

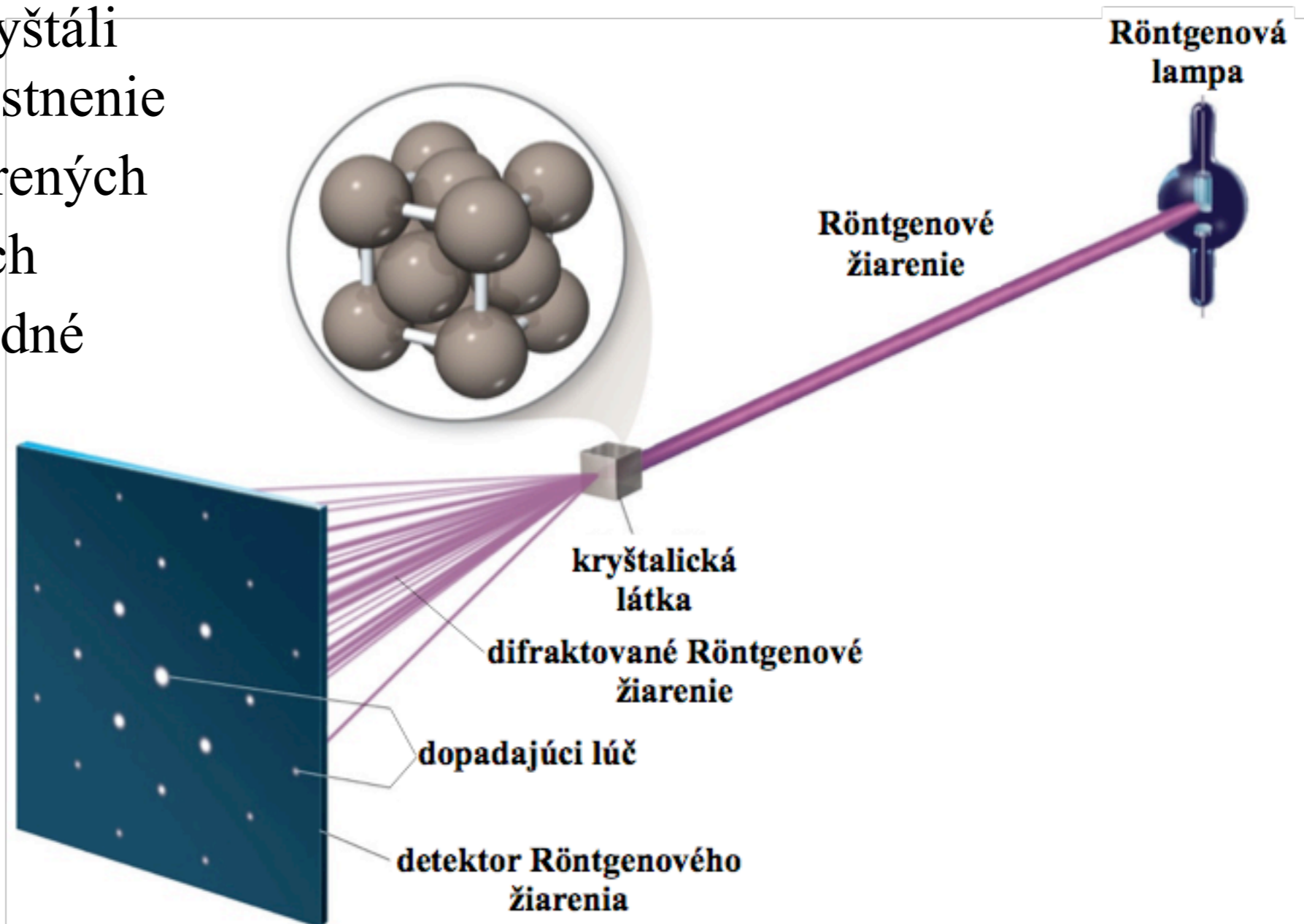
ZÁKLADY ŠTRUKTÚRY TUHEJ LÁTKY

• v súčasnosti môžeme **kryštál** definovať ako tuhé teleso, v ktorom je rozdelenie základných stavebných častíc (atómy, ióny príp. molekuly) **trojrozmerné 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

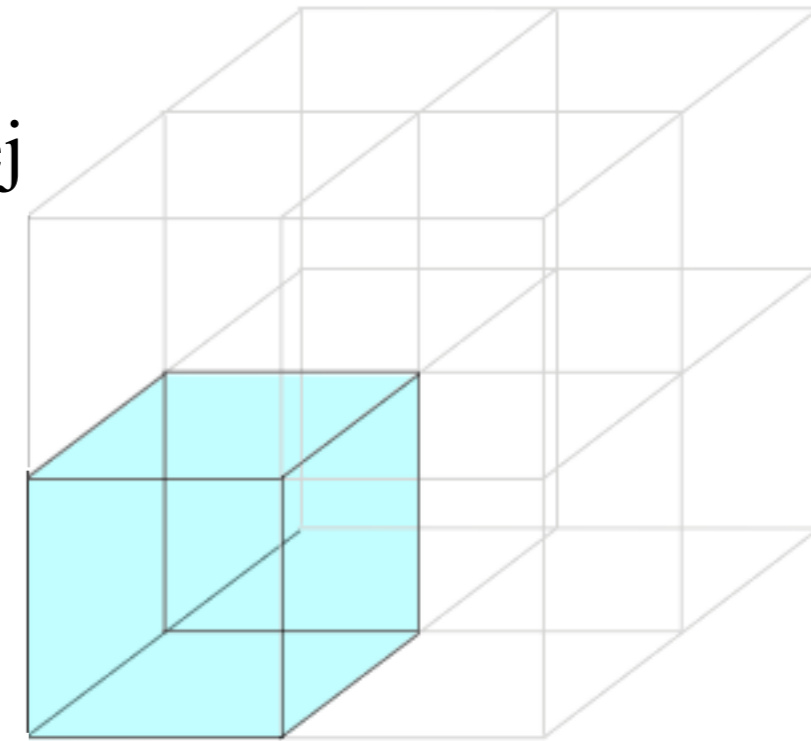
▶ **mriežkové parametre** sú definované hranami základnej bunky (a, b, c) a medziosovými uhlami (α, β, γ)

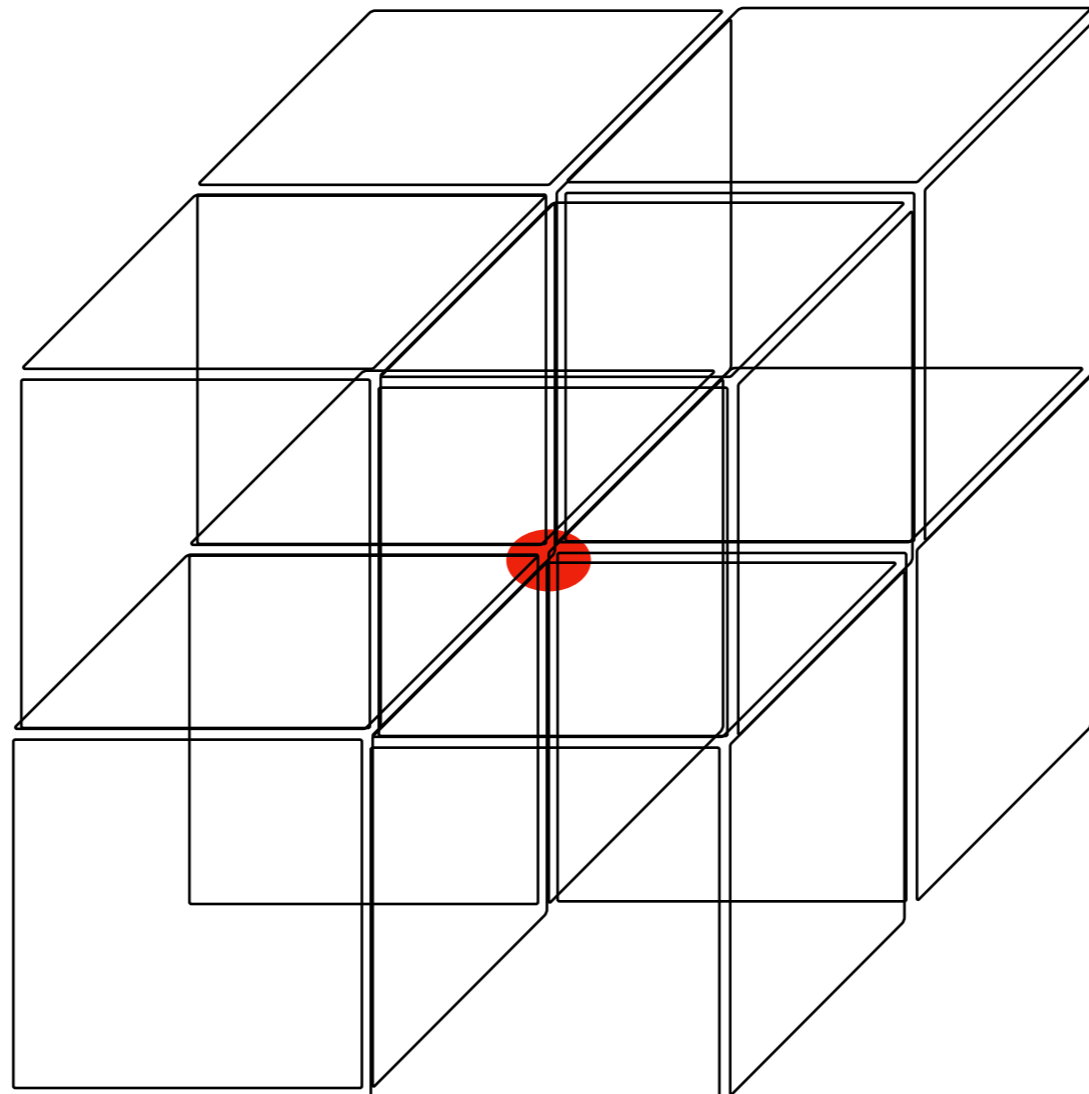
▶ **kryštálová (priestorová) mriežka** je matematickou reprezentáciou celej kryštálovej štruktúry získanou postupným prikladaním základnej bunky vo všetkých troch smeroch x, y, z súradnicového systému

▶ 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)

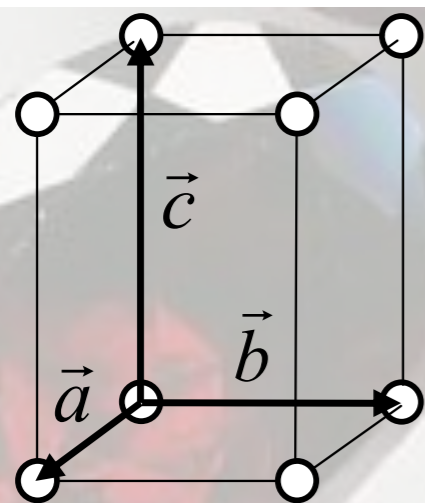
▶ každý mriežkový bod reprezentuje rovnaký **štruktúrny motív** (atóm, ión alebo môže zostať neobsadený a je v ňom umiestnené ťažisko zložitejšieho štruktúrneho motívu - stred kovalentnej väzby molekuly I_2)

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

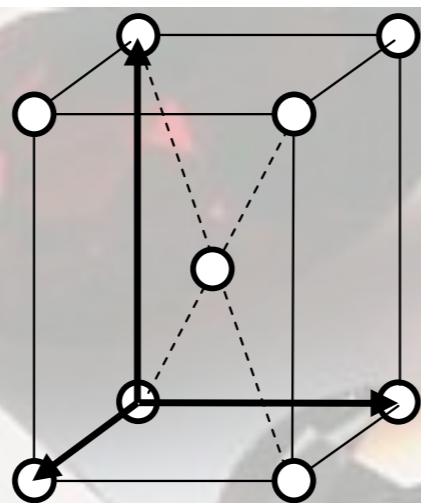




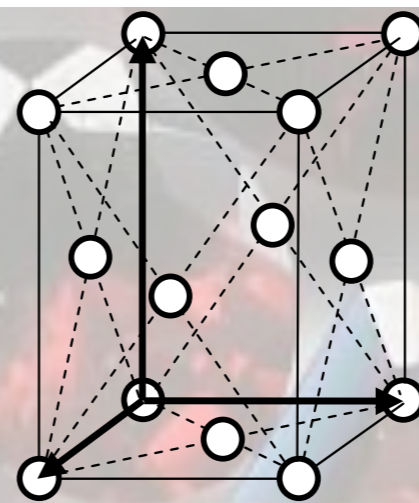
- na základe vzájomného vzťahu mriežkových parametrov je možné všetky priestorové mriežky zadeliť do *siedmych kryštalografických sústav*



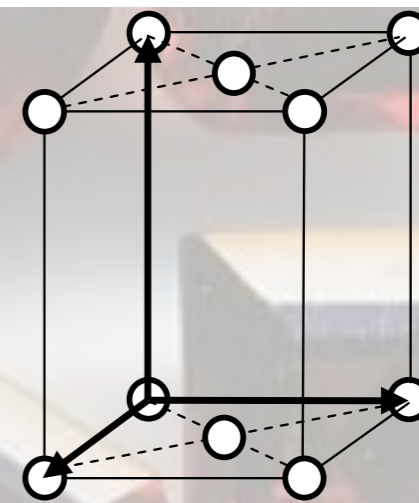
primitívna
P



priestorovo centrovaná
I



plošne centrovaná
F



bazálne centrovaná
C

Kryštalografická sústava

Mriežkové parametre

Centrácia

triklinická

$$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$$

P

monoklinická

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma \neq 90^\circ$$

P, C

ortorombická

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

P, I, F, C

tetragonálna

$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

P, I

kubická

$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

P, I, F

trigonálna

$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

P

hexagonálna

$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

P

Polymorfia tuhých kryštalických látok

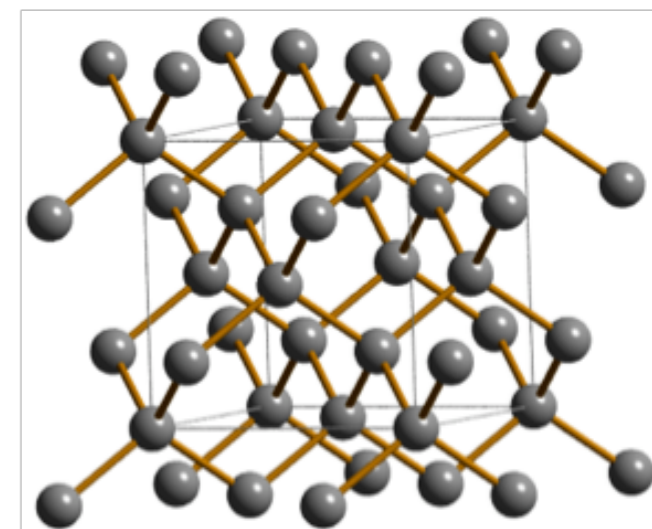
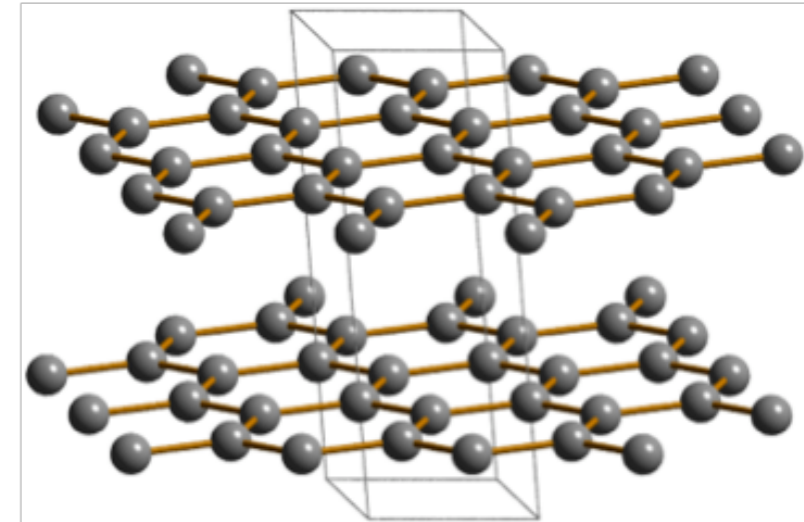
• **polymorfia** je schopnosť tuhej látky existovať v dvoch alebo viacerých kryštalických formách, ktoré majú rozdielne usporiadanie molekúl, atómov alebo iónov v kryštálovej štruktúre



