

MASARYKOVA UNIVERZITA V BRNĚ
Lékařská fakulta

LÉKAŘSKÁ CHEMIE I

Obecná a anorganická chemie

Eva Táborská, Jaromír Sláma
a kolektiv



Brno 2005

Editor: Prof. RNDr. Eva Táborská, CSc.
Biochemický ústav LF MU Brno

Spoluautoři: RNDr. Hana Bochořáková
Doc. RNDr. Jiří Dostál, CSc.
RNDr. Hana Paulová, CSc.
Doc. MUDr. Jaromír Sláma, CSc.
Mgr. Jiří Slanina, Ph.D.
Doc. RNDr. Jaroslava Tallová, CSc.
RNDr. Josef Tomandl, Ph.D.
Biochemický ústav LF MU Brno

Recenze: Doc. RNDr. Jaroslav Vičar, CSc.
Ústav lékařské chemie a biochemie LF UP Olomouc

Skriptum je první částí dvoudílného učebního textu určeného k přípravě na zkoušku z předmětu Lékařská chemie, který je na Lékařské fakultě Masarykovy univerzity zařazen v 1. ročníku studia v oborech Všeobecné lékařství, Zubní lékařství, Výživa člověka a Zdravotní laborant. Shrnuje poznatky z obecné a anorganické chemie, jejichž znalost je základem pro studium dalších navazujících předmětů na LF. Oproti 1. vydání v r. 2003 byly některé kapitoly přepracovány s cílem, aby se zvýšila jejich srozumitelnost a přehlednost.

Autoři jsou si vědomi, že část informací zahrnutých ve skriptu je běžně vyučována i na středních školách. Vzhledem k nestejně úrovni znalostí u posluchačů nastupujících do 1. ročníku LF jsme však pokládali za vhodné uvést nové, rozšiřující informace v kontextu s fakty základními. Student má možnost si s použitím skriptu osvěžit vědomosti již dříve získané a poté přistoupit k osvojení poznatků nových. Snahou autorů též bylo potlačit představu o samoučelném předkládání suchých faktů z oblasti fyzikální a anorganické chemie a na jednoduchých příkladech biochemických či lékařských aplikací zdůvodnit potřebu porozumět teoretickým základům.

Při studiu Lékařské chemie Vám přejeme zdravou dávku optimismu a úspěšné zúročení získaných vědomostí.

Autoři

Brno, září 2005

Obsah

1	Základní pojmy v chemii	5
2	Stavba atomu	8
3	Chemická vazba	13
4	Energetika chemických reakcí.....	23
5	Rychlost chemických reakcí.....	30
6	Chemická rovnováha.....	35
7	Disperzní soustavy.....	38
8	Jevy na fázovém rozhraní	54
9	Elektrolyty	60
10	Acidobazické reakce	63
11	Rozpustnost solí, srážecí reakce, součin rozpustnosti	80
12	Komplexotvorné reakce	83
13	Oxidačně redukční reakce.....	85
14	Periodická soustava prvků.....	91
15	Názvosloví anorganických sloučenin.....	96
16	Názvy léčiv.....	99
17	Biogenní prvky.....	103
18	Vodík.....	104
19	Kyslík.....	105
20	Sodík a draslík	113
21	Hořčík a vápník.....	115
22	Přechodné prvky.....	119
23	Železo.....	124
24	Sloučeniny bóru, hliníku a křemíku	127
25	Uhlík.....	129
26	Dusík.....	133
27	Fosfor	137
28	Síra.....	139
29	Selen... ..	142
30	Halogeny	143
31	Toxikologicky významné anorganické látky.....	147
	Přílohy	150
	Rejstřík	152

1 Základní pojmy v chemii

Elementární částice hmoty, látky, prvky, sloučeniny

Látka je konkrétní druh hmoty, který má za určitých podmínek stálé fyzikální vlastnosti. Všechny látky jsou vystavěny z atomů.

Atom je nejmenší elektricky neutrální částice, která si ještě zachovává chemické vlastnosti (kvalitu) příslušného prvku. Skládá se z kladně nabitého jádra a záporně nabitého elektronového obalu. Uspořádání elektronů v obalu rozhoduje o chemických vlastnostech atomu.

Molekula je nejmenší část látky, která si zachová chemické vlastnosti této látky. Je elektroneutrální, charakterizovaná určitým složením (druh a počet přítomných atomů) a strukturou (jejich vzájemné prostorové uspořádání, způsob vazeb). Dvou- nebo víceatomové molekuly chemických prvků mají izoatomové složení (obsahují stejné atomy), např. H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 . Molekuly sloučenin mají heteroatomové složení, např. HCl , H_2O atd. U některých látek (např. u pevných látek s krystalovou strukturou) nelze identifikovat jednotlivé molekuly. V těchto případech formálně určujeme nejmenší část látky (nejmenší číselný poměr atomů), která svým složením ještě odpovídá složení látky, a nazýváme ji **vzorcovou jednotkou** (např. dvojice iontů Na^+ a F^- ve fluoridu sodném, atom C v diamantu, atom Si a dva atomy O v oxidu křemičitém apod.). Od této vzorcové jednotky (opakující se části) byl odvozen název látky.

Podle složení rozlišujeme chemicky čisté látky a směsi (homogenní, koloidní a heterogenní). V přírodě se látky nejčastěji nacházejí ve formě směsí.

Chemicky čistá látka (chemické individuum) je tvořena stejnými částicemi a má stálé charakteristické vlastnosti (teplotu varu a tání, hustotu, index lomu, specifickou otáčivost). Jsou rozlišovány dvě skupiny chemicky čistých látek – prvky a sloučeniny.

Prvek je chemicky čistá látka složená z atomů se stejným protonovým číslem. Je-li prvek složen z atomů se stejným nukleonovým číslem, nazývá se **nuklid**. Atomy prvku mohou být nesloučené (vzácné plyny), tvořit molekuly (plynný kyslík O_2), nebo jsou navzájem vázány do složitějších struktur (kovalentní vazba – diamant, kovová vazba – kovy, kovalentní vazba a van der Waalsovy síly – grafit).

Sloučenina je chemicky čistá látka složená ze dvou nebo více různých atomů. Atomy mohou být uspořádány v izolovaných molekulách (plynný oxid uhličitý) nebo mohou tvořit složitější útvary (krystalové struktury – chlorid sodný).

Směs (disperzní soustava) je složená z několika různých chemicky čistých látek. Vlastnosti směsí nebývají stálé, ale závisí na složení směsi. Směs může být homogenní (tvořená jedinou fází – vzduch, roztoky, koloidní (např. vaječný bílek ve vodě) nebo heterogenní (více fází vzájemně od sebe fyzikálně oddělených – voda s pískem).

Vyjadřování množství látek a jejich strukturních elementů

Množství jakékoliv látky (chemický prvek, sloučenina, směs) se dá vyjádřit různým způsobem: hmotností (m), objemem (V) nebo počtem základních stavebních částic (atomů, iontů, molekul).

Hmotnosti atomů a molekul

Hmotnost (m) je aditivní veličina, nezávislá na teplotě a tlaku. Hmotnost stavebních částic lze udávat v obvyklých jednotkách hmotnosti (kg, g). Tato **absolutní hmotnost atomu** (hodnota jeho klidové hmotnosti) je velmi malá, řádově $10^{-27} - 10^{-25}$ kg. Absolutní hodnoty jsou tedy pro běžné používání nepraktické. Výhodnější je vyjadřování hmotností pomocí srovnávacího standardu (objekt o hmotnosti srovnatelně velké s hmotností těchto částic). Tímto standardem byl při poslední úpravě roku 1961 zvolen atom nuklidu uhlíku ^{12}C . Za vedlejší jednotku pro vyjadřování hmotnosti byla určena 1/12 klidové hmotnosti tohoto atomu $m(^{12}\text{C})$. Byla nazvána **atomová hmotnostní jednotka** (symbol **u**). Hodnota její hmotnosti se označuje jako **atomová hmotnostní konstanta** (symbol m_{u}).

$$m_{\text{u}} = 1/12 m(^{12}\text{C}) = 1/12 \cdot 1,99 \cdot 10^{-26} \text{ kg} = 1,660\,56 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1 \text{ u}$$

Absolutní hmotnosti atomů nejsou z chemického hlediska tak důležité, jako poměr (relativní množství), v kterém spolu atomy reagují. Nejčastěji proto používáme relativní (poměrné) vyjádření hmotnosti (vztaženo k 1/12 hmotnosti atomu nuklidu uhlíku ^{12}C).

Relativní hmotnost atomu (A_{r}) je bezrozměrné číslo, které udává, kolikrát je hmotnost daného atomu (X) větší, než atomová hmotnostní konstanta m_{u} . Je dána poměrem (absolutní) hmotnosti jednoho atomu $m(\text{X})$ v kg k atomové hmotnostní konstantě m_{u} v kg.

Pro daný prvek X platí:

$$A_{\text{r}}(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{m_{\text{u}}}$$

Příklad: Vypočítejte relativní hmotnosti atomů nuklidů vodíku, uhlíku a stříbra, když znáte jejich klidové hmotnosti $m(\text{H}) = 1,67 \cdot 10^{-27}$ kg, $m(\text{C}) = 1,99 \cdot 10^{-26}$ kg, $m(\text{Ag}) = 1,77 \cdot 10^{-25}$ kg.

$$A_{\text{r}}(\text{H}) = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} / 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,007$$

$$A_{\text{r}}(\text{C}) = 1,99 \cdot 10^{-26} \text{ kg} / 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 12,01$$

$$A_{\text{r}}(\text{Ag}) = 1,79 \cdot 10^{-25} \text{ kg} / 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 107,8$$

Relativní molekulová hmotnost (M_{r}) se vypočte jako součet relativních hmotností všech atomů, z nichž je molekula (XY) složena. Odpovídá poměru hmotnosti molekuly $m(\text{XY})$ v kg k atomové hmotnostní konstantě m_{u} v kg.

Objem

Objem se k vyjádření množství používá nejčastěji u kapalin nebo plynů. U plynů je závislý na teplotě a tlaku. Aditivní veličinou je pouze u ideálních systémů v plynné fázi, kdy jednotlivé částice na sebe vzájemně nepůsobí. Ve zjednodušených výpočtech se plynné látky považují za ideálně se chovající a vychází se z **Avogadrova zákona** (stejně objemy různých plynů obsahují za stejného tlaku a teploty stejný počet molekul).

Látkové množství

Látkové množství (n) je veličina vztážená k počtu částic (N). Pokud by se používala při výpočtech jako jednotka látkového množství jedna molekula (ion, atom), pracovalo by se s velmi vysokými čísly. V chemii proto používáme jako základní jednotku látkového množství jeden **mol**. Obsahuje přesně tolik částic, kolik je atomů ve 12 g nuklidu uhlíku ^{12}C . Tento počet částic přibližně vyjadřuje **Avogadrova konstanta** $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Látkové množství (n) vypočítáme, když počet elementárních částic N (molekul, atomů, iontů, elektronů) dělíme Avogadrovou konstantou N_A , tj. $n = N / N_A$. Při každém použití jednotky mol musí být přesně specifikován druh sledovaných částic.

Příklad: Vypočítejte, jaké látkové množství představuje $3,0115 \cdot 10^{23}$ atomů uhlíku.

$$n = N / N_A = 3,0115 \cdot 10^{23} / 6,022 \cdot 10^{23} = 0,5 \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad 3,0115 \cdot 10^{23} \text{ atomů uhlíku je } 0,5 \text{ mol.}$$

Příklad: Vypočítejte, jaký počet molekul představuje 10 mol CO_2 .

$$N = n \cdot N_A = 10 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 6,022 \cdot 10^{24} \text{ molekul} \quad \Rightarrow \quad 10 \text{ mol } \text{CO}_2 \text{ představuje } 6,022 \cdot 10^{24} \text{ molekul.}$$

Molové veličiny

Veličiny, které se vztahují k jednotkovému látkovému množství, se jmenují **molové** nebo **molární** (hmotnost, objem, náboj).

Molová hmotnost (M) je (absolutní) hmotnost $6,022 \cdot 10^{23}$ základních částic, tj. 1 molu dané látky vyjádřená v g mol^{-1} . Vypočteme ji, jestliže absolutní hmotnost atomu nebo molekuly násobíme Avogadrovou konstantou:

$$M = m_x N_A$$

kde m_x je hmotnost jediného atomu nebo molekuly.

Poněvadž hmotnost atomu lze vyjádřit jako součin relativní atomové a atomové hmotnostní jednotky, platí $M = A_r \cdot u \cdot N_A$, z čehož po dosazení plyne:

$$M = A_r \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ kg mol}^{-1} = A_r \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ g mol}^{-1}$$

Poněvadž součin $1,66 \cdot 10^{-24} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}$ je přibližně roven jedné, vyplývá z toho, že hmotnost jednoho molu látky M je číselně rovna relativní atomové nebo molekulové hmotnosti, je však vyjádřena v gramech. Této shody bylo záměrně dosaženo volbou atomové hmotnostní jednotky u a jednotky látkového množství mol. Známe-li hmotnost látky obsahující určitý počet molů této látky, lze molovou hmotnost vyjádřit vztahem:

$$M = \frac{m}{n}$$

Molový objem plynu (V_M) je objem 1 molu ideálního plynu za standardních podmínek (0°C , $101,3 \text{ kPa}$). Je roven **22,4 l mol $^{-1}$** . Vypočítáme ho, když objem plynu (V) dělíme látkovým množstvím (n):

$$V_M = \frac{V}{n}$$

Molový náboj je elektrický náboj 1 molu nabitých částic s jedním elementárním nábojem a vypočítá se jako součin elementárního náboje a Avogadrovy konstanty N_A . **Elementární náboj** je nejmenší možný náboj částice (absolutní hodnota náboje elektronu nebo protonu) a je roven **1,602 $\cdot 10^{-19} \text{ C}$** (coulombů). Pak tedy náboj jednoho molu částic s jedním elementárním nábojem $F = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = \mathbf{96\,485 \text{ C mol}^{-1}}$ (**Faradayova konstanta**).

2 Stavba atomu

Atom se skládá z kladně nabitého jádra a z elektronového obalu, v němž se nacházejí záporně nabitě elektrony. V neutrálním atomu se kladný náboj jádra a záporný náboj elektronů navzájem kompenzují.

Struktura atomového jádra

Atomová jádra všech prvků jsou složena z kladně nabitých protonů a částic bez náboje – neutronů. Oba typy částic souhrnně nazýváme nukleony. Základní charakteristiky nukleonů uvádí tab. 2.1. Pořádě hmotnosti nukleonů jsou mnohonásobně vyšší než hmotnosti elektronů, je hmotnost atomu soustředěna v jádře; hmotnost elektronového obalu činí nejvýše 0,05 % (0,02 – 0,054 %) hmotnosti atomu.

Tab. 2.1: Charakteristika základních částic atomu

Částice	Symbol	Absolutní hmotnost (kg)	Relativní hmotnost	Náboj (C)
Elektron	e	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$5,486 \cdot 10^{-4}$	$-1,602 \cdot 10^{-19}$
Proton	p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,007	$+1,602 \cdot 10^{-19}$
Neutron	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,009	0,000

Počet protonů v jádře vyjadřuje protonové (atomové) číslo Z . Toto číslo určuje pořadí prvku v periodické tabulce. Počet všech nukleonů jádra udává nukleonové (hmotnostní) číslo A . Dle konvence může být každý nuklid charakterizován zápisem A_ZX . Nuklidy se stejným atomovým a odlišným nukleonovým číslem se nazývají izotopy. Většina prvků v přírodě se vyskytuje jako směs několika izotopů, z nichž jeden je zpravidla výrazně převažující. Např. vodík se vyskytuje ve formě tří izotopů ${}^1_1\text{H}$ (protium), ${}^2_1\text{H}$ (D, deuterium), ${}^3_1\text{H}$ (T, tritium), přičemž zastoupení izotopu ${}^1_1\text{H}$ je 99,985 %. Tabulované relativní atomové hmotnosti prvků jsou stanoveny jako průměrné hodnoty dané izotopové směsí. Izotopy se neliší počtem valenčních elektronů, neliší se proto ani chemickými vlastnostmi. Jejich fyzikální vlastnosti však mohou být odlišné.

Struktura atomového obalu

Pro výstavbu elektronového obalu byly navrženy různé typy modelů, snažící se uspokojivě vysvětlit chemické a fyzikální vlastnosti prvků. V současné době je akceptován kvantově mechanický (vlnově mechanický) model atomu.

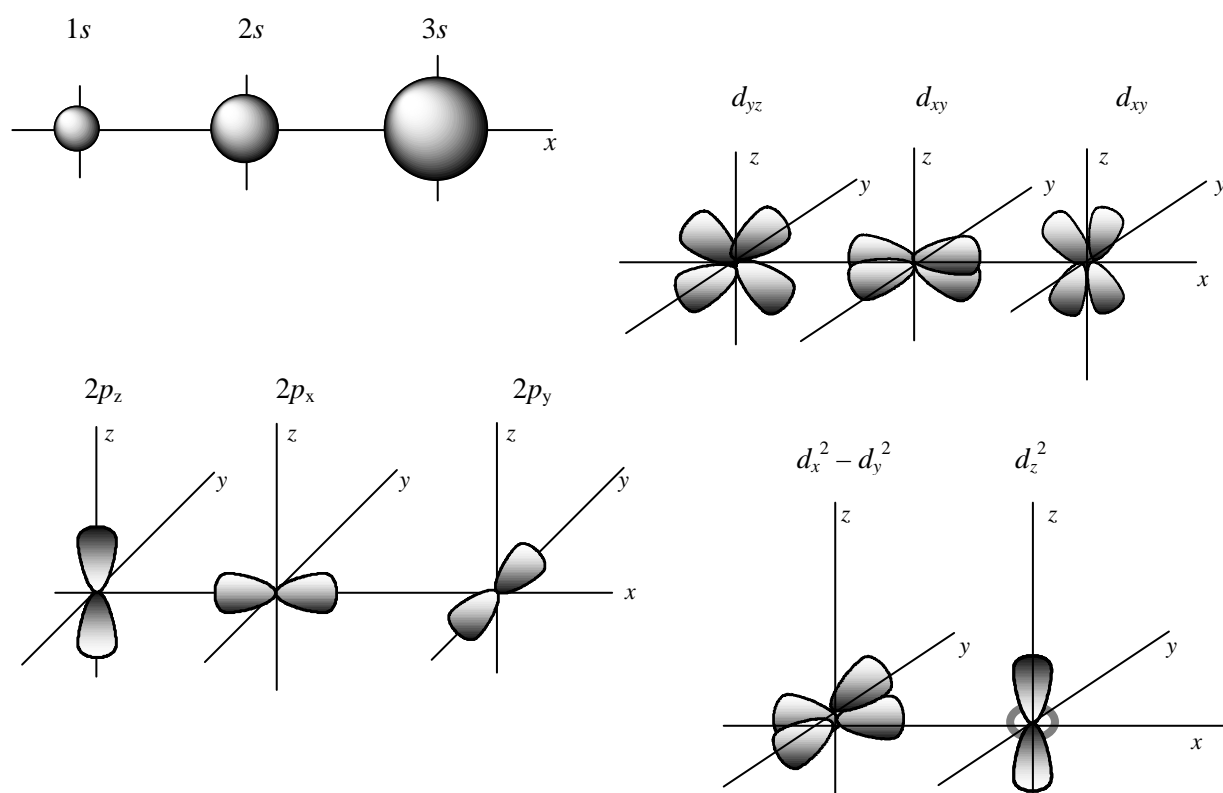
Elektron pohybující se v trojrozměrném prostoru kolem jádra má podle této teorie současně vlastnosti hmotné částice a vlny a jeho pohyb je charakterizován pomocí vlnové funkce Ψ (psi). Energie elektronů je kvantována, to znamená, že elektrony se v atomu vyskytují pouze v určitých energetických stavech. Dráha jejich pohybu není přesně určená, ale nacházejí se s určitou pravděpodobností v některých oblastech atomu. Hraniční plocha, která vymezuje místo s největší pravděpodobností výskytu elektronu s určitou energií, se nazývá orbital a je určena druhou mocninou vlnové funkce. Pro jednoznačný popis elektronu nacházejícího se v určitém orbitalu se používají čtyři kvantová čísla (viz tab. 2.2).

Tab. 2.2: Kvantová čísla a typy orbitalů

Kvantové číslo		Vedlejší kvantové číslo l	
Název	Symbol	Hodnota	Typ orbitalu
Hlavní	n	0	s
Vedlejší	l	1	p
Magnetické	m	2	d
Spinové	s	3	f

Hlavní kvantové číslo n udává energetickou hladinu, ve které se elektron v základním stavu nachází. U dosud známých prvků může nabývat hodnot celých kladných čísel větších než jedna; maximálně se rovná sedmi. Přibližně platí, že energie se elektronu zvětšuje se stoupající hodnotou jeho hlavního kvantového čísla. Elektrony se shodným hlavním kvantovým číslem tvoří tzv. elektronovou vrstvu (sféru, slupku).

Vedlejší kvantové číslo l udává prostorový tvar orbitalu a ve spojení s hlavním kvantovým číslem též jeho velikost. Nabývá pro dané n hodnot $0 - (n - 1)$. Se stoupající hodnotou hlavního kvantového čísla se zvětšuje vzájemná velikost orbitalů stejného typu. Místo vedlejších kvantových čísel se k označení typu orbitalů používají písmena (viz tab. 2.3). Prostorové tvary orbitalů s , p a d znázorňuje obr. 2.1.



Obr. 2.1: Prostorové tvary orbitalů s , p a d

Počet typů orbitalů nacházejících se v určité elektronové vrstvě je dán jejím hlavním kvantovým číslem n . V elektronové vrstvě $n = 1$ se tak vyskytují pouze orbitály typu s , ve vrstvě $n = 2$ jsou orbitály s a p , ve vrstvě $n = 3$ orbitály s , p a d , atd. Elektronů nacházejících se v rámci jedné elektronové vrstvy v různých orbitalech se liší svou energií (energetické podhladiny, podslupky). Před písmeno charakterizující daný orbital se obvykle připojuje údaj o hlavním kvantovém čísle – např. $1s$, $2s$, $2p$, atd.

Magnetické kvantové číslo m udává vzájemnou orientaci orbitalů v prostoru při působení elektrického nebo magnetického pole. Počet hodnot, které toto kvantové číslo může dosáhnout, udává současně i počet orbitalů daného typu. Pro orbital s vedlejším kvantovým číslem l nabývá magnetické kvantové číslo hodnot od $-l$ do $+l$ včetně nuly, pro dané l je to tedy celkem $(2l + 1)$ hodnot. Např. pro p -orbital ($l = 1$) m nabývá hodnot -1 , 0 , 1 . Znamená to, že existují celkem 3 orbitály p , které se liší hodnotou magnetického kvantového čísla (viz obr. 2.1). Pravděpodobnost výskytu elektronů je v nich symetricky rozložena ve směru souřadnic x , y a z , a proto se tyto orbitály označují p_x , p_y a p_z . Orbitály se shodným hlavním a vedlejším kvantovým číslem lišící se pouze hodnotou m , tj. orbitály téhož typu ležící ve stejné elektronové slupce, se neliší svou energií a označují se jako degenerované.

Tab. 2.3: Kvantová čísla a jejich vzájemné souvislosti

Kvantové číslo			Typ orbitalu	Maximální počet elektronů
Hlavní	Vedlejší	Magnetické		
1	0	0	$1s$	2
2	0	0	$2s$	2
	1	$-1, 0, +1$	$2p$	6
3	0	0	$3s$	2
	1	$-1, 0, +1$	$3p$	6
	2	$-2, -1, 0, +1, +2$	$3d$	10
4	0	0	$4s$	2
	1	$-1, 0, +1$	$4p$	6
	2	$-2, -1, 0, +1, +2$	$4d$	10
	3	$-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	$4f$	14

Spinové kvantové číslo charakterizuje moment hybnosti elektronu v určitém orbitalu. Může nabývat pouze dvou hodnot, $+1/2$ a $-1/2$.

Pravidla o zaplňování orbitalů

Existují tři pravidla, podle kterých lze až na výjimky určit rozmístění a spin elektronů v jednotlivých orbitalech, při němž elektrony mají nejnižší energii.

První pravidlo, podle něhož se řídí obsazování orbitalů elektrony, se nazývá **výstavbový princip**. Orbitály s nižší energií se zaplňují elektrony dříve než orbitály s energií vyšší. Podle tohoto principu se orbitály zaplňují přibližně v tomto pořadí: $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $4s$, $3d$, $4p$, $5s$, $4d$, $5p$, $6s$, $5d$, $4f$, $6p$, ...

Druhé pravidlo, které upřesňuje výstavbu elektronového obalu, je **Pauliho vylučovací princip**. V orbitalu mohou být maximálně dva elektrony s opačným spinem, které vytvářejí elektronový pár. Podle tohoto pravidla jsou nejmenší odpudivé síly mezi dvěma elektrony v jediném orbitalu v případě, že tyto elektrony mají opačný spin.

Třetí pravidlo o zaplňování orbitalů se nazývá **Hundovo**. Určuje, jak se elektrony zaplňují degenerované orbitály: v degenerovaných orbitalech vznikají elektronové páry teprve po obsazení každého orbitalu jedním elektronem. Nespárované elektrony v degenerovaných orbitalech mají stejný spin.

Elektronová konfigurace prvků

S použitím výše uvedených pravidel lze určit elektronovou výstavbu libovolného prvku a dokumentovat souvislost mezi konfigurací elektronového obalu prvku a jeho pozicí v periodické soustavě (viz též kap. 13).

Obr. 2.2: Elektronová výstavba prvních 18 prvků periodické tabulky

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
H	↑							
He	↑↓							
Li	↑↓	↑						
Be	↑↓	↑↓						
B	↑↓	↑↓	↑					
C	↑↓	↑↓	↑	↑				
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑			
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑			
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑			
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			
Na	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			
Mg	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			
Al	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑		
Si	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	
P	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
S	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
Cl	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
Ar	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
K	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		↑
Ca	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Sc	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Ti	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
V	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Cr	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Mn	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Fe	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Co	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Cu	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Zn	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Ga	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Ge	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
As	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Sc	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Br	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Kr	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Elektronová sféra s hlavním kvantovým číslem $n = 1$ může být zaplněna maximálně dvěma elektrony, které se umístí postupně do orbitalu $1s$. Prvky s odpovídající konfigurací, tedy vodík a helium leží v první periodě. Ve slupce s hlavním kvantovým číslem 2, jsou k dispozici orbitály s a p . Orbitály p se podle Hundova pravidla obsazují nejprve vždy jedním elektronem. Prvky s postupně se zaplňujícími orbitály $2s$ a $2p$ leží ve druhé periodě, posledním prvkem je neon se zcela zaplněnou elektronovou sférou. Rovněž ve třetí elektronové vrstvě jsou nejprve zaplňovány orbitály $3s$ a $3p$, odpovídající prvky leží ve třetí periodě.

Podle výstavbového principu se po úplném obsazení orbitalů $3s$ a $3p$ umístí další elektrony přednostně do orbitalů $4s$ a teprve po jejich obsazení se začne zaplňovat hladina $3d$. Proto se do čtvrté periody včleňuje deset prvků s postupně se plnícími orbitály $3d$, tzv. první řada přechodných prvků (${}_{21}\text{Sc} - {}_{30}\text{Zn}$). Ve čtvrté periodě se tedy nachází celkem 18 prvků. Obdobně pátá perioda zahrnuje i prvky se zaplňovanými $4d$ orbitály a šestá perioda prvky s postupně zaplňovanou hladinou $5d$ a $4f$.

Valenční elektrony a chemické vlastnosti prvků

Elektrony, které nejvíce ovlivňují chemické vlastnosti prvků, se nacházejí v poslední zaplněné elektronové vrstvě a nazývají se valenční elektrony. (U přechodných prvků patří mezi valenční elektrony i elektrony ze sféry $(n - 1)$, příp. $(n - 2)$). Jsou to elektrony s nejvyšší energií a k jádru jsou nejvolněji poutány. Jejich počet a prostorové uspořádání rozhodují o tom, zda se mezi atomy vytvářejí chemické vazby. Podle typu energeticky nejvýše položeného zaplněného orbitalu se prvky někdy rozlišují na s -prvky (ve valenční sféře jsou zaplněny pouze orbitály ns), p -prvky (valenční elektrony v orbitalech ns a np), d -prvky (valenční elektrony jsou v orbitalech ns a $(n - 1)d$).

Prvky, jejichž valenční vrstva je úplně zaplněna elektrony, se nacházejí vždy na konci periody a vyznačují se mimořádnou chemickou stabilitou (odolností vůči chemickým změnám). Nazývají se vzácné (netečné) plyny. Až na helium s konfigurací $1s^2$, mají všechny netečné plyny konfiguraci ns^2, np^6 .

3 Chemická vazba

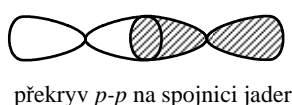
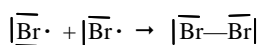
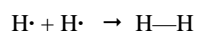
S výjimkou vzácných plynů jsou všechny látky složeny z atomů, které jsou spojeny chemickými vazbami do molekul, popř. krystalických struktur. Při vzniku chemické vazby dochází k redistribuci elektronů příslušejících reagujícím atomům za vzniku nového, energeticky výhodnějšího uspořádání. Pevnost chemické vazby se hodnotí podle energie potřebné k jejímu rozštěpení, která je stejná jako energie uvolněná při vzniku téže vazby. Nazývá se vazebná energie a udává se v kJ mol^{-1} . Základními typy vazeb jsou vazby **kovalentní** a **iontové**.

Kovalentní vazba

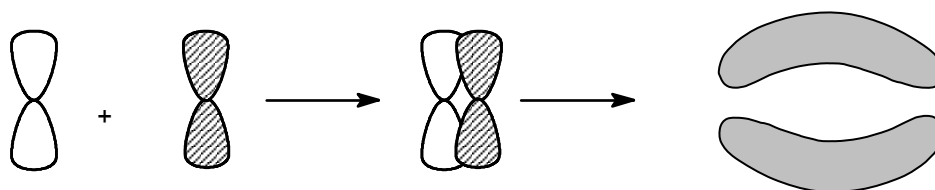
Kovalentní vazba je charakteristická pro **nekovové** prvky. Vazebné energie kovalentních vazeb leží obvykle v rozmezí $200 - 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$. Délky kovalentních vazeb dosahují hodnot $0,07 - 0,12 \text{ nm}$.

Principem kovalentní vazby je sdílení jednoho nebo více elektronových párů mezi dvěma atomy. Vazba vzniká, jestliže při přiblížení těchto atomů dojde k překrytí dvou orbitalů, z nichž každý obsahuje jeden vazebný elektron, (výjimkou je vznik donor-akceptorové vazby, viz dále). K účinnému překryvu (a tedy vzniku vazby) dojde, jestliže sdílením elektronů dosahují vážící se atomy stabilnější a energeticky výhodnější elektronovou konfiguraci, zpravidla odpovídající konfiguraci nejbližšího vzácného plynu. Při sdílení jednoho elektronového páru mezi dvěma atomy vzniká vazba **jednoduchá**. K překryvu orbitalů dochází na spojnici jader reagujících atomů a zde je také lokalizována nejvyšší elektronová hustota. Vazba se nazývá **vazba σ** . K překryvu dochází nejčastěji mezi orbitaly s , p , d nebo mezi orbitaly s , p , d a orbitaly hybridizovanými (viz dále).

Vznik jednoduché kovalentní vazby v molekule vodíku a bromu (nepárový elektron je znázorněn tečkou).



Větší počet sdílených elektronových párů mezi dvěma atomy podmiňuje vznik **násobné** kovalentní vazby. **Násobná** kovalentní vazba se skládá z jedné σ vazby a jedné nebo dvou vazeb π . Vazba π vzniká překrytím valenčních orbitalů (p nebo d) mimo spojnici jader. Nejvyšší elektronová hustota je u těchto vazeb nad a pod rovinou souměrnosti orbitalů, které leží na spojnici jader (obr.3.1).



Obr. 3.1: Vznik π vazby překryvem $p-p$ mimo spojnici jader .

Násobné vazby jsou zejména typické pro uhlíkaté organické sloučeniny. Nacházejí se však i v řadě anorganických sloučenin zejména dusíku, kyslíku, síry (molekula dusíku $\text{N}\equiv\text{N}$, $\text{K}-\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{O}=\text{S}=\text{O}$). Násobné kovalentní vazby jsou pevnější než vazby jednoduché, vazebná energie dvojnásobné vazby však neodpovídá dvojnásobku energie vazby jednoduché atd. Energie vazby $\text{C}-\text{C}$ v ethanu je např. 347 kJ mol^{-1} , vazby $\text{C}=\text{C}$ v ethenu 598 kJ mol^{-1} a vazby v ethynu 820 kJ mol^{-1} .

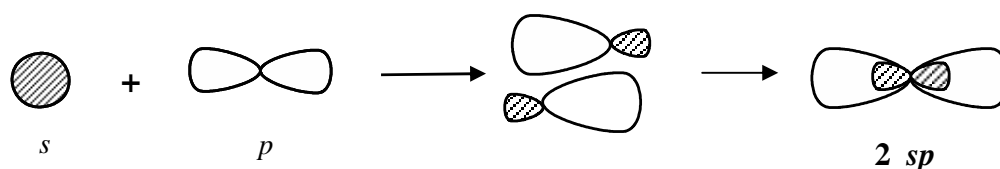
Hybridizace orbitalů

Prostorové uspořádání řady víceatomových molekul nelze vysvětlit pouze na základě představy interakce a překrytí orbitalů obsahujících nespárované elektrony.

Např. uhlík s konfigurací valenčních elektronů $2s^2 2p^2$ by měl s vodíkem vytvářet sloučeninu CH_2 , která by vznikala překryvem nespárovaných elektronů v p orbitalech atomu uhlíku $1s$ elektrony vodíku. Valenční úhel mezi oběma vazbami by byl 90° (odpovídal by úhlu mezi dvěma p orbitaly uhlíku). Je však známo, že uhlík je ve většině svých sloučenin čtyřvazný a úhly mezi vazbami jsou přibližně 109° .

K vysvětlení odlišností mezi pozorovanými a očekávanými tvary molekul a vazebnými úhly byla zavedena **teorie hybridizace**. Podle této teorie dochází před vznikem vazby k tzv. energetickému sjednocení rozdílných orbitalů účastnících se na vazbě. Z hlediska kvantové teorie to představuje zkombinování matematických funkcí, které popisují atomové orbitaly a vytvoření funkcí nových, označovaných jako **hybridní orbitaly**. Výsledkem je nový popis pravděpodobnosti výskytu elektronů v elektronovém obalu, lišící se od stavu základního. Hybridní orbitaly mají shodnou energii i prostorový tvar.

Příkladem je vznik dvou hybridních orbitalů sp kombinací atomových orbitalů s a p .



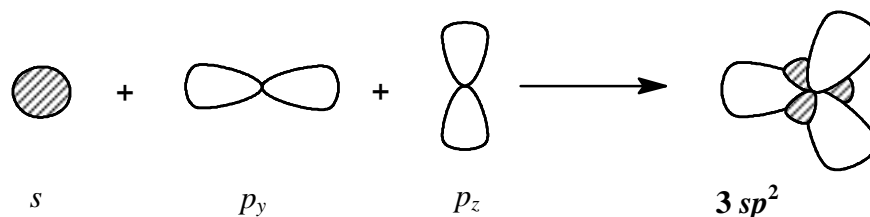
Obr. 3.2: Vznik hybridních orbitalů sp

Je zřejmé, že hybridizací určitého počtu atomových orbitalů dochází ke vzniku stejného počtu orbitalů hybridních. Hybridizovat však nemusí vždy všechny valenční orbitaly atomu, některé orbitaly, přestože jsou obsazeny elektrony, mohou zůstat nehybridizované. To platí především u atomů, které vytváří násobné vazby: **orbitaly, jejichž překryvem vznikají vazby π , se hybridizace neúčastní**. Protože pro každý druh hybridizace je charakteristické určité prostorové uspořádání hybridních orbitalů, je možno předpovědět i prostorové uspořádání kovalentních vazeb a tím i struktury molekul.

Základní typy hybridních orbitalů

Hybridní orbitaly sp vznikají z jednoho orbitalu s a jednoho orbitalu p , jak již bylo zmíněno výše. Úhel mezi osami orbitalů je 180° , všechny molekuly typu AB_2 , ve kterých jsou orbitály středového atomu v hybridním stavu sp , mají lineární tvar. Příkladem je $BeCl_2$. Hybridizace sp se uplatňuje také u uhlíkových atomů, které vytvářejí trojnou vazbu ($CH\equiv CH$).

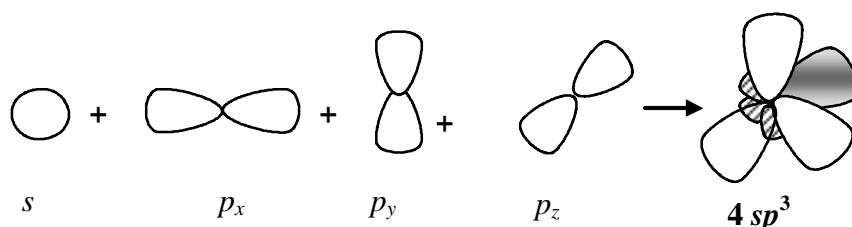
Hybridní orbitaly sp^2 vznikají z jednoho orbitalu s a dvou orbitalů p . Vytvořené tři hybridní orbitály směřují do vrcholů rovnostranného trojúhelníku a jejich osy svírají úhel 120° .



Obr. 3.3: Vznik hybridních orbitalů sp^2

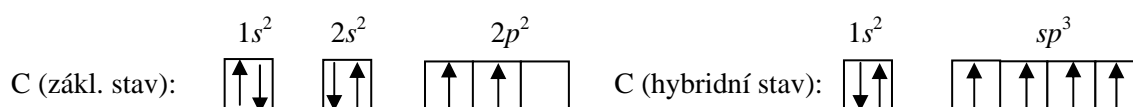
Molekuly, v nichž centrální atom s sp^2 hybridizací kovalentně váže tři další atomy, jsou útvary planární (rovinné, plošné). Příkladem je BF_3 . Hybridizací typu sp^2 lze vysvětlit vazebné úhly i prostorové uspořádání uhlíkatých sloučenin s dvojnou vazbou (ethen).

Hybridní orbitaly sp^3 vznikají energetickým sjednocením jednoho orbitalu s a tří orbitalů p . Čtyři nové orbitály směřují do vrcholů pravidelného čtyřstěnu. Mohou vznikat čtyři kovalentní vazby, jejichž osy svírají úhel $109,5^\circ$.



Obr. 3.4: Vznik hybridních orbitalů sp^3

Typickým příkladem je hybridizace uhlíku v nasycených organických sloučeninách.



Hybridizací tohoto typu lze též vysvětlit tvar molekul typu H_2O a NH_3 s tím, že některé z hybridních orbitalů jsou obsazeny dvojicí elektronů, které se neúčastní vazby (volný elektronový pár). V důsledku toho dochází ke změně vazebných úhlů v molekule.

Např. v molekule NH_3 je jeden ze čtyř hybridních sp^3 orbitalů dusíku obsazen volným elektronovým párem, který má tendenci zaujímat větší prostor než je vymezen hybridním orbitalem. To vede ke kompresi tetraedraedráního tvaru zbytku molekuly – naměřené vazebné úhly mezi N—H vazbami jsou $107,3^\circ$. Podobně v molekule vody se dvěma volnými elektronovými páry na kyslíku jsou vazebné úhly $104,5^\circ$. Jev se někdy označuje jako deštníkový efekt.

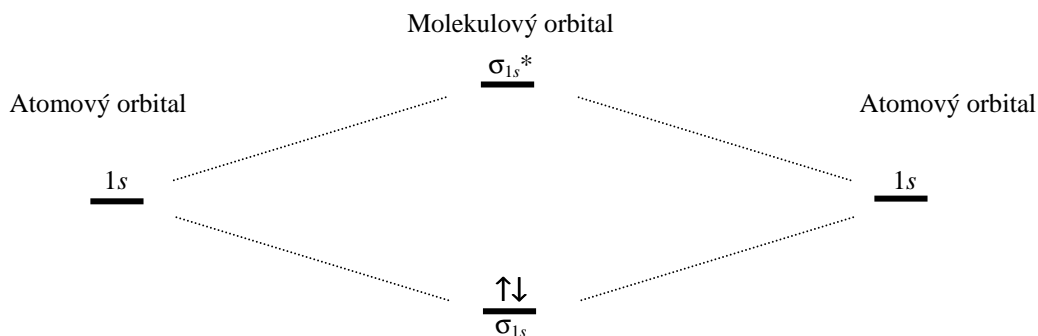


Teorie molekulových orbitalů

Jinou teoretickou metodou, která vysvětluje vlastnosti molekul prvků a sloučenin, je teorie molekulových orbitalů. Je založena na předpokladu, že při slučování atomů dochází interakcí mezi atomovými orbitaly ke vzniku **molekulových orbitalů (MO)**. Tyto nové orbitaly mají v molekule obdobnou roli jako atomové orbitaly v atomech – jsou to povolené oblasti, ve kterých se elektron může pohybovat v poli několika atomových jader. Pro obsazování molekulových orbitalů platí obdobná pravidla jako pro obsazování orbitalů atomových (výstavbový princip, Hundovo pravidlo a Pauliho vylučovací princip). Kombinací určitého počtu atomových orbitalů vzniká stejný počet orbitalů molekulových. Orbitaly vznikající z atomových s orbitalů nebo těch p orbitalů, které jsou směřovány stejně jako spojnice vázaných atomů se značí σ , orbitaly tvořené kombinováním zbývajících atomových p -orbitalů se nazývají π . Molekulové orbitaly mající nižší energii než původní atomové se označují jako **vazebné**, orbitaly, jejichž energie je vyšší než u atomového orbitalu se nazývají **antivazebné (protivazebné)** a označují se $*$. Orbitaly, jejichž energie je přibližně shodná s energií původních atomových orbitalů nesou název **nevazebné**. Elektrony nacházející se ve vazebných orbitalech přispívají ke stabilitě vazby, zatímco antivazebné elektrony působí proti ní. Mírou stability vazby je **řád vazby**, který se podle teorie MO spočítá podle vztahu:

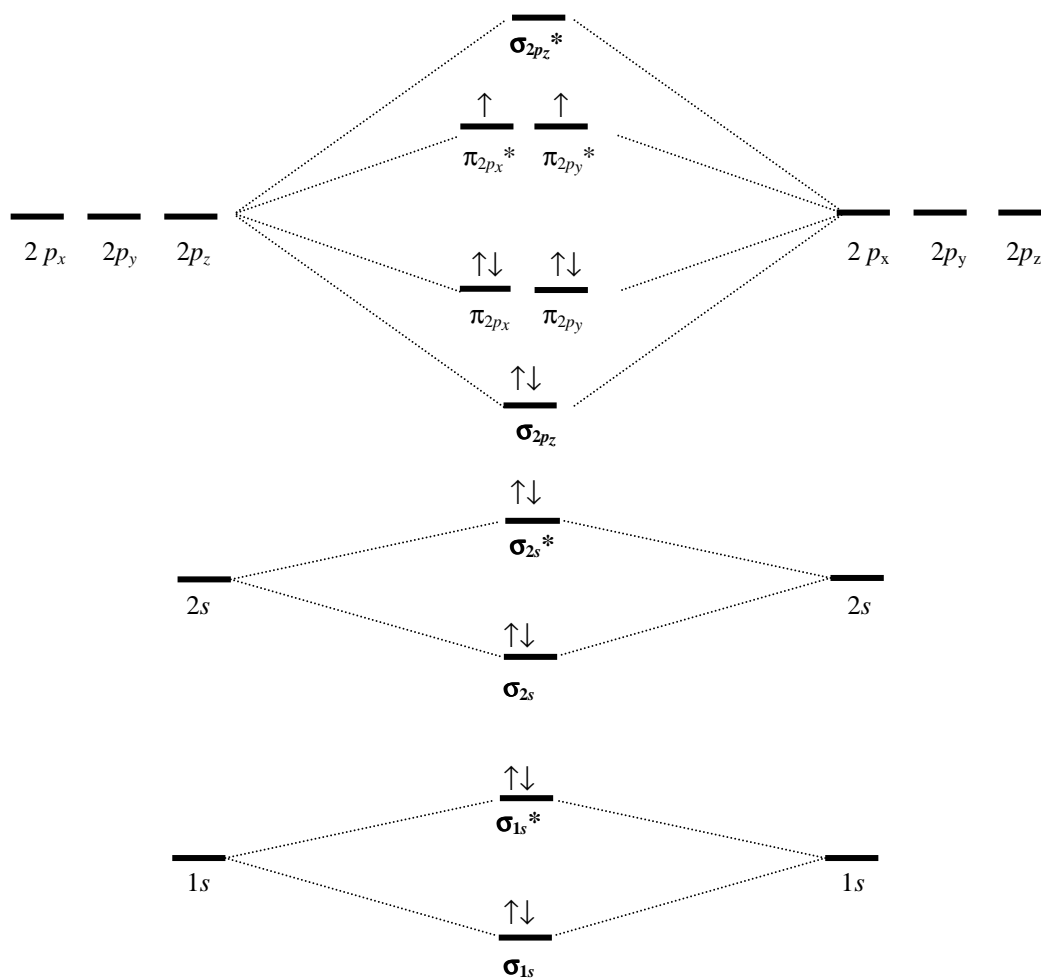
řád vazby = $1/2$ (počet elektronů ve vazebných orbitalech – počet elektronů v antivazebných orbitalech)

V molekule vodíku H_2 se kombinují 2 atomové $1s$ orbitaly za vzniku vazebného orbitalu σ_{1s} a antivazebného orbitalu σ_{1s}^* :



Elektrony se obsazují pouze do vazebných orbitalů, molekula H_2 je proto stabilní.

Pomocí teorie MO lze vysvětlit paramagnetické vlastnosti molekuly dikyslíku a rozdíl v elektronové výstavbě tripletového a singletového kyslíku.



Obr. 3.5: Elektronová výstavba molekuly kyslíku podle teorie MO

Uspořádání elektronů v molekule dikyslíku předpovězené na základě teorie MO vysvětluje řadu jeho vlastností. Molekula kyslíku v základním stavu je biradikálem – obsahuje dva nespárované elektrony se shodným spinem. Multiplicita spinu vypočítaná podle vztahu $nS + 1$ (kde S je celkový spin a n počet nepárových elektronů) odpovídá třem, proto se kyslík v základním molekulovém stavu označuje jako tripletový (³O₂). Běžný dvouatomový kyslík je ve srovnání s jinými "radikály" relativně málo reaktivní – to je vysvětleno právě skutečností, že oba nepárové elektrony mají shodný spin. Dodáním energie se kyslík může měnit na singletové formy ¹O₂, které jsou mnohem reaktivnější (viz schéma tab. 3.5 a kap. 19).

Tab. 3.1: Rozložení elektronů v antivazebných π_{2p}^* orbitalech v různých formách kyslíku

Tripletový dikyslík $^3\text{O}_2$		Singletový dikyslík $^1\text{O}_2$		Superoxid $\cdot\text{O}_2^-$	
↑	↑	↑↓	–	↓↑	↑
$\pi_{2p_x}^*$	$\pi_{2p_y}^*$	$\pi_{2p_x}^*$	$\pi_{2p_y}^*$	$\pi_{2p_x}^*$	$\pi_{2p_y}^*$

Polarita vazeb a polarita molekul

Pokud kovalentní vazba spojuje dva stejné atomy, např. v dvojjatomových molekulách plynů (N_2 , O_2 , F_2), sdílené elektrony jsou rozloženy mezi oběma atomy rovnoměrně; takovou vazbu nazýváme **nepolární**.

Polární vazba vzniká tehdy, jsou-li spojeny dva různé atomy a sdílený elektronový pár je k nim použit různou silou. Potom není vazebný pár rozložen rovnoměrně mezi oba atomy, ale posunut blíže k atomu, který jej více přitahuje. Ten tím získává parciální záporný náboj ($-\delta$). Na druhém atomu převládá pak náboj kladný ($+\delta$) a kovalentní vazba nabývá polární povahy. Míra tohoto přitahování je dána **elektronegativitou** atomu. Hodnoty elektronegativit prvků se pohybují v rozmezí 0,7 (Cs) až 4,1 (F). Elektronegativity nejvýznamnějších nepřechodných prvků jsou uvedeny v tabulce:

Tab. 3.2: Elektronegativity prvků

			H 2,2			
Li 1,0		C 2,5	N 3,1	O 3,5	F 4,1	
Na 0,9	Mg 1,2	Si 1,8	P 2,1	S 2,4	Cl 3,0	
K 0,8	Ca 1,0				Br 2,8	
					I 2,5	

Z rozdílu elektronegativit obou vázaných prvků lze přibližně odhadnout polaritu vazby. Obecně užívané pravidlo uvádí, že je-li tento rozdíl menší než 0,4, je vazba mezi oběma atomy označována jako **nepolární** (méně než 5 % iontového charakteru). Při rozdílu do 0,4 – 1,7 (méně než 50 % iontovosti) je vazba klasifikována jako **polární**.

Polarita jednotlivých vazeb ovlivňuje celkovou polaritu molekuly tj. rozdělení kladného a záporného náboje v rámci celé molekuly. Mírou polarity molekuly je dipólový moment. Pro dvojjatomové sloučeniny platí, že dipólový moment vazby je i dipólovým momentem molekuly (N_2 , HI). Pro polaritu víceatomových molekul je určující jejich tvar; dipólový moment je dán vektorovým součtem dipólových momentů jednotlivých vazeb. V praxi to znamená, že molekula může být **nepolární**, i když obsahuje **polární** kovalentní vazby (např. molekuly CO_2 , CCl_4).

Vedle látek s permanentním dipólovým momentem existují snadno polarizovatelné sloučeniny. Působením elektrického pole (blízkost iontu nebo permanentního dipólu) lze ovlivnit i rozložení hustoty vazebných elektronů v podstatě u všech molekul. Vznikají tak indukované dipóly, jejichž dipólový moment závisí na intenzitě elektrického pole E a na povaze látky, $\mu_i = \varepsilon E$, kde konstanta ε se nazývá polarizovatelnost a je charakteristickou veličinou pro každou látku. Mezi snadno polarizovatelné molekuly patří organické sloučeniny s násobnými vazbami (polarizace π vazebných elektronů) a zvláště s konjugovanými systémy násobných vazeb a případných nevazebných elektronových párů.

Vaznost prvků

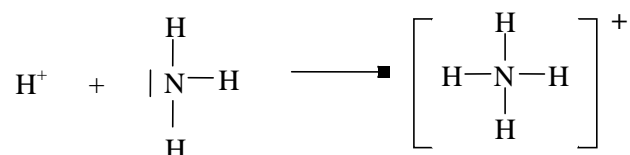
Vaznost prvku (atomu) je definována jako počet kovalentních vazeb, které z něho v dané sloučenině vycházejí. Atom vodíku, který obsahuje pouze 1 elektron, může vytvářet pouze jednu kovalentní vazbu. Pro odvození vaznosti ostatních **nekovů** ve sloučeninách s elektropozitivnějšími prvky lze použít jednoduché pravidlo: typický počet kovalentních vazeb se rovná **zápornému oxidačnímu číslu** příslušného nekovu: čtyři pro uhlík a křemík (sk. IV A), tři pro dusík a fosfor (sk. V A), dvě pro kyslík a síru (sk. VI A) a jedna pro halogeny.

Ve sloučeninách nekovu s **elektronegativnějšími** prvky nelze již toto pravidlo použít, vaznost daného nekovu může být vyšší nebo nižší. Tak např. v NO je dusík dvojnásobný, v PCl_5 je fosfor pětinásobný (10 sdílených elektronů), apod.

Koordinálně kovalentní vazba

Kromě typické kovalentní vazby se vyskytuje v tzv. komplexních sloučeninách zvláštní typ kovalentní vazby – **koordinálně kovalentní**. Vyznačuje se tím, že oba elektrony vazebního páru poskytuje pouze jeden z vázaných atomů. Tento (elektronegativní) atom má volný **elektronový pár**, tj. dvojici elektronů dosud nezapojenou do vazby. Nazývá se **donorem** elektronového páru. Druhý atom, který elektrony přijímá, má volný valenční orbital a nazýváme jej **akceptorem**. Proto se tato vazba také nazývá donor-akceptorová nebo dativní.

Nejjednodušším příkladem koordinace je vznik vazby mezi protonem a atomem dusíku při tvorbě iontu NH_4^+ :



Všechny vazby N–H v amonném kationtu jsou rovnocenné, stejně jako vazby O–H oxoniovém kationtu H_3O^+ a v dalších iontech a molekulách podobného typu. Všimněme si, že v amonném iontu je dusík **čtyřvazný**.

Koordinace se vyskytuje především v tzv. komplexních sloučeninách. Akceptorem elektronového páru v těchto sloučeninách je obvykle ion nebo atom přechodného kovu. V komplexu se označuje jako **centrální atom**. Donory elektronových párů jsou částice (molekuly, ionty) zvané **ligandy**. Počet ligandů vázaných na centrální atom udává **koordinace číslo**. Pohybuje se od 2 do 8, nejčastěji se vyskytující komplexy mají koordinace číslo 6 nebo 4. Ion železa má např. ve většině komplexních sloučenin koordinace číslo 6 (viz též kap. 12 Komplexotvorné reakce).

Iontová vazba

Iontová vazba je extrémním případem polární kovalentní vazby. Sdílené elektrony jsou vtaženy do oblasti elektronegativnějšího atomu, takže vznikají 2 samostatné ionty. Tyto opačně nabitě ionty jsou přitahovány elektrostatickými silami.

Pro přibližnou orientaci se uvádí, že iontová vazba existuje mezi atomy, jejichž elektronegativity se liší o 1,7 a více. Tato hodnota odpovídá více než 50 % iontového charakteru vazby. Iontový charakter nikdy nedosahuje 100 %.

Kromě typických binárních solí (NaCl, KF) se iontová vazba vyskytuje i u dalších solí anorganických a organických kyselin, které jsou tvořeny kationty a anionty, jako NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} . Mezi těmito částicemi, např. $\text{NH}_4^+\text{NO}_3^-$, je charakter vazby iontový, ačkoliv v samotném molekulovém iontu jsou vazby typicky kovalentní.

Iontové a kovalentní sloučeniny

Podle typu chemické vazby klasifikujeme sloučeniny na **iontové** a **kovalentní**.

Iontové sloučeniny jsou v pevném skupenství krystalické látky. Ionty jsou v krystalech poutány značnými elektrostatickými silami, proto mají vysoké teploty tání a varu. Většina solí je ve vodě dobře rozpustná a jejich roztoky i taveniny vedou elektrický proud (elektrolyty). V pevném skupenství neexistují samostatné molekuly, ale iontové mřížky. Chemický vzorec iontové sloučeniny, např. NaCl, je pouze nejjednodušší zápis stechiometrického poměru iontů v krystalu.

Kovalentní sloučeniny jsou mnohem méně polární. Většinou jsou to látky molekulární, kde chemický vzorec skutečně vyjadřuje nejmenší částici sloučeniny (CO_2 , CH_3OH). Vyskytují se jako plyny, kapaliny i pevné látky s poměrně nízkou teplotou tání a varu. Typickými kovalentními sloučeninami jsou např. všechny uhlovodíky. V pevném skupenství vytváří molekulovou mřížku.

Některé kovalentní sloučeniny nejsou složeny z jednotlivých molekul, nýbrž jsou tvořeny tzv. **kovalentními krystaly**. V těchto krystalech jsou jednotlivé prvky navzájem spojeny pevnými kovalentními vazbami, takže se dá říci, že celý krystal je jedinou obrovskou molekulou; např. v krystalu křemene je každý atom křemíku spojen se čtyřmi atomy kyslíku a každý atom kyslíku se dvěma atomy křemíku. Tyto kovalentní krystaly jsou mimořádně tvrdé, s vysokou teplotou tání (např. již uvedený SiO_2 , SiC, B_4C , diamant).

Kovová vazba

Kovová vazba existuje mezi atomy kovů v tuhém stavu. Model kovové vazby předpokládá, že se krystal kovu skládá z kationtů rozmístěných v prostorové mřížce. Kladně nabití ionty kovu jsou ve svých polohách udržovány nábojem lehce pohyblivých valenčních elektronů (elektronový "plyn"). Tím se vysvětluje velmi dobrá elektrická a tepelná vodivost kovů, kujnost a tažnost. Kovová vazba se někdy pokládá za **třetí typ** chemické vazby (vedle vazby iontové a kovalentní).

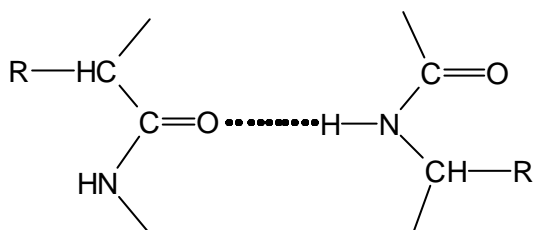
Slabé ne vazebné interakce

Těmito interakcemi rozumíme přitažlivé síly **mezi molekulami** (nebo mezi částmi makromolekuly), jež podmiňují soudržnost látek. Energie těchto interakcí je značně menší než energie kovalentních vazeb i iontových interakcí v krystalových mřížkách – proto se též označují jako **slabé** ne vazebné interakce nebo **nekovalentní vazby**. Velikost intermolekulárních sil určuje např. skupenský stav látek a ovlivňuje rozpustnost. Jejich biologický význam spočívá v udržování sekundární, terciární příp. kvartérní struktury biopolymerů, stabilitě nadmolekulárních struktur jako jsou biomembrány, ve specifických biologických interakcích (vazba substrátu na enzym, protilátky na antigen, hormonu na bílkovinný receptor) atd.

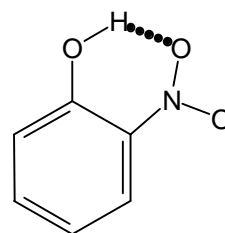
Vodíkové vazby

Nejsilnější z nevazebných interakcí jsou **vodíkové vazby** (vodíkové můstky). Nacházejí se u látek, v nichž je atom vodíku navázán na silně elektronegativní atom – dusík, kyslík nebo fluor. Vysvětlují se silnou polaritou vazeb F—H, O—H a N—H. Vazebný elektronový pár je do té míry posunut k elektronegativnějšímu atomu, že atom vodíku může vytvořit slabou vazbu s volným elektronovým párem atomu další molekuly. Ve vzorcích se vyznačuje tečkováním: $XH \cdots Y$. Energie vazby je větší než u jiných nekovalentních interakcí, dosahuje až několika desítek kJ mol^{-1} . Přítomnost vodíkových vazeb se v určité soustavě výrazně projeví zvětšením mezimolekulových přitažlivých sil.

Vodíkové vazby mohou být **intermolekulární** i **intramolekulární**. Velké množství vodíkových můstků se vytváří mezi C=O a –NH skupinami peptidových řetězců. Jejich tvorba je rozhodující pro vznik sekundárních struktur (α -helix, β -struktura).

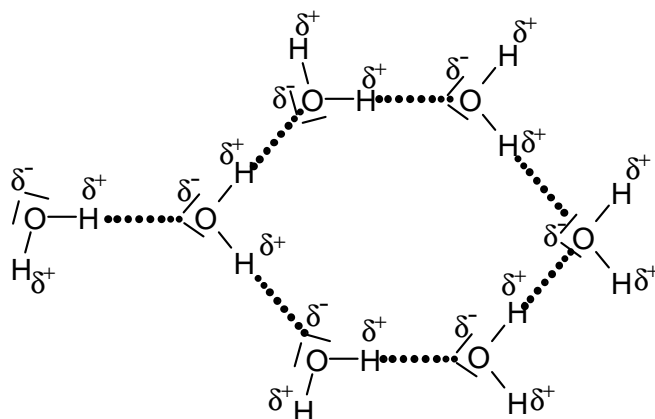


Vodíkové vazby mezi peptidovými řetězci



Intramolekulové můstky v 2-nitrofenolu

Zvláštní význam mají vodíkové můstky pro vlastnosti vody. Protože kyslík v H_2O má dva nevazebné páry elektronů a dva kovalentně vázané vodíky, může každá molekula vody tvořit vodíkové vazby současně až se čtyřmi jinými molekulami. Vznikají tak shluky (klastry) s různým počtem molekul, i s kruhovým nebo prostorovým uspořádáním. V ledu je tetraedrické uspořádání, každá molekula váže čtyři jiné a vznikají jen šestičlenné kruhy, takže krystalická mřížka je poměrně volná (nižší hustota ledu, nárůst objemu).



Tvorba vodíkových můstků mezi purinovými a pyrimidinovými bázemi je principem přenosu, přepisování a překladačného genetického kódu.

Van der Waalovy síly

Označení van der Waalovy síly se používá pro slabé mezimolekulární interakce zahrnující síly **elektrostatické a disperzní**.

Podstatou **elektrostatických interakcí** jsou přitažlivé Coulombovy síly mezi kladným a záporným elektrickým nábojem buď celistvým u ionizovaných skupin nebo parciálním u molekulových dipólů (viz polarita vazby) jak stálých, tak indukovaných.

Interakce ion–ion. Nepovažují se za ně v této souvislosti iontové vazby, které se uplatňují pouze v krystalové mřížce iontových sloučenin. Jde o vznik iontových párů neboli tzv. **solných můstků** v roztocích. Energie těchto interakcí je podstatně nižší, protože je nepřímo úměrná hodnotě dielektrické konstanty rozpouštědla. K tvorbě iontových párů dochází např. při interakci vedlejších aminokyselinových řetězců v bílkovině, typu $\text{COO}^- \cdots \text{NH}_3^+$. Tato interakce má zejména význam pro asociaci podjednotek podílejících se na kvartérní struktuře bílkovin.

Interakce ion–dipól nebo dipól–dipól. Jsou slabší než interakce předcházejícího typu. U polárních látek jsou zodpovědné za jejich nižší těkavost ve srovnání s analogickými sloučeninami nepolárními. Jsou podstatou tvorby solvatačních obalů iontů v polárních rozpouštědlech. Uplatňují se při stabilizaci terciární struktury bílkovin. Na základě jejich existence lze vysvětlit i obecnou rozpustnost polárních látek v polárních rozpouštědlech.

Interakce dipól–indukovaný dipól. V nepolárních molekulách, zvláště obsahují-li snadno polarizovatelné struktury, se v elektrickém poli iontů nebo v těsné blízkosti permanentních dipólů indukuje slabý dipólový moment, vyvolávající odpovídající elektrostatické přitažlivé síly (Debyeovy, indukční efekt).

Disperzní síly se uplatňují u nepolárních látek (uhlovodíky, plynné prvky včetně vzácných plynů). U těchto látek nemajících stálý dipól mohou vést okamžité nerovnoměrnosti v rozložení elektronů ke vzniku dočasných dipólů, jejichž vzájemné působení má za následek přitahování molekul. Energie vazeb vyvolaných van der Waalovými silami je o 2 až 3 řády menší než energie vazeb kovalentních nebo iontových.

