

Wykład 1

Wprowadzenie do chemii krzemianów

1. Znaczenie krzemianów.
2. Właściwości krzemu.
3. Chemia węgla a chemia krzemu.
4. Związki krzemu.
5. Wiązanie krzem-tlen
6. Model kryształów jonowych
7. Reguły Paulinga

Główne grupy układu okresowego

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1H							2He
3Li	4Be	5B	6C	7N	8O	9F	10Ne
11Na	12M _g	13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar
19K	20Ca	+31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr
37Rb	38Sr	+49In	50Sn	52Sb	52Te	53I	54Xe
55Cs	56Ba	+81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn
87Fr	88Ra						

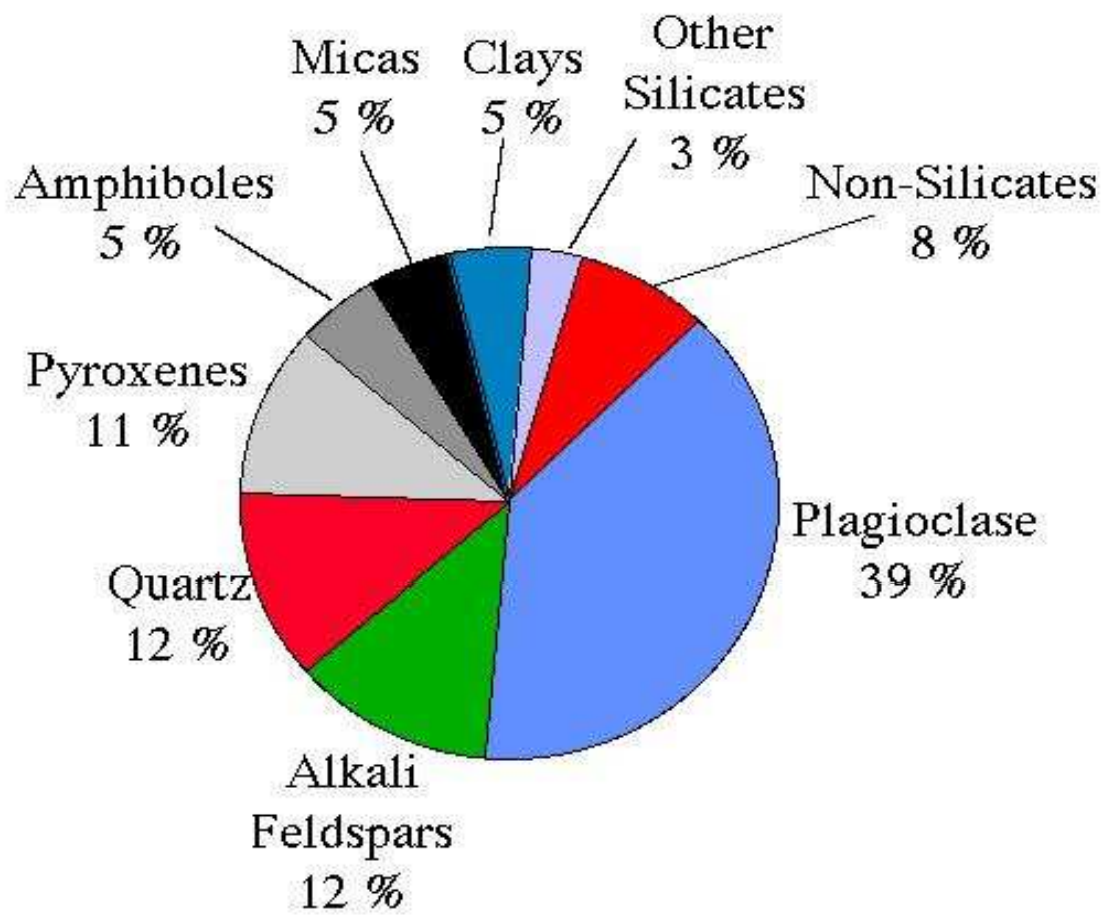
Rozpowszechnienie pierwiastków

Pierwiastek	Wszechświat [% atom.]	Skorupa ziemi [% wag.]	Ciało człowieka [% wag.]
1 H	87,6089	0,14	9,5
2 He	12,2652	-	-
6 C	0,0263	0,03	18,4
7 N	0,0080	0,005	3,3
8 O	0,0596	46,60 (62,55)	65,0
9 F	-	0,08	-
11 Na	0,0001	2,83 (2,64)	0,2
12 Mg	0,0025	2,09 (1,84)	0,1
13 Al	0,0002	8,13 (6,47)	-
14 Si	0,0022	27,72 (21,22)	0,05
15 P	-	0,12	1,0
16 S	0,0008	0,05	0,3
17 Cl	-	0,05	0,2
19 K	-	2,59 (1,42)	0,4
20 Ca	0,0001	3,63 (1,94)	1,5
Suma	99,9988	94,065	99,95

