

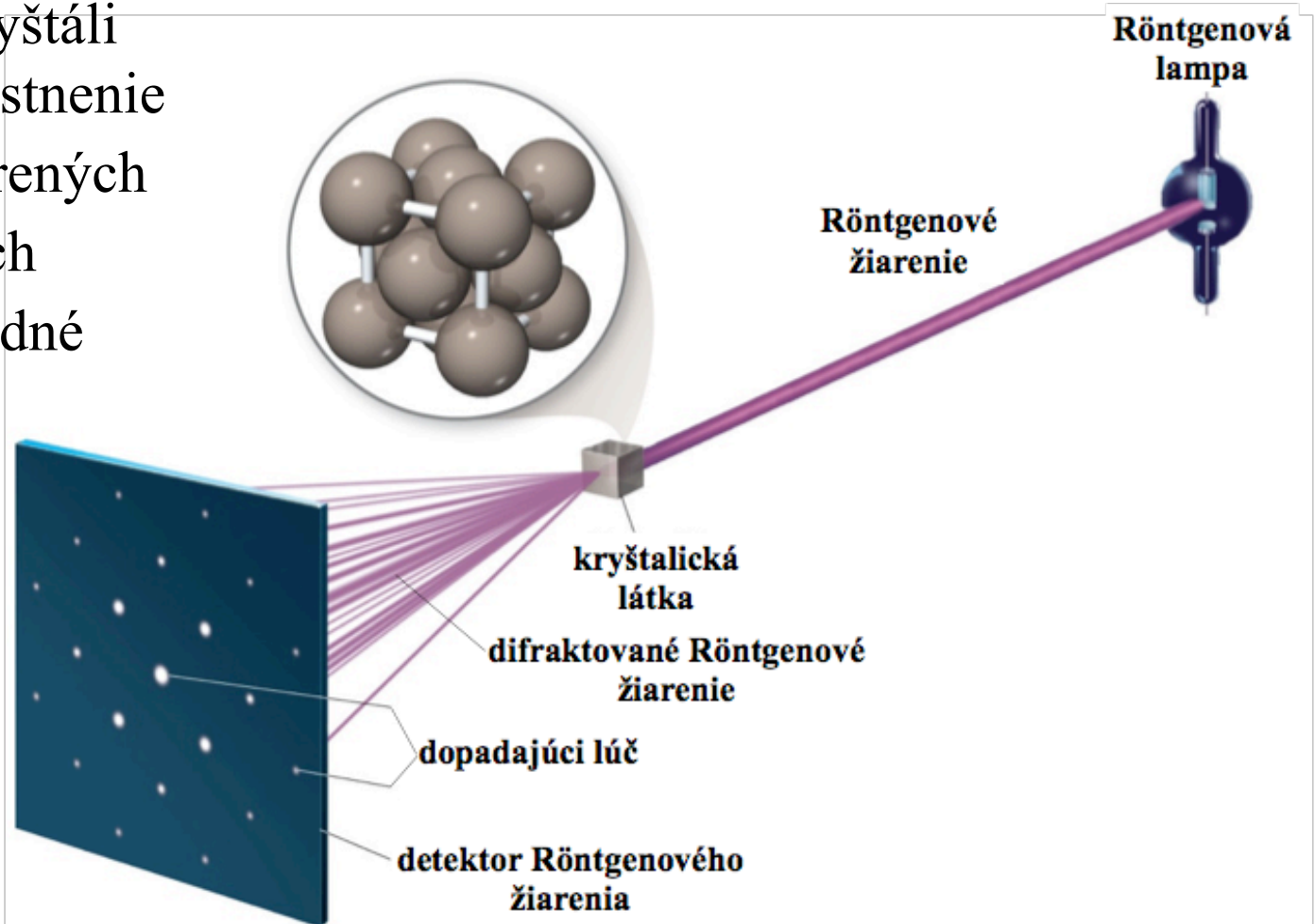
ZÁKLADY ŠTRUKTÚRY TUHEJ LÁTKY

• v súčasnosti môžeme **kryštál** definovať ako tuhé teleso, v ktorom je rozdelenie základných stavebných častíc (atómy, ióny príp. molekuly) **trojrozsmerne periodické**, t. j. pravidelne sa opakujúce vo všetkých troch smeroch priestoru

▶ **kryštalová štruktúra** - rozmiestnenie atómov, molekúl alebo iónov v kryštáli

▶ **amorfné látky** - rozmiestnenie stavebných jednotiek tvorených malým počtom základných stavebných častíc je náhodné

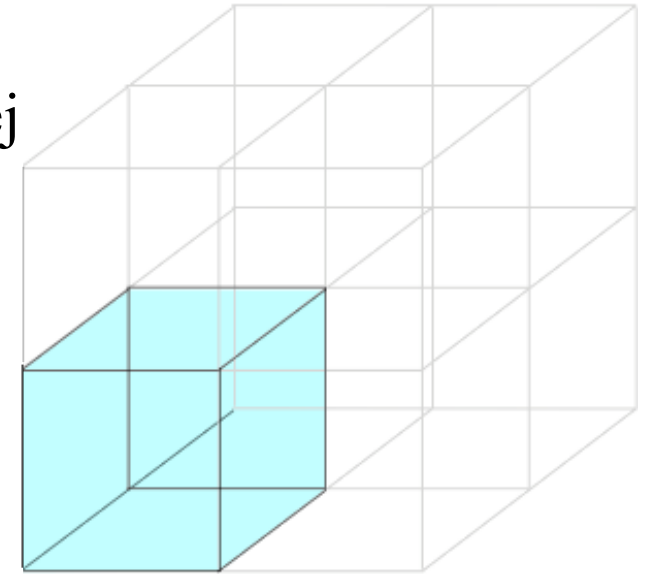
▶ v dôsledku nepravidelnej vnútornej štruktúry nikdy nevytvárajú kryštály (podobajú na kvapaliny, a preto sa považujú za podchladené kvapaliny)



• **základá bunka** je jednotkou kryštálovej štruktúry, tvorená rovnobežnostenom (kocka, kváder, štvorboký hranol ...) a jeho obsahom (atómami, molekulami alebo iónmi, prípadne ich kombináciou), pomocou ktorej môžeme kompletne opísať štruktúru kryštálu