Popsané síly se uplatňují ve **fyzikální adsorpci**. Při adsorpci vody na silikagel se uplatňují interakce dipól–dipól, adsorpce plynů na aktivním uhlí je zase příkladem disperzních sil.

Hydrofobní interakce

Hydrofobní interakce je označení pro vazbu vznikající mezi hydrofobními (nepolárními) molekulami látek ve vodném prostředí. Jestliže se hydrofobní látka rozptýlí ve vodné fázi, voda má tendenci rozptýlené molekuly obklopit a vázat se vzájemně vodíkovými můstkami. Jako důsledek vzrůstá její uspořádanost a snižuje se entropie soustavy. Tím, že nepolární částice vytvoří větší shluky (podpořené vzájemnými disperzními interakcemi), neuspořádanost molekul vody opět vzrůstá a pokles entropie je tedy částečně eliminován. Energie vazby jednotlivých interakcí je nepatrná, ale vyskytují-li se ve velkém množství, dosahuje se značné pevnosti. Tento typ interakcí se uplatňuje ve struktuře biomolekul, např. při vytváření biologických membrán a v terciární struktuře bílkovin.

4 Energetika chemických reakcí

Energetická stránka chemických reakcí bývá obvykle sledována ze dvou základních hledisek. První z nich se zajímá o to, jak se v průběhu chemické reakce mění celková energie soustavy, druhé hledisko se zabývá otázkou, které chemické děje jsou uskutečnitelné a které ne. Oblast chemie, která se energetikou chemických procesů zabývá, se nazývá **chemická termodynamika**.

Základní pojmy

Chemický systém je určitá oblast, ve které se odehrává chemická reakce. Systém může být jednoduchý (např. jednoduchá reakční nádoba s reagujícími složkami) nebo složitý (buňka, organismus, část biosféry). Každý systém je ohraničený, tj. je jednoznačně oddělený od okolí. **Izolovaný systém** nevyměňuje s okolím hmotu ani energii. **Uzavřený systém** vyměňuje s okolím pouze energii. **Otevřený systém** vyměňuje s okolím energii i hmotu. Biologické systémy jsou vesměs systémy otevřené, probíhá v nich neustále výměna energie i látek s okolím.

Stavové veličiny určují v daném okamžiku stav systému. K základním stavovým veličinám patří tlak p , objem V a teplota T .

Typy termodynamických pochodů

Pochody, které se uskutečňují při konstantním tlaku se nazývají isobarické, při konstantní teplotě probíhají pochody isotermické, při konstantním objemu pochody isochorické. Většina běžných chemických a biologických pochodů probíhá za konstantního (tj. atmosférického) tlaku, většina biologických dějů též za konstantní teploty. Pochody, při nichž se neúčastní plynné složky, probíhají za konstantního objemu.

Vnitřní energie

Každému uzavřenému systému přísluší za daných podmínek určitá hodnota **vnitřní energie** U . Absolutní hodnota U , která může zahrnovat všechny možné formy energie, není u jednotlivých systémů obecně známa, U je však stavová veličina a při přechodu systému z jednoho stavu do druhého lze měřit její změnu $\Delta U = U_2 - U_1$.

Změna vnitřní energie soustavy v sobě zahrnuje jednak teplo Q uvolněné nebo přijaté soustavou během reakce, jednak energii vydanou nebo přijatou ve formě práce:

$$\Delta U = Q + \Delta w$$

Výše uvedená rovnice je jednou z forem matematického vyjádření **1. věty termodynamické**.

Nejčastější formou práce při chemických reakcích je práce mechanická. Jedná se o práci, kterou soustava vykonává nebo přijímá na úkor změny objemu za konstantního tlaku. K výraznějším změnám objemu může docházet pouze u reakcí probíhajících v plynném stavu nebo jestliže při reakci plynné složky vznikají nebo zanikají. Objemová práce má hodnotu $p\Delta V$. Změnu vnitřní energie při reakci probíhající za konstantního tlaku lze pak vyjádřit vztahem:

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V$$

Entalpie

Pro charakterizaci dějů probíhajících za konstantního tlaku se používá stavová veličina **entalpie H** , která vyjadřuje tepelný obsah soustavy. Změna entalpie ΔH odpovídá teplu, které soustava přijala nebo odevzdala při reakci probíhající za konstantního tlaku:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p$$

Platí tedy $U = \Delta H - p\Delta V$ a odtud pro reakční entalpii lze odvodit:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Není-li žádná z reagujících látek ve skupenství plynném, jsou objemové změny ΔV při reakci nepatrné a člen $p\Delta V$ lze zanedbat. V tom případě se změna vnitřní energie ΔU prakticky shoduje se změnou tepelného obsahu ΔH ($\Delta H \approx \Delta U$).

Podle hodnoty reakčního tepla se rozlišují reakce **exotermní**, při nichž se teplo uvolňuje ($\Delta H < 0$) a **endotermní** ($\Delta H > 0$), při nichž se teplo spotřebovává.

Každou reakci si lze představit jako sled dějů, při němž nejprve zanikají vazby mezi atomy ve výchozích látkách a po té se vytvářejí vazby nové v produktech. K rozštěpení původních vazeb musí být dodáno určité množství energie, které je úměrné jejich pevnosti, při vzniku vazeb nových se naopak energie uvolní. Hodnota ΔH tedy udává rozdíl mezi energií vazeb produktů a reaktantů. Její záporná hodnota znamená, že produkty jsou energeticky výhodnější (vazby jsou v nich pevnější) než reaktanty.

Hodnoty reakčních tepel pro různé reakce, vztažené na standardní stav reaktantů a teplotu 298 K, jsou uváděny v tabulkách. Pro některé typy reakcí je reakční teplo označeno zvláštními názvy, např. teplo slučovací, spalné, rozkladné, rozpouštěcí, skupenské atd.

Standardní slučovací teplo (ΔH_{298}°)_{sluč} je reakční teplo takové reakce, při níž by jeden mol dané sloučeniny vznikl přímým sloučením z prvků za podmínky, že vznikající sloučenina i reagující prvky jsou ve standardních stavech.

Standardní spalné teplo (ΔH_{298}°)_{spal} je reakční teplo takové reakce, při níž se jeden mol dané sloučeniny spálí v nadbytku kyslíku a to za předpokladu, že výchozí látky i produkty reakce jsou ve standardních stavech. Z hlediska výživy jsou významné údaje o energetické hodnotě potravin, které se udávají jako spalné teplo a měří se kalorimetricky.

Termochemické zákony

Entalpie H je stavová veličina, její změna je dána pouze rozdílem entalpie soustavy v počátečním a konečném stavu. Proto hodnota ΔH nezávisí na cestě, jakou je soustava z počátečního do konečného stavu převáděna. Tento princip je zahrnut ve dvou termochemických zákonech (Lavoisierův-Laplaceův a Hessův – viz učebnice biofyziky).

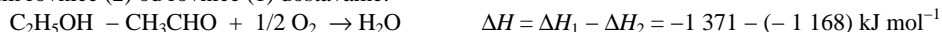
Aplikací těchto zákonů je možno spočítat reakční teplo určité reakce s využitím známých hodnot reakčních tepel reakcí vztažených za předpokladu, že všechny děje se uskuteční při stejné teplotě a tlaku.

Příklad: Vypočítejte reakční teplo pro oxidaci ethanolu na ethanal. Spalné teplo ethanolu je $-1\,371\text{ kJ mol}^{-1}$, spalné teplo ethanalu je -116 kJ mol^{-1} .

Řešení: Rovnice oxidačních pochodů jsou:



Odečtením rovnice (2) od rovnice (1) dostáváme:



a po úpravě:



Hodnota reakčního tepla při oxidaci ethanolu na ethanal je -203 kJ mol^{-1} .

Uskutečnitelnost chemických dějů. Entropie

Hodnoty reakční entalpie informují o tepelném zabarvení reakcí, nikoliv však o tom, zda daná reakce spontánně proběhne. Za **spontánní (samovolné)** děje přitom pokládáme ty děje, které proběhnou bez zásahu z vnějšku. Plyn např. samovolně expanduje z oblasti vyššího tlaku do oblasti s tlakem nižším, rozpuštěná látka difunduje z oblasti s vyšší koncentrací do oblasti s koncentrací nižší, kyslík reaguje s vodíkem za vzniku vody, železo se oxiduje na své oxidy. Samovolné reakce probíhají tak dlouho, až systém dosáhne své největší stability tj. rovnovážného stavu. Otočení směru průběhu těchto reakcí je možné jen po dodání energie z vnějšího prostředí.

Co je hnací silou spontánních chemických a fyzikálních procesů? Je to v prvé řadě již výše zmíněná tendence minimalizovat vnitřní energii systému. Z praxe je však známo, že **spontánně** mohou proběhnout i některé endotermní děje. Je to proto, že se uplatňuje i další kritérium stability a sice snaha dosáhnout co nejnižší uspořádanosti systému za dané teploty. Znamená to, že uspořádané struktury mají tendenci přecházet do stavu s vyšším stupněm nahodilosti. Zvýšení neuspořádanosti v systému nastává např. při přechodu ze skupenství pevného do kapalného nebo plynného, při rozpadu komplexů nebo složitějších molekul, při přechodu z krystalické do amorfnní formy, při zániku elektrických nábojů v částicích, nebo alespoň jejich rozptýlení (delokalizace) atd.

Stav neuspořádanosti systému je popsán stavovou funkcí označovanou jako **entropie S**. Čím je systém neuspořádanější, tím je jeho pravděpodobnost vyšší a tím vyšší má hodnotu entropie. Změna entropie odpovídá ztrátě části tepelné energie do okolí. Je vyjádřena poměrem tepelného obsahu systému a absolutní teploty, při které děj probíhá:

$$\Delta S = \Delta H / T$$

V otevřených systémech, kam patří i živé objekty, je třeba do změn entropie zahrnout i změny entropie okolí, které systém obklopuje:

$$\Delta S = \Delta S_s + \Delta S_i$$

kde ΔS_s je změna entropie systému a ΔS_i změna entropie okolí.

Gibbsova energie (volná entalpie)

Pro děje probíhající v uzavřených soustavách za konstantního tlaku a teploty je definována další stavová veličina zvaná **Gibbsova energie (volná entalpie)**:

$$G = H - TS$$

kteřá zahrnuje vliv obou kritérií, tj. entropie a entalpie, na uskutečnitelnost chemického děje. Změna Gibbsovy energie ΔG zjištěná po proběhnutí reakci je dána rozdílem Gibbsovy energie soustavy ve výchozím stavu (G_1) a hodnotou po dosažení termodynamické rovnováhy (G_2). Za předpokladu, že reakci způsobená změna koncentrací je zanedbatelná platí:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \Delta H - T\Delta S$$

kde ΔH je změna entalpie a ΔS změna entropie mezi počátečním stavem soustavy a za rovnováhy.

Vztah je vyjádřením **2. věty termodynamické**.

Hodnota ΔG odpovídá maximální energii, kterou soustava na základě chemického děje může využít k vykonání neobjemové práce. Výraz $T\Delta S$ vyjadřuje tu minimální část energie, která nemůže být využita jako energie chemická nebo elektrická (na práci), ale jen jako teplo. Hodnota ΔG je tak kritériem spontánnosti reakcí probíhajících za konstantního tlaku a teploty. V izolovaných soustavách mohou samovolně probíhat jen takové reakce (isotermické a isobarické), při nichž klesá volná energie, tedy hodnota ΔG má zápornou hodnotu. Označují se jako **exergonní**. Děje s $\Delta G > 0$ jsou **endergonní** a nemohou v uzavřené soustavě proběhnout v uvedeném směru spontánně.

Každá samovolně probíhající reakce běží tak dlouho, pokud se může snižovat volná energie. Při dosažení rovnovážného stavu klesne ΔG na nulu a reakce se zastaví.

Záporná hodnota ΔG pro daný směr reakce je nutnou podmínkou jejího spontánního průběhu. Není to však podmínka jediná (neznamená to, že reakce nutně proběhne). Kromě jiného např. musí být dosaženo potřebné aktivační energie reaktantů nebo musí být přítomen vhodný katalyzátor, který hodnotu aktivační energie snižuje. Hodnota ΔG nemá žádný přímý vztah k rychlosti průběhu reakce. I soustavy s velmi vysokou zápornou hodnotou ΔG mohou být za určitých podmínek velmi stabilní a jejich reakce probíhají měřitelnými rychlostmi jen za přítomnosti katalyzátorů.

Pro reakce probíhající v uzavřeném systému ze vztahu $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ vyplývá, že:

1. Reakce spojené s poklesem entalpie (exotermní) a současným vzrůstem entropie, mají hodnotu ΔG zápornou a probíhají tedy vždy samovolně. Jsou to typické nevratné reakce, kdy po ustavení rovnováhy je ve směsi naprostá převaha produktů. Patří sem většina rozkladných reakcí.
2. Reakce spojené se vzrůstem entalpie (endotermní) a poklesem entropie nemohou samovolně nikdy proběhnout. Hodnota ΔG je vždy kladná (většina syntéz).
3. Spontánně mohou proběhnout i některé endotermní reakce – bude tomu tak tehdy, je-li tvorba produktů spojena se značným nárůstem entropie a entropický člen $T\Delta S$ bude větší než hodnota ΔH . Vyšší teplota bude podporovat spontánnost těchto pochodů.
4. Rovněž exotermní reakce spojené s poklesem entropie mohou za určitých okolností proběhnout, negativní hodnota ΔH musí převážet hodnotu součinu $T\Delta S$.

Standardní změna Gibbsovy energie

Z tabelovaných hodnot ΔH° a ΔS° lze pro určitou chemickou reakci vypočítat hodnotu standardní změny Gibbsovy energie ΔG° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Tento údaj vyjadřuje změnu ΔG chemické reakce, která nastane, jestliže se soustava z počátečního stavu, v němž aktivita (koncentrace) všech látek (reaktantů i produktů) je jednotková (koncentrace 1 mol^{-1}), dostane do stavu termodynamické rovnováhy, kdy aktivity (koncentrace) reaktantů i produktů odpovídají hodnotě rovnovážné konstanty. Data jsou tabelována pro standardní teplotu, tlak a hodnotu $\text{pH} = 0$. Biochemické reakce probíhají ve zředěných roztocích blízko neutrálního pH . Proto se v biochemii – na rozdíl od fyzikální chemie – definuje standardní stav biologických systémů při $\text{pH} 7$. Změny Gibbsovy energie a rovnovážné konstanty se za takto definovaných podmínek označují čárkou $\Delta G'$, $\Delta G^{\circ'}$ a K' .

Vztah ΔG° a ΔG

Pro soustavy, jejichž složky nemají na počátku reakce jednotkovou koncentraci, se hodnota ΔG odvodí ze vztahu:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

kde R je plynová konstanta, T je absolutní teplota a Q je reakční kvocient, který vyjadřuje aktuální (nerovnovážné) koncentrace reagujících látek.

Pro Gibbsovu energii obecné reakce $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ pak platí:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

kde $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ jsou **výchozí nebo aktuální** koncentrace látek.

Ze vztahu je zřejmá definice ΔG° – jsou-li výchozí koncentrace produktů i reaktantů jednotkové, pak celý poslední člen se rovná nule a $\Delta G = \Delta G^\circ$.

Je třeba zdůraznit, že o tom, zda určitá reakce bude v uzavřené soustavě probíhat spontánně v daném směru, rozhoduje hodnota ΔG nikoli ΔG° . Reakce se silně záporným ΔG° jsou prakticky nevratné, reakce s výrazně pozitivním ΔG° v daném směru neprobíhají, avšak reakce, jejichž ΔG° má nepříliš vysokou kladnou hodnotu mohou při určité koncentraci látek v reakční soustavě probíhat směrem opačným (zprava doleva).

Z výše uvedeného vztahu vyplývá také souvislost mezi hodnotou ΔG° a rovnovážnou konstantou.

Dospěje-li systém do rovnováhy, koncentrace $[A]$, $[B]$, $[C]$ a $[D]$ se stanou rovnovážnými a $Q = K$. Současně ΔG poklesne na nulu. Pak tedy platí:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Energetické spřažení reakcí. Makroergní sloučeniny

Endergonní reakce sice nemohou spontánně proběhnout, jejich průběh však může být umožněn na základě **spřažení** s některou exergonní reakcí s vysokou zápornou hodnotou ΔG . Tento princip se uplatňuje při využívání energie v živých systémech. V buňkách živých organismů existují organické sloučeniny, které mají schopnost ve své struktuře "zachytit a uložit" energii uvolňovanou při exergonních dějích v metabolismu a při dějích, které naopak přísun energie vyžadují, ji rozpadem molekuly opět uvolnit. Tyto látky jsou označovány jako makroergní sloučeniny (sloučeniny s vysokým obsahem energie) a slouží jako jakési "zásobárny energie" v buňkách.

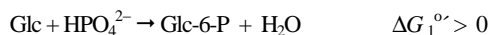
Pojem „sloučeniny s makroergní vazbou“ uváděný ve starších učebnicích by již neměl být v této souvislosti používán, energie uvolňovaná při rozkladu těchto sloučenin nepochází ze štěpení jediné vazby, ale je získána jako důsledek přeskupení vazeb a elektronů v rámci celé molekuly.

Jako přenašeče energie v buňkách slouží především některé organické deriváty kyseliny fosforečné. Nejběžnějším z nich je adenosintrifosfát (ATP), nukleotid složený z adeninu, ribosy a tří molekul kyseliny fosforečné. Vzniká při endergonní reakci adenosindifosfátu (ADP) s kyselinou fosforečnou (fosfátem).

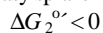


Při zpětném štěpení ATP se energie uložená ve sloučenině opět uvolní a může být využita ve spřažené reakci. Spřažení reakcí se nejčastěji uskutečňuje tak, že spřažené reakce mají společný meziprodukt.

Tvorba glukosa-6-fosfátu, která je počátečním krokem glykolýzy, je endergonní reakcí:



Reakce však při metabolismu může probíhat, protože je např. pomocí enzymu hexokinasy spřažena s exergonní reakcí hydrolyzy adenosin-trifosfátu (ATP).



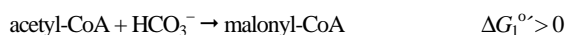
Uvedenou reakci často zapisujeme takto:



Spojovacím článkem obou reakcí je HPO_4^{2-} , který vzniká v průběhu exergonní reakce a pomocí enzymu kinázy je vnášen do molekuly glukosy (fosforylační reakce), která se tím obohatí energií. Spřažení obou reakcí poskytuje systém, v němž celková změna Gibbsovy energie $\Delta G_1^{\circ'} + \Delta G_2^{\circ'}$ má zápornou hodnotu.

Jinou alternativou spřažení je syntéza sloučeniny s vysokým obsahem energie za současného rozkladu jiné makroergní sloučeniny, aniž by štěpená a syntetizovaná sloučenina byly ve vzájemném strukturálním vztahu.

Biosyntéza mastných kyselin je zahájena enzymově katalyzovanou reakcí :



Tato endergonní reakce může v organismu probíhat pouze na základě spřažení se současně probíhajícím exergonickým štěpením:



Reakce probíhá tak, že karboxylátový anion HCO_3^- se nejprve aktivuje navázáním fosfátu uvolněného z ATP (za vzniku fosfokarbonátu $-\text{OCOPO}_3^{2-}$) a pak se pomocí biotinu navázaného na enzym přenáší na pyruvát.

Spřažení je v reakčních systémech realizováno pomocí enzymů a jejich kofaktorů.

Vzájemné spřažení endergonních a exergonních dějů je obecným principem využívání energie v živých systémech. Energie exergonních dějů, které nejsou spřaženy s ději endergonními, se uvolní jako teplo.

O významu ATP pro energetický metabolismus člověka svědčí údaj, že v lidském těle denně zaniká a opět vzniká kolem 140 molů ATP. Kromě ATP mohou jako makroergní sloučeniny fungovat i další purinové i pyrimidinové nukleosidtrifosfáty (GTP, CTP, UTP ad.). Nemají však tak universální použití jako ATP a uplatňují se pouze v některých speciálních reakcích. Buňky obsahují i další metabolity s vysokým obsahem energie. Jsou to zejména některé sloučeniny s fosfoesterovou, fosfoanhydridovou, fosfoamidovou a thioesterovou vazbou. Některé příklady uvádí tab. 4.1.

Tab. 4.1: Sloučeniny s vysokou hodnotou energie

Makroergní fosfát	$\Delta G^{\circ\prime}$ (kJ mol ⁻¹) ^a	Komentář
Fosfoenolpyruvát	-61,9	enolester kys. fosforečné, meziproduct glykolýzy
Karbamoylfosfát	-51,5	smíšený anhydrid (acylfosfát), výchozí látka syntézy močoviny
1,3-Bisfosfoglycerát	-50,2	smíšený anhydrid (acylfosfát), meziproduct glykolýzy
Kreatinfosfát	-43,1	substituovaný amid kys. fosforečné, zdroj energie ve svalu
ATP	-30,5	dvojnásobný anhydrid kys. fosforečné, univerzální zdroj energie
ADP	-27,6	anhydrid kys. fosforečné
Difosfát	-27,6	anhydrid kys. fosforečné
Glukosa-1-fosfát	-20,9	<i>O</i> -glykosid esterového typu, meziproduct metabolismu glukosy

^aEnergie uvolněná při hydrolýze jednoho molu sloučeniny.

Z tabulky je zřejmé, že některé ze sloučenin mají negativnější hodnoty $\Delta G^{\circ\prime}$ ve srovnání s ATP. Tyto látky mohou být v organismu využity k doplňování hladiny ATP při jeho velké spotřebě (a tedy nízké hladině).

Typickým příkladem je využití fosfokreatinu pro krytí potřeby ATP při svalové práci, kdy probíhá reakce:



Tato reakce pokrývá několik sekund energetickou potřebu při intenzivní svalové práci. Naopak v klidu, je-li ATP dostatek, probíhá reakce v opačném směru a slouží k vytvoření zásoby vysokoenergetického fosfokreatinu.

Hlavní cestou vzniku ATP v organismu je však jeho syntéza oxidační fosforylací, která probíhá ve spřažení s respiračním řetězcem v membránách mitochondrií.

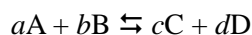
5 Rychlost chemických reakcí

Studiem časového průběhu reakcí a faktory, které jej ovlivňují, se zabývá **reakční kinetika**. Základní vztahy jsou odvozeny ze srážkové teorie reakční rychlosti, která je rozšířena předpokladem o vzniku aktivovaného komplexu. Podle této teorie spolu mohou reagovat jen částice, které se srazí (tj. přiblíží se k sobě na vzdálenost odpovídající chemické vazbě) a mají dostatečnou energii. Při přibližování částic dochází k postupnému oslabování původních vazeb v reaktantech a začínají se vytvářet vazby nové. Vzniká přechodný nestálý celek - **aktivovaný komplex**. Aby se komplex v dalším průběhu přeměnil na produkty, musí být dosaženo určité hodnoty energie, tzv. **aktivační energie**.

Rychlost chemické reakce

Rychlost, kterou se v chemické reakci přeměňují reaktanty na produkty, se nazývá rychlost chemické reakce. Rychlost chemické reakce může být definována buď na základě úbytku koncentrace reaktantů nebo přírůstku koncentrace produktů za časovou jednotku. Jelikož reaktanty v průběhu reakce ubývají, označuje se dle konvence změna jejich koncentrace znaménkem minus, zatímco změna koncentrace produktů, jejichž množství v průběhu reakce narůstá, má znaménko kladné.

Pro obecnou rovnici:



vyjádříme rychlost vztahem:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Slovní formulace takto definované rychlosti zní:

Rychlost chemické reakce je časový úbytek látkové koncentrace výchozí látky nebo přírůstek koncentrace produktu reakce dělený stechiometrickým koeficientem látky v reakční rovnici.

Poněvadž v průběhu reakce se koncentrace reagujících látek neustále mění, mění se zároveň i rychlost reakce. Vztahem $v = dc_x/dt$ je tedy definována okamžitá (aktuální) hodnota reakční rychlosti, vyjádřená na základě změny koncentrace látky X v infinitezimálním časovém úseku dt . Kromě této okamžité rychlosti se někdy vyjadřuje průměrná reakční rychlost, úbytek nebo přírůstek koncentrace látky X v určitém časovém intervalu Δt :

$$v = \frac{\Delta[X]}{\Delta t}$$

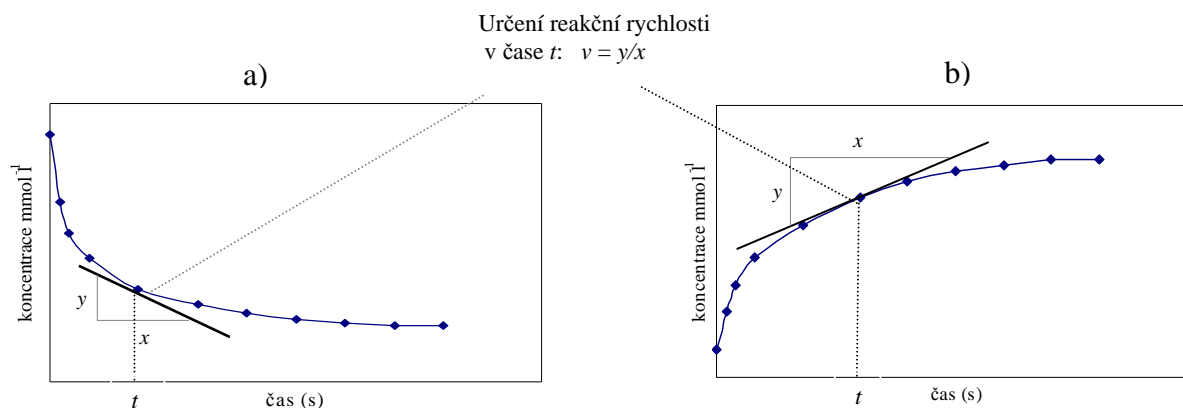
Protože aktuální reakční rychlost je úměrná okamžité koncentraci výchozích látek (kromě reakcí nul-tého řádu), která se v průběhu reakce vždy snižuje, klesá vždy v průběhu reakce i její aktuální rychlost.

Počáteční rychlost chemické reakce

Počáteční rychlost v_0 je rychlost změřená ihned po zahájení reakce. Z výše uvedeného plyne, že je to nejvyšší naměřená hodnota rychlosti v průběhu reakce za dané výchozí koncentrace reaktantů. Její hodnota není ovlivněna úbytkem reaktantů v průběhu reakce. Měření počáteční rychlosti je často využíváno ke zjištění kinetických parametrů reakcí.

Kinetická rovnice a řád reakce

Rychlost chemické reakce se většinou experimentálně zjišťuje na základě sledování změn koncentrace vybrané látky v reakční směsi v průběhu reakce. Výsledky jsou zaznamenávány do grafu závislosti koncentrace na čase, který se označuje jako kinetická křivka. Okamžitá reakční rychlost v čase t se dá určit jako směrnice tečny této křivky v bodě odpovídajícím danému času (obr. 5.1). V praxi není vždy nutné měřit aktuální koncentraci vybrané látky, namísto toho je obvykle měřena změna některé její fyzikální vlastnosti, která je na koncentraci závislá - např. absorbance, optická rotace, parciální tlak nebo radioaktivita.



Obr. 5.1: a) Kinetická křivka vyjadřující změny koncentrace reaktantu v závislosti na čase
b) Kinetická křivka vyjadřující změny koncentrace produktu v závislosti na čase

Závislost reakční rychlosti na koncentraci reaktantů zjištěná z experimentálních dat je vyjádřena **kinetickou rovnicí**. Obecný tvar kinetické rovnice je

$$v = k [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta$$

Hodnoty α a β jsou tzv. dílčí reakční řády, obecně nejsou totožné s koeficienty a a b ve stechiometrické rovnici reakce a získávají se výhradně z experimentálních měření. Součet stechiometrických koeficientů $\alpha + \beta$ se označuje jako **řád reakce**.

Reakce, jejíž kinetická rovnice má tvar $v = k [\text{A}]$, je reakce **1. řádu**, reakce popsaná kinetickou rovnicí $v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]$, je reakcí **2. řádu** atd. Řád reakce nemusí nabývat celistvých hodnot, např. pro reakci, jejíž kinetická rovnice má tvar $v = k [\text{A}]^{0,5} [\text{B}]$, bude řád reakce mít hodnotu 1,5.

Kromě řádu se při popisu průběhu chemických reakcí používá termín **molekularita reakce**. Je to číslo, které udává kolik částic se musí srazit, aby došlo k reakci. Nejpravděpodobnější a tedy nejběžnější je srážka dvou částic, což odpovídá bimolekulární reakci (molekularita je 2). Molekularita a řád reakce nabývají často shodných hodnot, avšak neměly by být směřovány – molekularita se týká mechanismu reakce, zatímco řád je empirickou hodnotou získanou z experimentálních dat při stanovení kinetické rovnice.

Rychlostní konstanta

Konstanta k v kinetické rovnici se nazývá rychlostní konstanta. Udává rychlost reakce při jednotkových koncentracích reagujících látek a za daných podmínek. Její závislost na teplotě a hodnotě aktivační energie pro příslušnou reakci je vyjádřena Arrheniovou rovnicí:

$$k = A e^{-E_A/RT}$$

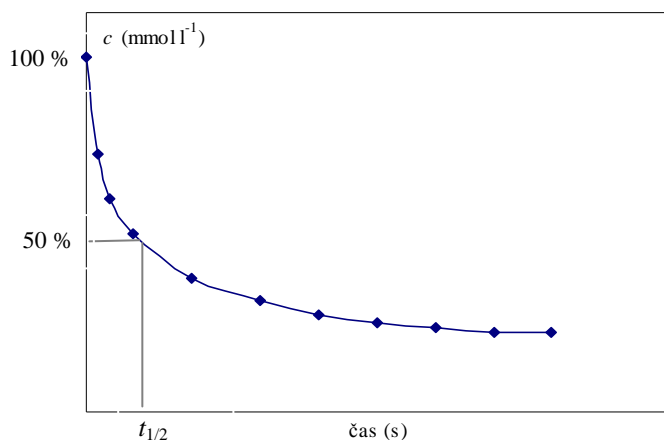
kde A je srážkový faktor, E_A aktivační energie.

O teplotní závislosti k (a tím i o rychlosti celé reakce) rozhoduje hodnota exponentu E_A/RT . Vzroste-li teplota, klesá hodnota tohoto exponentu a rychlost reakce vzroste.

Vliv teploty na rychlost chemické reakce lze vysvětlit srážkovou teorií. U všech reakcí, nezávisle zda jsou exotermní nebo endotermní, vyvolá zvýšení teploty zvýšení energie reaktantů, které vede ke zvýšení počtu účinných srážek mezi částicemi a tím zvýšení reakční rychlosti. Zvyšování teploty je ovšem limitováno hodnotou, při níž nejsou reagující molekuly již stálé. Toto má význam zejména při reakcích probíhajících v biologických systémech, kdy zvýšená teplota vede k denuraci proteinů či rozkladu látek.

Poločas reakce

Poločas reakce je čas, který je potřebný k tomu, aby se koncentrace reaktantu v průběhu chemické



reakce snížila na polovinu. Matematicky lze dokázat, že poločas reakce 1. řádu je nezávislý na počáteční koncentraci látky, zatímco u reakcí nultého a druhého řádu je na koncentraci závislý.

Biologický nebo eliminační poločas léčiv, metabolitů nebo přirozených látek v organismu je definován jako čas potřebný k tomu, aby hladina látky v organismu poklesla na polovinu počáteční hodnoty. Znalost hodnoty biologického poločasu má velký význam pro preskripci dávkování léčiv.

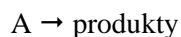
Obr. 5.2: Odvození poločasu reakce

Reakce 0. řádu

Tyto reakce jsou zvláštním typem dějů, u nichž za určitých podmínek a v uzavřeném systému po jistou dobu od zahájení reakce rychlost děje nezávisí na koncentraci výchozí látky (nebo výchozích látek). V biochemii se s nimi setkáváme často u enzymově katalyzovaných pochodů za vysokých koncentrací substrátu, kdy enzym je substrátem plně vysycen, nebo u přenašečového transportu přes membrány a jiných saturovatelných dějů. Kinetická rovnice má tvar $v = k [A]^0 = k$. Rychlost děje je konstantní, nezávisí na vysoké koncentraci látky A do té doby, dokud se reakcí nesníží její koncentrace natolik, že začne být rozhodující. Pak se reakce začne řídit kinetikou prvního nebo vyššího řádu. Kinetická křivka má charakter přímky (obr. 5.3).

Reakce 1. řádu

Reakce, které se řídí kinetikou 1. řádu jsou poměrně vzácné. Jsou popsány obecnou rovnicí:



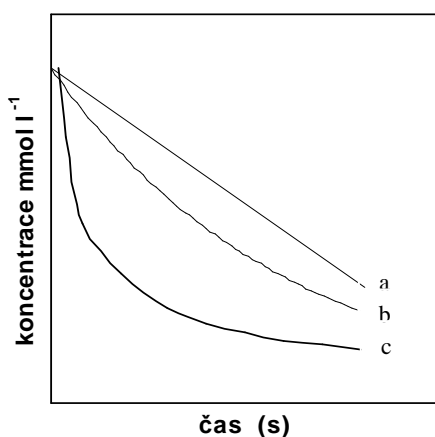
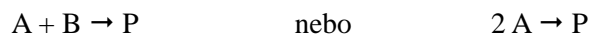
Nejčastěji se jedná o rozkladné reakce např. $\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}$, radioaktivní rozpady ${}^3_1\text{H} \rightarrow {}^3_2\text{He} + \beta^-$, izomerizační reakce a přesmyky v organické chemii, a v biochemii pak enzymově katalyzované jedno-substrátové reakce probíhající při nízkých koncentracích substrátu. U řady reakcí vyššího řádu lze však upravit reakční podmínky tak, aby probíhaly podle kinetiky 1. řádu.

Kinetická rovnice reakce 1. řádu má tvar $v = k [A]$, což znamená, že aktuální rychlost této reakce je vždy přímo úměrná koncentraci reaktantu A. Ve stejném časovém intervalu zreaguje vždy konstantní podíl látky A, takže koncentrace [A] i rychlost se s časem exponenciálně zmenšuje.

Kinetická křivka má odpovídající tvar exponenciály. Okamžitou rychlost v čase t z ní lze určit ze směrnice tečny vedené ke křivce v průsečíku s časovou souřadnicí (obr. 5.1 a 5.3).

Reakce 2. řádu

Tyto reakce patří k nejběžnějším. Jejich obecná rovnice má tvar:



Kinetické rovnice pro oba uvedené typy jsou $v = k [A] [B]$ a $v = k [A]^2$. Reakční rychlost je úměrná součinu koncentrací obou látek, nebo druhé mocnině koncentrace látky A. Zvolíme-li koncentraci jednoho z reaktantů dostatečně vysokou, aby jeho úbytek neovlivňoval reakční rychlost, bude se reakce řídit kinetikou 1. řádu.

Obr. 5.3: Kinetické křivky pro reakci:

- a) 0. řádu
- b) 1. řádu
- c) 2. řádu

Faktory ovlivňující rychlost chemické reakce

O vlivu teploty na rychlost chemické reakce je pojednáno v odstavci o rychlostní konstantě. Vliv tlaku se projeví pouze u reakcí probíhajících v plynné fázi. Zvýšení tlaku v tomto případě vyvolá zvýšení reakční rychlosti, poněvadž vede ke snížení objemu a tím zvýšení koncentrace reaktantů.

U reakcí, při nichž se jeden nebo více reaktantů nachází v tuhé fázi, závisí reakční rychlost i na velikosti reagujících částic, čím jsou částice menší, tím je rychlost vyšší. To souvisí s velikostí účinného povrchu, na kterém může docházet k interakci reaktantů. Čím jsou částice menší, tím větší povrch mají k dispozici a tím snadněji a rychleji reagují.

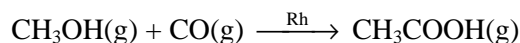
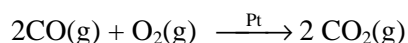
V heterogenních soustavách závisí rychlost reakce i na dalších faktorech, jako je např. rychlost odstraňování produktů nebo přísunu reaktantů.

Katalyzátory a inhibitory

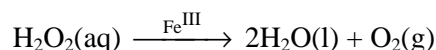
Katalyzátory jsou definovány jako látky, které mění rychlost chemické reakce, samy však z reakce vycházejí nezměněny. Pozitivní katalyzátory rychlost reakce zvyšují, inhibitory (negativní katalyzátory) rychlost snižují. Působí v nepatrných koncentracích a jejich účinek je zpravidla specifický, to znamená, že určitý katalyzátor má schopnost katalyticky působit jen v určité reakci.

Podle toho, v jaké fázi katalyzátor působí, rozlišujeme **homogenní katalýzu** (katalyzátor i reaktanty jsou v téže fázi, nejčastěji v roztoku) a **heterogenní katalýzu** (katalyzátor je obvykle tuhá látka, reaktanty v plynné nebo kapalné fázi).

Příkladem heterogenní katalýzy je urychlení průběhu některých organických reakcí za přítomnosti jemně rozptýleného kovu (Pt, Rh, Zn). Katalyzované reakce se uskutečňují na povrchu katalyzátoru.



Jako příklad homogenní katalýzy lze uvést rychlý rozklad peroxidu vodíku ve vodném roztoku za přítomnosti iontů Fe^{3+} :



Mechanismus, kterým katalyzátory působí, je velmi složitý a ne vždy zcela objasněný. Ve většině případů pozitivní katalyzátory snižují energetickou bariéru, kterou je třeba v průběhu reakce překonat, v jiných případech se předpokládá, že působením katalyzátorů se zvýší počet účinných srážek mezi reaktanty (zvýší se hodnota frekvenčního faktoru A v Arrheniově rovnici). Obecně lze říci, že katalyzátory mění sled reakcí nebo charakter meziproductů při přeměně reaktantů na produkty.

Velmi účinnými katalyzátory biochemických procesů jsou enzymy. Jsou to látky bílkovinné povahy často spolupracující s nízkomolekulárními látkami zvanými kofaktory. V trojrozměrné prostorové struktuře enzymu se uspořádáním postranních skupin aminokyselin vytváří tzv. katalytické místo, do něhož se specificky váže reaktant (při biochemických pochodech nazývaný substrát). Obecně pojímaným modelem o katalytickém působení enzymů je přitom představa "indukovaného přizpůsobení". Podle této představy přiblížení substrátu ke katalytickému místu indukuje konformační změny v bílkovinné molekule enzymu a tím se dostávají postranní řetězce aminokyselin do správné prostorové orientace, vhodné pro vazbu substrátu a katalýzu. Tak jako při působení jiných katalyzátorů dochází k výraznému snížení Gibbsovy aktivační energie katalyzované reakce a přeměna na produkt pak může proběhnout za mírných podmínek v organismu, ačkoliv při nepřítomnosti enzymu by za daných podmínek neprobíhala. Poněvadž výsledkem vazby substrátu na enzym je zvýšení koncentrace v určité oblasti roztoku, lze enzymovou katalýzu pokládat spíše za heterogenní.

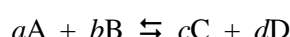
6 Chemická rovnováha

Chemické reakce v uzavřeném systému probíhají do ustavení chemické rovnováhy, tzn. do takového stavu soustavy, v němž se nemění její složení. I když v soustavě nadále probíhají chemické děje, jejich účinky se navzájem ruší.

Rovnovážný stav, rovnovážná konstanta

Rovnovážný stav uzavřené soustavy po proběhnutí chemické reakce kvantitativně popisuje rovnovážná konstanta K . Hodnota této konstanty je za dané teploty (a u soustav složených z plynných složek též za daného tlaku) pro danou reakci vždy stejná.

Pro obecnou reakci:



kteřá je zahájena smícháním látek A a B, bude platit:

- na počátku reakce bude probíhat tvorba produktů C a D rychlostí $v_1 = k_1[A]^a[B]^b$. Rychlost v_1 bude zpočátku maximální, s ubývajícím množstvím reaktantů bude klesat.
- vznikající produkty budou podléhat zpětně přeměně na reaktanty rychlostí $v_2 = k_2[C]^c[D]^d$. Rychlost v_2 bude s přibývajícím množstvím produktů vzrůstat.
- v okamžiku, kdy se rychlost vzniku produktů v_1 vyrovná rychlosti v_2 jejich rozpadu na reaktanty, se v systému ustaví rovnováha.

Z kinetických rovnic lze odvodit, že za rovnováhy bude platit $k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$ a odtud:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

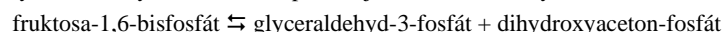
Uvedená rovnice se nazývá zákon chemické rovnováhy nebo vztah **Guldbergův-Waageův**. Slovní formulace zní: **Součin koncentrací reakčních produktů umocněných stechiometrickými koeficienty dělený součinem koncentrací výchozích látek umocněných stechiometrickými koeficienty je v rovnovážném stavu konstantní veličinou.**

K_c je tzv. koncentrační rovnovážná konstanta zanedbávající rozdíl mezi koncentracemi a aktivitami. Skutečný stav přesněji vyjadřuje termodynamická rovnovážná konstanta K_a odvozená z aktivit reagujících látek (namísto koncentrací jsou do vztahu pro rovnovážnou konstantu dosazeny aktivity). Ve většině dalších úvah budeme tento rozdíl zanedbávat. V dalším textu uváděná rovnovážná konstanta K je tedy ve skutečnosti K_c nebo K_p (u plynů).

Podle zavedené konvence je K bezrozměrná veličina. Z hodnoty rovnovážné konstanty lze usuzovat na stav reakční soustavy v rovnováze:

- jestliže $K > 1$, převažují v reakční směsi za rovnováhy produkty
- je-li $K < 1$, jsou za rovnováhy v převaze reaktanty
- reakce s hodnotami K blízkými 1, se označují jako typické vratné reakce
- je-li hodnota K velmi vysoká, znamená to, že za rovnováhy jsou prakticky všechny reaktanty přeměněny na produkty – takové reakce se někdy označují jako nevratné (ireversibilní)
- naopak, je-li hodnota K velmi nízká, reakce v zapsaném směru prakticky neprobíhá. Favorizována je pak reakce probíhající v opačném směru.

Rovnovážná konstanta enzymově katalyzované reakce probíhající v uzavřeném systému:



má hodnotu $8,9 \cdot 10^{-5}$. Které látky převažují v reakční směsi za rovnováhy ?

Řešení: Pro rovnovážnou konstantu dané reakce platí:

$$K_c = \frac{[\text{glyceraldehyd-3-fosfát}][\text{dihydroxyaceton-fosfát}]}{[\text{fruktosa-1,6-bisfosfát}]} = 8,9 \cdot 10^{-5}$$

Z hodnoty K_c lze usoudit, že za rovnováhy převažuje v reakční směsi fruktosa-1,6-bisfosfát.

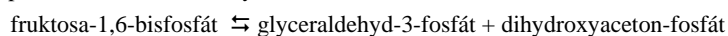
Reakční kvocient

Z hodnoty rovnovážné konstanty a známých okamžitých (aktuálních) nebo výchozích koncentrací látek v uzavřené reakční soustavě lze rovněž předvídat směr průběhu reakce, kterým bude dosažena rovnováha. V takovém případě je vhodné spočítat tzv. reakční kvocient Q . Pro jeho výpočet se použije stejný vztah jako pro výpočet rovnovážné konstanty, místo rovnovážných koncentrací se však dosadí aktuální, nejčastěji výchozí koncentrace látek v reakční soustavě

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Je-li vypočtená hodnota $Q < K$, znamená to, že poměr mezi součinem koncentrace produktů a reaktantů je menší než za rovnováhy a reakce bude probíhat ve směru zleva doprava ($A + B \rightarrow C + D$) až do dosažení rovnováhy (až se hodnota Q vyrovná K). Opačně, v případě, že $Q > K$, koncentrace produktů je vyšší než odpovídá rovnováze a reakce bude probíhat ve směru zprava doleva ($A + B \leftarrow C + D$).

Odvoďte, v jakém směru proběhne v uzavřeném systému reakce:



jestliže koncentrace všech reagujících látek na počátku reakce je $0,1 \text{ mol l}^{-1}$.

Řešení:

$$Q = \frac{[\text{glyceraldehyd-3-fosfát}][\text{dihydroxyaceton-fosfát}]}{[\text{fruktosa-1,6-bisfosfát}]} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{0,1} = 0,1$$

Hodnota $Q > K_c$, reakce bude proto probíhat ve směru zprava doleva (syntéza fruktosa-1,6-bisfosfátu) tak dlouho, dokud se neustaví rovnováha (reakční kvocient se shoduje s K_c).

Stupeň konverze látky

Stupeň konverze látky je podíl množství látky, které zreagovalo a jejího výchozího množství. Vyjadřuje se v %.

Faktory ovlivňující rovnovážný stav

Rovnovážný stav soustavy může být porušen vnějšími zásahy: přidavkem nebo odebráním některé ze složek soustavy, změnou teploty (zahřátím nebo ochlazením) a u některých reakcí plynných látek změnou tlaku soustavy. Vyvedení soustavy z rovnováhy v každém z těchto případů vyvolá děje směřující k ustavení nového rovnovážného stavu a podle obecného principu akce a reakce (Le Chatelier) tyto děje směřují ke zrušení účinku vnějšího zásahu.

Zvýšení nebo snížení koncentrace

Zvýšení nebo snížení koncentrace reagujících látek (za konstantní teploty a tlaku) vyvolá změnu reakčních rychlostí v_1 a v_2 , hodnoty rychlostních konstant k_1 a k_2 , a tedy ani hodnota rovnovážné konstanty se však nemění. Reakce proběhne v jednom nebo druhém směru do ustavení nové rovnováhy **se změněnými rovnovážnými koncentracemi, ale nezměněnou rovnovážnou konstantou**. Vliv změny koncentrace reaktantu nebo produktu na pozici rovnováhy lze odvodit ze vztahu:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Zvýšíme-li např. koncentraci reaktantu A v reakční soustavě, součin $[A][B]$ se zvýší. Aby hodnota K zůstala zachována, koncentrace produktů $[C]$ a $[D]$ musí rovněž stoupnout. Část reaktantů A a B tedy zreaguje na produkty C a D.

Změna teploty

Změna teploty změní obecně rychlost obou reakcí udržujících rovnováhu, změní se hodnoty rychlostních konstant k_1 a k_2 , a tedy i hodnota rovnovážné konstanty. Pozice rovnováhy se při zvýšení teploty mění ve prospěch látek, které vznikají endotermním pochodem.

Změna tlaku

Změna tlaku vede ke změně ve složení rovnovážné soustavy, jestliže některé reaktanty nebo produkty jsou plyny a to jen v případě, že v reakci se zvyšuje nebo snižuje počet zúčastněných molekul plynů. Zvýšení tlaku podporuje směr vratné reakce, ve kterém se počet molekul plynných reaktantů snižuje, hodnota rovnovážné konstanty se nemění.

Ustálený stav

Pravé rovnováhy se mohou uskutečňovat jen v uzavřených systémech. Živé organismy se však chovají jako otevřené systémy tj. vyměňují s okolím jak energii, tak látky a zdánlivě rovnovážné stavy, které se v těchto systémech ustavují, mají odlišný charakter. Jednotlivé metabolické dráhy jsou udržovány v ustáleném stavu tím, že aktivity enzymů zaručují stálou rychlost přeměny substrátů a tím se vytváří stacionární koncentrace meziproduktů. Jestliže systém v daném okamžiku přijímá i vydává totéž množství látek a energie, koncentrace látek uvnitř systému se nemění a nastává **ustálený (stacionární) stav**.

7 Disperzní soustavy

Disperzní soustavy jsou systémy, ve kterých jsou částice jedné nebo více látek rovnoměrně rozptýlené (dispergované) ve formě malých částic v dispergující fázi (disperzním prostředí), která tvoří převážující část soustavy.

Rozdělení disperzních soustav

Disperzní soustavy lze rozdělovat podle počtu fází, které ji tvoří, na jednofázové (homogenní) nebo vícefázové (heterogenní). Jiným kritériem je dělení podle skupenského stavu dispergované a dispergující fáze:

Tab. 7.1: Rozdělení heterogenních disperzních soustav podle skupenského stavu fází

Disperzní fáze	Dispergovaná fáze		
	Tuhá	Kapalná	Plynná
Tuhá	tuhá směs	tuhá emulze	porézní materiál ^a
Kapalná	suspenze	emulze	pěna
Plynná	kouř	aerosol	plynná směs

^aNapř. houby, pemza, frity apod.

Na základě velikosti dispergovaných částic pak rozlišujeme tři typy disperzních soustav (viz též tab. 7.2):

Analytické disperzní soustavy (pravé roztoky): dispergované částice (malé molekuly, atomy, ionty) mají velikost pod 1 nm. Jedná se o roztoky nízkomolekulárních sloučenin, např. NaCl, glukosy. Dispergované částice lze prokázat v disperzní soustavě pouze analytickými metodami.

Koloidně-disperzní soustavy (koloidní soustavy, koloidy): dispergované částice mají rozměry menší než je průměrná vlnová délka viditelného světla (500 nm) a větší než 1 nm. Dispergované částice samovolně nesedimentují, neprocházejí semipermeabilními membránami a jsou viditelné pouze v ultramikroskopu a v elektronovém mikroskopu. Koloidně-disperzní soustavy představují roztoky nízkomolekulárních látek, které se shlukují do větších celků, tzv. micel (hovoříme o micelárních koloidech), nebo roztoky makromolekul ($M_r > 5000$).

Hrubé disperzní soustavy: dispergované částice jsou větší než 500 nm, lze je spatřit běžným mikroskopem, stáním samovolně sedimentují. Patří sem suspenze a emulze.

Mezi uvedenými disperzními soustavami není ostrá hranice, ale plynulý přechod. Pro každou soustavu jsou charakteristické určité fyzikálně-chemické vlastnosti.

Tab. 7.2: Vlastnosti disperzních soustav, dané velikostí dispergovaných částic

Charakteristika	Pravý roztok ^a	Koloidní disperze	Hrubá disperze
Typický příklad	roztok glukosy	krevní plazma	bahno
Velikost částic	< 1 nm ^b	1 – 500 nm ^c	> 500 nm
Viditelnost částic	ne	elektron. mikroskop	opt. mikroskop
Sedimentace částic	ne	při ultracentrifugaci	ano
Difuze	rychlá	pomalá	nemá význam
Koligativní vlastnosti	významné	málo významné	nevýznamné
Transparentnost	ano	ne (opalescence)	ne (zákal)
Důkaz částic	analyt. metody	elektron. mikroskop	opt. mikroskop

^aAnalytická disperze

^bIonty, malé molekuly

^cMakromolekuly (např. bílkoviny)

Pravé roztoky

Jako roztoky označujeme homogenní (jednofázové) disperzní soustavy. Dispergovanou látkou je rozpuštěná látka (solut) a disperzním prostředím rozpouštědlo (solvent). Solut může být plyn, kapalina nebo tuhá látka. Rozpouštědlem je většinou složka systému, která v roztoku převládá. Roztokem v užším slova smyslu je označována homogenní soustava, kde rozpouštědlem je kapalina.

Složení roztoků

Složení roztoků vyjadřuje množství rozpuštěné látky v určitém množství (objemu nebo hmotnosti) roztoku nebo rozpouštědla. Složení roztoků lze vyjádřit několika způsoby (viz tab. 7.3).

Tab. 7.3: Vyjadřování složení roztoků (látky B)

Veličina	Symbol	Definice ^a	Jednotky
Látková koncentrace	c_B	n_B/V	mol l ⁻¹ , mmol l ⁻¹
Hmotnostní koncentrace	ρ_B	m_B/V	g l ⁻¹ , mg l ⁻¹
Hmotnostní zlomek	w_B	m_B/m	kg kg ⁻¹ , g g ⁻¹
Objemový zlomek	φ_B	V_B/V	l l ⁻¹ , ml ml ⁻¹
Molalita	c_{mB}	n_B/m_t	mol kg ⁻¹

^a V objem roztoku, m hmotnost roztoku, m_t hmotnost rozpouštědla

Látková koncentrace (molární koncentrace, molarita) udává látkové množství rozpuštěné látky (n_B) v jednotkovém objemu roztoku (V). Látková koncentrace látky B se označuje symbolem c_B , $c(B)$ a nebo $[B]$.

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

V praxi nejčastěji vyjadřujeme látkovou koncentraci v jednotkách mol l^{-1} nebo jejích zlomcích (mmol l^{-1} , $\mu\text{mol l}^{-1}$). V anglosaské odborné literatuře se jednotka mol l^{-1} označuje symbolem M, tedy např. roztok NaOH o koncentraci $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ lze vyjádřit jako 0,5M-NaOH.

Složení roztoku vyjádřené látkovou koncentrací závisí na teplotě (ve vztahu pro výpočet je objem roztoku, který se mění s teplotou). Látková koncentrace vodných roztoků se zvyšující se teplotou klesá. Roztoky o stejné látkové koncentraci obsahují v daném objemu stejný počet molekul nebo iontů rozpuštěné látky.

V klinické biochemii se rozložení iontů v tělesných tekutinách (iontogramy) vyjadřuje pomocí **chemických ekvivalentů**. Chemickým ekvivalentem se rozumí takové látkové množství, které je ekvivalentní 1 molu protonů nebo elektronů. Např. koncentrace Ca^{2+} v séru $2,5 \text{ mmol l}^{-1}$ odpovídá 5 mmol chemických ekvivalentů v 1 litru. Je to proto, že $2,5 \text{ mmol Ca}^{2+}$ může být formálně nahrazeno 5 mmol protonů. Obdobně 1 mol SO_4^{2-} odpovídá 2 molům chemických ekvivalentů, 1 mol PO_4^{3-} 3 molům chemických ekvivalentů atd. Dříve se namísto chemických ekvivalentů používala jednotka val. Koncentrace vyjádřená ve val l^{-1} se označovala jako *normální* (zkráceně normalita, N).

Molalita látky B v roztoku (c_{mB}) udává látkové množství rozpuštěné látky (n_B) vztažené na jednotkovou hmotnost rozpouštědla (m_r). Jednotkou molality je mol kg^{-1} . Molalita nezávisí na teplotě, protože hmotnost rozpouštědla není teplotou ovlivněna.

$$c_{mB} = \frac{n_B}{m_r}$$

Hmotnostní koncentrace (ρ_B) udává hmotnost rozpuštěné látky B (m_B) v jednotkovém objemu roztoku (V). Hmotnostní koncentrace se používá především není-li známá M_r , např. při vyjádření koncentrace celkových proteinů v krevním séru. Hmotnostní koncentrace v roztocích se vztahuje většinou na 1 litr, např. obsah iontů v minerálních vodách je udáván v mg l^{-1} , nejvyšší přípustná koncentrace toxických látek v odpadních vodách v $\mu\text{g l}^{-1}$. Koncentrace v plynných směsích se vztahuje na 1 m^3 .

$$\rho_B = \frac{m_B}{V}$$

Hustota (symbol ρ bez indexu) udává hmotnost látky (např. roztoku) dělenou jejím objemem, $\rho = m/V$.

Hmotnostní zlomek (w_B) je definován poměrem hmotnosti rozpuštěné látky (m_B) k celkové hmotnosti roztoku (m). Hmotnost látky i hmotnost roztoku se dosazuje ve stejných jednotkách. Vyjádření složení roztoků hmotnostním zlomkem nezávisí na teplotě.

$$w_B = \frac{m_B}{m}$$

Hmotnostní zlomek se často vyjadřuje v **hmotnostních procentech**, kdy údaj udává hmotnost látky v gramech, které jsou rozpuštěny ve 100 g roztoku (hmotn. %, % w/w).

$$w_B = 100 \frac{m_B}{m} \%$$

Nízké koncentrace látek ve vzorku lze vyjádřit v **promile** (tisíciny uvažovaného celku, např. hmotnost složky v gramech v 1 kg vzorku), 1 ‰ = 0,1 %:

$$w_B = 1000 \frac{m_B}{m} \text{‰} \qquad w_B = 10^6 \frac{m_B}{m} \text{ppm}$$

Velmi nízké koncentrace (mg látky v 1 kg vzorku) se vyjadřují v tzv. ppm (parts per million, tj. miliontina celku). Tento způsob se používá při vyhodnocování stupně znečištění, např. ovzduší, vod.

Objemový zlomek (φ_B) je poměrem objemu rozpuštěné látky k celkovému objemu roztoku. Používá se pro vyjadřování složení směsí kapalin a plynů.

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} \qquad \varphi_B = 100 \frac{V_B}{V} \% = 10^6 \frac{V_B}{V} \text{ppm}$$

Objem složky B (V_B) i celkový objem směsi (V) musí být měřeny za stejných podmínek (teplota, tlak) a do vztahu je dosazujeme ve stejných jednotkách. Objemový zlomek, podobně jako hmotnostní zlomek, můžeme udávat v procentech (obj. %, % v/v) nebo v ppm.

Uvádí-li se složení roztoků nebo směsí zlomkem a není přitom uveden symbol příslušné veličiny (tj. w nebo φ) a rozpouštěná látka je v čistém stavu pevná, pak se jedná o hmotnostní zlomek/procenta, naopak je-li rozpouštěná látka v čistém stavu kapalná/plynná jedná se o objemový zlomek/procenta. Např. 12 % alkoholu ve vínu značí, že v 1 litru vína je 120 ml ethanolu, tedy objemová procenta. Naproti tomu 0,9% roztok chloridu sodného udává hmotnostní procenta.

Rozpustnost látek

Při rozpouštění dochází k rozptylu částic rozpouštěné látky v rozpouštědle. Přitom se přerušují síly, které udržují částice v organizovaném pevném/kapalném stavu, a dochází k solvataci rozpouštěných částic. Například při rozpouštění pevné látky "vytrhávají" molekuly rozpouštědla vlivem přitažlivých sil a tepelného pohybu molekuly nebo ionty rozpouštěné látky z krystalové struktury a obklopují je opačně nabitými konci – solvují je (ve vodě hydratují). Celý proces rozpouštění je doprovázen tzv. **rozpouštěcím teplem**, které roztok z okolí pohltí (ochladí se), nebo jej do okolí uvolní (ohřeje se). Při rozpouštění pevných látek dochází většinou k ochlazení roztoku (endotermní děj). Někdy se pohltí takové množství tepla z okolí, že se čerstvě připravených roztoků používá jako **mrazících směsí**, např. při smíchání drceného ledu (0 °C) a NaCl v hmotnostním poměru 3 : 1 se směs ochladí až na -21 °C.

Síly působící mezi molekulami rozpouštědla a částicemi rozpouštěné látky závisí na jejich chemické povaze. U nepolárních, příp. málo polárních látek a rozpouštědel to bývají síly van der Waalsovy, u polárnějších se mohou uplatňovat vodíkové můstky. Iontové sloučeniny se nejlépe rozpouštějí v polárních rozpouštědlech (voda), kde se uplatňují elektrostatické interakce ion-dipól. Při rozpouštění polárních látek v polárních rozpouštědlech dochází k disociaci (viz též kap. 9).

Pravé roztoky vznikají samovolným rozpouštěním jedné látky v druhé. Schopnost látek rozpouštět se v daném rozpouštědle (**rozpuštěnost látek**) závisí na chemické povaze rozpouštěné látky a rozpouštědla, na teplotě a u plynů též na tlaku. Dobře se rozpouští látky v rozpouštědlech přibližně stejné polarizity (*similia similibus solvuntur*), např. polární látky ve vodě. Proto dělíme rozpouštědla podle jejich polarizity na rozpouštědla polární a nepolární. Kvantitativní mírou polarizity rozpouštědla je dipólový moment jeho molekul – viz kap. 3.

Mezi nejběžnější polární rozpouštědla patří voda, z nepolárních rozpouštědel lze uvést např. hexan, benzen, diethylether, tetrachlormethan. V obou typech rozpouštědel se rozpouští sloučeniny, které obsahují v molekule jak polární tak nepolární část (např. hydroxyderiváty, karboxylové kyseliny, aminy). U vyšších alkoholů, aminů nebo karboxylových kyselin, kde nepolární část molekuly převažuje, se zvyšuje rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech a klesá v rozpouštědlech polárních. Organické sloučeniny obsahující –OH nebo –NH₂ skupinu se rozpouštějí v rozpouštědlech, s jejichž molekulami mohou vytvářet vodíkové vazby, např. ve vodě, alkoholech.

Množství rozpouštěné látky je v termodynamické rovnováze s nerozpouštěnou látkou v čistém stavu. Rozpuštěnost látek se udává různým způsobem, nejčastěji jako maximální množství látky, které se při dané teplotě rozpustí v určitém množství rozpouštědla (např. g látky na 100 g rozpouštědla) za vzniku **nasyceného** roztoku. Jeho složení závisí především na teplotě a na přítomnosti jiných složek. Rozpuštěnost málo rozpustných látek je dána tzv. **součinem rozpustnosti** (kap. 10). Rozpuštěnost tuhých látek závisí na typu rozpouštědla a na teplotě, rozpustnost plynů závisí též na tlaku.

Rozpuštěnost pevných látek

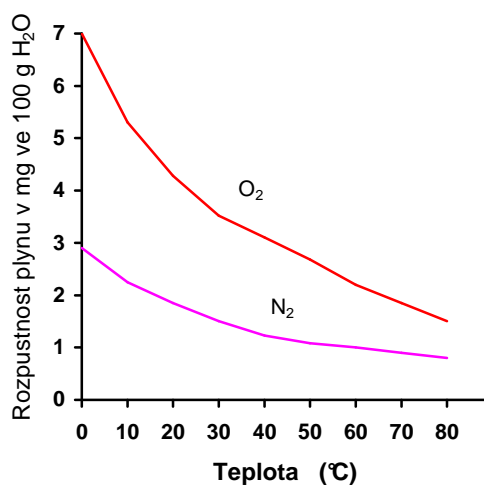
Rozpuštěnost pevných látek značně závisí na jejich rozpouštěcím teple a teplotě. Rozpuštěnost látek, které při rozpouštěním v daném rozpouštědle pohlcují teplo, se s rostoucí teplotou zvyšuje. Naopak u látek, které při rozpouštěním teplo uvolňují, rozpustnost v daném rozpouštědle s rostoucí teplotou klesá. Rozpuštěnost, které při rozpouštěním doprovází velmi malé tepelné změny látek (např. NaCl), se s teplotou výrazně nemění.

Rozpuštěnost plynů

Pokud plyn reaguje s kapalinou, rozpustnost plynu je velká, např. amoniak ve vodě. Pokud nedochází k chemické reakci, je rozpustnost plynu většinou malá, např. rozpustnost O₂ a N₂ ve vodě. Rozpuštěnost plynů v kapalinách klesá s rostoucí teplotou, zahříváním lze roztoky "odplynit". Za dané teploty je rozpustnost plynu přímo úměrná jeho parciálnímu tlaku nad roztokem (**Henryho zákon**), což lze vyjádřit např. látkovou koncentrací:

$$c_i = k_H p_i$$

kde k_H je **Henryho konstanta**, jejíž hodnota závisí na povaze plynu i rozpouštědla a na teplotě.