Rozpowszechnienie minerałów

Mineral Abundances

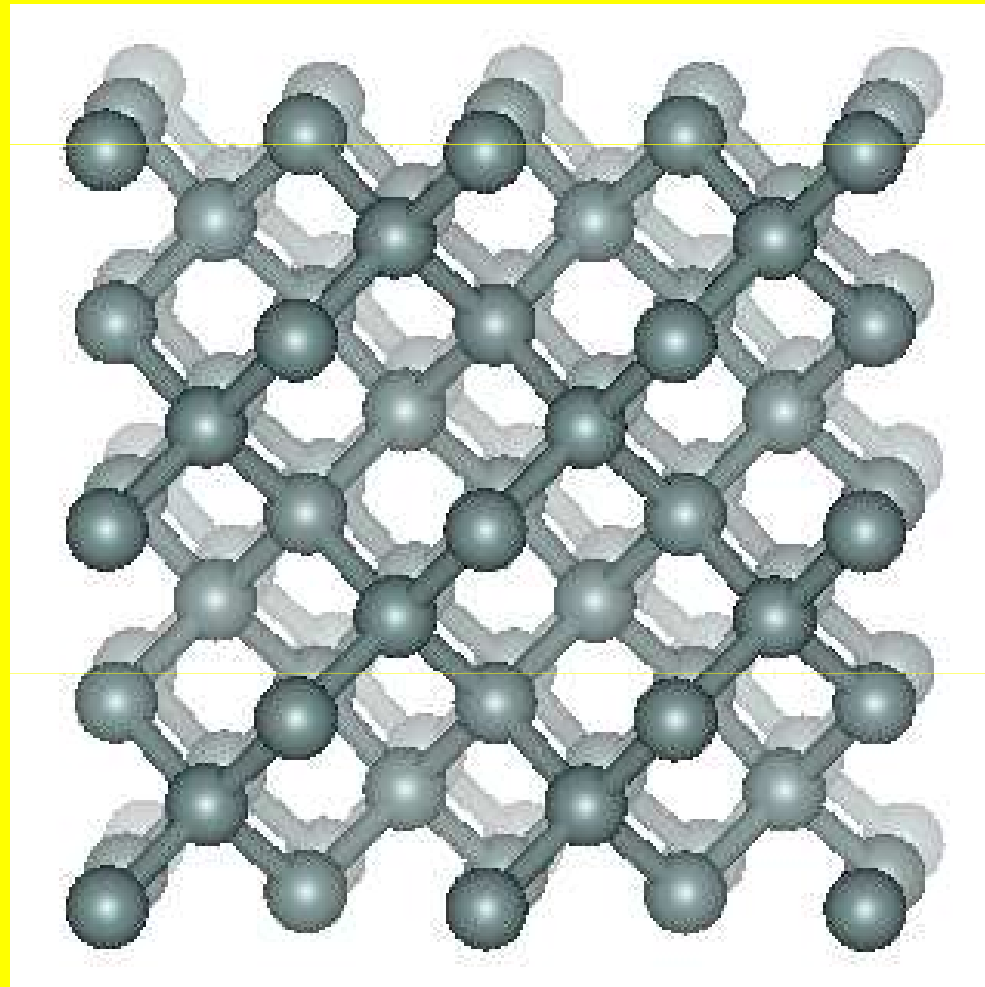
Crust



Podstawowe właściwości krzemu

Rodzaj właściwości	Wartość i jej wymiar
Liczba atomowa	14
Izotopy	$^{14}_{28}\text{Si}$ – 92.28% $^{14}_{29}\text{Si}$ – 4.67% $^{14}_{30}\text{Si}$ – 3.05%
Masa atomowa	28.0855
Konfiguracja elektronowa	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^2$
Promień atomowy	1.06 Å
Elektroujemność	1.9(Pauling), 1.74(Allerd), 1.82(Gorlich)
Gęstość	2.33 g/cm ³
Objętość molowa	12.06 cm ³
Twardość	6.5 (skala Mohsa)
Energia jonizacji	1 ^o -786.5, 2 ^o -1577.1, 3 ^o - 3231,6, 4 ^o - 4355.5 kJ/mol

Krzem elementarny



Parametry wiązań Si-X i C-X

<i>Bond</i>	<i>Bond energy [kJ/mol]</i>	<i>Bond length [Å]</i>
Si – Si	222	2.14
Si – C	369	1.87
C - C	334	1.53
Si – H	331	1.48
C - H	420	1.09
Si – O	536	1.63
C - O	340	1.41
Si = Si	105-126	2.16
C = C	272 (π bond)	
Si = C	154-179	1.70

Chemia węgla a chemia krzemu

Wiązania preferowane przez węgiel	preferowane przez krzem
Mostki -C-C-C-	Mostki -Si-O-Si-O-Si-
Nietrwałe długie łańcuchy C-O-C-O-C-	Nietrwałe długie łańcuchy Si-Si-Si-
