

KOVY

- v najjednoduchšom priblížení rozdeľujeme prvky na **kovy** a nekovy
- podrobnejší pohľad umožňuje **delenie kovov** podľa toho, ktoré orbitály tvoria valenčnú vrstvu na **neprechodné s** a **p kovy**:

																	18
H	2																He
Li	Be																Ne
Na	Mg	3															Ar
K	Ca	Sc															Kr
Rb	Sr	Y															Xe
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rn

Alkalické kovy a kovy alkalických zemín

- na **prechodné d kovy**::

																	18
H	2																He
Li	Be																Ne
Na	Mg	3															Ar
K	Ca	Sc															Kr
Rb	Sr	Y															Xe
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rn

Prechodné kovy

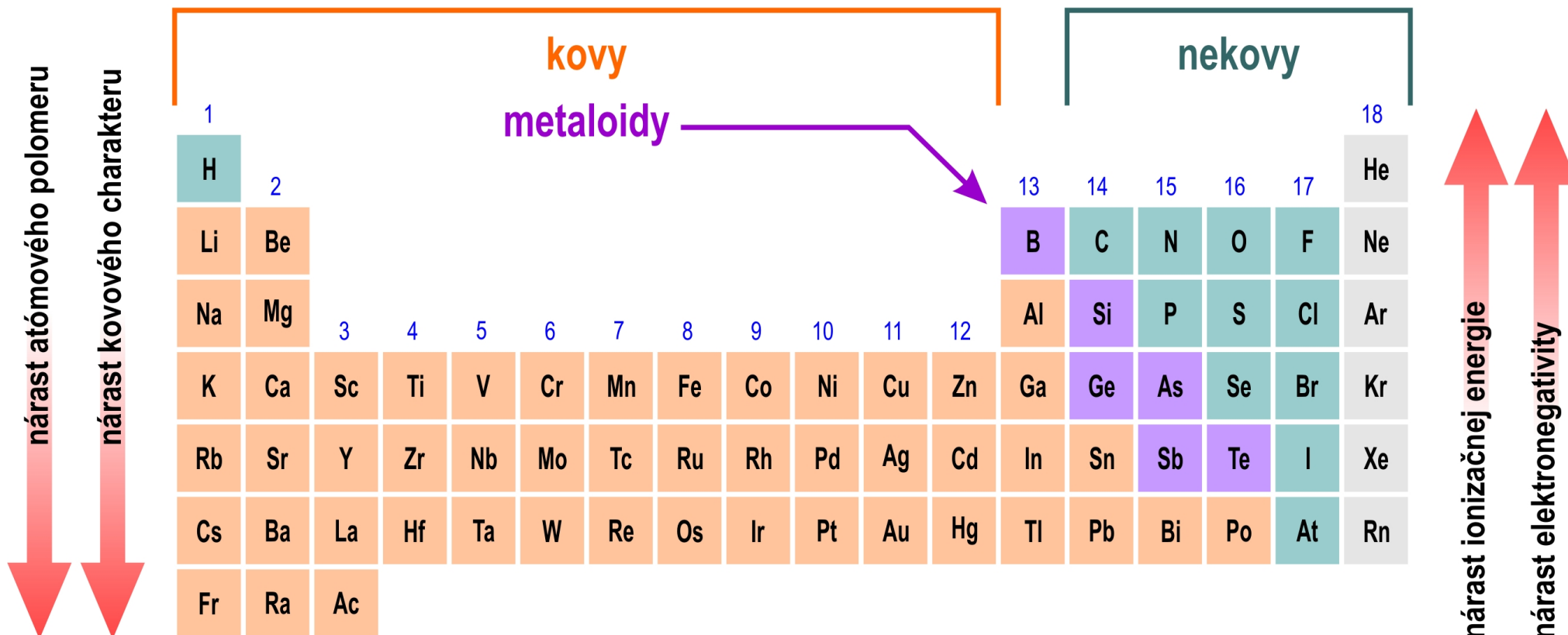
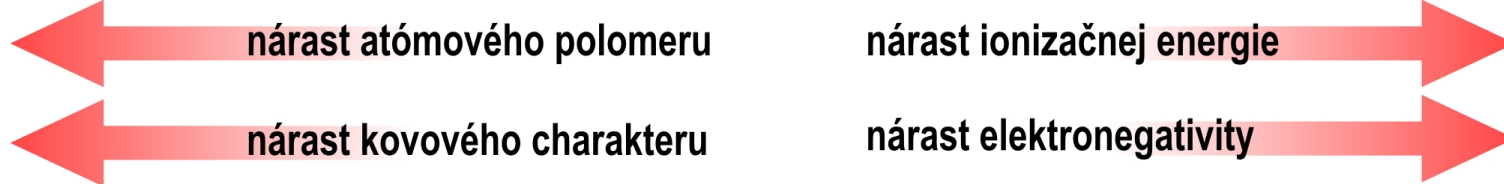
- a na *prechodné f kovy* - *4f lantanoidy* a *5f aktinoidy*:

Lantanoidy a aktinoidy

I																	18														
H 2											13	14	15	16	17	He															
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne														
Na	Mg	3											4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc											Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y											Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr															

La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
Lanthanum	Cerium	Praseodymium	Neodymium	Promethium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutetium
Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103
Actinium	Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Plutonium	Americium	Curium	Berkelium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Nobelium	Lawrencium

- *kovy* nemajú dostatok elektrónov vo valenčnej vrstve na tvorbu *lokalizovaných väzbových elektrónových párov* s okolitými atómami
- valenčné elektróny v kovoch sú *kolektívne zdieľané*



	Kovy	Nekovy
Atómové vlastnosti	<ul style="list-style-type: none"> • menej valenčných elektrónov • väčšie rozmery atómov • menšia I_i a χ^p 	<ul style="list-style-type: none"> • viac valenčných elektrónov • menšie rozmery atómov • väčšia I_i a χ^p
Fyzikálne vlastnosti	<ul style="list-style-type: none"> • tuhé látky pri izbovej teplote • vodiče elektriny a tepla, kujné 	<ul style="list-style-type: none"> • výskyt v troch skupenstvách • slabé vodiče elektriny a tepla, nekujné
Chemické vlastnosti	<ul style="list-style-type: none"> • katióny, s nekovmi iónové zlúčeniny • s inými kovmi zliatiny (tuhé roztoky) 	<ul style="list-style-type: none"> • anióny, s kovmi iónové zlúčeniny • s inými nekovmi kovalentné zlúčeniny

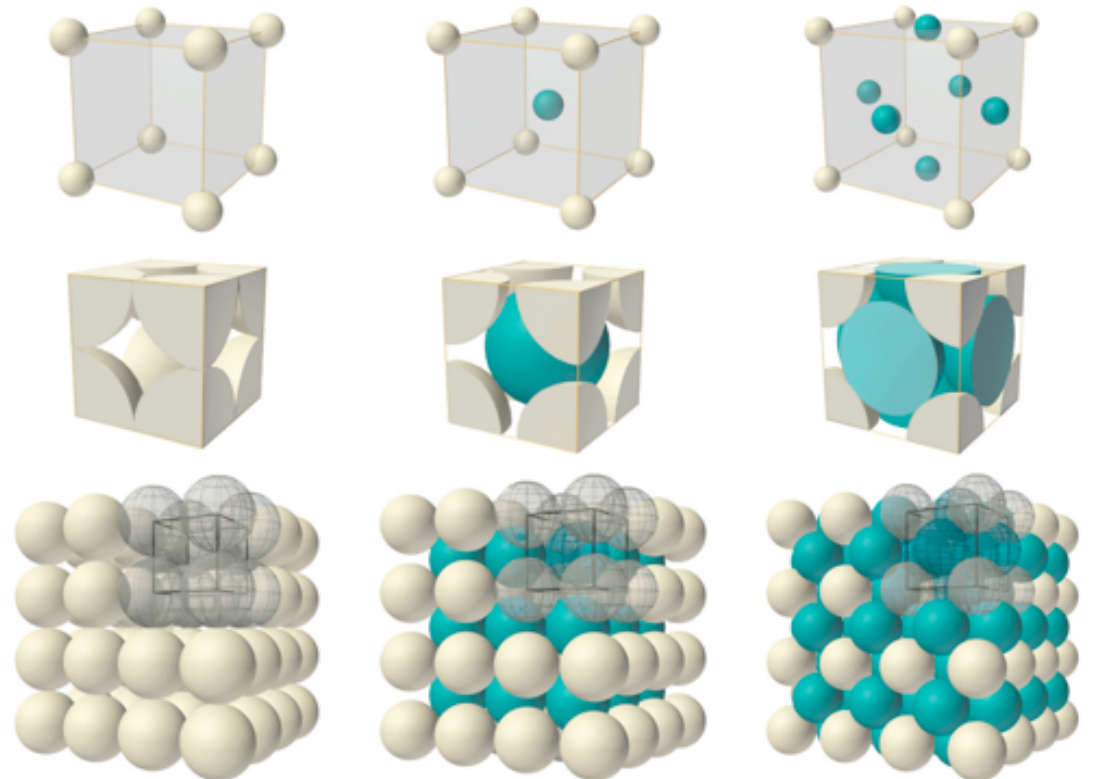
- pre kovové prvky sú typické nízke hodnoty *ionizačných energií* (miera *elektropozitívneho* charakteru príslušného atómu)
- rovnako sú typické nízke hodnoty *elektrónových afinít a elektronegativít*
- spolu s I_{ion} patrí k najvýznamnejším veličinám charakterizujúcim atómy tak z chemického ako aj z fyzikálneho hľadiska *pomer náboj kationu/iónový polomer - nábojová hustota* (rovnaký význam ako elektronegativita v chémii nekovov)
- s *klesajúcou elektronegativitou* atómov *rastie* ich *elektropozitivita*
- *kovový charakter* preto v skupinách rastie zhora nadol a v periódach zľava doprava ubýva