• **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



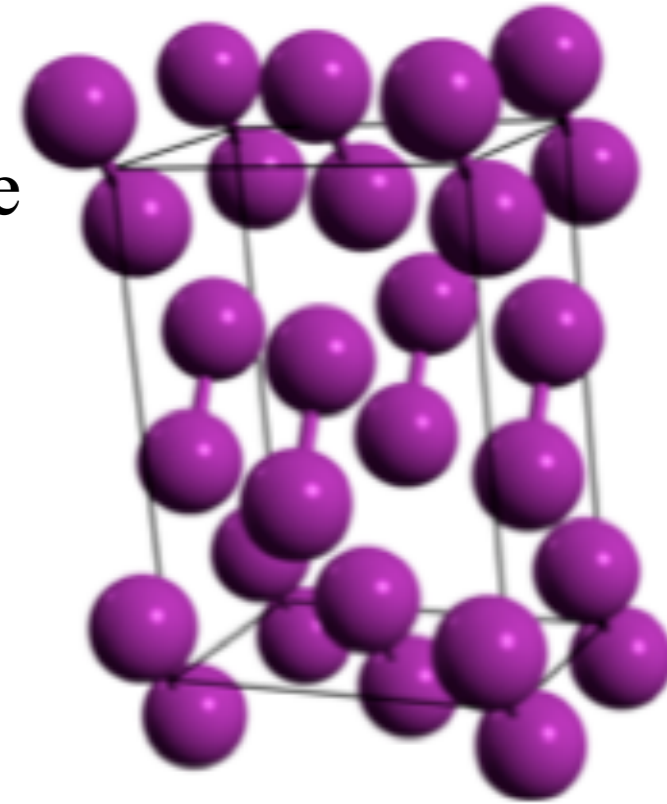
Štruktúra látok v tuhom skupenstve

• *na základe typu 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 Waalsove sily, vodíkové väzby, ľad, tuhý CO_2 , P_4 , fullerén, I_2)

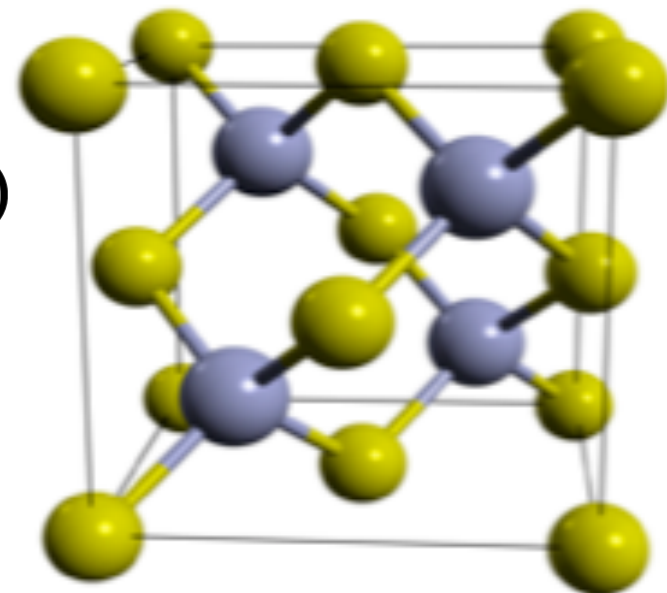
▶ mäkké látky s nízkou tepelnou a elektrickou vodivosťou, majú nízke teploty topenia a varu a sú prchavé

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



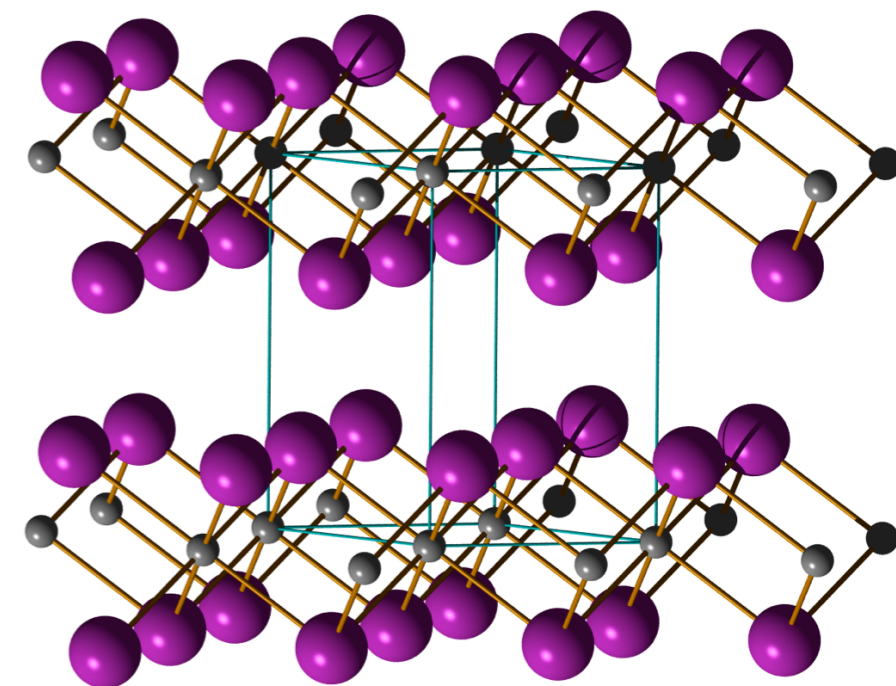
• **látky s atómovou (kovalentnou) štruktúrou** - sú tvorené atómami, ktoré sú navzájom pospájané kovalentnými väzbami do nekonečných priestorových trojrozmerných (3D) útvarov (napr. diamant, Si, SiO_2 – kremeň a ZnS – *sfalerit*)

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



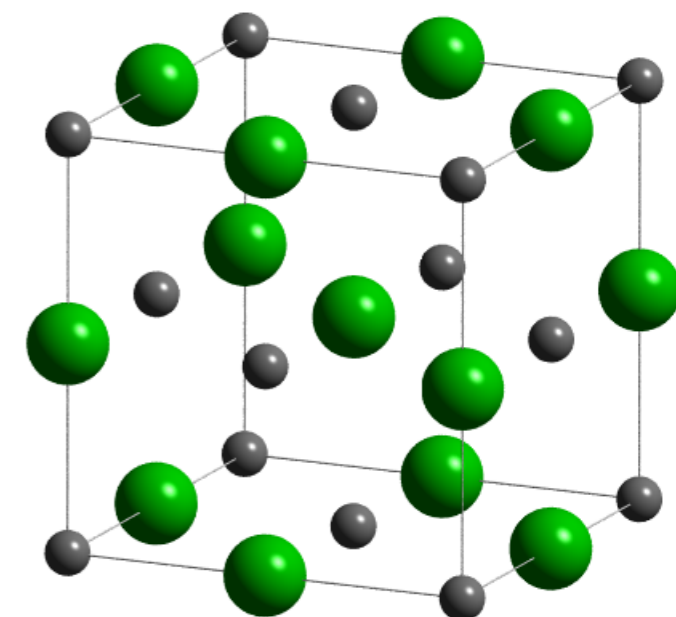
• **látky s polymérou štruktúrou** - sú pospájané do dvojrozmerných (2D) vrstiev **vrstevnaté štruktúry** (napr. **CdI₂** grafit, čierny fosfor) alebo do jednorozmerných (1D) reťazcov (napr. červený fosfor a BeCl₂)

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



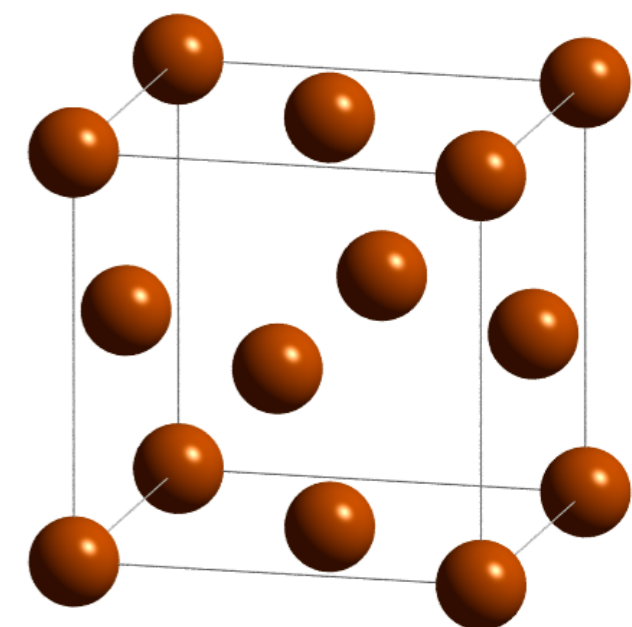
• **iónové kryštály** - tuhé látky s iónovou kryštálovou štruktúrou, ktorú tvoria jedno- alebo viacatómové ióny - **katióny** a **anióny** (**NaCl**)

▶ 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



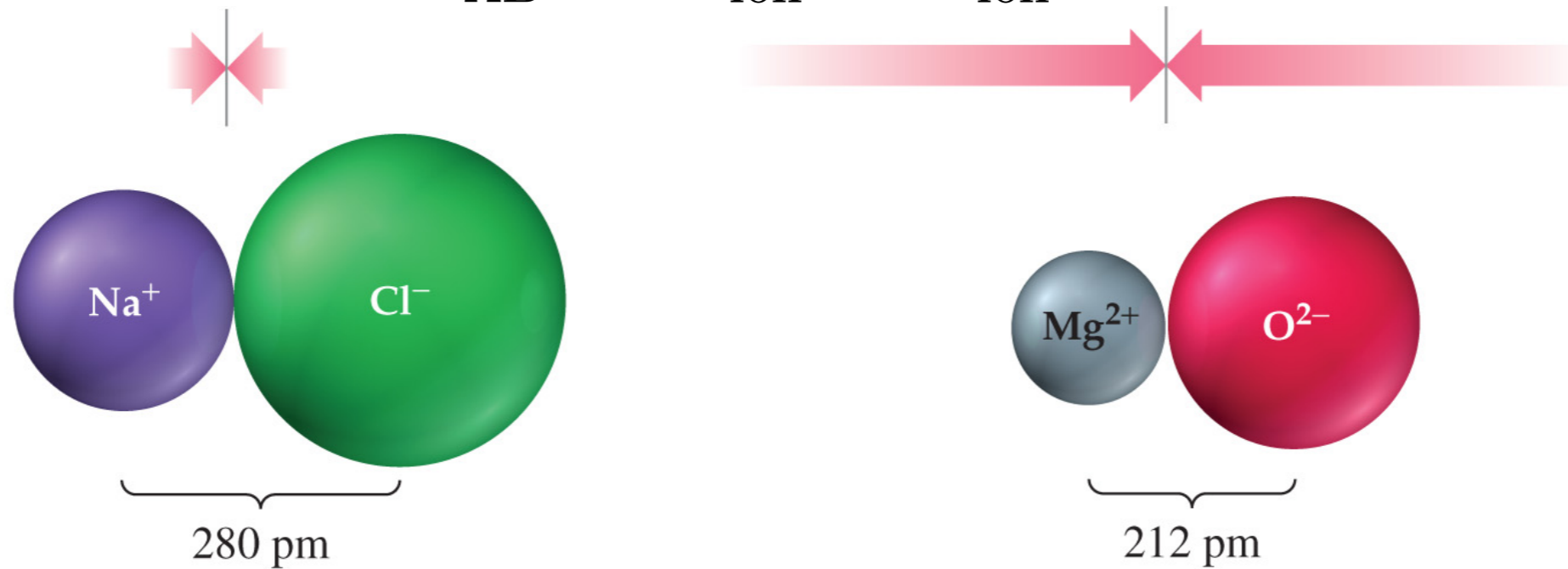
Iónová väzba v tuhých látkach

- *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 odvodená z experimentálne stanovených (napr. röntgenovou difrakčnou analýzou) medzijadrových vzdialeností v iónových zlúčeninách

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



• iónové polomery vykazujú určité systematické trendy priamo súvisiace so stabilitou iónových zlúčenín:

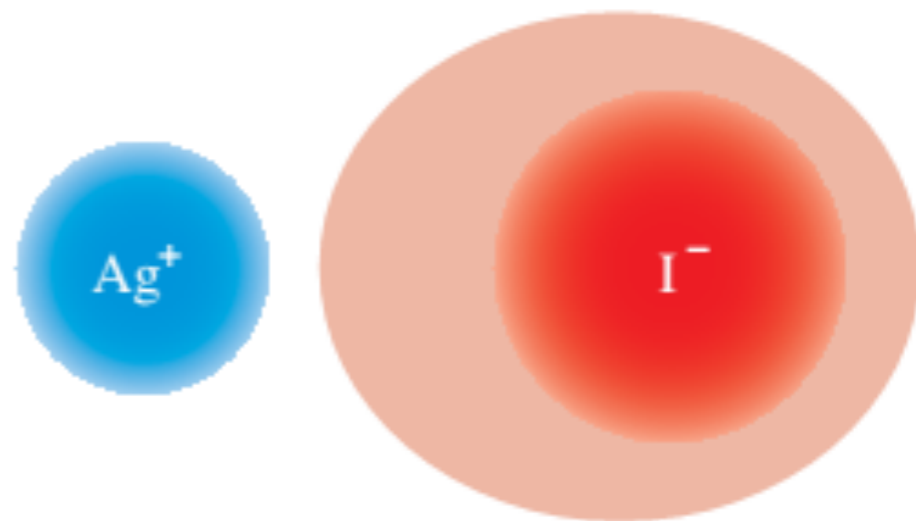
• pre ióny s rovnakým počtom elektrónov sa ich polomer znižuje so zväčšovaním kladného náboja ($r_{\text{ion}}(\text{F}^{-}) > r_{\text{ion}}(\text{Na}^{+}) > r_{\text{ion}}(\text{Mg}^{2+})$)

• pre katióny toho istého prvku sa ich polomer znižuje so zväčšovaním kladného náboja ($r_{\text{ion}}(\text{Fe}^{2+}) > r_{\text{ion}}(\text{Fe}^{3+})$)

• pri katiónoch d-prvkov a f-prvkov s rovnakým nábojom sa ich polomer znižuje so zväčšovaním protónového čísla prvku $r_{\text{ion}}(\text{Ti}^{3+}) > r_{\text{ion}}(\text{V}^{3+}) > r_{\text{ion}}(\text{Cr}^{3+})$

• **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

• stúpa s **intenzitou elektrického poľa** katiónu a spolu s ním klesá stabilita jeho iónových zlúčenín (typické pre katióny s malým iónovým polomerom a veľkým kladným nábojom s vysokou nábojovou hustotou, ako napr. Al^{3+} , Be^{2+})

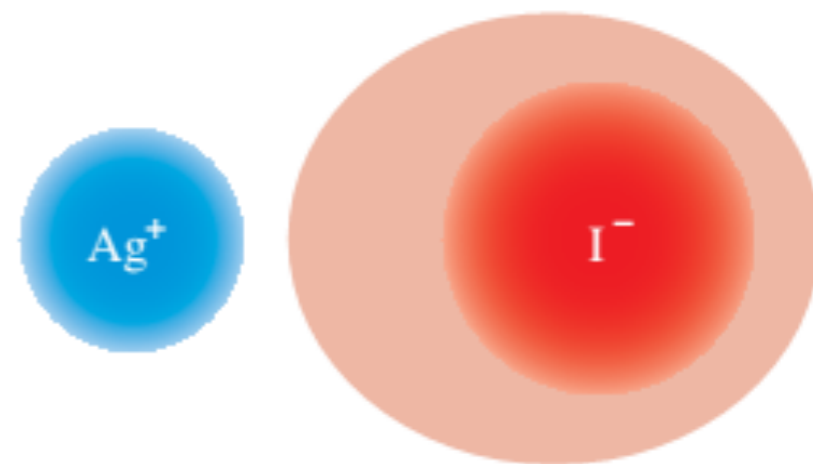


• **polarizovateľnosť (deformovateľnosť) iónu** vyjadruje deformáciu elektrónového obalu iónu účinkom vonkajšieho elektrostatického poľa opačne nabitého iónu (zvyčajne elektrostatický účinok malého katiónu na objemnejší anión); anión bude tým viac polarizovateľný, čím má väčší iónový polomer a väčší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

▶ deformovateľnosť aniónov **stúpa** s hodnotou ich **záporného náboja** (Cl^- , S^{2-} , P^{3-})

▶ deformovateľnosť katiónov **klesá** so **zväčšovaním** ich **kladného náboja** (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+})

