

Periodicita vlastností *d*- a *f*- prvkov a ich zlúčenín

- Klasifikácia, elektrónová konfigurácia a vlastnosti *d*- a *f*-prvkov
- Oxidačné stavy, periodicita zlúčenín *d*- a *f*-prvkov
- Periodicita a vlastnosti lantanoidov, aktinoidov a ich zlúčenín

Členenie prechodných prvkov

d prvky

(hlavné prechodné prvky)

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
prvý prechodný rad (3 <i>d</i> -prvky)	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
druhý prechodný rad (4 <i>d</i> -prvky)	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
tretí prechodný rad (5 <i>d</i> -prvky)	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn

f prvky

(vnútorne prechodné prvky)

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	lantanoidy
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	aktinoidy

Opakovanie

- **Periodický zákon:** *vlastnosti prvkov sú periodickými funkciami ich atómových čísel*
- Dôvodom platnosti periodického zákona je opakujúca sa elektrónová konfigurácia valenčnej vrstvy atómov prvkov.
- Pri prechodných a najmä pri vnútorne prechodných prvkoch je periodicitu menej výrazná ako pri neprechodných prvkoch.

s prvky		f prvky										d prvky										p prvky										
ns^{1-2}		$(n-2)f^{0-14}(n-1)d^{0-2}ns^{1-2}$										$(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$										ns^2np^{1-6}										
1	H																															
2	Li	Be																					B	C	N	O	F	Ne				
3	Na	Mg	Sc																					Al	Si	P	S	Cl	Ar			
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe														
6	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
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
	s		d	f										d										p								

83. Klasifikácia prvkov. Elektrónová konfigurácia *d*-prvkov a ich iónov.

a. Napíšte vo všeobecnom tvare elektrónovú konfiguráciu valenčnej vrstvy atómov štyroch prechodných radov *d*-prvkov. V ktorých skupinách a periódach dlhej formy periodickej tabuľky sa nachádzajú? Vysvetlite zaradenie La a Ac.

b. Napíšte vo všeobecnom tvare elektrónovú konfiguráciu atómov *4f*- a *5f*-prvkov. Kde sú najčastejšie umiestnené v periodickej tabuľke?

c. Uveďte, v ktorej perióde a skupine periodickej tabuľky sa nachádza striebro. Napíšte elektrónovú konfiguráciu Ag ako aj jeho najbežnejšieho katiónu.

d. Napíšte elektrónovú konfiguráciu valenčnej vrstvy katiónov:

a) Sc^{3+} , b) Cu^{2+} , c) Co^{2+} , d) Pt^{2+} , e) Mn^{3+} , f) Au^+ .

e. Napíšte elektrónovú konfiguráciu atómov:

a) Ti^{III} , b) V^{III} , c) Cr^{III} , d) Mn^{IV} , e) Fe^{II} , f) Co^{III} , g) Ni^{II} , h) Cu^{II} .

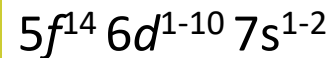
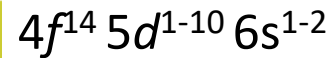
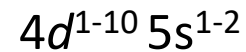
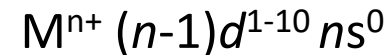
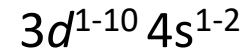
Elektrónová konfigurácia *d*- a *f*-prvkov



d prvky

katióny *d* prvkov

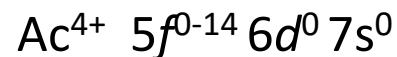
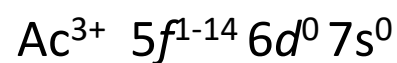
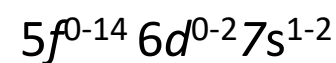
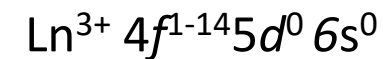
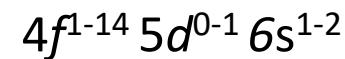
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
prvý prechodný rad	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
druhý prechodný rad	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
tretí prechodný rad	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn



f prvky

Katióny *f* prvkov

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr



85. Oxidačné stavy *d*-prvkov v zlúčeninách.

a. Uved'te charakteristické oxidačné čísla prvkov:

a) Ti a Zr, b) V a Ta, c) Cr a Mo, d) Mn a Re, e) Fe a Os, f) Co a Rh, g) Ni a Pt, h) Cu a Au

b. Uved'te maximálne oxidačné čísla prvkov:

a) V, b) Ru, c) Fe, d) Os, e) Mn, f) Pd, g) Zr, h) Re, i) W

c. Uved'te, ako sa mení stálosť oxidačných stavov *3d*-prvkov.

