonů i neutronů.



Typ rozpadu jádra v závislosti na protonovém čísle.⁵¹

⁵⁰Magic numbers of nucleons

⁵¹Zdroj: Nappykenobi/Commons

Supertěžké prvky

Hledání dalších supertěžkých prvků

- ▶ V oblasti okolo magických čísel se očekávají tzv. *ostrovy stability*.⁵²
- ▶ Přesnou polohu těchto ostrovů je obtížné určit, každé nově objevené jádro pomáhá zpřesnit modely.⁵³
- ▶ První ostrov stability se předpokládá v blízkosti jádra $^{298}_{114}\text{Fl}$.
- ▶ Příprava těchto jader je ovšem velmi komplikovaná, např.:
 - ▶ $^{248}_{94}\text{Pu} + ^{50}_{20}\text{Ca} \longrightarrow ^{298}_{114}\text{Fl}$
 - ▶ $^{248}_{96}\text{Cm} + ^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow ^{298}_{114}\text{Fl} + ^{186}_{74}\text{W} + 2^1_0\text{n}$
- ▶ Druhý ostrov stability se předpokládá až u protonového čísla 164, to je ale se současnou technologií nedosažitelné.⁵⁴

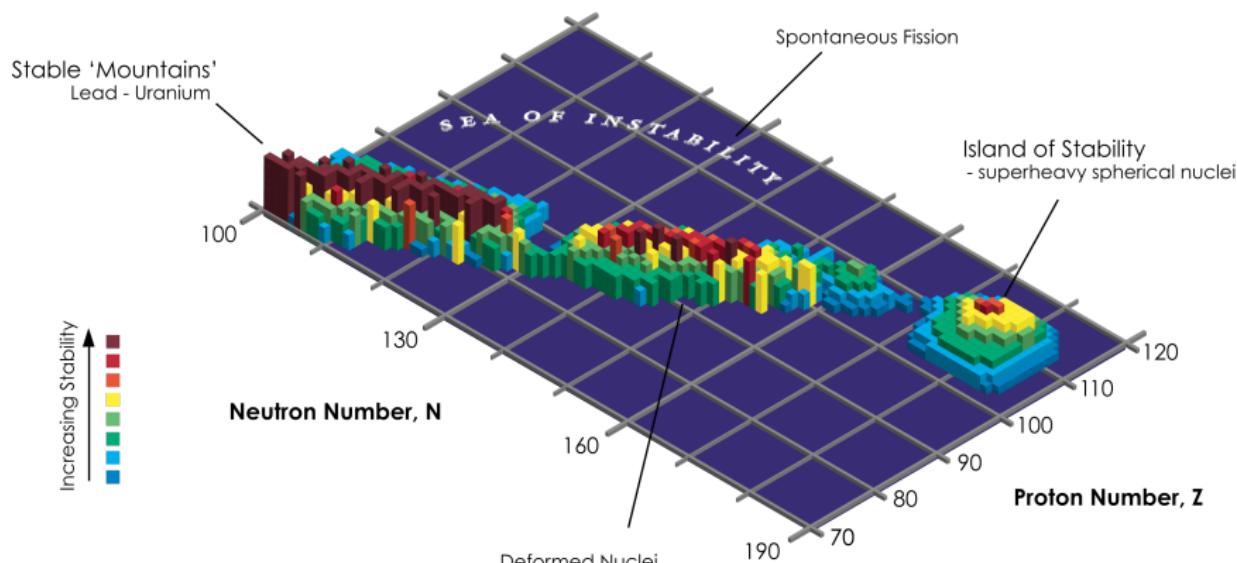
⁵²Novinky ve studiu velmi těžkých a supertěžkých prvků

⁵³Meze periodické tabulky

⁵⁴Investigation of the stability of superheavy nuclei around Z=114 and Z=164

Supertěžké prvky

Hledání dalších supertěžkých prvků



Ostrovy stability.⁵⁵

⁵⁵ Zdroj: InvaderXan/Commons

Supertěžké prvky

Hledání dalších supertěžkých prvků

- ▶ Nová supertěžká jádra lze produkovat několika způsoby:⁵⁶
 1. Ostřelováním těžkých jader intenzivním proudem neutronů, např.:
 - ▶ $^{238}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{239}_{92}\text{U} \xrightarrow{23\text{ min}} {}^{239}_{93}\text{Np} + \beta^- \xrightarrow{56\text{ hod}} {}^{239}_{94}\text{Pu} + \beta^-$
 - 2. Ostřelováním terče s obsahem těžkých, stabilních jader jiným těžkým jádrem.
 - ▶ $^{64}_{28}\text{Ni} + {}^{209}_{83}\text{Bi} \longrightarrow {}^{272}_{111}\text{Rg} + {}^1_0\text{n}$
 - ▶ $^{70}_{30}\text{Zn} + {}^{208}_{82}\text{Pb} \longrightarrow {}^{277}_{112}\text{Cn} + {}^1_0\text{n}$
- ▶ Výzkum nových prvků probíhá v několika laboratořích:
 - ▶ Joint Institute for Nuclear Research v Dubně⁵⁷
 - ▶ Riken v Japonsku⁵⁸
 - ▶ GSI Helmholtz Centre for Heavy Ion Research v Darmstadtu⁵⁹

⁵⁶ Jak se produkují a studují supertěžké prvky

⁵⁷ Joint Institute for Nuclear Research

⁵⁸ RIKEN

⁵⁹ GSI

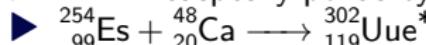
Supertěžké prvky

Hledání dalších supertěžkých prvků

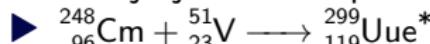
► Syntéza prvních prvků 8. periody je již studována.

► **Ununennium**, Uue, prvek 119

► První neúspěšný pokus byl proveden již v roce 1985⁶⁰

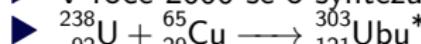


► Nadějnější se zdá experiment z roku 2020 (Riken, Japonsko):⁶¹



► **Unbibium**, Ubb, prvek 122

► V roce 2000 se o syntéze pokoušeli v GSI:⁶²



► Cesta k těžším prvkům zatím není zcela zřejmá.

► Jednou z exotičtějších možností je studium prvků vyvržených během exploze supernovy.⁶³

⁶⁰Search for superheavy elements using the $^{48}\text{Ca} + ^{254}\text{Es}^g$ reaction

⁶¹Extreme chemistry: experiments at the edge of the periodic table

⁶²Investigations of the synthesis of the superheavy element Z = 122

⁶³Superheavy Elements Are Breaking the Periodic Table

Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec

hugo@chemi.muni.cz

<https://is.muni.cz/www/moravec/>