▶ **mriežkové parametre** sú definované hranami základnej bunky (a, b, c) a medziosovými uhlami (α, β, γ)

▶ **kryštálová (priestorová) mriežka** je matematickou reprezentáciou celej kryštálovej štruktúry získanou postupným prikladaním základných buniek vo všetkých troch smeroch x, y, z súradnicového systému

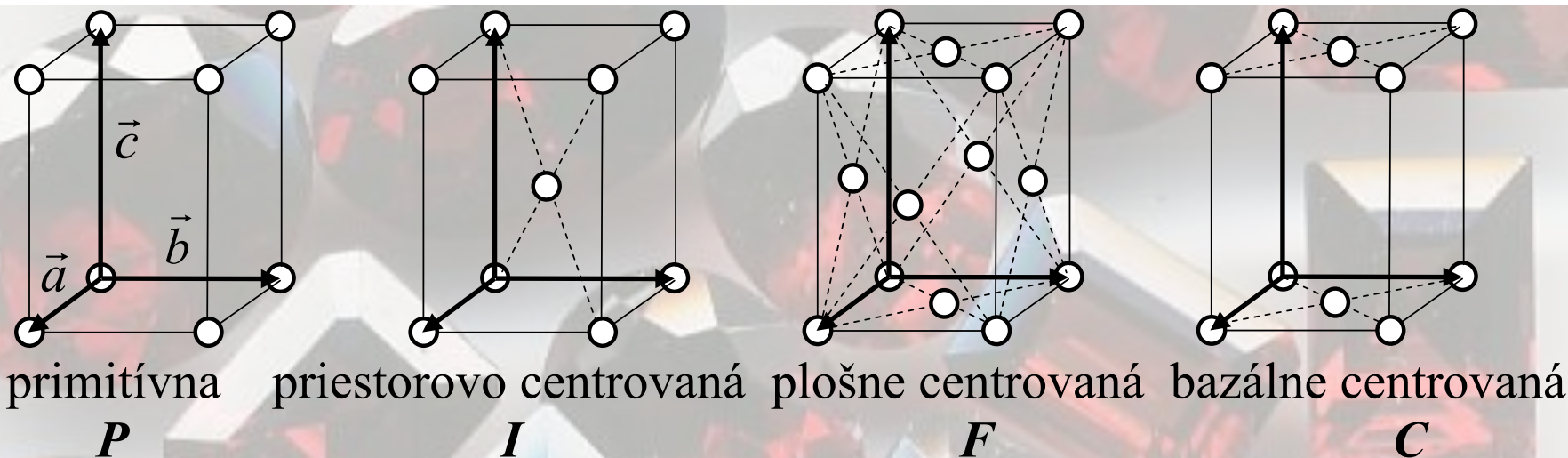


▶ v kryštálovej mriežke je “výplň” základnej bunky nahradená jedným alebo maximálne štyrmi **mriežkovými (uzlovými) bodmi** (vymedzujú body s **identickým okolím** opakujúce sa trojrozmerné – periodicky v celom priestore)

▶ každý mriežkový bod reprezentuje rovnaký **štruktúrny motív** (atóm, ión alebo môže zostať neobsadený a je v ňom umiestnené ťažisko zložitejšieho štruktúrneho motívu - stred kovalentnej väzby molekuly I_2)

▶ **centrovaná základná bunka** obsahuje viac než jeden mriežkový bod (dané pravidlami jej výberu)

- na základe vzájomného vzťahu mriežkových parametrov je možné všetky priestorové mriežky zadeliť do *siedmych kryštalografických sústav*



Kryštalografická sústava	Mriežkové parametre	Centrácia
triklinická	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P
monoklinická	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$	P, C
ortorombická	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F, C
tetragonálna	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
kubická	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F
trigonálna	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P
hexagonálna	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	P

Polymorfia tuhých kryštalických látok

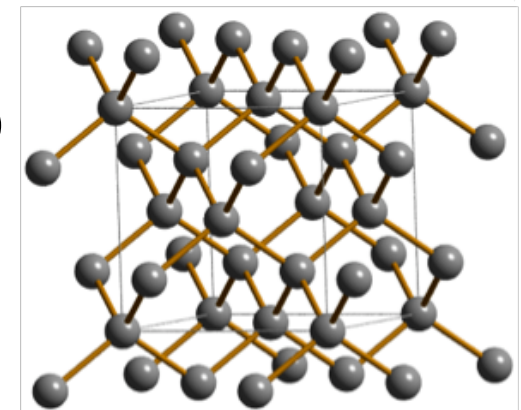
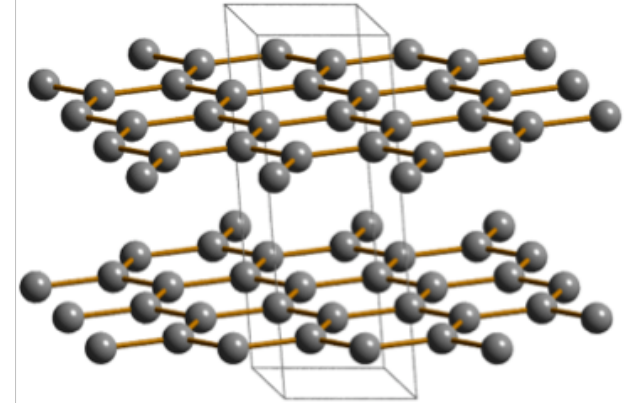
• **polymorfia** je schopnosť tuhej látky existovať v dvoch alebo viacerých kryštalických formách, ktoré majú rozdielne usporiadanie molekúl, atómov alebo iónov v kryštálovej štruktúre



• **alotropy** sú dve alebo viac foriem toho istého prvku v rovnakom fyzikálnom stave (tuhá látka, kvapalina alebo plyn), ktoré sa navzájom líšia fyzikálnymi a niekedy aj chemickými vlastnosťami

• dve najznámejšie tuhé alotropické modifikácie uhlíka - **grafit** a **diamant**

• **síra** tvorí niekoľko alotropických modifikácií (S_2 , S_6 , S_8 , S_n)
▶ pri rovnakej molekulovej štruktúre kryštalizuje cyklo-octasíra v dvoch kryštálových modifikáciách: ortorombickej pod 96°C a monoklinickej nad 96°C