Obr. 7.1: Rozpuštěnost plynů v závislosti na teplotě

Obdobný vztah platí pro objem rozpuštěného plynu:

$$V_i = \alpha_i p_i$$

kde V_i je objem plynu rozpuštěný v jednotce objemu rozpouštědla, α_i je **absorpční koeficient**, udávající objem plynu rozpuštěný v objemové jednotce rozpouštědla při dané teplotě a parciálním tlaku plynu 101,325 kPa. Objem plynu je měřen za normálních podmínek (0 °C a tlaku 101,325 kPa).

Henryho zákon neplatí za vysokých tlaků, kdy molekuly plynu již reagují s molekulami kapaliny.

Difuze

Jsou-li v přímém kontaktu dva roztoky o různé koncentraci, např. rozpouštědlo navrstvené na roztok tak, aby nedošlo k mechanickému promíchání, částice rozpuštěné látky začnou pronikat z místa o vyšší koncentraci do místa s koncentrací nižší, tj. ve směru koncentračního spádu. Tento samovolný děj probíhající až do vyrovnání koncentrace v obou roztocích se nazývá **difuze**. Příčinou difuze je tepelný pohyb molekul a koncentrační gradient. Rychlost difuze je určena difuzním tokem J , který vyjadřuje látkové množství n prošlé zvoleným průřezem S za jednotku času (**1. Fickův zákon**):

$$J = \frac{\Delta n}{S \Delta t} = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

Výraz $\Delta c/\Delta x$ značí koncentrační gradient, tj. změnu koncentrace mezi dvěma prostory na jednotkovou vzdálenost. Znaménko minus značí, že směr difuze je opačný než směr koncentračního gradientu. Konstanta D se nazývá **difuzní koeficient** a udává množství rozpuštěné látky, které difunduje průřezem 1 cm² za 1 sekundu při koncentračním gradientu rovnému jedné.

Za předpokladu, že molekuly rozpuštěné látky jsou kulovité o poloměru r , lze pro difuzní koeficient odvodit vztah:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

kde k_B je Boltzmanova konstanta ($= R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), η viskozita roztoku, T absolutní teplota, π Ludolfovo číslo.

Z uvedených vztahů je patrné, že rychlost difuze roste s teplotou a klesá s viskozitou prostředí a velikostí molekuly. Z naměřených hodnot difuzních koeficientů lze vypočítat efektivní poloměry difundujících částic v roztoku. Za stejných podmínek je rychlost difuze makromolekul (proteinů) přibližně 100krát nižší než nízkomolekulárních látek.

Koncentrační gradient $\Delta c/\Delta x$ se plynule mění s časem a to až do ustavení ustáleného/stacionárního stavu, což vyjadřuje **2. Fickův zákon** pomocí parciálních derivací. Z časového průběhu koncentračního gradientu lze zjistit **difuzní koeficient D** .

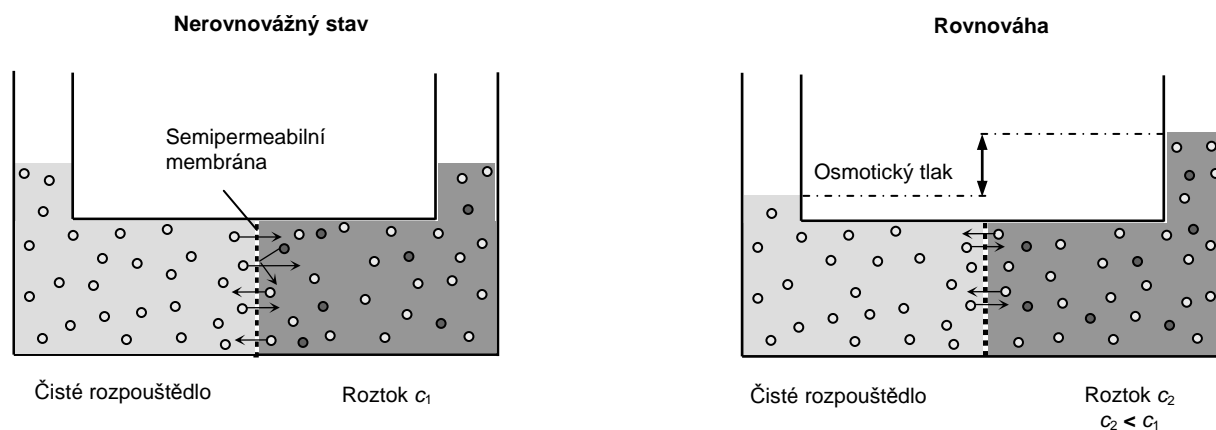
Koligativní vlastnosti roztoku

Zředěné roztoky vykazují tzv. **koligativní vlastnosti**, které jsou určeny pouze počtem částic rozpuštěné látky bez ohledu na jejich strukturu a chemické složení. Ke koligativním vlastnostem se řadí snížení tenze par nad roztoky netěkavých látek, které se projevuje zvýšením teploty varu a snížením teploty tuhnutí, a dále osmotický tlak. Měření koligativních vlastností lze použít k určování relativní molekulové hmotnosti rozpuštěných látek. Vychází se přitom z úvahy, že stejná látková množství částic obsažená ve stejném objemu rozpouštědla budou mít na koligativní vlastnost shodný vliv. Vztahy pro koligativní vlastnosti byly odvozeny pro koncentrace vyjádřené molalitou, poněvadž její hodnota nezávisí na teplotě a udává konstantní poměr mezi počtem molekul solutu a rozpouštědla. U zředěných vodných roztoků, kdy hustota se blíží 1 kg dm^{-3} , lze použít místo molality látkové koncentrace.

Metody založené na měření zvýšení teploty varu se označují jako **ebulioskopie**, měření snížení teploty tuhnutí jako **kryoskopie** a měření osmotického tlaku jako **osmometrie**.

Osmotický tlak

Oddělíme-li roztok látky od čistého rozpouštědla (vody) polopropustnou (semipermeabilní) membránou, která bude propouštět pouze molekuly rozpouštědla a ne molekuly rozpuštěné látky, pak touto membránou budou pronikat molekuly rozpouštědla do roztoku látky. Roztok látky se bude postupně zředovat a zvětšovat svůj objem. Tomuto samovolnému zředování roztoku pronikáním molekul rozpouštědla přes semipermeabilní membránu říkáme **osmóza**. Tlak, který bychom museli vyvinout na roztok, abychom zamezili difuzi molekul rozpouštědla semipermeabilní membránou, označujeme jako **osmotický tlak** (Π).



Obr. 7.2: Osmóza

Jestliže tlak, kterým se působí na roztok je větší než osmotický tlak, pak difuze molekul rozpouštědla přes semipermeabilní membránu bude probíhat v opačném směru než u osmózy (odstraňování rozpouštědla z roztoku). Tomuto procesu říkáme **reverzní osmóza**. Principu reverzní osmózy se využívá v přípravě pitné vody (odsolování mořské vody) nebo vysoce čisté vody a pro čištění zvláště kontaminovaných odpadních vod.

Osmotický tlak Π (kPa) lze pro zředěné roztoky vypočítat podle vztahu (**van't Hoffova rovnice**):

$$\Pi = i c R T$$

kde i je počet částic vzniklých disociací z jedné molekuly rozpuštěné látky, c je látková koncentrace roztoku (mol l^{-1}), R je univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) a T je absolutní teplota (K).

Je-li rozpuštěná látka neionizovaná (neelektrolyt), $i = 1$. Jestliže rozpuštěná látka ionizuje, pak ve velmi zředěných roztocích (ideální roztok) je každý ion osmoticky aktivní částicí: pro silný elektrolyt $i = 2, 3, \dots, N$, pro slabý elektrolyt $i = 1 + \alpha_c(N - 1)$, kde N je počet iontů vzniklých disociací jedné molekuly, α_c je disociační stupeň. Dochází-li k asociaci částic rozpuštěné látky v roztoku, pak $i < 1$, např. při tvorbě dimerů $i = 1/2$.

Vztahy pro osmotický tlak jsou odvozeny pro ideální roztoky, v reálných roztocích je třeba uvažovat snížení osmotické aktivity částic v důsledku interakcí mezi ionty.

V praxi se k posouzení hodnoty osmotického tlaku používají dva způsoby vyjádření koncentrace osmoticky aktivních částic: osmolarita a osmolalita.

Osmolární koncentrace (osmolarita, jednotka mmol l^{-1}) odpovídá členu $i c$ ze vztahu pro výpočet osmotického tlaku. Je pouze orientační hodnotou, poněvadž nebere v úvahu aktivní koeficienty iontů. Lze ji snadno vypočítat z koncentrací hlavních rozpuštěných látek v roztoku. Je vždy vyšší než odpovídá reálným vlastnostem roztoku (osmolalitě). Např. roztok NaCl s osmolární koncentrací 308 mmol l^{-1} je izotonický s krevní plazmou, jejíž osmolalita je kolem $290 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$. Ve fyziologii se často používá pro vyjádření látkového množství osmoticky aktivních částic jednotka **osmol** (osm).

Osmolalita (jednotka $\text{mmol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$) se zjišťuje měřením snížení teploty tuhnutí roztoku nebo přímým měřením osmotického tlaku. Takto zjištěná veličina zahrnuje i rozdíly reálných roztoků od ideality (odráží osmolární aktivitu rozpuštěných látek). Osmolalita krevního séra u zdravých lidí má rozpětí $280 - 295 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$.

V klinické praxi se osmolalita krevní plazmy rovněž odhaduje z látkových koncentrací (mmol l^{-1}) hlavních součástí plazmy. Existuje celá řada empirických vztahů, např.:

$$\text{osmolalita plazmy (mmol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O)} \approx 2 [\text{Na}^+] + [\text{glukosa}] + [\text{močovina}]$$

nebo

$$\text{osmolalita plazmy (mmol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O)} \approx 1,86 [\text{Na}^+] + [\text{glukosa}] + [\text{močovina}] + 9$$

Tyto výpočty se provádějí i tehdy, je-li známa hodnota osmolality zjištěná kryoskopicky. Větší rozdíl mezi přibližným výpočtem a změřenou hodnotou (tzv. osmolární gap) upozorní na přítomnost většího množství nízkomolekulárních neionizovaných látek normálně se v plazmě nevyskytujících, např. alkoholu, acetonu, ethylenglykolu. Z osmolárního gapu lze odhadnout koncentraci toxické látky v plazmě, není-li dostupná metoda jejich stanovení přímo.

Na osmotickém tlaku krevní plazmy se podílejí malým podílem (~ 0,5 % z celkového tlaku) molekuly proteinů, především albuminu. Kapilární stěna, která odděluje plazmu od intersticiální tekutiny, se v hrubém přiblížení chová jako semipermeabilní membrána (nepropustná pro koloidy např. proteiny, propustná pro vodu a nízkomolekulární látky), což se projevuje tzv. **koloidně-osmotickým (onkotickým)** tlakem. Onkotický tlak má velký význam pro transport vody v živých organismech.

Roztoky obsahující stejnou koncentraci částic rozpuštěné látky (tj. součin $i \cdot c$ ze vztahu pro výpočet Π) mají za předpokladu ideality roztoku též stejný osmotický tlak a označují se jako **izotonické** (izoosmotické); roztoky s nižší koncentrací solutů označujeme jako **hypotonické** a roztoky s vyšší koncentrací jako **hypertonické**. V lékařství se izotonickými roztoky obvykle míní roztoky se stejným osmotickým tlakem jako má krevní plazma, např. roztok NaCl 154 mmol l⁻¹.

Biologické membrány nejsou polopropustné v pravém slova smyslu, protože jimi pronikají kromě rozpouštědla i mnohé rozpuštěné látky. Jako roztoky izotonické s biologickými tekutinami se používají pouze ty, jejichž soluty nepronikají z roztoku do buněk (většinou se jedná o roztoky elektrolytů). V tomto smyslu nelze jako izotonické použít roztoky obsahující pouze látku snadno procházející buněčnými membránami (např. močovinu) nebo sloužící jako energetický zdroj (např. glukosu), protože tyto roztoky se v přítomnosti buněk postupně stávají hypotonickými.

Izotonické roztoky vykazují kromě shodného osmotického tlaku rovněž stejné hodnoty ostatních koligativních vlastností, tj. snížení tenze par, zvýšení teploty varu a snížení teploty tuhnutí.

Měření osmotického tlaku (osmometrie) se v praxi využívá ke stanovování molekulové hmotnosti makromolekulárních látek.

Koloidně disperzní soustavy

Koloidní soustavy mají některé charakteristické vlastnosti, kterými se odlišují od pravých roztoků a hrubých disperzí. Řada těchto vlastností pramení především z velikosti částic rozpuštěné látky. Koloidní částice procházejí běžnými filtry, nikoliv však polopropustnými (semipermeabilními) membránami, jsou viditelné pod ultramikroskopem, difuzně rozptylují procházející světlo (opaleskují), pouze nepatrně projevují koligativní vlastnosti.

Koloidní částice často nesou na svém povrchu elektrický náboj stejného znaménka, který zabraňuje jejich shlukování (vzájemnou odpudivostí souhlasně nabitých částic se zvyšuje stabilita koloidních soustav). Přídavek elektrolytů může způsobit vysrážení koloidních částic, protože se náboj na jejich povrchu může vyrušit působením opačně nabitých iontů. Koloidní disperze se vytváří alespoň na přechodnou dobu při rozpouštění všech látek.

Rozdělení koloidně disperzních soustav

Podle počtu fází se koloidně disperzní soustavy dělí na disperzní soustavy **heterogenní** (vlastnostmi se více podobají hrubým disperzím) a **homogenní** (koloidní roztoky – vlastnostmi se více blíží pravým roztokům).

Podle afinity dispergovaných částic k disperznímu prostředí se koloidně disperzní soustavy dělí na lyofobní a lyofilní. Vzhledem k tomu, že disperzním prostředím je nejčastěji voda, běžněji se užívají názvy hydrofobní a hydrofilní. Na základě charakteru dispergovaných částic se u hydrofilních koloidů rozlišují disperzní soustavy micelární a molekulární.

Tab. 7.4: Typy a vlastnosti tekutých koloidních disperzí

Charakteristika	Hydrofobní koloidy	Hydrofilní koloidy
Disperzní fáze	vodná	vodná
Dispergovaná fáze	hydrofobní	hydrofilní
Dispergované látky	anorganické (Ag, Au, S)	org. makromolekuly, micely
Podmínky stability	el. náboj, ochranný koloid	el. náboj, solvatační obal
Porušení stability	přídavek elektrolytu	přídavek elektrolytu, změna pH
Význam v biochemii	malý	velký

Hydrofobní koloidy (soly) – jsou disperze nerozpustných látek v disperzním prostředí. Připravují se uměle agregací nízkomolekulárních molekul/iontů z pravých roztoků nebo ultrazvukem, mletím apod. Dispergované částice lyofobních solů nemají afinitu k molekulám disperzního prostředí. Příkladem jsou koloidní roztoky zlata, stříbra, platiny, síry, jodidu stříbrného atd. Částice solů, jejichž velikost nebývá jednotná, jsou tvořeny shluky atomů, iontů nebo molekul. Jsou rozptýleny v důsledku toho, že se na jejich povrchu utváří shodný elektrický náboj, na základě kterého se navzájem odpuzují. Lyofobní soly jsou proto citlivé již na přítomnost malých množství elektrolytů, které mohou vyvolat jejich srážení. Toto srážení je většinou nevratné (**ireverzibilní soly**). Stabilitu lyosolů lze zvýšit dostatečným přídavkem povrchově aktivních látek, tzv. **ochranných koloidů** (např. želatiny), které obalí lyofobní částice a změní tak jejich charakter na lyofilní. Malá množství lyofilních částic (zejména mají-li opačný náboj) naopak s lyofobními částicemi vytvářejí větší agregáty s menším elektrickým nábojem, které jsou citlivější k přídavku elektrolytu, usnadňují tím srážení koloidních solů (senzibilizace).

Hydrofilní koloidní roztoky – vznikají samovolným rozpuštěním pevných látek ve vodě. Způsobem svého vzniku a stabilitou se podobají pravým roztokům. Dispergované částice se obklopují molekulami rozpouštědla (solvatují) a tím se stabilizují. Dispergovanou látku, získanou odpařením rozpouštědla, lze přidáním čistého rozpouštědla znovu převést do koloidního roztoku – jedná se o **koloidy reverzibilní**. Jsou-li dispergovány částicemi jednotlivé makromolekuly, jedná se o tzv. **molekulární koloidy** (pravé roztoky makromolekulárních látek), např. roztoky proteinů, nukleových kyselin nebo polysacharidů. Jsou-li dispergovány částicemi shluky/agregáty nízkomolekulárních látek (micely), které vznikají samovolně reverzibilní asociací molekul, jedná se o **asociační (micelární) koloidy**. Stabilita micelárních koloidů je mnohem menší než molekulárních koloidů, protože na tvorbě micel se podílejí slabé nepolární van der Waalovy síly. Vlastnosti micelárních koloidů jsou popsány v kapitole 8.7.

Struktura a stabilita částic v koloidním roztoku makromolekul

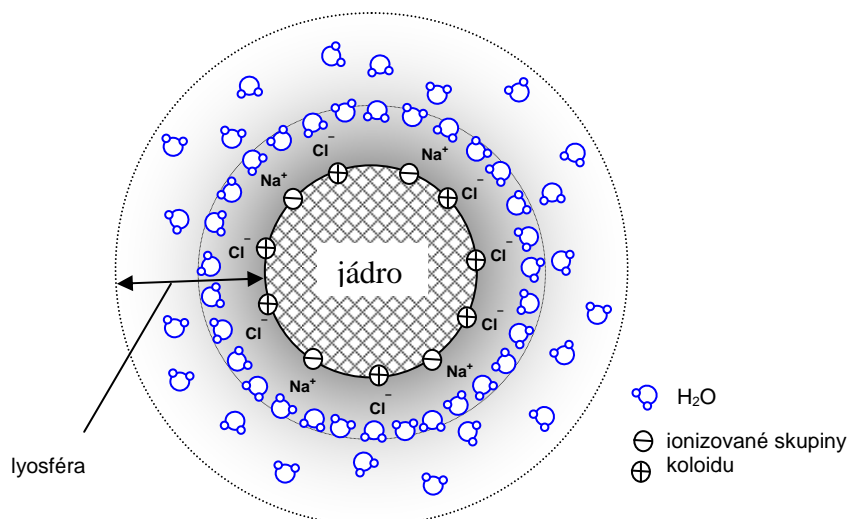
Vysokomolekulární látky, např. proteiny vytvářejí vodné koloidní roztoky za předpokladu, že ve své struktuře obsahují polární nebo ionizovatelné skupiny. Typickým koloidním roztokem je např. krevní plazma obsahující rozpuštěné bílkoviny krve. Rozpustnost makromolekuly ve vodě je dána poměrem hydrofilních a hydrofobních skupin a jejich prostorovým rozložením. Např. u bílkovin se jedná o postranní řetězce jednotlivých aminokyselin. Makromolekula se v roztoku uspořádá tak, že její hydrofobní části, které nemají tendenci být hydratovány se zanoří do nitra koloidní částice, zatímco polární skupiny se orientují na povrch částice a interagují s rozpouštědlem.

Přítomnost polárních nebo ionizovatelných skupin na povrchu koloidních částic způsobuje, že jsou solvatovány. Obalují se elektrickou dvojrivrstvou, kterou tvoří ionty rozpouštědla (nejčastěji vody) nebo jiného elektrolytu a které neutralizují náboj částice. **Vnitřní** vrstva elektrické dvojrivrstvy je bezprostředně spojená s povrchem částice. Při pohybu částice se pohybuje společně s ní, označuje se proto také jako **adsorpční** vrstva. Ve **vnější** vrstvě, která obsahuje převážně ionty opačného znaménka než je náboj vnitřní vrstvy, jsou ionty orientovány již volněji (difuzní vrstva). Tato vrstva tvoří plynulý přechod mezi koloidní částicí a disperzním prostředím.

Potenciálový rozdíl mezi adsorpční a difuzní vrstvou se nazývá:

elektrokinetický potenciál (ζ -potenciál). Jeho hodnota nepřesahuje 100 mV.

Podmiňuje elektrokinetické vlastnosti koloidních disperzí (elektroforéza, elektroosmóza).



Stabilita koloidního roztoku je podmíněna elektrickým nábojem na povrchu koloidních částic, který brání nabitým částicím, aby se shlukovaly, a solvatačním obalem. Odstranění faktorů, které soustavu stabilizují vede ke *koagulaci* a vzniku sraženiny (precipitátu).

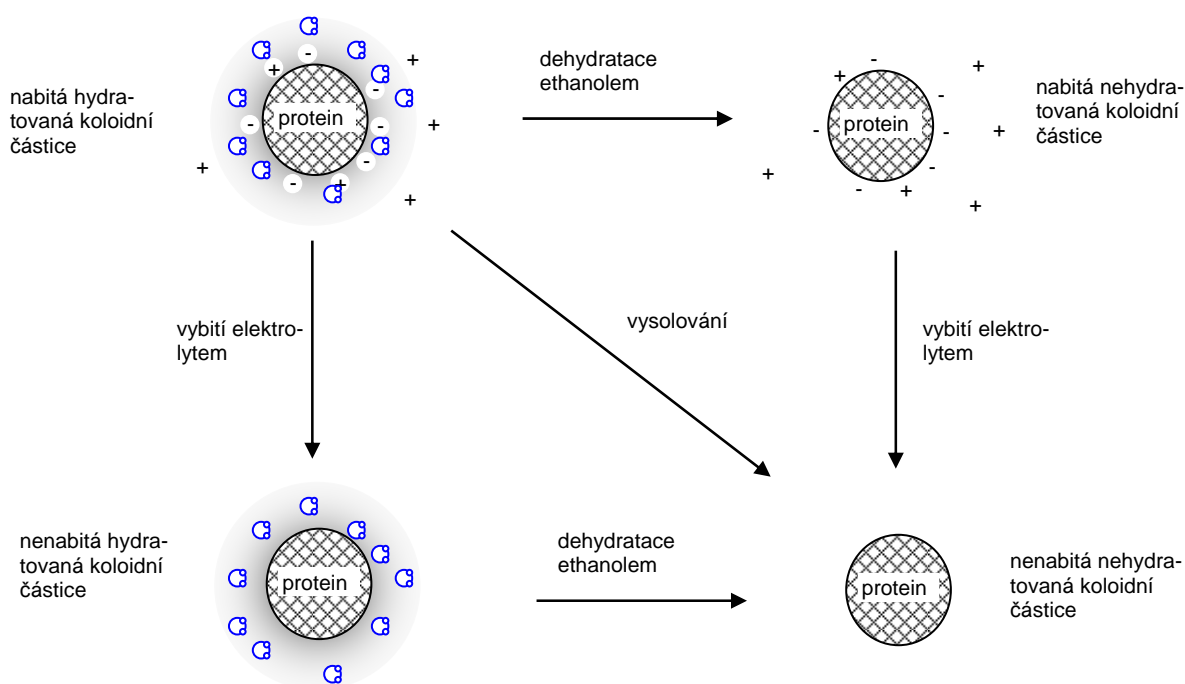
Největší vliv na stabilitu koloidních roztoků má přítomnost elektrolytů. Malý přírůstek elektrolytu zvyšuje stabilitu koloidního roztoku (*vsolovací efekt*), při určité koncentraci neutrálního elektrolytu je rozpustnost koloidu maximální. Další zvyšování koncentrace elektrolytu již vyvolá vybíjení elektrického náboje částic a současně dochází ke kompetici (soutěžení) iontů elektrolytu a koloidní částice o molekuly vody. Důsledkem toho se z koloidu postupně odstraňuje stabilizující hydratační obal a dochází k poklesu jeho rozpustnosti (**vysolování**). Technika vysolování se využívá k separaci celé řady makromolekul, zejména proteinů.

Např. proteiny krevní plazmy mohou být odděleny srážením pomocí nasyceného roztoku síranu amonného, roztoky síranu amonného s různou iontovou silou se používají k tzv. frakčnímu vysolování proteinů. Vsolovací schopnost elektrolytu souvisí s jeho hydratací, která závisí na náboji a velikosti iontu. Vysolování je zpravidla vratný děj, zředěním roztoku je možno sraženinu převést zpět do roztoku.

Dehydrataci koloidní částice lze uskutečnit i přidáním organických rozpouštědel s velkou afinitou k vodě, např. ethanolu nebo acetonu.

Náboj amfoterních koloidních částic, jako jsou např. proteiny, závisí na ionizaci polárních skupin, která je ovlivňována pH. Při pH izoelektrického bodu je celkový náboj částic nulový, a proto i stabilita bude nejnižší, zvýšením nebo snížením pH se náboj částic a tedy i stabilita koloidního roztoku zvýší.

Stabilita koloidního roztoku závisí rovněž na jeho koncentraci. Koncentrovanější roztoky molekulárních koloidů jsou méně stabilní a snadněji se srážejí. **Koacervací** označujeme rozdělení koloidního roztoku na dvě kapalné fáze, které se obvykle značně liší koncentrací biopolymeru.



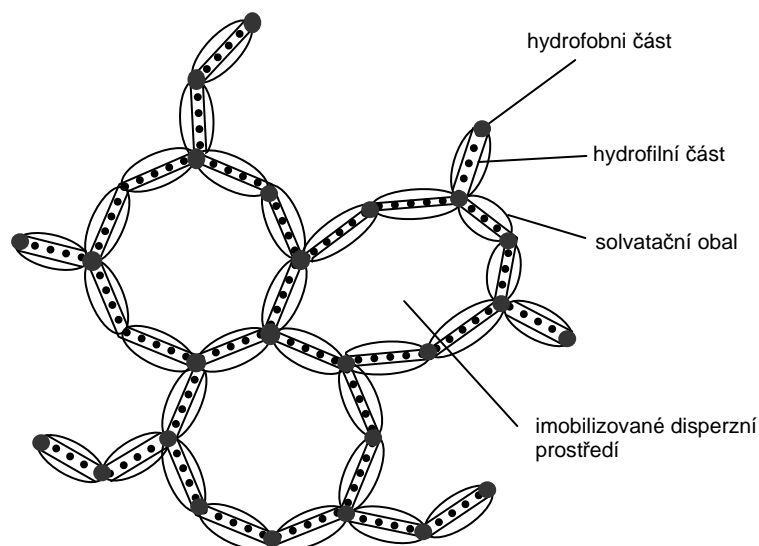
Obr. 7.4: Schéma koagulace molekulárních koloidů

Gely

Za určitých podmínek mohou makromolekulární lyofilní látky vytvářet gely. Jsou to koloidní disperzní soustavy, kde rozpuštěná látka vytváří souvislou síťovou strukturu, která v sobě uzavírá značné množství rozpouštědla, a zbavuje tak systém pohyblivosti. Gely jsou rosolovité povahy, vykazují určité mechanické vlastnosti pevných látek, ale i typické vlastnosti kapalin. Gely vznikají zahušťováním nebo ochlazováním dostatečně koncentrovaných koloidních roztoků. Např. ochlazováním asi 2% horkého roztoku agaru (polysacharid z mořských chalužek), želatiny (denaturovaný kolagen) nebo škrobu (polysacharid) vzniká příslušný gel. Gely mohou vznikat také bobtnáním – pevný polymer přijímá rozpouštědlo, dochází ke vzniku síťové struktury, přičemž se zvětšuje jeho objem.

Četné gely časem mění své vlastnosti, dochází k jejich stárnutí. Zmenšují svůj objem a odlučují část kapaliny (synereze). Vysušením gelu vzniká **xerogel**.

Gelové struktury biopolymerů nachází široké uplatnění v řadě oblastí. Agarové gely se používají v mikrobiologii k přípravě živných půd a v imunologii tvoří matici pro imunodifuzní metody. Škrobový gel slouží jako nosič pro elektroforetické metody, silikagel tvoří matici pro chromatografické metody. Mezi potravinářské výrobky na bázi gelů patří různá želé, pudinky, marmelády. Ve formě gelu jsou připravovány i některé léčebné a kosmetické přípravky. V organismu vzniká v plazmě v průběhu hemokoagulace polymerizací fibrinogenu fibrinový gel.

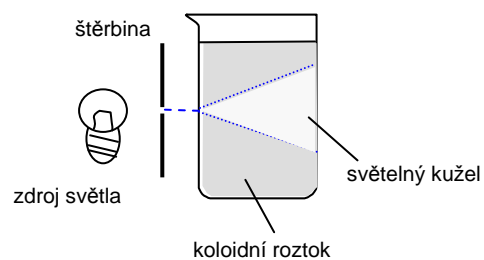


Obr. 7.5: Struktura gelu

Vlastnosti koloidních roztoků

Optické vlastnosti. Koloidní částice mají lineární rozměry menší, v krajním případě srovnatelné s vlnovou délkou viditelného světla. Při odlišném indexu lomu než rozpouštědlo dochází na těchto částicích výrazně k rozptylu světla (vedle odrazu a lomu světelných paprsků na částicích, dochází též k jejich ohybu), je pozorovatelná opalescence soustavy. Velmi malé koloidní částice rozptylují především světelné paprsky s kratší vlnovou délkou, tj. modré a fialové (modré zbarvení oblohy, namodralé zbarvení zředěného mléka).

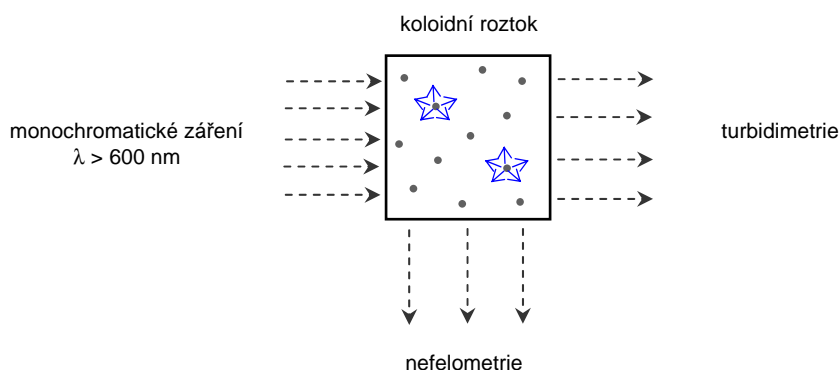
Tyndallův jev. Při průchodu úzkého svazku světelných paprsků koloidní disperzí lze pozorovat světelný kužel viditelný z bočního pohledu, nejlépe proti tmavému pozadí. Jsou-li částice dostatečně velké, lze je vnímat jednotlivě jako chaoticky se pohybující body, u menších částic odražené světlo splývá a lze pozorovat difuzně rozptýlený světelný kužel. Rozptyl světla lze pozorovat např. při pronikání intenzivního svazku světelných paprsků štěrbinou do tmavé místnosti, ve které jsou zvěřeny jemné částice prachu.



Obr. 7.6: Tyndallův jev

Rozptyl světelných paprsků na koloidních částicích je podstatou tzv. **ultramikroskopu**. Jedná se o optický mikroskop s bočním osvětlením roztoku. Částice koloidních rozměrů jsou pozorovatelné jako pohybující se svítící body na tmavém pozadí. Rozlišovací schopnost závisí na rozdílu indexů lomu dispergovaných částic a rozpouštědla (až 100krát menší částičky, než přímým průhledem ve viditelném světle, tj. 3–5nm částice). Světelný obraz částic však neodpovídá jejich skutečné velikosti, ani tvaru, nýbrž jde o stopy rozptýleného světla, které jsou mnohonásobně větší než částice, jež ho odrazily.

Rozptylu světla se využívá ke stanovení koncentrace koloidních disperzí. Při **nefelometrii** se měří pokles intenzity rozptylu světla ve směru kolmém na dopadající paprsek, při **turbidimetrii** intenzita světelných paprsků procházející prostředím.

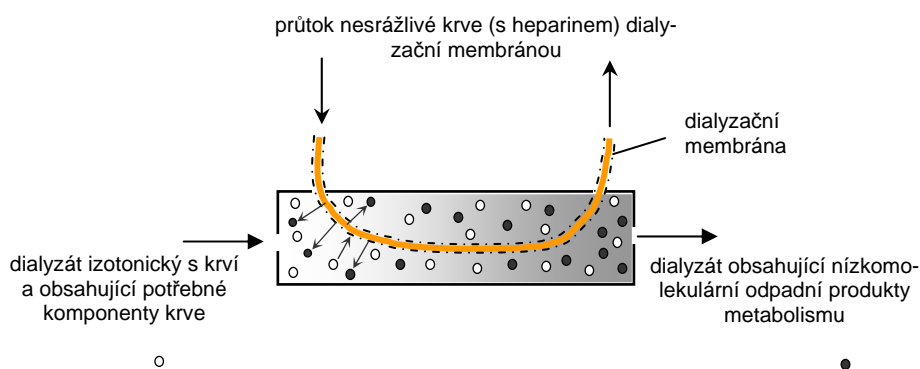


Obr. 7.7: Princip nefelometrie a turbidimetrie

Nefelometrických a turbidimetrických metod lze použít nejen pro určování koncentrace, též pro stanovení relativní molekulové hmotnosti, velikosti a tvaru koloidních částic.

Dialýza

Z koloidních roztoků je třeba často odstranit částice menších rozměrů. K tomu se používá **dialýzy** – difuze malých molekul a iontů z koloidního roztoku přes **dialyzační membránu** (např. celofán) do čistého rozpouštědla. Dialyzační membrána propustí pouze molekuly rozpouštědla a ostatní malé molekuly a ionty, makromolekulární látky pro svoji velikost a nízkou rychlost difuze membránou neprojdou. Principu dialýzy se využívá i u tzv. umělé ledviny, kde z krve pacienta odcházejí do dialyzačního roztoku nízkomolekulární látky, především močovina.



Obr. 7.8: Princip umělé ledviny

Při odstraňování elektrolytů z koloidního roztoku lze dialýzu urychlit elektrickým proudem (elektrodialýza). Místo dialýzy se využívá k odstraňování nízkomolekulárních látek, především rozpouštědla, z koloidních roztoků tzv. **ultrafiltrace**. Jedná se o tlakovou nebo podtlakovou filtraci přes speciální membrány, které nepropouštějí makromolekulární látky a vydrží přetlak/podtlak.

Hrubé disperze

Stabilita hrubých disperzí, podobně jako lyofobních koloidů je podmíněna především elektrickými náboji dispergovaných částic, které brání jejich shlukování. Srážejí se většinou ireverzibilně a to již malým množstvím elektrolytu. Stabilitu hrubé disperze podobně jako u koloidních solí lze zvýšit přidáním povrchově aktivních látek. Rozptyl světla na částicích se projeví zákalem, který je pozorovatelný v libovolném směru.

Suspenze jsou hrubé disperzní soustavy, které vznikají rozptýlením tuhých (těžce rozpustných) látek v kapalném prostředí. Koncentrovaná forma suspenze je označována jako **pasta**. Dispergované částice snadno sedimentují. Přidáním stabilizační přísady (ochranných koloidů) lze sedimentaci zpomalit. V biologických soustavách je důležitá stabilizace nerozpustných solí bílkovinami (např. hydrogenfosforečnan vápenatý v mléku).

Krev je suspenzí krevních buněk v plazmě, která tvoří dispergující prostředí. Některá **léčiva** jsou připravena ve formě suspenzí, např. Anacid (suspenze hydroxidu hlinitého a hořečnatého ve vodě). Charakter suspenze mají také **zubní pasty**.

Tab. 7.5: Složky zubních past a jejich význam

Složka	Obsah (%)	Význam	Příklady látek
Voda	10 – 50	udržení vlhkosti a viskozity	–
Zvlhčovač	50 – 75	udržení vlhkosti a viskozity	glycerol, sorbitol, polyethylenglykol
Abráziva	10 – 50	základ pasty, čistící efekt	CaCO ₃ , MgCO ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , křemičitany
Tenzidy	0,5 – 2	čistící efekt, tvorba pěny	lauryl-sulfát sodný
Sloučeniny fluoru	250 – 2500 ^a	prevence zubního kazu	NaF, SnF ₂ , Na ₂ PO ₃ F
Antibakteriální látky	<< 1	antibakteriální účinek	Zn-citrát, triclosan ^b , chlorhexidin ^c
Plnidla	0,4 – 2	kompaktnost pasty	celulosa, alginát sodný ^d
Barviva	<< 1	vzhled pasty	TiO ₂ (běloba), přírodní a umělé pigmenty ^e
Příchuti	<< 1	senzitivní vlastnosti	mentol, pepermint, sacharin, arom. silice
Konzervační látky	<< 1	stabilita přípravku	Na-benzoát, 2-brom-2-nitropropan-1,3-diol ^c

^a ppm

^b 2,4,4'-trichlor-2'-hydroxydifenylether

^c viz skripta Lékařská chemie II, kap. 16.

^d heteropolysacharid z mořských řas

^e označované číselným kódem CI (colour index)

Emulze jsou hrubé disperzní soustavy, které vznikají ze dvou vzájemně nemísitelných nebo omezeně mísitelných kapalin, přičemž jedna kapalina je rozptýlená ve formě malých kapiček v druhé.

Podle polaritv fází rozeznáváme emulze dvojího typu: *o/v* (olej ve vodě) nebo *v/o* (voda v oleji). Jako *v* je označena polárnější fáze a *o* méně polární fáze. V prvním případě polární kapalina tvoří souvislé disperzní prostředí a nepolární kapalina je rozptýlená ve formě malých kapiček. U typu emulze *v/o* je tomu naopak. V důsledku velkého rozdílu indexů lomu obou kapalin jsou emulze neprůhledné. Vznik a stabilitu emulzí lze zvýšit přidávkem **emulgátorů (stabilizátorů)**. Emulgátory nejčastěji snižují povrchové napětí mezi polární a nepolární kapalinou, jedná se tedy povrchově o aktivní látky (tenzidy – viz též kap. 8.2).

Vlastnosti emulgátorů mají též elektrolyty (např. rhodanidy, jodidy), které ovlivňují povrchový potenciál a molekulární koloidy (proteiny, želatina, arabská guma), které zvyšují viskozitu disperzního prostředí a tím snižují tepelný pohyb kapek.

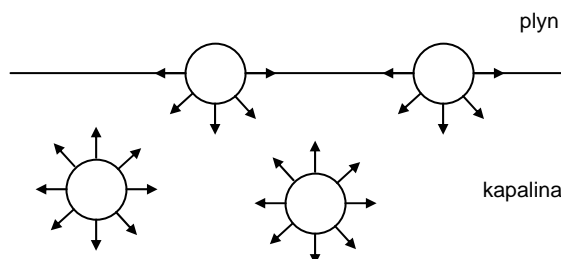
Je známá celá řada přírodních emulzí, např. mléko (typ *o/v*, emulgátor kasein), máslo (typ *v/o*), kaučukový latex aj. Ke vzniku emulzí dochází ve střevním traktu živočichů, kde potravou přijaté tuky, aby mohly být účinně tráveny, jsou emulgovány (emulgátory jsou soli žlučových kyselin a anionty mastných kyselin vzniklých štěpením tuků). Jako emulze se aplikují některá léčiva, především ve formě mastí. Masti jsou emulze buď typu *o/v* (hydrofilní, snadno roztíratelné, povrchově působící, dají se smýýt vodou) nebo typu *v/o* (mastné, polotuhé, inkorporovaná léčiva pronikají hlouběji do kůže). Kosmetické přípravky, jako hydratační krémy a pleťová mléka, jsou emulze typu *o/v*. Naproti tomu ochranné krémy používající se k ošetření odmaštěné a popraskané pokožky (např. Indulona) jsou typu *v/o*.

Tab. 7.6: Příklady různých typů emulzí a jejich složení

Emulze	Typ	Polární fáze	Nepolární fáze	Emulgátor
Mléko	<i>o/v</i>	voda (88 %)	mléčný tuk (3 %)	kasein, fosfolipidy
Máslo	<i>v/o</i>	voda (20 %)	mléčný tuk (80 %)	kasein, fosfolipidy
Margariny	<i>v/o</i>	voda (20 – 40 %)	rostlinný tuk (60 – 80 %)	mono/diacylglyceroly, lecitin
Krémy	<i>o/v</i>	voda	tekutý parafin (málo)	Mg-stearát, cetylalkohol aj.
Masti	<i>v/o</i>	voda (málo)	pevný a tekutý parafin	lanolin, cholesterol aj.

8 Jevy na fázovém rozhraní

V heterogenních soustavách existují v rovnováze vedle sebe dvě fáze. Na styku fází se vytváří vlivem mezipovrchových sil přechodná oblast (**mezifázi, fázové rozhraní**), jejíž kvantitativní složení není totožné se složením uvnitř žádné z obou fází. Tato oblast se skládá z jedné nebo nejvýše několika vrstev molekul. Molekuly, které se nachází na fázovém rozhraní, se vyskytují v jiném energetickém stavu než molekuly pod povrchem. Síly působící na molekulu uvnitř fáze jsou ve všech směrech stejné (a tedy výsledná síla je nulová), zatímco na molekuly, které jsou na povrchu, působí mezimolekulové síly nesymetricky (pouze zevnitř fáze, molekuly jsou vtahovány dovnitř fáze).



Obr. 8.1: Síly působící na rozhraní fází

Adsorpce

Zvýšení koncentrace rozpuštěné látky na fázovém rozhraní v porovnání s její koncentrací uvnitř fáze v důsledku nesymetrických mezimolekulových interakcí označujeme jako **adsorpci**. Adsorpce nastává při styku plynné a kapalně fáze, dvou nemísitelných kapalných fází a nebo plynné/kapalně fáze s pevnou fází. Látka, která je schopná koncentrovat jinou látku na svém povrchu, se označuje jako **adsorbent**. Adsorpce je reverzibilní děj, opačný děj se nazývá **desorpce**.

Adsorpce na rozhraní pevná fáze/kapalina

Pevné adsorbenty jsou chemicky inertní látky s velkým měrným povrchem ($10 - 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Obsahují velmi jemně rozptýlené částice nebo jsou pórovité. Jsou schopny vázat na svém povrchu značná množství jiných látek z roztoku nebo plynu, se kterým jsou v kontaktu. Množství a druh adsorbované látky závisí na teplotě (nepřímo úměrně), na struktuře sorbentu (zvl. na polaritě a měrném povrchu) a na struktuře adsorbované látky. O míře adsorpce látky na adsorbent rozhoduje typ a energie nevazebných interakcí mezi nimi.

Podle polaritě rozlišujeme dva hlavní typy adsorbentů: polární a nepolární.

Polární adsorbenty vážou na svém povrchu především polární látky. Proto je lze použít pouze k adsorpci polárních látek rozpuštěných v nepolárních nebo málo polárních rozpouštědlech. Voda je natolik polární, že zaujme většinu povrchu polárního adsorbentu a deaktivuje jej. Některé polární adsorbenty se proto využívají jako vysoušecí prostředky (např. při odstraňování vody z organických rozpouštědel, při odstraňování vlhkosti ze vzduchu).

Mezi nejběžnější polární adsorbenty patří silikagel (vysušený gel kyseliny křemičité), oxid hlinitý a různé modifikované křemičitany a hlinitokřemičitany.

Nepolární adsorbenty adsorbují nepolární látky z polárnějšího prostředí (např. z vodných roztoků). Rozpouštědla s nižší polaritou jako např. alkoholy, jejich adsorpční mohutnost snižují. Nejdéle známým nepolárním adsorbentem je adsorpční uhlí (*carbo adsorbens*). Je to elementární uhlík v grafitické formě, připravený karbonizací dřeva či pilin.

Jevu adsorpce se využívá v řadě odvětví. Mnohé látky na bázi adsorbentů slouží v lékařství. Adsorpční uhlí (Carbosorb, Carbotox) a stejně tak i hydratovaný křemičitan hořečnato-hlinitý (Smecta) se používají jako účinná střevní adsorbencia při akutních i chronických průjmech různého původu. Adsorpční uhlí je rovněž aplikováno při otravách, zejména lékových. Významnou aplikací adsorpce je adsorpční chromatografie (viz praktická cvičení). V kapitole 5 byl zmíněn význam adsorpce při heterogenní katalýze.

Tab. 8.1: Srovnání střevních adsorbencí

Charakteristika	Carbo activatus	Diosmektit
Běžná synonyma	živočišné uhlí, carbo medicinalis	hlinka, jíł, bentonit
Chemický název	elementární uhlík	křemičitan hlinito-hořečnatý
Vzorec	C	$MgAlSi_4O_{10}(OH).nH_2O$
Výroba	karbonizace pilin apod.	těžba přírodního jílu
Vzhled adsorbentu	jemný černý prášek	jemný běžový prášek
Barví stolici	ano ^a	ne
Typ adsorbentu	nepolární	převážně polární ^b
Příklad výrobního názvu ^c	Carbosorb	Smecta
Relativní cena	★	★★★★

^a Černá barva může maskovat přítomnost krve ve stolici.

^b V důsledku vrstevnaté struktury má schopnost vázat i nepolární látky.

^c Volně prodejné přípravky.

Chromatografické metody

Chromatografie je skupina fyzikálně chemických separačních metod, jejichž podstatou je rozdělování složek směsi vzorku mezi dvě fáze, a to fázi nepohyblivou (stacionární) a pohyblivou (mobilní). Mobilní a stacionární fáze se od sebe odlišují některou základní fyzikálně chemickou vlastností, např. polaritou.

Vzorek, obsahující směs látek, se při chromatografii pohybuje společně s mobilní fází a jeho složky interagují v různé míře se stacionární a mobilní fází. Analyty, které se poutají více ke stacionární fázi, se pohybují pomaleji a jsou zadržovány déle, než analyty, které se ke stacionární fázi poutají méně. Na základě tohoto principu dochází k rozdělení složek směsi.

Chromatografii lze klasifikovat podle různých hledisek. Rozdělení podle typu interakce, která se uplatní při separaci, uvádí tab. 8.2.

Tab. 8.2: Rozdělení chromatografických metod

Chromatografie	Stacionární fáze	Mobilní fáze	Princip dělení
Adsorpční ^a	adsorbent (polární / nepolární)	nepolární / polární	adsorpce
Rozdělovací	inertní materiál	polární + nepolární	podle rozpustnosti
Iontově výměnná ^b	obsahuje ionizovatelné skupiny	vodný roztok	elektrostatické interakce
Gelová ^b	obsahuje definovaný systém pórů	vodný roztok	podle velikosti molekul
Afinitní ^b	obsahuje navázané ligandy	vodný roztok	specifická vazba na ligand

^a viz praktická cvičení, kap. 5.

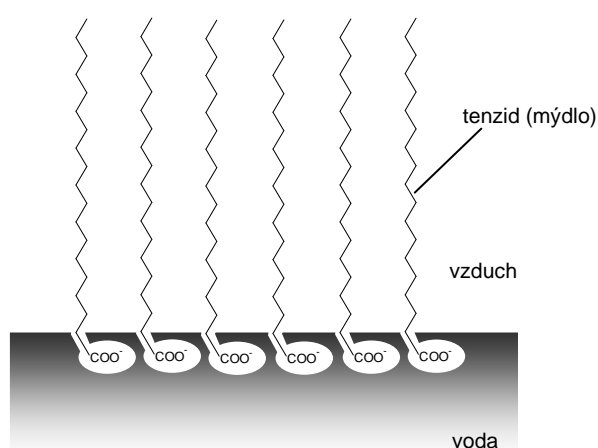
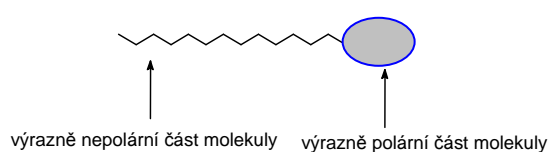
^b 2. semestr (Biochemie I – Semináře).

Adsorpce na rozhraní kapalina/kapalina a kapalina/plyn

U kapalin se porušení symetrie mezimolekulových sil ve fázovém rozhraní projevuje tendencí zaujmout co nejmenší povrch (co nejmenší počet molekul v povrchu fáze). Nejmenší povrch má kapalina daného objemu, je-li ve tvaru kulovitém. Síly, které brání zvětšování povrchu se nazývají **povrchové napětí**. Je-li v roztoku rozpuštěna látka, jejíž molekuly interagují s molekulami rozpouštědla slaběji než molekuly rozpouštědla navzájem mezi sebou, projeví se to snahou vytlačit rozpuštěnou látku z roztoku a dojde k jejímu zakoncentrování na povrchu fáze (adsorpci na fázovém rozhraní). Adsorpce této látky na fázovém rozhraní je doprovázena poklesem povrchového napětí. S poklesem povrchového napětí dochází ke stabilizaci heterogenní disperzní soustavy (emulze a koloidní disperze). Látky, které jsou schopny se již při nízkých koncentracích hromadit na fázovém rozhraní a snižovat tak mezifázovou energii soustavy se označují jako **povrchově aktivní látky (tenzidy, surfaktanty)**.

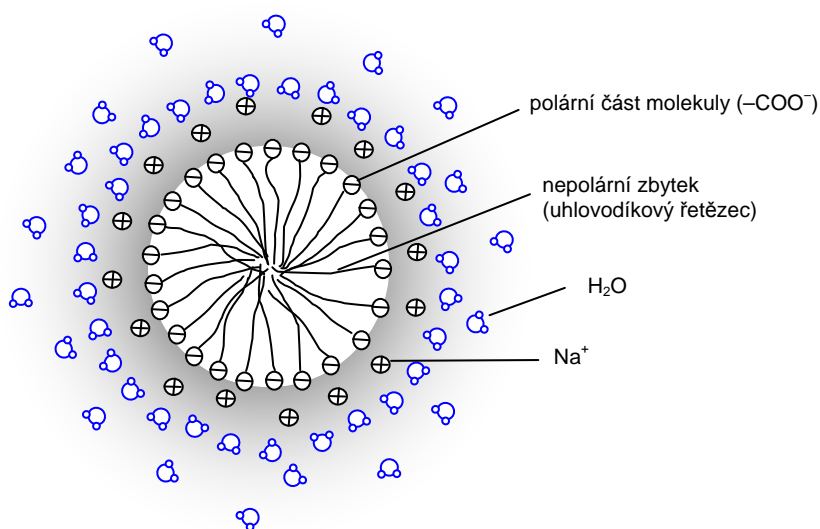
Povrchově aktivní látky

Tenzid je organická látka, která je schopná hromadit se již při nízké koncentraci na fázovém rozhraní a tím snižovat mezifázovou energii soustavy. Molekuly tenzidu jsou typické svojí polárně-nepolární (amfipatickou) stavbou, tzn. obsahují poměrně objemnou nepolární část a výrazně polární (ionizovanou) část. Na fázovém rozhraní se orientují tak, že nepolární část molekuly tenzidu směřuje do nepolární fáze, zatímco polární část molekuly do polární fáze.



Obr. 8.2: Tenzid (mýdlo) na povrchu vody

Při rozpuštění malého množství tenzidu (např. mýdla) ve vodném roztoku dochází k adsorpci jeho molekul na fázovém rozhraní (povrchu kapaliny) za tvorby monomolekulární vrstvy. Při vyšší koncentraci tenzidu v roztoku dochází k nasycení fázového rozhraní (povrch kapaliny je zcela saturován molekulami tenzidu) a zvyšuje se koncentrace volných molekul tenzidu uvnitř fáze. Po překročení tzv. kritické micelární koncentrace se molekuly tenzidu začnou shlukovat do kulovitých agregátů koloidních rozměrů, tzv. **micel**, přičemž polární části molekul tenzidu jsou orientovány do polární fáze (vody) a nepolární části molekul směřují do nitra micel. Vzniká koloidní roztok (viz též v kap. 7 – micelární koloidy).



Obr. 8.3: Struktura micely tvořené tenzidem

Tenzidy vykazují několik prakticky využitelných účinků:

Solubilizační účinek. Při koncentraci tenzidu, při které je ve vodném roztoku obsaženo dostatečné množství micel, se může do jejich nitra zabudovat omezené množství dispergované nepolární fáze. Může se např. jednat o ve vodě nerozpustné nečistoty. Na tomto efektu je založeno uplatnění tenzidů v čistících a mycích prostředcích. Soustava si přitom ponechá charakter koloidního roztoku. Pokud rozměr zvětšujících se micel překročí hranici rozměrů koloidních částic, přechází koloidní roztok v emulzi.

Schopnost převádět nečistotu z pevného povrchu do roztoku se označuje jako detergence. Detergent je směs tenzidů a dalších látek, která má detergenční vlastnosti.

Emulgační účinek (viz též kap. 7). Tenzidy se také mohou hromadit na fázovém rozhraní dvou nemísitelných kapalin (např. voda/olej, voda/parafin). Hrubá emulze získaná protřepáním vody a oleje je nestabilní. Přidáním tenzidu do směsi voda–olej a protřepáním vznikne stabilizovaná emulze.

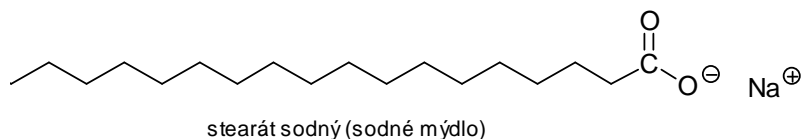
Cytotoxický účinek. Některé tenzidy porušují buněčné membrány a ničí tak např. bakterie. Používají se na povrchovou dezinfekci, dezinfekci rukou a jako povrchové antiseptikum.

Strukturní typy tenzidů

Podle charakteru polární části molekuly dělíme tenzidy na iontové a neiontové (iontově aktivní a neaktivní). Iontové tenzidy dále dělíme na aniontové a kationtové.

Aniontové (anionaktivní) **tenzidy** patří mezi nejrozšířenější tenzidy. **Mýdlo** (sodná sůl vyšších mastných kyselin, obvykle $C_{12} - C_{18}$) je nejstarším a nejdéle používaným tenzidem. V praxi se mýdlo používá jako hlavní složka toaletních kusových mýdel nebo jako vedlejší tenzid v pracích práscích. Vel-

kou nevýhodou mýdel je, že v tvrdé vodě tvoří nerozpustné hořečnaté a vápenaté soli. Toaletní mýdla obsahují kromě tenzidů též další látky upravující jejich užité vlastnosti (viz tab. 8.3).

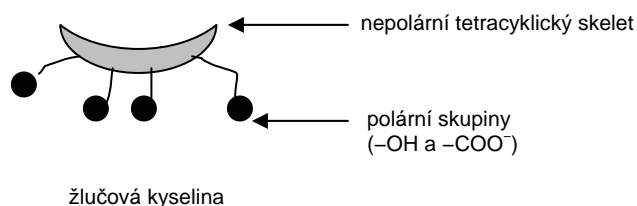


Tab. 8.3: Složky pevných mýdel a jejich význam

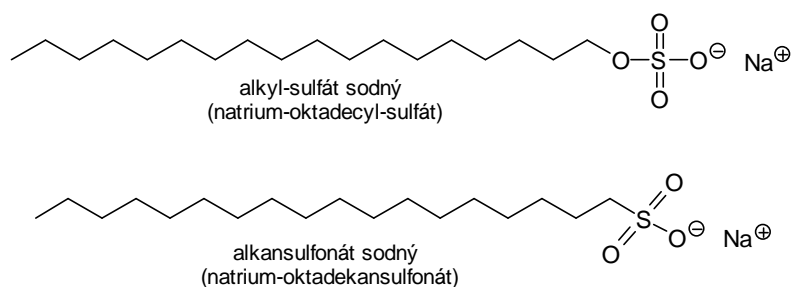
Složka	Význam	Příklady látek
Tenzidy	čisticí efekt, tvorba pěny	sodium tallowate, sodium cocoate apod.
Zvlhčovačla	udržení vlhkosti	voda, glycerol
Zahušřovačla	vytvoření konzistence	NaCl
Změkčovačla	úprava konzistence	kapalný parafín, různé oleje
Barviva	vzhled mýdla	TiO ₂ (běloba), přírodní a umělé pigmenty ^a
Chelatační látky	vazba Ca ²⁺ a Mg ²⁺	EDTA, citronová kyselina
Vonné látky	senzitivní vlastnosti	parfémy, arom. silice, rostlinné extrakty

^a Označované číselným kódem CI (colour index).

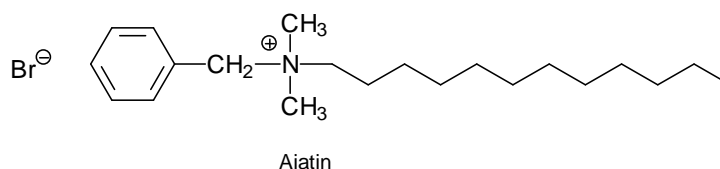
Vyšší mastné kyseliny se uvolňují také v tenkém střevě při odbourávání exogenních tuků působením enzymů lipas. Alkalické pH v lumen tenkého střeva přispívá k jejich částečné disociaci na anionty, které napomáhají v emulgaci kapiček tuku přijatých potravou. K aniontovým tenzidům se řadí rovněž žlučové kyseliny, které mají pro emulgaci lipidů v tenkém střevě zásadní význam. Jejich amfipatická struktura je dána navázáním polárních skupin -COO⁻ a -OH na hydrofobní steroidní skelet (viz též skriptu Lékařská chemie II, kap. 25):



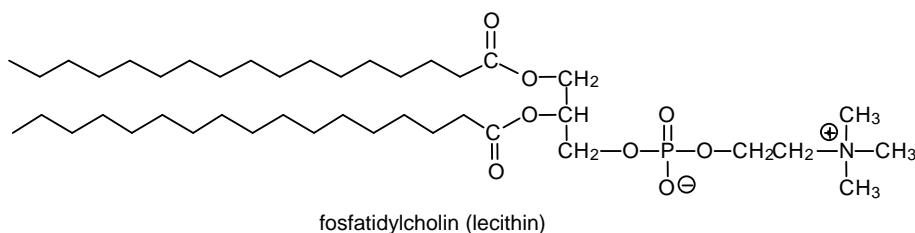
K syntetickým aniontovým tenzidům patří alkylsulfáty (R-O-SO₃⁻ Na⁺) a alkansulfonáty (R-SO₃⁻ Na⁺) s alkylem C₁₂ – C₁₈. Označují se názvem saponáty nebo syndety.



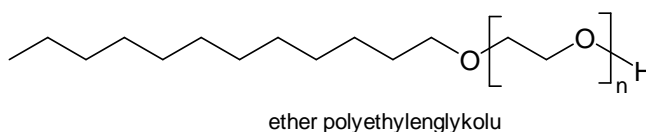
Mezi **kationtové** (kationaktivní) **tenzidy** jsou zahrnuty především kvartérní amoniové soli (invertní mýdla). Tyto tenzidy mají účinek mikrobicidní a avivážní (antistatická úprava syntetických textilií po praní). Některá se používají jako antiseptika, působící především proti grampozitivním mikroorganismům, např. Ajatin (benzylododecyldimethylamoniumbromid), Septonex (trimethyl [1-(ethoxykarbonyl)pentadecyl]amoniumbromid). Kationtové tenzidy nelze kombinovat s aniontovými, neboť se ruší jejich antiseptický a emulgační účinek (vzniká nerozpustný aglomerát). V kosmetice se kationtové tenzidy používají do kondicionačních přípravků.



Amfoterní tenzidy obsahují v polární části molekuly jak kladný tak záporný náboj. Z přirozených látek mezi ně patří např. rozpustné proteiny, fosfatidylcholiny, fosfatidylseriny, sfingomyeliny. Ze syntetických tenzidů mají význam zejména deriváty betainu.



Neiontové tenzidy (neionogenní) neobsahují náboj, jedná se např. o estery nebo ethery polyethylenglykolu, nebo alkylpolyglykosidy, vyšší alkoholy, monoacylglyceroly, z přirozených látek *saponiny* (glykosidové tenzidy obsažené v rostlinách).

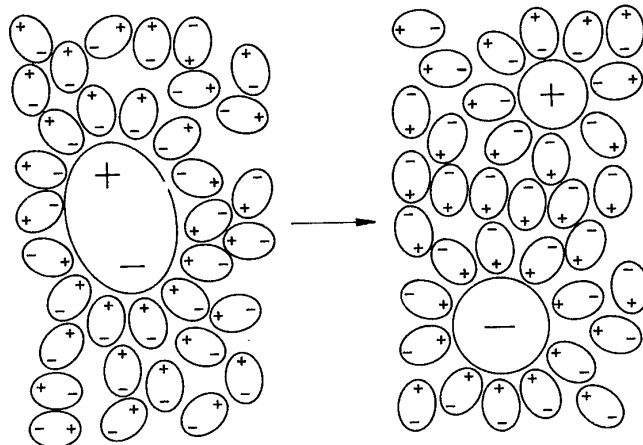


Tab. 8.4: Typy tenzidů

Tenzid	Polární část molekuly	Příklady
Aniontový	anion (+ doprovodný kation)	mýdla, alkylsulfáty, alkansulfonáty, žlučové kyseliny
Kationtový	kation (+ doprovodný anion)	kvartérní amonné soli
Amfoterní	anion + kation	fosfolipidy, bílkoviny, betainy
Neiontový	neiontová skupina	vyšší alkoholy, monoacylglyceroly, polyethylenglykoly

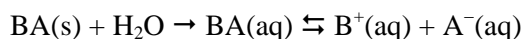
9 Elektrolyty

Elektrolyty jsou látky, které se při interakci s molekulami polárního rozpouštědla štěpí (disociují) na ionty a v roztoku nebo v tavenině mají schopnost vést elektrický proud (vodíče II.třídy). Mezi elektrolyty patří sloučeniny iontového charakteru (např. NaCl, KOH) a nebo látky, v jejichž molekulách se nachází velmi polární kovalentní vazba (např. HCl, HNO₃, CH₃COOH). Ionty vzniklé disociací jsou v roztoku obalené molekulami rozpouštědla, které tvoří tzv. **solvatační obal iontu**. V případě, že je rozpouštědlem voda, hovoříme o **hydratačním obalu**.

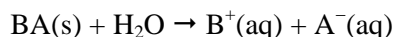


Obr. 9.1: Schéma elektrolytické disociace v polárním rozpouštědle

Podle stupně disociace rozdělujeme elektrolyty na **slabé a silné**. V případě slabých elektrolytů dochází k disociaci sloučenin pouze částečně a v roztoku se ustavuje rovnováha mezi neionizovanými molekulami a vzniklými ionty:



Silné elektrolyty jsou v roztocích prakticky úplně ionizované, kromě vody obsahují pouze hydratované kationty a aniony:



Slabé elektrolyty

Mezi slabé elektrolyty patří: slabé anorganické kyseliny a zásady, většina organických kyselin a slabé organické zásady, např. aminy, dusíkaté heterocyklické sloučeniny.

Poměry v roztocích slabých elektrolytů po ustavení rovnováhy kvantitativně popisuje disociační stupeň a disociační konstanta:

Disociační konstanta K_D pro slabý elektrolyt BA, jehož disociace probíhá podle výše uvedené rovnice je odvozena z rovnovážné konstanty K_c :

$$K_c = \frac{[\text{B}^+][\text{A}^-]}{[\text{BA}][\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow K_D = \frac{[\text{B}^+][\text{A}^-]}{[\text{BA}]}$$

Lze ji pokládat za konstantu jen ve velmi zředěných roztocích, které se blíží svojí povahou roztokům ideálním. V roztocích koncentrovanějších ($c \geq 1 \text{ mmol l}^{-1}$) jsou vzdálenosti mezi ionty tak malé, že se u nich uplatňuje vliv meziiontových elektrostatických sil a hodnota K_D se snižuje.