pyrit

- až na pár výnimiek sú *kovy* za bežných podmienok *pevné látky*, prakticky *nestlačiteľné* a majú *definovaný tvar*
- vonkajší pravidelný tvar kryštálov (ich morfológia) vyplýva z ich *vnútorného pravidelného trojrozmerného-periodického usporiadania základných stavebných častíc* v priestore - atómov kovu

- kovy bežne kryštalizujú prevažne v jednej z troch typov *kryštálových mriežok*:



primitívna kubická mriežka

priestorovo centrovaná kubická mriežka

plošne centrovaná kubická mriežka

Kovová väzba

- **kovová väzba** sa vytvára pri tesnom usporiadaní rovnakých atómov s nízkou hodnotou elektronegativity (predpoklad vysokej mobility elektrónov)
- podmieňuje **charakteristické vlastnosti kovov**, ktorými sa líšia od nekovov
- kovový lesk, kujnosť, ťažnosť, vedenie tepla a vedenie elektrického prúdu
- **charakteristické znaky kovovej väzby**
 - ▶ je trojrozmerné delokalizovaná
 - ▶ nemá smerový charakter
 - ▶ nemá násobný charakter
 - ▶ uplatňujú sa vysoké koordinačné čísla atómov (12, 8+6)
- typické kovy sa vyznačujú **nízkymi hodnotami ionizačných energií**
valenčné elektróny sú ľahko uvoľňované z atómov
 - ▶ sústava kationov (atómových zvyškov) v uzloch mriežky a voľne sa pohybujúcich elektrónov
 - ▶ elektrón neopustí samovoľne kov (potenciálna energia kovového kryštálu)
- **pevnosť kovovej väzby (kohézne sily):**
 - ▶ mechanické vlastnosti kovov (až na výnimky) najmä **tvrdosť** a **pevnosť v ťahu** - značné **kohézne sily** (držia štruktúru kovu "pohromade")
 - ▶ **kohézna energia** E_k disociácia atómov kovu na voľné kationy a voľné elektróny
 $M(s) \rightarrow M^{n+}(g) + ne^-$, $\Delta U = E_k$ [$E_k = \Delta_{at}H^\ominus + E_{ion(1,2,3)} - RT$]
 - ▶ **štandardná atomizačná entalpia** (sublimačná) $\Delta_{at}H^\ominus$ - teplo dodané za štandardných podmienok kovu pri premene na izolované atómy v plynnom skupenstve $M(s) \rightarrow M(g)$, $\Delta_{at}H^\ominus$
 - ▶ typické kovy sa vyznačujú **nízkymi hodnotami ionizačných energií** (valenčné elektróny sú ľahko uvoľňované z atómov)



► typické vlastnosti kovov (*vodivosť*) kvalitatívne dobre vystihuje *model elektrónového plynu*

- každý jednotlivý **atóm v kovovom kryštále** je koordinovaný ôsmimi alebo dvanástimi susednými atómami - vytvára sa *značný počet väzieb*

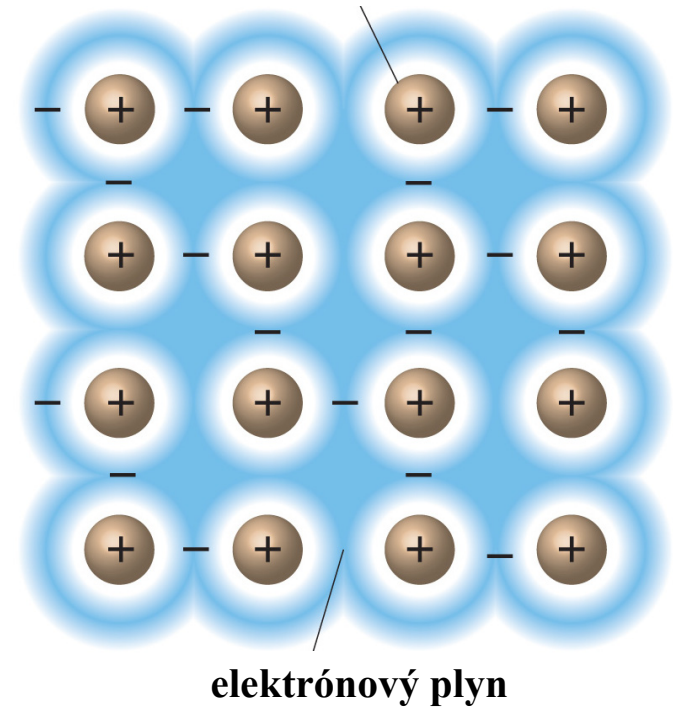
- **elektrónový plyn** (*Fermiho plyn*) - valenčné elektróny kovu pohybujúce sa nezávisle v potenciálovom poli kladných atómových zvyškov

- *kohézne* (súdržné) sily sú *elektrostatického* pôvodu (elektrostatické priťahovanie medzi kladnými atómovými zvyškami a oblakom pohyblivých elektrónov) nemajú vyhranený *smerový charakter* - *kovová väzba*

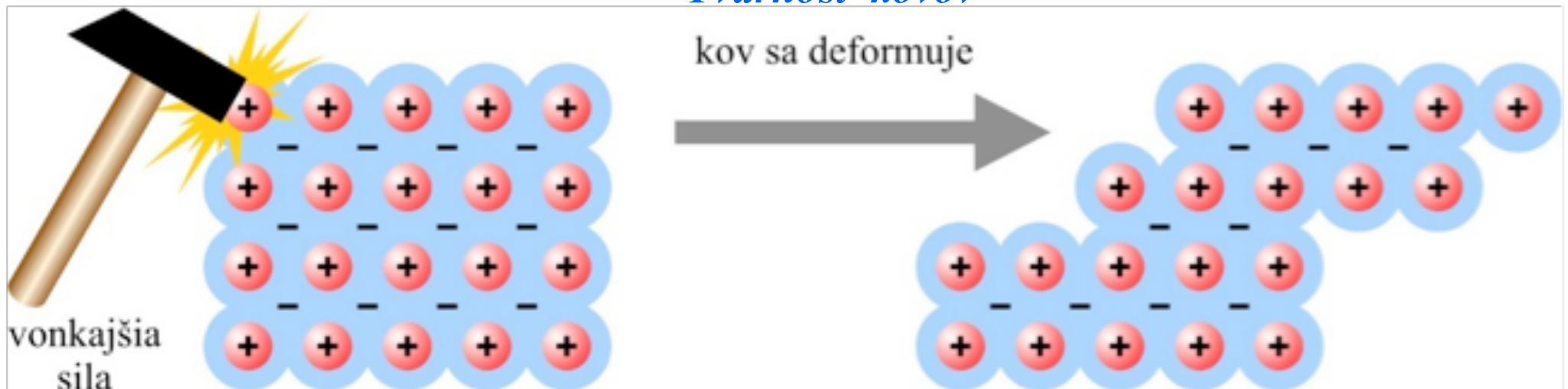
- elektrón *neopustí* kov (potenciálna energia kovového kryštálu)