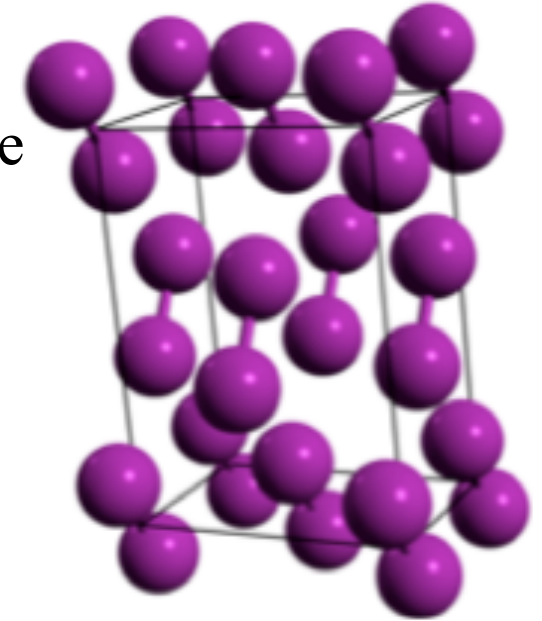
Štruktúra látok v tuhom skupenstve

• *podľa druhu základných stavebných častíc a interakcií medzi nimi klasifikujeme kryštalické látky do nasledujúcich skupín:*

• **molekulové kryštály** - molekuly sú navzájom viazané iba slabými medzimolekulovými interakciami (van der Waalove sily, vodíkové väzby, ľad, tuhý CO₂, P₄, fullerén, I₂)

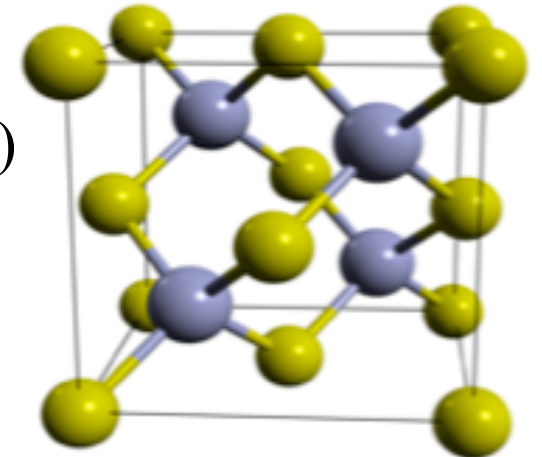
▶ mäkké látky s nízkou tepelnou a elektrickou vodivosťou, majú nízke teploty topenia a varu a sú prchavé

▶ nepolárne molekuly sú len málo rozpustné vo vode, dobre sa rozpúšťajú v nepolárnych rozpúšťadlách



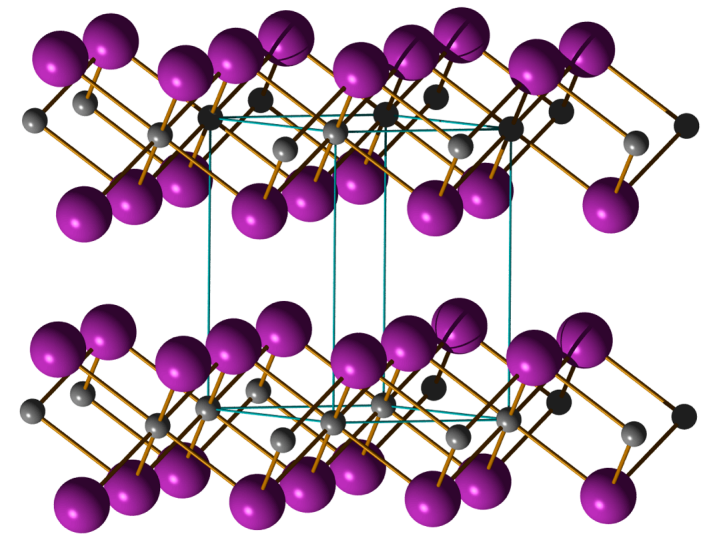
• **látky s atómovou (kovalentnou) štruktúrou** - sú tvorené atómami, ktoré sú navzájom pospájané kovalentnými väzbami do nekonečných priestorových trojrozmerných (3D) útvarov (napr. diamant, Si, SiO₂ – kremeň a ZnS – *sfalerit*)

▶ **atómové kryštály** s trojrozmerným priestorovým usporiadaním atómov sú veľmi tvrdé a pevné, vo vode prakticky nerozpustné a nie sú dobrými vodičmi tepla



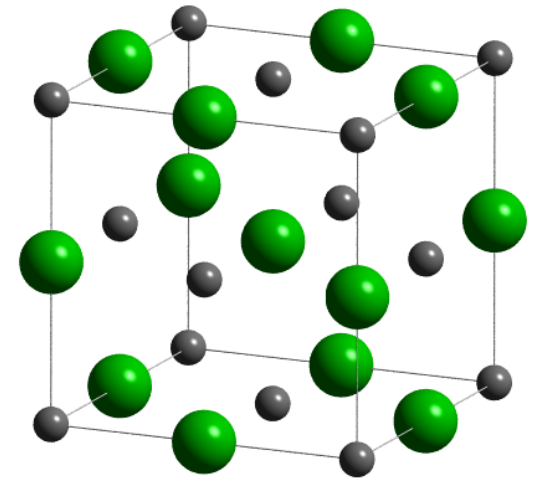
• **látky s polymérnou štruktúrou** - sú pospájané do dvojrozmerných (2D) vrstiev **vrstevnaté štruktúry** (napr. **CdI₂**, grafit, čierny fosfor) alebo do jednorozmerných (1D) reťazcov (napr. červený fosfor a BeCl₂)

▶ **vrstevnaté kryštály** - interakcie medzi vrstvami sú podstatne slabšie ako interakcie v rámci vrstvy