▶ deformovateľnosť iónov **rovnakého náboja rastie** s ich **objemom** (K^+ , Rb^+ , Cs^+ resp. O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-})



Energia iónovej väzby

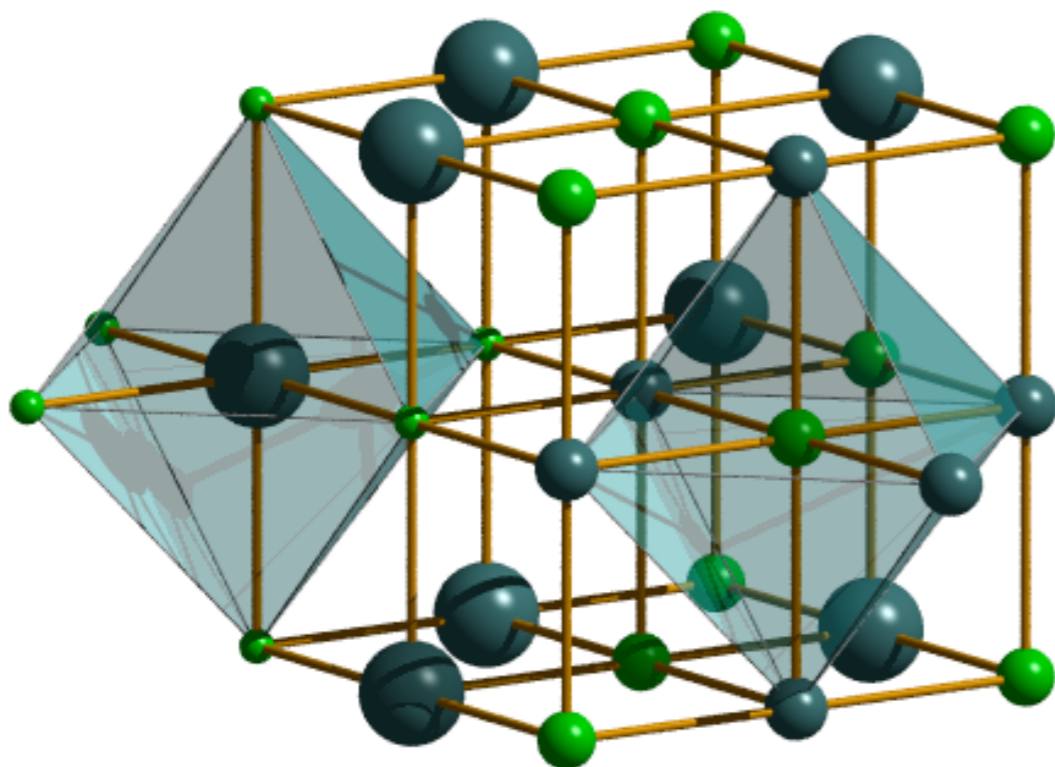
- *energiu iónovej väzby vyjadruje mriežková energia (energia iónovej kryštálovej štruktúry)*

- *potenciálna energia dvoch iónov:*

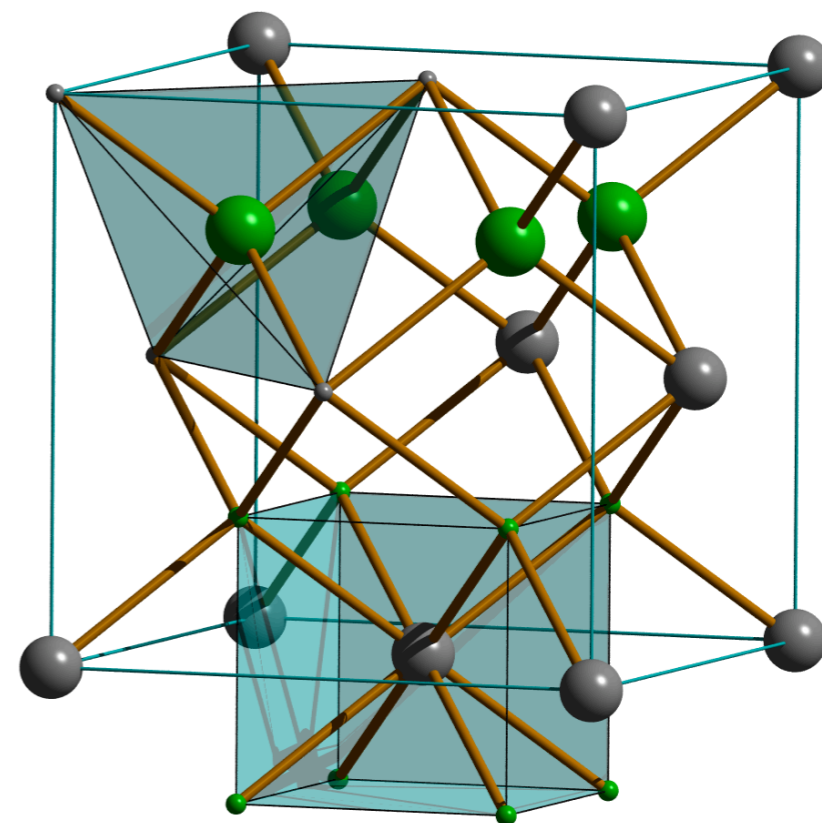
$$V_{12} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{z_1 z_2}{r_{12}} \quad (1)$$

- ***náboje** iónov sa kompenzujú nielen lokálne, ale aj v celom kryštáli čo sa dosahuje maximálnym počtom iónov v kryštálovej štruktúre bezprostredne obklopujúcich opačne nabitý ión – maximálnym **koordináčnym číslom***

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

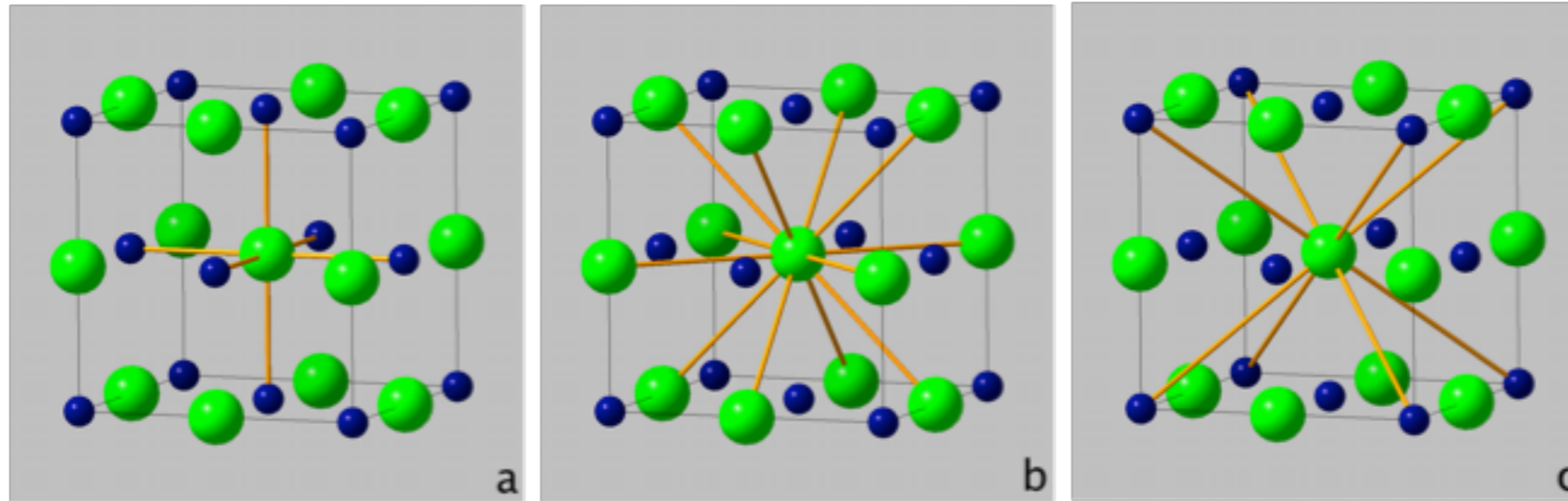


Niggliho koordináčné vzorce



- celková elektrostatická energia interakcie iónov v tuhej látke:

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



Interakcie iónových párov s rovnakým r_{ij} pre a) prvú koordinačnú sféru, b) druhú koordinačnú sféru a c) tretiu koordinačnú sféru, v kryštálovej štruktúre chloridu sodného

- iónová kryštálová štruktúra je trojrozmerné periodická \Rightarrow ľubovoľné $r_{ij} = k \cdot r_0$ (najkratšia vzdialenosť medzi dvomi opačne nabitými iónmi)
- umožňuje previesť sumáciu na sčítateľný číselný rad

Madelungova konštanta A_M (napr. pre NaCl $A_M = \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{12}{\sqrt{4}} + \dots \right)$)

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

- Madelungova energia:
$$V_M = A_M \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{z_1 z_2}{r_0} \quad (3)$$

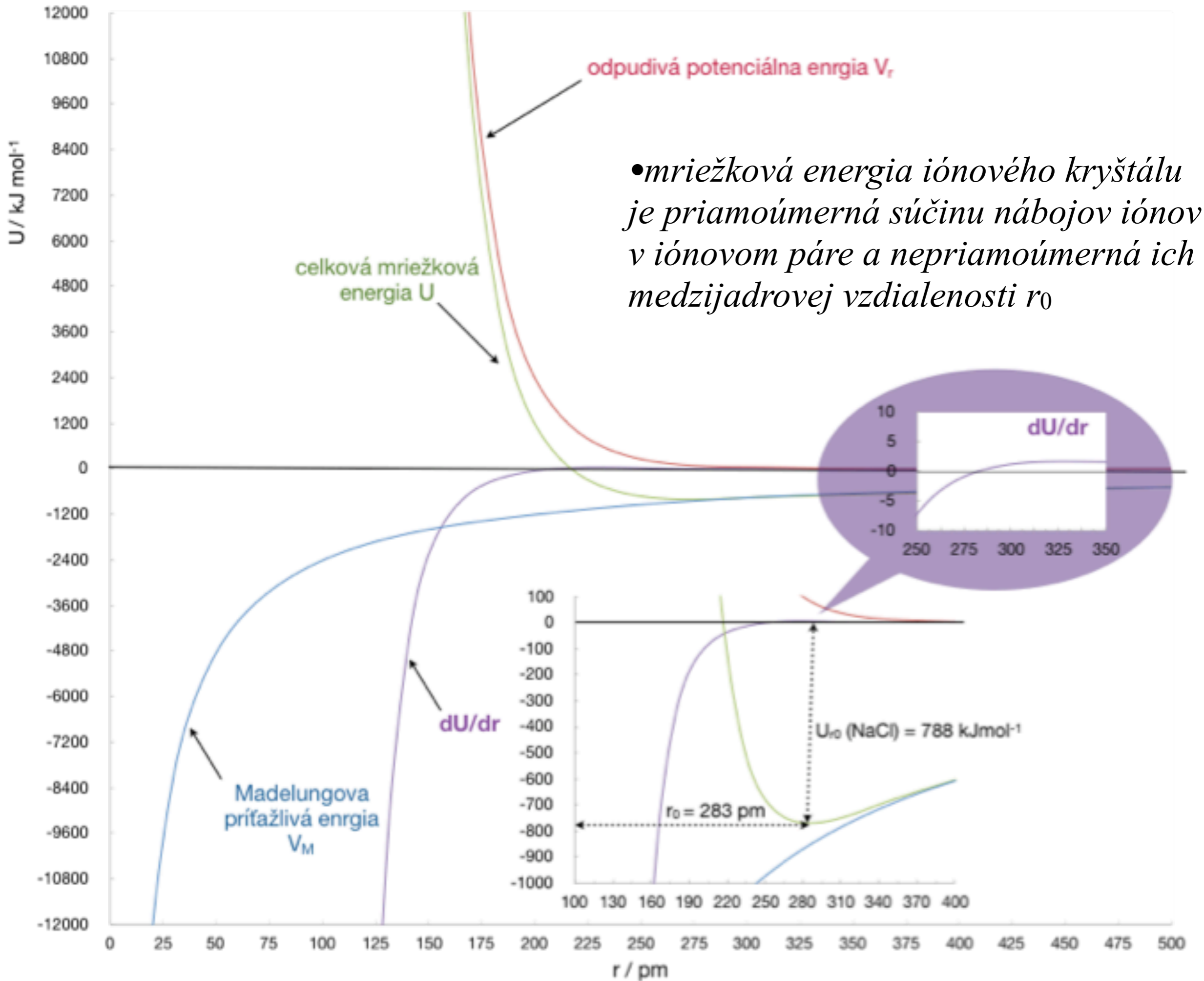
• **Madelungova konštanta A_M závisí iba od typu štruktúry tuhej látky**

Typ zlúčeniny	Štruktúrny typ	A_M	Príklady
AB	NaCl (halit)	1.748	MgO, PbS
	CsCl	1.763	NH ₄ Cl, TiCl
	ZnS (sfalerit)	1.638	CuCl, HgS
	ZnS (wurtzit)	1.641	ZnO, NH ₄ F
AB ₂	CaF ₂ (fluorit)	2.519	SrCl ₂ , CeO ₂
	TiO ₂ (rutil)	2.385	MnO ₂ , NiF ₂
	β-SiO ₂ (kremeň)	2.201	
A ₂ B	Cu ₂ O (kuprit)	2.221	
A ₂ B ₃	Al ₂ O ₃ (korund)	4.04	

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

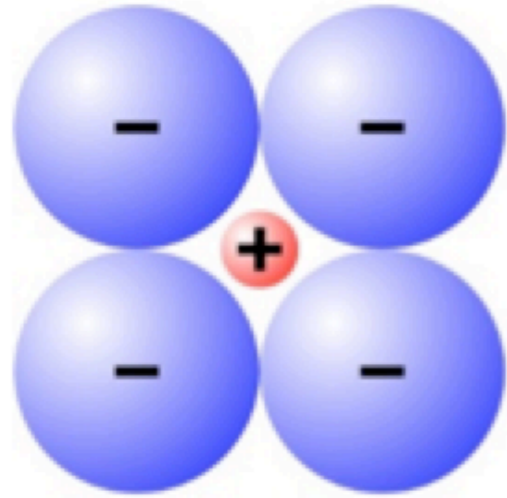
• zohľadnením **oboch potenciálových príspevkov** dostaneme pre **mólovú mriežkovú energiu $U(r_0)$** Bornovu-Landého rovnicu:

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

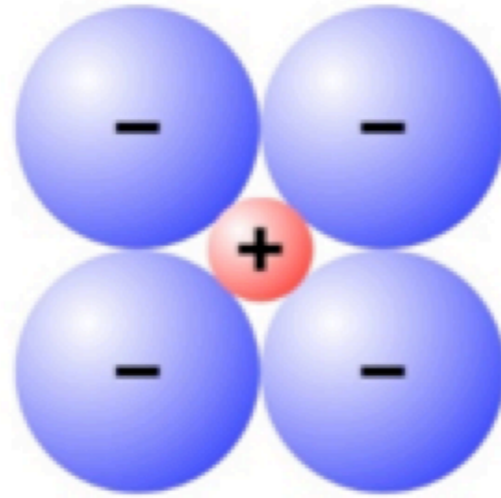


- mriežková energia iónového kryštálu je priamoúmerná súčinu nábojov iónov v iónovom páre a nepriamoúmerná ich medzijadrovej vzdialenosti r_0