- *Fermiho hladina* - najvyššia obsadená energetická hladina pri 0K

kovový ión (jadro+vnútorné elektróny)

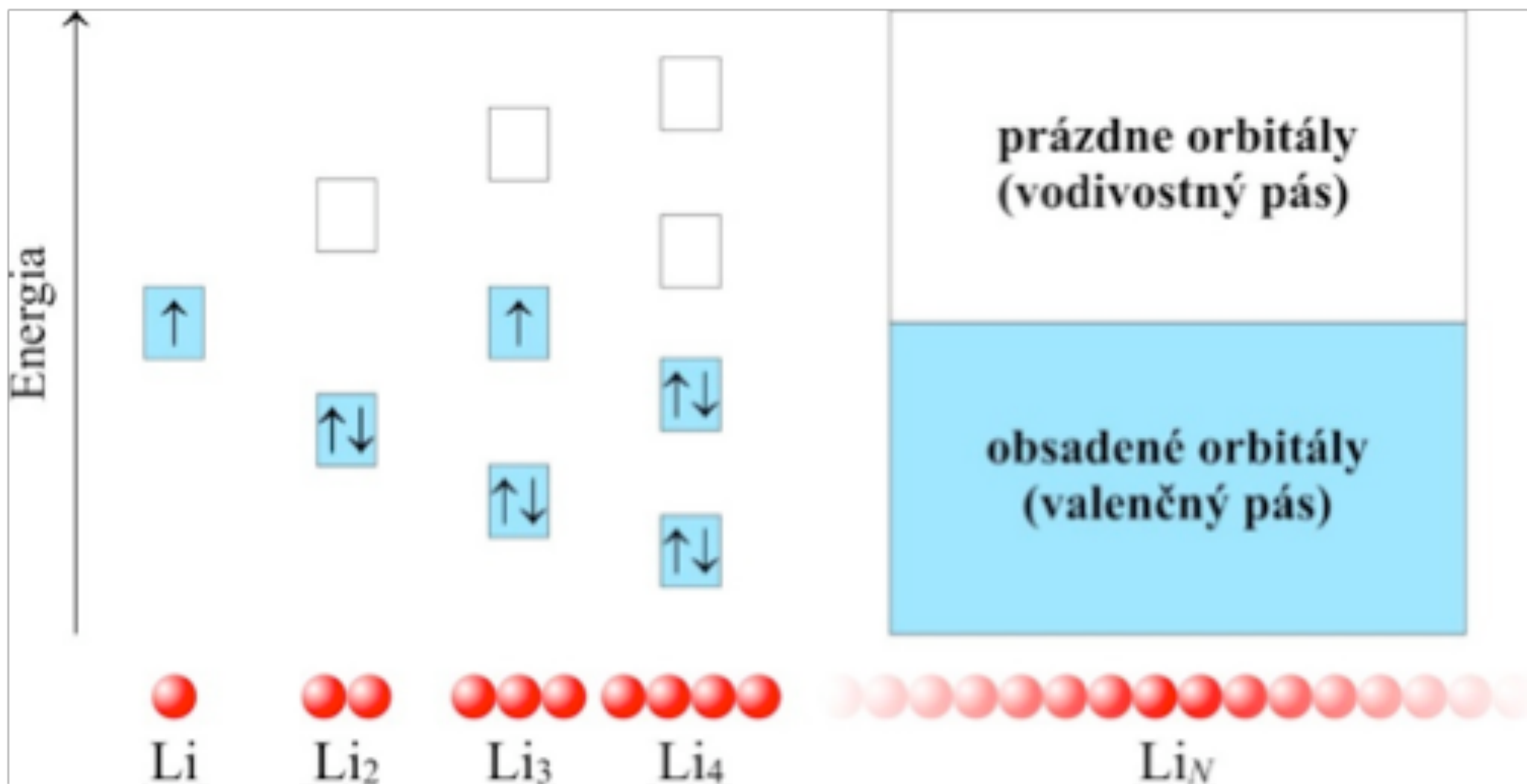


Tvárnosť kovov



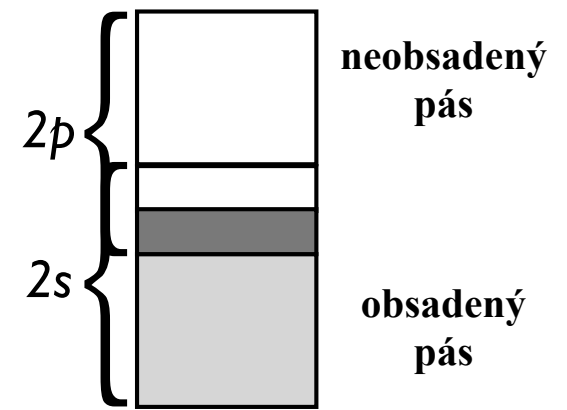
► **pásová teória tuhých látok** - elektróny v látkach s *periodicky sa opakujúcim potenciálom* atómových zvyškov (zohľadňuje *kvalitu atómov* tvoriacich tuhú látku)

- tvorba veľkého množstva *delokalizovaných energeticky blízko ležiacich molekulových orbitálov* interakciou valenčných atómových orbitálov *všetkých atómov kovu* v kryštáli
- energetické rozdiely, $\Delta\mathcal{E}$, medzi nimi sú zanedbateľne malé (ak N je 1 mol, $\Delta\mathcal{E} \approx 10^{-22}$ eV); v kryštáli tvorenom N atómami Li sa teda vytvára takmer spojitý *energetický pás*



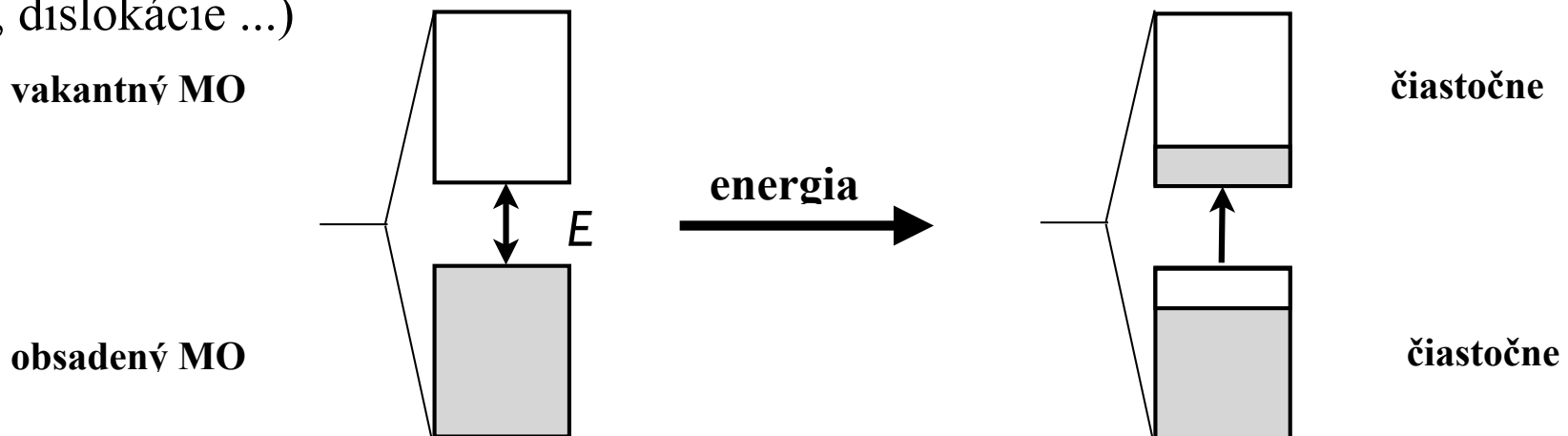
► **energetických pás** - interval nahustených energetických hladín v tuhej látke (charakterizovaný *polohou v energetickej škále a šírkou*)