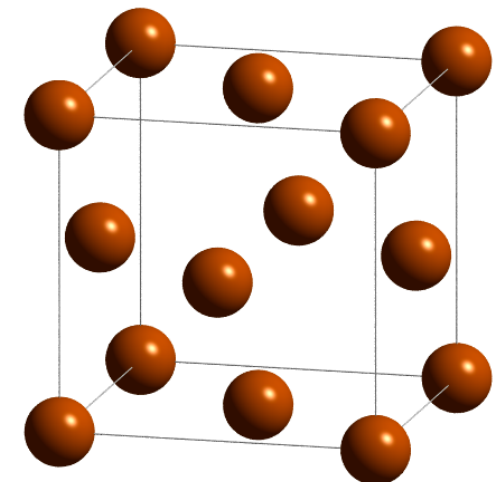
• **iónové kryštály** - tuhé látky s iónovou kryštálovou štruktúrou, ktorú tvoria jedno- alebo viacatómové ióny - **katióny** a **anióny** (**NaCl**)

▶ tvrdé a krehké látky s vysokou teplotou topenia a varu, elektricky nevodivé, zväčša dobre rozpustné v polárnych rozpúšťadlách, najmä vo vode, pričom sa štiepia na ióny



• **kovový kryštál** - sústava katiónov (atómových zvyškov) rozmiestnených v uzloch kryštálovej mriežky a voľne sa pohybujúcich elektrónov (**Cu**)

▶ kovový lesk, nepriehľadnosť, elektrická a tepelná vodivosť, kujnosť, ťažnosť, tvárnosť a pod



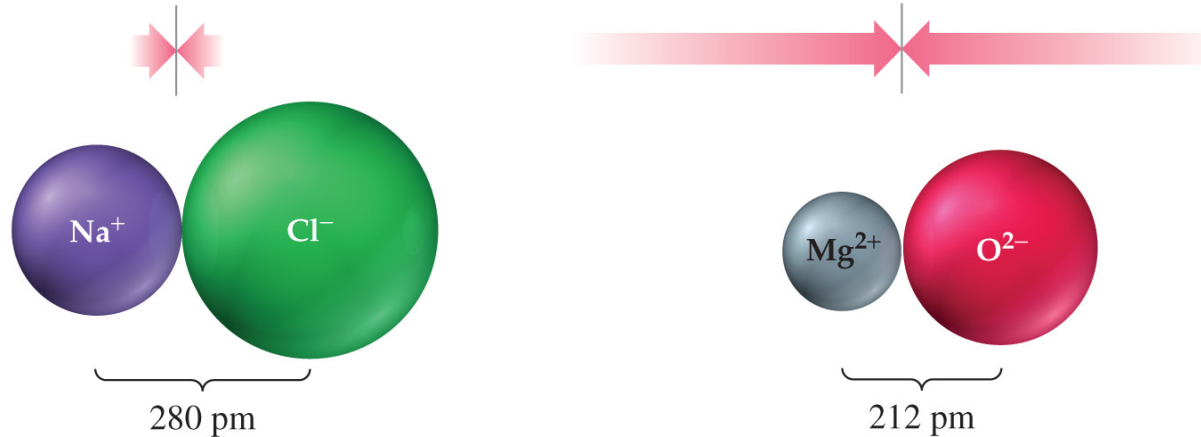
Iónová väzba v tuhých látkach

- ***iónová väzba*** je chemická väzba, ktorá sa uplatňuje medzi opačne nabitými iónmi (*multičasticová iónová interakcia*) a spôsobuje vznik tuhej iónovej zlúčeniny
- ***charakteristické znaky iónovej väzby***
 - ▶ je typická pre ***tuhé látky s iónovou kryštálovou štruktúrou***, ktorú tvoria jedno- alebo viacatómové ióny - katióny a anióny
 - ***iónová väzba*** je sprostredkovaná prít'azlivými ***elektrostatickými interakciami medzi*** iónmi v tuhej látke (vždy však má aj určitý stupeň kovalencie)
 - ▶ ***nemá smerový charakter*** (elektrické pole sa šíri v okolí guľovo-symetrickej nabitej častice izotropne)
 - ▶ ***nemá násobný charakter*** (elektrostatická interakcia, ióny nezdieľajú spoločný elektrónový pár)
 - ***štruktúra iónových kryštálov*** je podmienená len pomerom počtu jednotlivých druhov iónov (náboj) a ich veľkosťou
 - rozhodujúci znak ***kryštalickej iónovej zlúčeniny*** je ***trojrozmerná periodicitá*** rozmiestnenia základných stavebných častíc katiónov a aniónov

Iónový polomer

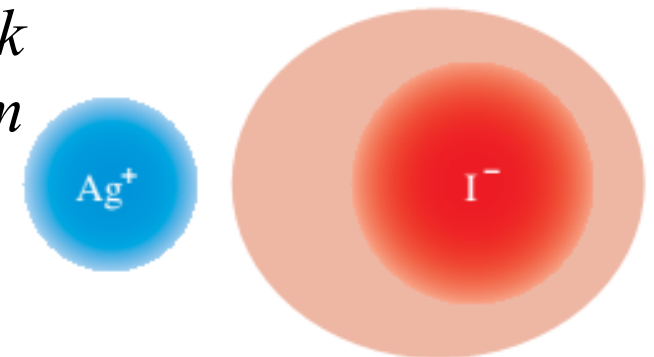
• **iónový polomer** je veličina odvozená z experimentálne stanovených (napr. röntgenovou štruktúrnou analýzou) medzijadrových vzdialeností v iónových zlúčeninách

$$r_{AB} = r_{\text{ion}}^+ + r_{\text{ion}}^-$$



• **polarizačný účinok katiónu** vyjadruje jeho schopnosť deformovať elektrónový obal susedného aniónu; katión bude mať tým väčší polarizačný účinok, čím menší má iónový polomer a väčší náboj

• **polarizovateľnosť (deformovateľnosť) iónu** vyjadruje deformáciu elektrónového obalu iónu účinkom vonkajšieho elektrostatického poľa opačne nabitého iónu (zvyčajne elektrostatický účinok malého katiónu na objemnejší anión); anión bude tým viac polarizovateľný, čím má väčší iónový polomer a väčší záporný náboj s rastúcou polarizovateľnosťou iónu klesá stabilita jeho iónových zlúčenín



Energia iónovej väzby

- energiu iónovej väzby vyjadruje **mriežková energia** (energia iónovej kryštálovej štruktúry)

- celková elektrostatická energia interakcie iónov v tuhej látke:

$$V_M = \sum_i \sum_{j < i} V_{ij} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \sum_i \sum_{j < i} \frac{z_i z_j}{r_{ij}}$$