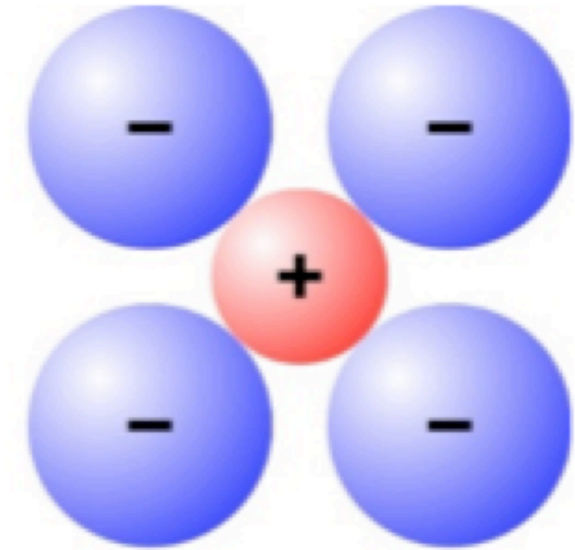
• pre určitú koordináciu iónu opačne nabitými iónmi existuje limitný pomer iónových polomerov katiónu a aniónu r^+ / r^- pre ktorý je štruktúra stabilná



nestabilná

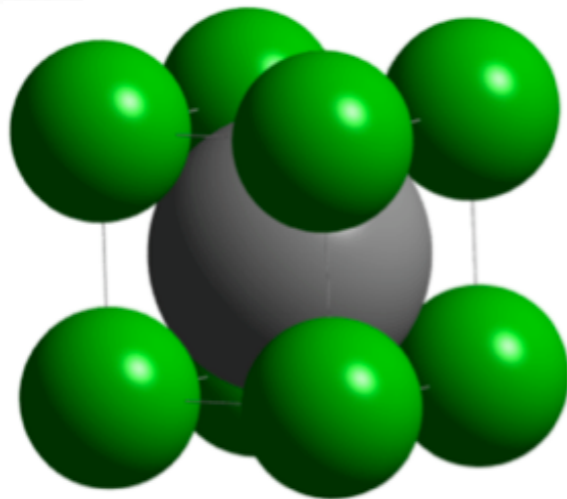


stabilný limit



stabilná

Kubická
koordinácia CsCl

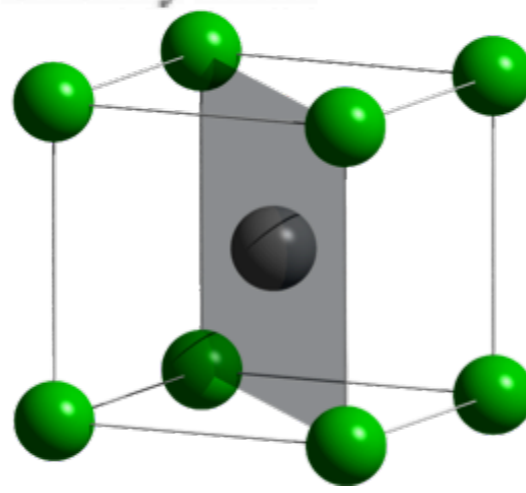


hrana kocky

uhlopriečka steny kocky

telesová uhlopriečka kocky

substitúcia s r^-



a

$$a\sqrt{2}$$

$$a\sqrt{3}$$

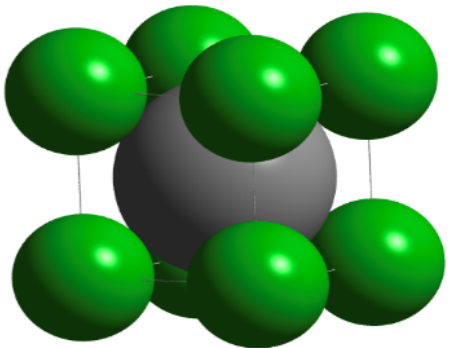
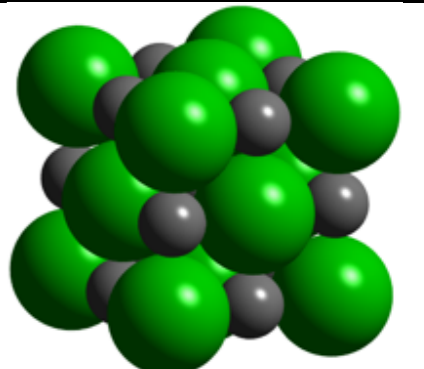
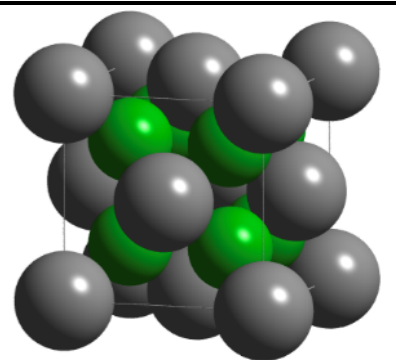
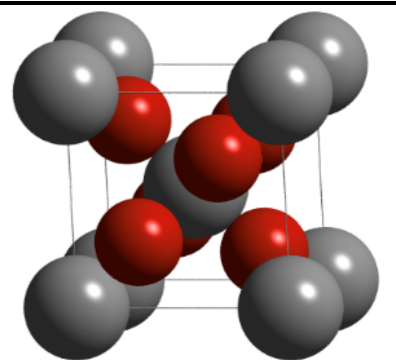
$$2r^- + 2r^+ = 2r^- \sqrt{3}$$

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

•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, TlCl, TlBr, TlI				
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***

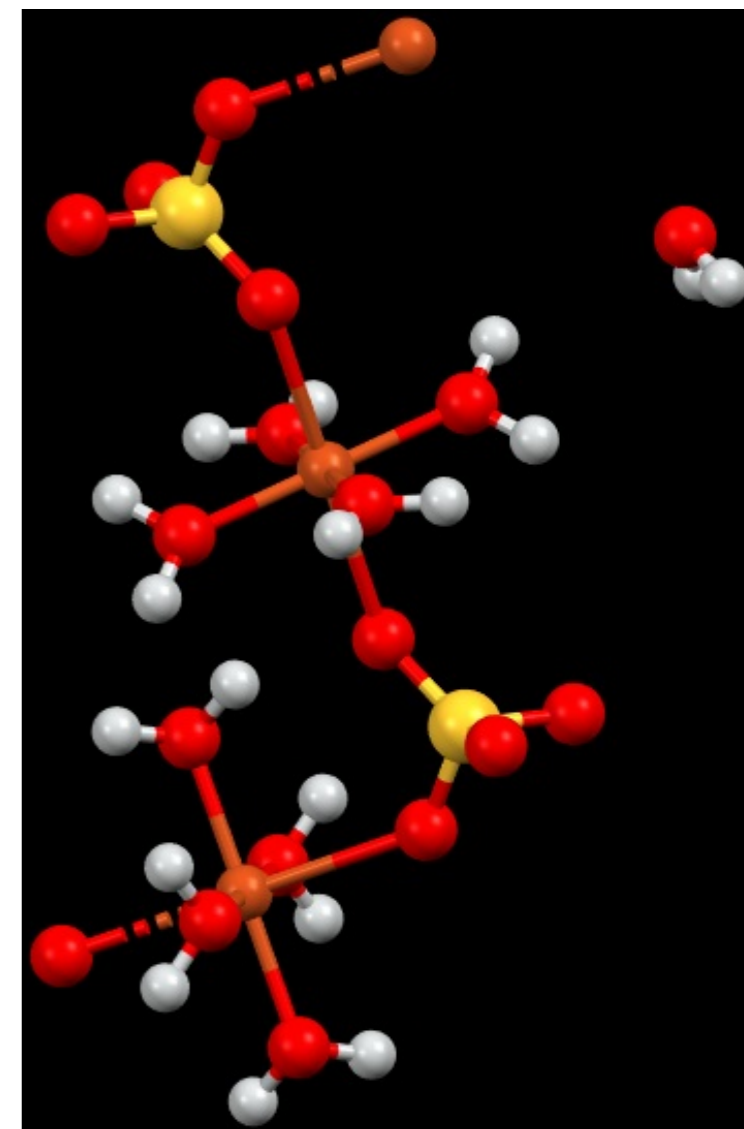
▶ vo väčšine kryštalohydrátov sú molekuly vody **tesne asociované s iónmi**, najčastejšie s kationmi

▶ 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)

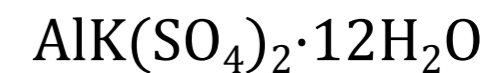
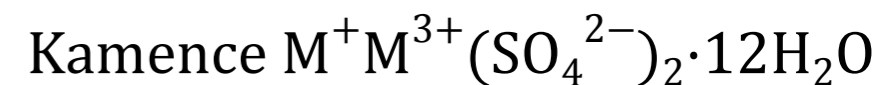
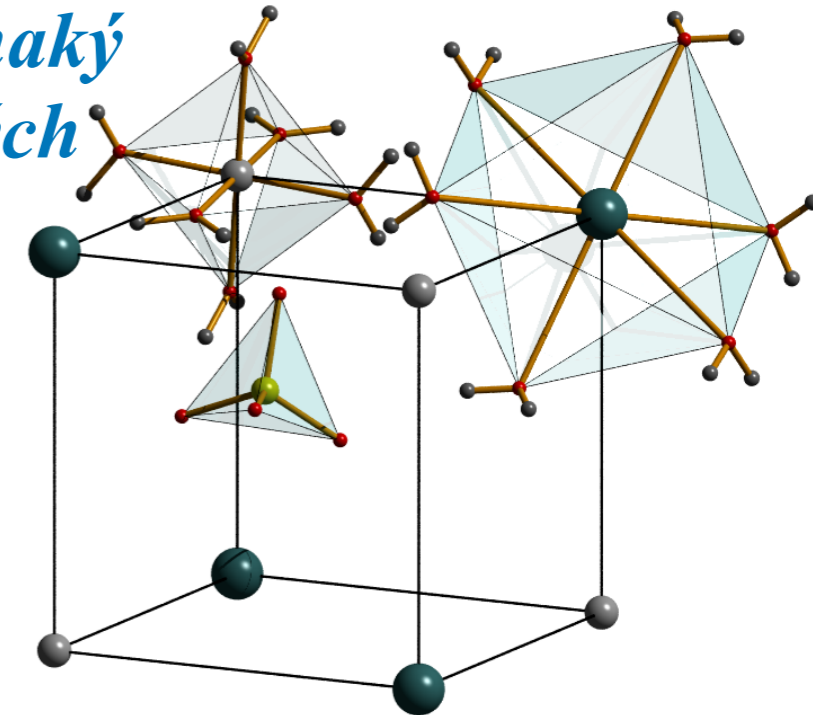
▶ **viacatómové oxoanióny** s vyšším nábojom sú takmer vždy hydratované molekulami vody prostredníctvom atómov vodíka, ktoré nesú kladný parciálny náboj

▶ 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 $A^{2+}B_2^{3+}O_4$) so 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***

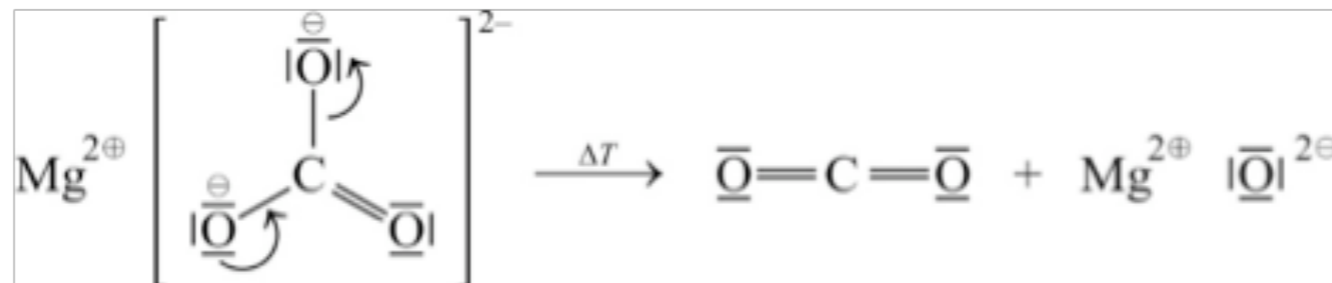
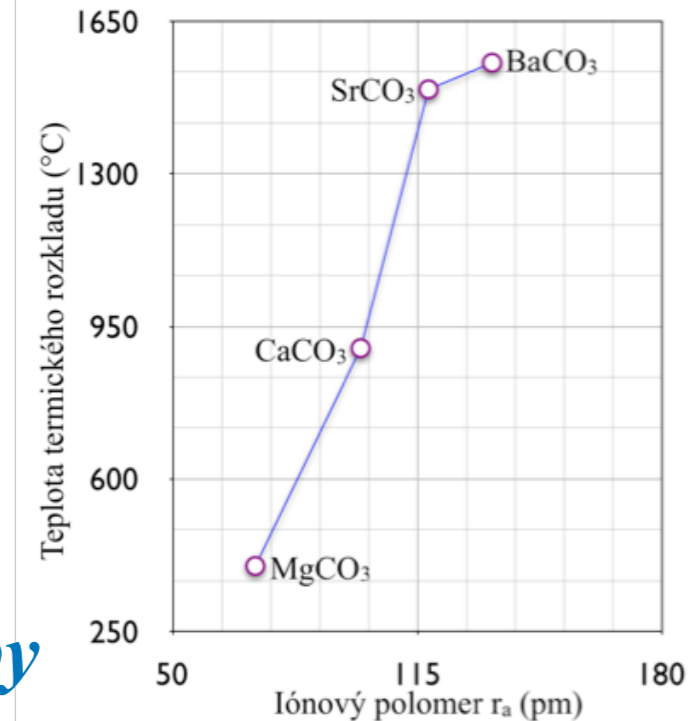
• mriežková energia $U(r_0)$ a s ňou súvisiaca **сила iónovej väzby** sú nepriamoúmerné súčtu iónových polomerov $r_0 = r_{\text{K}^{m+}} + r_{\text{A}^{n-}}$

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

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

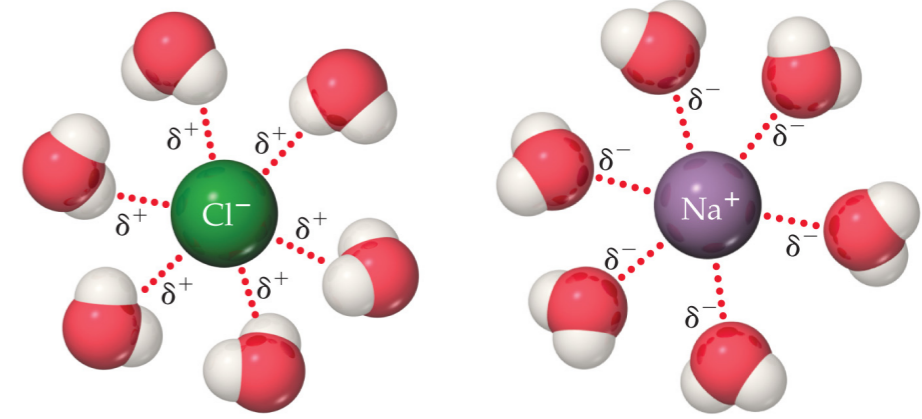
• **kovalentný príspevok** k iónovej väzbe môže byť ďalšie kritérium pre posúdenie tepelnej stálosti solí:

- *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

- vytrhávajú 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 **velkých hodnôt** vtedy, keď je **katión aj anión malý**

- *energia uvoľnená pri hydratacii 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 hydratacii **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

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**:

Alkalické kovy a kovy alkalických zemín

1	2											13	14	15	16	17	18														
H												He																			
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne														
Na	Mg	3											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															

- na **prechodné d kovy**:

Prechodné kovy

1	2											13	14	15	16	17	18														
H												He																			
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne														
Na	Mg	3											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															

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

Lantanoidy a aktinoidy

1																	18
H 2																	He
Li Be																	B C N O F Ne
Na Mg 3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	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
														
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
														

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

← nárast atómového polomeru
← nárast kovového charakteru

→ nárast ionizačnej energie
→ nárast elektronegativity

kovy												nekovy					
metaloidy																	
1	2											13	14	15	16	17	18
H	Li	Be										B	C	N	O	F	He
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