- vznik z *valenčných* orbitálov N atómov s rovnakou energiou
- z valenčných s-orbitálov vzniká *s-pás*, z valenčných p-orbitálov *p-pás* a z valenčných d-orbitálov *d-pás*
- pásy nemusia byť navzájom separované, *ich energie sa môžu prekryvať* (funkcia medziatómovej vzdialenosti)

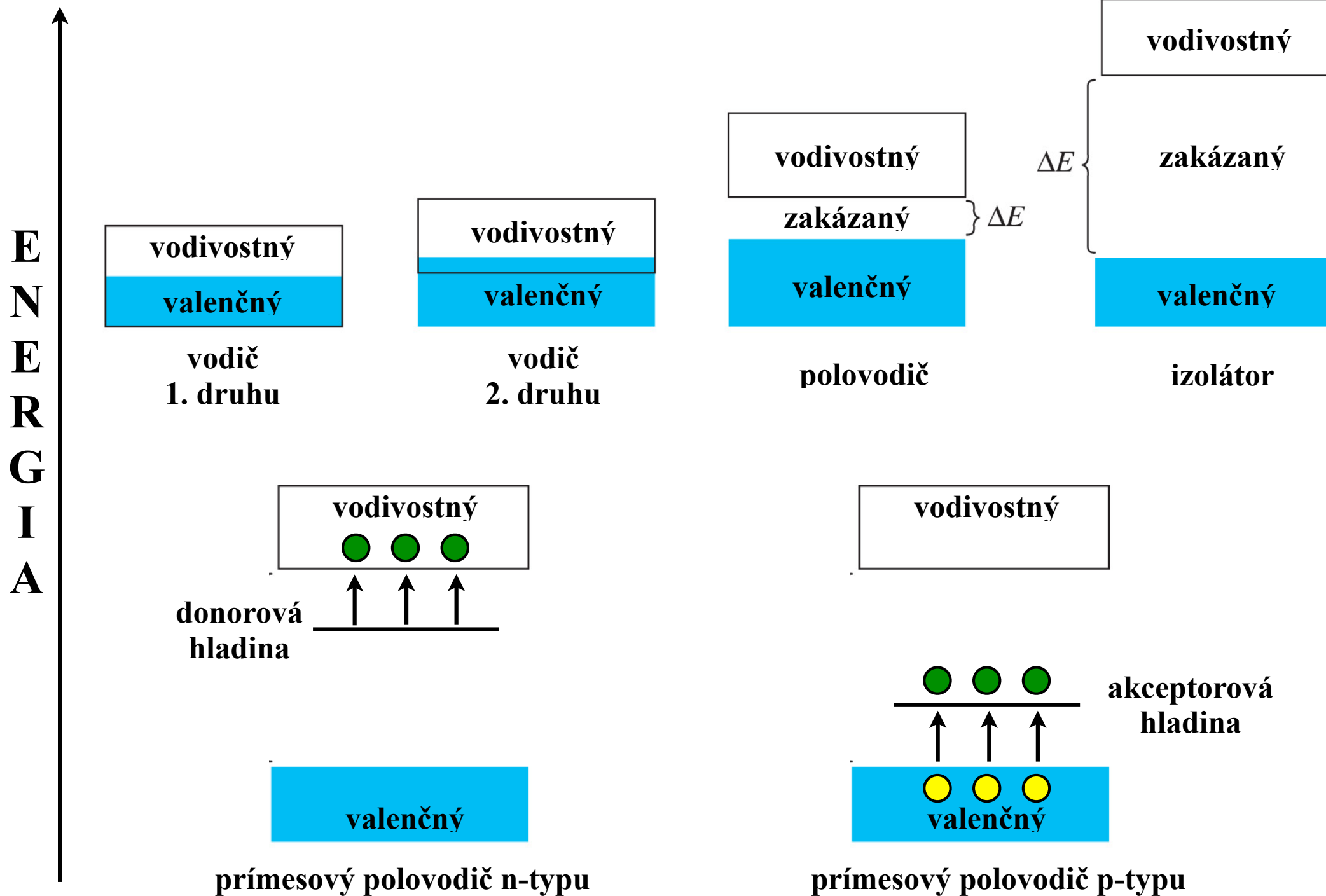


► **druhy energetických pásov:**

- *vnútorné hladiny* atómov interagujú nepatrne (ostávajú úplne obsadenými diskretnými atómovými orbitálmi)
- *valenčný pás* je tvorený z interagujúcich valenčných atómových orbitálov, úplne obsadený elektrónovými pármami
- *vodivostný pás* je čiastočne zaplnený alebo neobsadený elektrónmi
- *zakázaný pás* je interval energie bez výskytu dovolených energetických hladín ($E_g > 2 \text{ eV}$)
- *hladiny prímеси* sú diskretné energetické hladiny v zakázanom páse (elektrón-donorové resp. elektrón akceptorové prímеси)
- *hladiny porúch* sú diskretné energetické hladiny v zakázanom páse (vakencie, intersticiály, dislokácie ...)



•elektrická vodivost' tuhých látek

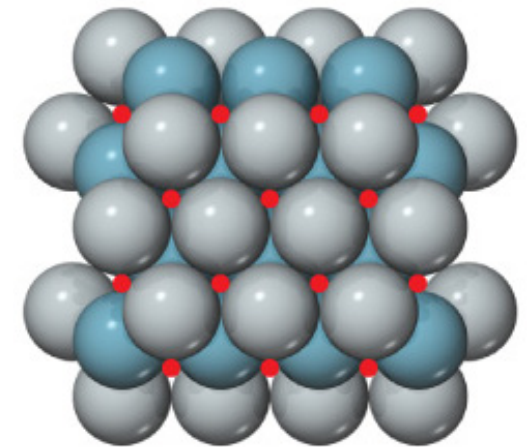
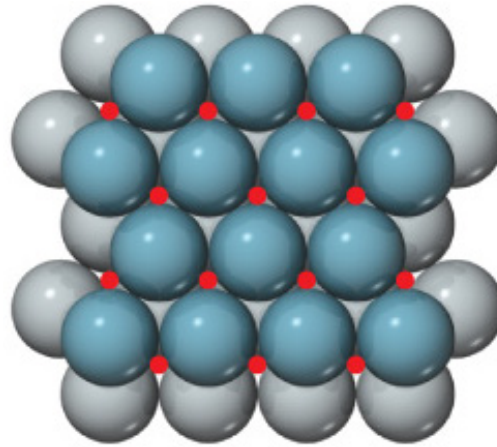
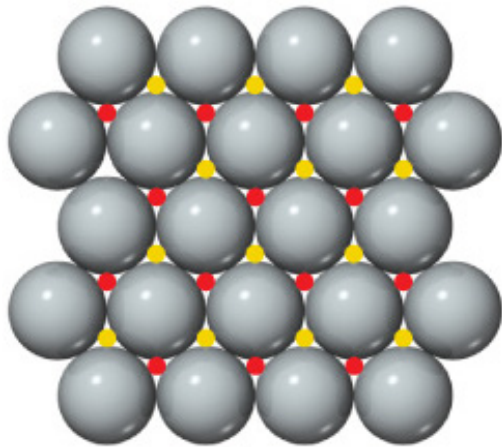