- **Madelungova konštanta** predstavuje **geometrický faktor** elektrostatickej energie v iónovom kryštále a vchádza do vzťahu pre Madelungovu energiu:

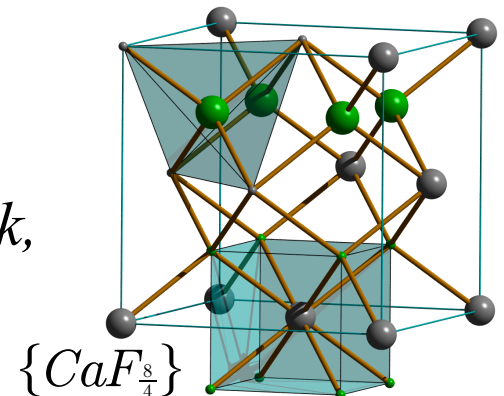
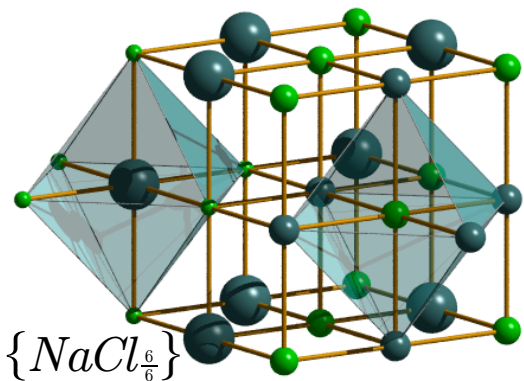
$$V_M = A_M \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{z_1 z_2}{r_0}$$

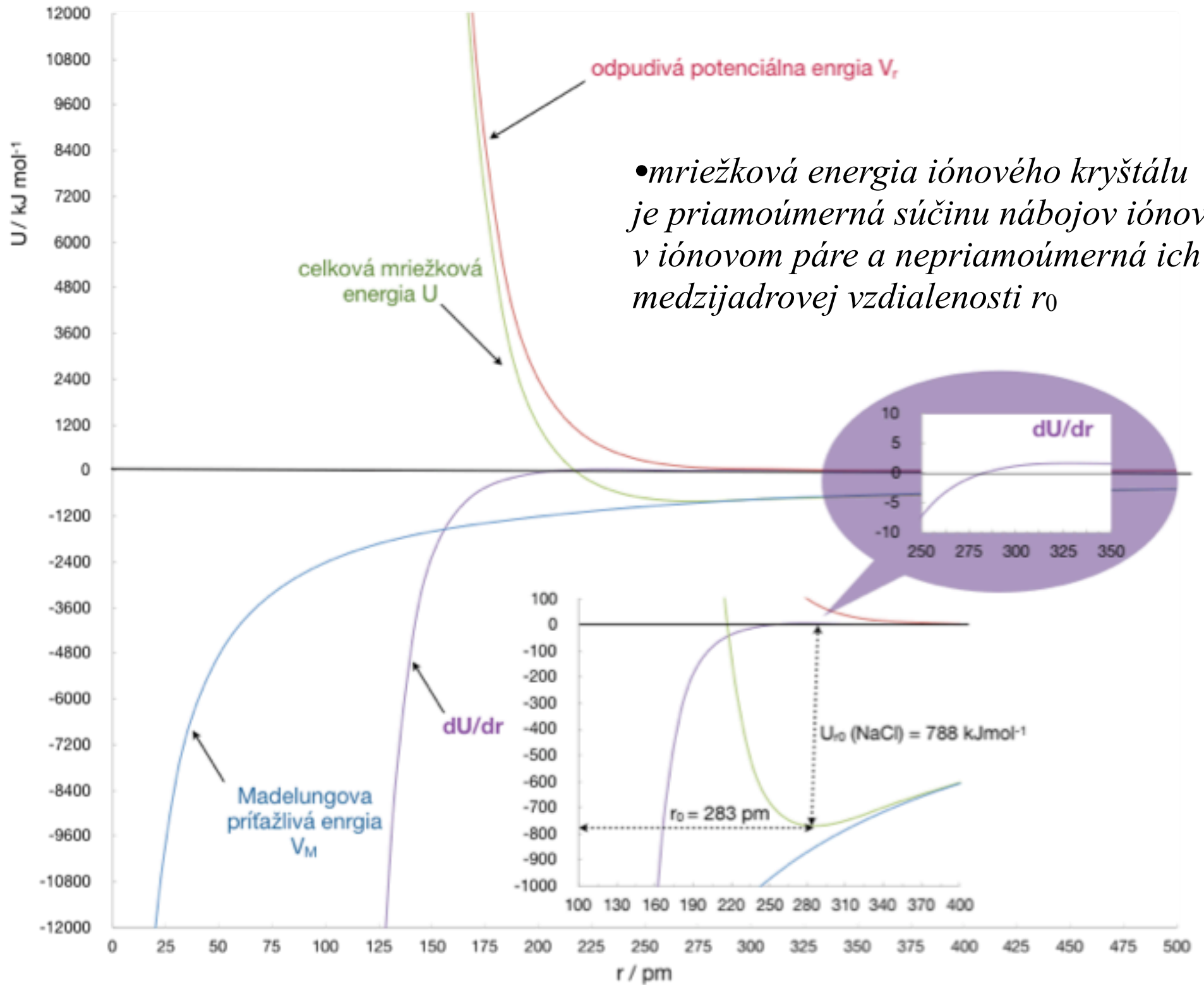
- celkovú potenciálnu energiu iónov v kryštálovej štruktúre - **mriežkovú energiu** U vyjadríme ako súčet **prít'azlivého potenciálu** (Madelungovej energie) a **odpudivého potenciálu** priamoúmernému $1/r_0^n$