↓ nárast atómového polomeru
↓ nárast kovového charakteru

↑ nárast ionizačnej energie
↑ nárast elektronegativity

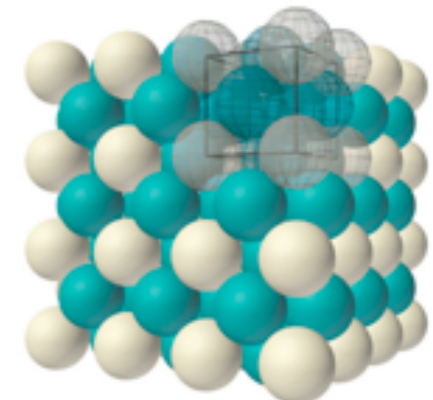
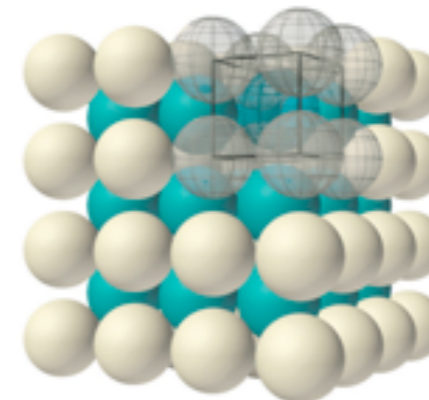
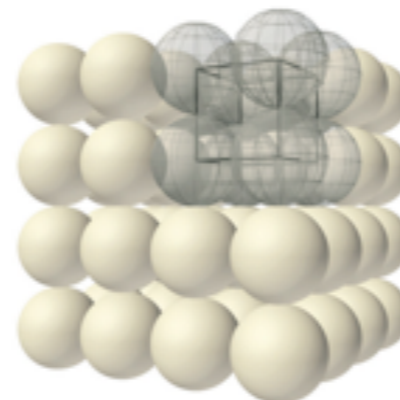
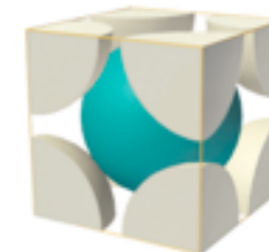
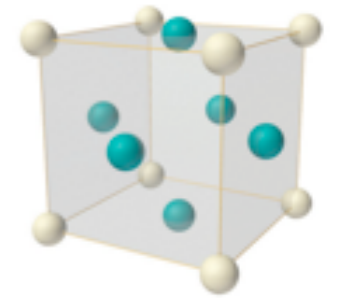
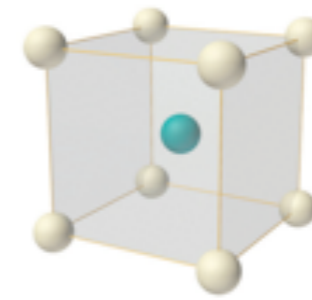
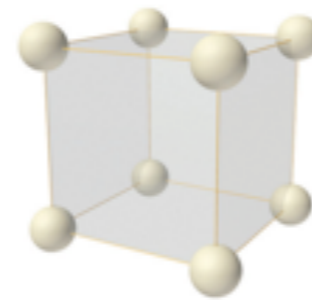
	Kovy	Nekovy
Atómové vlastnosti	<ul style="list-style-type: none"> • menej valenčných elektrónov • väčšie rozmery atómov • menšia I_i a χ^p 	<ul style="list-style-type: none"> • viacej valenčných elektrónov • menšie rozmery atómov • väčšia I_i a χ^p
Fyzikálne vlastnosti	<ul style="list-style-type: none"> • 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 afínít* a *elektronegativít*
- spolu s I_{ion} patrí k najvýznamnejším veličinám charakterizujúcim atómy tak z chemického ako aj z fyzikálneho hľadiska *pomer náboj katiónu/iónový polomer - nábojová hustota* (rovnaký význam ako elektronegativita v chémii nekovov)
- s *klesajúcou elektronegativitou* atómov ich *kovový charakter* v skupinách *rastie* zhora nadol a v periódach zľava doprava *ubýva*



pyrit

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



primitívna kubická mriežka

priestorovo centrovaná kubická mriežka

plošne centrovaná kubická mriežka

- 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, iónov a molekúl)

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 katiónov (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 katióny 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*

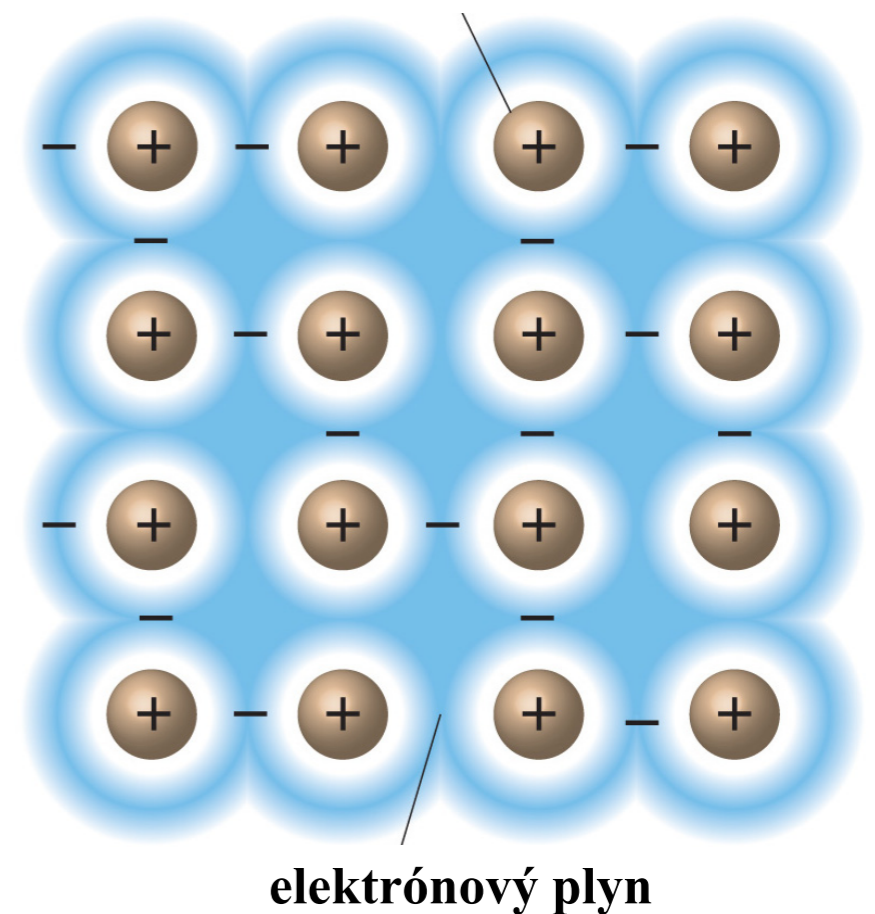
- **elektrónový plyn** (*Fermiho plyn*) - valenčné elektróny kovu pohybujúce sa nezávisle v potenciálovom poli kladných atómových zvyškov

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

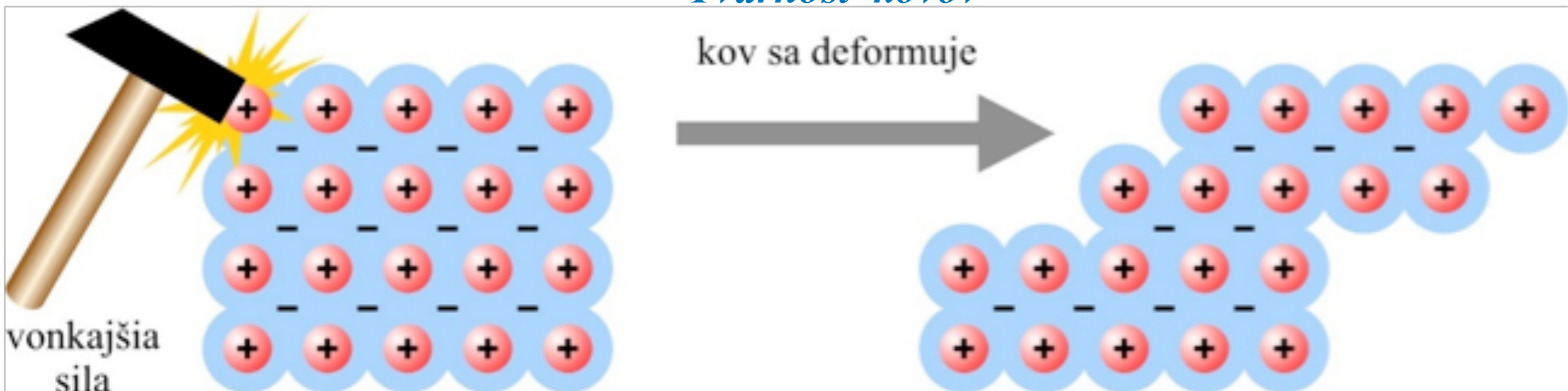
- elektrón *neopustí* kov (potenciálna energia kovového kryštálu)

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

kovový ión (jadro+vnútorné elektróny)

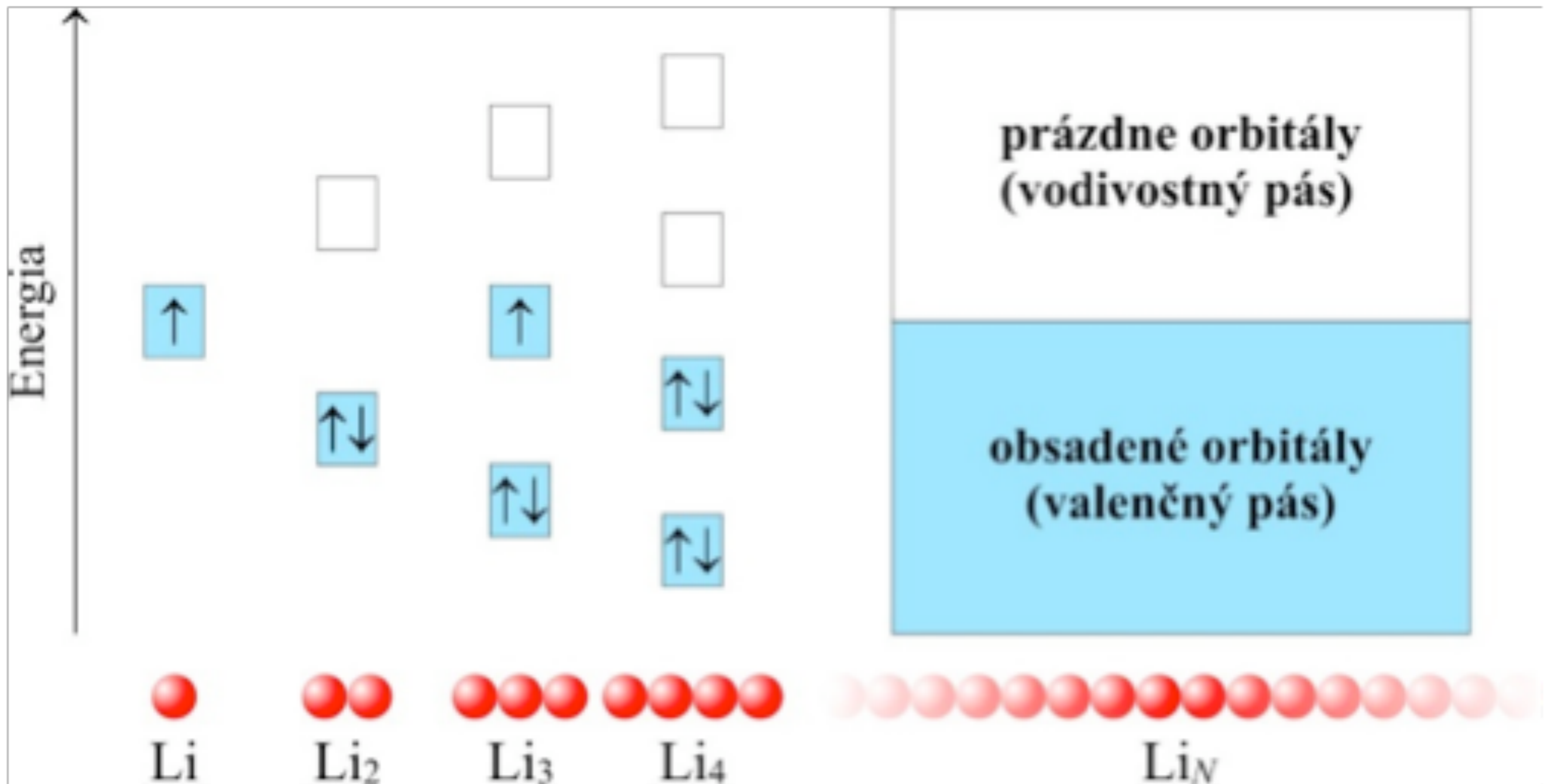


Tvárnosť kovov



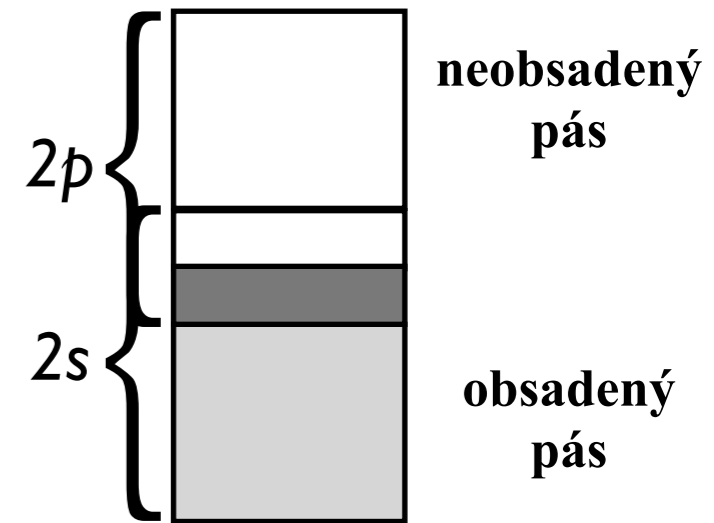
► **pásová teória tuhých látok** - elektróny v látkach s *periodicky sa opakujúcim potenciálom* atómových zvyškov (zohľadňuje *kvalitu atómov* tvoriacich tuhú látku)

- 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 prekrývať* (funkcia medziatómovej vzdialenosti)