► Sumár

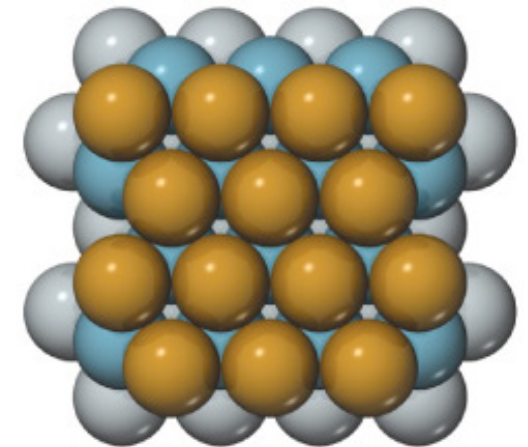
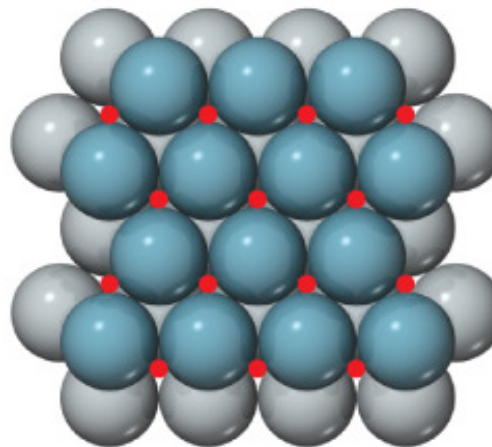
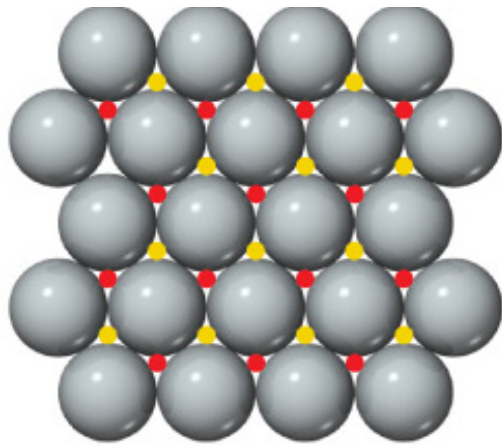
- **Vodič 1. druhu** (napr. Na, Cu) má iba čiastočne obsadený vodivostný pás. Účinkom elektrického potenciálu sú elektróny vynášané na vyššie energetické hladiny a transportované cez celú tuhú látku.
- **Vodič 2. druhu** (napr. Mg) má zaplnený valenčný *s*-pás a neobsadený vodivostný *p*-pás. Keďže sa tieto pásy prekrývajú, elektróny z valenčného pásu prechádzajú do vodivostného pásu a zúčastňujú sa transportných javov.
- **Vlastný polovodič** (napr. Ge) má malú šírku zakázaného pásu E_g oddeľujúceho elektróny v zaplnenom valenčnom páse a v prázdnom vodivostnom páse. Energetická medzera $E_g < 3$ eV môže byť prekonaná dodaním tepla (tepelná vodivosť) alebo dodaním kvanta elektromagnetického žiarenia (fotovodivosť).
- **Prímesový polovodič** (napr. Si dopovaný určitými atómami) má v zakázanom páse ďalšie energetické hladiny pochádzajúce od atómov prímesí. Dopanty s nadbytočnými elektrónmi (napr. P) spôsobujú **elektrónovú vodivosť** (vodivosť n-typu). Oproti tomu dopanty s nedostatkom elektrónov (napr. Ga) spôsobujú tzv. **dierovú vodivosť** (vodivosť p-typu).
- **Izolátor** (napr. diamant alebo NaCl) je látka s príliš veľkou šírkou zakázaného pásu.

► **kovová väzba** - vytvára sa pri **najtesnejšom usporiadaní guľovitých atómov** v priestore

hexagonálne najtesnejšie usporiadanie hcp (hexagonal close packing)



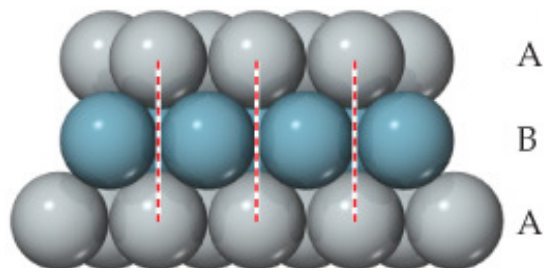
kubické najtesnejšie usporiadanie ccp (cubic close packing)



prvá vrstva

druhá vrstva

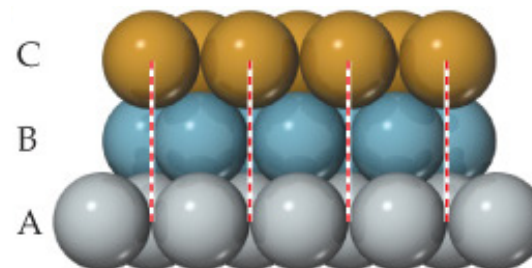
tretia vrstva



A

B

A



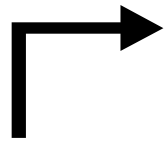
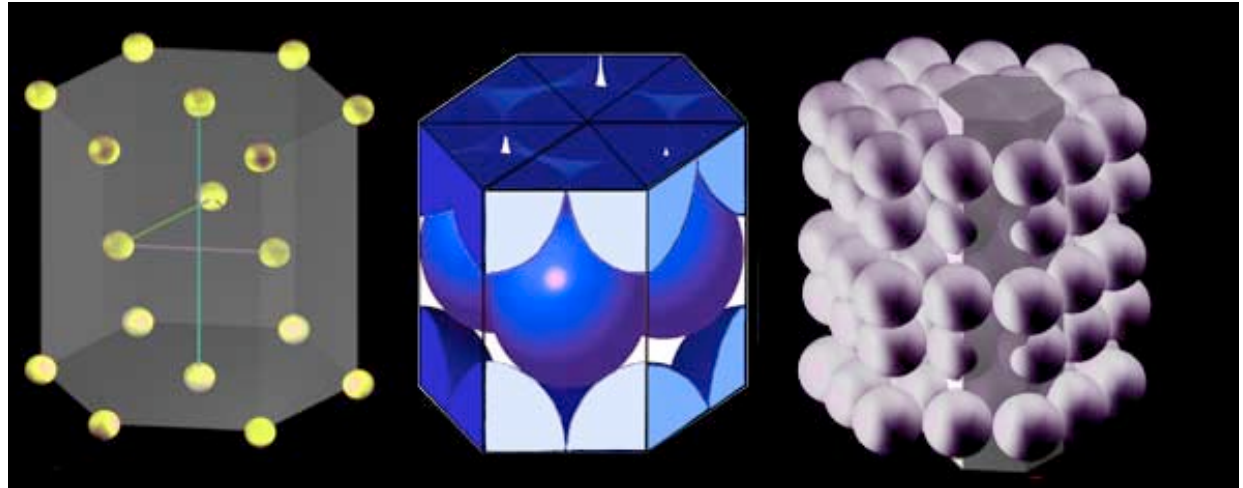
C

B

A

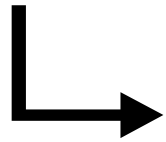
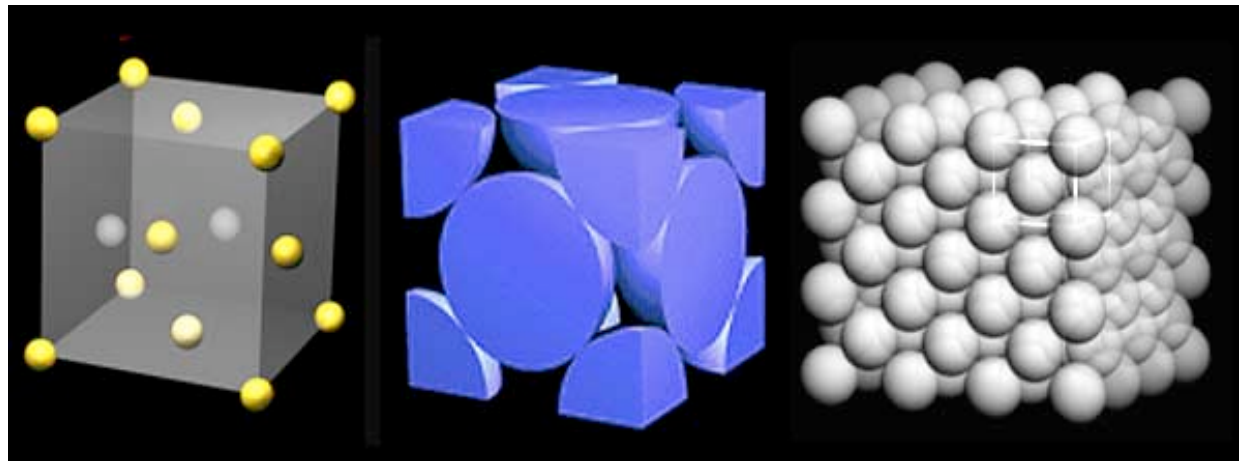
• *kovy* nájdeme najčastejšie pri *najtesnejšom usporiadaní* ich atómov v štruktúrnych typoch *hcp*, *fcc* a *bcc*

hexagonálne najtesnejšie
usporiadanie **hcp**
(hexagonal close packing)