Disociační konstanta elektrolytů má obvykle obecný symbol K_D , při popisu konkrétních reakcí je pro disociaci kyselin obvykle užíván symbol K_A a pro disociaci bází K_B .

Disociační stupeň α udává poměr koncentrace disociovaných molekul k celkové koncentraci daného elektrolytu v roztoku. Je to bezrozměrné číslo menší než jedna, stonásobek jeho hodnoty vyjadřuje podíl disociovaných molekul v procentech.

$$\alpha = \frac{[\text{BA}]_{\text{dis}}}{[\text{BA}]_{\text{celk}}} = \frac{[\text{B}^+]}{[\text{BA}]_{\text{celk}}} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{BA}]_{\text{celk}}}$$

Disociační stupeň elektrolytu závisí na jeho koncentraci v roztoku. Zředováním roztoku, tj. přidáváním vody do systému, se vysoká koncentrace vody prakticky nemění, klesá ale koncentrace molekul a iontů rozpuštěné látky a tím je porušena rovnováha. Podle Le Chatelierova principu se ustavuje nový rovnovážný stav tím, že se zvyšuje disociační stupeň.

Vzájemnou relaci mezi disociačním stupněm α a disociační konstantou K_D lze odvodit:

Jestliže slabý elektrolyt BA má celkovou koncentraci c ($= [\text{BA}]_{\text{celk}} = c_{\text{BA}}$) a jeho disociační stupeň má hodnotu α , koncentraci každého z disociovaných iontů A^- a B^+ lze vyjádřit součinem $c\alpha$. Dosazením získáme vztah:

$$K_D = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha c}$$

V nepříliš zředěných, běžně používaných roztocích ($c > 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$), kdy α_c není větší než 0,1 (10 %), lze vztah zjednodušit:

$$K_D = c\alpha^2$$

Silné elektrolyty

Mezi silné elektrolyty se řadí silné kyseliny a silné zásady. Patří sem rovněž převážná většina solí^a.

Ve velmi zředěných roztocích silných elektrolytů jsou jejich ionty dostatečně vzdáleny a náboje se navzájem neovlivňují. Koncentrovanější roztoky silných elektrolytů se v důsledku vzájemného elektrostatického ovlivňování iontů v roztoku chovají odchylně od ideálního stavu. Vlivem elektrostatických sil jsou ionty elektrolytu méně pohyblivé a roztok se termodynamicky chová tak, jako by v něm bylo přítomno méně iontů. Tyto odchylky se vystihují korekčními koeficienty. Jedním z nich je střední **aktivitní koeficient γ_i** , který se dá experimentálně stanovit pro danou dvojici iontů a koncentraci. Součin aktivitního koeficientu a koncentrace pak udává tzv. **aktivitu iontů a_i** :

$$a_i = \gamma_i c_i$$

Aktivitní koeficient γ_i závisí na koncentracích a nábojích všech druhů iontů přítomných v roztoku a jeho hodnota je ovlivněna i přidáním indiferentního elektrolytu do roztoku.

Pro roztoky, ve kterých je koncentrace elektrolytů velmi nízká, se hodnoty aktivitních koeficientů blíží jedné a s rostoucí koncentrací klesají. Aktivita má stejný rozměr jako koncentrace, k níž je vztahena (mol l^{-1} nebo $\text{mol kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$).

^a Jen několik málo solí tvoří výjimku a chová se jako elektrolyt slabý. Z těchto výjimek stojí za zmínku citrát vápenatý, který je sice rozpustnou, avšak ve vodě téměř nedisociující komplexní sloučeninou. Této vlastnosti se využívá k vyvazování vápníku při přípravě nesrážlivé krve.

Iontová síla

Četné vlastnosti roztoků, jež obsahují ionty, jsou ovlivňovány elektrostatickými interakcemi mezi náboji, které ionty nesou. Užitečnou funkcí koncentrace iontů formulovanou tak, aby zahrnovala i vliv jejich nábojů je **iontová síla I** . Nelze ji přímo měřit, vypočítává se z koncentrace a náboje jednotlivých iontů. Pro zředěné vodné roztoky lze iontovou sílu vypočítat dle vztahu:

$$I = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

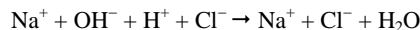
kde c je koncentrace v mol l^{-1} a z náboj příslušného iontu.

Aktivitní koeficienty elektrolytů, rozpustnosti málo rozpustných solí a řadu dalších vlastností elektrolytů lze vyjádřit jako funkci iontové síly.

Reakce v roztocích elektrolytů

Ionty v roztocích elektrolytů mohou navzájem reagovat. V případě roztoku jediného elektrolytu se jedná o již výše popsané rovnováhy mezi disociovanou a nedisociovanou formou. Pokud smícháme roztok **dvou nebo více** elektrolytů, může interakcí mezi ionty docházet ke vzniku nových rovnováh, za vzniku nedisociovaných nebo nerozpustných sloučenin, případně si ionty mohou navzájem vyměňovat elektrony v oxidoredukčních reakcích. Tyto reakce probíhající v roztocích elektrolytů jsou někdy nazývány iontové reakce a zkráceně mohou být popsány iontovými rovnicemi.

Neutralizační reakci mezi kyselinou chlorovodíkovou a hydroxidem sodným zapíšeme úplnou rovnicí:



Při reakci došlo ve skutečnosti pouze k interakci iontů H^+ (správněji H_3O^+) a OH^- , zatímco ionty Na^+ a Cl^- zůstaly nezměněny v roztoku, lze ji proto zkráceně popsat iontovou rovnicí:



Z hlediska charakteru rozlišujeme obvykle iontové reakce **acidobazické** (protolytické), **srážecí**, **komplexotvorné** a **redoxní**.

Tab. 9.1: Příklady iontových reakcí

Typ reakce	Úplná rovnice	Iontová rovnice
Acidobazická	$\text{HNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Srážecí	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2 \text{NaNO}_3$	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow$
Komplexotvorná	$\text{CuSO}_4 + 4 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
Redoxní	$\text{Zn} + \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{Cu}$	$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

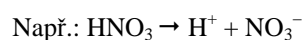
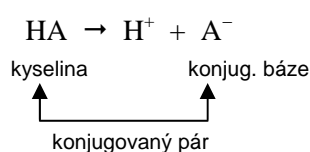
10 Acidobazické reakce

Acidobazické reakce probíhají v roztocích mezi kyselinami a zásadami a dochází při nich k výměně protonu.

Pojem kyseliny a zásady

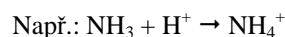
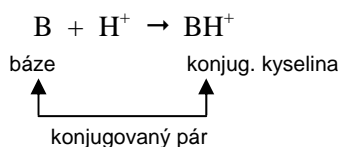
Podle teorie Brønsteda a Lowryho jsou **kyseliny** látky, které mají schopnost odštěpovat protony a **zásky (báze)** jsou látky, které mohou proton přijímat. Kyseliny a zásady se z tohoto hlediska označují jako **protolyty**.

Z kyseliny po odštěpení protonu vzniká její konjugovaná báze, přičemž kyselina a její konjugovaná báze tvoří tzv. **konjugovaný pár**:



Nitrátový anion je konjugovanou bází ke kyselině dusičné.

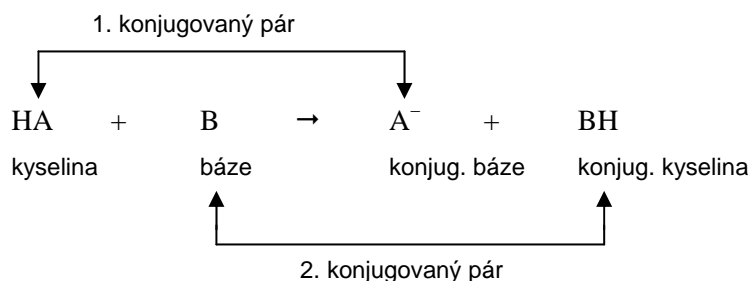
Z báze po přijetí protonu vzniká konjugovaná kyselina a obdobně báze se svou konjugovanou kyselinou tvoří konjugovaný pár:



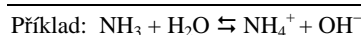
Amonný kation je konjugovanou kyselinou vůči amoniaku.

Protony H^+ nejsou schopny samostatné existence, proto se v roztoku nevyskytují jako volné, ale jen v hydratované formě jako H_3O^+ (popř. $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_a^+$). Pro zjednodušení se však v rovnicích a při výpočtech tyto ionty označují jako vodíkové ionty se symbolem H^+ .

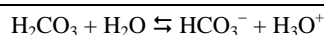
Schopnost kyseliny odštěpovat protony se projeví pouze v prostředí zásady, která je ochotná proton přijmout a naopak vlastnosti báze se projeví v přítomnosti látky s kyselým charakterem, která proton odštěpuje. Konjugovaný pár tedy nemůže existovat izolovaně, ale pouze v kombinaci s jiným konjugovaným párem. Obecně je možno každou protolytickou reakci považovat za složenou ze dvou dílčích reakcí a lze ji psát ve tvaru:



Ve vodných roztocích jako druhý konjugovaný pár často vystupuje voda, která se chová jako amfiprotní sloučenina. **Amfiprotní** látky mají schopnost uvolňovat i přijímat protony, vykazují vlastnosti kyseliny i báze.



Amonný kation je konjugovanou kyselinou k bázi NH_3 a H_2O je kyselinou (její konjugovanou bází je OH^-).



Voda se chová jako zásada (oxoniový kation je její konjugovanou kyselinou).

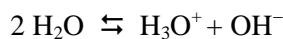
V Brønstedově teorii má velký význam povaha rozpouštědla. Vedle vody mohou být použita i jiná rozpouštědla (např. kapalný amoniak, bezvodá octová kyselina), v kterých se mohou měnit acidobazické vlastnosti protolytu. Látka se v jednom typu rozpouštědla může chovat jako kyselina a v jiném jako báze. Volbou rozpouštědla lze ovlivnit disociaci látek: například v prostředí kyseliny chloristé se chová octová kyselina jako báze, či v kapalném amoniaku se octová kyselina stává silnou kyselinou.

Brønstedova teorie vysvětluje nejen chování látek v různých rozpouštědlech, ale především poskytuje ucelený pohled na řadu dějů (hydrolyza solí, neutralizační reakce, pufrční systémy), které jsou nutné pro pochopení chování biologických systémů.

Obecnější pohled na acidobazické děje poskytuje **Lewisova teorie**, která kyselý či zásaditý charakter látek spojuje s jejich elektronovou strukturou. Kyseliny jsou látky, které se chovají jako akceptory elektronového páru a zásady jako donory elektronového páru. Lewisova teorie se používá pro výklad mechanismu organických reakcí.

Autoprotolýza vody

Voda (chemicky čistá) patří mezi velmi slabé elektrolyty (velmi malá elektrická vodivost vody ukazuje na slabou disociaci molekul vody na ionty). Molekuly H_2O mají amfiprotní povahu, podle podmínek mohou odštěpovat protony nebo je vázat. Výměna protonů může nastávat i mezi dvěma molekulami vody. Děj se označuje jako **autoprotolýza**:



a je charakterizován rovnovážnou konstantou K_c :

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Rovnováha reakce je výrazně posunuta doleva (rovnovážná konstanta má číselnou hodnotu řádově 10^{-16}). Vzhledem k tomu, že disociační stupeň je velmi malý, je možno koncentraci nedisociovaných molekul vody pokládat za konstantní a prakticky shodnou s celkovou koncentrací vody ($55,5 \text{ mol l}^{-1}$). Ve vztahu pro rovnovážnou konstantu lze tedy koncentraci vody zahrnout do K_c a dostáváme novou konstantu zvanou **iontový součin vody** K_v :

$$K_v = K_c[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

V přibližném rozmezí teplot $20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$ je $K_v = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$. V chemicky čisté vodě jsou koncentrace obou iontů stejné a mají hodnotu $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$.

Stupnice pH

Roztok, ve kterém jsou koncentrace vodíkových a hydroxidových iontů shodné, tedy $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$, označujeme jako **neutrální**. Roztoky, ve kterých je $[H^+]$ větší než $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$, jsou **kyselé** a roztoky s $[H^+]$ menší než $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ označujeme jako **zásadité**.

Vzhledem k tomu, že musí být dodržena podmínka daná iontovým součinem vody, tak současně platí, že v kyselých roztocích je $[OH^-] < 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ a v bazických roztocích je $[OH^-] > 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$.

Kyselost prostředí se hodnotí podle koncentrace vodíkových iontů. Vzhledem k širokému rozsahu koncentrací vodíkových iontů je vhodné vyjadřovat koncentrace v logaritmické stupnici. Byl zaveden **vodíkový exponent pH**, definovaný jako záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových iontů. Pro zředěné roztoky je možno aktivitu vodíkových iontů nahradit koncentrací H^+ :

$$pH = -\log a_{H^+} \approx -\log [H^+]$$

Obdobně lze definovat veličinu pOH pro hydroxidové ionty, tzn. $pOH = -\log [OH^-]$. Veličiny pH a pOH jsou ve vzájemném vztahu daném iontovým součinem vody v logaritmickém tvaru:

$$\log 10^{-14} = \log [H^+] + \log [OH^-]$$

a po úpravě platí:

$$14 = pH + pOH$$

V neutrálních roztocích, kdy $[H^+] = [OH^-]$, je $pH = 7$, v kyselých roztocích je $pH < 7$ (se vzrůstající kyselostí klesá hodnota pH) a v zásaditých roztocích je $pH > 7$ (se vzrůstající bazicitou roztoků, klesá $[H^+]$ a stoupá hodnota pH). Ze známé koncentrace vodíkových (či hydroxidových) iontů lze vypočítat hodnotu pH a naopak, ze zjištěné hodnoty pH lze odvodit koncentraci $[H^+]$ ze vztahu $[H^+] = 10^{-pH}$.

Tab. 10.1: Hodnoty pH vybraných roztoků a tekutin

Roztok	pH	Komentář
Citronová šťáva	1 – 3	obsahuje citronovou, jablečnou, askorbovou a jiné kyseliny
Coca-Cola	2,5	obsahuje H_3PO_4 (váže vápník)
Víno	2,8 – 3,8	obsahuje vinnou a jiné kyseliny
Ocet	3,0 – 4,0	obsahuje octovou kyselinu (6 – 8 %)
Voda perlivá	3,5 – 4,0	sycená plynným CO_2 (roztok H_2CO_3)
Voda vodovodní	5 – 8	obsah CO_2 a HCO_3^- může dosti kolísat
Mléko	6,5 – 7,3	čerstvé mléko je mírně alkalické, u staršího a zkyslého je pH nižší
Antacida	8 – 9	např. suspenze $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ apod.
Roztok mýdla	8 – 10	důsledek hydrolyzy aniontu (velmi slabé) vyšší mastné kyseliny
Roztok NaOH	11 – 14	koncentrace 0,001 – 1 mol l^{-1}

Silné a slabé kyseliny

Silné kyseliny patří mezi silné elektrolyty. Ve vodných roztocích prakticky zcela disociují a vzniklé anionty silných kyselin nereagují s vodou, nemají schopnost vázat vodíkový ion. Anionty silných kyselin, tedy slabé konjugované báze, se neúčastní protolytických reakcí. V klinické biochemii se často (ne zcela vhodně) nazývají jako „silné“ anionty, což značí, že jsou odvozeny od silných kyselin (lépe jim odpovídá anglický pojem „*spectator ions*“ = „divácké ionty“). Příkladem jsou ionty Cl^- , SO_4^{2-} .

Mezi silné kyseliny zařazujeme z binárních kyselin pouze kyselinu chlorovodíkovou, bromovodíkovou a jodovodíkovou. Z kyslíkatých kyselin je to zejména kyselina sírová, dusičná, chlorečná a chloristá. Mezi silné kyseliny se řadí i některé méně běžné kyslíkaté kyseliny s vyšším počtem atomů kyslíku, obecně ty, v jejichž stechiometrickém vzorci je rozdíl mezi počtem atomů kyslíku a vodíku ≥ 2 . Z organických kyselin jsou to pak alkansulfonové a alkylsírové kyseliny. Hodnoty disociačních konstant silných kyselin zpravidla nemá smysl uvádět.

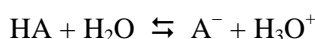
Silné kyseliny

HCl, HBr, HI, H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_3 , HClO_4 , CF_3COOH , CCl_3COOH , $\text{R-SO}_3\text{H}$, $\text{R-O-SO}_3\text{H}$

Slabé kyseliny patří mezi slabé elektrolyty. Při rozpouštění ve vodě se v roztoku ustanovuje rovnováha mezi nedisociovanými molekulami a vzniklými ionty, která je charakterizována disociační konstantou K_A či jejím záporným dekadickým logaritmem $\text{p}K_A$.

Disociační konstanta elektrolytů má obvykle obecný symbol K_D – pro disociaci kyselin je užíván symbol K_A a pro disociaci bází K_B .

Pro slabou kyselinu typu HA (např. octovou kyselinu) pak platí:



$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad \Rightarrow \quad \text{p}K_A = -\log K_A$$

Vznikající anion slabé kyseliny (A^-) je silnou konjugovanou bází, podléhá protolytickým reakcím (viz dále hydrolyza). Čím je slabší kyselina, tím větší má anion slabé kyseliny afinitu k protonům a je tedy silnější konjugovanou bází. Jako středně silné kyseliny se obvykle označují kyseliny s hodnotami $\text{p}K_A$ v rozpětí 1 – 3. I pro ně je charakteristická částečná disociace. Ke slabým nebo středně silným kyselinám řadíme téměř všechny karboxylové a jiné organické kyseliny a zbylé minerální kyseliny.

Tab. 10.2: Hodnoty pK_A vybraných slabých kyselin ve vodě při 25 °C

Kyselina	pK_A	Kyselina	pK_A
HOOC–COOH	1,25; 4,29	H ₂ CO ₃	6,35; 10,33*
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	2,00	H ₂ S	7,07; 12,20
H ₃ PO ₄	2,16; 7,20; 12,29	HClO	7,53
HNO ₂	3,35	HCN	9,21
HCOOH	3,75	H ₃ BO ₃	9,24
Askorbová	4,17; 11,57	NH ₄ ⁺	9,25
CH ₃ COOH	4,76	C ₆ H ₅ –OH	9,98
[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	5,00	Stearová	10,15

* viz kap.25

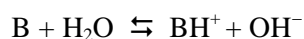
Silné a slabé báze

Silné báze patří do skupiny silných elektrolytů. Ve vodě zcela disociují na ionty, které nepodléhají protolytickým reakcím. Kationty silných bází se často v klinické biochemii označují jako „silné“ kationty (např. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺). Mezi silné báze se řadí hydroxidy kovů první a druhé hlavní podskupiny a tetraalkylamonné hydroxidy. Vlastní bází je v nich OH⁻ anion.

Silné hydroxidy

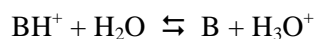
NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, (NR₄)⁺OH⁻

Slabé báze jsou slabými elektrolyty. Rovnováha ve vodném roztoku slabé báze B (např. NH₃) je charakterizována pomocí bazické protonizační konstanty K_B (či jako pK_B):



$$K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad \Rightarrow \quad pK_B = -\log K_B$$

nebo pomocí disociační konstanty konjugované kyseliny K_A (či jako pK_A):



$$K_A = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]} \quad \Rightarrow \quad pK_A = -\log K_A$$

Na základě porovnání výrazů pro disociační konstanty báze a její konjugované kyseliny (K_B a K_A) lze odvodit jejich vzájemný vztah:

$$K_B K_A = K_V \quad \text{a po úpravě} \quad pK_B + pK_A = 14$$

Kationty slabých bází jsou silnými konjugovanými kyselinami, přičemž platí, že čím slabší báze, tím silnější je její konjugovaná kyselina. Kationty slabých bází podléhají protolytickým reakcím – viz dále hydrolýza.

Mezi slabé báze patří především amoniak, dále aminy a řada dalších dusíkatých látek (včetně heterocyklických), v nichž má dusík volný elektronový pár pro vazbu protonu. K slabým bázím se řadí i tzv. slabé hydroxidy (berylnatý, přechodných kovů a kovů 3. a dalších skupin periodického systému). Jsou většinou nerozpustné ve vodě. Jsou slabými elektrolyty, a tedy disociují jen částečně. Do protolytických reakcí zasahují tím, že kationty hydrolýzou či tvorbou nerozpustného hydroxidu odčerpávají hydroxidové anionty.

Tab. 10.3: Hodnoty pK_B vybraných slabých bází ve vodě při 25 °C

Báze	pK_B	Báze	pK_B
Guanidin	1,50	Imidazol	6,90
PO_4^{3-}	1,71	HCO_3^-	7,65
Pyrrolidin	2,70	Pyridin	8,82
Methylamin	3,36	Benzidin	9,00; 10,10
CO_3^{2-}	3,67	CH_3COO^-	9,24
Efedrin	4,64	Anilin	9,40
NH_3	4,75	Difenylamin	13,20
Nikotin	6,16; 10,96	Kofein	13,40

Výpočty pH kyselin a zásad

Při výpočtu pH kyselin a zásad vycházíme z definice pH a určujeme koncentraci vodíkových iontů v roztoku. Je třeba rozlišovat, zda se jedná o silnou či slabou kyselinu resp. zásadu.

Silné kyseliny a zásady v roztoku úplně disociují, z celkové koncentrace kyseliny nebo zásady lze přímo odvodit koncentraci H^+ nebo OH^- iontů. U jednosytných kyselin je $[H^+]$ rovna přímo celkové koncentraci kyseliny (c_A), obdobně u jednosytných zásad je koncentrace $[OH^-]$ rovna celkové koncentraci hydroxidu (c_B). Potom lze vypočítat **pH silné kyseliny resp. zásady** ze vztahu:

$$pH = -\log c_A \quad \text{resp.} \quad pH = 14 + \log c_B$$

V případě, že se jedná o vícesytnou silnou kyselinu či zásadu, je nutné při výpočtu předem zvážit jaké množství H^+ nebo OH^- iontů vznikne disociací jednoho molu látky.

Příklad: Vypočítejte pH roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $0,0001 \text{ mol l}^{-1}$.

Řešení: Kyselina chlorovodíková je silný elektrolyt, v roztoku zcela disociuje na ionty H_3O^+ a OH^- . Koncentrace H_3O^+ proto odpovídá celkové koncentraci HCl.

$$[H_3O]^+ = c_{HCl} = 0,0001 \text{ mol l}^{-1} \quad pH = -\log [H_3O]^+ = -\log 0,0001 = -\log 10^{-4} = 4$$

Oba uvedené vztahy pro výpočty pH silných kyselin a zásad platí pro rozsah koncentrací od 10^{-3} do $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$. V roztocích, jejichž c_A nebo $c_B > 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ je třeba při přesnějších výpočtech namísto koncentrací uvažovat aktivitu iontů. Pro potřeby rychlých výpočtů pH je možno použít koncentrace s tím, že jsme si vědomi, že pro $c > 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ jsou vypočtené hodnoty pouze orientační. Naopak při koncentracích menších než $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ se již uplatní vodíkové ionty vzniklé disociací vody a zjednodušené vztahy proto nelze použít (dospěli bychom totiž k absurdním výsledkům, např. pH roztoku HCl o koncentraci $10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ je 8).

Slabé kyseliny a zásady v roztoku disociují pouze částečně, proto při výpočtech pH je nutné vycházet z jejich disociačních konstant:

$$K_A = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \qquad K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

V nepříliš zředěných roztocích a při nízkém disociačním stupni ($\alpha < 0,1$) lze koncentraci nedisociovaných molekul kyseliny $[HA] = (c_A - [H^+])$ hodnotit jako přibližně rovnu celkové koncentraci kyseliny c_A . Koncentrace disociovaných iontů (H^+ a A^-) je shodná, tedy $[H^+] = [A^-]$. Poté je možno vztah pro K_A upravit:

$$K_A = \frac{[H^+]^2}{c_A} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_A c_A}$$

a po převedení do logaritmického tvaru se získá pro **pH slabé kyseliny** vztah:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_A - \frac{1}{2} \log c_A$$

Analogickým způsobem lze odvodit vztah pro slabou zásadu, kdy po úpravě bazické disociační konstanty dostáváme:

$$[OH^-] = \sqrt{K_B c_B}$$

a v logaritmickém tvaru se získají vztahy:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_B - \frac{1}{2} \log c_B \qquad \text{a} \qquad \text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_B + \frac{1}{2} \log c_B$$

Hydrolyza solí

Roztoky solí se většinou chovají jako silné elektrolyty, při rozpouštění ve vodě tedy zcela disociují na ionty (až na výjimky, viz též str. 61). Vzniklé ionty mohou reagovat s molekulami vody a dochází ke změnám pH roztoku. Zda k reakci dojde, záleží na tom, z jaké kyseliny či zásady příslušný iont pochází. Jestliže ion je aniontem silné kyseliny nebo kationtem silné zásady, k reakci s vodou nedojde. Disociované ionty ("silné ionty") budou pouze hydratované.

Anionty slabých kyselin nebo kationty slabých zásad reagují s molekulami vody za vzniku příslušných slabých kyselin nebo zásad až do ustavení rovnováh daných disociačními konstantami (K_A či K_B). Tuto reakci označujeme jako **hydrolyzu solí**.

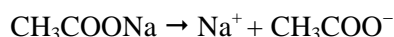
Oba výše zmíněné jevy (disociaci soli a hydrolyzu) je tedy třeba rozlišovat. Sůl při rozpouštění nejprve disociuje a disociované ionty pak mohou hydrolyzovat.

Soli, které vznikají jako produkty neutralizační reakce mezi kyselinou a zásadou, lze rozdělit do 4 typů:

a) **Sůl slabé kyseliny a silné zásady**

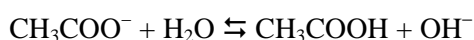
př. CH_3COONa , KCN , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , KNO_2

Sůl ve vodném roztoku disociuje na kation a anion, např.:



Kation soli (Na^+) pochází ze silné báze, s vodou nereaguje, v roztoku se nachází v hydratované formě.

Anion soli (CH_3COO^-) pochází od slabé kyseliny, a proto podléhá hydrolyze (reaguje s molekulami vody za vzniku octové kyseliny až do ustavení rovnováhy odpovídající K_A octové kyseliny):



Roztok soli ve vodě vykazuje **slabě alkalickou reakci**, vlivem nadbytku hydroxidových iontů, které vznikly na základě hydrolyzy aniontu slabé kyseliny.

Rovnováhu procesu hydrolyzy vyjadřuje rovnovážná konstanta K_c :

$$K_c = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-][\text{H}_2\text{O}]} \qquad K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

Poněvadž voda je v zředěném roztoku v nadbytku, její koncentraci můžeme považovat za konstantní a zahrnout ji do rovnovážné konstanty. Tuto konstantu pak označujeme jako hydrolytickou konstantu K_{hydr} :

$$K_{\text{hydr}} = K_c [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \qquad K_{\text{hydr}} = K_c [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Úpravou rovnice (vynásobením čitatele a jmenovatele hodnotou $[\text{H}^+]$) dostáváme jednoduchý vztah pro K_{hydr} vyjádřený pomocí iontového součinu vody a disociační konstanty slabé kyseliny K_A :

$$K_{\text{hydr}} = \frac{K_v}{K_A}$$

Hydrolytická konstanta je nepřímo úměrná K_A , hydrolyza soli bude tím větší, čím slabší je kyselina, od níž je sůl odvozena.

Povšimněte si, že hydrolytická konstanta K_{hydr} je totožná s bazickou disociační konstantou příslušné konjugované zásady (A^-), např. u octanu sodného se jedná o K_B octanového aniontu.

Hodnotu pH soli lze vypočítat na základě vztahu:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_A + \frac{1}{2} \log c_s$$

kde $\text{p}K_A$ označuje disociační konstantu slabé kyseliny, c_s vyjadřuje látkovou koncentraci soli.

Roztok soli slabé kyseliny a silné zásady je tím zásaditější, čím je koncentrace soli v roztoku větší a čím je slabší kyselina, od níž je sůl odvozena.

b) Sůl slabé zásady a silné kyseliny

př. NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$ (pyridinium chlorid), CuSO_4 , FeCl_3

Z uvedených příkladů je zřejmé, že existují dvě skupiny solí tohoto typu. Jednu tvoří soli, v nichž kationem je amonný kation či jiná protonizovaná dusíkatá báze, druhá je odvozena od slabých hydroxidů.

Prvním krokem je opět disociace soli na kation a anion.

· V prvním případě např.: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

Anion soli (Cl^-) pochází od silné kyseliny, s vodou nereaguje, v roztoku se nachází v hydratované formě.

Kation soli podléhá hydrolyze: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

Roztok soli ve vodě vykazuje **slabě kyselou reakci**, vlivem nadbytku H_3O^+ iontů, které vznikly na základě hydrolyzy kationu slabé báze.

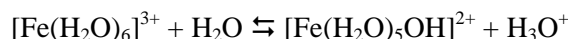
· Soli druhého typu obsahující kation odvozený od slabého hydroxidu rovněž nejprve disociují, např.:



Anion soli (Cl^-) pochází od silné kyseliny, s vodou nereaguje, v roztoku se nachází v hydratované formě.

Hydratován je rovněž kation: $\text{Fe}^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Vzhledem k tomu, že kation pochází ze slabého hydroxidu, probíhá reakce:



pro zjednodušení můžeme psát: $\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$

Roztok soli ve vodě vykazuje **slabě kyselou reakci**, vlivem nadbytku H_3O^+ iontů, které vznikly na základě hydrolyzy hydratovaného kationu slabé báze.

Rovnováha procesu hydrolyzy je vyjádřena rovnovážnou konstantou K_c , po úpravě vztahu zavedením hydrolytické konstanty K_{hydr} :

$$K_c = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+][\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow K_{\text{hydr}} = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]}$$

Další úpravou rovnice (vynásobením čitatele a jmenovatele hodnotou $[\text{OH}^-]$) dostáváme vztah pro K_{hydr} vyjádřený pomocí iontového součinu vody a disociační konstanty slabé zásady K_B :

$$K_{\text{hydr}} = \frac{K_v}{K_B}$$

Hydrolytická konstanta je nepřímo úměrná K_B , hydrolyza soli bude tím větší, čím slabší je báze od níž je sůl odvozena. Hydrolytická konstanta je shodná s kyselou disociační konstantou příslušné konjugované kyseliny.

Hodnotu pH lze vypočítat na základě vztahu: $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_B - \frac{1}{2} \log c_s$

kde $\text{p}K_B$ je bazická disociační konstanta slabé zásady a c_s označuje celkovou koncentraci soli.

Roztok soli slabé zásady a silné kyseliny je tím kyselejší, čím je roztok soli koncentrovanější a čím je slabší zásada, od níž je sůl odvozena.

c) Sůl slabé kyseliny a slabé zásady

př. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4NO_2 , CuNO_2

Po disociaci soli ve vodě oba ionty, pocházející od slabé kyseliny a slabé zásady, podléhají nezávisle hydrolyze, vznikají hydroxidové i oxoniové ionty.

Hodnota pH roztoku soli v tomto případě závisí na té složce, která je relativně silnější.

Vztah pro výpočet pH je ve tvaru (odvozen analogickým způsobem – viz výše):

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{A}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{B}} \quad (\text{nebo ve tvaru } \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{A}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{A (konjug. kys.)}})$$

Hodnota pH roztoku soli slabé kyseliny a slabé zásady nezávisí na koncentraci soli. Je-li kyselina HA silnější než zásada B, pak $\text{p}K_{\text{A}} < \text{p}K_{\text{B}}$ a $\text{pH} < 7$, roztok reaguje kysele. A opačně, je-li zásada silnější, pak $\text{p}K_{\text{A}} > \text{p}K_{\text{B}}$ a $\text{pH} > 7$, roztok reaguje alkalicky. Jsou-li disociační konstanty obou složek přibližně stejné, např. u octanu amonného ($\text{p}K_{\text{A}} \approx \text{p}K_{\text{B}}$), pH hydrolyzovaného roztoku soli zůstává neutrální.

d) Sůl silné kyseliny a silné zásady

např. NaCl , Na_2SO_4

Sůl silné kyseliny i zásady patří mezi silné elektrolyty, v roztoku úplně disociuje, kationty ani anionty **nepodléhají hydrolyze**, v roztoku se nacházejí v hydratované formě.

Hodnota pH těchto roztoků zůstává **neutrální**.

e) Hydrogensoli

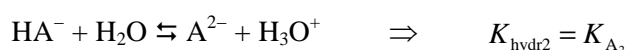
př. HS^- , HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}

Složitějším případem při posouzení hydrolyzy, a tím i hodnocení pH roztoků solí, je chování tzv. **kyse-
lých solí**, které vznikly částečnou neutralizací vícesytných kyselin. Hydrolyza těchto solí je do jisté míry podobná hydrolyze solí slabých kyselin a slabých zásad. Anionty „kyselých solí“ mají amfiprotní pova-
hu (amfoterní elektrolyty).

Část těchto aniontů (HA^-) hydrolyzuje jako anion slabé kyseliny H_2A , která má disociační konstantu $K_{\text{A}1}$:



a současně další část aniontů (HA^-) vystupuje jako kyselina s disociační konstantou $K_{\text{A}2}$:



Pro výpočet pH lze získat přibližný vztah, ze kterého plyne, že výsledné pH závisí na disociačních konstantách a nikoli na koncentraci soli:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{A}1} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{A}2}$$

Tento vztah je velmi užitečný, poněvadž z hodnot pK_A umožňuje určit přibližné hodnoty pH roztoků „kyselých“ solí vícesytných kyselin.

pH roztoku jakéhokoliv rozpustného hydrogenuhličitanu, jehož kation nehydrolyzuje, má přibližnou hodnotu:

$$pK_{A_1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,35, pK_{A_2}(\text{HCO}_3^-) = 10,30$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_{A_1} + \frac{1}{2} pK_{A_2} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (6,35 + 10,30) = 8,33.$$

Tab. 10.4: Přehled hydrolyzy solí

Typ (původ) soli	Hydrolyza probíhá	Hydrolyzující ion	pH roztoku
Silná kyselina, silná báze	ne	žádný	7
Silná kyselina, slabá báze	ano	kation	< 7
Slabá kyselina, silná báze	ano	anion	> 7
Slabá kyselina, slabá báze	ano	kation i anion	≈ 7

Pufry

Pufry neboli tlumivé roztoky jsou roztoky slabých kyselin a jejich solí (konjugovaných zásad) nebo slabých zásad a jejich solí (konjugovaných kyselin). Tlumivé roztoky mohou též tvořit roztoky směsí solí vícesytných kyselin. Hlavní význam pufrů spočívá v možnosti přesného nastavení pH, v udržování daného pH a ve schopnosti tlumit výkyvy pH způsobené omezeným přídatkem kyseliny či zásady.

Jednoduchým příkladem je pufr složený ze slabé kyseliny a její soli (např. octová kyselina a octan sodný = acetátový pufr). V roztoku takového pufru se nachází disociované a nedisociované molekuly slabé kyseliny a ionty soli, přičemž anion soli je shodný s aniontem kyseliny.

Disociační rovnováha v tlumivém roztoku je popsána vztahem pro disociační konstantu slabé kyseliny:

$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Chování pufru při přidavku silné kyseliny či zásady je možno popsat následujícím způsobem:

- Po přidavku H^+ iontů do pufru dochází k jejich reakci s aniontem A^- za vzniku slabé kyseliny HA ($\text{H}^+ + \text{A}^- \rightarrow \text{HA}$). V roztoku se ustanovuje nová disociační rovnováha, a protože hodnota disociační konstanty musí zůstat zachována, mění se poměr složek pufru (HA a A^-).
- Podobně po přidavku OH^- a následné reakci hydroxidových aniontů s HA ($\text{OH}^- + \text{HA} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{A}^-$), se opět ustanovuje nová disociační rovnováha a při zachování hodnoty disociační konstanty se mění poměr složek, z nichž je složen pufr.
- V obou případech se tedy pH pufru po přidavku omezeného množství silné kyseliny či zásady výrazně nemění.

Obdobně se bude chovat i pufr složený ze slabé zásady a její soli. Po přidavku H^+ iontů k roztoku dojde k reakci se slabou zásadou, po přidavku OH^- dojde k reakci s kationem soli za vzniku slabé zásady. V obou případech se ustaví nové disociační rovnováhy, při nichž bude změněn poměr složek pufru, avšak pH se podstatně nezmění.

Hodnota pH pufru

Výpočet pH pufru složeného ze slabé kyseliny a její soli se odvozuje ze vztahu pro disociační konstantu K_A . S jistými aproximacemi lze koncentraci nedisociovaných molekul HA nahradit celkovou koncentrací kyseliny c_A a koncentraci aniontu A^- vyjádřit pomocí celkové koncentrace zcela disociované soli c_S .

Pro koncentraci $[H^+]$ pak platí:

$$[H^+] = K_A \frac{[HA]}{[A^-]} \quad \text{a po úpravě} \quad [H^+] = K_A \frac{c_A}{c_S}$$

Po zlogaritmování pak pro výpočet pH tlumivého roztoku tvořeného směsí slabé kyseliny a její soli dostáváme vztah označovaný jako **Hendersonova-Hasselbalchova rovnice**:

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{c_S}{c_A}$$

Obdobný vztah lze odvodit i pro pufr připravený ze slabé zásady a její soli:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_B - \log \frac{c_S}{c_B}$$

Pojmenujeme-li složky pufrů ve smyslu Brønstedovy teorie (slabá kyselina a její konjugovaná báze, slabá zásada a její konjugovaná kyselina), je zřejmé, že obecně každý pufr se skládá z kyselé a zásadité složky. Pak můžeme Hendersonovu-Hasselbalchovu rovnici psát v obecném tvaru:

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{c_B}{c_A}$$

kde c_A udává koncentraci kyselé složky pufru, c_B koncentraci bazické složky pufru a K_A je disociační konstanta kyselé složky pufru.

Pro výpočet pH pufrů tvořených z roztoků solí vícesytných kyselin platí také obecná Hendersonova-Hasselbalchova rovnice. Typickým příkladem je fosfátový pufr tvořený směsí $H_2PO_4^-$ a HPO_4^{2-} . Do rovnice dosazujeme za c_A (koncentrace slabé kyseliny) hodnotu $[H_2PO_4^-]$ a za c_B (koncentrace konjugované zásady) hodnotu $[HPO_4^{2-}]$. Hodnota K_A je disociační konstanta $H_2PO_4^-$.

Z obecné Hendersonovy-Hasselbalchovy rovnice plynou následující závěry:

- Hodnota pH pufru závisí na poměru koncentrací obou složek pufru (kyselé a bazické) a nikoliv na jejich absolutní hodnotě.
- V případě rovnosti koncentrací bazické a kyselé složky pufru se pH pufru rovná disociační konstantě K_A :

$$c_B = c_A \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = \text{p}K_A$$

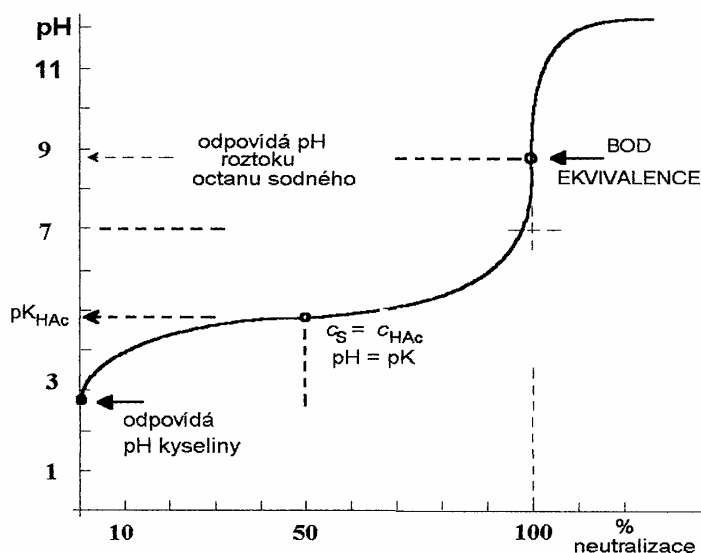
- Hodnota pH pufru se zředěním nemění (platí to pro značný, ale omezený rozsah koncentrací).

Grafickým vyjádřením Hendersonovy-Hasselbalchovy rovnice jsou **titrační křivky** slabých kyselin nebo zásad (jejich horizontální část).

Jednoduchým příkladem je **titrace octové kyseliny hydroxidem sodným**.

Titrace probíhá podle neutralizační rovnice: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

Titrační křivka vystihuje závislost pH na množství přidaného titračního činidla. Na počátku titrace je v reakční směsi pouze slabá octová kyselina, v průběhu titrace přibývá octan sodný a roztok je směsí octové kyseliny a octanu sodného v různých poměrech až do bodu ekvivalence, kdy je octová kyselina „ztitrovaná“ a v reakční soustavě je pouze vodný roztok octanu sodného. Za bodem ekvivalence v reakční směsi přibývají hydroxidové anionty, pH rychle vzrůstá:



Obr. 8.2: Titrační křivka octové kyseliny

Titrační křivka má **tři odlišné fáze**, jak je zřejmé z obrázku. Počáteční a konečnou fázi charakterizovanou strmým vzestupem pH a střední (plochou) část, kdy se pH v poměrně širokém rozmezí přidávaného činidla mění jen velmi málo – jedná se o oblast pufru. Roztok obsahuje směs slabé kyseliny a její soli a „odolává“ přidávkům silného hydroxidu bez výrazné změny pH.

Hodnotu pH roztoku v průběhu titrace můžeme (kromě počátku a bodu ekvivalence) vypočítat podle Hendersonovy-Hasselbalchovy rovnice. V případě, že koncentrace octové kyseliny (HAc) a octanu sodného (Ac^-) budou stejné, lze odvodit, že pH bude odpovídat $\text{pK}(\text{HAc})$. Tato situace nastává při 50% neutralizaci kyseliny.

Již bylo uvedeno, že směs kyseliny a její soli se bude chovat jako účinný pufr tehdy, budou-li jejich koncentrace blízké. Průběh křivky potvrzuje, že v oblasti poloviční neutralizace a nejbližším okolí, kdy koncentrace obou složek pufru jsou velmi podobné, je změna pH způsobená přidávkem silného hydroxidu účinně tlumena.

Schopnost pufru tlumit změny pH vyjadřuje veličina **pufrační kapacita β** :

$$\beta = \frac{\Delta n_{\text{H}^+, \text{OH}^-}}{V \Delta \text{pH}}$$

Charakterizuje účinnost tlumivého roztoku a je vyjádřena jako látkové množství kyseliny či zásady, které v pufru o objemu $V = 1 \text{ l}$ způsobí jednotkovou změnu pH. V praxi se často hodnotí jako látkové množství H^+ či OH^- , které v 1 litru pufru vyvolá změnu $\Delta \text{pH} \pm 0,1$.

Kapacita dobrých pufrů dosahuje prakticky nejvýše hodnotu $\beta = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$. Pufrační kapacita β tlumivého roztoku je maximální při $\text{pH} = \text{pK}_A$. Jednoduchý pufr je použitelný přibližně v rozmezí hodnot pH od $(\text{pK}_A + 1)$ do $(\text{pK}_A - 1)$, což odpovídá poměru $[\text{HA}] / [\text{A}^-]$ od 10 do 0,1. Ředěním pufru klesá jeho kapacita, přičemž hodnota pH se nemění.

Při přípravě pufrů v praxi vycházíme buď z pevných solí vícesytných kyselin, nebo z roztoků slabých kyselin či zásad a jejich solí; též je možno pufr připravit „titračně“ – přidavkem silné kyseliny či zásady k roztoku protolytu. V případě nutnosti pracovat s tlumivým roztokem v rozsahu celé škály pH se používají universální pufrы získané ze směsi slabých kyselin a jejich solí (např. Brittonův-Robinsonův pufr).

V biochemickém a biologickém výzkumu se často užívají pufrы na bázi amfiontů, které musí splňovat vedle obecných požadavků (dobrá pufráční kapacita, snadná příprava) také některé speciální požadavky jako např. izotonicita.

Tab. 10.5: Příklady běžných pufráčních roztoků užívaných v laboratoři

Pufr	Pufráční báze	Pufráční kyselina	Oblast pH
Hydrogenfosfátový	Na ₂ HPO ₄	NaH ₂ PO ₄	5,6 – 8,1
Acetátový	CH ₃ COONa	CH ₃ COOH	3,6 – 5,6
Borátový	Na ₂ B ₄ O ₇	H ₃ BO ₃	7,1 – 9,2
Citrát-fosfátový	Na ₂ HPO ₄	citronová kys.	2,2 – 8,0

Pufráční systémy v organismu

Na udržování stálého prostředí v biologických tekutinách se podílí několik různých pufrů. Každý z nich lze charakterizovat jeho vlastní Hendersonovu-Hasselbalchovou rovnicí. V různých kompartmentech se tyto pufrы podílejí na udržování pH s rozdílnou významností, přičemž navzájem spolupracují. Přídavek nebo úbytek H⁺ se rozdělí mezi různé pufrы úměrně jejich pufráčním kapacitám.

Nejdůležitější pufráční systémy:

Hydrogenuhlíčitán-kyselina uhličitá. Hydrogenuhlíčitánový pufr bývá v klinické medicíně tradičně označován jako bikarbonátový (zastaralý název hydrogenuhlíčitánů). Tvoří hlavní pufr extracelulárních tekutin, odpovídá za více než polovinu pufráční kapacity krve. Je tvořen HCO₃⁻ a H₂CO₃. Do Hendersonovy-Hasselbalchovy rovnice se zahrnuje i fyzikálně rozpuštěný CO₂, který je s kyselinou uhličitou v rovnováze:



Místo koncentrace [H₂CO₃] je proto nutné počítat s tzv. "efektivní" koncentrací kyseliny uhličitě [H₂CO₃ + CO₂] a místo pravé disociační konstanty kyseliny uhličitě se používá upravená disociační konstanta respektující rovnováhu při efektivní koncentraci kyseliny uhličitě.

$$\text{pH} = \text{p}K(\text{H}_2\text{CO}_3) + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]} = 6,1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{ef}}}$$

Efektivní koncentrace přímo závisí na parciálním tlaku CO₂ v krvi (pCO₂) a na rozpustnosti CO₂ v krvi (s – koeficient rozpustnosti). Parciálním tlakem se uvažuje takový tlak CO₂ v uzavřeném prostoru nad kapalinou (krví), který je v termodynamické rovnováze s koncentrací rozpuštěného CO₂ a H₂CO₃. Efektivní látkovou koncentrací [CO₂ + H₂CO₃] v mmol l⁻¹ tak lze vyjádřit jako součin pCO₂ · s, kde koeficient rozpustnosti s má při teplotě 37 °C hodnotu 0,22 (pro pCO₂ v kPa) (viz též kap. 25).

Obecná Hendersonova-Hasselbalchova rovnice pro hydrogenuhličitanový pufr v krvi pak nabývá tvaru:

$$\text{pH} = 6,1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{p\text{CO}_2 \cdot 0,22}$$

kde koncentrace HCO_3^- se při použití koeficientu rozpustnosti 0,22 dosazuje v mmol l^{-1} .

Vysoká účinnost tohoto pufru je dána možností regulovat množství vydýchaného CO_2 .

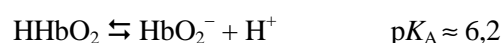
Bílkoviny. Puфраční účinek bílkovin je způsoben jejich amfoterním charakterem (podobně jako u aminokyselin). Ionizovatelné skupiny postranních řetězců mohou reagovat jako slabé kyseliny nebo slabé zásady. V oblasti fyziologického pH mají nejdůležitější úlohu imidazolové skupiny histidinových zbytků ($\text{p}K_A = 6,0$) – tab. 9.4 (viz též skripta Lékařská chemie II, kap. 29).

Tab. 10.6. Hodnoty $\text{p}K_A$ vedlejších řetězců aminokyselin

Aminokyselina	Skupina ve vedl. řetězci	$\text{p}K_A$ skupiny	Poznámka
Aspartát	β -karboxyl ($-\text{COOH}$)	3,9	při pH 7,4 úplná disociace na $-\text{COO}^-$
Glutamát	γ -karboxyl ($-\text{COOH}$)	4,3	při pH 7,4 úplná disociace na $-\text{COO}^-$
Histidin	imidazolium ^a	6,0	kyselá složka proteinových pufrů
Cystein	sulfanyl ($-\text{SH}$)	8,3	při fyziol. pH se neuplatňuje
Tyrosin	fenolový hydroxyl ($-\text{OH}$)	10,1	při fyziol. pH se neuplatňuje
Lysin	ϵ -amonium ($-\text{NH}_3^+$)	10,5	při pH 7,4 je kladně nabitá
Arginin	guanidinium $-\text{NH}(\text{NH}_2)\text{C}=\text{NH}_2^+$	12,5	při pH 7,4 je kladně nabitá

^a viz skripta Lékařská chemie II, kap. 17 a 29.

Nejvýznamnějším bílkovinným puфраčním systémem v krvi je systém hemoglobin/oxyhemoglobin, který tvoří téměř jednu třetinu její puфраční kapacity. Oxygenovaný hemoglobin ($\text{p}K_A = 6,2$) se chová jako silnější kyselina než hemoglobin ($\text{p}K_A = 7,8$). Proto při oxygenaci hemoglobinu (Hb) v plicích uvolňuje vznikající oxyhemoglobin (HbO_2) část protonů. Naopak ve tkáních je oxyhemoglobin po odevzdání O_2 převáděn na hemoglobin, který se chová jako akceptor protonů.



Bílkoviny se rovněž podílejí na udržování pH plazmy (zejména albumin) a intracelulárního prostoru.

Hydrogenfosfáty. Ve fyziologické oblasti pH se uplatňuje fosfátový pufr tvořený složkami HPO_4^{2-} a H_2PO_4^- . Hodnota $\text{p}K_A$ kyseliny fosforečné při disociaci do druhého stupně je 6,8. Fosfáty jsou hlavním pufracním systémem moče, podílí se též na udržování pH v intracelulárním prostoru.

Tab. 10.7: Pufrací systémy v plné krvi

Pufrací systém	Zastoupení	Pufrací báze	Pufrací kyselina	$\text{p}K_A$
Hydrogenuhličitanový	50 %	HCO_3^-	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$	6,1
Proteiny ^a	45 %	Protein-His	Protein-His- H^+	6,0 – 8,0 ^b
Hydrogenfosfátový	5 %	HPO_4^{2-}	H_2PO_4^-	6,8

^a V krevní plazmě hlavně albumin, v erytrocytech hemoglobin.

^b Výrazně závisí na typu bílkoviny.

Význam udržování konstatního pH ve vnitřním prostředí

Udržování stálé hodnoty pH je nezbytné pro normální průběh životních funkcí a je jednou z hlavních priorit regulačních mechanismů v organismu. Většina biologických pochodů probíhá při pH kolem 7, s nejčastějším rozmezím mezi hodnotami 6 – 9.

Většina biochemických pochodů je vzhledem k enzymové katalýze na hodnotě pH prostředí významně závislá a již nepatrné odchylky od stabilních hodnot mohou vyvolat jejich zpomalení či zástavu. Hodnocení acidobazické rovnováhy je proto jedním z velmi důležitých faktorů při posouzení stavu organismu. Základním ukazatelem je hodnota pH krve. Její referenční rozmezí je 7,36 – 7,44. Současně jsou měřeny další hodnoty v krvi – pCO_2 , pO_2 a koncentrace hemoglobinu. Další parametry se pak dopočítávají.

K poruchám acidobazické rovnováhy dochází při změně koncentrace vodíkových či hydroxidových aniontů způsobené řadou příčin, např. jejich zvýšeným příjmem, zvýšenou tvorbou v důsledku metabolických poruch (např. tvorba ketonových látek při diabetu, tvorba laktátu při hypoxii), či mimořádnými ztrátami (ztráta HCl při zvracení, zvýšené vylučování HCO_3^- při poruchách ledvin). Při poklesu pH krve pod dolní hranici se jedná o acidemii (stav organismu, který ji vyvolal je acidóza), při zvýšení pH krve nad horní hranici hovoříme o alkalemii (stav, který ji vyvolal je alkalóza).

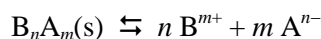
Tab. 10.8. Hodnoty pH biologických tekutin

Biologická tekutina	pH	Komentář
Krevní plazma	7,36 – 7,44	konstantní pH udržují tři pufrční systémy
Moč (běžné hodnoty)	5,0 – 6,0	hlavní kyselou složkou je H_2PO_4^- , dále NH_4^+ a močová kyselina
Moč (mezí hodnoty)	4,5 – 8,0	alkalické hodnoty při močových infekcích (hydrolyza močoviny)
Žaludeční šťáva	1 – 2	obsahuje kyselinu chlorovodíkovou (cca $0,1 \text{ mol l}^{-1}$)
Žluč	7,0 – 8,5	obsahuje NaHCO_3
Pankreatická šťáva	7,5 – 8,8	obsahuje NaHCO_3
Sliny	6,8 – 7,1	–
Pot	3,8 – 6,8	obsahuje mj. urokanovou kyselinu (viz skripta II. díl, str. 57)
Intracelulární tekutina	6,5 – 7,0	pufrční systémy podobné jako v plazmě
Lymfa	7,2 – 7,6	pufrční systémy podobné jako v plazmě

Znalosti o hodnotách pH a acidobazických rovnováhách v různých orgánech jsou také důležité pro pochopení vlastností a metabolismu látek, které jsou slabými elektrolyty. Řada léčiv má např. charakter slabých kyselin (hydroxykyseliny, barbituráty, sulfonamidy, některé vitamíny) nebo slabých bází (alkaloidy, deriváty fenothiazinu ad.). Na pH závisí jejich rozpustnost, resorpce, transport a ve svém důsledku konečný farmakologický efekt. Účinek léčiv lze ovlivnit změnami v substituci, které mohou vést ke změně jejich acidobazických vlastností.

11 Rozpustnost solí, srážecí reakce, součin rozpustnosti

Jak již bylo vysvětleno v kapitole 9 naprostá většina solí při rozpouštění ve vodě úplně disociuje na ionty. Množství rozpuštěné soli a tedy i množství iontů uvolněných do roztoku je limitováno rozpustností dané soli. Přidáváme-li sůl do rozpouštědla (vody), po přidání určitého množství nastane situace, kdy další přidávané množství již zůstává nerozpuštěno. Roztok je solí **nasycen** a mezi pevnou fází a rozpuštěnou látkou se ustaví rovnováha



kde B^{m+} a A^{n-} jsou ionty soli.

Rovnováhu lze charakterizovat rovnovážnou konstantou

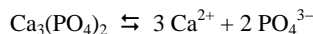
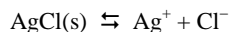
$$K = \frac{[B^{m+}]^n [A^{n-}]^m}{[B_n A_m]}$$

kde $[B^{m+}]$, $[A^{n-}]$ jsou koncentrace iontů v roztoku (aktivitní koeficienty pokládáme za rovny 1, protože se jedná o velmi zředěné roztoky), $[B_n A_m]$ je koncentrace látky v tuhé fázi.

Jelikož množství nerozpuštěné soli neovlivňuje koncentrace iontů v nasyceném roztoku, lze hodnotu $[B_n A_m]$ zahrnout do konstanty K_c . Nově vzniklá konstanta se nazývá **součin (produkt) rozpustnosti K_s** .

$$K_s = [B^{m+}]^n [A^{n-}]^m$$

Rozpouštění chloridu stříbrného nebo fosforečnanu vápenatého lze popsat rovnicemi:



a vztahy pro součin rozpustnosti mají tvar:

$$K_s(AgCl) = [Ag^+] [Cl^-]$$

$$K_s(Ca_3(PO_4)_2) = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2$$

Součin rozpustnosti udává (pro danou teplotu) maximální hodnotu, jaké může dosáhnout součin koncentrací obou iontů rozpuštěné látky v roztoku. Je-li součin koncentrací vyšší, z roztoku se vylučuje srážení. Na základě tabelované hodnoty součinu rozpustnosti lze vypočítat množství solí, které může být v daném objemu rozpouštědla maximálně rozpuštěno.

Součin rozpustnosti pro bari sulfas, který se používá jako kontrastní látka při rentgenologii, je $K_s(BaSO_4, 25^\circ C) = 1,4 \cdot 10^{-10}$. Z této hodnoty lze odvodit, jaké množství síranu barnatého lze v 1 l vody maximálně rozpustit a jaká je tedy koncentrace toxických Ba^{2+} iontů v nasyceném roztoku síranu barnatého:



Nasycený roztok obsahuje stejné koncentrace Ba^{2+} i SO_4^{2-} , platí tedy:

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$$

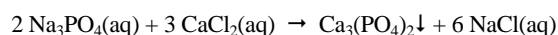
V 1 litru vody lze při 25 °C rozpustit maximálně $1 \cdot 10^{-5}$ mol $BaSO_4$. Koncentrace Ba^{2+} iontů v nasyceném roztoku je při 25 °C rovna $1 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} .

Důsledkem omezené rozpustnosti některých solí jsou **srážecí reakce**, ke kterým dochází, setkají-li se ionty málo rozpustné soli v roztoku.

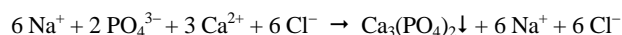
Jestliže k roztoku Na_3PO_4 přidáme malé množství roztoku CaCl_2 , objeví se bílá sraženina $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Proč sraženina vzniká?

Obě směřované soli jsou silnými elektrolyty a v roztoku jsou zcela disociovány. V uvažovaném roztoku se tedy nachází ionty Na^+ , PO_4^{3-} , Ca^{2+} , Cl^- . $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ patří k velmi málo rozpustným sloučeninám ($K_s = 2,8 \cdot 10^{-30}$), a proto již při setkání nepatrných množství iontů Ca^{2+} a PO_4^{3-} dochází ihned ke tvorbě sraženiny. Naproti tomu NaCl je velmi dobře rozpustná sůl, sraženina se netvoří a ionty Na^+ a Cl^- zůstávají v roztoku.

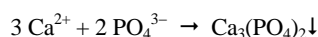
Reakci lze popsat celkovou rovnicí:



Poněvadž všechny soli v roztoku jsou disociovány, je lépe psát:



Nejvýstižnějším a nejjednodušším vyjádřením průběhu reakce je iontová rovnice (viz též str.62):



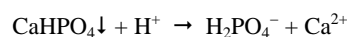
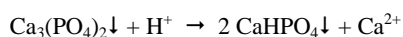
Tvorbu sraženiny lze ovlivnit i změnou koncentrace jednoho z iontů. Například, přidáme-li ve zkumavce k nasycenému roztoku oxalátu vápenatého oxalát sodný, zvýšíme tím koncentraci oxalátových iontů. Zachování konstantní hodnoty K_s bude vyžadovat odpovídající zmenšení koncentrace Ca^{2+} v roztoku (princip pohyblivé rovnováhy). Stane se tak vyloučením dalšího podílu oxalátu vápenatého z roztoku.

Podobné děje mají v organismu význam při tvorbě nerozpustných sloučenin. Přijímáme-li např. v potravě zvýšené množství šťavelové kyseliny (rebarbora, šťovík, špenát nebo askorbová kyselina, která je na oxalát metabolizována), může se zvýšit koncentrace oxalátového aniontu v moči natolik, že součin koncentrace vápenatých a oxalátových iontů překročí hodnotu součinu rozpustnosti. Začnou se tvořit močové kameny tvořené nerozpustným oxalátem vápenatým, přestože koncentrace vápenatých iontů není zvýšena. K tvorbě těchto kamenů však také může dojít, jestliže hladina oxalátů v moči je normální, ale hladina vápenatých iontů je z důvodu vysokého příjmu nebo metabolických příčin zvýšena.

Rozpustnost solí vícesytných kyselin může záviset na hodnotě pH roztoku. Zvláště významná je rozpustnost fosforečnanů (viz též praktická cvičení, úkol 4.2). Trojsytná kyselina fosforečná může tvořit tři řady solí. Zatímco dihydrogenfosforečnany jsou všechny dobře rozpustné ve vodě, mezi rozpustné hydrogenfosforečnany a fosforečnany se řadí pouze soli alkalických kovů a amonné.

Jestliže tedy ke sraženině $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, jejíž vznik je popsán výše, přidáme kyselinu, např. octovou, dochází postupně v závislosti na množství kyseliny k přeměně aniontu PO_4^{3-} na HPO_4^{2-} , příp. H_2PO_4^- a sraženina se rozpouští.

Děj lze popsat rovnicemi:



Omezená rozpustnost fosforečnanu vápenatého má velký význam pro tvorbu kostí a zubů. Jejich hlavním minerálem je tzv. **biologický apatit** (hydroxylapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ kontaminovaný příměsí dalších iontů) (viz též kap. 27). Změny hodnot pH krve nebo slin mohou ovlivnit ukládání nebo uvolňování vápníku v těchto tkáních. Např. důsledkem dlouhodobé acidosis, která vyvolá posun v rovnováze mezi velmi nerozpustným fosfátem k více rozpustnému hydrogenfosforečnanu, může být zvýšení hladiny Ca^{2+} v plazmě.

Tab. 11.1: Zjednodušený přehled rozpustnosti iontových sloučenin

Anion	Kation	
	Rozpustná sůl	Nerozpustná sůl
Dusičnan (NO_3^-)	všechny kationty	–
Hydrogenuhličitan (HCO_3^-)	všechny kationty	–
Dihydrogenfosfát (H_2PO_4^-)	všechny kationty	–
Uhličitan (CO_3^{2-})	Na^+ , K^+ , NH_4^+	jiné kationty
Hydrogenfosfát (HPO_4^{2-})	Na^+ , K^+ , NH_4^+	jiné kationty
Fosfát (PO_4^{3-})	Na^+ , K^+ , NH_4^+	jiné kationty
Sulfid (S^{2-})	Na^+ , K^+ , NH_4^+	jiné kationty
Hydroxid (OH^-)	Na^+ , K^+	jiné kationty
Chlorid (Cl^-)	ostatní kationty	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}
Síran (SO_4^{2-})	ostatní kationty	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+}
Oxalát ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)	Na^+ , K^+ , NH_4^+	Ca^{2+}
Hydrogenurát	–	Na^+ , NH_4^+

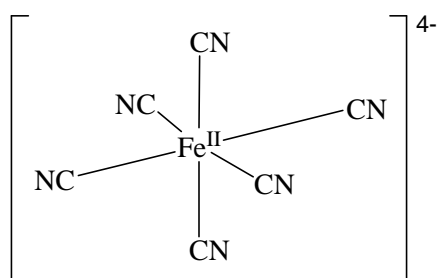
Tab. 11.2: Součiny rozpustnosti některých málo rozpustných solí při 25 °C

Sůl	K_s	Poznámka
PbCl_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$	
CaSO_4	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ – sádra
CaHPO_4	$2,3 \cdot 10^{-7}$	vzniká v alkalické moči
SrSO_4	$3,3 \cdot 10^{-7}$	
CaCO_3	$3,8 \cdot 10^{-9}$	vápenec, krápníky apod.
CaC_2O_4	$1,0 \cdot 10^{-9}$	využití při přípravě nesrážlivé krve
BaSO_4	$1,4 \cdot 10^{-10}$	baryová kaše v rentgenologii
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	využití v analytické chemii
CaF_2	$2,7 \cdot 10^{-11}$	minerál kazivec
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,8 \cdot 10^{-30}$	
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$2,3 \cdot 10^{-59}$	hydroxylapatit
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$3,1 \cdot 10^{-60}$	fluoroapatit
Fe_2S_3	$1,0 \cdot 10^{-88}$	využití v analytické chemii

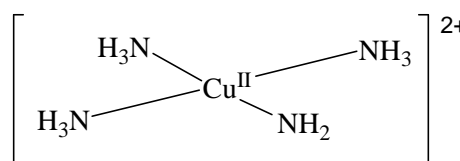
12 Komplexotvorné reakce

Komplexní (koordinační) sloučeniny vznikají reakcí mezi centrálním atomem a ligandy, jak bylo popsáno v kap. 3. Vzniklá komplexní částice může být buďto kationem nebo anionem, nebo je bez náboje; výsledný náboj částice je dán součtem nábojů iontů, které tuto částici tvoří. Při psaní vzorců se komplexní ion píše do hranatých závorek.

hexakynoželeznatanový anion



tetraamminměďnatý kation



Názvosloví koordinačních sloučenin vychází z pravidel chemického názvosloví anorganických sloučenin. Název zahrnuje jednak počet a názvy ligandů, jednak označení centrálního atomu. Počet ligandů se udává řeckými číslicemi, název ligandu je mezinárodní (např. H_2O aqua, NH_3 ammin), název aniontového ligandu má zakončení -o (např. Cl^- chloro, CN^- kyano, OH^- hydroxo). Název centrálního atomu má český kmen a zakončení vyjadřující jeho oxidační číslo.