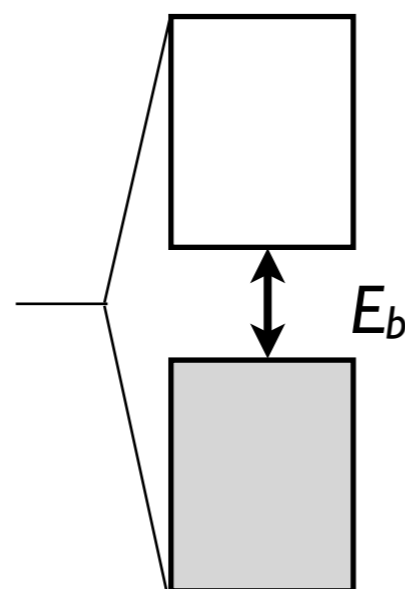


► **druhy energetických pásov:**

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

vakantný MO

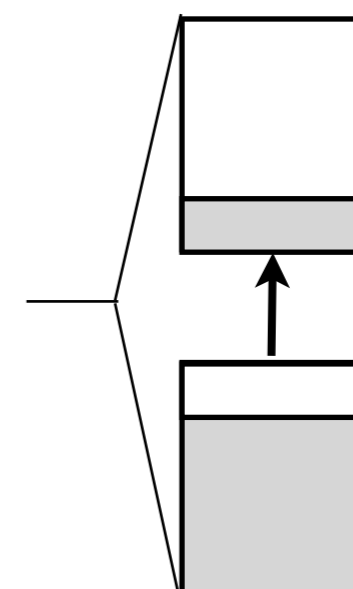
obsadený MO



energia

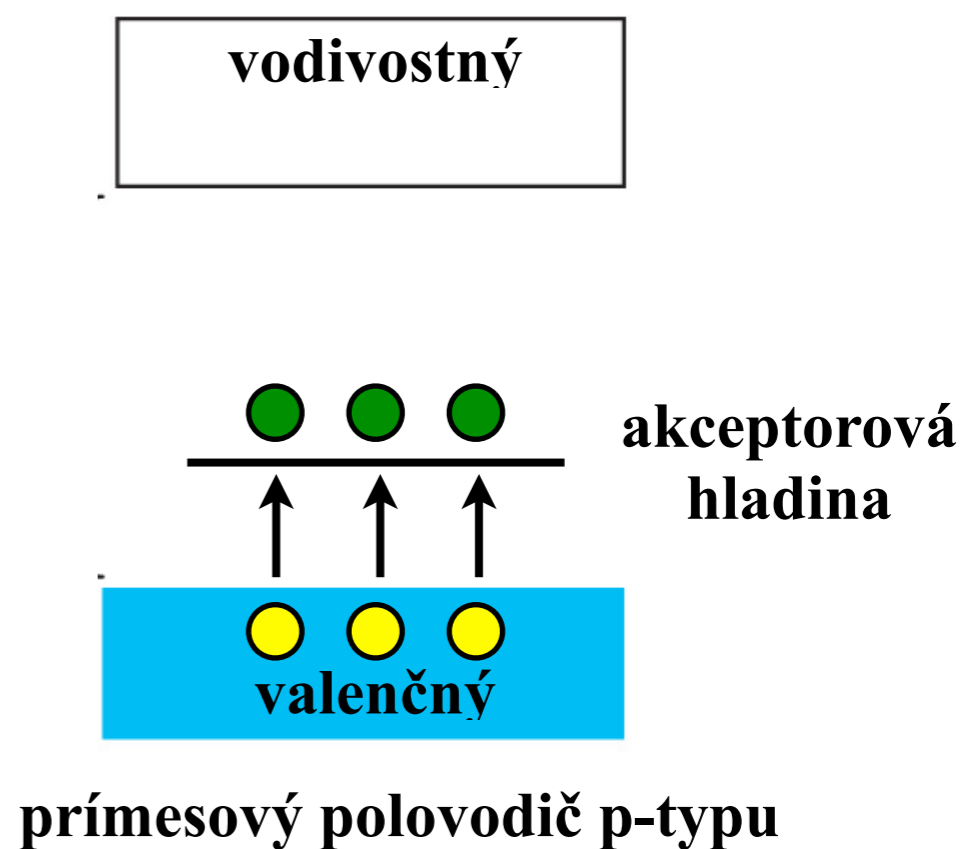
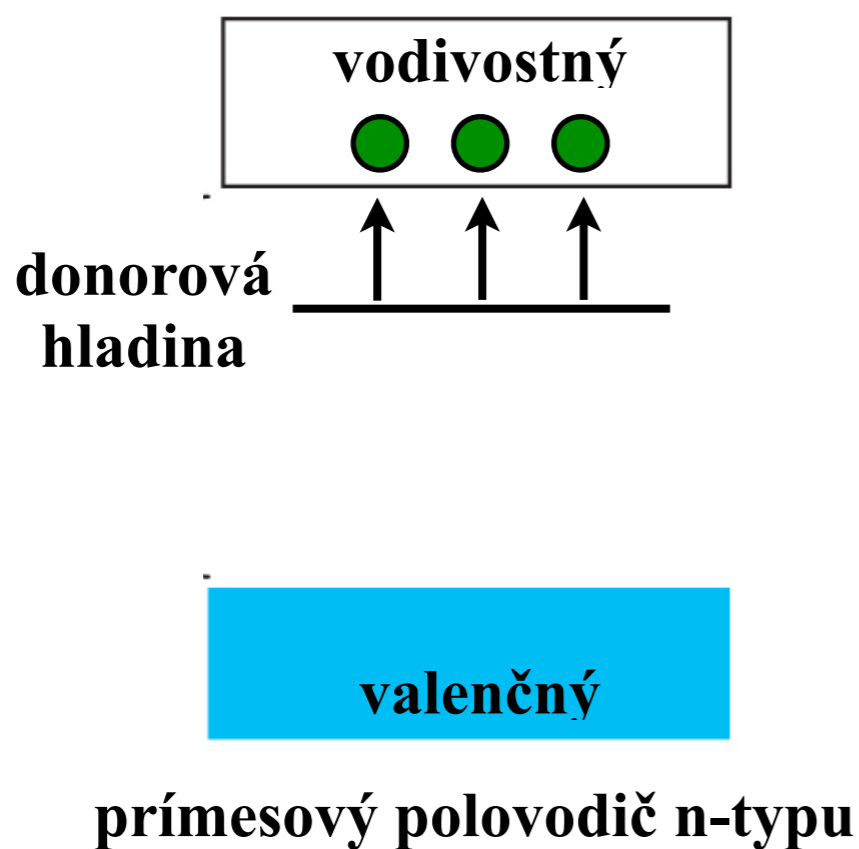
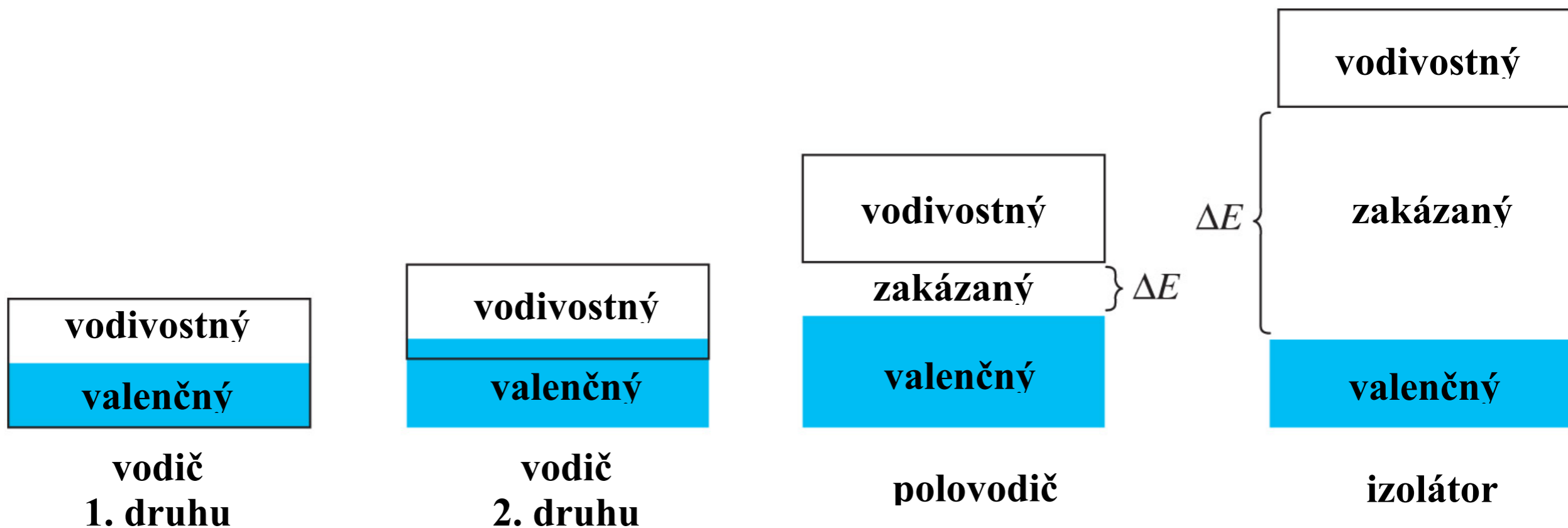
čiastočne obsadené MO

čiastočne uvoľnené MO



•elektrická vodivost' tuhých látek

E
N
E
R
G
I
A

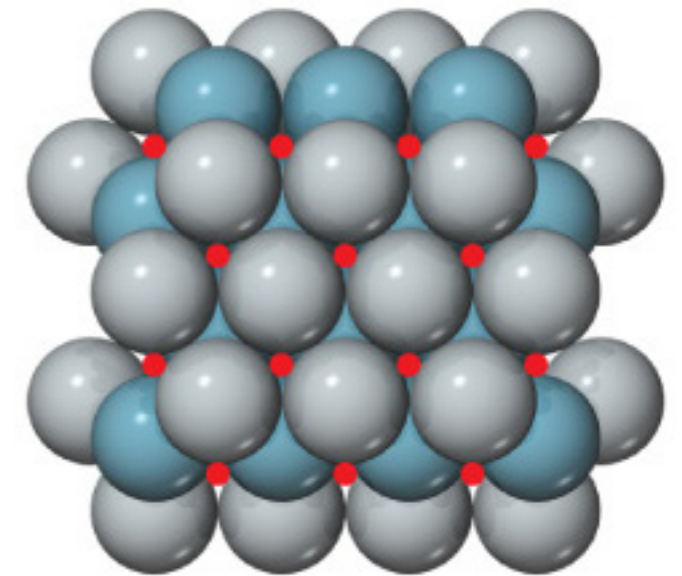
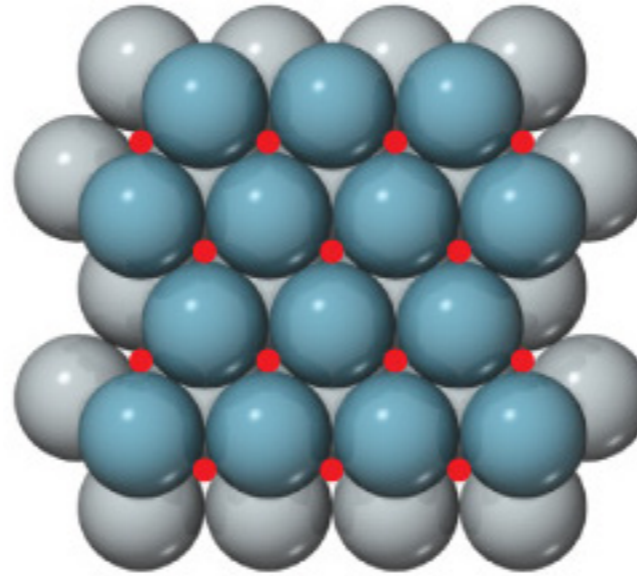
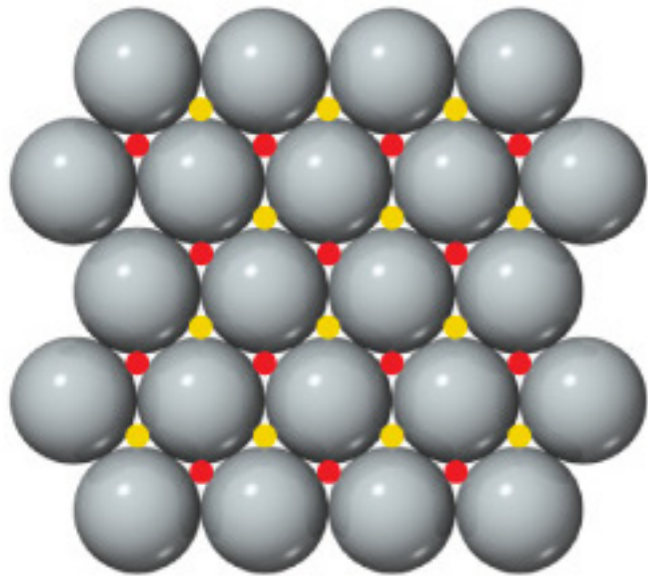


► Sumár

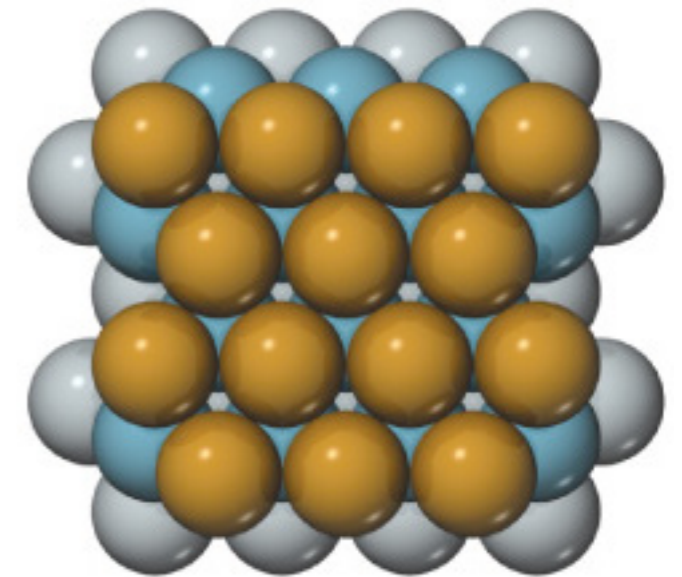
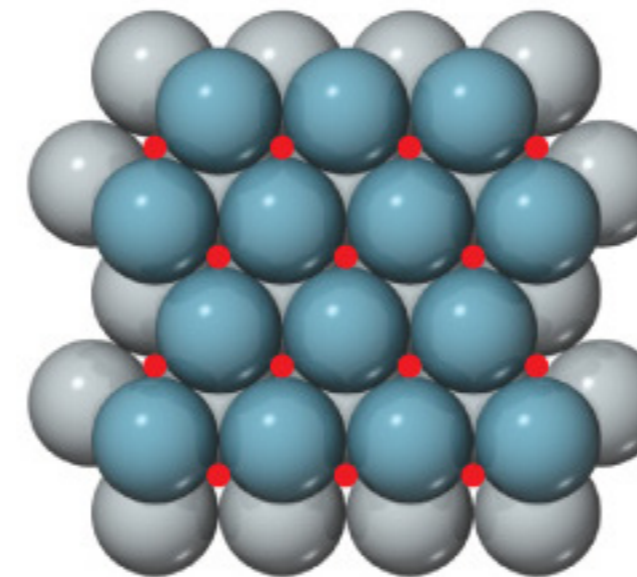
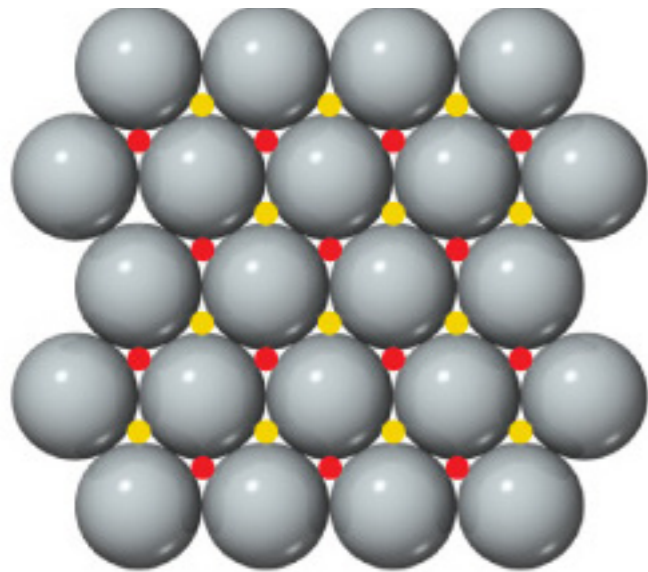
- **Vodič 1. druhu** (napr. Na, Cu) má iba čiastočne obsadený vodivostný pás. Účinkom elektrického potenciálu sú elektróny vynášané na vyššie energetické hladiny a transportované cez celú tuhú látku.
- **Vodič 2. druhu** (napr. Mg) má zaplnený valenčný *s*-pás a neobsadený vodivostný *p*-pás. Keďže sa 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 prímiesí. 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)



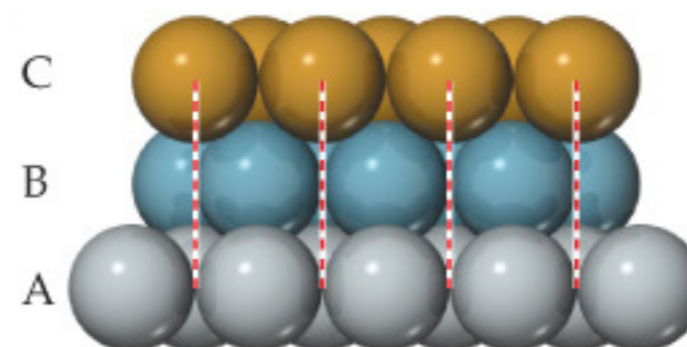
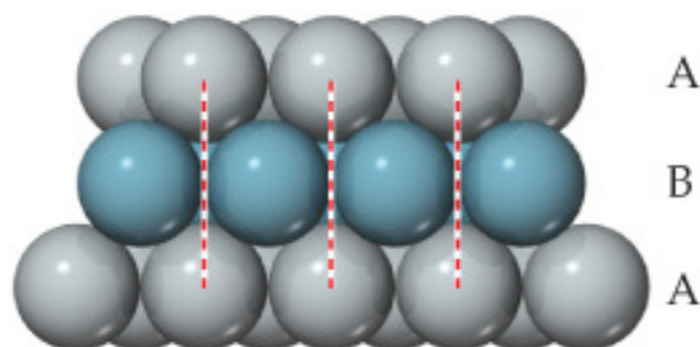
kubické najtesnejšie usporiadanie **ccp** (cubic close packing)