Pierścienie węglowe, najczęściej 6- krotne	Pierścienie krzemo - tlenowe, najczęściej 6- krotne
Wiązania kowalencyjne pojedyncze typu σ	Wiązania jonowo - kowalencyjne
Wiązania podwójne i potrójne z udziałem orbitali π	Udział orbitalu 3d krzemu w wiązaniu Si-O
Wiązanie $C^{\delta-} - H^{\delta+}$ trwałe i niepodatne na hydrolizę	Wiązanie $Si^{\delta+} - H^{\delta-}$ nietrwałe i silnie podatne na hydrolizę

Podobieństwa chemii krzemu i węgla

1. **liczne i różnorodne połączenia różniące się składem chemicznym i strukturą, oparte o proste, rozgałęzione lub pierścieniowe sekwencje C-C-C- lub Si-O-Si-O,**
2. **dążenie do tetraedrycznego układu najbliższych sąsiadów węgla lub krzemu,**
3. **zdolność do tworzenia układów polimerycznych,**
4. **podleganie samorzutnym przemianom w zmieniających się warunkach zewnętrznych,**
5. **naturalne występowanie w przyrodzie licznych związków węgla i krzemu,**

Związki krzemu

- proste związki krzemu z metalami (krzemki),
- proste związki z niemetalami (SiC, Si₃N₄, itp.)
- krzemowodory Si_nH_{2n+2} (silany),
- związki krzemoorganiczne (wiązanie Si-C),
- krzemiany organiczne (wiązanie Si-O-C),
- krzemiany nieorganiczne.