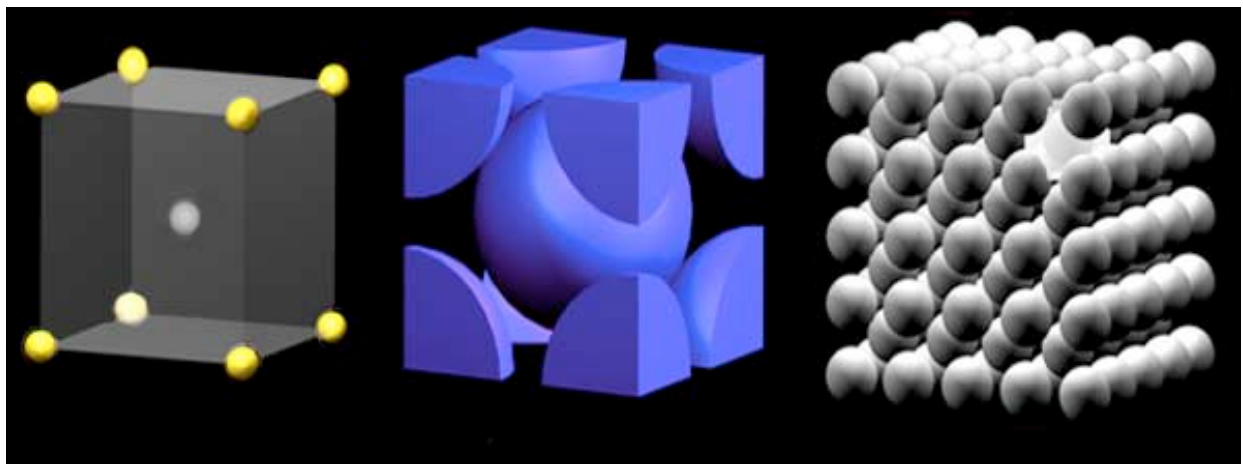


plošne centrovaná
kubická mriežka
fcc

kubické najtesnejšie
usporiadanie **ccp**
(cubic close packing)

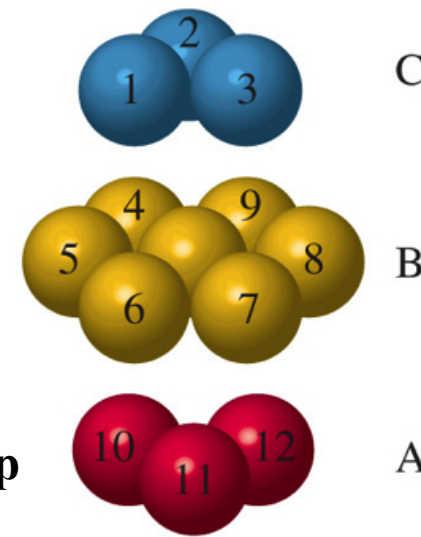
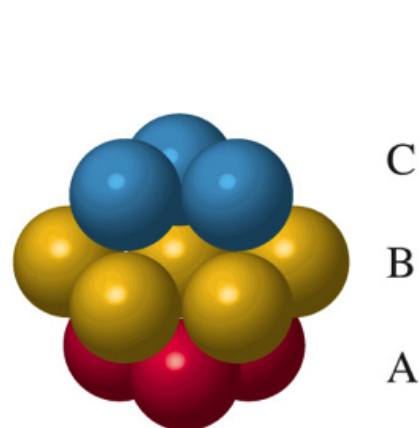
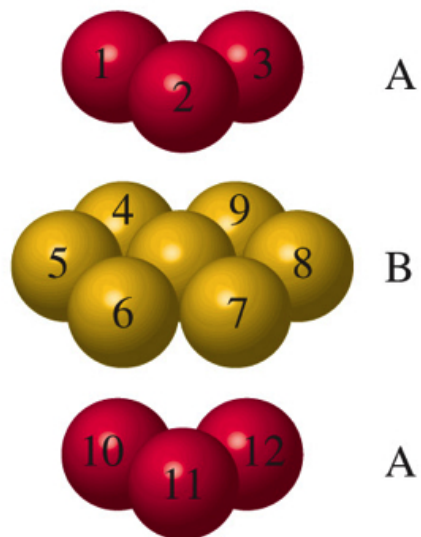
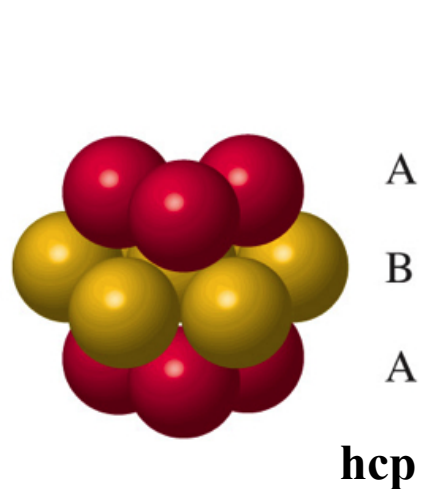


priestorovo centrovaná
kubická mriežka
bcc



► **vlastnosti kovovej väzby:**

- je trojrozmerné *delokalizovaná*, nemá *smerový* charakter, nemá *násobný* charakter a uplatňujú sa vysoké *koordináčné* čísla atómov (12- hcp, fcc a 8+6 - bcc)