prvá vrstva

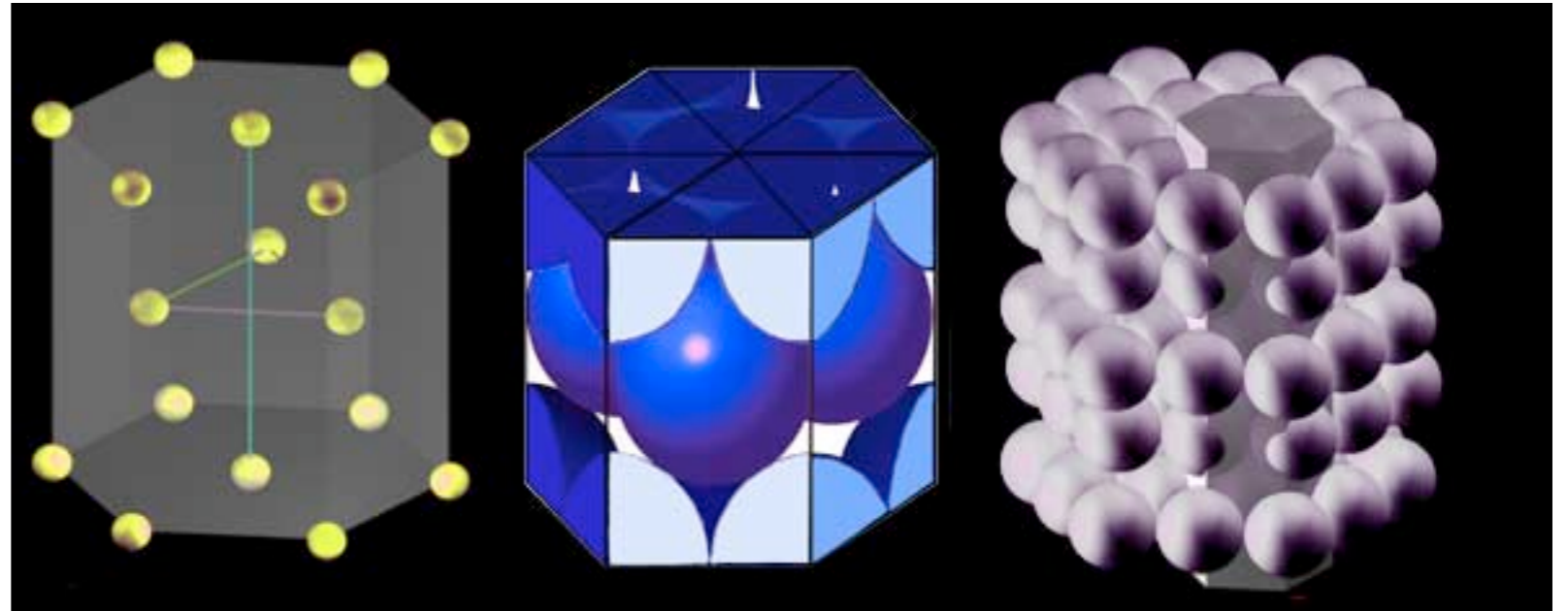
druhá vrstva

tretia vrstva

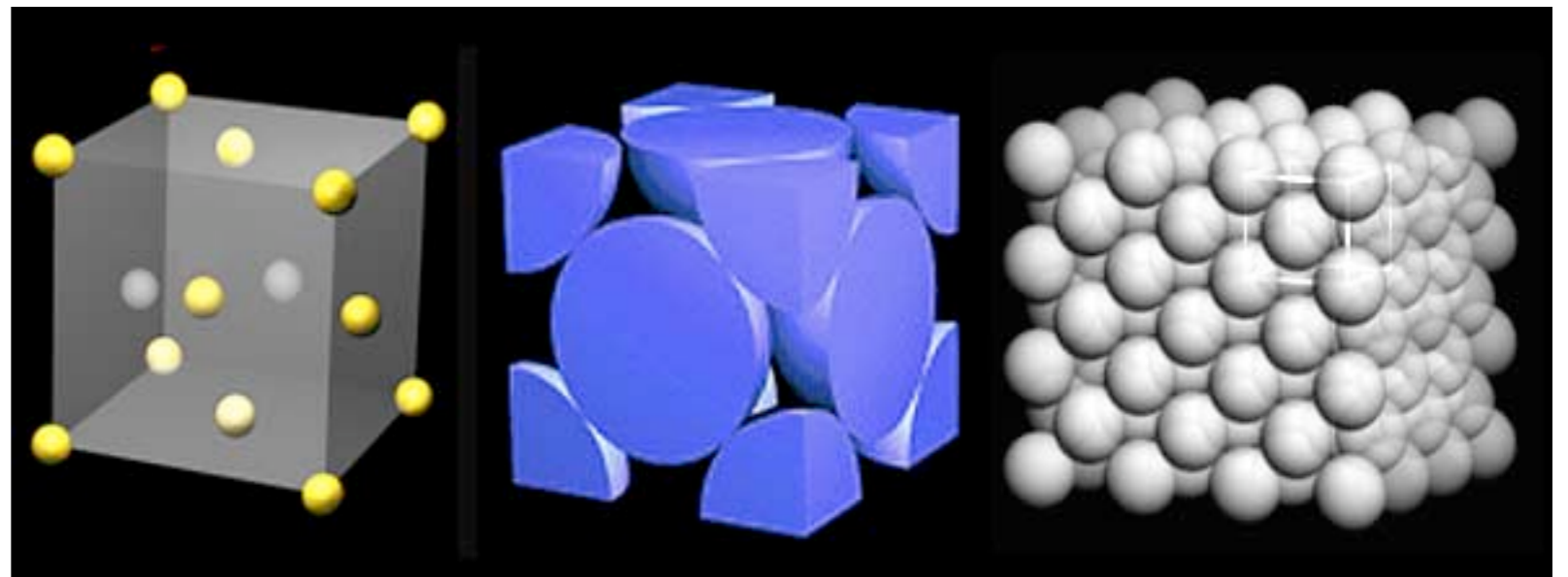


• *kovy* nájdeme najčastejšie pri *najtesnejšom usporiadaní* ich atómov v štruktúrnych typoch *hcp*, *fcc* a *bcc*

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

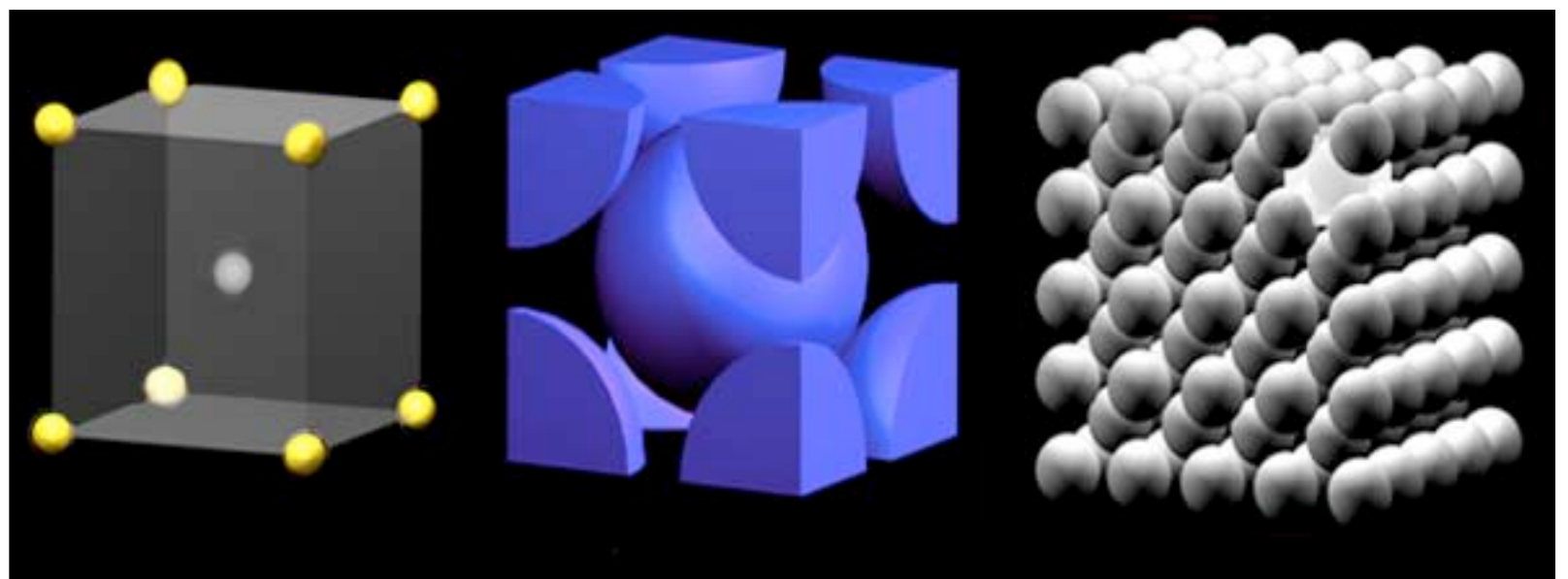


plošne centrovaná
kubická mriežka
fcc



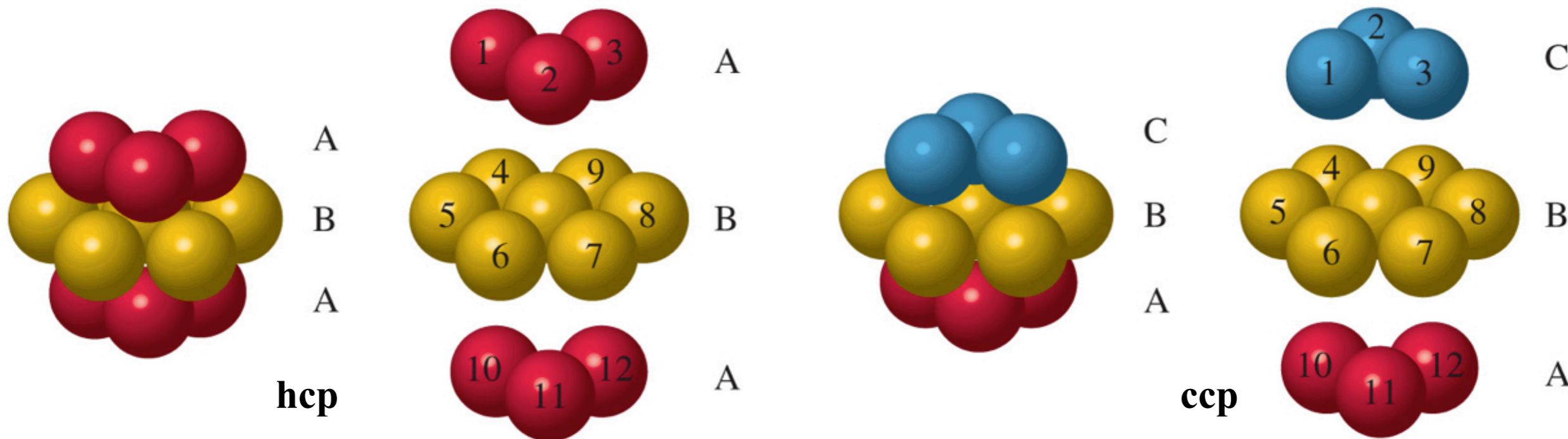
kubické najtesnejšie
usporiadanie **ccp**
(cubic close packing)

priestorovo centrovaná
kubická mriežka
bcc

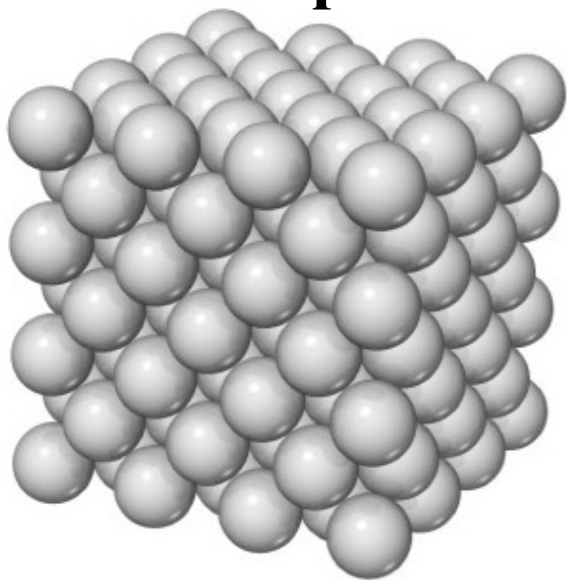


► **vlastnosti kovovej väzby:**

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



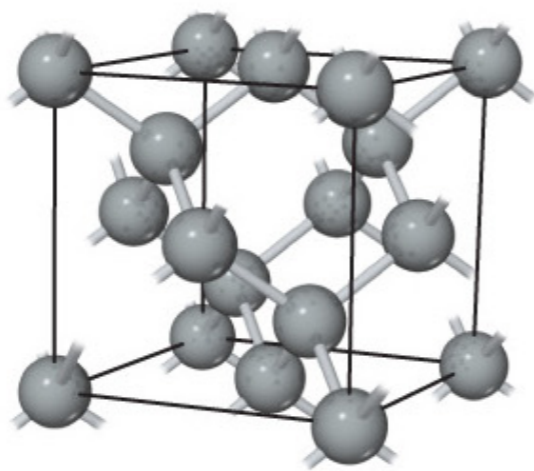
13. skupina



Al

12 najbližších susedov

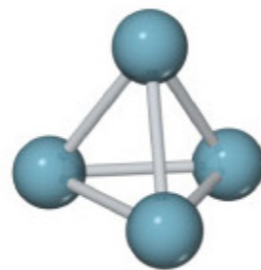
14. skupina



Si

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

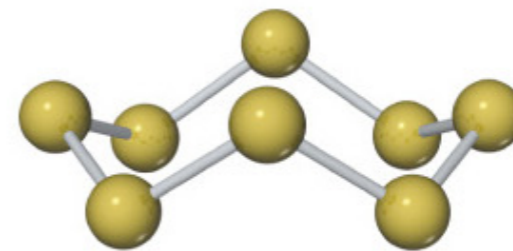
15. skupina



P₄

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

16. skupina



S₈

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

17. skupina



Cl₂

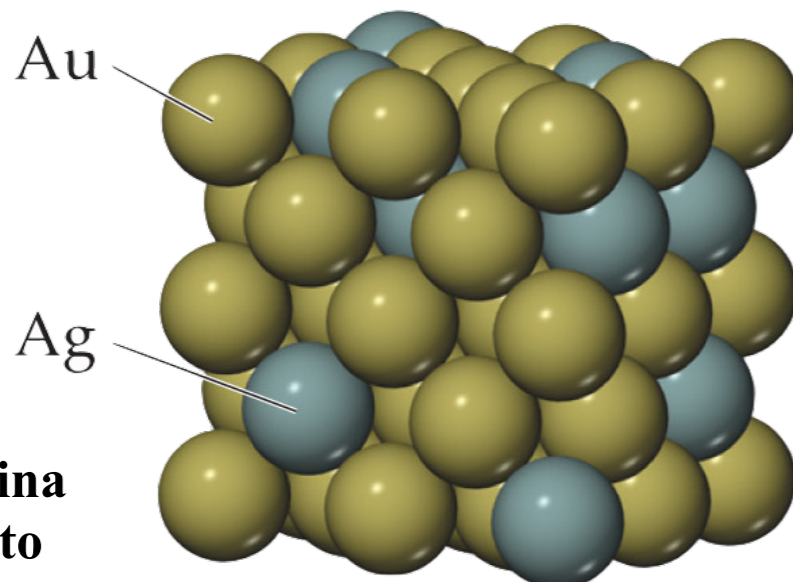
7 val. elektrónov
 $8 - 7 = 1$ väzba
 na atóm

kovová väzba

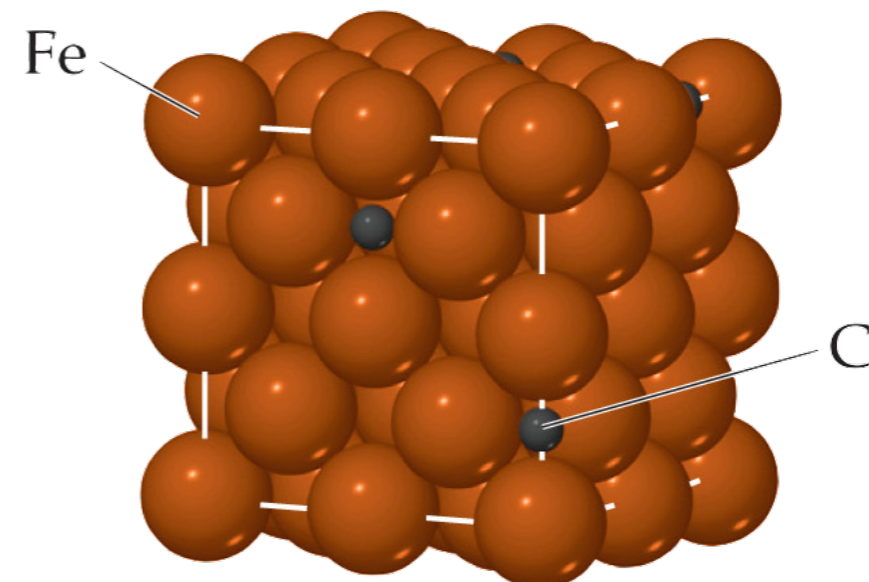
kovalentná väzba

► Zliatiny:

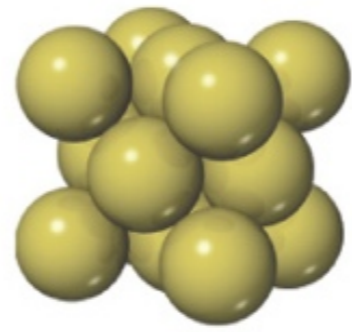
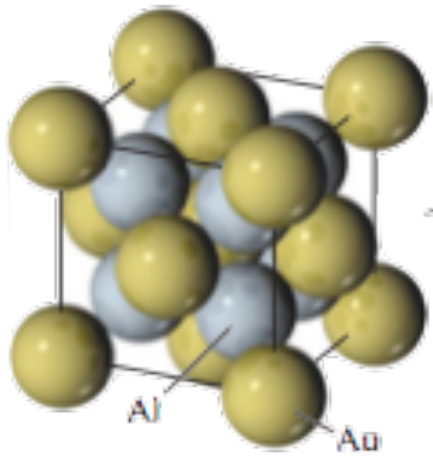
- materiály obsahujúce **viac než jeden prvok** (zachovávajú si **charakteristické vlastnosti kovov**)
- zlievanie kovov je dôležité pre **modifikovanie vlastností čistých kovov** (takmer celé bežné využitie železa je vo forme jeho zliatin)
- v **substitučnej zliatine** sú niektoré z atómov hostiteľského 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 medzimiriežkových (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)



substitučná zliatina
14-karátové zlato

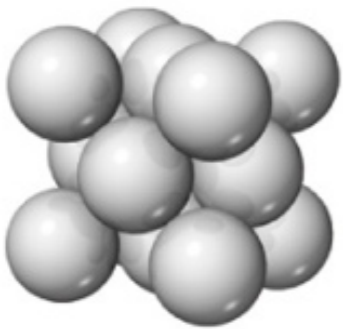
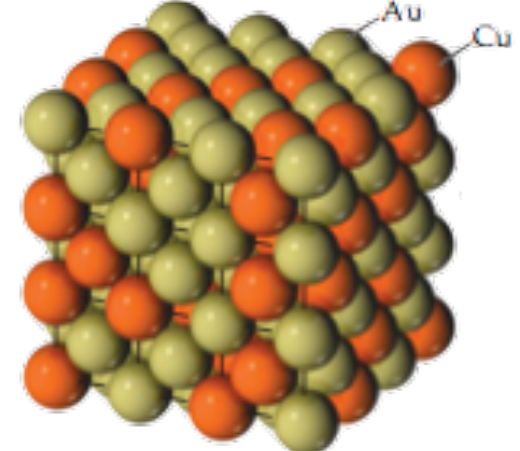
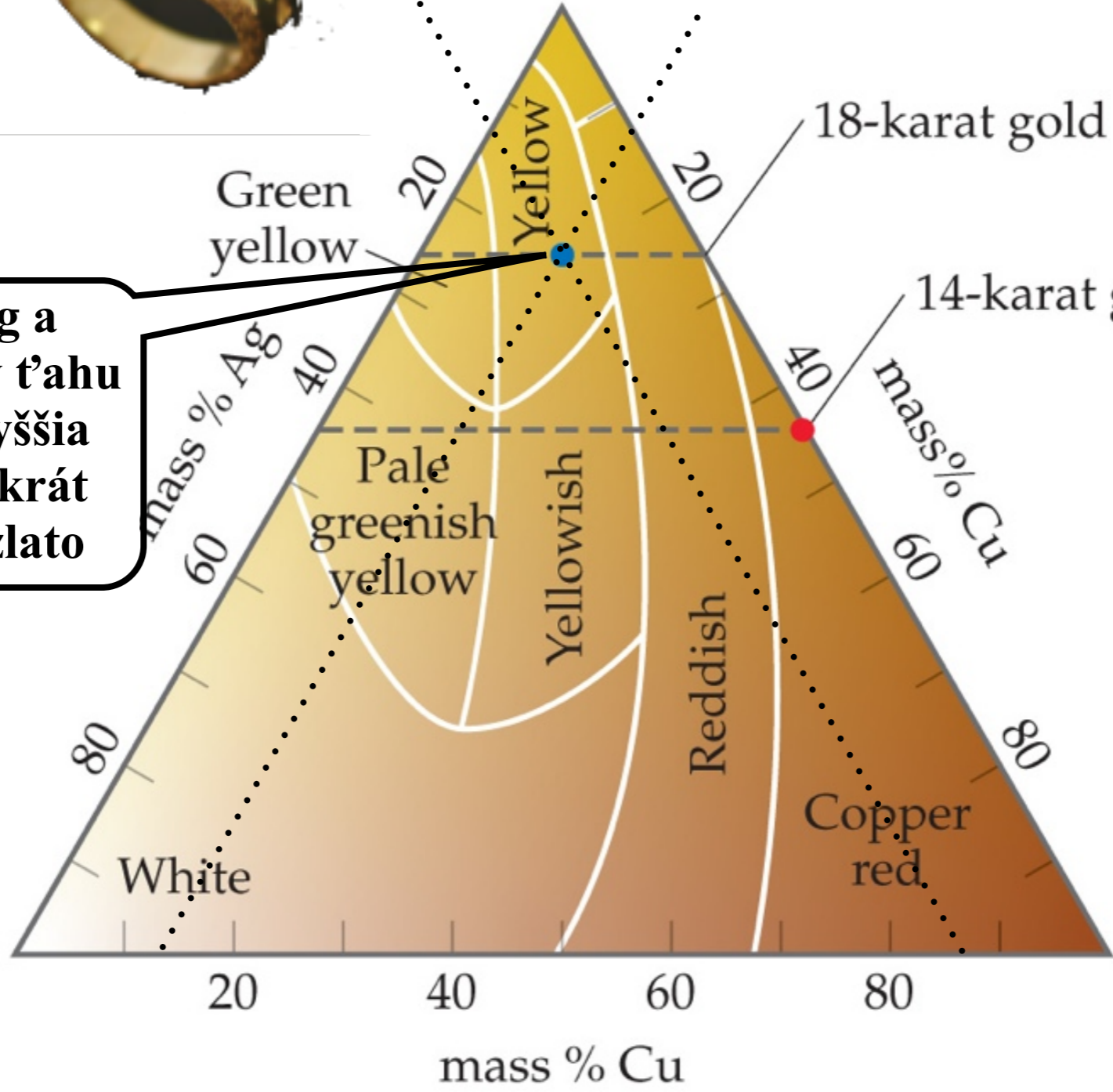


intersticiálna
zliatina - oceľ

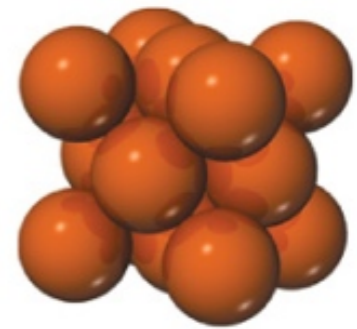


Gold
 $a = 4.078 \text{ \AA}$

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
 $a = 4.085 \text{ \AA}$



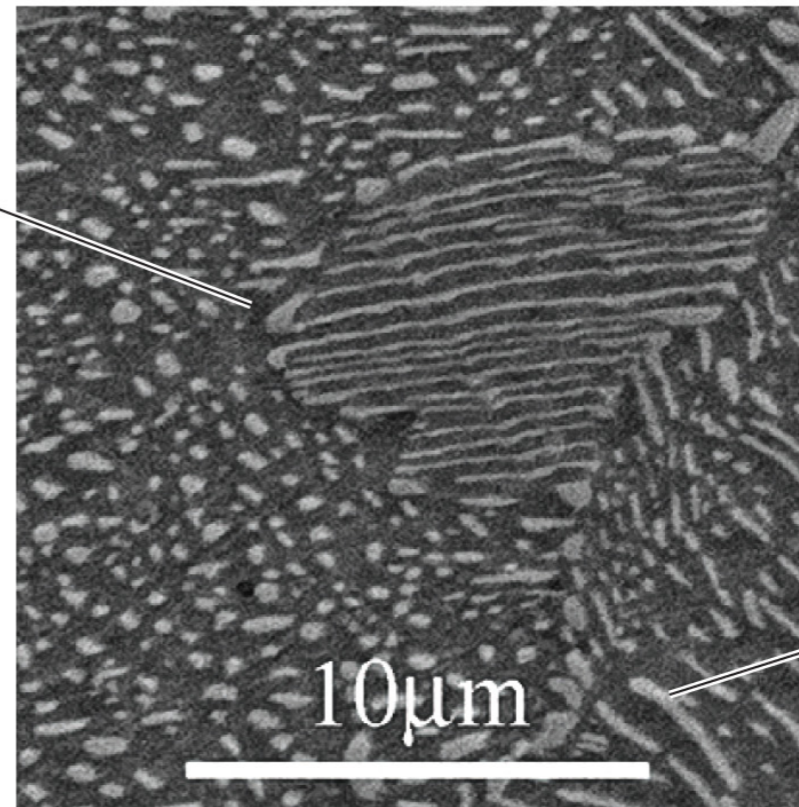
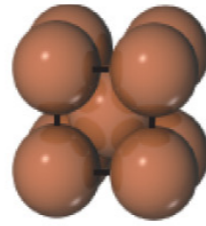
Copper
 $a = 3.615 \text{ \AA}$

green yellow **zelenožltý** pale greenish yellow **svetlo zelenožltý** yellowish **žltkastý** reddish **červenkastý**

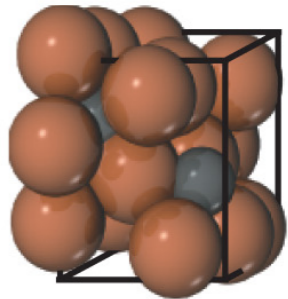
► **intermetalické zlúčeniny:**

- sú *chemické individua* (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)

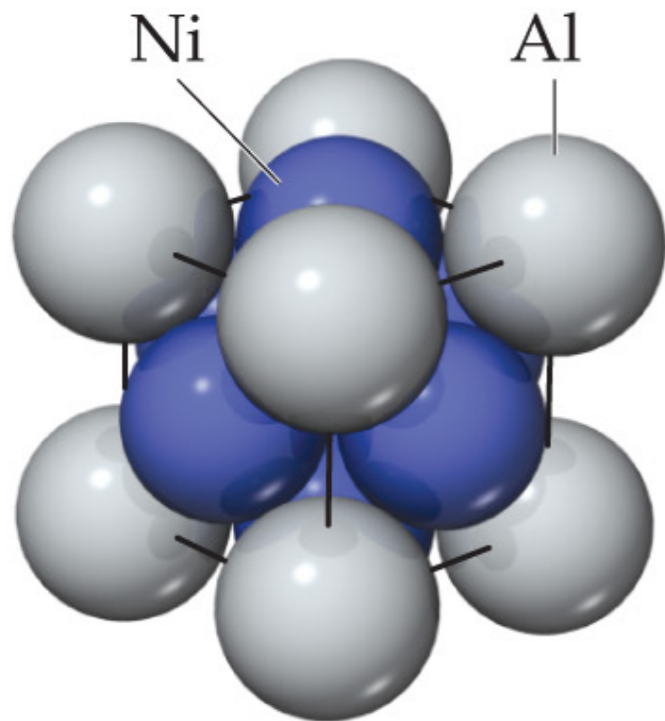
kovové Fe



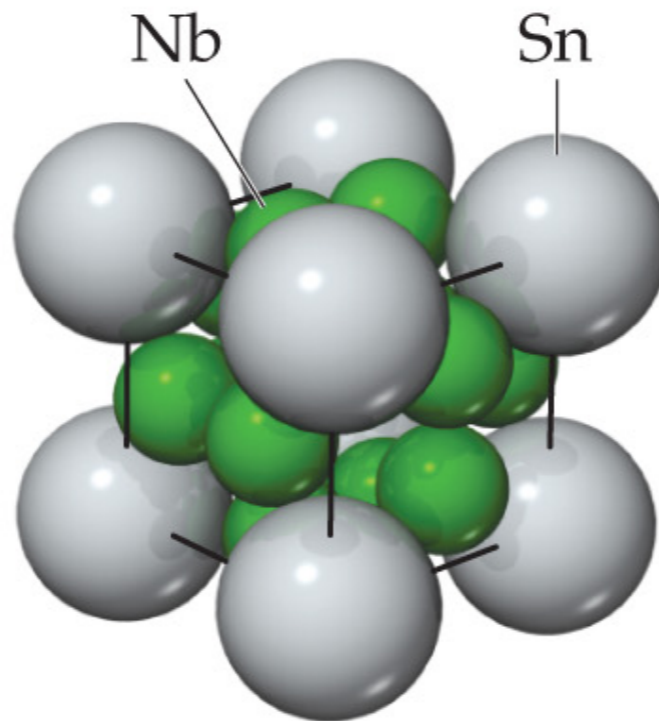
Fe₃C



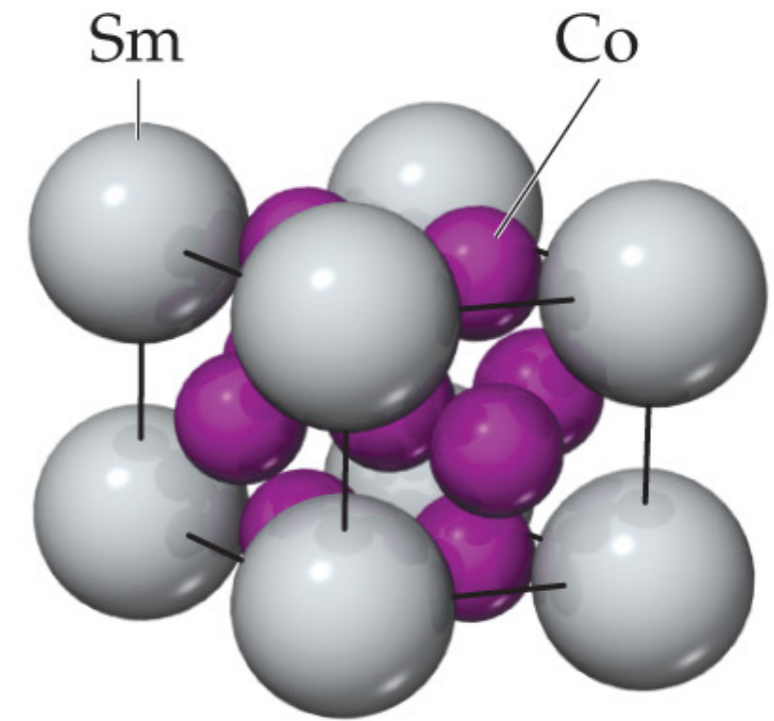
© 2015 Pearson Education, Inc.



Ni₃Al



Nb₃Sn



SmCo₅

© 2015 Pearson Education, Inc.

Sc

Thortveitit
 $(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Ti

Rutil
 TiO_2

V

Vanadinit
 $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$

Cr

Chromit
 FeCr_2O_4

Mn

Pyrolusit
 MnO_2



Pretulite
 ScPO_4



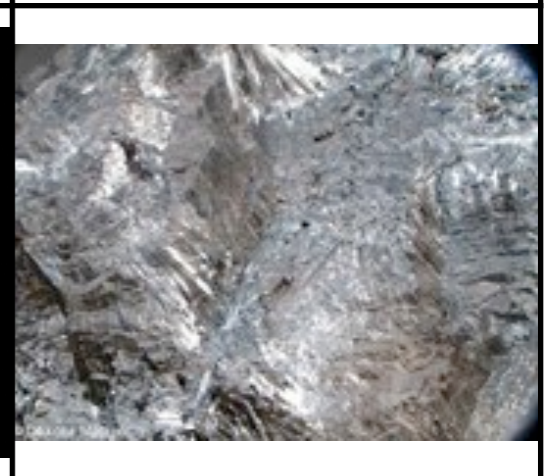
Perovskit
 CaTiO_3



Tyuyamunite
 $\text{Ca}[\text{UO}_2\text{IV}_2\text{O}_8]5-8\text{H}_2\text{O}$



Crocoite
 PbCrO_4



Manganit
 $\text{MnO}(\text{OH})$



Cascandite
 $\text{Ca}(\text{Sc}, \text{Fe})\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$



Ilmenit
 FeTiO_3



rudy železa - Nolanite
 $(\text{V}, \text{Fe}, \text{Ti})_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$
venezuelská ropa



Uvarovite
 $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$



Rhodochrosit
 MnCO_3

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

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 $\text{Hg}_2\text{N}(\text{Cl},\text{SO}_4)\cdot n\text{H}_2\text{O}$