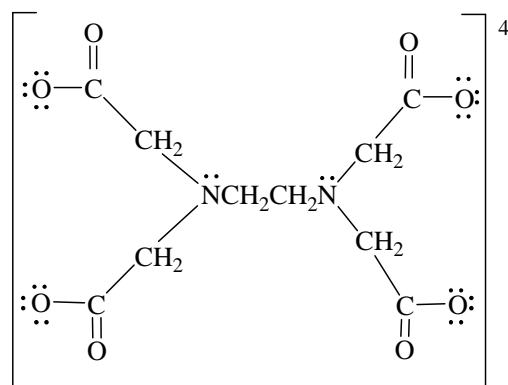
· Komplexní neutrální molekuly:	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ $[\text{CuCl}_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2]$	diammin-dichloroplatnatý komplex dichloro- <i>bis</i> (methylamin)měďnatý komplex
· Sloučeniny s komplexním kationem:	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$	chlorid diamminstříbrný trichlorid triaqua-triamminkobaltitý
· Sloučeniny s komplexním anionem:	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	pentakyno-nitrosylželezitan disodný hexachloroplatičitan didraselný

Zvláštním případem komplexních sloučenin jsou **chelátové komplexy** – cyklické komplexní sloučeniny. Chelátový ligand je většinou organická sloučenina, která může obsadit několik koordinačních míst na centrálním atomu, neboť má několik vazebných skupin s volnými elektronovými páry. Takové látky označujeme jako polydonorové ligandy. Jejich reakcí s kationty kovů vznikají cyklické struktury, které jsou často velmi stabilní.

Typické chelátotvorné činidlo je kyselina ethylendiamin-tetraoctová (EDTA). Vazby v chelátových komplexních sloučeninách bývají velmi pevné. Chelátově vázaný ion se v roztoku chová odlišně od volného iontu, nelze jej prokázat typickými analytickými reakcemi.

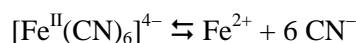
Chelatometrie se používá k odměrnému stanovení některých kovových iontů (např. vápníku) ve vodě.

EDTA⁴⁻



Stabilita komplexů závisí na pevnosti koordinační vazby mezi centrálním atomem a ligandem. Při disociaci komplexní sloučeniny ve vodě disociuje komplexní ion na svoje složky jen nepatrně. Mírou pevnosti je rovnovážná disociační konstanta komplexu.

Např. pro komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ platí rovnováha:



kde disociační konstanta komplexu je:
$$K_D = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}$$

Častěji se však používá její převrácená hodnota pod názvem **konstanta stability**. Čím má konstanta stability dané koordinační sloučeniny větší hodnotu, tím menší počet komplexních částic podléhá disociaci. Stabilní komplexy mají některé vlastnosti značně odlišné od vlastností centrálních iontů a ligandů. Vznikem koordinačních vazeb se ztrácejí nebo mění vlastnosti původních složek.

Význam a použití koordinačních sloučenin

Přirozené koordinační sloučeniny jsou látky mající význam v mnoha oblastech. V **hemoglobinu** je porfyrinový komplex s centrálním atomem železa přenašečem kyslíku, v **chlorofylu** je obdobný komplex hořčíku, ve **vitaminu B₁₂** komplex kobaltu. Mnoho enzymů vyžaduje ke své katalytické činnosti komplexně navázané ionty kovů alkalických zemin nebo přechodných kovů. Řada kovových iontů např. Fe^{2+} , Cu^{2+} se v tělních tekutinách nachází ve formě nízkomolekulárních chelátů např. s citráty, fosfáty, polyfenoly ad. Poněvadž ionty kovů navázané v různých syntetických nízkomolekulových komplexech vykazují řadu významných biologických účinků, je jejich studiu v poslední době věnována značná pozornost. Byl např. popsán protizánětlivý účinek komplexních sloučenin Cu^{2+} s indometacinem, D-penicilaminem či některými salicyláty.

Látky vytvářející pevné komplexy s ionty těžkých kovů se používají jako **antidota při otravách**. Příkladem takového léčebného přípravku jsou dimerkaptopropanol (tvorbou komplexu pomocí svých sulfhydrylových a jedné hydroxylové skupiny odstraňuje z tkání ionty As, Hg, Sb, Au) nebo cystein (při otravách ionty Pb a Cu). Ve formě komplexů jsou také často vpravovány do organismu látky, které ve volné formě neprocházejí membránami (např. ion Fe^{3+} komplexně vázaný s 8-hydroxychinolinem).

13 Oxidačně redukční reakce

Oxidaci a redukci ve smyslu elektronových představ chápeme jako odevzdávání a přibírání elektronů. Kdykoliv se nějaká látka (atom, molekula, ion) oxiduje, odevzdává elektrony a zvyšuje své oxidační číslo. Naopak, při redukci látka elektrony přibírá a její oxidační číslo se snižuje.

Oxidační číslo je formální elektrický náboj, který by atom získal, kdybychom elektrony každé vazby vycházející z tohoto atomu přidělili atomu elektronegativnějšímu. Může nabývat hodnoty nulové nebo hodnot kladných nebo záporných, zpravidla celistvých. Hodnota oxidačního čísla se označuje římskými číslicemi, umístěnými u značky prvku vpravo nahoře. Pro určení hodnoty oxidačního čísla jsou užitečná následující pravidla:

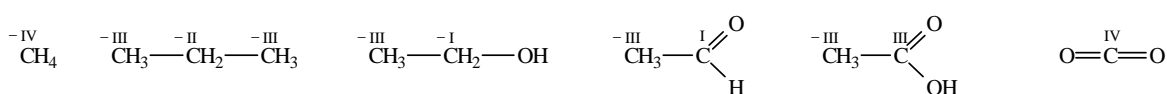
- U atomů prvku v elementárním stavu se hodnota oxidačního čísla rovná **nule**.
- U jednoatomových iontů je hodnota oxidačního čísla rovna **velikosti náboje**.
- Součet hodnot oxidačních čísel všech atomů v elektroneutralní molekule se musí rovnat nule, ve složených iontech se musí rovnat velikosti náboje iontu.

· Oxidační číslo síry v H_2SO_4 : $2 \cdot (+\text{I}) + 4 \cdot (-\text{II}) = \text{VI}$

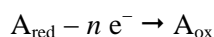
· Oxidační čísla dusíku v anorganických sloučeninách:

NH_3	-III
NO_2^-	+III
NO_3^-	+V

· Oxidační čísla uhlíku ve sloučeninách:

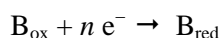


Proces oxidace vystihuje obecné schéma:

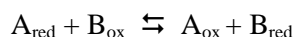


kde n je počet elektronů

Děj je realizovatelný jen tehdy, je-li současně přítomna látka B, která uvolněné elektrony přijme a redukuje se:



Oxidace a redukce probíhají vždy současně. Kdykoliv se nějaká látka v soustavě oxiduje, musí se jiná látka v téže soustavě redukovat. Výsledný oxidačně redukční děj vznikne spřažením obou dílčích reakcí:



Chemické změny, které při oxidaci a redukci nastávají, jsou ve skutečnosti často podstatně složitější než pouhý přenos elektronu z donoru na akceptor. Oxidace např. často probíhá formou **oxygenace** (navázání kyslíku) a nebo **dehydrogenace** (odstranění dvou atomů vodíku). Častým případem redukce je naopak **hydrogenace**.

Hydratace a dehydratace (tj. adice nebo eliminace vody) však oxidoredukční děje nejsou!

Tab. 13.1: Příklady redoxních dějů

Příklad redoxní reakce	Typ reakce
$\text{Zn} + \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{Cu}$	přenos elektronů
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	oxygenace
$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH} + 2 \text{H}^* \rightarrow \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	hydrogenace
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{O} + 2 \text{H}^*$	dehydrogenace
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	oxygenace
$\text{cytochrom-Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{cytochrom-Fe}^{2+}$	přenos elektronů

*Při enzymových hydrogenacích a dehydrogenacích jsou vodíkové atomy přenášeny pomocí kofaktorů, např. NAD^+ , NADP^+ , FAD (viz dále).

Dvojice látek $\text{A}_{\text{ox}}/\text{A}_{\text{red}}$ nebo $\text{B}_{\text{ox}}/\text{B}_{\text{red}}$ se nazývají **redoxní páry**. Na rozdíl od konjugovaných párů kyselin a zásad v acidobazických reakcích, které se liší pouze obsahem protonu, se složky redoxního páru mohou lišit nejen počtem elektronů, ale i počtem atomů vodíku, kyslíku příp. jiných prvků (viz tab. 13.2). Látka, která poskytuje elektrony, se nazývá **redukční činidlo**. Redukční činidlo se během redoxní reakce oxiduje. Látka, která při redoxní reakci elektrony přijímá (sama se redukuje), je **oxidační činidlo**. Abychom byli schopni obecně posoudit průběh redoxních reakcí, to znamená určit, která látka je schopna se v redoxní reakci oxidovat a která redukovat, musíme mít nějaké **kriterium schopnosti látek vázat nebo odštěpovat elektrony**. Měřítkem této schopnosti je tzv. **elektroodový potenciál E** , který lze definovat pro každý redoxní pár.

Elektroodový (redoxní) potenciál

Elektroodové (redoxní) potenciály vyjadřují schopnost redukčního činidla ztrácet elektron nebo schopnost oxidačního činidla elektron přijímat. Pojem elektroodový potenciál byl odvozen na základě skutečnosti, že principiálně každou oxidoredukční reakci lze využít jako základ elektrochemického článku. Oxidoredukční reakci probíhající např. v roztoku lze formálně rozdělit na reakce dvě, a to na oxidaci, která produkuje elektrony a redukcii, která elektrony spotřebovává. Necháme-li obě dílčí reakce probíhat separátně a uvedeme je do kontaktu pomocí elektrod a solného můstku, vzniká elektrochemický (galvanický) článek, v němž elektroda ponořená do roztoku produkujícího elektrony bude anodou a elektroda ponořená do roztoku spotřebovávajícího elektrony bude katodou. Každá z dílčích reakcí je charakterizována elektroodovým potenciálem na příslušné elektrodě (tedy potenciálem poločlánku). Velikost elektroodového potenciálu je vyjádřena **Nernstovou-Petersovou** rovnicí, která má pro potenciál redoxního páru $x \text{A}_{\text{ox}} + n \text{e}^- \rightarrow y \text{A}_{\text{red}}$ tvar:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{A}_{\text{ox}}]^x}{[\text{A}_{\text{red}}]^y} \quad \text{při } 25^\circ\text{C: } E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{A}_{\text{ox}}]^x}{[\text{A}_{\text{red}}]^y}$$

kde E elektroodový potenciál ve voltech,

E° standardní elektroodový potenciál ve voltech (viz tab. 13.2)

R univerzální plynová konstanta, $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T absolutní teplota v kelvinech, $T (\text{K}) = 273 + \text{teplota v } ^\circ\text{C}$

n počet elektronů v dílčí reakci ($x \text{A}_{\text{ox}} + n \text{e}^- \rightarrow y \text{A}_{\text{red}}$), zapisuje se vždy jako redukce

F Faradayova konstanta, $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$

$[\text{A}_{\text{ox}}]$, $[\text{A}_{\text{red}}]$, látková koncentrace oxidované a redukované formy (mol l^{-1})

Standardní elektrodový potenciál E° odpovídá hodnotě elektrického potenciálu poločlánku za **standardního stavu**, tj. při **standardní teplotě, tlaku a jednotkových koncentracích** redukované i oxidované složky páru. Absolutní hodnotu elektrodového potenciálu daného poločlánku nelze měřit přímo. Musíme použít spojení s jiným poločlánkem a měřit pak rozdíl jejich potenciálů (tato hodnota odpovídá rovnovážnému elektromotorickému napětí článku, které lze změřit voltmetrem). Za srovnávací poločlánek byla zvolena **standardní vodíková elektroda** s přiřazenou hodnotou standardního potenciálu $E^\circ = 0,00 \text{ V}$.

Standardní vodíková elektroda je tvořena platinovou elektrodou pokrytou platinovou černí, která je zčásti ponořena do roztoku o jednotkové aktivitě vodíkových iontů a z části vyčnívá nad roztok do prostoru vyplněného plynným vodíkem o tlaku 101,3 kPa. Potenciálový rozdíl mezi poločlánkem ve standardním stavu a standardní vodíkovou elektrodou při 25 °C udává hodnotu standardního redoxního potenciálu E° . V praxi je vodíková elektroda běžně nahrazována jinými referentními elektrodami (kalomelovou, argentchloridovou), pokud je jejich potenciál vůči vodíkové elektrodě známý.

Tabulka 13.2 udává standardní elektrodové potenciály některých redoxních párů. Všechny redoxní reakce se dle konvence zapisují jako redukce, reaktanty jsou tedy vždy oxidovanou formou redoxního páru a produkty jsou redukovanou formou (např. $\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$). Páry jsou seřazeny na základě vzrůstající oxidační schopnosti reaktantů.

Tab. 13.2: Hodnoty E° vybraných párů (25 °C)

Redoxní pár	E° (V)
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,92
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,87
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,37
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,34
$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$	0,54
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,76
$\text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94
$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$	1,07
$\text{ClO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,19
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,36
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{F}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{F}^-$	2,56

Z hodnot standardních oxidačně redukčních potenciálů lze usuzovat, zda v daném redoxním páru převažuje tendence spíše elektrony přijímat nebo je odevzdávat:

- čím je hodnota E° kladnější, tím má daný systém větší schopnost elektrony přijímat – oxidované formy tohoto páru jsou účinnými oxidačními činidly (viz pozici známých oxidačních činidel MnO_4^- , H_2O_2 v tabulce).
- čím je hodnota E° negativnější, tím snáze se pár elektronů zbavuje – redukované formy párů jsou účinnými redukčními činidly (viz pozici silných reduktantů Na, Ca, Zn v tabulce).
- zjednodušeně řečeno, redukovaná forma páru umístěného v řadě standardních potenciálů v určité pozici, může redukovat tj. předávat elektrony oxidované formě všech párů s kladnějším redox potenciálem. Naopak oxidovaná forma určitého páru, může oxidovat tj. odebírat elektrony redukovaným formám všech párů s negativnějším potenciálem.

Manganistan bude v kyselém prostředí za standardních podmínek snadno oxidovat jodid na jod a dokonce i na jodičnan, dusitany na dusičnany, atd. To proto, že platí:

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} \quad > \quad \begin{array}{l} E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V} \\ E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = 1,08 \text{ V} \\ E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,94 \text{ V} \end{array}$$

Redukční schopnost soli železnaté bude za standardních podmínek postačovat k redukcí chloru na chlorid a soli thallité na thallnou:

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} \quad < \quad \begin{array}{l} E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V} \\ E^\circ(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+) = 1,28 \text{ V} \end{array}$$

avšak nepostačí k redukcí síranu na siřičitan:

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} \quad > \quad E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = 0,17 \text{ V}$$

Jsou-li koncentrace složek redoxních párů odlišné od koncentrace standardní (nejdou jednotkové), pak o tom, která složka se při reakci oxiduje a která redukuje, rozhodují hodnoty elektrodových potenciálů E spočítané podle Nernstovy-Petersovy rovnice s dosazením aktuálních hodnot koncentrací. Opět platí, že z páru z negativnějším potenciálem E se redukováná forma uplatní jako redukční činidlo a naopak. Matematicky lze prokázat, že je-li rozdíl mezi standardními elektrodovými potenciály zúčastněných redoxních systémů větší jak 0,4 V, aktuální koncentrace složek směr průběhu předpovězený na základě E° neovlivní. Redoxní reakce pak může probíhat prakticky jen v jednom směru (reakce je prakticky nevratná). Je-li rozdíl standardních potenciálů menší než 0,4 V, může být směr průběhu ovlivněn koncentrací složek a je-li rozdíl standardních potenciálů menší než 0,1 V, reakce jsou dokonce vratné.

O tom, zda brom bude oxidovat oxid dusnatý na dusičnan nebo spíše bromid bude oxidován dusičnanem na brom, budou rozhodovat aktuální koncentrace látek v reakční soustavě:

$$E^\circ(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = 1,09 \text{ V} \quad E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$$

Z uvedených příkladů je zřejmé, že směr průběhu oxidoredukčních reakcí závisí na hodnotách standardních oxidoredukčních potenciálů, a pokud jejich rozdíl není příliš velký, též na výchozích (aktuálních) koncentracích reagujících látek.

Potenciálový rozdíl a volná (Gibbsova) energie

Oxidačně redukční reakce mezi dvěma redoxními páry proběhne jen tehdy, existuje-li rozdíl mezi jejich redoxními potenciály ($\Delta E = E_2 - E_1$). Reakce probíhá až do ustavení rovnováhy, potenciály obou systémů se vyrovnají. Elektrony přitom přechází z redoxního páru se zápornějším potenciálem (redukční činidlo) na pár s kladnějším potenciálem.

Změnu Gibbsovy energie ΔG (v joulech, viz kap. 4.6) spojenou s jakoukoliv oxidoredukční reakcí lze vyjádřit jako užitečnou práci spojenou s přenesením n molů elektronů s nábojem nF přes potenciálový rozdíl ΔE (ve voltech):

$$-\Delta G = nF(E_2 - E_1) = nF\Delta E$$

Po dosazení hodnot standardních redoxních potenciálů získáme obdobný vztah pro $-\Delta G^\circ$:

$$-\Delta G^\circ = nF(E_2^\circ - E_1^\circ) = nF\Delta E^\circ$$

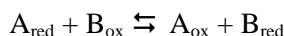
Víme, že u spontánních (samovolných) reakcí platí, že $\Delta G < 0$ (viz kap. 4). Z toho vyplývá, že výraz $nF\Delta E$ v předchozí rovnici bude mít kladnou hodnotu, tedy $\Delta E > 0$. Podle konvence je indexem 2 vždy označen potenciál redoxního páru s pozitivnější hodnotou.

· Vypočítejte ΔG° a ΔE° pro oxidoredukční reakci: $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Ag} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Ag}^+$	
Řešení: $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$	$n = 5 \text{ mol}$ $F \approx 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$
$\Delta E^\circ = +1,51 - (+0,80) = +0,71 \text{ V}$	$\Rightarrow \Delta G^\circ = -(5 \cdot 96\,500 \cdot 0,71) = -342\,575 \text{ J} \approx -342,6 \text{ kJ}$

Standardní potenciály a rovnovážná konstanta reakce

Známe-li hodnoty standardních potenciálů redoxních párů v oxidačně redukční rovnici, můžeme z nich odvodit rovnovážnou konstantu pro danou reakci.

Uvažujme obecnou redoxní reakci:



Rovnovážná konstanta této reakce je vyjádřena vztahem:

$$K = \frac{[\text{A}_{\text{ox}}][\text{B}_{\text{red}}]}{[\text{A}_{\text{red}}][\text{B}_{\text{ox}}]}$$

Pro potenciály redoxních párů účastnících se reakce platí:

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{A}_{\text{ox}}]}{[\text{A}_{\text{red}}]} \qquad E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{B}_{\text{ox}}]}{[\text{B}_{\text{red}}]}$$

V rovnovážném stavu musí platit $\Delta E = 0$, to znamená, že $E_2 = E_1$. Dosadíme-li za E_2 a E_1 výše uvedené vztahy, zjistíme, že rovnovážná konstanta oxidoredukční rovnice může být vyjádřena na základě rozdílu standardních potenciálů obou redoxních párů jako:

$$RT \ln K = nF(E_2^\circ - E_1^\circ)$$

Biochemicky významné redoxní systémy

Velká řada biochemických pochodů má charakter redoxního děje. Jsou většinou katalyzovány enzymy, které se řadí do třídy oxidoreduktáz. Principem odbourávání základních živin (lipidy, cukry a bílkoviny) je postupná oxidace uhlíku v nich obsaženého až na oxid uhličitý. V tomto odbourání lze rozpoznat analogii s anorganickým pochodem spalování uhlíku, který, jak ze zkušenosti víme, je významným zdrojem energie. Rozdíl mezi anorganickým a biochemickým „spalováním“ je však v tom, že užitečná energie uvolněná procesem oxidace při biochemických procesech se uvolňuje postupně a je proto maximálně využita.

Nejčastější formou oxidace v biologických procesech je dehydrogenace. Vodíkové atomy odebírané substrátům jsou navazovány na kofaktory příslušných oxidoreduktáz. Typickými kofaktory jsou **NAD⁺** (nikotinamidadenin_dinukleotid), **FAD** (flavinadenin_dinukleotid). Vodíkové atomy navázané na kofaktorech (tzv. redukční ekvivalenty) jsou směřovány do dýchacího řetězce lokalizovaného na vnitřní

membráně mitochondrií. Zde je obsaženo několik enzymových systémů a redoxních přenašečů, které se liší redoxními potenciály (tab. 13.3). Elektrony, které se oddělí na membráně z vodíkových atomů, jsou transportovány od přenašečů s nejzápornějšími hodnotami potenciálů směrem ke kladným a závěrem až na molekuly dikyslíku. Přitom se uvolňuje energie, která je v procesu spřažené oxidativní fosforylace využita k syntéze ATP.

Elektrodové potenciály vztažené k pH běžnému při většině fyziologických dějů, tj. pH = 7, se podobně jako změny Gibbsovy energie označují čárkou, tj. E' , $E^{\circ'}$.

Standardní potenciál vodíkové elektrody při pH = 7 vztažený na vodíkovou elektrodu při pH = 0 má hodnotu -0,420 V.

Tab. 13.3: Redoxní páry dýchacího řetězce (dvouelektronové děje, pH = 7, teplota 30 °C)

Redoxní pár v dýchacím řetězci	$E^{\circ'}$ (V)
$\text{NAD}^+ + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{NADH} + \text{H}^+$	-0,320
$\text{FAD} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{FADH}_2$	<i>a</i>
$\text{FMN}^b + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{FMNH}_2$	<i>a</i>
2 cytochrom <i>b</i> (Fe^{3+}) + 2 $\text{e}^- \rightarrow$ 2 cytochrom <i>b</i> (Fe^{2+})	+0,030
ubichinon + 2 $\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow$ ubichinol	+0,100
2 cytochrom <i>c</i> (Fe^{3+}) + 2 $\text{e}^- \rightarrow$ 2 cytochrom <i>c</i> (Fe^{2+})	+0,235
2 cytochrom <i>a</i> ₃ (Fe^{3+}) + 2 $\text{e}^- \rightarrow$ 2 cytochrom <i>a</i> ₃ (Fe^{2+})	+0,385
$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	+0,816

^a Flavoproteiny mají velmi variabilní hodnotu $E^{\circ'}$, v závislosti na bílkovinné části (0,003 – 0,091 V).

^b FMN flavinadeninmononukleotid.

Tab. 13.4: Příklady dalších biochemicky významných redoxních reakcí

Enzymová redoxní reakce	Význam
$\text{ethanol} + \text{NAD}^+ \rightleftharpoons \text{acetaldehyd} + \text{NADH} + \text{H}^+$	odbourání ethanolu v játrech
$\text{pyruvát} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{laktát} + \text{NAD}^+$	anaerobní glykolýza
$\text{acetoacetát} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \beta\text{-hydroxybutyrát} + \text{NAD}^+$	přeměna ketolátek
$\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} + \text{FAD} \rightleftharpoons \text{R-CH=CH-COOH} + \text{FADH}_2$	β -oxidace mastných kyselin
$\text{fenylalanin} + \text{O}_2 + \text{BH}_4^a \rightleftharpoons \text{tyrosin} + \text{BH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	hydroxylace fenylalaninu
$\text{sukcinát} + \text{FAD} \rightleftharpoons \text{fumarát} + \text{FADH}_2$	reakce citrátového cyklu
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{GSH}^b \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} + \text{G-S-S-G}$	redukce H_2O_2 v erytrocytech
$\text{glyceraldehyd-3-fosfát} + \text{NAD}^+ \rightleftharpoons \text{1,3-bisfosfoglycerát} + \text{NADH} + \text{H}^+$	reakce glykolýzy

^a BH_4 plně redukovaná forma biopterinu, tetrahydrobiopterin; BH_2 dihydrobiopterin.

^b GSH redukovaný glutathion; G-S-S-G oxidovaná forma glutathionu.

14 Periodická soustava prvků

Seřazením prvků podle hodnot jejich protonového čísla se získá **přirozená řada prvků**. Prvky s podobnými vlastnostmi se v ní vyskytují v určitých pravidelných intervalech – periodách. Objasnění struktury atomu a elektronové konfigurace prvků prokázalo, že **periodická tabulka odpovídá periodičnosti výstavby elektronového obalu atomů** (str.11).

Podobné vlastnosti prvků vyplývají z podobného uspořádání elektronů ve vnější elektronové vrstvě atomu (valenčních elektronů).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA	IIIB	IV B	V B	VIB	VII B	VIII			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	* 72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	* 104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg							
6	* 58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
7	* 90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

Periodická tabulka má prvky uspořádány do sedmi horizontálních řad – **period**, a do osmnácti vertikálních sloupců – **skupin**.

Číslo periody se shoduje s hlavním kvantovým číslem n poslední elektronové vrstvy.

První perioda obsahuje jen dva prvky, elektrony se zaplňuje orbital $1s$.

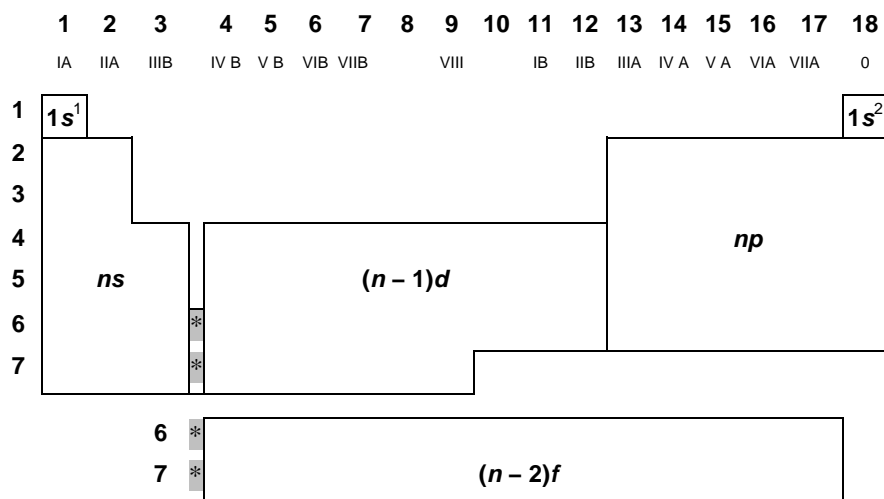
Druhá až šestá perioda začíná vždy prvkem s jedním valenčním elektronem (alkalickým kovem) a končí prvkem s plně obsazenými orbitaly ns a np (vzácným plynem).

Druhá a třetí perioda obsahuje po osmi prvcích, zaplňují se pouze orbitaly ns a np s hlavním kvantovým číslem 2 a 3.

Čtvrtá a pátá perioda po osmnácti prvcích, zaplňují se orbitaly ns a np a mimo to orbitaly $(n - 1)d$.

Šestá (a pravděpodobně i **sedmá**, zatím neúplná) perioda obsahuje 32 prvky, protože se zaplňují navíc i orbitaly $(n - 2)f$.

Tabulku je proto možné rozčlenit na několik částí – na **blok s-prvků a p-prvků** (zvaných nepřechodné prvky nebo prvky hlavních skupin) a na **blok d-prvků** (přechodné prvky) a **f-prvků** (prvky vnitřně přechodné), jak je znázorněno na další straně.



Skupiny (vertikální sloupce prvků) se označují čísly. Stále se častěji používá označování skupin periodické tabulky průběžnými čísly 1 – 18, určené pravidly IUPAC z roku 1989. Dvě řady supertranzitních $(n-2)f$ prvků (lanthanoidy a aktinoidy) lze považovat za součást skupiny 3.

Starším, přežívajícím způsobem je označování skupin čísly I – VIII, rozlišených písmenem na skupiny nepřechodných prvků *s* a *p* (skupiny A nebo skupiny **hlavní**) a na skupiny přechodných *d*-prvků, (skupiny B nebo skupiny **vedlejší**). Skupina vzácných plynů VIII A se obvykle označuje jako 0, nultá skupina. Označování písmeny A a B bohužel nebývá vždy jednotné.

Prvky téže skupiny mají stejný počet valenčních elektronů umístěný většinou ve stejných typech orbitalů (lišících se však hlavním kvantovým číslem *n*).

Nepřechodné prvky jsou prvky skupin 1 a 2 (*s*-prvky) a 13 až 18 (*p*-prvky). Podle staršího způsobu označování tedy prvky hlavních skupin, I A až VIII A (0); při tomto číslování je počet valenčních elektronů shodný s číslem skupiny; výjimkou je ovšem helium se dvěma valenčními elektrony.

Přechodné prvky (tranzitní prvky, *d*-elementy) tvoří tři desetičlenné řady ve čtvrté až šesté periodě. Patří tedy do skupin 3 až 12 (nebo vedlejších skupin III B až VIII B, I B a II B). Jejich atomy buď nemají orbitály *d* zcela zaplněny elektrony, nebo mohou vytvářet ionty s neúplně zaplněnými *d*-orbitály. Všechny přechodné prvky jsou kovy. Vyznačují se proměnlivými oxidačními stupni, značnou barevností sloučenin a snadnou tvorbou koordinačních sloučenin.

Vnitřně přechodné prvky (supertranzitní, *f*-prvky) tvoří dvě čtrnáctičlenné řady v 6. a 7. periodě, jsou vřazeny mezi skupiny 3 a 4 (podskupiny III B a IV B). Vnitřně přechodné prvky 6. periody (s protonovými čísly 58 až 71) se nazývají *lanthanoidy*, vnitřně přechodné prvky 7. periody (protonová čísla 90 až 103) *aktinoidy*. V tabulkách se často umísťují odděleně – důvodem je pouze snadnější grafická úprava.

Podskupiny (tzn. prvky čtvrté a dalších period) lze též nazvat podle prvního prvku podskupiny. Např. podskupina vápníku (podskupina II A): Ca, Sr, Ba, Ra; podskupina arsenu (podskupina V A): As, Sb, Bi.

U prvků téže *periody* se s rostoucím protonovým číslem prvku zvyšuje počet valenčních elektronů ve stejné valenční vrstvě. Přitahování elektronů kladně nabitým jádrem tak vzrůstá (roste hodnota ionizační energie), orbitalový poloměr atomu se zmenšuje.

Prvky téže *skupiny* mají (zpravidla) stejnou konfiguraci valenčních elektronů. S rostoucím protonovým číslem prvků ve skupině se ovšem zvětšuje poloměr valenčních orbitalů, takže i mezi prvky téže skupiny jsou určité rozdíly ve vlastnostech.

Tab.14.1: Názvy některých skupin prvků

Alkalické kovy	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
Kovy alkalických zemin	Ca, Sr, Ba, Ra
Triely	B, Al, Ga, In, Tl
Tetrelly	C, Si, Ge, Sn, Pb
Pentely	N, P, As, Sb, Bi
Chalkogeny	O, S, Se, Te, Po
Halogeny	F, Cl, Br, I, At
Vzácné plyny	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Které vlastnosti lze odvodit z umístění prvků v periodické tabulce?

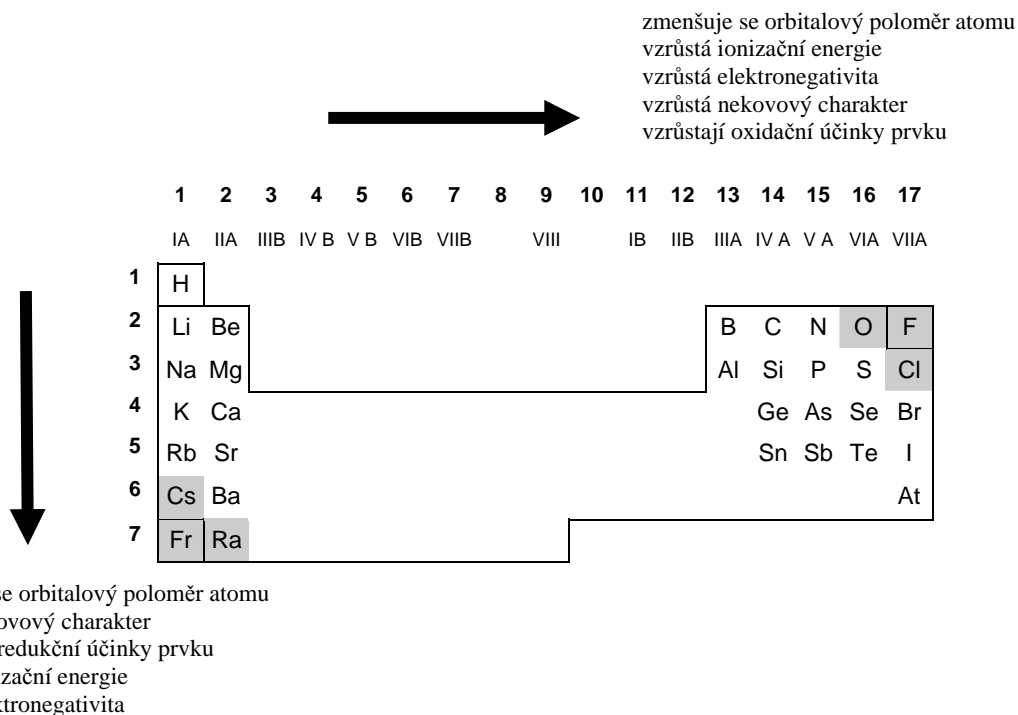
Orbitalový poloměr atomů, důležitý při úvahách o prostorovém uspořádání molekul, se s rostoucím protonovým číslem periodicky mění. Rozhodující vliv na něj mají elektrostatické přitažlivé síly mezi kladným nábojem jádra a záporným nábojem elektronů jeho obalu. V periodách se s rostoucím protonovým číslem (zleva doprava) atomový poloměr **zmenšuje**, ve skupinách se s rostoucím protonovým číslem prvku (shora dolů) **zvětšuje**.

Reaktivita prvku – schopnost účastnit se chemických reakcí s jinými prvky.

Velmi stabilní, energeticky výhodnou konfigurací je duplet valenčních elektronů $1s^2$ u helia a oktet ns^2p^6 v atomech ostatních vzácných plynů, proto jsou tak málo reaktivní. Ostatní prvky dosahují stabilnější konfigurace elektronů v chemických reakcích. Jednou z možností je, že nastává sdílení valenčních elektronů dvěma atomy (vznik kovalentní nebo koordinační vazby, str. 13, 19), druhou pak získání dalších elektronů nebo jejich předání (z atomů vzniknou ionty, viz iontová vazba, str. 19).

Mírou tendence prvku předat valenční elektron(y) a tvořit tak kation(ty) je hodnota **ionizační energie**, mírou tendence přijmout elektrony do valenční sféry a tvořit stabilní anion je **elektronová afinita**. Z těchto veličin se odvozují hodnoty **elektronegativity**, které si lze představit jako míru schopnosti prvků přitahovat v chemické vazbě vazebné elektrony. Všechny tři uvedené charakteristiky jsou periodickými vlastnostmi prvků, protože vyplývají z konfigurace elektronového obalu atomu.

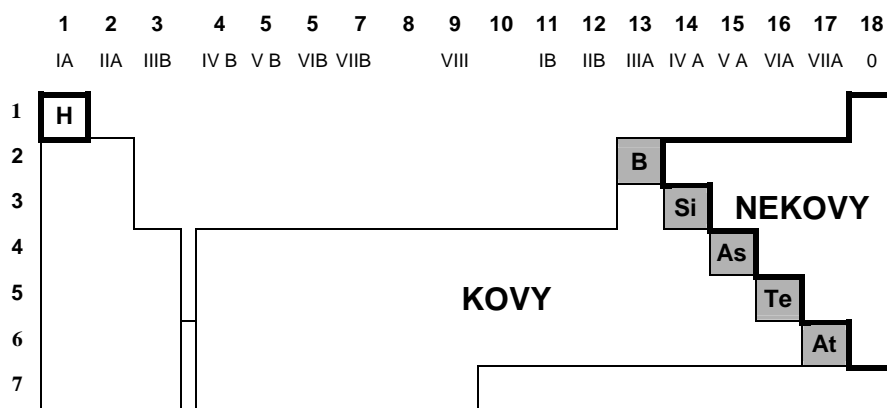
V periodách se s rostoucím protonovým číslem hodnota elektronegativity **zvyšuje**, ve skupinách se s rostoucím poloměrem atomu hodnota elektronegativity **snižuje**, jak znázorňuje následující schéma:



Typ vazby (polarita vazby) ve sloučenině závisí na rozdílu elektronegativit zúčastněných se prvků stejně jako jejich reaktivita. Extrémně polární iontová vazba vznikne nejnázce mezi objemnějšími atomy prvku s velmi nízkou elektronegativitou (zv. elektropozitivní prvky) a malými atomy prvků s vysokou elektronegativitou. Reaktivita elektropozitivních prvků je tím větší, čím méně se jejich elektronová konfigurace liší od předcházejícího vzácného plynu, a čím je poloměr atomů větší. Nejelektropozitivnější prvky jsou tedy alkalické kovy ve skupině 1 s vysokým protonovým číslem, cesium a francium, nacházející se v levé dolní části periodické tabulky.

U prvků stejné periody se s rostoucím protonovým číslem elektronegativita zvyšuje. Nejreaktivnějšími vysoce elektronegativními prvky jsou proto fluor, chlor a kyslík (ve skupině 16 a 17, tj. sedmé a šesté hlavní); nejnázce tvoří přijetím elektronů anionty s elektronovou konfigurací následujícího vzácného plynu. Prvky ze středu tabulky mají střední hodnoty elektronegativity, jejich slučivost s jinými prvky je obecně nižší; pokud jsou vázány kovalentně, vazby jsou málo polární.

Kovy a nekovy. Prvky s nízkou elektronegativitou a s nízkým počtem valenčních elektronů v orbitalech *ns* příp. *np* jsou *kovy*: v pevném skupenství tvoří kovovou mřížku s charakteristickou vazbou mezi atomy (str. 20). Hranice mezi kovy a nekovy v periodické tabulce není ostrá, přibližně ji představuje **úhlopříčka vedená od boru k astatu**. Vpravo od úhlopříčky a nad ní jsou prvky značně elektronegativní – nekovy, vlevo a níže jsou kovy. Přechodné a vnitřně přechodné prvky jsou tedy všechny kovy. Prvky ležící na úhlopříčce a některé s ní sousedící se někdy označují jako polokovy.



Oxidační nebo redukční vlastnosti prvků jsou dány schopností uvolnit nebo přijmout valenční elektrony. Nejelektropozitivnější prvky (alkalické kovy a kovy alkalických zemin) jsou v elementárním stavu silnými redukčními činidly – velmi snadno předávají své valenční elektrony jiným látkám a tím je redukují. Prvky s velkou elektronegativitou (zvláště fluor, kyslík, chlor) jsou silnými oxidačními činidly.

Oxidační čísla prvků ve sloučeninách

Oxidační číslo slouží k popisu různých stavů, ve kterých se prvek v různých sloučeninách nachází. Tento pojem je sice zcela formální, avšak důležitý, mj. je na něm založeno názvosloví anorganické chemie (viz též kap. 13). Oxidační číslo zcela nahradilo starý pojem formální mocenství (valence).

Vztah mezi umístěním prvku v periodické tabulce a hodnotami oxidačních čísel, kterých může prvek ve sloučeninách nabývat, nelze vyjádřit jednoduchými pravidly.

Užitečná pravidla při určování oxidačního čísla:

- Vodík má oxidační číslo I ve všech svých sloučeninách kromě iontových hydridů (sloučenin s nejelektropozitivnějšími kovy, v nich má vodík oxidační číslo –I).
- Kyslík má ve sloučeninách oxidační číslo –II; v peroxidech –I a v superoxidech –1/2.
- U *p*-prvků (skupiny 13 až 17, tj. III A – VII A) je nejvyšší možná hodnota kladného oxidačního čísla shodná s počtem valenčních elektronů (tj. 3 až 7); výjimkou je kyslík, uvedeno již výše, a fluor (má tak vysokou hodnotu elektronegativity, že kladného oxidačního čísla vůbec nenabývá).
- Záporná oxidační čísla mají ve sloučeninách jen nekovy. Bor –III, u ostatních ve skupinách 14 až 17 jsou rovna počtu elektronů, které chybí k získání oktetu $ns^2 p^6$.
- Kovy mají ve sloučeninách pouze kladná oxidační čísla. Alkalické kovy vždy I, kovy alkalických zemin vždy II.
- Přechodné prvky první řady (kovy Sc až Zn) mají největší možné oxidační číslo rovné součtu elektronů orbitalu 4s s nepárovými elektrony orbitalů 3d.

Rozšíření prvků v přírodě

Rozšířením prvků v přírodě se rozumí souhrnné prvkové složení těch částí Země, které jsou člověku dostupné, tzn. pevné povrchové části zemské kůry (do hloubky 15 – 20 km), hydrosféry a atmosféry. V pevné povrchové části převládají křemičitanové horniny, méně je hornin oxidových, sulfidových aj. Hydrosféra je vodní obal Země se všemi rozpuštěnými plyny nebo látkami vyloučenými postupně z povrchových vrstev litosféry. Atmosféra je plynný obal Země, jehož složky vznikly a průběžně vznikají jako důsledek geologických a biologických dějů.

Zvláštní složkou přírody, i když co do objemu relativně velmi malou, jsou živé organismy (všechny rostliny a živočichové), organické látky jimi vylučované nebo vzniklé přeměnou zbytků jejich těl. Prvkovým složením se od ostatní přírody značně liší. Ze všech 90 prvků, které se na Zemi přirozeně vyskytují, se jich v živých organismech nachází jen asi 40.

Pomineme-li kyslík a kalcium, hojně v neživé přírodě, nejdůležitějšími prvky pro živé organismy jsou prvky v přírodě vysloveně minoritní. Poměrné zastoupení prvků v přírodě a v lidském těle je uvedeno v tabulce:

Tab.14.2: Rozšíření prvků v přírodě a v lidském těle

Zemská kůra, hydrosféra a atmosféra	w^a (%)	Lidské tělo	w^a (%)
Kyslík	50	Kyslík	63
Si	26	Uhlík	20
Al	7,5	Vodík	10
Fe	4,7	Dusík	3,3
Ca	3,4	Ca	1,5
Na	2,6	P	1,0
K	2,4	S	0,15
Mg	1,9		
Vodík	0,9	K	0,22
Ti	0,4	Na	0,15
Cl	0,2	Cl	0,15
P	0,1	Mg	0,04
Uhlík	0,1		
Mn	0,08	Fe	0,006
S	0,05	Zn	0,003
Ba	0,03	Cu	0,0001
Cr	0,03	F	0,004
Dusík	0,03	I	0,00002

^a zaokrouhlené střední hodnoty hmotnostních zlomků

15 Názvosloví anorganických sloučenin

České názvy anorganických sloučenin jsou založeny na oxidačních číslech prvků. Pro kladná oxidační čísla zavedl v roce 1918 Emil Votoček osm různých přípon. České názvosloví je v tomto smyslu celosvětově unikátní (viz tab.15.1)

Tab.15.1: Přípony kladných oxidačních čísel

Oxidační číslo	Přípona kationtu	Přípona kyslíkaté kyseliny	Přípona kyslíkatého aniontu
I	-ný	-ná	-nan
II	-natý	-natá	-natan
III	-itý	-itá	-itan
IV	-ičitý	-ičitá	-ičitan
V	-ičný,-ečný	-ičná,-ečná	-ičnan,-ečnan
VI	-ový	-ová	-an
VII	-istý	-istá	-istan
VIII	-ičelý	-ičelá	-ičelan

Názvy kationtů

Názvy jednoatomových kationtů jsou složené z podstatného jména *kation* a přídavného jména odvozeného od názvu prvku a přípony určené oxidačním číslem (viz tabulka 15.1).

Li^+	kation lithný	Al^{3+}	kation hlinitý
Na^+	kation sodný	Fe^{3+}	kation železitý
K^+	kation draselný	Zn^{2+}	kation zinečnatý
Ca^{2+}	kation vápenatý	Sn^{4+}	kation cíničitý

Názvy víceatomových kationtů jsou vyjádřeny jedním podstatným jménem s příponou *-onium*. Kation NH_4^+ se nazývá amonný (i jeho substituční deriváty). Název (alkyl)amonium se užívá více v organické chemii.

H_3O^+	oxonium	$\text{NH}_3\text{-CH}_3^+$	kation methylamonný
H_3S^+	sulfonium	$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2^+$	kation dimethylamonný
NH_4^+	kation amonný (amonium)	$\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$	kation trimethylamonný
R-NH_3^+	kation alkylamonný (alkylamonium)	$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	kation tetramethylamonný

Názvy aniontů

Názvy jednoatomových a binárních aniontů (bez ohledu na hodnotu záporného náboje) jsou složené z podstatného jména *anion* a přídavného jména s příponou *-id* a jednotným zakončením *-ový*.

Cl^-	anion chloridový	OH^-	anion hydroxidový
I^-	anion jodidový	H^-	anion hydridový
O^{2-}	anion oxidový	O_2^-	anion superoxidový
S^{2-}	anion sulfidový	CN^-	anion kyanidový

Názvy aniontů kyslíkatých kyselin

Názvy kyslíkatých aniontů jsou složené z podstatného jména *anion* a přídavného jména odvozeného od názvu prvku. Přídavné jméno má příponu podle oxidačního čísla centrálního prvku (viz tabulka 15.1) a jednotné zakončení *-ový*.

ClO^-	anion chlornanový	NO_3^-	anion dusičnanový
NO_2^-	anion dusitanový	PO_4^{3-}	anion fosforečnanový
CO_3^{2-}	anion uhličitanový	SO_4^{2-}	anion síranový
SiO_4^{4-}	anion křemičitanový	ClO_4^-	anion chloristanový
SO_3^{2-}	anion siřičitanový	MnO_4^-	anion manganistanový

Názvy kyselin

Názvy bezkyslíkatých kyselin jsou složené z podstatného jména *kyselina* a přídavného jména odvozeného přidáním přípony *-ová* k názvu odpovídajícího hydridu.

HF fluorovodík	→ kyselina fluorovodíková
HCl chlorovodík	→ kyselina chlorovodíková
HCN kyanovodík	→ kyselina kyanovodíková
H ₂ S sulfan (sirovodík)	→ kyselina sulfanová (sirovodíková)

Názvy kyslíkatých kyselin jsou složené z podstatného jména *kyselina* a přídavného jména odvozeného z názvu centrálního prvku. Adjektivum má příponu podle oxidačního čísla centrálního prvku.

HBrO	kyselina bromná	H ₂ SO ₃	kyselina siřičitá
HNO ₂	kyselina dusitá	H ₂ Cr ₂ O ₇	kyselina dihydrogendichromová
HNO ₃	kyselina dusičná	H ₂ SiO ₃	kyselina dihydrogenkřemičitá
H ₄ P ₂ O ₇	kyselina tetrahydrogendifosforečná	H ₄ SiO ₄	kyselina tetrahydrogenkřemičitá

Oxidy a hydroxidy

Názvy oxidů (hydroxidů) jsou složené z podstatného jména *oxid (hydroxid)* a přídavného jména charakterizující elektro pozitivní část sloučeniny a zakončeného příponou dle oxidačního čísla elektro pozitivního prvku (viz tab. 15.1).

N ₂ O	oxid dusný	KOH	hydroxid draselný
ZnO	oxid zinečnatý	Ba(OH) ₂	hydroxid barnatý
Cr ₂ O ₃	oxid chromitý	Mg(OH) ₂	hydroxid hořečnatý
CO ₂	oxid uhličitý	Cu(OH) ₂	hydroxid měďnatý
SO ₃	oxid sírový	Al(OH) ₃	hydroxid hlinitý

Binární soli

Názvy binárních a podobných solí jsou složeny z podstatného jména vyjadřujícího anion (přípona *-id*) a přídavného jména pro kation (přípona podle oxidačního čísla).

NaCl	chlorid sodný	FeS	sulfid železnatý
KI	jodid draselný	CaH ₂	hydrid vápenatý
SnF ₂	fluorid cínatý	As ₂ S ₃	sulfid arsenitý
NH ₄ Br	bromid amonný	KCN	kyanid draselný

Soli kyslíkatých kyselin

Názvy kyslíkatých solí jsou složeny z podstatného jména vyjadřujícího anion (přípona dle oxidačního čísla centrálního prvku) a přídavného jména označujícího kation (přípona podle oxidačního čísla).

KNO_3	dusičnan draselný	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	dichroman draselný
NaNO_2	dusitan sodný	AlPO_4	fosforečnan hlinitý
CaCO_3	uhličitan vápenatý	Mg_2SiO_4	křemičitan hořečnatý
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	síran hlinitý	KMnO_4	manganistan draselný

Hydrogensoli

Názvy hydrogensolí se tvoří zařazením předpony *hydrogen-* (*dihydrogen-*) před název aniontu.

NaHCO_3	hydrogenuhličitan sodný	Na_2HPO_4	hydrogenfosforečnan sodný
KHS	hydrogensulfid draselný	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	dihydrogenfosforečnan vápenatý

Soli s podvojným kationtem (aniontem)

V názvech podvojných solí se mezi názvy kationtů (aniontů) vkládá spojovník.

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	uhličitan vápenato-hořečnatý	$\text{MgCl}(\text{OH})$	chlorid-hydroxid hořečnatý
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	síran draselno-hlinitý	$\text{BiCl}(\text{O})$	chlorid-oxid bismutitý

16 Názvy léčiv

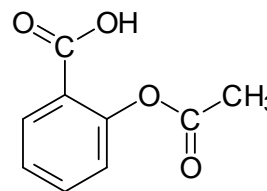
Typy názvů

U sloučenin používaných v lékařství lze rozlišit několik typů názvů, které se liší mírou chemické informace a oblastí praktické aplikace.

1. Systematický chemický název (zcela exaktní, u organických sloučenin často složitý)
2. Lékopisný latinský název (generický, nechráněný)*
3. Mezinárodně srozumitelný název (český transkript anglického názvu)
4. Výrobní název léčivého přípravku (chráněný, registrovaný = označený symbolem ®)

* Pro podrobnější komentář viz také skriptum E. Marečková, H. Reichová: *Úvod do lékařské terminologie*. LF MU, Brno 2000, str. 108 – 111 (autor kapitoly J. Sláma). Pozor: tzv. tradiční latinské názvy (str. 112 – 113) se již nepoužívají.

Příklady



Systematický název:	uhličitan vápenatý	2-acetoxybenzenkarboxylová kyselina
Anglický název:	calcium carbonate	acetylsalicylic acid
Český transkript:	kalcium karbonát	acetylsalicylová kyselina
Latinský název:	calcii carbonas	acidum acetylsalicylicum
Výrobní název:	Tums, Rennie	Acylypyrin, Aspirin, Aspro

Lékopisné latinské názvy léčiv

Latinské názvy léčiv byly vytvořeny Světovou zdravotnickou organizací (WHO) jako mezinárodní nechráněné názvy (international nonproprietary names, INN). Jsou uvedeny v národních lékopisech.

Názvy kyselin se skládají z podstatného jména (substantiva) *acidum* a přídavného jména (adjektiva) určujícího elektronegativní část. Bezokyslíkaté (binární) kyseliny mají v adjektivu předponu *hydro-* a příponu *-icum*. Kyslíkaté kyseliny mají adjektivum s příponou *-icum* pro vyšší oxidační číslo, *-osum* pro nižší. Organické kyseliny mají jednotnou příponu *-icum*.

Tab.16.1: Latinské názvy vybraných anorganických a organických kyselin

Kyselina	Acidum	Kyselina	Acidum
sírová	sulfuricum	mravenčí	formicum
siřičitá	sulfurosum	octová	aceticum
dusičná	nitricum	šťavelová	oxalicum
dusitá	nitrosum	jablečná	malicum
chlorovodíková	hydrochloricum	jantarová	succinicum
fosforečná	phosphoricum	mléčná	lacticum
boritá	boricum	máslaná	butyricum

Názvy solí se skládají ze dvou substantiv. Název elektro pozitivní složky je v druhém pádě (genitivu), název elektronegativní (druhé) složky je v prvním pádě (nominativu). Binární soli, oxidy a hydroxidy mají druhé podstatné jméno zakončeno příponou *-idum* (neutrum). Na přesné vyjádření stechiometrie se užívá číselná předpona.

NaCl	natrii chloridum	CaCl ₂	calcii chloridum
Mg(OH) ₂	magnesii hydroxidum	KI	kalii iodidum
CO ₂	carbonei dioxidum	N ₂ O	dinitrogenii oxidum

Anionty **kyslíkatých solí** mají příponu *-as* pro vyšší oxidační číslo nebo *-is* pro nižší oxid. č. (v obou případech maskulinum). U hydrogensolí je předpona *hydrogeno-*. Je-li třeba rozlišit oxidační číslo kationtu, pak se pro vyšší hodnotu užije přípona *-i*, pro nižší hodnotu přípona *-osi*. Anionty organických kyselin mají jednotnou příponu *-as*.

MgCO ₃	magnesii carbonas	Na ₂ B ₄ O ₇	natrii tetraboras
NaNO ₂	natrii nitris	FeSO ₄	ferrosi sulfas
AgNO ₃	argenti nitras	Fe ₂ (SO ₄) ₃	ferri sulfas
KH ₂ PO ₄	kalii dihydrogenophosphas	Al(CH ₃ COO) ₃	aluminii acetas

Názvy neelektrolytů (alkoholy, ketony, amidy, sacharidy, vitaminy apod.) mají většinou příponu *-um* s několika výjimkami. Názvy esterů jsou konstruovány podobně jako názvy kyslíkatých solí. Prvky v elementárním stavu jsou rovněž neelektrolyty, jejich názvy mají příponu *-(i)um* (výjimky P, S).

glukosa	glucosum	kofein	coffeinum
glycerol	glycerolum	paracetamol	paracetamolum
ethanol	ethanolum	tokoferol	tocoferolum
škrob	amylum	retinol	retinolum
menthol	mentholum	retinol-acetát	retinoli acetas
aceton	acetonum	glycerol-trinitrát	glyceroli trinitras
kafr	camphora	ethyl-acetát	ethylis acetas
močovina	urea	cholin-salicylát	cholini salicylas

Latinské názvy vybraných prvků

vodík	hydrogenium	sodík	natrium
kyslík	oxygenium	draslík	kalium
síra	sulphur	vápník	calcium
selen	selenium	hořčík	magnesium
dusík	nitrogenium	hliník	aluminium
fosfor	phosphorus	železo	ferrum
uhlík	carboneum	mangan	manganum
křemík	silicium	měď	cuprum
fluor	fluorum	zinek	zincum
chlor	chlorum	sříbro	argentum
jod	iodum	zlato	aurum

Tab.16.2: Srovnání nechráněných a chráněných názvů

Charakteristika	Nechráněný název	Chráněný název
Synonyma	generický, lékopisný	výrobní, registrovaný
Vytvořen	WHO	výrobcem
Počet názvů	jeden	mnoho (až desítky)
Mezinárodně známý	ano	ne
Velké první písmeno	ne	ano
Lékař píše na recept	ne	ano
Příklad	paracetamolium	Paralen, Medipyrin, Panadol

(* Mezinárodně srozumitelné názvy (české transkripty anglických názvů)

V anglických názvech anorganických sloučenin není hodnota oxidačního čísla tak přesně vyjádřena jako v češtině, používají se (stejně jako v latinských názvech) pouze tři přípony: *-ide*, *-ite*, *-ate*. V českých transkriptech jim odpovídají *-id*, *-it*, *-át*. Přípona *-id* je vyhrazena pro názvy jednoatomových aniontů bez ohledu na velikost záporného náboje (chlorid Cl^- , sulfid S^{2-} , nitrid N^{3-}). U kyslíkatých aniontů se oxidační číslo centrálního prvku vyjadřuje příponou *-it* (nižší ox. č., např. nitrit = dusitan) a příponou *-át* (vyšší ox. č., např. nitrát = dusičnan). Je-li třeba dalšího rozlišení, užije se předpona *per-* (nejvyšší oxid. č.) nebo *hypo-* (nejnižší oxid. č.). Název kationtu je dán latinským názvem prvku, někdy je shodný s anglickým (calcium, magnesium, barium), někdy odlišný, např. kalium × potassium, natrium × sodium, ferrum × iron, cuprum × copper, zincum × zinc, argentum × silver, aurum × gold, hydrargyrum × mercury. Oxidační číslo kationtu je vyjádřeno (je-li třeba) římskou číslicí v závorce. Podle staršího způsobu pak příponou *-o* pro nižší oxidační číslo (ferro, merkuro) nebo příponou *-i* pro vyšší oxidační číslo (ferri, kupri).

NaCl	natrium chlorid	KNO ₂	kalium nitrit
Na ₂ SO ₃	natrium sulfit	AgNO ₃	argentum nitrát
Na ₂ SO ₄	natrium sulfát	KMnO ₄	kalium permanganát
FeO	ferrum (II) oxid	NaClO ₄	natrium perchlorát
Fe ₂ O ₃	ferrum (III) oxid	NaClO ₃	natrium chlorát
Ca ₃ (PO ₄) ₂	kalcium fosfát	NaClO ₂	natrium chlorit
MgCO ₃	magnesium karbonát	NaClO	natrium hypochlorit

Tab.16.3: Podobnost přípon v různých jazykových verzích

Oxidační číslo prvku v aniontu	Název soli			Název kyseliny	
	Latinský	Anglický	Český přepis	Latinský	Anglický
Záporné	-idum	-ide	-id	hydro- -icum	hydro- -ic
Kladné nižší	-is	-ite	-it	-osum	-ous
Kladné vyšší	-as	-ate	-át	-icum	-ic

Tab.16.4: Srovnání názvů solí v různých jazykových verzích

Vzorec	Česky	Latinsky	Anglicky	Český přepis
CaS	sulfid vápenatý	calcii sulfidum	calcium sulfide	kalcium sulfid
K ₂ SO ₃	siřičitan draselný	kalii sulfis	potassium sulfite	kalium sulfit
Na ₂ SO ₄	síran sodný	natrii sulfas	sodium sulfate	natrium sulfát

17 Biogenní prvky

Živé organismy z přírodního prostředí odebírají a v podstatě tak selektivně hromadí prvky, které jsou nezbytné pro jejich existenci. Označují se jako **esenciální biogenní prvky** (bioprvky). Kromě nich se pravidelně v živých organismech vyskytují ve stopových množstvích i další prvky, jejichž funkce není zatím známá; některé z nich mohou být rovněž esenciální, jiné jsou přijímány z životního prostředí jako nepotřebné nebo škodlivé kontaminanty.

Prvky pravidelně se vyskytující v lidském těle lze rozdělit na 1. esenciální makroprvky, 2. esenciální mikroprvky (stopové), 3. prvky pravděpodobně esenciální a 4. ostatní prvky přejímané z vnějšího prostředí.

Esenciální makroprvky
Uhlík, vodík, kyslík, dusík, fosfor, síra, vápník, hořčík, sodík, draslík a chlor.
Esenciální mikroprvky (stopové prvky)
Železo, měď, zinek, kobalt, chrom, molybden, mangan, selen, jod, fluor.

Denní příjem každého z esenciálních makroprvků potravou je u dospělých zpravidla větší než 1 g. Přívod esenciálních mikroprvků potravou u dospělých dosahuje nejvýše desítek miligramů denně. Biologický význam esenciálních i ostatních prvků je popsán v následujících kapitolách.

Poměrné zastoupení biogenních prvků v různých organismech kolísá, i jejich funkce může být různá. V daném živočišném druhu však bývá zastoupení biogenních prvků poměrně stálé, i když existují kvalitativní i kvantitativní změny závislé na věku, životních podmínkách a různých fyziologických nebo patologických stavech.

Pro zařazení mezi esenciální mikroprvky bylo v minulosti rozhodující, zda při nedostatku prvku ve výživě vzniká stav s chorobnými příznaky, deficit, který odeznívá po dodání chybějícího množství.

Za důležitější se v současnosti považuje příznivý vliv prvku na celkové zdraví. Předpokládá se určitá optimální saturace souborem stopových prvků a zdůrazňují se jejich vzájemné interakce, které u určitého prvku mohou pozměnit jeho potřebu nebo i jeho toxicitu.

Denní potřebná množství nejsou u všech esenciálních mikroprvků zatím jednoznačně stanovena, na určení hodnot bezpečného denního přívodu se stále pracuje. Problém je mj. v tom, že v období zvýšených nároků (při zátěži organismu fyzickými výkony, stresy, nemocí) se může stát obvyklý přísun prvku nedostatečným a naopak, dlouhodobé překračování optimálního přísunu může zdraví poškozovat. Soudí se, že obvyklá středoevropská smíšená strava zajišťuje dostatečná množství esenciálních mikroprvků. Mimořádně důležité je dbát na to, aby potřebnými stopovými prvky byla doplňována parenterální výživa nemocných neschopných přijímat běžnou stravu.

Pravděpodobně esenciální prvky

Nikl, vanad, bor, křemík (je esenciální pro rostliny) a **arsen** jsou prvky, u kterých studie na zvířatech a některé údaje získané u lidí naznačují nepostradatelnost. Jejich funkce však dosud není známa a nebyly prokázány příznaky deficitu. Nejpotřebnějším z nich se pro člověka zatím zdá být nikl.

Vyskytují se i názory, že pro některé živočichy (možná i pro člověka) by snad mohly být nezbytné brom, cín a olovo.