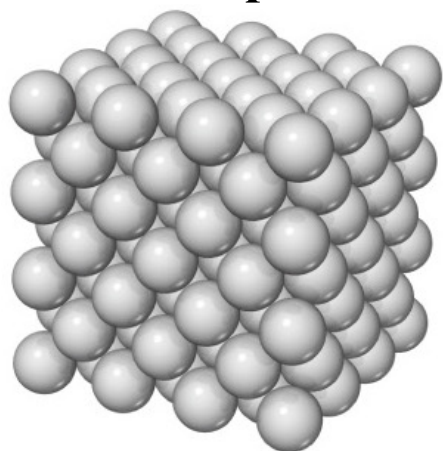
13. skupina

14. skupina

15. skupina

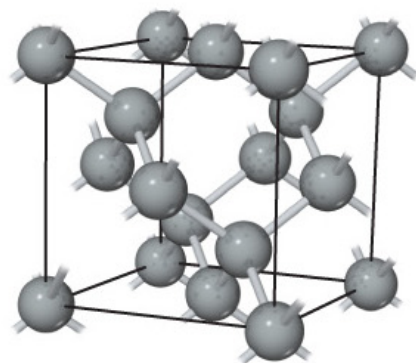
16. skupina

17. skupina



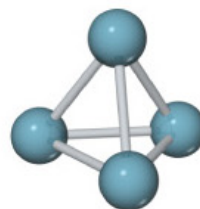
Al

12 najbližších susedov



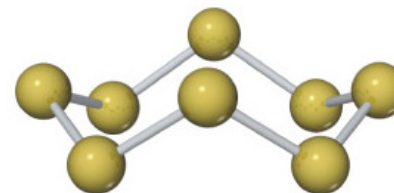
Si

4 val. elektróny
 $8 - 4 = 4$ väzby
 na atóm



P₄

5 val. elektrónov
 $8 - 5 = 3$ väzby
 na atóm



S₈

6 val. elektrónov
 $8 - 6 = 2$ väzby
 na atóm



Cl₂

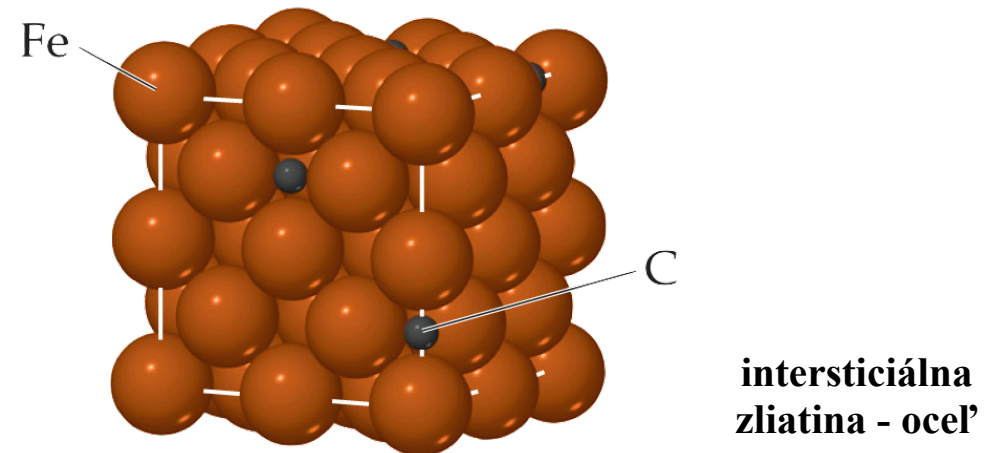
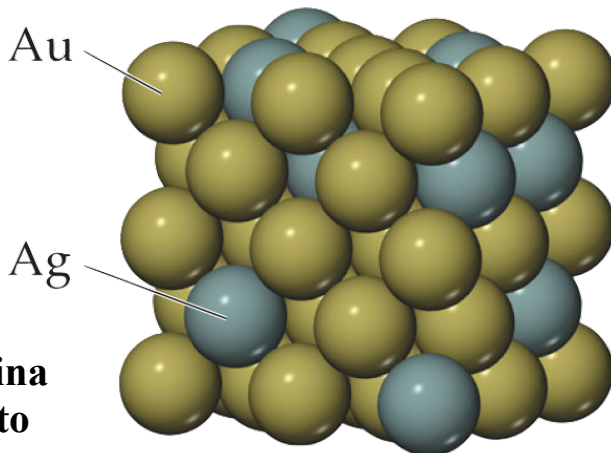
7 val. elektrónov
 $8 - 7 = 1$ väzba
 na atóm

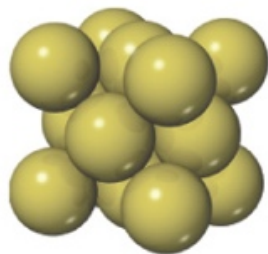
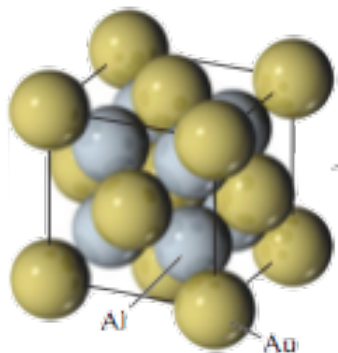
kovová väzba

kovalentná väzba

► Zliatiny:

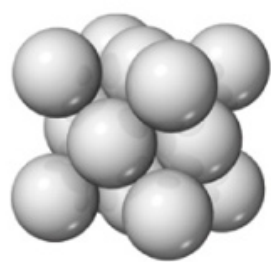
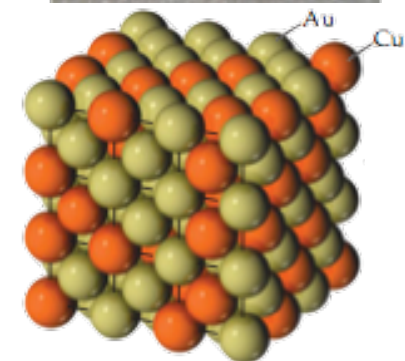
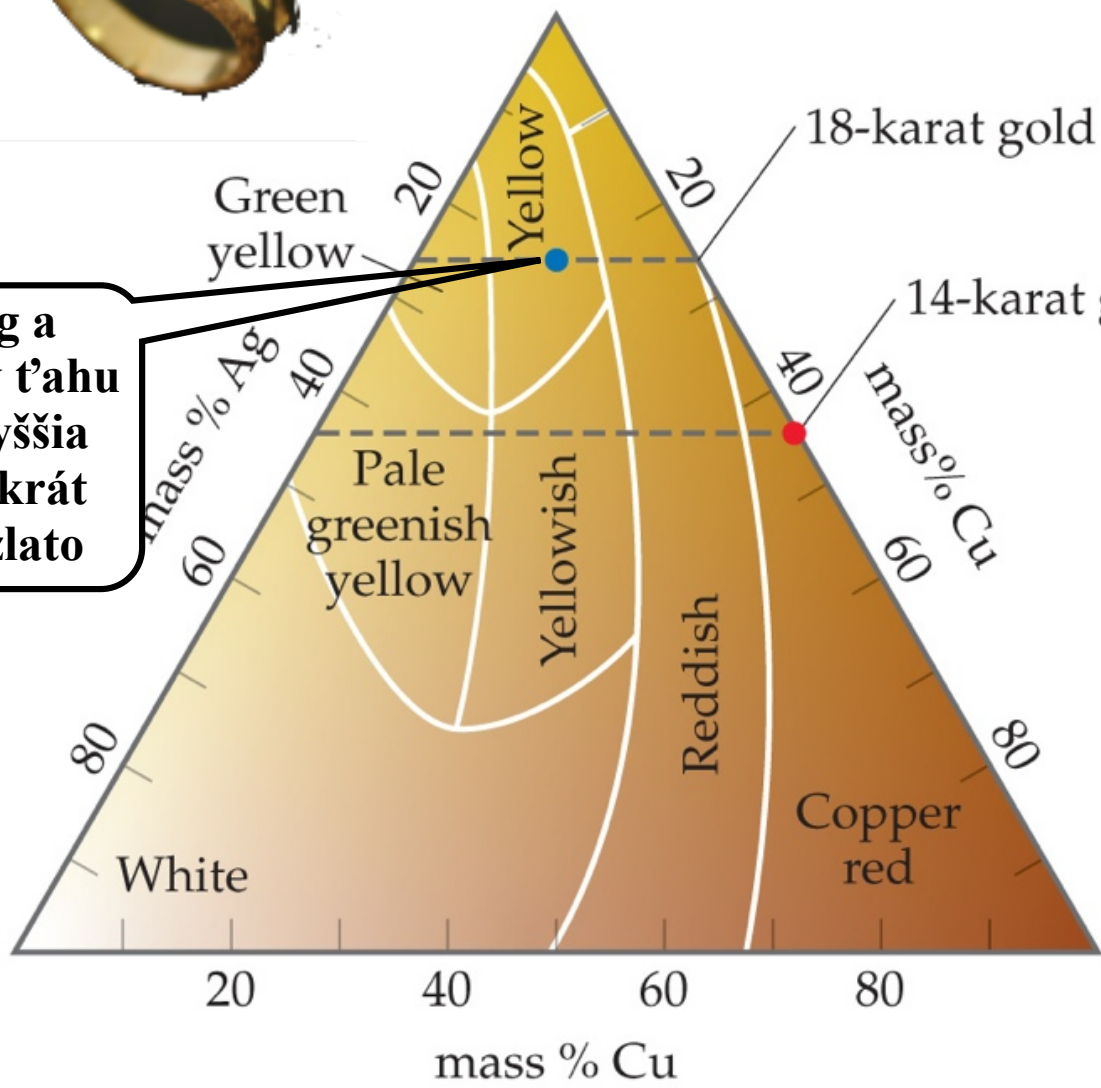
- kovové materiály obsahujúce *viac než jeden prvok* (zachovávajú si *charakteristické vlastnosti kovov*)
- zlievanie kovov je dôležité pre *modifikovanie vlastností čistých kovov* (takmer celé bežné využitie železa je vo forme jeho zliatin)
- v *substitučnej zliatine* sú niektoré z atómov hostiteľského kovu nahradené atómami iného kovu podobnej veľkosti (rozdiel kovových polomerov by mal byť menší ako 15 %) a s podobnými väzbovými vlastnosťami
- *intersticiálna zliatina* sa vytvorí, keď niektoré z medzimriežkových (intersticiálnych) pozícií, čo sú vlastne dutiny v najtesnejšom usporiadaní atómov kovov, sú obsadené malými atómami (zvyčajne atómy nekovov, ktoré vytvárajú smerové kovalentné väzby so susednými atómami kovu)
- v *heterogénnej zliatine* nie sú zložky zliatiny rovnomerne dispergované (heterogénna zliatina perlit má dve fázy - ferit, v podstate čisté železo kryštalizujúce v kubickej priestorovo centrovanej bunke, a druhou fázou je zlúčenina Fe_3C , známa ako cementit)