- zohľadnení **oboch potenciálových príspevkov** dostaneme pre mólovú mriežkovú energiu $U(r_0)$ Bornovu-Landého rovnicu:

$$U(r_0) = -N_A A_M \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

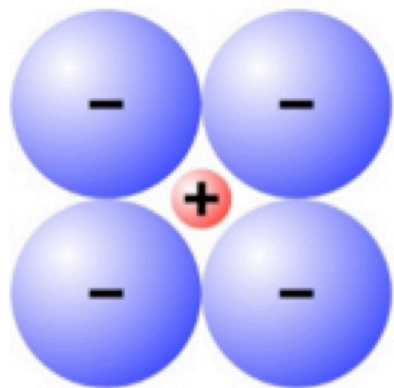
- **kryštalografické koordinačné číslo** daného iónu predstavuje počet najbližších opačne nabitých iónov tak, aby sa súčet kladných a záporných nábojov rovnal nule



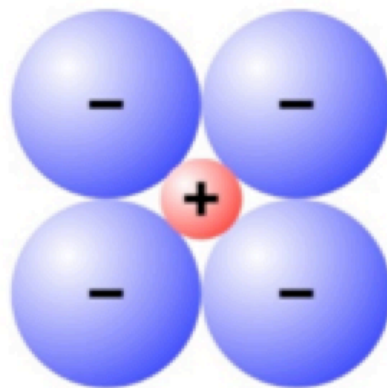


- *mriežková energia iónového kryštálu je priamoúmerná súčinu nábojov iónov v iónovom páre a nepriamoúmerná ich medzijadrovej vzdialenosti r_0*

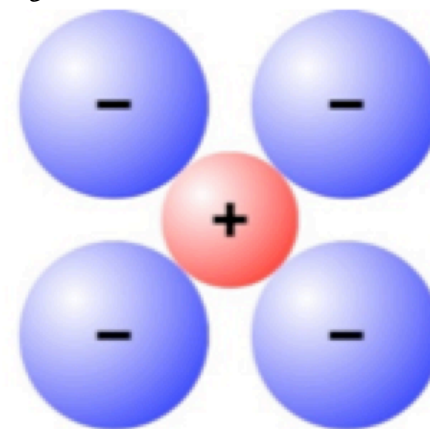
• pre určitú koordináciu iónu opačne nabitými iónmi existuje limitný pomer iónových polomerov katiónu a aniónu r^+ / r^- pre ktorý je štruktúra stabilná



nestabilná

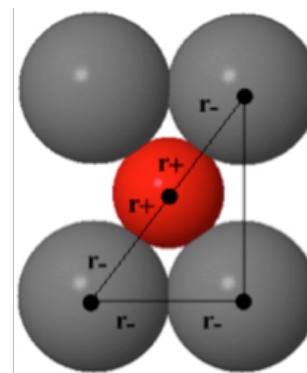
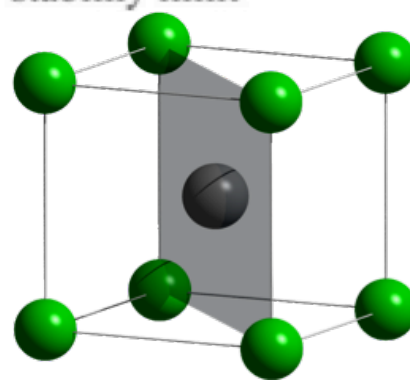
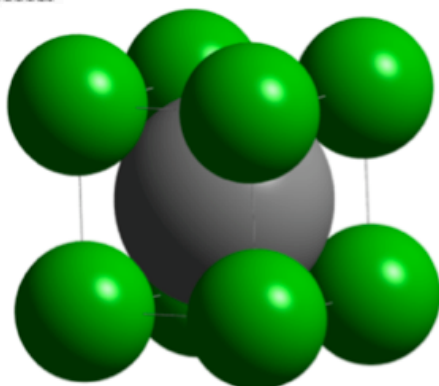


stabilný limit



stabilná

Kubická
koordinácia CsCl



hrana kocky

a

uhlopriečka steny kocky

$a\sqrt{2}$

telesová uhlopriečka kocky

$a\sqrt{3}$

substitúcia s r^-

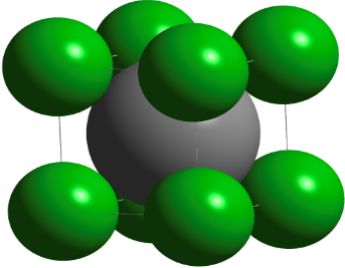
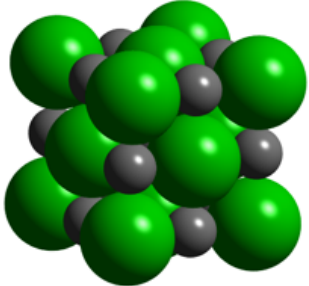
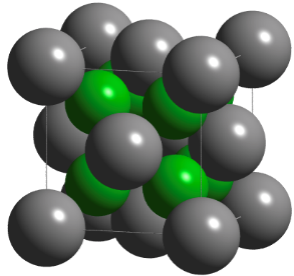
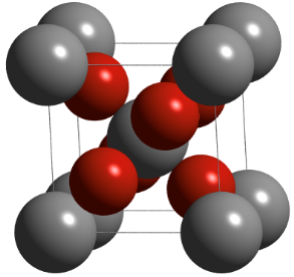
$$2r^- + 2r^+ = 2r^- \sqrt{3}$$

$$\frac{r^+}{r^-} = \sqrt{3} - 1 = 0.732$$

•koordináčné číslo je pre daný štruktúrny typ determinované veľkosťou *pomeru iónových polomerov katiónu a aniónu* r_k/r_a

•*na základe stechiometrického zloženia a pomeru polomerov r^+ / r^- môžeme jednoduché iónové zlúčeniny klasifikovať do nevelkého počtu skupín s rovnakou priestorovou mriežkou a koordináciou iónov, nazývaných **štruktúrne typy***