d. Uved'te, aký maximálny oxidačný stav môže mať Mn, Tc a Re v oxoaniónoch a ktorý z nich má najlepšie oxidačné vlastnosti.

e. Uved'te maximálne oxidačné čísla *3d* a *5d* kovov v ich fluoridoch

Oxidačné stavy *d*-prvkov

Skupina	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
$3d$	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
N_o	III	0, II, III, IV	0, I, II, III, IV, V	-IV, 0, I, -III, 0, I, II, III, IV, V, VI	0, I, II, III, IV, VI, VII	0, I, II, III, IV, VI	0, I, II, III, IV	0, I, II, III, IV	I, II, III	II
$4d$	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
N_o	III	II, III, IV	II, III, IV, V	0, II, III, IV, V, VI	0, I, III, IV, V, VI, VII	0, II, III, IV, V, VI, VII, VIII	0, I, II, III, IV, V, VI	0, II, IV	I, II, III	II
$5d$	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
N_o	III	II, III, IV	II, III, IV, V	0, II, III, IV, V, VI	0, I, II, III, IV, V, VI, VII	0, II, III, IV, V, VI, VII, VIII	0, I, II, III, IV, V, VI	0, II, IV, V, VI	I, III, V	I, II, IV

Organokovové zlúčeniny prechodných kovov v nulovom a záporných ox. stavoch



Oxidačné stavy *f*-prvkov

- Typický ox. stav pre **lantanoidy** je III, elektróny v energeticky stabilných 4*f*-orbitáloch sú väzbovo inertné.

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
III, IV(4 <i>f</i> ⁰)	III	III	III	III	III, II(4 <i>f</i> ⁷)	III	III, IV(4 <i>f</i> ⁷)	III	III	III	III	III, II(4 <i>f</i> ¹⁴)	III
stabilizačný vplyv neobsadených, napoly obsadených alebo úplne obsadených 4 <i>f</i> -orbitálov													

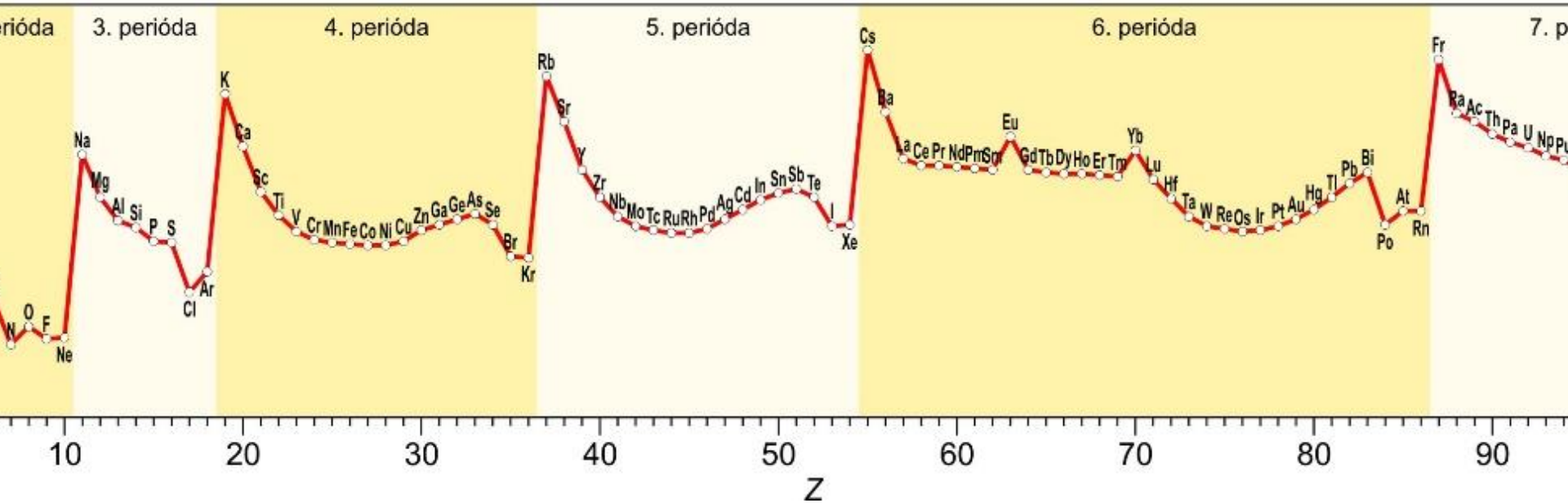
- Aktinoidy (najmä tie ľahšie) vykazujú veľkú variabilitu oxidačných stavov, pretože 5*f* elektróny už nie sú inertné a zapájajú sa do vzniku chemických väzieb.