Związki krzemoorganiczne

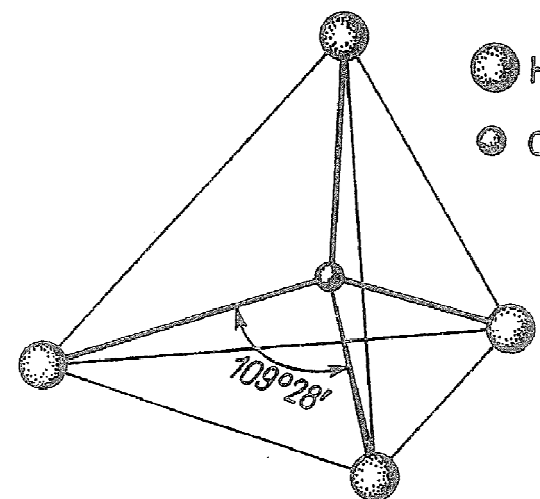
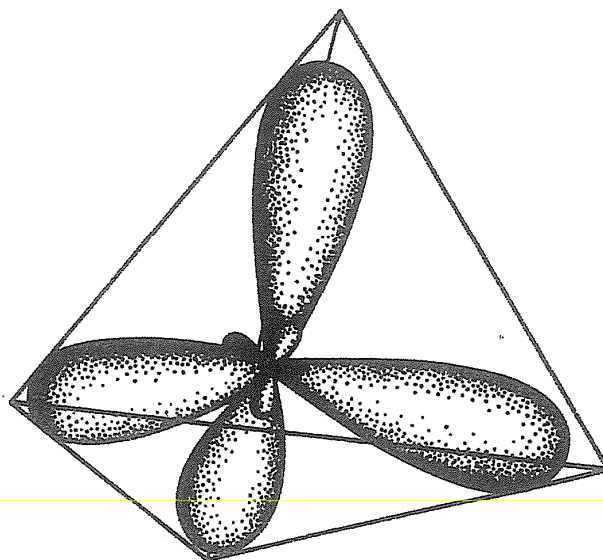
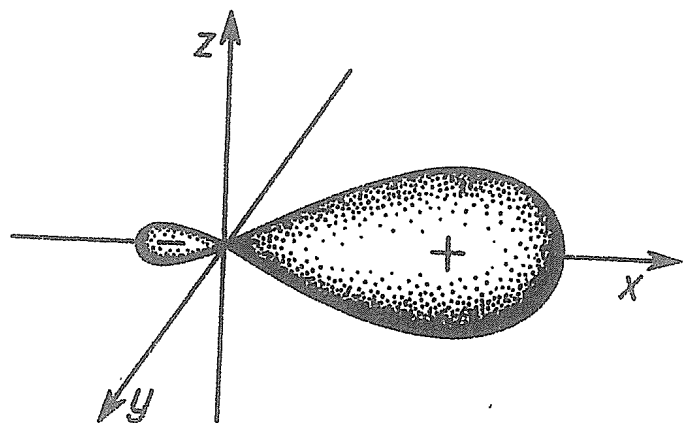
- **alkilosilany, R-Si**
- **alkilohalogenosilany, X-Si-R**
- **silazany R-Si-N**
- **silanole R-Si-O-H**
- **silanolaty R-Si-O⁻Me⁺**
- **siloksany R-Si-O-Si-R**

gdzie R oznacza alkil lub aryl, X – atom fluorowca

Krzemiany (silikaty)

Krzemianami nazywamy krystaliczne lub amorficzne związki krzemu i tlenu w których krzem występuje w koordynacji tetraedrycznej

Hybrydyzacja



Wiązanie krzem - tlen

Krzemiany to połączenia metaloidu (krzem) i silnie elektroujemnego niemetalu (tlen). Wiązanie tworzy się przez nałożenie czterech orbitali sp^3 krzemu z jednym orbitalem typu p tlenu tworząc cztery wiążące orbitale sigma – powstaje grupa molekularna SiO_4 . Wiązanie krzem tlen jest wiązaniem spolaryzowanym. Udział charakteru jonowego (stopień polaryzacji) w wiązaniu Si-O wynosi ok. 50%.

Model kryształów jonowych

1. Jony w strukturach kryształu są naładowanymi, sztywnymi niepolaryzowalnymi sfermi. Promień sfery nazywamy promieniem jonowym.
2. Jony jednego znaku są otoczone jonami znaku przeciwnego tak aby ich liczba (liczba koordynacyjna) była możliwie największa.
3. Jony tego samego znaku układają się tak, aby energia ich odpychania elektrostatycznego była możliwie najmniejsza.
4. Układ jonów jednego znaku wokół jonów znaku przeciwnego jest trwały wówczas, gdy jon centralny styka się z jonami otaczającymi (gęste upakowanie).