Ostatní prvky pravidelně prokazované v lidském těle jako např. lithium, rubidium, beryllium, stroncium, baryum, yttrium, titan, platina, stříbro, zlato, kadmium, rtuť, hliník, bismut. Považují se za složky bez biologického významu, přejímané z vnějšího prostředí.

18 Vodík

Vodík se v periodické soustavě zařazuje do první skupiny prvků, i když se vlastnostmi blíží základním prvkům ze středu periodické soustavy.

$A_r(\text{H}) = 1,008$	Latinsky: hydrogenium	Anglicky: hydrogen
Valenční elektrony: $1s^1$	Elektronegativita: 2,2	
	Oxid. číslo ve sloučeninách: I (v iontových hydridech –I)	

Výskyt v přírodě. Vodík je v zemské kůře po kyslíku a křemíku třetím nejrozšířenějším nekovem ($w = 0,88 \%$). V naprosté většině je vázán ve sloučeninách – vodě, organických a v menší míře anorganických sloučeninách. Množství elementárního vodíku je nepatrné, ve vzduchu v blízkosti zemského povrchu je objemový zlomek vodíku menší než $0,01 \%$.

Elementární vodík tvoří dvojjatomové molekuly H_2 . Je to hořlavý plyn, se vzduchem poskytující výbušnou směs. Elementární vodík má převážně **redukční účinky**. Standardnímu elektroodovému potenciálu poločlánku $2 \text{H}^+/\text{H}_2$ je přiřazena nulová hodnota (standardní vodíková elektroda, str. 87).

Hydridy je obecný název pro binární sloučeniny vodíku. Vodík se slučuje téměř se všemi prvky s výjimkou vzácných plynů. Rozlišují se hydridy kovalentní, iontové a kovové.

Kovalentní hydridy – zejména molekulové hydridy nekovů. Na rozdíl od ostatních hydridů jsou těkavé. Patří k nim významné a běžné sloučeniny jako **uhlovodíky, amoniak, voda, sulfan a halogenovodíky**. Těkavost fluorovodíku a vody je snížena mezimolekulovými vodíkovými vazbami.

Uhlovodíky se v polárním prostředí vůbec nezúčastňují protolytických reakcí, nepolární kovalentní vazba neumožňuje odštěpení iontu H^+ . Stejně tak u amoniaku, kterému navíc volný elektronový pár dodává charakter báze.

Je-li v molekulovém hydridu kovalentní vazba výrazně polární (sulfan a halogenovodíky), polární hydrid rozpuštěním ve vodě disociuje – uvolňuje vodíkový ion H^+ , je kyselinou.

Iontové hydridy jsou hydridy nejelektropozitivnějších kovů. Mají solný charakter, v jejich krystalové mřížce je vodík vázán jako hydridový anion H^- . V přítomnosti vody se rychle rozkládají na elementární vodík a hydroxid: $\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$.

Kovové hydridy – hydridy přechodných kovů mají vesměs vlastnosti kovových sloučenin nebo slitin, jsou netěkavé, elektricky vodivé nebo polovodiče.

Biologický význam vodíku

Vodík je základním biogenním prvkem, vázaným ve vodě a organických sloučeninách. Jeho hlavní význam je v účasti na dějích zajišťujících energii. *Fotosyntetizující rostliny* a mikroorganismy absorbují zářivou sluneční energii a využívají ji k rozkladu (fotolýze) vody. Získané atomy vodíku se používají k redukci CO_2 – k syntéze sacharidů a jiných sloučenin uhlíku bohatých na vodík.

Většinu ostatních organismů (zv. *chemoorganotrofy*) slouží tyto sloučeniny jako živiny. Jejich oxidací, nejučinněji pomocí O_2 (aerobně) získávají energii. Živiny jsou dehydrogenovány, atomy H přežaty v podobě redukovaných koenzymů NADH a FADH_2 dýchacím řetězcem v mitochondriích. Elektrony z atomů H jsou použity k redukci dikyslíku na anion O^{2-} , z něhož přijetím iontů H^+ vznikne voda. Vznik vody shořením vodíku $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ je silně exotermní reakce, $\Delta H = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$. Zcela stejné množství energie se získá postupně při aerobní oxidaci živin sledem vzájemně navazujících reakcí, souhrnně exergonních. Velmi zjednodušeně – živočichové získávají většinu energie potřebné k životním dějům syntézou vody z vodíku obsaženého v živinách a dikyslíku.

Koncentrace H^+ v živých organismech je udržována ve velmi úzkém rozpětí (acidobazická rovnováha). Plynný vodík H_2 vzniká v tlustém střevě při bakteriálních fermentacích. Zčásti je resorbován a vydýchán.

19 Kyslík

Kyslík je prvkem skupiny 16 (skupina VI A), jedním z chalkogenů. Má šest valenčních elektronů.

$A_r(\text{O}) = 16,00$	Elektronegativita: 3,5	Latinsky: oxygenium	Anglicky: oxygen
Valenční elektrony: $2s^2 2p^4$	Oxid. číslo ve sloučeninách: $-II$ (v peroxidech $-I$)		

Výskyt v přírodě. Je nejrozšířenějším prvkem zemské kůry a hydrosféry (hmotnostní zlomek větší než 49 %). Většina kyslíku na Zemi je vázána ve sloučeninách, hlavně ve vodě a kyslíkatých horninách zemské kůry. **Vzduch** obsahuje kyslík v objemovém zlomku přibližně 21 %, ostatní složky uvádí tabulka 19.1.

Tab.19.1: Průměrné složení suchého vzduchu

Součást	Objemový zlomek
Dusík (N ₂)	78,1 %
Kyslík (O ₂)	20,9 %
Argon (Ar)	0,93 %
Oxid uhličitý (CO ₂)	0,03 %
Vodík (H ₂)	0,01 %
Neon (Ne)	0,002 %

Množství vodních par ve vzduchu značně kolísá, závisí na proudění vzduchu, jeho kontaktu s vodou a především na teplotě. Vzduch zcela nasycený vodními parami (100% relativní vlhkost) jich obsahuje 3,1 obj. % při 25 °C, při 10 °C jen 1,2 obj. %.

Elementární kyslík

Dikyslík. Dvojjatomové molekuly O₂ ($\cdot\bar{\text{O}}-\bar{\text{O}}\cdot$) jsou běžnou formou kyslíku v přírodě. Na rozdíl od většiny molekul uplatňujících se v metabolismu je molekula dikyslíku paramagnetická. V molekule O₂ jsou totiž ve dvou různých antivazebných molekulových orbitalech π_{2p}^* dva elektrony se shodným spinem. Tento základní stav molekuly se označuje jako **tripletový** – ³O₂ (na rozdíl od excitované nestabilní molekuly dikyslíku singletového ¹O₂, viz str. 18).

Kyslík je po fluoru nejelektronegativnějším prvkem, má proto výrazné **oxidační vlastnosti**.

Biologický význam kyslíku. Kyslík je spolu s vodíkem a uhlíkem základní biogenní prvek. V biosféře je téměř univerzálním oxidantem (akceptorem elektronů). Je absolutně nezbytný pro organismy, které získávají energii aerobní oxidací živin bohatých na vodík (aerobní chemoorganotrofy). Kyslík transportovaný krví z plic do tkání (u vyšších živočichů ve vazbě na hemoglobin, rozpustnost v plazmě je velmi nízká) difunduje do buněk a v mitochondriích se v dýchacím řetězci stává akceptorem elektronů; **čtyřelektronovou redukcí dikyslíku** v reakci katalyzované enzymem cytochrom-*c*-oxidázou vznikají dva oxidové anionty a přijetím vodíkových iontů **voda**:



Kyslík se jako oxidant uplatňuje též při četných dalších metabolických reakcích, katalyzovaných oxygenázami nebo některými oxidázami (např. při hydroxylacích, degradaci aromatických kruhů amino-

kyselin, syntéze ikosanoidů, oxidační deaminaci aminů a aminokyselin).

V atmosféře je kyslík doplňován fotosyntézou zelených rostlin a některých mikroorganismů, při které se kyslík uvolňuje jako produkt rozkladu vody.

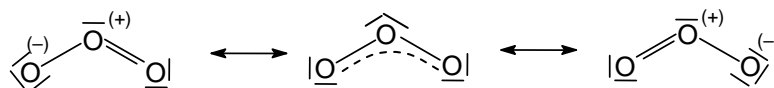
Ve zdravotnictví se aplikuje vdechování vzduchu obohaceného kyslíkem (méně často čistého kyslíku) při omezení plicní ventilace nebo při tkáňové hypoxii u poruch krevního oběhu, chudokrevnosti a dalších stavů. Je nutné si uvědomovat, že vdechování čistého kyslíku nebo vzduchu s více než 40 obj. % O_2 vyvolává po více než asi 20 hodinách poškození dýchací soustavy.

Uplatňuje se i terapie kyslíkem v přetlakových komorách (**hyperbarická oxygenoterapie**) – čistý kyslík při zvýšeném tlaku (až 300 kPa) lze vdechovat bezpečně téměř 2 hodiny.

Jinak se používá kyslík v každém prostředí, v němž je jeho dostupnost pro dýchání omezená (letectví, kosmonautika, potápění nebo ponorky, horolezectví v extrémních výškách, záchranářské dýchací přístroje).

Láhve se stlačeným kyslíkem pro zdravotnické účely jsou označeny symbolem bílého kříže a bílým pruhem s černým nápisem O_2 (k technickému použití jsou kyslíkové láhve označovány modrým pruhem). Jejich kohouty a ventily se nesmí mazat a olejovat, při styku maziva se stlačeným kyslíkem by mohlo dojít k explozi.

Ozon O_3 , trikyslík, je alotropickou modifikací kyslíku. Je to modrý reaktivní a značně toxický plyn charakteristického zápachu.



Vzniká z dikyslíku působením krátkovlnného UV záření, v elektrickém poli o velmi vysokém napětí, i při tichých elektrických výbojích a v některých chemických reakcích. Dikyslík je homolyticky štěpen na nestabilní atomový kyslík, část kyslíkových atomů se sloučí s molekulami dikyslíku na ozon ($O_2 + O \rightarrow O_3$), většina zbývajících opět vytvoří dikyslík.

Výskyt a účinky ozonu. Ozon **ve stratosféře** je nenahraditelný v ochraně živých organismů před intenzivním slunečním krátkovlnným UV zářením. Účinkem záření na dikyslík se ve výšce mezi 11 a 50 km nad povrchem Země vytvořila ozonosféra, která větší část záření absorbuje a působí jako filtr. Ozon se však absorpcí záření opět rozkládá na dikyslík a atomový kyslík. Tímto cyklem se v ozonosféře udržuje ozon v objemovém zlomku přibližně 6 – 8 ppm. Rozklad ozonu urychlují a účinnost filtru tak snižují chlorfluoralkany (freony) a oxidy dusíku, které do ozonosféry difundují z přízemních vrstev atmosféry. Zvýšená intenzita UV záření působí nepříznivě na zemskou flóru a faunu, má přímý vztah ke zvýšenému výskytu kožních nádorů a poškozením zrakového orgánu.

U zemského povrchu se ozon, označovaný jako **přízemní ozon**, pokládá naopak za velmi nežádoucí složku atmosféry. V městských nebo průmyslových aglomeracích s intenzivním automobilovým provozem nebo jinými exhalacemi je vzduch znečištěn oxidy dusíku a uhlovodíky. Při špatných rozptylových podmínkách a intenzivním slunečním svitu se může vytvořit **fotochemický smog**, v němž narůstá koncentrace ozonu (atomový kyslík je uvolňován fotochemickým rozkladem $NO_2 \rightarrow \cdot NO + O$). Při koncentraci ozonu $360 \mu g m^{-3}$ (0,18 ppm) musí být obyvatelstvo ohrožené oblasti varováno před dlouhodobým pobytem v otevřeném prostoru mimo obydlí (zejména spojeném s fyzickou námahou, včetně dětských her a sportů).

Ozon dráždí spojivky a dýchací orgány již od hmotnostní koncentrace $120 \mu g m^{-3}$ (tj. objemového

zlomku 0,06 ppm) a působí na centrální nervový systém, např. omezuje pracovní výkonnost snížením schopnosti soustředit se. V koncentracích nad přibližně 2 mg m^{-3} (tj. 1 ppm) může po určité době latence vyvolat vážná poškození plic.

Ozon ve vysokých koncentracích má dezinfekční účinky.

Peroxid vodíku H_2O_2 (dihydrogenperoxid, H–O–O–H) je termodynamicky nestálá sloučenina. Snadno se rozkládá na vodu a kyslík: $2 \text{H}_2\text{O}_2^{-1} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}^{-II} + \text{O}_2^0$.

Reakce je oxidačně redukční, jeden atom kyslíku molekuly peroxidu se redukuje za vzniku vody, druhý se oxiduje na elementární kyslík (oxidoredukce tohoto typu se nazývají *disproporcionace* nebo *dismutace*). Peroxid vodíku působí na látky s nižšími oxidačními schopnosti jako oxidační činidlo, na látky s výraznějšími oxidačními účinky jako činidlo redukční (např. sulfidy oxiduje na sírany, manganistany naopak redukuje na manganaté soli).

Je dostupný v koncentrovaném 30% roztoku, který poškozuje tkáň; při práci s ním je třeba dbát na zvýšenou opatrnost. Ve zdravotnictví se dnes používá velmi omezeně pouze 3% roztok peroxidu (hydrogenii peroxidum 3%). Ničí sice mikroorganismy a uvolňováním kyslíku při svém rozkladu může přispět k mechanickému odstranění nežádoucích částic z povrchových oděrek, ústní dutiny nebo zevního zvukovodu, při ošetřování povrchových poranění kůže jej již nahradily jiné prostředky.

Kyslíkové radikály a jiné reaktivní formy kyslíku

Značná reaktivita kyslíku je příčinou toho, že kromě uvedené čtyřelektronové redukce dikyslíku v dýchacím řetězci vznikají v buňkách během jiných reakcí i **částečně redukováné kyslíkové anionty** (anionradikál superoxidový a peroxidový) a z nich jiné reaktivní formy kyslíku (hydroxylový radikál a singletový kyslík). Nežádoucími oxidacemi nebo vyvoláním tvorby jiných volných radikálů mohou poškozovat buněčné struktury. Mají patrně svou úlohu v procesu stárnutí.

Výsledkem vývojové adaptace na život v zemské atmosféře jsou i určité antioxidační mechanismy, které do jisté míry chrání aerobní buňky před toxicitou reaktivních forem kyslíku a usnadňují tím jejich přežití.

Kyslíkové a jiné volné radikály se tvoří ve všech buňkách. Za normálních podmínek však existuje rovnováha mezi jejich tvorbou a zneškodňováním ochrannými mechanismy, takže koncentrace reaktivních radikálů je udržována na relativně nízké úrovni a poškození jimi vyvolaná se nemusí výrazně projevit.

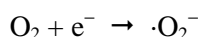
Během existence organismu se mnohokrát a v různé intenzitě opakují stavy nerovnováhy, **prooxidační stavy** a **oxidační stresy**. Buď pro vzrůst tvorby reaktivních radikálů vyvolaný vnějšími faktory či patologickými procesy (zejména záněty), nebo pro nižší účinnost antioxidačních mechanismů.

Z vnějších vyvolávajících faktorů je to např.:

- ionizující záření nebo intenzivní působení slunečního záření na pokožku,
- cizorodé látky požitá s potravou, podané jako léčiva, působící na pokožku nebo inhalované,
- nedostatek potřebných antioxidačních látek v potravě,
- dlouhodobé vdechování vzduchu s vysokým parciálním tlakem kyslíku (nad 40 kPa).

Produkce superoxidového anionradikálu bývá obvykle rozhodující. Iniciuje vznik dalších a podstatně reaktivnějších forem kyslíku (radikálu $\cdot\text{OH}$ a singletového kyslíku $^1\text{O}_2$) a jiných volných radikálů.

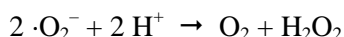
Superoxidový anionradikál $\cdot\text{O}_2^-$ (dále jen superoxid) vzniká **jednoelektronovou redukcí dikyslíku**:



Má v jednom ze dvou antivazebných molekulových orbitalů π^*_{2p} jen jeden nepárový elektron (str. 18). Ve vodném prostředí je poměrně málo reaktivní. Častěji redukuje, příležitostně i oxiduje.

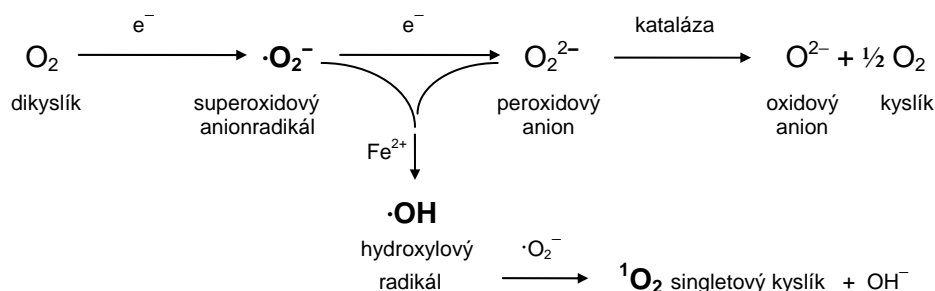
- Jednoelektronová redukce dikyslíku provází za určitých okolností a v omezené míře řadu běžných enzymově katalyzovaných oxidoredukčních reakcí.
- Superoxid může vznikat i při neenzymových oxidacích některých sloučenin dikyslíkem jako např. při oxidaci ubichinonu (součásti terminálního dýchacího řetězce), jiných hydrochinonů, semichinonů, flavinů nebo thiolů (včetně glutathionu), hemoproteinů a glykovaných proteinů.
- Fagocytóza cizorodých buněk neutrofilními granulocyty nebo makrofágy je provázána tzv. respiračním vzplanutím, z dikyslíku a koenzymu NADPH účinkem NADPH-oxidázy vzniká superoxid: $2 \text{O}_2 + \text{NADPH} \rightarrow 2 \cdot\text{O}_2^- + \text{NADP}^+ + \text{H}^+$. V tomto případě je důsledkem žádoucí mikrobicidní nebo cytotoxický účinek.

Superoxid má krátkou životnost a jeho koncentrace je v buňkách a extracelulární tekutině udržována na nízké úrovni antioxidantními ochrannými systémy, přehledně uvedenými níže (str. 110). Nejvýznamnější je dismutace superoxidu na dikyslík a peroxid, kterou katalyzuje metaloenzym **superoxid-dismutáza (SOD)**:



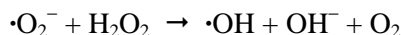
Vzniklý peroxid vodíku je rozkládán v reakcích katalyzovaných enzymem katalázou (dismutace na vodu a kyslík) nebo peroxidázami (redukce na vodu).

I když superoxid zřejmě není částicí, která přímo poškozuje buněčné struktury, množství, ve kterém je produkován, je velmi důležité. V přítomnosti iontů těžkých kovů je substrátem reakcí, ve kterých z něj vznikají částice podstatně reaktivnější – hydroxylový radikál $\cdot\text{OH}$ a singletový kyslík $^1\text{O}_2$:



Obr.19.1: Tvorba reaktivních forem kyslíku

Hydroxylový radikál $\cdot\text{OH}$ vzniká v buňkách ze superoxidového anionradikálu a peroxidu vodíku v tzv. Fentonově reakci, jsou-li přítomny volné redukované ionty těžkých kovů (zvl. Fe^{2+} nebo Cu^+):



Předpokladem Fentonovy reakce je jak přítomnost dostatečného množství volných kovových iontů, tak rychlost, jakou jsou tyto ionty superoxidovým anionradikálem redukovány do nižšího oxidačního stupně.

Ve fagocytujících buňkách během respiračního vzplanutí vzniká radikál $\cdot\text{OH}$ i bez účasti kovových iontů – v reakci superoxidu s oxidem dusnatým nebo aniontem chlornanovým.

Hydroxylový radikál je vysoce reaktivní. Různým molekulám buď odejme atom vodíku, nebo se naváže adicí. V obou případech tak vznikají reaktivní **sekundární volné radikály** (např. alkanylové $\text{R}\cdot$, peroxylové $\text{ROO}\cdot$, alkoxylové $\text{RO}\cdot$). Dalšími reakcemi se tvorba reaktivních radikálů buď řetězově šíří, reaguje-li radikál s jinou molekulou, nebo ukončí, jestliže koligací dvou radikálů (oba mají nepárový elektron) vznikne kovalentní vazba, jediná molekula.

Singletový kyslík $^1\text{O}_2$. V některých reakcích vzniká excitací molekuly běžného tripletového dikyslíku $^3\text{O}_2$ vysoce reaktivní molekula dikyslíku – singletový kyslík $^1\text{O}_2$ (elektronová konfigurace je na str.18). Příkladem děje spojeného se vznikem singletového kyslíku může být reakce:



Peroxid vodíku (str. 107) se rovněž řadí k reaktivním formám kyslíku. V buňkách je produktem **dvouelektronové redukce dikyslíku** při některých dehydrogenacích katalyzovaných oxidázami; vodíky substrátu jsou přeneseny koenzymem FAD na dikyslík, z něž tak vznikne peroxid (skripta Lékařská chemie II, kap. 14). Peroxid vodíku je nepolární látka (disociace je zanedbatelná), difunduje lipidovými membránami, uplatňuje většinou slabý oxidační účinek. V buňkách je odstraňován dismutací enzymem katalázou (její aktivita je nejvyšší v peroxisomech) nebo redukcí peroxidázami. Je pro buňku určitým ohrožením v tom, že v přítomnosti redukováných kovových iontů a superoxidu může proběhnout Fentonova reakce produkující hydroxylový radikál $\cdot\text{OH}$.

Ve fagocytujících buňkách oxiduje peroxid v reakci katalyzované myeloperoxidázou ionty Cl^- na chlornanové ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$), které mají mikrobicidní účinek.

Biologické účinky reaktivních forem kyslíku

Je znám jen jediný prospěšný účinek reaktivních forem kyslíku – baktericidní a cytotoxické působení superoxidu ve fagocytujících buňkách během respiračního vzplanutí. Nedostatečná kontrola tohoto procesu však může během chronického zánětu vyvolat dlouhodobou stimulaci fagocytů a nežádoucím způsobem poškodit jiné buňky hostitele.

Reaktivní formy kyslíku a jiné volné radikály poškozují v podstatě všechny typy biologicky významných molekul, i když svou mimořádnou reaktivitu uplatňují většinou jen v nejbližším okolí místa svého vzniku. Nejtoxičtější v tomto smyslu je hydroxylový radikál a singletový kyslík.

V lipidech vyvolávají peroxidaci polynenasycených mastných kyselin lipidů, která může kromě jiného výrazně změnit funkce membrán nebo částic lipoproteinů.

V proteinech oxidují sulfanylové (–SH) nebo jiné skupiny postranních řetězců aminokyselin, možným důsledkem je změna aktivity enzymů, funkce regulačních proteinů a receptorů, změna antigenních vlastností proteinů.

V deoxyribonukleových kyselinách mohou reaktivní formy kyslíku atakovat báze nukleotidů nebo modifikovat cukernou složku s následnou fragmentací DNA a změnou genetické informace.

Ochranné antioxidační systémy organismu účinkují různým způsobem:

- Enzymy s antioxidační funkcí jako superoxiddismutáza, kataláza a peroxidázy.
- Antioxidanty uplatňující redukční účinek na reaktivní formy kyslíku (příklady v tabulce 19.2.); některé z nich mohou být regenerovány opět na účinnou redukující formu.
- Látky snižují dostupnost redukováných kovových iontů katalyzujících Fentonovu reakci (např. chelatační látky nebo ceruloplazmin).

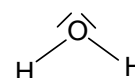
Tab.19.2: Přehled nízkomolekulových antioxidantů

Lipofilní antioxidanty	Hydrofilní antioxidanty
Tokoferoly (vitamin E)	L-Askorbát (vitamin C)
β-Karoten (provitamin A)	Flavonoidy
Lykopen	Urát ^a
Xanthofyly	Glutathion ^a
Ubichinol (koenzym Q) ^a	Lipoát ^a

^aEndogenní sloučeniny

Voda

Voda je nejběžnější sloučenina kyslíku, nezbytná pro život. Lze ji pokládat jak za hydrid kyslíku, tak za oxid vodíku. Kovalentní vazby mezi atomy H a O jsou vzhledem k rozdílu elektronegativit obou prvků značně polární a svírají valenční úhel přibližně 105°. Molekuly vody proto mají výrazný dipólový moment, kapalná voda je jedním z nepolárnějších rozpouštědel. Mezi molekulami vody v kapalném stavu průběžně vznikají a zanikají vodíkové vazby, voda má proto ve srovnání s ostatními kovalentními hydridy podstatně vyšší teplotu tání a varu.



V kapalném stavu se vznikem vodíkových vazeb tvoří různě velké a rychle se přetvářející shluky (klastry) nevelkého počtu molekul vody. Ochlazením a ztuhnutím vody na led vzniká poněkud volnější uspořádání – krystalová mřížka, v níž je každá molekula vody poutána vodíkovými vazbami se čtyřmi jinými (objem se přibližně o 10 % zvětšuje).

Na vytváření vodíkových vazeb mezi molekulami vody závisí i **hydrofobní interakce** mezi nepolárními částicemi (str. 22). Nepolární částice, pokud jsou rozptýleny mezi molekulami vody, podporují vznik vodíkových vazeb mezi molekulami vody, které ji obklopují, a omezují jejich pohyb. Výsledkem je snížení entropie soustavy. Tím, že nepolární částice vytvoří větší shluky (podpořené slabými vzájemnými disperzními interakcemi), neuspořádanost molekul vody opět vzrůstá a pokles entropie je tedy částečně eliminován.

Chemicky čistá voda je **velmi slabý elektrolyt, amfolyt** – má vlastnosti velmi slabé kyseliny i zásady. Rovnovážný stav autoprotolýzy vody ($2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$) se zpravidla nevyjadřuje rovnovážnou konstantou disociace, ale iontovým součinem vody $K_V = 10^{-14}$ (str. 64).

Anionty slabých kyselin a kationty slabých zásad ve vodných roztocích příslušných solí odebírají z vody ionty H^+ nebo OH^- a porušují tak protolytickou rovnováhu vody. Tím je vynucena disociace dalších molekul vody, výsledkem je zvýšená koncentrace OH^- nebo H^+ roztoku a tedy jeho alkalická nebo kyselá reakce. Tato reakce některých iontů s vodou se označuje jako **hydrolýza solí** (viz str. 69).

Polární částice rozptýlené ve vodě obklopuje **hydratační obal**, vrstva molekul vody orientovaných tak, že k částici směřují pólem s opačným nábojem. Stupeň hydratace se u různých iontů výrazně liší, což ovlivňuje mj. pohyblivost iontů v roztoku, jejich prostupnost membránami a rozpad iontové krystalové mřížky při rozpouštění pevné látky.

Tab.19.3: Hydratace iontů alkalických kovů

Ion	Průměr iontu (nm)	Průměr hydratovaného iontu (nm)
Li^+	0,12	0,68
Na^+	0,19	0,52
K^+	0,27	0,46

Kationty přechodných kovů vytvářejí s molekulami vody i koordinační kovalentní vazby. Vznikají tak **komplexní kationty – aquakationty** (např. $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ kation hexaaquaželeznatý a $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ tetraaquameďnatý), které v roztoku v důsledku hydrolýzy reagují slabě kyselě.

Voda v přírodě obsahuje vždy rozpuštěné anorganické a organické látky. Může být i znečištěna odpadními látkami z lidských sídlišť nebo ze zemědělské a průmyslové činnosti.

Pitná voda. Za pitnou vodu lze označit (podle státní normy) vodu zdravotně nezávadnou, která „ani při trvalém požívání nevyvolá onemocnění nebo poruchy zdraví přítomností mikroorganismů nebo látek ovlivňujících zdraví spotřebitele a jeho potomstva akutním, chronickým nebo pozdním působením, a její smyslově postižitelné vlastnosti nebrání jejímu požívání“. Pokud není dostatek vhodné pramenité vody odpovídající uvedeným požadavkům, upravuje se na pitnou vodu voda povrchová. Úprava se skládá většinou z mnoha čistících operací. Suspendované částice se odstraňují usazováním a filtrací, některé rozpuštěné součásti se odstraňují tzv. vyvločkováním a dalšími postupy. Je-li to potřebné, voda se dezinfikuje, nejčastěji chlorem, někde ozonem. Zdravotní nezávadnost vody sledují orgány hygienické služby, zejména u hromadného zásobování veřejnými vodovody nebo z veřejných studní. Stanovuje se mnoho ukazatelů jakosti pitné vody: ukazatele mikrobiologické a biologické, fyzikální a chemické (tj. toxikologické, smyslově postižitelné, ostatní chemické a fyzikální) a radiologické. Musí vyhovovat např. čistotě, barvě, pach, doporučená teplota je 8 – 12 °C, nesmí být překročena nejvyšší mezní hodnota dusičnanů, dusitanů, amonných iontů a četných jiných látek.

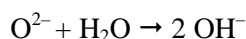
V chemických laboratořích se užívá voda destilovaná nebo deionizovaná.

K zhotovení roztoků léčiv podávaných jinak než parenterálně se připravuje **aqua purificata** (postup určuje Český lékopis), k parenterálním aplikacím sterilizovaná **aqua pro iniectione**, která musí být navíc zbavena i organických látek – pyrogenů (tzv. apyrogenní voda).

Oxidy

Oxidy jsou binární sloučeniny kyslíku (s oxidačním číslem II) téměř se všemi prvky. Rozlišují se oxidy iontové a kovalentní.

Iontové oxidy jsou oxidy *nejelektropozitivnějších kovů*, především alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Jsou pevné, netěkavé, v iontové krystalové mřížce je oxidový anion O^{2-} . Protože anion O^{2-} reaguje s vodou na anion hydroxidový, jsou všechny iontové oxidy **zásadotvorné**:



Kovalentní oxidy jsou oxidy většiny ostatních prvků, buď molekulové (nízkomolekulové), nebo polymerní (vysokomolekulové).

Kovalentní **molekulové** oxidy mají vlastnosti typických kovalentních sloučenin: jsou velmi těkavé, mnohé z nich za běžných podmínek kapalné nebo i plynné. Patří k nim téměř všechny *oxidy nekovů* a ojedinělé oxidy kovů v nejvyšších oxidačních čísly (Mn_2O_7 , OsO_4). Zpravidla se rozpouštějí ve vodě za vzniku kyselin (jsou oxidy **kyselinotvorné**), některé jsou **netečné** (CO , N_2O , ClO_2 , nereagují s vodou ani nejsou amfoterní).

Kovalentní **polymerní** oxidy (zv. oxidy s atomovou strukturou) tvoří rozsáhlé řetězové, vrstevnaté nebo prostorové struktury. Jsou málo těkavé, pevné, často velmi tvrdé. Patří k nim *oxidy většiny kovů* (kromě nejelektropozitivnějších) a *některé oxidy nekovů a polokovů* (např. SO_3 a SiO_2).

Jsou téměř nerozpustné ve vodě a s vodou také přímo nereagují. S kyselinami však reagují vesměs jako báze, lze je tedy pokládat za oxidy **zásadotvorné**. Některé z nich se kromě toho rozpouštějí i v roztocích silných hydroxidů za vzniku solí, jsou **amfoterní** (např. oxidy chromitý, zinečnatý, hlinitý a olovnatý). Několik přechodných kovů (skupiny 6 a 7), které tvoří více oxidů s různými oxidačními čísly, mohou mít oxidy s nejvyššími oxidačními čísly **kyselinotvorné** (např. chrom, molybden, wolfram a mangan).

Velmi zjednodušeně je možné vyjádřit vlastnosti kovových oxidů tak, že tvoří-li kov jen jediný oxid, je vždy zásadité nebo aspoň amfoterní povahy, a tvoří-li kov více oxidů s různými oxidačními čísly, ubývá jim s rostoucí hodnotou oxidačního čísla zásadité povahy.

Nejelektropozitivnější prvky tvoří s kyslíkem kromě oxidů i **peroxydy** (anion O_2^{2-}) nebo **superoxydy** (anionradikál $\cdot O_2^{-}$). Dva atomy kyslíku jsou v nich vzájemně vázány jednoduchou kovalentní vazbou a kyslík tak nabývá v peroxidech oxidačního čísla $-I$, v superoxidech $-1/2$.

20 Sodík a draslík

Alkalické kovy lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium a uměle připravené radioaktivní francium tvoří v periodickém systému skupinu 1 (I A). Valenční sféra atomů obsahuje jediný elektron (konfigurace ns^1). Jsou to kovy s nejnižší elektronegativitou (nejelektropozitivnější kovy). Alkalické kovy v elementárním stavu jsou velmi reaktivní, reaktivita se zvyšuje s rostoucím protonovým číslem, jejich kationty s jediným kladným nábojem jsou velmi stabilní.

Lithium se od ostatních odlišuje malým atomovým poloměrem, sloučeniny lithné se podobají spíše sloučeninám hořečnatým. Hydroxid lithný LiOH, i když je ve vodě rozpustný, je slabým hydroxidem. **Uhličitan lithný** Li_2CO_3 (lithii carbonas) se používá v psychiatrii; dlouhodobé podávání potlačuje projevy některých duševních poruch (mání a maniodepresivního onemocnění).

Sodík	Latinsky: natrium	Anglicky: sodium
$A_r(\text{Na}) = 22,99$	Elektronegativita: 0,9	
Valenční elektron: $3s^1$	Oxid. číslo ve sloučeninách: I	
Draslík	Latinsky: kalium	Anglicky: potassium
$A_r(\text{K}) = 39,10$	Elektronegativita: 0,8	
Valenční elektron: $4s^1$	Oxid. číslo ve sloučeninách: I	

Výskyt v přírodě. V přírodě se alkalické kovy nenacházejí v elementárním stavu. Naproti tomu ionty Na^+ a K^+ jsou téměř všudypřítomné jednak jako součást mnoha nerostů, jednak ve všech přirozených vodách, zejména mořské (mořská voda obsahuje v průměru kolem 3 % chloridu sodného, voda Mrtvého moře v povrchových vrstvách přibližně 20 %).

Elementární sodík a draslík jsou velmi lehké a měkké kovy. Připravují se elektrolýzou taveniny alkalických halogenidů. Uchovávat se musí v inertním prostředí (nejčastěji v petroleji), protože reagují s vodou za uvolnění vodíku: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$. V laboratořích se proto používají k vysoušení některých organických rozpouštědel nebo jako velmi účinná redukční činidla. S vodíkem poskytují hydridy iontové povahy.

S kyslíkem se sodík slučuje na peroxid sodný Na_2O_2 a draslík na superoxid draselný KO_2 . Superoxid draselný je poměrně stálá žlutá krystalická látka, používaná i jako zdroj kyslíku v některých dýchacích přístrojích, v letadlech, ponorkách a kosmických lodích. Reaguje totiž s vydechaným CO_2 podle rovnice $4\text{KO}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2$.

Vybrané sloučeniny

Téměř všechny sodné a draselné sloučeniny jsou dobře rozpustné ve vodě a bezbarvé, pokud není za zbarvení sloučeniny odpovědný anion (např. u chromanů nebo manganistanů). Sloučeniny sodné barví plamen intenzivně žlutě oranžově, sloučeniny draselné fialově.

Hydroxid sodný NaOH (natrii hydroxidum) a **hydroxid draselný** KOH (kalii hydroxidum) jsou nejužívanější silné hydroxidy (louhy), běžná laboratorní činidla.

Chlorid sodný NaCl (natrii chloridum) je jedlá kamenná sůl; **chlorid draselný** KCl (kalii chloridum) se v přírodě nachází často poblíž ložisek chloridu sodného. Obě soli jsou surovinou k výrobě elementárního sodíku a draslíku a dalších sloučenin alkalických kovů.

Ostatní významné sodné nebo draselné soli (zejména uhličitan, fosforečnan, síran, fluorid a jodid) jsou uvedeny v následujících kapitolách mezi solemi příslušných kyselin.

Biologický význam

Sodík i draslík jsou esenciální biogenní prvky. Ionty Na^+ a K^+ jsou hlavní kationty organismu živočichů, nezbytné k udržení osmotického tlaku a hospodaření vodou. V organismech jsou rozloženy velmi nerovnoměrně.

Ionty Na^+ jsou hlavním kationtem **extracelulárních** tekutin. Jejich koncentrace v lidské krevní plazmě je udržována v úzkém rozpětí kolem hodnoty 140 mmol l^{-1} . Zejména na ní závisí osmolalita krevní plazmy (přibližně $285 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$), její celkový objem a přesuny vody mezi extra- a intracelulárním prostorem. Vylučování iontů Na^+ ledvinami do moče (v úzké souvislosti s vylučováním vody) je složitě regulováno; hlavní úlohu v této regulaci mají steroidní hormon kůry nadledvin aldosteron, natriuretické peptidy a antidiuretický hormon (vazopresin).

Ionty K^+ jsou na rozdíl od Na^+ hlavním kationtem **intracelulárním**. Koncentrace v krevní plazmě kolísá v úzkém rozpětí kolem hodnoty 4 mmol l^{-1} . Toto nerovnoměrné rozdělení obou iontů, udržované na cytoplazmatických membránách buněk energeticky náročným transportem (funkce Na^+, K^+ -ATPázy), má kromě jiného rozhodující úlohu v dráždivosti svalových buněk a v šíření akčního potenciálu neuronem.

Izotonický roztok NaCl (solutio natrii chloridi isotonica), nepřesně nazývaný „fyziologický“ roztok, obsahuje 154 mmol NaCl (tj. 9 g NaCl) v litru. Je jedním ze základních infuzních roztoků používaných (vedle roztoků laktátu nebo hydrogenkarbonátu sodného) k zajištění iontové, vodní a acidobazické rovnováhy.

Zdroje v potravě

Nejmohutnějším zdrojem Na^+ ve výživě člověka je chlorid sodný, jedlá kamenná sůl. Příjem NaCl bývá v průmyslově vyspělých zemích u dospělých zpravidla v rozpětí $5 - 15 \text{ g d}^{-1}$ (kolem $80 - 250 \text{ mmol d}^{-1}$), často i více. Podíl vysokého příjmu soli na vzniku některých chorob jako např. arteriální hypertenze se všemi oběhovými důsledky je nepopíratelný. Za zcela nepostradatelný denní příjem se pokládá množství 20 mmol Na^+ (odpovídající $1,2 \text{ g NaCl}$), obsažené v běžné smíšené stravě i bez dosolování.

Celkově vysoká spotřeba NaCl by měla být snížena aspoň pod 10 g d^{-1} . Podstatně výraznější omezení příjmu je nezbytností u některých chorob. Nežádoucí je pravidelná konzumace nadměrných množství NaCl, zejména v potravinách průmyslově zpracovaných: ve výrobcích masných (uzeninách, masových a rybích konzervách), pekárenských (slaném trvanlivém pečivu), mléčných (většinou sýrů), v nakládané zelenině, polévkových kořeních atd.

V běžné smíšené stravě přijímáme denně přibližně $2 - 6 \text{ g K}^+$ ($75 - 300 \text{ mmol d}^{-1}$). Za naprosto nepostradatelné množství se pokládá 20 mmol d^{-1} . Na draslík bohaté jsou potraviny rostlinného původu, nízký obsah je v bílém pečivu, tucích a olejích.

V extracelulární tekutině je koncentrace K^+ iontů relativně nízká, výrazně však ovlivňuje mj. kontraktilitu myokardu a kosterních svalů. Jak snížená tak zvýšená koncentrace K^+ má řadu závažných důsledků. V některých stavech, zejména při zvýšeném vylučování K^+ iontů do moče (např. během léčby některými diuretiky nebo steroidy), je nutné nahrazovat ztráty K^+ podáváním draselných solí perorálně nebo v infuzích. Nejčastěji ve formě KCl (kalii chloridum), draselné soli jablečné nebo asparagové kyseliny (kalii malas, kalii aspartas).

21 Hořčík a vápník

Skupinu 2 periodické soustavy (II A) tvoří beryllium, **hořčík a kovy alkalických zemin** (vápník, stroncium, baryum a radium). Všechny s elektronovou konfigurací ns^2 , ve sloučeninách s oxidačním číslem II. Kromě Be jsou velmi elektropozitivní, reaktivita se zvyšuje s rostoucí hmotností.

Na rozdíl od alkalických kovů jsou četné sloučeniny Mg a Ca málo rozpustné ve vodě.

Hořčík

$A_r(\text{Mg}) = 24,31$	Latinsky: magnesium	Anglicky: magnesium
Valenční elektrony: $3s^2$	Elektronegativita: 1,2	
	Oxid. číslo ve sloučeninách: II	

Vybrané sloučeniny

Oxid hořečnatý MgO (magnesii oxidum) a podobně i **hydroxid hořečnatý** Mg(OH)₂ (magnesii hydroxidum) jsou ve vodě jen nepatrně rozpustné. Přes malou rozpustnost hydroxidu je disociace rozpuštěného podílu úplná, takže jej lze řadit k silným hydroxidům (hořečnaté soli nepodléhají hydrolyze). Hydroxid hořečnatý, nejčastěji spolu s hydroxidem hlinitým a s křemičitany, se používá jako **antacidum** k potlačení zvýšené kyselosti žaludečního sekretu; v kožním lékařství pak ve formě pasty nebo gelu (Polysan) s protizánětlivým účinkem.

Síran hořečnatý heptahydrát MgSO₄·7H₂O (magnesii sulfas heptahydricus, též „hořká“ sůl) je na rozdíl od síranů kovů alkalických zemin dobře rozpustný ve vodě. Je přítomný v některých minerálních vodách, např. šaratické a zaječické. Ze střeva se omezeně vstřebává a váže na sebe vodu, účinkuje jako silné osmoticky účinné **projímadlo**.

Zásaditá sůl **uhličitan hořečnatý** (uhličitan-hydroxid hořečnatý, magnesii subcarbonas, též „bílá magnésie“) je známou a obvyklou součástí pudrů a zubních past.

Biologický význam

Hořčík je biogenní prvek. Mimořádný význam má pro rostliny jako součást listového barviva chlorofylu. V těle dospělého člověka je asi 25 g hořčíku, z toho je většina (přibližně 60 %) vázána v nerozpustné minerální složce extracelulární hmoty kostní tkáně.

Ionty Mg²⁺ jsou ve všech biologických tekutinách, opět velmi nerovnoměrně rozloženy. V **extracelulární** tekutině je jejich koncentrace poměrně nízká, kolem 1 mmol l⁻¹, v **intracelulární** tekutině jsou však po iontech K⁺ druhým hlavním kationtem, zčásti vázáné zápornými náboji bílkovin a nukleotidů. Jsou nepostradatelným aktivátorem mnoha enzymů, zejména enzymů účastnících se glykolýzy, metabolismu nukleových kyselin a proteosyntézy. Ionty Mg²⁺ snižují nervovou dráždivost a zpomalují nervosvalový převod vzruchu, lze je označit za přirozené antagonisty iontů Ca²⁺.

K projevům nedostatku Mg²⁺ patří např. srdeční arytmie, cévní spazmy, tetanie a svalová slabost.

Zdroje v potravě

Dospělí by měli přijímat denně aspoň 700 mg hořčíku (téměř 30 mmol d⁻¹). Hlavním zdrojem jsou listové zeleniny, živočišné bílkoviny a ořechy. Deficit magnesia vzniká při nedostatečném přívodu potravou nebo jako důsledek zvýšených ztrát (zejména při podávání diuretik nebo při osmotické diuréze) a bývá často opomíjenou elektrolytovou poruchou. K nahrazení nedostatku hořčíku v potravě se podává perorálně MgCO₃, magnesium-citrát nebo laktát (magnesii carbonas, citras, lactas), při akutním deficitu parenterálně magnesium-aspartát (magnesii aspartas).

Vápník

$A_r(\text{Ca}) = 40,08$	Latinsky: calcium	Anglicky: calcium
Valenční elektrony: 4s ²	Elektronegativita: 1,0	
	Oxid. číslo ve sloučeninách: II	

Výskyt v přírodě. Vápník (kalcium) je po hliníku a železe třetí nejrozšířenější kov v přírodě ($w = 3,4 \%$). Ionty Ca²⁺ jsou součástí mnoha křemičitanových hornin a rozptýlených usazenin. Ložiska vápenatých sloučenin (sádrovec, fosforečnany) vznikla vysrážením z mořských vod. Mohutné vrstvy kalcium-karbonátu a kalcium-fosfátů byly vytvořeny ze schránek živých organismů a mnohé z těchto vrstev byly dodatečně rekrystalovány na minerály vápenec, mramor, křídou, dolomit, opuku, fosforit, apatity aj.

Ionty Ca²⁺ a Mg²⁺ ve vodě (v menší míře i železité a jiné polyvalentní kationty) jsou příčinou tvorby nerozpustných usazenin v rozvodných potrubích, kotlech a dalších varných nádobách. Souhrnná látková koncentrace Ca²⁺ a Mg²⁺ (mmol l⁻¹) se postaru označuje i jako „tvrdost“ vody. Doporučená hodnota je u pitné vody 0,9 – 5 mmol l⁻¹, pro hromadné zásobování pitnou vodou se vyžaduje 1,3 – 2,5 mmol l⁻¹. Ve vodě určené spíše k technickému použití lze koncentraci těchto iontů snížit různými způsoby.

Nejméně účinné je snížení tvrdosti vody **vařením**. Pokud voda obsahuje ionty HCO₃⁻, vyloučí se ekvivalentní množství nerozpustného CaCO₃ v reakci Ca²⁺ + 2 HCO₃⁻ → CaCO₃ + CO₂ + H₂O. Lepšího výsledku lze dosáhnout **přídavkem uhličitanu** anebo **fosforečnanu sodného** (vyloučí se nerozpustné vápenaté a hořečnaté uhličitanu a fosfáty), voda je ovšem silně alkalická. Běžnou metodou změkčování vody je **demineralizace** iontovou výměnou. Voda protéká sloupcem měniče kationtů (katexu) v Na⁺-cyklu, který navazuje vápenaté a hořečnaté ionty a uvolňuje za ně do protékající vody kationty sodné.

Vybrané vápenaté sloučeniny

Oxid vápenatý CaO (pálené vápno) se získává průmyslově žháním uhličitanu vápenatého CaCO₃ (vápence). Reakce CaO s vodou, poskytující hydroxid (hašené vápno), je silně exotermní.

Hydroxid vápenatý Ca(OH)₂ je dvojsytný silný hydroxid, žiravina, i když jeho rozpustnost ve vodě je poměrně malá (jen kolem 1,5 g l⁻¹). Reakcí se vzdušným CO₂ z něj vzniká uhličitan vápenatý (tvorba zákalu v roztocích hydroxidu nebo tuhnutí malty).

Zaváděním chloru do suspenze Ca(OH)₂ (tzv. vápenného mléka“) se získá **chlorové vápno**, chlorid-chlornan vápenatý CaCl(ClO), který se užívá jako hrubý dezinfekční prostředek uvolňující chlor.

Dihydrát síranu vápenatého CaSO₄.2H₂O (calcii sulfas dihydricus, minerál sádrovec) je rozpustný ve vodě jen velmi omezeně (kolem 2,3 g l⁻¹). Připravuje se z něj sádra: zahříváním na teplotu 110 – 120 °C se částečně zbavuje krystalové vody a vzniká z něj **sádra – hemihydrát síranu vápenatého** CaSO₄.¹/₂H₂O (calcii sulfas hemihydricus). Tuhnutí sádrové kaše je zpětná přeměna hemihydrátu na dihydrát. Je spojena s uvolněním tepla a se zvětšením objemu zhruba o 1 %. S objemovou expanzí tuhnoucí sádry je nutné počítat při zhotovování sádrových ob vazů v traumatologii, zvýšení tlaku by

mohlo vyvolat poškození tkání na exponovaných místech imobilizované části těla.

V medicíně se dále uplatňuje **chlorid vápenatý** CaCl_2 (calcii chloridum) v roztocích aplikovaných intravenózně a **uhličitan vápenatý** CaCO_3 (calcii carbonas) podávaný perorálně při nedostatečném příjmu kalcia potravou nebo jako antacidum; bývá též často součástí zásypů.

V respiračních a narkotizačních přístrojích s uzavřeným okruhem se k pohlcování CO_2 z vydechovaného vzduchu používá granulovaná směs pevného CaO a NaOH pod názvem **natronové vápno**.

Biologický význam

Vápník je významným biogenním prvkem. V tělech obratlovců je naprostá většina Ca^{2+} součástí **nerozpustné minerální složky** základní extracelulární hmoty kostí, zubního cementu, dentinu a zubní skloviny. U člověka je to téměř 99 % kalcia v těle. Vždy v podobě různých fosforečnanů vápenatých, zejména hydroxylapatitu $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, oktakalciumfosfátu $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ a trikalciumfosfátu $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. V biologických systémech obsahují též v důsledku záměn malá množství jiných kontaminujících iontů (CO_3^{2-} , F^- , HPO_4^{2-} , Mg^{2+} , Na^+ aj.), jejich složení nelze znázornit jednoduchými vzorci. Slouží mj. jako zásoba Ca^{2+} a fosfátů pro ostatní tkáně při nedostatečném přívodu potravou. Nejvýraznějším projevem deficitu kalcia je demineralizace kostní tkáně (osteomalácie nebo osteoporóza).

Ionty Ca^{2+} (volné i vázané na bílkoviny) se nacházejí ve všech tělesných tekutinách, avšak jejich rozložení je velmi nerovnoměrné. V **extracelulárních tekutinách** je koncentrace ve srovnání s cytoplazmou poměrně vysoká, v úzkém rozpětí kolem $2,5 \text{ mmol l}^{-1}$. Účinná regulace přesunuje Ca^{2+} do kostní tkáně nebo je z ní uvolňuje, ovlivňuje množství Ca^{2+} resorbovaných ze střeva a vylučovaných ledvinami do moče. Účastní se na ní hormony parathyrin (příštítná těliska), kalcitonin (štítná žláza) a kalcitriol (vzniklý přeměnou kalcioolů, vitaminů D). Ionty Ca^{2+} jsou v krevní plazmě nezbytné k normálnímu průběhu srážení krve. Proto látky tvořící s kalciovými ionty chelátové komplexy jako citrát a oxalát sodný, $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ aj. patří mezi běžná laboratorní antikoagulační činidla k získání nesrážlivé krve a krevní plazmy.

V **intracelulárním prostoru** je vysoká koncentrace Ca^{2+} v *některých organelách* (v cisternách endoplazmatického retikula a mitochondriích). *Cytosol* je naopak na ionty Ca^{2+} nesmírně chudý a zvýšení jejich koncentrace, způsobené regulovaným otevřením specifických iontových kanálů v membránách, má významnou signální roli. Je tak ovládána např. svalová kontrakce, sekrece některých látek buňkami a uvolnění neurotransmiterů na nervových zakončeních.

Tab.21.1: Málo rozpustné vápenaté sloučeniny

CaCO_3	(rozpustný v kyselém prostředí na Ca^{2+} a HCO_3^-)
CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	(rozpustné v kyselém prostředí na Ca^{2+} a H_2PO_4^-)
CaSO_4	
Ca-oxalát, vápenaté soli vyšších mastných kyselin (vápenatá mýdla)	

Zdroje v potravě

Doporučený denní příjem vápníku u zdravých dospělých osob je 1 000 – 1 500 mg, potřeba se zvyšuje během těhotenství a u kojících žen. Racionální smíšená strava toto množství obvykle pokrývá. Hlavním zdrojem kalcia v potravě je mléko a mléčné výrobky. Potraviny rostlinného původu jsou buď na kalcium chudé, nebo jeho vstřebávání ve střevech brání i při vyšším obsahu kalcia vazba Ca^{2+} na fytátové nebo některé karboxylátové (oxalátové, citrátové) anionty. Nedostatek kalcia vzniká nejčastěji při nedostatečném příjmu pro nevhodné složení stravy, u poruch absorpce z nedostatku kalciole (vitaminu D), nebo při vysokých ztrátách kalcia močí při poruchách funkce ledvin.

Tab.21.2: Průměrný obsah vápníku ve vybraných potravinách

Vysoký obsah vápníku	mg/100 g	Nízký obsah vápníku	mg/100 g
Mléko, jogurty	100 – 150	Ženské mléko	30
Tvrdé sýry	800 – 1000	Chléb, pečivo	15 – 30
Brynza, měkké sýry	600 – 650	Těstoviny	5 – 10
Tavené sýry	400 – 500	Květák	15 – 50
Tvaroh	70 – 100	Brambory	10 – 12
Sardinky ^a	300 – 400	Jablka	15 – 20
Ovesné vločky	60 – 70	Maso	5 – 10
Luštěniny	50 – 100	Máslo	5 – 9

^a Vápník obsahují kosti, ne svalovina.

22 Přejchodné prvky

V periodické soustavě tvoří blok d – tři desetičlenné řady ve čtvrté až šesté periodě. Přejchodné prvky mají buď v elementárním stavu neúplně obsazené orbitály d , nebo tvoří ionty s neúplně obsazenými orbitály d . Jako valenční se u nich mohou uplatňovat elektrony orbitalů ns i $(n - 1)d$ (z těch nejsnáze nepárové).

U přechodných prvků 4. periody (prvá řada přechodných prvků) závisí maximální oxidační číslo v jejich sloučeninách na součtu elektronů v orbitalu $4s$ a nepárových elektronů v orbitalech $3d$.

Plně obsazené orbitály $(n - 1)d^{10}$ jsou konfigurací dosti stabilní, přechodné prvky s touto konfigurací jsou proto velmi ušlechtilé (Pd a Pt ve skupině 10, Cu, Ag, Au ve skupině 11, Hg ve skupině 12), výjimkou jsou zinek a kadmium.

Prvky skupiny 12 (skupina zinku, II B) s konfigurací $ns^2(n - 1)d^{10}$ sice shora zmíněné definici přechodných prvků přesně neodpovídají, přesto se k přechodným prvkům obvykle zařazují.

Vnitřně přechodné prvky (supertranzitní) jsou f -prvky – lanthanoidy a aktinoidy, tvoří dvě čtrnáctičlenné řady v šesté a sedmé periodě.

Společné vlastnosti přechodných prvků

- Všechny přechodné prvky jsou **kovy** s poměrně malými atomovými poloměry; patří mezi těžké kovy (hustota větší než 5 g cm^{-3} , výjimkou je skandium a titan).
- Valenční elektrony d -prvků ns a $(n - 1)d$ se jen málo liší svou energií. Většina přechodných prvků proto má **ve sloučeninách několik různých oxidačních čísel**. Zřejmě tato vlastnost je příčinou, že četné přechodné kovy jsou biogenními prvky účastnicími se oxidačně redukčních reakcí v organismu.
S rostoucím oxidačním číslem přechodného prvku vzrůstá ve sloučeninách kovalentní charakter vazeb, u oxidů se zesilují kyselinotvorné a oslabují zásadotvorné vlastnosti.
- Sloučeniny a ionty přechodných prvků jsou **často barevné**, změna oxidačního čísla prvku se obvykle projevuje změnou zbarvení sloučeniny. Bezbarvé jsou jen některé ionty se zcela neobsazenými (např. Sc^{3+}) nebo plně obsazenými orbitály d (Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+}).
- Většina přechodných prvků s donory elektronových párů **ochotně tvoří koordinační sloučeniny**. Přejchodný prvek jako středový atom nebo ion komplexu má vakantní orbitály $(n - 1)d$, ns a np , jejichž překryvy s plně obsazenými valenčními orbitály ligandů (volnými elektronovými páry) vznikají koordinační kovalentní vazby. I v živých organismech bývají přechodné prvky často vázány ve formě chelátů.
- Přejchodné prvky nebo jejich sloučeniny se často uplatňují jako **katalyzátory** chemických reakcí.

Přejchodné kovy a jejich sloučeniny významné v lékařství

Titan

(Ti, skupina 4, oxidační číslo nejčastěji IV) se jako kov uplatňuje např. v některých laboratorních přístrojích, biologický materiál s ním téměř vůbec neinteraguje. Titan nebo karbid titanu bývá složkou velmi tvrdých řezných materiálů.

Oxid titaničitý TiO_2 (titanii dioxidum) bývá podobně jako ZnO součástí adstringentních zásypů, zubních past nebo též v emulzích chránících pokožku před intenzivním UV zářením tím, že je odráží.

Tantal

(Ta, skupina 5) je kov, který je velmi dobře snášen v živých tkáních. Ve formě drátů, různých spon nebo plotének se uplatňuje v chirurgických oborech.

Chrom

(Cr, skupina 6, oxidační číslo nejčastěji III a VI). **Dichroman draselný** $K_2Cr_2O_7$ je silné oxidační činidlo. Jeho redukce na zelené chromité soli se využívá mj. v detekčních trubičkách ke zjištění alkoholu ve vydechovaném vzduchu. Všechny sloučeniny chromu s oxidačním číslem VI jsou velmi toxické (str. 147).

Chrom je **esenciální stopový prvek**. Tělo dospělých jej obsahuje kolem 10 mg. Je jedním z faktorů potřebných k tomu, aby hormon insulin účinně ovlivnil metabolismus glukosy v buňkách; bývá označován za „glukosový toleranční faktor“. Jeho nedostatek vzniká při totální parenterální výživě a projevuje se intolerancí glukosy a periferní neuropatií. Odhad dostatečného a bezpečného denního přívodu iontů Cr^{3+} potravou je 50 – 200 μg . Zdrojem jsou celozrnné obiloviny, pivovarské kvasnice a žloutky.

Prvky skupin 6 a 7, skupiny chromu a skupiny manganu se označují jako **kyselinotvorné kovy**, protože jejich oxidy s nejvyššími oxidačními čísly jsou vysloveně kyselinotvorné.

Molybden

(Mo, skupina 6, oxidační číslo nejčastěji VI) je **esenciální stopový prvek**. Lidské tělo obsahuje asi 5 mg molybdenu. Je nezbytný pro funkci několika důležitých enzymů katalyzujících oxidačně redukční reakce v buňkách, např. xanthinoxidázy (xanthin \rightarrow močová kyselina) a sulfioxidázy (sulfity \rightarrow sulfáty); deficit by se mohl projevovat poruchou v odbourání purinových bází a v přeměně siřných sloučenin. Sloučeniny molybdenu (nejběžnější jsou molybdenany s aniontem MoO_4^{2-}) se v trávicím traktu dobře vstřebávají, ve tkáních se neakumulují a jsou vylučovány močí, část žlučí. Odhad dostatečné a bezpečné denní dávky molybdenu je 75 – 250 μg , několikanásobné překročení zvyšuje ztráty Cu močí. Vyskytuje se v luštěninách, mléku, vnitřnostech, listové zelenině a v celozrnných obilovinách. V přírodě má molybden mimořádný význam pro biologickou fixaci atmosférického dusíku v půdě (jako součást nitrogenázy diazotrofních bakterií).

Mangan

(Mn, skupina 7, oxidační čísla nejčastěji II, IV, VI a VII) je neušlechtilý kov, poměrně snadno oxidovatelný. **Manganistan draselný** $KMnO_4$ (kalií permanganas, hovorově hypermangan) je účinné oxidační činidlo, jeho fialově zbarvené roztoky jsou nestálé. Oxidovatelnými látkami se v neutrálním prostředí redukuje na hnědé nerozpustné sloučeniny manganičité. Má dezinfekční a deodorační účinky, používají se jen velmi zředěné (slabě růžově zbarvené) roztoky, nejvíce s 20 – 50 mg $KMnO_4$ v litru. Krystalický manganistan nebo jeho koncentrované roztoky působí leptavě, zejména na spojivky a rohovku; pronikají sliznicemi nebo kůží a působí hluboké nekrózy.

Manganistan stříbrný $AgMnO_4$ je součástí náplně filtrů ochranných masek (hopkalit), použitelných i v prostředí s oxidem uhelnatým. Oxid uhelnatý, proti kterému běžné filtry nechrání, je jím oxidován na CO_2 .

Mangan je **esenciální stopový prvek**. V těle dospělých je celkem asi 12 – 20 mg manganu. Je součástí enzymů, např. mitochondriální superoxidodismutázy (superoxid \rightarrow dikyslík a peroxid), enzymů syntézy proteoglykanů organické matrix kostí a chrupavek a jaterní arginázy (arginin \rightarrow močovina a ornithin). Na další enzymy působí manganaté ionty Mn^{2+} jako aktivátory, zvyšují jejich katalytický účinek. V potravě dospělých se zdá být dostatečnou a bezpečnou denní dávkou 2 – 5 mg manganu. Bohatým

zdrojem jsou zejména cereálie. Vstřebává se jen malá část sloučenin Mn; fosfáty, karbonáty, ionty Ca^{2+} , Fe^{3+} a Co^{2+} jejich absorpci omezují. Dospělí vylučují denně méně než 10 μg manganu, převážně močí. Jako příznaky deficitu manganu se popisují deformace kostí z porušené obnovy tkáně kostí a chrupavek, poruchy nervového systému a srážlivosti krve.

Technecium

(Tc, skupina 7) je radioaktivní prvek, uměle připravovaný z izotopu molybdenu. ^{99}Tc se uplatňuje v nukleární medicíně v některých vyšetřovacích metodách.

Železo

(ferrum, Fe, skupina 8) a jeho sloučeniny jsou obsahem samostatné kapitoly (str. 124).

Kobalt

(Co, skupina 9, součást triády železa VIII, oxidační čísla nejčastěji II a III) je **esenciální stopový prvek**. V těle dospělých se nachází přibližně 1 mg kobaltu, z toho značná část ve svalech a kostech. Kation kobaltu je součástí **kobalaminu (vitaminu B₁₂)**, vázán v něm koordinačně do tetrapyrrolového kruhu zvaného korin. Přeměnou kobalaminu přijatého potravou vzniká kobamidový koenzym, nezbytný pro metylaci homocysteinu na methionin (a pro vznik sukcinyl-CoA izomerizací methylmalonyl-CoA). Denní potřeba je přibližně 3 μg kobalaminu (obsahuje 0,13 μg kobaltu). V organismu je obvykle značná zásoba (2 – 4 mg), dostačujícím zdrojem jsou játra, maso, mléko a vejce. Deficit kobalaminu se projevuje jako megaloblastická anémie (historický název perniciózní anémie, tj. zhoubná). Příčinou bývá porucha střevní resorpce kobalaminu, vyvolaná nedostatkem glykoproteinu vylučovaného žlučední sliznicí, zvaného vnitřní faktor. Léčí se doživotním parenterálním podáváním kobalaminu.

Příjem kobaltnatých či kobaltitých solí s více než 5 mg kobaltu denně je toxický.

Nikl

(Ni, skupina 10, součást triády železa VIII, oxidační čísla II a III). Sloučeniny niklu (zejména nikelnaté) mají na kůži dráždivý a alergizující účinek; při zpracovávání sloučenin je určité riziko jejich chemické karcinogenity.

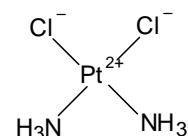
Nikl má snad význam v metabolismu sacharidů: bylo pozorováno, že při malé dostupnosti niklu vznikla porucha syntézy glykogenu v játrech, a že změny koncentrace niklu v krvi po zátěži velkou dávkou glukosy jsou dosti podobné změnám v koncentracích insulinu a chromitých iontů.