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
IV	IV, V	III, IV, V, VI	III, IV V, VI VII	III, IV, VI, VII	II, III, IV, V, VI, VII	III, IV	III, IV	II, III IV	III II	III II	III II	III, II	III

84. Vlastnosti atómov *d*-prvkov.

- a.** Prvé štyri ionizačné energie atómu neznámeho prvku E majú hodnotu: $I_1 = 633 \text{ kJ mol}^{-1}$, $I_2 = 1235 \text{ kJ mol}^{-1}$, $I_3 = 2389 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $I_4 = 7091 \text{ kJ mol}^{-1}$. Navrhňte, do ktorej skupiny periodickej tabuľky patrí prvok E.
- b.** Porovnajte hodnoty Paulingovej elektronegativity χ^P pre prvky 2. skupiny (Mg a kovy alkalických zemín) s lantanoidmi. Aké závery môžeme z tohto porovnania urobiť?
- c.** Navrhňte dôvod, prečo je kovový polomer Hf (159 pm) o niečo menší v porovnaní so Zr (160 pm), aj keď Hf patrí do 6. periódy, zatiaľ čo Zr je z 5. periódy.
- d.** Prečo sa kovový polomer dvoch po sebe idúcich neprechodných kovov (napr. $r_m(\text{K}) = 235 \text{ pm}$ a $r_m(\text{Ca}) = 197 \text{ pm}$) mení výrazne viac ako kovový polomer dvoch po sebe idúcich prechodných kovov (napr. $r_m(\text{Ti}) = 147 \text{ pm}$ a $r_m(\text{V}) = 135 \text{ pm}$)?

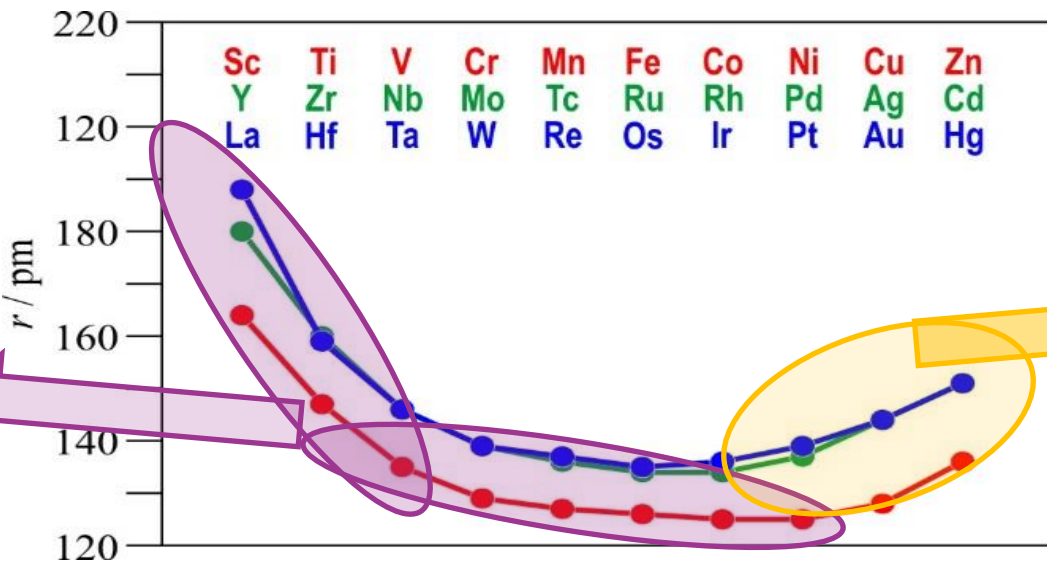
Atómové polomery *d*-prvkov



Pre Sc-Ni,
Y-Rh,
La-Os :