Promień jonowy i liczba koordynacyjna

Promień jonowy jest to promień sfery nieprzenikliwości dla drugiego jonu.

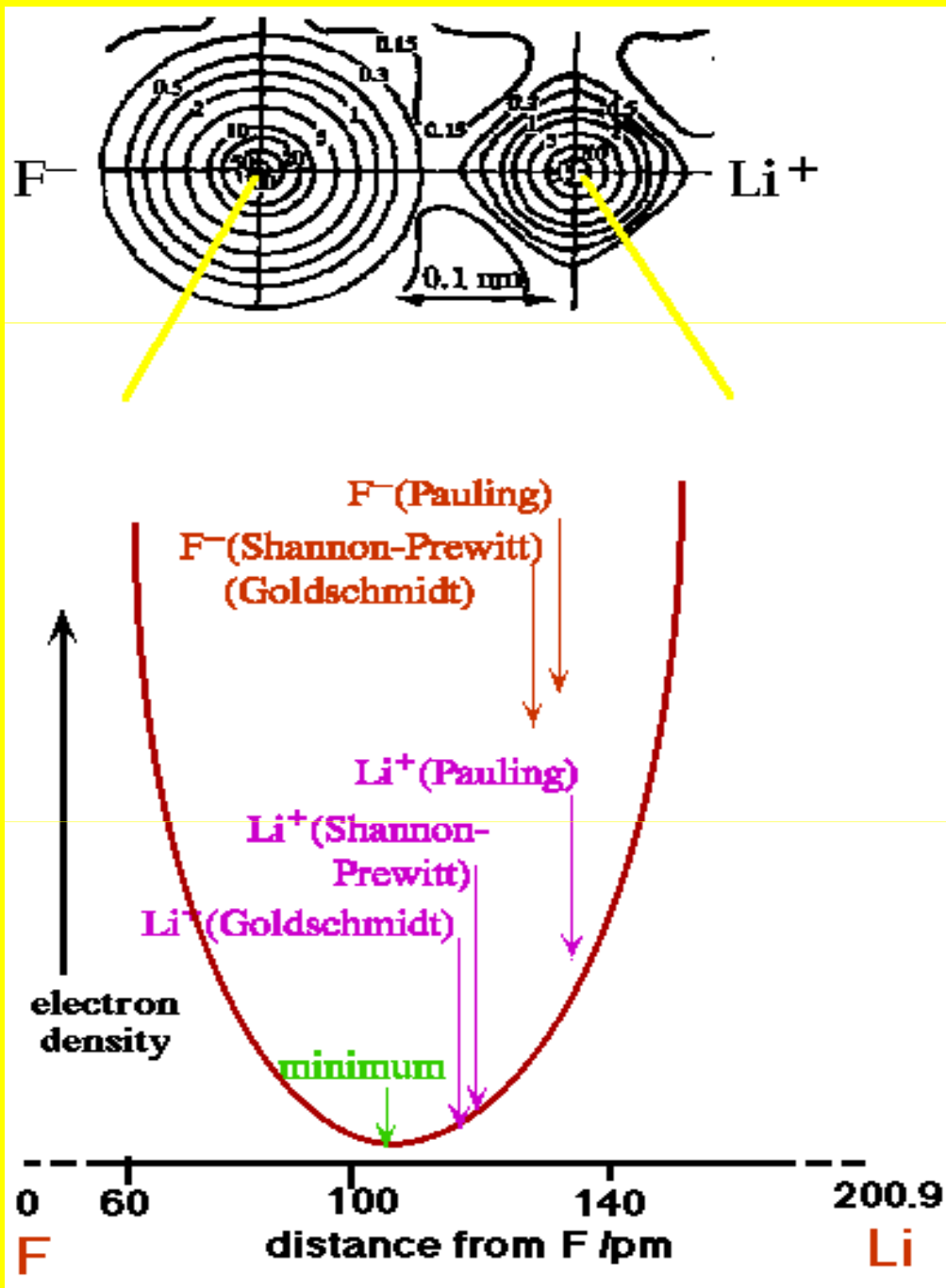
Promień jonowy zależy od:

- ładunku
- temperatury
- ciśnienia
- polaryzowalności
- liczby koordynacyjnej

Liczba koordynacyjna to liczba najbliższych równocennych jonów otaczających dany jon centralny.