Denně přijímáme potravou přibližně 0,2 – 0,5 mg Ni.

Platina

(Pt, skupina 10, triáda těžkých kovů platinových VIII) je ušlechtilý kov, rozpustný pouze v královské lučavce (směs koncentrované HCl a HNO₃ v poměru 3 : 1) na kyselinu hexachloroplatičitou H₂[PtCl₆].

Některé koordinační sloučeniny platiny, např. *cis*-diammin-dichloroplatnatý komplex, **cisplatina** (cisplatinum), mají výraznou protinádorovou aktivitu a uplatňují se v chemoterapii zhoubných nádorů.



Měď

$A_r(\text{Cu}) = 63,54$	Elektronegativita: 1,8	Latinsky: cuprum	Anglicky: copper
Valenční elektrony: $3d^{10} 4s^1$	Oxid. čísla ve sloučeninách: I, II		

Přestože konfigurace atomu mědi je $3d^{10} 4s^1$, měďné sloučeniny (Cu^I) jsou poměrně nestálé, stabilnějším iontem je kupodivu Cu^{2+} měďnatých sloučenin. Z lékařského hlediska mají jen omezený význam. **Síran měďnatý**, pentahydrát $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (cuprii sulfas penrahydricum, modrá skalice) se mimo zdravotnictví uplatňuje jako fungicid (pěstování vinné révy) a v hubení některých řas. Při náhodném požití leptá sliznici trávicího traktu, resorbován působí hemolýzu a poškození ledvin a jater. Velmi zředěný roztok CuSO_4 je možno použít jako antidotum při vzácných otravách nebo spáleninách bílým fosforem (přeměňuje jej na nerozpustný fosfid měďnatý).

Síran měďnatý je výchozí látkou k přípravě četných koordinačních sloučenin Cu^{II} (i chelátů, obvykle s koordinačním číslem 4). Např. alkalizací roztoku CuSO_4 se sráží hydroxid měďnatý $\text{Cu}(\text{OH})_2$, který lze rozpustit roztokem alkalického tartarátu (vínanu) nebo citrátu na **Fehlingovo** nebo **Benedictovo činidlo** k důkazu redukujících látek; chelátově vázaný kation Cu^{2+} je jimi redukován na nerozpustný oxid měďný Cu_2O (viz reakce cukrů, Praktická cvičení str. 32).

Měď je mimořádně významný **esenciální stopový prvek**. V těle dospělých je přibližně 80 – 100 mg mědi. V buňkách je součástí mnoha, vesměs oxidoredukčních enzymů: cytochrom-*c*-oxidázy ($\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}^{2-}$), monoaminoxidáz (primární amin \rightarrow aldehyd), dopaminhydroxylázy (dopamin \rightarrow noradrenalin), tyrosinázy (dopa \rightarrow melaniny) aj. V krevní plazmě je součástí ceruloplazminu (ferroxidázy, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), který usnadňuje transport železa a omezuje pravděpodobnost nežádoucí Fentonovy reakce (str. 109). V extracelulární hmotě pojiva je součástí lisyloxidázy (lysin \rightarrow allysin) umožňující vyzrávání kolagenu a elastinu. Porucha vstupu Cu do jaterních buněk a jejího zabudování do ceruloplazminu vede ke kumulaci mědi v těle (Wilsonova choroba). Většina Cu^{2+} uvolněné rozkladem kuproproteinů je vylučována žlučí a tedy do stolice.

Denní přívod běžnou potravou je dostatečný, kolem 20 mg, a z tohoto množství jsou resorbovány jen potřebné 1 – 2 mg. Resorpci ruší vysoký příjem zinku. Měď se vyskytuje v játrech, masu, mořských rybách, obilninách, luštěninách.

Deficitem mědi bývá podvýživa, ohroženi jsou zejména nemocní s průjmami a kojenci živení buď nedostatečně, nebo uměle. Příznakem nedostatku mědi může být anémie, snížení počtu bílých krvinek, špatné hojení ran aj.

Při úpravě stravy je vhodné vyhnout se použití nádob z kovů, které mohou uvolnit ionty Cu^{2+} . Katalyzují mnoho nežádoucích reakcí, např. oxidaci askorbátu (vitaminu C).

Stříbro

(argentum, skupina 11 tzn. I B, oxidační číslo I) je ušlechtilý kov, rozpustný teprve kyselinou dusičnou, která má oxidační vlastnosti. Kovové stříbro je hlavní součástí **amalgámové slitiny** v konzervační stomatologii. Rozetřením práškované slitiny se rtuť se připravuje amalgámová výplň.

Koloidní disperze kovového stříbra (podobně některé nerozpustné sloučeniny stříbra) mají i v malých množstvích **baktericidní účinky**. Využívá se toho k dezinfekci málo vydatných zdrojů pitné vody. Sloučeniny stříbra jsou toxické. Ionty Ag^+ stejně jako ionty jiných těžkých kovů (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}) denaturují proteiny vazbou na jejich $-\text{SH}$ skupiny, někdy je též z roztoku srázejí.

Dusičnan stříbrný AgNO₃ (argenti nitras) slouží ve zředěných roztocích k mírnému leptání sliznic nebo k podpoře granulace kožních defektů během hojení. Jeho roztoky je nutné chránit před světlem, které z nich postupně vyredukuje kovové stříbro.

Zlato

(aurum, Au, skupina 11, oxidační čísla I a III) a **slitiny zlata** jsou cenným materiálem ve stomatologické protetice. Hmotnostní zlomek zlata ve slitinách (ryzost zlata) se vyjadřuje v tisícinách, starším způsobem v karátech. Ryzí je zlato obsahující 1000/1000 Au, dříve 24karátové; slitina s obsahem zlata 583/1000 je zlato 14karátové.

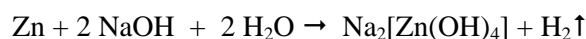
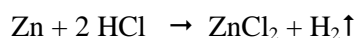
Radioaktivní **izotop zlata** ¹⁹⁸Au v koloidní disperzi (injectio radioauri colloidalis) se používá v diagnostice mozkových nádorů a v radioterapii.

Sloučeniny zlata jsou toxické. Některé organické sloučeniny zlata, např. aurothiomalát sodný, se omezeně uplatňují v léčbě revmatoidní artritidy (chrysoterapie), mají však nežádoucí účinky.

Zinek

	Latinsky: zincum	Anglicky: zinc
A _r (Zn) = 65,37	Elektronegativita: 1,7	
Valenční elektrony: 3d ¹⁰ 4s ²	Oxid. číslo ve sloučeninách: II	

Zinek je kov málo ušlechtilý a *amfoterní* – oxiduje se za vývinu vodíku jak kyselinami na Zn²⁺, tak silnými hydroxidy na tetrahydrozinečnatany (koordinací číslo v komplexech je 4):



Oxid zinečnatý ZnO (zinci oxidum) se uplatňuje pro mírné protizánětlivé účinky v kožním lékařství jako součást zásypů, tekutých pudrů a past. Ve stomatologii se používá směs kyseliny fosforečné s oxidem zinečnatým jako **zinkoxidfosfátový cement**.

Heptahydrát **síranu zinečnatého** ZnSO₄·7H₂O (zinci sulfas heptahydricus) je v podobě 0,25% roztoku pomocným léčivem v očním lékařství, má antiseptické a mírně adstringentní (stahující) účinky.

Zinek je velmi významný **esenciální stopový prvek**. V těle dospělých se nachází přibližně 1,5–2,5 g Zn, poněkud více ve svalech. Je součástí desítek různých enzymů, mj. alkoholdehydrogenázy (primární alkohol → aldehyd), karbonátdehydratázy (H₂CO₃ ⇌ CO₂ + H₂O), karboxypeptidáz (hydrolytické odštěpení aminokyseliny z N-konce polypeptidu), Cu,Zn-superoxiddismutázy (superoxid → dikyslík a peroxid). U mnoha proteinů se uplatňuje ve stabilizaci jejich sekundární a terciární struktury.

Doporučený denní přívod potravou je 10–20 mg. Nejbohatším zdrojem jsou v našich podmínkách hovězí a jiná červená masa, jinak mořští měkkýši a korýši. Zinek není uskladňován v játrech (jako je tomu u Fe a Cu), proto při omezeném přívodu nebo při zvýšených ztrátách (např. v intersticiální tekutině u rozsáhlých popálenin nebo močí u vrcholových sportovců) může deficit vzniknout velmi rychle. Projevuje se mj. svalovou únavností, zvýšenou náchylností k infekcím, špatným hojením ran, někdy kožními projevy, u dětí poruchami růstu. U prokázaného deficitu nebo při předpokládaných větších ztrátách během kteréhokoli katabolického stavu se podává perorálně síran zinečnatý. Při parenterální výživě se přidává do infuzí **chlorid zinečnatý** (zinci chloridum).

23 Železo

$A_r(\text{Fe}) = 55,85$	Elektronegativita: 1,6	Latinsky: ferrum	Anglicky: iron
Valenční elektrony: $3d^6 4s^2$	Oxid. čísla ve sloučeninách: nejčastěji II, III		

Železo je prvek skupiny 8 (VIII, triáda železa). V zemské kůře je po hliníku druhý nejrozšířenější kov, nepřilíš ušlechtilý.

Sloučeniny železnaté (Fe^{2+}) jsou poměrně stálé, mají však redukční vlastnosti. Kation Fe^{2+} , zejména v roztoku, je oxidován již vzdušným kyslíkem na stabilnější kation železitý Fe^{3+} (ztráta elektronu z orbitálu $3d$). Hydratované železnaté sloučeniny jsou zbarveny bledě zeleně, protože obsahují komplexní ion hexaaquaželeznatý $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. V roztocích hydrolyzují a podobně jako jiné kationty přechodných kovů, reagují slabě kyselé: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$.

Oxidací získávají typické hnědě červené zbarvení železitých sloučenin. Nejznámější je heptahydrát **síranu železnatého** $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ferrosi sulfas heptahydricus, zelená skalice).

Sloučeniny železité (Fe^{3+}) jsou v pevném stavu většinou hnědé až červené. V roztocích zbarvených žlutě hnědě hexaaquakationty železité hydrolyzují, mohou se i zakalovat vylučováním hydratovaného oxidu železitého. Běžnou sloučeninou je **chlorid železitý** FeCl_3 (ferri chloridum, oxidační prostředek, katalyzátor a analytické činidlo, ve vodárenství používán k vyčeřování vody).

Železo v oxidačním stupni II i III tvoří velmi snadno **komplexní ionty**, koordinační číslo nejčastěji 6. Např. hexakynoželesnatan draselný $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (dříve ferrokyanid draselný); na rozdíl od Fe^{2+} je stálější a nemá redukční vlastnosti. Je citlivým činidlem k detekci iontů Fe^{3+} , s nimiž dává berlínskou modř. Hexakynoželesitan draselný $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (ferrikyanid) je méně stálý, na rozdíl od Fe^{3+} se snadno redukuje. **Nitroprusid sodný** (natrii nitroprussias) je pentakyno-nitrosylželezitan sodný $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. Používá se v infuzích jako vazodilatans. V klinických laboratořích je činidlem k detekci ketolátů (acetonu a acetocetové kyseliny) v moči, viz Praktická cvičení, str. 31.

Biologický význam

Železo je významný esenciální mikroprvek. V těle dospělých je celkem asi 4 – 5 g železa. Nejvíce jej obsahují hemoproteiny schopné navázat dikyslík, hemoglobin a svalový myoglobin. Většina zbývajících železa je buněčná zásoba, vázaná ve ferritinu (příp. hemosiderinu). Malé množství, z biologického hlediska však mimořádně důležité, je součástí cytochromů a dalších enzymů katalyzujících oxidačně redukční reakce. Tabulky 23.1 a 23.2. uvádějí přehled hemových a nehemových proteinů.

Tab.23.1: Hemoproteiny

Protein	Redoxní stav	Funkce
Hemoglobin (Hb) ^a	Fe ²⁺	transport O ₂ z plic do tkání, tetramer, 4 Fe ²⁺
Myoglobin	Fe ²⁺	vazba O ₂ ve svalu, monomer, 1 Fe ²⁺
Methemoglobin	Fe ³⁺	vzniká oxidací Hb (dusitany), nemůže vázat O ₂
Cytochromy	Fe ²⁺ ⇌ Fe ³⁺	přenos elektronů v terminálním dýchacím řetězci
Kataláza	Fe ³⁺	rozklad H ₂ O ₂ na vodu a kyslík
Peroxidázy	Fe ³⁺	rozklad peroxidů, produkce HClO (myeloperoxidáza)

^a Největší podíl železa v těle (60 – 70 %).

Tab.23.2: Jiné proteiny obsahující železo

Protein	Redoxní stav	Funkce
Transferrin	Fe ³⁺	transport Fe krevní plazmou, molekula váže 2 Fe ³⁺
Ferritin	Fe ³⁺	zásobní forma Fe (játra, slezina aj.), v molekule až 4 500 Fe ³⁺
Hemosiderin	Fe ³⁺	produkt degradace ferritinu v buňkách
Laktoferrin	Fe ³⁺	ženské mléko, pankreatický sekret, antimikrobiální účinek
FeS-proteiny	Fe ²⁺ ⇌ Fe ³⁺	přenos elektronů v dýchacím řetězci, Fe v kovalentní vazbě na síru

Hemoproteiny mají jako prostetickou skupinu hem resp. hemin, komplex, v němž je do porfyrinového kruhu koordinačně vázáno Fe²⁺ resp. Fe³⁺. **Hemoglobin** s prostetickou složkou hemem obsahuje komplexně vázaný ion Fe²⁺. Není-li na něj navázán dikyslík, jedná se o **deoxygenovaný hemoglobin**; železo má koordinační číslo 5 (čtyři kovalentní vazby s atomy dusíku porfyrinu, pátá s bílkovinnou složkou globinem) a je v tzv. vysokospinovém stavu. Navázáním molekuly O₂ koordinační vazbou na železo hemu vzniká **oxyhemoglobin**; železu zůstává oxidační číslo II (nejedná se tedy o jeho oxidaci), má však koordinační číslo 6 a je v tzv. nízkospinovém stavu.

Oxidací Fe^{II} hemoglobinu na Fe^{III} (např. účinkem dusitanů) vzniká hemoglobin čili **methemoglobin**, který již není schopen přenášet dikyslík – jako šestý ligand je na Fe^{III} vázána obvykle molekula vody.

Hemy cytochromů jsou na rozdíl od hemoglobinu a myoglobinu **přenašeče elektronů**. Jejich oxidované formy s Fe^{III} (ferri-formy) se přijetím elektronu mění na redukované ferro-formy s Fe^{II}.

Zdroje v potravě. Obvyklá smíšená strava dospělých obsahuje denně kolem 10 – 30 mg železa. Z nich se absorbují v trávicím traktu jen asi 1 – 2 mg, postačující k nahrazení přirozených ztrát a udržení tělesné zásoby; klesne-li zásoba Fe, absorpce ve střevech vzrůstá. Nejlépe využitelným, i když ne nejbohatším zdrojem je hemové železo masa, z požitého se množství vstřebá 20 – 30 %. Železo z jater (z ferritinu), z cereálií a zeleniny je absorbováno jen asi z 1 – 6 procent (absorpci iontů železa z rostlinných zdrojů snižuje vazba na fytát a karboxylátové anionty, zejména oxalát). V tabulce 23.3 je obsah Fe ve vybraných potravinách.

Tab.23.3: Průměrný obsah železa v potravinách

Vyšší obsah Fe	mg/100 g	Nízký obsah Fe	mg/100 g
Vepřová krev	40 – 46	Pečivo, těstoviny	0,8 – 1,3
Vepřová játra	15 – 20	Brambory	0,6 – 0,8
Játrová paštika	10 – 12	Rajčata	0,5
Vaječný žloutek	6 – 7	Pomeranče	0,4
Hovězí maso	2 – 3	Mléko	0,05
Luštěniny	2 – 7	Pitná voda	0,03

Při nedostatečném přívodu, poruše vstřebávání nebo při větších ztrátách se postupně vyčerpává buňečná zásoba železa. Syntéza hemoglobinu a tvorba erytrocytů je nedostatečná a rozvíjí se sideropenická anémie. Osobám s prokázaným nedostatkem železa (sideropenií), profylakticky dárčům krve a ženám těhotným nebo v laktaci se perorálně dodávají sloučeniny Fe^{II} – síran (ferrosi sulfas), chlorid nebo fumarát (ferrosi fumaras). Výjimečně se doplňuje tělesná zásoba železa podáním vypočtené nezbytné dávky parenterálně (v těchto případech výhradně sloučeniny Fe^{III}). Protože tímto způsobem je do těla vpravena celá aplikovaná dávka a přirozený způsob vylučování přebytku železa z těla neexistuje, mohlo by snadno dojít hromadění ferritinu a hemosiderinu ve tkáních, které je poškozují.

24 Sloučeniny boru, hliníku a křemíku

Bor

(borum, B, nejlehčí prvek skupiny 13 (III A), oxidační čísla –III, III) je nekov. V zemské kůře se vyskytuje v malém množství, a to pouze ve sloučeninách vázaný výhradně kovalentními vazbami.

Většina sloučenin boru poskytuje hydrolyzou kyselinu boritou nebo boritany.

Kyselina boritá H_3BO_3 (trihydrogenboritá, acidum boricum) je bílá krystalická látka omezeně rozpustná ve vodě; velmi slabá kyselina ($pK_A = 10$).

Soli boritany (boráty) rozpuštěním ve vodě silně hydrolyzují, roztoky reagují zřetelně alkalicky a obsahují různé polyboritanové anionty. Nejběžnějším boritanem je **borax**, hydrát tetraboritanu disodného (natrii tetraboras); jeho zjednodušený vzorec je $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Význam kyseliny borité a boritanů je dnes ve zdravotnictví velmi omezený. Kyselina boritá má sporný antiseptický účinek, působí nespecificky proti některým plísním a spíše mírně protizánětlivě. Spolu s boraxem bývá součástí některých očních kapek. Častěji se používá v ušním a kožním lékařství:

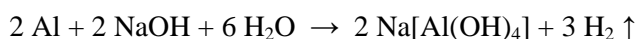
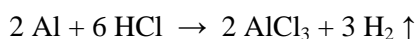
3% roztok kyseliny borité je známá **borová voda** (solutio acidi borici), 2% roztok s přidavkem glycerolu roztok Jarischův, borová mast je vazelína obsahující 3 % kyseliny borité.

Hliník

(aluminium, Al, skupina 13 (III A), oxidační číslo III) je v zemské kůře nejzastoupenější kov a třetí nejzastoupenější prvek vůbec ($w = 7,5\%$). Je součástí různých křemičtanů a hlinítokřemičtanů, nejrozšířenějších nerostů (živců, slíd aj.). Ty působením vody a CO_2 zvětrávají a vytvářejí jíly a hlíny. Např. ze živce tak kromě K_2CO_3 a hydratovaného SiO_2 vzniká kaolinit $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, součást kaolinu hojného v jílech a hlínách.

Hliník je lehký a dobře vodivý kov, má rozsáhlé technické použití. Přes vysokou slučivost s kyslíkem je odolný proti korozi – na vzduchu se pokrývá tvrdou vrstvou Al_2O_3 , která brání další oxidaci. Je **amfoterní**, rozpouští se za vývoje vodíku jak v kyselinách, tak v roztocích hydroxidů. S jinými prvky se váže přednostně kovalentními vazbami.

Oxid hlinitý Al_2O_3 a **hydroxid hlinitý** $Al(OH)_3$ (aluminii hydroxidum) jsou účinné polární adsorbenty. Obě sloučeniny se ve vodě nerozpouštějí; jsou však též amfoterní, takže je lze rozpustit v silných kyselinách na hlinité soli s kationtem hexaaquahlinitým $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, v silných hydroxidech na hlinitany, soli s aniontem tetrahydroxohlinitanovým $[Al(OH)_4]^-$:



Hydratované formy hydroxidu hlinitého (algeldratum, aluminii hydroxidum) se podávají perorálně jako **antacida** k tlumení přílišné kyselosti žaludečního sekretu. Stejně využití mají i jiné ve vodě nerozpustné sloučeniny hliníku, často též hořečnaté: fosforečnan hlinitý $AlPO_4$, uhličitan hořečnatohlinitý (almagat, hydrotalcit), křemičtan hořečnatohlinitý (simaldrat) a hlinitan hořečnatý (magnesii aluminas, známý přípravek Gastrogel).

Běžná rozpustná hlinitá sůl je síran hlinitý $Al_2(SO_4)_3$ (aluminii sulfas). Všechny roztoky hlinitých solí reagují v důsledku hydrolyzy značně kyselé, kation hexaaquahlinitý má $pK_A = 5,0$.

Síran draselno-hlinitý $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (kalii aluminii sulfas dodecahydricus) má stahující chuť a sráží bílkoviny. Pro tento místní adstringentní účinek se uplatňuje jako součást zasyků omezujících pocení, zastaví též drobná krvácivá poranění, např. při holení. Stejný účinek mají i rozpustné hlinité soli karboxylových kyselin zásaditý octan hlinitý (aluminii acetatas) a zejména **octan-vínan hlinitý** (aluminii acetotartras), používaný v roztoku k obkladům v kožním nebo ušním lékařství (solutio Burrowi) nebo k masážím dásní.

Příjem velkých množství sloučenin hliníku (zejména nadměrné a dlouhodobé používání antacid obsahujících hliník) ochuzuje organismus o fosfáty, protože resorpci fosfátů z potravy brání vznik nerozpustného AlPO_4 . Ze stejného důvodu není vhodné vařit kyselé pokrmy v hliníkových nádobách, protože se z nich tak uvolňují kationty Al^{3+} . Riziku hromadění hliníku v těle, které by snad mohlo vyvolat i poškození centrálního nervového systému, jsou vystaveni patrně jen nemocní s vážnými poruchami funkce ledvin.

Křemík

(silicium, Si, skupina 14 (IVA), oxidační čísla $-IV$, IV) je v zemské kůře po kyslíku druhým nejčastěji se vyskytujícím prvkem ($w = 28\%$), hlavně ve formě hlinítokřemičitanů (minerály živce, slídy, kaolinit, mastek) a křemičitanů, které jsou spolu s křemenem SiO_2 součástí hornin, štěrků, písků, jílu a hlín.

Křemík je esenciálním biogenním prvkem pro rostliny, snad je potřebný i pro mineralizaci kostí.

Kyslíkaté sloučeniny křemíku jsou vesměs stabilní sloučeniny, nerozpustné ve vodě. Kovalentní vazby Si-O jsou totiž velmi pevné a umožňují vytváření dlouhých řetězců, prostorových sítí a mřížek.

Oxid křemičitý SiO_2 jako minerál křemen a četné další je chemicky velmi odolná látka. V jeho krystalech je prostorová kovalentní mřížka (čtyřstěny SiO_4). Dlouhodobé vdechování křemenného prachu o velikosti částic $< 5\ \mu\text{m}$ (pronikají až do plicních alveolů a intersticia plic) vyvolává závažný typ zaprášení plic (pneumokonióza) – **silikózu**. Ohroženi jsou zejména horníci hlubinných rudných dolů, cídiči odlitků ve slévárnách, kameníci, dělníci v keramickém průmyslu a podobné profese.

Jemně vláknité odrůdy některých přírodních křemičitanů se označují souhrnně jako **azbest** (osinek). Pro svou odolnost vůči žáru, chemicky agresivním látkám a pro možnost vlákna azbestu spřádat a tkát byl průmyslově používán ve výrobě zejména ohnivzdorných, ale i některých stavebních materiálů. Jde však o nebezpečnou látku, řazenou mezi **kancerogeny**. Prach uvolněný z materiálů s azbestem obsahuje vlákna, kterých se organismus po vdechnutí nedokáže účinně zbavovat. Dlouhodobé vdechování azbestového prachu, kterým jsou ohroženy některé profese, může vést k závažné nemoci z povolání – azbestóze (fibrotické změny plic s rizikem nádorové komplikace).

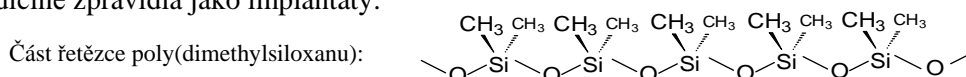
Hydratované křemičitanu hořečnato-hlinité **kaolin** (kaolinum, modifikace attapulgit nebo diosmektit) a **bentonit** se uplatňují ve zdravotnictví jako střevní adsorbenty. Po požití vážou v trávicím traktu na svůj velký povrch léčiva při otravách z jejich předávkování nebo nejrůznější toxiny.

Kaolin, bentonit a **talek** (talcum, křemičitan hořečnatý, mastek či klouzek,) nebo různé **hlinky** (bolus alba) slouží jako pomocné látky, běžný základ zásypů, pudrů, tekutých pudrů a past k zevnímu použití v kožním lékařství a jiných oborech (viz tab.24.1).

Tab.24.1: Anorganické sloučeniny v dermatologických přípravcích

Sloučenina	Použití/Efekt na kůži
Talek	inertní základ zásypů, past, tekutých pudrů apod.
Bentonit	zvyšuje viskozitu a stabilitu tekutých pudrů (suspenzí)
Uhličitan vápenatý	mírně alkalizující, protizánětlivý, chladivý
Oxid zinečnatý	adstringentní, protizánětlivý, ochrana před UV zářením
Oxid titaničitý	inertní základ zásypů apod., ochrana před UV zářením

Organické deriváty polykřemičitých kyselin, v nichž jsou místo hydroxylů nepolární substituenty (alkyly nebo aryly) jsou **silikonové elastomery** nebo **silikonové oleje**. Jsou velmi hydrofobní, podle délky siloxanových řetězců buď elastické hmoty podobné kaučuku, nebo vazké olejovité kapaliny. Mají rozsáhlé využití jako hydraulické kapaliny, mazadla, voduodpuzející tmely, teplotvzdorný silikonový kaučuk, v medicíně zpravidla jako implantáty.



25 Uhlík

Uhlík spolu s křemíkem, germaniem, cínem a olovem jsou prvky skupiny 14 (skupina IV A); všechny mají čtyři valenční elektrony $ns^2 np^2$, proto společný název p^2 -prvky nebo tetrelly.

$A_r(\text{C}) = 12,01$	Elektronegativita: 2,5	Latinsky: carboneum	Anglicky: carbon
Valenční elektrony: $2s^2 2p^2$	Oxid. čísla ve sloučeninách: IV, zřídka II (v karbidech někdy –IV)		

Je vhodné připomenout, že v uhlovodících a jiných organických sloučeninách, v nichž se vážou atomy C–C, C–N a C–O, hodnoty oxidačních čísel nabývají různých jiných (i zlomkových) hodnot. Proto se u organických sloučenin oxidační čísla téměř vůbec nepoužívá.

Výskyt v přírodě. Uhlík není příliš rozšířen, zemská kůra jej obsahuje jen 0,1 %; nejvíce v uhličitanových horninách (např. vápenci, dolomitu), oxidu uhličitém a organických sloučeninách (fosilní paliva uhlí, ropa, zemní plyn, živé organismy – zejména rostliny), elementární uhlík je vzácný. Je vhodné si uvědomit, že i karbonátové horniny vznikly transformací nánosů schránek odumřelých živočichů a stélek vápnatých řas.

Elementární uhlík existuje ve více alotropických modifikacích: **Grafit** má šesterečnou vrstevnatou mřížku, vede elektrický proud (elektrony delokalizovaných vazeb π atomů vázaných planárně třemi vazbami σ). **Diamant** s kubickou prostorovou mřížkou, odpovídající hybridizaci sp^3 . Za **amorfní** elementární uhlík lze pokládat saze (kopt), koks a dřevěné uhlí. Uměle byly připraveny řetězové (lineární) modifikace uhlíku karbyny nebo krystaly kulovitých molekul fullerenu (např. C_{60}).

Elementární uhlík lze připravit z rostlinného nebo živočišného materiálu žháním za nepřístupu vzduchu ve velmi jemném rozptýlení jako **aktivní uhlí**, účinný **nepolární adsorbent**. Na velkém povrchu částic uhlíku rozptýlených ve vodných roztocích se vážou mezimolekulovými interakcemi nepolární látky (plyny a organické sloučeniny, str. 55).

Pro zdravotnictví se vyrábí **adsorpční uhlí** (carbo adsorbens, lidově „živočišné“ uhlí) žháním živočišného odpadu, většinou krve nebo kůže jako netoxický střevní adsorbent. Např. při průjmech adsorbují střevní plyny a nepolární toxiny, u otrav nepolárními jedy a předávkování některými léčivými omezí jejich vstřebání, nutné však podat dostatečně velkou dávku (asi 50 g, rozmíchaných ve vodě).

Vybrané sloučeniny uhlíku

Uhlík je poměrně málo reaktivní prvek, ve sloučeninách převážně čtyřvazný. Má výjimečné postavení mezi nekovy v tom, že

- stejně jako dusík a kyslík vytváří násobné (dvojně a trojně) vazby,
- je schopen vytvářet nejrůznější otevřené nebo cyklické uhlíkaté řetězce.

Uhlovodíky budou probrány v kapitolách II. dílu.

Sirouhlík CS_2 je velmi těkavá (t.v. 46°C) a hořlavá kapalina, nemísitelná s vodou. Používá se jako vynikající rozpouštědlo při výrobě viskózy a v gumárenském průmyslu, je však velmi nebezpečné pro hořlavost, výbušnost par a neurotoxické účinky.

Kyanovodík $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ je prudce jedovatá těkavá kapalina (t. v. $26,5^\circ\text{C}$). Ve vodném roztoku disociuje jako velmi slabá kyselina ($\text{p}K_A = 9,21$). Její soli **kyanidy** s anionty CN^- se svými vlastnostmi podobají aniontům halogenidovým a poměrně snadno se jako ligandy koordinačně vážou na kationty přechodných kovů za vzniku komplexních sloučenin.

Důsledkem je vysoká **toxická** kyanovodíku a kyanidů, smrtelná dávka pro dospělého je přibližně 70 mg HCN nebo 250 mg kyanidu draselného. Anion CN^- vazbou na Fe^{3+} mitochondriální cytochrom-c-oxidázy inhibuje terminální dýchací řetězec, čímž znemožní buněčné dýchání. Záchranou může být včasná intravenózní aplikace látek, které ionty CN^- v biologických tekutinách vážou (např. hydroxokobalamin), nebo které přemění hemoglobin na methemoglobin (např. amyl-nitrit nebo dusitan sodný)

schopný ionty CN^- vázat. Intravenózně podaný thiosíran sodný přispívá k detoxikaci kyanidu jeho přeměnou na neškodný thiokyanát ($\text{CN}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SCN}^- + \text{SO}_3^{2-}$).

Oxid uhelnatý

CO ($^{\ominus}|\text{C}\equiv\text{O}|^{\oplus}$) je bezbarvý plyn bez zápachu, hustotou se blíží hustotě vzduchu. Vzniká při nedokonalém spalování uhlíku a uhlíkatých sloučenin. Je obsažen ve všech kouřových plynech, tabákovém dýmu a ve výfukových plynech motorových vozidel (u vozidel vybavených katalyzátorem je obsah CO menší). V zemním plynu či propan-butanu CO přítomen není, může však vznikat při jejich nedokonalém spalování.

Není příliš stálý, lze jej poměrně snadno oxidovat na CO_2 , CO má proto *redukční* účinky. S vodou neposkytuje žádnou kyselinu, řadí se k inertním oxidům. S některými přechodnými kovy tvoří komplexní karbonyly, např. tetrakarbonylnikl $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

Oxid uhelnatý je velmi **toxický**. Již 0,1 obj. % CO ve vdechovaném vzduchu může být po několika desítkách minut životu nebezpečné. CO se totiž váže na Fe^{2+} hemu jak v hemoglobinu a svalovém myoglobinu, tak ve většině cytochromů mitochondriálního dýchacího řetězce. Vazbou CO na hemoglobin vzniká **karbonylhemoglobin** (karboxyhemoglobin) – omezen je transport kyslíku z plic do tkání, vazba CO na cytochromy znemožňuje funkci buněčného dýchání. Z vazby na hem se CO uvolňuje nesnadno (k hemu má afinitu přibližně 250krát větší než kyslík), uvolnění lze však postupně dosáhnout dýcháním vzduchu obohaceného kyslíkem. První pomoc u otrav oxidem uhelnatým spočívá proto ve vnesení postiženého z prostoru obsahujícího CO , uvolnění dýchacích cest a v co nečasnější inhalaci kyslíku; u těžkých otrav se užívá i oxygenace v hyperbarických komorách.

Oxid uhličitý

CO_2 ($\langle \text{O}=\text{C}=\text{O} \rangle$, carboni dioxidum) je bezbarvý plyn bez zápachu, snadno zkapalnitelný a ztužitelný. Nehoří a nepodporuje hoření, proto slouží jako náplň sněhových hasicích přístrojů. Je poměrně stálý, na CO a O_2 se rozkládá až při teplotách vyšších než 1 000 °C.

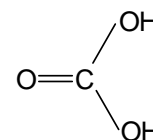
Vzniká při dokonalém spalování uhlíku a uhlíkatých sloučenin, je produkován při aerobním odbourání živin živočichy a (během disimilace) zelenými rostlinami, uvolňován při alkoholickém kvašení atd. Je těžší než vzduch, hromadí se proto na dně sklepů, v nichž probíhá kvašení, ve studnách apod. Vzduch ve volné přírodě obsahuje přibližně 0,03 obj. % CO_2 , vzduch vydechovaný z plic kolem 3,5 %, v plicních alveolech 5 – 6 %.

Oxid uhličitý není přímo toxický, ovlivňuje však regulaci dýchání. V nižších koncentracích stimuluje dýchací centrum v prodloužené míše (dýchání se prohlubuje a zrychluje), ve vyšších utlumí. Pobyt v prostředí se 3 obj. % CO_2 se může projevat ospalostí, bolestí hlavy nebo svalovou slabostí. Několikaminutové vdechování vzduchu se 7 – 10 obj. % CO_2 vede k bezvědomí a zástavě dýchání, bez známek dušení. Koncentrace vyšší než 30 obj. % jsou smrtelné i při dostatečném obsahu kyslíku.

Oxid uhličitý reaguje se silnými hydroxidy a se zásadotvornými oxidy za vzniku uhličitánů. Využívá se toho k odstraňování CO_2 ze směsí plynů, např. z vydechovaného vzduchu v respiračních nebo narkotizačních přístrojích s uzavřeným okruhem. Plyn prochází pevnou granulovanou směsí (např. NaOH a $\text{Ca}(\text{OH})_2$, zv. natronové vápno), která oxid uhličitý pohlčí: $\text{CO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Zdravotnictví se dodává kapalný CO_2 v tlakových ocelových v láhvích označených šedým pruhem (s bílým křížem a černým označením CO_2), k technickým účelům v láhvích označených černým pruhem. Prudkým vypuštěním kapalného CO_2 z láhve obrácené dolů do koženého vaku se CO_2 částečným odpařením ochladí tak, že zbytek tuhne; tento „suchý led“ rychle sublimuje a účinně ochlazuje (zmrazuje). Využití má např. v kožním lékařství k odstraňování drobných bradavic nebo něvů, k tak zvanému sněžení.

Oxid uhličitý není ve vodě příliš rozpustný, množství závisí na teplotě a na parciálním tlaku $p\text{CO}_2$ nad roztokem. Většina molekul CO_2 je v roztoku nezměněna, tzn. fyzikálně rozpuštěna. Jen z velmi malé části molekul CO_2 vzniká slabá **kyselina uhličitá** H_2CO_3 :



Ve vodných roztocích CO_2 neobsahujících jiné látky je rovnovážný poměr molekul CO_2 k nedisociovaným molekulám H_2CO_3 a iontům HCO_3^- přibližně 800 : 1 : 0,03. Roztok je jen slabě kyselý, příkladem je perlivá voda nebo sodovka. S únikem CO_2 , závislým na hodnotě $p\text{CO}_2$ nad roztokem a na teplotě, se H_2CO_3 postupně rozkládá. Několikaminutovým varem lze CO_2 z roztoku zcela vypudit.

Protože koncentrace H_2CO_3 v roztoku je určena koncentrací fyzikálně rozpuštěného CO_2 , nevyjadřuje se její kyselost obvyklou disociační konstantou pro první stupeň $K_A(\text{H}_2\text{CO}_3)$, ale tzv. efektivní disociační konstantou $K_{A \text{ eff}}$ zahrnující i koncentraci CO_2 :

$$K_{A \text{ eff}} = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3] = 4,3 \cdot 10^{-7} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}), \quad pK_{A \text{ eff}} = 6,37.$$

Pro druhý stupeň disociace $pK_2 = 10,25$.

Kyselina uhličitá je dvojsytná kyselina, odvozují se od ní proto dvě řady solí, hydrogenuhličitany s aniontem HCO_3^- a uhličitany s aniontem CO_3^{2-} .

Hydrogenuhličitany (hydrogenkarbonáty, v klinické medicíně stále přežívá zastaralý název bikarbonáty) jsou ve vodě rozpustné, v důsledku hydrolyzy jejich roztoky reagují *slabě zásaditě*. Hydrogenuhličitan vápenatý a hořečnatý existují jen v roztocích, odpařováním nebo zahřátím přecházejí v nerozpustné uhličitany (vylučování usazenin z vod s vysokým obsahem Ca^{2+} a Mg^{2+}).

Uhličitany (karbonáty) jsou rozpustné jen u alkalických kovů, roztoky reagují *silně zásaditě*, ostatní uhličitany jsou prakticky nerozpustné. Zavádí-li se do roztoků nebo suspenzí uhličitanů CO_2 , přecházejí v hydrogenuhličitany (stejně jako přidáním silnější kyseliny), přebytkem kyseliny se uhličitany zcela rozloží za uvolnění CO_2 :



Dekahydrát uhličitanu sodného (žiravá příp. krystalická soda, soda na praní) lze při praní mýdlem použít k odstranění iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} z vody, vysrážejí se jako uhličitany.

Biologický význam uhlíku a jeho sloučenin

Uhlík je základní biogenní prvek. Oběh uhlíku v přírodě závisí z největší části na činnosti živých organismů. *Autotrofní* organismy (zejména zelené rostliny) redukcí atmosférického CO_2 fotosyntézou produkují sacharidy a jiné organické sloučeniny. *Heterotrofní* organismy (tj. živočichové a většina mikroorganismů) využívají jako zdroj uhlíku ke tvorbě organických sloučenin, z nichž se skládají jejich těla, pouze jiné organické sloučeniny.

Význam hydrogenkarbonátového pufru pro udržení acidobazické rovnováhy

Oxidací živin v buňkách vzniká velké množství oxidu uhličitého, u dospělého za normálních okolností kolem 13 mol, tj. 300 l denně. Vzniká **dekarboxylačními reakcemi**, např. dekarboxylací isocitrátu a 2-oxoglutarátu v citrátovém cyklu, dekarboxylací pyruvátu na acetyl-CoA a dekarboxylací aminokyselin na biogenní aminy.

CO₂ by mohl během transportu krví ze tkání do plic, odkud je odstraňován ventilací, značně okyselovat vnitřní prostředí. Ochrana proti tomu spočívá v tom, že většina CO₂ je přeměněna účinkem karboanátdehydratázy (enzym erytrocytů) na H₂CO₃, která je za fyziologické, slabě alkalické hodnoty pH téměř úplně disociovaná. Je tak dosaženo výrazně vyšší koncentrace iontů HCO₃⁻. HCO₃⁻ je nejvýznamnější pufrůvá báze extracelulárních tekutin, společně s ostatními bázemi nárůst koncentrace H⁺ podstatně tlumí. Poměr koncentrací [HCO₃⁻] / [CO₂ + H₂CO₃] v krvi je udržován plicní ventilací a činností ledvin na hodnotě přibližně 20 : 1 (viz str. 76).

K výpočtům týkajícím se hydrogenkarbonátové tlumivé soustavy krve (teplota 37 °C, iontová síla krevní plazmy $I \approx 0,16$) je nutno pro H₂CO₃ používat hodnotu $pK_1 = 6,10$. Z hodnoty pK_2 lze odvodit, že přítomnost iontů CO₃²⁻ v krvi při pH 7,4 je zcela zanedbatelná.

Tab.25.1: CO₂ ve vodě a v krvi

Kapalina	pH	Převažující složka	Poměr [CO ₂]/[HCO ₃ ⁻]
Dest. voda ponechaná v otevřené nádobě ^a	5,5 – 6,5	CO ₂	800 : 0,03
Perlivá voda při prvním otevření láhve ^b	3,5 – 5,0	CO ₂	800 : 0,03
Krev ihned po odebrání vzorku ^c	7,36 – 7,44	HCO ₃ ⁻	1 : 20

Podmínky: ^a $t = 25$ °C; $I = 0$; $pK_{\text{eff.}} = 6,37$; atmosferický $p\text{CO}_2 = 0,04$ kPa; otevřená soustava.

^b $t = 25$ °C; $I = 0$; $pK_{\text{eff.}} = 6,37$; $p\text{CO}_2$ úměrný tlaku použitým při sycení; otevřená uzavřená soustava.

^c $t = 37$ °C; $I_{\text{plazma}} \approx 0,16$; $pK_{\text{eff.}} = 6,10$; $p\text{CO}_2$ v plicních alveolech 4,7 – 5,3 kPa; otevřený systém.

Hydrogenuhlíčan sodný NaHCO₃ (natrii hydrogenocarbonas) se dříve používal pod názvem zažívací soda (jedlá soda) jako antacidum k neutralizaci příliš kyselého žaludečního sekretu. K tomuto účelu není příliš vhodný.

Roztoky NaHCO₃ k infuzím slouží v léčbě některých, přesně vymezených typů acidóz, např. z nadměrných ztrát hydrogenuhlíčanů nebo u některých otrav, např. salicyláty. Pausální podávání NaHCO₃ při kardiopulmonálních resuscitacích může často stav nemocných zhoršit. Perorálně se NaHCO₃ podává u chronických stavů provázených acidózou nebo k alkalizaci moče.

26 Dusík

Prvky skupiny 15 (V A) dusík, fosfor, arsen, antimon a bismut mají pět valenčních elektronů (konfiguraci $ns^2 np^3$), proto i skupinový název pentely nebo p^3 -prvky. Od velmi elektronegativního dusíku klesá u dalších prvků skupiny se vzrůstajícím protonovým číslem hodnota elektronegativity a přibývá kovového charakteru.

$A_r(\text{N}) = 14,01$	Latinsky: nitrogenium	Anglicky: nitrogen
Valenční elektrony: $2s^2 2p^3$	Elektronegativita: 3,1	Oxid. čísla ve sloučeninách: -III, I, II, III, IV, V

Výskyt dusíku v přírodě. I když atmosféra Země obsahuje obrovské množství elementárního dusíku (78 obj. %), v zemské kůře je prvkem minoritním (0,03 hmotn. %).

Elementární dusík v dvouatomových molekulách $|\text{N}\equiv\text{N}|$ (atomy vázány trojnou kovalentní vazbou) je mimořádně stabilní, neschopno se slučuje s jinými prvky. K tomu, aby byl zapojen do biologického oběhu, je nutná energeticky velmi náročná redukce dusíku na amoniak (fixace dusíku, viz dále).

Vybrané anorganické sloučeniny dusíku

Dusík na rozdíl od ostatních prvků skupiny

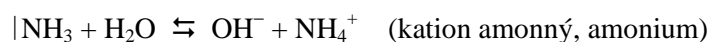
- může být ve sloučeninách nejvýše čtyřvazný (druhá perioda, má pouze čtyři valenční orbitály),
- má schopnost vytvářet násobné kovalentní vazby,
- váže-li atom(y) vodíku, může (podobně jako kyslík a fluor) vytvářet vodíkové vazby.

Kyslíkaté sloučeniny dusíku jsou značně reaktivní, s vyššími oxidačními čísly (V, IV, též III) patří k běžným oxidačním prostředkům. Velmi často nastává i jejich disproportionace (oxidačně redukční rozklad).

Změny oxidačního čísla dusíku:	$\text{N}^{-\text{III}}$	$\xrightleftharpoons[\text{redukce}]{\text{oxidace}}$	N^0	$\xrightleftharpoons[\text{redukce}]{\text{oxidace}}$	$\text{N}^{\text{I, II, III, IV, V}}$
Odpovídající typy látek:	NH_3		elementární N_2		oxidy dusíku N_2O , $\cdot\text{NO}$, NO_2
	nitridy N^{3-}				dusitany NO_2^-
	aminy $\text{R}-\text{NH}_2$				nitrososloučeniny $\text{R}-\text{N}=\text{O}$
	amidy $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$				dusičnany NO_3^-
	nitrily $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$				nitrososloučeniny $\text{R}-\text{NO}_2$

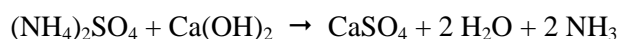
Amoniak

NH_3 je snadno zkapalnitelný, dráždivý a toxický plyn. Velmi dobře se rozpouští ve vodě, je v ní přítomen jako adukt-monohydrát ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Volný elektronový pár dusíku v molekule NH_3 je schopen koordinačně vázat proton, amoniak je proto báze, **slabá zásada** ($pK_B = 4,75$):



V roztocích amoniaku neexistují molekuly NH_4OH , není proto vhodné používat název hydroxid amonný.

S kyselinami amoniak poskytuje **amonné soli**, často těkavé a většinou dobře rozpustné ve vodě. Amoniak lze stejně jako každou slabou nebo těkavou bázi vytěsnit z amonných solí působením silné báze, např.:



Soli amoniaku se silnými kyselinami v důsledku hydrolyzy reagují ve vodném roztoku slabě kysel.

Chlorid amonný NH_4Cl (ammonii chloridum, dříve též salmiak) se v medicíně používá např. v infuzích při léčení alkalózy a perorálně, aby se dosáhlo vylučování kyselější moče.

Amoniak může být vázán ionty některých přechodných kovů koordinačně jako ligand (donor elektronového páru) za vzniku **komplexních iontů**. Příkladem může být kation tetraamminměďnatý $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ nebo diamminstříbrný $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (součást Tollensova činidla).

Oxidy dusíku

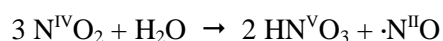
Oxid dusný N_2O (nitrogenii oxidum, tzv. rajský plyn) se získává tepelným rozkladem pevného dusičnanu amonného. Používá se (ve směsi s kyslíkem) jako **inhalační anestetikum**.

Dodává se stlačený v ocelových láhvích značených symbolem bílého kříže a modrým pruhem s bílým vzorcem N_2O .

Oxid dusnatý NO je velmi reaktivní sloučenina. Vlastně radikál, protože v ní dusík má volný nepárový elektron ($\cdot|\text{N}=\text{O}$). Vzniká jednak při oxidaci všech sloučenin dusíku s oxidačním číslem $-III$, jednak při redukci (nebo disproportionaci) sloučenin dusíku s oxidačním číslem III a vyšším.

Oxid dusnatý $\cdot\text{NO}$ **vzniká fyziologicky** v malém množství v cévním endotelu, fagocytujících buňkách a některých neuronech oxygenací aminokyseliny argininu, kterou katalyzuje enzym nitroxidsyntáza (arginin a dikyslík $\rightarrow\text{NO}$ a citrullin); jednou z jeho funkcí je relaxace buněk hladké svaloviny ve stěně arteriol. Vazodilatačního účinku $\cdot\text{NO}$ na koronární cévy se využívá v léčení ischemické choroby srdeční – v cévní stěně se uvolňuje oxid dusnatý z esterů kyseliny dusičné (např. isosorbid-dinitrátu a glycerol-trinitrátu).

Oxid dusnatý se v kontaktu se vzduchem rychle slučuje s kyslíkem na červeně hnědý **oxid dusičitý** NO_2 (ochlazením kondenzuje na červeně hnědou kapalinu a tuhne na bezbarvý dimer N_2O_4). Zaváděný do vody poskytuje disproportionací kyselinu dusičnou a oxid dusnatý NO :



Oxid dusičitý je hlavní součástí dráždivých a toxických **nitrozních plynů**, uvolňovaných mj. při redukci HNO_3 a dusičnanů, při rozkladu HNO_2 a dusitanů, v průmyslových exhalacích a výfukových plynech. Koncentrace oxidů dusíku (NO_x) v atmosféře se sleduje jako důležitý ukazatel znečištění atmosféry. Oxidy dusíku se podílejí na kyselosti srážek, deštěm jsou splachovány do půdy.

Dusitany (nitrity)

Kyselina dusitá HNO_2 ($\text{HO}-\text{N}=\text{O}$, acidum nitrosum) existuje jen ve zředěných roztocích jako slabá a nestálá kyselina ($\text{p}K_{\text{A}} = 3,29$), rozkládá se disproportionací: $3 \text{HN}^{\text{III}}\text{O}_2 \rightarrow \text{HN}^{\text{V}}\text{O}_3 + 2 \text{N}^{\text{II}}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Má oxidační účinky, vůči silnějším oxidantům účinky redukční.

Soli **dusitany** jsou v pevném stavu stálé, většinou rozpustné ve vodě. Vznikají mírnou redukcí dusičnanů a na rozdíl od dusičnanů mají výrazné biologické účinky.

Toxicita dusitanů. Dusitany jsou po požití resorbovány v trávicím traktu. I když jsou v krevní plazmě poměrně rychle oxidovány na dusičnany, oxidují v erytrocytech Fe^{II} hemoglobinu na Fe^{III} , z hemoglobinu vzniká **methemoglobin** (hemoglobin), který není schopen přenášet dikyslík.

Dusitany jsou přítomny v malém množství v některých masných výrobcích. Ve formě dusitanové solí směsi se používají při zpracování uzenin, zejména salámů, paštik apod.

Dusitanová solíci směs je jedlá kamenná sůl s přísávkem 0,4 – 0,5 % NaNO₂, hotové výrobky obsahují zpravidla méně než 100 mg NO₂⁻ na kilogram. Dusitan se během zpracování masa redukuje na NO a ten vazbou na myoglobin zabrání jeho oxidaci na šedohnědý metmyoglobin, takže uzením nebo vařením získá výrobek trvale červenorůžové zbarvení. Kromě toho přítomnost dusitanů má inhibiční vliv na některé nežádoucí mikroorganismy.

Denní příjem dusitanů do 10 – 15 mg se pro dospělého pokládá za zcela neškodný. V pitné vodě se připouští koncentrace dusitanů do 0,1 mg l⁻¹, větší indikuje zpravidla znečištění způsobené prostupem biologicky aktivními vrstvami půdy (možnost mikrobiální kontaminace). Dusitany bývají přítomny ve všech vodách odpadních a splaškových.

Možnost nežádoucího účinku dusitanů je mimo přeměny hemoglobinu na methemoglobin snad též v tom, že pokud jsou současně požitý i sekundární aminy (některé potraviny je obsahují), nelze v silně kyselém žaludečním obsahu vyloučit vznik nitrosaminů, podezříváných z karcinogenity. Nitrosaminy R¹R²N–N=O jsou produktem reakce sekundárních aminů s kyselinou dusitou.

Dusitan sodný (natrii nitris) podaný intravenózně, tedy záměrná přeměna části hemoglobinu v krvi na methemoglobin, je jedním z léčebných zásahů při otravách kyanidy. Methemoglobin váže s vysokou afinitou kyanidové anionty. Zabrání se tak inhibici buněčného dýchání, protože z kyanmethemoglobinu se ionty CN⁻ uvolňují postupně a může se uplatnit jejich pomalá přeměna na neškodný thiokyanát v játrech.

Dusičnany (nitráty)

Kyselina dusičná HNO₃ (HO–NO₂, acidum nitricum) je silná kyselina s výraznými oxidačními vlastnostmi. Tzv. koncentrovaná kyselina dusičná je vodný roztok obsahující kolem 65 % HNO₃. Na světle se pozvolna rozkládá a zbarvuje žlutě oxidem dusičitým.

Dusičnany jsou dobře rozpustné ve vodě. V pevném stavu se používají jako oxidační činidla. Za vyšších teplot uvolňují kyslík a redukují se na dusitany (u alkalických kovů) nebo oxidy (oxid dusičitý a oxid těžkého kovu). Dusičnany sodný, draselný a amonný, tzv. ledky, slouží jako průmyslová hnojiva.

Dusičnany samy o sobě nejsou příliš toxické, denní příjem do 300 mg pro dospělého je neškodný. Běžně požíváme průměrně kolem 100 mg NO₃⁻ denně; z toho většinu v kořenové, košťálové, listové a jiné zelenině, nejvíce rychlené, menší část v pitné vodě (pokud v ní není koncentrace dusičnanů příliš vysoká). V malém množství vznikají v těle z endogenního NO. Dusičnany jsou z těla rychle vylučovány močí.

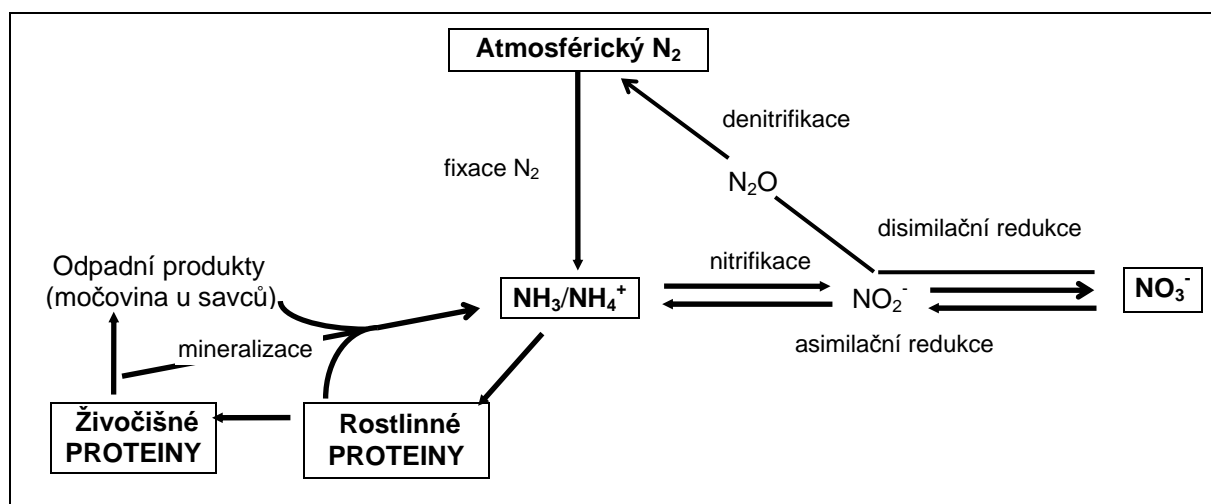
Vysoký příjem dusičnanů je určitým ohrožením. Část požitých dusičnanů (udává se mezi 4 – 7 %) a dusičnanů, které byly z krve znovu vyloučeny do slin, může být působením enzymů ústní mikroflóry **redukována na dusitany**, dříve než jsou zmíněné enzymy inaktivovány silně kyselým žaludečním sekretem. Dusitanová methemoglobinemie při zátěži dusičnany proto vzniká nejčastěji u kojenců v prvních čtyřech měsících života. Jejich žaludeční sliznice neprodukuje v dostatečném množství HCl a není ještě zcela odbourán fetální hemoglobin F, který je oxidován snadněji než hemoglobin A dospělých. K redukci požitých dusičnanů na dusitany může dojít i ve střevech při některých střevních infekcích.

Biologický význam dusíku

Dusík je nepostradatelný biogenní prvek, bez dusíkatých organických sloučenin (aminokyselin, bílkovin a nukleových kyselin s jejich dusíkatými bázemi) živé organismy nemohou existovat.

Pro život na Zemi je primárním zdrojem dusíku elementární dusík v atmosféře. Aby však mohl být zapojen do biologického cyklu, musí být redukován na amoniak. Tato reakce je energeticky velmi náročná a z biologického hlediska kritická, označuje se jako **fixace dusíku** (viz schéma). Rozhodující význam má fixace biologická. Zajišťují ji diazotrofní mikroorganismy, nečetné typy půdních bakterií a některé sinice. V našem klimatickém pásmu jsou to např. bakterie rodu *Rhizobium*, rostoucí v symbióze na kořenech vikvovitých rostlin, v tropech i další bakterie vyskytující se v půdě nebo na kořenech třtiny a jiných trav. Diazotrofní bakterie redukují ročně řádově 10^{11} kg dusíku, tj. přibližně 60 % z celkově fixovaného dusíku. K přirozené fixaci dusíku přispívají i elektrochemické a fotochemické reakce (asi 10 – 15 % fixovaného dusíku), provádějící elektrické výboje v atmosféře; část vzniklých produktů, mezi nimi např. dusitanu amonného NH_4NO_2 , je vnášena dešťovými srážkami do půdy a oceánů. Od počátku 20. století je významná též průmyslová výroba amoniaku z atmosférického dusíku a vodíku a následná výroba dusičnanů a močoviny, syntetických hnojiv pro zemědělství (zajišťuje zbývajících asi 25 % celkově fixovaného dusíku).

Zelené rostliny využívají k syntéze aminokyselin a bílkovin buď přímo amoniak nebo dusičnany, ze kterých jsou schopny získat amoniak redukcí. V půdě a ve vodách vegetuje mnoho rodů bakterií, podílejících se na neustálých oxidačně redukčních přeměnách dusíkatých sloučenin. Bakterie zvané **nitrifikační** oxidují amoniak na dusičnany; jiné bakterie dusičnany redukují buď na oxid dusnatý a dusný (disimilační redukce, zv. nitrátová respirace), nebo až na elementární dusík (**denitrifikační** bakterie), který se tak vrací do atmosféry.



Živočiškové jsou schopni využívat jako jediný zdroj dusíku k výstavbě bílkovin svých těl pouze aminokyseliny a bílkoviny obsažené v potravě. Pro dospělého člověka je doporučený denní příjem 0,7-0,8 g bílkovin na kilogram tělesné hmotnosti, tj. přibližně 50 g plnohodnotných bílkovin denně.

Odbouráním tělesných bílkovin se však deaminací aminokyselin uvolňuje amoniak, který je ve vyšších koncentracích toxický (zejména pro nervový systém). U savců probíhá detoxikace amoniaku v játrech – amoniak je přeměněn na neškodnou močovinu $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, vylučovanou ledvinami do moče.

Organické dusíkaté sloučeniny vyloučené jako odpadní produkty metabolismu bílkovin nebo vzniklé rozkladem odumřelé fauny a flory se vrací do půdy a jsou „mineralizovány“ na amoniak příp. nitrifikovány na dusičnany, čímž se biologický oběh dusíku uzavírá. Při velmi intenzivní zemědělské výrobě v půdě dusíkatých látek ubývá, k zajištění dostatečných výnosů musí být půda dusíkatými sloučeninami obohacována. Důsledkem nekontrolovaného nadměrného používání průmyslových dusíkatých hnojiv je znehodnocování životního prostředí. Rozpustné dusíkaté látky jsou z půdy splachovány do povrchových vod a vyvolávají (spolu s fosfáty) nežádoucí eutrofizaci, v některých oblastech pronikají i do vod podzemních.

27 Fosfor

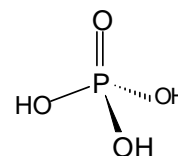
$A_r(\text{P}) = 30,97$	Elektronegativita: 2,1	Latinsky: phosphorus	Anglicky: phosphor
Valenční elektrony: $3s^2 3p^3$	Oxid. čísla ve sloučeninách: –III, III, V		

Výskyt v přírodě. V neživé přírodě fosfor není příliš rozšířen, nejčastěji se vyskytuje v podobě nerozpustných fosforečnanů, minerálů apatitu nebo fosforitu, fosforečnanu vápenatého $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Některé sloučeniny fosforu

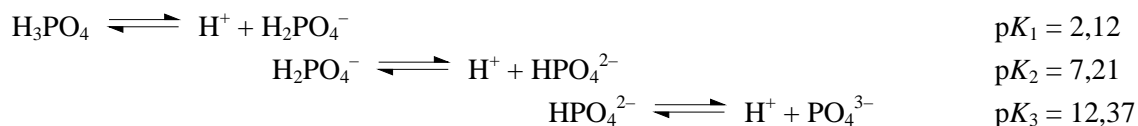
Na rozdíl od analogických sloučenin dusíku jsou všechny sloučeniny fosforu s nižšími oxidačními čísly snadno oxidovány na stabilní sloučeniny fosforečné (oxidační číslo V), které obvykle nemají oxidační účinky.

Kyselina fosforečná (acidum phosphoricum) je běžný název pro monomerní kyselinu trihydrogenfosforečnou H_3PO_4 . Je netěkavá a trojsytná, ani v prvním stupni disociace se nechová jako silná kyselina, ve druhém je slabá a ve třetím stupni velmi slabá. Zcela bezvodá tvoří bezbarvé rozplývavé krystaly, dobře rozpustné ve vodě; nejdostupnější je její sirupovitý 85 – 90% roztok.



Zahříváním se z kyseliny fosforečné mohou vylučovat molekuly vody za vzniku různých anhydridů, vícejaderných kyselin fosforečných jako je např. **kyselina difosforečná** $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (tetrahydrogendifosforečná, dříve pyrofosforečná).

Fosforečnany (fosfáty). Kyselina fosforečná tvoří tři řady solí – dihydrogenfosforečnany s aniontem H_2PO_4^- , hydrogenfosforečnany s aniontem HPO_4^{2-} a fosforečnany s aniontem PO_4^{3-} .



Všechny dihydrogenfosforečnany jsou rozpustné ve vodě a jejich roztoky reagují slabě kyselě, anion H_2PO_4^- ještě dosti ochotně uvolňuje H^+ .

Hydrogenfosforečnany a fosforečnany alkalických kovů a amonné jsou rozpustné (tab.11.1), jejich roztoky mají v důsledku hydrolyzy alkalickou reakci. U ostatních kovů jsou nerozpustné, lze je však převést kyselinami na rozpustné dihydrogenfosforečnany a opačně. Z kyselých roztoků obsahujících kromě iontů H_2PO_4^- např. ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} se alkalizací srážejí nerozpustné hydrogenfosfáty nebo fosfáty (Praktická cvičení, kap. 4).

Biologický význam

Fosfor je základní biogenní prvek, vyskytující se v živých organismech výhradně ve sloučeninách odvozených od kyseliny fosforečné (oxidační číslo fosforu V). U obratlovců je většina fosfátů (přes 80 %) součástí **nerozpustné minerální složky** extracelulární hmoty kostí a zubů v podobě fosforečnanů vápenatých, zejména hydroxylapatitu $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, viz str.81.

Extracelulární tekutiny obsahují kolem 1 mmol l^{-1} iontů hydrogenfosfátových a dihydrogenfosfátových (tzv. anorganický fosfát). Koncentrace je udržována podobně jako u Ca^{2+} výměnami s kostní tkání a vylučováním ledvinami do moče, regulovanými zejména parathyrinem. Koncentrace fosfátu esterově vázaného ve fosfolipidech krevní plazmy je přibližně dvojnásobná.

Lokální alkalizace prostředí má význam pro vylučování nerozpustných fosfátů vápenatých, např. při mineralizaci kostní tkáně nebo vzniku kalciumfosfátových močových konkrementů.