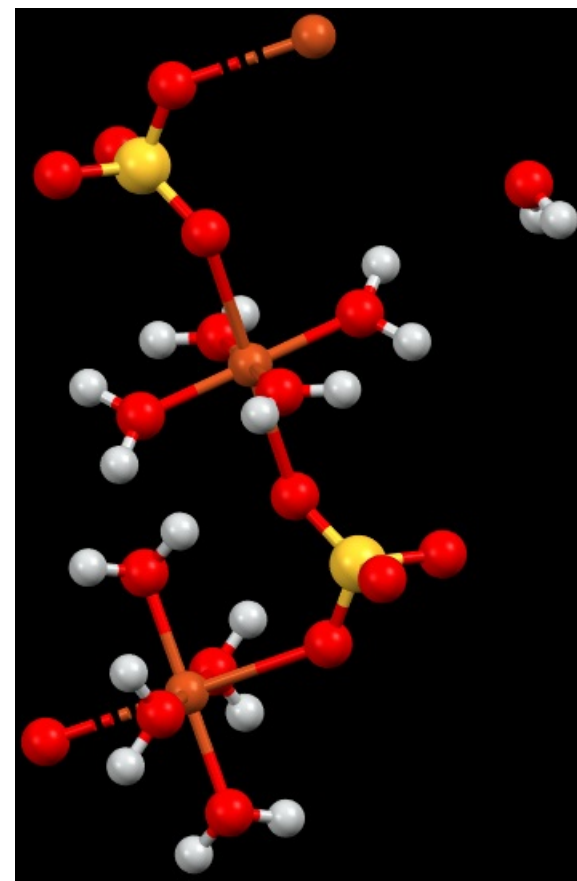
•***štruktúrny typ** je špecifikovaný chemickým alebo mineralogickým názvom typického predstaviteľa každej skupiny a je prototypom celej rady zlúčenín*

Stechiometrický vzorec AB	Štruktúrny typ /mriežka CsCl kubická, <i>P</i>	r^+ / r^- >0,732 A_M 1,763	$\left\{ \text{CsCl}_{\frac{8}{8}} \right\}$	
CsBr, CsI, RbF, NH ₄ Cl, NH ₄ Br, TiCl, TiBr, TiI				
Stechiometrický vzorec AB	Štruktúrny typ /mriežka NaCl kubická, <i>F</i>	r^+ / r^- 0,414 – 0,732 A_M 1,748	$\left\{ \text{NaCl}_{\frac{6}{6}} \right\}$ halit	
halogenidy Na ⁺ , Li ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , oxidy a sulfidy Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , AgF, AgCl, AgBr, NH ₄ I....				
Stechiometrický vzorec AB₂	Štruktúrny typ /mriežka CaF₂ kubická, <i>F</i>	r^+ / r^- 0,225 – 0,414 A_M 2,519	$\left\{ \text{CaF}_{\frac{8}{4}} \right\}$ fluorit	
SrF ₂ , SrCl ₂ , BaF ₂ , CdF ₂ , CeO ₂ , ThO ₂				
Stechiometrický vzorec AB₂	Štruktúrny typ /mriežka TiO₂ tetragonálna, <i>I</i>	r^+ / r^- malá hodnota A_M 2,408	$\left\{ \text{TiO}_{\frac{6}{3}} \right\}$ rutil	
SnO ₂ , PbO ₂ , VO ₂ , MnO ₂ , MgF ₂ , MnF ₂ , FeF ₂ , NiF ₂ , ZnF ₂				

Hydratované soli, kryštalohydráty

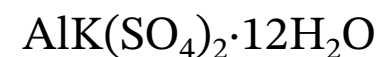
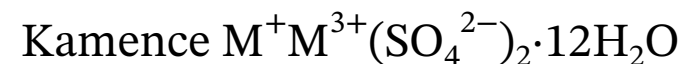
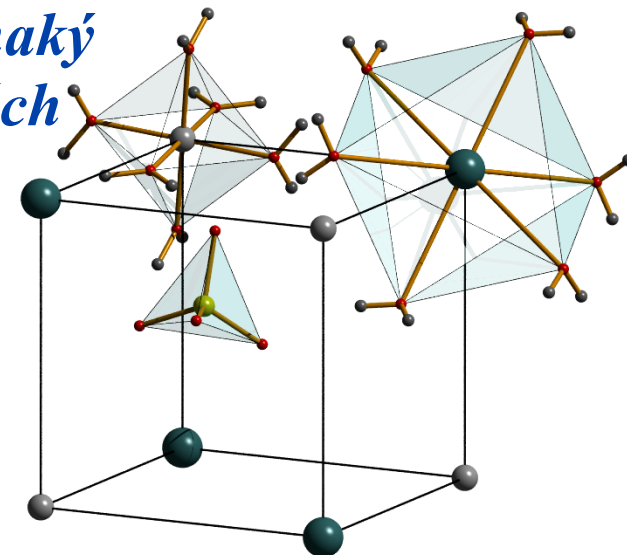
• *iónové zlúčeniny, obsahujúce v kryštalovej štruktúre molekuly vody (hydratované soli), poznáme pod názvom **kryštalohydráty***

- ▶ vo väčšine kryštalohydrátov sú molekuly vody **tesne asociované s iónmi**, najčastejšie s kationmi
- ▶ hydratované kationy sú svojou veľkosťou bližšie objemným aniónom, čo v niektorých prípadoch umožňuje existenciu iónových zlúčenín inak **neexistujúcich v bezvodnej forme**, napríklad $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- ▶ ochota tvoriť hydratované kationy v tuhom skupenstve úzko súvisí s ich **nábojovou hustotou** (neochota napr. NaCl tvoriť kryštalohydráty možno prisúdiť nízkej nábojovej hustote obidvoch iónov)
- ▶ **viacatómové oxoanióny** s vyšším nábojom sú takmer vždy hydratované molekulami vody prostredníctvom atómov vodíka, ktoré nesú kladný parciálny náboj
- ▶ v kryštalovej štruktúre modrej skalice (**$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**) sú štyri molekuly vody koordinované na meďnatý kation kým piata je viazaná vodíkovou väzbou na síranový anión