$$(n-1)d^x ns^{1-2}$$

Z_{ef} rastie pomaly
lebo narastá x

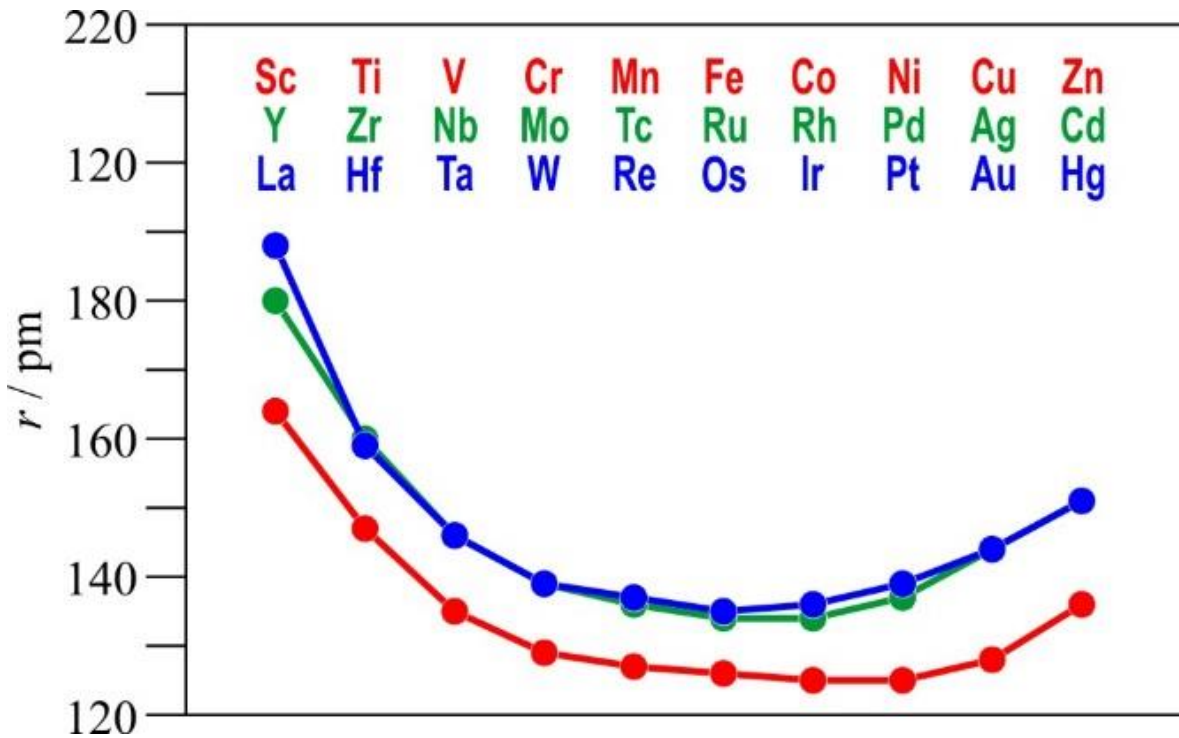


Pre Cu-Zn,
Pd-Cd,
Ir-Hg :