V **intracelulárním prostoru** je vysoká koncentrace anorganického fosfátu i mnoha typů fosfátových esterů – fosfolipidů, nukleových kyselin, fosforylovaných bílkovin, fosforečných esterů cukrů apod. Spolu s bílkovinami představují hlavní nitrobuněčné pufrové báze. Z energetického hlediska jsou mimořádně významné makroergní nukleosidtrifosfáty, zejména ATP, případně i nukleosiddifosfáty. Gibbsova energie uvolněná hydrolýzou jejich anhydridových vazeb mezi fosfátovými zbytky slouží k uskutečnění endergonických metabolických dějů.

Zdrojem fosfátů v potravě jsou všechny potraviny živočišného původu. Zředěná kyselina fosforečná je požitelná, v potravinářství se používá místo citronové kyseliny k ochucování některých nápojů (např. obsahujících výtažky z koly).

Ve stomatologii užívaný **zinkoxidfosfátový cement** je směs kyseliny fosforečné s oxidem zinečnatým.

Působením koncentrované kyseliny sírové na minerální fosforečnany se průmyslově připravuje rozpustné fosfátové hnojivo „superfosfát“. Nadměrné používání fosfátových hnojiv v intenzivním zemědělství (podobně jako anorganických dusíkatých hnojiv) a dosud stále ještě velmi rozšířené používání fosfátů jako plnidel v detergentech (pracích prostředcích) přispívá k eutrofizaci povrchových vod a tím ke zhoršování jejich kvality.

Bismut

Bismut (Bi) má téměř všechny vlastnosti kovů. Oxid bismutitý Bi_2O_3 je jediný **zásadotvorný** oxid prvků skupiny 15 (V A). Hydroxid bismutitý $\text{Bi}(\text{OH})_3$ se rozpouští v kyselinách za uvolnění iontů Bi^{3+} , které jsou stálé jen v silně kyselém prostředí; již při ředění roztoků bismutitých solí vodou se z nich v důsledku hydrolýzy srážejí nerozpustné zásadité soli.

Dusičnan-oxid bismutitý $\text{BiNO}_3(\text{O})$ (bismuthi subnitras) má omezené použití v léčení peptických vředů dvanáctníku a žaludku.

Jiná zásaditá sůl, gallát-oxid bismutitý (bismuthi subgallas) působí adstringentně. Slouží dnes snad jen u malých povrchních oděrek (ve směsi s karboxycelulosou) nebo v lokální léčbě hemoroidů.

28 Síra

Nejvýznamnějšími prvky skupiny 16 (VI A, chalcogeny) jsou **kyslík** (str. 105), **síra** a z biologického hlediska též **selen**. Mají šest valenčních elektronů v konfiguraci $ns^2 np^4$, proto se označují i jako p^4 -prvky. Od vysoce elektronegativního kyslíku klesá u dalších prvků se vzrůstajícím protonovým číslem hodnota elektronegativity a přibývá kovového charakteru: selen a tellur jsou polokovy, radioaktivní polonium je typický kov. Reaktivita s vodíkem a stálost hydridů H_2X je největší u kyslíku a síry.

$A_r(S) = 32,06$	Latinsky: sulphur	Anglicky: sulfur
Valenční elektrony: $3s^2 3p^4$	Elektronegativita: 2,4	
	Oxid. čísla ve sloučeninách: –II, IV, VI (lichá při vazbě S–S)	

Výskyt v přírodě. V neživé přírodě je elementární síra, sulfan a oxid siřičitý ponejvíce vulkanického původu, jinak je síra součástí nerozpustných sulfidů (rud), sádrovce $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ a rozpustných síranů.

Vybrané sloučeniny síry

Síra se přímo slučuje s většinou prvků, s vodíkem na sulfan, s kovy za vzniku sulfidů. Vůči vodíku a kovům vystupuje jako oxidační činidlo, redukční vlastnosti projevuje v reakci s kyslíkem (vznik oxidu siřičitého) nebo halogeny. Ve stálých kyslíkatých sloučeninách má nejčastěji oxidační čísla IV a VI. Ve sloučeninách s nepolární vazbou –S–S– nebo mezi více atomy síry může síra nabývat lichých oxidačních čísel I, III a V.

Změny oxidačního čísla síry:	S^{-II}	$\xrightleftharpoons[\text{redukce}]{\text{oxidace}}$	S^0	$\xrightleftharpoons[\text{redukce}]{\text{oxidace}}$	S^{IV}	$\xrightleftharpoons[\text{redukce}]{\text{oxidace}}$	S^{VI}
Odpovídající typy látek:	H_2S		síra		SO_2		SO_3
	sulfidy S^{2-}				siřičitany SO_3^{2-}		sírany
	thioly R–SH				alkansulfínáty R– SO_2^-		alkansulfonáty R– SO_3^-
	dialkylsulfidy R–S–R						alkylsulfáty R–O– SO_3^-

Sulfan a sulfidy

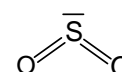
H_2S (sirovodík) je plyn známého nepříjemného zápachu. Uvolňuje se ze sulfidů působením kyselin nebo při hnilobném rozkladu bílkovin (z aminokyselin cysteinu a methioninu). V koncentracích již asi od 0,02 obj. % je **velmi toxický**. Váže se na hemoglobin (vzniká sulfhemoglobin) a na cytochrom-c-oxidázu, čímž inhibuje terminální dýchací řetězec v mitochondriích. Nedodržují-li se bezpečnostní předpisy při vstupu do nevětraných stok nebo odpadních jímek, nejsou vzácné smrtelné akutní otravy.

Sulfan rozpuštěný ve vodě je velmi slabá dvojsytná **kyselina sulfanová** ($pK_{A1} = 7,0$; $pK_{A2} = 12,5$); roztok je nestálý, sulfan se oxidací vzdušným kyslíkem zvolna rozkládá na elementární síru a vodu (projev redukčních účinků sulfanu). Soli kyseliny sulfanové jsou **hydrogensulfidy** (anion HS^-) a **sulfidy** (anion S^{2-}). Sulfidy těžkých kovů jsou většinou nerozpustné, silnou kyselinou se z nich uvolňuje těkavý sulfan.

Kyslíkaté sloučeniny

Síra poskytuje dva kyselinotvorné oxidy, oxid siřičitý a oxid sírový.

Oxid siřičitý SO_2 je štiplavě páchnoucí bezbarvý plyn, který vzniká např. hořením síry, sulfanu a pražením sulfidů. Je škodlivou součástí kouřových zplodin při spalování všech

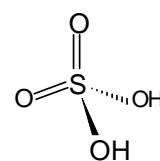


fosilních paliv (zejména hnědého uhlí) a jiných látek obsahujících síru. Používá se při bělení vlny, tkanin, ve vinařství jako fungicidní prostředek (síření sudů aj.). Je **toxický**, značně dráždí spojivky a sliznici dýchacích cest, ve vysokých koncentracích působí vážná poškození plic.

Vodný roztok SO₂ obsahuje malá množství slabé a nestálé kyseliny siřičité H₂SO₃ (pK_{A1} = 1,84). Její soli jsou **hydrogensířičitany** (hydrogensulfity, anion HSO₃⁻) a **siřičitany** (sulfity, anion SO₃²⁻), jako jiné soli slabých těkavých kyselin se rozloží silnou kyselinou za uvolnění SO₂. Roztoky SO₂ i siřičitanů jsou běžná **redukční činidla**, i vzdušným kyslíkem jsou pozvolna oxidovány na sírany.

Siřičitan sodný Na₂SO₃ (natrii sulfis) nebo **disiřičitan sodný** Na₂S₂O₅ (natrii disulfis) účinkují v roztocích snadno oxidovatelných látek jako stabilizující antioxidanty. V množství menším než 100 mg kg⁻¹ se používají při výrobě ovocných šťáv, vína, sušeného ovoce nebo zeleniny jako konzervační prostředek zabraňující nežádoucím fermentacím a změnám zbarvení.

Oxid sírový SO₃ vzniká oxidací SO₂ a s vodou z něj vzniká **kyselina sírová** H₂SO₄ (acidum sulfuricum). Rozpuštění SO₃ nebo koncentrované kyseliny sírové ve vodě je velmi exotermní děj. Kyselina sírová je silná jen v prvním stupni disociace, vzniká anion HSO₄⁻ (pK_{A2} = 1,92). K téměř úplnému uvolnění H⁺ dochází pouze v roztocích při pH > 4. Koncentrovaná kyselina sírová má výrazné oxidační účinky, oxiduje některé ušlechtilé kovy (měď, rtuť) nebo např. sulfan na síru (H₂S + H₂SO₄ → S + SO₂ + 2 H₂O). Zředěním vodou oxidační účinky ztrácí.



Soli jsou **hydrogensírany** (hydrogensulfáty, anion HSO₄⁻) a **sírany** (sulfáty, anion SO₄²⁻). Většina síranů je dobře rozpustná ve vodě. Málo rozpustný je síran vápenatý CaSO₄ (viz sádra, str. 116) a olovnatý PbSO₄, prakticky nerozpustný je síran barnatý BaSO₄.

Z mnoha dalších kyslíkatých sloučenin síry jsou nejvýznamnější soli kyseliny thiosírové H₂S₂O₃ **thio-sírany** (thiosulfáty, anion S₂O₃²⁻).

Biologický význam

Síra je esenciální biogenní prvek. Nezbytným zdrojem síry jsou aminokyseliny **methionin** a **cystein** přijímané v bílkovinách potravy. Rozhodující biologický význam mají organické sloučeniny síry s oxidačním číslem -II, zejména thioly se skupinami -SH (oxidací z nich vznikají disulfidy, alkyací dialkylsulfidy, tvorba thioesterů, viz II. díl).

Sloučeniny S^{-II} jsou při odbourání oxidovány až na síranové anionty SO₄²⁻, přítomné ve všech biologických tekutinách. Sírany jsou v buňkách po aktivaci (PAPS, viz II. díl) využívány k syntéze proteoglykanů pojiva a jiných esterů kyseliny sírové (např. ke konjugaci s mnohými přirozenými i cizorodými látkami), nebo jsou vylučovány ledvinami do moče.

Koncentrace SO₂ v atmosféře je významným ukazatelem kvality životního prostředí. SO₂ se podílí (spolu s NO_x) na kyselosti dešťových srážek. Důsledkem je v oblastech zamořených průmyslovými exhalacemi např. devastace lesních porostů nebo téměř abiotické prostředí v některých přirozených vodních nádržích.

Ve zdravotnictví se používá elementární **síra** v dermatologii pro fungicidní a antiseboroický účinek (regulace produkce kožního mazu). **Síran barnatý** BaSO₄ (barii sulfas) jako kontrastní látka k radiologickému vyšetření trávicí soustavy.

Rozpustné sírany se po požití omezeně vstřebávají a poutají ve střevech vodu, slouží jako přípravky k očištění střev a osmoticky působící laxativa (projímadla): **Síran sodný**, dekahydrát $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (natrii sulfas decahydricus) je hlavní součástí některých minerálních vod, např. z karlovarského Mlýnského nebo Glauberova pramene, **síran hořečnatý** MgSO_4 (magnesii sulfas, jeho heptahydrát zv. „hořká“ sůl) je přítomen např. v minerální vodě šaratické a zaječické.

Thiosíran sodný $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (natrii thiosulfas) podaný nitrožilně se uplatňuje v léčbě otrav kyanidy nebo thalliem a v omezování toxických projevů cisplatin. Thiosulfát účinkuje též jako dechlorační prostředek, kterým je možné odstranit přebytek aktivního chloru, např. po dezinfekci vody.

29 Selen

$A_r(\text{Se}) = 78,96$	Latinsky: selenium	Anglicky: selenium
Valenční elektrony: $4s^2 4p^4$	Elektronegativita: 2,5	
	Oxid. čísla ve sloučeninách: –II, II, IV, VI	

Biologický význam

Toxicita sloučenin selenu je známa dlouho. Zjištění, že selen je **esenciální biogenní mikroelement**, strukturní součástí některých bílkovin a enzymů, bylo proto překvapivé.

V těle dospělých je 5 – 15 mg selenu, vázaného převážně v selenoproteinech, obsahujících aminokyselinu **selenocystein** (výjimečně selenomethionin). Jsou to např. glutathionperoxidáza v erythrocytech (redukce hydroperoxidů), dejodázy jodthyroninů (thyroxin → trijodthyroniny) nebo tzv. selenoprotein P. Selen se proto řadí k látkám, které mají **antioxidační účinek**; ovlivňuje regulaci metabolismu štítnou žlázou a připisuje se mu účinnosti antikancerogenní.

Zdroje v potravě. Doporučený denní příjem je 50 – 75 μg . Udává se, že příjem selenu potravou v Evropě je nízký, jen asi 30 – 40 μg denně, velmi závisí na obsahu selenu v půdě. Zdroje selenu uvádí tabulka 29.1; jako zvláště bohaté selenem se uvádějí paraořechy.

Tab.29.1: Průměrný obsah selenu v některých potravinách

Živočišné	$\mu\text{g}/100 \text{ g}$	Rostlinné	$\mu\text{g}/100 \text{ g}$
Krevety, krabi	60	Ječmen nemletý	66
Mořské ryby	53	Černý chléb	66
Sladkovodní ryby	50	Arašíd	38
Játra vepřová a hovězí	50	Hrách	27
Maso	22	Zelí	18
Vejce	10	Houby	14

Sloučeniny selenu přijaté perorálně se dobře vstřebávají, vylučují se převážně močí, z menší části stolicí. Mezi příznaky mírného deficitu je nejvýraznější svalová ochablost a slabost. Těžký a dlouhodobý deficit selenu v některých oblastech světa vážně postihuje myokard (v Číně kešanská choroba) nebo klouby.

Při nedostatečném příjmu se podává **seleničitan sodný** Na_2SeO_3 (natrii selenis) nebo organické sloučeniny selenu, z nich se za nejvhodnější považuje **selenomethionin**.

Rozpětí mezi potřebným příjmem a toxickou dávkou selenu je relativně úzké, pravidelný příjem větší než 800 – 2000 μg selenu denně je evidentně **toxický**. Akutní otravy selenem se přirovnávají k otravám arsenem. Jedním z nápadných projevů otravy je česnekový zápach dechu, kterým se vylučuje těkavý dimethylselenid ($\text{CH}_3\text{--Se--CH}_3$).

30 Halogeny

Skupinu 17 (VII A) tvoří prvky s konfigurací valenčních elektronů $ns^2 np^5$ a vysokou elektronegativitou. Fluor je nejreaktivnější prvek vůbec. S rostoucím protonovým číslem elektronegativita klesá k jodu a radioaktivnímu astatu, které se mohou pro některé ze svých vlastností řadit k polokovům.

Fluor	Latinsky: fluorum	Anglicky: fluorine
$A_r(\text{F}) = 19,00$	Elektronegativita: 4,1	
Valenční elektrony: $2s^2 2p^5$	Oxid. číslo ve sloučeninách: –I	
Chlor	Latinsky: chlorum	Anglicky: chlorine
$A_r(\text{Cl}) = 35,45$	Elektronegativita: 3,0	
Valenční elektrony: $3s^2 3p^5$	Oxid. čísla ve sloučeninách: nejčastěji –I, I, V, VII	
Brom	Latinsky: bromum	Anglicky: bromine
$A_r(\text{Br}) = 79,91$	Elektronegativita: 2,8	
Valenční elektrony: $4s^2 4p^5$	Oxid. čísla ve sloučeninách: nejčastěji –I, I, V, VII	
Jod	Latinsky: iodum	Anglicky: iodine
$A_r(\text{I}) = 126,90$	Elektronegativita: 2,5	
Valenční elektrony: $5s^2 5p^5$	Oxid. čísla ve sloučeninách: nejčastěji –I, I, V, VII	

Výskyt v přírodě. V elementárním stavu se v přírodě pro svou vysokou reaktivitu nenacházejí (proto i název halogeny tzn. solitvorné). Soli halogenidy jsou většinou dobře rozpustné. Z hornin jsou splachovány do moří, ložiska halogenidů v pevném stavu vznikla odparem vody. Výjimkou je nerozpustný minerál kazivec CaF_2 .

Elementární halogeny

existují jen v dvojjatomových molekulách. Všechny jsou dráždivé až leptavé a (kromě jodu) toxické.

Chlor je žlutozelený dusivý plyn (v r. 1915 použitý německou armádou jako první bojová otravná látka). Má výrazné oxidační účinky, např. z bromidů nebo jodidů vyoxiduje elementární halogen ($\text{Cl}_2 + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{I}_2$). Používá se (příp. i látky, které aktivní chlor uvolňují, např. chloraminy) k dezinfekci vody.

Brom je za laboratorní teploty kapalný prvek. Žíravina, páry bromu jsou zbarveny hnědě.

Jod je černohnědá krystalická látka, sublimuje tvorbou fialových par. Je běžným dezinfekčním prostředkem. Lihové roztoky jodu jsou v současnosti nahrazovány vodnými nebo lihovými roztoky jodovaných organických polymerů (jodoforů – Jodisol, Betadine aj.), ze kterých se elementární jod postupně uvolňuje. K dezinfekci ústní dutiny nebo nosohltanu se používá roztok jodu ve vodném roztoku jodidu draselného, nazývaný Lugolův roztok, nebo roztok jodu v glycerolu, zkráceně jodglycerin.

Tab.30.1: Roztoky elementárního jodu užívané v lékařství

Český název	Latinský název	Složení
Jodová tinktura	Tinctura iodi	roztok I_2 v ethanolu
Lugolův roztok	Solutio iodi aquosa	roztok I_2 a KI ve vodě
Jodovaný povidon	Solutio povidoni iodinati	jodovaný polyvinylpyrrolidonu ve vodě

Vybrané sloučeniny halogenů uplatňující se v medicíně

Halogenovodíky jsou polární kovalentní sloučeniny, za laboratorní teploty pronikavě páchnoucí plyny; výjimkou je fluorovodík, těkavá kapalina (t.v. 19,4 °C), protože molekuly HF se vzájemně vážou vodíkovými vazbami do shluků o 2 – 6 molekulách HF. Stabilita halogenovodíků se s rostoucím protonovým číslem od fluorovodíku k jodovodíku zmenšuje.

Rozpouštěním halogenovodíků ve vodě se zvyšuje polarita kovalentní vazby tak, že molekuly disociují za uvolnění iontu H^+ – stávají se halogenovodíkovými kyselinami. Až na slabou kyselinu fluorovodíkovou to jsou kyseliny silné, disociace v roztoku je úplná.

Kyselina chlorovodíková HCl (acidum hydrochloricum) je základním laboratorním činidlem. Koncentrovaná kyselina chlorovodíková je pojmenování roztoku obsahujícího 35 – 37 % HCl. Žaludeční sekret obsahuje HCl v koncentraci přibližně $0,1 \text{ mol l}^{-1}$.

Halogenidy jsou soli halogenovodíkových kyselin. Ve vodě jsou většinou dobře rozpustné; nerozpustné jsou např. všechny halogenidy stříbrné, chlorid rtuťný Hg_2Cl_2 , jodid rtuťnatý HgI_2 a fluoridy kovů alkalických zemin. Rozpustné halogenidy se nacházejí v mořské vodě, nejvýraznější zastoupení v ní má chlorid sodný (v průměru kolem 30 g l^{-1}).

Chlorid sodný NaCl (natrii chloridum) je velmi častou složkou různých typů infuzních roztoků. Roztok NaCl o koncentraci 154 mmol l^{-1} izotonický s krevní plazmou byl zmíněn na str. 114.

Chlorid draselný KCl (kalii chloridum) se podává perorálně při náhradě ztrát draslíku (chronické průjmy aj.), které bývají často spojeny se ztrátou chloridů a metabolickou alkalózou, u závažných nedostatků K^+ se přidává do infuzních roztoků.

Jodid draselný KI (kalii iodidum) nebo **sodný** NaI (natrii iodidum) se používá dlouhodobě v malých dávkách ($150 \mu\text{g}$ denně) při nedostatečném přívodu jodu.

Fluorid sodný NaF (natrii fluoridum) v tabletách slouží v nízkých dávkách u zvýšené kazivosti zubů, zejména u dětí, mnohonásobně vyšší dávky se používají v profylaxi nebo léčení osteoporózy.

Kyslíkaté sloučeniny halogenů. Stabilita těchto sloučenin se s rostoucím protonovým číslem halogenu zvyšuje. Kyseliny typu HX^1O jako např. chlorná HClO (acidum hypochlorosum) jsou velmi slabé kyseliny a existují jen ve vodném roztoku. Kyselina chloristá $HClO_4$ je silná kyselina. Všechny tyto kyseliny i jejich soli mají výrazné oxidační účinky.

Chlornan sodný NaClO slouží i v domácnostech jako dezinfekční prostředek (např. přípravek Savo).

Chlorid-chlornan vápenatý $CaCl(ClO)$ je tzv. chlorové vápno, připravuje se zaváděním chloru do hydroxidu vápenatého (hašeného vápna) a používá se jako hrubý dezinfekční a asanační prostředek.

Chloristan draselný $KClO_4$ (kalii perchloras) omezuje vychytávání jodidů buňkami štítné žlázy a podává se proto k ochraně štítné žlázy před funkčním vyšetřením látkami obsahujícími radiojod.

Biologický význam halogenidů

Fluor je zařazován mezi esenciální stopové prvky, jeho nezbytnost pro život však není přijímána zcela jednoznačně. V těle dospělých jsou celkem 2 – 3 g fluoridů. V kostech a zubech je anion F^- složkou fluorapatitu ($100 - 200 \text{ mg kg}^{-1}$). Má příznivý zpevňující účín na dentin a zubní sklovinu, zejména během vývoje zubů. Snížením rozpustnosti kostních minerálů omezuje jejich resorpci a podporuje novotvorbu a mineralizaci extracelulární hmoty kostní tkáně (uplatnění v léčbě osteoporózy).

Jediný známý příznak deficitu fluoridů je **zvýšený výskyt zubního kazu**. Je výrazný v oblastech, v nichž pitná voda obsahuje fluoridů méně než $0,7 \text{ mg I}^{-1}$. Rozšířenou metodou prevence zubního kazu byla fluoridace pitné vody (přídavek $0,5 - 1,5 \text{ mg I}^{-1} \text{ F}^{-}$ ve formě NaF nebo $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), která byla v naší zemi ukončena v r. 1988. V profylaxi zubního kazu u dětí se zvýšenou kazivostí zubů se dnes buď individuálně podávají tablety s 1 mg NaF denně, nebo stomatolog aplikuje na chrup několikrát do roka fluoridové roztoky, gely, případně laky.

Fluoridy mj. inhibují na povrchu zubu růst bakterií a tvorbu zubních plaků, proto se často přidávají do zubních past, zubních nití, žvýkaček nebo ústních vod.

Chloridy jsou pro člověka nepostradatelné. Ionty Cl^{-} jsou v **krevní plazmě** nejzastoupenějšími anionty, koncentrace se pohybuje kolem 100 mmol I^{-1} . V intracelulární tekutině je koncentrace nižší, jen $15 - 30 \text{ mmol I}^{-1}$. Spolu s ionty Na^{+} jsou ionty Cl^{-} rozhodující pro **udržení osmolality** extracelulárních tekutin. Koncentrace Cl^{-} v plazmě má navíc úzký **vztah k acidobazické rovnováze**, její změna vyvolá změnu koncentrace iontů HCO_3^{-} opačného směru. Zvýšení koncentrace Cl^{-} , např. při větší zátěži NaCl podaného v infuzi nebo perorálně, způsobí pokles koncentrace HCO_3^{-} , okyselení vnitřního prostředí (metabolickou acidózu). Při ztrátě velkého množství Cl^{-} , např. některými diuretiky nebo dlouhodobým zvracením, se rozvíjí metabolická alkalóza.

Jodidy jsou esenciální složkou potravy. Malý přívod jodidů, elementárního jodu nebo jiných sloučenin jodu je pro člověka nezbytný k **zajištění tvorby jodovaných thyroninů** – hormonů štítné žlázy. Celkové množství jodu v těle dospělých je $15 - 20 \text{ mg}$, z toho $70 - 80 \%$ v glandula thyroidea. Její folikulární buňky aktivně vychytávají z cirkulace jodidové anionty a využívají je k jodaci proteinu thyroglobulinu, skladovaného v koloidu folikulů. Z něj se postupně odštěpují a vylučují do krve aminokyseliny **thyroxin** (tetrajodthyronin, T_4) a **trijodthyronin** (T_3 , vlastní hormon, větší část T_3 však vzniká dejodací thyroxinu ostatních tkání).

Mírný jodový deficit se projevuje eufunkční strumou (zvětšením štítné žlázy), ve vnitrozemských oblastech poměrně častou (endemická struma). Přičítá se mu i častější výskyt kognitivních poruch u školních dětí. Závažnější nedostatek jodu je jednou z příčin nedostatečné funkce štítné žlázy – hypothyreózy. Jejím extrémním případem u dospělých je myxedém. Těžká vrozená hypothyreóza, kretinismus, se dnes vyskytuje jen v některých odlehlých horských částech světa.

Zdroje halogenidů

Fluoridy. Denní příjem fluoridů v běžné stravě bývá mezi $0,5 - 1,5 \text{ mg}$. Zdrojem je zejména pitná voda, ryby a výrobky z ryb; za zmínku stojí i čaj (pravý, z čajovníku), šálek připravený z $1,5 \text{ g}$ čaje obsahuje $0,05 - 0,25 \text{ mg F}^{-}$. Fluoridy obsahuje řada minerálních vod, např. Bílinská kyselka 5 mg I^{-1} , Mattoni, Hanácká kyselka a Korunní kolem $0,6 \text{ mg/l}$.

Odhad bezpečné a přiměřené denní dávky dospělým je $1,5 - 4,0 \text{ mg}$. Rozpustné fluoridy se dobře vstřebávají a vylučují z těla močí.

Dlouhodobý příjem několikanásobku doporučené denní dávky je škodlivý, může vzniknout chronická **fluoróza**. Projevuje se zprvu jen na zubech (křídové skvrnky, zuby postupně tmavnou, snáze se obrušují a jsou lomivé), po několikaletém příjmu vysokých dávek vznikají kostní změny – osteoskleróza (dekalifikace kosti a její přestavba s místní petrifikací), snadno dochází ke spontánním frakturám.

Chloridy. Přijímají se nejvíce ve formě chloridu sodného, jedlé kamenné soli. Doporučená denní potřeba u dospělého je 1 – 2 mmol kg⁻¹ hmotnosti těla, tj. 4 – 8 g NaCl / 70 kg. Z těla se chloridy vylučují zejména močí a potem, spolu s ekvivalentním množstvím Na⁺ nebo K⁺.

V naší zemi je průměrný příjem NaCl příliš vysoký, u dospělých obvykle v rozpětí 5 – 15 g (přibližně 80 – 260 mmol d⁻¹) i více (viz příjem Na⁺, str.114). Nadměrný příjem soli je prokazatelně jedním z exogenních faktorů při rozvoji arteriální hypertenze.

Izolovaná ztráta chloridů, při opakovaném zvracení kyselého žaludečního obsahu, naruší acidobazickou rovnováhu posunem k vyšším hodnotám pH. Znovu je vhodné připomenout, že podání velkého množství chloridů (NaCl, perorálně i CaCl₂ nebo NH₄Cl) relativně sníží koncentraci pufrových bází krve a acidifikuje vnitřní prostředí.

Jodidy. Potravou se přijímají hlavně ionty I⁻. Doporučený denní přívod jodu dospělým je 150 – 300 µg. Bohatým zdrojem jsou mořské produkty (ryby, řasy aj.).

Tab. 30.2: Průměrný obsah jodu ve vybraných potravinách

Potravina	µg/100 g
Treska, makrela čerstvá, uzená	120 – 240
Sardinky v oleji	20 – 30
Treska n. rybí filé mražené	5 – 30
Vepřová játra	14
Vejce	10
Mléko, sýry	5 – 15
Zelí, brokolice	2 – 15
Chléb	2 – 8
Brambory	0,5 – 4
Jablka	2
Rohlík obyčejný	2

Ve vnitrozemských oblastech závisí příjem hlavně na množství jodu v pitné vodě, které je často nedostatečné. Minerální voda Vincentka obsahuje 600 µg jodu ve 100 ml.

Prevencí deficitu je **jodování soli**, do níž se přidává na jeden kilogram v průměru 35 mg jodu, tzn. cca 60 mg KIO₃, jodičnanu draselného (KI k tomuto účelu není příliš vhodný; jodid se při delším skladování nebo ve vlhku snadno oxiduje na jod, který pak sublimuje ($2 KI + \frac{1}{2} O_2 + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + I_2 \uparrow$)).

V potravinářství je však ještě třeba dosáhnout jodování soli používané velkoodběrateli (např. pro pekárenskou nebo uzenářskou výrobu), zajistit žádoucí množství jodu dětem do 1 roku a těm skupinám obyvatel, kteří přisolování

pokrmů omezují nebo nesolí vůbec.

Asi 67 % jodu se z těla vylučuje močí, některé z nepolárních metabolitů do žluče. Stanovením koncentrace jodu v moči se zjišťuje, zda je v populaci přívod jodu dostatečný; ve značné části české populace je vylučování jodu nižší než doporučené. Deficit jodu lze též upravovat dlouhodobým podáváním malých dávek NaI nebo KI (150 µg denně).

31 Toxikologicky významné anorganické látky

Škodlivý účinek některých anorganických látek byl již popsán v předcházejících kapitolách.

Ozon (str.106), **oxid křemičitý** a **azbest** (str. 128), **kyanovodík** a **kyanidy** (str.129), **oxid uhelnatý** (str. 130), **dusitany** (str. 134), **sulfan** (str. 139), **oxid siřičitý** (str. 139).

Beryllium

Je nejlehčí kov skupiny 2. Při výrobě Be a jeho sloučenin existuje riziko kancerogenity. Možná je intoxikace inhalační cestou. Při drobných poraněních kůže vyvolávají sloučeniny Be obtížně hojitelné nekrózy.

Baryum

(skupina 2, kov alkalických zemin) a barnaté sloučeniny jsou podobné vápníku a jeho sloučeninám. Všechny rozpustné barnaté sloučeniny jsou však toxické. Resorbované ionty Ba^{2+} vážně poškozují myokard a mohou vést k oběhovému selhání. Smrtná dávka $BaCl_2$ je 2 – 4 g.

Výjimkou je **síran barnatý** $BaSO_4$ (barii sulfas), protože se nerozpouští ve vodě ani v kyselinách, kromě koncentrované H_2SO_4 . Suspenze síranu barnatého slouží v medicíně jako kontrastní látka při radiologickém vyšetření trávicího traktu.

Chrom

Na rozdíl od chromitých sloučenin (Cr^{III}), které mohou vyvolat u citlivých osob podráždění kůže, jsou všechny **sloučeniny Cr^{VI}** velmi toxické. Mají výrazný dráždivý až leptavý účinek na kůži nebo sliznice, řadí se k nejučinnějším alergenům, v místech poranění nebo při opakované expozici vznikají i hluboké vředy. Po požití poškozují funkci ledvin. Závažná je inhalace těkavých sloučenin Cr^V , např. u pracovníků v některých oborech hutnictví, u určitých druhů sváření nebo v galvanovnách. Poškozují dýchací soustavu, mohou být příčinou bronchiálního astmatu, prokázán byl i karcinogenní účinek.

Mangan

Dlouhodobé vdechování dýmů a prachů obsahujících sloučeniny manganu může vyvolat vážná chronická postižení nervového systému (parkinsonismus, akutní psychózy). Ohroženi jsou pracovníci ve výrobě slitin (slévárny, ocelárny), při jejich svařování, při těžbě manganových rud a při výrobě keramiky.

Nikl

Sloučeniny niklu (zejména nikelnaté) mají na kůži dráždivý a alergizující účinek. Často v místech, která jsou v opakovaném kontaktu s poniklovanými předměty nebo slitinami niklu. Zpracování niklových rud, niklu a jeho sloučenin (zejména tetrakarbonylu niklu) se pokládá za pracovní proces spojený s rizikem chemické kancerogenity.

Kadmium

je neušlechtilý kov skupiny zinku. Kadmium a všechny jeho sloučeniny jsou toxické již v dávkách kolem 10 mg, nebezpečné i ve formě par při slévání nebo svařování slitin a zpracování sloučenin. Nejzávažnější je poškození respiračního systému (akutně zánět až edém plic, chronicky emfyzém) a ledvin. Má vysokou afinitu k zárodečné tkáni, připisuje se mu teratogenní účinek. Opakovaná expozice porušuje i hospodaření s vápníkem (osteomalacie a osteoporóza).

Rtuť

(hydrargyrum, Hg) je rovněž prvek skupiny 12 (II A), skupiny zinku, jediný kov za normální teploty kapalný (teplota tuhnutí $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$). Je ušlechtilý prvek, rozpouští se teprve v kyselině dusičné. Slitiny rtuti s kovy se nazývají amalgámy. **Amalgámy stříbra** se připravují z práškových amalgámových slitin, obsahujících příměsi jiných kovů, roztíráním s kovovou rtutí. Slouží v konzervační stomatologii k přípravě výplní.

Dlouhodobé **vdechování par rtuti** bývá příčinou chronických otrav. Rtuť sice není příliš těkavá, avšak koncentrace par může nabýt toxických hodnot zejména v prostorách, v nichž jsou podlahové spáry a jiné nerovnosti zamořeny jemně rozptýlenou rtutí. Příznaky otravy mohou vznikat plíživě během měsíců nebo let práce s kovovou rtutí. Obvyklé jsou záněty dásní a nervové poruchy, projevující se např. předrážděností, neurčitými bolestmi a jemným třesem. Při práci s elementární rtutí (zubní ordinace, v laboratořích kapkové elektrody) je nezbytné pečlivě soustřeďovat všechny drobné kapky rtuti, které unikly při neopatrné práci mimo sběrné nádoby.

Kromě stálějších sloučenin Hg^{II} existují i sloučeniny rtuťné s dvouatomovým kationtem Hg_2^{2+} (formálně Hg^{I}). Příkladem je ve vodě nerozpustný chlorid rtuťný Hg_2Cl_2 (kalomel), obsažený spolu s kovovou rtutí v referenčních kalomelových elektrodách (poločlásku $\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$).

Všechny **sloučeniny rtuti** jsou toxické, zejména ty, které jsou rozpustné. Při akutní otravě anorganickými sloučeninami je vážně poškozena sliznice trávicího ústrojí a buňky ledvinných tubulů. Nejznámější sloučeninou je **chlorid rtuťnatý** HgCl_2 (hydrargyri dichloridum, sublimát), bílá látka, rozpustná ve vodě. Její roztok sráží bílkoviny, slouží např. k fixaci biologických preparátů. Smrtelná dávka HgCl_2 je 0,2 – 1,0 g.

Velmi zředěný se dříve používal k dezinfekci, stejně jako roztok organické sloučeniny boritanu fenylrtuťnatého (phenylhydrargyri boras); od jejich užití se upouští, aby se zabránilo hromadění sloučenin rtuti v životním prostředí.

Pro životní prostředí jsou zvláště nebezpečné organické alkylderiváty jako **methylrtuť** $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$ (např. $\text{CH}_3\text{-HgCl}$) a **dimethylrtuť** $\text{CH}_3\text{-Hg-CH}_3$, obsažené v některých průmyslových odpadech. Protože jsou v živých organismech poměrně stálé, potravním řetězcem se mohou dostávat až k člověku. Jsou výrazně neurotoxické, nebezpečné trvalými mentálními poruchami i v případě přežití otravy. Z Japonska (Minamata) je znám případ hromadné intoxikace z požívání ryb, lovených v kontaminovaných vodách.

Thallium

(Tl) je těžký kov ze skupiny 13 (III A), poněkud podobný olovu. Uplatňuje se v některých slitinách olova nebo stříbra. Všechny sloučeniny jsou toxické. **Síran thallný** Tl_2SO_4 bývá používán jako roden-ticid (k hubení potkanů a krys). Při náhodném požití jsou ohroženy nejvíce nervový systém a játra; kromě poruch vidění je velmi nápadným příznakem otravy vypadávání vlasů, ke kterému dochází asi po 20 dnech. Jako účinné antidotum se uvádí hexakvanoželeznatan železitý (berlinát).

Olovo

(plumbum, Pb) je prvek skupiny 14 (IV A). Typický těžký kov, avšak je amfoterní. Dobře se rozpouští v HNO_3 , ne v kyselině sírové. Tvoří sloučeniny s oxidačním číslem II a IV.

Oxid olovnatý PbO i hydroxid Pb(OH)_2 jsou amfoterní, v kyselém prostředí poskytují soli olovnaté, se silnými hydroxidy olovnatany. Sloučeniny olovičité jsou méně stálé, mají oxidační účinky.

Olovo a **všechny sloučeniny olova jsou toxické**. Inhalací par olova nebo olověného prachu jsou ohroženi nejvíce pracovníci při výrobě nebo opravách akumulátorů, pracující s pigmenty obsahujícími

olovo a ve slévárnách a hutích. Chronická otrava olovem (saturnismus) výrazně poškozuje syntézu hemoglobinu (anémie, zvýšené vylučování porfyrinů), nervový systém (poruchy motoriky, neurastennický syndrom, poruchy koncentrace a úsudku) a střevní trakt. Častý je šedý lem na dásních (sulfid olovnatý), olovnaté sloučeniny se ukládají i do kostní tkáně.

Velmi toxickou organickou sloučeninou olova je **tetraethylplumban** (tetraethylolovo) $(C_2H_5)_4Pb$, dříve používaná antidetonační příměs do motorového benzínu. K akutním otravám může dojít současně s otravou olovnatým benzinem (požití, inhalace, resorpce kůží). V zemích EU se tento benzin však již neužívá.

Ze sloučenin olova se dnes ve zdravotnictví používá omezeně jen jediná: **octan olovnatý** (plumbi acetat) je pomocná látka, z níž se připravují lepidlové složky náplastí (olovnatá mýdla, emplastra).

Kovové olovo slouží v podobě krytů absorbujících rtg- a γ -záření a v elektrotechnice (akumulátory, obaly kabelů).

Arsen

je prvek skupiny 15 (V A, pentely). Prvek je nejstálější v kovové modifikaci, přiřazuje se proto k těžkým kovům. Mezi jeho chemickými vlastnostmi mírně převažují vlastnosti typické pro nekovy, oba oxidy, které tvoří, jsou amfoterní, výrazněji kyselé povahy.

Ve sloučeninách nabývá oxidačních čísel –III, III a V. **Oxid arsenitý** As_4O_6 je známý jed arsenik (otrušík, utrejch, z něm. Hüttenrauch). Ve vodě se špatně rozpouští na slabou kyselinu trihydrogenarsenitou H_3AsO_3 , která s roztoky hydroxidů dává soli arsenitany, se silnými kyselinami arsenité soli, kation As^{3+} . Oxid arseničný As_2O_5 je kyselinotvorný, dobře rozpustný na kyselinu arseničnou H_3AsO_4 nebo na soli arseničnany (arsenáty).

Je zajímavé, že nepatrné dávky sloučenin arsenu se projevují zpočátku příznivě. Do poloviny uplynulého století se toho využívalo i v medicíně ke zvýšení tělesné hmotnosti a zlepšení celkového stavu (podobný byl známý trik koňských handlířů). Arsenik je tedy možné považovat za jednu z velmi starých forem dopingu.

Toxické jsou všechny sloučeniny arsenu. Smrtelná dávka arseniku je 60 – 300 mg. Pro akutní otravu jsou typické prudké příznaky gastrointestinální („arseniková cholera“). Chronická otrava je často profesionální, s poškozením krvetvorby, nervového systému (neurastenie, poruchy periferních nervů, poruchy paměti) a kožními příznaky. Výroba arsenu a jeho sloučenin se považuje za proces s rizikem kancerogenity. Arsen a jeho kyslíkaté sloučeniny jsou nebezpečné i tím, že redukcí se se z nich uvolňuje velmi toxický plynný **arsan** (AsH_3 , dř. arsenovodík, arsin), zapáchající po česneku. Pro akutní otravu arsanem je typická hemolýza – vazba arsanu na sulfanylové skupiny membránových proteinů erytrocytů umožňuje vstup hemoglobinu membránou, projeví se rovněž účinek kardiotoxický a nefrotoxický (vyvolaný hemoglobinurií).

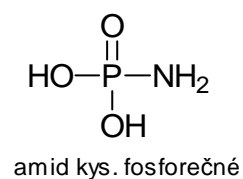
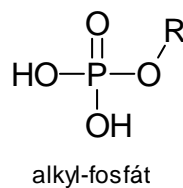
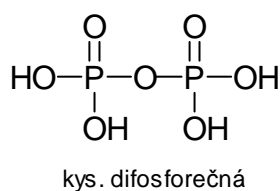
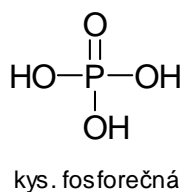
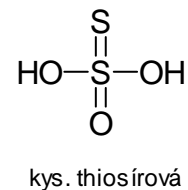
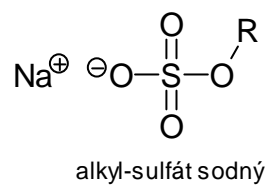
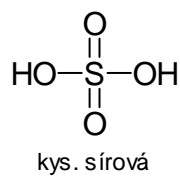
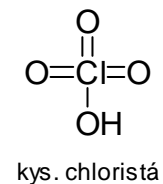
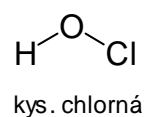
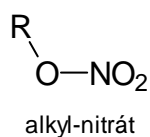
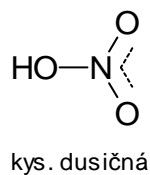
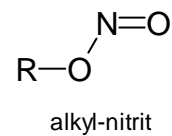
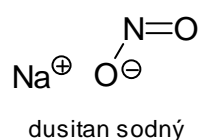
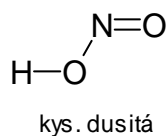
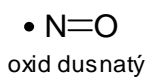
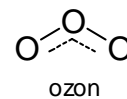
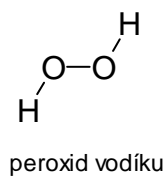
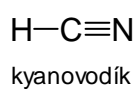
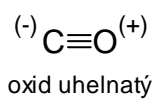
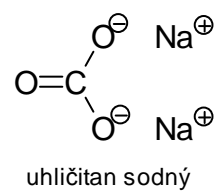
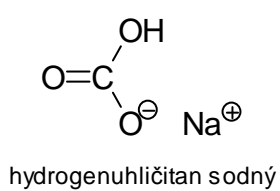
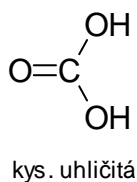
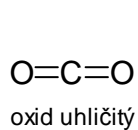
Oxid arsenitý As_4O_6 (arsenik) se používá ve stomatologii k devitalizaci (nekrotizaci) zubní pulpy.

Dříve běžné organické sloučeniny arsenu, např. salvarsan k léčbě lues, byly většinou opuštěny. Ve velmi omezené míře se uplatňují v terapii některých tropických a subtropických onemocnění vyvolaných parazitickými bičíkovci, např. africké trypanosomózy (spavé nemoci).

V terapii otrav rtutí, olovem, thalliem, jinými těžkými kovy a arsenem je účelné využívat vazby kovů na sulfanylové skupiny –SH thiolů (jako např. dimerkaptopropanol, penicilamin) nebo vazby chelatačními činidly (např. disodno-vápenatou solí EDTA, ethylendiamintetraoctové kyseliny).

Vazba kovu snižuje toxicitu a usnadní jeho vyloučení z těla.

Příloha 1. Strukturní vzorce (výběr)



Příloha 2. Základní veličiny a konstanty

Veličina	Symbol	Běžná jednotka/rozměr/jiné jednotky
Čas	t	sekunda (s)
Elektrický náboj	Q	coulomb (C); $C = A \text{ s}$
Elektrický proud	I	ampér (A)
Elektrodotový potenciál	E	volt (V); $V = W A^{-1} = J A^{-1} s^{-1} = m^2 \text{ kg s}^{-3} A^{-1}$
Energie	E, G, H, U	joule (J); $J = W \text{ s} = N \text{ m}$; kalorie (cal) = 4,184 J
Entropie	S	$J K^{-1}$
Hmotnost	m	kg; dalton = $1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Hmotnostní koncentrace	ρ	$g \text{ l}^{-1}$
Hmotnostní zlomek	w	$g g^{-1}$
Hustota	ρ	$kg \text{ l}^{-1}$
Látková koncentrace	c	$mol \text{ l}^{-1}$; 1 M (molární) = 1 mol l^{-1}
Látkové množství	n	mol
Molalita	c_m	$mol \text{ kg}^{-1}$
Molová hmotnost	M	$g \text{ mol}^{-1}$
Objem	V	l
Objemový zlomek	φ	$l \text{ l}^{-1}$
Síla	F	newton (N); $N = kg \text{ m s}^{-2}$
Teplota	T	kelvin (K); stupeň Celsia ($^{\circ}C$) = $K - 273,15$
Tlak	p	pascal (Pa); $Pa = N \text{ m}^{-2} = kg \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-2}$; 101,325 kPa = 1 atm = 760 Torr
Výkon	P	watt (W); $W = J \text{ s}^{-1} = A \text{ V} = kg \text{ m}^2 \text{ s}^{-3}$

Název	Symbol	Hodnota
Atomová hmotnostní konstanta	m_u	$1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Avogadrova konstanta (Loschmidtovo číslo)	N_A	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmanova konstanta	k_B	$1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Elementární náboj	e	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^{-1}$
Faradayova konstanta	F	$96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Iontový součin vody (25 $^{\circ}C$)	K_V	$1,008 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$
Molový objem ideálního plynu (0 $^{\circ}C$, 101,325 kPa)	V_M	$22,4 \text{ l}^{-1}$
Univerzální plynová konstanta	R	$8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

REJSTRÍK

A

absolutní hmotnot atomů, 6
acidemie, 78
acidobazická rovnováha, 78, 131
adenosintrifosfát, 28, 29, 90
adsorbenty, 54, 129
adsorpce, 22, 54, 56
adsorpční chromatografie, 56
adsorpční uhlí, 55, 129
aktivita iontů, 61, 65
aktivní uhlí, 129
aktivovaný komplex, 30
alkalemie, 78
alkalické kovy, 93, 113
alkansulfonáty, 58, 139
alkylsulfáty, 58, 139
amalgámová slitina, 122
amfipatická struktura, 56
amfolyty, 110
amoniak, 64, 68, 133, 136
Anacid, 52
antacida, 127
antioxidanty, 110
apatity, 137,
aquakationty, 111
Arrheniova rovnice, 32
arsen, 103, 149
astat, 94
atmosféra Země, 95, 106, 133, 136
atom, 5, 6, 8
ATP, 28, 29, 90
autoprotolýza vody, 64,
autotrofní organismy, 131
Avogadrův zákon, 6

B

baryum, 115
bentonit, 128
beryllium, 115, 147
bílkoviny – pufrací účinek, 77
bioprky, 103
bismut, 103, 133, 138
bod izoelektrický, 48
bor, 103, 127
borax, 127
brom, 103

C

carbo adsorbens, 129
Carbosorb, 55
cesium, 94, 113
cín, 103
cisplatina, 121

Č

číslo koordinační, 19

D

dehydratace, 48, 85
dehydrogenace, 85, 90
děje isothermické, 23
děje samovolné, 25
děje spontánní, 25
detergent, 57
dialýza, 51
diamant, 5, 20, 129
difuze, 43
dikyslík, 105, 107, 108
dipól indukovaný, 18, 22
dipólový moment, 18, 110
dismutace, 108
disociace komplexní sloučeniny, 84
disociace elektrolytu, 60
disociace soli, 69, 70
dispergovaná fáze, 38, 46, 47
disperzní síly, 22
disperzní soustavy, 5, 38, 46
disproporcionace, 107, 134
dolomit, 116, 129
d-prvky, 12, 92, 119
draslík, 95, 103, 113
dusičnany, 88, 135, 136
dusík, 14, 19, 21, 95, 103, 133, 136
dusitany, 88, 134, 136
dýchací řetězec, 90, 104

E

ebulioskopie, 44
EDTA, 84
elektroodový potenciál, 86, 90
elektrolytická disociace, 45, 60, 69
elektrolyty, 45, 60, 66, 67, 69
elektromotorické napětí, 87
elektron, 8, 9
elektronegativita prvků, 18, 93, 94
elektronová afinita, 93
elementární náboj, 7
emulgační účinek, 57
emulgátor, 53
emulze, 53
endergonní reakce, 26, 28
endotermní reakce, 24, 32, 41
energetické spřažení, 28
energetika chemických reakcí, 23
energie aktivační, 30, 32, 34
energie Gibbsova, 26, 88
entalpie, 34
entropie S, 25
enzymy, 26, 89, 110
esenciální makroprvky, 103
esenciální mikroprvky, 103
eutrofizace, 136

exergonní reakce, 26, 28

exotermní reakce, 24, 32

F

FADH₂, 90, 104
fagocytóza, 109
fázové rozhraní, 54
Fickův zákon, 43
fixace biologická, 136
fluor, 21, 93, 94, 103, 143, 144
fluorapatit, 144
fosfátový pufr, 78
fosfokreatin, 28, 29
fosfor, 95, 103, 137
francium, 93, 113
freony, 106
fyziologický roztok, 114

G

galvanický článek, 86
gastrogel, 127
gely, 49
germanium, 129
Gibbsova energie, 26, 88
Glauberova sůl, 141
grafit, 5, 129
Guldbergův-Waageův zákon, 35

H

halogenidy, 144
halogenovodíky, 144
halogeny, 93, 143, 144
hem, 125
hemoglobin, 125
hemin, 134
hemoglobin pufrací účinky, 77
hemoglobin, 77, 125, 134
heterotrofní organismy, 131
hlavní kvantové číslo, 9, 10, 12, 91
hliník, 95, 127
hlinitokřemičitany, 127
hmotnost relativní, 6
hmotnostní atomová konstanta, 6
hmotnostní koncentrace, 39, 40
hmotnostní zlomek, 39, 40, 95
hořčík, 95, 103, 115
hrubé disperze, 38, 39, 52
Hundovo pravidlo, 11, 16
hybridizace, 14, 15
hydratace, 85, 111
hydratační obal, 48, 60, 111
hybridy, 104
hydrofilní koloidy, 47
hydrofobní interakce, 22
hydrofobní koloidy, 47
hydrogenace, 85
hydrogenfosforečnany, 78, 82, 137

hydrogensírany, 140
 hydrogensířičitany, 140
 hydrogensulfidy, 139
 hydrogenuhličítany, 76, 78, 82, 131
 hydrolyza solí, 69
 hydrosféra, 95
 hydroxidy silné, 67
 hydroxidy slabé, 67
 hydroxylapatit, 137
 hydroxylový radikál, 109
 hypertonický roztok, 46
 hypotonický roztok, 46

CH

chalkogeny, 93, 139
 chelatometrie, 84
 chelátové komplexy, 83, 117
 chemická rovnováha, 35
 chemická termodynamika, 23
 chemicky čistá látka, 5, 40
 chemický ekvivalent, 40
 chemoorganotrofy, 104
 chlor, 95, 103, 143
 chlorfluoralkany, 106
 chloridy, 144, 145, 146
 chrom, 95, 103, 120
 chromatografie, 55

I

inhibitory, 34
 interakce elektrostatické, 22
 interakce ion-dipól, 22
 interakce ion-ion, 22
 interakce nevazebné, 20
 ionizační energie, 93
 iontová síla, 62
 iontové reakce, 62
 iontové rovnice, 64, 110
 iontový součin vody, 23, 26
 isobarické děje, 23, 26
 isochorické děje, 23
 isotermické děje, 23, 26
 izolovaný systém, 23
 izotonický roztok, 45
 izotopy, 8

J

jádro atomové, 5, 8
 jod, 95, 103, 143
 jodidy, 145, 146

K

kadmium, 147
 kalcium, 95, 103, 115, 116
 kaolin, 127
 kapacita pufrů, 75
 karbonylhemoglobin, 130
 katalýza, 34

katalyzátory, 34
 kazivec, 143
 kinetická křivka, 31
 kinetická rovnice, 31
 koacervace, 49
 koagulace, 48
 kobalamin, 121
 kobalt, 103, 121
 koeficient absorpční, 43
 koeficient aktivitní, 61
 koeficient difuzní, 43
 koligativní vlastnosti, 44
 koloid ochranný, 47
 koloidně osmotický tlak, 46
 koloidně-disperzní soustava, 38
 koloidy, 38, 47
 komplexy chelátové, 83, 117
 koncentrace osmolární, 45
 koncentrace osmoticky aktivních částic, 45
 koncentrace roztoků, 39
 konjugovaná báze, 63, 73
 konjugovaná kyselina, 63, 73
 konjugovaný pár, 63
 konstanta atomová hmotnostní, 6
 konstanta Avogadrova, 7
 konstanta Boltzmanova, 43
 konstanta disociační, 60, 66, 67, 73
 konstanta hydrolytická, 70
 konstanta rovnovážná, 35, 60, 64
 konstanta rychlostní, 32
 konstanta stability, 84
 koordinační sloučeniny, 84
 kovová vazba, 20
 kovový charakter, 93
 kovy alkalické, 93, 94, 113
 kovy alkalických zemin, 93, 94, 115
 kovy, 5, 92, 94, 95
 kryoskopie, 44
 křemík, 95, 103, 128
 kvantová čísla, 9, 10
 kyanidy, 129, 135
 kyanovodík, 129
 kyselina boritá, 127
 kyselina dusičná, 135
 kyselina dusitá, 134
 kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA), 84
 kyselina fluorovodíková, 144
 kyselina fosforečná, 137
 kyselina chlorovodíková, 144
 kyselina sírová, 140
 kyselina siřičitá, 140
 kyselina sulfanová, 139
 kyselina trihydrogenfosforečná, 137

kyselina uhličitá, 131
 kyseliny halogenovodíkové, 144
 kyseliny silné, 66
 kyseliny slabé, 66
 kyslík singletový, 18, 109
 kyslík tripletový, 18, 105
 kyslík, 95, 103, 105
 kyslíkové radikály, 107

L

lanthanoidy, 92
 látka, 5
 látková koncentrace, 39, 40
 látkové množství, 7, 40
 Lavoisier-Laplaceův zákon, 24
 ligand, 19, 83, 84
 lithium, 103, 113
 lyofilní koloidní roztoky, 47
 lyofobní soly, 47

M

magnetické kvantové číslo, 10
 makroergní sloučeniny, 28
 mangan, 95, 103, 120
 manganistan draselný, 120
 měď, 95, 103, 122
 membrána polopropustná, 44
 methemoglobin, 125, 134
 mezifází, 54
 micela, 38, 47, 57
 micelární koloidy, 47
 mol, 7
 molalita, 39, 40
 molekula, 5
 molekularita reakce, 31
 molekulové orbitály, 16, 105
 molová hmotnost, 7
 molové veličiny, 7
 molybden, 103, 120
 mrazící směs, 41
 mýdlo, 57

N

náboj molový, 7
 NADH, 90, 104
 nasycený roztok, 42, 80
 názvosloví anorganických sloučenin, 96
 názvosloví koordinačních sloučenin, 83
 názvosloví latinské, 99
 názvy léčiv, 99
 nefelometrie, 51
 nekovový charakter, 93
 nekovy, 93, 94, 95
 Nernstova-Petersova rovnice, 86
 netečné plyny, 12, 22
 neutron, 8

- nikl, 103, 121
nitroprusid sodný, 124
nitrosaminy, 135
nitrozní plyny, 134
nukleon, 8
- O**
- objem molový, 7
objem plynu, 7
objemový zlomek, 41
olovo, 148
onkotický tlak, 46
orbitály antivazebné, 16
orbitály hybridní, 14, 15
orbitály molekulové, 16
orbitály nevazebné, 16
orbitály protivazebné, 16
orbitály, 9, 10
osmolalita krevní plazmy, 45
osmolalita, 45
osmolarita, 45
osmometrie, 46
osmotický tlak, 44
osmóza, 44
otevřený systém, 23
oxidace, 85
oxidačně redukční reakce, 85
oxidační činidlo, 86, 87
oxidační číslo, 85, 94
oxidoreduktasy, 89
oxidy, 112
oxygenace, 85
oxyhemoglobin, 77, 125
ozon, 106
ozonoféra, 106
- P**
- parciální tlak CO₂, 76
Pauliho vylučovací princip, 11, 16
pentely, 93
periodická soustava, 91
periody, 91
peroxid vodíku, 107
peroxidace, 109
peroxidasa, 110
pH krve - referenční rozmezí, 79
pH pufru, 74
pH různých tekutin, 65
pH ve vnitřním prostředí, 79
pH, 65, 68, 70, 71, 72
platina, 121
počáteční rychlost, 30
pOH, 65
pochody isotermické, 23
polarita molekul, 18
polarita vazeb, 18
- poločas reakce, 32
poločlánek, 87
poloměr valenčních orbitalů, 93
poruchy acidobazické rovnováhy, 78
potenciálový rozdíl, 88, 89
povrchově aktivní látky, 56
povrchové napětí, 56
p-prvky, 12, 92
práce užitečná, 88
pravé roztoky, 39
pravidlo Hundovo, 11, 16
pravidlo multiplicity, 17
princip akce a reakce, 37, 61
princip La Chatelierův, 37, 61
princip vylučovací Pauliho, 11, 16
princip výstavbový, 10, 16
produkt rozpustnosti, 80
protolyty, 63
proton, 8
prvek, 5
prvky biogenní, 103
prvky elektronegativní, 94
prvky elektropozitivní, 94
prvky esenciální, 103
prvky nepřechodné, 92
prvky přechodné, 92, 95, 119
prvky stopové, 103
prvky vnitřně přechodné, 92, 119
prvky-obecné vlastnosti, 93
prvky-rozšíření v lidském těle, 95
prvky-rozšíření v přírodě, 95
prvky-umístění v periodické tabulce, 93
pufrační systémy v organismu, 76
pufrační účinek bílkovin, 77
pufry, 73
- R**
- rajský plyn, 134
reakce exergonní, 26
reakce Fentonova, 109
reakce komplexotvorné, 62, 83
reakce oxidačně redukční, 85, 88
reakce protolytické, 62
reakce redoxní, 62, 85
reakce srážecí, 62, 80
reakční kinetika, 30
reakční kvocient, 36
reakční rychlost, 30
reaktivní formy kyslíku, 107, 109
redoxní pár, 86
redukce, 85
redukční činidlo, 86, 87
referentní elektroda, 87
relativní hmotnost, 6
respirační vzplanutí, 108, 109
- reverzní osmóza, 44
rovnice Hendersonova-Hasselbalchova, 74
rovnice Arheniova, 32
rovnovážný stav, 35
rozdělovací chromatografie, 56
rozhraní fázové, 54
rozpuštěcí teplo, 41
rozpuštědlo, 39, 41, 42
rozpuštění elektrolytů, 60, 80
rozpustnost látek, 41, 42
rozpustnost solí, 80, 82
roztok hypertonický, 46
roztok nasycený, 80
roztoky koncentrace, 39, 40
roztoky tlumivé, 73
rtuť, 148
rubidium, 113
rychlost difuze, 43, 30
rychlost chemické reakce, 31
- Ř**
- řád reakce, 31
- S**
- sádra, 116
sádrovec, 116
saturnismus, 148
Savo, 144
selen, 103, 142
silikagel, 22, 49, 54
silné elektrolyty, 60, 61, 66, 67, 69
silné kyseliny, 66,
silné zásady, 67
singletový kyslík, 18, 108, 109
síra, 95, 103, 139
sířany, 140, 141
sirouhlík, 129
siřičitany, 140
slabé elektrolyty, 60, 64, 66, 67
slabé kyseliny, 66, 67
slabé zásady, 67, 68
slitiny zlata, 123
sloučenina, 5
sloučeniny kovalentní, 20
sloučeniny s vysokým obsahem energie, 28, 29
Smecta, 55
směs, 5
snížení tenze par, 44
sodík, 95, 103, 113
solný můstek, 86
solubilizační účinek, 57
solut, 39
solvatační obal iontu, 60
solvens, 39
soly lyofobní, 47

součin rozpustnosti, 42, 80, 82
soustava analytická, 38
soustava hrubá dispezní, 38
soustavy koloidně disperzní, 38, 46
spectator ions, 66
spinové kvantové číslo, 10
s-prvky, 12, 92
srážecí reakce, 80
stabilita komplexů, 84
standardní elektroodový potenciál, 87
standardní stav, 27, 87
standardní vodíková elektroda, 87
standardní změna Gibbsovy energie, 27
stav ustálený, 37
stavba atomu, 8
stříbro, 122
stupeň disociační, 61
stupeň konverze látky, 36
sulfan, 104, 139
sulfhemoglobin, 139
sulfidy, 139
superfosfát, 138
superoxiddismutasa, 108
superoxidový anion-radikál, 18, 108
superoxidy, 112
supertranzitní prvky, 92
surfaktanty, 56
suspenze, 38, 52
systém chemický, 23

T
talek, 128
tantal, 120
technecium, 121
tenzidy, 56
teorie Bronstedta a Lowryho, 63
teorie Lewisova, 64
teorie molekulových orbitalů, 16
teorie reakční rychlosti, 30
teplo reakční, 24
teplo standardní slučovací, 24
teplo standardní spalné, 24
teplota tuhnutí, 44
teplota varu, 44
tetrelly, 93
thallium, 148
thiosíran sodný, 140
titan, 119
titrační křivky, 75
tlak osmotický, 44, 45, 46
trikyslík, 106
turbidimetrie, 51
tvary orbitalů, 9

Tyndallův jev, 50
typy orbitalů, 9

U
uhlík elementární, 129
uhlík hybridizace, 15
uhlík, 95, 103, 127
ukazatele acidobazické rovnováhy, 78
ultrafiltrace, 51
uskutečnitelnost chemických dějů, 25
ustálený stav, 37
uzavřený systém, 23

V
valenční elektrony -konfigurace, 11, 93
van der Waalsovy síly, 22
vanad, 103
vápenec, 116
vápník, 95, 103, 115, 116
vazba π , 13
vazba chemická, 13
vazba iontová, 13, 19
vazba jednoduchá, 13
vazba kovalentní, 13
vazba násobná, 13
vazba nepolární, 18
vazba polární, 18
vazba vodíková, 21
vaznost prvků, 19
vedlejší kvantové číslo, 9, 10
veličiny stavové, 23
1. věta termodynamická, 23
2. věta termodynamická, 26
vnitřní energie, 23
voda, 42, 47, 56, 60, 64, 80, 110
vodík, 95, 103, 104
vodíkové můstky, 21
vodíkový exponent pH, 65
vodní pára, 105
volná entalpie, 26
volné radikály, 107, 109
vsolování, 48
výpočty pH, 68
vysolování, 48
vzácné plyny, 12, 22, 93
vzduch-průměrné složení, 105

X
xerogel, 49

Z
zákon Avogadrův, 6
Zákon Fickův, 43
zákon Guldberg-Waageův, 35
zákon Henriho, 42
zákon Hessův, 24
zákon Lavoisier-Laplaceův, 24

zákony Fickovy, 43
zákony termochemické, 24
zaplňování orbitalů, 10
zásady, 67
zemská kůra, 95
zinek, 95, 103, 123
zlato, 123
zlomek hmotnostní, 39, 40
zlomek objemový, 39, 41

Ž
železo, 95, 103, 124