Liczba koordynacyjna zależy od:

- czynnika geometrycznego czyli stosunku promienia kationu do promienia anionu
- czynnika energetycznego czyli od ładunku jonu centralnego i ligandów



Kation	LK=4	LK=6	LK=8	LK=12
Li⁺	0.59	0.74		
Na⁺		1.02	1.16	
K⁺		1.38	1.51	1.60
Rb⁺			1.60	1.73
Cs⁺			1.74	1.
Be²⁺	0.27			
Mg²⁺	0.49	0.72		
Ca²⁺		1.00	1.12	
Sr²⁺		1.16	1.25	1.44
Ba²⁺		1.36	1.42	1.60
B³⁺	0.12			
Al³⁺	0.39	0.53		
Ga³⁺	0.47	0.62		
Si⁴⁺	0.26	0.40		
Ge⁴⁺	0.40	0.54		
Fe²⁺		0.61		
Fe³⁺	0.49	0.55		
Mn²⁺		0.67		

Promienie wyznaczone względem promienia O²⁻ 1.40 [Å] (Shannon i Prewitt 1969)

Anion	Promień[Å]	Anion	Promień [Å]
F⁻	1.33	OH⁻	1.32
Cl⁻	1.81	O²⁻	1.40
Br⁻	1.96	S²⁻	1.84
I⁻	2.20	N³⁻	1.46

Wg. Shanona i Prewitta 1969

LK	Kształt wielościanu koordynacyjnego	r_K/r_A
2	Liniowa lub angularna	< 0.15
3	Trójkatna płaska lub piramidalna	0.15 – 0.22
4	Tetraedryczna (czworościenna)	0.22 – 0.41
4	Kwadratowa płaska	0.41– 0.73
6	Oktaedryczna (ośmiościenna)	
8	Sześcienna	0.73 – 1
12	Kubooktaedryczna	> 1.000

Reguły Paulinga

Określają ogólne zasady budowy kryształów.

1. Zasada koordynacji
2. Zasada elektroodporności
3. Zasada wspólnych naroży
4. Zasada samodzielnych wielościanów
5. Zasada oszczędności

I reguła Paulinga - zasada koordynacji - Jony jednego znaku są otoczone jonami przeciwnego znaku w ten sposób, że ich środki tworzą naroża wielościanu wymiarowego. Odległość anion – kation jest sumą promieni jonowych a liczba koordynacyjna zależy od stosunku promieni jonowych.

II reguła Paulinga – zasada elektroobojętności – Ładunek anionu jest wysycony dokładnie lub niemal dokładnie przez wartościowość (wytrzymałość) wiązania otaczających go kationów.

III reguła Paulinga – zasada wspólnych naroży – Wielościany koordynacyjne łączą się wspólnym narożem rzadziej wspólną krawędzią a bardzo rzadko wspólną ścianą.

IV reguła Paulinga –zasada samodzielnych silnych kationów. Jeżeli w kryształach występuje kilka rodzajów kationów o różnych ładunkach to kationy o wysokich ładunkach i niskiej liczbie koordynacyjnych nie mają wspólnych anionów.

V reguła Paulinga – zasada oszczędności. Liczba nierównoważnych elementów strukturalnych w kryształach jest niewielka.

- **izodesmiczne dla $W_{K-A} < |Z_A| / 2$**
- **mezodesmiczne dla $W_{K-A} = |Z_A| / 2$**
- **anizodesmiczne dla $W_{K-A} > |Z_A| / 2$.**

III reguła Paulinga