Izoštruktúrne iónové zlúčeniny

- **izoštruktúrne iónové zlúčeniny** sú páry alebo skupiny zlúčenín, v ktorých výmena jedného iónu za druhý zachová pôvodnú kryštalovú štruktúru
- **izoštruktúrna substitúcia** je schopnosť iónu substituovať v kryštáli druhý ión bez zmeny kryštalovej štruktúry
- existujú dva prípady, kedy môže izoštruktúrna substitúcia nastať:
 - ▶ ión môže byť nahradený iným iónom, iba ak majú **rovnaký náboj** (tzv. izovalentná substitúcia) a **rozdiel v ich iónových polomeroch nie je väčší ako 20 %** (blízke hodnoty iónových polomerov nevyhnutne nezaručujú, že izoštruktúrnosť nastane)
 - ▶ ión môže byť nahradený iným iónom aj keď majú **rozdielny náboj** (tzv. heterovalentná substitúcia), ale približne rovnaké iónové polomery za predpokladu, že **súčet ich nábojov zostane ten istý**
 - ▶ dôležité skupiny minerálov (napr. **perovskity**, podvojný oxidy všeobecného vzorca $A^{2+}B^{4+}O_3$ a **spinely**, podvojný oxidy všeobecného vzorca $A^{2+}B_2^{3+}O_4$) sú známymi prírodnými drahokamami a polodrahokamami (napr. rubín $(Al^{3+},Cr^{3+})_2O_3$, zafír $(Al^{3+},Ti^{3+})_2O_3$ a polodrahokam olivín $(Mg^{2+},Fe^{2+})_2SiO_4$)



Termická stabilita iónových zlúčenín

• spoločným rysom solí mnohých oxoaniónov (napr. CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- ...) pri zahrievaní na vysokú teplotu je ich rozklad na **prchavý oxid nekovu** a **oxidový anión O^{2-}** :

• *teploty rozkladu solí s rovnakým aniónom nie sú ani približne rovnaké, a termická stálosť solí je významne ovplyvňovaná **povahou katiónu***

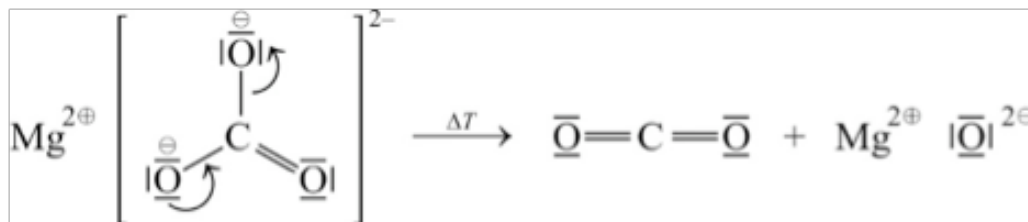
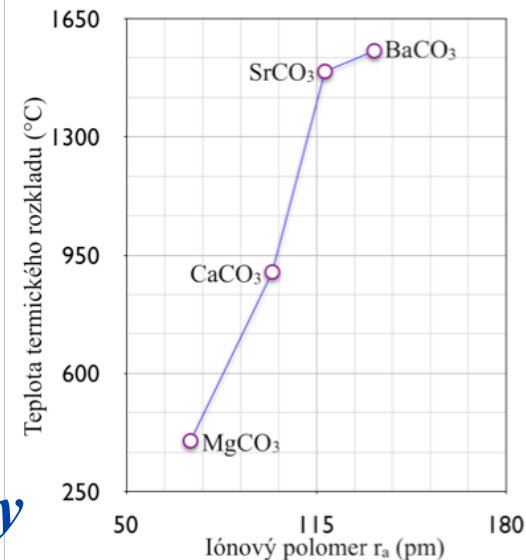
• mriežková energia $U(r_0)$ a s ňou súvisiaca **sila iónovej väzby** sú nepriamoúmerné súčtu iónových polomerov $r_0 = r_{\text{K}^{m+}} + r_{\text{A}^{n-}}$

• *tepelná stálosť solí rastie so znižujúcim sa rozdielom medzi mriežkovými energiami východiskových tuhých látok a konečných tuhých produktov termického rozkladu*

• *v iónovej zlúčenine stabilizuje veľký kation vždy veľký anión, a naopak malý kation vždy stabilizuje malý anión*

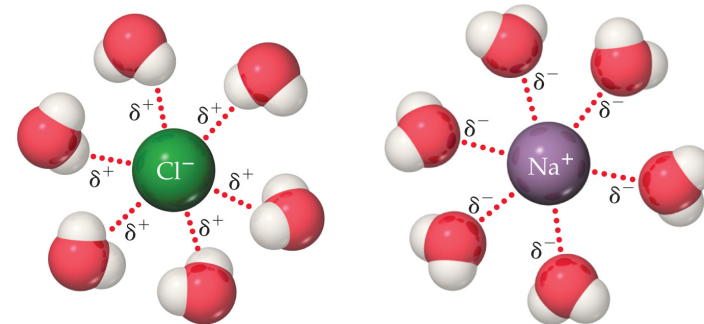
• **kovalentný príspevok** k iónovej väzbe môže byť ďalšie kritérium pre posúdenie tepelnej stálosti solí:

- *polarizačný účinok katiónu oslabuje kovalentnú väzbu medzi oxidovým aniónom O^{2-} a stredovým atómom oxoaniónu - čím je väčší, tým nižšia je tepelná stálosť soli*



Rozpustnosť iónových zlúčenín

- vytrhávanie iónov z kryštálu kladným alebo záporným koncom dipolárnej molekuly vody v závislosti od náboja iónu



- s použitím značného zjednodušenia je rozpustnosť

určená pomerom *hydratačnej* (ΔE_h) a *mriežkovej energie* $U(r_0)$

- *mriežková energia* ($U(r_0) \cong 1/(r_K^{m+} + r_A^{n-})$) - bude dosahovať *veľkých hodnôt* vtedy, keď je *katión aj anión malý*

- *energia uvoľnená pri hydratácii iónov soli* je závislá výhradne na polomere každého z týchto iónov samostatne $|\Delta E_h| \cong 1/r_K^{m+} + 1/r_A^{n-}$, a preto *jej veľkosť určuje svojim polomerom vždy menší z oboch iónov*

- kombinácia *malý katión - veľký anión* alebo *veľký katión - malý anión*: o rozpustnosti vo vode rozhoduje pri svojej hydratácii *vždy ten menší z nich*

- *iónovosť* resp. *kovalentnosť* rovnako ovplyvňuje rozpustnosť solí, ktorá súvisí s ich *nábojovou hustotou*

- ▶ napríklad v rade $\text{AgF} > \text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$ spôsobuje *pokles efektívneho náboja* na katióne Ag^+ i anióne (*kovalentný charakter rastie*) oslabenie *sily interakcie* $\text{Ag}^+ \dots \text{OH}_2$ zodpovednej za rozrušenie väzieb v kryštálovej štruktúre a rozpustnosť sa znižuje