$$(n-1)d^x ns^{1-2}$$

Z_{ef} rastie pomaly
lebo narastá x
a elektróny na *d*
orbitáloch sa
páira

Atómové polomery *d*-prvkov

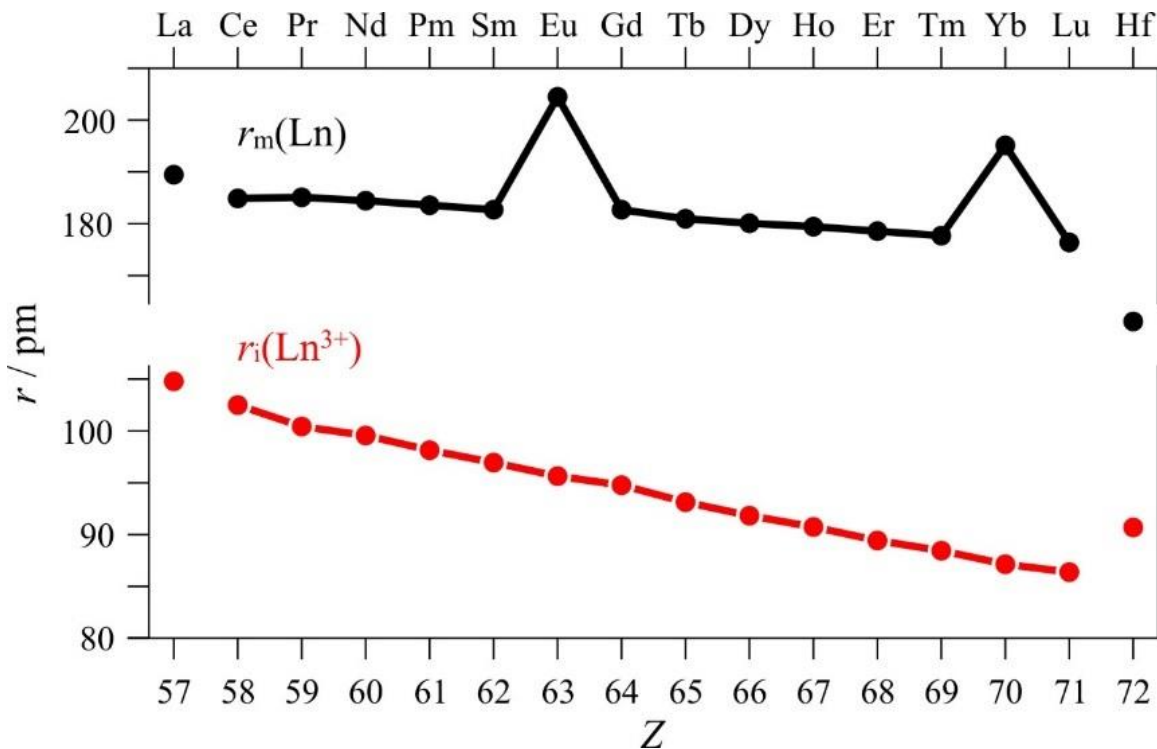


Postlantanooidový efekt predstavuje menší než očakávaný nárast atómových, kovových a iónových polomerov *5d*-prvkov voči polomerom *4d*-prvkov v rámci danej skupiny periodickej sústavy.

Valenčná elektrónová konfigurácia *d*-prvkov

3											4	5	6	7	8	9	10	11	12						
4	Sc											Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	... $3d^{1-10}4s^{1-2}$				
5	Y											Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	... $4d^{1-10}5s^{1-2}$				
6	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	... $4f^{14}5d^{1-10}6s^{1-2}$
7	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	
	<i>d</i>	<i>f</i>										<i>d</i>													

Iónové a kovové polomery lantanoidov



Lantanoidová kontrakcia je jav pozvoľného poklesu najmä iónových a čiastočne aj kovových polomerov lantanoidov s narastajúcim protónovým číslom.

86. Periodicita vlastností zlúčenín n -tej a $(n+10)$ -tej skupiny.

- a.** Dva prvky so stabilnými izotopmi, z ktorých jeden je kov a druhý nekov, tvoria zlúčeniny EF_7 . Určte obidva prvky.
- b.** Pre ktorý kov platí, že jeho hydroxid je izoštruktúrny s hydroxidom hlinitým $Al(OH)_3$?
- c.** V stavovom tvare napíšte rovnicu chemickej reakcie oxidov SO_3 a CrO_3 s vodou. Aké acidobázické vlastnosti majú uvedené oxidy?
- d.** Napíšte názvy a vzorce oxidov chlóru a mangánu v najvyššom oxidačnom stave. Uveďte pre tieto prvky aj iné oxidy s rovnakým oxidačným stavom.
- e.** Napíšte názvy a vzorce oxidov fosforu a vanádu v najvyššom oxidačnom stave. Napíšte vzorce dvoch oxoaniónov fosforu a dvoch analogických oxoaniónov vanádu.
- f.** Porovnajte vlastnosti hliníka a skandia a ich zlúčenín.
- g.** Uveďte aspoň tri podobné vlastnosti $TiCl_4$ a $SnCl_4$. Dokumentujte rovnicami chemických reakcií v stavovom tvare.

Periodicita vlastností zlúčenín n -tej a $(n+10)$ -tej skupiny

- Podobnosť vzorcov, vlastností a typu štruktúr sa prejavuje najmä vtedy, keď sú atómy prvkov n -tej a $(n+10)$ -tej skupiny v maximálnom oxidačnom stave.
- Prvky 3.-7. skupiny majú v zlúčeninách s maximálnym oxidačným číslom (totožné s číslom skupiny) elektrónovú konfiguráciu predchádzajúceho vzácneho plynu $ns^0 (n-1)d^0$. Za týchto okolností majú zlúčeniny prechodných kovov niektoré podobné vlastnosti ako zlúčeniny neprechodných prvkov 13. až 17. skupiny v rovnakom oxidačnom stave