Gold
 $a = 4.078 \text{ \AA}$

75 % Au, 12,5 % Ag a 12,5 % Cu - pevnosť v ťahu je viac ako 10 krát vyššia a tvrdosť viac ako 7 krát vyššia ako pre čisté zlato



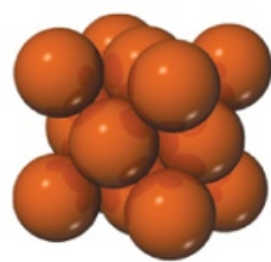
Silver
 $a = 4.085 \text{ \AA}$
 © 2015 Pearson Education, Inc.

green yellow
 zelenožltý

pale greenish yellow
 svetlo zelenožltý

yellowish
 žltkastý

reddish
 červenkastý

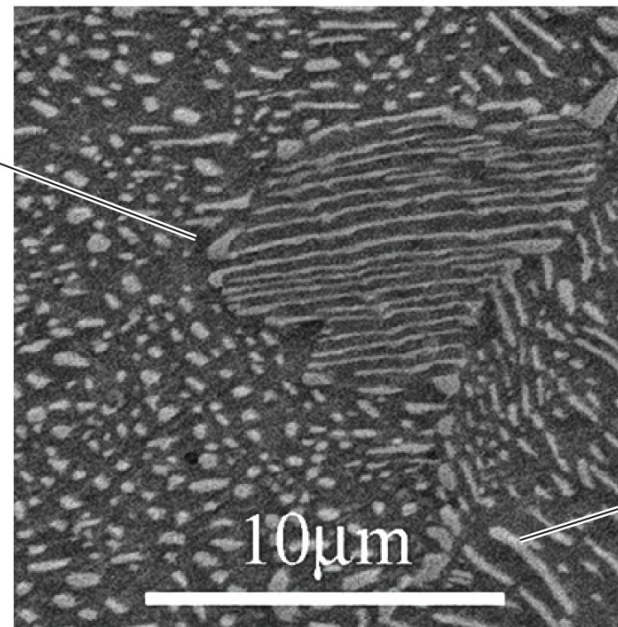
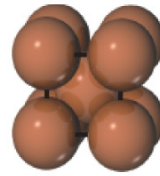


Copper
 $a = 3.615 \text{ \AA}$

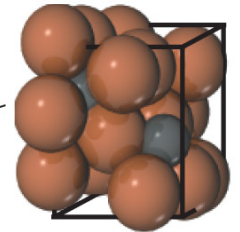
► **intermetalické zlúčeniny:**

- sú **chemické individuá** (stechiometrické zloženie)- **nie** zmesi (zliatiny)
- **odlišné vlastnosti** od prvkov z ktorých sa skladajú
- sú **usporiadané** (atómy kovov sú pravidelne rozložené v priestore - v zliatinách je rozloženie viac-menej náhodné)

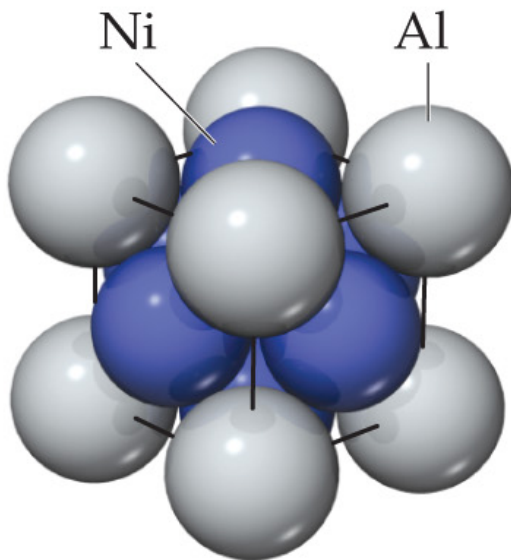
kovové Fe



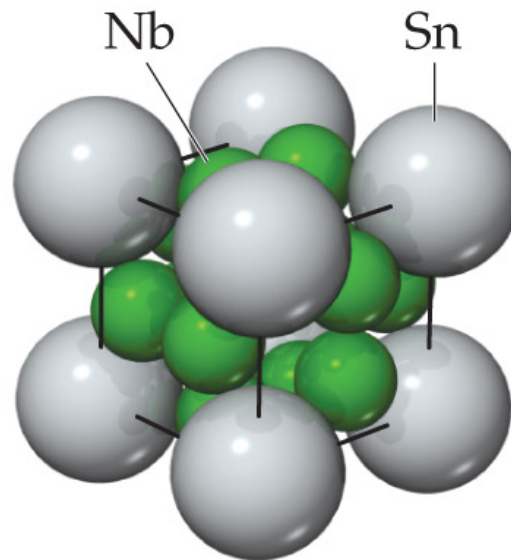
Fe₃C



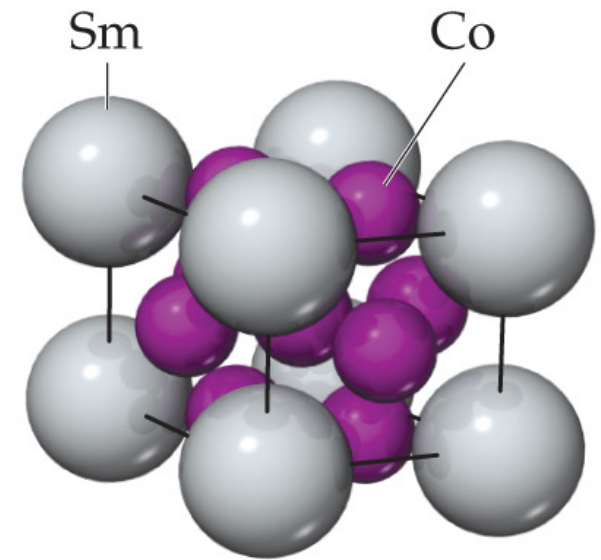
© 2015 Pearson Education, Inc.



Ni₃Al



Nb₃Sn





SmCo₅

© 2015 Pearson Education, Inc.

Sc	Ti	V	Cr	Mn
				
<p>Thortveitit (Sc, Y)₂Si₂O₇</p>	<p>Rutil TiO₂</p>	<p>Vanadinit Pb₅(VO₄)₃Cl</p>	<p>Chromit FeCr₂O₄</p>	<p>Pyrolusit MnO₂</p>
				
<p>Pretulite ScPO₄</p>	<p>Perovskit CaTiO₃</p>	<p>Tyuyamunit Ca[UO₂IV₂O₈]₅₋₈H₂O</p>	<p>Crocoite PbCrO₄</p>	<p>Manganit MnO(OH)</p>
				
<p>Cascandite Ca(Sc,Fe)Si₃O₈(OH)</p>	<p>Ilmenit FeTiO₃</p>	<p>rudy železa - Nolanite (V,Fe,Ti)₁₀O₁₄(OH)₂ venezuelská ropa</p>	<p>Uvarovite Ca₃Cr₂(SiO₄)₃</p>	<p>Rhodochrosit MnCO₃</p>

Fe	Co	Ni	Pd, Ru, (Rh)	Pt, Ir, Os
				
Pyrit FeS_2	Kobaltit CoAsS	Nikelin NiAs	Paladium Pd	Platina Pt
				
Siderit FeCO_3	Karolit $\text{Cu}(\text{Co},\text{Ni})_2\text{S}_4$	Garnierit $(\text{Ni},\text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Laurit RuS_2	Iridosmin IrOs
				
Hematit Fe_2O_3	Erytrit $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Rh veľmi vzácne obsiahnuté v Jarosite	Jarosit $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Sperylit PtAs_2

Cu	Ag	Au	Zn, Cd	Hg
				
Chalkopyrit CuFeS_2	Striebro Ag	Zlato nugety Au	Sfalerit (+galenit) (Zn,Fe)S	Cinabarit HgS
				
Azurit $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Argentit Ag_2S	Zlato na kremeni Au + SiO_2	Smithsonit obohatený Cd	Montroydit HgO
				
Malachit $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	Allargentum $\text{Ag}_{1-x}\text{SbO}_x$ $x=0.09-0.16$	Zlato v minerálnej matrici	Greenoktit CdS	Mosesit $\text{Hg}_2\text{N}(\text{Cl},\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$